بررسی ترکیبهای تشکیل دهنده روغن اسانسی اندامهای هوایی و بذر گیاه جاشیر *Prangos ferulacea* (L.) Lindly

فاطمه سفیدکن[1]

چکیده:

اندامهای هوایی و بذر گیاه جاشیر (*Prangos ferulacea* L.) در فصل تابستان از ایستگاه تحقیقات همند آبسرد جمع آوری گردیده و پس از خشک شدن در دمای محیط، به روش تقطیر با بخار آب اسانس‌گیری شد. اسانس به صورت لایه‌ای روغنی از روی سطح آب جمع‌آوری گردید. بازده تولید اسانس از اندامهای هوایی گیاه برابر ۲/۳۳٪ و از بذر ۰/۸۴٪ بود.

ترکیبهای هر دو اسانس با دستگاه گاز کروماتوگراف (GC) و دستگاه گاز کروماتوگراف متصل به طیف سنج جرمی (GC/MS) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

۳۱ ترکیب در اسانس حاصل از اندامهای هوایی گیاه جاشیر و ۱۸ ترکیب در اسانس بذر آن شناسایی شد. اجزای اصلی اسانس اندامهای هوایی گیاه بتاپینن (۲۲/۹٪) و ۳-کارن (۱۶٪) بودند در حالی که اسانس حاصل از بذر به طور عمده حاوی بتا پینن (۳۳٪) و آلفا پینن(۱۰/۱٪) بود.

۱- عضو هیأت علمی موسسه تحقیقات جنگلها و مراتع

مقدمه:

گیاه جاشیر در بسیاری از مناطق ایران، یکی از گیاهان اساسی در تأمین علوفه زمستانی دام است. به طوری که مردم، جاشیر را برای تغذیه دام بهتر از یونجه می‌دانند. در خیلی از روستاهای استانهای غربی کشور مثل روستاهای اطراف پاوه در استان کرمانشاه، گیاه جاشیر را در حیاط خانه‌ها و اطراف روستا می‌کارند و هنگامی که رنگ سبز گیاه به حالت زردی تمایل می‌کند آن را درو کرده و بعد از خشک شدن به انبار منتقل می‌کنند. جاشیر کاربردهای صنعتی و دارویی دارد که در بسیاری از نقاط رویش آن در ایران، به این موضوع توجهی نمی‌شود و تنها جهت تغذیه و پرواربندی دام از گیاه استفاده می‌شود. به علاوه، دام گیاه سبز را مورد چرا قرار نمی‌دهد، مگر اینکه اوایل رویش و یا گل آذین گیاه باشد (۳-۱).

جاشیر گیاهی پایا از خانواده چتریان (Umbliferae) با نام علمی *Prangos ferulacea* است. جنس *Prangos* در ایران ۱۵ گونه دارد که همگی ارزش علوفه‌ای قابل توجهی دارند. علاوه بر ایران در آناتولی، قفقاز و آسیای مرکزی پراکنده‌اند.

در مورد ترکیبهای شیمیایی این گیاه در ایران هیچ گونه بررسی صورت نگرفته است و تعیین ترکیبهای تشکیل دهنده اسانس اندامهای هوایی و بذر جاشیر در جهان نیز برای اولین بار در طی این طرح صورت گرفته است.

البته اسانس حاصل از میوه گیاه جاشیر با بازده ۱/۴٪ حاوی بتا اوسیمن (۲۶/۸۹٪)، گاماترپینن(۲۷/۸٪) و ۴ - ترپینئول (۱۲/۲٪) گزارش شده است (۴). به علاوه ترکیبهایی از قبیل Ferudenol, Lindol, Penthyl coumarins ،Feruliden, Umbliferon , Prangon از ریشهٔ گیاه جاشیر جداسازی شده است (۵).

مشخصات گیاهشناسی *Prangos ferulacea* (L.)Lindl.

نامهای مترادفی برای این گونه گیاهی به شرح زیر وجود دارد.

Prangos macrocarpa Boiss

Cachrys goniocarpa Boiss.

Cachrys prangoides Boiss.

گیاه پایا، ایستاده، بلند به ارتفاع ۲۰۰-۸۰ سانتیمتر.

ساقه : ایستاده بسیار ضخیم، زاویه‌دار، دارای شاخه‌های متقابل یا تقریباً چرخه‌ای و فراهم.

برگ : سبز فاقد کرک، به ندرت زبر و کرکدار، پهن، تخم‌مرغی وسیع، بسیار بریده، و منقسم، با تقسیمات خطی - تسمه‌ای .

گل: زرد، مجتمع در چترهای با ۱۲-۶ شعاع، براکته‌ها گریبان و گریبانک نوک تیز، غشایی، کاسه تقریباً فاقد دندانه، میوه تخم‌مرغی، تقریباً دمدار، دارای بال ایستاده، بسیار باریک‌تر از قطر دانه.

موسم گل: اردیبهشت - تیر

پراکنش در ایران

دامنه‌های مناطق البرز: درهٔ هراز، درهٔ لار، دماوند، شرق، جنوب شرقی: کرمان، آذربایجان : دره زنجان آب، غرب : اراک، هفت چنارون، کوه تاریخا، سیلاخور، ریجاب نزدیک قصر شیرین.

روش کار:

الف - استخراج اسانس

اندامهای هوایی و بذر گیاه جاشیر در اوایل مرداد ماه از ایستگاه تحقیقات مراتع همند آبسرد جمع‌آوری گردید. (مبدأ اصلی اندامهای هوایی گیاه از سنندج و مبدأ اولیه بذر گیاه اصفهان بوده که در ایستگاه تحقیقات همند آبسرد کشت شده است). پس از خشک شدن از هر دو بخش گیاه با دستگاه تقطیر با بخار آب اسانسگیری شد. اسانس به صورت یک لایه روغنی از روی سطح آب جمع‌آوری و برروی سولفات سدیم رطوبت زدایی شد و اسانس خالص برای تزریق به دستگاههای GC و GC/MS آماده سازی شد. اسانس حاصل از اندامهای هوایی گیاه با بازده ۲/۳۳٪ و اسانس حاصل از بذر با بازده ۰/۸۴٪ بدست آمد.

ب - مشخصات دستگاههای مورد استفاده

دستگاه GC

گاز کروماتوگراف Shimadzu مدل 9A.

ستون DB-1 (به طول ۶۰ متر و قطر ۰/۲۵ میلیمتر، ضخامت لایه فاز ساکن ۰/۲۵ میکرومتر) برنامه‌ریزی حرارتی از ۵۰°c تا ۲۲۰°c با افزایش دمای ۲°c در دقیق، دتکتور از نوع FID گاز حامل: هلیم.

دستگاه GC/MS

گاز کروماتوگراف متصل به طیف سنج جرمی از نوع Varian مدل 3400

ستون DB-5 (به طول ۲۵ متر و قطر ۰/۲۵ میلیمتر، ضخامت لایه فاز ساکن ۰/۲۵ میکرومتر) برنامه ریزی حرارتی ستون از 40°c تا ۲۲۰°c با افزایش دمای ۴°c در دقیقه، دمای محفظه تزریق، ۲۵۰°c و گاز حامل: هلیم.

ج ـ شناسایی ترکیبهای تشکیل دهنده اسانس:

پس از رقیق کردن اسانس‌ها در دی‌کلرومتان و تزریق بـهGC و GC/MS و بدست آوردن طیفهای حاصل، ترکیبهای تشکیل دهنده اسانس مورد شناسایی کمی و کیفی قرار گرفت: شناسایی ترکیبها با استفاده از پارامترهای مختلف از قبیل زمان بازداری (t_r)، نسخه بازدرای کواتس (k.l)، مطالعه طیفهای جرمی و مقایسه این پارامترها با ترکیبهای استاندارد و اطلاعات موجود در کتابخانه‌های کامپیوتر دستگاه (GC/MS) صورت گرفته است.

درصد نسبی هر کدام از ترکیبهای تشکیل دهنده اسانس‌ها با توجه به سطح زیر منحنی آن در طیف کروماتوگرام بدست آمده‌است.

بحث و نتیجه‌گیری:

حاصل این کار تحقیقاتی که با مطالعه و بررسی دقیق زمانهای بازداری ترکیبها، اندیس‌های بازداری کواتس، طیفهای جرمی و مقایسه کلیه این پارامترها با ترکیبهای استاندارد صورت گرفته است شناسایی ۳۱ ترکیب مختلف در اسانس حاصل از اندامهای هوایی و ۱۸ ترکیب در اسانس بذر می‌باشد. از بین ترکیبهای شیمیایی شناسایی شده در اسانس اندامهای هوایی ترکیبهای زیر بیشترین غلظت را داشته و در مجموع ۶۲/۷٪ اسانس مذکور را تشکیل می‌دهند.

β- pinene	22.9%
δ-3-carene	16.0%
α− pinene	12.6%
epi-α- bisabolol	7.7%
terpinolene	3.5%

ترکیبهای عمده در اسانس حاصل از بذر گیاه جاشیر عبارتند از :

β- pinene	33.0%
α- pinene	10.1%
δ-3-carene	10.0%
limonene	8.9%
gemacrene D	5.3%

که در مجموع ۶۷/۳ درصد از اسانس بذر را تشکیل می‌دهند.

بقیه ترکیبهای تشکیل دهنده اسانس اندامهای هوایی و بذر گیاه جاشیر همراه با زمان بازداری، اندیس کواتس و درصد نسبی در جدول ۱ دیده می‌شود. در ضمن کروماتوگرامها اسانس‌ها در شکلهای ۱ و ۲ آورده شده است.

همانگونه که در جدول مشاهده می‌گردد ۱۲ جزء از اجزای اسانس اندامهای هوایی گیاه در اسانس حاصله از بذر موجود نیست که اکثر آنها را منوترپنها تشکیل می‌دهند. در عوض درصد بیشتری از برخی سسکوئی ترپنها مثل germacrene D و germacrene B در اسانس بذر وجود دارد.

ترکیبهای عمده اسانس بذر و اندامهای هوایی گیاه جاشیر مثل آلفا و بتا پینن و دلتا ۳-کارن از ترپنهای دو حلقه‌ای هستند. منوترپنهای دو حلقه‌ای دسته مهمی از منوترپنها به شمار می‌روند. این ترکیبها می‌توانند واکنشهای متعددی مثل نوآرایی، انتقال پیون دو گانه، اکسیداسیون، دی‌هیدروژناسیون و هیدروژناسیون را انجام دهند.

باز شدن حلقه می‌تواند در مجاورت اسید نیز صورت گیرد. به علاوه آلفا و بتا پینن می‌توانند از طریق نوآرایی به بور نئول تبدیل شوند.

آلفا و بتا پینن با فرمول بسته $C_{10}H_{16}$ ، در طبیعت به شکلهای ایزومری مختلف وجود دارند. (d, l, dl,) شکل d در اسانس *Pinus halepensis* (تربانتین یونانی) و اسانس

جدول شمارهٔ ۱ - درصد ترکیبهای تشکیل دهندهٔ اسانس بذر و اندامهای هوایی جاشیر

نام ترکیب	اندیس کواتس	اندام‌های هوایی (٪)	بذر (٪)
α-Thujene	۹۲۳	trace	-
α-Pinene	۹۳۰	۱۲/۶	۱۰/۱
camphene	۹۴۷	۰/۱	۰/۳
β-Pinene	۹۷۷	۲۲/۹	۳۳/۰
myrcene	۹۸۷	۲/۶	۳/۰
α-Phellandrene	۱۰۰۰	۱/۸	۳/۰
δ-3-Carene	۱۰۰۵	۱۶/۰	۱۰/۰
P-Ocymene	۱۰۱۹	۱/۲	۱/۵
Limonene	۱۰۲۵	۳/۱	۸/۹
(z)-β-Ocimene	۱۰۳۷	trace	trace
(E)-β-Ocimene	۱۰۴۷	۱/۰	trace
γ-terpinene	۱۰۵۵	۲/۷	۰/۴
m-cresol	۱۰۷۲	۰/۲	-
terpinolene	۱۰۸۵	trace	-
linalool	۱۰۹۸	trace	-
bornyl acetate	۱۲۸۴	۰/۳	-
verbenyl acetate	۱۲۹۲	۰/۳	-
sabinyl acetate	۱۲۹۸	۰/۳	-
β-caryophyllene	۱۴۱۸	۱/۸	trace
α-humulene	۱۴۵۶	۱/۸	trace
(Z)-β-farnesene	۱۴۵۸	۱/۲	-
γ-muurolene	۱۴۷۵	teace	-
germacrene D	۱۴۸۰	۰/۸	۵/۳
bicyclogermacrene	۱۴۹۵	۰/۶	۱/۶
α-muurolene	۱۵۰۰	۰/۷	-
γ-cadinene	۱۵۱۴	۰/۲	-
δ-cadinene	۱۵۲۴	۰/۲	trace
E-γ-bisabolene	۱۵۳۷	۰/۳	-
germacrene B	۱۵۶۵	۱/۵	۳/۹
Epi-α-bisabolol	۱۷۴۲	۷/۷	-

چوب Kinaki به عنوان جزء اصلی بین ۶۰ تا ۸۰ درصد وجود دارد. ایزومر I در تربانتین اسپانیایی به میزان ۹۰ درصد و در تربانتین استرالیایی ۹۵ درصد وجود دارد. آلفا و بتاپینن به صورت مخلوط در تعداد زیادی از اسانس‌ها وجود داشته و به روش تقطیر جزء به جزء قابل استخراج هستند.

آلفا و بتا پینن در واکنشهای متعددی مانند ایزومریزاسیون، اکسیداسیون، هیدراسیون، هیدروبوراسیون و ... شرکت می‌کنند. واکنشهای پرینز از قبیل پیرولیز، پلیمریزاسیون و کوپلیمریزاسیون که تولید ترپنهای الکلی، استری، کتونی و آلدئیدی می‌کند، در مورد این ترکیبها اتفاق می‌افتد. این ترپنها بوی مشخص چوبی، کافوری، لیمویی، نعناعی، علفی، خاکی، میوه‌ای و گلی دارند و به طور وسیع در تهیه عطرها و چاشنی‌ها و مواد دارویی و پلیمرها بکار می‌روند.

همچنین از پینن‌ها در تهیه ترکیبهای ترپنوئیدی دیگر مانند ترپینولین، ترپینن هیدرات، کامفور، کامفن و اوسیمن استفاده می‌شود.

می‌توان گفت که پینن‌ها از شناخته شده‌ترین ترپنها هستند که اهمیت تجاری ویژه داشته و سنتز شیمیایی آنها، سالهاست که انجام می‌شود. این ترکیبها در ساخت صابونها، کرمها، عطر، بخور، پاک‌کننده‌ها، رنگ، روغن، لاک، روکش، لاستیک، چسب، کاغذ، نساجی، داروهای ضدعفونی کننده، حشره کش، آفت کش، چرم و حلالها بکار می‌روند.

از پینن‌ها به مقادیر کم در تهیه اسانسهای مصنوعی مانند گلابی، جوز هندی، شمعدانی، اسطوخودوس و کاج استفاده می‌شود.

۳- کارن با فرمول بسته $C_{10}H_{16}$ از دیگر ترکیبهای اصلی اسانس جاشیر است که میزان آن در اسانس حاصل از برگ قابل ملاحظه‌تر است. این منوترپن که به نام isodiprene نیز خوانده می‌شود در روغنهای فرار گونه‌های مختلفی از جنس کاج (pinus) وجود دارد و بوسیله تقطیر جزء به جزء قابل جداسازی است . ۳- کارن یک روغن بیرنگ با بوی مطبوع و شیرین است که در مجاورت هوا به سرعت اکسیده و

رزینی می‌گردد. با افزودن مقدار بسیار کمی پیروگالول به آن می‌توان از اکسیده شدنش جلوگیری کرد.

۳- کارن به دلیل بوی مطبوعش در عطر سازی مورد مصرف قرار می‌گیرد، ولی چون سنتز آن مشکل است فقط از منابع طبیعی استخراج و استفاده می‌شود.

با توجه به موارد مختلف از جمله:

- میزان به نسبت زیاد اسانس این گیاه.

- ترکیبهای اصلی تشکیل دهنده اسانس گیاه جاشیر که همگی مصارف مهم صنعتی دارند.

- درصد زیاد ۳- کارن که از ترکیبهای مهم گیاهی قابل استفاده در عطرسازی می‌باشد

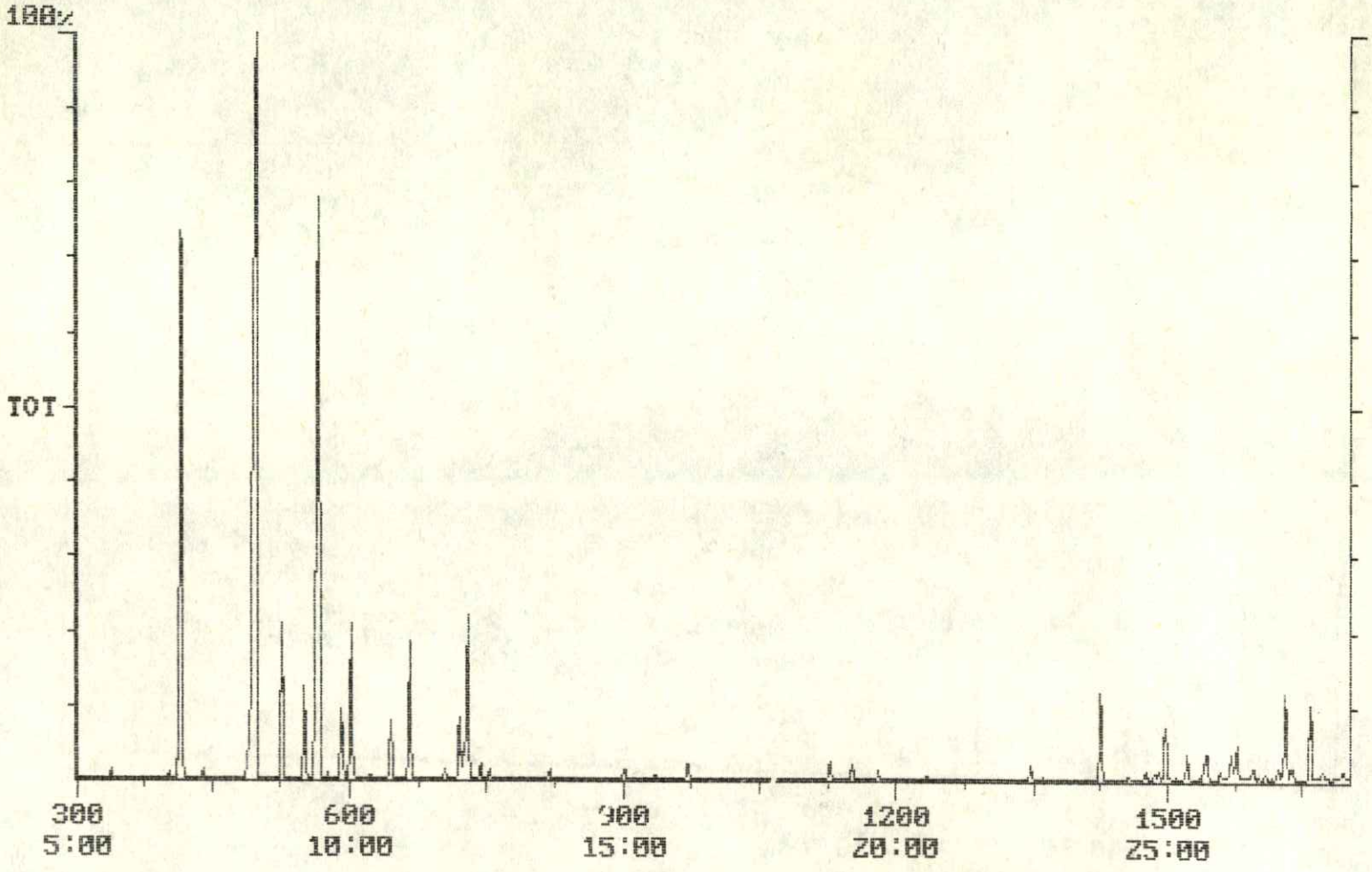
- روش اسانس‌گیری با بخار آب که اگر به صورت صحیح انجام شود دیگر ترکیبهای گیاه به طور کامل دست نخورده باقی می‌مانند.

- استفاده از این گیاه بصورت خشک به عنوان خوارک دام، که در طی خشک شدن گیاه، اسانس آن که از ترکیبهای فرار تشکیل گردیده به تدریج از بین می‌رود.

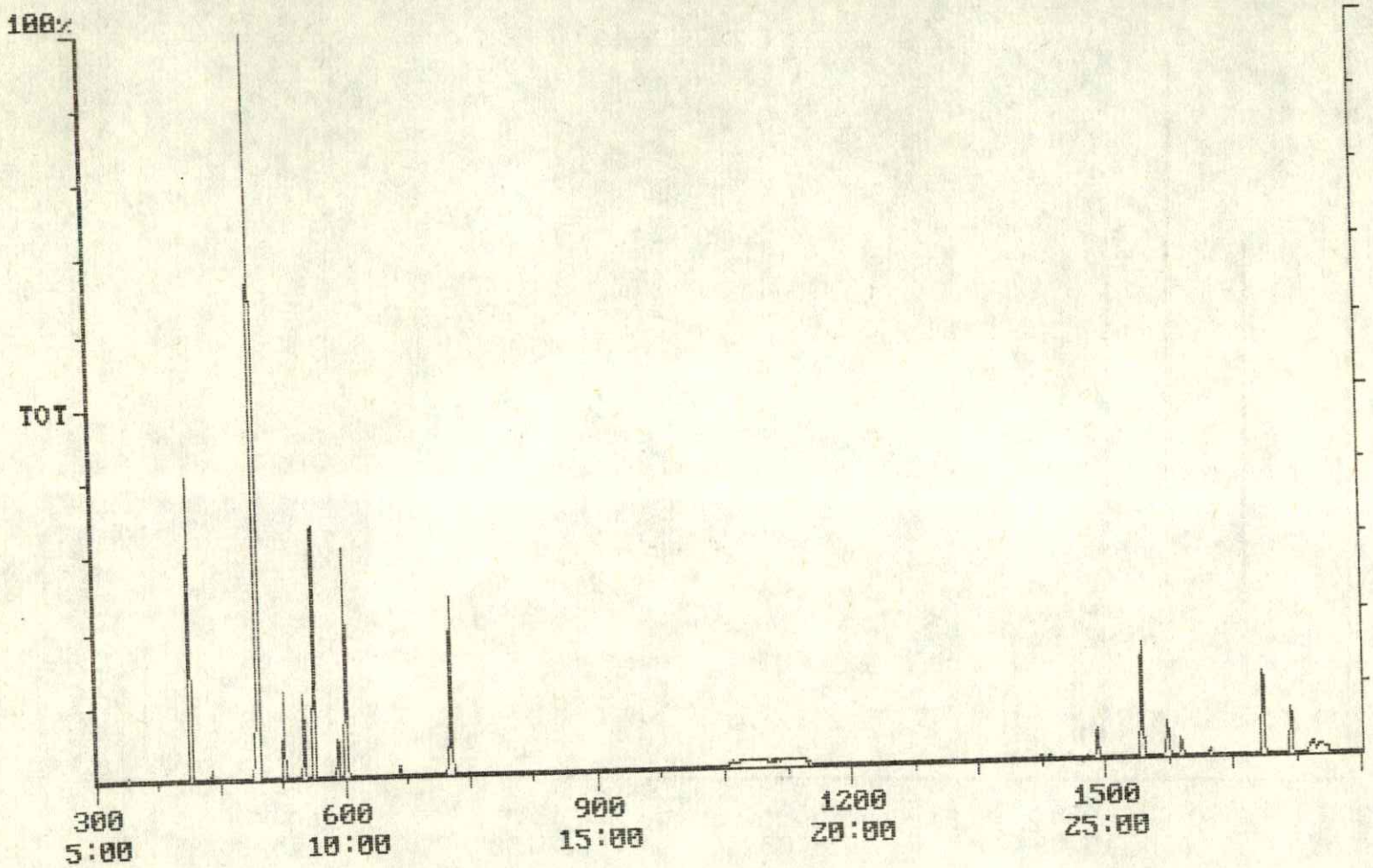
می‌توان توصیه نمود که با ایجاد یک کارخانه اسانس‌گیری در یکی از مناطق کشت و رویش این گیاه، اندامهای هوایی گیاه پس از جمع‌آوری ابتدا اسانس‌گیری شوند و بعد باقیمانده گیاه که از نظر محتوای تغذیه‌ای فرقی نکرده‌است برای خوارک دام بسته‌بندی شده و مورد مصرف قرار گیرد. بدین ترتیب می‌توان مواد با ارزش این گیاه را که در حال حاضر به هدر می‌روند بازیابی نموده و برای مصارف صنعتی در داخل کشور مورد استفاده قرار داد و یا به کشورهای دیگر صادر نمود. قابل ذکر است که می‌توان با عملیات فیزیکو شیمیایی این اسانس را بهینه سازی کرده و بسته به مورد مصرف صنعتی میزان برخی ترکیبهای آن را کم و زیاد کرد.

سپاسگزاری:

از کلیه مسئولان موسسه تحقیقات جنگلها و مراتع که امکان انجام این تحقیق را فراهم نمودند صمیمانه تشکر می‌گردد. همچنین از آقای دکتر ملک‌پور به خاطر فراهم نمودن نمونه‌های گیاهی و آقای دکتر میرزا برای تزریق اسانس‌ها به دستگاه GC/MS و آقای مهندس برازنده برای تزریق اسانس‌ها به دستگاه GC بسیار سپاسگزارم.



شکل شماره ۱ـکروماتوگرام روغن اسانسی موجود در اندامهای هوایی گیاه جاشیر



شکل شماره ۲ـ کروماتوگرام روغن اسانسی حاصل از بذر گیاه جاشیر

منابع مورد استفاده:

۱- حسینی‌زاده سی سختی، علی محمد، محمدعلی زمانی، ۱۳۶۱، گیاه علوفه‌ای جاشیر، واحد آموزش کمیته کشاورزی.

۲- دفتر مرکزی جهاد سازندگی، کمیته کشاورزی، (واحد مرتع)، ۱۳۶۴، جاشیر، واحد آموزش کمیته کشاورزی.

۳- قیطوری، محمد، بهروز ملک‌پور، مصطفی جعفری و عادل جلیلی، پژوهش و سازندگی، شماره ۳۲، صفحه ۳۲، (۱۳۷۵).

4. G.A. Kuznetsova, Yu. N. Yurev, L.V. Kuzmina, G.G. Senchenko and L.I. Shagova, Gas Chromatographic analysis of the essential oils of some types of Prangos., Aktual. Probl. Izuch. Efirnomaslich Rast. Efrin. Masel, 137-138(1970), Chem. Abstr., 76, 89939 (1970).

5. G.A. Kuzenetsova, Yu.N. Yurev, L.V. Kuzmina, G.G. Senchenko and L.I. Shagova, Essential oil composition of fruit of some species of prangos. Rast. Resur., 9, 388-391 (1973), Chem. Abstr., 80, 19366(1973).

6. A. Menghini, M.r. Cagiotti, L. Nontanarella, F.C. Fisher and R. Bos, The essential oil of the fruit of Prangos ferulacea lindly, Essenze Deriv. Agrum., 57(1), 34-40, (1987).

7. K.H.C. Baser and Z. Aytac, (1996) Composition of the essential oil of Prangos ferulacea (L.) Lindl., J. Essen. Oil Res., 8, 297-298.

8. P. Sandra and C. Bicchi, Capillary Gas Chromatography in Essential oil Analysis, Huethig, (1978).

Essential Oil Composition of *Prangos ferulacea* (L.) lindl. (aerial parts and seed)

Fatemeh Safidkon

Jashir is the persian name for *prangos ferulacea* (L.) belonging to the family of Umbelliferae. It is widely distributed all over the mountainous regions of Iran where it is used as a fodder. The fruit oils of *P. ferulacea* have been the subject of previous study.

In this study, the oils obtained by steam distillation of aerial parts and seed of *Prangos ferulacea* (L.) were investigated by a combination of GC and GC/MS. More than 30 compounds in the aerial parts oil, and about 20 compounds in the seed oil have been identified. The main constituents of the oil of aerial parts were β- Pinene (22.9%) and δ-3 carene (16.0%), whereas the seed oil comprised mainly β- Pinene(33.0%) and α- Pinene (10.1%).