

تحديد تركيب الزيت العطري، والكشف عن المستقلبات الثانوية لنبات القرصنة المنتشر في سورية

الكساندرا نصر*

ميس خازم**

الملخص

خلفية البحث وهدفه: ينتشر نبات القرصنة بشكل واسع في سورية حيث ينمو في شروط بيئية متنوعة كالجبال، البيئة شبه الصحراوية، والملحية. وله مجال واسع من الفعاليات البيولوجية والفارماكولوجية بالإضافة للاستعمالات الشعبية المتنوعة، وبما أن لمعرفة التركيب الكيميائي للنبات أهمية طبية واقتصادية وخاصة الزيوت الطيارة، هدفت الدراسة للكشف عن المستقلبات الثانوية لنبات القرصنة ولتحديد تركيب الزيت العطري له.

النتائج: تم الكشف الكيفي عن أهم المستقلبات الثانوية النباتية، وبيئت نتائج دراستنا احتواء النبات على فلافونويدات وكومارينات، وغياب السابونينات والتانينات والقلويدات والانتراكينونات، وأعطت تفاعلات الكشف عن الغليكوزيدات القلبية إيجابية ولكن يُرجح أنها إيجابية كاذبة. بلغ مردود استحصال الزيت العطري للأجزاء الهوائية للنبات بالتقطير المائي (0.1%) (ح/و)، وتم تحليله باستخدام تقنية الكروماتوغرافيا الغازية المرتبطة بمحزّي مطياف الكتلة (-GC MS) فتم التعرف على (62) مركب أعلاها نسبة الفالكارينول (Falcarinol) بنسبة (13.5%)، ثم ألفا-فارنيسين (alpha-Farnesene) بنسبة (11.9%)، وسباتولينول (+) (Spathulenol) بنسبة (11.5%). وكانت النسبة الأعلى من المركبات هي للمركبات أحادية ونصف التربين ومشتقاتها المؤكسجة.

الاستنتاج: تظهر هذه النتائج أن نبات القرصنة مصدر لبعض زمر المستقلبات الثانوية النباتية، كما أنه يحتوي على زيت عطري غني بمركبات طيارة لها طيف واسع من الفعاليات.

الكلمات المفتاح: القرصنة، سورية، المستقلبات الثانوية النباتية، الزيت العطري، الكروماتوغرافيا الغازية المرتبطة بمكشاف مطياف الكتلة، الفالكارينول.

* كلية الصيدلة، جامعة دمشق.

** مدرس في كلية الصيدلة، جامعة دمشق

Determination of Essential Oil Composition, and Screening of Secondary Metabolites in *Eryngium creticum* Lam. Spread in Syria

Nasr Alexandra*

Khazem Mays**

Abstract

Eryngium creticum is widespread in Syria as it grows in variant environments: mountains, semidesert and saline environments. It has a wide range of biological and pharmacological activities as well as diverse traditional uses. Since knowledge of the chemical constituents of plants has medical and economical importance, especially essential oils, this study aimed to screen the secondary metabolites of *E. creticum* and to determine its essential oil composition. Results: Qualitative detection of the most important plant secondary metabolites was conducted, and the results showed that the plant contains flavonoids and coumarins with absence of saponins, tannins, alkaloids, and anthraquinones. Detection of cardiac glycosides reactions was positive but it is likely to be false positivity. The essential oil of aerial parts of *E. creticum* was recovered by Hydrodistillation and the yield was 0.1 % V/W. It was analyzed by Gas Chromatography coupled with Mass Spectrometer (GC-MS). 62 compounds were identified with Falcarinol having the highest percentage (13.5 %), then alpha-Farnesene with a percentage of (11.9 %), and finally Spathulenol (+) with percentage of (11.5 %). Sesquiterpenes and their oxygenated derivatives came with the highest percentage of compounds. These results show that *E. creticum* is a source of some groups of plant secondary metabolites, and it contains an essential oil rich in volatile compounds with a wide range of activities.

Key Words: *Eryngium creticum*, Syria, Plant Secondary Metabolites, Essential Oil, Gas Chromatography coupled with Mass Spectrometer, Falcarinol.

* Faculty of Pharmacy, Damascus University

** Faculty of Pharmacy, Damascus University

المقدمة:

يبلغ طولها 2-5 أضعاف طول الرأس. الثمار محرشفة

خشنة مضلعة. (Al-Snafi, 2017, 68).



الشكل (1): الأجزاء الهوائية لنبات (*E. creticum*)

لنبات (*E. creticum*) استخدامات شعبية عدّة، حيث تناول العرب الأوراق كترياق للسعات الأفاعي والعقارب، واستعملت غصارة الأوراق أيضاً لعلاج السكرى. استُخدمت الجذور أيضاً كترياق للسعات الأفاعي والعقارب بتحضير لطاخة منها، كما استُخدمت في الطب الإسلامي لعلاج الوذمة، التهاب الجيوب، الإلتانات البولية، والالتهاب. استُعملت البذور لشفاء الآلام المعدية، الرزق في العين، ولطرد الديدان. الجذور و**البذور** المنقوعة في الماء تُشرب لعلاج حصيات الكلية والإلتانات، الأمراض الجلدية والأورام. استعمل النبات لعلاج الأمراض الكبدية، التسمم، فقر الدم، والعقم، وذلك بتحضير منقوع من 50 غ من كامل النبات في 1 لتر من الماء، ويؤخذ فموياً ثلاث مرات يومياً. (Kikowska et al., 2016, 394)

ينتمي نوع (*Eryngium creticum* Lam.) إلى الفصيلة الخيمية (Apiaceae)، وينتشر هذا النوع في سورية بشكل واسع حيث ينمو في شروط بيئية متنوعة كالجبال، البيئة شبه الصحراوية، والملحية، وهذا يدلّ على المدى الواسع من التكيف لهذا النوع. (theplantlist.org) (Jawdat et al., 2010, 796)

ينتشر النبات أيضاً في شمال إفريقيا (مصر)، آسيا (العراق، فلسطين، لبنان، سوريا، الأردن وتركيا) وفي أوروبا (ألبانيا، بلغاريا، اليونان، مقدونيا، مونتينيغرو وسلوفينيا). تُعتبر (*Eryngium cyaneum* Sm.) و (*Eryngium syriacum* Lam.) من الأسماء اللاتينية المرادفة لنفس النوع. ويُعرف عند العرب بعدة أسماء شائعة مثل: شوك العقرباتي، قرصنة، قرصنة إكريتية. وله عدة أسماء انكليزية شائعة أيضاً مثل (Eryngo)، جذر الأفعى (Snake root)، (Field Eryngo small-headed)، (Blue eryngo)، (Cretan eryngo)، (Al-Snafi, 2017, 68). إن الاسم العبري للنبات هو (Makchila) حيث يدلّ معنى الكلمة الأولى على أن النبات ينمو في البيئة الجافة، بينما تشير الكلمة الثانية إلى أن لون النبات يتحوّل للأزرق. (Kikowska et al., 2016, 393)

النبات عشبي شائك معمر أو حولي، أخضر شاحب-رمادي مزرق، سطحه أملس، يصل ارتفاعه حتى 50 سم، جذوعه منتصبّة متفرعة، كما يوضح الشكل (1). الأوراق الجذعية لاطئة ومقسمة إلى 3-8 فصوص شائكة. أما أوراق الشتاء تخرج على شكل وريدة قاعدية تذبل بسرعة، ذات معلق طويل، غير شائكة، كاملة أو مسننة الحواف أو مفصصة. عناقيد الأزهار مظلية متفرعة ذات رأس بأبعاد 0.7-1 سم، لها قنابات ذات 5 حراشف طويلة شائكة زرقاء

المعقدة ذات البنى الكيميائية المختلفة تتواجد كمستقلبات ثانوية نباتية في بعض النباتات وهي مفيدة للإنسان. إن كثرة الأمراض والتحدي المستمر لإيجاد أدوية لها، أدى لتغيير الممارسات الطبية من الطب العلاجي إلى الطب الوقائي الذي تلعب المواد الكيميائية النباتية دوراً مهماً فيه. تعتبر معرفة المكونات الكيميائية للنباتات مهمة ليس فقط لاكتشاف عوامل علاجية جديدة، بل أيضاً لأن هذه المعرفة قد تكون ذات قيمة في اكتشاف مصادر جديدة للمواد الهامة اقتصادياً كالتانينات، الزيوت، الصمغ، التي تعدّ طلائع لاصطناع مواد كيميائية معقدة. بالإضافة للسببين السابقين، فإن معرفة المكونات الكيميائية للنباتات ستكون مهمة في اكتشاف القيمة الحقيقية للعلاجات الشعبية. (Ishaku *et al.*, 2019, 176)

ومن بين هذه المستقلبات الثانوية النباتية المتنوعة، تستحق الزيوت الطيارة اهتماماً خاصاً. يتم إنتاج الزيوت الطيارة وإفرازها بواسطة الأشعار الغدية، أو أنسجة مفرزة متخصصة منتشرة على سطح الأعضاء النباتية، وبشكل خاص الأزهار والأوراق. وهي عبارة عن مزيج من المركبات الطيارة المحبة للدهن (lipophilic)، التي تتركب بشكل أساسي من التربينات التي تشتق من سبيل الأستيل كوانزيم-A، ولكن أيضاً من مركبات الفينيل بروبان المشتقة من سبيل حمض الشيكيميك، وعديدات الكيتيد (polyketides)، والمركبات الحاوية على النتروجين والكبريت. (Sharifi-Rad *et al.*, 2017, 2) (Sadgrove *et al.*, 2015, 65)

عند الإنسان، تُبدي الزيوت الطيارة فعالية مضادة للسرطان، وفعالية مضادة للفطريات، وفعالية مضادة للطفيليات (Sharifi-Rad *et al.*, 2017, 10)، وفعالية مضادة للجراثيم تجاه طيف واسع من السلالات الجرثومية الممرضة، ومضادة للأكسدة تعود لمحتواها من المركبات

تشير نتائج عدد من الدراسات المنشورة التي أُجريت على أجزاء وخلصات مختلفة من النبات إلى مجال واسع من الفعاليات البيولوجية والفارماكولوجية بما فيها التأثيرات المضادة لسمّ الأفاعي والعقارب (anti-snake and anti-scorpion venom)، المضادة للجراثيم (antibacterial)، المضادة للفطور (antifungal)، والمضادة للايشمانية (antileishmanial)، المضادة لارتفاع سكر الدم (antihyperglycemic)، الخافضة لسكر الدم (hypoglycemic)، والمضادة للأكسدة (antioxidant) (Kikowska *et al.*, 2016, 394)، والمضادة للالتهاب (Anti-inflammatory) والمضادة للألم (antinociceptive) والمضادة للسرطان (Anticancer). (Al-Snafi, 2017, 70)

أظهر التحليل الكيميائي النباتي الأولي أن النبات يحتوي على الزمر الكيميائية التالية: قلويدات (alkaloids)، تانينات (tannins)، راتنج (resins)، سابونينات (saponins)، كومارينات (coumarins)، فينولات (phenols)، تربينات (terpenoids)، فلافونويدات (flavonoids)، كربوهيدرات (carbohydrates). (Al-Snafi, 2017, 86)

تم استحصال الزيت العطري للنبات وكان مردود الزيت العطري للنبات (0.21%) (حجم/وزن) عند الباحث (elik *et al.*, 2011, 455)، ومردود الزيت العطري للجدوع (stems) (0.18%) (وزن/وزن) عند الباحث (Mohammadhosseini, 2013, 390).

تحتوي النباتات الطبية مواداً كيميائية فعالة بيولوجياً (المواد الكيميائية النباتية) مثل السابونينات، التانينات، الزيوت الطيارة، الفلافونويدات، القلويدات، ومركبات كيميائية أخرى، لها خواص وقائية وعلاجية. هذه المواد الكيميائية

**تفاعلات الكشف الكيفي عن المستقلبات الثانوية
(Qualitative Detection Reactions for)
Secondary metabolites):
الكشف عن السابونينات: (النوري وآخرون، 2008، 94)
(Souza et al., 2006, 152)**

تفاعل تشكيل الرغوة: تم أخذ (0.5) غ من مسحوق النبات ووضعت في أنبوب تجريبية، ثم إضافة (10) مل من الماء المقطر الساخن ثم ترك ليبرد ورج بشدة لمدة عشر ثوان. بوجود السابونينات يجب أن يتشكل عمود من الرغوة يصل ارتفاعه حتى (10) سم، يظل هذا العمود ثابتاً لمدة عشر دقائق على الأقل.

التفاعل اللوني مع الأدهيدات العطرية: تم أخذ (0.5) غ من مسحوق النبات ووضعت في فيول، أُضيف (10) مل ميتانول (50 %) وتم التحريك جيداً عدة دقائق ثم الترشيح. تم أخذ (1 مل) من الرشاحة وإضافة بضع قطرات من حمض معدني مركّز (حمض الكبريت الكثيف) ويضع قطرات من أدهيد عطري (الفانيلين). بوجود السابونينات يجب أن يتشكل لون أحمر آجري.

التفاعل مع الحموض المعدنية والموكسدات (تفاعل Zlatkis-Zak): تم أخذ (0.5) غ من مسحوق النبات ووضعت في فيول، أُضيف (10) مل ميتانول (50 %) وتم التحريك جيداً عدة دقائق ثم الترشيح. تم أخذ (1 مل) من الرشاحة وإضافة بضع قطرات من حمض كلور الماء المركّز، ويضع قطرات من محلول بتركيز (10 %) لملح معدن ثقيل (كلور الحديد / كبريتات النحاس). بوجود الستيروئيدات وثلاثيات التربين يجب أن تتشكل ألوان مختلفة (لون برتقالي مع كلور الحديد / لون أخضر مزرق مع كبريتات النحاس).

الفينولية. كما يوجد نوع من الطب البديل يدعى بالعلاج العطري (Aromatherapy) يعتمد على معالجة الأمراض أو الوقاية منها باستخدام الزيوت الطيارة. (Properzi et al., 2013, 1)

نظراً لأهمية معرفة المكونات الكيميائية للنباتات، هدفت دراستنا للكشف عن المستقلبات الثانوية لنبات القرصنة ولتحديد تركيب الزيت العطري للنبات نظراً لانتشاره الواسع في سورية واستعمالاته الشعبية العديدة، وكونه لم يُدرس في سورية سابقاً من حيث المكونات الكيميائية أو الزيت العطري.

مواد البحث وطرائقه:

الأجهزة المستخدمة (Apparatus Used):

ميزان حساس، جهاز تقطير مائي (Dean Stark Distillation Apparatus).
جهاز (GC-MS) من نمط (Agilent Technologies 7890A GC System- Agilent Technologies 5975C inert XL EI/CI MSD with triple-axis Detector)

جمع النبات (Plant Collection):

تم جمع الأجزاء الهوائية للنبات من منطقة بانياس في محافظة طرطوس، بجانب قلعة المرقب على ارتفاع (370)م فوق سطح البحر، في بداية شهر أيار (لاستحصال الزيت العطري) وفي بداية شهر حزيران (لباقى التجارب). ثم تم تجفيفها بدرجة حرارة الغرفة في الظل ثم حفظها في أكياس محكمة الإغلاق.

- الكشف عن التانينات (المواد الدباغية): (النوري وآخرون، 2008، 57) (Souza et al., 2006, 152) (Ishaku et al., 2019, 177)**
- التفاعل مع فوق كلور الحديد: تم أخذ (0.5) غ من مسحوق النبات ووضِع في فيول، أُضيف (5) مل إيتانول وتم التحريك ثم التسخين لمدة (5) دقائق مع مراعاة إغلاق الفيول ثم الترشيح، ثم مُدَّت الرشاحة بالإيتانول. أُخذ منها (5) مل وأضيفت قطرتان من محلول فوق كلور الحديد الإيتانولي (5%). بوجود عديدات الفينول يجب أن يتشكل لون أخضر زيتوني ينقلب إلى اللون الأسود.
- التفاعل مع خلات الرصاص: تم أخذ (0.5) غ من مسحوق النبات ووضِع في فيول، أُضيف (50) مل ماء وسُخِّن حتى الغليان ورُشَّح، ثم بُرِدَت الرشاحة. تم أخذ (3) مل من الرشاحة وأضيفت (3) قطرات من محلول خلات الرصاص. بحال وجود التانينات يجب أن يتشكل راسب أبيض بني اللون هو عفصات الرصاص.**
- ترسيب الجيلاتين: تم أخذ (0.5) غ من مسحوق النبات ووضِع في فيول، أُضيف (50) مل ماء وسُخِّن حتى الغليان ورُشَّح، ثم بُرِدَت الرشاحة. تم أخذ (3) مل من الرشاحة وأضيف (1) مل من محلول كلور الصوديوم (10%) ثم (1) مل من محلول الجيلاتين (1%). بحال وجود التانينات يجب أن يتشكل راسب بني.**
- مع القلويد: تم أخذ (0.5) غ من مسحوق النبات ووضِع في فيول، أُضيف (50) مل ماء وسُخِّن حتى الغليان ورُشَّح، ثم بُرِدَت الرشاحة. تم أخذ (3) مل من الرشاحة وأضيفت (3) قطرات من محلول لقلويد. بحال وجود التانينات يجب أن يتشكل راسب بني.**
- الكشف عن الانتراكينونات: (النوري وآخرون، 2008، 57) (Souza et al., 2006, 152) (Ishaku et al., 2019, 177)**
- تفاعل بورنتريجر (Borntrager): وُضِع في أنبوب اختبار (0.15) غ من النبات وأضيف لها (2) مل كلوروفورم، تم الرجّ بقوة ثم تُرِكَ الأنبوب (15) دقيقة، ثم رُشَّح وأضيف (1) مل نشادر ممدّد وحُضِّ المزيج. بحال وجود المشتقات الأنتراكينونية تتلون الطبقة القلوية باللون الوردية.
- تفاعل بورنتريجر المعدّل (للكشف عن الانتراكينونات الغليكوزيدية الأوكسجينية والفحمية): وُضِع في فيول (0.15) غ من النبات وأضيف له (5) مل حمض كلور الماء (7%) و(5) مل من محلول كلور الحديد ثم غُلي المزيج تحت مبرّد صاعد لمدة (15) دقيقة، بعد الترشيح والتبريد نُقلت الرشاحة إلى حبابة إبانة واستُخلصت بواسطة (5) مل كلوروفورم على دفعتين. أُخذت الطبقة الكلوروفورمية وأضيف لها (5) مل نشادر ممدّد وتم التحريك. بحال وجود المشتقات الأنتراكينونية تتلون الطبقة القلوية باللون الوردية.**
- الكشف عن الفلافونويدات: (النوري وآخرون، 2008، 73) (Souza et al., 2006, 152) (Ishaku et al., 2019, 177)**
- أخذ (1) غ من مسحوق النبات ووضِع في فيول واستُخلص بـ(10) مل إيتانول (50%) بالتسخين تحت مبرّد صاعد لمدة (10) دقائق، ثم رُشَّح وهو ساخن.
- التفاعل مع كلور الألمنيوم: وُضِع (1) مل من الخلاصة السابقة في جفنة وأضيف لها (1) مل من محلول كلوريد الألمنيوم. بحال وجود الفلافونويدات يظهر لون أصفر، وتحت الأشعة فوق البنفسجية يلاحظ تألق (فلورة) بلون أزرق.**

مع كاشف حمض المر:

أخذ (1) مل من الرشاحة السابقة وأضيف (1-2) قطرة من الكاشف. بحال وجود القلويدات يتشكل راسب أصفر.

الكشف عن الكومارينات: (النوري وآخرون، 2008، 79) (Ismail et al., 2017, 1931) (Hasan et al., 2018,)

(2)

تفاعل التآلق: تبدي محاليل الكومارينات تآلقاً أزرق يشتد بإضافة القلوي ويزول بإضافة الحموض. أخذ (0.25) غ من مسحوق النبات ووضعه في فيول وأضيف (25) مل ماء وتم الغلي لمدة (5) دقائق. وضع (1) مل من الخلاصة في جفنة وتلاحظ التآلق تحت الأشعة فوق البنفسجية بحال وجود الكومارينات، وإضافة (1) مل من محلول الصود يشتد التآلق، ويزول بإضافة (1) مل من حمض الأزوت الكثيف.

التفاعل مع فوق كلور الحديد: أخذ (0.5) غ من مسحوق النبات ووضعه في فيول، أضيف (5) مل إيتانول وتم التحريك ثم التسخين لمدة (5) دقائق، رُشح، ثم مُدّدت الرشاحة بالإيتانول حتى أصبحت بلون بني فاتح أو أصفر. أخذ منها (5) مل وأضيف قطرة أو قطرتين من محلول فوق كلور الحديد الإيتانولي (5%). بوجود عديدات الفينول يتشكل لون أخضر زيتوني ينقلب إلى اللون الأسود.

الكشف عن الغليكوزيدات القلبية: (النوري وآخرون، 2008، 86) (Souza et al., 2006, 152) (Ishaku et al., 2019, 177) (Ismail et al., 2017, 1931)

أخذ (1) غ من مسحوق النبات ووضعه في فيول، أضيف (20) مل إيتانول (50%) و(10) مل من محلول خلات الرصاص، تم التسخين تحت مبرد صاعد لمدة (10) دقائق. رُشحت الخلاصة ثم بردت. ثم نقلت إلى حبابة إيانة، واستخلصت مرتين بالكوروفورم (كل مرة 15 مل).

التفاعل اللوني حسب شينودا (Shinoda): جُف مقدار

(1) مل من الخلاصة السابقة في جفنة حتى الحصول على الرسابة، حُلت الرسابة في (1) مل إيتانول مطلق، ثم أُضيف (0.1) غ من مسحوق المغنيزيوم ووضعت قطرات من حمض كلور الماء الكثيف. بحال وجود الفلافونويدات يظهر لون أحمر ثابت.

تفاعل ويلسون تا بوك (Wilson-Taubock): وُضع

(1) مل من الخلاصة السابقة في جفنة، أُضيف (5 ملغ) من حمض الحماض و(5 ملغ) من حمض البور، تم المزج جيداً ثم جُفت الجفنة، وعُرضت للأشعة فوق البنفسجية (365 نانومتر). بحال وجود الفلافونويدات يظهر تآلق أخضر تحت الأشعة فوق البنفسجية.

الكشف عن القلويدات: (النوري وآخرون، 2008، 130) (Ishaku et al., 2019, 152) (Souza et al., 2006, 152) (Ismail et al., 2017, 1931) (177)

أخذ (0.5) غ من مسحوق النبات ووضعه في فيول، أضيف (3) مل حمض كبريت ممدد و(15) مل ماء وتم التسخين على حمام مائي ثم التبريد والترشيح.

مع كاشف دراجندورف (بوديد البزموت والبيوتاس):

أخذ (1) مل من الرشاحة السابقة وأضيف (1-2) قطرة من الكاشف. بحال وجود القلويدات يتشكل راسب برتقالي ضارب إلى البني.

مع كاشف ماير (بوديد الزئبق والبيوتاس):

أخذ (1) مل من الرشاحة وأضيف (1-2) قطرة من الكاشف. بحال وجود القلويدات يتشكل راسب أبيض ضارب للأصفر.

مع كاشف فاغندر (اليود اليودي):

أخذ (1) مل من الرشاحة السابقة وأضيف (1-2) قطرة من الكاشف. بحال وجود القلويدات يتشكل راسب بني متحوصب.

بطول موجة (365) نانومتر. بحال وجود البنية الستيروئيدية يلاحظ تألق أزرق أو أصفر تحت الأشعة فوق البنفسجية. تفاعل سالكوفسكي (Salkowski): (يكشف عن الستيروئيدات)، أخذ (5) مل من الخلاصة السابقة وجُففت حتى الحصول على الرسابة، ثم أضيف (1) مل من حمض الكبريت الكثيف. يُلاحظ بحال وجود الستيروئيدات تشكل لون أحمر أو بني محمر.

استحصال الزيت العطري (Recovery of Essential Oil):

تم أخذ (300) غ من مسحوق الأجزاء الهوائية للنبات وغمرها بالماء المقطر واستحصال الزيت العطري منها بالتقطير المائي (Hydrodistillation) في جهاز (Dean Stark Distillation Apparatus). ثم تم تمديد الزيت العطري بالهكسان (0.6 مل).

تحليل الزيت العطري (Analysis of Essential Oil):

استُخدمت تقنية الكروماتوغرافيا الغازية المرتبطة بمتحري مطياف الكتلة (GC-MS)، حيث تم حقن (1 µL) من عينة الزيت العطري الممددة بالهكسان في عمود الجهاز. العمود المستخدم:

(HP-5MS: 5% Phenyl Methyl Silox)

بأبعاد: (30 m x 250 µm x 0.25 µm)

نسبة التجزئة: (Split Ratio 50:1)

واستخدم البرنامج الحراري الموضح في الجدول (1):

الجدول (1): البرنامج الحراري المستخدم في جهاز (GC) لتحليل

الزيت العطري لنبات القرصنة

50	°C		for 1 min
then 4	°C/min	to 100 °C	for 0 min
then 3.5	°C/min	to 150 °C	for 2 min
then 3	°C/min	to 160 °C	for 0 min
then 2.5	°C/min	to 200 °C	for 0 min
then 5	°C/min	to 260 °C	for 2 min

جُمعت الطبقات الكلوروفورمية في فيول، وجففت بإضافة سلفات الصوديوم اللامائية ورُشحت.

تفاعل كيد (Kedde): (يكشف عن حلقة البوتينوليد)، أخذ (5) مل من الخلاصة السابقة وجُففت حتى الحصول على الرسابة، ثم أضيف (2) مل من محلول دي نتروينزويك و(1) مل من الصود. بحال وجود حلقة البوتينوليد يتشكل لون أحمر بنفسجي.

تفاعل بالجت (Baljet): (يكشف عن حلقة البوتينوليد)، أخذ (5) مل من الخلاصة السابقة وجُففت حتى الحصول على الرسابة، ثم أضيف (2) مل من محلول حمض المر و(1) مل من الصود. بحال وجود حلقة البوتينوليد يتشكل لون أحمر برتقالي.

تفاعل كيلر-كيليانى (Keller-Kiliani): (يكشف عن السكاكر منقوصة الأكسجين والنواة الستيروئيدية)، أخذ (5) مل من الخلاصة السابقة وجُففت حتى الحصول على الرسابة، ثم أضيف (1) مل من حمض الخل (98 %) تم التحريك جيداً حتى انحلت الرسابة ثم نُقلت إلى أنبوب اختبار. أُضيفت قطرة من محلول كلوريد الحديد بهدوء ودون مزج، ثم أضيف (1) مل من حمض الكبريت الكثيف على جدران الأنبوب. عند وجود السكاكر منقوصة الأكسجين تتلون طبقة حمض الخل بالأخضر، وتتلون طبقة حمض الكبريت بالبني عند وجود الستيروئيدات وتتكون عند السطح الفاصل بين الطبقتين الحمضيتين حلقة ذات لون بني محمر.

تفاعل جنسن كني (Jensen Kny): (يكشف عن الستيروئيدات)، أخذ (5) مل من الخلاصة السابقة وجُففت حتى الحصول على الرسابة، ثم أضيف (2) مل من كاشف جنسن كني (حمض الخل مثلث الكلور/الكلورامين T، الكلوروفورم) وتم تعريض المزيج للأشعة فوق البنفسجية

كان التفاعل النوعي وهو التفاعل مع كلور الألمنيوم إيجابياً، وكذلك تفاعل شينودا حيث ظهر لدينا لون أحمر ثابت، وويلسون تابوك التي يدل على وجود مشتقات هيدروكسي فلافونول أو فلافون، إن إيجابية جميع تفاعلات الكشف عن الفلافونويدات تدلنا على وجودها في نبات القرصنة.

الكشف عن القلويدات:

نلاحظ عدم تشكّل رواسب مع أي من كواشف الترسيب الأربعة، أي عدم وجود القلويدات في نبات القرصنة.

الكشف عن الكومارينات:

كان تفاعل التآلق إيجابياً حيث تألقت خلاصة النبات تحت الأشعة فوق البنفسجية، وبإضافة محلول الصود اشتدّ التآلق، وبإضافة حمض الآزوت الكثيف زال التآلق. كما أن التفاعل مع فوق كلور الحديد كان إيجابياً ومع أنه تفاعل غير نوعي إلا أنه يدل على وجود عديدات الفينول. وبالتالي نظراً لإيجابية التفاعلين السابقين وعلماً أن الباحث (Al-Khalil, 1994, 74) قام بعزل وتحديد هوية مركبين من الكومارينات من نبات القرصنة المزروع في الأردن فهذا يرجح وجود الكومارينات في النبات المزروع في سورية أيضاً.

الكشف عن الغليكوزيدات القلبية:

كانت تفاعلات كيد وبالجيت وجنسن كني وسالكوفسكي إيجابية، بينما أعطى تفاعل كيلر-كيلاني إيجابية ولكن ليس بشكل كامل حيث تلوّنت طبقة حمض الخل بالأخضر، وتكونت عند السطح الفاصل بين الطبقتين الحمضيتين حلقة ذات لون بني محمر، ولكن لم تتلون طبقة حمض الكبريت بالبنّي. وعلى الرّغم من إيجابية التفاعلات السابقة، فإن إيجابيتها لا تؤكد وجود الغليكوزيدات القلبية حيث أن نتيجة تفاعل كيلر-كيلاني تعني وجود السكاكر منقوصة الأكسجين التي يمكن أن تكون موجودة

تم التعرف على المركبات في الزيت العطري بمقارنة أطياف الكتلة آلياً مع مكتبة الجهاز (NIST MS Search 2.0).

النتائج والمناقشة:

تفاعلات الكشف الكيفي عن المستقلبات الثانوية
(Qualitative Detection Reactions for)
(Secondary metabolites):

الكشف عن السابونينات:

كان تفاعل تشكيل الرغوة الذي يكشف عن وجود السابونين سلبياً، وكذلك كان كل من التفاعل مع الأدهيدات العطرية والتفاعل مع الحموض المعدنية والمؤكسدات سلبين وهي تفاعلات غير نوعية تكشف عن الأغليكون (ثلاثيات التربين والستيروئيدات). مما يدل على عدم وجود السابونينات في النبات.

الكشف عن التانينات (المواد الدباغية):

نلاحظ إيجابية التفاعل مع فوق كلور الحديد، مما يدل على وجود عديدات الفينول. وإيجابية التفاعل مع خلات الرصاص ولكنه ليس تفاعلاً نوعياً أيضاً. وكان كل من تفاعلي ترسيب الجيلاتين وترسيب القلويد سلبين. وبالتالي لا يحتوي النبات على تانينات ولكن يحتوي على مركبات فينولية أخرى.

الكشف عن الانتراكينونات:

كان تفاعل بورنتريرغ سلبياً وهو التفاعل النوعي الذي يكشف عن الانتراكينونات، ولكن بشكلها الحر، وبالتالي لا يحتوي النبات على الانتراكينونات الحرّة. وكذلك كان تفاعل بورنتريرغ المعدّل سلبياً مما ينفي وجود الانتراكينونات الغليكوزيدية الأوكسجينية والفحمية أيضاً.

الكشف عن الفلافونويدات:

بالنبات بأشكال أخرى غير الغليكوزيدات القلبية، فعلى سبيل المثال يتواجد السكر منقوص الأوكسجين الرامنوز (Rhamnose) بشكل واسع في النباتات. وأما تفاعلا جنس كني وسالكوفسكي فهما يكشفان عن البنية الستيروئيدية بشكل عام التي يمكن أن تكون جزءاً من العديد من المستقبلات الثانوية الأخرى. بينما يكشف تفاعلا كيد وبالجيت عن وجود حلقة البوتينوليد وهي حلقة لاكتون خماسية غير مشبعة، يمكن أن تتواجد في بعض المستقبلات الثانوية الأخرى مثل أحادييات ونصف التربين أو كجزء من مركبات نباتية أخرى (النوري وآخرون، 2008، 86) (Wagstaff *et al.*, 2021, 685) (Chadwick *et al.*, 2013, 12784). بناءً على ما سبق، وبما أن النبات استخدم شعبياً لاستهلاكه كخضار ورقيّة في السلطة (AI-Snafi, 2017, 86) أي نبيئاً، وبما أن تناول النباتات الحاوية على الغليكوزيدات القلبية يؤدي إلى سمية قلبية. ولم نجد في الدراسات الأدبية ما يشير لسميته فإنه لا يُرجح وجود الغليكوزيدات القلبية في نبات القرصنة. يمكن تلخيص نتائج تفاعلات الكشف بالجدول (2).

الجدول (2): نتائج تفاعلات الكشف عن المستقبلات الثانوية في مسحوق نبات القرصنة ومقارنتها مع الدراسات السابقة حيث تدل إشارة (-) على عدم وجود المستقبلات الثانوية و(+) على وجودها في النبات.

دراسة (Rammal <i>et al.</i> , 2015, 889)		دراسة Farhan <i>et al.</i> , 2012, (S1219)		دراستنا (Our Study)		المستقبلات الثانوية	
ارتفاع (1200) م		ارتفاع (300) م		Leaves	Stems		
Leaves	Stems	Leaves	Stems	Aerial Parts			
-	-	+	+	+	-	-	السابونينات
+	-	+	+	+	+	-	التانينات
						-	الانتراكينونات
+	+	-	-	-	-	+	الفلافونويدات
-	-	+	+	-	-	-	القلويدات
				+	+	+	الكومارينات
						*-	الغليكوزيدات القلبية

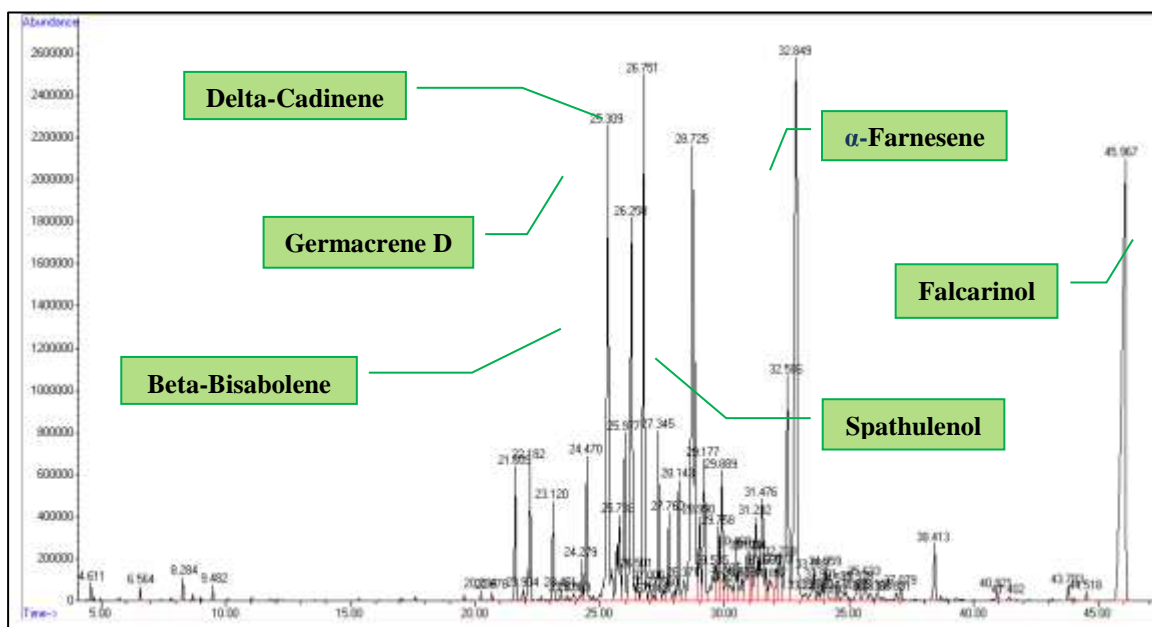
*: كانت معظم تفاعلات الكشف عن الغليكوزيدات القلبية إيجابية ولكن يُرجح أنها إيجابية كاذبة.

غالباً اختلاف بعض الشروط البيئية كالحرارة والرطوبة بين دراستنا والدراسة المجراة على ارتفاع (1200) متر على نفس النبات، إلا أن ذلك لم يؤثر على نوعية المستقلبات الثانوية التي شكّلها نبات القرصنة. وبالتالي نظراً لوجود هذه المستقلبات الثانوية في نبات القرصنة فإن استهلاكه قد يحسّن صحة الإنسان. استحصال الزيت العطري (Recovery of Essential Oil): بلغ مردود الزيت العطري حوالي (0.1 %) (ح/و) بالنسبة لوزن النبات الجاف، وكان الزيت العطري ذو لون أصفر باهت، وله رائحة مميزة.

تحليل الزيت العطري (Analysis of Essential Oil): تحليل الزيت العطري بجهاز (GC-MS) حصلنا على الكروماتوغرام الموضّح في الشكل (2)، وبمقارنة أطياف الكتلة ألياً مع مكتبة الجهاز (NIST MS Search 2.0) تم التعرف على (62) مركّب كما يوضح الجدول (2) وهي تشكّل نسبة (96 %) من الزيت العطري.

توافقت نتائج تفاعلات الكشف مع بعض الدراسات وتخالفت مع بعضها الآخر، فكانت مماثلة لنتائج الاختبارات على الجذوع على ارتفاع (1200) متر في دراسة الباحث (Rammal *et al.*, 2015, 889) من حيث سلبية وجود السابونينات والتانينات والفلويدات، وإيجابية وجود الفلافونويدات. وتوافقت نتائج دراستنا مع الباحث (Farhan *et al.*, 2012, S1219) من حيث إيجابية وجود الكومارينات، بينما بيّنت دراستنا عدم وجود الانتراكينونات سواء الحرة أو الغليكوزيدية ولم يكشف عن وجودها أي من الباحثين السابقين.

يعتمد تراكم المستقلبات الثانوية بشكل كبير على العديد من الشروط البيئية كالضوء والحرارة وتروية التربة وخصوبتها وملوحتها. وبالنسبة لمعظم النباتات فإن حدوث تغيير في أحد العوامل يمكن أن يغيّر من محتوى المستقلبات الثانوية في النبات حتى لو بقيت بقية العوامل ثابتة (Yang *et al.*, 2018, 1)، ولكن على الرغم من اختلاف الارتفاع وبالتالي



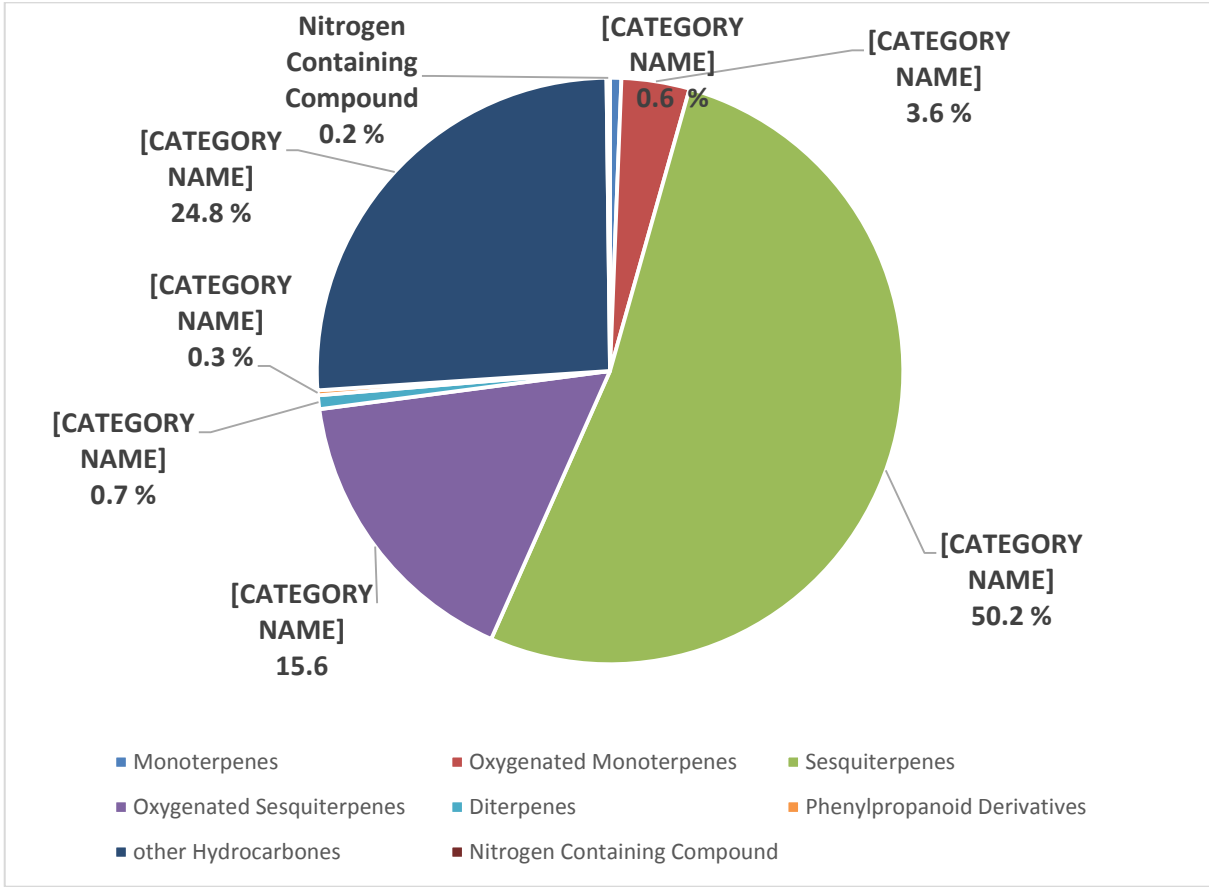
الشكل (2): الكروماتوغرام الناتج عن التحليل بجهاز (GC-MS) والذي يوضح قيم المركبات المفصلة وأزمنة احتباسها

تحديد تركيب الزيت العطري، والكشف عن المستقلبات الثانوية لنبات القرصنة المنتشر في سورية

الجدول (2): مركبات الزيت العطري المستحصل من الأجزاء الهوائية لنبات القرصنة				
الصيغة المجمعة (Empirical Formula)	النسبة المئوية (%)	زمن الاحتباس (RT)	المركبات (Compounds)	#
C ₆ H ₁₀ O	0.1007	4.6097	2-Hexenal	1
C ₁₀ H ₁₆	0.091	6.5648	(-)- α -Pinene	2
C ₁₀ H ₁₆	0.1732	8.2823	beta-Myrcene	3
C ₁₀ H ₁₆	0.11	9.4839	dl-Limonene	4
C ₁₀ H ₁₆	0.0882	20.2371	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	5
C ₁₅ H ₂₄	0.0838	20.6784	alpha-Cubebene	6
C ₁₅ H ₂₄	1.2418	21.6084	alpha-Copaene	7
C ₁₀ H ₁₆	0.1344	21.9343	alpha myrcene	8
C ₁₅ H ₂₄	1.568	22.1787	beta-Elementene	9
C ₁₅ H ₂₄	1.0006	23.1223	trans-Caryophyllene	10
C ₁₅ H ₂₄	0.0705	23.6722	alpha-Ylangene	11
C ₁₅ H ₂₄	0.4733	24.2764	alpha-Humulene / alpha-Caryophyllene	12
C ₁₅ H ₂₄	1.707	24.4732	beta-Farnesene الشكل (8)	13
C ₁₅ H ₂₄	7.8112	25.3082	Germacrene-D الشكل (10)	14
C ₁₅ H ₂₄	1.873	25.7359	Seychellene	15
C ₁₅ H ₂₄	5.9233	26.2586	beta-Bisabolene الشكل (4)	16
C ₁₅ H ₂₄	0.385	26.503	Isoledene	17
C ₁₅ H ₂₄	5.6961	26.7474	delta-Cadinene الشكل (5)	18
C ₁₅ H ₂₄	0.2901	27.0054	Cadina-1,4-Diene	19
C ₁₅ H ₂₄	0.0698	27.1683	alpha-Murolene	20
C ₁₅ H ₂₄	1.7875	27.3448	Cis-alpha-Bisabolene	21
C ₁₅ H ₂₄ O	0.1676	27.562	Ledene oxide-(II)	22
C ₁₅ H ₂₂	1.2937	27.7589	4,4-Dimethyl-3-(3-methyl-3-buten-1-yliden)-2-methylidenebicyclo[4.1.0]heptane	23
C ₁₀ H ₁₀ O	0.4597	28.3699	3-Phenoxy-3-buten-2-one	24
C ₁₅ H ₂₄ O	11.4511	28.7229	Spathulenol الشكل (+) (6)	25
C ₁₂ H ₂₀	1.2688	28.9877	5-Decen-3-yne, 2,2-dimethyl-, (Z)-	26
C ₁₀ H ₁₆ O	2.0745	29.1778	p-Menth-3-en-9-al	27
C ₁₅ H ₂₄ O	1.268	29.5376	Aromadendrene oxide-(2)	28
C ₁₃ H ₂₀ O ₂	1.0899	29.7548	Ethyl 2,7-dimethylene-8-nonenoate	29
C ₁₂ H ₁₆ O	1.8351	29.8906	3-(3-Butynyl)-2-cycloocten-1-one	30
C ₁₅ H ₂₆	0.5181	30.0739	Patchoulane	31
C ₁₁ H ₁₂ N ₄	0.394	30.2436	2,3-Dicyano-6-ethyl-5,7-dimethyl-6H-1,4-diazepine	32

C ₁₅ H ₂₄	0.9441	30.4608	Naphthalene, 1,2,3,4,4a,7-hexahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-	33
C ₁₅ H ₂₄	0.4169	30.6577	Nonylbenzene	34
C ₁₅ H ₂₄ O	1.1175	30.8749	(-)-Spathulenol / Ent-Spathulenol (الشكل 7)	35
C ₁₁ H ₁₆ O	0.7219	31.0311	Bicyclo[3.2.0]hept-2-ene-6-one, 1-butyl-	36
C ₁₅ H ₂₄	1.5837	31.2347	epsilon-Cadinene	37
C ₁₅ H ₂₂	2.5665	31.4791	Calamenene	38
C ₁₀ H ₁₈ O	0.4213	31.6624	Santolina alcohol	39
C ₁₅ H ₂₄ O	0.7004	31.8593	Isoaromadendrene epoxide	40
C ₁₅ H ₂₄	0.6803	32.0901	alpha-Bulnesene	41
C ₈ H ₁₄	4.2655	32.5042	Bicyclo[3.2.1]octane	42
C ₁₅ H ₂₄	11.8509	32.8504	alpha-Farnesene (الشكل 9)	43
C ₁₇ H ₂₈ O ₂	0.2102	33.2306	Farnesyl Acetate	44
C ₁₂ H ₁₈ O	0.6012	33.5361	3-(3-Butynyl)-2-cycloocten-1-one	45
C ₁₅ H ₂₉ B	0.1655	33.7601	9-Borabicyclo[3.3.1]nonane, 9-heptyl-	46
C ₁₅ H ₂₄ O	0.2429	33.9027	7-(1-methyl-ethenyl)-1-hydroxy-1,4-dimethyl-1,2,4,5-[3H,6H]octahydroazulene	47
C ₁₄ H ₂₂ O ₂	0.4946	34.0588	9-Isopropenyl-7,7,8-trimethyl-4-oxatricyclo[6.1.0.0(3,5)]nonan-2-one	48
C ₁₆ H ₂₄ O	0.0845	34.2896	4-[5-Methyl-2-(1-methylethylidene)cyclohexyl]-3-cyclohexen-1-one	49
C ₁₅ H ₂₄ S	0.2004	34.5136	Mintsulfide	50
C ₁₀ H ₁₄ O	0.2563	34.8055	(+)-alpha-methylene-alpha-fenchocamphorone	51
C ₁₅ H ₂₄ O	0.3936	35.3282	alpha-Copaen-15-ol	52
C ₁₀ H ₁₄ O	0.3932	35.6337	(1R*,3S*,6S*)-3-(2-Propenyl)bicyclo[4.1.0]heptan-2-one	53
C ₁₄ H ₁₈ O	0.1586	35.8374	alpha-pentyl- Cinnamaldehyde,	54
C ₇ H ₆ Cl ₂ O	0.1663	36.1157	7,7-dichlorobicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-one	55
C ₁₀ H ₇ NO ₃	0.1837	37.0797	6-Methoxy-5,8-isoquinolinedione	56
C ₂₀ H ₃₈	0.7274	38.4103	Neophytadiene	57
C ₉ H ₁₀	0.1464	40.9221	1-Propargyltricyclo[3.1.0.0(2,6)]hexane	58
C ₁₅ H ₂₆ O	0.0782	41.4041	(E,E)-Farnesol	59
C ₁₁ H ₁₄	0.1856	43.7801	6-[(1Z)-1,3-Butadienyl]-1,4-cycloheptadiene	60
C ₁₅ H ₂₀ O	0.1026	44.5201	alpha-Hexylcinnamaldehyde	61
C ₁₇ H ₂₄ O	13.4854	45.9661	Falcarinol (الشكل 11)	62

نلاحظ أن النسبة الأعلى من المركبات هي للمركبات أحادية ونصف التربين ومشتقاتها المؤكسجة كما يوضح الشكل (3).



الشكل (3): النسب المئوية لمجموعات مركبات الزيت العطري المستحصل من الأجزاء الهوائية لنبات القرصنة

انخفاض الارتفاع لاختلاف رطوبة الجو، وكمية التعرض لضوء الشمس وأشعة (X)، ودرجة الحرارة وفترة النهار.

(Goyal *et al.*, 2021, 4)

في دراسة أجراها الباحث (1) (Zouari *et al.*, 2014, 1) عن تأثير الارتفاع على تركيب الزيت العطري لنبات (*Artemisia saharae*) وُجد أن المردود الأعلى من الزيت العطري كان عند جني النبات من ارتفاع أعلى عن سطح البحر. كما أظهرت دراسة (4) (Goyal *et al.*, 2021, 4) أن أعلى مردود من الزيت العطري لنبات (*Origanum vulgare* L.) كان عندما تمّ جني النبات بأعلى ارتفاع.

كذلك دراسة (553) (Mahdavi *et al.*, 2013, 553) وجدت أنه هناك علاقة طردية بين مردود الزيت العطري لنبات

من حيث المردود، فقد كان مردود استحصال الزيت العطري للأجزاء الهوائية لنبات القرصنة المزروع في سورية في دراستنا (0.1 %) (ح/و) أقلّ من مردود الزيت العطري لنبات القرصنة المزروع في تركيا في دراسة الباحث (Al-Khalil, 1994, 74) حيث كان (0.21) (ح/و).

قد يُفسّر انخفاض المردود في دراستنا بانخفاض الارتفاع، حيث تمّ جني النبات في دراستنا على ارتفاع (370) متر عن سطح البحر، بينما في دراسة الباحث (elik *et al.*, 2011, 455) حيث كان مردود الزيت العطري أعلى، تمّ جني النبات على ارتفاع (1860) متر عن سطح البحر. حيث أن الارتفاع يلعب دوراً حيوياً في تطوّر ونموّ النباتات الطبية، ويمكن أن يعود سبب انخفاض المردود مع

الأوكتان (Octane) بنسبة (8.95 %) أي النسبة الأعلى هي للألدهيدات.

نلاحظ أنه لا توجد أي مركبات مشتركة بين الزيت العطري في دراستنا والزيت العطري في دراسة الباحث

(Çelik et al, 2011, 456). المركبات المشتركة بين

دراستنا ودراسة (Mohammadhosseini, 2013, 391) هي

جيرماكرين د (Germacrene-D) ولكن كانت نسبته أعلى

قليلاً في الزيت العطري بدراسة (Mohammadhosseini, 2013, 391)

، وبيتا-فارنيسين (beta-Farnesene) الذي

كانت نسبته (0.3 %) في الزيت العطري بدراسة

(Mohammadhosseini, 2013, 391)، وكانت نسبته

أعلى قليلاً في دراستنا (1.7 %)، وجود هذين المركبين

المشتركين يمكن أن يكون بسبب تقارب فترة الجني في

الدرستين (شهر أيار)، بينما في دراسة الباحث (Celik et al, 2011, 456)

تم جني النبات في شهري تموز وآب.

على الرغم من عدم تشابه تركيب الزيت العطري في دراستنا

مع دراستي (Mohammadhosseini, 2013, 391)

و (Celik et al, 2011, 456) على نفس النبات

(*Eryngium creticum*)، إلا أن المركبات التي تم تحديد

هويتها موجودة في أنواع أخرى من جنس (*Eryngium*).

(Erdem. et al., 2015, 15)

فمثلاً مركب (Falcarinol) ذو النسبة الأعلى في الزيت

العطري في دراستنا يتواجد أيضاً في الزيت العطري لجذور

نوع (*Eryngium foetidum* L.)، والزيت العطري لجذور

نوع (*Eryngium planum* L.)، والزيت العطري لأوراق

وساق نوع (*Eryngium yuccifolium* Michaux.).

(Erdem. et al., 2015, 15)

إن المركبات التي تم تحديد هويتها في الزيت العطري

للأجزاء الهوائية لنبات القرصنة بواسطة جهاز

الكروماتوغرافيا الغازية ذو مكشاف مطياف الكتلة لها طيف

(*Tanacetum polycephalum*) وبين ارتفاع المنطقة التي

تم جني النبات منها.

من حيث التركيب الكيميائي، قمنا بتحديد هوية (62) مركب

بينما قام الباحث (Mohammadhosseini, 2013, 391)

بتحديد هوية (17) مركب فقط، وقام الباحث (Celik et al., 2011, 456)

بتحديد هوية (22) مركب فقط. إن غنى

الزيت العطري بالمركبات في دراستنا قد يعود لاختلاف

الشروط البيئية من تربة ودرجة حرارة وارتفاع، وقد يعزى

أيضاً لجودة عملية فصل المركبات في جهاز

الكروماتوغرافيا الغازية واستخدام البرنامج الحراري المناسب.

كانت المركبات ذات النسبة الأعلى في دراستنا هي:

فالكارينول (Falcarinol) بنسبة (13.5 %)، ألفا-فارنيسين

(alpha-Farnesene) بنسبة (11.9 %)، سباتولينول (+)

(Spathulenol) بنسبة (11.5 %)، جيرماكرين د

(Germacrene-D) بنسبة (7.8 %)، بيتا-بيسابولين

(beta-Bisabolene) بنسبة (5.9 %)، دلتا-كادينين

(delta-Cadinene) بنسبة (5.7 %).

وكانت المركبات الأعلى نسبةً في دراسة الباحث

(Mohammadhosseini, 2013, 391) هي: بورنيل

أسيئات (Bornyl Acetate) بنسبة (28.4 %)، كامفور

(Camphor) بنسبة (17.8 %)، ألفا-بينين (alpha-

Pinene) بنسبة (12.1 %)، جيرماكرين د

(Germacrene-D) بنسبة (9.4 %)، بورنيول (Borneol)

بنسبة (8.6 %)، ألفا-توجين (alpha-Thujene) بنسبة

(4.2 %)، وكانت أحاديات التربين الأوكسجينية تشكل

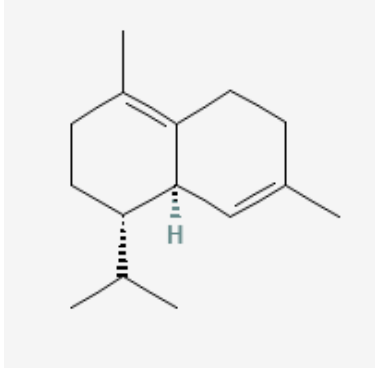
النسبة الأكبر (57.3 %) من الزيت الطيار.

وكانت المركبات الأعلى نسبةً في دراسة الباحث (Celik et al, 2011, 456)

هي: الهكسانال (Hexanal) بنسبة

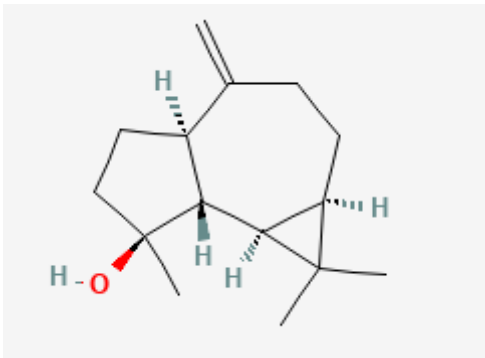
(52.9 %) ثم الهبتانال (Heptanal) بنسبة (13.9 %) ثم

للحشرات التجارية، وخاصةً للإصابات المعدّة على الإيفرمكتين (Ivermectin). (Guo *et al.*, 2017, 54)



الشكل (5): مركب (Delta-Cadinene)
(pubchem.ncbi.nlm.nih.gov)

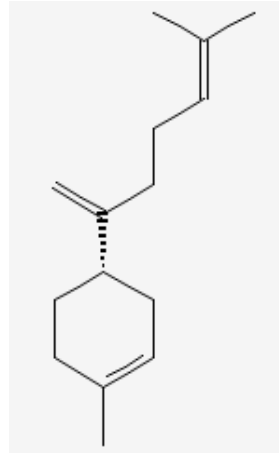
يعدّ سباتولينول (Spathulenol)، الشكلان (6) و(7)، من أحاديّات ونصف التربين المؤكسجة (يحتوي مجموعة هيدروكسيلية)، وله فعالية مضادة للأكسدة، مضادة للالتهاب، مضادة للجراثيم المتقطرة (antimycobacterial) (Nascimento. *et al.*, 2018, 351)، فعالية مضادة لتليّف عضلة القلب (anticardiac fibrosis) (Lou *et al.*, 2018, 1)، فعالية معدّلة للمناعة (immunomodulatory) حيث تثبّط تكاثر الخلايا اللمفاوية وحرّض التّموت الخلوي فيها (Ziaei *et al.*, 2011, 557).



الشكل (6): مركب (+) Spathulenol / Spathulenol
(pubchem.ncbi.nlm.nih.gov)

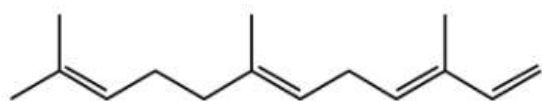
واسع من الفعاليّات وقد تُعزى لها بعض من استخدامات القرصنة الشعبية.

حيث أن مركب بيتا-بيسابولين (beta-Bisabolene)، الشكل (4)، الذي يعدّ من أحاديّات ونصف التربين، له فعالية مضادة للأورام، وتمكّن من استهداف الخلايا الورمية في الزجاج بنجاح، كما أنه المركب الأساسي في الزيت العطري لنبات (*D. gardneriana*) الذي له سمية خلوية تجاه خلايا سرطان الجلد (melanoma) وسرطان الكبد (hepatocellular carcinoma) وسرطان الدم (leukemia) (Yeo *et al.*, 2015, 424)، وفعالية مضادة للجراثيم ضد المكوّرات العنقودية الذهبية (*S. aureus*). (Nascimento *et al.*, 2007, 99)



الشكل (4): مركب (Beta-Bisabolene)
(pubchem.ncbi.nlm.nih.gov)

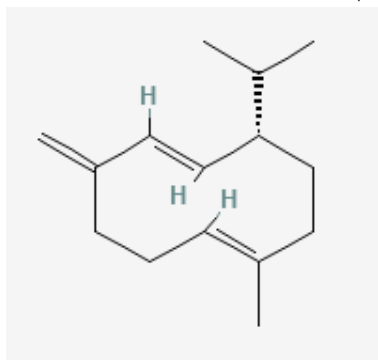
مركب دلتا-كادينين (delta-Cadinene)، الشكل (5)، الذي يعدّ من أحاديّات ونصف التربين، له فعالية مضادة للجراثيم ضد المكوّرات العقدية الرئوية (*S. pneumoniae*) (Pérez-López *et al.*, 2011, 27)، وفعالية مضادة للحشرات (acaricidal activity) ضد (*P. cuniculi*) حيث يمكن استخدامه كدواء بديل للأدوية المضادة



الشكل (9): مركب (alpha-Farnesene)

(en.m.wikipedia.org)

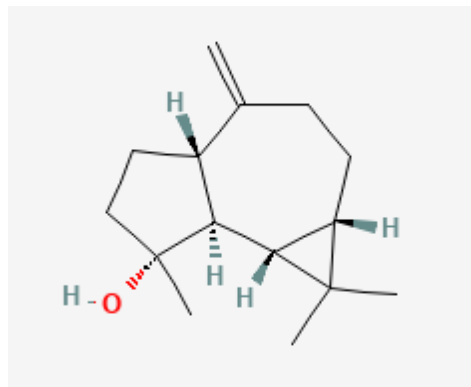
جيرماكرين د (Germacrene-D)، الشكل (10)، الذي يعدّ من أحاديّات ونصف التربين، وله فعالية مضادة للالتهاب، مضادة للجراثيم، مضادة للأكسدة (Li et al., 2020, 264)، وتعود الفعالية المضادة للأكسدة القويّة لهذا المركب لوجود مجموعة الميثيلين على الحلقة في صيغته. (Casiglia et al. 2017, 5)



الشكل (10): مركب (Germacrene-D)

(pubchem.ncbi.nlm.nih.gov)

ينتمي فالكارينول (Falcarinol) الموضحة صيغته بالشكل (11) إلى مجموعة من المركبات تدعى البولي أسيتيلينات (polyacetylenes) وهي بوليميرات من تكرار وحدة الأسيتيلين $(C_2H_2)_n$ ، تحتوي البولي أسيتيلينات من نمط الفالكارينول (17) ذرة كربون وهي شائعة في الجزر والبقدونس والكرفس والجزر الأبيض والشمرة، كما في النباتات الطبية كالجينسينغ. (Purup et al., 2009, 8290)



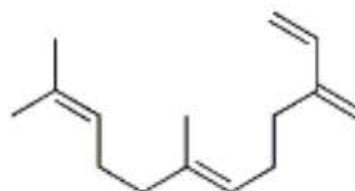
الشكل (7): مركب

(-)-Spathulenol / Ent-Spathulenol

(pubchem.ncbi.nlm.nih.gov)

الفارنيسينات (Farnesenes) هي من أحاديّات ونصف التربين، ويوجد منها 6 مماكبات فراغية، يوجد منها اثنان في الزيت العطري للقرصنة (ألفا وبيتا)، الشكلان (8) و(9)، تلعب عند النباتات دوراً جاذباً للحشرات، البيتا-فارنيسين هو فيرومون تنبيه (alarm pheromone) للعديد من أنواع حشرات المنّ (aphids)، وهو المكون الأساسي في الزيت العطري للبابونج الألماني (Matricaria chamomilla). (Satyal et al., 2015, 1453)

الفارنيسينات لها مجال واسع من الفعاليات البيولوجية مثل الفعالية المضادة للجراثيم، الفعالية المضادة للفطور، الفعالية الكاسحة للجذور الحرّة، الفعالية المضادة للسرطان، وليس لها أي سميّة خلوية أو سميّة جينية. (Çelik et al, 2014, 253)



الشكل (8): مركب (Beta-Farnesene)

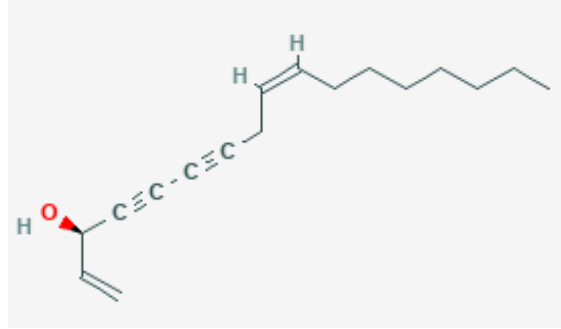
(ichemistry.cn)

عضات الأفاعي في كولومبيا والأمازون هو الفالكارينول، وكانت المركبات الفعالة الأخرى الموجودة في خلاصة الأوراق هي ديهيدروفالكارينول، فالكارينديول، ديهيدروفالكارينديول، ومركبان آخران من البولي أسيتيلينات. (Bernart et al., 1996,) (Sánchez et al., 2008, 663)
(748)

وبما أن الفالكارينول هو المركب ذو النسبة الأعلى في الزيت العطري لنبات القرصنة الذي يعرف بتأثيره المضاد لسمية الأفاعي، فيمكن أن يُعزى هذا التأثير لمركب الفالكارينول.

الاستنتاجات:

بينت دراستنا احتواء النبات على فلافونويدات وكومارينات، وغياب السابونينات والتانينات والقلويدات والانتراكينونات، وأعطت تفاعلات الكشف عن الغليكوزيدات القلبية إيجابية ولكن يُرجح أنها كاذبة. ويمكن أن يحسن استهلاك النبات من صحة الإنسان نظراً لوجود هذه المستقلبات الثانوية فيه، ويجب إجراء تنقية وعزل وتحديد بنية المكونات الفعالة للنبات في الدراسات اللاحقة. تمكنا من استحصال زيت عطري غني بالمركبات (62 مركب) التي لها طيف واسع من الفعاليات وقد تُعزى لها بعض من استخدامات القرصنة الشعبية.



الشكل (11): مركب (Falcarinol)
(pubchem.ncbi.nlm.nih.gov)

أظهرت البولي أسيتيلينات من نمط الفالكارينول العديد من الفعاليات الحيوية المثيرة للاهتمام بما فيها المضادة للالتهاب، المضادة لتجمع الصفائح، السامة للخلايا، والمضادة للأورام، المضادة للجراثيم والمفطورات (mycoplasma). ويبدو أن البولي أسيتيلينات من نمط الفالكارينول هي المكونات الفعالة حيوياً في الجزر (وهو من نفس فصيلة نباتنا المدروس القرصنة) التي تعود لها خواصه المفيدة للصحة، وليس الكاروتينويدات أو الفينولات أو نمط آخر من المستقلبات الثانوية.

ويبدو أن الفالكارينول هو الأكثر فعالية حيوياً بين البولي أسيتيلينات من نمط الفالكارينول.

كما تم إثبات الفعالية المضادة للسرطان للفالكارينول. (Purup et al., 2009, 8290) (wiki2.org/en)

مما يثير الاهتمام أيضاً، أنه في دراسة عن المنتجات الطبيعية المضادة لسمية الأفاعي كان المكون الفعال في نبات (*Dendropanax arboreus*) المستخدم لعلاج

References

1. النوري أحمد سمير، حسن آغا محمد عصام، وحواصلي هيفاء. (2008). علم العقاقير وكيمياء العقاقير (2) (القسم العملي). دمشق: سورية. منشورات جامعة دمشق كلية الصيدلة. ص: 152
1. Al-Khalil S. (1994). **Phytochemistry of *Eryngium creticum***. Alex. J Pharm. Sci. Vol: 8, No: I. P:73-75. Alexandria: Egypt. Faculty of Pharmacy, University of Alexandria.
2. Al-Snafi, A. E. (2017, 05, February). **Chemical constituents and pharmacological effects of *Eryngium creticum*- a review**. Indo American Journal of Pharmaceutical Sciences. Vol: 4, No: 01. P:67-73. India: Hyderabad. SSJCP.
3. Bernart, M. W., Cardellina, J. H., Balaschak, M. S., Alexander, M. R., Shoemaker, R. H., & Boyd, M. R. (1996). **Cytotoxic Falcarinol Oxylipins from *Dendropanax arboreus***. J. Nat. Prod. Vol: 59. P: 748-753. United States. American Chemical Society.
4. Casiglia, S., Bruno, M., Bramucci, M., Quassinti, L., Lupidi, G., Fiorini, D. *et al.* (2017). ***Kundmannia sicula* (L.) DC: a rich source of germacrene D**. Journal of Essential Oil Research, Pages: 6. DOI: 10.1080/10412905.2017.1338625. United Kingdom. Taylor & Francis.
5. Çelik, A., Aydımlık, N., & Arslan, I. (2011). **Phytochemical Constituents and Inhibitory Activity towards Methicillin-Resistant *Staphylococcus aureus* Strains of *Eryngium* Species (Apiaceae)**. Chemistry & Biodiversity. Vol. 8. P:454-459. United States of America. Wiley-Blackwell.
6. Çelik, K., Toğar, B., Türkez, H., & Taşpınar, N. (2014). **In vitro cytotoxic, genotoxic, and oxidative effects of acyclic sesquiterpene Farnesene**. Turkish Journal of Biology. Vol: 38. P:253-259. Turkey. Scientific and Technical research Council of Turkey-TUBITAK.
7. Chadwick, M., Trewin, H., Gawthrop, F., & Wagstaff, C. (2013). **Sesquiterpenoids Lactones: Benefits to Plants and People**. Int. J. Mol. Sci. Vol: 14. P: 12780-12805. Switzerland. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI).
8. Erdem, S. A., Nabavi S. F., Orhan, I. E., Daglia, M., Izadi, M., & Nabavi, S. M. (2015). **Blessings in disguise: a review of phytochemical composition and antimicrobial activity of plants belonging to the genus *Eryngium***. DARU Journal of Pharmaceutical Sciences. Vol: 23, No: 53. P: 23:53. United Kingdom. BioMed Central.
9. Farhan, H., Malli, F., Rammal, H., Hijazi, A., Bassal, A., Ajouz, N. *et al.* (2012) **Phytochemical screening and antioxidant activity of Lebanese *Eryngium creticum* L.** Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine. Vol: 2. P:1217-1220. India. Wolters Kluwer Medknow Publications.
10. Goyal, S., Tewari, G., Pandey, H. K., & Kumari, A., (2021). **Exploration of Productivity, Chemical Composition, and Antioxidant Potential of *Origanum vulgare* L. Grown at Different Geographical Locations of Western Himalaya, India**. Journal of Chemistry. Vol: 2021, Article ID: 6683300, 12 Pages. Egypt. Hindawi Publishing Corporation.
11. Guo, X., Shang, X., Li, B., Zhou, X. Z., Wen, H., & Zhang, J. (2017). **Acaricidal activities of the essential oil from *Rhododendron nivale* Hook. f. and its main compound, δ -cadinene against *Psoroptes cuniculi***. Veterinary Parasitology. Vol: 236. P: 51–54. Netherlands. Elsevier BV.
12. Hasan, A. M., Redha, A. A., & Mandeel, Q. (2018). **Phytochemical Investigations of Pomegranate (*Punica granatum*) Rind and Aril Extracts and their Antioxidant, Antidiabetic and Antibacterial Activity**. Nat Prod Chem Res. Vol: 6, No:4. Article ID: 1000332. 10 Pages. DOI: 10.4172/2329-6836.1000332. Brussels: Belgium. Longdom Group SA.
13. Ishaku, S., Adedeji, B. J., & Irmiya, F. (2019). **Qualitative Analysis of Secondary Metabolites in *Centaurea Senegalensis* Plant**. International Journal Of Innovative Research & Development. Vol: 8, No: 6. P: 176-180 India. Globeedu Group.
14. Ismail, M., Noor-Ul-Haq, Ali, S., Ali, I., Shaheen, R., Murtaza, G. *et al.* (2017). **Qualitative Analysis for Phytochemicals of Selected Medicinal Plants from Gilgit-Baltistan, Pakistan**. Asian Journal of Chemistry. Vol. 29, No. 9, P: 1929-1932. India. Asian Publication Corporation.
15. Jawdat, D., Al-Faoury, H., Ayyoubi, Z., & Al-Safadi, B. (2010). **Molecular and ecological study of *Eryngium* species in Syria**. Biologia, Vol: 65, No: 5. P:796-804. Slovakia. Springer.

16. Kikowska, M., Dworacka, M., Kedzioraa, I., & Thiema, B. (2016). **Eryngium creticum - ethnopharmacology, phytochemistry and pharmacological activity. A review.** Revista Brasileira de Farmacognosia. Vol: 26. P:392-399. Brazil. Elsevier Editora Ltda.
17. Li, Z., Howell, K., Fang, Z., & Zhang, P. (2020). **Sesquiterpenes in grapes and wines: Occurrence, biosynthesis, functionality, and influence of winemaking processes.** Compr Rev Food Sci Food Saf. Vol: 19. P:247–281. United States. Wiley-Blackwell.
18. Lou, L. L., Li, W., Zhou, B-H., Chen, L., Weng, H-Z., Zou, Y-H. *et. al.* (2018). **(+)-Isobicyclogermacrene and Spathulenol from Aristolochia yunnanensis alleviate cardiac fibrosis by inhibiting transforming growth factor β /small mother against decapentaplegic signaling pathway.** Phytotherapy Research. Pages: 10. DIO: 10.1002/ptr.6219. United States. John Wiley & Sons Inc.
19. Mahdavi, M., Jouri, M.H., Mahmoudi, J., Rezazadeh, F., & Mahzooni-Kachapi S.S. (2013). **Investigating the altitude effect on the quantity and quality of the essential oil in Tanacetum polycephalum Sch.-Bip. polycephalum in the Baladeh region of Nour, Iran.** Chinese Journal of Natural Medicines. Vol: 11, No: 5. P: 0553-0559. China. China Pharmaceutical University.
20. Mohammadhosseini, M. (2013). **Hydrodistilled Volatile Oil from Stems of Eryngium creticum Lam. in the Marginal Brackish Regions of Semnan Province by Using Gas Chromatography Combined with Mass Spectrometry.** Asian Journal of Chemistry. Vol: 25, No: 1. P:390-392. India. Asian Publication Corporation.
21. Nascimento, A. M. A., Brandão, M. G. L., Oliveira, G. B., Fortes, I. C. P., & Souza, E. C. (2007). **Synergistic bactericidal activity of Eremanthus erythropappus oil or b-bisabolene with ampicillin against Staphylococcus aureus.** Antonie van Leeuwenhoek. Vol: 92. P:95–100. Netherlands. Springer Science+Business Media B.V.
22. Nascimento, K. F., Moreira, F. M. F., Santos, J. A., Kassuya, C.A.L., Croda, J.H.R., Cardoso, C.A.L. *et. al.* (2018). **Antioxidant, anti-inflammatory, antiproliferative and antimycobacterial activities of the essential oil of Psidium guineense Sw. and Spathulenol.** Journal of Ethnopharmacology. Vol: 358. P: 351-358. Netherlands. Elsevier BV.
23. Pérez-López, A., Cirio, A. T., Rivas-Galindo, V. M., Aranda, R. S., & de Torres, N. W. (2011). **Activity against Streptococcus pneumoniae of the Essential Oil and d-Cadinene Isolated from Schinus molle Fruit.** Journal of Essential Oil Research. Vol: 23. P: 25-28. United Kingdom. Taylor & Francis.
24. Properzi, A., Angelini, P., Bertuzzi, G., & Venanzoni, R. (2013). **Some Biological Activities of Essential Oils.** Med Aromat Plants. Vol: 2, No: 5. Article ID: 1000136. Pages: 4. DIO: 10.4172/2167-0412. Belgium. Longdom Group SA.
25. Purup, S., Larsen, E., & Christensen, L. P. (2009). **Differential Effects of Falcarinol and Related Aliphatic C17-Polyacetelylenes on Intestinal Cell Proliferation.** J. Agric. Food Chem. Vol: 57. P: 8290–8296. United States. American Chemical Society.
26. Rammal, H., Farhan, H., Jamaledine, N., El Mestrah, M., Nasser, M., & Hijazi, A. (2015). **Effects of altitude on the chemical composition and on some biological properties of Lebanese Eryngium creticum L.** Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. Vol. 7, No: 6. P:887-893. India. JOCPR.
27. Sadgrove, N., & Jones, G. A. (2015). **Contemporary Introduction to Essential Oils: Chemistry, Bioactivity and Prospects for Australian Agriculture.** Agriculture. Vol: 5, P: 48-102. Switzerland. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI).
28. Sánchez, E. E., & Rodríguez-Acosta, A. (2008). **Inhibitors of Snake Venoms and Development of New Therapeutics.** Immunopharmacology and Immunotoxicology. Vol: 30. P: 647–678. United Kingdom. Informa UK, Ltd.
29. Satyal, P., Shrestha, S., & Setzer, W. N. (2015). **Composition and Bioactivities of an (E)- β -Farnesene Chemotype of Chamomile (Matricaria chamomilla) Essential Oil from Nepal.** Natural Product Communications. Vol. 10, No: 8. P: 1453–1457. United States. Sage Publications Inc.
30. Sharifi-Rad, J., Sureda, A., Tenore, G. C., Daglia, M., Sharifi-Rad, M., Valussi, M. *et. al.* (2017). **Biological Activities of Essential Oils: From Plant Chemoecology to Traditional Healing Systems.** Molecules. Vol: 22, No: 70. Article ID: molecules22010070. Pages: 55. DIO:10.3390. Switzerland. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI).

31. Souza, T. M., Rangel, V. L. B. I., Pietro, R. C. L. R., Santos, L. E., & Moreira, R. R. D. (2006). **Phytochemical screening of *Achillea millefolium* harvested at Araraquara – SP**. Rev. Bras. Pl. Med., Botucatu. Vol: 8. P: 151-154. Brazil. Fundacao do Instituto de Biociencias.
32. Wagstaff, B. A., Zorzoli, A., & Dorfmueller, H. C. (2021). **NDP-rhamnose biosynthesis and rhamnosyltransferases: building diverse glycoconjugates in nature**. Biochemical Journal. Vol: 478, No: 4. P:685-701. United Kingdom. Portland Press, Ltd.
33. Yang, L., Wen, K-S., Ruan, X., Zhao, Y-X., Wei, F., & Wang, Q. (2018). **Response of Plant Secondary Metabolites to Environmental Factors**. Molecules. Vol: 23. Article ID: molecules23040762. Pages: 26. DOI: 10.3390. Switzerland. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI).
34. Yeo, S. K., Ali, A. Y., Hayward, O. A., Turnham, D., Jackson, T., Bowen, I. D. *et al.* (2015). **β-Bisabolene, a Sesquiterpene from the Essential Oil Extract of *Opoponax (Commiphora guidottii)*, Exhibits Cytotoxicity in Breast Cancer Cell Lines**. Phytother. Res. Vol: 30. P: 418-425. United States. John Wiley & Sons Inc.
35. Ziaei, A., Ramezani, M., Wright, L., Paetz, C., Schneider, B., & Amirghofran, Z. (2011). **Identification of Spathulenol in *Salvia mirzayanii* and the Immunomodulatory Effects**. Phytotherapy Research. Vol: 25: P:557–562. United States. John Wiley & Sons Inc.
36. Zouari, S., Ayadi, I., Fakhfakh, N., Jdir, H., Aloui, L., Kossentini, M. *et al.* (2014). **Essential oil variation in wild populations of *Artemisia saharae* (Asteraceae) from Tunisia: chemical composition, antibacterial and antioxidant properties**. Botanical Studies. P: 55-76. Switzerland. Springer International Publishing AG.
37. <https://en.m.wikipedia.org/wiki/Farnesene> accessed in: 17.09.2021
38. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> accessed in: 05.08.2021
39. <https://wiki2.org/en/Polyacetylene> accessed in 15.08.2021
40. <http://www.theplantlist.org/tpl1.1/record/kew-2799205> accessed in: 31.05.2021.
41. www.ichemistry.cn/cas/000502-60-3.htm accessed in: 17.09.2021