

СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА СОРТОВ ДУШИЦЫ ОБЫКНОВЕННОЙ (*ORIGANUM VULGARE L.*) ИЗ КОЛЛЕКЦИИ ВИЛАР

Ф.М. Хазиева

к.б.н., зав. отделом агробиологии и селекции, ФГБНУ ВИЛАР (Москва)
E-mail: vilar.6@yandex.ru

И.Н. Коротких

к.с.-х.н., вед. науч. сотрудник, ФГБНУ ВИЛАР (Москва)
E-mail: slavnica241270@yandex.ru

В.И. Осипов

д.б.н., гл. науч. сотрудник, ФГБНУ ВИЛАР (Москва);
лаборатория химии природных соединений, Университет Турку (Финляндия)
E-mail: ossipov@utu.fi

Изучен состав эфирного масла (ЭМ) у трех сортов душицы обыкновенной из биологической коллекции ФГБНУ ВИЛАР методом газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрической регистрацией. Для идентификации зарегистрированных соединений использована программа «NIST Mass Spectral Search, v. 2» и базы ГХ-МС данных NIST-2008. В результате исследования в составе ЭМ душицы обыкновенной было обнаружено 120 индивидуальных соединений и 62 соединения (основных 51) были идентифицированы. Основными соединениями ЭМ душицы обыкновенной, культивируемой в Московской области, являются 11 соединений: терпинен-4-ол (16,4%), β-кариофиллен (12,4%), гермакрен D (9,7%), кариофиллен оксид (8,2%), спатуленол (7,7%), α-кадинол (6,0%), γ-терпинен (2,9%), δ-кадинол (2,8%), α-гумулен (2,2%), δ-кадинен (1,9%) и α-терпинеол (1,7%). На их долю приходится 71,9% общего содержания соединений ЭМ. Соединения из группы сесквитерпенов преобладают во всех сортах, но максимальное их содержание обнаружено у сорта Зима (51%). У сорта Славница содержание соединений монотерпенов в 6 раз больше, чем у сорта Радуга и в 14 раз больше, чем у сорта Зима. Наибольшее содержание фенольных соединений установлено у сорта Радуга. Полученные результаты позволяют предположить наличие у душицы сортовых хемотипов не только в связи с содержанием фенольных компонентов (тимола и карвакрола), но и в связи с суммарным содержанием соединений других групп (монотерпенов и сесквитерпенов), характеризующихся специфической фармакологической активностью. Во всех образцах установлено высокое содержание гермакрена-D и β кариофиллена, а наличие таких компонентов, как терпинен, кариофиллен оксид и борнеол может свидетельствовать о возрастающей техногенной нагрузке.

Ключевые слова: душица обыкновенная, сорт, эфирное масло, газожидкостная хроматография, масс-спектрометрия.

Для цитирования: Хазиева Ф.М., Коротких И.Н., Осипов В.И. Состав эфирного масла сортов душицы обыкновенной (*Origanum vulgare L.*) из коллекции ВИЛАР. Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2019;22(7):38–43. <https://doi.org/10.29296/25877313-2019-07-06>

Препараты из многолетнего травянистого растения душицы обыкновенной (*Origanum vulgare L.*) широко используют в медицинской практике как антибактериальные, противовоспалительные и седативные средства [1, 2]. Экстракт травы входит в состав комплексного препарата «Уролесан», который обладает спазмолитическим и желчегонным действием и предупреждает развитие таких заболеваний, как цистопиелит и пиелонефрит [3]. Наряду с экстрактами и настоями, широко используется эфирное масло (ЭМ) душицы обыкновенной. Предполагается, что его антиоксидантная и противораковая активности обусловлены присутствием в масле β-оцимола, карвакрола и тимола [2]. При этом ЭМ рассматривают

как альтернативу синтетическим медикаментам в связи с побочным действием последних.

Сортовые растения душицы принадлежат к определенным морфотипам, характеризующимися наследственно закрепленным комплексом константных признаков (высота, окраска органов, тип роста, биометрические показатели) [4].

Цель исследования – сравнительное изучение состава компонентов ЭМ у трех сортов душицы обыкновенной для выявления их хемотипических особенностей.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Изучали состав и содержание эфирного масла у трех сортов душицы обыкновенной – Радуга,

Славница и Зима, культивируемых на опытных полях ФГБНУ ВИЛАР в 2014–2015 гг.

Почва опытного участка ВИЛАР дерново-подзолистая тяжелосуглинистая, имеет следующие агрохимические показатели: гумус 2,9% (по Тюрину); подвижный фосфор 24 мг/кг (по Кирсанову) и обменный калий 72 мг/кг почвы. Реакция среды слабокислая: $pH_{KCl} - 5,3$; гидролитическая кислотность $H_T - 2,9$ мг-экв/100 г почвы; степень насыщенности почвы основанием $V - 76,8\%$.

Эфирное масло получали методом пародистиляции из образцов измельченного воздушно-сухого сырья массой 25 г., в соответствии с Государственной фармакопеей РФ XIV издания. Общее содержание ЭМ определяли в процентах от массы воздушно-сухого сырья, содержание компонентов ЭМ – в процентах от суммы. Выделение ЭМ осуществляли в трех повторностях.

Подготовка образцов ЭМ душицы для анализа методом ГХ-МС. Образец ЭМ в количестве 30 мл помещали во флаконы на 2 мл для автоматического пробоотборника, добавляли 970 мл гексана, содержащего внутренний стандарт нафталин (0,2 мг/мл), герметично закрывали крышками с тефлоновой мембраной и тщательно перемешивали.

ГХ-МС анализ ЭМ. Анализ ЭМ осуществляли с помощью ГХ-МС системы (Perkin-Elmer GC AutoSystem XL с квадрупольным масс-спектрометром TurboMass Gold). Использовали капиллярную колонку (PE-5MS, 30 см, 0,25 мм, толщина слоя 0,25 μ m, Perkin-Elmer) и гелий в качестве газ-носителя со скоростью потока 1,0 мл/мин. Образец раствора масла в гексане объемом 1–3 мл вводили при разделении потока 1/20. Температура инжектора – 260 °С, линии соединения ГХ и МС – 260 °С, МС-источника – 220 °С. Начальная температура хроматографической колонки 50 °С держится 5 мин с последующим увеличением температуры до 260 °С со скоростью 5 °С в мин. Далее температура остается постоянной в течение 3 мин. Общее время ГХ-МС анализа – 35 мин. Масс-спектрометр функционировал по методу электронной ионизации (EI+). Начало сканирования – через 5 мин после введения образца, скорость сканирования – 3 скана/с, диапазон m/z сканирования 40–450 Да.

Идентификация ЭМ. Для идентификации ЭМ готовили стандартный образец, который представляет собой смесь растворов ЭМ в гексане трех

сортов душицы обыкновенной (по 0,1 мл каждого). ГХ-МС хроматограмму стандартного образца ЭМ анализировали с помощью программы AMDIS (Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System), которая позволяет определить масс-спектры индивидуальных соединений даже в случае неполного хроматографического разделения соединений. Для масс-спектрометрической идентификации зарегистрированных соединений применяли программу «NIST Mass Spectral Search, v. 2» и базы ГХ-МС данных: NIST-2008 (www.nist.gov). Кроме того, использовали значения индексов удерживания (ИУ) соединений, которые рассчитывали по результатам анализа стандартов углеводородов (C_8 – C_{20} и C_{10} – C_{40} , Fluka) [5]. Индексы удерживания соединений ЭМ душицы обыкновенной сравнивали с ИУ известных соединений из баз ГХ-МС данных (NIST-2008, GMD и MassFinder's RI Guide, http://massfinder.com/wiki/Retention_index_guide) или опубликованных в литературе [6–8]. Соединение считали идентифицированным, если совпадение его масс-спектра с масс-спектром стандарта из базы данных было более 80% и различие в значении ИУ – менее трех единиц.

Определение количества ЭМ. Времена удерживания зарегистрированных индивидуальных соединений ЭМ, полученные в результате ГХ-МС анализа стандартного образца, использовали в методе автоматического определения площади пиков как суммы всех зарегистрированных масс соединения (TIC) (программа «TurboMass Gold V.4.3», Perkin-Elmer). Полученные результаты экспортировали в Excel, нормализовали относительно площади пика внутреннего стандарта и относительное содержание соединений ЭМ рассчитывали в процентах от суммы площадей всех пиков.

Определение состава и содержания индивидуальных соединений эфирного масла (ЭМ) душицы обыкновенной проведено в Университете Турку (Финляндия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении состава ЭМ трех сортов душицы обыкновенной методом ГХ-МС, обнаружено 120 индивидуальных соединений, из которых идентифицированы 51 основных соединений (таблица).

Таблица. Состав и относительное содержание основных соединений ЭМ у трех сортов душицы обыкновенной

№ п/п	Индекс удерживания	Название соединения	Содержание основных соединений ЭМ, %		
			Сорт Радуга	Сорт Славница	Сорт Зима
1	2	3	4	5	6
<i>Монотерпены</i>					
1	925	α -Туйен	0	0,14	0
2	930	α -Пинен	0	0,08	0
3	970	Сабинен	0,01	1,06	0,11
4	974	β -Пинен	0	0,08	0
5	988	β -Мирцен	0,01	0,13	0,01
6	980	1-Октен-3-ол	0,23	0,29	0,09
7	986	3-Октанон	0,03	0,02	0,01
8	997	3-Октанол	0,03	0,06	0
9	1015	α -Терпинен	0,01	0,38	0
10	1023	пара-Цимен	0,11	4,20	0,12
11	1036	(Z)- β -Оцимен	0,01	0,60	0,08
12	1046	(E)- β -Оцимен	0,01	0,39	0,06
13	1057	γ -Терпинен	0,03	1,73	0,02
14	1084	α -Терпинолен	0,12	0,21	0
15	1070	(E)-Линалоол оксид	0,12	0,21	0
16	1099	β -Линалоол	0,50	0,47	0,25
17	1144	β -Терпинеол	0,02	0,02	0,02
18	1169	Борнеол	0,02	0,14	0
19	1179	Терпинен-4-ол	2,04	16,95	0,88
20	1188	пара-Цимен-8-ол	0,10	0,23	0,01
21	1194	α -Терпинеол	0,87	1,71	0,20
22	1209	(z)-Пиперитол	0,01	0,27	0,02
23	1283	Борнил ацетат	0,01	0,05	0
Сумма			4,29	29,42	1,88
<i>Сесквитерпены</i>					
24	1389	β -Элемен	0,21	0,28	0,43
25	1375	α -Копаен	0,07	0,30	0,17
26	1383	β -Бурбонен	0,29	0,61	0,52
27	1422	β -Кариофиллен	4,76	14,67	19,55
28	1430	β -Копаен	0,08	0,13	0,13
29	1483	Гермакрен D	1,27	6,75	15,82
30	1499	α -Мууролен	0,47	0,56	0,40
31	1439	Аромадендрен	0,02	0,01	0,02
32	1456	α -Гумулен	0,05	0,13	0,13
33	1461	Аллоаромадендрен	0,60	1,16	0,69
34	1433	(E)- α -Бергамотен	0,02	0,02	0,02

Окончание таблицы

1	2	3	4	5	6
35	1505	(E,E)- α -Фарнезен	0,07	2,14	0,98
36	1508	β -Бисаболен	1,04	0,89	1,32
37	1514	γ -Кадинен	0,55	0,51	0,31
38	1520	δ -Кадинен	1,40	3,71	2,61
39	1538	α -Кадинен	0,16	0,14	0,09
40	1541	α -Калокорен	0,30	0,55	0,08
41	1581	Спатуленол	0,74	0,24	0,33
42	1586	Кариофиллен оксид	0,21	0,01	0,03
43	1596	Виридифлорол	1,09	0,50	0,27
44	1617	Кубенол-1,10-ди-эпи	0,13	0,02	0,06
45	1629	Кубенол-1-эпи	0,26	0,14	0,09
46	1647	δ -Кадинол	4,34	2,69	2,13
47	1656	α -Кадинол	12,17	6,72	4,94
48	1692	Кадиол-3,10(15)-диен-5-он	0,06	0,04	0,05
Сумма			30,36	42,92	51,17
Фенолы					
49	1239	Тимол, метиловый эфир	0	0,01	0
50	1293	Тимол	0,59	0,42	0,21
51	1301	Карвакрол	0,09	0,06	0,02
Сумма			0,68	0,49	0,23

По данным исследований, основными соединениями ЭМ душицы обыкновенной, культивируемой в Московской области, являются 11 соединений: терпинен-4-ол (16,4%), β -кариофиллен (12,4%), гермакрен D (9,7%), кариофиллен оксид (8,2%), спатуленол (7,7%), α -кадинол (6,0%), γ -терпинен (2,9%), δ -кадинол (2,8%), α -гумулен (2,2%), δ -кадинен (1,9%) и α -терпинеол (1,7%). На их долю приходится 71,9% общего содержания соединений ЭМ. Относительное содержание всех идентифицированных и неидентифицированных соединений ЭМ составляет соответственно 89,8 и 10,2%. Все сорта отнесены к низкофенольному хемотипу (содержание тимола и карвакрола не более 1%).

Наличие указанных компонентов идентично во всех группах, но результаты показывают сортовые различия преимущественного содержания отдельных компонентов эфирного масла. Соединения из группы сесквитерпенов преобладают во всех сортах, но максимальное их содержание обнаружено у сорта Зима (51% состава ЭМ). У сорта Славница содержание соединений монотерпенов в 6 раз больше, чем у сорта Радуга и в 14 раз боль-

ше, чем у сорта Зима. Наибольшее содержание фенольных соединений установлено у сорта Радуга. Полученные результаты позволяют предположить наличие у душицы сортовых хемотипов не только в связи с содержанием фенольных компонентов (тимола и карвакрола), но и в связи с суммарным содержанием других групп терпенов.

Во всех сортах установлено высокое содержание гермакрена-D и β -кариофиллена, низкое содержание мирцена, практически не найдено цинеола, но обнаружены такие компоненты, как терпинен, кариофиллен оксид, борнеол, что может свидетельствовать о возрастающей техногенной нагрузке, в соответствии с опубликованными данными других исследователей [9].

ВЫВОДЫ

1. Изучен компонентный состав эфирного масла у трех сортов *Origanum vulgare* L., культивируемых в Московской области. Выявлено 120 индивидуальных соединений, из которых идентифицировано 51 основное соединение. Установлено, что в ЭМ всех сортов преобла-

дают соединения из группы сесквитерпенов – от 30 до 51%. Все сорта относятся к низкофенольному хемотипу – содержание тимола и карвакрола не более 1%.

2. Обнаружено наличие сортовых хемотипов у душицы обыкновенной по суммарному содержанию не только фенольных компонентов, но и других групп соединений (монотерпенов, сесквитерпенов), характеризующихся специфической фармакологической активностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Manohar V., Ingram C., Gray J., Talpur N.A., Echard B.W., Bagchi D., Preuss H.G. Antifungal activities of origanum oil against *Candida albicans* // Molecular and Cellular Biochemistry. 2001; 228; 1–2: 111–117.
2. Özkan A., Erdoğan A. A comparative evaluation of antioxidant and anticancer activity of essential oil from *Origanum onites* (Lamiaceae) and its two major phenolic components // Turk. J. Biol. 2011; 35; 6: 735–742.
3. Доста Н.И., Нуткин Д.М., Воцула В.И., Лелюк В.Ю., Гапоненко А.Д. Современные возможности использования

- «Уролесана» в лечении урологической патологии // Рецепт. 2011. Т. 80. № 6. С. 151–158.
4. Коротких И.Н., Хазиева Ф.М., Тоцкая С.А. Ценные морфотипы душицы // Картофель и овощи. 2015. № 4. С. 24–25.
 5. Schauer N., Steinhäuser D., Strelkov S. et al. GC-MS libraries for the rapid identification of metabolites in complex biological samples // FEBS Letters. 2005; 579; 6: 1332–1337.
 6. Falco E., Mancini E., Roscigno G., Mignola E., Tagliapietra Scafati O., Senatore F. Chemical composition and biological activity of essential oils of *Origanum vulgare* L. subsp. *vulgare* L. under different growth conditions // Molecules. 2013; 18; 12: 14948–1460.
 7. Качев А.В. Исследование летучих веществ растений / Новосибирск: Издательско-полиграфическое предприятие «Офсет». 2008. 969 с.
 8. Aligiannis N., Kalpoutzakis E., Mitaku S., Chinou I. Composition and antimicrobial activity of the essential oils of two *Origanum* species // J. Agric. Food Chem. 2001; 49; 9: 4168–4170.
 9. Шелепова О.В., Воронкова Т.В., Кондратьева В.В., Олехнович Л.С. Изменение состава эфирного масла растений душицы обыкновенной (*Origanum vulgare* L.) при абиотическом стрессе (загрязнении окружающей среды) / Материалы I Межд. научн. конф.: Нетрадиционные, новые и забытые виды растений: научные и практические аспекты культивирования. Киев. 2013: 353–356.

Поступила 27 мая 2019 г.

COMPOSITION OF ESSENTIAL OILS OF *ORIGANUM VULGARE* L. VARIETIES FROM VILAR COLLECTION

© Authors, 2019

F.M. Khazieva

Ph.D (Biol.), Head. Department of Agrobiolgy and Selection, All-Russian Scientific Research Institute of Medicinal and Aromatic Plants (Moscow).
E-mail: vilar.6@yandex.ru

I.N. Korotkikh

Ph.D. (Agric.), Leading Research Scientist, All-Russian Scientific Research Institute of Medicinal and Aromatic Plants (Moscow).
E-mail: slavnica241270@yandex.ru

V.I. Ossipov

Dr.Sc. (Biol.), Chief Research Scientist, All-Russian Scientific Research Institute of Medicinal and Aromatic Plants (Moscow); Natural Compounds Research Group, Department of Chemistry, University of Turku (Finland)
E-mail: ossipov@utu.fi

Origanum vulgare L. varietal plants belong to certain morphotypes, characterized by a genetically fixed complex of constant features (height, color of organs, type of growth, biometric indicators). Determined the structure and content of individual compounds of essential oil of three varieties of *O. vulgare* ('Raduga', 'Slavnitca', 'Zima') the biological collection of VILAR. T. EO analysis was performed by gas chromatography and mass spectrometry (GC-MS). As a result, 120 individual compounds were found in the composition of *O. vulgare* EO and 62 compounds were identified. The main compounds of EO are the 11 compounds: terpinene-4-ol (16.4%), β -caryophyllene (12.4%), germacrene D (9.7%), caryophyllene oxide (8.2%), spathulenol (7.7%) and α -cadinol (6.0 %), γ -terpinene (2.9%) and δ -cadinol (2.8%) and α -humulen (2.2%), δ -cadinene (1.9%) and α -terpineol (1.7%). They account for 71.9% of the total content of EO compounds. Compounds from the group of sesquiterpenes predominate in all varieties, but their maximum content was found in the variety 'Zima' (51%). The variety 'Slavnitca' the content of compounds monoterpenes 6 times more than the variety 'Raduga' and 14 times more than the variety 'Zima'. The highest content of phenolic compounds was found in the 'Raduga' variety. The results suggest the presence of *O. vulgare* varietal chemotypes not only in connection with the content of phenolic components (thymol and carvacrol), but also in connection with the total content of compounds of other groups (monoterpenes and sesquiter-

penes), characterized by specific pharmacological activity. All varieties of *O. vulgare* are related to low-phenol chemotypes (thymol and carvacrol content was less than 1%).

Key words: *Origanum vulgare* L., varieties, essential oil, gas-liquid chromatography, mass-spectrometry.

For citation: Khazieva F.M., Korotkikh I.N., Ossipov V.I. Composition of essential oils of *Origanum vulgare* L. varieties from «VILAR» collection. Problems of biological, medical and pharmaceutical chemistry. 2019;22(7):38–43. <https://doi.org/10.29296/25877313-2019-07-06>

REFERENCES

1. Manohar V., Ingram C., Gray J., Talpur N.A., Echard B.W., Bagchi D., Preuss H.G. Antifungal activities of origanum oil against *Candida albicans* // Molecular and Cellular Biochemistry. 2001; 228; 1–2: 111–117.
2. Özkan A., Erdoğan A. A comparative evaluation of antioxidant and anticancer activity of essential oil from *Origanum onites* (Lamiaceae) and its two major phenolic components // Turk. J. Biol. 2011; 35; 6: 735–742.
3. Dosta N.I., Nitkin D.M., Voshchula V.I., Lelyuk V.YU., Gaponenko A.D. Sovremennye vozmozhnosti ispol'zovaniya «Urolesana» v lechenii urologicheskoy patologii // Recept. 2011. T. 80. № 6. S. 151–158.
4. Korotkikh I.N., Hazieva F.M., Tockaya S.A. Cennye morfotipy dushicy // Kartofel' i ovoshchi. 2015. № 4. S. 24–25.
5. Schauer N., Steinhauser D., Strelkov S. et al. GC-MS libraries for the rapid identification of metabolites in complex biological samples // FEBS Letters. 2005; 579; 6: 1332–1337.
6. Falco E., Mancini E., Roscigno G., Mignola E., Tagliatela-Scafati O., Senatore F. Chemical composition and biological activity of essential oils of *Origanum vulgare* L. subsp. *vulgare* L. under different growth conditions // Molecules. 2013; 18; 12: 14948–1460.
7. Tkachev A.V. Issledovanie letuchih veshchestv rastenij / Novosibirsk: Izdatel'sko-poligraficheskoe predpriyatie «Ofset». 2008. 969 s.
8. Aligiannis N., Kalpoutzakis E., Mitaku S., Chinou I. Composition and antimicrobial activity of the essential oils of two *Origanum* species // J. Agric. Food Chem. 2001; 49; 9: 4168–4170.
9. Shelepova O.V., Voronkova T.V., Kondrat'eva V.V., Olekhovich L.S. Izmenenie sostava efirnogo masla rastenij dushicy obyknovnoy (*Origanum vulgare* L.) pri abioticheskom stresse (zagryaznenii okruzhayushchej sredy) / Materialy I Mezhd. nauchn. konf.: Netradicionnye, novye i zabytye vidy rastenij: nauchnye i prakticheskie aspekty kul'tivirovaniya. Kiev. 2013: 353–356.