

СОРТОЗРАЗКИ *ORIGANUM VULGARE* (LAMIACEAE) ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ ПРОДУЦЕНТИ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН

К л ю ч о в і с л о в а: *Origanum vulgare*, Lamiaceae, поліморфізм, біологічно активні речовини, водно-етанольні екстракти, терпенові речовини, фенольні речовини

Вступ

Біологічна активність ефірних олій та екстрактів *Origanum vulgare* L. визначається вмістом біологічно активних речовин (БАР). На думку науковців, характерними компонентами ефірної олії цього виду є карвакрол, тимол, γ -терпінен, β -каріофілен, п-цимен, гермакрен D, 1,8-цинеол, терпінен-4-ол, α -терпінеол, сабінен і мірцен [2, 4, 7, 8].

Однак не всі БАР *O. vulgare* переходять до ефірних олій. Насамперед це стосується фенольних речовин, до яких належать флавоноїди (лютеолін, лютеолін-7-глюкуронід, космосїн, хризин-7-глюкуронід, 5-ізофлавіон), гідроксикоричні кислоти (кавова, хлорогенова, ванілінова) та поліфеноли. Ці сполуки є основою препаратів для лікування хвороб шлунку, дванадцятипалої кишки й інших органів людини [3, 5].

Тому актуальним є пошук нових шляхів якнайповнішої екстракції БАР із рослинної сировини, зокрема дослідження складу та ступеня повноти переходу БАР до водно-етанольних екстрактів.

У Нікитському ботанічному саду здійснюються багаторічні дослідження з інтродукції та селекції *O. vulgare*. Нині отримані нові перспективні сортозразки, з-поміж яких за низкою господарсько цінних ознак, а також за характером аромату вирізняються №№ 3, 17-7, 61 [2].

Метою нашої роботи є порівняльний аналіз якісного та кількісного складу терпенових і фенольних сполук водно-етанольних екстрактів *O. vulgare* сортозразків №№ 3, 17-7, 61 для оцінки їх як джерел БАР.

Об'єкти та методи досліджень

Ми вивчали надземну облиствену частину генеративних пагонів *O. vulgare* сортозразків №№ 3, 17-7, 61, зібраних на колекційних ділянках Нікитського ботанічного саду у фенофазу масового цвітіння.

Дослідні сортозразки *O. vulgare* — це рослини заввишки 50—70 см. Стебло в них пряме, опушене, облиствене. Листки супротивні, на опушених черешках довгасто-яйцеподібні, завдовжки 0,8—2,5 і завширшки 0,6—1,8 см, цілокраї, залозисті, з нижнього боку опушені. Квітки дрібні, численні,

зібрані в довгасті колоски, які утворюють вологі. Віночок двогубий, рівномірно опушений. У сортозразка № 3 він яскраво-рожевий, № 17-7 — блідо-рожевий, у № 61 — білий. Чашечка п'ятизубчаста, опушена, залозиста. Приквітки яйцеподібно-еліптичні, загострені. Тичинок чотири. Стовпчики випинаються з віночка, майже рівнодолопатеві. Плоди — тригранні горішки завдовжки 0,5 мм. Сортозразок № 17-7 ранньоквітучий (цвіте в третій декаді червня); тривалість цвітіння — 28—35 діб. Сортозразки № 3 і № 61 середньоквітучі (цвітуть у першій декаді липня); тривалість цвітіння у № 3 — 28—35 діб, у № 61 — 24 доби.

Вміст БАР визначали у водно-етанольних екстрактах, виготовлених із повітряно-сухої рослинної сировини. Екстрагування здійснювали 50 %-вим етанолом із гідромодулем 10,0 настоюванням протягом 10 діб за кімнатної температури. Компонентний склад летких речовин отриманого екстракту визначали за методом газорідинної хроматографії (ГРХ) на хроматографі Agilent Technologies 6890 з мас-спектрометричним детектором. Леткі речовини ідентифікували, порівнюючи отримані мас-спектри з даними комбінованої бібліотеки NIST05-WILEY2007 (близько 500000 мас-спектрів). Компонентний склад фенольних сполук визначали методом високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) на хроматографі Agilent Technologies 1100. Фенольні речовини ідентифікували за показниками часу виходу стандартів і спектральними характеристиками (параметри знімання спектра: кожен пік — 190—600 нм; довжина хвилі — 280, 313, 350, 371 нм) [6].

Результати досліджень і їх обговорення

Серед легких сполук у екстрактах *O. vulgare* сортозразка № 3 ідентифіковано 20 компонентів, № 17-7 — 19, № 61 — 25 компонентів (табл. 1, рисунки 1—3). Екстракт сортозразка № 61 за сумарною концентрацією легких речовин (619 мг/100 г сировини) значно різниться від екстрактів сортозразків № 3 (20,3 мг/100 г) і № 17-7 (28,6 мг/100 г). Таким чином, екстракт сортозразка № 61 вирізняється як за якісним розмаїттям, так і за масовою часткою летких речовин.

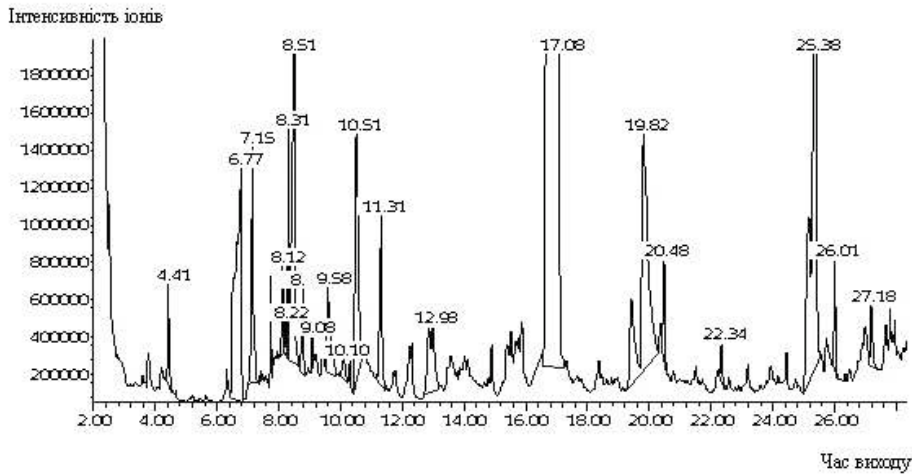


Рис. 1. Хроматограма летких речовин водно-етанольних екстрактів *Origanum vulgare* (сортозразок № 3)

Fig. 1. Chromatogram of volatile substances of *Origanum vulgare* water-ethanolic extracts (specimen № 3)

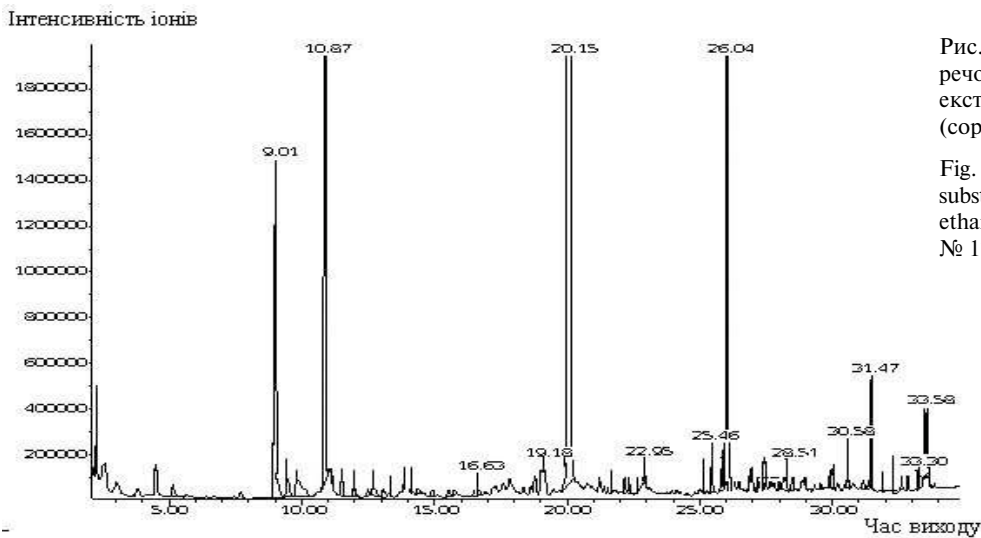


Рис. 2. Хроматограма летких речовин водно-етанольних екстрактів *O. vulgare* (сортозразок № 17-7)

Fig. 2. Chromatogram of volatile substances of *O. vulgare* water-ethanolic extracts (specimen № 17-7)

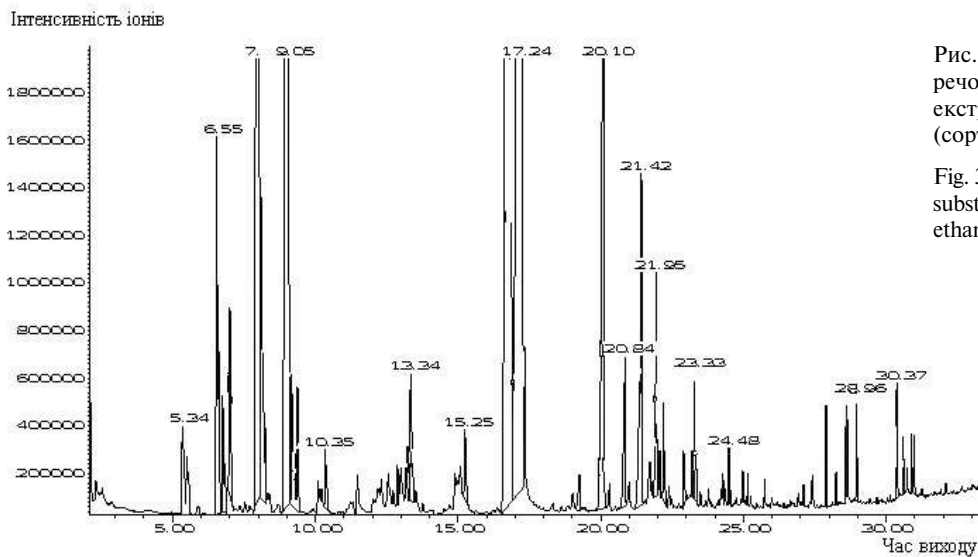


Рис. 3. Хроматограма летких речовин водно-етанольних екстрактів *O. vulgare* (сортозразок № 61)

Fig. 3. Chromatogram of volatile substances of *O. vulgare* water-ethanolic extracts (specimen № 61)

Таблиця 1. Концентрація (мг/100 г) летких речовин водно-етанольних екстрактів *Origanum vulgare*

№ з/п	Час виходу, хв	Компонент	Сортозразок		
			№3	№ 17-7	№61
1	4.41	транс-2-гексеналь	0,280 ± 0,008	—	—
2	5.14	метилпропілкетон	—	0,180 ± 0,005	—
3	5.34	α-пінен	—	—	7,87 ± 0,24
4	6.54	β-пінен	—	—	16,8 ± 0,5
5	6.75	1-октен-3-ол	—	0,750 ± 0,002	4,64 ± 0,14
6	7.01	мірцен	—	—	7,45 ± 0,22
7	7.97	п-цимен	0,221 ± 0,007	6,15 ± 0,18	61,3 ± 1,8
8	8.11	1,8-цинеол	0,420 ± 0,013	—	15,0 ± 0,4
9	8.22	лімонен	0,072 ± 0,002	—	—
10	8.50	транс-оцимен	2,80 ± 0,08	0,130 ± 0,004	—
11	8.78	Цис-оцимен	0,261 ± 0,008	0,251 ± 0,008	—
12	8.98	сабінен	2,54 ± 0,08	4,41 ± 0,13	—
13	9.04	γ-терпінен	0,060 ± 0,002	0,291 ± 0,009	95,6 ± 2,9
14	9.17	транс-сабіненгідрат	—	0,420 ± 0,013	9,88 ± 0,30
15	9.42	октанон-3	0,852 ± 0,026	0,521 ± 0,016	—
16	10.09	Цис-ліналоолоксид	0,123 ± 0,004	0,142 ± 0,004	—
17	10.35	Цис-сабіненгідрат	0,571 ± 0,017	0,110 ± 0,003	2,35 ± 0,07
18	10.50	ліналоол	1,53 ± 0,05	—	—
19	11.31	Ало-оцимен	0,702 ± 0,021	—	—
20	12.49	транс-ліналоолоксид	—	0,083 ± 0,002	—
21	12.87	терпінен-4-ол	0,831 ± 0,025	0,402 ± 0,012	1,28 ± 0,04
22	13.34	α-терпінеол	—	—	5,73 ± 0,17
23	14.92	Цис-епоксиоцимен	—	0,101 ± 0,003	—
24	15.24	тимохінон	—	—	2,67 ± 0,08
25	16.83	тимол	—	—	63,8 ± 1,9
26	17.23	карвакрол	—	—	234 ± 7
27	19.25	β-бурбонен	—	0,133 ± 0,004	1,53 ± 0,05
28	19.82	4-етоксиметилфенол	3,45 ± 0,10	0,442 ± 0,013	—
29	20.10	β-каріюфілен	0,331 ± 0,010	0,192 ± 0,006	39,0 ± 1,2
30	20.84	гумулен	—	—	5,95 ± 0,18
31	21.42	гермакрен D	0,130 ± 0,004	—	14,2 ± 0,4
32	21.94	α-фарнезен	—	—	7,17 ± 0,22
33	22.23	δ-кадинен	—	—	3,01 ± 0,09
34	22.89	тимогідрохінон	—	—	1,76 ± 0,05
35	23.19	1,6-гермакрадїєн-5-ол	—	—	1,34 ± 0,04
36	23.23	спатуленол	—	—	1,02 ± 0,03
37	23.32	каріюфіленоксид	4,61 ± 0,14	9,06 ± 0,27	2,99 ± 0,09
38	24.48	α-кадинол	0,273 ± 0,008	—	1,03 ± 0,03
39	26.00	гумуленоксид	0,292 ± 0,009	—	—
40	28.50	7-ацетил-2-окси-2-метил-5-ізопропіл-біцикло [4.3.0]-нонан	—	0,310 ± 0,009	—

Основними терпеновими компонентами в екстракті сортозразка № 3 є каріофіленоксид (4,61 мг/100 г), 4-етоксиметилфенол (3,45), транс-оцимен (2,80), сабінен (2,54); сортозразка № 17-7 — каріофіленоксид (9,06), п-цимен (6,15), сабінен (4,41); сортозразка № 61 — карвакрол (234), γ -терпінен (95,6), тимол (63,8), п-цимен (61,3 мг/100 г).

Характерними леткими компонентами для екстрактів усіх трьох сортозразків є п-цимен, γ -терпінен, цис-сабіненгідрат, терпінен-4-ол, β -каріофілен, каріофіленоксид.

Порівнявши склад дослідних екстрактів із літературними даними для ефірної олії *O. vulgare* [2, 4, 7, 8], ми зазначили, що до водно-етанольних екстрактів переходять усі основні леткі компоненти, зокрема п-цимен, γ -терпінен, терпінен-4-ол, β -каріофілен.

Екстракт сортозразка № 61 має найбільш виявлений пряно-смолистий аромат, який, зокрема, формується карвакролом (гострий запах), γ -терпіненом (лимонний відтінок), β -каріофіленом (дерев'яниста нотка). Аромат екстрактів сортозразків № 3 і № 17-7 відрізняється ялівцевою складовою за рахунок сабінену з виявленими в екстракті № 3 медово-квітковими тонами, зумовленими наявністю транс-оцимену та ліналоолу.

Загалом у екстракті сортозразка № 3 за масовою часткою переважають монотерпени (за рахунок транс-оцимену та сабінену), сортозразка № 17-7 — сесквітерпеноїди (завдяки каріофіленоксиду), в екстракті сортозразка № 61 — ароматичні сполуки (внесок карвакролу, тимола, п-цимену) (табл. 2).

Ідентифіковані за допомогою ВЕРХ фенольні сполуки *O. vulgare* містять гідроксикоричні кислоти (кавову, розмаринову) та флаволи (лютеолін, лютеолін-7-глікозид), що відповідає літературним даним [1, 3, 5] (табл. 3, рисунки 4—6).

З-поміж зазначених компонентів за масовою часткою переважає розмаринова кислота, яка має різноманітні фармакологічні властивості

Таблиця 2. Класи летких речовин водно-етанольних екстрактів *O. vulgare*

№ з/п	Клас речовин	Масова частка, %, у сортозразках		
		№ 3	№ 17-7	№ 61
1	Монотерпени	32,3	17,7	23,5
2	Монотерпеноїди	18,4	4,37	5,98
3	Сесквітерпени	1,62	2,20	8,67
4	Сесквітерпеноїди	24,1	31,6	0,640
5	Ароматичні сполуки	18,0	23,0	58,6
6	Аліфатичні сполуки	5,56	5,06	0,750

[9]. Максимальний вміст фенольних речовин як легкої (карвакрол, тимол, п-цимен), так і нелеткої (розмаринова та кавова кислоти, лютеолін-7-глікозид) фракцій виявлений в екстракті сортозразка № 61.

Завдяки вмісту летких речовин терпенової та нетерпенової природи, а також і фенольних сполук (флаволи і гідроксикоричних кислот) водно-етанольні екстракти можуть слугувати цінним джерелом БАР.

Отже, якісний і кількісний склад екстрактів *O. vulgare* різних сортозразків свідчить про поліхімізм цього виду. Одержані екстракти значно відрізняються за якісним і кількісним складом летких речовин, але мають подібний склад фенольних сполук, сформований флаволами та гідроксикоричними кислотами. За розмаїттям якісного складу летких сполук, вмістом терпенових і фенольних речовин вирізняється екстракт сортозразка № 61, що дає підставу вважати його найбільш перспективним для подальшого вивчення й використання як джерела БАР.

Висновки

Визначено якісний і кількісний склад БАР екстрактів *Origanum vulgare* сортозразків №№3, 17-7, 61.

1. Основні леткі компоненти в екстрактах сортозразка № 3 — каріофіленоксид, 4-етоксиметилфенол, транс-оцимен, сабінен;

Таблиця 3. Фенольні речовини водно-етанольних екстрактів *O. vulgare*

№ з/п	Час виходу, хв.	Компонент	Концентрація, мг/100 г		
			№ 3	№ 17-7	№ 61
1	24.68	Кавова кислота	22,54 ± 0,68	14,32 ± 0,45	22,63 ± 0,71
2	47.95	Лютеолін-7-глікозид	83,75 ± 2,51	207,1 ± 6,2	1346 ± 42
3	51.25	Розмаринова кислота	2235 ± 69	1961 ± 59	2536 ± 58
4	63.85	Лютеолін	54,57 ± 1,65	—	—

Інтенсивність іонів

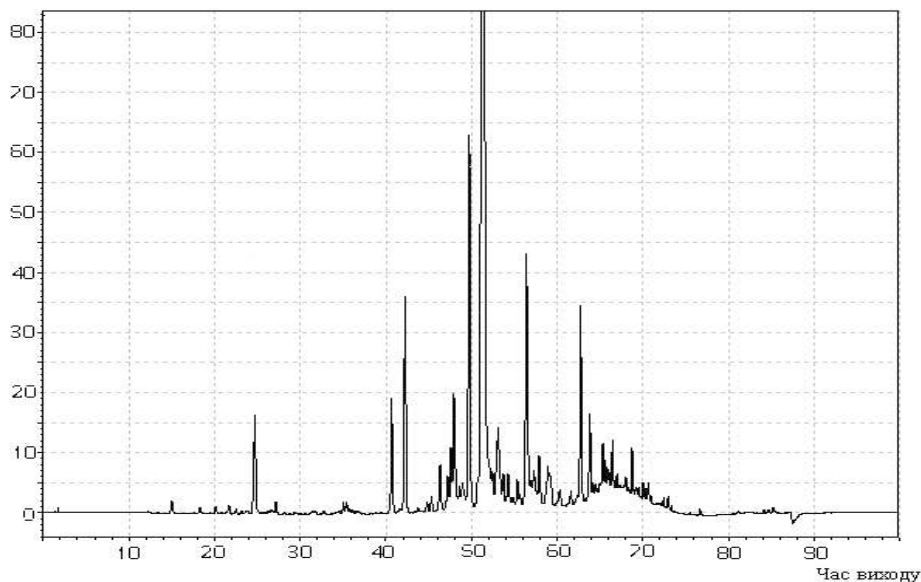


Рис. 4. Хроматограма фенольних речовин водно-етанольних екстрактів *O. vulgare* (сортозразок № 3)

Fig. 4. Chromatogram of phenolic substances of *O. vulgare* water-ethanolic extracts (specimen № 3)

Інтенсивність іонів

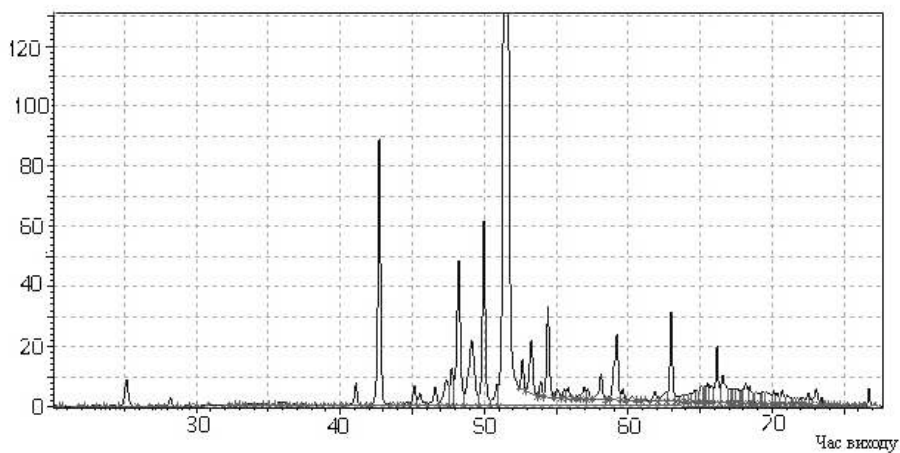


Рис. 5. Хроматограма фенольних речовин водно-етанольних екстрактів *O. vulgare* (сортозразок № 17-7)

Fig. 5. Chromatogram of phenolic substances of *O. vulgare* water-ethanolic extracts (specimen № 17-7)

Інтенсивність іонів

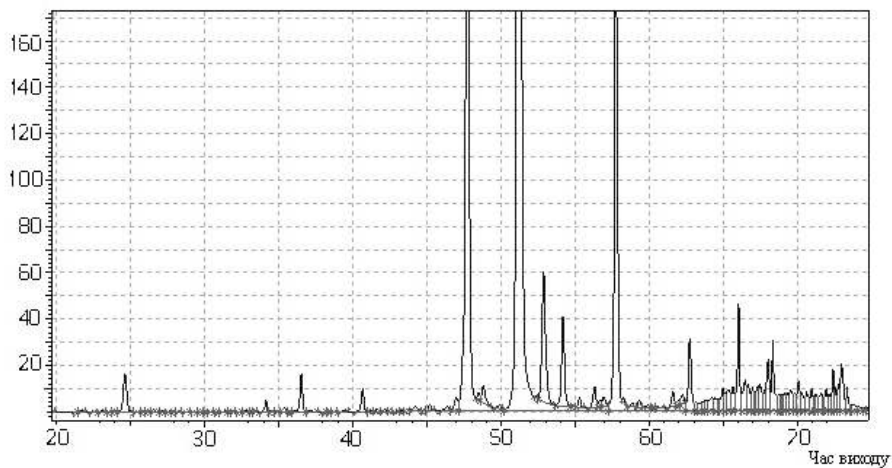


Рис. 6. Хроматограма фенольних речовин водно-етанольних екстрактів *O. vulgare* (сортозразок № 61)

Fig. 6. Chromatogram of phenolic substances of *O. vulgare* water-ethanolic extracts (specimen № 61)

- № 17-7 — каріофіленоксид, п-цимен, сабінен; № 61 — карвакрол, γ-терпінен, тимол, п-цимен.
- Леткі речовини в екстракті сортозразка № 3 за масовою часткою — переважно монотерпени, № 17-7 — сесквітерпеноїди, № 61 — ароматичні речовини.
 - Ідентифіковані в екстрактах сортозразків №№ 3, 17-7, 61 фенольні речовини — це флавоноїди та гідроксикоричні кислоти.
 - Екстракт сортозразка № 61 вирізняється підвищеним вмістом як летких (карвакрол, тимол, п-цимен), так і нелетких (розмаринова й кавава кислоти, лютеолін-7-глікозид) фенольних речовин.
 - Здійснені дослідження свідчать про цінність екстрактів *O. vulgare* сортозразків №№ 3, 17-7, 61 як джерел БАР.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Бойко Е.Ф. Оценка качества растительного сырья *Origanum vulgare* L. // Тр. НБС. — 2011. — 133. — С. 28—40.
- Марко Н.В. Изучение сортообразцов из рода *Origanum* L. по основным хозяйственно ценным признакам // Тр. НБС. — 2011. — 133. — С. 132—143.
- Мирович В.М., Коненкина Т.А., Федосеева Г.М., Головных Н.Н. Исследование качественного состава эфирного масла душицы обыкновенной, произрастающей в Восточной Сибири // Хим. раст. сырья. — 2008. — № 2. — С. 61—64.
- Мяделец М.А., Домрачев Д.В., Черёмушкина В.А. Исследование химического состава эфирных масел некоторых видов семейства *Lamiaceae*, культивируемых в условиях Западной Сибири // Хим. раст. сырья. — 2012. — № 1. — С. 111—117.
- Chun S.-S., Vattem D.A., Lin Y.-T., Shetty K. Phenolic antioxidants from clonal oregano (*Origanum vulgare*) with antimicrobial activity against *Helicobacter pylori* // Proc. Biochem. — 2005. — 40 (2). — P. 809—816.
- Court W.A. HP reverse phase LC of naturally occurring phenolic compounds // J. Chromatogr. — 1977. — 130. — P. 287—291.
- Garcia M.A., Sanz J. Analysis of *Origanum vulgare* volatiles by direct thermal desorption coupled to gas chromatography-mass spectrometry // J. Chromatogr. — 2011. — 918 (1). — P. 189—194.
- Mockute D., Bernotiene G., Judzentiene A. The essential oil of *Origanum vulgare* L. ssp. *vulgare* growing wild in Vilnius district (Lithuania) // Phytochem. — 2001. — 57 (1). — P. 65—69.
- Petersen M., Simmonds M. Rosmarinic acid // Phytochem. — 2003. — 62. — P. 121—125.

Рекомендує до друку
О.К. Золотарьова

Надійшла 17.06.2013 р.

Г.В. Корнильев, А.Е. Палий, Н.В. Марко, Б.А. Виноградов, В.Н. Ежов
Никитский ботанический сад — Национальный научный центр НААН Украины, г. Ялта

СОРТООБРАЗЦЫ *ORIGANUM VULGARE* (*LAMIACEAE*) КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРОДУЦЕНТЫ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Определены качественный и количественный составы биологически активных веществ водно-этанольных экстрактов *Origanum vulgare* L. сортообразцов № 3, 17-7, 61 интродукции Никитского ботанического сада — Национального научного центра. Установлено, что характерными компонентами для исследуемых экстрактов являются: п-цимен, γ-терпинен, цис-сабиненгидрат, α-терпинен-4-ол, β-кариофиллен, карьофилленоксид. Выявлено, что основными летучими компонентами в экстракте сортообразца № 3 являются карьофилленоксид, 4-этоксиметилфенол, транс-оцимен, сабинен; № 17-7 — карьофилленоксид, п-цимен, сабинен; № 61 — карвакрол, γ-терпинен, тимол. Среди нелетучих фенольных веществ в экстрактах идентифицированы кофейная и розмариновая кислоты, а также лютеолин и лютеолин-7-глицозид. По разнообразию качественного состава и количественному содержанию биологически активных веществ выделен экстракт сортообразца № 61.

К л ю ч е в ы е с л о в а : *Origanum vulgare*, *Lamiaceae*, полиморфизм, биологически активные вещества, водно-этанольные экстракты, терпеновые вещества, фенольные вещества.

G.V. Kornil'yev, A.E. Paliy, N.V. Marko, B.A. Vinogradov, V.N. Ezhov
Nikita Botanical Gardens — National Scientific Centre, National Academy of Agricultural Sciences of Ukraine, Yalta

ORIGANUM VULGARE (*LAMIACEAE*) VARIETY SPECIMENS AS PERSPECTIVE PRODUCERS OF BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

Qualitative and quantitative compositions of biologically active substances of water-ethanolic extracts of *Origanum vulgare* L. specimens № 3, 17-7, 61 introduced in Nikita Botanical Gardens — National Scientific Centre have been defined. It was found that the characteristic components for test extracts are p-cymene, γ-terpinene, cis-sabinene hydrate, α-terpinene-4-ol, β-caryophyllene, caryophyllene oxide. It was discovered that the main volatile components of the specimen № 3 extract are caryophyllene oxide, 4-ethoxy methyl phenol, trans-ocymene, sabinene; of the specimen № 17-7 extract are caryophyllene oxide, p-cymene, sabinene; of the specimen № 61 extract are carvacrol, γ-terpinene, thymol. Among the non-volatile phenolic compounds in the extracts, caffeic acid and rosmarinic acid, luteolin and luteolin-7-glycoside have been identified. Due to qualitative diversity and quantitative content of the biologically active substances, the specimen № 61 extract has been distinguished.

К е у w o r d s : *Origanum vulgare*, *Lamiaceae*, polymorphism, biological active substances, water-ethanol extracts, terpene substances, phenolic substances.