دراسة كيميائية لبعض لأنواع وأجناس العائلة الربيعية (Primulaceae) النامية في العراق.

م. هدى جاسم محمد* أ.د. عبد الكريم خضير البيرماني
جامعة بابل/كلية العلوم للبنات/ قسم علوم الحياة

* بحث مستل من أطروحة دكتوراه للباحثة .

الخلاصة

تم التحري عن المحتوى الفينولي والفلافونويدي في المستخلصات الكحولية للأوراق والرؤوس الزهرية لأنواع وأجناس العائلة الربيعية النامية في العراق. وقد فصلت المركبات الفلافونويدية باستعمال صفائح السليكا الرقيقة Thin Layer Chromatography (TLC) والمذيب n-Butanol: Acetic acid : Water (BAW) ، وصنفت تلك المركبات اعتماداً على قيمة Relative flow (Rf) وألوان المركبات تحت الأشعة فوق البنفسجية Ultraviolet (UV) فضلا عن بعض المصادر . بالإضافة إلى ذلك تم الكشف لونياً عن وجود المركبات الفينولية والقلويدية والصابونية والتانينية والايمودين باستخدام عدد من الكواشف وأيضا قُدرت كمية البروتين الكلية في تلك الأنواع.

Abstract

Flavonoid contents were investigated in Alcoholic extract of leaves and heads for genera and species of Primulaceae grown in Iraq. Flavonoids compounds were isolated by using Thin Layer Chromatography (TLC) and BAW solvent. These compounds were classified according to their Relative flow (Rf) value , color under Ultraviolet (UV) and some references. In addition Flavonoids, Alkaloids, Saponins, Tannins and Imodin compounds were detected by using some color indicated ; Total protein were also detected in these species.

المقدمة Introduction:

حظيت العائلة الربيعية Primulaceae باهتمام خاص من الناحية الكيميائية لاسيما الأجناس التي لها أهمية طبية مثل الجنسين *Anagallis* L. و *Primula* L. ، إذ أشارت العديد من البحوث إلى المكونات الكيمائية لتلك الأجناس وأهميتها الطبية ومنها دراسة [1] الذي أعطى مسح شامل للمكونات الكيميائية ومنها الكاربوهيدات التي تخزن في الأجزاء الترابية مثل الجذور والرايزومات ، والكاربوهيدات الموجودة بشكل رئيس مثل Fructosans و Sedoheptulose و Mannoheptulose . أما الصابونيات Saponin فإنها تعد من الصفات المعتادة لهذه العائلة وربما تعمل عمل غذاء مخزون في جنس *Primula*. وبسبب صفات الصابونيات و Sapogenins المزيلة للبلغم جعلت الكثير من العاملين يدرسون خصائص تلك المركبات من جديد، فهناك دراسة مقارنة لمحتويات Sapogenins لخمسة وحدات تصنيفية (Taxa) ضمن العائلة الربيعية قام بها [2] ، تلتها دراسة [3] ليعطي صفات وطرق عمل لتقدير كمية Saponins وناقش التصنيف الكيميائي للعائلة وعلاقتها مع العائلة القرنفلية Caryophylaceae .

وفي عام 1978 أشار [4] إلى دراسة 82 نوعاً مختلفاً يعود للعائلة الربيعية كيميائياً ووجد إن 6 أنواع من جنس *Primula* و 4 أنواع من أجناس أخرى تحتوي على مادة تسبب التحسس تدعى Allergen Primin شخصت بطريقة Craven test بعد إن عُزل وشُخص لأول مرة من النوع *P.elatior* ومن بعض الأوراق التويجية للنوع *P.obconica* ، وأشارت النتائج إلى وجود تلك المادة مع بعض Quinones الأخرى التي تعمل مثل Allergens ولذلك ربما تكون هي المسؤولة عن التهاب الجلد التلامسي Allergenic Contact Dermatitis المنسوب لأنواع جنس *Primula* وبعض الأنواع للعائلة نفسها . واعتقد [5] إن هذه المادة تكون سامة على شكل Quinone إما أن تفرز من قبل الشعيرات الغدية أو أن ترسب تحت بشرة الورقة. كما وجدت دراسة مسبقة من قبل [6] تبيّن إن غسل اليدين المعرضة إلى أوراق الأنواع النباتية المسببة للـــــ Dermatitis بمحلول الامونيا بتركيز 25% يمنع الالتهاب ولاحظ أيضاً إن تنقيع الأوراق النباتية في ذلك المحلول لمدة 24 ساعة فإنها تفقد قابليتها على الإصابة.

لم تقتصر الدراسة الكيمائية على جنس *Primula* فقط وإنما شمل جنس *Anagallis* ، فحسب اعتقاد [7] إن المبدأ الأساسي الفعال للنوع *Anagallis arvensis* L. هو وجود الزيوت الطيارة اللاذعة والأنزيمات والصابونيات والتانينات ومادة Primin وان هذه الزيوت قد تسبب الآماً في الرأس عند التعرض لها بمدة لا تقل عن 24 ساعة فتسبب التسمم للأغنام والكلاب والأرانب ومن علاماته الظمأ والضعف والإسهال، فضلاً إلى ما أشار إلي [8] بان هذا النوع يحتوي على الصابونيات منها Anagallin والتانينات السامة للخلايا.

كما بيّن [9] إن المستخلص المائي لنبات *Anagallis arvensis* يستعمل في معالجة الفطريات الجلدية بنسبة تثبيط تقارب 90-100% بسبب وجود المركبات الفلافونوية مثل Narigenen و Neoporcirin وكلايكوسيدات فلافونويدية ومواد صابونية ثلاثية التربين Triterpenoid فضلاً عن Arvenins المسبب لقتل تلك الفطريات.

وفيما يخص جنس *Lysimachia* ، فقد درس [10] النوع *L.davurica* وتم عزل وتشخيص 6 مركبات من المستخلص الكحولي للنبات الكامل بطريقة كروموتوغرافيا العمود وهي Triacontanoic acid و Palmitic acid و β-amyrin و Stigmasterol و Oleanolic و Soya-cerebroside I . فضلاً عن دراسة [11] لعزل مادتي Embelin وBenzoquinone من الأجزاء الترابية للنوع *L.punctata* واثبت فعاليتها السمية ضد الخلايا.

وباستعمال تقنية استخلاص السائل المضغوط قام [12] بعزل 5 مركبات فلافونويدية من النوع *L.clethroide* وهي Rutin و Isoquercitrin و Kaempferol-3-O-rutinoside و Isorhamnetin-3-O-rutinoside و Prunin مشيراً إلى الفعالية البايلوجية لكل منها. وفي عام (2008) قام [13] بعزل 7 مركبات صابونية ثلاثية التربين باستعمال طريقة الرنين المغناطيسي Nuclear Magnetic Resonance (NMR) من النوع *L.christinae* وهي Lysichiside A , B و Primulanin و Lysikokianoside و Anagallisin C و Ardisiacrispin A وArdisicrenoside B .

ومن الدراسات الحديثة عن العائلة الربيعية دراسة [14] التي أشارت إلى أنواع وأجناس العائلة الربيعية تمتاز بوجود مادة Kaempferol (3,5,7-trihydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)-4H-1-benzopyran-4-one) وهي مادة فلافونويدية صفراء اللون ذات وزن جزيئي 286غم/مول وتستعمل في الطب الشعبي ، فقد أشارت العديد من الدراسات السريرية إلى ان مادة Kaempferol وبعض كلايكوسيداتها لها معدل واسع في الفعاليات العقاقيرية منها مضادة للأكسدة ومضادة للالتهابات والبكتريا والسرطان والسكري.

وبالنظر لعدم وجود دراسة كيمائية تخص الأنواع الموجودة في العراق لذا كان الهدف منه التعرف على المواد الكيمائية لكل نوع ومعرفة مقدار درجة التقارب والتباعد فيما بينها من ناحية السلم التطوري.

المواد وطرائق العمل Materials and Methods

اعتمدت تقنية [15] للتحري عن المركبات الفلافونويدية والفينولية في مستخلصات الأوراق والرؤوس الزهرية Heads للعينات المعشبية الجافة والمودوعة في المعاشب العراقية لأنواع وأجناس العائلة الربيعية النامية في العراق . باستعمال صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) والمذيب BAW بنسبة (4:1:5).

شُخصت بعض المركبات استناداً إلى بعض المصادر المتوفرة مثل [16] و [17] بعد مطابقتها مع قيم الجريان النسبي R*f* والألوان تحت الأشعة فوق البنفسجية والامونيا ، وأعطيت أرقام للمركبات الموجودة في مستخلص الأوراق وأخرى لتلك الموجودة في مستخلص الرؤوس الزهرية للمركبات التي لم يتم تشخيصها (جدولي 1 و 2).

ومن جانب آخر تم الكشف عن المركبات الكيميائية لونياً باستخدام كواشف مختلفة بالاعتماد على نوع الكشف ومنها

1- كاشف هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي للكشف عن الفلافونونيدات [18].
2- كاشف فولن و كاشف كلوريد الحديديك للكشف عن الفينولات حسب [19] و [20] على التوالي.
3- كاشف داركندروف و كاشف واكنر للكشف عن القلويدات [18].
4- كاشف خلات الرصاص للكشف عن التانينات [21] .
5- كاشف كلوريد الزئبقيك للكشف عن الصابونينات [18].
6- كاشف الأيمودين للكشف عن الأيمودين [22] .

كما تم تقدير النسبة المئوية للبروتين الخام باستعمال جهاز تقطير النتروجين كليدال Kijeldhal method بعد معرفة النسبة المئوية للنتروجين الكلي [23] .

النتائج Results

أظهرت الدراسة الكيميائية وجود تغايرات واضحة في توزيع المركبات الكيمائية ما بين الأنواع المدروسة سواء من حيث عدد أو أنواع المركبات في كلا المستخلصين الكحوليين للأوراق وللرؤوس الزهرية وكما موضح في الأشكال (1و 2 و3 و 4 و5) والجدولين (1 و 2) . بصورة عامة فقد شُخص أعلى عدد للمركبات الكيميائية والبالغة (20) مركباً في المستخلص الكحولي للأوراق ، في حين شُخص (17) مركباً في مستخلص الرؤوس الزهرية والشكلين (1 و 2) يوضحان طريقة توزيع تلك المركبات على صفائح الكروموتوغرافيا بعد إن أعطي رقم لكل مركب في كلا المستخلصين لغرض التمييز بين مركب وآخر في حالة عدم التعرف عليه من قيمة الجريان النسبي R*f* الخاص به . فقد توزعت المركبات الذائبة في المستخلص الكحولي لأوراق (11) نوعاً ضمن أنواع العائلة الربيعية حيث انفرد النوع *Lysimachia linum-stellatum* باحتوائه على اقل عدد من المركبات والبالغة (3) مركبات ، في حين سجل النوعين *Dionysia bormulleri* و *Dionysia odora* أعلى عدد للمركبات والبالغة (9) مركباً، بينما سجلت بقية الأنواع تداخلاً واضحاً متمثلة (4) مركبات في النوع *Samolus valerandi* و (5) مركبات في أنواع جنس *Anagallis* و (6) مركبات للنوعين *Androsace maxima* و *Lysimachia dubia* ، أما النوع *Lysimachia atropurpurea* فتمثل بـ (7) مركبات والنوع *Primula auriculata* (8) مركبات (شكل 3).

وكذلك الحال مع مستخلص الرؤوس الزهرية فقد بلغ الحد الأدنى لعدد المركبات الكيميائية (3) مركبات في أنواع جنس *Anagallis* في حين سجل النوع *P.auriculata* الحد الأعلى والبالغة (12) مركباً. أما بقية الأنواع فتغايرت القيم فيما بينها ، فقد تمثل النوعين *Androsace maxima* و *L.linum-stellatum* بوجود(4)مركبات،والنوعين*dubia*. و *L.atropurpurea* بـــ (5) مركبات ، أما نوعي جنس *Dionysia* اظهرا تغايراً فيما بينهما فالنوع *D.bormulleri* وجد فيه (6) مركبات والنوع *D.odora* كان يمتلك (7) مركبات كيمائية . أما جنس *Samolus* انفرد باحتوائه على (9) مركبات (شكل 3).

تبيّن من الشكل (4) إن المركب (11) تميّز بسيادته في مستخلصات الأوراق لـ(9) أنواع على العكس من المركب (1) الذي ظهر في نوع واحد فقط وهو *Androsace maxima* ، أما المركبين (2 و 18) فقد ظهرا في (6) أنواع مقارنة مع المركبات (3 و 4 و 6 و 7 و 8 و 10 و 13 و 15 و 16 و 19) التي ظهرت في نوعين فقط من الأنواع المدروسة ، واقتصر المركبين (17 و 20) على (3) أنواع فقط ، في حين كانت المركبات (5 و 9 و 14) موجودا في (4) أنواع ، وانفرد المركب (12) بوجوده في (7) أنواع فقط.

أما الشكل (5) فانه يوضح عدد الأنواع التي يتواجد فيها المركبات الكيميائية ضمن مستخلصات الرؤوس الزهرية ، فقد بلغت (10) أنواع في حالة المركب (8) على العكس من المركبين (14 و 15) اللذان وجد فيهما نوع واحد فقط وهو *P.auriculata* ، في حين تباينت عدد الأنواع باختلاف المركبات فقد سجل نوعين فقط لكل من المركبات (1 و 2 و 5 و 6 و 16 و 17) ، و (3) أنواع في المركبين (3 و 7) ، و(4) أنواع نباتية في كل من المركبات (4 و 11 و 13)، أما المركب (12) فوجد (5) أنواع ، والمركب (10) في (6) أنواع ، والمركب (9) فتمثل (8) أنواع مختلفة.

وبالنظر لعدم توفر المركبات القياسية Standards لدى الباحث لذا لم يتم تشخيص جميع المركبات الكيميائية لكلا المستخلصين باستثناء بعض المركبات وبالاعتماد على قيمة الجريان النسبي R*f* ولون المركب بعد تعريضه للأشعة فوق بنفسجية وبخار الامونيا ومقارنتها مع ما توفر من المصادر وأُبقيت المركبات الأخرى غير المشخصة معطياً لها أرقاما ومسجلاً عليها صفاتها اللونية (جدولين1 و2). فقد اشتركت المستخلصات الكحولية للأوراق والرؤوس الزهرية بوجود (5) مركبات كيميائية وهي Kaempferol و Daphnetin و Quercetin 3-rhamnoside و Quercetin 3-glucoside و Rutin وقيمة R*f* لها هي (0.83 و 0.81 و 0.72 و 0.58 و 0.44) على التوالي كما تراوحت ألوانها بين الأصفر – البني والأصفر الشاحب والأصفر الداكن . أما بقية المركبات المشخصة في مستخلص الأوراق فهي Luteolin 7- glucoside ذو لون بنفسجي باهت- سمائي وقيمة R*f* مساوية إلى 0.53 والمركبين Patuletin 3-glucoside و Isorhamnetin 5-glucoside بقيمة R*f* مساوية إلى 0.40 ولون اصفر داكن و 0.27 بلون اصفر شاحب على التوالي (جدول 1). وفيما يخص المركبات المشخصة في مستخلص الرؤوس الزهرية فتمثلت بالمركب Apigenin بقيمة R*f* تقّدر0.98 ولون اصفر- برتقالي وكذلك مركب Chlorogenic acid بقيمة R*f* 0.63 ولون أصفر– بني ، في حين كانت قيمة R*f* مساوية إلى 0.32 ولون ازرق شاحب – اخضر مميزة للمركب Quercetin 3-rutinoside (جدول 2).

أجري عدد من الكشوفات الكيميائية على المستخلص الكحولي للأوراق لغرض التأكد من وجود المركبات الفينولية والفلافونويدية فظهرت إن جميع الأنواع قيد الدراسة حاوية عليها بإعطائها النتيجة الموجبة باستثناء النوع *S.valerandi* الذي اظهر اختبارا ضعيفاً مع كاشف هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي للفلافونويدات وكاشف كلوريد الحديديك للفينولات.

في حين أعطى الكشف عن المركبات القلويدية تبايناً واضحاً بين الأنواع فالبعض أعطى نتيجة موجبة لكلا الكاشفين (داركندروف وواكنر) كما في الأنواع *L.atropurpurea* و *L.dubia* و*S.valerandi* والبعض الآخر أعطى نتيجة سالبة كما في *Androsace maxima* و*D.odora* و *P.auriculata* أما بقية الأنواع فقد تباينت نتيجة الاختبار بين الكاشفين فتمثلت أنواع جنس *Anagallis* بالاختبار الايجابي مع الكاشف واكنر ولكنه كان ضعيفاً في كاشف داركندروف . أما النوع *D.bormulleri* فقد أعطى الاختيار الايجابي مع واكنر وسلبي مع داركندروف على العكس من النوع *L.linum-stellatum* الذي كان له نتيجة موجبة مع داركندروف وسالبة مع واكنر (جدول 3).

أعطى الكشف عن المركبات التانينية والصابونية نتيجة موجبة ولجميع الأنواع قيد الدراسة باستثناء الاختبار الضعيف للنوع *Androsace maxima* ونوعي جنس *Dionysia* للمركبات التانينية والصابونية، على التوالي. في حين كانت نتيجة الكشف عن الايمودين ايجابية ولجميع الأنواع باستثناء نوعي جنس *Dionysia* والنوع *L.linum-stellatum* والنوع *P.auriculata* (جدول 3).

سجلت النسبة المئوية للبروتين الخام الكلي تغايراً واضحاً متمثلة بالحد الأدنى البالغة 7.475% في النوع *P.auriculata* والحد الأعلى البالغة 13.938% في النوع *L.atropurpurea*، في حين تميزت بقية الأنواع بتقارب النسب مع بعضها كما في النوعين *Anagallis arvensis* var. *arvensis* و *Anagallis arvensis* var. *caerulea* وبنسب تقدر بـ 13.381% و 13.456% ،على التوالي ، وبدا الحال مماثلاً للنوعين *L.dubia* و *S.valerandi* وبنسب 13.656% و 13.588% ،على التوالي أيضا. وقلت النسبة المئوية للبروتين نسبياً لتصل 10.981% و 10.556% للنوعين *Anagallis foemina* و *Androsace maxima* وتستمر النسبة بالانخفاض لتصل إلى مقدار 8.444% في النوع *L.linum-stellatum* و 8.231% في النوع *D.odora* ، أما النوع *D.bormulleri* فقد قّدرت النسبة المئوية للبروتين الخام فيه بمقدار 7.769% (جدول 4 شكل 6).

المناقشة Discussion

خضعت التغايرات الكيميائية شأنها شان بقية الصفات التصنيفية إلى موضوع التقييم من قبل التكنولوجيا بعد الإثبات بان التصنيف الكيميائي Chemotaxonomy يساهم بشكل كبير مع العمل التصنيفي في الماضي وتواصل عمله بالتأكيد في المستقبل [24]. ومما لا شك فيه أن جميع النباتات قد تحتوي على مركبات كيميائية متماثلة إلا انه ليس من الضروري إن تكون على درجة واحدة من القرابة، لذا أصبح من الممكن الاعتماد على التصنيف الكيميائي في حل المشكلات التصنيفية وعلى مستوى من المراتب التصنيفية ، فعلى سبيل المثال تمتلك العائلتان البقولية Leguminaceae والباذنجانية Solanaceae المركبات القلويدية إلا إنها تعتبر عائلتين مختلفتين عن بعضهما البعض، وكذلك الحال مع العائلتين الرمرامية Chenopodiaceae والحنطة السوداء Polygonaceae Juss. الغنيتان بالمواد الفلافونويدية مع إنهما تختلفان عن بعضهما بشكل تام [25] .

والدراسة الحالية على الرغم من قلة الإمكانيات لعدم وجود المواد القياسية Standard إلا إنها استطاعت توضيح العلاقة بين الأنواع والأجناس ضمن العائلة الربيعية من ناحية قربها أو بعدها عن بعضها البعض. فمن المستخلص الكحولي للأوراق لوحظ اشتراك جميع الأنواع المدروسة باستثناء النوعين *L.linum-stellatum* و *S.valerandi* بالمركب (11) الذي شُخص على انه Quercetin 3-glucoside بالاعتماد على لونه الأصفر- البني وقيمة الجريان النسبي المقاربة إلى 0.58، كما اشتركت مستخلصات الرؤوس الزهرية لجميع الأنواع باستثناء النوع *L.atropurpurea* في المركب (8) بلونه الأصفر- البني وقيمة الجريان النسبي المقاربة إلى 0.72 والمشخص على انه Quercetin 3-rhamnoside وكذلك المركب (9) الذي عرف بأنه Chlorogenic acid (Aglycones) الموجود بكافة الأنواع ماعدا أنواع جنس *Lysimachia* والنوع *P.auriculata* وهو ذو اللون الأصفر- البني وقيمة الجريان النسبي المقاربة إلى 0.63 وان دل هذا الاشتراك على شيء فانه يدل على قوة الترابط بين أجناس العائلة المدروسة (جدولي 1 و 2 وشكلي 4 و 5).

كما تبيّن اشتراك عدد من المركبات في مستخلصي الأوراق والرؤوس الزهرية منها Kaempferol و Daphnetin و Quercetin 3-rhamnoside و Quercetin 3-glucoside و Rutin بألوانها الأصفر – البني والأصفر الشاحب والأصفر الداكن وقيمة R*f* لها هي (0.83 و 0.81 و 0.72 و 0.58 و 0.44) ، على التوالي وربما يعزى هذا الاشتراك في المواد كون إن الرأس الزهري عبارة عن أوراق محورة. لذا جاءت نتائج الدراسة متوافقة مع ما أكدّ [15] عن وجود المركبين Kaempferol و Quercetin في بعض أنواع الجنسين *Primula* و*Lysimachia*. وكذلك ما ذكره [26] عن وجود Quercetin في الجنسين *Primula* و*Dionysia* على الرغم من ان [27] أشار إلى إن معدل Kaempferol و Quercetin الموجودين في الأوراق وبتلات أزهار جنس *Primula* مرتبطة مع معدل السكريات ، وتوزيع هذه الكلايكوسيدات له علاقة مع تصنيف مستويات الأجناس الثانوية لذا فالمركب الشائع Kaempferol 3-gentiotrioside يكون نادراً في قطاع Candelabra وغير موجود في قطاع Sikkimenses (كلا الجنسين الثانويين لـــ *Aleurita*) ليعوض عنه بمادة Rutin الذي يكون نادراً في الجنس الثانوي *Auganthus* ومفقوداً في الجنس الثانوي *Craibia* .

ومن ملاحظة الشكل (3) يتبيّن التشابه الكبير في أعداد المركبات الفلافونويدية والفينولية لمستخلصي الأوراق والرؤوس الزهرية بين أنواع الجنس الواحد كما في أنواع الجنس *Anagallis* ونوعي جنس *Dionysia* في حين كان هنالك تبايناً واضحاً لأنواع جنس *Lysimachia* حيث ظهر تقارب كبير بين النوعين *L.atropurpurea* و *L.dubia* وتباعد النوع *L.linum-stellatum* عنهما مما يؤكد سبب فصل هذا النوع من جنس *Lysimachia* إلى جنس آخر يدعى *Asterolinon* Hoffmanns. and Link [28] ، على الرغم من إبقائه تحت جنس *Lysimachia* من قبل [29] . ومن جانب آخر أمكن عزل النوع *Androsace maxima* عن بقية الأنواع المدروسة بانفراده بالمركب الأول ضمن مستخلص الأوراق في حين عزل النوع *P.auriculata* باحتوائه المركبين (14 و 15) في مستخلص الرؤوس الزهرية دون غيره من الأنواع . ومن ملاحظة الشكل نفسه يُلاحظ إن أعداد المركبات في مستخلصات الأوراق تفوق أعدادها في مستخلصات الرؤوس الزهرية باستثناء الأنواع *L.linum-stellatum* و *P.auriculata* و *S.valerandi* وربما يكون سببه اختلاف الصبغات الموجودة في الرؤوس الزهرية ، فقد أشار [1] إن العائلة الربيعية تمتاز بوجود أنواع مختلفة من صبغات Anthocyanine وبالتالي إلى زيادة في أنواع المركبات الكيمائية. كما إن تفوق أنواع جنس *Dionysia* والنوع *P.auriculata* بأعداد المركبات الكيميائية لمستخلص الأوراق والبالغة (9) مركبات قد يعزى إلى وجود مادة Farina منتشرة بشكل مسحوق اصفر على سطح الأوراق والأجزاء الزهرية [27 و 30 و1]. فضلاً عن أن وجود علاقة بين إنتاج الفلافون في مادة Farina والتخليق الوراثي لجنس *Primula* كان له أهمية تصنيفية لوجوده بشكل واسع في الأجناس *Primula* و *Cortusa* و Dodecatheon و *Dionysia* ضمن عويئلة Primuleae (27) ، في حين أشار [31] بان مادة Farina هي ليست مسحوق طحيني بل تحتوي بشكل رئيسي على Flavone .

إن وجود المركبات الفينولية والفلافونيدية في جسم النبات خاصة خلايا الأوراق تعلب دوراً كبيراً في حماية النبات من أضرار الأشعة فوق البنفسجية خاصة إذا كانت البشرة غنية بالشعيرات سواءً الغدية منها أو غير الغدية [32]، لذا قد يكون هو سبب آخر لزيادة عدد المركبات الكيميائية في مستخلص الأوراق الغني جدا بالشعيرات الغدية التي امتازت بها نوعي جنس *Dionysia* والنوع *P.auriculata* حيث تقوم تلك الشعيرات بإفراز مواد كيميائية يمكن استعمالها كأدلة وراثية [33]، في حين إن [31] أشارا إلى إن المواد المفرزة من الشعيرات الغدية هي بالحقيقة عبارة عن Aglycones و Flavonoids.

كما أشار [34] بان استعمال صفات الشكل المظهري للأزهار في دراسة التطور لنباتات مغطاة البذور لها أساس تطوري وراثي معقد مقارنة مع العوامل الوراثية المسيطرة على وجود مركبات فلافونويدية مختلفة. وبيّنت الدراسات الإنزيمية والوراثية بان مركب واحد قد يخلق بمسارات مختلفة وهذا له مضمون هام لتوزيع الفلافونويدات في معنى التطور. لذا فان أهمية الدراسات الإنزيمية والوراثية للمركبات الفلافونويدية في معنى التطور تكون من خلال الاستفادة التصنيفية على مستوى جنس أو اقل أو حتى على مستوى عائلات نباتية من مغطاة البذور.

ومن جانب أخر من الدراسة أجريت سلسلة من الكشوفات لإثبات وجود المركبات الكيميائية باستخدام كاشف هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي للفلافونويدات وكاشفي فولن وكلوريد الحديديك للمركبات الفينولية وكاشف خلات الرصاص وكاشف كلوريد الزئبقيك للمركبات التانينية والصابونية، على التوالي معطياً نتائجاً ايجابيا لجميع الأنواع المدروسة باستثناء بعض الاختبارات الضعيفة لبعض الكواشف (جدول 3) لأسباب قد تعزى إلى نوعية الأوراق المستعملة للاستخلاص كونها ناضجة أو غير ناضجة [35] أو قد يعزى إلى البيئة التي أخذت منها العينات فقد أشار [36] إن اغلب المركبات الكيميائية قد لا تظهر أثناء الكشف أو قد تظهر بكميات قليلة لا تكاد تكون واضحة بسبب اختلاف ظروف التربة وعوامل الجو الفصلية والمناخية لذا يفضل عادة أن تفحص العينات للنوع نفسه تحت ظروف مختلفة لضمان الكشف عن تلك المركبات.

كما اجري كشف أخر عن القلويدات باستخدام كاشفي داركندرف وواكنر ، فأصبح من الممكن عزل الأنواع *Androsace maxima* و*D.odora* و *P.auriculata* لعدم وجود القلويدات وبالاتجاه المعاكس عزلت الأنواع *L.atropurpurea* و *L.dubia* و*S.valerandi* لوجود تلك القلويدات، أما بقية الأنواع المدروسة فأظهرت تداخلاً بين النتائج الايجابية والسلبية حسب نوع الكاشف. وبسياق مماثل أمكن عزل نوعي جنس *Dionysia* والنوع *L.linum-stellatum* والنوع *P.auriculata* عن بقية الأنواع المدروسة من خلال النتيجة السلبية لفحص الايمودين.

اختلفت النسب المئوية للبروتين الخام بين الأنواع المدروسة وهذا ما يظهره جدول (4) وشكل (6) إذ إن أعلى نسبة بروتين ظهرت في النوع *L.atropurpurea* البالغة 13.938% وأدنى نسبة للبروتين ظهرت في النوع *P.auriculata* البالغة 7.475% في حين تقاربت النسب وتداخلت مع بعضها في بقية الأنواع. فقد أكد [37] إن دراسة كمية البروتين الكلية لها أهمية في معرفة كمية القلويدات والتي بدورها لها أهمية في المعالجة الكيميائية Chemotherapy.

من هذا يتضح إن للتغايرات الكيميائية قيمة تصنيفية كبيرة من خلال دعم النتائج التي تم الحصول عليها من صفات تصنيفية أخرى كالصفات المظهرية، وكذلك من خلال إيجاد الحلول للعديد من المشكلات التي تتعلق بالعلاقات التطورية المتعمدة على بعض الأدلة المشكوك فيها أو المعترض عليها من قبل مصادر أخرى. بالإضافة إلى إن التصنيف الكيميائي يكشف الوحدات التصنيفية المهجنة، فضلا عن استعماله في التصنيف العددي بإضافة صفات لوجود أو عدم وجود المركبات الكيميائية لكل وحدة تصنيفية .

References المصادر

1- **Gibbs, R. D. (1974)**. Chemotaxonomy of flowering plant . Montreal and London , 3: 1556- 1559.

2- **Kitagawa, I. ; Matsuda, A. and Nishimura, T. (1967)**. Comparative study on the sapagen in constituents of five Primulaceous plants. Chem. Pharm . Bull., 15: 1435- 1437.

3- **Zwaving, J. H. (1971) .** The Saponins of Primrose and Soapwort , well known expectorants. Pharm. Weekblad, 106: 629 – 648.

4- **Hausen, B.M. (1978).** On the Occurrence of Contact Allergen Primin and other Quinoid compound in species of family of Primulaceae. Arch. Dermat. Research, 261 (3): 311-321 .

5- **Harbone , J.B. (1982).** Introduction to Ecological Biochemistry . 2nd. ed. Academic Press . London . New York. Pp:278.

6- **Helmke, R.(1938).** The Preventation of Primrose Dermatitis by use of Ammonia .Dermat . Wchnschr. 106: 669.

7- **Kotb , F.H. (1985).** Medicinal plant in Libya . Arab Encyclopedia House, Beirut. Lebanon.

8- **Chevallier, A. (1996).** The Encyclopedia of Medical plants. A. Dorling. Kindersely Book , London.

9- **Shtayeh, M.S.A. and Abu Ghdeib, S.I (1999).** Antifungal activity of plant extracts against dermatophytes. Mycosis, 42: 665 – 672.

10- **Tian, J. K. ; Zou, Z.M. ; Xu, L.Z. and Yang, S.L. (2002).** Studies on Chemical Constituents in Herba of *Lysimachia davurica*. Zhongguo Zhong Yao Za Zhi,, 27(4): 283-284.

11- **Podolak, I. ; Galanty, A. and Janeczko, Z. (2005).** Cytotoxic activity of embelin from *Lysimachia punctata*. Fitoterapia, 76 (3-4):333-335.

12- **Jiang, Y. ; Li, P. ; Li, S.P. Wang, Y. T. and Tu, P. F. (2007)**. Optimization of pressurized liquid extraction of Five major flavonoids from Lysimachia clethroide. Journal of Pharmaceutical and Biomedical analysis, 43: 341-345.

13- **Tian, L. J. ; Yang, N. Y. and Chen, W. Q. (2008).** Triterpene Saponins from *Lysimachia christinae* . Journal of Asian Natural Products Research, 10 (3): 265-270.

14- **Calderón-Montaño J.M. ; Burgos-Morón E. ; Pérez-Guerrero C. and López-Lázaro M. (2011).** A Review on the Dietary Flavonoid Kaempferol. Mini-Reviews in Medicinal Chemistry, 11: 298-344.

15- **Harborne, J.B. (1973) .** Phytochemical Methods : A Guide to Modern Technique of Plant Analysis . London New York, Chapman and Hall. 278 pp.

16- **Harborne, J.B. (1984) .** Phytochemical Methods : A Guide to Modern Technique of Plant Analysis . 2nd. ed. Chapman and Hall .London, UK.

17- **Al-Zubaidy, A.M. (1998).** Systematic study of the genera *Marrubium* L. Ajugal, *Lallemantia* Fisch and C.A. Mey and *Lamium* L. (Labiatae) in Iraq. Ph.D. Thesis, Univ. of Baghdad .

18- **AL-Khazraji , S.M. (1991).** Biopharmacological study of *Artemisia herb-alba* . M.Sc. Thesis . Pharmacy College-Baghdad University .

19- **AL-Thahab, A. A. L. (1998).** Activity anti of extract plant local in pathological bacteria. M. Sc. Thesis. University of Babylon.

20- **Adedayo, O., Anderson, W. A., Moo – Young, M., Snicickus, P. A. and Kolawale, D.O. (2001).** Phytochemistry and activity antibacterial of *Senna alata* flower. Pharmaceutical Biology, 39: 1-5.

21- **Ahmad, I.; Mehmood, Z. and Mohammad, F. (1998).** Screening of some Indians medicinal plants for their antimicrobial properties. J. Ethanopharmacole. 62: 183-193.

22- **Peterson, F.J. (1905).** Material Medica and Clinical Therapeuties Rheum officinale. P: 1100-1113.

23- **Egan, H. , Kirk, R. and Sewyer, R. (1988).** Person's Chemical Analysis of Foods (8^{th}. ed.) Longman Scientific and Technical. 591pp.

24- **Mannheimer, C.A. (1999).** An Overview of chemotaxonomy , and its role in creating a phylogenic classification system. National Botanical Research Institute, Ministry of Agriculture, water and Rural Development , Windhoek :87-90.

25- **AL-Rubaie, E.M.A. (2008).** A Systematic study of the family Polygonaceae Juss. In Iraq. Ph.D. Thesis, University of Basrah.

26- **Swain, T. (1963).** Chemical Plant Taxonomy. Academic Press , London and New York. p:543.

27- **Harborne, J.B. (1968).** Comparative Biochemistry of the Flavonoids –Vll Correlation, between Flavonoid Pigmentation and Systematics in the family Primulaceae. Phytochemistry, 7(8):1215-1230.

28- **Tutin, T.G. ; Heywood, V.H. ; Burges, N.A. ; Valentine, D.H. ; Walters, S.M. and Webb, D.A. (1972).** Flora Europaea. Cambridge, University Press.,3: 14-29.

29- **Davis, P. H. (1978).** Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Vol. 6, Edinburgh ,University of Press. P: 111 – 142.

30- **Wendelbo, P. (1961).** Studies in Primulaceae 1. A Monograph of the genus *Dionysia* Fenzl. Arbok Univ. Mat-Naturv. Ser.3:1-83.

31- **Valant - Vetschera , K.M. and Brem, B. (2006)** Chemodiversity of Exudate Flavonoids , as Highlighted by selected publications of Eckhard Wollenweber Natural Product Communications,1(11) :921-926.

32- **Karaborniotis, G. and Fasseas, C. (1996).** The Dense Indumentums with its Polyphenol Content may replace the protective role of the epidermis in some Young Xeromorphic leaves. Can. J. Bot., 74: 347-351.

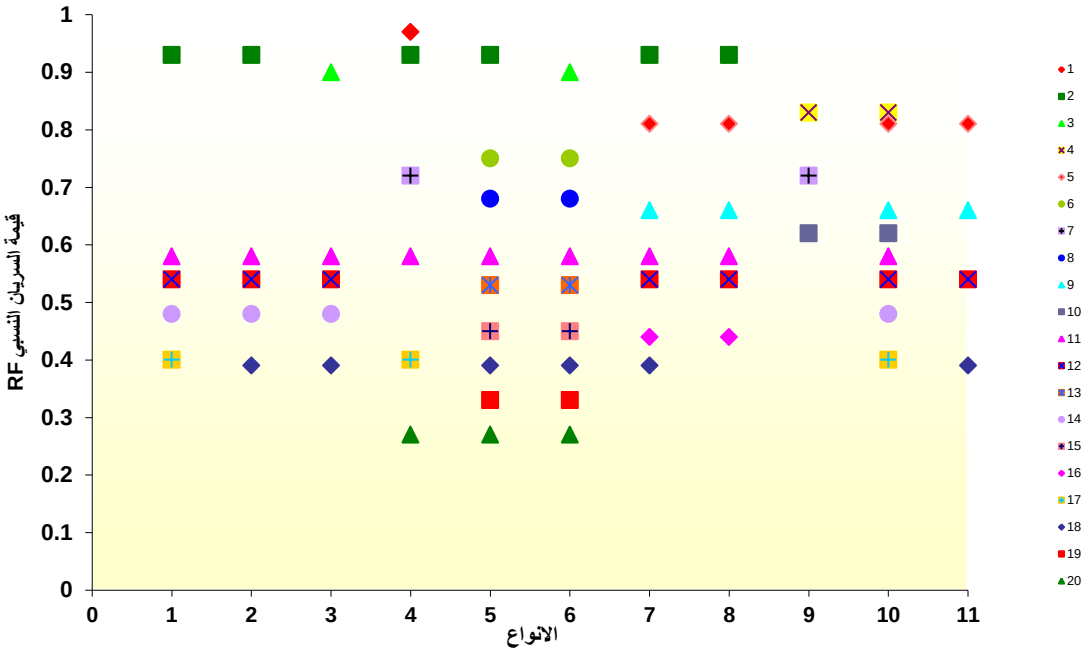
33- **Fico, G ; Rodondi, G. ; Flamini, G. ; Passarella, D. and Tom, F. (2007).** Comparative phytochemical and morphological analyses of three Italian *Primula* species . Phytochemistry ,68 (12): 1683-1691 .

34- **Crawford, D.J.(1978).** Flavonoid Chemistry and Angiosperm Evolution. The Botanical Review , 44 (4) : 431 – 456 .

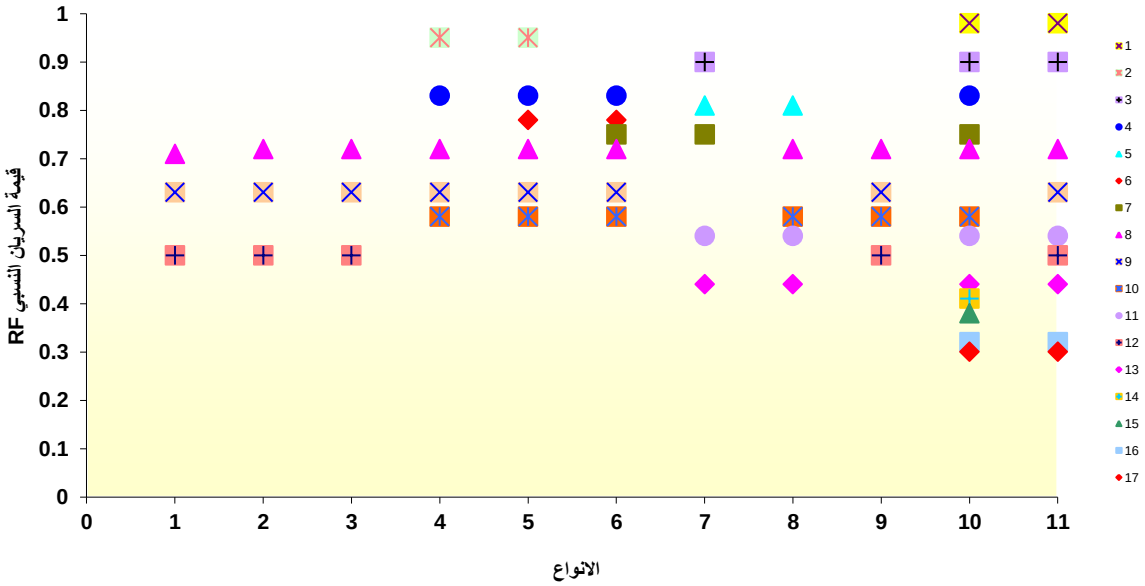
35- **Tatum, J.H ; Berry, R.E. and Hearn, C. J. (1974).** Characterization of Citrus cultivars and Separation of Nucellar and zygotic seedlings by Thin Layer Chromatoghy. Florida State Horticultural Society, P: 75-81.

36- **Erdtman, H., 1963.** Some Aspects of Chemotaxonomy. In: Swain, T. (Ed.), Chemical Plant Taxonomy, Academic Press, London, pp. 89-125.

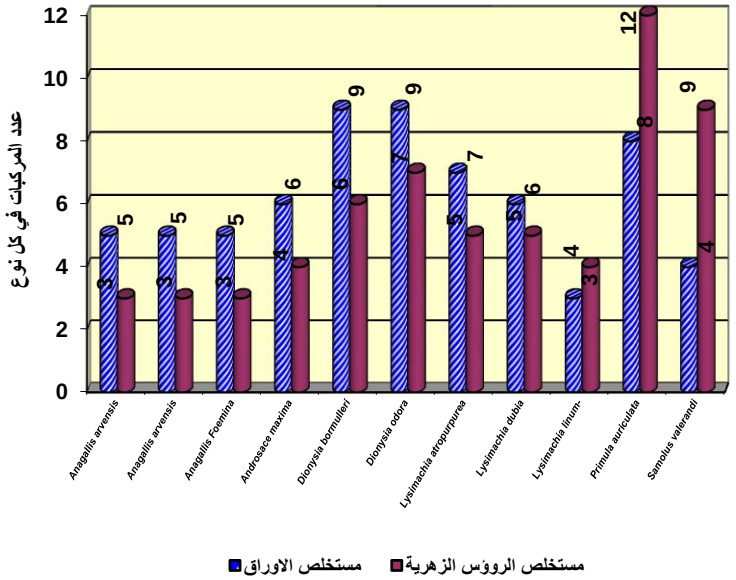
37- **Ünal, M. ; Yentür, S. ; Cevahir, G. ; Sarsağ, M. and Kösesakal, T. (2003).** Physiological and Anatomical investigation of flower colors of *Primula vulgaris* L. Biotechnol. and Bioterchnol. Eq. 17(2): 102-108 .



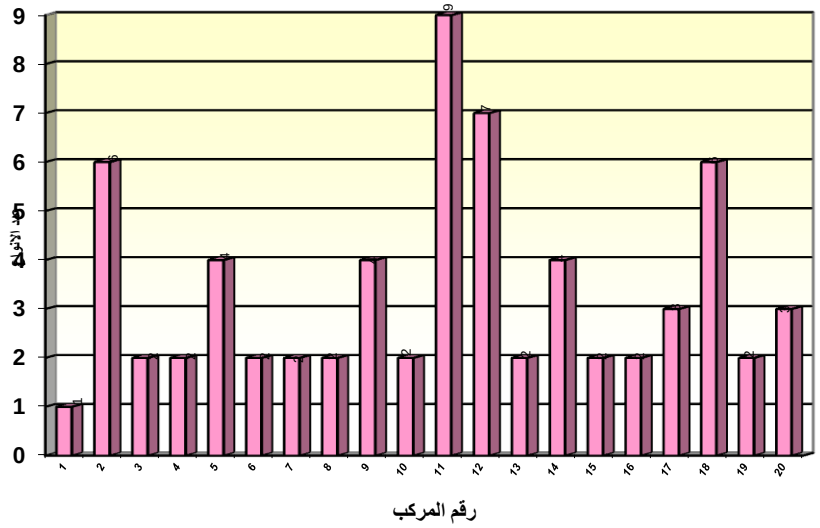
شكل (1) موقع المركبات الفلافونويدية على صفيحة TLC في مستخلص الأوراق لأنواع وأجناس العائلة الربيعية



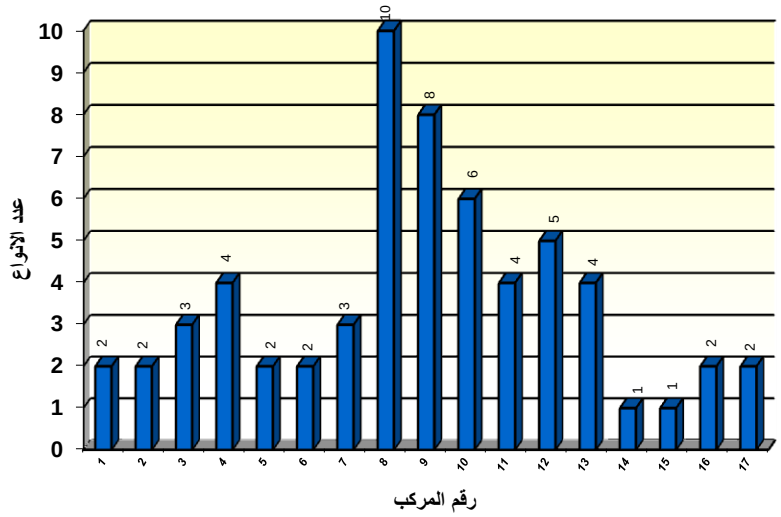
شكل (2) موقع المركبات الفلافونويدية على صفيحة TLC في مستخلص الرؤوس الزهرية لأنواع وأجناس العائلة الربيعية



شكل (3) عدد المركبات الفلافونويدية في مستخلص الأوراق والرؤوس الزهرية لكل نوع من أنواع وأجناس العائلة الربيعية



شكل (4) عدد الأنواع التي يتواجد فيها كل مركب فلافونيدي وفينولي في مستخلص الأوراق.



شكل (5) عدد الأنواع التي يتواجد فيها كل مركب فلافونيدي وفينولي في مستخلص الرؤوس الزهرية

جدول (1) خصائص المركبات الفلافونيدية والفينولية في مستخلص الأوراق لأنواع العائلة المدروسة.

رقم المركب	قيمة الجريان النسبي Rf في محلول BAW	لون المركب تحت الأشعة فوق البنفسجية	تشخيص المركب حسب المصادر
1	0.97	اصفر داكن	
2	0.93	اصفر فاتح- برتقالي	
3	0.90	سمائي فاتح جدا- تركوازي	
4	0.83	اصفر - بني	kaempferol
5	0.81	اصفر شاحب	Daphnetin
6	0.75	بنفسجي باهت- سمائي فاتح	
7	0.72	اصفر – بني	Quercetin 3-rhamnoside
8	0.68	بنفسجي فاتح- ازرق	
9	0.66	اصفر - بني	
10	0.62	بنفسجي باهت- ازرق	
11	0.58	اصفر - بني	Quercetin 3-glucoside
12	0.54	اصفر - بني	
13	0.53	بنفسجي باهت- سمائي	Luteolin 7- glucoside
14	0.48	اصفر - بني	
15	0.45	بنفسجي باهت- سمائي	
16	0.44	اصفر داكن	Rutin
17	0.40	اصفر داكن	Patuletin 3-glucoside
18	0.39	سمائي فاتح جدا- تركوازي فاتح	
19	0.33	بنفسجي باهت- سمائي	
20	0.27	اصفر شاحب	Isorhamnetin 5-glucoside

جدول (2) خصائص المركبات الفلافونيدية والفينولية في مستخلص الرؤوس الزهرية لأنواع العائلة المدروسة.

رقم المركب	قيمة الجريان النسبي Rf في محلول BAW	لون المركب تحت الأشعة فوق البنفسجية	تشخيص المركب حسب المصادر
1	0.98	اصفر - برتقالي	Kayaflavone(apigenin)
2	0.95	اصفر - بني	
3	0.90	سمائي فاتح جدا- تركوازي	
4	0.83	اصفر - بني	kaempferol
5	0.81	اصفر شاحب	Daphnetin
6	0.78	اصفر شاحب- بني	Luteolin
7	0.75	بنفسجي باهت- سمائي فاتح	
8	0.72	اصفر – بني	Quercetin 3-rhamnoside
9	0.63	اصفر – بني	Chlorogenic acid (Aglycones)
10	0.58	اصفر - بني	Quercetin 3-glucoside
11	0.54	اصفر - بني	
12	0.50	سمائي فاتح جدا- تركوازي فاتح	
13	0.44	اصفر داكن	Rutin
14	0.41	اصفر - برتقالي	
15	0.38	اصفر شاحب	
16	0.32	ازرق شاحب - اخضر	Quercetin 3- rutinoside
17	0.30	اصفر شاحب- بني	

جدول (3) الكشف عن المركبات الكيميائية في المستخلصات الكحولية لأنواع وأجناس العائلة الربيعية

ت	الأنواع	القلويدات		الفلافونيدات كاشف هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي	الفينولات		التانينات كاشف خلات الرصاص	الصابونيات كاشف كلويد الزئبقيك	الايمودين كاشف الايمودين
		كاشف داركندروف	كاشف واكنر		كاشف فولن	كاشف كلوريد الحديديك			
1	*Anagallis arvensis* var. *arvensis*	*✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
2	*Anagallis arvensis* var. *caerulea*	*✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
3	*Anagallis foemina*	*✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
4	*Androsace maxima*	×	×	✓	✓	✓	*✓	✓	✓
5	*Dionysia bormulleri*	×	✓	✓	✓	✓	✓	*✓	×
6	*Dionysia odora*	×	×	✓	✓	✓	✓	*✓	×
7	*Lysimachia atropurpurea*	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
8	*Lysimachia dubia*	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
9	*Lysimachia linum-*	✓	×	✓	✓	✓	✓	✓	×

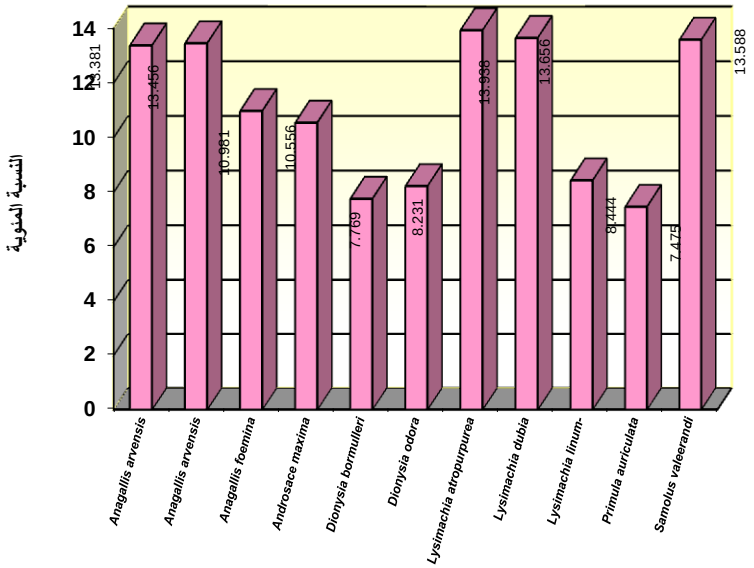
	stellatum							
10	*Primula auriculata*	×	×	✓	✓	✓	✓	×
11	*Samolus valerandi*	✓	✓	*✓	✓	✓	✓	✓

(✓* اختبار ضعيف)

جدول (4) محتوى النتروجين الكلي والبروتين الخام في الأنواع المدروسة للعائلة الربيعية.

ت	الأنواع	حجم HCl المستهلك (ml)	النتروجين الكلي (%)	البروتين الكلي (%)
1	*Anagallis arvensis* var. *arvensis*	3.059	2.141	13.381
2	*Anagallis arvensis* var. *caerulea*	3.076	2.153	13.456
3	*Anagallis foemina*	2.510	1.757	10.981
4	*Androsace maxima*	2.413	1.689	10.556
5	*Dionysia bormulleri*	1.776	1.243	7.769
6	*Dionysia odora*	1.881	1.317	8.231
7	*Lysimachia atropurpurea*	3.186	2.230	13.938
8	*Lysimachia dubia*	3.121	2.185	13.656
9	*Lysimachia linum-stellatum*	1.931	1.351	8.444
10	*Primula auriculata*	1.709	1.196	7.475
11	*Samolus valerandi*	3.106	2.174	13.588

ملاحظة : نسبة التخفيف 10 X



شكل (6) النسب المئوية لمحتوى البروتين الكلي في الأنواع المدروسة.