



تجزیه شیمیایی روغن اسانسی برگ و گل گیاه *Ziziphora persica* خود روی شهرستان شاهرود بوسیله کروماتوگرافی گازی- طیف سنجی جرمی

سید جواد حسینی*، جعفر ایزدی نیا، ندا زارع

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۱۱/۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۳/۱۲/۲۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۱/۱۷

چکیده

در این تحقیق گیاه *Ziziphora persica* از ارتفاعات اطراف شهرستان شاهرود جمع آوری شده و اسانس گل، برگ و ساقه گیاه با استفاده از تکنیک تقطیر با آب جدا و با استفاده از تکنیک GC-MS و GC مورد شناسایی قرار گرفت. ۴-تریپنول (۲۱/۵۱٪)، گاما-تریپن (۱۲/۳۸٪) و ۸-سینئول (۱۱/۱۰٪)، آلفا-تریپن (۸/۴۸٪)، لینالول (۴/۶۴٪)، آلفا-تریپنول (۳/۴۵٪) -آلفا-تریپنول (۳/۲۷٪) -کاریوفیلین (۲/۶۷٪) ترکیبات اصلی شناسایی شده در گیاه را تشکیل می دهند.

واژه های کلیدی: *Ziziphora persica*، ۴-تریپنول، گاما-تریپن، ۸-سینئول، آلفا-تریپن، لینالول، روغن اسانسی.

۱. مقدمه

جنس *Ziziphora* از خانواده نعنائیان (Lamiaceae) با نام کاکوتی کوهی یا آویشن برگ باریک می باشد. این جنس در ایران شامل ۴ گونه علفی یک ساله و چند ساله به نامهای *Z. clinopodioides* (کاکوتی کوهی، مشک طرامشک، آویشن برگ باریک)، *Z. tenuior* L. (کاکوتی)، *Z. persica* Bunge (کاکوتی ایرانی)، *Z. capitata* L. subsp. *Orientalis* (کاکوتی سرسان شرقی)، *Z. capitata* L. subsp. *capitata* (کاکوتی سرسان) است که علاوه بر ایران در تالش، ترکمنستان، افغانستان، ارمنستان، آناطولی، پاکستان، آسیای مرکزی، سوریه، ماورای قفقاز و غرب سبیری نیز می رویند. در طب سنتی ایران گونه *Z. clinopodioides* به عنوان آرام بخش، مقوی معده و ضد عفونی کننده مصرف می شود. همچنین در رفع اختلالات قلبی، سرماخوردگی، افسردگی، اسهال، سرفه، میگرن، تب مورد استفاده قرار می گیرد [۱].

بررسی ها بر روی اسانس استخراج شده *Ziziphora persica* جمع آوری شده از شهرستان بجنورد در سال ۲۰۱۱ میلادی بیس - (۲-اتیل هگزیل) و ۲-بزیل دی کربوکسلات (۱۲/۸۸٪)، دودکان (۱۲/۴۷٪) دکان (۷/۸٪)، اتیل پالمیتات (۴/۱۲٪) را نشان می دهد [۲]. پولگون (۷۹/۳۳٪)،

*عهده دار مکاتبات: سید جواد حسینی

نشانی: شاهرود- دانشگاه آزاد اسلامی شاهرود - دانشکده علوم پایه- گروه شیمی

پست الکترونیک: E-mail: Javadhosseini@yahoo.com

تلفن: ۰۲۳۳۲۳۹۷۹۶۰

لیمونن (۶/۷۸٪)، پیریتینون (۴/۰۸٪)، پی- سایمین (۴/۲۰٪) ترکیبات اصلی گیاه *Ziziphora persica Bunge* جمع آوری شده از شهر وان ترکیه هستند [۳].

پولگون (۵۹/۶۱٪) ۱- هگزادکان (۵/۳۶٪)، سایینن (۳/۳۴٪)، بتا- هامولن (۴/۲۰٪)، لیمونن (۲/۵۷٪)، بنزیل استات (۲/۳۷٪) ترکیبات اصلی گیاه *Ziziphora tenuoir* جمع آوری شده از شهرستان پاوه در غرب ایران هستند [۴]. گیاه *Ziziphora clinopodioids* جمع آوری شده از منطقه گیلانغرب در استان کرمانشاه در غرب ایران کارواکرویل (۶۴/۲۲٪)، تیمول (۱۹/۲۲٪) و گاما- ترپینن (۴/۶۳٪) را به عنوان ترکیبات اصلی نشان می‌دهد [۵]. گیاه *Ziziphora clinopodioids Lam* از کوه تفتان در ناحیه بلوچستان در جنوب شرق ایران جمع آوری گردید، پولگون (۶۱/۶۷٪)، او۸- سینئول (۱۰/۲۲٪) و بتا- پینن (۲/۱۶٪) را به عنوان ترکیبات اصلی نشان می‌دهد [۶].

گیاه *Ziziphora clinopodioids Lam* از استان چهارمحال بختیاری پولگون (۵۷/۸۵٪) پیریتینون (۸/۳۱٪)، اسپاتولول (۵/۱۸٪)، کاریوفیلن اکساید (۳/۷۸٪)، ایزومتول (۳/۳۰٪)، نئومتول (۲/۵۹٪)، از استان اصفهان او۸- سینئول (۲۷/۴۰٪)، لیمونن (۱۲/۷۹٪)، پولگون (۵/۱۹٪)، سایینن (۴/۲۲٪)، بتا- اسیمین (۳/۹۵٪)، بورنیل استات (۳/۸۲٪) را به عنوان ترکیبات اصلی نشان می‌دهد [۷].

گیاه *Ziziphora clinopodioides* از جاده بیجستان- فردوس از استان خراسان، پولگون (۶۵/۲۰٪)، ایزومتون (۱۱/۹۰٪)، او۸- سینئول (۷/۸۰٪) پیریتینون (۶/۵۰٪) را به عنوان ترکیبات اصلی نشان می‌دهد [۸].

۲. مواد و روشها

گیاه *Ziziphora persica* در خرداد ماه سال ۱۳۹۴ هجری شمسی از منطقه کوهستانی مشرف به روستای شهرستان شاهرود جمع آوری گردید. سپس قسمتهای گل، برگ و ساقه گیاه، در سایه و در مجاورت جریان ملایم هوا خشک شد. نام گیاه توسط دکتر جوهرچی در بخش گیاه شناسی دانشگاه فردوسی مشهد تعیین شد. میزان ۱۰۰ گرم از مخلوط قسمتهای گل، برگ و ساقه گیاه را خرد نموده و اسانس گیاه در مدت چهار ساعت توسط دستگاه کلونجر جدا شد. به منظور حذف رطوبت موجود در روغن فرار استحصالی، از سولفات سدیم انیدرید استفاده گردید. بازده روغن اسانس بدست آمده از گل، برگ و ساقه گیاه ۰/۳٪ حجمی- وزنی بود. نمونه اسانس تا موعد انجام مراحل آنالیز، در شیشه کوچک تیره و دربسته در یخچال (دمای ۴ درجه سانتیگراد) نگهداری شد.

۱-۲. مشخصات دستگاه کروماتوگراف گازی GC

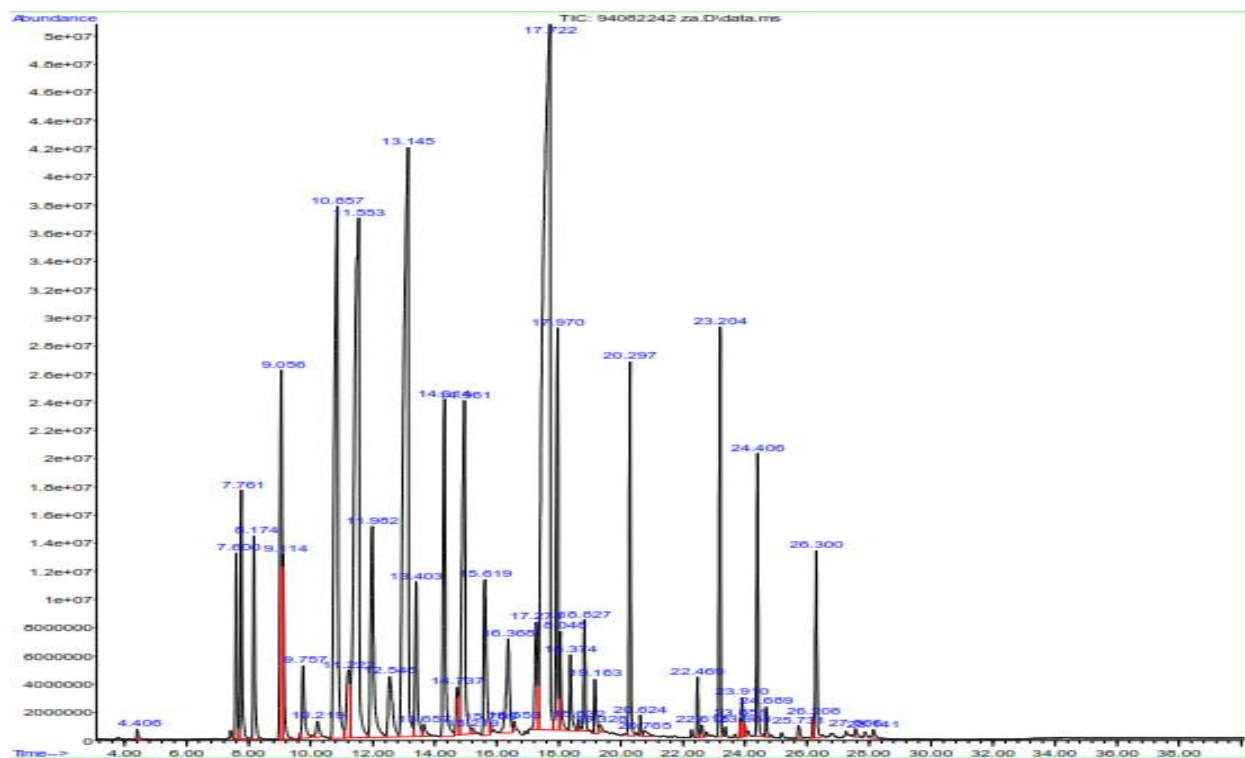
در این تحقیق از دستگاه گاز کروماتوگراف Agilent مدل ۷۸۹۰ استفاده شد. ستون مویینه دستگاه با نام HP-5MS دارای طول ۳۰ متر، قطر ۲۵ میلیمتر و ضخامت لایه فاز ساکن ۰/۲۵ میکرون می باشد. ابتدا ۰/۱ میکرولیتر از نمونه به ورودی دستگاه تزریق شد. در ابتدا دمای ورودی دستگاه به مدت سه دقیقه در ۵۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد و سپس با سرعت $8 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ به ۲۰۰ درجه سانتیگراد رسید، پس از آن با سرعت $40 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ به ۲۹۰ درجه سانتیگراد رسانده شد و به مدت سه دقیقه در این دما نگهداری شد. آشکار ساز دستگاه کروماتوگراف گازی نیز از نوع FID بوده و بعنوان گاز حامل در این آزمایش از گاز هلیوم با سرعت ۱/۲ میلی لیتر در دقیقه استفاده شد.

۲-۲. دستگاه کروماتوگراف گازی متصل شده به طیف سنج جرمی

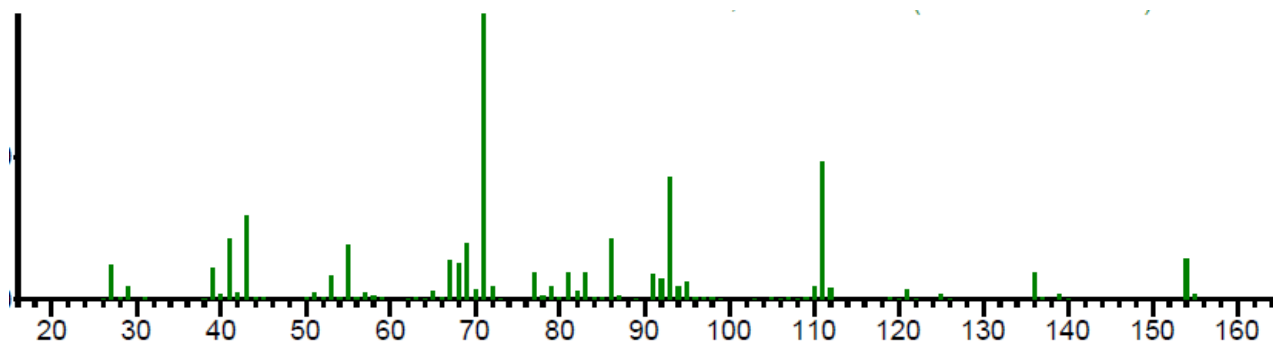
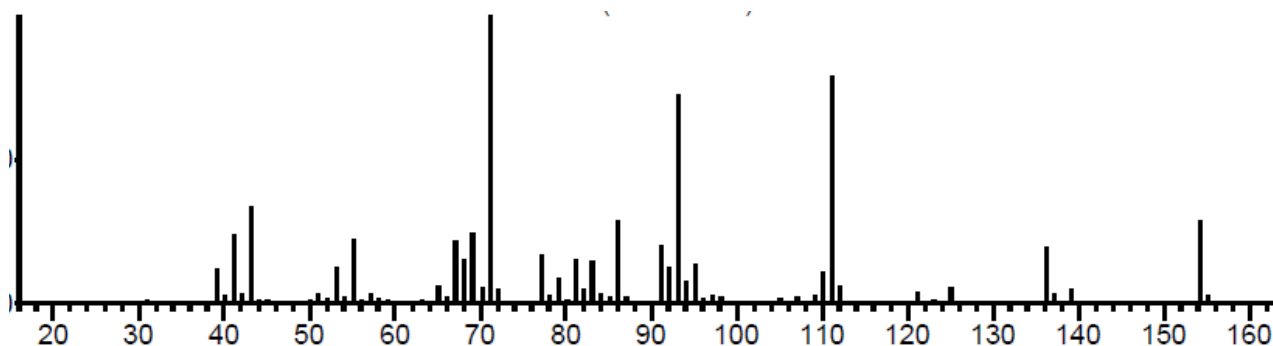
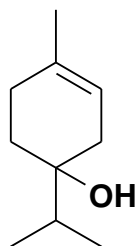
دستگاه Agilent مدل ۷۸۹۰ متصل شده به یک دتکتور جرمی ۵۹۷۵C برای شناسایی اجزای اسانس مورد استفاده گردید. ستون موئینه دستگاه با نام HP-5MS دارای طول ۳۰ متر، قطر ۲۵ میلیمتر و ضخامت فیلم ۰/۲۵ میکرون استفاده شد. ابتدا ۰/۱ میکرولیتر از نمونه به ورودی دستگاه تزریق شد. در ابتدا دمای ورودی دستگاه به مدت سه دقیقه در ۵ درجه سانتیگراد قرار داده شد و سپس با سرعت $8\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ به ۲۰۰ درجه سانتیگراد رسید، پس از آن با سرعت $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ به ۲۹۰ درجه سانتیگراد رسانده شد و به مدت سه دقیقه در این دما نگهداری شد. دمای ورودی دستگاه طیف سنج جرمی ۲۸۰ درجه سانتیگراد بوده و از یک منبع الکتریکی با قدرت ۷۰ الکترون ولت جهت یونیزاسیون استفاده شد. ولتاژ دتکتور دستگاه ۱/۶۶۵ کیلو ولت بوده دستگاه توانایی ثبت اجرام ۳۰ تا ۴۵۰ واحد جرم اتمی را دارد. سرعت اسکن دستگاه نیز ۲/۵۶ اسکن در ثانیه می باشد.

۲-۳. شناسایی اجزای اسانس

برای شناسایی اجزاء اسانس در ابتدا آلکانهای سری $\text{C}_8\text{-C}_{25}$ تحت شرایط ذکر شده به دستگاه GC/MS تزریق و سپس زمان بازداری هر یک از اجزاء بر روی ستون HP-5M مشخص نموده و شاخص کواتس ترکیبات موجود در اسانس بر اساس رابطه مربوطه محاسبه شدند و با مقادیر ذکر شده در منابع معتبر مقایسه گردیدند [۹]. در روش دیگر جهت اثبات شناسایی های انجام شده پیکهای اصلی طیف جرمی نمونه جزء مجهول اسانس را با طیف های استاندارد ارائه شده توسط کتابخانه دستگاه مقایسه نموده و نام و ساختار هر یک از اجزاء با استفاده از منابع معتبر تعیین شد [۹]. شکل ۱ کروماتوگرام اسانس گیاه *Ziziphora persica* جدا شده به روش تقطیر با آب و شکل ۲ طیف جرمی یک ترکیب عمده موجود در اسانس را نشان می دهد.



شکل ۱. کروماتوگرام اسانس گیاه *Ziziphora persica* جدا شده به روش تقطیر با آب



شکل ۲. طیف جرمی استاندارد (بالا) و طیف جرمی نمونه (پایین) ۴-تریپنول

۳. نتایج و بحث

بررسی فیتوشیمیایی گیاه جهت بررسی خواص درمانی و کاربردهای دیگر آن حائز اهمیت می باشد. در این تحقیق اسانس گیاه *Ziziphora persica* از نظر اجزاء، ترکیب درصد آنها و همچنین ساختار هر جزء مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین مقایسه نتایج حاصل با نتایج دیگر تحقیقات صورت گرفته در دیگر نقاط ایران اثر اقلیم های مختلف بر روی نوع اجزاء و ترکیب درصد اجزا را نشان می دهد. تجزیه شیمیایی اسانس این گیاه نشان داد ۴-تریپنول (۲۱/۵۱٪)، گاما-تریپنین (۱۲/۳۸٪)، او۸-سینثول (۱۱/۱۰٪)، آلفا-تریپنین (۸/۴۸٪)، لینالول (۴/۶۴٪)، آلفا-تریپینولن (۳/۴۵٪) آلفا-تریپینول (۳/۲۷٪)، کاریوفیلین (۲/۶۷٪) ترکیبات اصلی شناسائی شده در گیاه را تشکیل می دهند. به طور کلی چهارده ترکیب در اسانس شناسایی گردیدند. مونوترپن ها (۸۰/۶۳٪) و سزکوئی ترپن ها (۳/۱۳٪) از کل اسانس شناسائی شده از

گیاه *Ziziphora persica* را تشکیل می‌دهند (جدول ۱). جدول های ۲ تا ۴ دسته بندی مقادیر ترکیبات مورد شناسایی از کل اسانس گیاه *Ziziphora persica* را نشان می‌دهند.

جدول ۱. ترکیبات شناسایی شده اسانس گیاه *Ziziphora persica* به روش تقطیر با آب

No	Name of compound	RT	KI _{cal}	KI _{real}	Area%
1	α -Thujene	7.600	918	930	1.22
2	α -Pinene	7.761	923	939	1.65
3	Camphene	8.174	936	954	1.45
4	Sabinene	9.056	963	975	3.41
5	α -Terpinene	10.857	1012	1017	8.48
6	1,8-Cineole	11.553	1027	1031	11.10
7	trans- β -Ocimene	11.982	1036	1037	2.90
8	β -Ocimene	12.546	1048	1037	1.17
8	γ -Terpinene	13.145	1061	1060	12.38
9	cis-Sabinene hydrate	13.403	1066	1070	1.49
10	α -Terpinolene	14.314	1086	1089	3.45
11	1-Terpinolene	15.619	1120	1134	3.29
12	Borneol	17.274	1171	1169	1.35
13	4-Terpineol	17.722	1185	1177	21.51
14	α -Terpineol	17.970	1192	1189	3.27
15	Bornyl acetate	20.297	1284	1289	2.49
16	Trans- Caryophyllene	23.204	1421	1419	2.76
17	Germacrene D	24.406	1484	1485	1.81
18	Caryophyllene oxide	26.300	1591	1583	1.32
total			83.76		
Monoterpene			80.63		
Sesquiterpene			3.13		
Noneterpene			-		
Monoterpene hydrocarbons			39.4		
Oxygenated hydrocarbons			21.23		
Sesquiterpene hydrocarbons			1.82		
Oxygenated sesquiterpenes			1.32		

جدول ۲. ترکیبات Monoterpene اسانس گیاه *Ziziphora persica* به روش تقطیر با آب

Hydrocarbon Monoterpenes	Area%	Oxygenated Monoterpenes	Area%
α -Pinene	1.65	1,8-Cineole	11.10
Sabinene	3.41	Bornyl acetate	2.49
Camphene	1.45	Borneol	1.35
trans- β -Ocimene	2.90	4-Terpineol	21.51
γ -Terpinene	12.38	α -terpineol	3.27
α -Thujene	1.22	cis-Sabinene hydrate	1.49
β -Ocimene	1.17	-	-
α -Terpinolene	3.45	-	-
1-Terpinolene	3.29	-	-
α -Terpinene	8.48	-	-
Total	39.4	Total	41.23
Total Monoterpene: 80.63%			

جدول ۳. ترکیبات Sesquiterpene اسانس گیاه *Ziziphora persica* به روش تقطیر با آب

Hydrocarbon Sesquiterpenens (SH)	Area%	Oxygenated Sesquiterpenens (OS)	Area
Germacrene D	1.81	Caryophyllene oxide	1.32
Total	1.81	Total	1.32
Total Sesquiterpene :3.13%			

جدول ۴. دسته بندی ترپنوئید های موجود در گیاه *Ziziphora persica* به روش تقطیر با آب

ترکیبات	تعداد	دسته بندی	درصد	مجموع
Monoterpene	10	Monoterpene hydrocarbons	39.4	80.63
	6	MonoterpenesOxygenated	41.23	
Sesquiterpene	1	Sesquiterpene hydrocarbons	1.88	3.13
	1	Oxygenated sesquiterpenes	1.32	
total	18	----	----	83.76

جدول ۵. مقایسه ترکیبات موجود در گیاه *Ziziphora persica* به روش تقطیر با آب در مقاله های مورد بررسی

محل نمونه برداری	بازده روغن اسانسی	تعداد و مقدار ترکیبات شناسایی شده	ترکیبات اصلی	مرجع
Bojnord	0.6% (w/w)	56(77.5%)	Bis (2-ethylhexyl) 1,2-benzenedicarboxylate (12.88%), Dodecane 12.47, Decane(7.8%), Tetradecane(5.93%), Ethyl palmitate(4.12%)	2
van	0.35% (w/w)	14(89.2%)	(+)-pulegone (79.33%), Limonene(6.78%), piperitenone(4.20%)	3
Pave	---	28(86.45%)	Pulegone (59.61%), 1-Hexadecene (5.36%), Sabinene (3.34%), β -Humulene (3.25), Limonene(2.57%), Benzyl acetate (2.37%)	4
Ghilan gharb	----	24(99.65%)	carvacrol (64.22%), thymol 19.22%, γ -terpinene (4.63%), p-cymene (4.86%)	5
Balochestan	1.86% (w/w)	32(98.18%)	pulegone (61.67%), cis-caran-trans-2-ol (12.66%), 1, 8-cineole ((10.23%), 2- β -pinene (2.16%)	6
Semyrom	---	42(98.4%)	pulegone (57.85%), p-mentha-3-en-8-ol (14.99%), piperitenone(8.31%), Spathulenol(5.18%), Caryophyllene oxide(3.78%), Isomenthol(3.30%), neo-menthol(2.59%)	7
Chadegan	--	42(91.83%)	1,8-Cineole (27.40%), Limonene (12.79%), pulegone (5.19%), Spathulenol(4.22%), β -ocimene (3.95%), Bornyl acetate (3.30%), Bornyl acetate (3.82%), γ -terpinene (3.18%), neo-menthol (2.86%), p-mentha-3-en-8-ol (2.49%)	7
shahrood	0.5% (w/w)	18(83.76%)	4-Terpeneol (21.51%), γ -Terpinene (12.38%), α -Terpinene (8.48%), Sabinene(7.95%) δ - α -Terpinolene(3.45%)	نمونه مورد بررسی

۴. نتیجه گیری

در این تحقیق اسانس گیاه مورد تجزیه شیمیایی قرار گرفت نتایج نشان می دهد که گیاه جمع آوری شده از رویشگاه شاهرود منبعی غنی برای ۴-تریپنول (۲۱/۵۱٪) بوده که در نمونههای جمع آوری شده از سایر مناطق دیده نمی شود.

۵. مراجع

- [1] V. Mozaffarian , A Dictionary of Plant Names, *Farhang Moaser Publishers*, Tehran., (1996).
- [2] M. Nadaf, M. Halimi. M. Nasrabadi, *Middle-East Journal of Scientific Research*, 13 (2013) 187.
- [3] S. Ozturk, Ercisli. Sezai, *Journal of Ethnopharmacology.*, 106 (2006) 372.
- [4] M.B. Gholivand, M. Piryaee. S.M. Maassoumi, *Chinese Journal of Natural Medicines.*, 12 (2014) 505.
- [5] Y. Shahbazi, *Hindawi Publishing Corporation Journal of Pathogens.*, (2015) 7 .
- [6] A.R. Sardashti, J. Valizadeh, Y. Adhami, *Journal of Horticulture and Forestry.*, 4 (2012) 169.
- [7] H. Khodavedi-Samani, A. Pirbaluti, H. Shimardi, F. Malekpoor, *Indian Journal of Traditional Knowledge.*, 1 (2015) 57.
- [8] A. Sonbolia. M.H. Mirjalilib, J. Hadianb, S. Nejad Ebrahimid, M. Yousefzadie, *Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen.*, (2015).
- [9] H. Akhlaghi, A. Rustaiyan, *Journal of Essential Oil Bearing Plants.*, 14 (2011) 278.

