

## شناسایی ترکیبهای تشکیل دهنده اسانس زیره سبز

### *Cuminum cyminum* L.

لطیفه احمدی<sup>(۱)</sup>

#### خلاصه

اسانس حاصل از بذر زیره سبز (*Cuminum cyminum*) به روش تقطیر با آب (cleverger) استخراج شد (بازده = ۳/۴٪)، بعد اجزای تشکیل دهنده اسانس به روش دستگاهی GC/MS مورد شناسایی قرار گرفت. از میان ۱۳ ترکیب اسانس ترکیبهای cuminylal dehyde (۲/۲۵٪)، p-mentha-1,4dien-7-al (۶/۱۶٪)،  $\gamma$ -terpinene (۱۹٪)، p-mentha-1,3-dien-7-al (۱۳٪) و  $\beta$ -pinene (۳/۱۰٪) عمده ترین ترکیبهای تشکیل دهنده اسانس بوده اند (۹۸٪). میزان قابل توجه ترکیبهای آلدیدی (۶۰٪) در اسانس مورد آزمایش نشان دهنده کیفیت مطلوب آن است.

۱- عضو هیأت علمی مؤسسه تحقیقات جنگلها و مراتع، بخش گیاهان دارویی و محصولات فرعی

## مقدمه

زیره سبز (*Cuminum cyminum*) با نام متداول کومین<sup>(۱)</sup> در زبان انگلیسی و فرانسه و Kummel در زبان آلمانی به خانواده چتریان<sup>(۲)</sup> تعلق دارد. زیره سبزیکی از گیاهان مهم این تیره از جهت کاربرد در صنایع غذایی و دارویی محسوب می شود (۲، ۳).

زیره سبز بومی مناطق مدیترانه و شمال مصر است و در کشورهایمانند عربستان، پاکستان، هند، اسرائیل، ایران، عراق، ترکیه، یوگسلاوی، سوریه، بلغارستان، مالت، سودان، مصر، چکسلواکی، چین و برخی کشورهای دیگر کشت می شود (۲).

کشورهای مصر، هند، مکزیک، چین، قبرس و مراکش در زمره مناطق تجاری زیره سبز محسوب می شوند، اما تولیدکنندگان اصلی اسانس زیره کشورهای اسپانیا، مصر، مراکش، الجزایر و مناطقی از شوروی سابق بوده است (۳).

## الف - ویژگیهای گیاه شناختی

گیاهی است کوچک، علفی، به ارتفاع ۱۵ تا ۵۰ سانتیمتر و دارای ریشه دراز و باریک، به رنگ سفید و ساقه ای راست و منشعب به تقسیمات دوتایی است. برگهای آن متناوب، شفاف، بدون کرک، منقسم به بریدگیهای بسیار نازک و ظریف ولی دراز و نخی شکل است. گلها کوچک، سفید یا صورتی رنگ و مجتمع به صورت چتر مرکب هستند. میوه آن بیضوی و کشیده، باریک در دو انتها، بسیار معطر، به طول ۶ و به قطر ۱/۵ میلیمتر و پوشیده از تارهای خشن است (۱).

## ب - مناطق کشت زیره سبز

تبریز، شرق خراسان (۱۲ کیلومتری جنوب سبزوار، ۸۸۰ متر در بستر شنی) و در

تپه‌های دوراهی مشهد - سرخس (نزدیک صالح آباد ۸۰۰ متر)، کرمان، اطراف تهران (کیش لک)، بین تهران و سمنان (ارتفاع ۹۰۰ متر از سطح دریا)، سمنان، دامغان، سرخه غرب سمنان (ارتفاع ۱۱۰۰ متر از سطح دریا) (۴).

#### پ - آب و هوا و خاک مناسب

زیره گیاهی گرمسیری است و در مناطقی باید کشت شود که در طول ماههای اسفند و فروردین که گیاه در مرحله گلدهی و تشکیل بذر است میزان رطوبت محیط پایین باشد. میزان رطوبت بالا در مرحله گلدهی و تشکیل میوه موجب شیوع بیماریهای زیانبار در محصول می شود. بذر گیاه را می توان در خاکهای با بافت سنگین یا متوسط و با حاصلخیزی متوسط و بالا و زهکشی مناسب کشت نمود. زمانی که بذر در خاک سبک کشت شود امکان شیوع بیماریهای گیاهی با منشأ قارچی در آن افزایش می یابد (۲).

#### ت - استخراج اسانس

میزان بازده اسانس برای بذر زیره ۴/۵-۲ درصد گزارش شده است. همچنین میزان روغن ثابت آن در حدود ۱۰ درصد است (۳).  
میزان بازده اسانس حاصل از بذر گیاه بین ۲/۵ تا ۳/۶ درصد و برای بذر تازه گیاه که به روش بخار آب اسانس گیری شده، حدود ۴/۵ درصد گزارش شده است (۵).

#### ث - ویژگیهای فیزیکیوشیمیایی اسانس زیره

اسانسی به رنگ زرد روشن، وزن مخصوص ۰/۹۲۵-۰/۹۰۵ در ۲۵ درجه سانتیگراد، میزان چرخش نوری در ۲۰ درجه سانتیگراد ۳-۸ درجه، شاخص رفراکتومتر برابر با ۱/۵۰۶-۱/۵۰۱، میزان حلالیت در الکل ۸۰ درصد برابر با ۸ حجم و میزان ترکیبهای آلدئیدی براساس ترکیب کومینیک آلدئید بین ۴۵-۵۲ درصد (۳).

کومین آلدئید به سادگی به ترکیب تیمول تبدیل می شود. در گذشته تیمول را از این ترکیب بدست می آوردند اما با امکان تولید تیمول از *m*-کروزول و پیریتون، دیگر از این ترکیب استفاده نمی شود. تیمول به طور وسیعی در عطرسازی و به عنوان طعم دهنده در صنایع غذایی مصرف دارد (۵).

### ج - ترکیبهای شیمیایی موجود در اسانس زیره

در طی تجزیه و تحلیل اسانس زیره بدست آمده به روش تقطیر با بخار و در خلأ توسط دو محقق به نامهای Heinz و Varo (۱۹۷۰) حضور ۳۳ ترکیب را در اسانس ثابت نمودند که ترکیبهای بتا-پینن،  $\gamma$ -ترپینن، کومین آلدئید، ۱، ۳-پارا-منتادیان-۷-ال + ۴، ۱-پارا-منتادیان-۷-ال به ترتیب با درصدهای ۲۰، ۱۹، ۱۶، ۳۱ بیشترین مقادیر را تشکیل می دادند (۶).

Russell و Tassan (۱۹۷۵) گزارش نمودند که بو و طعم اسانس زیره به سه ترکیب آلدئیدی آن یعنی: *p*-mentha-1,3-dien-7-al، *p*-mentha-1,4-dien-7-al و Cuminic aldehyde مربوط است. اگرچه این سه ترکیب از لحاظ ساختار شیمیایی با هم متفاوتند، اما بوی آنها از یکدیگر غیر قابل تشخیص است. ترکیب *p*-mentha-1,4-dien-7-al در اسانس حرارت دیده کاهش می یابد و به ایزومرهایی که از لحاظ ترمودینامیکی پایدارترند تبدیل می شوند. این تبدیل شامل اکسیده شدن و تبدیل به ترکیب کومین آلدئید و یا احیاء و تبدیل شدن به ترکیب ۳-پارا-منتا-۷-ال و یا هر دو می شود. ۳-پارا-منتا-۷-ال سبب ایجاد بوی نامطبوع در اسانس زیره حرارت دیده می شود (۷).

کریم و همکارانش (۱۹۷۶) اسانس زیره را از دو منطقه مختلف پاکستان مورد ارزیابی قرار دادند. بازده اسانس بین ۳/۵-۳ درصد و میزان برخی ترکیبها از جمله بتا-پینن ۱۹/۷-۱۴،  $\gamma$ -ترپینن ۱۶/۳-۱۱/۵، کومین آلدئید ۲۲/۴-۲۰، ۱، ۳-

پارا-متادای ان-۷-ال ۱۱/۵-۱۳/۵، ۱، ۴ پارا-متادای ان-۷-ال ۲۴/۳-۲۳/۶ درصد بدست آمده است (۸).

در تحقیقی که توسط Agarwal و همکارانش (۱۹۷۰) در مورد اسانس استخراج شده از زیره به روش کلونجر انجام دادند، ۲۸ ترکیب را در اسانس گزارش نمودند که در این میان ترکیبهای پارا-سیمن با ۴۲/۱۳٪ کومین آلدئید با ۲۷/۷٪ بیشترین درصد ترکیبها را تشکیل می‌دادند (۹).

زیره سبز کاشته شده در هند سرشار از تیمول و بین ۲۰ تا ۴۰ درصد ترکیب کومین آلدئید است. همچنین درصد کمی آلفا و بتا فلاندرن در آن گزارش شده است. تیمول به میزان ۱ درصد و فلاندرن به میزان ناچیز در زیره سبز رویش یافته در آلمان در منابع به ثبت رسیده است (۵).

در یک بررسی درباره اسانس بذر زیره‌ای که از روش تقطیر با آب بدست آمده بود، میزان ترکیبهای بتاپینن (۱۸/۷٪) ۷-تریپینن (۲۶٪)، کومین آلدئید (۱۲/۲٪)، ۱، ۳-پارا-متادای ان-۷-ال +۱، ۴ پارا-متادای ان-۷-ال (۱۴/۴٪) و همچنین مجموعه ترکیبهای پارا-سیمن + لیمونن + سینثول (۲۷/۳٪) گزارش شده است (۱۲).  
میزان ترکیب کومینال در گونه زیره سبزی که در چین توسط Jigo-Yong (۱۹۹۰) روئیده بود، ۲۸ درصد محاسبه شده است (۱۰).

پروفسور Basser و همکارانش از ترکیه (۱۹۹۲) اسانس حاصل از زیره بدست آمده از دو روش تقطیر با آب و بخار آب را توسط دستگاههای GC/MS و GC مورد تجزیه و تحلیل قرار دادند و از میان ۳۰ ترکیب شناسایی شده ترکیبهای کومین آلدئید (۱۹/۲-۲۷)، ۱، ۳-پارا-متادای ان-۷-ال (۴/۳-۱۲/۳)، ۱، ۴ پارا-متادای ان-۷-ال (۲۴/۵-۴۴/۹)، ۷-تریپینن (۷-۱۴)، پارا-سیمن (۴/۶-۱۲) و بتاپینن (۳/۸-۸/۹) به عنوان ترکیبهای شاخص مطرح شدند (۱۱).

Pino, Borges (۱۹۹۳) اسانس زیره را به روش تقطیر با بخار آب در ۵۰۰ Kpa

استخراج نمود و پس از شناسایی با دستگاه GC/MS ۱۷ ترکیب را گزارش نمود که از میان آنها ۷- ترپینن (۲۹٪)، پاراسیمن (۲۵٪)، بتا-پینن (۱۹/۹٪)، کومین آلدئید (۱۸/۷٪) با غلظت بیشتری در اسانس حضور داشتند (۱۳).

### ج - کاربرد زیره در صنایع مختلف:

آب باقیمانده از تقطیر بذر زیره که فاقد ترکیب تیمول است به منظور داروی ضدنفخ و در رفع ناراحتیهای روده و گریپ در کودکان مورد مصرف قرار می‌گیرد (۵). از گذشته بسیار دور از بذر زیره به عنوان محرک در ناراحتیهای گوارشی و رفع سوء هاضمه و نیز در درمان اسهال استفاده می‌شده است. امروزه از این بذر در داروهای دامی نیز استفاده می‌شود (۲).

### کاربرد در صنایع غذایی

اسانس زیره به طور وسیع به عنوان طعم‌دهنده در صنایع غذایی استفاده می‌شود. به عنوان مثال در نوشابه‌ها به عنوان طعم‌دهنده کاربرد دارد (۵). بذر زیره به عنوان یکی از اجزای ادویه‌ای در پخت غذاها مصرف فراوان دارد. به ویژه در موارد زیر به کار می‌رود: در تهیه ادویه کاری<sup>(۱)</sup>، به عنوان طعم‌دهنده در انواع سوپ، سوسیس، ترشی و نوعی پنیر و به عنوان طعم‌دهنده در انواع نان و کیک و در برخی از انواع شیرینی. در اروپا زیره سیاه به عنوان طعم‌دهنده جانشین زیره سبز شده است (۲).

### کاربرد در صنایع آرایشی و بهداشتی

از اسانس زیره در انواع صابون به عنوان خوشبوکننده استفاده می‌شود (۵).

## تقلبات زیره:

اسانس زیره اغلب با آلدئیدهای سنتزی مخلوط می‌شود. حضور مقادیر ناچیز این ترکیب را نمی‌توان با دستگاههای تجزیه و تحلیل متداول مشخص نمود، اما مقادیر بیشتر این ترکیب در اسانس باعث بیشتر شدن چرخش نوری اسانس می‌شود (۵).

## بخش تجربی

## الف - آماده‌سازی و استخراج اسانس

نمونه مورد استفاده در این بررسی از مزرعه تحقیقاتی واقع در سیرج کرمان به طریقه دیم کاشته شده بود در اوایل تیر ماه برداشت گردید. پنجاه 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 روشن با بازده ۳/۴٪ بدست آمد.

## ب - ویژگیهای دستگاه مورد استفاده

گاز کروماتوگراف واریان ۳۴۰۰ کوپل شده با دستگاه طیف‌سنج جرمی (Saturn II)، ستون DB-I به طول ۶۰ متر، قطر ۲۵۰ میکرومتر و ضخامت لایه فاز ساکن ۰/۲۵ میکرومتر، گاز حامل: هلیوم، فشار گاز سرستون ۳۵ml/min، انرژی یونیزاسیون معادل ۷۰ الکترون‌ولت، دامنه جرمی ۳۵۰-۴۰. برنامه‌ریزی حرارتی GC: درجه حرارت ۲۳۰-۵۰ 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

پس از تزریق اسانس بدست آمده به روش تقطیر با آب (R=۳/۴)، تعداد ۱۳ ترکیب در اسانس به کمک دستگاه GC/MS شناسایی شد.

شناسایی ترکیبها به کمک محاسبه شاخصهای بازداری کواتز و مقایسه آن با اعداد استاندارد کواتز و نیز به کمک طیفهای جرمی ترکیبها و مقایسه آن با طیف جرمی ترکیبهای موجود در کتابخانه ترینها انجام گرفت. محاسبه‌های کمی به روش نرمال کردن سطح (Area Normalization Method) و نادیده گرفتن ضرایب پاسخ (Response factor) مربوط به پیکها انجام شد.

جدول شماره ۱ ترکیبهای شناسایی شده را همراه شماره Scan و شاخص بازداری و همچنین درصد ترکیبها نشان می‌دهد. کروماتوگرام اسانس تزریق شده به دستگاه GC در شکل شماره ۱ و طیف جرمی ترکیب ۱۱ تا ۱۳ در شکل شماره ۴-۲ آمده است.



جدول شماره ۱- ترکیبهای شیمیایی موجود در اسانس زیره سبز حاصل

از روش تقطیر با آب (کلونجر)

درصد	شاخص بازداری	شماره اسکن	نام ترکیب	ردیف
۰/۲	۹۳۰	۶۰۶	$\alpha$ -Thujene	۱
۰/۶	۹۳۹	۶۲۲	$\alpha$ -Pinene	۲
۰/۷	۹۷۹	۶۹۴	Sabinene	۳
۱۰/۳	۹۸۲	۷۰۵	$\beta$ -Pinene	۴
۰/۸	۹۹۳	۷۲۸	Myrcene	۵
۰/۴	۱۰۰۸	۷۶۰	$\alpha$ -Phellandrene	۶
۷/۲	۱۰۲۳	۷۹۳	P-Cymene	۷
۰/۷	۱۰۳۱	۸۱۲	$\beta$ -Phellandrene	۸
۱۹	۱۰۵۸	۸۷۷	$\gamma$ -Terpinene	۹
۵/۱	۱۱۵۲	۱۱۵۱	P-Menth-3-en-7-Al	۱۰
۲۵/۲	۱۱۷۹	۱۲۴۴	Cuminyaldehyde	۱۱
۱۳	۱۲۰۶	۱۳۴۵	P-Mentha-1,3-Dien-7-Al	۱۲
۱۶/۶	۱۲۰۹	۱۳۵۵	P-Mentha-1,4-Dien-7-Al	۱۳

## بحث

نتایج حاصل از بازده اسانس به روش تقطیر با آب نشان داد که در مقایسه با نتایج بدست آمده توسط سایر محققان، زیره مورد آزمایش از کمیت خوبی برخوردار بوده است. به عبارتی بیشترین میزان گزارش شده برای بازده اسانس بدست آمده ۴/۵٪ و کمترین مقدار ۲/۵٪ بوده است که نتیجه بدست آمده در طی آزمون حاضر ۳/۴٪ محاسبه شده است.

تجزیه و تحلیل اسانس مورد آزمایش نشان داد که ترکیبهای کومین آلدئید (۲/۲۵٪)، ۱ و ۳- پارا-متنادی-ان-۷-ال (۱۳٪)، ۴، ۱-پارا-متنادی-ان-۷-ال (۶/۱۶٪)، ۶-ترینین (۱۹٪)، ۱-پارا-سیمن (۲/۷٪) بتا-پینن (۴/۱۰٪) به عنوان ترکیبهای شاخص مطرح می‌باشند.

مجموع ترکیبهای آلدئیدی در این اسانس حدود ۶۰٪ از کل ترکیبها را به خود اختصاص می‌دهد و این رقم بیش از حدی است که در  $EOA^{(1)}$  (۴۵-۵۲٪) ذکر شده است و این مقایسه نشان می‌دهد که اسانس زیره ایران به ویژه زیره منطقه مورد آزمایش از کیفیت بالایی برخوردار است.

درصد گاما-ترینین در اسانس مورد آزمایش ۱۹٪ است و مقدار آن توسط سایر محققان از ۷-۲۹ درصد در مناطق مختلف گزارش شده است.

از ترکیبهای عمده اسانس زیره ترکیب بتا-پینن است که در منابع بین ۲۰-۳ درصد گزارش شده است. ترکیب پاراسیمن نیز که در اسانس برخی کشورها از میزان بالایی برخوردار است در اسانس مورد آزمایش در حد پایین قرار دارد بدیهی است که میزان کم این ترکیبها نشان دهنده کیفیت مطلوب اسانس می‌باشد.

حضور ترکیب پارا-متنا-۳-ان-۷-ال (۱/۵٪) در میان ترکیبهای آلدئیدی با توجه به

نتایج حاصل از تحقیقات Tassan عاملی نامطلوب به حساب می آید. این ترکیب در اثر اعمال حرارت روی اسانس زیره بوجود می آید که جهت ممانعت از ایجاد این ترکیب بهتر است از روشهای تقطیر در خلأ استفاده شود.

در ادامه تحقیق در نظر است که زیره سبز نواحی مختلف ایران جمع آوری شده و نتایج کار با هم مقایسه شوند. همچنین در نظر است که این مقایسه در مورد محصول با شرایط کشت متفاوت نیز صورت گیرد. در گزارشهای بعدی در زمینه اثر روشهای مختلف اسانس گیری و تأثیر آن روی کیفیت و کمیت اسانس بدست آمده نیز بحث خواهد شد.

### سپاسگزاری

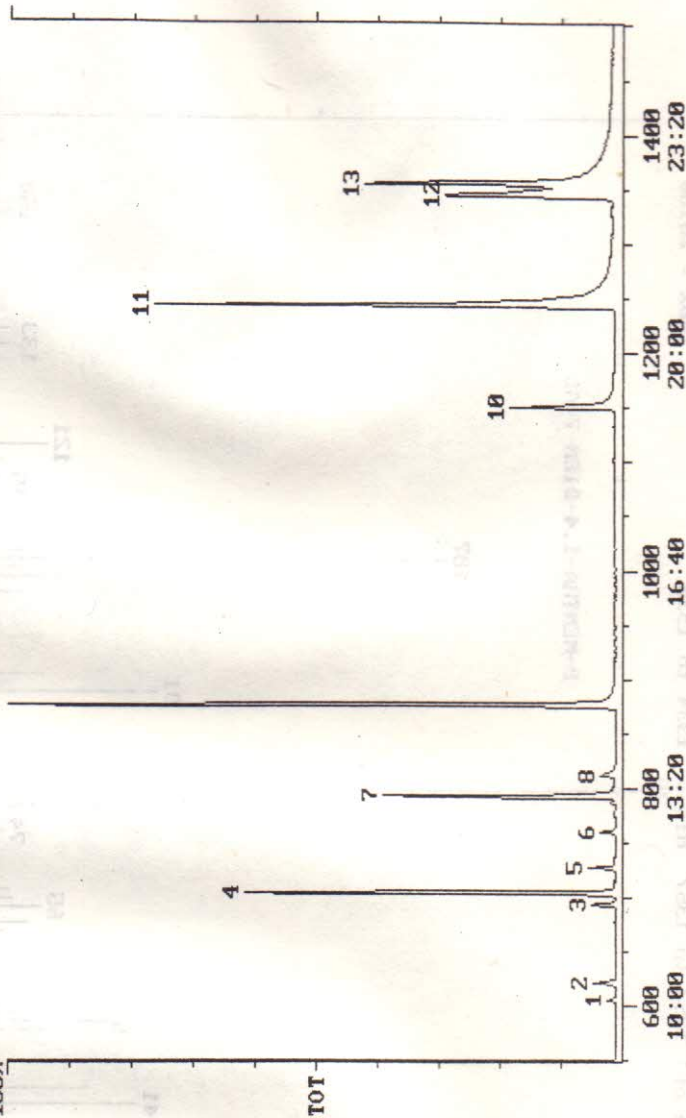
لازم می دانم از همکار محترم آقای دکتر میرزا به جهت کمک در شناسایی ترکیبهای اسانس و از مسؤولین محترم مؤسسه تحقیقات جنگلها و مراتع به جهت فراهم نمودن امکانات انجام این تحقیق سپاسگزاری نمایم.

### منابع

- ۱- زرگری، ع ۱۳۶۵ گیاهان دارویی، جلد ۲. انتشارات دانشگاه تهران. صفحات ۵۲۱-۵۱۹.
- 2- Atal, C. K. Kapur, B. M. 1989; Cultivation and utilization of aromatic plants; Regional research lab. Jammu-Tawi, pp 178-183.
- 3- Reinecerious, 1996. Source book of flavors. p 238-239.
- 4- Flora Iranica, 1987, No 162.
- 5- Mahindru, S.N. 1992. Indian plant perfume. Metropolitan, New delhi. p 138.
- 6- Varo, P. T. and Heinz, D. E. 1970. Volatile componenets of cumin seed oil. J. Agr. of food chem., vol. 18, No 2, pp 234-238.

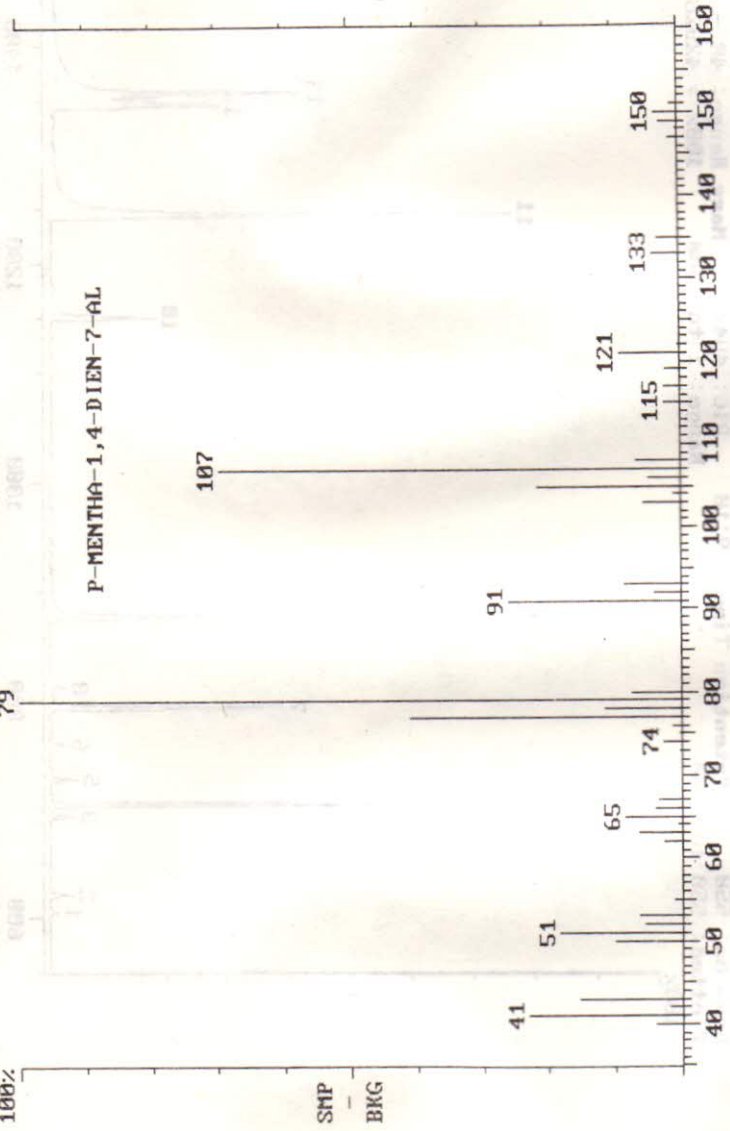
- 7- Tassan, C. G. and Russell, G. F. 1975. Chemical and sensory studies on Cumin. J. food sci. vol. 40, pp 1185-1188.
- 8- Karim, A; Perrez, M. and Bhatti, MK. 1976. Studies on the essential oil of the Pakistan species of the family Umbelliferae. III. cuminum cyminum Linn seed oil. Pakistan J. sci. ind. research. 19 (5.6), pp 239-242.
- 9- Agarwal, S.G, Thappa, R. K. Dhar, K. L, Atal, C.K. 1979, Essential oil of the seeds of Bunium bulbocastanum; Carun gracile and Cuminum cyminum.,- Indian perfumer. Vol. XXIII, No 1, pp 34-37.
- 10- Jiao-Yong and Sun-JY., 1990. Studies on chemical composition of volatile oil from seeds of cuminum cyminum. Acta-botanica-sinica; 32 (5), pp 372-375.
- 11- Baser, KHC Kurkcuglu, M; Ozek, T. 1992. Composition of the Turkish cumin seed oil. J. essential oil research. 4: 2, pp 133-138.
- 12- Shankaracharya, N. B., Shankaracharya, M. L. 1988. Research note on the essential oils of cuminum cyminum L and Bunium persicum B. pafai Journal, Oct-Dec., pp 33-35.
- 13- Borges, Pend pino, J. 1993. The isolation of volatile oil from cumin seeds by steam distillation. Nahrung., 37(2) pp 123-126.

Chromatogram Plot  
File: E:\DATA\CUMI-A Date: 02 Sep 1998 10:30:01  
Comment: CUMINUM CUMINUM (INST.SPES.DR.MIRZA)  
Scan No: 550 Retention Time: 9:10 Mass Range: 40 - 281  
Plotted: 550 to 1500 Range: 1 to 3000 100% = 429285

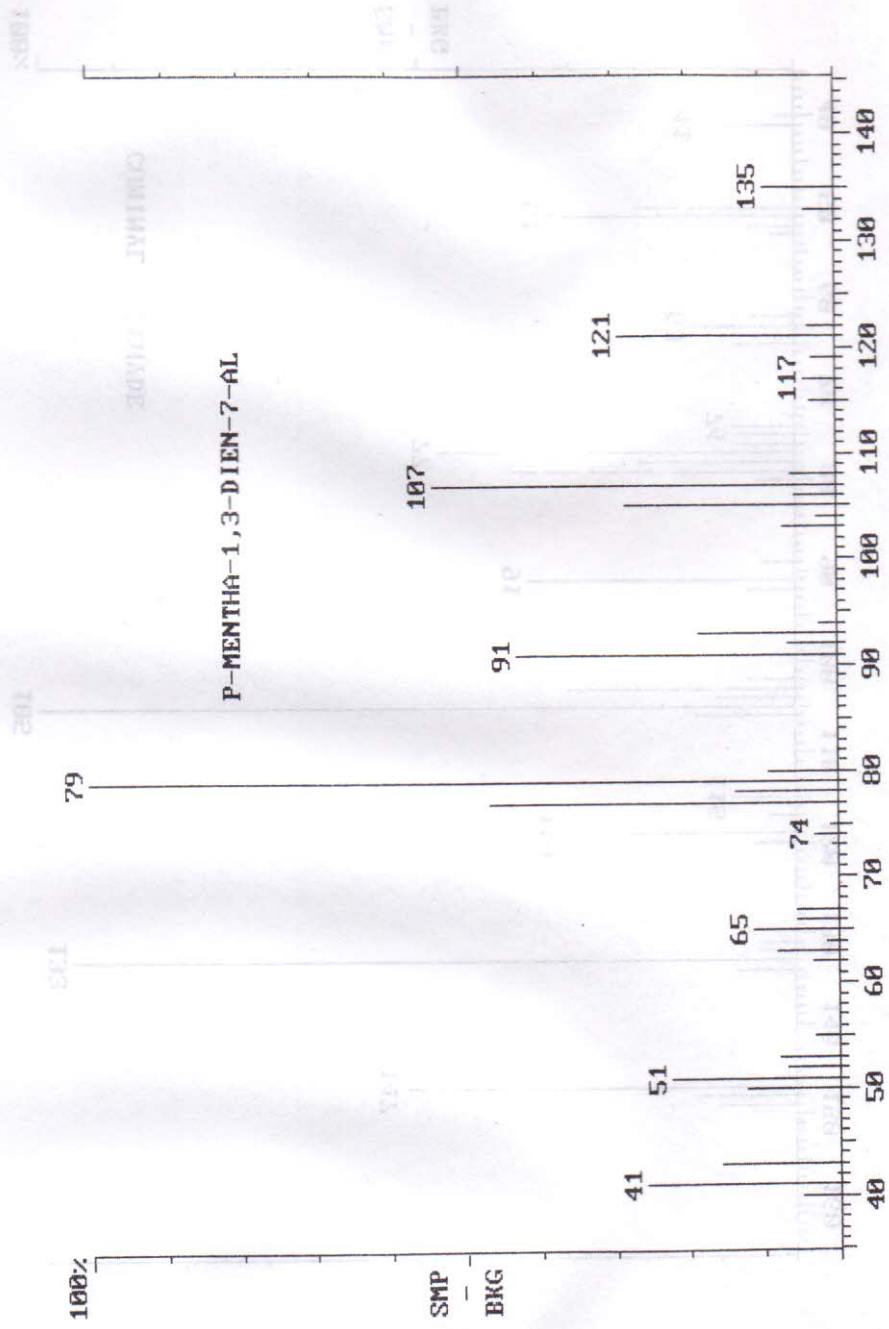


شکل شماره ۱ - طیف کروماتوگرام اسانس زیره *Cuminum cyminum*

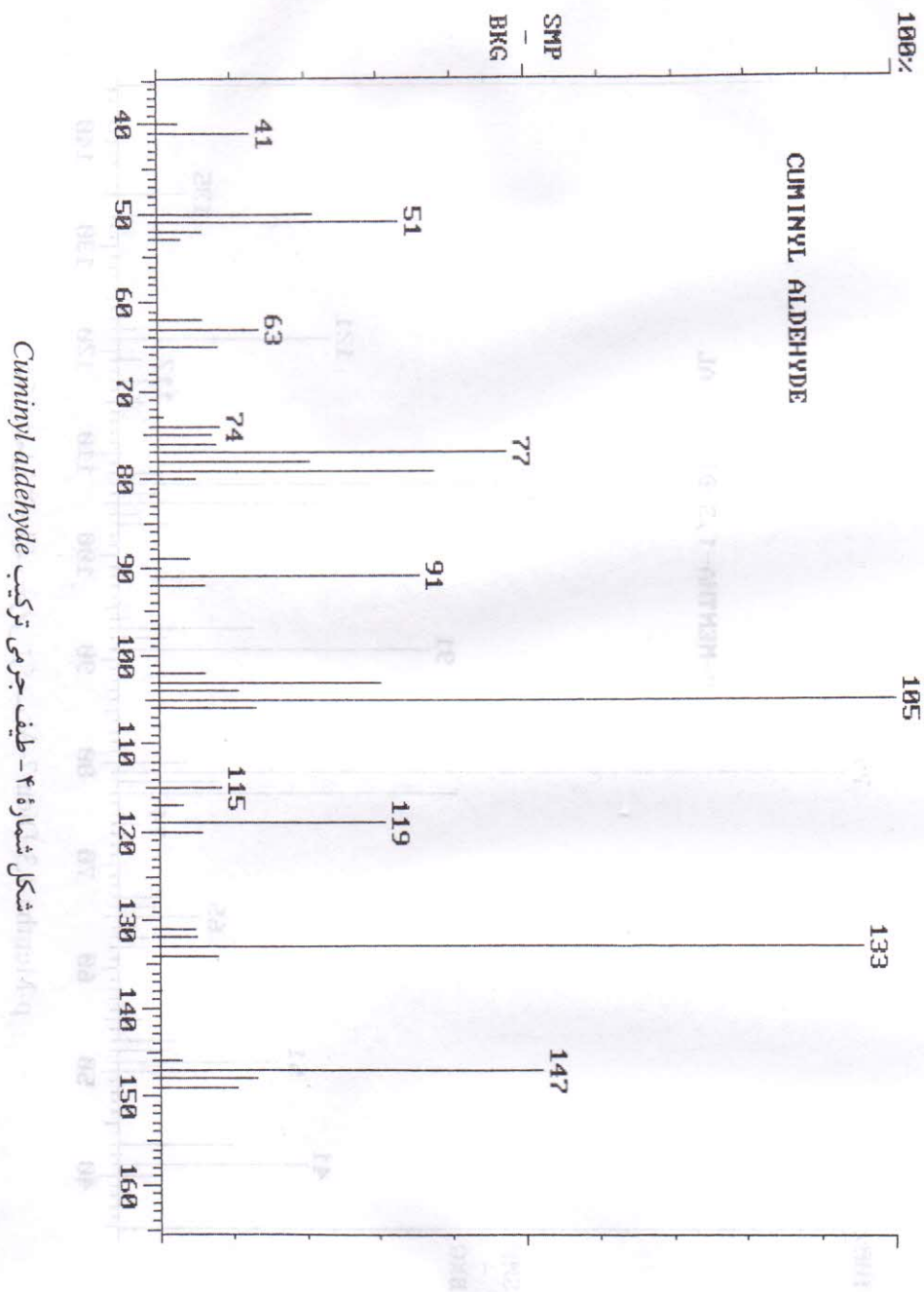
Background Subtract  
File: E:\DATA\CUMI-A Date: 02 Sep 1998 10:30:01  
Comment: CUMINUM CUMINUM (INST.SPES.DR.MIRZA)  
Average of: 1353 to 1357 Minus: 1334 to 1338 100% = 26166  
100%



شکل شماره ۲ - طیف جرمی ترکیب p-Mentha-1,4-Dien-7-Al



شکل شماره ۳- طیف جرمی ترکیب p-Mentha-1,3-Dien-7-Al



شکل شماره ۴- طیف جرمی ترکیب *Cuminyaldehyde*



**Studie on Chemical composition of the Essential Oil from  
seeds of *Cuminum cyminum* L.**

**Latifeh Ahmadi**

*Member of scientific board of Research institute of Forests and Rangelands*

The essential oil was isolated by hydrodistillation from the seeds of *Cuminum cyminum* (R = 3.4%), was analysed by GC/MS. Among the 13 compounds, the major components. Were cuminyl aldehyde (25.2%), P-mentha -1,3 dien-7-al (13%) and  $\beta$ -pinene (10.3%). Significant amounts of aldehyde compounds was showed a good quality of this essential oil.