

بررسی ترکیبهای تشکیل دهنده اسانس آویشن شیرازی *Zataria multiflora* Boiss.

محل جمع آوری گیاه: استان فارس

فصل جمع آوری گیاه: خردادماه

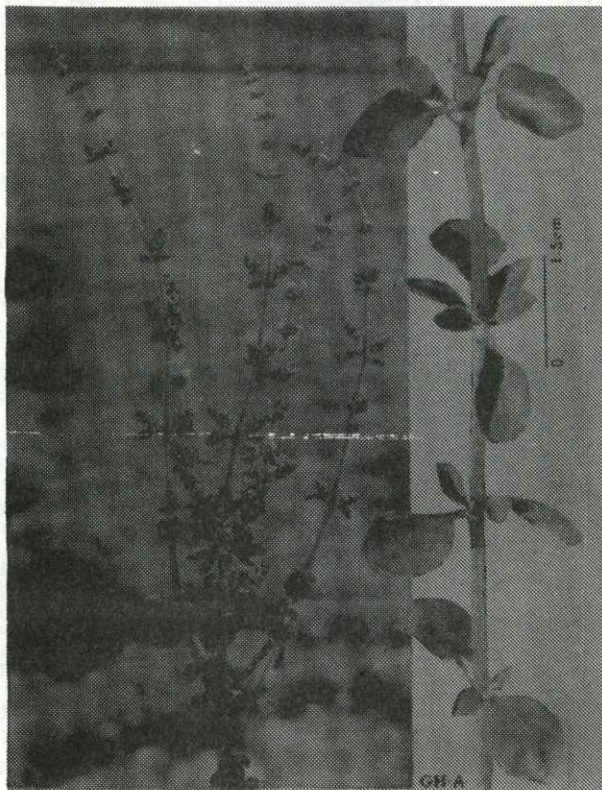
اندام مورد استفاده: قسمت هوایی گیاه

روش اسانس گیری: تقطیر با آب و بخار با دستگاه Kaiser & Lang

بازده اسانس: ۳/۳ درصد نسبت به وزن گیاه خشک

ترکیبهای اصلی: کارواکرول (۳۷٪)، ارتو-سیمن (۱۵٪)، دودکان (۹٪)، گاما-

ترپینن (۶/۵٪)



ویژگیهای گیاهی:

آویشن شیرازی، گیاهی است بوته‌ای و پایا به ارتفاع ۸۰-۴۰ سانتیمتر و با مشخصات زیر:

ساقه: متعدد، محکم و مقاوم، در پایین چوبی شده، با پوست خاکستری رنگ متمایل به سفید، یا کمی متمایل به قهوه‌ای، گردینه‌پوش، بسیار منشعب، باشاخه‌های باریک متمایل به سفید و گردینه‌پوش.

برگ: کوچک، دارای دم‌برگ کوتاه، مدور، با طول و عرض (۱۳-)، ۷-۵ (-۳) میلیمتر، یا بیضی، در قاعده مقطع یا تقریباً "قلبی شکل" در انتها مدور یا به ندرت مدور و نوکچه‌دار، جوانه‌ها سفید و گردینه‌پوش و بعد تقریباً فاقد پوشش کرک، منقوط، در بخش گلدار کوچک و باریک.

گل: سفید، ریز و کوچک، مجتمع در گرزندهای کوچک، یا چرخه‌های بدون دم‌گل، کوچک و گویچه‌ای، بسیار متراکم واقع در گل‌آذینهای باریک تسییح مانند، ساده، براکته‌ها بیضی کشیده، کاسه غشایی، کوتاه به طول ۲ میلیمتر، ۵ پهلوی و در زاویه‌ها مؤکدار، دارای دندانه‌های مثلثی کوتاه با انتهای کند، در بخش گلو یا دهانه کرکدار، جام کوچک، تقریباً مانده در کاسه، دولبه، لب بالایی آن کوتاه و منتهی به دو بخش کم عمق، لب پایینی سه بخشی، پرچمها ۴ عدد و دو به دو مساوی، مانده در جام بساکها متعامد، فندقه تخم مرغی و دارای سطح صاف.

پراکنش جغرافیایی:

بخش مرکزی: نجف آباد اصفهان، کلاه گزی، شاهکده، شهبازان؛ یزد: شاه ملک به طرف چوپانان، خورمیز در ۱۵ کیلومتری مهریز، دزفول در خوزستان؛ جنوب: فارس، فیروزآباد، کوه سیوند، چنار اهدار، کوه خورموج نزدیک بوشهر؛ جنوب شرقی: بین

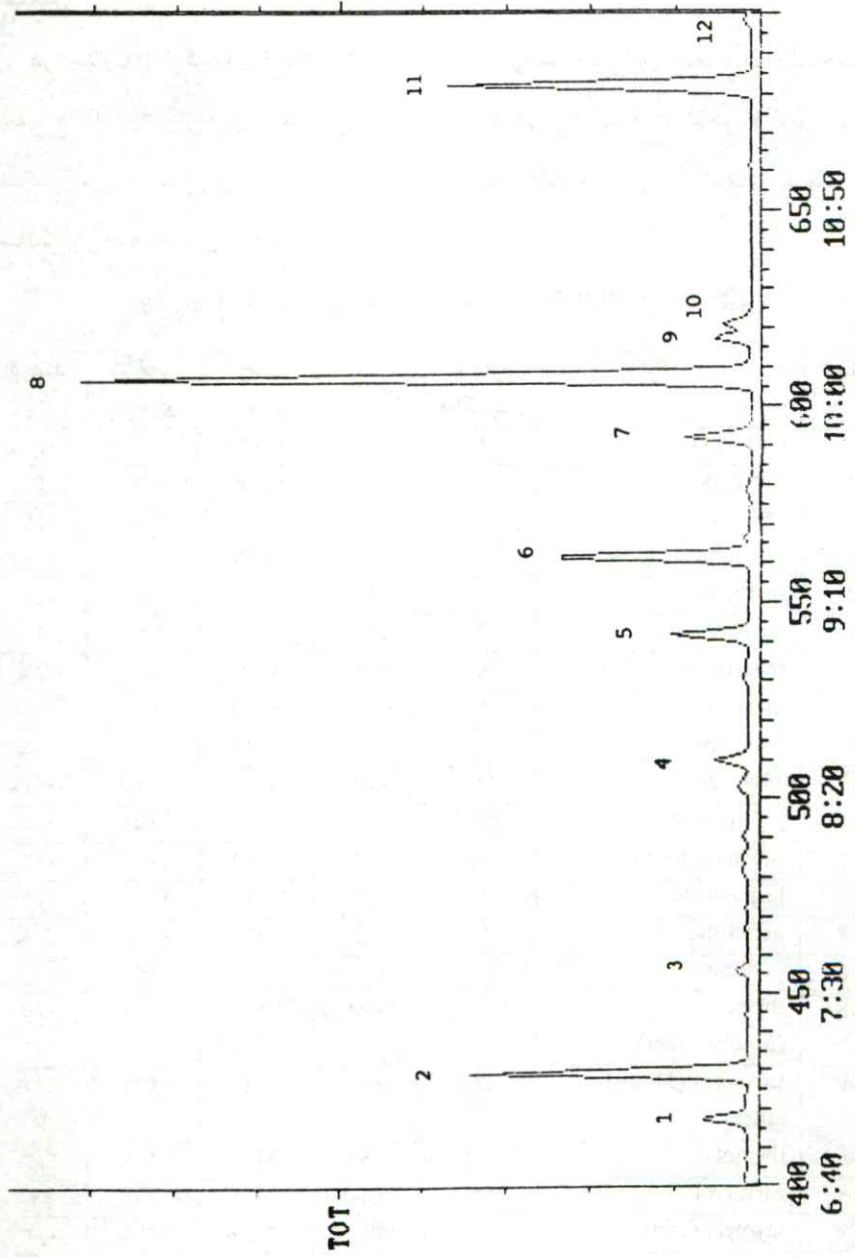
نتایج

در جدول ۱ ترکیبهای تشکیل دهنده اسانس آویشن شیرازی همراه با مشخصات طیفی مانند زمان بازداری، اندیس کواتس و درصد هر ترکیب، و در شکل ۱ کروماتوگرام اسانس آویشن شیرازی مشاهده می شود. در ضمن طیف جرمی ترکیبهای عمده این اسانس در صفحه های ۹۸ تا ۹۹ آورده شده است.

جدول ۱: ترکیبهای شیمیایی اسانس *Zataria multiflora*

شماره	ترکیب	شماره فراکسیون	شماره Scan	زمان بازداری	شاخص بازداری	درصد
۱	α -thujene	۹	۴۲۲	۷/۰۳	۹۲۵	۰/۹
۲	α -pinene	۵	۴۳۶	۷/۲۶	۹۳۳	۵
۳	camphene	۷	۴۶۳	۷/۷	۹۴۷	۰/۳
۴	sabinene	۷	۵۰۹	۸/۴۸	۹۷۰	۰/۶
۵	myrcene	۹	۵۴۶	۹/۱۰	۹۸۶	۱/۶
۶	decane	*	۵۶۱	۹/۳۵	۹۹۶	۴
۷	α -terpinene	۹	۵۹۶	۹/۹۳	۱۰۱۳	۱/۴
۸	ortho-cymene	*	۶۰۷	۱۰/۱۱	۱۰۱۸	۱۵
۹	limonene	۹	۶۲۱	۱۰/۳۵	۱۰۲۶	۰/۸
۱۰	1,8-cineole	۱۴	۶۲۵	۱۰/۴۱	۱۰۲۷	۰/۷
۱۱	γ -terpinene	۱۱	۶۸۸	۱۱/۴۵	۱۰۵۷	۶/۵
۱۲	sabinene hydrate	۱۹	۷۰۳	۱۱/۷۱	۱۰۶۴	۰/۳
۱۳	terpinolene	۹	۷۴۹	۱۲/۴۸	۱۰۸۶	۰/۲
۱۴	undecane	*	۷۷۵	۱۲/۹۱	۱۰۹۸	۳/۸
۱۵	dodecane	*	۹۹۳	۱۶/۵۵	۱۱۹۸	۹
۱۶	thymol (Methyl ether)	۱۴	۱۰۶۸	۱۷/۸	۱۲۳۲	۰/۵
۱۷	carvacrol (Methyl ether)	۱۴	۱۰۸۹	۱۸/۱۵	۱۲۴۲	۵/۲
۱۸	thymol	۱۴	۱۱۹۱	۱۹/۸۵	۱۲۸۹	۳/۳
۱۹	carvacrol	۱۴	۱۲۱۰	۲۰/۱۶	۱۲۹۸	۳۷
۲۰	thymyl acetate	۱۴	۱۳۱۵	۲۲/۵۶	۱۳۴۹	۰/۲
۲۱	tetradecane	*	۱۴۰۷	۲۳/۴۵	۱۳۹۴	۲
۲۲	β -caryophyllene	۱۱	۱۴۵۴	۲۴/۲۳	۱۴۱۸	۲

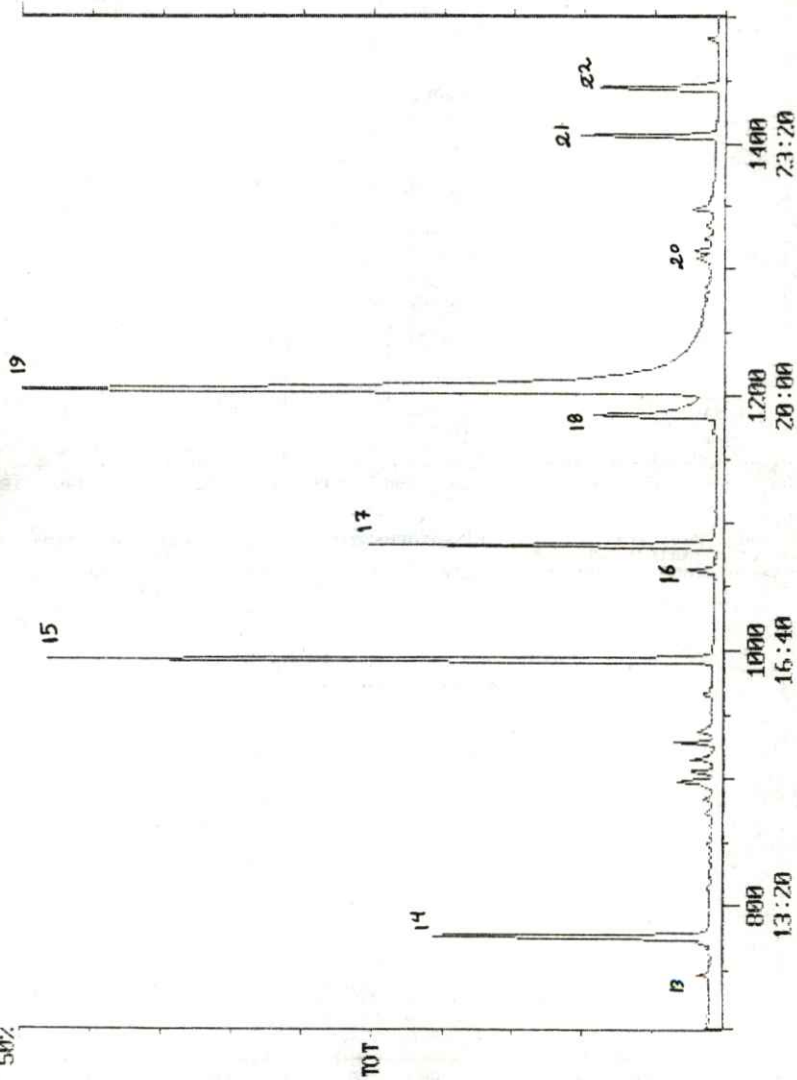
* شناسایی شده در اسانس قبل از جداسازی روی ستون سلیکاژل



شکل ۱- کروماتوگرام اساس آویشن شیرازی. *Zataria multiflora* Boiss.

Chromatogram Plot
Comment: ZOTAB10 MULTIFLORA
Scan No: 1500 Retention Time: 25:00 Mass Range: 40 - 150
Plotted: 700 to 1500 Range: 1 to 2400 100% = 1855277
50%

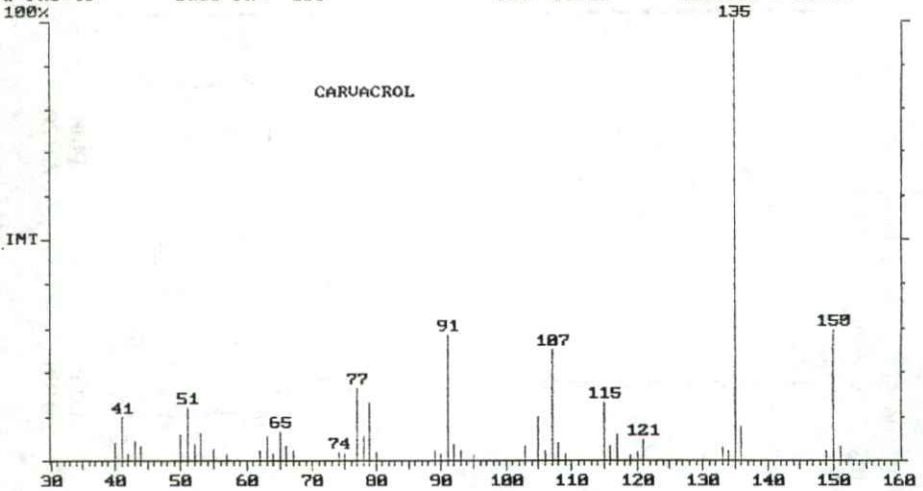
File: 0:ZOTAB-4 Date: 24 Jan 1994 13:09:39



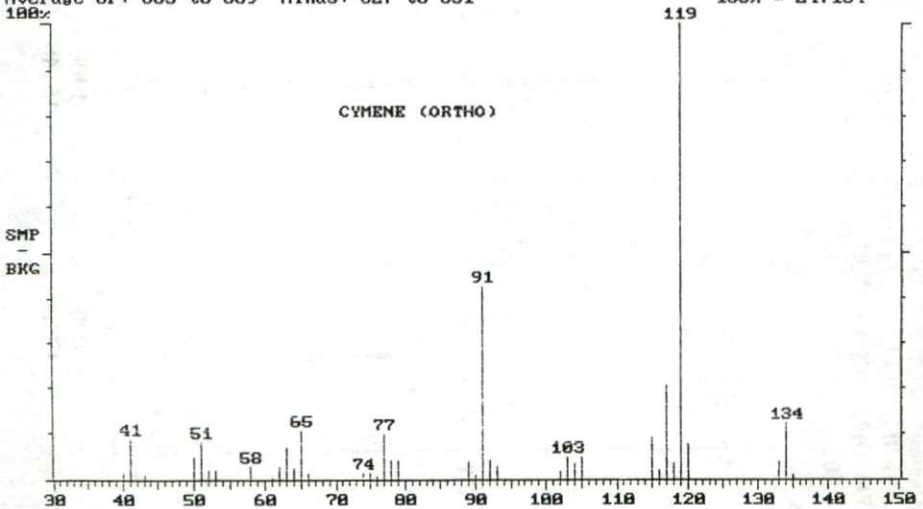
ادامه شکل ۱ -

تحقیقات گیاهان دارویی و معطر ۹۸

Spectrum Plot E:\SATURN\ZATA-4 Date: 01/24/94 13:09:39
Comment: ZATARIA MULTIFLORA
Scan No: 1210 Retention Time: 20:10 RIC: 326992 Mass Range: 40 - 151
Pks: 48 Base Pk: 135 Int: 88722 100.00% = 88722
100%

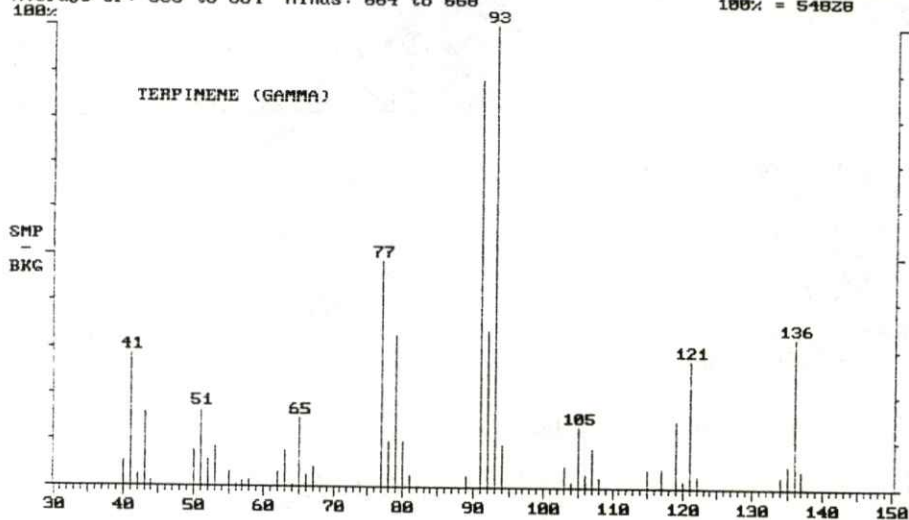


Background Subtract E:\SATURN\ZATA-4 Date: 01/24/94 13:09:39
Comment: ZATARIA MULTIFLORA
Average of: 605 to 609 Minus: 627 to 631
100% = 247154



تحقیقات گیاهان دارویی و معطر ۹۹

Background Subtract E:\SATURN\ZATA-4 Date: 81/24/94 13:09:39
Comment: ZATARIA MULTIPLORA
Average of: 688 to 684 Minus: 664 to 668 100% = 54828



بحث

حاصل این کار تحقیقاتی که با مطالعه و بررسی دقیق زمان بازداری (t_R) ترکیبها، اندیسهای بازداری کوتاه، طیفهای جرمی و مقایسه کلیه این پارامترها با ترکیبهای استاندارد انجام شده است، شناسایی ۲۱ منوترپن و یک سزکویی ترپن بوده که از نظر غلظت دارای مقادیر بیش از ۰/۲٪ بوده‌اند. از میان ترکیبات ذکر شده شش ترکیب:

1. Carvacrol ٪۳۷
2. O-Cymene ٪۱۵
3. Dodecane ٪۹
4. γ -Terpinene ٪۶/۵
5. Carvacrol (methy ether) ٪۵/۲
6. α - Pinene ٪۵

بیشترین درصد را داشته و در مجموع ۷۷/۷٪ اسانس را تشکیل می‌دهند. بقیه ترکیبهای اسانس عبارتند از:

بتا-کاریوفیلن ۲٪ - الفا توجن ۰/۹ - کامفن ۰/۳٪ - ساینن ۰/۶٪ - میرسن ۰/۶٪
دکان ۴٪ - آلفا - ترپینن ۱/۴٪ - لیمونن ۰/۸٪ - ۱ و ۸ - سینئول ۰/۷٪ - ساینن
هیدرات ۰/۳٪ - ترپینولن ۰/۲٪ - آندکان ۳/۸٪ - متیل اتر تیمول ۰/۵٪ - تیمول
۳/۳٪ - تیمول استات ۰/۲٪ - ترادکان ۰/۲٪.

کارواکرول با مشخصات:

b.p: 237.5

m.p: 1.0°

تحقیقات گیاهان دارویی و معطر ۱۰۱

n_D : 1.5234

فرمول بسته: $C_{10}H_{14}O$

یک منوترپن اکسیژن دار و یک ترکیب فنلی تجاری مهم می باشد. از نظر دارویی به عنوان ضد عفونی کننده، میکروب کش و قارچ کش بکار می رود و همچنین به عنوان داروی بی حس کننده در دندان درد مورد استفاده قرار می گیرد. در عطر سازی برای تهیه اسانسهای مصنوعی و در صابون سازی استفاده می شود. به عنوان طعم دهنده در چاشنی ها، گوشت و شوینده های دهان مصرف می شود. کارواکرول به طور سنتزی از P-سیمن به دست می آید.

آلفا - پینن با مشخصات

m.p: 132°

b.p: 52.5°

d_4^{20} : 0.8592

n_D : 1.4664

فرمول بسته: $C_{10}H_{16}$

از منوترپن های هیدروکربنی حلقوی است که از نظر تجاری بسیار مهم می باشد. در طبیعت به اشکال مختلف وجود دارد (dl, l, d)، از آلفا - پینن برای تهیه کامفر صنعتی و تولید حدواسط های کامفر استفاده می شود. تهیه آلفا - پینن خالص راه را برای تولید صنعتی ترپینئول جهت مصارف عطری و دارویی فراهم می کند. آلفا - پینن و بتا - پینن در ساخت فرآورده های مختلف مثل صابون، کرم، عطر، بخور، پاک کننده ها، رنگ، روغن، روکش، لاک، لاستیک، چسب، کاغذ، نساجی، داروهای ضد عفونی کننده حشره کش و... استفاده وسیع دارند.

بتا - کاربوفیلین با مشخصات:

m.p: 129-130°

d: 0.905

فرمول مولکولی: $C_{15}H_{24}$

یک سزکویی ترین می باشد که در تعداد زیادی از گیاهان وجود دارد و عمده ترین منبع آن میخک می باشد. کربوفیلین به طور تجارתי به صورت مایع بارنگ زرد روشن در دسترس است. این ترکیب علاوه بر مصارف متعدد که در صنعت به عنوان یک ماده جهت سنتز ملکولهای جدیدتر مثل کربوفیلین الکل، استات کربوفیلین، الکیل اتر کربوفیلین الکل و اکسید کربوفیلین به کار می رود که این مواد کاربرد وسیع صنعتی دارند. بسیاری از ترکیبهای دیگر موجود در اسانس دارای خواص دارویی و کاربردهای صنعتی می باشند که چون در سایر گزارشات منتشر شده ذکر شده است از ذکر مجدد آن خودداری می کنیم.

40-250°C at 4°C/min. Peaks were integrated by a chromatopac C-R3A data processor and quantitation was carried out by area normalization method neglecting response factors.

Gas Chromatography-Mass Spectrometry

The GC/MS unit consist of a 3400 Varian gas chromatograph, equipped with DB-5 fused - silica column (30 m × 250 μm i.d.), film thickness 0.25 μm, J & W scientific Inc.) and interfaced with a Varian ion trap detector, column temperature was programmed 40-200°C at 4°C/min, injector and transfer line temperatures were 210°C, 220°C respectively; carrier gas, helium, carrier gas at a flow rate of 40 ml/min; splitting ratio 1:13; Ionization energy 70 ev; mass range 40-400, scan mode El.

Results & Discussion

Careful analysis by GC and GC/MS of the essential oil from *Zataria multiflora* allowed us to identify components. Their identification was assigned on the basis of comparison with authentic material, GC retention times, mass spectra and Kovats retention, indices. The chromatograms showed the presence of approximately 44 compounds among which 22 compounds had concentration above 0.2% (table I). The results of analysis revealed the presence of cravacrol (37%), ortho-cymene (15%), α-pinene (5%), thymol (3.3%) and dodecane (9%) as the major compounds in this plant.

Essential oil composition of *Zataria multiflora* Boiss.

*Zataria multiflora*¹ from Labiatae family which is widely distributed in south, south-east and central provinces of Iran. Fresh & dry leaves are locally used as an pharmaceutical agent and also as a spice. The literatures show the carvacrol as major compound in oils extracted from different origins. As part of a screening programme on the aromatic plants of Iran, we are going to report the chemical composition of the essential oil from *Zataria multiflora* which is named locally "Avishan Shirazi".

Experimental: Isolation of the essential oil

The aerial parts of plant were collected from Fars province during the summer. The collected plant was dried at room temperature and then (50 g leaves) subjected to water and steam distillation in a kaiser and lang apparatus for 4 hours. The distillate was separated and the solvent (Diethyl ether) was removed at 25° under gentle stream of N₂. A yellow oily residue was obtained and the oil yield was 3.3% W.W.

Fractionation of the Essential Oil

The essential oil (0.1 ml) was submitted to column chromatography over silicagel (70-230 mesh, E. Merck), using a glass column of 50 cm (1 cm i.d.). Elution was carried out by using a hexane-diethyl ether, ethanol gradient, fractions of about 5 ml were collected in 19 test tubes to ease the identification of the oil components.

Gas Chromatography:

Gas chromatography was done on a shimadzu GC-9A equipped with a CBP-5 shimadzu capillary column (25m× 0.32 mm ID, 0.5 μm film thickness). Detector FID at 250°c and temperature program was

1- Refer to pp 119 for complete information