



تجزیه شیمیایی روغن اسانسی گیاه *Bunium persicum* (Boiss.) B. Fedtsch. با استفاده از تکنیک کروماتوگرافی گازی کوپل شده با طیف سنج جرمی (GC-MS)

جعفر ایزدی نیا*

گروه شیمی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۳/۰۶/۰۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۳/۰۹/۲۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۳/۰۹/۲۸

چکیده

در این تحقیق گیاه *Bunium persicum* با نام فارسی زیره کرمانی، از شهرستان شاهرود در استان سمنان جمع آوری شد. اسانس گیاه با استفاده از تکنیک تقطیر با آب و تکنیک میکرواستخراج از فضای فوقانی فاز جامد بدست آمد و اسانس های حاصل از دو روش، با استفاده از روش طیف سنج جرمی کوپل شده با کروماتوگرافی گازی (GC-MS) مورد تجزیه شیمیایی قرار گرفت. گاما- ترپینن (۲۴/۷۸٪)، ۱-متیل-۴- (۱-متیل اتیل) سیکلو هگزان (۱۳/۹۶٪)، بتا- میرسن (۱۱/۵۶٪)، اورتو- سیمن (۸/۵۹٪)، ترپینولن (۶/۰۱٪) و جرمکران دی (۵/۲۳٪) ترکیبات اصلی در کل اجزای شناسایی شده (۹۷/۵۲٪) در اسانس اندام هوایی گیاه که به روش تقطیر با آب بدست آمده را تشکیل می دهند. از دیگر ترکیبات موجود در اسانس گیاه می توان از ساینین (۴/۳۶٪)، بتا- اوسیمن (۴/۵۹٪) نام برد. تجزیه اجزای فرار به دست آمده با استفاده از تکنیک میکرواستخراج از فضای فوقانی فاز جامد نشان داد، بتا- فلاندرن (۲۵/۹۵٪)، گاما- ترپینن (۲۲/۷۸٪)، بتا- میرسن (۱۳/۸٪)، آلفا- ترپینولن (۵/۳۹٪) و جرمکران دی (۵/۱۶٪) ترکیبات اصلی در کل اجزای فرار شناسایی شده (۹۴/۵۴٪) می باشند. از دیگر ترکیبات قابل ذکر در اجزای فرار گیاه می توان از بتا- اوسیمن (۴/۴۷٪) و ساینین (۴٪) نام برد.

واژه های کلیدی: *Bunium persicum*، HS-SPME، گاما- ترپینن، بتا- میرسن، اورتو- سیمن و روغن های اسانسی

۱. مقدمه

جنس *Bunium* از تیره چتریان با نام فارسی زیره در ایران ۱۴ گونه دارد که از مشهورترین آنها *B. persicum* (زیره کرمانی) است. اغلب این گیاهان دارای غده زیر زمینی بوده و در دامنه های کوهستانی و اراضی زراعی می رویند. گونه های انحصاری آن در ایران عبارتند از: *B. luristanicum* و *B. Wolfii* از دیگر گونه های آن می توان از *B. cornigerum*، *B. cylindricum*، *B. cornigerum*

*عهده دار مکاتبات: جعفر ایزدی نیا

نشانی: گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

پست الکترونیک: E-mail: Jafar.aboli2011@gmail.com

تلفن: ۰۲۳۳۲۳۹۴۳۲۰۰

B. caroides, *B. elegans*, *B. Lindbergii*, *B. Badghyzi*, *B. microcarpum*, *B. paucifolium*, *B. ectangulum*, *Bunium persicum*, *B. verruculosum*. که علاوه بر ایران در نقاط دیگر نیز می رویند [۱].

غده کروی نامنظم، ساقه به ارتفاع ۴۰-۶۰ سانتیمتر، راست، شیار دار، از میانه با شاخه های دیهیمی، برگ های قاعده ای با دم برگ بلند، با محیطی سه گوشه ای پهن، سه تایی، قطعات اولیه با دم برگچه بلند، قطعات انتهایی سر نیزه ای، منقارک دار، گوه ای، برگ های ساقه ای با غلافی کوتاه، قطعات انتهایی راست، نخعی شکل، به طول تا ۲۰ میلی متر، برگ های فوقانی به قطعات کم و نخعی شکل تقلیل یافته، چترها بزرگ، به قطر تا ۱۵ سانتیمتر، شعاع ها نازک، ۱۰-۲۰ تایی، اغلب گسترده، در حالت گل دار به طول ۱۰-۳۰ میلی متر، در حالت میوه دار به طول ۲۵-۵۰ میلی متر از مشخصات ریخت شناسی گیاه زیره سیاه ایرانی می باشد [۲].



شکل ۱. گیاه *Bunium persicum*

بیشتر تحقیقات انجام شده بر روی زیره به صورت خاص بر روی گیاه *Bunium persicum* صورت گرفته است. بجز بررسی ترکیب های موجود در اسانس میوه این گونه، تحقیقاتی بر روی کربوهیدرات های موجود در آن نیز صورت گرفته است [۳]. گیاهان دارویی با داشتن ترکیب های فعال دارویی و تغذیه ای از نظر گیاه شناسی مهم می باشند. استفاده بیش از حد از آنتی بیوتیک ها اغلب باعث مقاومت روزافزون باکتریها به این داروها شده است. از طرف دیگر، مصرف بی رویه آنتی بیوتیک ها اغلب با عوارض جانبی در بدن انسان همراه است. جنس *Bunium* گونه های دارویی نیز دارد و در طب سنتی استفاده می گردد. برخی از گیاهان با اثر ضد میکروبی در فارماکوپه دارویی کشور ثبت شده اند، از اسانس زیره *Bunium persicum* می توان برای مقابله با برخی میکروبی های بیماری زای خاص استفاده کرد و جایگزینی بی ضرر برای بعضی آنتی بیوتیک ها پیدا نمود [۴].

از خواص دارویی گیاه زیره (*Bunium persicum*) در طب سنتی می توان به مواردی همچون ضد گرفتگی عضلات، بادشکن، اشتها آور، خلط آور، افزایش دهنده ترشح شیر، طعم دهنده در صنایع غذایی و تقویت کننده معده اشاره کرد. از دیگر اثرات دارویی زیره می توان به اثرات ضد سرطانی، مهار کننده رشد باکتری، کاهش دهنده قند خون، ضد نفخ، اشتها آور، محرک، قابض و طعم دهنده اشاره نمود [۵]. رایحه تند و قوی برخی از گونه های خانواده چتریان را به کومین آلدئید نسبت می دهند که ترکیب

شیمیایی اسانس زیره می باشد. در طب گیاهان دارویی، کومین به عنوان محرک، ضد نفخ و ضد میکروب طبقه بندی شده است [۶]. اسانس میوه گیاه *Bunium persicum* به طور عمده حاوی کومین آلدئید و گاما- ترپین آل و آلفا-ترپین ۷-آل است. همچنین برای این گونه خواص ضد میکروبی و ضد قارچی گزارش شده است [۷]. بررسی اسانس گیاه *B.kuhitangi* جمع آوری شده از پارک گلستان در استان گلستان، نشان داد ۹- اپی- (E)- کاریوفیلین (۳۵/۳۸٪)، آلفا-کوپان (۸/۳۸٪) و دلتا- سلینن (۷/۳۵٪) ترکیبات اصلی اسانس گیاه را تشکیل می دهند. همچنین در همین تحقیق اسانس گیاه *B.microcarpum* نیز مورد بررسی قرار گرفت. ۹- اپی- (E)- کاریوفیلین (۷۳/۶۱٪)، دلتا-کوپارینن (۸/۳۷٪) و دلتا- کادینن (۵/۷۵٪) ترکیبات اصلی اسانس گیاه را تشکیل می دهند [۸]. در تاجیکستان ۲۲ ترکیب را در اسانس *Bunium persicum* گزارش کردند که مهمترین آنها شامل پارامنتا- ۱ و ۴- دی ان- ۷-آل (۲۹/۰٪)، گاما-ترپینن (۲۵/۷٪)، بتا-پینن (۱۵/۶٪) و کومین آلدئید (۱۱/۷٪) می باشند [۹]. اسانس گیاه *Bunium persicum* جمع آوری شده از غرب هیمالیا مورد بررسی قرار گرفت، پارا- سیمن (۲۵/۸٪)، گاما- ترپینن (۴۰/۲٪) و کومین آلدئید (۱۲/۸٪) ترکیبات اصلی گیاه می باشند [۱۰]. در تحقیقی اسانس دانه گیاه *B.microcarpum* روئیده در بیرجند، یکبار با روش تقطیر با آب (کلونجر) و در تجربه بعدی با استفاده از مایکروویو بدست آمد، مواد اصلی اسانس عبارتند از: گاما- ترپینن (۳۱/۱۳٪) و ۱۶/۲۸٪، کومین آلدئید (۲۹/۲٪ و ۲۴/۸۵٪)، پارا- سیمن (۱۶/۶٪ و ۱۴/۶۷٪)، در هر دو روش مواد اصلی اسانس مشابه بودند و فعالیت آنتی اکسیدانی تقریباً یکسانی را نشان دادند [۱۱]. در تجربه دیگری اسانس میوه گیاه *B.Luristanicum* جمع آوری شده از شهرستان خرم آباد واقع در استان لرستان نشان داد در ۴۳ ترکیب شناخته شده (۹۵/۱۶٪) در روغن بدست آمده، آنتول (۲۰/۳۶٪)، ایزو پولوگون استات (۲۴/۶۴٪)، کامفور (۱۰/۴۳٪)، گاما- ترپینن (۵/۶٪) و آلفا - پینن (۵/۱۶٪) ترکیبات اصلی اسانس می باشند [۱۲]. همچنین گاما- ترپینن (۴۴/۲٪)، پارا- کومین آلدئید (۱۶/۹٪)، گاما- ترپینن- ۷-آل (۱۰/۵٪) و پارا- سیمن (۸٪) ترکیبات اصلی اسانس *B. Persicum* جمع آوری شده در مشهد را تشکیل می دهند [۱۳]. با توجه به خواص درمانی این گیاه، هدف از انجام این تحقیق بررسی ترکیب درصد مواد موجود در اسانس اندام هوایی گیاه *Bunium persicum* روئیده در شهرستان شاهرود می باشد.

۲. مواد و روش ها

گیاه *Bunium persicum* در خرداد ماه سال ۱۴۰۳ هجری شمسی از منطقه شکار ممنوع تپال شهرستان شاهرود در استان سمنان جمع آوری گردید. سپس اندام هوایی گیاه در سایه و در مجاورت جریان ملایم هوا خشک شد، نام گیاه توسط آقای دکتر مظفریان در سازمان تحقیقات جنگلها و مراتع ایران واقع در تهران تعیین شد.

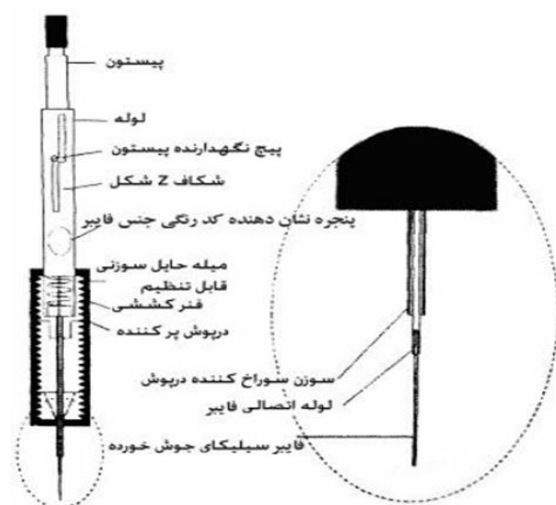
۱-۲. استحصال اسانس گیاه با استفاده از تقطیر با آب (HD)

میزان ۱۰۰ گرم از اندام هوایی گیاه را خرد نموده و اسانس آن را توسط دستگاه کلونجر بدست آوردیم به منظور حذف رطوبت موجود در روغن فرار استحصالی، از سولفات سدیم بدون آب استفاده نمودیم. بازده روغن اسانس بدست آمده از اندام هوایی گیاه

۰/۴٪ حجمی، وزنی می‌باشد. نمونه اسانس تا موعد انجام مراحل آنالیز، در شیشه کوچک تیره و دربسته در یخچال (دمای ۴ درجه سانتیگراد) نگهداری شد.

۲-۲. استحصال اجزاء فرار گیاه توسط تکنیک HS-SPME

در آزمایش دیگر اجزاء فرار گیاه توسط تکنیک HS-SPME بدست آمد. در این تکنیک حدود ۲ گرم گیاه خشک در ویالی قرار داده شده و دمای ویال بین ۶۰ تا ۷۰ درجه سانتیگراد قرار می‌گیرد (شرایط دمایی در حالت بهینه قرار می‌گیرد تا بخارات مواد موجود در اسانس گیاه در فضای بالای سطح جامد به صورت اشباع درآیند) سپس سرنگ SPME در فضای فوقانی ظرف با درب پوشیده قرار داده می‌شود و مواد موجود در بخارات گیاه توسط فاز سیلیکای موجود در سوزن دستگاه جذب می‌گردد. پس از زمان کافی و اشباع شدن فیبرسیلیکا از ترکیبات فرار، فیبر به طور مستقیم در بخش ورودی دستگاه GC/MS قرار می‌گیرد و در اثر دمای قسمت ورودی، مواد موجود در فیبر واجذب گردیده و وارد دستگاه GC/MS شده و مورد شناسایی قرار می‌گیرند [۱۴].

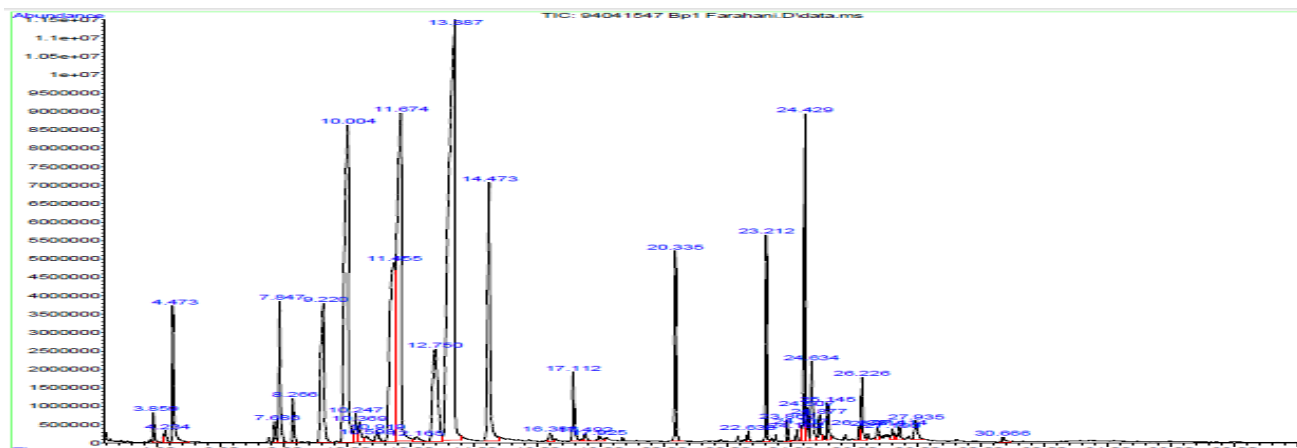


شکل ۲. شمایی ساده از سرنگ مورد استفاده در میکرو استخراج از فضای فوقانی در تکنیک HS-SPME.

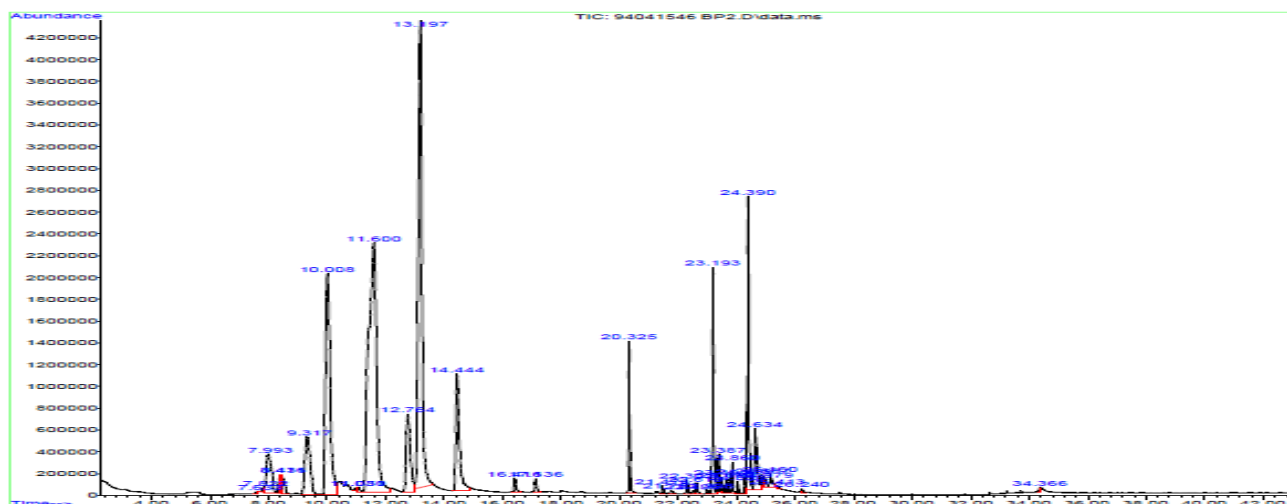
۲-۳. مشخصات دستگاه کروماتوگرافی گازی

در این تحقیق از دستگاه گاز کروماتوگراف Agilent مدل ۷۸۹۰ استفاده شد. ستون موئینه دستگاه با نام HP-5MS دارای طول ۳۰ متر، قطر ۲۵ میلیمتر و ضخامت لایه فاز ساکن ۰/۲۵ میکرون می‌باشد. 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 $8^{\circ} \text{C min}^{-1}$ به ۲۰۰ درجه سانتیگراد رسید، پس از آن با سرعت $40^{\circ} \text{C min}^{-1}$ به ۲۹۰ درجه سانتیگراد رسانده شد و به مدت سه دقیقه در این دما نگهداری شد. آشکارساز 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. در شکل‌های ۳ و ۴ کروماتوگرام اسانس بدست آمده از اندام هوایی گیاه *Bunium persicum* توسط روش

تقطیر با آب و همچنین کروماتوگرام حاصل از تجربه بدست آمده از تجزیه اسانس گیاه *Bunium persicum* توسط تکنیک HS-SPME آمده است.



شکل ۳. کروماتوگرام اسانس اندام هوایی گیاه *Bunium persicum* به دست آمده با استفاده از تکنیک تقطیر با آب.



شکل ۴. کروماتوگرام اسانس اندام هوایی گیاه *Bunium persicum* به دست آمده با استفاده از تکنیک میکرو استخراج از فضای فوقانی فاز جامد.

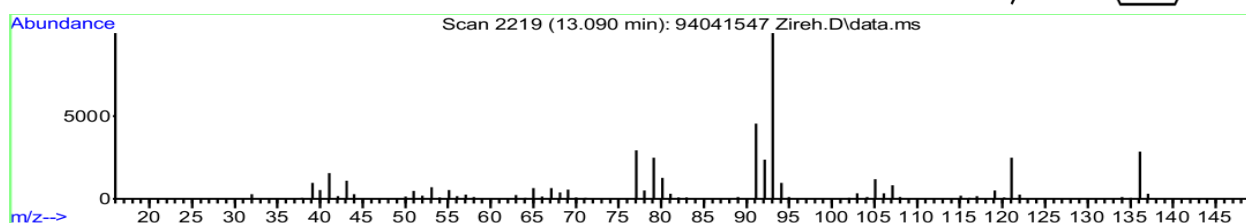
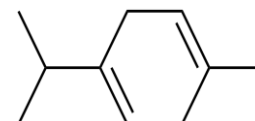
۲-۴. دستگاه کروماتوگراف گازی متصل شده به طیف سنج جرمی

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 ۵۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد و سپس با سرعت $8^{\circ}\text{C min}^{-1}$ به ۲۰۰ درجه سانتیگراد رسید، پس از آن با سرعت $40^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 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

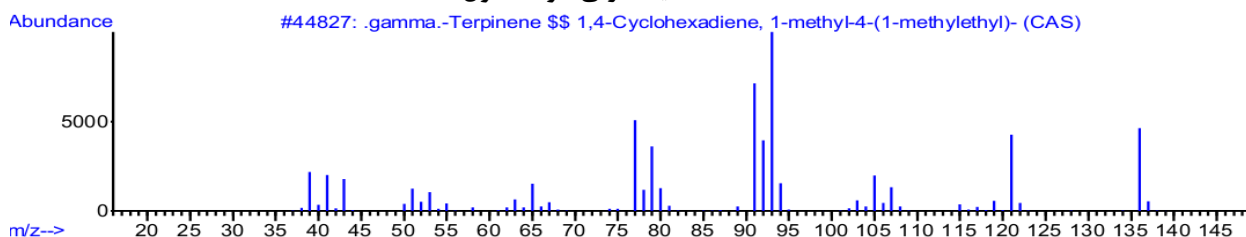
قدرت ۷۰ الکترون ولت جهت یونیزاسیون استفاده شد. ولتاژ دکتور دستگاه ۱/۶۶۵ کیلو ولت بوده دستگاه توانایی ثبت اجرام ۳۰ تا ۴۵۰ واحد جرم اتمی را دارد. سرعت اسکن دستگاه نیز ۲/۸۶ اسکن در ثانیه بوده است.

۲-۵. شناسایی اجزای اسانس

در ابتدا آلکان‌های سری C₈-C₂₅ تحت شرایط ذکر شده به دستگاه GC/MS تزریق و زمان بازداری هر یک از اجزاء بر روی ستون HP- 5M بدست آمد و شاخص کواتس ترکیبات موجود در اسانس بر اساس رابطه مربوطه محاسبه شدند و با مقادیر ذکر شده در منابع معتبر مقایسه گردیدند [۱۵]. در روش دیگر جهت اثبات شناسایی‌های انجام شده، پیک‌های اصلی طیف جرمی نمونه جزء مجهول اسانس را با طیف‌های استاندارد ارائه شده توسط کتابخانه دستگاه مقایسه نموده و نام جزء مجهول را یافته و ساختار آن را نیز از منابع معتبر بدست آوردیم [۱۵]. در شکل‌های ۵ تا ۷ طیف جرمی نمونه‌های ذکر شده و طیف‌های استاندارد ماده آورده شده است.

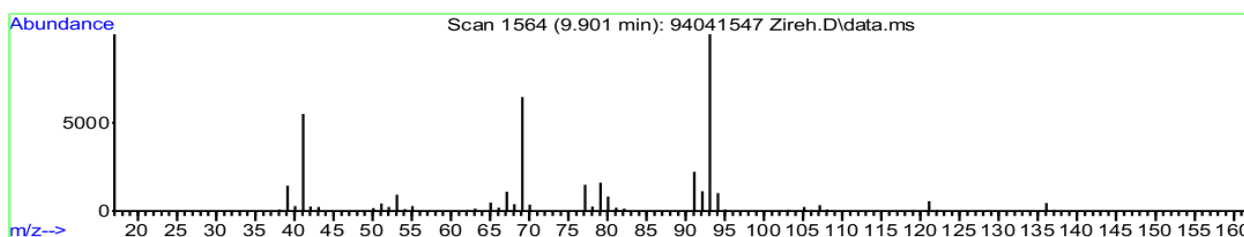
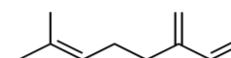


الف. طیف جرمی نمونه مجهول

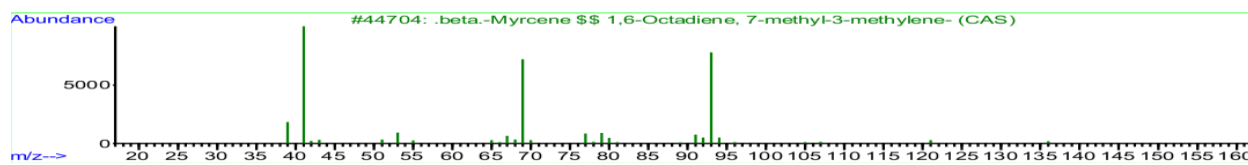


ب. طیف جرمی استاندارد گاما- ترپین

شکل ۵. طیف جرمی نمونه مجهول و طیف جرمی استاندارد گاما- ترپین.

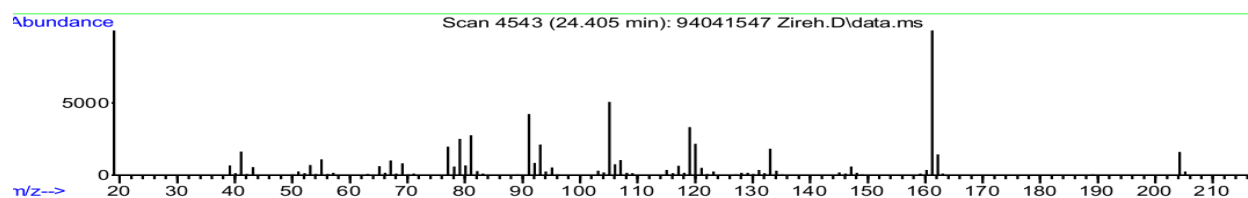
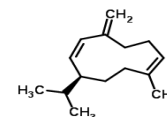


الف. طیف جرمی نمونه مجهول

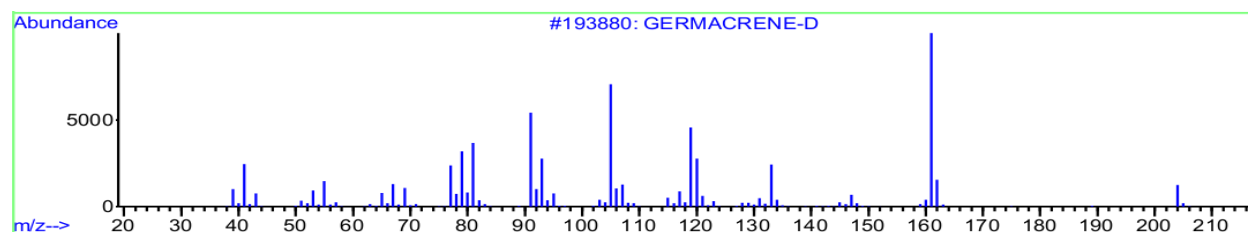


ب. طیف جرمی استاندارد بتا- میرسن

شکل ۶. طیف جرمی نمونه مجهول و طیف جرمی استاندارد بتا- میرسن.



الف. طیف جرمی نمونه مجهول



ب. طیف جرمی استاندارد جرمکران دی

شکل ۷. طیف جرمی نمونه مجهول و طیف جرمی استاندارد جرمکران دی.

۳. نتایج و بحث

بررسی فیتوشیمیایی گیاه جهت بررسی خواص درمانی و کاربردهای دیگر آن حائز اهمیت می‌باشد. در این تحقیق، اسانس گیاه *Bunium persicum* از نظر ترکیبات موجود در آن، ساختار اجزاء و همچنین ترکیب درصد آنها مورد بررسی قرار گرفت. اسانس اندام هوایی گیاه یکبار با استفاده از تکنیک تقطیر با آب و در تجربه دیگر با استفاده از تکنیک میکرواستخراج از فضای فوقانی فضای جامد (HS-SPME) بدست آمد. سپس نتایج بررسی و با یکدیگر مقایسه گردید. همچنین با مقایسه نتایج حاصل با تحقیقات مشابه، اثر اقلیم و آب و هوا بر روی اسانس گیاه مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۱. تجزیه شیمیایی اسانس حاصل از تکنیک تقطیر با آب

تجزیه اسانس بدست آمده با استفاده از روش تقطیر با آب نشان می‌دهد گاما- ترپینن (۲۴/۷۸٪)، ۱-متیل-۴-(۱-متیل اتیل) سیکلو هگزان (۱۳/۹۶٪)، بتا- میرسن (۱۱/۵۶٪)، اورتو- سیمن (۸/۵۹٪)، ترپینولن (۶/۰۱٪) و جرمکران دی (۵/۲۳٪) ترکیبات اصلی در کل اجزای شناسایی شده (۹۷/۵۲٪) در اسانس اندام هوایی گیاه را تشکیل می‌دهند.

جدول ۱. ترکیبات شناسایی شده در اسانس اندام هوایی گیاه *Bunium persicum* با روش تقطیر با آب.

شماره	نام ترکیب	زمان بازداری	اندیس کواتس	ترکیب درصد اجزا
۱	n-octane	۴/۴۷۳	۸۰۰	۲/۱۱
۲	α -thujene	۷/۶۸۶	۹۳۰	۰/۳۰
۳	α -pinene	۷/۸۴۷	۹۳۹	۲/۱۶
۴	camphene	۸/۲۶۶	۹۵۴	۰/۷۰
۵	sabinene	۹/۲۲۰	۹۷۵	۴/۳۶
۶	β -myrcene	۱۰/۰۰۴	۹۹۱	۱۱/۵۶
۷	decane	۱۰/۲۴۷	۱۰۰۰	۰/۶۲
۸	1-phellandrene	۱۰/۵۶۹	۱۰۰۳	۰/۴۹
۹	δ -2-carene	۱۰/۵۹۸	۱۰۰۷	۰/۱۹
۱۰	α -terpinene	۱۰/۹۱۹	۱۰۱۷	۰/۳۲
۱۱	o-cymene	۱۱/۴۵۵	۱۰۲۶	۸/۵۹
۱۲	cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)	۱۱/۶۷۴	۱۰۲۸	۱۳/۶۹
۱۳	δ -3-carene	۱۲/۱۶۵	۱۰۳۱	۰/۲۴
۱۴	β -ocimene	۱۲/۷۵۰	۱۰۵۰	۴/۵۹
۱۵	γ -terpinene	۱۳/۳۸۷	۱۰۶۰	۲۴/۷۸
۱۶	terpinolene	۱۴/۴۷۳	۱۰۸۹	۶/۰۱
۱۷	camphor	۱۶/۳۸۶	۱۱۴۶	۰/۱۶
۱۸	borneol	۱۷/۱۱۲	۱۱۶۹	۱/۱۸
۱۹	terpinen-4-ol	۱۷/۴۹۲	۱۱۷۷	۰/۱۶
۲۰	α -terpineol	۱۷/۹۲۵	۱۱۸۹	۰/۱۸
۲۱	bornyl acetate	۲۰/۳۳۵	۱۲۸۹	۲/۷۳
۲۲	caryophyllene	۲۳/۱۱۲	۱۴۱۹	۲/۷۴
۲۳	α -humulene	۲۳/۸۶۰	۱۴۵۵	۰/۳۰
۲۴	γ -muurolene	۲۴/۳۱۷	۱۴۸۰	۰/۲۰
۲۵	germacrene-D	۲۴/۴۲۹	۱۴۸۵	۵/۲۳
۲۶	β -selinene	۲۴/۵۰۷	۱۴۹۰	۰/۳۶
۲۷	zingiberene	۲۴/۶۳۷	۱۴۹۴	۱/۵۲
۲۸	β -bisabolene	۲۴/۸۷۷	۱۵۰۶	۰/۴۷
۲۹	β -sesquiphellandrene	۲۵/۱۴۵	۱۵۲۳	۰/۶۱
۳۰	spathulenol	۲۶/۱۳۸	۱۵۷۸	۰/۱۸
۳۱	caryophylleneoxide	۲۶/۲۲۶	۱۵۸۳	۰/۹۶
۳۲	α -cadinol	۲۷/۴۱۴	۱۶۵۴	۰/۲۵
total				۹۷/۵۲

جدول ۲. ترکیبات مونو ترپنی اسانس اندام هوایی گیاه *Bunium persicum* با روش تقطیر با آب

مونو ترپن های هیدروکربنی	ترکیب درصد	مونو ترپن های اکسیژن دار	ترکیب درصد
α -thujene	۰/۳	Camphor	۰/۱۶
α -pinene	۲/۱۶	borneol	۱/۱۸
camphene	۰/۷۰	terpinen-4-ol	۰/۱۶
sabinene	۴/۳۶	α -terpineol	۰/۱۸
β -myrcene	۱۱/۵۶	bornyl acetate	۲/۷۳
1-phellandrene	۰/۴۹		
δ -2-carene	۰/۱۹		
α -terpinene	۰/۳۲		
o-cymene	۸/۵۹		
cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)	۱۳/۶۹		
δ -3-carene	۰/۲۴		
β -ocimene	۴/۵۹		
γ -terpinene	۲۴/۷۸		
terpinolene	۶/۰۱		
کل	۷۷/۹۸	کل	۴/۲۶
۸۲/۲۴ = کل مونو ترپن ها			

جدول ۳. ترکیبات سزکویی ترپنی اسانس اندام هوایی گیاه *Bunium persicum* با روش تقطیر با آب

سزکویی ترپن های هیدروکربنی	ترکیب درصد	سزکویی ترپن های اکسیژن دار	ترکیب درصد
caryophyllene	۲/۷۴	spathulenol	۰/۱۸
α -humulene	۰/۰۳	caryophylleneoxide	۰/۹۶
γ -muurolene	۰/۲۰	α -cadinol	۰/۲۵
germacrene-D	۵/۲۳		
β -selinene	۰/۳۶		
zingiberene	۱/۵۲		
β -bisabolene	۰/۴۷		
β -sesquiphellandrene	۰/۶۱		
کل	۱۱/۴۳	کل	۱/۳۹
۱۲/۵۵ = کل سزکویی ترپن ها			

از دیگر ترکیبات موجود در اسانس گیاه می‌توان از سابینن (۴/۳۶٪)، بتا- اوسیمین (۴/۵۹٪)، بورنیل استات (۲/۷۳٪) و کاریوفیلین (۲/۷۴٪) را نام برد. مونوترپن‌ها ۸۲/۲۴٪ اسانس بدست آمده را تشکیل می‌دهند که ۷۷/۹۸٪ آن را مونوترپن‌های هیدروکربنی و ۴/۲۶٪ آن را مونوترپن‌های اکسیژن‌دار تشکیل می‌دهند. سزکویی ترپن‌ها ۱۲/۵۵٪ اسانس شناسایی شده را تشکیل می‌-

دهند که ۱۱/۴۳٪ آن را سسکوئی ترپنهای هیدروکربنی و تنها ۱/۳۹٪ آن را سسکوئی ترپنهای اکسیژن دار تشکیل می دهند. ترکیبات غیرترپنی ۲/۷۳٪ اسانس شناسایی شده را تشکیل می دهند. در جداول ۱ تا ۳ ترکیبات شناسایی شده در اسانس اندام هوایی گیاه گزارش شده است.

۲-۳. تجزیه شیمیائی اسانس حاصل از تکنیک میکرو استخراج از فضای فوقانی فاز جامد

تجزیه اجزای فرار گیاه *Bunium persicum* به دست آمده با استفاده از تکنیک میکرواستخراج از فضای فوقانی فاز جامد نشان داد، بتا- فلاندرن (۲۵/۹۵٪)، گاما- ترپینن (۲۲/۷۸٪)، بتا- میرسن (۱۳/۸٪)، آلفا- ترپینولن (۵/۳۹٪) و جرمکران دی (۵/۱۶٪) ترکیبات اصلی در کل اجزای فرار شناسایی شده (۹۴/۵۴٪) می باشند. از دیگر ترکیبات قابل ذکر در اجزای فرار گیاه می توان از بتا- اوسیمین (۴/۴۷٪) و ساینن (۴٪) نام برد. مونوترپن ها ۸۱/۲۸٪ اسانس بدست آمده را تشکیل می دهند که ۸۰/۵۶٪ آن را مونو ترپن های هیدروکربنی و ۰/۷۲٪ آن را مونوترپن های اکسیژن دار تشکیل می دهند. سزکویی ترپن ها ۱۰/۲۶٪ اسانس شناسایی شده را تشکیل می دهند که همگی سسکوئی ترپن های هیدروکربنی می باشند. در جداول ۴ تا ۶ ترکیبات شناسایی شده در اسانس اندام هوایی گیاه گزارش شده است.

جدول ۴: ترکیبات شناسایی شده اسانس اندام هوایی گیاه *Bunium persicum* در تکنیک میکرو استخراج از فضای فوقانی فاز جامد

شماره	نام ترکیب	زمان بازداری	اندیس کواتس	ترکیب درصد اجزا
۱	α -thujene	۷/۸۲۲	۹۳۰	۰/۰۹
۲	α -pinene	۷/۹۹۳	۹۳۹	۲/۷۲
۳	camphene	۸/۴۱۱	۹۵۴	۱/۲۷
۴	sabinene	۹/۳۱۷	۹۷۵	۴
۵	β -myrcene	۱۰/۰۰۸	۹۹۱	۱۳/۸
۶	α -terpinene	۱۱/۰۳۱	۱۰۱۷	۰/۰۹
۷	β -phellandrene	۱۱/۶	۱۰۳۰	۲۵/۹۵
۸	β -ocimene	۱۲/۷۶۴	۱۰۵۰	۴/۴۷
۹	γ -terpinene	۱۳/۱۹۷	۱۰۶۰	۲۲/۷۸
۱۰	α -terpinolene	۱۴/۴۴۴	۱۰۸۹	۵/۳۹
۱۱	camphor	۱۶/۴۱۶	۱۱۴۶	۰/۳۶
۱۲	borneol	۱۷/۱۳۶	۱۱۶۹	۰/۳۶
۱۳	α -cubebene	۲۱/۷۶۱	۱۳۵۱	۰/۱۰
۱۴	copaene	۲۲/۳۰۷	۱۳۷۷	۰/۲۹
۱۵	trans-caryophyllene	۲۳/۱۹۳	۱۴۱۹	۳/۹۷
۱۶	α -humulene	۲۳/۸۶۰	۱۴۵۵	۰/۵۴

۱۷	γ -muurolene	۲۴/۲۸۸	۱۴۸۰	۰/۲۹
۱۸	germacrene-D	۲۴/۳۹۰	۱۴۸۵	۵/۱۶
۱۹	zingiberene	۲۴/۶۳۴	۱۴۹۴	۲/۲۲
۲۰	β -bisabolene	۲۴/۸۸۷	۱۵۰۷	۰/۲۹
۲۱	δ -cadinene	۲۵/۱۶۰	۱۵۲۳	۰/۴۰
			کل	۹۴/۵۴

جدول ۵. ترکیبات مونو ترپنی موجود در اسانس اندام هوایی گیاه *Bunium persicum* در تکنیک میکرو استخراج از فضای فوقانی فاز جامد

هیدروکربن های مونوترپنی	ترکیب درصد	مونوترپن های اکسیژن دار	ترکیب درصد
α -thujene	۰/۰۹	camphor	۰/۳۶
α -pinene	۲/۷۲	borneol	۰/۳۶
camphene	۱/۲۷		
sabinene	۴		
β -myrcene	۱۳/۸		
α -terpinene	۰/۰۹		
β -phellandrene	۲۵/۹۵		
β -ocimene	۴/۴۷		
γ -terpinene	۲۲/۷۸		
α -terpinolene	۵/۳۹		
کل	۸۰/۵۶	کل	۰/۷۲
کل مونوترپن ها = ۸۱/۲۸٪			

جدول ۶. ترکیبات سزکویی ترپنی اسانس اندام هوایی گیاه *Bunium persicum* در تکنیک میکرو استخراج از فضای فوقانی فاز جامد

سزکویی ترین های هیدروکربنی	ترکیب درصد
α -cubebene	۰/۱۰
copaene	۰/۲۹
trans-caryophyllene	۰/۹۷
α -humulene	۰/۵۴
γ -muurolene	۰/۲۹
germacrene-D	۵/۱۶
zingiberene	۲/۲۲
β -bisabolene	۰/۲۹
δ -cadinene	۰/۴۰
کل سزکویی ترین ها	٪۱۰/۲۶

۳-۳. مقایسه نتایج برخی از تحقیقات انجام شده

بررسی اسانس دانه گیاه *Bunium persicum* جمع‌آوری شده از مشهد نشان داد گاما-ترینین (۰.۴۴/۲٪)، پارا-کومین آلدئید (۰.۱۶/۹٪)، گاما-ترینین-۷-ال (۰.۱۰/۵٪) و پارا-سیمن (۰.۸٪) ترکیبات اصلی اسانس دانه گیاه را تشکیل می‌دهند [۱۶]. بررسی اسانس گیاه *Bunium persicum* جمع‌آوری شده از استان تهران نشان داد گاما-ترینین (۰.۱۵/۵۶٪)، ۲-متیل-۳-فنیل پروپانال (۰.۱۴/۱۸٪)، میرتال (۰.۹/۵۲٪)، ساینین (۰.۹/۱۲٪) و ۱ و ۷-تری-متیل بیسیکلو [۱ و ۲] هپت-۲-ایل-۳-متیل-۲-بوتانوآت (۰.۶/۴۶٪) ترکیبات اصلی اسانس گیاه را تشکیل می‌دهند [۱۷]. با توجه به نمونه تحقیقات انجام شده بر روی مواد فرار موجود در گیاه و همچنین دانه گیاه زیره کرمانی که در موسسات مختلف انجام شده است، ترکیبات مشابه با ترکیب درصد های متفاوت در اسانس زیره در رویشگاه های متفاوت مشاهده می‌شود که می‌تواند بر اثر تفاوت در شرایط اقلیمی رشد گیاه باشد و بررسی این تفاوتها با توجه به اینکه زیره کرمانی به انواع غذاهای ایرانی اضافه می‌گردد، بسیار حائز اهمیت است.

۴. نتیجه گیری

مقایسه نتایج اسانس بدست آمده گیاه *Bunium persicum* به دو روش تقطیر با آب و روش میکرو استخراج از فضای فوقانی فاز جامد نشان می‌دهد، اسانس حاصل از تقطیر با بخار آب حاوی مونوترپن‌ها (۰.۸۲/۲۴٪) و سزکویی ترپن‌ها (۰.۱۲/۵۵٪) می‌باشد و در کل اسانس شناسایی شده (۰.۹۷/۵۲٪)، ترپن های هیدروکربنی ۰.۸۹/۴۱٪ و ترپن های اکسیژن دار (۰.۵/۶۵٪) روغن فرار گیاه را تشکیل می‌دهند. در حالیکه در اجزاء فرار شناسایی شده (۰.۹۴/۵۴٪) در تجربه حاصل از روش میکرو استخراج از فضای فوقانی فاز جامد، ۰.۸۱/۲۸٪ از ترکیبات شناسایی شده را مونوترپن‌ها تشکیل می‌دهند که ۰.۸۰/۵۶٪ آن را مونو ترپن های هیدروکربنی و تنها ۰.۰۷/۷۲٪ آن را مونو ترپن های اکسیژن دار تشکیل می‌دهند. کل سسکوئی ترپن های شناسایی شده به صورت هیدروکربنی به میزان ۰.۱۰/۲۶٪ اسانس شناسایی شده گیاه را تشکیل می‌دهند. بنابراین به نظر می‌رسد روش تقطیر با آب روش مناسب تری برای بررسی ترکیبات با فراریت کمتر موجود در اسانس گیاه می‌باشد. و روش میکرو استخراج از فضای فوقانی فاز جامد نیز از مزیت زمان کوتاه آزمایش و نیز دوری از اثرات نامطلوب دمای بالا در زمان طولانی (تجربه تقطیر با آب) بر روی ترکیبات فرار گیاه برخوردار است. بنابراین با توجه به نظر محقق از هر دو روش می‌توان جهت بررسی ترکیبات سنتز ثانویه گیاه سود جست.

۵. تقدیر و تشکر

از جناب آقای دکتر ولی الله مظفریان و سازمان تحقیقات جنگل‌ها و مراتع ایران که زحمت نامگذاری علمی این گیاه را متحمل شدند کمال تشکر را داریم.

۶. مراجع

- [1] Mozaffarian, V. (1996). *Dictionary of Iranian Plant Names*. Farhang Mo'aser. 85
- [2] Mozaffarian, V. (2013) *identification of medicinal and aromatic plants of IRAN*. 1154.
- [3] Rakhimov, D. A., Stepanenko, G. A., Ubaev, K., Glushenkova, A. I., & Kondratenko, E. S. (1984). Oil and carbohydrates of the fruit of *Bunium persicum*. *Chemistry of Natural Compounds*, 20(2), 225-226.

- [4] Rakhimov, D. A., Yuldasheva, N. P., Ubaev, K., & Khamidkhodzhaev, S. A. (1987). Polysaccharides of *Bunium persicum*. *Chemistry of Natural Compounds*, 23(1), 116-117.
- [5] Narayan, V. K., & Giridhar, K. R. (1980). The in vitro efficacy of essential oils of some umbellifera plants. *Indian Drugs*, 17(12), 394-396.
- [6] Mhboubi, M. and Kazempour, N. (2009). *Indian Journal Of Pharmaceutical Sciences*. 71(3) 343.
- [7] Sekine, T., Sugano, M., Majid, A., and Fujii, Y.(2007). Antifungal effects of volatile compounds from black zira (*Bunium persicum*) and other spices and herbs. *Journal of chemical ecology*, 33, 2123-2132.
- [8] Jaimand, K., Rezaee, M. B., Azimi, R., Nadery, M., Fekry, S., and Golypour, M.(2021). Chemical Composition Essential Oils of *Bunium kuhitangi* Nevski and *Bunium microcarpum* (Boiss) Freyn & Bornm. *Journal of Medicinal plants and By-Products*, 10(2), 179-182.
- [9] Zhang, H. (2013). *A gas chromatographic/mass spectral analysis of aromatic medicinal plants from Tajikistan*. The University of Alabama in Huntsville.
- [10] Stappen, I., Tabanca, N., Ali, A., Wedge, D. E., Wanner, J., Gochev, V., ... & Jirovetz, L.(2017). Biological activity of *Bunium persicum* essential oil from Western Himalaya. *Planta Medica International Open*, 4(02), e52-e58.
- [11] Mazidi, S., Rezaei, K., Golmakani, M. T., Sharifan, A., & Rezaadeh, S.(2012). Antioxidant activity of essential oil from black zira (*Bunium persicum*boiss.) obtained by microwave-assisted hydrodistillation. *J. Agr. Sci. Tech.*(14) 1013-1022.
- [12] Mazidi, S., Rezaei, K., Golmakani, M. T., Sharifan, A., & Rezaadeh, S.(2012). Antioxidant activity of essential oil from black zira (*Bunium persicum* boiss.) obtained by microwave-assisted hydrodistillation. *J. Agr. Sci. Tech.*(14) 1013.
- [13] Noori, Z., Khanzadi, S., Jamshidi, A., & Seifi, H. A. (2014). Modeling the effects of *Bunium persicum* (Black Zira) essential oil, pH, inoculums size and temperature on the growth of *Listeria monocytogenes*. *Iranian Journal of Veterinary Research*. 15(3)272.
- [14] Lord, H., & Pawliszyn, J. (2000). Evolution of solid-phase microextraction technology. *Journal of Chromatography A*, 885(1-2), 153-193.
- [15] Adams, R. P. (2001). *Identification of essential oil components by gas chromatography/quadrupole mass spectroscopy*. Allured publishing corporation.
- [16] Noori, Z., Khanzadi, S., Jamshidi, A., & Seifi, H. A. (2014). Modeling the effects of *Bunium persicum* (Black Zira) essential oil, pH, inoculums size and temperature on the growth of *Listeria monocytogenes*. *Iranian Journal of Veterinary Research, Shiraz University*.272.
- [17] Balal, A., Sharifzadeh, A., Shokri, H., & Khosravi, A. R. (2021). Effects of *Bunium persicum* essential oil on the reduction of spore germination, growth, and expression of FUM1 and FUM14 genes in *Fusarium verticillioides* isolates. *Current Medical Mycology*, 7(2), 14.

Chemical composition of the essential oil of the *Bunium persicum* (Boiss.)B. Fedtsch. Using gas chromatography coupled with mass spectroscopy

Jafar Izadi Nia^{*†}

Department of Chemistry, Shahrood Branch, Islamic Azad University, Shahrood, Iran

Submitted: 26 August 2024, Revised: 11 December 2024, Accepted: 18 December 2024

Abstract

In this investigation *Bunium persicum* with Persian name zire kermani. Collected from shahrood aria, semnan province and the essential oil of aerial part of plant was obtained with hydrodistillation and solid phase microextraction (HS-SPME) instrument and analyzed by GC and GC/MS. Analysis essential oil obtained with hydrodistillation showed γ -terpinene (24.78%) 1-methyl-4-(1-methylethenyl) cyclohexene(13.96%), β -myrcene (11.56%), o-cymene (8.59%) terpinolene(6.01%), and germacrene-D (5.23%) were the main component in the total recognized (97.52%) aerial part oil. The other notable component were β -ocimene (4.59%) and sabinene (4.36%). The analysis of the volatile oil obtained with HS-SPME instrument from aerial part of the plant showed that β -phellandrene(25.95%), γ -terpinene (22.78%), β -myrcene (13.8%), terpinolene (5.39%) and germacrene-D(5.16%) were the main component in the total recognized (94.54%) oil from aerial part of the plant. the other notable component were β -ocimene (4.47%) and trans-caryophyllene (3.97%).

Keywords: *Bunium persicum*, HS-SPME, γ -Terpinene, β -Myrcene, o-Cymene and essential oil

*Corresponding author : Jafar Izadi Nia

Address: Department of Chemistry, Shahrood Branch, Islamic Azad University, Shahrood, Iran.

Tel: 02332394320

E-mail: Jafar.aboli2011@gmail.com