

Chemical Composition of the Essential Oil of *Paronychia argentea* Lam. from Syria.

Dr. Mohammad Waleed Mohammad Sadaka *

(Received 12 / 2 / 2018. Accepted 25 / 6 /2018)

□ ABSTRACT □

Chemical composition of the essential oil of the aerial parts of *Paronychia argentea* Lam., grown in Syria was determined by GC/MS. The oil obtained by steam distillation, was found to contain 50 components, accounting for 97.47 %. The major components determined were *n*-Nonanoic acid 6.50%, Carvacrol 11.45%, *n*-Decanoic acid 8.50%, *n*-Dodecanoic acid 7.43%, Diethyl Phthalate 7.10%, 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester 10.19%, *n*-Hexadecanoic acid 11.45%.

Key words

- *Paronychia argentea* Pourr.
- Essential oil.
- *Caryophyllaceae*
- GC-MS

* Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Applied Science, University of Kalmoon, Syria

التركيب الكيميائي للزيت العطري لنبات رجل الحمامة السوري *Paronychia argentea* Lam.

د . محمد وليد محمد صدقه *

(تاريخ الإيداع 2018 / 2 / 12. قُبِلَ للنشر في 2018 / 6 / 25)

□ ملخص □

حُدِدَ التركيب الكيميائي للزيت العطري لأزهار وأوراق نبات رجل الحمامة السوري *Paronychia argentea* Lam. الذي ينمو في البيئة السورية بواسطة GC/MS. تم الحصول على الزيت بواسطة الجرف ببخار الماء، وتبين أنه يحتوي على 50 مكوناً مشكلاً 97.47 % من الزيت. وكانت المركبات الرئيسية هي :
n-Nonanoic acid 6.50%, Carvacrol 11.45%, *n*-Decanoic acid 8.50%, *n*-Dodecanoic acid 7.43%, Diethyl Phthalate 7.10%, 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester 10.19%, *n*-Hexadecanoic acid 11.45%.

الكلمات المفتاحية

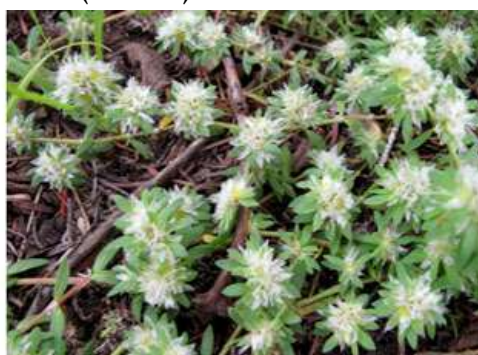
- رجل الحمامة
- الزيت العطري
- الفصيلة القرنفلية
- كروماتوغرافيا غازية-طيف الكتلة

* مدرس - قسم الكيمياء - كلية العلوم التطبيقية - جامعة القلمون الخاصة.

مقدمة:

يتوزع نبات رجل الحمامة *Paronychia argentea* Lam. في كل أنحاء العالم تقريباً، ويحوي جنس *Paronychia* على 110 نوعاً، تنتوزع معظمها في أمريكا الشمالية والجنوبية، ومنطقة أوراسيا وأفريقيا. وهو نبات حولي أو ثنائي الحول في دورة حياته. ويوجد هذا النبات في الفلورا السورية ممثلاً بخمسة أنواع هي: (*P. chionaea* الذي ينمو في منطقة صلفندة وجبل النبي يونس، و *P. kurdica* الذي ينمو في جبل عبد العزيز (الحسكة) وخان العسل (حلب)، و *P. macrosepala* الذي ينمو في دمشق وتدمر، و *P. argentea* الذي ينمو في طرطوس وحمص (منطقة حسيا) وحماه وعفرين، والنوع الخامس *P. arabica* الذي ينمو في دمشق [1].

يعد نبات رجل الحمامة *P. argentea* من الأنواع دائمة الخضرة، والزاحفة على الأرض، ويمتد على مساحة بمقدار 10 cm × 50 cm ويرتفع بمقدار 30 cm تقريباً، وتكون أوراقه ملساء خالية من الشعيرات وذو بذور صلبة وقاسية، وتكون فصوص الكأس شفافة الحواف، (الشكل 1).



الشكل 1. ، نبات رجل الحمامة *Paronychia argentea* Lam.

يستخدم هذا النبات في الطب الشعبي السوري كمدر للبول وكطارد للحصى الكلوية وكمضاد لالتهابات المجاري البولية ولمعالجة آلام الكلى والبروستات، كما يستخدم في بعض الحالات كمسكن لأوجاع المعدة. لقد بين كل من Ferreira وزملاؤه في دراسة أجروها على مجموعة من النباتات الطبية النامية في البرتغال من بينها نبات *P. argentea* أن هذا النبات يملك فعالية مثبطة ضعيفة تجاه الأستيل كولين أستراز وفعالية مضادة للأكسدة ضعيفة لكل من الزيت العطري والخلاصة الايتانولية ومغلي النبات [2]. وقد أظهرت الدراسات الصيدلانية والطبية المتنوعة التي أجريت على خلاصات هذا النبات امتلاكه فعالية مضادة لميكروبات مختلفة [3-7]، وفعالية معدلة للمناعة [8]، كما بينت دراسة أجريت من قبل كل من Bouanani وزملاؤه قدرة الخلاصة البوتانولية على تقليل تكون الحصى، ومنع نمو حصى أوكسالات الكالسيوم في الجهاز البولي لدى فئران التجربة [9]. إضافة لما سبق أظهرت خلاصة النبات فعالية وقائية في تجارب معالجة التهاب القولون الحاد [10].

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف هذا البحث إلى التعرف على التركيب الكيميائي للزيت العطري لنبات رجل الحمامة *P. argentea* الذي ينمو في البيئة السورية والذي له فوائد طبية عديدة في الطب الشعبي وفوائد أخرى مهمة ذكرناها في البند السابق، ويعد هذا

النبات من النباتات البرية الشائعة جداً في الفلورا السورية. ومن ناحية أخرى يضيف البحث معطيات عن التركيب الكيميائي للزيت العطري لهذا النبات بحيث يمكن أن تكون أساساً لأبحاث علمية مستقبلية.

طرائق البحث ومواده:

الأجهزة والأدوات المستخدمة:

سجل كروماتوغرام الزيت العطري وأطياف الكتلة الموافقة للمكونات الموجودة فيه على جهاز مطياف الكتلة-كروماتوغرافيا غازية GC-MS، طراز GC-17A/QP5050. من شركة Shimadzu (في هيئة الطاقة الذرية - دمشق). واستخدم جهاز تبخير دوراني من إنتاج شركة Büchi (في كلية الصيدلة- جامعة القلمون الخاصة- دير عطية).

المحاليل والمواد المستخدمة:

ماء ثنائي التقطير. محلات كيميائية مستخدمة من النوع النقي تحليلاً، ومن شركات مثل Merck, BDH, PRS Panreac.

النتائج والمناقشة:

تم جمع النبات ضمن مرحلة الإزهار بين شهري نيسان-حزيران سنة 2016، من منطقة حسيا القريبة من مدينة حمص، وصنف نباتياً من قبل الأستاذ الدكتور أنور الخطيب مشكوراً، من قسم علم النبات (سابقاً) كلية العلوم، جامعة دمشق.

- طرائق الاستخلاص والتنقية:

جمعت الأجزاء الهوائية لنبات رجل الحمامة السوري *P. argentea*، وجففت في مكان ظليل جيد التهوية عند درجة حرارة الغرفة ($20-25^{\circ}\text{C}$) لمدة 15 يوماً، وحُصِلَ على الزيت العطري منها بطريقة التقطير البخاري لمقدار 75 gr. من العينة النباتية الجافة والذي استمر لمدة 4 ساعات، ثم استخلص الزيت من القطارة بواسطة الهكسان وجفف بواسطة كبريتات الصوديوم اللامائية. وبُجِرَ المذيب بعد الترشيح تحت الضغط المخفف في مبخر دوراني عند درجة الحرارة 35°C ، وحفظ الزيت النقي في أمبولة مغلقة عاتمة اللون عند درجة الحرارة 4°C حتى وقت التحليل. الزيت الناتج كان أصفراً شاحب اللون، ومردوده حوالي 0.11 % (w/w) وزناً من وزن العينة الجافة.

- تحليل الزيت العطري :

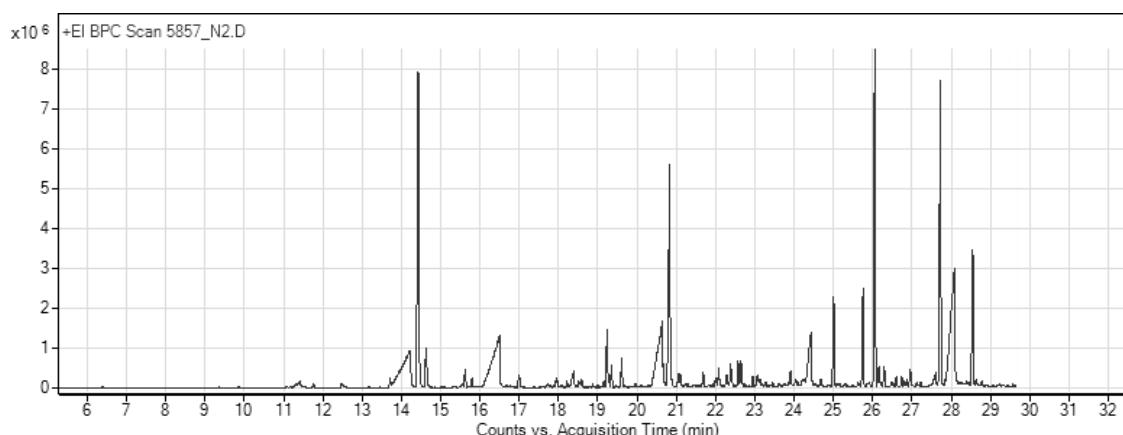
أُنجز التحليل بواسطة جهاز GC/MS من طراز Shimadzu GC-17A/QP5050 وباستخدام عمود لاقطبي شعري من النوع (DB-1 fused Silica) بأبعاد (60 m $\times$ 0.25 mm i.d., 0.25 μm)، وغاز حامل هو الهليوم، وبسرعة تدفق 1 mL/min، ونمط شق (split mode) نسبة (1:10). درجة حرارة الحاقن والكاشف كانت 250. بدأ البرنامج الحراري من الدرجة 50°C لمدة 3 دقائق، ثم تزايد بمقدار 5°C لكل دقيقة حتى درجة الحرارة 265°C . ثم أحتفظ بهذه الدرجة من الحرارة مدة 5 دقيقة. كما تم تسجيل أطياف الكتلة من 30-550 m/z ، ونمط EI بقوة (70 eV). وجرى التعرف على المكونات الكيميائية في الزيت بواسطة مقارنة أطياف الكتلة الناتجة لكل قمة مع أطياف الكتلة

الموجودة في كل من مكتبات NIST10، و NIST 69 و Wiley 229 المتوفرة، ومقارنة قيم المعطيات مع القيم المرجعية المتاحة [11].

النتائج والمناقشة:

النتائج:

جرى التعرف من كروماتوغرام الزيت العطري لنبات رجل الحمامة السوري *P. argentea* (الشكل 1) والجدول 1، على 50 مركباً تكون 97.47% من الزيت العطري، بينما بقي 2.66% من الزيت العطري لم تُعرّف. وقد تبين أن الحموض الكربوكسيلية والاسترات والألكانات المشبعة وعلى وجه الخصوص السلاسل النظامية الطويلة تكون القسم الأكبر من الزيت العطري لهذا النبات ممثلة بنسبة تقدر بـ 74.82% من إجمالي الزيت العطري الكلي. أظهر كروماتوغرام الزيت العطري لنبات رجل الحمامة السوري أن كلا من مركبي Carvacrol (11.45%) و *n*-Hexadecanoic acid (11.45%) هما المكونان الرئيسيان في الزيت العطري لهذا النبات، يليهما مركب 1,2- Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester (10.19%) ثم يليه مركب *n*-Decanoic acid (8.50%) و Dibutyl phthalate (8.44%) و *n*-Dodecanoic acid (7.43%) و *n*-Nonanoic acid (6.50%) و Diethyl Phthalate (7.10%).



الشكل 1: الكروماتوغرام الغازي GC للزيت العطري لنبات رجل الحمامة السوري *P. argentea*.

الجدول 1، مكونات الزيت العطري لنبات رجل الحمامة السوري *P. argentea*.

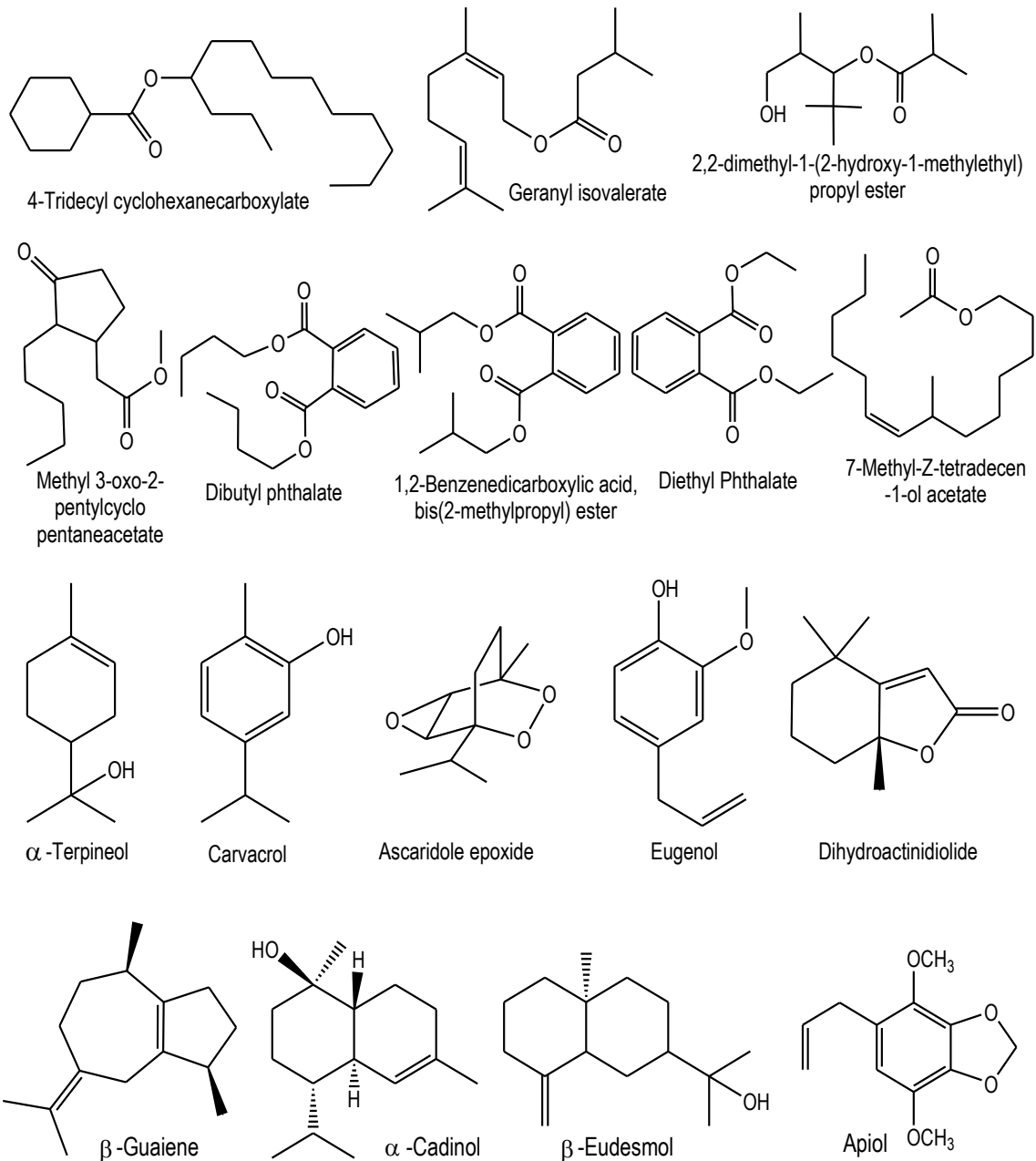
Peak	R.T	%	Compound
1	2.42	0.10	Tyranton
2	4.12	0.10	Nonane
3	6.37	0.15	Mesitylene
4	11.00	0.11	(5E)-5,9-dimethyl-5,8-decadien-2-one
5	11.40	0.50	Octanoic Acid
6	11.75	0.16	α -Terpineol
7	12.48	0.11	2,3-dihydro-benzofuran
8	13.70	0.10	4-ethyl-2-methoxy-phenol
9	14.18	6.50	<i>n</i> -Nonanoic acid

10	14.42	11.45	Carvacrol
11	14.62	1.38	2-Methoxy-4-vinylphenol
12	15.30	0.10	Ascaridole epoxide
13	15.55	0.15	Propanoic acid, 2-methyl-, 2,2-dimethyl-1-(2-hydroxy-1-methylethyl)propyl ester
14	15.60	0.46	Eugenol
15	15.80	0.24	γ -Dodecalactone
16	16.47	8.50	<i>n</i> -Decanoic acid
17	16.99	0.43	2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol
18	17.93	0.35	α -ethyl-4-methoxy-Benzenemethanol
19	18.37	0.73	<i>n</i> -Undecanoic acid
20	18.50	0.12	β -Ionone
21	18.75	0.15	Cyclohexene, 1,5,5-trimethyl-6-acetylmethyl-
22	18.99	0.13	Geranyl isovalerate
23	19.15	0.11	2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-Phenol
24	19.23	1.64	Cyclohexanecarboxylic acid, 4-tridecyl ester
25	19.34	0.53	Olivetol
26	19.40	0.12	3-buten-2-one, 4-(5,5-dimethyl-1-oxaspiro[2.5]oct-4-yl)
27	19.60	0.87	Dihydroactinidiolide
28	19.69	0.15	7-Methyl-Z-tetradecen-1-ol acetate
29	19.95	0.11	3-Hydroxy-7,8-dihydro- β -ionol
30	20.11	0.18	2-methylene-Cholestan-3-ol
31	20.28	0.15	3,7,11-trimethyldodeca-1,6,10-trien-3-yl formate
32	20.63	7.43	<i>n</i> -Dodecanoic acid
33	20.80	7.10	Diethyl Phthalate
34	21.00	0.21	β -Guaiane
35	22.00	0.48	α -Cadinol
36	22.01	0.13	Methyl 3-oxo-2-pentylcyclopentaneacetate
37	22.28	0.33	β -Eudesmol
38	22.37	0.65	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)-
39	22.57	0.53	Apiol
40	22.64	0.61	<i>cis</i> -Vaccenic acid
41	22.90	0.27	5,6,6-Trimethyl-5-(3-oxobut-1-enyl)-1-oxaspiro[2.5]octan-4-one
42	23.91	0.20	2,6,10-trimethyl-tetradecane
43	24.43	3.20	<i>n</i> -Tetradecanoic acid
44	25.00	2.60	Octadecane
45	25.75	2.70	6,10,14-trimethyl-2-Pentadecanone
46	26.00	10.19	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester
47	26.16	0.64	<i>n</i> -Pentadecanoic acid
48	27.72	8.44	Dibutyl phthalate
49	28.00	11.45	<i>n</i> -Hexadecanoic acid
50	28.54	4.43	Eicosane
97.47			المجموع الكلي %
13.17			الترينات الأحادية الأكسجينية %

1.02	السيسكي ترينات الهيدروكربونية %
14.19	الترينات الكلي %
39.56	الحموض الكربوكسيلية %
7.33	الهيدروكربونات (الألكانات) %
27.93	الأسترات %

* هناك بعض مكونات والتي تشكل 2.66% من الزيت العطري لم يعطي الجهاز تركيبها، ولذلك أهملت في الجدول السابق.

تُكوّن الترينات الأحادية والسيسكي ترينات نسبة 14.19% من مكونات الزيت العطري لنبات رجل الحمامة السوري، ويعد مركب Carvacrol المركب الرئيسي بين الترينات الأحادية الأكسجينية في الزيت العطري لهذا النبات، في حين تمثل نسبة السيسكي ترينات مقدار 1.02% من إجمالي الزيت العطري للنبات. يبين (الشكل 2) صيغ بعض مركبات الزيت العطري لنبات رجل الحمامة السورية.



الشكل 2، صيغ بعض المركبات الكيميائية الموجودة في الزيت العطري لنبات رجل الحمامة السوري *P. argentea*.

ويظهر من نتائج تحليل الزيت العطري أيضاً أن الحموض الكربوكسيلية تكون نسبة عالية بين مكونات هذا الزيت، حيث يبلغ مجموعها الإجمالي من كمية الزيت العطري نسبة 39.56%، في حين تكون الأسترات نسبة تقدر 27.93% من كمية الزيت العطري، وتكون الهيدروكربونات المشبعة (الألكانات) نسبة تصل إلى 7.33%.

- مقارنة النتائج مع الدراسات السابقة :

بمراجعة الدوريات الكيميائية المتخصصة في مجال كيمياء المنتجات الطبيعية والزيوت العطرية، لم نجد دراسة تخص تركيب الزيت العطري لنبات رجل الحمامة *Paronychia argentea* Lam.، لذا يمكن عد هذا البحث أول دراسة تخص تركيب الزيت العطري لهذا النبات.

الاستنتاجات والتوصيات:

درس الزيت العطري لنبات رجل الحمامة السوري *Paronychia argentea* Lam.، وتبين من هذه الدراسة أن محتوى الزيت العطري يبدى تنوعاً كمياً وكيفياً في مكوناته، وكانت المكونات الرئيسية في هذا الزيت هي: *n*-Nonanoic acid 6.50%, Carvacrol 11.45%, *n*-Decanoic acid 8.50%, *n*-Dodecanoic acid 7.43%, Diethyl Phthalate 7.10%, 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester 10.19%, *n*-Hexadecanoic acid 11.45%.
نقترح إجراء دراسة الفعالية البيولوجية لهذا الزيت ومدى تأثيره على البكتريا والجراثيم والفطور من قبل المختصين في هذا المجال، كما نأمل أن تجرى دراسات أخرى على الزيوت العطرية للأنواع الأخرى لهذا النبات والموجود حصراً في البيئة السورية والتي لم تدرس حتى الآن، لما قد يكون لهذا الجنس من النباتات من فوائد طبية أو اقتصادية جمة.

المراجع:

- [1]- MOUTERDE, P. *Nouvelle Flore du Liban et de la Syrie*, Vol. I, Dar el-Machreq, Beirut, 1983, pp 455-457.
- [2]- FERREIRA, A.; PROENCA C.; SERRALHEIRO M.L.M.; ARAUJO M.E.M. *The in vitro screening for acetylcholinesterase inhibition and antioxidant activity of medicinal plants from Portugal*, Journal of Ethnopharmacology, 108, 2006, 31-37.
- [3]- AL-BAKRI, A.G.; AFIFI F.U.; *Evaluation of antimicrobial activity of selected plant extracts by rapid XTT colorimetry and bacterial enumeration*, Journal of Microbiological Methods, 68, 2007, 19-25.
- [4]- ABOU ELKHAIR, E.; FADDA H.; ABU MOHSEN U. *Antibacterial Activity and Phytochemical Analysis of Some Medicinal Plants from Gaza Strip-Palestine*, Journal of Al-Azhar University-Gaza (ICBAS Special Issue), 12, 2010, 45-54.
- [5]- MASADEH, M.M.; ALKOFARI A.S.; ALZOUBI K.H.; TUMAH H.N.; BANI-HANI K. *Anti-Helicobacter pylori activity of some Jordanian medicinal plants*, Pharm. Biol., Vol. 52, N° 5, 2014, 566-569.
- [6]- OBEIDAT, M.; SHATNAWI M.; AL-ALAWI M.; AL-ZU'BI E.; AL-DMOOR H.; AL-QUDAH M.; EL-QUDAH J.; OTRI I.; *Antimicrobial Activity of Crude Extracts of Some Plant Leaves*, Research Journal of Microbiology, 2012, 1-9.
- [7]- BRAHIM, M.A.S.; FADLI M.; MARKOUK M.; HASSANI L.; LARHSINI M.; *Synergistic Antimicrobial and Antioxidant Activity of Saponins-Rich Extracts from Paronychia argentea and Spergularia marginata*, European Journal of Medicinal Plants, Vol. 7, N° 4, 2015, 193-204.
- [8]- ZAMA-ATROUZ, D.; AMRANI A.; BOUBEKRI N.; BENAYACHE F.; BENAYACHE S.; ALAIN F.; VLIETINCK A.J. *In vivo and in vitro study of the immunomodulatory activities of different extracts from Paronychia argentea L plant*, Abstracts of the 46th Congress of the European Societies of Toxicology, 189, 2009, Supplement, S173.
- [9]- BOUANANI, S.; HENCHIRI C.; MIGIANU-GRIFFONI E.; AOUF A. N.; LECOUEY M. *Pharmacological and toxicological effects of Paronychia argentea in experimental calcium oxalate nephrolithiasis in rats*, Journal of Ethnopharmacology, 129, 2010, 38-45.

- [10]- ADJADJ, M.; BAGHIANI A.; BOUMERFEG S.; NOUREDDINE C.; KHENNOUF S.; ARRAR L.; MUBARAK M.S. *Protective Effect of Paronychia argentea L. on Acetic Acid Induced Ulcerative Colitis in Mice by Regulating Antioxidant Parameters and Inflammatory Markers*, Der Pharma. Chemica., Vol. 8, N° 4, 2016, 207-218.
- [11]- ADAMS, RP. *Identification of essential oils components by Gas Chromatography/Mass Spectrometry*, Allured. Carol Stream, IL.,1995.