مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم البيولوجية المجلد (35) العدد (6) 2013
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Biological Sciences Series Vol. (35) No. (6) 2013

تقدير الثيمول، الكارفاكرول ومركبات البينين باستخدام الكروماتوغرافيا الغازية في الزيت العطري للزعتر البري في الساحل السوري

الدكتور نزار حربا*
الدكتور نزار معلا**
عزام علي***

(تاريخ الإيداع 3 / 4 / 2013. قبل للنشر في 7 / 7 / 2013)

□ ملخّص □

إن نباتات الزعتر هي نباتات بريّة متواجدة طبيعياً في الساحل السوري على ارتفاعات متباينة تصل إلى ما يزيد عن 1000 م عن سطح البحر. تم استخلاص الزيت العطري من نباتات الزعتر المأخوذة من سبعة مواقع (صافيتا – بيت الشيخ يونس، خربة المعزة – البرداني، الشيخ بدر – الجلسات، بانياس – الشيباني، القدموس – الحاطرية، القرداحة – دير حنا، البهلولية – بيت عليا) وذلك بأخذ 200 غ نبات جاف من كل موقع؛ إذ تم تقطيرها للحصول على الزيت العطري.

استخدمت تقنية الكروماتوغرافيا الغازية (الاستشراب الغازي) – مطياف الكتلة (GC–MS) من أجل تقدير محتوى الزيت العطري من الثيمول – الكارفاكرول ومركبات البينين. بيّنت نتائج التحليل الكيميائي أن نسب الثيمول تراوحت بين (1.28 – 7.80 %) بينما تراوحت نسب الكارفاكرول بين (75.32 – 83.27%) في حين أن البينين سجّل نسبةً تراوحت بين (11.86–22.58 %).

أظهر التحليل الإحصائي وجود فروقات معنوية بين نسب المركبات المدروسة في المواقع السبعة وقد كانت أعلى نسبة للثيمول في الموقع (بانياس – الشيباني) يليه البرداني ثم الجلسات ثم الحاطرية، بيت الشيخ يونس و دير حنا وأخيراً بيت عليا الذي يقارب في نسبته دير حنا. أما الكارفاكرول فظهرت أعلى نسبة له في الموقع (الشيخ بدر – الجلسات) يليه – وبنسب متقاربة– الموقعان بيت الشيخ يونس والشيباني ثم البرداني فدير حنا وبيت عليا (بنسب متقاربة) وأخيراً الحاطرية. بالنسبة لمركبات البينين فإن الموقع (القدموس – الحاطرية) ظهرت فيه أعلى نسبة يليه بيت عليا و دير حنا (بنسب متقاربة) يليهما بيت الشيخ يونس ثم البرداني فالشيباني وأخيراً الجلسات.

الكلمات المفتاحية : الزعتر، الثيمول، الكارفاكرول، البينين، GC–MS

* أستاذ – قسم المحاصيل الحقلية – كلية الزراعة – جامعة تشرين – سورية.
** دكتور – قسم المحاصيل الحقلية– كلية الزراعة – جامعة تشرين – سورية.
*** طالب دراسات عليا (ماجستير) – قسم المحاصيل الحقلية – كلية الزراعة – جامعة تشرين – سورية.

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم البيولوجية المجلد (35) العدد (6) 2013
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Biological Sciences Series Vol. (35) No. (6) 2013

Gas chromatographic determination of Thymol, Carvacrol and Penine compounds in *Thymus vulgaris* essential oil at the Syrian Seaside

Dr. Nizar Harba*
Dr. Nizar Moualla**
Azzam Ali ***

(Received 3 / 4 / 2013. Accepted 7 / 7 /2013)

□ ABSTRACT □

The thyme is a wild plant naturally present in the Syrian Seaside at varying altitudes up to more than 1000 m above sea level. The essential oil was extracted from thyme plants taken from seven sites (Safita - Beit Sheikh Younis, Khirbet Al-Mezah – Albirdanie, Sheikh Badr – Aljalsat, Banias – Shibani, Qadmous – Alhatria, Qardahah - Deir Hanna, Albhloulih - Beit Alia) by distilling 200 g of dry leaves from each site to obtain the essential oil.

Gas Chromatography – Mass Spectrometry technique (GC-MS) was used for the determination of essential oil content of Thymol, Carvacrol and Pinene compounds. The results of chemical analysis showed that Thymol percentage ranged between 1.28 and 7.80 % and that of Carvacrol ranged between 75.32 and 83.27 %, while Pinene content ranged between 11.86 and 22.58%.

Statistical analysis showed significant differences between the compounds contents studied in the seven sites. The percentages of Thymol were as Following Banias – Shibani > Albirdanie > Aljalsat > Alhatria > Beit Sheikh Younis = Deir Hanna and finally Beit Alia which equal to Deir Hanna. For Carvacrol, the percentages were as Following Sheikh Badr – Aljalsat > Beit Sheikh Younis = Shibani > Albirdanie > Deir Hanna = Beit Alia > Alhatria. The percentages of Pinene compounds were in the following order Qadmous – Alhatria > Beit Alia = Deir Hanna > Beit Sheikh Younis > Albirdanie > Shibani > Aljalsat.

Keywords: thyme, Thymol, Carvacrol, Pinene, GC-MS

*Professor, Department of Field Crops, Faculty of Agriculture, Tishreen University , Syria
** Doctor, Department of Field Crops, Faculty of Agriculture, Tishreen University, Syria
***Postgraduate Student, Department of Field Crops, Faculty of Agriculture, Tishreen University, Syria

مقدمة:

تمثل النباتات الطبية مكوناً اقتصادياً وصحياً هاماً من مكونات التنوع الحيوي وإنه من الضروري القيام بإجراء حصر كامل للنباتات الطبية الموجودة في فلورا أي بلد وذلك للحماية وضمان استمرارية استخدامها ولذلك فإن حماية الأنواع الطبية المهددة والمعرضة للخطر في البراري أمر لا غنى عنه (**Al-Said *et al.* , 2004**). تشير **منظمة الصحة العالمية في تقرير نُشر عام 2011** إلى أن الطب التقليدي مازال له دور أساس في الرعاية الصحية، وخصوصاً الرعاية الصحية الأولية وتشير التقديرات إلى أن 60٪ من سكان العالم يستخدمون الطب التقليدي، ويُعتبر استعمال النباتات الطبية أكثر أداة دوائية شيوعاً في الطب التقليدي والطب التكميلي على نطاق العالم . ويعتمد كثير من المجتمعات المحلية على المنتجات الطبيعية التي تُجمع من النُظم البيئية لأغراض دوائية بالإضافة إلى الأغراض الخاصة بالغذاء.

الزعتر البري *Thymus vulgaris L.* نبات عشبي معمر إلى شجيري من نباتات العائلة الشفوية ***Lamiaceae*** ، ينمو برياً ويزرع لأغراض زراعية وطبية وتزيينية وغذائية، ساقه قائمة مربعة المقطع خشنة الملمس ، أوراقه بسيطة رمحية ضيقة رمادية اللون، النورات راسيمية توجد على حوامل طرفية، الأزهار صغيرة أرجوانية أو بيضاء اللون. يتراوح ارتفاعه 10 – 35 سم، موطنه الأصلي منطقة البحر المتوسط، يستخدم بشكل عموماً طازجاً ، مطحوناً ، مجففاً أو كزيت عطري (**Anonymous, 1996**). تتزايد أهميته الاقتصادية والطبية في أمريكا الشمالية وأوروبا وشمال افريقيا (**Letchamo and Gosselin, 1996**). ينمو على ارتفاعات مختلفة تبدأ من مستوى سطح البحر وحتّى ارتفاع 2000 متر فوق سطح البحر (**Morales , 1986**). الزعتر عشبة قديمة استعملت في الطب من قبل اليونانيين، المصريين القدماء والرومان واسمه مشتق من الكلمة اليونانية (**thymos**) وتعني العطر.

زيت الزعتر هو زيت طيّار له رائحة عطرية قوية لونه أسمر محمر، يستخلص من القمم المزهرة والأوراق الطازجة والمجففة عن طريق التقطير بالماء أو بالبخار والمحصول 0.7–1.0%. إن المكونات الكيميائية الرئيسية هي الثيمول والكارفاكرول، ألفا– بينين، بيتا– بينين، بورنيول، لينالول، بيتا– سايمين، كامفين. يعد زيت الزعتر فعالاً جداً ويجب ألّا يستخدم في أثناء الحمل أو في حالات ارتفاع ضغط الدم وذلك بسبب الفينولات (الثيمول والكارفاكرول) والتي يمكن أن تسبب تهيج الأغشية المخاطية وتهيج الجلد. من خواصه العلاجية: مضاد للجراثيم، مضاد للتشنج، مطهر، مضاد للروماتيزم، طارد للغازات، مدرّ، مقشّع، رافع لضغط الدم، مبيد حشري، منبه ومقوي (**Esoteric Oils , 2011**). يصنّف هذا الزيت بين أفضل عشرة زيوت أساس وتبيّن أن أفضل كمية للزيت وأعلى محتوى من الثيمول تم الحصول عليه في بداية الإزهار (**Badi *et al.* , 2004**). كما وتشير بعض الدراسات إلى أن الزعتر نبات واسع الاستخدام لأمراض الجهاز التنفسي (السعال) وخاصة المستخلص المائي له الذي يستخدم في بعض البلدان كمادة أولية لتحضير العديد من المستحضرات النباتية (**Al- Sheibany *et al.*, 2005**)، وهذا يتفق مع ما ذكره **عبد العزيز و حكيم عام 2007** واللذان يضيفان الزيت يستعمل خارجياً بالتدليك في حالات الروماتيزم والريديكوليت (التهاب الجذر) .

تم حصر أكثر من 60 مكوناً في نبات الزعتر، ومنها الثيمول Thymol (72.900 – 482.600 ppm)، كارفاكرول Carvacrol (10.000– 63.800 ppm) (**Nijssen *et al.* , 1999**).

يمنح الثيمول– Thymol أو 2–Isopropyl–5–methylphenol ($C_{10}H_{14}O$) النكهة القوية المتميزة لعشبة الزعتر المأكول (**Fenaroli , 2005**)، ويعد جزءاً بارزاً من المركبات الطبيعية المعروفة بـ ***Biocides*** وله

خواص كمضاد جرثومي عندما يستخدم لوحده أو مع مركبات أخرى مثل الكارفاكرول، كما أن له تأثيراً يمكّنه من تقليل مقاومة الجراثيم لبعض العقاقير الشائعة كالبنسلين (**Palaniappan & Holley , 2010**)، وقد أظهر مركبا الكارفاكرول والثيمول تأثيراً قوياً كمضاد للطفرات الجينية (**Mezzouga *et. al* , 2007**)، إضافة لذلك توجد أدلة على أن الثيمول يملك خواص مضادة للورم (**Andersen , 2006**).

يوجد الكارفاكرول– Carvacrol أو 5–isopropyl–2–methylphenol ($C_{10}H_{14}O$) على نحو في الزيت العطري للزعتر والذي تحتوي أنواعه على نسبة 5 – 75% منه. يستخدم كمادة مضافة للأطعمة لمنع التلوث الجرثومي (**Ultee & Smid, 2001**). يثبط نمو عدة أنواع من الجراثيم مثل*Escherichia coli* , (**Du *et al*. , 2008**). كما يسبب أضراراً في الغشاء الخلوي لجرثومة *Pseudomonas aeruginosa* (**Cox & Markham , 2007**). تشير إحدى الدراسات إلى أن الكارفاكرول يحفّز الموت المبرمج لخلايا سرطان البروستات حيث تم اختبار الكارفاكرول بتراكيز مختلفة وبمراحل مختلفة ضد خلايا سرطان البروستات البشرية وقد أدى استخدامها إلى تثبيط كامل للخلايا السرطانية، وتشير النتائج الأولية لهذا البحث إلى وجود إمكانية كبيرة لاستخدام الكارفاكرول كعامل مضاد للسرطان (**Bavadekar ، 2012**).

البينين– Pinene أو (1S,5S)–6,6–dimethyl–2–methylenebicyclo[3.1.1]heptane :($C_{10}H_{16}$)
هو مركب عضوي من صف التربينات يوجد له في الطبيعة مماكبان هما α–pinene و β–pinene . كما يوحي الاسم فإن الشكلين مكونان هامان في راتنج الصنوبر Pine وصنوبريات أخرى وكذلك في نباتات أخرى غير صنوبرية كالميرمية والزعتر وغيرها. يستخدم البينين في الصناعات الكيميائية؛ إذ تعطي الأكسدة الانتقائية للبينين مع بعض المحفّزات العديد من المركبات للعطارة، مثل العطور الصناعية (**Neuenschwander *et al*. , 2010**).

تم استخلاص الزيوت العطرية من نباتات الميرمية المزروعة والبريّة في جنوب لبنان عن طريق التقطير بالبخار، وتمت دراسة محتوى الزيت من الثيمول والكارفاكرول بواسطة GC–MS فكان الكارفاكرول هو الأعلى في جميع العينات (49.8%) مقابل (31.5%) ثيمول (**Zein *et al*. , 2012**). تم تحليل زيت الزعتر المستخلص من أوراق نبات ***Coridothymus capitatus*** بالتقنية نفسها السابقة وقد احتوى الزيت العطري بشكل رئيسي على المركبات التالية كارفاكرول (35.6%)، ميتا–سايمين (21%)، ثيمول (18.6%) (**Goren *et al*. , 2003**).

أهمية البحث وأهدافه:

تبرز أهمية هذا البحث الذي أجري ميدانياً في سبعة مواقع من الساحل السوري ومخبرياً في كلية الزراعة والمعهد العالي لبحوث البيئة في جامعة تشرين بسبب الأهمية الاقتصادية والبيئية والطبية لنبات الزعتر البري والتدهور المستمر الذي يصيبه إضافة للتوجه الحالي نحو العلاج بالأعشاب وعدم وجود دراسة مماثلة على الزعتر في الساحل السوري.

لذا فالهدف الرئيس من هذا البحث هو دراسة التباينات في التركيب الكيميائي (إحصائيا) لنبات الزعتر البري المنتشر في الساحل السوري من حيث محتوى زيته العطري من الثيمول، الكارفاكرول والبينين والمقدّر بطريقة الكروموتوغرافيا الغازية – مطياف الكتلة GC–MS.

طرائق البحث ومواده

1› المادة النباتية وجمع العينات

جمعت عينات نبات الزعتر البري من سبعة مواقع مختلفة من الساحل السوري بعد تقسيمه لقطاعات تبعاً للارتفاع والبعد عن البحر(بما يشمل المناطق السهلية والسفوح الجبلية وعلى أنواع مختلفة من التربة) وهي موضحة **بالشكل (1)** كالآتي:

الشكل (1) خريطة مواقع الدراسة التي جمعت منها العينات النباتية

- صافيتا – بيت الشيخ يونس : يرتفع (220 م) عن سطح البحر تم ترميزه بـ A1
- خربة المعزة – البرداني : يرتفع (250 م) عن سطح البحر تم ترميزه بـ A2
- الشيخ بدر – الجلسات : يرتفع (440 م) عن سطح البحر تم ترميزه بـ A3
- بانياس – الشيباني : يرتفع (560 م) عن سطح البحر تم ترميزه بـ A4
- القدموس – الحاطرية : يرتفع (1000 م) عن سطح البحر تم ترميزه بـ A5
- القرداحة – دير حنا : يرتفع (320 م) عن سطح البحر تم ترميزه بـ A6
- البهلولية – بيت عليا : يرتفع (200 م) عن سطح البحر تم ترميزه بـ A7

إذ تمت عملية الجمع في شهري أيار وحزيران من عام 2012م عندما كانت النباتات في مرحلة بداية الإزهار. تم تجفيف جميع العينات هوائياً بغياب الضوء وفي درجة حرارة الغرفة لمدة شهرين.

2› استخلاص الزيت العطري

تم أخذ كمية 200 غ من النبات الجاف من كل موقع من مواقع الدراسة ؛ إذ استخلص الزيت العطري بواسطة التقطير وفق **European Pharmacopia**، **1996** لمدة ثلاث ساعات باستخدام جهاز تقطير محلّي الصنع **(الشكل 2)**. تم سحب الزيت ووضعه في أنابيب اختبار زجاجية محكمة الإغلاق **(الشكل 3)** ثم غلّفت الأنابيب لحجبها عن الضوء وحفظت عند درجة حرارة 4 ْم حتى موعد التحليل بالـGC–MS.

الشكل (2) جهاز التقطير المستخدم بعملية الاستخلاص

الشكل (3) الزيت العطري المستخلص من نباتات الزعتر البري

3- التحليل بواسطة Gas Chromatography–Mass Spectrometry (GC–MS)

تم تنفيذ التحاليل النوعية لعينات الزيت باستخدام جهاز GC–MS QP2010 Plus المصنّع من قبل شركة **Shimadzu** اليابانية والموضّح **بالشكل (4)**. جهاز الـ GC مزوّد بعمود من السيليكا (30 م x 0.25 مم، وبسماكة 0.25 ميكرومتر). كانت شروط تشغيل جهاز الـ GC–MS كالآتي: استخدم الهليوم كغاز ناقل، درجة حرارة الحاقن 250 ْم والكاشف 280 ْم. تم رفع درجة حرارة العمود بدءاً من 50 ْم إلى 130 ْم بمعدل 20 ْم/دقيقة ثم تم تثبيت الحرارة لمدة دقيقة واحدة وبعدها رفعت من 130 ْم إلى 280 ْم بمعدل 9 ْم/دقيقة، ثم تم تثبيتها على 280 ْم لمدة 8.33 دقيقة لتصبح المدّة الإجمالية للبرنامج الحراري 30 دقيقة. حجم العينة المحقونة بالجهاز(1) ميكروليتر من الزيت. إن طرق الكروماتوغرافيا مستخدمة في التحليل الكمي والنوعي لمستخلصات نبات الزعتر *T. vulgaris* L. بعد استخلاص الزيت العطري بواسطة التقطير بالبخار (**Zeković *et al.* , 2000**).

الشكل (4) جهاز الكروماتوغرافيا الغازية GC–MS QP2010 Plus

تم التعرف على هوية المركبات الموجودة في الزيت بالاعتماد على زمن الاحتباس Retention Time (RT) ومقارنة طيف هذه المركبات الكترونياً مع المكتبة المضمّنة في جهاز GC–MS (**Adams , 1995**). وتم تقدير

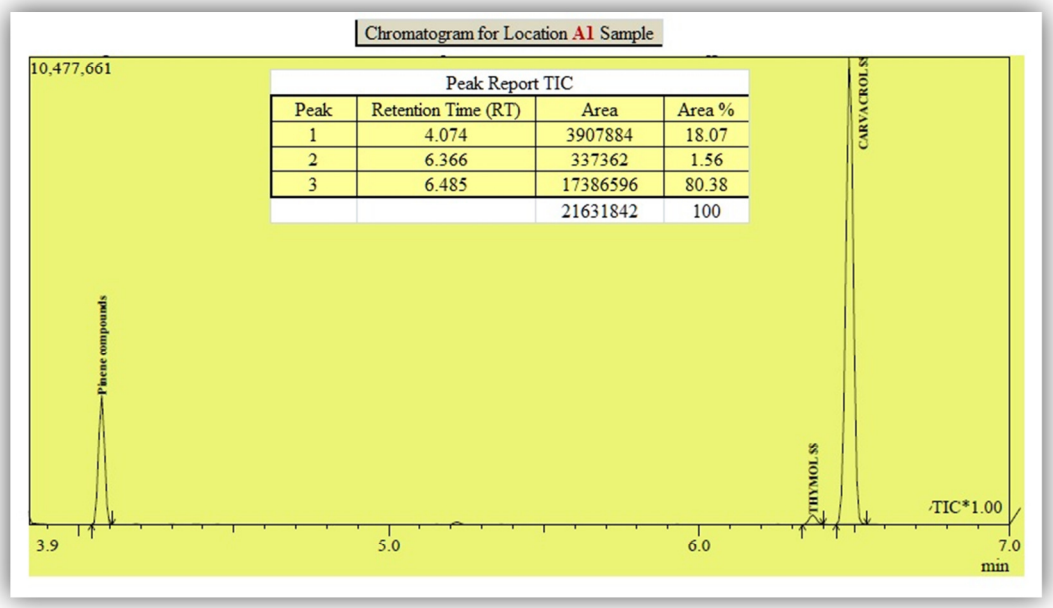
التركيب الكمي لمكونات الزيت (%) من خلال احتساب مساحة القمم الممثلة لها في مخطط الكروماتوغرام ومن ثم نسبة كل قيمة من هذه القيم إلى القيمة الكلية.

4› التحليل الإحصائي

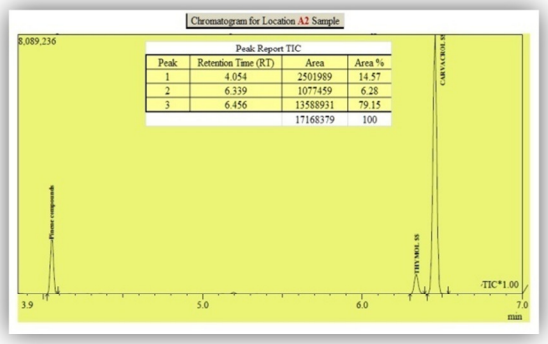
استخدم برنامج Microsoft Office Excel 2007 في تحليل البيانات إحصائياً وذلك عن طريق اختبار الفروق المعنوية باستخدام تحليل Anova: Single Factor ومن ثم حساب قيم أقل فرق معنوي L.S.D. عند مستوى المعنوية 5%.

النتائج والمناقشة:

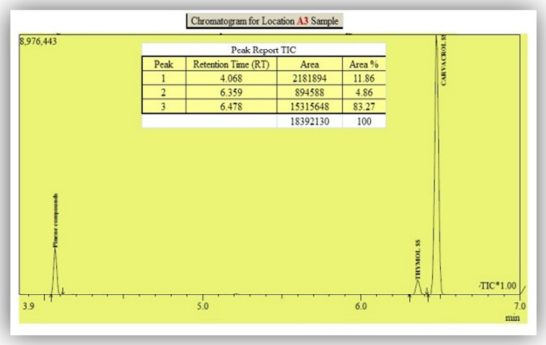
إن الهدف الرئيس لهذه الدراسة هو المقارنة بين الزيوت العطرية المستخلصة من نباتات الزعتر البري المنتشرة طبيعياً في سبعة مواقع من الساحل السوري من حيث احتوائها على مركبات الثيمول ، الكارفاكرول والبينين وذلك بتحليلها عن طريق الكروماتوغرافيا الغازية الموصّفة سابقاً **والأشكال (5)،(6)،(7)،(8)،(9)،(10)،(11)** توضح الكروماتوغرامات (مخططات الاستشراب) الخاصة بعينات الزيت من المواقع السبعة A1، A2، A3، A4، A5، A6، A7 بالترتيب.



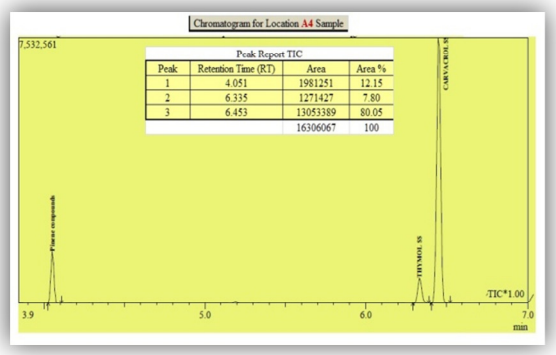
الشكل (5) : الكروماتوغرام الخاص بعينة الزيت المستقطر من الموقع A1



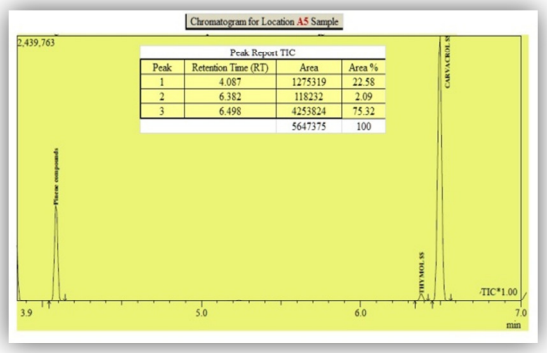
الشكل (6): كروماتوغرام عينة الزيت من الموقع A2



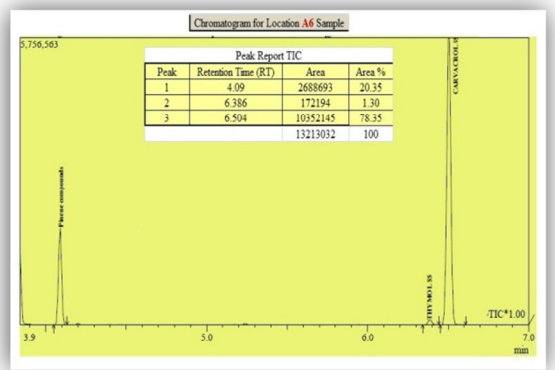
الشكل (7): كروماتوغرام عينة الزيت من الموقع A3



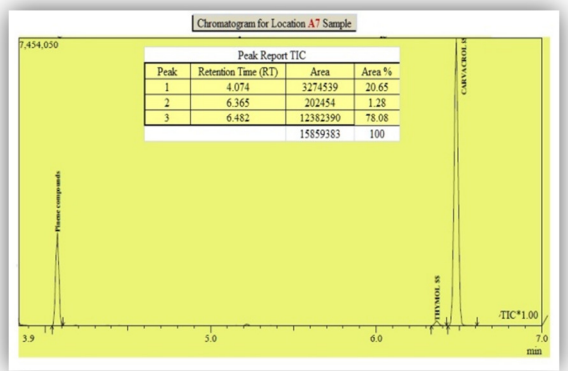
الشكل (8): كروماتوغرام عينة الزيت من الموقع A4



الشكل (9): كروماتوغرام عينة الزيت من الموقع A5



الشكل (10): كروماتوغرام عينة الزيت من الموقع A6



الشكل (11): كروماتوغرام عينة الزيت من الموقع A7

وقد تم تلخيص نتائج التحليل الكيميائي في الجدول رقم (1) الآتي:

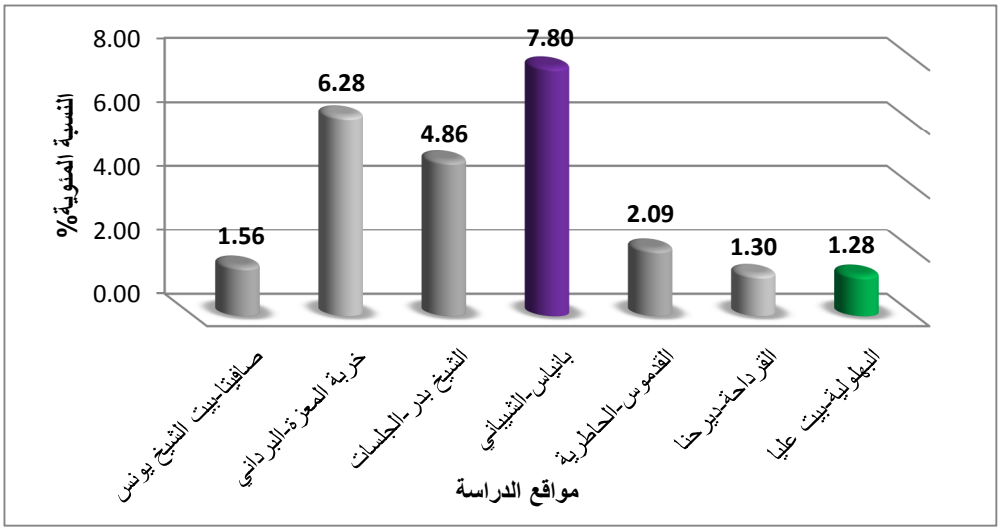
الجدول (1) : النسب المئوية (%) لكل من البينين، الثيمول والكارفاكرول
في عينات الزيت العطري للزعتر البرّي في مواقع الدراسة وقيمة LSD(5%) لكل منها

المركّب	الموقع							LSD(5%)
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	
Pinene	18.07	14.57	11.86	12.15	22.58	20.35	20.65	0.51086
Thymol	1.56	6.28	4.86	7.80	2.09	1.30	1.28	0.26938
Carvacrol	80.38	79.15	83.27	80.05	75.32	78.35	78.08	0.48621

أظهرت النتائج الموجودة في **الجدول (1)** وجود تباينات بين محتوى النباتات الموجودة في هذه المواقع من المركبات الكيميائية، وقد بيّن تحليل النتائج إحصائياً وجود فروق معنوية وكانت النتائج كما يأتي :

a. المحتوى من الثيمول Thymol

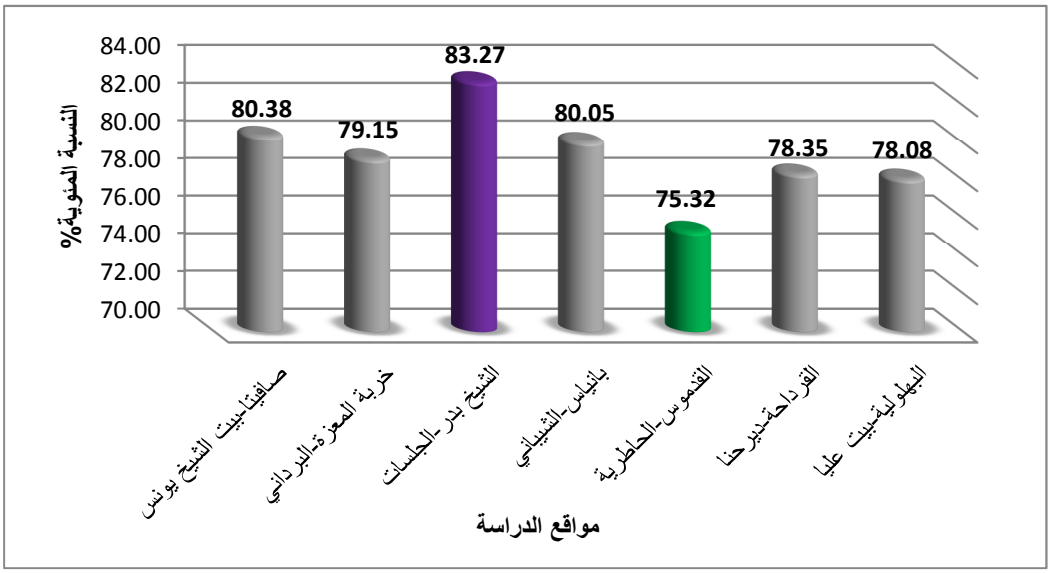
نلاحظ من **الشكل (12)** أن أعلى نسبة للثيمول (7.80%) ظهرت في الموقع A4 (بانياس – الشيباني) في حين أن أدنى نسبة (1.28%) ظهرت في الموقع A7 (البهلولية – بيت عليا). بيّن التحليل الإحصائي وجود فروق معنوية بين محتوى النباتات من الثيمول في مواقع الدراسة؛ إذ تفوقت النباتات الموجودة في الموقع A4 بمعنوية عالية على نباتات جميع المواقع الأخرى، يليها الموقع A2 (خربة المعزة – البرداني) ثم A3 (الشيخ بدر – الجلسات) فـ A5 (القدموس – الحاطرية) أما الموقع A1 (صافيتا – بيت الشيخ يونس) فلم يتفوق معنوياً سوى على A7 في حين أن الموقعين A6 (القرداحة – دير حنا) و A7 (البهلولية – بيت عليا) فلم تظهر بينهما فروق معنوية في وقت تفوقت عليهما نباتات جميع المواقع الأخرى بفرق معنوي عدا الفرق بين A1 و A6.



الشكل (12): النسب المئوية لمركب الثيمول في الزيت العطري للزعتر البري في سبعة مواقع من الساحل السوري (%)

b. المحتوى من الكارفاكرول Carvacrol

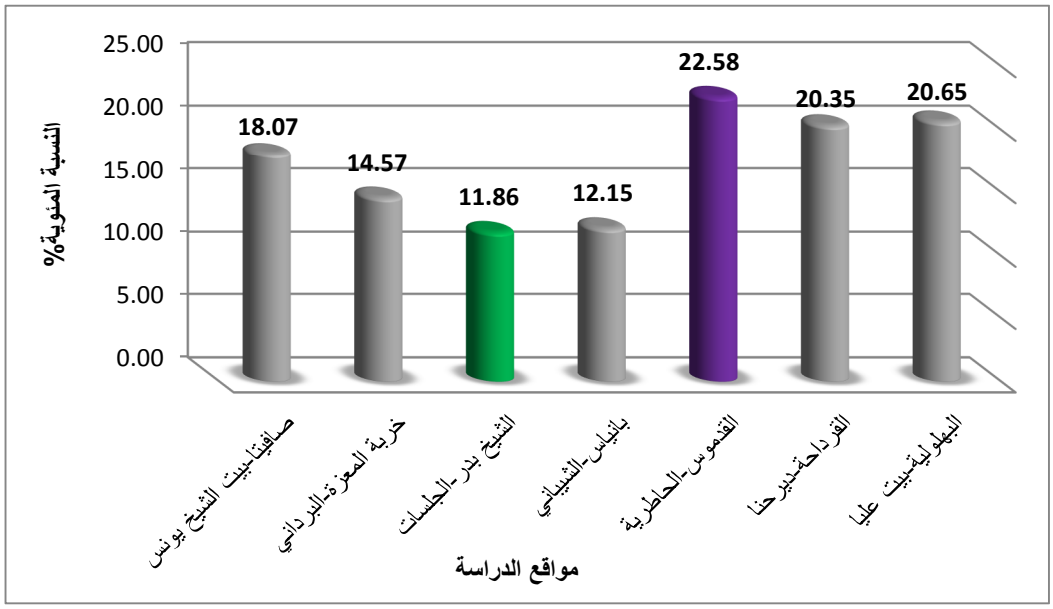
نلاحظ من **الشكل (13)** أن أعلى نسبة للكارفاكرول (83.27%) ظهرت في الموقع A3 (الشيخ بدر– الجلسات)، في حين أن أدنى نسبة (75.32%) ظهرت في الموقع A5 (القدموس – الحاطرية). بيّن التحليل الإحصائي وجود فروق معنوية بين محتوى النباتات من الكارفاكرول في مواقع الدراسة؛ إذ تفوقت النباتات الموجودة في الموقع A3 بمعنوية عالية على نباتات جميع المواقع الأخرى، تليها نباتات الموقعين A1 (صافيتا – بيت الشيخ يونس) وA4 (بانياس – الشيباني) الذين لم تظهر بينهما فروق معنوية، يليهما الموقع A2 (خربة المعزة – البرداني) أما الموقعان A6 (القرداحة – دير حنا) و A7 (البهلولية – بيت عليا) فلم تظهر بينهما فروق معنوية في وقت تفوقا فيه فقط على الموقع A5 الذي تفوقت عليه جميع المواقع الأخرى بفرق معنوي.



الشكل (13): النسب المئوية لمركب الكارفاكرول في الزيت العطري للزعتر البري في سبعة مواقع من الساحل السوري (%)

c. المحتوى من البينين Pinene

نلحظ من **الشكل (14)** أن أعلى نسبة للبينين (22.58%) ظهرت في الموقع A5 (القدموس – الحاطرية)، في حين أن أدنى نسبة (11.86%) ظهرت في الموقع A3 (الشيخ بدر– الجلسات). بيّن التحليل الإحصائي وجود فروق معنوية بين محتوى النباتات من البينين في مواقع الدراسة؛ إذ تفوقت النباتات الموجودة في الموقع A5 بمعنوية عالية على نباتات جميع المواقع الأخرى، ثم الموقعان A6 (القرداحة – دير حنا) و A7 (البهلولية – بيت عليا) الذين لم تظهر بينهما فروق معنوية، ثم A1 (صافيتا – بيت الشيخ يونس) فـ A2 (خربة المعزة – البرداني) أما الموقعين A3 (الشيخ بدر– الجلسات) و A4 (بانياس – الشيباني) فلم تظهر بينهما فروق معنوية في حين تفوقت عليهما جميع المواقع الأخرى بفروق معنوية .



الشكل (14): النسب المئوية لمركب البينين في الزيت العطري للزعتر البري في سبعة مواقع من الساحل السوري (%)

تبعاً لنسب المكونات الرئيسة الثيمول والكارفاكرول في هذه الدراسة فإن المكون الأعظم في كل العينات كان الكارفاكرول ومعدّل قيمه تراوح بين 75.32 و83.27% في حين تراوحت قيم الثيمول بين 1.28 و 7.80%. يتفق هذا مع نتائج **Zein وزملائه عام 2012** إذ سيطر الكارفاكرول على تركيب الزيت العطري لجميع العينات وحصل على أعلى قمة له موافقة لـ 49.8% مقابل 31.5% للثيمول. أيضاً فقد ظهر الثيمول بتركيز منخفض (0.24٪) في نتائج **Imelouane وزملائه عام 2009**. يختلف هذا مع ما توصل إليه **Hudaib وزملاؤه عام 2002** إذ شكّل الثيمول أعلى نسبة في الزيت العطري (51.2%) مقابل (4%) للكارفاكرول. كذلك ظهر الثيمول كمركب رئيس بتركيز وصل إلى 44.4–58.1٪ من إجمالي الزيت العطري في تقرير لـ **Branauskiene وزملاؤه عام 2003**. لدى **Knio وزملائه عام 2008** كان الثيمول أيضاً هو المركب الرئيس في زيت الزعتر الذي قام بدراسته إذ أجرى دراسةً حول إمكانية استعمال الزيوت الطيارة من النباتات الطبية المستعملة عموماً في لبنان كإجراء آمن بيئياً للسيطرة على البعوضة الساحلية ***Ochlerotatus caspius*** وتبين أن زيت الزعتر هو الأكثر فعالية، وكان الزيت قد استخرج من أزهار الزعتر ونباتات أخرى وتم تحليله باستخدام GC–MS وتبين أن أهم مكوناته الفعالة هي الثيمول والسابينين والكارفاكرول والليناليول على التوالي.

أظهرت نتائج الدراسات التي أجراها **Abu–Lafi وزملائه عام 2007** على الزعتر الفلسطيني المزروع أن المركبات الأكثر تواجداً في الزيت هي الثيمول والكارفاكرول والألفا– بينين، وقد أثبتت تحليلات GC–MS أن الثيمول هو المركب الفينولي الرئيس فيه.

تراوحت نسبة مركبات البينين بين (11.86 – 22.58%) وهذا يتفق مع النتائج التي توصّل إليها **Imelouane وزملائه عام 2009** إذ كانت نسبته 13.25%.

الاستنتاجات و التوصيات:

1) تغيّر التركيب الكيميائي للزيت العطري لنبات الزعتر بحسب الموقع الجغرافي (الارتفاع عن سطح البحر والتربة وغيرها...) ؛ إذ تميز الموقع (بانياس – الشيباني) باحتواء نباتاته أعلى نسبة من الثيمول في حين تميز الموقع (الشيخ بدر – الجلسات) باحتواء نباتاته أعلى نسبة من الكارفاكرول أما الموقع (القدموس – الحاطرية) فتميز باحتواء نباتاته أعلى نسبة من البينين وقد ظهرت فروق معنوية واضحة بين العينات المدروسة تبعاً لمواقعها.

2) يحوي الزيت العطري لنبات الزعتر في مواقع الدراسة ضمن الساحل السوري على الكارفاكرول بشكل رئيس مقارنة مع المكونين الآخرين (الثيمول ومركبات البينين).

ونقترح ما يأتي:

- إجراء دراسات مكمّلة للبحث (وراثية وبيوكيميائية) كالمؤشرات الجزيئية لبيان وجود تباينات وراثية.
- إجراء تحليل لمحتوى الزيت المستخلص من النباتات مباشرة بعد الاستخلاص ومقارنة هذه النتائج مع عينات مخزّنة لمعرفة أثر تخزين الزيت في محتواه من المركبات الكيميائية.
- ضرورة ايلاء الاهتمام من قبل وزارتي الزراعة والصحة بهذا النبات البرّي الطبّي لما له من أهمية بيئية ودوائية.

المراجع:

1. عبد العزيز، محمد ؛ حكيم ، سوسن . *النباتات الطبية والعطرية* ، مديرية الكتب والمطبوعات ، قسم المحاصيل الحقلية ، كلية الزراعة ، جامعة تشرين ، 2007. ص275 – 277, 293–294.
2. منظمة الصحة العالمية . *موجز مؤقت نشره مركز الصحة والبيئة العالمية التابع لكلية هارفارد لعلوم الطب، برعاية منظمة الصحة العالمية وبرنامج الأمم المتحدة للبيئة* – مطبوعات / التنوّع البيولوجي : أهميته لصحة الإنسان ، 2011.
3. Abu-Lafi S., Odeh I., Dewik H., Qabajah M., Imam A. , Dembitsky V. M., Hanus L. O., *Natural Compounds of Palestine Flora. Comparison Analysis by Static Headspace and Steam Distillation GC-MS of Semivolatile Secondary Metabolites from Leaves of Cultivated Palestinian MAJORANA SYRIACA*. Biomed Pap Med Fac Univ Palacky Olomouc Czech Repub., V . 151 I. (1), 2007 P.21–29.
4. Adams, R.P., *Identification of Essential Oil Components by Gas Choromatography /Mass Spectroscopy (GC-MS)* . Allured Publication Corp., Carlo Stream, Il -USA; 1995. P. 456 .
5. Al-Said , Mansour S ; Mossa , Jaber S ; Atiqur M , Rahman ; Al-Yahya , Mohammad A . *Medicinal plant diversity in the flora of Saudi Arabia 1: a report on seven plant families* –Fitoterapia / Volume 75, Issue 2, March 2004, P. 149-161.
6. Al-Sheibany , Ikbal S. ; Kadeem , Kasim H. ; Abdullah , Amal S. *Isolation and Identification of Volatile oils from Iraqi Thyme (Thymbra Spicata) and study the antimicrobial activity* - Babylon University - Journal of Chemistry – volume 18 , 2005 , P. 289-298 .
7. Andersen A. , *Final report on the safety assessment of sodium p-chloro-mcresol,p-chloro-m-cresol, chlorothymol, mixed cresols, mcresol,o-cresol, p-cresol, isopropyl cresols, thymol, o-cymen-5-ol, and Carvacrol* .Int J Toxicol. V. 25 Suppl 1, 2006. P. 29-127

8. Anonymous , *Thyme: Thymus spp. Labiatae. In: Fortin, F. (Ed.) , The Visual Food Encyclopedia:* The Definitive Practical Guide to Food and Cooking. MacMillan, New York, 1996. p. 477.
9. Badi, N.H. ; Yazdani , D. ; Ali , S.M. ; Nazari , F, *Effects of spacing and harvesting time on herbage yield and quality/quantity of oil in thyme, Thymus vulgaris L.* /Industrial Crops and Products - 19 ,2004. P: 231–236 .
10. Bavadekar S. (2012) *http://www.liu.edu/Brooklyn/About/ News/ Press - Releases /2012/April/BK-PR-Apr25-2012.aspx*
11. Branauskiene, R., P.R. venskutonis, P. Viskelis and E. Darbrauskiene, *Influence of nitrogen filtilizers on the yield and composition of thyme (Thymus vulgaris).*- J. Agric. Food Chem., V. 51, 2003. P. 7751–7758..
12. Cox SD, Markham JL , *"Susceptibility and intrinsic tolerance of Pseudomonas aeruginosa to selected plant volatile compounds*". J. Appl. Microbiol. 103 (4), 2007. P. 930–936.
13. Du WX , Olsen CE, Avena-Bustillos RJ, McHugh TH, Levin CE, Friedman M *"Storage Stability and Antibacterial Activity against Escherichia coli O157:H7 of Carvacrol in Edible Apple Films Made by Two Different Casting Methods*". J. Agric. Food Chem. 56 (9), 2008 . 3082–3088.
14. Esoteric Oils (2011) -*Thyme oil (Thymus vulgaris) - information on the origin, source, extraction method, chemical composition, therapeutic properties and uses* / © Copyright Esoteric Oils CC and Sallamander Concepts (Pty) Ltd 1998 – 2011 / last updated 14 November 2011.
15. European Pharmacopoeia, *Saint Ruffine:Conseil de l'Europe Maisonneuve S.A. NCCLS. (1999). National Committee for Clinical Laboratory Standards* , 6th edition. Approved Standards, M2 - A6 ,Wayne, Pennsylvania 1996 .
16. Fenaroli , *Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients*, Volume I, 3rd Edition. CRC Press. London, 2005 .
17. Goren A. C. , Bilsela G. , Bilsela M., Demira H. , Kocabas E. , *Analysis of Essential Oil of Coridothymus capitatus (L.) and Its Antibacterial and Antifungal Activity* / Naturforsch. 58c, 2003. P.687-690.
18. Hudaib M. , Speroni E. , Di Pietra A.M. , Cavrini V. , *GC/MS evaluation of thyme (Thymus vulgaris L.) oil composition and variations during the vegetative cycle* - Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis - Volume 29, Issue 4, 20 July 2002, P. 691–700.
19. Imelouane, B., H. Amhamdi, J.P. Wathelet, M. Ankit, K. Khedid and El Bachiri, A. , *Chemical composition of the essential oil of thyme (Thymus vulgaris) from Eastern Morocco*. International Journal of Agriculture & Biology ,V. 11, 2009. P. 205–208.
20. Knio K.M., Usta J. , Dagher S., Zournajian H. , Kreydiyyeh S. ,*Larvicidal activity of essential oils extracted from commonly used herbs in Lebanon against the seaside mosquito, Ochlerotatus caspius* - Bioresource Technology - Volume 99, Issue 4, March 2008, P. 763–768 .
21. Letchamo, W. , Gosselin, A. , *Transpiration, essential oil glands, epicuticular wax and morphology of Thymus vulgarisare influenced by light intensity and water supply*. J. Hort. Sci.71, 1996. P.123–134.
22. Mezzouga N. et. al , *Investigation of the mutagenic and antimutagenic effects of Origanum compactum essential oil and some of its constituents* Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis- Volume 629, Issue 2, 18 May 2007, P. 100–110 .

23. Morales, R., *Taxonom´ıa de los g´eneros Thymus (excluida la secci´on Serpyllum) Thymbra en la Pen´ınsula Ib´erica. Ruizia, 3*. Monograf´ıas Del Real Jard´ın Bot´anico, Madrid, 1986..
24. Neuenschwander U., Hermans I. , Guignard F. , *Mechanism of the Aerobic Oxidation of α-Pinene. In*: ChemSusChem. V. 3, I. 1, January 25, 2010 . P. 75–84.
25. Nijssen, L.M., Visscher, C.A., Maarse, H.,Willemsens, L.C., Boelens, M.H., *Volatile Compounds in Foods and Beverages*. TNO Nutrition and Food Research Institute, Zeist, The Netherlands, 1999.
26. Palaniappan, K. and Holley, R.A. , *Use of natural antimicrobials to increase antibiotic susceptibility of drug resistant bacteria* , International Journal of Food Microbiology - Volume 140, Issues 2–3, 15 June 2010, P. 164–168 .
27. Ultee A, Smid EJ , *Influence of carvacrol on growth and toxin production by Bacillus cereus*. Int. J. Food Microbiol. 64 (3), 2001. P. 373–378.
28. Zein S. , Awada S. , Al-Hajje A. , Rachidi S. , Salameh P. , Kanaan H. , *Variation of thymol, carvacrol and thymoquinone production from wild and cultivated Origanum syriacum of South Lebanon.* Journal of Medicinal Plants Research Vol. 6(9), 9 March, 2012. P. 1692-1696.
29. Zeković Z. , Lepojeviíc Z. , Vujić Dj , *Supercritical extraction of thyme (Thymus vulgaris L.).* Springer-Chromatographia − 2000, V. 51, I. 3−4, 2000. P. 175−179.