

مركبات الأيض الثانوية في أربع عشائر مختلفة من نبات التنضب

SECONDARY METABOLITES IN FOUR DIFFERENT POPULATIONS OF *CAPPARIS DECIDUA*^aA. A. AL-Namazi*, ^bA. M. Assaeed and ^cH. M. AL-Hazimi^aKing Abdulaziz City for Science and Technology(KACST)^bPlant Production Department, College of Food and Agric. Sciences, King Saud University^cChemistry Department, Science College, King Saud University,

e-mail: hhazimi@ksu.edu.sa

(Received 19th July 2008; Accepted 17th Oct. 2008)

As natural metabolites in range plants of Saudi Arabia did not receive great attention by researchers, this study is aimed to (1) evaluate the presence of secondary metabolites in four populations of *Capparis decidua*, an important browse species that occurs in isolated populations in Saudi Arabia and (2) relate the presence and concentration of these compounds to climatic and edaphic factors prevailing in each site. Four sites, where *C. decidua* grows naturally, were selected (Riyadh, Medina, Taif and Farasan). Current year vegetative growth samples were collected from each site. At the laboratory, a general plant assay was performed to evaluate the overall chemical compounds present in the plant. Detailed study was limited to groups of chemicals present in fair quantities. These are the steroids and flavonoids. Detailed methods of chemical extraction and apparatus used were described. Preliminary chemical assays indicated that *C. decidua* contains Steroids, flavonoids and trace amounts of coumarins. As the steroids and flavonoids were the major group of chemical components present in the plant, they received further evaluations. It appeared that there were several steroids of which β -Sitosterol Stigmasterol and Campesterol were the most important. On the other hand, Kaempferol, Rutin and Quercetin were the major flavonoids. Populations of *C. decidua* differed in their concentrations of these metabolites apparently because of their differences in climatic factors.

لم تحظ مركبات الأيض الثانوية باهتمام كبير في الجانب التطبيقي في نباتات المراعي في المملكة العربية السعودية، وهذه الدراسة تهدف إلى الكشف عن المركبات الثانوية في أربع عشائر مختلفة من نبات التنضب *Capparis decidua* الذي يعتبر واحداً من النباتات الرعوية الهامة المنتشرة في مراعي المملكة العربية السعودية في صورة عشائر معزولة، والمقارنة بين هذه المركبات في العشائر الأربع ومن ثم معرفة ما إذا كان للظروف البيئية المحيطة بالنبات أثر على مركبات الأيض الثانوية فيه. أُختيرت أربعة مواقع ينمو فيها النبات في أربع مناطق مختلفة من المملكة العربية السعودية وهي: الرياض والمدينة المنورة والطائف وجزيرة فرسان، وجمعت عينات من نموات السنة الحالية لنبات التنضب من كل موقع. وفي المعمل تم الكشف العام عن مركبات الأيض الثانوية التي يحتويها النبات. وحيث أن الستيرويدات والفلافونويدات كانت أكثر المركبات وجوداً، فقد أجري المزيد من التحاليل للكشف على هذه المركبات حيث تم التعرف على التركيب البنائي لها من واقع أطياف التحاليل الطيفية، واتضح من هذه التحاليل أن هناك عدداً من المركبات الستيرويدية، أهمها بيتا-سيتوستيرونول وستيجماستيرونول وكامبيستيرونول. كما يحتوي أيضاً على أربعة مركبات فلافونويدية هي روتين وكويرستين وكامبفيرول وأيزورامنتين. وقد كانت هذه المركبات مختلفة في نسبة وجودها في عشائر نبات التنضب الأربع، وتعزى هذه الاختلافات إلى الظروف والعوامل البيئية المحيطة بكل عشيرة.

* To whom all correspondence should be addressed; e-mail: alnamazi@kacst.edu.sa

المقدمة

الجلايكوسيدات Glycosides الكحولية [9]، وجلايكوسيدات حلقة إندول Indole [10]. واتضح أن نبات التنضب يحوي بصورة أساسية أشباه قلويدات [11]. كما وُجد أن التنضب يحتوي على خمس مواد كيميائية هي β -Sitosterol, D-glucoside ومركب 3- β -D-Pelargoindin chloride و β -D-galactoside، وأهمها اثنان من الجليكونات هما glucocapparin و Glucocappasoline. كما احتوت أزهار التنضب وثماره n-Nonacasane و n-Hentriacontane [12, 13]. وتم عزل عدد من المركبات الكيميائية منها تريينات مفتوحة السلسلة وتريينات ثلاثية من نوع الليوبان واثنان من السيترويدات هما β -Sitosterol و Stigmasterol وكذلك مشتق من الشيكيمات إضافة إلى صابونينات (Saponins) [14]. ويحتوي أيضاً قلف النبات وجذوره على نوعين من أشباه القلويدات هما 14-N-acetyl isocodonocarpine & 15-N-acetylcapparisine [14]. إضافة إلى أن النبات يحوي مركبات حلقيه غير متجانسة بهيكل الكاروتينويدات Carotenoids [15]. تتأثر المواد الكيميائية في النباتات بشكل مباشر أو غير مباشر بالعوامل البيئية المحيطة، حيث وجد أن زيادة محتوى ثمار الحنظل من الماء تؤدي إلى انخفاض نسبة الجليكوسيدات فيها [16]. وقد وجد أن كورمات اللحلاح *Colchicum autumnale* تخلو تقريباً في فصل الخريف من قلويد الكولشيسين Culchicin بينما تتحول الكورمات إلى الطعم المر في فصل الصيف، أي أن زيادة الكولشيسين مرتبط بارتفاع درجة الحرارة [17]. ويتأثر

يعتبر نبات التنضب *Capparis decidua* من النباتات الصحراوية متعددة الاستخدام حيث أن ثمار هذا النبات غنية في محتواها من المواد الغذائية إذ أن الثمرة الجافة من ثمار التنضب تحتوي تقريباً على ١٧٪ بروتين و ٥٪ دهون و ١٪ ألياف و ٦٪ رماد أو أملاح معدنية، في حين أن المجموع الكلي للكربوهيدرات ٧١٪ [1]. كما أنه من النباتات الطبية الهامة في عدد من مناطق دول العالم، حيث يستخدم في كل من باكستان والهند كمسكن في حالات متعددة مثل الصداع والسعال والحمى والربو والروماتيزم [2,3]. كما أنه يستخدم في الطب الشعبي السعودي لنفس الأغراض إضافة إلى أنه يستخدم في علاج النقرس والاستسقاء والارتخاف وكذلك لعلاج القروح والدمامل والطفح الجلدي، ويستخدم داخلياً كمضاد للسموم [4]. كما يستخدم أيضاً في علاج التهابات وآلام الأسنان، وكمُليّن ومعرق، ولعلاج السعال والربو والحمى، في حين تستخدم السوق لبخاً لعلاج التورمات وآلام المفاصل [5,6]. كذلك يستخدم مطحون الثمار في علاج مرض السكري وذلك بتخفيض مستويات الألوكسان Alloxan الذي يحفز بيروكسيد الليبيد (فوق أكسيد الليبيد) في كريات الدم الحمراء والكلية والقلب [7].

أظهر المسح الكيميائي لنباتات جنس كباريس *Capparis* أن هذه النباتات غنية بالفلافونويدات [8] Flavonoids، إضافة إلى توافر مركبات أخرى مثل

حريم والمدينة المنورة والطائف وحزيرة فرسان وكان جمع العينات كالتالي :

أ- في كل عشيرة من نبات التنضب الأربع، تم جمع عينات كافية من النموات الحديثة للغصينات من عشر شجيرات متباينة في الحجم والمظهر حتى يتم التغلب على الاختلاف العمري للنبات والذي من المحتمل أن يكون لها تأثير على مدى وجود المركبات الثانوية في النبات وقد جمعت العينات في خمسة قطاعات طولية (١٠٠ × ١٠ م) داخل كل موقع من مواقع العشائر الأربع للتنضب، وتم جمع جميع العينات في نفس الطور المظهري (الفينولوجي) الذي تمر به نباتات العشائر المختلفة وذلك باستقراء بيانات الأرصاد الجوية للمناطق الأربع المختلفة.

ب- حفظت العينات مبردة لحين وصولها إلى المعمل وذلك لمنع إصابتها بالتعفن وللحد من التغيرات الكيميائية التي يمكن أن تطرأ عليها.

ج- عند وصول العينات إلى المعمل تم تجفيفها هوائياً في الظل وفي درجة حرارة الغرفة. وبعد جفافها تم طحنها.

٢ - جمع عينات التربة: من المواقع السابقة قمنا بأخذ خمس عينات تربة من كل موقع، وقد أخذت العينات على مسافة لا يتجاوز بعدها عن النباتات المتر، وعلى عمق من ١٥-٣٠ سم.

٣- البيانات المناخية: تم الحصول على البيانات المناخية من محطات الأرصاد التابعة للرئاسة العامة للأرصاد وحماية البيئة.

الأجهزة والوسائل التي استخدمت في تحليل التربة

تركيز حمض الأسكوربيك في نبات التنضب بتغير العوامل المناخية حيث كانت كميته في فصل الصيف أعلى بكثير عما في فصل الشتاء [18].

في دراسة أخرى لُوحيظ زيادة تركيز الفينولات الكلية والثانينات في الأوراق الصغيرة لنبات *Quercus rubra*، ولكن ذلك يحدث في بداية فصل الصيف وبعد ذلك يقل خلال أيام الخريف [19]. وهذه النتيجة تم التوصل إليها كذلك ٢٠٠٢م حيث تمت دراسة التأثيرات الموسمية على محتوى أوراق نبات البيتولا من بعض المركبات مثل المركبات الفينولية والحلاكتونائينات [20]. وهذا يدل على أن التغيرات الموسمية لها تأثير ملحوظ في تغير تراكيز مواد الأيض الثانوية في النباتات، حيث أن بعض الدراسات التي أجريت على بعض النباتات العطرية تشير إلى أن تراكيز الزيوت الطيارة الموجودة في هذه النباتات تتفاوت إلى حد كبير خلال فصول السنة [21, 22]. وفي دراسة أخرى على نبات *Pycnocycla spinosa* لمعرفة التغيرات الموسمية التي تحدث محتواه من الزيوت الطيارة اتضح من هذه الدراسة أن هناك تغيرات موسمية كبيرة تحدث لمحتوى هذا النبات من التربينات الثلاثية في فترة زمنية مدتها أربعة أشهر فقط (مايو إلى سبتمبر) [23].

الجزء العملي

جمع العينات

١ - جمع العينات النباتية: جمعت العينات النباتية من الأربع عشائر لنبات التنضب والنامية بكل من روضة

ب- الكروماتوجرافي الغازي - طيف الكتلة:

Gas Chromatography-Mass Spectroscopy

المتوفر في مختبرات أيداك للتحليل الكيميائية.

تم تحديد الستيرويدات في خلاصة النبات

باستخدام جهاز الكروماتوجرافي الغازي - طيف

الكتلة نوع GC-2010 بكاشف تأين لهب

الهيدروجين، والعمود شعري من النمط المنقسم

أبعاده (m) 0.17 × 0.32 mm × 25

ج- كروماتوجرافي العمود

Column Chromatography (CC)

استخدم عمود زجاج بطول ٩٠ سم وقطر ٥ سم،

وكان الصنف الصلب المستخدم فيه بودرة السليكا حل

في حين استخدمت المذيبات العضوية التالية للتملص

وبالتدرج في القطبية. الإيثر البترولي، الكلورفورم

والكحول الإيثيلي.

د- كروماتوجرافي الطبقة الرقيقة

Thin Layer Chromatography (TLC)

استخدم كذلك في البحث شرائح السليكا حل الجاهزة

من نوع:

TLC plates silica gel 60 pre-coated 20 x 20 layer
thicken 0.25 mm

وتمت عملية تظهير بقع المركبات الكيميائية والتعرف

عليها بواسطة اليود ومصباح الأشعة فوق البنفسجية.

هـ - جهاز الطنين النووي المغناطيسي

(NMR)، JEOL-NMR Spectrometer 400 MHz

المتوفر في قسم الكيمياء-كلية العلوم-جامعة الملك

سعود. للتحليل الطيفية الخاصة بالمركبات الثانوية

المغزولة.

فصل المركبات الثانوية على عمود الفصل

الكروماتوجرافي

١- جهاز الهيدروميتر لقياس قوام التربة عن طريق قراءة

كثافة معلق التربة.

٢- جهاز الكالسيوم لقياس كربونات الكالسيوم في

التربة.

٣- جهاز قياس الحموضة (PH-meter) لقياس حموضة

التربة PH.

٤- جهاز قياس التوصيل الكهربائي (EC-meter) لقياس

التوصيل الكهربائي في مستخلص التربة.

الاجهزة والوسائل المستخدمة في التحاليل الكيميائية

في النبات

أ- الكروماتوجرافي السائل:

High Performanc Liquid Chromatography

(HPLC).

استخدم الكروماتوجرافي السائل في الكشف عن

الفلافونويدات في مستخلص النبات وكان ذلك بمختبر

الأغذية في معهد بحوث الموارد الطبيعية والبيئة بمدينة

الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية ومختبرات أيداك للتحاليل

الكيميائية. وكان الجهاز المستخدم Shimadzu LC-10

ABvpump وكان العمود من النوع Shim-Pack

.CLC-ODS

محلول النقل Mobile Phase المستخدم: ماء - ميثانول -

حمض الخل بنسبة (١:٥٠:٥٠) على التوالي.

معدل التدفق Flow rate: ١ مل/دقيقة.

واستخدم الكاشف UV Detector التالي:

للروتين UV 254nm : Rutin

للکورسيتين Quercetin, والكامفيرول Keampferol,

والأيزورامنتين Isorhamntin : UV 365nm.

استخلاص الستيرويدات

تم استخلاص الستيرويدات في خطوتين [24]:

الخطوة الأولى: التصبن Saponification

في هذه الخطوة نضع ٢-٣ جم من العينة المطحونة في دورق سعته ٢٥٠ مل ثم نضيف عليها ٤٠ مل من محلول إيثانول ٩٥٪، و ٨ مل من هيدروكسيد البوتاسيوم KOH ٥٠٪. نضع الدورق على جهاز التحريك ونصله بالمكثف والتسخين لمدة ٧ دقيقة لنضمن اكتمال عملية التصبن. بعد ذلك نضيف ٦٠ مل من الإيثانول ٩٥٪ من أعلى المكثف مع تحريك المحلول، بعد ١٥ دقيقة، نزع الدورق من المكثف ونسده بسدادة ثم يبرد المحلول في درجة حرارة الغرفة ويترك لمدة ٢٤ ساعة.

الخطوة الثانية: الاستخلاص

في هذه الخطوة نضيف ١٠٠ مل من محلول التولوين Toluene إلى المحلول السابق ونغلق الدورق بسدادة ونرجه لمدة ٣٠ ثانية، ثم نسكب المحلول في دورق سعته ٥٠٠ مل، بعد ذلك نضيف ١١٠ مل من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم KOH (1M) ثم نرج الدورق بقوة لمدة ١٠ ثوان حتى يعطي طبقتين منفصلتين، حيث تكون الطبقة السفلى مائية عكرة. نضيف ٤٠ مل من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم KOH (0.5 M)، ثم نفصل الطبقة السفلى المائية عن طبقة التولوين العليا. بعد ذلك نشطف طبقة التولوين بـ ٤٠ مل من الماء المقطر، حتى تصبح طبقة التولوين صافية. تسكب طبقة التولوين من أعلى الدورق على فلتر من الصوف وNa₂SO₄ في دورق سعته ١٢٥ مل ونغلق الدورق بسدادة ونتركه لمدة ١٥ دقيقة، ثم نأخذ بالماصة ٢٥ مل و نخرها على المخبر الدوار عند درجة

أخذ ١٢٠٠ جم من أفرع النبات الجافة المطحونة التي تم جمعها من روضة حريم (لأنها الأكثر توافراً لدينا) وتم نقعها في ٤ لتر من الكحول الإيثيلي (CH₃CH₂OH) لمدة خمسة أيام عند درجة حرارة الغرفة مع التحريك بين فترة وأخرى. تم بعد ذلك ترشيح المستخلص وجمعت الخلاصة وتم تبخير المذيب تحت ضغط منخفض باستخدام المبخر الدوار، حيث تخلف بعد التبخير ٢٧ جم من الخلاصة. قمنا بتطبيق هذه الكمية المتبقية على عمود فصل كروماتوجرافي (طوله ٩٠ سم وقطره ٥ سم) معبأ بحوالي ١٨٠ جم من مادة السليكا جل (Silica gel)، واستخدمت للتلصص المذيبات التالية بالتدرج في القطبية: إيثر بترولي، كلوروفورم، خلات الإيثيل، الكحول الإيثيلي.

تم جمع الأجزاء (Fractions) التالية، من العمود، في كؤوس زجاجية مناسبة:

٥ أجزاء، كل جزء حوالي ١٢٠ مل باستخدام الإيثر البترولي.

الأجزاء من ٦-١٦، كل جزء من ٤٠-٥٠ مل باستخدام الإيثر البترولي- الكلورفورم CHCl₃(٨:٢).

الأجزاء ١٧-٣٨، كل جزء من ٤٠-٥٠ مل باستخدام الكلورفورم فقط.

الأجزاء من ٣٩-٤٤، كل جزء من ٤٠-٥٠ مل باستخدام خلات الإيثيل.

الأجزاء من ٤٥-٥٠ مل باستخدام الكحول الإيثيلي.

وقد تم التعرف على بناء المركبات الثانوية التي تم استخلاصها من النبات قيد الدراسة بواسطة طرق التحليل الطيفية، وعلى الأخص أطياف الطين النووي المغناطيسي (NMR) لها.

وتم تحليل النتائج باستخدام برنامج ساس الإحصائي [25].

النتائج والمناقشة

أولاً: نتائج تحليل التربة

قوام التربة. نلاحظ من نتائج تحليل قوام التربة أن هناك تفاوتاً في قوام التربة في كل من مواقع الدراسة الأربعة إذ نلاحظ أن التربة في موقع العشيبة الأولى (عشيبة روضة حريم) ذات قوام رملبي طيني أقرب للرملبي بينما في موقع العشيبة الثانية (عشيبة المدينة المنورة) تربته طينية رملية أي أنها طينية بنسبة أكثر من الرمل وفي موقع فرسان كانت التربة سلتية طينية رملية، أما في موقع عشيبة الطائف نجد أن قوام التربة شبيه إلى حد ما بالموقع الثاني (موقع عشيبة جنوبي المدينة المنورة) حيث كان طينياً رملياً جدول رقم (١).

حرارة ٤٠ درجة مئوية. ثم نضيف ٣ مل من الأسيتون acetone ونبخر المحتوى ليحف مرة أخرى ، بعد ذلك نذيب الخلاصة المترسبة في ٣ مل من محلول (DMF) Dimethylformamide.

استخلاص الروتين

تم استخلاص ٢ جم من العينة بواسطة ٥٠ مل من محلول الاستخلاص (Methanol-Water-Acetic acid) بنسبة (55:40:5) - على التوالي في حمام مائي عند درجة حرارة ٦٠م لمدة ١٥ دقيقة ومن ثم الترشيح.

استخلاص الكويرستين و كامفيرول والأيزورامينتين

تم تذويب ٤ جم من العينة في ١٠٠ مل من الميثانول -٦٠% حمض الهيدروكلوريك HCl ومن ثم الاستخلاص في الإيثر البترولي والتبخير إلى ١٠ مل.

التصميم الإحصائي

استخدم في تحليل النتائج المتحصل عليها معامل الارتباط بين كمية المركبات الستيرويدية والفلافونويدية الموجودة في التنضب ومعامل أمبرجيه و عناصر التربة.

جدول ١: يوضح قوام التربة في مواقع عشائر التنضب الأربع

الموقع	Clay %	Silt %	Sand %	Texture Class
المدينة المنورة	27.6 ± 13.85	20 ± 7.07	52.4 ± 20.26	sandy loam
فرسان	28.6 ± 10.81	63 ± 2.73	8.4 ± 10.83	silty clay loam
الطائف	13.475 ± 5.54	21.25 ± 9.24	65.275 ± 14.63	sandy loam
روضة حريم	12.85 ± 4.40	11.25 ± 13.11	75.9 ± 17.24	loamy sand

التربة التي تم جمعها من موقع الطائف حيث بلغت ١.٨٦ ملليموز/سم، لكن هذه القيمة ارتفعت بشكل ملحوظ جداً في تربة موقع فرسان حيث وصلت إلى ١٤.٤٧ ملليموز/سم وهذا يدل على ارتفاع محتوى هذه التربة من الأملاح الذائبة. كما يتضح ذلك من الجدول رقم (٢) حيث نلاحظ أن تربة موقع فرسان مرتفعة في محتواها من الأملاح الذائبة بنسبة كبيرة عن بقية المواقع الأخرى.

كذلك يلاحظ من نتائج تحليل التربة الكيميائية جدول رقم (٢) أن حموضة التربة P^H المناسبة لنمو نبات التنضب قد تكون متقاربة في كل مواقع الدراسة الأربعة حيث أنها تراوحت بين ٧ و ٧.٥. أما بالنسبة للتوصيل الكهربائي فقد كان هناك تفاوت بين هذه الترب في مواقع العشائر الأربع، حيث كانت أقل قيمة للتوصيل الكهربائي في تربة موقع المدينة المنورة ١.٣٨ ملليموز/سم وهي مقارنة للقيمة المتحصل عليها في روضة حريم ١.٤٨ ملليموز/سم، وقد ارتفعت هذه القيمة قليلاً في

جدول رقم ٢: يوضح الخواص الكيميائية للتربة في مواقع العشائر الأربع.

meq/L ⁻							mmohs/cm		
SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	K	Na	Mg	Ca	EC	P ^H	الموقع
7.07	8.4	4.33	0.92	3	3.34	7.52	1.38	7.58	المدينة
±	±	±	±	±	±	±	±	±	
3.17	6.15	1.71	0.08	1.76	1.79	4.48	0.65	0.47	المنورة
17.89	137.5	7.18	5	50.52	23.75	49.72	14.47	7.53	فرسان
±	±	±	±	±	±	±	±	±	
6.47	57.69	4.33	4.68	34.25	23.31	20.85	7.75	0.20	الطائف
17.52	4	2.21	1.43	1.66	8.66	12.76667	1.86	6.98	
±	±	±	±	±	±	±	±	±	
11.68	3.04	0.10	0.32	1.01	10.72	12.79	1.43	0.71	روضة
4.31	4.91	4.83	1.5	0.76	5.5	5.66	1.48	7.63	
±	±	±	±	±	±	±	±	±	
0.44	2.28	1.00	1.12	0.28	4.24	2.87	0.78	0.12	حريم

ثانياً: نتائج التحاليل المناخية

من البيانات المناخية لمواقع الدراسة المختلفة التي تطرقنا لها أثناء حديثنا عن وصف هذه المواقع لاحظنا أن المناخ لكل موقع يمتاز بالاختلاف فنجد أن الأمطار موسمية ولكنها في الغالب تكون متقطعة وغير منتظمة وقد تكون متركزة في أيام محدودة من السنة وتسقط على شكل عواصف أو زخات مطر شديدة . وأكثر ما يميز مناخ هذه المواقع هو أن فترة الجفاف فيها طويلة. والرطوبة النسبية متذبذبة بشكل كبير حول المتوسط السنوي وهذا يظهر من التناوب بين دورات الرطوبة والجفاف، فعادةً نجد السنوات المطيرة تتبعها سنوات من الجفاف، و حيث أن هذا ما يميز مناخ المملكة العربية السعودية بشكل عام إلا أن هناك إختلافات واضحة بين مواقع الدراسة في متوسطات الأمطار ودرجات الحرارة والرطوبة النسبية كما يتضح لنا من البيانات المناخية المتحصل عليها، لهذا فإن التحاليل المناخية في الغالب تعتمد على متوسطات البيانات المناخية التي عادةً ما تعطينا فكرة شمولية عن طبيعة المناخ السائد في كل موقع. وقد اعتمدنا عند تحليل البيانات المناخية على معامل أمبرجيه وهو أحد أهم المعايير العلمية المشهورة في هذا المجال هو.

المعامل المطري الحراري لأمبرجيه: [26]

ويستعمل في حسابه المعادلة التالية :

$$Q_2 = \frac{2000 \bar{P}}{M^2 - m^2}$$

حيث أن :

Q_2 - المعامل المطري الحراري .

\bar{P} - متوسط كمية الأمطار السنوية بالملم .

M - متوسط درجات الحرارة العظمى للشهر

الأكثر حرارة / $^{\circ} \text{م}$.

m - متوسط درجات الحرارة الصغرى للشهر

الأكثر برودة / $^{\circ} \text{م}$.

وعند رسم مخطط أمبرجيه فإننا نرتب قيم Q_2 على محور

الصادات وقيم m على محور السينات لتتمكن من معرفة

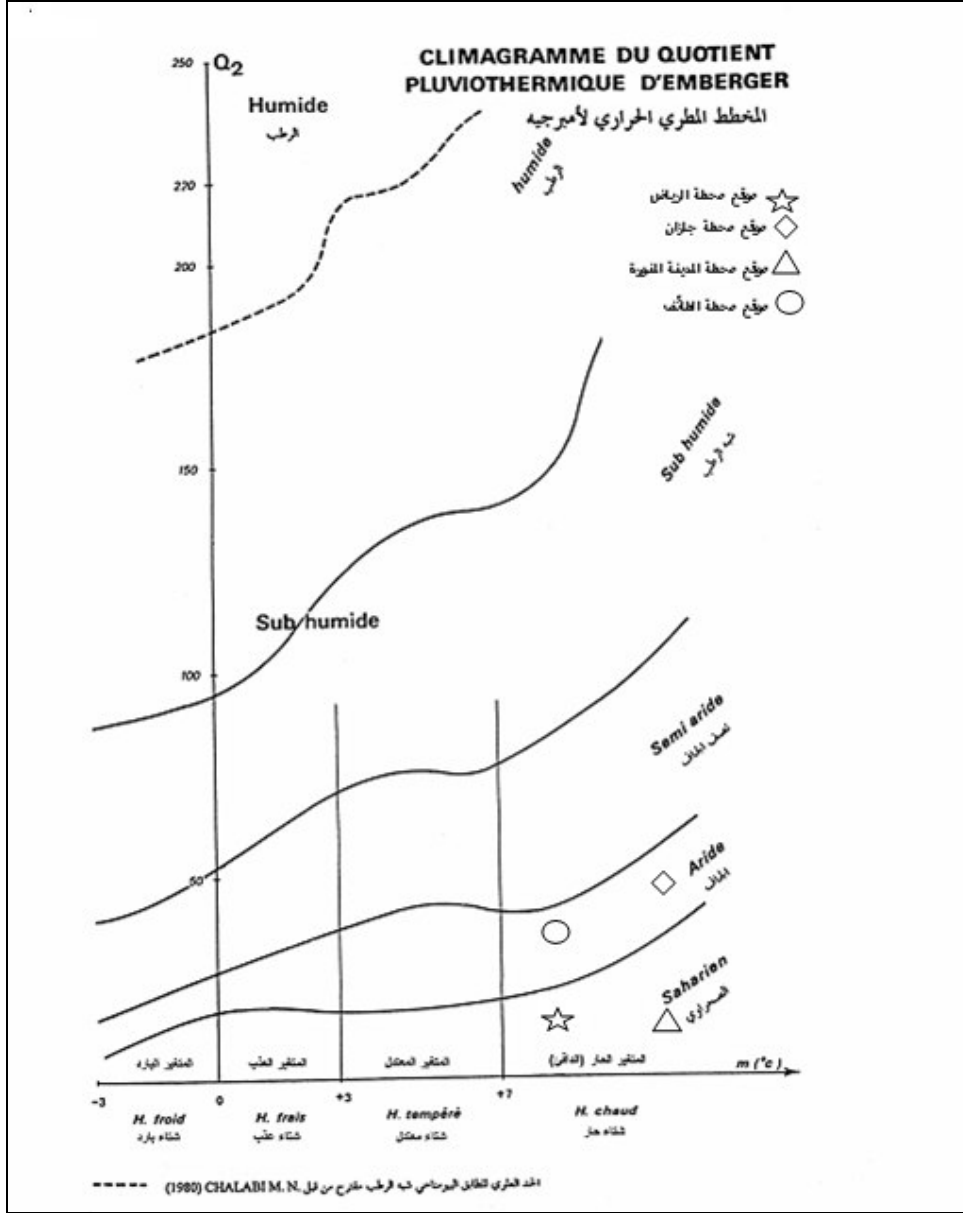
الطوابق البيومناخية التي ترتب كالتالي:

- الطابق البيومناخي الصحراوي $Q_2 < 20$
- الطابق البيومناخي الجاف $20 < Q_2 < 30$
- الطابق البيومناخي شبه الجاف $30 < Q_2 < 50$
- الطابق البيومناخي شبه الرطب $50 < Q_2 < 90$
- الطابق البيومناخي الرطب $Q_2 > 90$

وتطبيق معادلة معامل أمبرجيه على مواقع الدراسة

الأربعة اتضح أن Q_2 تختلف من موقع لآخر حيث كانت

على النحو التالي :



شكل ١: مواقع محطات الأرصاد للمواقع الأربعة لعشائر نبات التنضب على مخطط أمرجيه المناخي

ثالثاً: التحاليل الكيميائية

كما يتضح من جدول رقم (٤) فإن الخلاصة تحتوي على سترويدات بشكل واضح حيث أن الكشف كان إيجابياً على المحاليل المخففة. كما أشارت هذه الكشوفات إلى توافر الفلافونويدات، علماً أن الكشف الخاص بالكومارينات يدل على توافر آثار من هذه المركبات. أما الكشوفات الخاصة ببقية الطوائف العضوية فقد كانت سلبية.

أ - نتائج الكشوفات المبدئية (المسح الفيتو كيميائي). تم تطبيق الكشوفات المذكورة في فصل المواد وطرق العمل على خلاصة ١٠٠ جم من نبات التنضب الجاف في كحول الايثانول والتسخين الإرتجاعي لفترة ٦ ساعات. وقد تم إدراج نتائج هذه الكشوفات في جدول رقم (٤).

جدول ٣: معامل أمبرجيه لخطات الأرصاد في مواقع العشار الأربعة

المحطة	الرياض	المدينة المنورة	الطائف	جازان
P ⁻ (ملم)	١٠٠.٣	٦٩.٠٨	١٩٣.٥	١٤٣.٧٣
M) °(م)	٣٥.١	٣٤	٣٥.٦	٣٨.١
m) °(م)	٨.٢	١١.٥٦	٨.٢٥	٢١.٥
Q ₂	٩.٧	٧.٢	٢٤	٢٩.٥

جدول ٤: الكشوفات المبدئية على خلاصة نبات التنضب *Capparis deciduas*

Saponins test	Setroids test	Triterpenoids test	Flavonoids test	Alkaloids test	Coumarins test	Molish test
-	‡	-	‡	-	±	-

(‡) موجود بكثرة، (±) آثار، (-) غير موجود

الأجزاء (٦-٣٤) تحوي في بنيتها أربع بقع كبيرة على الأقل، لذا تم جمعها مع بعضها وتبخير المذيبات إلى حوالي ١٠٠ مل، ومن ثم طبقت على عمود مناسب من السليكا جل، واستخدم الهكسان ونسب مختلفة من الهكسان والكلورفورم وأخيراً الكلورفورم للتملص، حيث جمعت أجزاء مختلفة كل منها حوالي ٣٠ مل. تم جمع أربعة أجزاء متشابهة من تلك المتملصة بالهكسان ومن ثم بخرت هذه الأجزاء ليتخلف راسب أبيض (٧٥ ملجم)، درجة انصهاره (٥٢-٥٣^oم) وأعطى كشفاً إيجابياً للستيرويدات. يتميز طيف ¹H NMR له في CDCl₃ بثلاث حزم طيف منشطرة في منطقة امتصاص البروتونات الألفينية كل منها بتكامل بروتون واحد عند ٥.1 δ ، ٥.13 δ و ٥.33 δ ثنائية، إضافة إلى حزمة عديدة بتكامل بروتون واحد أيضاً عند ٥.51 δ ، هي الأخيرة خاصة بامتصاص بروتون على ذرة كربون مرتبطة بذرة أكسجين (CH-OH) وهو مميز لمعظم الستيرويدات والتربينات الثلاثية خماسية الحلقات المستبدلة في الموضع رقم ٣. مجموعة هيدروكسيل. أما بقية امتصاص البروتونات للمركب فهي تمتص في المدى 2.2-0.68 δ . هذا الطيف مشابه لنظيره في عينة قياسية لمركب ستيجماستيرول (Stigmasterol) وهو أحد الفيتو ستيرويدات التي تتوفر في الكثير من النباتات التي تنتمي لفصائل كثيرة أيضاً.

كما أن درجة انصهاره المختلطة لم تتغير. إضافة إلى ذلك فإن طيف ¹³C NMR، يؤكد الصيغة للمركب المعزول، حيث يتميز هذا الطيف بوجود أربع إشارات طيفية لذرات كربون الرابطين المضاعفتين في بناء المركب، وإشارة طيفية خاصة بذرة الكربون رقم ٣ عند

ب - نتائج فصل المركبات الثانوية Secondary

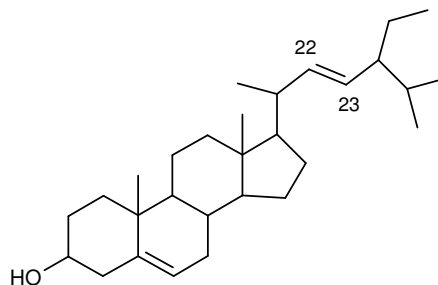
metabolites على عمود الفصل الكروماتوجرافي.

اتضح من الكشوفات المبدئية، أنه تتوفر في الخلاصة الكحولية مركبات الستيرويدات وكذلك فلافونويدات بشكل واضح. وتجدر الإشارة إلى أن المسح الكيميائي لخلاصة كمية صغيرة من النبات لم تُوضَّح إلا آثاراً بسيطة من المركبات الكومارينية.

تم إستخلاص الأجزاء الهوائية من النبات بواسطة الكحول الإيثيلي ومن ثم ترشيح الخلاصة، ثم التخلص من المذيب بواسطة التبخير على المبخر الدوار. بعد ذلك أذيت الخلاصة المتبقية في أقل كمية من الكلورفورم (حوالي ٦٠ مل) ومن ثم تطبيق الخلاصة المذابة على عمود مناسب معبأ بالسليكا جل (Silica gel)، ومن ثم التملص باستخدام مذيبات عضوية بالتدرج في القطبية، وجمعت الكثير من الأجزاء Fractions. ومن ثم تم تتبع الأجزاء المتملصة من العمود باستخدام TLC حيث تم تجميع الأجزاء المتشابهة، وفقاً لذلك جمعت أربعة أجزاء رئيسية. الجزء الأول المتملص من الإيثر البترولي فقط أظهر كشفاً إيجابياً للستيرويدات والتربينات الثلاثية. أما الجزء الثاني المتملص من خليط الإيثر البترولي والكلورفورم فقد أظهرت TLC وجود العديد من البقع إضافة إلى البقع التي ظهرت في الأجزاء المتملصة باستخدام الإيثر البترولي فقط. لذا جمعت الخلاصتان وتم تركيزها وذلك بتبخير الجزء الأكبر من خليط المذيبات ومن ثم تم تطبيقه على عمود معبأ بالسليكا جل والتدرج في استخدام المذيبات بزيادة القطبية وتبع الأجزاء الناتجة من التملص باستخدام TLC.

سيتوستيرول β -Sitosterol. طيف الكتلة لهذا المركب أعطى خطأً طيفياً عند $m/z=414$ ، شكل رقم (١)، يمثل الأيون الجزئي لمركب بيتا-سيتوستيرول. وقد أكدت أطيف الطنين النووي المغناطيسي بناء مركب بيتا-سيتوستيرول. فطيف $^1\text{H-NMR}$ يدل على بناء المركب، حيث يمتص البروتون الألوفايني في المركب عند $\delta 5.34$ بينما يمتص البروتون على ذرة الكربون رقم ٣ عند $\delta 3.50$ ، بالإضافة إلى امتصاص البروتونات الأخرى في المركب. وقد تحتوي هذه العينة على مركب آخر كما يبدو من الخطوط الطيفية الصغيرة، مثلاً الخط الطيفي المتعدد عند حوالي $\delta 5.1$ ، وقد تكون هذه الخطوط دالة على آثار من مركب كامبيستيرول، كما يتبين من طيف الكتلة لمركب بيتا-سيتوستيرول شكل رقم (٢) الأيون الجزئي عند $m/z = 400$. وقد أكد طيف $^{13}\text{C-NMR}$ بناء مركب بيتا-سيتوستيرول.

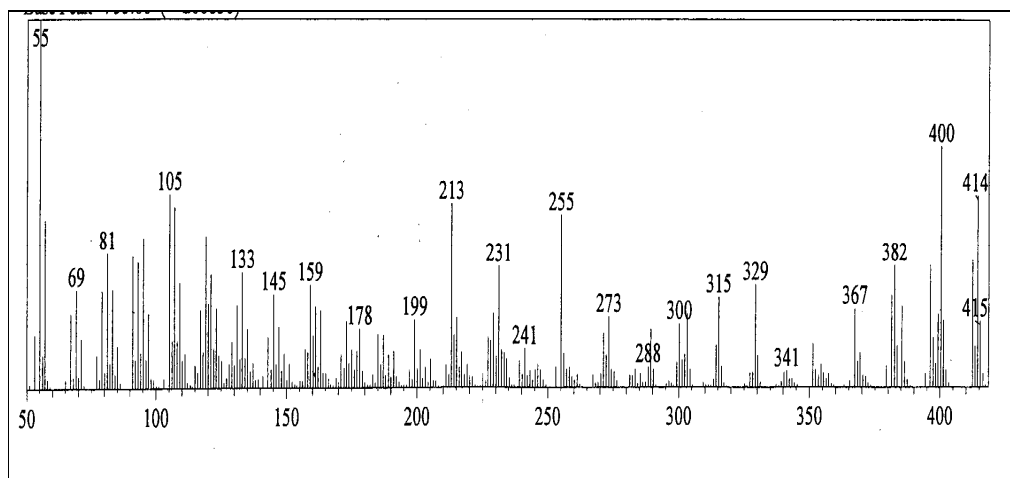
$\delta 71.88$ ، إضافة إلى امتصاصات بقية ذرات كربون المركب في المنطقة الأليفاتية.



ستيجماستيرول Stigmasterol

بيتا-سيتوستيرول β -Sitosterol
(22,23-Dehydro)

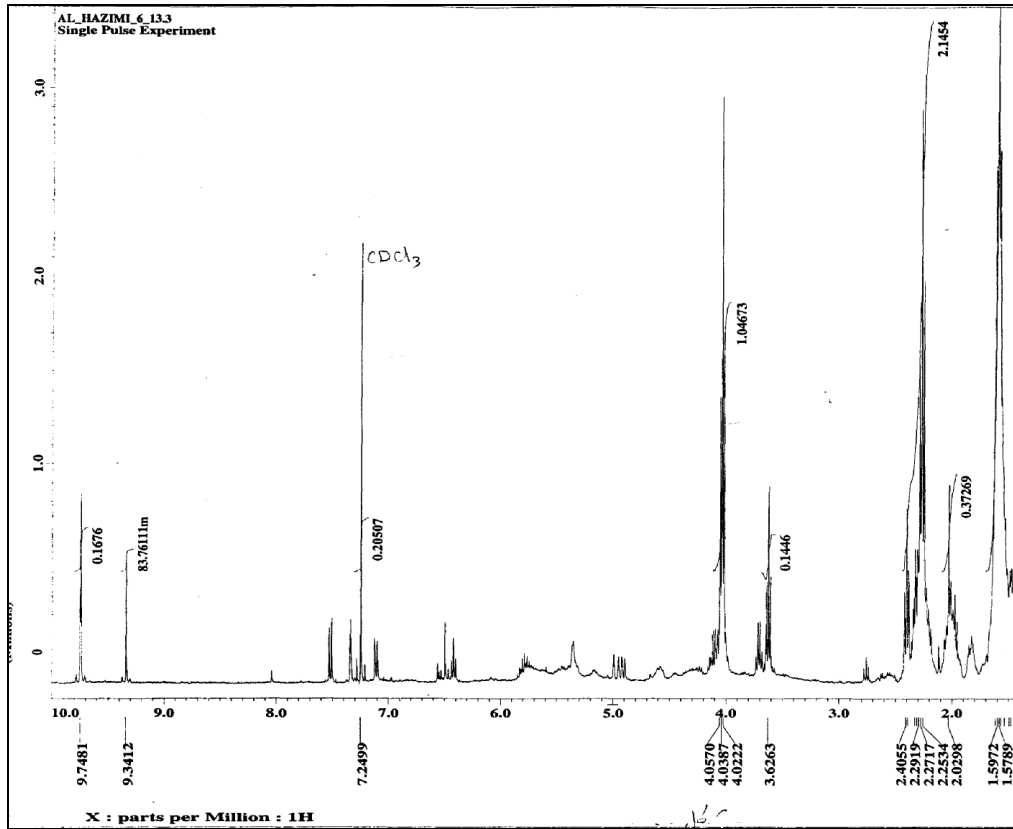
جمعت الأجزاء المتشابهة من خليط الهكسان-كلورفورم (٢:٨) ومن ثم بخرت ليتبقى راسب أبيض تم إعادة بلورته من الإيثر البترولي (٤٥ ملم)، درجة إنصهاره $282-284^\circ\text{C}$ ؛ 284°C [27]، تتقارب مع درجة الانصهار التي تم تسجيلها للمركب بيتا-



شكل ٢: طيف MS لمركب بيتا-سيتوستيرول

$^1\text{H-NMR}$ في شكل رقم (٣). هذا المركب الفينولي يحوي العديد من الجاميع المثوكسيلية كما يظهر في الطيف الأخير، خطوط طيف اتصاص بروتونات مجاميع CH_3 عند حوالي ٤.٠ ٤.٨. وقد أُجريت محاولات لفصل هذا الخليط إلى مكوناته باستخدام وسيلة TLC ونظم مذييات مختلفة، ولكن لم يتم التوصل إلى عملية فصل مرضية، علماً بأن كمية مادة الخليط هي في الأصل قليلة.

كما جمعت الأجزاء المتملصة من خليط الهكسان والكلورفورم، ومن ثم بخرت وتم إجراء طيف البروتون شكل رقم (٣) للراسب المتخلف بعد التبخير، حيث يتضح من هذا الطيف أنه خليط من مركبات ستيريودية في معظمه بالإضافة إلى مركب آخر فينولي، وذلك من حزم الإمتصاصات التي ظهرت في منطقة الإمتصاص العظمية (٧.٥-٨) بالإضافة إلى امتصاصات مجموعة هيدروكسيل في المدى ١٠.٠-٩.٣ ٨٩.٣ كما يتضح من طيف

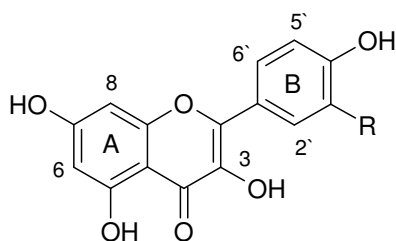


شكل ٣: طيف $^1\text{H-NMR}$ لخليط الخلاصة الكحولية لنبات التنضب في CDCl_3

لذلك فإن الحزمتين الأخيرتين تعزى إلى بروتونين معزولين (في الوضع *meta*، نظراً للقيمة الصغيرة لثابت الازدواج) من بروتونات الحلقة A في نواة فلانوفونيدية وهما البروتون 8 (محاط بذرتين أكسجين) والبروتون 6 على التوالي [31]، وهذا الطيف يتفق مع صيغة المركب الفلافونولي الذي يعرف باسم Kaempferol. هذا وقد ظهر امتصاص بروتونات مجاميع الهيدروكسيل في المركب على هيئة حزم عريضة عند $\delta_{10.10}$, $\delta_{11.90}$. مركب كامبفيرول المعزول من خلاصة نبات التنضب له درجة انصهار $278-279^\circ\text{C}$ وهي لم تتغير عندما تم قياسها لخليط من هذا المركب ومادة قياسية منه. كما أن معامل الإعاقة R_f لهذا المركب المعزول نفس معامل الإعاقة لنظيره من مادة قياسية وذلك باستخدام نظامين من المذيبات على الأقل، وتساوي:

$$R_f = 0.54, \text{CHCl}_3 - \text{Methanol} (8 : 2)$$

$$R_f = 0.20, \text{CHCl}_3 - \text{Methanol} (9.5 : 0.5)$$



R = H Kaempferol كامبفيرول

R = OH Quercetin كويرسيتين

أعطى المركب المعزول من الخلاصة الكحولية لنبات التنضب *Capparis decidua* (انظر الجزء العملي) لوناً زهرياً وذلك مع برادة الماغنسيوم وحمض الهيدروكلوريك، وهو كشف خاص بمركبات الفلافونويدات Flavonoids [28]. وقد تأكدت الطبيعة الفلافونويدية من طيف الأشعة فوق البنفسجية (UV) لهذا المركب على النحو التالي [29, 30]:

$$\text{UV} : 271 \text{ nm}, 348 \text{ nm}$$

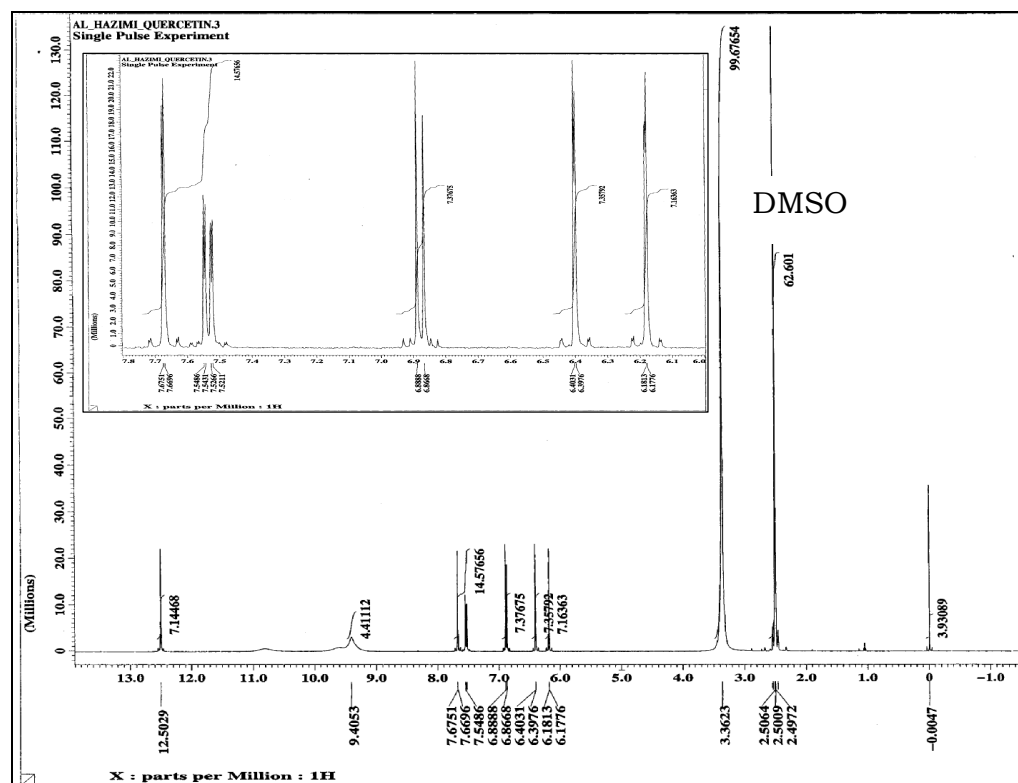
ومكان امتصاص الحزمة عند 348 nm يدل على أن المركب من طائفة الفلافونولات Flavonols، أي تلك المركبات الفلافونويدية المستبدلة بمجموعة هيدروكسيل (OH) في الموضع رقم 3 في نواة فلافون [29].

أما طيف الطين النووي المغناطيسي للبروتونات ($^1\text{H-NMR}$) في المذيب DMSO، لهذا المركب فقد أظهر امتصاص حزمتين كل منهما ثنائية وبثابت ازدواج coupling constant قدره 8.8 هرتز، ويتكامل بروتونين لكل منهما وهذا الطابع مميز لتلك الفلافونويدات المستبدلة بمجموعة هيدروكسيل في الموضع 4^{th} (الحلقة B)، حيث تعزى الحزمة الأولى عند $\delta_{6.52}$ إلى امتصاص البروتونين 3^{rd} , 5^{th} بينما تعزى الحزمة الأخرى التي عند $\delta_{7.67}$ إلى امتصاص البروتونين 2^{nd} , 6^{th} . ويجوي طيف البروتون للمركب أيضاً حزمتين ثنائيتين أخرى عند $\delta_{5.84}$ و $\delta_{6.02}$ ولكن بتكامل بروتون واحد لكل منهما و بقيمة ثابت ازدواج صغيرة حوالي 1 هرتز مما يدل على أنهما في الموضع *meta* بالنسبة لبعضهما.

لامتصاص بروتوني الموضعين 8 و 6 على التوالي. وأظهر هذا الطيف، كما يتضح من الشكل رقم (٤)، حزمة ثنائية بتكامل بروتون واحد وبقيمة ثابت ازدواج 8.8 هرتز، وهي قيمة دالة على ازدواج في الموضع *ortho*، ويعزى هذا الخط إلى امتصاص البروتون رقم 5^o على الحلقة B الذي يزدوج مع بروتون في الموضع *ortho* بالنسبة له وهو البرتون رقم 6^o. لذا فقد ظهر امتصاص البروتون الأخير على هيئة حزمة ثنائية ثنائية، الشكل رقم (٤) بقيمتي ثابت ازدواج 8.8 هرتز و 2.2 هرتز، والقيمة الصغرى هي نتيجة ازدواجه مع البروتون رقم 2^o والذي يقع في الموضع *meta* بالنسبة له. وهذا البروتون في الموضع 2^o فقد ظهر امتصاصه عند 87.66 على هيئة حزمة ثنائية نظراً لازدواجه فقط مع البروتون رقم 6^o الذي يقع في الموضع *meta* بالنسبة له. أما بروتونات مجموعات الهيدروكسيل في مركب كويرسيتين فتمتص عند 89.40، 89.60، 810.80 وعند 812.50. ويعزى الخط الطيفي الحاد عند 812.50 إلى بروتون مجموعة الهيدروكسيل في الموضع رقم 5^o [31]. ينصهر مركب كويرسيتين المعزول عند 312-^o 314^o م [27]. هذا وقد كان معامل الإعاقة (R_f) لهذا المركب متطابق مع نظيره لعينة قياسية وذلك باستخدام نظامين من المذيبات.

$R_f = 0.31$, $\text{CHCl}_3 - \text{Methanol}$ (8 : 2)
 $R_f = 0.14$, $\text{CHCl}_3 - \text{Methanol}$ (9.5 : 0.5)

المركب الآخر الذي تم عزله من أجزاء خلاصة نبات التنضب *Capparis decidua* المتملصة من عمود السليكا بواسطة خليط من الكلوروفورم و خلات الإثيل قد أعطى أيضاً اللون المميز للفلافونويدات Flavonoids. وقد تم تنظيفه على عمود صغير معبأ بسيفاديكس Sephadex LH 20 (٢٠ جرام) واستخدم الميثانول كمذيب للتملص من العمود. يتميز طيف الأشعة فوق البنفسجية (UV) للمركب بظهور حزمتي طيف أساسيتين عند 270 nm و 351nm. والحزمة الأخيرة في هذا الطيف هي دالة على أن المركب هو أحد أعضاء مجموعة الفلافونولات، تلك المركبات الفلافونويدية التي تتوفر في بنائها مجموعة هيدروكسيل (OH) على الموضع رقم 3 [29, 30]. أما طيف البروتون لهذا المركب (DMSO) فقد دل بشكل قاطع، على بنيته التركيبية بأنه المركب الفلافونويدي، كويرسيتين Quercetin، حيث أظهر هذا الطيف خمسة امتصاصات في منطقة امتصاصات البروتونات العطرية، وبتكامل بروتون لكل واحد منها تتفق تماماً مع امتصاصات بروتونات النواة الفلافونويدية التي لها نفس طابع الاستبدال من مجموعات الهيدروكسيل [31]. كما يُوضَّح الطيف امتصاصات مجموعات الهيدروكسيل الموجودة في بناء الكويرسيتين. فقد أظهر طيف البروتون لمركب كويرسيتين خطين طيفيين كل منهما على هيئة حزمة ثنائية بقيمة ثابت ازدواج حوالي 2 هرتز (ازدواج ميتا *meta*) عند 86.18 و 86.40 حيث تعزى الحزمتان



شكل رقم ٤: طيف الطنين النووي المغناطيسي (^1H NMR) لمركب كويرسيتين.

الغازي - طيف الكتلة : Gas Chromatography-Mass
Spectrum (GC-MC) للكشف عن أهم الستيرويدات.
ونائج هذه التحليل على النحو التالي:

أولاً: الستيرويدات

أظهر هذا الكشف توافر ثلاثة مركبات ستيرويدية في نبات التنضب هي كامبيستيرون Campesterol وستيجماستيرون وبيتاستوستيرون، وقد اتضح من إجراء التحليل على العينات النباتية للعشائر الأربع التي تمت دراستها أن هذه المركبات موجودة في جميع عينات هذه العشائر ولكن نسب توافرها تتفاوت من عشيرة لأخرى

ج - نتائج الكشف عن الستيرويدات
والفلافونويدات بواسطة GC-MS و HPLC

بناء على الكشوفات المبذوبة وكذلك المستخلصات التي اتضح من خلالها أن نبات التنضب يحتوي على الستيرويدات والفلافونويدات بكميات كبيرة تم عمل تحاليل كيميائية للكشف عن أهم الستيرويدات والفلافونويدات الموجودة في النبات وذلك باستخدام جهاز الكروماتوجرافي ذو الأداء العالي High Performane Liquid Chromatography (HPLC) للكشف عن أهم الفلافونويدات، و الكروماتوجرافي

المنورة ١٠.٩٨ ملجم وهي ضعف الكمية تقريباً من نفس المركب في العينة التي جمعت من جزيرة فرسان ٥.٨٣ ملجم/كجم. وكذلك كانت كمية مركب بيتا-ستيوستيرول في عينة النبات المأخوذة من عشيرة منطقة الطائف تساوي ٧٩.٨٠ ملجم/كجم، بينما بلغت كمية هذا المركب الضعف تقريباً في عينات عشيرة روضة خريم حيث كانت ١٤٨.٠٧ ملجم/كجم.

حيث أنها قد تصل كمية مركب منها في نباتات عشيرة من العشائر الأربع إلى ضعف هذه الكمية من المركب في عشيرة أخرى، انظر الجدول رقم (٥). فبينما كانت كمية مركب الكامبيستيرول في عينة النبات من المدينة المنورة هي ٤١.٤٨ ملجم/كجم، فقد كانت في مثل تلك العينة من روضة خريم هي ٧٣.٠٣ ملجم/كجم. وبلغت كمية مركب ستيجماستيرول في عينة المدينة

جدول ٥: يوضح نتائج الكشف عن المركبات الستيرويدية في عينات العشائر الأربع

المركب	الوحدة	المدينة المنورة	روضة خريم	جزيرة فرسان	الطائف
كامبيستيرول CAMPESTEROL	Mg/Kg	٤١.٤٨	٧٣.٠٣	٥١.٩٤	٤٢.١٨
ستيجماستيرول STIGMASTEROL	Mg/Kg	١٠.٩٨	٦.٠٣	٥.٨٣	٦.٨٤
بيتا ستيوستيرول β-SITOSTEROL	Mg/Kg	١١٠.٤١	١٤٨.٠٧	١٢٧.٧٣	٧٩.٨٠

من عيني عشيرة روضة خريم و عشيرة جزيرة فرسان متقاربتين حيث بلغتا ١٤.٠٣ و ١٤.٦٤ على التوالي. يلي هذا المركب الفلافونويدي أيزورامنتين Isorhamnetin الذي كانت أكبر كمية لوجوده في نباتات عشيرة المدينة المنورة والتي بلغت ٧.٢٧ ملجم /كجم، ثم ٧.٠٥ ملجم /كجم في عينة عشيرة جزيرة فرسان، ثم ٥.٨٧ ملجم /كجم في عينة عشيرة الطائف، وأخيراً ٥.٣٢ ملجم /كجم في عينة عشيرة روضة خريم. أما مركب كويرستين Quercetin فقد كان موجوداً بكميات قليلة حيث بلغت أكبر كمية له ١ ملجم /كجم في عينة عشيرة المدينة المنورة، يليها ٠.٨٧ ملجم /كجم في عينة عشيرة روضة خريم، ثم ٠.٥

ثانياً : الفلافونويدات

أظهرت هذه الكشوفات توافر أربعة مركبات من الفلافونويدات في نبات التنضب، وقد كانت هذه المركبات الأربعة موجودة أيضاً بكميات تختلف نسبتها تبعاً لاختلاف موقع العشيرة النباتية التي تم جمع عينات منها حيث نلاحظ من الجدول رقم (٦) أن مركب روتين Rutin هو أكثر الفلافونويدات وجوداً في النبات حيث كانت نسبته في النبات أعلى من بقية الفلافونويدات الأخرى. فقد تراوحت كميته في عينات العشائر الأربع بين ١١.١٢ ملجم/كجم، في عينة عشيرة المدينة المنورة كأدنى حد له، و ١٥.٧٤ في عينة عشيرة الطائف كأعلى حد له، بينما كانت نسبة توافره في كل

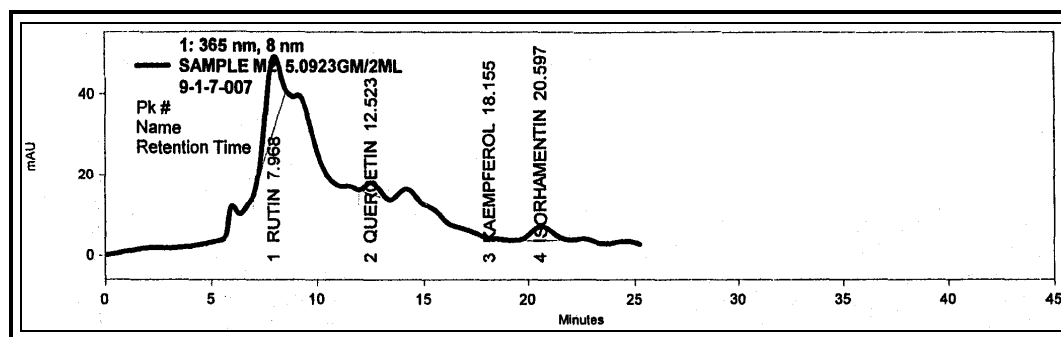
كلا العشيرتين. هذا ولم تظهر هذه الكشوفات وجود هذا المركب في عينة النبات المأخوذة من عشيرة مدينة الطائف.

كما أن الكروماتوجرامات لتحليل HPLC لكل من عينات نبات التنضب من مناطق المدينة المنورة (M)، وجزيرة فرسان (F)، وروضة خريم (R)، والطائف (T) تم عرضها في الأشكال ٥، ٦، ٧، ٨ على التوالي. هذه الأشكال متشابهة إلى حد كبير حيث أن القمم تنطبق في زمن الإستبقاء (R_i).

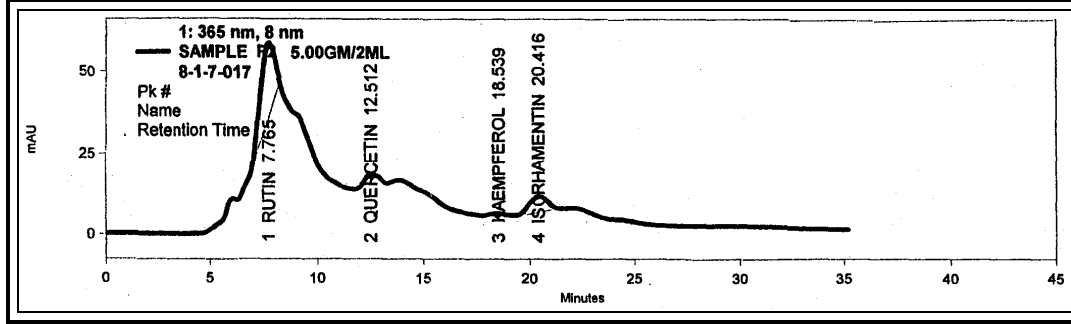
ملجم /كجم في عينة عشيرة جزيرة فرسان بينما كانت أقل كمية من هذا المركب في نباتات عشيرة الطائف حيث لم تتجاوز ٠.٢٨ ملجم /كجم. وأظهرت هذه الكشوفات توافر مركب فلافونويدي رابع هو كامفيرول والذي كان أقل المركبات الفلافونويدية تواجداً في نبات التنضب حيث أنه كان موجودا بكميات ضئيلة جداً لا تتجاوز في أعلى مستوياتها ٠.٢١ ملجم /كجم في نباتات عشيرة جزيرة فرسان، يليه في الكمية نباتات كل من عشيرة المدينة المنورة وعشيرة روضة خريم حيث كانت ٠.٠٥ ملجم /كجم في

جدول رقم ٦: يوضح نتائج الكشف عن المركبات الفلافونويدية في عينات العشائر الأربعة

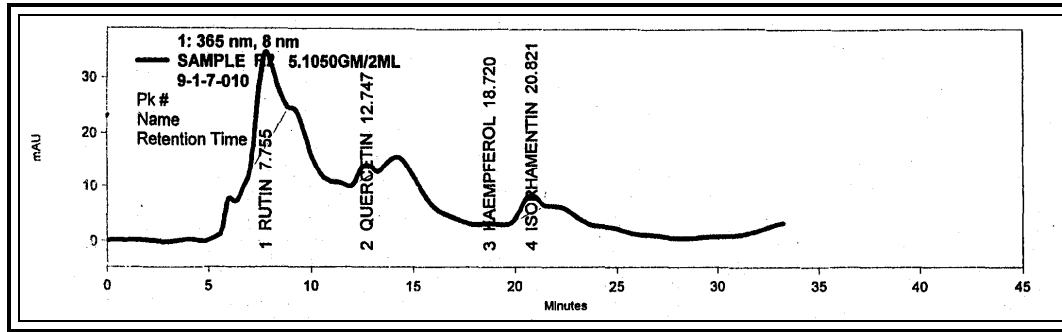
الوصف	الوحدة	المدينة المنورة	روضة خريم	جزيرة فرسان	الطائف
روتين RUTIN	Mg/kG	١١.١٢	١٤.٠٣	١٤.٦٤	١٥.٧٤
كويرستين QUERCETIN	Mg/kG	١.٠٠	٠.٨٧	٠.٥	٠.٢٨
كامفيرول KAEMPFEROL	Mg/kG	٠.٠٥	٠.٠٥	٠.٢١	Nil
ايورامنتين ISORHAMNETIN	Mg/kG	٧.٢٧	٥.٣٢	٧.٠٥	٥.٨٧



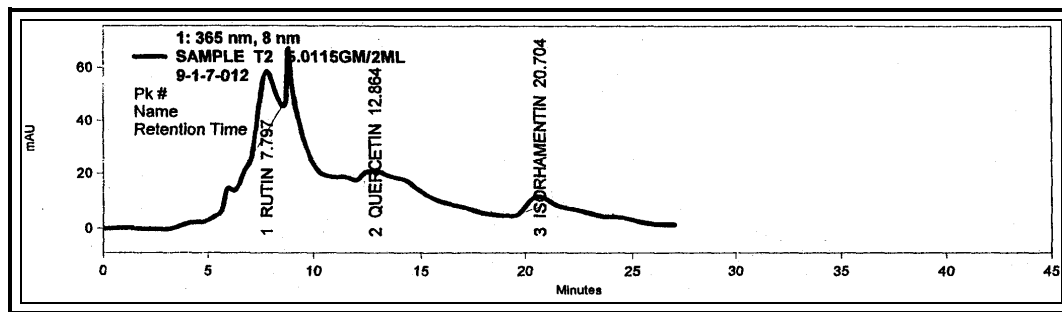
شكل رقم ٥: رسم منحنى الكروماتوجرام لتحليل HPLC للمركبات الفلافونويدية في عينة نبات المدينة المنورة



شكل رقم ٦: رسم منحنى الكروماتوجرام لتحليل HPLC للمركبات الفلافونويدية في عينة جزيرة فرسان



شكل رقم ٧: رسم منحنى الكروماتوجرام لتحليل HPLC للمركبات الفلافونويدية في عينة نبات روضة خريم.



شكل رقم ٨: رسم منحنى الكروماتوجرام لتحليل HPLC للمركبات الفلافونويدية في عينة نبات الطائف.

العلاقة بين العوامل المختلفة وتأثيرها على مركبات الأيض الثانوية

معامل الارتباط Correlation coefficient

تعتبر العوامل المناخية المختلفة من أهم العوامل المؤثرة على المركبات الثانوية داخل النبات، وقد دلت بعض الدراسات على ذلك، حيث وجد [32] أن لدرجة الحرارة تأثير على كمية الجينوسيدات ginsenosides في جذور نبات *Panax quinquefolius* حيث أدى ارتفاع درجة الحرارة إلى نقص الكتلة الحية مقارنة بدرجة الحرارة المنخفضة، مما أدى إلى ارتفاع تركيز الجينوسيدات في الجذور بنسبة ٤٩%. ونلاحظ من الجدول رقم (٧) أن هناك ارتباطاً طردياً بين معامل أمبرجيه المناخي Q_2 وبين بعض مركبات الأيض الفلافونويدية مثل مركب الروتين ومركب الكامفيرول بينما لم يكن هناك علاقة بين مركب أيزورامنتين ومعامل أمبرجيه Q_2 ، في حين كانت العلاقة عكسية بين معامل أمبرجيه Q_2 ومركب الكويرستين. أما بالنسبة للمركبات الستيرويدية فقد كانت العلاقة بينها وبين معامل أمبرجيه Q_2 علاقة عكسية. ولذلك نلاحظ أنه في المواقع التي كان فيها معامل أمبرجيه المناخي Q_2 عالياً كان محتوى نباتاتها من الستيرويدات منخفضاً مقارنة بغيرها من المواقع ذات المعامل المناخي المنخفض.

أما بالنسبة للعلاقة بين خصائص التربة ومركبات الأيض الثانوية فهي تختلف من عامل لآخر من عوامل

التربة كما نلاحظ من الجدول رقم (٧) إذ يتضح أن هناك ارتباطاً بين حموضة التربة P^H وبين بعض مركبات الأيض الثانوية، حيث توجد علاقة طردية بين pH ومركبين فلافونويدين هما كويرستين وكامفيرول، كذلك كان هناك علاقة طردية بين pH وأحد المركبات الستيرويدية وهو مركب بيتا-سيستوستيرول، بينما كان الارتباط ضعيفاً بين حموضة التربة pH وباقي المركبات الأخرى التي تم الكشف عنها في نبات التنضب. وقد وجد يان وآخرون [33] أن إنخفاض حموضة التربة pH إلى ٤.٥ كان من بين أهم عوامل التربة التي ارتبطت إيجابياً بإنتاج الساليدروسيدات salidroside في جذور نبات *Rhodiola sachalinensis*.

وكانت العلاقة بين التوصيل الكهربائي Ec ومركبات الأيض الثانوية مختلفة قليلاً، فنلاحظ أن هناك ارتباطاً طردياً بين التوصيل الكهربائي Ec وبين مركبين فقط من المركبات الفينولية هما الكامفيرول والأيزورامنتين، وقد كان معامل الارتباط معنوياً وأكبر قيمة مع مركب الكامفيرول، أما بالنسبة لمركب الروتين الفلافونويدي فقد كانت العلاقة بينه وبين التوصيل الكهربائي Ec ضعيفة، أما بالنسبة للمركبات الستيرويدية فكانت العلاقة بينها وبين التوصيل الكهربائي Ec علاقة عكسية ماعداً مركب بيتا-سيستوستيرول الذي كان الارتباط بينه وبين التوصيل الكهربائي ارتباطاً طردياً معنوياً. وهذا يعني أن العلاقة بين المركبات الستيرويدية وعناصر التربة عكسية أيضاً ماعداً مركب بيتا-

ستوستيرول فإن العلاقة طردية معنوية بينه وبين عناصر التربة المعدنية مثل الصوديوم والمغنسيوم والكالسيوم والبوتاسيوم والكلوريدات والكربونات التي ترتبط ارتباطاً طبعياً ومعنوياً مع التوصيل الكهربائي كما يتضح من الجدول رقم (٧). وقد وجد

Roca-Pérez et al [34] أن هناك ارتباطاً سلبياً بين الكاردينولات cardenolides في الأوراق وكل من الزنك والمنجنيز، وارتباطاً موجباً مع الحديد في التربة في نبات *Digitalis obscura*.

جدول ٧: معامل الارتباط للعوامل المختلفة المؤثرة على مركبات الأيض الثانوية.

المركب	Q	pH	Ec	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	Cl ⁻	So ₄
روتين Ru	0.7616	-0.63343	0.2839	0.3374	0.47056	0.2302	0.3713	-0.1390	0.2229	0.6541
كيورستين Qu	-0.8907	0.82522	-0.3576	-0.4482	-0.53516	-0.3167	-0.3954	0.2198	-0.3055	-0.9054
كامبفيرول Kam	0.5187	0.45506*	0.9574*	0.9198*	0.88255	0.9666*	0.9427*	0.9447*	0.9707*	0.3629
ايزورامينتين Iso	0.1166	0.24033	0.4668	0.4752	0.33767	0.5117	0.3555	0.4306	0.5016	0.2476
كامبستيرول Cam	-0.2553	0.53992	-0.0198	-0.1094	-0.03080	-0.0405	0.0740	0.3428	-0.0195	-0.5290
ستيجماستيرول Stig	-0.6199	0.15574	-0.4548	-0.4498	-0.57746	-0.4063	-0.5587	-0.2720	-0.4148	0.3822
بيتا-سيتوستيرول Bet	0.0619	0.90418	0.7549*	0.6991*	0.59235*	0.7909*	0.6986	0.9700*	0.7941*	-0.1283

* ارتباط معنوي عند مستوى المعنوية ٠.٠٥

- Paul, Trench and Trubner & Co., London. pp. 322-330 (1890).
- [3] H.M. Said, Hamdard Pharmacopoeia of Eastern Medicine, **44**, 47-48. Time Press, Pakistan (1969).
- [4] M.A. AL-Shanwani, Plants used in traditional medicine Saudi. King Abdulaziz City for Science and Technology. Riyadh (1996).
- [5] E.S. Ayensu, "Plant for Medicinal Uses with Special Refrance to Arid Zones in Goodin, J.R. and Northington, D.K. (Eds) "Arid land plant Resources", p. 117, Lubbock, Texas (1979).
- [6] L. Boulos, "Medicinnal Plants of North Africa" Referance Publication, Inc., Algonac, Michigan, p. 40 (1983).
- [7] P. Yadav, S. Sarkar and D. Bhatnagar, Lipid peroxidation and antioxidant enzymes in erythrocytes and tissues in aged diabetic rats. Indian Journal of Experimental Biology. Vol. **35**, (April 1997), pp. 389-392 (1996).
- [8] M. Sharaf, M.A. El-Ansari and N.A. Saleh. Biochemical Systematics and Ecology **25**, 161-166 (1997).
- [9] H. Cali, A. Kuruuzum-Uz, P. Lorenzetto and P. Ruedi. (6S)-Hydroxy-3-oxo- α - indol glucosides from *Capparis spinosa* fruits. Phytochem., **59**, 451-457 (2002).
- [10] H. Cali, A. Kuruuzum-Uz and P. Ruedi. 1H-Indol-3 acetonitrile glycosides from *capparis decidua* fruits. Phytochem., **50**, 1205-1208 (1999).
- [11] S.Rashid, F. Lodhi, M. Ahmad and K. Usmanghani Prileminary cardiovascular activity evaluation of capparidisine, a spermidine alkaloid from *Capparis decidua*. Pak. J. Pharm., **6**, 61-66 (1989).
- [12] S.P. Garg and S. Rai. Chemical examinational desert plant: *Capparis decidua* part-1 Isolation and mass spectral studies of n-Nonacosane and n-Hentriacontane from its flowers. Curr. Agric., **17**, 97-99 (1993a).
- [13] S.P. Garg and S. Rai. Chemical examinational desert plant. *Capparis decidua* part-2 Isolation and mass spectral studies of n-Nonacosane and characterization

الاستنتاجات والتوصيات

أولاً: يحتوي نبات التنضب بصورة أساسية على الستيرويدات والفلافونويدات وهي في الغالب مركبات ليس لها تأثير على استساغة حيوانات المرعى للنبات، فمركبات الفايستوستيرويدات Phytosteroids مثل بيتا- سيتوستيرول وستيجما ستيرول وكامبيستيرول التي تم عزلها في هذه الدراسة ماهي إلا ستيرويدات تتواجد في معظم النباتات، على الرغم من أن الكثير من الستيرويدات له أهمية طبية كبيرة مثل أشباه القلويدات الستيرويدية واليوفادينولات وهي مركبات تتميز بها أنواع عوائل نباتية معينة.

ثانياً: تتفاوت كميات مركبات الأيض الثانوية من عشيرة لأخرى من عشائر نبات التنضب. حيث أن كمية بعض المركبات في عشيرة ما قد تصل إلى الضعف في عشيرة أخرى.

ثالثاً: إن هناك ارتباطاً معنوياً بين كمية كل من مركب بيتا-سيتوستيرول ومركب كامبفيرول وبعض الأملاح الذائبة في التربة حيث كانت العلاقة طردية بين هذين المركبين و الأملاح الذائبة في التربة، فكلما زاد تركيز الأملاح الذائبة في التربة زادت كمية هذين المركبين في النبات.

المراجع

- [1] A. Duhan, B.M. Chauhan and P. Darshan. Nutritional Value of some non-conventional plant foods of India. Plant Food for Human Nutrition, **42**, 193-200 (1991).
- [2] W. Dymock, C.J.H. Warden and D. Hooper, Pharmacographia Indica, Vol. **1**, Keegan

- hydroalcoholic extract of *Pycnocycla spinosa*. *Journal of Ethnopharmacology*, Vol. **86**, 187-190 (2002).
- [24] AOAC. Official Method 994.10 Cholesterol in Foods, J. AOAC Int., **78**, 75 (1995).
- [25] SAS Institute, SAS Users Guide: Version 5, SAS Institute Inc., Cary, N.C. (1986).
- [26] M.N. Shalabi, A.A. Al-Joloud. Studying environmental and social Plant for Rodat khream. King Abdulaziz City for Science and Technology. Riyadh (2003).
- [27] N.A. Al-Jaber, M. Nusrat and Hassan M. Al-Hazimi. Chemical study on the branches and seeds of *Anagyris foetida*. *J. Saudi Chem. Soc.* **6**(3), 517-546 (2002).
- [28] A.M. Rizk, Constituents of plants growing in Qatar I. A chemical survey of 60 plants. *Fitoterapia*, **53**, 35-39 (1982).
- [29] T.J. Mabry, K.P. Markham and W.B. Thomas, *The Synthetic Identification of Flavonoids*, New York, Springer (1970)
- [30] K.P. Markham, *Techniques of Flavonoids Identification*, Academic Press Inc., New York (1982).
- [31] J.B. Harborne and T.J. Mabry, *The Flavonoids: Advances in Research*, New York, Chapman and Hall Ltd. (1982).
- [32] G. M.Jochum, K.W. Mudge and R.B. Thomas. Elevated temperatures increase leaf senescence and root secondary metabolite concentrations in the understory herb *Panax quinquefolius* (Araliaceae). *Am. J. Botany*, **94**(5), 819 – 826 (2007).
- [33] X.Yan, S. Wu, Y. Wang, X. Shang and S. Dai. Soil nutrient factors related to salidroside production of *Rhodiola sachalinensis* distributed in Chang Bai Mountain. *Environ. & Expr. Bot.*, **52**(3) 267-276 (2004).
- [34] L. Roca-Pérez, R. Boluda, and P.Pérez-Bermúdez. Soil-plant relationships, micronutrient contents and cardenolide production in natural populations of *Digitalis obscura*. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, **167**, pp. 79-84 (2004).
- of glycosides. *Curr. Agric.*, **17**, 107-105 (1993b).
- [14] M. Abdul-Mogib, S.T. Ezmirly and S.A. Basaif. Phytochemistry of *Dipterygium glaucum* and *Capparis decidua*. *J. Saudi Chem. Soc.*, **4**, 103-10 (2000).
- [15] J. Gupta and M. Ali. Oxygenated heterocyclic constituents from *Capparis decidua* root-barks. *Indian J. Heter. Chem.*, **6**, 295-302 (1997)
- [16] H.B. Al-Warea, R. Kafalgazal, A. Moshantat. Medicinal and aromatic plants. Aleppo University. College of Agriculture. Aleppo (1997).
- [17] M. Hyckal, A. Omar. Medicinal and aromatic plants. Business knowledge. Alexandria. Egypt (1986).
- [18] A. Goswami, and L. Yadav. Seasonal evaluation of Ascorbic acid contents of two arid zone plants *Capparis decidua* and *Ziziphus mauritiana* *J. Phytol. Res.*, **7**, 87-88 (1994).
- [19] M.C. Rossiter, J.C. Schultz, I.T. Baldwin. Relationships among defoliation, red oak phenolics, and gypsy moth growth and reproduction. *Ecology*, **69**, 267-277 (1988).
- [20] M. Riipi, V. Ossipov, K. Lempa, E. Haukioja, J. Koricheva, S. Ossipova, K. Pihlaja. Seasonal changes in birch leaf chemistry: are there trade-offs between leaf growth and accumulation of phenolics? *Oecologia*, **130**, 380-390 (2002).
- [21] A.K. Singh, G. Ram and S. Sharma, Accumulation pattern of important monoterpenes in the essential oil of citronella Java (*Cymbopogon winterianus*) during one year of crop growth. *Journal of Medicinal and Aromatic Plant Sciences*, **18**, 803 (1996).
- [22] J. Wang, and J.H. Langenheim, Seasonal and diurnal variation in leaf sesquiterpenes of greenhouse-grown saplings of *Hymenaea* and *Copaifera*. *Acta Botanica Yunnanica*, **12**(1), 85-91 (1990).
- [23] G.A. sghari, H. Sadraei and A.A. Hekmatti. Antispasmodic effect of three fractions of

