عزل الزيت العطري من ثمار وأوراق نبات الكزبرة المزروعة *Coriandrum sativum* L. في سورية ودراسة تركيبه الكيميائي

Isolating the Essential Oil from the Seeds and Leaves of *Coriandrum sativum* L. Growing in Syrian Conditions and Studing its Chemical Composition

د. جمعة مرزا [1]

Joumaa Merza

(1) قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة البعث، سورية. E- mail: mjoma10@yahoo.com

الملخص

عُزل الزيت العطري من أوراق وثمار نبات الكزبرة المزروعة ***Coriandrum sativum* L.** في سورية بطريقة الجرف ببخار الماء، وكذلك باستخدام جهاز كلافنجر Clavenger. تم التحليل الكمي والكيفي لمحتوى الزيت العطري المستخلص من الثمار ومن الأوراق باستخدام جهاز GC-MS، وتم التعرف على 16 مركباً في زيت الأوراق و 16 مركباً في زيت البذور. تبين أن المكونات الرئيسة في زيت الثمار هي اللينالول (82.01 %) والديكانال (1.7 %) والكامفور (1.09 %)، بينما شملت مركبات الديسنال (48.23 %) والديسنول (18.12 %) واللينالول (10.01%) المكونات الرئيسة في الأوراق. تبين بنتيجة هذه الدراسة أن الزيت العطري المستخلص من ثمارالكزبرة المزروعة في سورية يمتاز بأغلب خواص الزيت العطري المعياري، لارتفاع نسبة اللينالول في تركيبه، في حين تميز الزيت المستخلص من الأوراق بضعف نسبة اللينالول والديكانال بالمقارنة مع الزيت المستخلص من الكزبرة المزروعة في أماكن أخرى من العالم.

الكلمات المفتاحية : الكزبرة، الفصيلة الخيمية، زيت عطري، GC-Mass.

Abstract

The essential oil was extracted and isolated from *Coriandrum sativum* L. by hydrodistillation and Clevenger apparatus. The composition of the volatile oils was characterized by GC-MS. A total of 16 compounds in seed oil and 16 compounds in the leaves oil were identified. The main components in the seed oil were Linalol (82.01%), Decanal (1.7%) and Camphore (1.09 %), while in the leaves oil, the Decanal (48.23 %), Decenol (18.12 %) and Linalol (10.01 %) were the main components. In conclusion, the essential oil extracted from coriander seeds has standard characteristics, because of the high percentage of Linalol, while the oil of leaves was characterized by the low percentage of Linalol and Decanal in comparison with the oil of coriander cultivated in other country of world.

Key Words: Coriandrum sativum, Apiaceae, Essential oil , GC-MS.

©2015 The Arab Center for the Studies of Arid Zones and Dry Lands, All rights reserved.
 ISSN:2305 - 5243

المقدمة

بدأ الاهتمام بدراسة النباتات الطبية منذ القدم، لكن هذه الدراسة أخذت فيما بعد طابعاً علمياً منهجياً، وفي السنوات القليلة الماضية جذبت دراسة النباتات الطبية الباحثين، وذلك بعد التقدم الهائل في تقانات الفصل والتحليل، ما سمح بتسهيل دراسة النباتات والسرعة في الحصول على النتائج. إن الاهتمام بدراسة النباتات أدى إلى اكتشاف أعداد كبيرة من المركبات الكيميائية الطبيعية ذات الاستخدام الدوائي، فبينت دراسة إحصائية في عام 2002 أن نحو 40 % من المركبات التي تم الحصول عليها كانت من أصل طبيعي (Butlerm وMer ، 2004).

يشغل نبات الكزبرة .*Coriandrum sativum* L حالياً مكانةً كبيرةً في الصناعات الغذائية، ولمستحضراته أهمية كبيرة في الوقاية من أكسدة الليبيدات، إذ يعد تأكسدها من الأسباب الرئيسة في تخرب الأغذية ونشوء التلوث الغذائي بالجراثيم. إن تأثير الكزبرة الفعال في مجال واسع من الجراثيم، وكذلك تأثيرها البيولوجي كمضاد أكسدة يمكن أن يجعل لمستخلصاتها استخداماً في الصناعات الدوائية للوقاية من الكثير من الأمراض ذات المصدر الجرثومي، وكذلك للوقاية من الكثير من الأمراض التي تنشأ نتيجة أكسدة البيروكسيدات مثل السرطان وأمراض الشيخوخة (Samojlik وزملاؤه، 2010).

تحوي ثمارالكزبرة على أكثر من 80 % من حمض البتروسيلنيك الدهني (Fatty Petroselinic acid) وهو المركب المسؤول عن تخفيض مستوى حمض الأراشيدونيك (Arachidonic acid) في القلب (Kiralan وزملاؤه، 2009)، كما أن لزيت الكزبرة فعالية مضادة للبكتيريا (Burt، 2004). ولزيت ثمار الكزبرة استخدام واسع في صناعة العطور ومستحضرات التجميل، ويصنف هذا الزيت من بين الزيوت الجيدة، ولكن لم تعرف بعد بشكل كامل المكونات المسؤولة عن خواص ونكهة الزيت العطرية فيها (Samojlik وزملاؤه، 2010).

يهدف البحث إلى التعرف على التركيب الكيميائي للزيت المستخلص من أوراق وثمار نبات الكزبرة المزروعة كل على حدة في ظروف سورية، نظراً لما لهذا لزيت من أهمية تجارية، إذ تتغير خواص الزيت الفيزيائية وأهميته التجارية وفقاً لتركيبه الكيميائي، ويعد الزيت قياسياً عندما تكون نسبة اللينالول فيه أكبر من 70 % (Norme international, ISO 3518. 1997)، وانطلاقاً من ذلك تمت دراسة تركيب الزيت العطري المستخلص من نبات الكزبرة المزروعة لمعرفة خواصه ومدى مطابقته للمعايير القياسية.

مواد البحث وطرائقه

1 - المادة النباتية:

جُمعت عينة من أوراق النبات في شهر نيسان / أبريل من عام 2011 من البساتين المحيطة بجامعة البعث (محافظة حمص/سورية)، ثم جُمعت عينة أخرى من المكان نفسه بعد نضج ثمار النبات في شهر أيار/مايو من العام نفسه، ثم جُففت العينات في الظل وفي مكان مهوي قبل استخدامها في استخلاص الزيت العطري.

2 - وصف النبات:

ينتمي نبات الكزبرة (*Coriandrum sativum* L.) إلى الفصيلة الخيمية Apiaceae ، وهو نبات حولي أصله من أوروبا، ويزرع في مناطق غربي وشرقي البحر المتوسط، وفي أغلب مناطق العالم، وهو نبات عشبي ذو رائحة عطرية قوية، يصل ارتفاعه إلى 50 سم، له أوراق علوية دقيقة التقطيع وأزهار صغيرة بيضاء أو قرنفلية اللون، وتعطي ثماراً كروية صغيرة صفراء إلى بنية اللون.

3 - الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- جهاز الجرف ببخار الماء.
- جهاز كلافينجر Clavenger
- جهاز الكروماتوغرافيا الغازية الموصول بمطياف الكتلة GC-MS والمزود بكاشف من نوع Quadrapole مع عمود من نوع DB5، وكذلك جهاز الكروماتوغرافيا الغازية الموصول بمطياف الكتلة مع عمود HP5، مزود بكاشف من نوع Quadrapole أيضاً.
- مبخر دوار، نوع VV 1.

4 - طريقة استخلاص الزيت العطري:

تم عزل الزيت العطري بطريقتين مختلفتين، الأولى للأوراق والأخرى للبذور:

أ. الطريقة الكلاسيكية باستخدام جهاز الجرف ببخار الماء:

تم استخدام 300 غرام من أوراق النبات واستخلاصها باستخدام طريقة الجرف ببخار لمدة ثلاث ساعات، استُخلصت الخلاصة الناتجة في نهاية عملية الجرف بوساطة قمع فصل باستخدام ثنائي كلور الميثان، ثم تركيز الخلاصة بوساطة المبخر الدوار تحت التفريغ في درجة حرارة الغرفة للحصول على الزيت العطري من الأوراق بمردود قدره 1.31 %.

ب . طريقة الجرف ببخار الماء باستخدام جهاز كلافينجر:

وضع 300 غرام من ثمار النبات بعد سحقها بلطف في حوجلة ، ثم أضيف 250 مل من الماء المقطر، ورُكب جهاز كلافينجر لمدة ساعتين، وتم استخدام 2 مل من الكزايلن لمنع اختلاط الزيت مع الماء، فتم الحصول على مردود قدره 1.6 %.

5 - طريقة التحليل :

أ. تحليل الزيت العطري المستخلص من الأوراق: :

مُرر الزيت العطري المفصول من أوراق النبات على جهاز GC-MS، مزود بكاشف Quadrapole وعمود شعري DB5 من السيليكا (30m x 0.23mm) قطره الداخلي 0.25µm. حُقن 1µl من محلول الزيت العطري في التولوين في الحاقن الذي ضُبطت درجة حرارته عند290 م°، ثم جُرفت مكوناته بغاز الهليوم بتدفق قدره 1 µL/min.

تمت برمجة درجة الحرارة كما يلي: ثُبتت درجة حرارة العمود على 200 م° لمدة ثلاث دقائق، ثم رُفعت إلى250 م° بمعدل 3 درجات/د، ثم رفعت إلى 300 م° بمعدل 5 درجات/د، ثم إلى350 م° بمعدل 15 درجة/د، ثم ثُبتت الحرارة لمدة عشر دقائق. ضُبط جهاز مطيافية الكتلة وفق الشروط التالية:

طاقة الكترونات التشريد 70 ev، وحرارة مصدر الإلكترونات 230 م°، وحرارة رباعي الأقطاب 150 م° ، من ثم تم المسح.

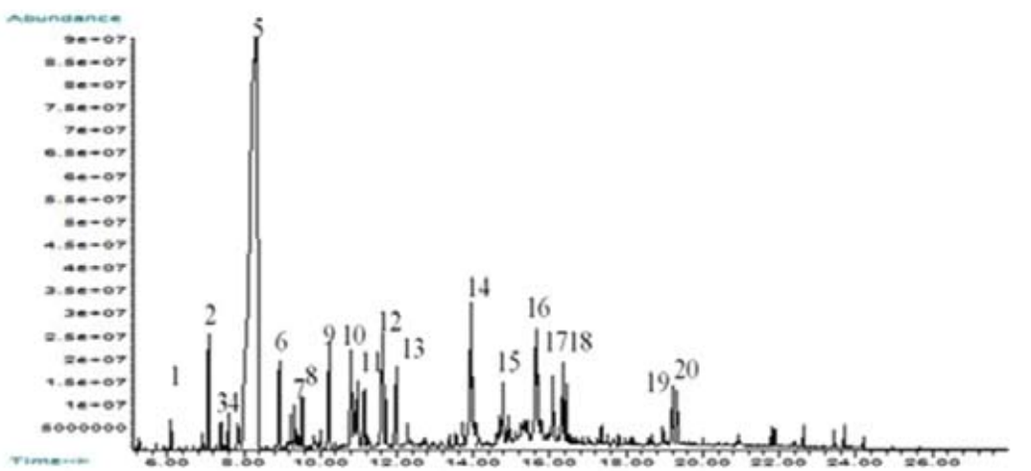
ب. تحليل الزيت العطري المستخلص من البذور:

تم إجراء تحليل الزيت المستخلص من الثمار باستخدام جهاز GC-Ms في مخبر آخر وفي شروط مختلفة، نظراً لعدم إمكانية إجراء التحليل في الجهاز نفسه لظروف تقانية خاصة. تم تمرير الزيت العطري المفصول من ثمار الكزبرة هنا في شروط مختلفة عن تحليل زيت الأوراق، وذلك على عمود من النوع HP5 ذو أبعاد (30m x 0.25 mm) ، مزود بطبقة من السيليكا سماكتها 0.25 µm. تمت برمجة درجة الحرارة كما يلي: 70 م° لمدة دقيقتين، ثم رُفعت حتى 300 م° لمدة 5 دقائق بمعدل 10 درجة/دقيقة. تم حقن التولوين كشاهد، ثم ثلاث حقنات ممددة (10 µm) من الزيت العطري في 100 µm من التولوين (كل حقنة قدرها 2.5 µL) في الحاقن الذي ثبتت درجة حرارته على 200 م°، ومن ثم جُرفت مكوناته بغاز الهليوم بتدفق قدره 1 mL/min في درجة 300 م°. تم مسح الكتل بين 50 و 250 بمسح كامل لمدة تتراوح من 5 إلى 20 دقيقة.

النتائج والمناقشة

سمح تحليل الكروماتوغرام GC-MS (الشكل 1) الموافق للزيت العطري المستخلص من ثمارالكزبرة بتحديد 16 مركباً من مكونات هذا الزيت. تشكل هذه المكونات 88.58 % من المكونات الكلية لزيت الثمار (الجدول1)، أما تحليل الكروماتوغرام GC-MS الموافق للزيت العطري المستخلص من أوراق نبات الكزبرة (الشكل 2) فسمح بتحديد 16 مركباً، تمثل هذه المكونات نسبة 94.66 % من المكونات الكلية في الزيت المستخلص من الأوراق (الجدول 2)، وتشكل هذه المركبات سواء في زيت الثمار أو في زيت الأوراق مزيجاً متجانساً من مركبات ألدهيدية وأغوال.

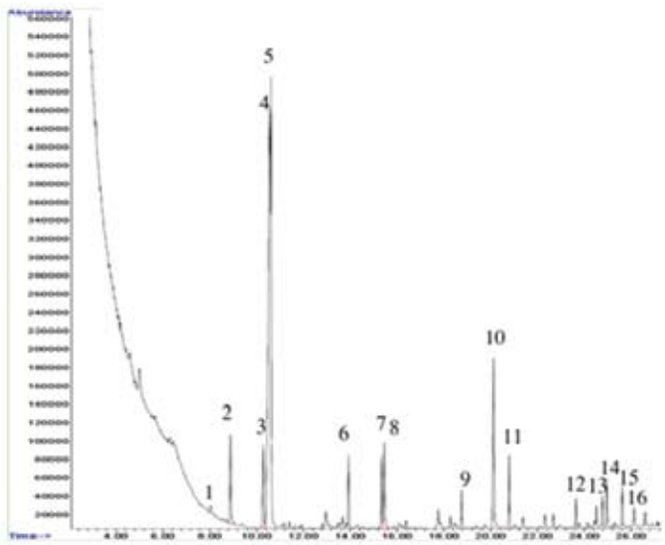
تم التعرف على هذه المكونات بالاعتماد على زمن الاحتفاظ لكل مكون، وعلى تفسير النتائج المتعلقة بنتائج تشظية المركبات في جهاز مطياف الكتلة، وهي موضحة في الشكلين 1 و2 والجدولين 1 و2.



الشكل 1. كروماتوغرام GC للزيت العطري لثمار الكزبرة.

الجدول 1. مكونات الزيت العطري لثمارالكزبرة.

القمة	اسم المركب	زمن الاحتفاظ (RT)	النسبة (%)	التطابق
1	α-Pinene	6.23	0.3	94
2	Eucalyptol	7.15	1.1	98
3	Sabinene	7.65	0.12	98
4	Myrcene	7.78	0.34	93
5	**Linalol**	**8.20**	**82**	**95**
6	Camphore	8.93	1.09	97
7	غير معروف	9.14	0.4	-
8	2-Carene	9.53	0.9	92
9	غير معروف	10.17	1.15	-
10	Carvacrol	10.53	1.1	97
11	غير معروف	11.21	0.7	-
12	**Camphene**	**11.64**	**1.4**	**91**
13	2-dodecen-1-o1	12.82	0.9	95
14	**n-decanal**	**13.95**	**1.71**	**97**
15	Terpinen-4-ol	15.82	0.93	96
16	**Boreniol**	**15.90**	**1.35**	**94**
17	Geraniol	16.41	0.9	93
18	Geranyl cetate	16.51	0.8	94
19	1-dodecanal	19.25	0.76	92



الشكل 2. كروماتوغرام GC للزيت العطري لأوراق الكزبرة.

الجدول 2. مكونات الزيت العطري لأوراق الكزبرة.

القمة	اسم المركب	(زمن لاحتفاظ) RT	النسبة (%)	التطابق
1	Nonanal	8.11	0.9	90
2	Decanal	8.89	2.21	98
3	Camphene	10.29	2.31	90
4	**(E)-2-Decenal**	**10.53**	**48.23**	**97**
5	**2-decen-1-ol**	**10.57**	**18.12**	**94**
6	Hexadecanal	13.93	2.17	93
7	(E) -2-Dodecenal	15.35	2.15	93
8	(Z,Z)-9,12-Octadecadien-1-ol	15.46	2.29	90
9	(Z) -9-Tetradecenal	20.13	1.70	91
10	**Linalol**	**20.13**	**10.01**	**97**
11	Camphore	20.79	3.25	98
12	Terpinen-4-ol	23.93	0.78	97
13	α-Terpineol	24.30	0.83	96
14	Boreniol	24.42	1.01	97
15	geraniol	25.82	1.10	98
16	Geranyl acetate	26.18	0.9	93

يمثل اللينالول (82.01 %) والديكانال (1.7 %) والكامفور (1.09 %) والكامفن (1.4 %) والبورينيول (1.35 %) المكونات الرئيسة في الزيت المستخلص من البذور، أما في الأوراق فإن المكونات الرئيسة هي: الديسنال (48.23 %) والديسنول (18.12 %) واللينالول (10.01 %)، وتبين مقارنة المكونات التي تم تحديدها في الأوراق والثمار أن هذه المكونات متقاربة وهناك تفاوت في نسبها، كما أن بعض المركبات ظهرت في الأوراق ولم تظهر في الثمار والعكس بالعكس، وهو أمر يتطابق مع ما ذكر في المراجع (Kiralan وزملاؤه، 2009 وPotter و Irving، 1990).

يجدر بالذكر أيضاً أن النسبة التي تعود للينالول في الثمار هي نسبة مطابقة للمراجع والتي تحدد نسب اللينالول بنسبة أعلى من 70 % (Smallfield وزملاؤه، 2001)، لذلك فإن الزيت المستخلص من الثمار يمتاز بخواص رائعة باعتبار أن نسبة اللينالول تجاوزت 80 %، أي يمكن الاستفادة من خواص زيت ثمار الكزبرة لأغراض تجارية في صناعة العطور، إضافةً إلى استخداماته الغذائية. ولكن ما هو لافت للنظر انخفاض نسبة كل من اللينالول (10.35%) والديكانال (2.21 %) في الأوراق مقارنةً بنسبتها في المراجع، وتُعد هذه النسب ضعيفةً مقارنةً بالزيت المعياري، والتي تحدد نسب اللينالول في الأوراق بنسبة أعلى من 26 %، ونسبة الديكانال بأكثر من 20 %، وهو ما يؤثر في جودة الزيت المستخلص من الأوراق (Burt، 2004).

يمكن أن يعزى انخفاض الديكانال في الزيت المستخلص من الأوراق لكون هذه الأوراق جُمعت في وقت بلوغها الكامل، بينما تمثل النسبة 20 % المذكورة في المراجع نسبة الديكانال في الأوراق قبل بلوغها، أما فيما يتعلق بسبب انخفاض اللينالول، فإن الأمر يمكن أن يعود إلى طريقة الاستخلاص التي اتبعت هنا، وهي طريقة الاستخلاص بالجرف ببخار الماء، وأن يكون تم تماكب للمركبات، أو نتيجة تخربها بالاستخلاص وفق هذه الطريقة، أو حدوث ضياع أثناء فصل الزيت من الماء.

إن طريقة الاستخلاص باستخدام جهاز كلافنجر في استخلاص الزيت من الثمار هي طريقة مفضلة في استخلاص الزيت العطري، فهي طريقة لا تحتاج لعملية استخلاص الزيت من الماء، بسبب استخدام الكزيلن الذي يمنع اختلاط الزيت العطري بالماء، وقد تم الحصول على مردود عال في مدة قصيرة نسبياً، وكانت نسبة اللينالول مرتفعةً، وهو ما يتوافق مع Kurkcuoglu وزملائه (2003)، والتي توصي بأنه لا بد من سحق المادة النباتية (لتوضع الزيت داخل الخلايا). من أجل الحصول على مردود جيد من البذور والتقليل من مدة التقطير، ولكن يجب الانتباه بحيث لا

تسبب طريقة السحق ارتفاعاً في درجة الحرارة، لأن الزيت يصبح حينها غنياً بالمواد الهيدروكربونية على حساب اللينالول (Smallfield وزملاؤه، 2001)، وأن مردود الزيت المستخلص يتضاعف بعد ساعة من بدء الاستخلاص.

إن التنوع الملاحظ في تركيب الزيت المستخلص سواء من الأوراق أو البذور يتعلق بنسبة المكونات من جهة، وظهور أو غياب مكونات جديدة غير مشتركة من جهة أخرى، مثل الأيوكاليبتول والديسنال والديسنول والكارن (الجدولان 2 و3). أما ما يتعلق بالمكونات المشتركة فإن التنوع في التركيب بين العينتين يكمن في تغير نسب هذه المكونات كما هو في حالة الجيرانيول والكامفور والديكانال وخلات الجيرانيول واللينالول، ويمكن أن يؤثر هذا التنوع في خواص الزيت المستخلص وجودته سواء من الثمار أو من الأوراق.

ومن جهة أخرى، تبين وجود مركبي الديسنال والديسنول في الأوراق وبنسب عالية، وهما مكونان رئيسان ، في حين لوحظ غيابهما في البذور. وتشير بعض الدراسات إلى إمكانية وجودهما في الثمار إلا إنه في هذا البحث لم يلاحظ وجودهما في البذور، ويمكن أن يكون ذلك متعلقاً بتنوع المناخ وتغير خصوبة الأرض، حيث أشار Alejandra وزملاؤه (2002) إلى أن زيادة نسبة اللينالول والكامفور تتغير بتغير درجات الحرارة في المناطق التي ينمو فيها النبات، ويمكن أن ينسحب ذلك على نباتات هذا البحث فيما يخص مركبي الديسنال والديسنول، وهذا يحتاج لتأكيد من خلال البحث والتجريب.

الاستنتاجات والمقترحات

- تبين بنتيجة هذه الدراسة أن المكونات الرئيسة للزيت العطري في الثمار مختلفة عنها في الأوراق، كما هو حال مركبي الديسنال والديسنول اللذين ظهرا في الأوراق ولم يظهرا في البذور،
- لوحظ وجود فرق كبير في نسب بعض المكونات المشتركة مثل اللينالول الذي كانت نسبته عالية في الثمار، وظهر بتركيز غير مرتفع في الأوراق، وظهرت أيضاً مكونات مشتركة بين العينتين وبتراكيز صغيرة ومتماثلة تقريباً، وعلى الجانب الآخر، لوحظ ظهور مركبات غير مشتركة بتراكيز صغيرة مثل الايوكاليبتول والكارن اللذين ظهرا في الثمار ولم يظهرا في الأوراق.
- يمتاز زيت ثمار الكزبرة بأغلب الخواص المعيارية من حيث الرائحة واللون، ولعل أهم ما يميز هذا الزيت هو ارتفاع نسبة اللينالول (82.01 %)، وهي خاصية تزيد من قيمة هذا الزيت التجارية.
- إن اللافت للنظر في زيت الأوراق، هو ارتفاع نسبة الديسنال (48 %) وانخفاض نسبة اللينالول (10.01 %)، وهو ما يخفف من القيمة التجارية للزيت المستخلص من الأوراق.
- كانت المركبات الرئيسة ونسبها بشكل عام مقاربةً لما ورد في الدراسات السابقة، بالرغم من ظهور تفاوت في نسب بعض المركبات مع القيم المرجعية وظهور الايوكالبيتول في الثمار، وهو مالم يذكر في المراجع.
- بلغت نسبة الزيت العطري المستخلص من ثمار الكزبرة 1.6 % من وزن العينة النباتية الجافة، بينما بلغت نسبته في أوراقه 1.31 % من وزن العينة النباتية الجافة، وهي قيم قريبة من القيم المرجعية في الكزبرة التي تنمو في بلدان أخرى من العالم.
- تميز الاستخلاص باستخدام جهاز كلافنجر Clavenger بأنه الطريقة المفضلة لعزل الزيوت العطرية لأنها توفر الجهد وتزيد من المردود، ويمكن من خلال هذه الطريقة الاستغناء عن مرحلتي الاستخلاص (سائل - سائل) وتقطير المحل المستخدم في الاستخلاص بعد الانتهاء من عملية الجرف الكلاسيكية، وهما المرحلتان التي يمكن أن يحدث خلالهما ضياع في بعض المكونات .

المراجع

- Alejandra G., B., D. L. F. B. Elba, E. L. Adriana, P. Monica Lopez, A., S. A. B. Susana., V.B.C. talina , L.P.Paola Di, and M.G.Claudio . 2002. Coriander essential oil composition from two genotypes grown in different environmental conditions, J. Agric. Food Chem., 50 (10): 2870 - 2877
- Al-Oudat, M., A. Khatib Salkini, and J. Tiedeman. 2005. Major Native Plant Species in Khanasser Area, Syria, International Center for Agricultural Research in the Dry Area, Page 128.
- Burt, S., 2004,. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods, a review. Int. J. Food Microbiol. 94: 223 - 253
- Butlerm, M., and L. Mer, . 2004. The Role of Natural Product Chemistry in Drug Discovery, J. Nat. Prod., 67: 2141 - 2153.

- Kiralan, M., E. Calikoglu, A. Ipek, A. Bayrak and B. Gurbuz, . 2009. Fatty acid and volatile oil composition of different coriander (*Coriandrum sativum*) registered varieties cultivated in Turkey, Chemistry of Natural Compounds, Vol. 45: No. 1.
- Kurkcuoglu, M., N. Sargin, and K.H.C. Baser. 2003, Composition of volatiles obtained from spices by Microdistillation, Chemistry of Natural Compounds, Vol. 39: No. 4.
- Norme international, ISO, 3518, 1997, Essential oil from seeds of coriander (*Coriandrum sativum* L.), France.
- Potter, T., L., and I.S. Irving. 1990. Composition of coriander leaf volatiles, J. Agric. Food Chem., 38: 2054–2056.
- Samojlik, I., L. Neda, M.D. Neda, D.S. Kornelia and B. Biljana. 2010, antioxidant and Hepatoprotective Potential of Essential Oils of Coriander (*Coriandrum sativum* L.) and Caraway (*Carum carvi* L.) (Apiaceae), J. Agric. Food Chem. 58: 8848 - 8853.
- Smallfield, B., M. Klink , W. V. K .John, B.P. Nigel and G.D. Kenneth . 2001. Coriander Spice Oil: Effects of Fruit Crushing and Distillation Time on Yield and Composition, J. Agric. Food Chem., 49: 118 - 123.

Nº Ref- 300