مروری بر متابولیت‌های ثانویه زعفران (*Crocus sativus* L.)

پوهنمل محمد مهدی صمیم
دیپارتمنت اگرانومی، پوهنځی زراعت، پوهنتون غزنی
ایمیل: mahdisamim3@gmail.com

خلاصه

زعفران (*Crocus sativus* L.) یکی از گران‌ترین محصولات زراعتی جهان است که با داشتن متابولیت‌های ثانویه فراوان، جزء قدیمی ترین نباتات دارویی بوده و در حال حاضر نیز برعلاوه ادویه موارد استعمال فراوان دارد. از جمله با ارزش‌ترین ترکیبات زعفران می‌توان به کروسین، سافرانال و پیکروکروسین اشاره کرد. این ترکیبات مقدار کم در حجرات ذخیره شده و می‌تواند در مرحله خاصی از دوران حیات نبات تولید شود که میزان آن‌ها اغلب کم (کمتر از یک درصد وزن خشک) می‌باشند، در حالیکه متابولیت‌های اولیه در تمام حجرات تولید می‌شود. دلیل با ارزش بودن و گران بودن متابولیت‌های ثانویه بستگی به استخراج و تخلیص آن‌ها دارد. هدف از ارائه این مقاله مروری، معرفی متابولیت‌های ثانویه، عوامل مؤثر بر این متابولیت‌ها و تعیین بهترین حالت و شرایط نگهداری از زعفران، برای ماندگاری این ترکیبات می‌باشد. عوامل مختلفی بر کاهش و ازدیاد متابولیت‌های ثانویه و خواص آنتی‌اکسیدنتی این نبات تاثیر دارد.

واژه‌های کلیدی: ترکیبات فنلی ، خشک کردن کلاله، دوره آبیاری زعفران، گیاهان دارویی، متابولیت‌های ثانویه

A review of secondary metabolites of saffron (*Crocus sativus* L.)

Senior Teaching Assistant Mohammad Mehdi Samim,
Agronomy Department, Faculty of Agriculture, Ghazni University

Abstract

Saffron (*Crocus sativus* L.) is one of the most expensive agricultural products in the world, which, having many secondary metabolites, is one of the oldest medicinal plants and currently has many uses in addition to medicine. Crocin, safranal and picrocrocin are among the most valuable compounds of saffron. These compounds are stored in a small amount in the cell and can be produced at a certain stage of the plant's life cycle, and their amount is often low (less than one percent of dry weight), while primary metabolites are produced in all cells. The reason secondary metabolites are valuable and expensive depends on their extraction and purification. The purpose of presenting this review article is to introduce secondary metabolites, factors affecting these metabolites, and to determine the best condition and storage conditions for saffron, for the durability of these compounds. Various factors affect the decrease and increase of secondary metabolites and antioxidant properties of this plant.

Key words: phenolic compounds, stigma drying, saffron irrigation period, medicinal plants, secondary metabolites.

مقدمه

زعفران (*Crocus sativus* L.) یک نوع علفی از خانواده Iridaceae است. این نبات یک‌مشیمه‌ای بوده که در مورد منشأ آن از مناطق کوهستانی آسیای صغیر تا یونان، آسیای غربی، مصر یا کشمیر روایات مختلفی وجود دارد. زعفران فقط به صورت غیر زوجی تکثیر می‌شود. گل آن از شش گلبرگ بنفش، سه برگ پرچم مانند زرد و یک کلاله تشکیل شده است که دارای کلاله سه رشته ای سرخ رنگ بنام زعفران می‌باشد. زعفران از زمانی که جمعیت‌های قدیم از آن به‌عنوان دارو، رنگ و عطر استفاده می‌کردند مورد توجه انسان‌ها قرار گرفته بود. کلاله خشک زعفران از زمانه‌های قدیم به‌عنوان ادویه و به طور سنتی برای اهداف دارویی مورد استفاده قرار گرفته است. چنانچه اثرات ضد افسردگی قابل توجهی زعفران در داخل بدن و در مطالعات آزمایشی کلنیکی همچنین از عصاره زعفران یا ترکیبات تشکیل‌دهنده آن به عنوان ضد تشنج، ضد التهاب ضد تومور، آنتی‌اکسیدنت، ضد آتروژنیک و افزایش ظرفیت یادگیری و همچنین تقویت حافظه استفاده شده است (۱).

ارزش کیفی نبات زعفران مربوط به متابولیت‌هاي ثانویه اصلی و مشتقات آن می‌باشد، که ترکیبات کروسین با داشتن رنگ زرد، مسئول رنگ زعفران و ترکیبات تلخ پیکروکروسین مسئول طعم و عطر و بوی آن مربوط به سافرانال آن می‌باشد. کروسین‌ها، خانواده‌ای از کاروتنوئیدهای قرمز رنگ و محلول در آب، استرهای گلیکوزیل کروستین با قندهای مختلف مانند گلوکوز، جنتیوبیوز، نئوپولیتانوز یا تری‌گلوکوز هستند. آن‌ها می‌توانند در زعفران به اشکال سیس و ترانس ایزومر وجود داشته باشند. اما درجه حرارت و رطوبت بالا باعث تحمض و تخریب کروسین و در نتیجه کاهش ویژگی‌های ادویه می‌شود. عطر زعفران با مقدار سافرانال، ترپنیک‌آلدئید و پیکروکروسین، شکل گلیکوزیدی سافرانال تعیین می‌شود (۹).

اهداف این مقاله مشتمل است بر شناخت متابولیت‌های زعفران، و معرفی زعفران به‌حیث یک نبات که در مناطق خشک و نیمه خشک کشت می‌گردد، بوده است. در این مقاله با روش کتابخانه‌ی برای بدست آوردن معلومات مفید و معتبر عمدتاً از آثار چاپی کتابخانه‌ها، مجلات و گزارش‌های موثق علمی و تحقیقی استفاده به‌عمل آمده است.

متابولیت‌های ثانویه

متابولیت‌های ثانویه نباتی گروهی از ترکیبات طبیعی هستند که توسط مسیرهای بیوشیمیایی متفاوت ترشح می‌شوند و محتوای نباتی و تنظیم آن‌ها به شدت در برابر تأثیرات محیطی و همچنین

شکارچیان گیاهی بالقوه قابل قبول است (۱۴). سطح و نوع متابولیت‌های ثانویه به شدت تحت‌تاثیر ویژگی‌های اقلیمی مزارع تحت کشت و همچنین روش‌های آماده‌سازی درکشورهای تولید کننده قرار دارد. محتوای متابولیت‌های ثانویه فعال بر کیفیت و کارایی زعفران تأثیر دارد (۱۵). متابولیت‌هاي ثانویـه گیاه زعفـران بـه دو دسـته اصـلی تقسیم می‌شوند که دسته اول کاروتنوئیدها مانند کروستین، زاگـزانتین، آلفا و بتاکـروتین، لایکـوپین، و کروسین‌ها و دسته دوم مونـوترپین آلدیهایدها مثـل پیکروکروسین و سافرانال می‌باشند (۳). متابولیت‌های ثانویه برخلاف متابولیت‌های اولیه در رشد، نمو و تولید مثل يك موجود زنده به شكل مستقيم دخيل نبوده و فقدان آن باعث مرگ فوري موجود نمي‌شود، اما در طولاني مدت مي‌تواند سبب ايجاد اختلال در بقا، باروري و يا تغييرات ظاهري شده و گاهي نيز تغييري ايجاد نمي‌كند. در طول صد سال اخير متابولیت‌های ثانویه ای زیادی از نباتات مورد بررسی و استفاده قرار گرفته است، چنانچه براي ساختن داروهاي كيمياوی مانند آسپرين و سالیسیلیك اسید نیز از ساختار نباتات الگوبرداري شده است (۱۶).

هر يك از اجزای زعفران دارای مواد با ارزشی می‌باشند که نیاز به شناسایی دارند ، گلبرگ‌هاي زعفران که به عنوان ضایعات دور ریخته می‌شوند، دارای ترکیباتی زیادی از جمله: پروتئینی، سربی، فیبر، سودیم، پتاشیم، کلسیم، آهن، مگنیزیم، فاسفورس و همچنین ترکیبات فلانوئیدی، کاروتنوئیدی، آنتی‌اکسیدانی، فنلی، آلکالوئیدی می‌باشند. بناءً یـافتن راه حلی بـراي بازيافت حجم عظیم از گل‌های زعفران از اهمیت بالایی برخوردار مـی‌باشـد. کلاله خشـک زعفران که قیمت ترین ادویه جهان بوده دارای بیش از ۱۵۰ ترکیب مختلف از جمله قندها، مـواد معدنی، چربی‌ها، ویتامین‌ها و متابولیت‌هاي ثانویـه شـامل تـرپن‌هـا، فلاونوئیـدها، آنتوسـیانین و کاروتنوئیـدها می‌باشد (۴).

ترکیبات با اثرات دارویی مطلوب در زعفران، مواد تلخی هستند که از سافرانال و پیگمنت‌هاي مربوط به کاروتنوئید کروستین مشتق می‌شوند که مهمترین آن‌ها پیکروکروسین است. تجزیه پیکروکروسین به روش هیدرولیز اسیدي، موجب تولید گلوکز، آگلیکون فرار و سافرانال (دهیدرو- بتا- سیکلوسیترال) می‌شود. از ترکیبات رنگی، مهم‌ترین آن‌ها شامل انواع کاروتنوئیدهاي کروستین و فرم‌هاي گلیکوزیدي دي جنتیوبیوزی (کروسین)، جنتیوبیوزید، گلوکوزید، جنتیوگلوکوزید و دیگلوکوزید بتا-کروستین (مونو متیل استر)، گاماکروستین (دي متیل استر) آلفا-کاروتن، بتا -کاروتن، لیکوپن و زئازانتین هستند (۱۲). به‌دلیل مقرون به‌صرفه نبودن ساخت ترکیبات ثانویه با روش‌هاي کیمیاوی، تولید آن‌ها از طریق روش‌هاي بایوتکنالوژی و کشت نسج نباتی مورد توجه قرار گرفته است که نقش مهمی در ایجاد روش‌هاي جایگزین براي تولید ترکیبات دارویی نباتات از جمله

زعفران، دارند (۱۰). تولید درون شیشه‌اي متابولیت‌هاي ثانویه به روش کشت نسج نباتی دارای مزایایی بیشتر نسبت به تولید آن در درون نبات می‌باشد. در تولید درون شیشه‌ای متابولیت‌ها، جداسازي ترکیب بیوشیمیایی از کشت نسج نسبت به استخراج آن از کل نبات زود تر، با کارایی بیشتر، بدون محدودیت جغرافیایی و شرایط آب و هوایی، در تمام فصل‌های سال قابل تولید هستند. کشت نسج و کشت اعضای نبات می‌تواند ترکیبات بیوشیمیایی را در حجم بالا و با عملکرد بالا تولید کند و از آنجایی که امکان نشاندار کردن آن‌ها با مواد رادیواکتیو وجود دارد می‌توان مسیرهاي متابولیسمی را ردیابی کرد (۵). از میان فنون جدید در زمینه شناسایی و دست کاری ژنتیکی آنزایم‌های دخیل در مسیر بیوسنتر متابولیت‌های ثانویه، انجنیر ژنتیک نباتی نقش اساسی را بازی می‌کند (۱۰). عوامل زیادی می‌توانند برحفظ و تشکیل این متابولیت‌ها تأثیر بگذارند، مانند شرایط محیطی شیوه‌های کشاورزی، دوره برداشت و روش‌های خشک کردن و ذخیره سازی این عوامل تأثیر مستقیم یا غیرمستقیم بر تجمع متابولیت‌های ثانویه دارند (۲). از نظر شرایط محیطی، خاک مهم‌ترین عامل تحریک متابولیت‌های ثانویه است، زیرا حرکت و در دسترس بودن هوا، مواد مغذی و آب را کنترول می‌کند. مطالعات نشان دادند که ترکیب شیمیایی زعفران تحت تأثیر منشاء جغرافیایی، خاک و آب و هوا است (۱٦). علاوه بر این میخایلینکو و همکارانش گزارش کردند که نوع خاک، ارتفاع، حرارت، دفعات آبیاری و دوره‌های برداشت بر تجمع ترکیبات در نبات زعفران که به‌عنوان مواد اولیه دارویی و افزودنی‌های غذایی استفاده می‌شود، تأثیر می‌گذارد (۸). همچنین روش خشک کردن نیز بسیار مهم است، زیرا تا حد زیادی کیفیت نهایی زعفران را تعیین می‌کند (۱۱). اثر شرایط مختلف نگهداری زعفران روی برخی متابولیت های ثانویه این نبات با افزایش زمان نگهداری گیاه زعفران در شرایط مختلف، گلیکوزیل استرهای کروسین تحت تأثیر عوامل مختلفی از جمله حرارت، رطوبت و اکسیجن، تجزیه شده و مقدار آن‌ها کاهش پیدا می‌کند (۷). چنانچه گزارش‌های منتشر شده موئسسه استندرد و تحقیقات صنعتی کشور ایران نشان می‌دهد که با گذشت زمان و افزایش مدت نگهداری زعفران، به‌ویژه تحت شرایط نامناسب، به تدریج میزان دی‌استرهای کروسین کم و بر مقدار منواسترهای و کروستین آزاد افزوده شده و از شدت رنگ پذیری نیز کاسته می‌شود. بر اساس نتایج این گزارش، بیشترین میزان کروسین در زعفران در شرایطی بود که کلاله زعفران به صورت سالم در یخچال نگهداری شده بود. همچنان کمترین میزان آن مربوط به شرایط بود که به صورت محلول در درجه حرارت اتاق نگهداری شده بود (۱۵).

تأثیر شرایط آبیاری مرسوم و یک‌بار آبیاری روی متابولیت‌های ثانویه نبات زعفران

بررسی اثر روش‌های آبیاری مرسوم و یک‌بار آبیاری روی متابولیت‌های ثانویه نشان داد (۱۷) که بین دو شرایط آبیاری (آبیاری مرسوم و یک‌بار آبیاری) از لحاظ متابولیت‌های ثانویه گلبرگ (پیکروکروسین، سافرانال و کروسین) اختلاف معنی‌داری وجود نداشت. با توجه به اوسط متابولیت‌های ثانویه مشاهده شده که با کاهش تعداد دفعات آبیاری در مناطق کم آب، اثر چندانی روی متابولیت‌های ثانویه زعفران مشاهده نشده است. بنابراین با توجه به بالا بودن ضایعات گلبرگ زعفران می‌توان تحقیقات فنی و اقتصادی لازم برای استخراج سافرانال از این عضو نبات زعفران توصیه نمود. در شرایط آبیاری مرسوم بین پیکروکروسین، سافرانال و کروسین گلبرگ همبستگی مثبت وجود داشته که فرضیه مربوط به یکسان بودن پیش ماده اولیه این متابولیت‌ها را قوت می‌بخشد. همچنین شرایط یک‌بار آبیاری و آبیاری مرسوم می‌تواند بر مقدار فنل کل تأثیر گذار باشد به‌طوری‌که آزمایش نشان داد که محتوای فنل کل در شرایط یکبار آبیاری به‌طور معنی‌داری بیشتر از شرایط آبیاری مرسوم بود است(۱۷). تحقیقات نشان داده است که می‌توان دلیل افزایش فنل در تنش را به عکس‌العمل گیاه برای افزایش تنش نسبت داد (٦). تحقیقات انجام شده روی گیاه زیره سیاه به منظور بررسی تأثیر تنش خشکی از فعالیت آنتی‌اکسیدانی مقاومت به ترکیبات فنلی این گیاه نیز افزایش متابولیت‌های ثانویه برای مقابله با تنش خشکی را نشان داده است (۱۳).

نتیجه‌گیری

امروزه متابولیت های ثانویه علاقه مندی محققان را بیشتر از پیش به خود جلب نموده تا بتوانند از این طریق در سلامتی انسان‌ها گامی موثر تری بردارند. با توجه به اینکه کروسین‌ها، پیکروکروسین و سافرانال بدست آمده از کلاله زعفران جزء متابولیت‌های ثانویه اصلی زعفران می‌باشند، می‌توان سایر بخش‌های این نبات با ارزش که همه ساله به شکل ضایعات دور ریخته می‌شوند را نیز مورد بررسی و تحقیق قرار داد تا از یک طرف از ضایع شدن مواد با ارزش اجزای زعفران جلوگیری نمود و از سوی دیگر بر درآمد دهاقین افزود. آنچه در این مطالعه به آن پرداخته شده ، تفاوت آبیاری مرسوم و یک بار آبیاری و نیز نگهداری کلاله زعفران در یخچال و در حرارت اتاق بود، اما با توجه به رسم و رواج‌های منحصر به فرد کشورهای تولید کننده زعفران، می توان روش‌های درست خشک نمودن زعفران را پیدا نمود تا از این طریق بتوان کیفیت زعفران تولید شده را پس از برداشت به مدت طولانی حفظ نمود و یا با بکاربردن معاملات متفاوت، روش‌های بهتری جهت تولید بیشتر و بهتر زعفران پیدا نمود. روش دیگر که نیاز به پژوهش دارد، استفاده از خاک و ازدیاد عناصر در خاک از طریق کودهای طبیعی و کیمیاوی می‌باشد، زیرا خاک مهم‌ترین عامل تحریک متابولیت‌های ثانویه می‌باشند.

منابع

1. Alavizadeh SH, Hosseinzadeh H. Bioactivity assessment and toxicity of crocin: A comprehensive review. *Food and Chemical Toxicology*, 2014; *64*, 65–80. https://doi.org/10.1016/j.fct.2013.11.016.
2. Arapcheska M, Tuteska J. Factors affecting active constituents of saffron (*Crocus Sativus* L.). *Current Trends in Natural Sciences*, 2020; *9*(17), 289-295.
3. Bathaie SZ, Mousavi SZ. New applications and mechanisms of action of saffron and its important ingredients. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2010; *50*(8), 761–786. https://doi.org/10.1080/10408390902773003
4. Bolhassani A, Khavari A, Bathaie SZ. Saffron and natural carotenoids: Biochemical activities and anti-tumor effects. Biochimica et Biophysica Acta - Reviews on Cancer, 2014; *1845*(1), 20–30. https://doi.org/10.1016/j.bbcan.2013.11.001
5. Karuppusamy S. A review on trends in production of secondary metabolites from higher plants by in vitro tissue, organ and cell cultures. Journal of Medicinal Plants Research, 2009; *3*(13), 1222–1239.
6. Mzabri I, Legsayer M, Aliyat F, Maldani M, Kouddane NE, Boukroute A. et al. Effect of drought stress on the growth and development of saffron (*Crocus Sativus*. L) in Eastern Morocco. Atlas Journal of Biology, (2017); 364-370.
7. Morimoto S, Umezaki Y, Shoyama Y, Saito H, Nishi K, Irino N, Post-harvest degradation of carotenoid glucose esters in saffron. Planta medica, 1994; *60* (05), 438-440.
8. Mykhailenko O, Desenko V, Ivanauskas L, Georgiyants V. Standard operating procedure of Ukrainian Saffron Cultivation According with Good Agricultural and Collection Practices to assure quality and traceability. Industrial Crops and Products, 2019; *151*: 112-376. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112376
9. Pfander H, Schurtenberger H. Biosynthesis of C20-carotenoids in Crocus sativus. Phytochemistry, (1982); *21*(5), 1039–1042. https://doi.org/10.1016/S0031-9422(00)82412-7
10. Ramachandra Rao S, Ravishankar GA. Plant cell cultures: Chemical factories of secondary metabolites. Biotechnology Advances, 2002; *20*(2), 101–153. https://doi.org/10.1016/S0734-9750(02)00007-1
11. Rezaee R, Hosseinzadeh H. Safranal: From an aromatic natural product to a rewarding pharmacological agent. Iranian Journal of Basic Medical Sciences, 2013; *16*(1), 12–26.
12. Ríos JL, Recio MC, Giner RM, Meñez S. An update review of saffron and its active constituents. Phytotherapy Research, 1996. *10*(3), 189–193. https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1573(199605)10:3<189::AID-PTR754>3.0.CO;2-C
13. Saeidnejad AH, Kafi M, Khazaei HR, Pessarakli M. Effects of drought stress on quantitative and qualitative yield and antioxidative activity of Bunium persicum. Turkish journal of Botany, 2013; *37*(5), 930-939.
14. Sampaio BL, Edrada-Ebel R, Da Costa FB. Effect of the environment on the secondary metabolic profile of Tithonia diversifolia: A model for environmental metabolomics of plants. Scientific Reports, (2016). *6*(July), 1–11. https://doi.org/10.1038/srep29265
15. Srivastava R, Ahmed H, Dixit R, Dharamveer Saraf S. *Crocus sativus* L.: A comprehensive review. Pharmacognosy Reviews, 2010; *4*(8), 200–208. https://doi.org/10.4103/0973-7847.70919
16. Van Wyk BE, Wink M. Medicinal plants of the world. Cabi, 2018; 12-23.

۱۷. شیخ الاسلامی ص، شکاری ف، عظیمی م. ارزیابی مبتابولیت های ثانویه، محتوای فنل کل و خواص انتی آکسیدنی گلبرگ در جمعیت های زعفران تحت شرایط آبیاری مرسوم و یکبار آبیاری. زراعت و فن آوری زعفران، ۲۰۲۰؛ ۸ (۲)۲۳۱- ۲۴۲.