

بررسی ترکیبیهای شیمیایی اسانس زیره سیاه (*Carum carvi L.*) رویش یافته در منطقه آپارچای استان اردبیل

لطیفه احمدی^۱

چکیده :

میوه زیره سیاه *Carum carvi L.* (کشت به طریق دیم) در اواخر مرداد ۱۳۷۷ از منطقه آپارچای استان اردبیل جمع آوری شد و بذر بلغور شده به روش فارماکوپه (Hydrodistillation) و به مدت ۴ ساعت مورد اسانسگیری قرار گرفت. اسانس با بازده قابل توجه ۵/۰٪ بر اساس وزن خشک گیاه بدست آمد. نمونه حاصل با استفاده از دستگاه GC/MS مورد آنالیز قرار گرفت و نتایج بدست آمده نشان دادند که ترکیبیهای کارون (carvon) با ۷۲/۸٪ و لیمونن با ۲۳/۸٪ حدود ۹۸٪ از کل ترکیبیهای اسانس را در بر می‌گیرند. مقایسه برخی ویژگیهای اسانس ایران با موارد مندرج در استاندارد ISO نشان داد که کیفیت اسانس منطقه مورد آزمایش در حد بسیار مطلوبی قرار دارد.

کلمات کلیدی: زیره سیاه، *Carum carvi*، کارون، لیمونن.

۱ - عضو هیات علمی موسسه تحقیقات جنگلها و مراتع

مقدمه :

بیش از ۵۰۰۰ سال است که میوه زیره سیاه به عنوان ادویه در دنیا مصرف می‌شود و شواهدی دال بر مصرف آن در دوران پارینه سنگی نیز وجود دارد. منشا اصلی این گیاه به برخی کشورهای آسیای میانه از جمله ایران و ترکیه بر می‌گردد و بعد در کشورهای اروپایی و امریکای شمالی به طور وسیعی گسترش یافته است.

نام زیره از کلمه عربی کاراویا گرفته شده که هنوز نیز در کشورهای عربی به این اسم نامیده می‌شود (۵).

کشت گیاه

گیاهی دو ساله، به ارتفاع ۶۰ سانتیمتر با برگهای پر مانند و گلهای سفید کرمی است (۵). زیره سیاه در خاکهای شنی و مرطوب رشد می‌کند، به علاوه تا ارتفاع ۲۰۰۰ متر در مکانهای آفتابگیر قابلیت رشد دارد (۴). کاشت گیاه به آماده سازی بستر خود از جمله شخم زدن زمین در طی فصل تابستان نیاز دارد. افزایش کودهای معدنی به میزان ۵۰-۶۰ کیلوگرم در هکتار ازت، ۹۰-۱۰۰ کیلوگرم در هکتار پنتاکسید فسفر و ۸۰-۹۰ کیلوگرم در هکتار اکسید پتاسیم به طور معمول در زمان قبل از کاشت و خیساندن بذر انجام می‌گیرد. خیساندن مستقیم بذر در زمین اصلی بهتر است و فاصله بین کرتها بین ۴۰-۶۰ سانتیمتر در نظر گرفته می‌شود، میزان بذر کاشته شده در حدود ۳۰-۳۵ کیلوگرم در هکتار است. حذف مداوم علفهای هرز در مزرعه ضروری به نظر می‌رسد (۲).

ترکیبیهای شیمیایی میوه گیاه

میوه گیاه زیره سیاه حاوی حداقل $\frac{3}{5}$ درصد اسانس با ۶۰٪ کارون است، علاوه بر اسانس، روغنها ثابت (۱۵٪)، پروتئین (۲۰٪)، نوعی قند (مان) و فلاونوییدهایی نظری:

quercetin-3-glucoronide, 3-O-caffeyl glucoside, kaempferol-3-glucoside, isorhamnetin نیز در گیاه وجود دارد (۲ و ۴).

مشخصات اسانس زیره سیاه

بوی بسیار ملایم نعناع و تازگی مطلوب به همراه تداعی بوی میوه، ایجاد احساس خنکی در دهان، طعم ناچیز تلخ، اثر قابض در دهان در صورت جویدن میوه گیاه. رنگ اسانس زرد بسیار روشن است که در مجاورت نور به زرد تیره تغییر رنگ پیدا می‌کند. وزن مخصوص آن برابر با 0.901 g در 20°C در 25°C درجه سانتیگراد، چرخش نوری در 20°C درجه سانتیگراد بین $+67 - +80^\circ\text{C}$ درجه، شاخص رفراکتومتر آن در 20°C درجه سانتیگراد $1/488 - 1/484$ می‌باشد. همچنین میزان ترکیب‌های کتونی اسانس بر حسب کارون باید بین $48 - 65$ درصد باشد.

بر اساس تحقیقات انجام شده توسط Lawrence مقدار ترکیب کارون در اسانس زیره حدود 47 درصد گزارش شده است (۳ و ۷).

در تحقیقی که توسط محققان اسرائیلی در مورد ترکیب‌های اسانس زیره از رویشگاههای متفاوت و همچنین یک کولتیوار جدید زیره انجام شد، نتایج بدست آمده به شرح جدول شماره ۱ است (۶).

جدول شماره ۱- ترکیبیهای موجود در میوه زیره سیاه رویش یافته در مناطق مختلف دنیا

	Plant origin						
	Holland ²	Poland ²	Romania ²	Hungary ²	Israel ³	Egypt ³	Bi-An ⁴
a-pinene	0.05	0.03	0.03	0.03	0.06	0.01	0.04
Camphepane	0.01	Tr ⁵	Tr	Tr	0.02	-	
b-pinene	0.03	0.01	0.01	0.03	0.02	Tr	0.02
Sabinene	0.06	0.04	0.04	0.07	0.06	0.01	0.05
Myrcene	0.21	0.33	0.32	0.28	0.33	0.27	0.37
Limonene	38.22	41.60	43.77	45.79	45.99	33.82	0.01
Phellandrene	0.04	0.05	0.06	0.41	0.04	0.06	0.05
γ-terpinene	0.01	0.01	0.02	0.04	0.04	Tr	0.01
P-cymene	0.01	0.01	0.01	0.43	0.02	0.04	0.01
Terpinolene	0.01	0.01	0.02	0.04	0.01	0.02	0.02
Linalool	0.03	0.03	0.04	0.08	0.07	0.03	0.05
β-caryophyllene	0.23	0.07	0.15	0.08	0.08	0.08	0.09
Trans-dihydrocarvone	0.22	0.13	0.19	0.51	0.30	0.30	0.23
Cis-dihydrocarvon	0.05	0.03	0.07	0.19	0.14	0.07	0.13
d-carvone	58.83	55.95	53.86	49.05	51.21	62.31	46.74
Dihydrocarvol	0.23	0.23	0.21	0.22	0.20	0.21	0.18
Trans-carvol	0.42	0.15	0.19	0.48	0.35	0.27	0.33
Cis-carveol	0.16	0.05	0.06	0.18	0.11	0.10	0.14
Total	99.0	98.9	99.5	98.1	99.1	97.7	98.8
Oil content ⁶	3.5	4.3	3.3	3.5	2.3	2.2	3.5

1-As eluted from gas chromatograph

2, 3, 4- Biennial, annual, and new selection, respectively

6- As percent (Volume/weight)

کاربردهای زیره سیاه

اندامهای مختلف گیاه از قبیل برگ، ریشه و میوه در صنایع غذایی، دارویی و بهداشتی کاربرد دارد.

استفاده های غذایی زیره سیاه

امروزه در برخی نقاط دنیا از زیره سیاه به عنوان طعم دهنده استفاده می شود: در اتریش و آلمان برای ایجاد طعم در انواع نان و نوعی شیرینی مصرف می شود. به طور کلی در اروپای مرکزی به عنوان ادویهای معمول در میان مردم استفاده می شود. دانه های آن جهت بهبود طعم انواع سوسیس، پنیر، ترشی یا گوشت خوک و همچنین برای از بین بردن بوی نامطبوع کلم پخته بکار می رود(۱و۲و۴).

استفاده های درمانی زیره سیاه

اسانس گیاه به عنوان ضد نفخ، ضد اسپاسم، ازدیاد قاعدگی، ضد میکروب و ضد عفونی کننده و برطرف کننده ناراحتیهای معده، اشتها آور، کمک هضم، ازدیاد شیر، کولیت روده، آنورکسی، اسهال، برونشیت، دیسمنوره، لارنژیت و درمان قولنج در کودکان کاربرد دارد. استعمال خارجی آن سبب قرمزی پوست می شود(۱و۲و۴).

اسانس حاصل از میوه زیره سیاه در دهان شویه ها، برخی خوشبوکننده ها و در انواعی از صابونها کاربرد دارد.

منابع عمده تجاری اسانس زیره سیاه

هلند، روسیه سابق، سوریه، لهستان، بلغارستان، رومانی، یوگسلاوی، مراکش، مصر و هند.

تولید جهانی اسانس مذکور در سال ۱۹۸۴ برابر با ۱۰ تن گزارش شده است که کشورهای لهستان، مصر و هلند جزو تولید کنندگان اصلی آن بوده‌اند(۷).

مواد و روشها:

الف - آماده سازی و استخراج اسانس

زیره سیاه حاصل از کشت دیم در تیر ماه ۱۳۷۷ از منطقه آپارچای استان اردبیل (روستای بینمار) با ارتفاع ۲۳۰۰ متر برداشت گردید. ۱۰۰ گرم از بذر بلغور شده زیره به روش تقطیر با آب (کلونجر) به مدت ۴ ساعت مورد اسانسگیری قرار گرفت و در نهایت اسانسی به رنگ زرد مایل به سفید با بازده ۵/۰٪ بدست آمد.

ب- مشخصات دستگاه مورد استفاده

گاز کروماتوگراف واریان ۳۴۰۰ کوپل شده با دستگاه طیف سنج جرمی GC/MS (ستون DB-1 به طول ۶۰ متر، قطر ۲۵۰ میکرومتر و ضخامت لایه فاز ساکن ۰/۲۵ میکرومتر)، گاز حامل: هلیوم، فشار گاز سر ستون ۳۵ml/min ، انرژی یونیزاسیون معادل ۷۰ الکترون ولت، دامنه جرمی ۴۰-۳۵۰.

برنامه ریزی حرارتی گاز کروماتوگراف(GC) : درجه حرارت ۵۰-۲۳۰ درجه سانتیگراد با سرعت افزایش ۴ درجه سانتیگراد در دقیقه، درجه حرارت محفظه تزریق ۲۴۰ و دمای ترانسفر لاین ۲۵۰ درجه سانتیگراد تعیین شد.

نتایج:

اسانس زیره سیاه با بازده ۵/۰٪ به روش تقطیر با آب بدست آمد. مقدار اسانس بدست آمده در مقایسه با اعداد گزارش شده میزان زیادی را نشان می‌دهد(۷-۳درصد). پس از رقیق کردن اسانس بدست آمده با حلول دی کلرومتان، مقدار ۱ میکرولیتر آن به دستگاه گاز کروماتوگراف کوپل شده به طیف سنج جرمی تزریق شد. ۱۱ ترکیب در

اسانس که در مجموع کل ترکیب‌های اسانس را در بر می‌گیرند، مورد شناسایی قرار گرفتند.

شناسایی ترکیبها به کمک محاسبه اندیسهای بازداری کواتز و مقایسه آن با اعداد استاندارد کواتز و همچنین به کمک طیف‌های جرمی ترکیبها و مقایسه آن با طیف جرمی ترکیب‌های موجود در کتابخانه ترپنها انجام گرفت. جدول شماره ۲ ترکیب‌های شناسایی شده و شاخصهای بازداری و درصد ترکیبها را نشان می‌دهد. کروماتوگرام اسانس تزریق شده به دستگاه در شکل شماره ۱ و طیف جرمی ترکیب‌های لیمونن و کارون در شکل‌های ۲-۳ آمده است.

جدول شماره ۲ - ترکیب‌های شیمیایی اسانس زیره سیاه *Carum carvi L.*

درصد	شاخص بازداری	نام ترکیب
۰/۰۱	۹۴۲	α - pinene
۰/۰۳	۹۷۲	Sabinene
۰/۲۳	۹۸۲	Myrcene
۲۴/۸	۱۰۲۳	Limonene
۰/۰۴	۱۰۳۷	Trans- β -ocimene
۰/۰۲	۱۰۴۸	γ -terpinene
۰/۰۲	۱۰۸۱	Linalool
۰/۰۴	۱۱۱۸	Trans-limonene oxide
۰/۰۳	۱۱۶۸	Cis-dihydrocarvone
۰/۶	۱۱۷۴	Trans-dihydrocarvone
۷۳/۸	۱۲۱۴	d-carvone

* شاخص بازداری ترکیبها نسبت به هیدروکربنهای نرمال C₇-C₂₅ روی ستون DB-1 محاسبه شده است.

همان طور که در جدول شماره ۲ ملاحظه می‌شود ترکیب د- کارون و لیمونن به ترتیب با ۷۳/۸ و ۲۴/۸٪ بیشترین مقدار را در میان ترکیب‌های تشکیل دهنده اسانس به خود اختصاص می‌دهند (۹۸/۶٪). در مطالعات انجام شده توسط Lawrence نیز

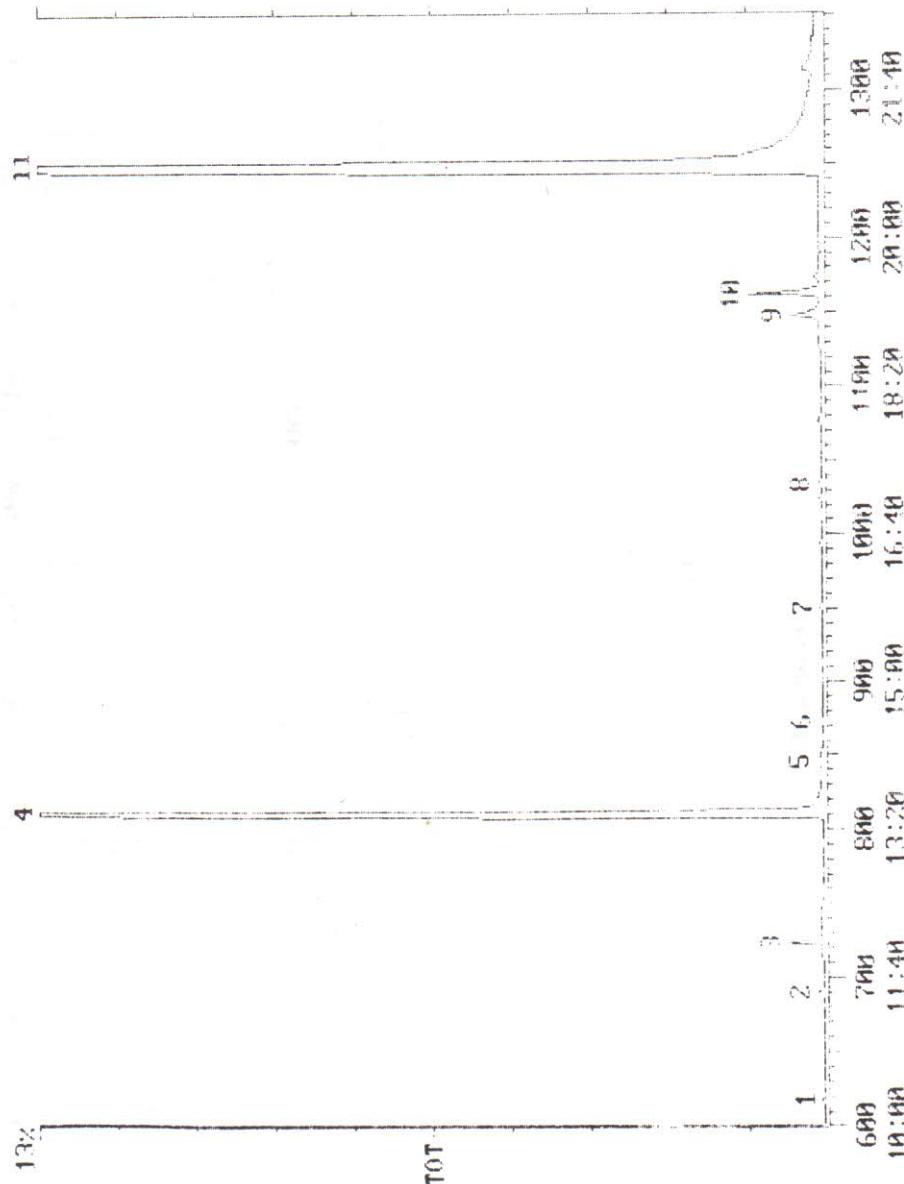
ترکیب‌های کارون با ۴۷/۱٪ و لیمونن با ۴۹/۸٪ در اسانس زیره سیاه گزارش شده‌اند^(۷). میزان ترکیب‌های نامبرده توسط محققان در نمونه‌های مورد آزمایش از کشورهای مختلف به شرح زیر است^(۶):

منشا گیاه	درصد لیمونن	درصد د - کارون
هلند	۳۸/۲	۵۸/۹
لهستان	۴۱/۶	۵۵/۹
رومانی	۴۳/۷	۵۳/۸
مجارستان	۴۵/۸	۴۹
فلسطین اشغالی	۴۶	۵۱/۲
مصر	۳۳/۸	۶۲/۳

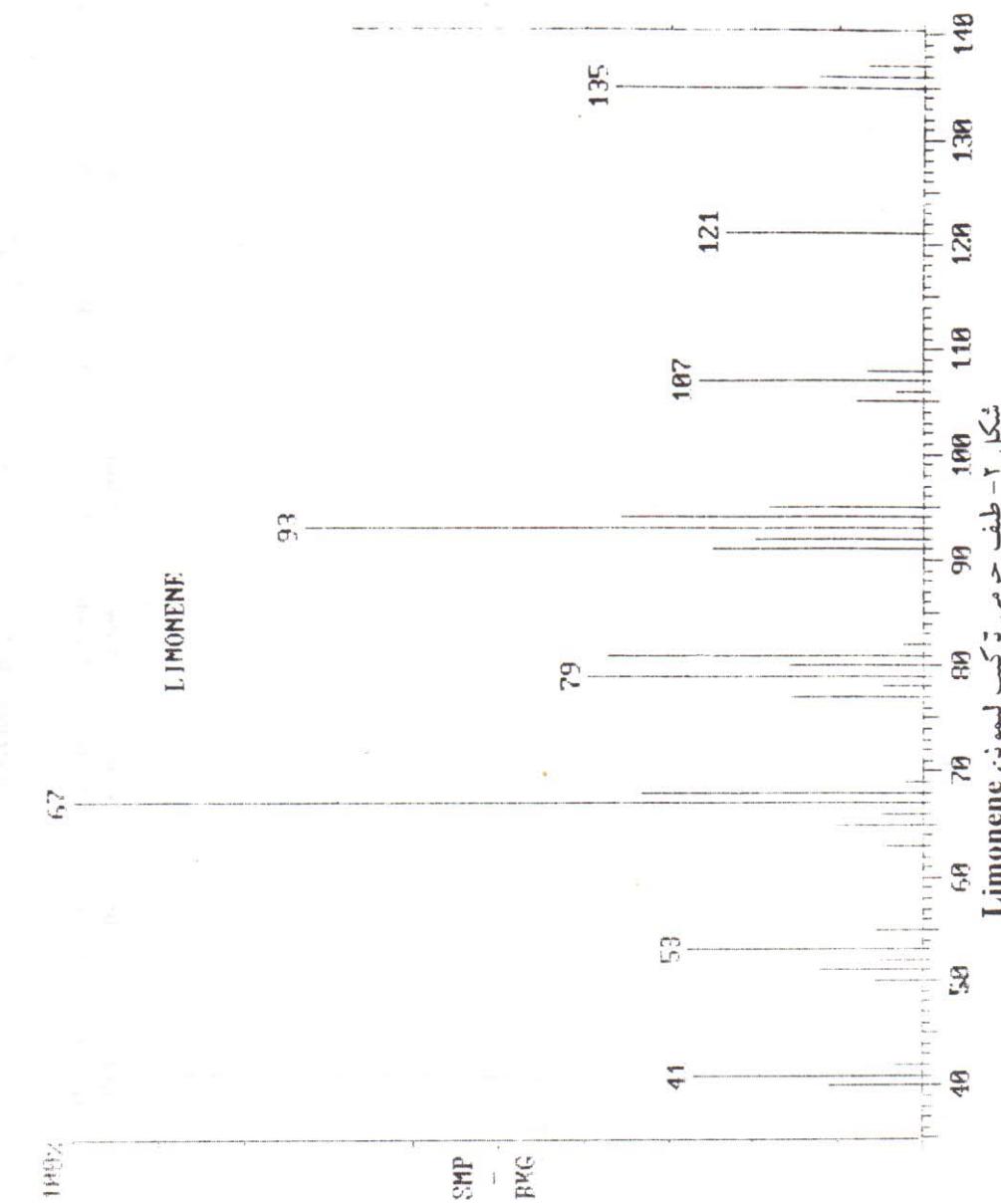
استاندارد بین المللی ایزو(iso) میزان ترکیب‌های کربونیل را بر حسب میزان کارون بین ۶۵-۴۸٪ مشخص نموده است^(۳)، بنابراین ملاحظه می‌شود که میزان ترکیب کارون در نمونه مورد آزمایش^(۷۴) بیش از استاندارد است که خود نشان دهنده کیفیت مرغوب اسانس زیره اسانس آن منطقه خاص می‌باشد.

سپاسگزاری

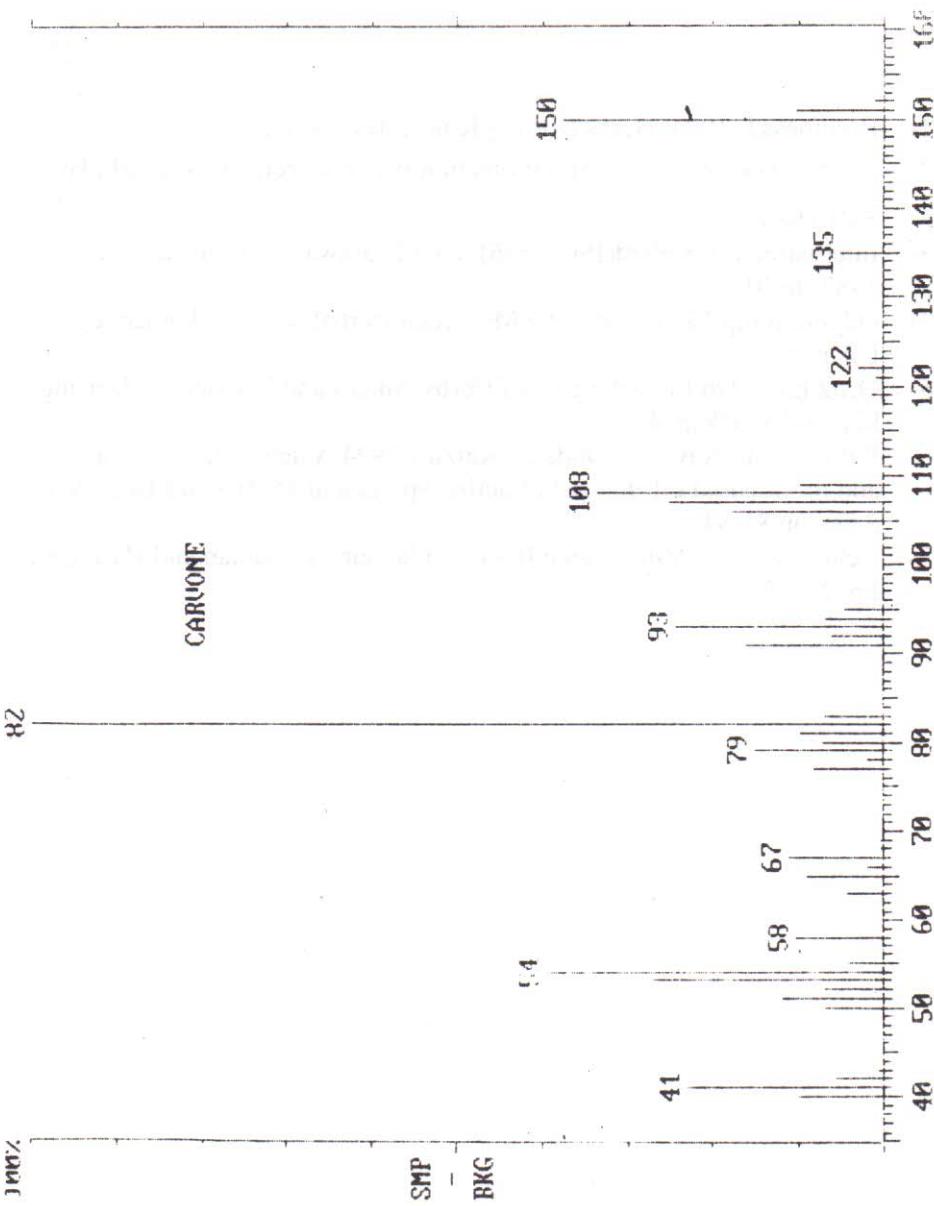
لازم می‌دانم از مسئولان محترم موسسه تحقیقات جنگلها و مراتع به منظور فراهم نمودن امکانات لازم جهت انجام این تحقیق قدردانی نمایم. همچنین از آقای دکتر مهدی میرزا برای همکاری در آنالیز نمونه‌ها و از سرکار خانم فرزانه عظیمی و آقای دکتر ولی الله مظفریان جهت جمع آوری و شناسایی نمونه مورد آزمایش کمال تشکر را دارم.



شکل ۱ - کروماتوگرام اسپس زیره سیاه
Carum carvi



شکل ۲ - طیف جرمی ترکیب لیمونن Limonene



شکل ۳- یافه جرمی ترکیب کارون
Carvone

منابع:

- 1- Bremness,L.1994. Herbs.Dorling Kindersley,UK.P.239.
- 2- FAO— Plant Production and Protection Paper, selected medicinal plants.
53/1/1984.
- 3- International Standard(ISO-8896). Oil of caraway (*carum carvi L.*).
1987-06-01.
- 4- Odymnimh,p.1995, Complete Medicinal Herbal .Dorling kindersley,
UK.p74.
- 5- Ortiz,E.L.1996,Encyclopedia of Herbs, Spices and Flavouring. Dorling
kindersley, UK.p74
- 6- Putievsky,E.;Ravid, U;Dudai,N;Katzir,I.1994.A new cultivar of caraway
and its essential oil. Journal of herbs, Spices and Medicinal Plants, Vol.
2 (2), pp 81-84.
- 7- Reineccius, G. 1996. Source Book of Flavours. Chapman and Hall. UK.
Pp. 274-5

Composition of the Essential oil from *Carum carvi* Grown in Ardebil

L. Ahmadi

Research Institute of Forests and Rangelands. P.O. Box: 13185-116

Abstract

Fruit of *Carum carvi* L. was collected from Ardebil province (Aparchai region) in August 1997. The essential oil of crashed fruit was obtained by water distillation method for 4 hours ($R=5.5\% \text{ w/w}$).

The oil was analysed by GC/MS. Result of it showed 11 components above 0.2% concentration in essential oil. Among the 11 components identified, the major components were carvone with 73.8% and Limonene with 23.8% representing 98% of total components. Comparing of present work with ISO standard showed that the quality of tested oil is noticeable.