فصلنامهٔ علمی-پژوهشی تحقیقات گیاهان دارویی و معطر ایران
جلد ۲۶، شمارهٔ ۳، صفحهٔ ۳۱۶-۳۰۵ (۱۳۸۹)

شناسایی و مقایسه ترکیب‌های موجود در اسانس اندام هوایی و بذر *Bunium rectangulum* Boiss. & Hausskn. و *Bunium cylindricum* (Boiss. & Hohen.) Drude

فاطمه سفیدکن[1*]، عاطفه بهمن‌زادگان[2]، مصطفی گلی‌پور[3]، ولی‌الله مظفریان[4] و سعیده مشکی‌زاده[3]

۱*- نویسنده مسئول، استاد، مؤسسه تحقیقات جنگلها و مراتع کشور، پست الکترونیک: sefidkon@rifr-ac.ir
۲- کارشناس ارشد، بخش تحقیقات گیاهان دارویی و محصولات فرعی، مؤسسه تحقیقات جنگلها و مراتع کشور
۳- کارشناس، بخش تحقیقات گیاهان دارویی و محصولات فرعی، مؤسسه تحقیقات جنگلها و مراتع کشور
٤- دانشیار، بخش تحقیقات گیاه‌شناسی، مؤسسه تحقیقات جنگلها و مراتع کشور

تاریخ دریافت: آبان ۱۳۸۷ تاریخ اصلاح نهایی: آذر ۱۳۸۷ تاریخ پذیرش: دی ۱۳۸۷

چکیده

جنس *Bunium* با نام فارسی زیره در ایران ١٤ گونه دارد. اغلب این گیاهان دارای غده زیرزمینی بوده و در دامنه‌های کوهستانی و اراضی زراعی می‌رویند. تنها گونه شناخته شده جنس زیره در ایران که جایگاه ارزشمندی در صادرات و صنایع داخلی دارد *B. persicum* است که اسانس آن حاوی کومین‌آلدئید و آلدئیدهای ترپینن می‌باشد. در این تحقیق به منظور تعیین نوع و درصد ترکیب‌های موجود در اسانس اندام هوایی و بذر *B. cylindricum* (Boiss.& Hohen.) Drude و *B. rectangulum* Boiss.& Hausskn.، این گیاهان از رویشگاه طبیعی خود جمع‌آوری شده و پس از خشک‌کردن در سایه، اسانس آنها به روش تقطیر با آب استخراج گردید. اجزای تشکیل‌دهنده اسانس‌ها، با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) و کروماتوگراف گازی متصل شده به طیف‌سنج جرمی (GC/MS) شناسایی شدند. ۱۷ ترکیب در اسانس اندام هوایی *B. cylindricum* شناسایی شد که اجزای اصلی جرماکرن D (۳۱/۲٪)، دیل آپیول (۲٦/۹٪)، ترانس-کاریوفیلن (۱۱/۱٪)، جرماکرن B (۷/۱٪) و ترپینولن (۵/٦٪) بودند. همچنین ۲۰ ترکیب مختلف در اسانس بذر *B. cylindricum* مورد شناسایی قرار گرفت. ترکیب‌های عمده این اسانس دیل آپیول (۲۵/۸٪)، ترانس-کاریوفیلن (۱۵/٤٪)، گلوبولول (۱۲/۲٪)، اسپاتولنول (۷/۲٪) و جرماکرن D (٦/٦٪) بودند. ۷ ترکیب مختلف در اسانس گل *B. rectangulum* مورد شناسایی قرار گرفت که ترکیب‌های عمده آن دیل آپیول (۸۱/۸٪) و جرماکرن D (۱۱/۳٪) بودند. همچنین ۱۱ ترکیب در اسانس بذر *B. rectangulum* شناسایی شد که ترکیب‌های اصلی دیل آپیول (٦۳/۳٪)، جرماکرن D (۲۲/٤٪) و ترانس-کاریوفیلن (۵/۱٪) بودند. نتایج این تحقیق نشان داد که گرچه اسانس هر دو این گونه‌ها حاوی مقادیر بالایی از ترکیب‌های سسکوئی‌ترپنی است اما بین نوع و میزان این ترکیب‌ها در اسانس دو گونه و همچنین اسانس اندام‌های مختلف اختلافاتی وجود دارد.

واژه‌های کلیدی: *Bunium cylindricum* (Boiss.& Hohen.) Drude، *Bunium rectangulum* Boiss. & Hausskn.، اسانس، جرماکرن D، دیل آپیول.

Archive of SID
www.SID.ir

مقدمه

جنس *Bunium* با نام فارسی زیره در ایران ١٤ گونه دارد که مشهورترین آنها *B. persicum* یا زیره کرمانی است. اغلب این گیاهان دارای غده زیرزمینی بوده و در دامنه‌های کوهستانی و اراضی زراعی می‌رویند. گونه‌های انحصاری این جنس در ایران *B. wolfi* و *B. lurestanicum* هستند (مظفریان، ١٣٧٥).

گونه‌های مختلف این جنس گیاهانی چندساله با غده زیرزمینی عمیق و بدون کرک هستند. قاعده ساقه باریک شده، دم موشی طویل، کم‌رنگ و فاقد تارهای رشته‌ایست. دارای برگهای قاعده‌ای با دمبرگ بلند و گلبرگها سفید یا قرمز هستند. بررسی تنوع ژنتیکی ژرم‌پلاسم زیره استان کرمان (*B. persicum*)، جمع‌آوری شده از ٤٣ رویشگاه، با استفاده از نشانگر مولکولی RAPD نشان داده که می‌توان این جمعیت‌ها را در ٧ گروه جایابی کرد (دهقان کوهستانی و همکاران، ١٣٨٧).

مشخصات گیاه‌شناسی و رویشگاه‌های گونه
***Bunium cylindricum* (Boiss.& Hohen.) Drude**

گیاه به رنگ سبز کلمی و دارای غده کروی است. ساقه به ارتفاع ١٥ تا ٣٥ سانتی‌متر، استوانه‌ای، با شیارهای کم‌عمق و اغلب از نزدیک قاعده منشعب است. شاخه‌ها با ساقه اصلی کم و بیش هم ارتفاع هستند. برگهای قاعده‌ای با محیطی سه گوشه‌ای پهن، دو بار شانه‌ای، قطعات انتهایی به طول ٣ تا ٥ میلی‌متر، مستطیلی- خطی، اغلب ٢ تا ٣ بخشی؛ برگهای ساقه‌ای با دمبرگ کوتاه یا بدون دمبرگ، با غلافی سرنیزه‌ای- خطی، با لبه‌های غشایی؛ قطعات خطی باریک. برگه غالباً وجود ندارد یا بندرت١ تا ٤ تایی و خطی- درفشی است. دمگل‌ها نامساوی، به طول ١ تا ٦ میلی‌متر، گسترده، در حالت میوه‌دار کمی ضخیم شده. گلهای درونی چترک نر و بیرونی‌ها نر ماده هستند. برگگ‌ها ٢ تا ٥ تایی، سرنیزه‌ای، هم‌اندازه دمگل‌ها یا کم و بیش کوتاهتر هستند. دندانه کاسه گل وجود ندارد. گلبرگها به طول حدود ١/٨ میلی‌متر، تخم‌مرغی- دایره‌ای پهن، با نوک کوتاه می‌باشند. میوه‌ها به طول ٤ تا ٦ میلی‌متر، استوانه‌ای، با دو انتهای باریک شده؛ پره‌ها ضحیم، زاویه‌دار؛ کانال‌های هدایت شیرابه در کانال‌های بین‌پره‌ای منفرد و در سطح داخلی مریکارپ دوتایی است. پایک خامه تخت و خامه‌ها به طول حدود ١ میلی‌متر هستند.

فصل گلدهی و میوه‌دهی این گونه اواخر بهار تا اوایل تابستان است. علاوه بر ایران در ترکیه، قفقاز، آسیای مرکزی، افغانستان و پاکستان پراکنش دارد. پراکندگی آن در ایران: شمال، شمال غرب، غرب، مرکز و شمال شرق می‌باشد (قهرمان، ١٣٦٧). در شکل ١ تصویری از این گیاه دیده می‌شود.

مشخصات گیاه‌شناسی و رویشگاه‌های گونه
***Bunium rectangulum* Boiss.& Hausskn.**

غده به قطر ١٠ تا ٢٠ میلی‌متر و کروی است. ساقه به ارتفاع ٢٠ تا ٤٠ سانتی‌متر، با شیارهای کم‌عمق، برگ‌دار و از قاعده منشعب است. برگها نازک، با محیطی مستطیلی- سه گوشه، ٢ تا ٣ بار شانه‌ای هستند. بیشتر قطعات برگها دمبرگچه‌دار، همگی با زاویه باز گسترده، تخم‌مرغی- مستطیلی، کنگره‌ای یا دایره‌ای- مستطیلی- لوب‌دار هستند. لوبهای فوقانی خطی- طویل، به طول ١٠ تا ٢٠ و عرض ١ تا ١/٥ میلی‌متر، با انتهایی گرد- نوک‌دار یا نوک کُند یا نسبتاً نوک‌تیز هستند. برگهای فوقانی با غلافی بلند و باریک، با قطعات خطی کم و بلند می‌باشند. برگه‌ها درفشی، به طول ٥ تا ١٥ میلی‌متر و تقریباً غشایی هستند.

Archive of SID

www.SID.ir

شکل ۱– تصویر گیاه *Bunium cylindricum*

دمگل‌ها تا ۲۰ تـایی، در حالـت گلـدار بـه طـول ۲ تـا ٤ میلی‌متر و در حالت میوه‌دار به طول ۱۰ تـا ۱۵ میلـی‌متـر، نازک و گسترده هستند. گلبرگها سفید، بـه درون پیچیـده، کوچک، به سختی به طول تا ۱ میلی‌متر می‌باشند. میـوه‌هـا به طـول حـدود ۲ تـا ۳ و عـرض ۱ تـا ۱/۵ میلـی‌متـر و مستطیلی هستند. پره‌هـا نـوک‌تیـز؛ پایـک خامـه توسـری خورده و خامه‌ها برگشته‌اند.

فصل گلدهی و میوه‌دهی اواسط بهار تا اوایل تابستان اسـت. پراکندگی جغرافیایی آن در ایـران (غـرب، مرکـز و جنـوب) و عراق است. در شکل ۲ تصویری از این گیاه دیده می‌شود.

شکل ۲– تصویری از *Bunium rectangulum*

Archive of SID

www.SID.ir

مروری بر تحقیقات انجام شده در مورد گونه‌های مختلف *Bunium*

بیشتر تحقیقات انجام شده بر روی زیره به صورت خاص بر روی گیاه *Bunium persicum* صورت گرفته است. بجز بررسی ترکیب‌های موجود در اسانس میوه‌های این گونه، تحقیقاتی بر روی کربوهیدراتها (Rakhimov *et al.*,1984) و پلی‌ساکاریدهای موجود در آن (Rakhimov *et al.*,1987) صورت گرفته است. اسانس میوه *B. persicum* به‌طور عمده حاوی کومین‌آلدئید و گاما-ترپینن ۷-آل و آلفا-ترپینن ۷-آل است (Rakhimov *et al.*,1984 و جهانسوز، ۱۳۸٦). همچنین برای این گونه خواص ضد میکروبی و ضد قارچی گزارش شده است (Takayuki *et al.*, 2007؛ مقتدر و همکاران، ۱۳۸۷).

آنالیز اسانس *Bunium elegans* (Fenzl) Freyn و *B. caroides* (Boiss.) Hausskn. ex Bornm. نشان داده که اسانس هر دو گونه به‌طور عمده از سسکوئی‌ترپن‌های جرماکرن D و ترانس کاریوفیلن تشکیل شده است. این دو ترکیب به میزان ۲٤/۱٪ و ۳۸٪ در اسانس *B. elegans* و به میزان ۲۲/۱٪ و ۲٦/٦٪ در اسانس *B. caroides* موجود بودند (Jassbi *et al.*, 2005).

اسانس *B. caroides* همچنین دارای منوترپن‌های آلفا-پینن و سیس-بتا-اوسیمن با مقادیر ٤/۱٪ و ۵/۹٪ بود، در حالی که این دو ترکیب به مقدار جزئی در اسانس گونه دیگر یافت شدند. از طرف دیگر مشتق فنیل پروپانوئید اساریسین (۷/۵٪) و دیل آپیول (۱۰/۲٪) از دیگر ترکیب‌های عمده اسانس *B. caroides* بودند (Jassbi *et al.*, 2005).

ترکیب‌های اصلی اسانس *B. cylindricum* میریستیسین (٤۳/۱٪)، بتا-فلاندرن (۲۰/۰٪)، بتا-پینن (۱۵/٦٪) و آلفا-پینن (۱۰/۷٪) گزارش شده‌اند (Masoudi *et al.*, 2005).

در اسانس بذر *B. hulbocastanum* پارا-سیمن و کومین آلدئید به‌عنوان اجزای اصلی معرفی شده‌اند (Agarwal *et al.*, 1979). اسانس بذر *Bunium persicum* دارای ۱۹/۱٪ پارا-سیمن و ٤۰/۷٪ کومین‌آلدئید گزارش شده است (Sadykov *et al.*, 1978).

Jamil و همکاران (۱۹۹۲) برای اسانس گونه *B. cylinclricum* خواص آنتی‌اکسیدانی گزارش کرده‌اند. اسانس بذر دو کولتیوار از همین گونه در پاکستان مورد بررسی قرار گرفته است. در اسانس بذر سفید با بازده ۱/٤٪ میریستیسین (٦۷/۲٪) و لیمونن (۱۳/۷٪) به‌عنوان اجزای اصلی یافت شده‌اند، در حالی که اسانس بذرهای سیاه با بازده ۱/۸٪ حاوی المیسین (۳۹/۳٪)، آلفا-کادینن (۱۳/٤٪)، دیل آپیول (۱۱/۰٪) و بتا-سلینن (۱۰/۹٪) به‌عنوان ترکیب‌های اصلی بود (Karim *et al.*, 1979).

مواد و روشها

جمع‌آوری مواد گیاهی و اسانس‌گیری

اندامهای مختلف گونه‌های *Bunium* طبق جدول ۱ از رویشگاه‌های طبیعی جمع‌آوری شدند. این گیاهان ابتدا در سایه خشک گردید و بعد برای اسانس‌گیری تا حد امکان اندام‌های مختلف از یکدیگر جدا گردید. به نحوی که برای اسانس‌گیری، هر یک از اندام‌های ذکر شده از گونه‌های *Bunium* ابتدا با آسیاب برقی تا حد امکان خرد و پودر شدند. سپس به روش تقطیر با آب (در یک دستگاه کاملاً شیشه‌ای طبق طرح کلونجر) به مدت ۳ ساعت مورد اسانس‌گیری قرار گرفتند.

Archive of SID

www.SID.ir

قبل از هر آزمایش ۵ گرم از اندام گیاهی مورد استفاده، داخل دستگاه آون با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرارداده شد و پس از آن گیاه خشک شده توزین شد تا درصد رطوبت گیاه بدست بیاید.

جدول ۱- محل جمع‌آوری گونه‌های مختلف *Bunium*

ردیف	نام گونه	تاریخ جمع‌آوری	محل جمع‌آوری	ارتفاع (متر)	اندام مورد استفاده
۱	***cylindricum***	۸۶/۲/۲۳	شهرضا، ۱۵ کیلومتر مانده به سمیرم	۱۱۰۰	گل (اندام هوایی)
۲	***cylindricum***	۸۶/۳/۱۱	از شهر رضا-۱۵ کیلومتر مانده به سمیرم	۱۱۰۰	بذر
۳	***rectangulum***	۸۶/۳/۱۹	کرمانشاه، ۱۰ کیلومتر بعد از کرند غرب، سرسیل به سمت سایت، بغل چشمه	۲۲۰۰	گل
٤	***rectangulum***	۸۶/۳/۱۹	کرمانشاه، ۱۰ کیلومتر بعد از کرند غرب، سرسیل به سمت سایت، بغل چشمه	۲۲۰۰	بذر

شناسایی ترکیب‌های تشکیل‌دهنده اسانس

پس از تزریق اسانس‌ها به دستگاه گازکروماتوگراف (GC) و یافتن مناسبترین برنامه‌ریزی حرارتی ستون، جهت دستیابی به بهترین جداسازی، اسانس‌های بدست آمده با دی کلرومتان رقیق شده و به دستگاه گازکروماتوگراف متصل شده با طیف‌سنج جرمی (GC/MS) تزریق و طیف‌های جرمی و کروماتوگرام‌های مربوطه بدست آمد. سپس با استفاده از زمان بازداری، شاخص بازداری، مطالعه طیف‌های جرمی و مقایسه با ترکیب‌های استاندارد (Adams, 2001) و استفاده از اطلاعات موجود در نرم‌افزار SATURN، ترکیب‌های تشکیل‌دهنده اسانس‌ها مورد شناسایی کمّی و کیفی قرار گرفت.

مشخصات دستگاههای مورد استفاده

دستگاه GC

گازکروماتوگراف شیمادزو (Shimadzu) مدل 9A مجهز به ستون DB-5 به طول ۳۰ متر و قطر ۰/۲۵ میلی‌متر که ضخامت لایه فاز ساکن در آن ۰/۲۵ میکرومتر بود. برنامه‌ریزی حرارتی ستون از ٤۰ درجه سانتی‌گراد شروع شده و پس از ۵ دقیقه توقف در همان دما، به تدریج با سرعت ۳ درجه در دقیقه افزایش یافته تا به ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد رسید. دمای محفظه تزریق و دتکتور در دمای ۲٤۰ درجه تنظیم شد. دتکتور از نوع FID بوده و از گاز هلیم به‌عنوان گاز حامل استفاده شد که با سرعت ۳۲ سانتی‌متر بر ثانیه در طول ستون حرکت می‌کرد.

دستگاه GC/MS

گاز کروماتوگراف متصل به طیف‌سنج جرمی مدل واریان ۳٤۰۰ از نوع تله یونی مجهز به ستون DB-5 به طول ۳۰ متر و قطر ۰/۲۵ میلی‌متر که ضخامت لایه فاز ساکن در آن ۰/۲۵ میکرومتر بود. برنامه‌ریزی حرارتی ستون مشابه با برنامه‌ریزی ستون در دستگاه GC بود. دمای محفظه تزریق ۱۰ درجه بیش از دمای نهایی ستون تنظیم شد. گاز حامل هلیوم بوده که با سرعت ۳۱/۵ سانتی‌متر بر ثانیه در طول ستون حرکت کرده است. زمان اسکن برابر یک ثانیه، انرژی یونیزاسیون ۷۰ الکترون ولت و ناحیه جرمی از ٤۰ تا ۳٤۰ بود.

Archive of SID

www.SID.ir

نتایج

نتایج بدست آمده از آزمایشهای انجام شده به‌ترتیب شامل تعیین بازده اسانس از اندام‌های مختلف دو گونه زیره و همچنین شناسایی و تعیین میزان ترکیب‌های تشکیل‌دهنده آنها با یکدیگر و مقایسه این مقادیر با یکدیگر است. به‌طوری که بازده اسانس اندام هوایی *Bunium cylindricum* در مرحله گلدهی ۰/۲٦٪ و بازده اسانس بذر آن ۰/۱۹٪ نسبت به وزن خشک بدست آمد. همچنین بازده اسانس گلهای *Bunium rectangulum*، ۰/۳۳٪ و بازده اسانس بذر آن، ۰/۲٤٪ بدست آمد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود برای هر دو گونه زیره مورد بررسی بازده اسانس بذر از سرشاخه گلدار یا گل کمتر بود.

بنابراین شناسایی کیفی ترکیب‌های اسانس‌ها با استفاده از طیفهای جرمی بدست آمده از دستگاه GC/MS و مقایسه این طیفها با طیفهای موجود در کتابخانه کامپیوتری و با کمک گرفتن از شاخص بازداری محاسبه شده از طیفهای GC بدست آمده و مقایسه آن با شاخصهای موجود در کتابهای مرجع و مقالات صورت گرفت.

در اسانس اندام هوایی *Bunium cylindricum* در زمان گلدهی (جمع‌آوری شده از شهرضا، ۱۵ کیلومتر مانده به سمیرم) ۱۷ ترکیب مختلف مورد شناسایی قرار گرفت. ترکیب‌های اصلی و عمده این اسانس جرماکرن D (۳۱/۲٪)، دیل آپیول (۲٦/۹٪)، ترانس-کاریوفیلن (۱۱/۱٪)، جرماکرن B (۷/۱٪) و ترپینولن (۵/٦٪) بودند. در اسانس بذر *Bunium cylindricum*، جمع‌آوری شده از همان منطقه ۲۰ ترکیب مختلف مورد شناسایی قرار گرفت. ترکیب‌های اصلی و عمده این اسانس دیل آپیول (۲۵/۸٪)، ترانس-کاریوفیلن (۱۵/٤٪)، گلوبولول (۱۲/۲٪)، اسپاتولنول (۷/۲٪) و جرماکرن D (٦/٦٪) بودند.

در اسانس گل *Bunium rectangulum* (جمع‌آوری شده از کرمانشاه، ۱۰ کیلومتر بعد از کرند غرب، سرمیل) ۷ ترکیب شناسایی شد. ترکیب‌های اصلی و عمده این اسانس دیل آپیول (۸۱/۸٪) و جرماکرن D (۱۱/۳٪) بودند. در اسانس بذر *Bunium rectangulum*، جمع‌آوری شده از همان منطقه، ۱۱ ترکیب شناسایی شد. ترکیب‌های اصلی و عمده این اسانس دیل آپیول (٦۳/۳٪)، جرماکرن D (۲۲/٤٪) و ترانس-کاریوفیلن (۵/۱٪) بودند.

در جدول ۲ ترکیب‌های شناسایی شده در اسانس اندام هوایی و بذر *Bunium cylindricum* و در جدول ۳ ترکیب‌های شناسایی شده در اسانس گل و بذر *Bunium rectangulum* دیده می‌شود.

بحث

از اندام‌های هوایی *B. cylindricum* در دو مرحله برداشت صورت گرفت، به‌نحوی که یک بار از اندام هوایی آن در مرحله گلدهی و بار دیگر از بذر آن به صورت مجزا اسانس تهیه شد. بازده اسانس اندام هوایی در مرحله گلدهی (۰/۲٦٪) بیش از بازده اسانس بذر آن (۰/۱۹٪) بدست آمد.

Archive of SID

www.SID.ir

جدول ۲- ترکیب‌های موجود در اسانس اندام هوایی و بذر ***Bunium cylindricum***

ردیف	نام ترکیب	RI	اندام هوایی (٪)	بذر (٪)
۱	α-pinene	۹۳٦	۰/۲	–
۲	β-pinene	۹۷٦	۰/۳	–
۳	myrcene	۹۸۸	۳/۵	۰/۵
٤	p-cymene	۱۰۲۲	۰/۲	–
۵	β-phellamdrene	۱۰۲۷	۲/۹	–
٦	limonene	۱۰۳۰	–	۰/۷
۷	(Z)-β-ocimene	۱۰۳٤	۰/۷	–
۸	(E)-β-ocimene	۱۰٤۷	۲/۲	–
۹	γ-terpinene	۱۰۵۷	۰/۹	–
۱۰	terpinolene	۱۰۸٦	۵/٦	۰/۲
۱۱	p-cymen-8-ol	۱۱۸۰	–	۱/٤
۱۲	bornyl acetate	۱۲۸٦	–	۲/۵
۱۳	α-copaene	۱۳۷٤	۰/۳	۰/۷
۱٤	β-bourbonene	۱۳۸۵	–	۱/۱
۱۵	E-caryophyllene	۱٤۱٦	۱۱/۱	۱۵/٤
۱٦	α-trans bergamotene	۱٤۳۲	–	۰/۵
۱۷	α-humulene	۱٤۵۲	۱/۳	۱/٦
۱۸	germacrene D	۱٤۸۲	۳۱/۲	٦/٦
۱۹	β-selinene	۱٤۸۷	–	۰/٦
۲۰	bicyclogermacrene	۱٤۹۷	٤/۳	–
۲۱	germacrene A	۱۵۰٦	–	۲/۰
۲۲	δ-cadinene	۱۵۲۰	–	۱/٤
۲۳	10-epi-cubebol	۱۵۳۲	۰/٦	–
۲٤	kessane	۱۵۳٦	–	۲/۱
۲۵	germacrene B	۱۵٦۱	۷/۱	٤/۹
۲٦	spathulenol	۱۵۷۵	–	۷/۲
۲۷	globulol	۱۵۸۰	–	۱۲/۲
۲۸	dill apiol	۱٦۱۸	۲٦/۹	۲۵/۸
۲۹	eudesma-4(15),7-diene-1-β-ol	۱٦۸۵	-	۰/۸

Archive of SID

www.SID.ir

جدول ۳- ترکیب‌های موجود در اسانس گل و بذر *Bunium rectangulum*

ردیف	نام ترکیب	RI	گل (٪)	بذر (٪)
۱	*p*-cymene	۱۰۲۲	–	۰/۱
۲	*γ*-terpinene	۱۰۵۷	–	۰/۸
۳	thymol	۱۲۸۷	–	۰/۷
٤	E-caryophyllene	۱٤۱٦	۲/۹	٥/۱
٥	*α*-humulene	۱٤٥۲	۰/٦	۱/٦
٦	germacrene D	۱٤۸۲	۱۱/۳	۲۲/٤
۷	bicyclogermacrene	۱٤۹۷	۰/۱	۱/٤
۸	*β*-bisabolene	۱٥۰۳	۰/۷	۱/٤
۹	*β*-sesquiphellandrene	۱٥۲۰	-	۰/٤
۱۰	germacrene B	۱٥٥۸	۱/٤	۲/٥
۱۱	dill apiol	۱٦۱۸	۸۱/۸	٦۳/۳

ترکیب‌های اصلی و عمده اسانس اندام هوایی در مرحله گلدهی جرماکرن D (۳۱/۲٪)، دیل آپیول (۲٦/۹٪)، ترانس-کاریوفیلن (۱۱/۱٪)، جرماکرن B (۷/۱٪) و ترپینولن (٥/٦٪) بودند، در صورتی که ترکیب‌های اصلی اسانس بذر دیل آپیول (۲٥/۸٪)، ترانس-کاریوفیلن (۱٥/٤٪)، گلوبولول (۱۲/۲٪)، اسپاتولنول (۷/۲٪) و جرماکرن D (٦/٦٪) بودند. همان‌گونه که در جدول ۲ مشاهده می‌شود میزان ترکیب‌های منوترپنی در اسانس اندام هوایی بیشتر از اسانس بذر است. همچنین برخی منوترپن‌ها مثل آلفا و بتا-پینن، پارا-سیمن، گاما-ترپینن و غیره در اسانس اندام هوایی وجود دارند، در حالی که در اسانس بذر منوترپن‌های دیگری مثل لیمونن و بورنیل استات وجود دارند. بنابراین ترکیب‌های سسکوئی‌ترپنی نیز از لحاظ نوع و میزان در اسانس این دو اندام یکسان نیستند. به‌طوری که جرماکرن D که به میزان ۳۱٪ در اسانس اندام هوایی موجود بود در اسانس بذر به حدود ٦/٥٪ درصد رسید، در حالی که میزان ترانس کاریوفیلن در اسانس بذر بیش از اسانس اندام هوایی بود.

برخی سسکوئی‌ترپن‌های دیگر مثل گلوبولول و اسپاتولنول در اسانس بذر به میزان قابل توجه وجود داشتند که در اسانس اندام هوایی یافت نشده بودند.

از گونه *B. rectangulum* نیز اسانس گل و بذر به صورت مجزا مورد بررسی قرار گرفت و بازده اسانس گلها (۰/۳۳٪) بیش از بازده اسانس بذر (۰/۲٤٪) بدست آمد.

ترکیب‌های اصلی و عمده اسانس گل دیل آپیول (۸۱/۸٪) و جرماکرن D (۱۱/۳٪) بودند. به نحوی که دیل آپیول (٦۳/۳٪)، جرماکرن D (۲۲/٤٪) و ترانس-کاریوفیلن (٥/۱٪) نیز اجزای اصلی اسانس بذر بودند.

همان‌گونه که در جدول ۳ ملاحظه می‌شود، میزان ترکیب اصلی اسانس یعنی دیل آپیول در اسانس بذر کمتر از اسانس گل است. در حالی که دو ترکیب

Archive of SID

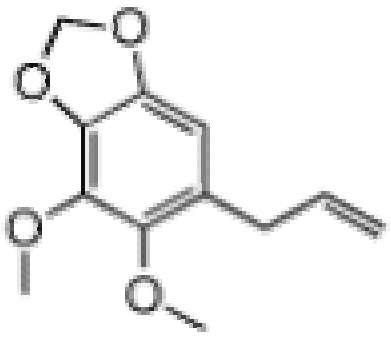
www.SID.ir

سسکوئی‌ترپنی دیگر یعنی جرماکرن D و ترانس-کاریوفیلن در اسانس بذر نسبت به اسانس گل افزایش یافته‌اند. البته برخی ترکیب‌های منوترپنی نیز فقط در اسانس بذر وجود داشتند و در اسانس گل یافت نشدند.

آنالیز اسانس *Bunium elegans* (Fenzl) Freyn و *B. caroides* (Boiss.) Hausskn. ex Bornm. نشان داده که اسانس هر دو گونه به‌طور عمده از سسکوئی‌ترپن‌های جرماکرن D و ترانس کاریوفیلن تشکیل شده است (Jassbi *et al.*, 2005). بنابراین بین اجزای اسانس دو گونه زیره مورد بررسی در این تحقیق با *Bunium elegans* و *B. caroides* مشابهت وجود دارد.

ترکیب اصلی اسانس اندام هوایی *B. cylindricum* میریستیسین (۴۳/۱٪) گزارش شده (Masoudi *et al.*, 2005) که با نتایج حاصل از این تحقیق متفاوت است. این تفاوت می‌تواند ناشی از تأثیر شرایط اقلیمی یا زمان برداشت باشد.

دیل آپیول که یکی از اجزای اصلی اسانس *B. rectangulum* می‌باشد، با فرمول بسته $C_{12}H_{14}O_4$ و ساختمان زیر به نام 4,5-dimethoxy-6-(2-propenyl)-1,3-benzodioxole نیز نامیده می‌شود.



شکل ۳- ساختمان دیل آپیول

این ترکیب که در اسانس شوید وجود دارد و نام آن نیز برگرفته از همین گیاه است به‌عنوان یک ممانعت کننده اختصاصی از رشد آفلاتوکسین G1 شناخته می‌شود. این ترکیب با میزان LC50 برابر با ۰/۱۵ میکرومول مانع تولید آفلاتوکسین G1 به وسیله قارچ Aspergillus parasiticus بدون جلوگیری از تولید آفلاتوکسین B1 یا رشد قارچ می‌شود (Razzaghi Abianeh *et al.*, 2007).

تعیین LC50 دیل آپیول جداسازی شده از گیاه و مقایسه با pyriproxyfen نشان داده که این ترکیب تأثیر قابل‌ملاحظه‌ای بر روی طولانی شدن دوره جنسی و کاهش درصد پتانسیل باززایی جنس ماده و توان تولید سلول تخم دارد. هر دوی این ترکیب‌ها سنتز کربوهیدراتها، پروتئین، DNA و RNA و نیز لیپیدها را در اووسیت کاهش دادند (Hussein, 2005).

بتا-کاریوفیلن که در بیشتر اسانس‌ها به مقدار جزئی وجود دارد یک سسکوئی‌ترپن دو حلقه‌ای به فرمول C15H24 و وزن مولکولی ۲۰۴/۳۶ می‌باشد. کاریوفیلن دارای سه ایزومر آلفا، بتا و گاما است و نقطه جوش بتا-کاریوفیلن، ۱۳۰-۱۲۹ درجه سانتی‌گراد و چگالی آن ۰/۹۰۵ می‌باشد. اما نقطه جوش مخلوط سه ایزومر آن بالاتر است. این ترکیب از تعداد زیادی از گیاهان بدست می‌آید. عمده‌ترین منبع آن را میخک ذکر کرده‌اند که در قسمت برگ، ساقه و جوانه آن یافت می‌شود. همچنین در برگهای دارچین نیز وجود دارد. بتا-کاریوفیلن در اسانس تعداد زیادی از گونه‌های مریم‌گلی بومی ایران نیز با درصد بالا وجود دارد (Sefidkon & Mirza, 1999؛ Mirza & Sefidkon, 1999؛ Sefidkon & Khajavi, 1999).

جداسازی کاریوفیلن از اسانس با روشهای تقطیر جزء به جزء قسمت ترپنی روغن میخک به وسیله قلیای رقیق

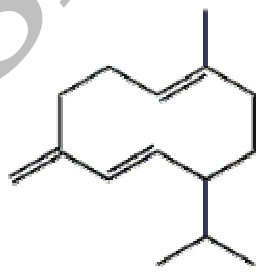
Archive of SID

www.SID.ir

(تا زمانی که از کلیه مواد فنلیک عاری شود) صورت می‌گیرد.

کاریوفیلن در عطر، صابون، به‌عنوان طعم‌دهنده در ادویه و صمغ آدامس و به‌عنوان ماده‌ای جهت ترکیب ساختمان مولکول‌های جدیدتر مانند کاریوفیلن الکل، استات کاریوفیلن، الکیل اتر کاریوفیلن الکل و اکسید کاریوفیلن (که همگی کاربرد وسیع صنعتی دارند) بکار می‌رود.

جرماکرن D، دیگر ترکیب مهم در اسانس گونه‌های مختلف زیره، با فرمول بسته $C_{15}H_{24}$ و ساختمان زیر نیز یک سسکوئی‌ترپن است.



شکل ٤- فرمول ساختمانی جرماکرن D

ایزومرهای مختلف جرماکرن که اغلب جرماکرانها نامیده می‌شوند، جزو هیدروکربنهای سسکوئی‌ترپنی فرار در روغن‌های اسانسی بشمار می‌روند که دارای خواص ضد میکروبی و دورکننده حشرات هستند. این ترکیب‌ها اغلب به‌عنوان فرومونهای حشرات نیز عمل می‌کنند. دو ترکیب مهم جرماکرنی که دارای این خواص هستند جرماکرن D و جرماکرن A می‌باشند (http://en.wikipedia.org/wiki/Germacrene). مطالعات نشان داده که جرماکرن D برخی گیرنده‌های عصبی را در حشرات فعال می‌کند (Røstelien *et al*., 2000).

جرماکرن D به‌عنوان پیش ماده بسیاری از ترکیب‌های سسکوئی‌ترپنی در گیاهان است. نوآرایی حرارتی، نوری و همچنین کاتالیز اسیدی این ترکیب باعث تشکیل کادینان‌ها، بوربونانها و اودسمانها شده است (Bülow & König, 2000).

منابع مورد استفاده

- دهقان کوهستانی، س.، باقی‌زاده، ا.، رنجبر، غ. و بابائیان جلودار، ن.، ۱۳۸۷. بررسی تنوع ژنتیکی ژرم‌پلاسم زیره (*Bunium persicum* (Boiss.) B. Fedtsch.) استان کرمان با استفاده از نشانگرهای مولکولی RAPD. تحقیقات گیاهان دارویی و معطر ایران، ۲٤(٤): ٤۲۷-٤۱٤.
- جهانسوز، ف.، ۱۳۸٦. بررسی تنوع مولکولی و فیتوشیمیایی زیره ایرانی (*Bunium persicum*). پایان‌نامه کارشناسی ارشد، رشته زیست‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه تهران.
- قهرمان، ا.، ۱۳٦۷. فلور رنگی ایران، جلد دهم ، انتشارات مؤسسه تحقیقات جنگلها و مراتع کشور، ۲٤۸ صفحه.
- مظفریان، و.، ۱۳۷۵. فرهنگ نامهای گیاهان ایران، انتشارات فرهنگ معاصر، تهران، ۷٤۸ صفحه.
- مقتدر، م.، ایرج منصوری، ع.، سالاری، ح. و فرهمند، ا.، ۱۳۸۷. شناسایی ترکیبهای شیمیایی و بررسی اثر ضد میکروبی اسانس بذر زیره سیاه (*Bunium persicum* L.). تحقیقات گیاهان دارویی و معطر ایران، ۲۵(۱): ۲۸-۲۰.
- Adams, R.P., 2001. Identification of Essential oil Components by Gas Chromatography and Mass Spectrometry. Allured, USA, 750p.
- Agarwal, S.G., Thappa, R.K., Dhar K.L. and Atal, C.K., 1979. Essential oils of the seeds of *Bunium bulbocastanum*, *Carum gracile* LMIe and *Cuminum cyminum*. Indian Perfum, 23: 34-37.
- Bülow, N. and König, W.A., 2000. The role of germacrene D as a precursor in sesquiterpene biosynthesis: investigations of acid catalyzed, photochemically and thermally induced rearrangements. Phytochemistry, 55(2): 141-168.
- Hussein, K.T., 2005. Evaluation of the efficacy of dill apiol and pyriproxyfen in the treatment and control

Archive of SID
www.SID.ir

- Rakhimov, D.A., Yuldasheva, N.P., Ubaev, Kh. and Khamidkhodzhaev, S.A., 1987. Polysaccharides of *Bunium persicum*. Chemistry of Natural Compounds, 23(1): 116-117.
- Razzaghi-Abyaneh, M., Yoshinari, T., Shams-Ghahfarokhi, M., Rezaee, M.B., Nagasawa, H. and Sakuda, S., 2007. Dillapiol and Apiol as specific inhibitors of the biosynthesis of aflatoxin G1 in *Aspergillus parasiticus*. Bioscience, biotechnology and biochemistry, 71(9): 2329-2332.
- Røstelien, T., Borg-Karlson, A.-K Fäldt, J. Jacobsson U. and Mustaparta, H., 2000. The Plant Sesquiterpene Germacrene D Specifically Activates a Major Type of Antennal Receptor Neuron of the Tobacco Budworm Moth *Heliothis virescens*. Chemical Senses, 25: 141-148.
- Sadykov, Y.D., Kurbanov, M., Khafizov Kh. and Begovatov, Y.M., 1978. Composition of the essential oil from the fruits of *Bunium persicum* (Boiss.) B. Fedtsch. Doklady Akademii Nauk SSSR, 21: 33-36.
- Sefidkon F. and Mirza, M., 1999. Chemical composition of the essential oils of two *Salvia* species from Iran (*S. virgata* and *S. syriaca*). Flavour and Fragrance Journal, 14: 45-46.
- Sefidkon F. and Khajavi, M.S., 1999. Chemical composition of the essential oils of two *Salvia* species from Iran (*S. verticillata* and *S. santolinifolia*). Flavour and Fragrance Journal, 14: 77-78.
- Takayuki, S., Mami, S., Azizi, M. and Yoshiharu, F., 2007. Antifungal Effects of Volatile Compounds from Black Zira (*Bunium persicum*) and Other Spices and Herbs. Journal of Chemical Ecology, 33(11): 2123-2132.

of *Xenopsylla cheopis* flea Roths (Siphonaptera: Pulicidae). Journal of the Egyptian Society of Parasitology, 35(3):1027-1036.
- Jamil, R., Ahmad, M., Saeed, M.A., Younas M. and Bhatty, M.K., 1992. Antioxidative activity of the essential oils of Umbelliferae family of Pakistan. Part IV. Antioxidative activity of *Bunium cylindricum* (Boiss. & Hoh.) Drude and *Bunium persicum* (Boiss.). Science International (Lahore), 4: 69-72.
- Jassbi, A., Mehrdad, M., Soleimani, M., Mirzaeian, M. and Sonboli, A., 2005. Chemical composition of the essential oils of *Bunium elegans* and *Bunium caroides*. Chemistry of Natural Compounds, 41(4): 415-417.
- Karim, A., Ashraf M. and Bhatty, M.K., 1979. Studies of the essential oils of the Pakistani species of the family Umbelliferae. Part XXXVIII. *Bunium cylindricum* (Boiss. & Hoh.) Drude (zira khar) seed oil. Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research, 22: 315-317.
- Masoudi, S., Monfared, A., Rustaiyan, A. and Chalabian, F., 2005. Composition and Antibacterial Activity of the Essential Oils of *Semenovia dichotoma* (Boiss.) Manden., Johreniopsis seseloides (C.A.Mey) M.Pimen. and *Bunium cylindricum* (Boiss. et Hohen.) Drude, three Umbelliferae herbs growing wild in Iran. Journal of Essential Oil Research, 17(6): 691-694.
- Mirza M. and Sefidkon, F., 1999. Chemical composition of the essential oils of two *Salvia* species from Iran (*S. nemorosa* and *S. reuterana*). Flavour and Fragrance Journal, 14: 230-232.
- Rakhimov, D.A., Stepanenko, G.A., Ubaev, Kh., Glushenkova A.I. and Kondratenko, E.S., 1984. Oil and carbohydrates of the fruit of *Bunium persicum*. Chemistry of Natural Compounds, 20(2): 225-226.

Archive of SID

www.SID.ir

Identification and comparison of chemical composition of the essential oils of *Bunium cylindricum* (Boiss. & Hohen.) Drude and *Bunium rectangulum* Boiss. & Hausskn.

F. Sefidkon[1*], A. Bahmanzadegan[2], M. Golipour[2], V. Mozafarian[2] and S. Meshkizadeh[2]

1*- Corresponding author, Research Institute of Forests and Rangelands, Tehran, Iran, E-mail: sefidkon@rifr-ac.ir
2- Research Institute of Forests and Rangelands, Tehran, Iran

Received: November 2008 Revised: December 2008 Accepted: January 2009

Abstract

The genus Bunium comprised of 14 species in Iran, two of them (*B. wolfi* and *B. lurestanicum*) are endemic. Among these species, only *B. persicum* is famous and used in medicinal and nutrition industries. In this research, two other species of Bunium named as *B. cylindricum* (Boiss.& Hohen.) Drude and *B. rectangulum* Boiss.& Hausskn., were studied. At first, different parts of these plants were collected from their habitats. Different parts were separated and then dried. The dried plant materials were subjected to hydro-distillation for obtaining the essential oils. The oils were analyzed by GC and GC/MS. Seventeen components were characterized in the oil of aerial parts of *B. cylindricum* at flowering stage. Germacrene D (31.2%), dill apiol (26.9%), E- caryophyllene (11.6%) and germacrene B (7.1%) were the main constituents. 20 compounds were identified in the seed oil of *B. cylindricum* with dill apiol (25.8%), E- caryophyllene (15.4%), globulol (12.2%), spathulenol (7.2%) and germacrene D (6.6%) as main components. 11 compounds were identified in the seed oil of *B. rectangulum* with dill apiol (63.3%), Germacrene D (22.4%) and E-caryophyllene (5.1%) as main components. 21 components were characterized in the flower oil of *B. rectangulum*. Germacrene D (36.7%), Dill apiol (11.1%), bicyclogermacrene (16.5%) and E-caryophyllene (15.9%) were the main constituents. The results showed that the essential oils of both species contained mainly sesquiterpens, but the percentages of these compounds were different.

Key words: *Bunium cylindricum* (Boiss.& Hohen.) Drude, *Bunium rectangulum* Boiss.& Hausskn., essential oil, germacrene D, dill apiol.

Archive of SID

www.SID.ir