

## بررسی ترکیب‌های شیمیایی اسانس ساقه، گل و برگ گیاه *(Nepeta schiraziana Boiss.)* پونه‌سای شیرازی

محمد رضا اخگر<sup>۱\*</sup> و مهران مرادعلیزاده<sup>۲</sup>

۱- نویسنده مسئول، استادیار، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرمان، پست الکترونیک: m\_akhgar2000@yahoo.com  
۲- استادیار، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرمان

تاریخ پذیرش: دی ۱۳۸۹

تاریخ اصلاح نهایی: آذر ۱۳۸۹

تاریخ دریافت: مهر ۱۳۸۹

### چکیده

جنس *Nepeta* (تیره نعناع) با نام فارسی "پونه‌سا" در ایران شامل ۶۷ گونه است که پونه‌سای شیرازی با نام علمی *Nepeta schiraziana* Boiss. از گونه‌های انحصاری آن می‌باشد. هدف از این مطالعه، شناسایی ترکیب‌های شیمیایی موجود در اسانس ساقه، گل و برگ گونه *Nepeta schiraziana* بود. بدین منظور، این گیاه از منطقه سپیدان واقع در شمال غرب استان فارس جمع‌آوری گردید و از ساقه، گل و برگ آن به طور جداگانه به روش تقطیر با آب اسانس گیری شد. ترکیب‌های تشکیل‌دهنده روغن‌های اسانسی با استفاده از دستگاه‌های کروماتوگراف گازی (GC) و کروماتوگراف گازی متصل به طیف‌سنج جرمی (GC/MS) جداسازی و شناسایی شدند. در هر یک از روغن‌های اسانسی ساقه و گل، ۱۴ ترکیب شناسایی شد که ۸،۱-سیئنول (۴۵/۶٪ و ۳۹/۴٪)، جرم‌ماکرن D (۱۷/۴٪ و ۱۵/۸٪) و بتا-کاریوفیلن (۱۱/۷٪ و ۱۰/۶٪) ترکیب‌های عمده، به ترتیب در اسانس ساقه و گل بودند. از طرف دیگر، از میان ۱۸ ترکیب شناسایی شده در اسانس برگ، ۱،۸-سیئنول (۳۸/۵٪)، بتا-کاریوفیلن (۱۴/۲٪) و کاریوفیلن اکسید (۱۱/۷٪) ترکیب‌های اصلی اسانس را تشکیل می‌دادند. در نتیجه در هر سه اندام مورد بررسی، ۸،۱-سیئنول بیشترین درصد اسانس را به خود اختصاص داده و ایزومرهای نپتالاکتون که در بسیاری از گونه‌های *Nepeta schiraziana* گزارش شده، در گونه *Nepeta schiraziana* شناسایی نشد.

واژه‌های کلیدی: پونه‌سای شیرازی (*Nepeta schiraziana* Boiss.), روغن اسانسی، ۸،۱-سیئنول، بتا-کاریوفیلن، جرم‌ماکرن D، کاریوفیلن اکسید.

اغلب گونه‌های این جنس به دلیل داشتن اثرهای درمانی، در طب سنتی استفاده شده‌اند (Sajjadi, 2005). مثلاً گونه *N. cataria* جهت درمان سرماخوردگی، برای تسکین درد معده و به عنوان مسكن و تب بر، *N. bracteata* به عنوان داروی ضدنفخ و ضدآسم و همچنین *N. racemosa* به عنوان ضدعفونی‌کننده و اشتها‌آور مورد استفاده قرار گرفته‌اند (Mojab et al., ۲۰۰۵).

### مقدمه

جنس *Nepeta* از تیره نعناع (Labiatae) است و بیش از ۲۵۰ گونه دارد که در آسیا، اروپا و شمال آفریقا پراکنده می‌باشند (Rechinger, 1982). این جنس در ایران با نام فارسی "پونه‌سا" شامل ۶۷ گونه است که ۳۹ گونه از آنها، از جمله پونه‌سای شیرازی (*Nepeta schiraziana* Boiss.)، انحصاری ایران می‌باشند (مظفریان، ۱۳۷۷).

در این مطالعه، ترکیب‌های موجود در اسانس ساقه، *(Nepeta schiraziana)* گل و برگ گیاه پونه‌سای شیرازی توسط دستگاه‌های کروماتوگراف گازی (GC) و کروماتوگراف گازی متصل به طیف‌سنج جرمی (GC/MS) مورد بررسی قرار گرفتند. تاکنون در زمینه ترکیب شیمیایی اسانس گونه پونه سای شیرازی گزارشی منتشر نشده است.

## مواد و روش‌ها

### جمع‌آوری گیاه و استخراج اسانس

گونه *Nepeta schiraziana* از منطقه سپیدان واقع در شمال غرب استان فارس (ارتفاع ۲۰۰۰-۲۲۰۰ متری) در خرداد ماه ۱۳۸۹ جمع‌آوری گردید. ساقه، گل و برگ گیاه در سایه و دمای محیط خشک شد. از هر نمونه به میزان ۱۰۰ گرم به‌طور جداگانه با استفاده از دستگاه کلونجر (Clevenger) اسانس‌گیری انجام شد و اسانس مربوط به آنها به روش تقطیر با آب (Hydrodistillation) به مدت ۳ ساعت استخراج شد. پس از جداسازی روغن‌های اسانسی از آب، برای حذف رطوبت مقداری سولفات سدیم انیدرید به آنها اضافه شد و بازده اسانس‌ها با توجه به وزن خشک هر نمونه، تعیین گردید. روغن‌های اسانسی تا زمان تجزیه دستگاهی در ظرف‌های شیشه‌ای تیره و در دمای یخچال نگهداری شدند.

### شناسایی ترکیب‌های تشکیل‌دهنده روغن‌های اسانسی مشخصات دستگاه GC

کروماتوگراف گازی Shimadzu 15A، مجهز به ستون DB-5 به طول ۵۰ متر، قطر داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر، ضخامت لایه فاز ساکن ۰/۲۵ میکرومتر و

2009). خواص دارویی گونه‌های مختلف *Nepeta*، به‌طور کلی به روغن‌های اسانسی و همچنین فلاونوئیدهای موجود در این گونه‌ها نسبت داده می‌شود (Ghanadi et al., 2003; Jamzad et al., 2003).

تاکنون تحقیقات متعددی در خصوص اجزای تشکیل‌دهنده اسانس گونه‌های مختلف *Nepeta* موجود در ایران و سایر کشورها صورت گرفته است. براساس این تحقیقات، در بیشتر گونه‌های این جنس، ایزومرهای نپتالاکتون و یا ۱،۸-سینثول بیشترین درصد اسانس را تشکیل می‌دهند. به عنوان مثال، در گونه‌های *N. crassifolia* (Dabiri & Sefidkon, 2003) *N. pagonosperma* (Sefidkon & Akbarinia, 2003) *N. sintenisii* (Esmaeili et al., 2005) *N. meyeri* (Sajjadi, 2005) و *N. eremophila* (al., 2006) نپتالاکتون بیشترین درصد اسانس را به خود اختصاص می‌دهد. از طرف دیگر، در برخی از گونه‌ها مانند *N. rivularis* و *N. crispa* *N. ispahanica* (Jamzad et al., 2006) *N. haussknechtii* (et al., 2006) (Sonboli et al., 2009) *N. menthoides* (2008) بیشترین درصد اسانس متعلق به ۱،۸-سینثول می‌باشد. با این حال، در بعضی از گونه‌ها نیز ترکیب‌هایی مانند بتا-کاریوفیلن، کاریوفیلن اکسید، اسپاتولنول و یا لینالول بیشترین درصد اسانس را به خود اختصاص می‌دهند. به عنوان مثال، در گونه *N. daenensis* بتا-کاریوفیلن (*N. cilicia* & Mehregan, 2005) کاریوفیلن اکسید (Kökdil et al., 1997) و در (*N. satureioides* Hadian et al., 2006) لینالول بیشترین درصد اسانس را تشکیل می‌دهند.

## نتایج

بازده روغن‌های اسانسی مربوط به ساقه، گل و برگ گیاه پونه‌سای شیرازی (*Nepeta schiraziana*) با توجه به وزن خشک هر نمونه، به ترتیب  $0.08\% / 0.07\%$  (w/w) بود. جدول ۱، ترکیب‌های شناسایی شده، شاخص‌های بازداری و درصد هر ترکیب را در روغن‌های اسانسی گیاه نشان می‌دهد. از بین ۱۴ ترکیب شناسایی شده در اسانس ساقه که  $97.6\%$  اسانس را تشکیل می‌دادند،  $1.11\% / 0.45\%$  (٪)، جرم‌کرن D ( $0.17\%$ ) و بتا-کاریوفیلن ( $0.11\%$ ) اجزاء اصلی اسانس بودند. همچنین ۱۴ ترکیب در اسانس گل شناسایی گردید که  $95.7\%$  اسانس را شامل می‌شدند. بنابراین،  $1.15\% / 0.40\%$  جرم‌کرن D، بتا-کاریوفیلن ( $0.10\%$ ) ترکیب‌های عمدۀ اسانس بودند. از طرف دیگر،  $1.18\%$  ترکیب در اسانس برگ شناسایی شد که اسانس را تشکیل می‌دادند. بدین ترتیب  $94.8\%$  اسانس را تشکیل  $0.38\%$  (٪)، بتا-کاریوفیلن ( $0.14\%$ ) و کاریوفیلن اکسید ( $0.11\%$ ) اجزاء اصلی اسانس بودند.

## بحث

همان‌طور که جدول ۱ نشان می‌دهد، در هر سه روغن اسانسی درصد منوترين‌ها بیشتر از سزکوئی‌ترپین‌ها می‌باشد. همچنین در هر سه اندام گیاه مورد بررسی،  $1.15\% / 0.40\%$  بیشترین درصد اسانس را تشکیل می‌دهد. به علاوه، جرم‌کرن D که جزء ترکیب‌های اصلی اسانس ساقه و گل می‌باشد، در اسانس برگ شناسایی نشده است. از طرف دیگر، ایزومرهای نپتالاکتون که در بسیاری از گونه‌های *Nepeta* به عنوان ترکیب اصلی اسانس گزارش شده‌اند، در گونه *Nepeta schiraziana* نشدنند.

دمای محفظه تزریق  $250$  درجه سانتی‌گراد بود. در برنامه‌ریزی حرارتی، دمای اولیه ستون به مدت  $3$  دقیقه در  $60$  درجه سانتی‌گراد نگهداشته شد و تا دمای  $220$  درجه سانتی‌گراد با سرعت  $5$  درجه سانتی‌گراد در دقیقه افزایش یافت و در دمای  $220$  درجه سانتی‌گراد به مدت  $5$  دقیقه متوقف شد. آشکارساز از نوع FID (آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای) با دمای  $270$  درجه سانتی‌گراد و گاز حامل، هلیوم با سرعت جریان  $1$  میلی‌لیتر بر دقیقه بود.

## مشخصات دستگاه GC/MS

طیف‌سنج جرمی Hewlett-Packard مدل 5973 متصل به کروماتوگراف گازی HP 6890، ستون-HP 5MS به طول  $30$  متر، قطر داخلی  $0.25\text{ mm}$  میلی‌متر و ضخامت لایه فاز ساکن  $0.25\text{ }\mu\text{m}$  میکرومتر و دمای محفظه تزریق و آشکارساز به ترتیب  $250$  و  $270$  درجه سانتی‌گراد بود. برنامه‌ریزی حرارتی ستون از  $60$  تا  $240$  درجه سانتی‌گراد با افزایش دمای  $5$  درجه سانتی‌گراد در دقیقه، گاز حامل، هلیوم با سرعت جریان  $1$  میلی‌لیتر در دقیقه، ابریزی یونیزاسیون معادل  $70$  الکترون ولت بود. شاخص‌های بازداری (RI) برای تمام اجزاء، با تزریق آلکان‌های نرمال ( $C_7-C_{25}$ ) به عنوان استاندارد، تحت شرایط یکسان با تزریق اسانس‌ها، تعیین گردید. شناسایی ترکیب‌های موجود در روغن‌های اسانسی با مقایسه طیف‌های جرمی و شاخص‌های بازداری بدست آمده، با طیف‌های جرمی و شاخص‌های بازداری ترکیب‌های استاندارد صورت گرفت (Adams, 2004؛ Davies, 1990). درصد نسبی هر یک از ترکیب‌های تشکیل‌دهنده اسانس‌ها با توجه به سطح زیر منحنی آن در طیف کروماتوگرام بدست آمد.

جدول ۱- ترکیب‌های شیمیایی اسانس ساقه، گل و برگ در گونه *Nepeta schiraziana*

ترکیب	شاخص بازداری	ساقه (%)	گل (%)	برگ (%)
$\alpha$ -pinene	۹۳۶	۱/۶	۳/۶	۴/۵
sabinene	۹۷۴	۲/۶	۲/۷	-
$\beta$ -pinene	۹۸۰	۱/۳	۵/۳	۱/۱
<i>p</i> -cymene	۱۰۲۶	۳/۴	۱/۲	۲/۸
1,8-cineole	۱۰۳۰	۴۵/۶	۳۹/۴	۳۸/۵
$\gamma$ -terpinene	۱۰۶۰	-	۱/۳	۰/۶
linalool	۱۰۹۵	-	۱/۹	-
<i>cis</i> -verbenol	۱۱۴۰	۲/۱	-	-
camphor	۱۱۴۴	۰/۲	-	-
$\alpha$ -terpineol	۱۱۹۰	-	۱/۵	۱/۲
myrtenol	۱۱۹۵	-	-	۳/۶
carvacrol	۱۲۹۷	-	-	۱/۹
$\delta$ -elemene	۱۳۳۲	۳/۳	-	۳/۱
$\alpha$ -copaene	۱۳۷۴	-	۰/۴	۰/۸
$\beta$ -bourbonene	۱۳۸۵	-	۲/۴	۰/۴
$\beta$ -elemene	۱۳۹۱	۱/۴	-	۰/۱
$\beta$ -caryophyllene	۱۴۱۸	۱۱/۷	۱۰/۶	۱۴/۲
$\alpha$ -humulene	۱۴۵۱	۰/۷	-	۰/۳
germacrene D	۱۴۸۵	۱۷/۴	۱۵/۸	-
bicyclogermacrene	۱۴۹۷	-	۲/۴	۱/۲
$\gamma$ -cadinene	۱۵۱۵	۰/۲	-	۱/۴
$\delta$ -cadinene	۱۵۲۶	-	-	۲/۴
caryophyllene oxide	۱۵۸۰	۱/۱	۷/۲	۱۱/۷
منوتربن‌ها	-	۶۱/۸	۵۶/۹	۵۴/۲
سزکوئی‌ترپن‌ها	-	۳۵/۸	۳۸/۸	۴۰/۶
مجموع	-	۹۷/۶	۹۵/۷	۹۴/۸

بررسی ترکیب‌های شیمیابی اسانس ساقه ... (Sefidkon, 2001) در این گروه قرار دارند.

به این ترتیب براساس طبقه‌بندی فوق، گونه *N. schiraziana* که ترکیب اصلی اسانس آن ۸،۱-سینثول می‌باشد و ایزومرهای نپتالاکتون نیز در روغن اسانسی آن شناسایی نشده‌اند، در گروه سوم قرار می‌گیرد.

### منابع مورد استفاده

- مظفریان، و.، ۱۳۷۷. فرهنگ نامهای گیاهان ایران. انتشارات فرهنگ معاصر، تهران، ۷۴۰ صفحه.

- Adams, R.P., 2004. Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Quadrupole Mass Spectroscopy. Allured Publishing Corporation, Illinois, USA, 456p.
- Dabiri, M. and Sefidkon, F., 2003. Chemical composition of *Nepeta crassifolia* Boiss. & Buhse oil from Iran. Flavour and Fragrance Journal, 18(3): 225-227.
- Davies, N.W., 1990. Gas chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicon and Carbowax 20M phases. Journal of Chromatography, 503: 1-24.
- Esmaeili, A., Rustaiyan, A., Masoudi, S. and Nadji, K., 2006. Composition of the essential oils of *Mentha aquatica* L. and *Nepeta meyeri* Benth. from Iran. Journal of Essential Oil Research, 18(3): 263-265.
- Ghannadi, A., Aghazari, F., Mehrabani, M., Mohagheghzadeh, A. and Mehregan, I., 2003. Quantity and composition of the SDE prepared essential oil of *Nepeta macrosiphon* Boiss. Iranian Journal of Pharmaceutical Research, 2: 103-105.
- Habibi, Z., Masoudi, S. and Rustaiyan, A., 2004. Essential oil of *Nepeta makuensis* Jamzad et Mozaffarian from Iran. Journal of Essential Oil Research, 16(3): 214-215.
- Hadian, J., Sonboli, A., Nejad Ebrahimi, S. and Mirjalili, M. H., 2006. Essential oil composition of *Nepeta satureioides* from Iran. Chemistry of Natural Compounds, 42(2): 175-177.
- Jamzad, M., Rustaiyan, A., Masoudi, S. and Jamzad, Z., 2008. Composition of the essential oils of *Nepeta sessilifolia* Bunge and *Nepeta haussknechtii* Bornm. from Iran. Journal of Essential Oil Research, 20(6): 533-535.

با بررسی تحقیقات انجام شده بر روی ترکیب شیمیابی اسانس گونه‌های مختلف *Nepeta*, این گونه‌ها را می‌توان در چند گروه کلی طبقه‌بندی نمود.

گروه اول: ترکیب اصلی اسانس نپتالاکتون است و به‌طور کلی ۸،۱-سینثول نیز جزء ترکیب‌های عمدۀ اسانس *N. pogonosperma* همچون Nori (Sefidkon & Akbarinia, 2003) Sefidkon et al.) *N. eremophila* (Shargh et al., 2006

در این گروه قرار می‌گیرند.

گروه دوم: ترکیب اصلی اسانس ۸،۱-سینثول بوده و نپتالاکتون نیز جزء ترکیب‌های عمدۀ اسانس گزارش Sonboli et al., ) *N. menthoides* شده‌است. گونه‌های (Sefidkon et al., 2006) *N. crispa* (2009 (Rustaiyan et al., 2006) *N. hellotropifolia* در این گروه جای دارند.

گروه سوم: ترکیب اصلی اسانس ۸،۱-سینثول است و نپتالاکتون در ترکیب اسانس وجود ندارد. گونه‌های *N. ispananica* (Salehi et al., 2007) *N. gloeocephala* (Safaei-Ghomí et al., 2006) و *involucrate* (Sonboli et al., 2005) نمونه‌هایی از این گروه می‌باشند.

گروه چهارم: گونه‌هایی که در آنها منوترپین‌ها یا سزکوئی‌ترپین‌هایی مانند لینالول، آلفا-پین، بتا-کاریوفیلن، کاریوفیلن اکسید، اسپاتولنول و یا ویریدیفلورول، ترکیب اصلی اسانس را تشکیل می‌دهند و نپتالاکتون در ترکیب *N. sessilifolia* اسانس وجود ندارد. گونه‌هایی مانند Hadian et al.) *N. satureioides*, (Jamzad et al., 2008) Mehrabani et al., ) *N. depauperata* (al., 2006 (Habibi et al., 2004) *N. makuensis*, (2004

- Sajjadi, S.E. and Mehregan, I., 2005. Chemical constituents of essential oil of *Nepeta daenensis* Boiss. Journal of Essential Oil Research, 17(5): 563-564.
- Sajjadi, S.E., 2005. Analysis of the essential oil of *Nepeta sintenisii* Bornm. from Iran. Daru Journal of Pharmaceutical Sciences, 13(2): 61-64.
- Salehi, P., Sonboli, A. and Allahyari, L., 2007. Antibacterial and antioxidant properties of the essential oil and various extracts of *Nepeta ispananica* from Iran. Journal of Essential Oil-Bearing Plants, 10(4): 324-331.
- Sefidkon, F. and Akbarinia, A., 2003. Essential oil composition of *Nepeta pogonosperma* Jamzad et Assadi from Iran. Journal of Essential Oil Research, 15(5): 327-328.
- Sefidkon, F., 2001. Essential oil of *Nepeta glomerulosa* Boiss. from Iran. Journal of Essential Oil Research, 13(6): 422-423.
- Sefidkon, F., Jamzad, Z. and Mirza, M., 2006. Chemical composition of the essential oil of five Iranian *Nepeta* species (*N. crispa*, *N. mahanensis*, *N. ispananica*, *N. eremophila* and *N. rivularis*). Flavour and Fragrance Journal, 21(5): 764-767.
- Sonboli, A., Gholipour, A., Yousefzadi, M. and Mojarrad, M., 2009. Antibacterial activity and composition of the essential oil of *Nepeta menthoides* from Iran. Natural Product Communications, 4(2): 283-286.
- Sonboli, A., Salehi, P. and Allahyari, L., 2005. Essential oil composition of *Nepeta involucrata* from Iran. Chemistry of Natural Compounds, 41(6): 683-685.
- Jamzad, Z., Grayer, R.J., Kite, G.C., Simmonds, M.S.J., Ingrouille, M. and Jalili, A., 2003. Leaf surface flavonoids in Iranian species of *Nepeta* (Lamiaceae) and some related genera. Biochemical Systematics and Ecology, 31(6): 587-600.
- Kökdil, G., Tanker, M. Kurucu, S. and Topcu, G., 1997. Essential oil analysis of *Nepeta cilicia* Boiss. Flavour and Fragrance Journal, 12(2): 99-101.
- Mehrabani, M., Asadipour, A. and Amoli, S. S., 2004. Chemical constituents of the essential oil of *Nepeta depauperata* Benth. from Iran. Daru Journal of Pharmaceutical Sciences, 12(3): 98-100.
- Mojab, F., Nickavar, B. and Hooshdar Tehrani, H., 2009. Essential oil analysis of *Nepeta crispa* and *N. menthoides* from Iran. Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences, 5(1): 43-46.
- Nori Shargh, D., Baharvand, B., Raftari, S. and Deyhimi, F., 2006. The volatile constituents analysis of *Nepeta kotschy* Boiss. from Iran. Journal of Essential Oil Research, 18(3): 237-238.
- Rechinger, K.H., 1982. Labiateae. In Flora Iranica. No. 150, Akademische Druck-u. Verlagsanstalt, Graz, Austria, 590p.
- Rustaiyan, A., Jamzad, M., Masoudi, S. and Ameri, N., 2006. Volatile constituents of *Nepeta hellotropifolia* Lam., *Mentha mozaffarianii* Jamzad and *Ziziphora persica* Bunge., three Labiateae herbs growing wild in Iran. Journal of Essential Oil Research, 18(3): 348-351.
- Safaei-Ghomí, J., Bamoniri, A., Haghani, M. and Batooli, H., 2006. Essential oil composition of *Nepeta gloeocephala* Rech. f. from Iran. Journal of Essential Oil Research, 18(6): 635-637.

## Chemical composition of the essential oils from stems, flowers and leaves of *Nepeta schiraziana* Boiss.

M.R. Akhgar<sup>1\*</sup> and M. Moradalizadeh<sup>2</sup>

1\*- Corresponding author, Department of Chemistry, Faculty of Science, Kerman Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran  
E-mail: m\_akhgar2000@yahoo.com

2- Department of Chemistry, Faculty of Science, Kerman Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran

Received: October 2010

Revised: December 2011

Accepted: January 2011

### Abstract

The genus *Nepeta* (Labiatae) with the common Persian name of "Pune-sa" includes 67 species in Iran and *Nepeta schiraziana* Boiss. is one of its endemic species. In this study, the stems, flowers and leaves of *Nepeta schiraziana* were collected from Sepidan region in northwest of Fars Province. The essential oils of stems, flowers and leaves of the plant were separately obtained by hydrodistillation and analyzed by GC and GC/MS. In each oils of the stem and flower, fourteen components were identified with 1,8-cineole (45.6% and 39.4%), germacrene D (17.4% and 15.8%), and  $\beta$ -caryophyllene (11.7% and 10.6%) as the main constituents, respectively. Furthermore, 1,8-cineole (38.5%),  $\beta$ -caryophyllene (14.2%), and caryophyllene oxide (11.7%) were the major components among the 18 constituents characterized in the leaf oil. As a result, 1,8-cineole was the dominant compound in the investigated oils while nepetalactone isomers reported in many *Nepeta* species, were not identified in *Nepeta schiraziana*.

**Key words:** *Nepeta schiraziana* Boiss., essential oil, 1,8-cineole,  $\beta$ -caryophyllene, germacrene D, caryophyllene oxide.