

Ocena składu chemicznego olejku eterycznego dziko rosnących populacji lebidki pospolitej (*Origanum vulgare* L.)

Olga Kosakowska, Katarzyna Bączek, Anna Geszprych, Zenon Węglarz

Laboratorium Nowych Technologii Wytwarzania Produktów Zielarskich i Oceny ich Jakości
Katedra Roślin Warzywnych i Leczniczych – Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
ul. Nowoursynowska 166, 02-787 Warszawa, Polska

Abstrakt. Celem pracy było określenie zmienności wewnątrzgatunkowej wybranych dziko rosnących populacji lebidki pospolitej pod kątem zawartości i składu chemicznego olejku eterycznego. W 2011 roku wytypowano 8 populacji lebidki pospolitej występujących na stanowiskach naturalnych, głównie na terenie wschodniej Polski. Z kwitnących roślin pozyskano ziele, które po wysuszeniu w temperaturze 35°C poddano ocenie chemicznej. Ogólną zawartość olejku określono metodą destylacji z parą wodną, a jego skład chemiczny oznaczono przy wykorzystaniu chromatografii gazowej. Badane populacje lebidki różniły się zarówno pod względem zawartości, jak i składu chemicznego olejku eterycznego. Ogólna zawartość olejku wahała się od 0,20% do 0,73%. W oleju zidentyfikowano 21 składników, przy czym w największej ilości wystąpiły: sabinen (5,24–30,49%), tlenek kariofilenu (6,07–19,21%) i β -kariofilen (3,29–12%).

słowa kluczowe: lebidka, populacja, olejek eteryczny

żywym (Kokkini i in., 1997), głównie jako przyprawy, natomiast w lecznictwie wykorzystuje się aktywność przeciwbakteryjną, przeciwgrzybiczą, a także przeciwutleniającą tego surowca (Saeed, Tariq, 2009; Viuda-Martos i in., 2007; Amarowicz i in., 2009; Chorianopoulos i in., 2004; Şahin i in., 2004). Ze względu na właściwości przyprawowe i lecznicze oraz walory dekoracyjne tej rośliny jest ona intensywnie pozyskiwana przez zbieraczy ziół, w rezultacie czego obecnie stanowiska naturalne lebidki pospolitej są silnie zubożone.

Celem pracy było określenie zmienności wewnątrzgatunkowej wybranych dziko rosnących populacji lebidki pospolitej występujących na terenie Polski (7 stanowisk) i Ukrainy (1 stanowisko) pod kątem ich zróżnicowania chemicznego, ze szczególnym uwzględnieniem zawartości i składu chemicznego olejku eterycznego.

WSTĘP

Rośliny z rodzaju *Origanum* występują powszechnie na południu Europy w rejonie Morza Śródziemnego i w Azji Mniejszej. Lebidka pospolita (*Origanum vulgare* L.) to jeden z nielicznych gatunków roślin aromatycznych z tego rodzaju, które spotykane są w stanie naturalnym w Europie środkowej. Gatunek ten, charakterystyczny dla ciepłolubnych zbiorowisk okrajkowych, występuje, coraz rzadziej, na skraju lasów i suchych pagórkach, w Polsce głównie w południowo-wschodnich regionach (Zajac, Zajac, 2001; Matuszkiewicz, 2008). Surowcem pochodzącym z lebidki jest ziele, bogate w olejek eteryczny (Farmakopea Polska, 2008; Strzelecka, Kowalski, 2000). Zarówno ziele, jak i olejek eteryczny lebidki są stosowane w przemyśle spo-

MATERIAŁ I METODY

Badania przeprowadzono w lipcu 2011 roku. Szczegółowej ocenie poddano 8 populacji lebidki pospolitej zlokalizowanych w Polsce na terenie województw: podlaskiego, lubelskiego i kujawsko-pomorskiego, a także na Ukrainie. Geograficzne położenie stanowisk naturalnych lebidki określono przy użyciu odbiornika GPS (tab. 1, fot. 1). Z każdego stanowiska, z ok. 20 losowo wybranych kwitnących roślin zebrano próbki ziela. Materiał roślinny wysuszono w temperaturze 35°C (suszarka typu SLW 240STD, Pol-Eko), a następnie poddano analizom na zawartość i skład chemiczny olejku eterycznego. Ogólną zawartość olejku oznaczono wg Farmakopei Polskiej VIII (2008), metodą destylacji bezpośredniej, przy użyciu 30 g suchego surowca. Analizę jakościową olejku eterycznego przeprowadzono przy użyciu chromatografu gazowego Hewlett Packard 6890 wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny FID oraz kolumną polarną HP 20M (25 m; 0,32 mm; 0,3 μ m). Zastosowano następujące warunki rozdziału: początkowa temperatura pieca

Autor do kontaktu:

Olga Kosakowska
e-mail: olga_kosakowska@sggw.pl
tel. +48 22 5932247

Praca wpłynęła do redakcji 27 sierpnia 2013 r.



fol. K. Bączek

Fot. 1. Stanowisko Drohiczyn I
Fig. 1. Drohiczyn I natural site

Tabela 1. Położenie geograficzne stanowisk naturalnych lebiodki pospolitej
Table 1. Geographical coordinates of oregano natural sites.

| Lp. No. | Populacja Population | Współrzędne geograficzne Geographical coordinates | | Region Region |
|-------------------|---|--|----------------|--|
| 1. | Drohiczyn I | N 52° 23.021' | E 022° 40.334' | Podlasie |
| 2. | Drohiczyn II | N 52° 23.909' | E 022° 38.073' | |
| 3. | Radecznicza | N 50° 44.493' | E 022° 48.960' | Lubelszczyzna |
| 4. | Czarnystok | N 50° 38.215' | E 022° 49.932' | |
| 5. | Zwierzyniec | N 50° 37.892' | E 022° 50.285' | |
| 6. | Lipowiec | N 50° 37.622' | E 022° 51.099' | |
| 7. | Kruszynek (białe kwiaty; white flowers) | N 52° 27.013' | E 022° 52.792' | Kujawy |
| 7 ^{''} . | Kruszynek (różowe kwiaty; pink flowers) | N 52° 27.013' | E 022° 52.792' | |
| 8. | Werhovyna | N 48° 04.150' | E 024° 38.222' | Ukraina – Karpaty Ukraine – Carpathian Mountains |

– 60°C przez 2 min, następnie przyrost temperatury 4°C/min, temperatura końcowa 220°C przez 5 min. Jako gazu nośnego użyto helu, o przepływie 1,1 ml/min. Temperatura komory nastrzykowej 220°C, detektora – 260°C. Split 1:70. Identyfikację składników olejku przeprowadzono na podstawie czasów retencji wzorców. W celu uzyskania udziału procentowego poszczególnych związków zastosowano metodę normalizacji, bez użycia współczynnika korekcyjnego.

Analizy chemiczne wykonano w trzech powtórzeniach, a wyniki w tabelach podano jako średnie. Analizę statystyczną przeprowadzono przy użyciu programu Statgraphics Plus, wersja 4.1. Zastosowano test Tukeya przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

WYNIKI I DYSKUSJA

Kwitające ziele lebiodki, będące surowcem u tej rośliny, pozyskiwane jest głównie ze stanowisk naturalnych (Ivask i in., 2005; Pirigharnaei i in., 2011). Populacje lebiodki rosnące na tych stanowiskach mogą się znacząco różnić pod względem zawartości w ziele olejku eterycznego i składu chemicznego tego olejku (Baser i in., 1994; D'Antuono i in., 2000; Jerković i in., 2001; Mockute i in., 2004; Kokkini i in., 2004; Konakchiev i in., 2004; Węglarz i in., 2007; De Martino i in., 2009; Pirigharnaei i in., 2011). Wysoka zmienność chemiczna tego gatunku może być związana z występowaniem wielu, trudnych do zidentyfikowania, podgatunków, a także niższych jednostek taksonomicznych – chemotypów.

Tabela 2. Ogólna zawartość i udziały procentowe związków chemicznych zidentyfikowanych w olejku lebidokowym [%]
 Table 2. The total content and composition of identified compounds in oregano essential oil [%].

| Wyszczególnienie Description | Podlasie Podlasie Region | | Lubelszczyzna Lubelszczyzna Region | | Kujawy Kujawy Region | | Ukraina – Karpaty Ukraine – Carpathian Mountains | |
|--|-----------------------------|---------------|---------------------------------------|---------------|-------------------------|--|--|---------------|
| | Drohiczyn I | Drohiczyn II | Czarnystok | Radecznicza | Lipowiec | Kruszynek (kwiaty różowe pink flowers) | Kruszynek (kwiaty białe white flowers) | Werhovyna |
| | 0,53 b | 0,73 a | 0,35 d | 0,20 e | 0,53 b | 0,53 b | 0,35 d | 0,43 c |
| olejek; oil | | | | | | | | |
| α -pinen; α -pinene | 1,36 | 1,46 | 0,22 | 0,87 | 1,23 | 0,66 | 0,11 | 1,02 |
| β -pinen; β -pinene | 0,46 | 0,72 | 0,22 | 0,74 | 1,02 | 0,16 | 0,11 | 0,49 |
| sabinen; sabinene | 19,41 | 5,24 | 5,87 | 15,46 | 15,60 | 30,49 | 11,28 | 15,33 |
| β -myrcen; β -myrcene | 1,05 | 0,53 | 0,29 | 0,85 | 1,73 | 1,29 | 1,11 | 1,06 |
| α -terpinen; α -terpinene | 0,57 | 0,38 | 0,25 | 0,55 | 0,53 | 0,48 | - | 0,50 |
| 1,8 cyneol; 1,8 cineole | 1,13 | 2,51 | 5,88 | 3,86 | 2,89 | 0,45 | 1,28 | 2,78 |
| γ -terpinen; γ -terpinene | 0,26 | 0,66 | 1,17 | - | 5,20 | 2,96 | 0,28 | 0,66 |
| p-cymen; p-cymene | 3,64 | 4,42 | 4,46 | 3,75 | 4,73 | 3,63 | 4,04 | 4,91 |
| menton; menthon | 1,05 | 1,10 | 3,05 | 3,87 | 2,47 | 1,51 | 2,56 | 2,42 |
| linalol; linalool | 2,31 | 4,39 | 6,18 | 3,78 | 7,81 | 1,68 | 1,39 | 9,09 |
| β-kariofilen | 9,51 | 10,54 | 4,55 | 3,68 | 12,00 | 3,29 | 9,70 | 8,35 |
| β-carvophyllene | | | | | | | | |
| mentol; menthol | 0,28 | 1,33 | 0,27 | 0,53 | 0,47 | 0,63 | 0,64 | 0,61 |
| octan sabinylu sabinyl acetate | 0,08 | - | - | 0,19 | - | - | - | 0,12 |
| neral; neral | 0,34 | - | - | - | - | 0,14 | - | 0,24 |
| α -terpineol; α -terpineol | 3,83 | 3,05 | 0,61 | 0,99 | 1,14 | 0,88 | 1,11 | 1,76 |
| β -terpineol; β -terpineol | - | - | 1,91 | - | 4,21 | - | - | - |
| geranial; geranial | 1,75 | 1,62 | 0,86 | 0,77 | 2,26 | 0,47 | 0,22 | 0,69 |
| octan geranylu geranyl acetate | 0,29 | 1,28 | 0,76 | 0,27 | 2,09 | 0,61 | 0,72 | 0,47 |
| tlenek kariofilenu | 13,43 | 12,74 | 16,89 | 18,22 | 6,07 | 11,72 | 19,21 | 6,23 |
| caryophyllene oxide | | | | | | | | |
| nerolidol; nerolidol | 0,28 | 1,43 | 1,01 | 0,91 | - | 1,43 | 1,16 | 0,37 |
| karwakrol; carvacrol | 2,83 | 4,74 | 2,27 | 3,40 | 2,16 | 6,08 | 3,26 | 3,22 |

Średnie oznaczone tymi samymi literami nie różnią się istotnie na poziomie $\alpha = 0,05$; The means marked by the same letters do not differ significantly on the level $\alpha = 0,05$

W obrębie gatunku *O. vulgare* L. wyróżnia się cztery główne podgatunki, różniące się zarówno cechami morfologicznymi, jak i składem chemicznym: *O. vulgare* ssp. *gracile*, *O. vulgare* ssp. *viride*, *O. vulgare* ssp. *hirtum*, *O. vulgare* ssp. *vulgare*, przy czym surowiec zielarski na dużą skalę pozyskiwany jest głównie z dwóch ostatnich (De Martino i in., 2009).

O. vulgare ssp. *hirtum* – greckie oregano, to podgatunek typowo śródziemnomorski, charakteryzujący się bardzo wysoką zawartością olejku: 2,30–7,40% (Konakchiev i in., 2004). W zależności od rodzaju głównego składnika w oleju w obrębie tego podgatunku wyodrębniono kilka chemotypów. Najczęściej spotykany jest chemotyp tymolowo-karwakrolowy, który uprawiany jest na szeroką skalę w krajach śródziemnomorskich (Baser i in., 1994; Sivropoulou i in., 1996; Chorianopoulos i in., 2004; Konakchiev i in., 2004; Russo i in., 1998). D'Antuono i in. (2000) i De Martino i in. (2009) wyróżnili także chemotypy o wysokiej zawartości linalolu i octanu linalylu, obiecujące z komercyjnego punktu widzenia (Kamatou, Viljoen, 2008). W środkowej i północnej Europie występuje podgatunek *O. vulgare* ssp. *vulgare*, również wykazujący duże zróżnicowanie chemiczne. Główne składniki olejku pozyskanego z tego podgatunku to monoterpény (sabinen, 1,8 cyneol, terpinen 4-ol) i seskwiterpény (germakren D, β -kariofilen i tlenek kariofilenu), przy niewielkiej ilości tymolu i karwakrolu, związków charakterystycznych dla podgatunku *O. vulgare* ssp. *hirtum* (Chalchat, Pasquier, 1998; Mockute i in., 2004; Węglarz i in., 2007).

Wyniki uzyskane w niniejszej pracy wskazują, że ziele lebiodki pochodzące ze stanowisk naturalnych wschodniej Polski różni się zarówno pod względem zawartości, jak i składu chemicznego olejku eterycznego (tab. 2). Ogólna zawartość olejku wahała się od 0,20% – populacja Radechnica, do 0,73% – populacja Drohiczyn II. W oleju zidentyfikowano 21 składników, przy czym najwyższym udziałem procentowym wyróżniły się następujące związki: sabinen (od 5,24 do 30,49%), tlenek kariofilenu (od 6,07 do 19,21%) i β -kariofilen (od 3,29 do 12,00%), co wyraźnie wskazuje na przynależność badanych populacji do podgatunku ssp. *vulgare*. Najwyższym udziałem sabinenu charakteryzowały się populacje z Kruszyńka (forma kwitnąca na różowo – 30,49%) i Drohiczyńska I (19,41%). Według Mockute i in. (2004), zawartość tego związku w oleju lebiodki rosnącej na Litwie wahała się od 8,70 do 19,50%. W niniejszej pracy w oleju lebiodkowym stwierdzono także stosunkowo wysoką zawartość linalolu (od 1,39 do 9,09%), p-cymenu (od 3,63 do 4,91%) i karwakrolu (od 2,16 do 6,08%) (tab. 2).

WNIOSKI

1. Badane populacje lebiodki pospolitej różniły się pod względem zawartości i składu chemicznego olejku eterycznego.

2. Zawartość olejku w ziele wahała się od 0,20 (populacja Radechnica) do 0,73% (populacja Drohiczyn II).

3. W oleju badanych populacji zidentyfikowano 21 składników, przy wyraźnej dominacji sabinenu, β -kariofilenu i tlenku kariofilenu. Najwyższą zawartością sabinenu (30,49%) w oleju wyróżniła się populacja z Kruszyńka.

PIŚMIENNICTWO

- Amarowicz R., Żegarska Z., Rafałowski R., Pegg R.B., Karamać M., Kosińska A., 2009.** Antioxidant activity and free radical-scavenging capacity of ethanolic extracts of thyme, oregano, and marjoram. *Europ. J. Lipid Sci. Technol.*, 111: 1111-1117.
- Baser K., Özek T., Kürkçüoğlu M., Tümen G., 1994.** The Essential Oil of *Origanum vulgare* subsp. *hirtum* of Turkish Origin. *J. Essential Oil Res.*, 6: 31-36.
- Chorianopoulos N., Kalpoutzakis E., Aligiannis N., Mitaku S., Nychas G.J., Haroutounian S.A., 2004.** Essential oils of *Satureja*, *Origanum*, and *Thymus* species: chemical composition and antibacterial activities against foodborne pathogens. *J. Agric. Food Chem.*, 52: 8261-8267.
- Chalchat J., Pasquier B., 1998.** Morphological and chemical studies of *Origanum* clones: *Origanum vulgare* L. ssp. *vulgare*. *J. Essential Oil Res.*, 10: 119-125.
- D'Antuono L.F., Galletti G.C., Bocchini P., 2000.** Variability of essential oil content and composition of *Origanum vulgare* L. populations from a North Mediterranean Area (Liguria Region, Northern Italy). *Ann. Bot.*, 86: 471-478.
- Farmakopea Polska VIII. 2008. Warszawa. Polskie Towarzystwo Farmaceutyczne.
- Ivask K., Orav A., Kailas T., 2005.** Composition of the essential oil from wild marjoram (*Origanum vulgare* L. ssp. *vulgare*) cultivated in Estonia. *J. Essentials Oil Res.*, 17: 384-387.
- Jerković I., Mastelić J., Milos M., 2001.** The impact of both the season of collection and drying on the volatile constituents of *Origanum vulgare* L. ssp. *hirtum* grown wild in Croatia. *Internation. J. Food Sci. Technol.*, 36: 649-654.
- Kamatou G.P.P., Viljoen A.M., 2008.** Linalool - a review of a biologically active compound of commercial importance. *Natur. Prod. Communicat.*, 3: 1183-1192.
- Kokkini S., Karousou R., Dardioti A., Krigas N., Lanaras T., 1997.** Autumn essential oils of greek oregano. *Phytochemistry*, 44: 883-886.
- Kokkini S., Karousou R., Hanlidou E., Lanaras T., 2004.** Essential oil composition of Greek (*Origanum vulgare* ssp. *hirtum*) and Turkish (*O. onites*) oregano: a tool for their distinction. *J. Essential Oil Res.*, 16: 334-338.
- Konakchiev A., Genova E., Couladis M., 2004.** Chemical composition of the essential oil of *Origanum vulgare* ssp. *hirtum* (Link) Ietswaart in Bulgaria. *Comptes rendus de l'Academie Bulgare des Sciences*, 57: 49-52.
- De Martino L., De Feo V., Formisano C., Mignola E., Senatore F., 2009.** Chemical Composition and Antimicrobial Activity of the Essential Oils from Three Chemotypes of *Origanum vulgare* L. ssp. *hirtum* (Link) Ietswaart Growing Wild in Campania (Southern Italy). *Molecules*, 14: 2735-2746.
- Matuszkiewicz W., 2008.** Przewodnik do oznaczania zbiorowisk roślinnych Polski. Wyd. Nauk. PWN, 138.

- Mockute D., Bernotiene G., Judzentiene A., 2004.** Chemical composition of essential oils of *Origanum vulgare* L. growing in Lithuania. *Biologija*, 4: 44-49.
- Pirigharnai M., Zare S., Heidary R., Khara J., Emamali Sabzi R., Kheiry F., 2011.** The essential oils compositions of Iranian Oregano (*Origanum vulgare* L.) populations in field and provenance from Piranshahr district, West Azarbaijan province, Iran. *Avicenna J. Phytomed.*, 1: 106-114.
- Russo M., Galletti G.C., Bocchini P., Carnacini A., 1998.** Essential oil chemical composition of wild populations of Italian oregano spice (*Origanum vulgare* ssp. *hirtum* (Link) Ietswaart): a preliminary evaluation of their use in chemotaxonomy by cluster analysis. I. Inflorescences. *J. Agric. Food Chem.*, 46: 3741-3746.
- Şahin F., Güllüceb M., Dafererad D., Sökmene A., Sökmenf M., Polissioud M., Agarc G., Özerg H., 2004.** Biological activities of the essential oils and methanol extract of *Origanum vulgare* ssp. *vulgare* in the Eastern Anatolia region of Turkey. *Food Control*, 15: 549-557.
- Saeed S., Tariq P., 2009.** Antibacterial activity of oregano (*Origanum vulgare* Linn.) against gram positive bacteria. *Pakistan J. Pharmac. Sci.*, 22(4): 421-424.
- Sivropoulou A., Papanikolaou E., Nikolaou C., Kokkini S., Lanaras T., Arsenakis M., 1996.** Antimicrobial and Cytotoxic Activities of *Origanum* Essential Oils. *J. Agric. Food Chem.*, 44: 1202-1205.
- Strzelecka H., Kowalski J., 2000.** Encyklopedia zielarstwa i ziołolecznictwa. Wyd. Nauk.PWN, Warszawa, 282-283.
- Węglarz Z., Osińska E., Geszprych A., Przybyl J., 2007.** Intraspecific variability of wild marjoram (*Origanum vulgare* L.) naturally occurring in Poland. *Brazilian J. Medic. Plants*, 8: 23-26.
- Viuda-Martos M., Ruiz-Navajas Y., Fernandez-Lopez J., Perez-Alvarez J.A., 2007.** Antifungal activity of thyme, clove and oregano essential oils. *J. Food Safety*, 27: 91-101.
- Zajac A., Zajac M. 2001.** Atlas rozmieszczenia roślin naczyniowych w Polsce. Nakładem Pracowni Chorologii Komputerowej Instytutu Botaniki UJ, Kraków.

O. Kosakowska, K. Bączek, A. Geszprych, Z. Węglarz

CHEMICAL VARIABILITY OF WILD GROWING POPULATIONS OF OREGANO (*ORIGANUM VULGARE* L.)

Summary

The content and composition of essentials oil in wild growing oregano populations occurring in Eastern Poland were determined. The flowering herb was collected from 8 natural sites. Investigated populations differed significantly for the content and composition of essential oil. The total content of essential oil ranged from 0.20 to 0.73%. The GC analysis revealed the presence of 21 compounds with sabinene, β -caryophyllene and caryophyllene oxide as dominant compounds.

key words: oregano, population, essential oil