### БИОХИМИЯ РАСТЕНИЙ

УДК 582.929.4:577.19(477.75)

## БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОГО ЭКСТРАКТА СОРТА *MAJORANA HORTENSIS* MOENCH. 'ПРЕКРАСНЫЙ' КОЛЛЕКЦИИ НИКИТСКОГО БОТАНИЧЕСКОГО САДА

# Гурий Викторович Корнильев, Анфиса Евгеньевна Палий, Валерий Дмитриевич Работягов

Никитский ботанический сад — Национальный научный центр 298648, Республика Крым, г.Ялта, пгт Никита gurij-kornilev@yandex.ru

Изучен качественный и количественный состав водно-этанольного экстракта сорта *Majorana hortensis* L. (семейство Lamiaceae) 'Прекрасный'. Установлено, что среди летучих веществ в нём преобладают терпинен-4-ол, гидрохинон, у-терпинеол. Наибольшее количество летучих веществ представлены оксигенированными монотерпеноидами, ароматическими соединениями и циклическими монотерпенами. Среди фенольных веществ по количественному содержанию доминируют гликозиды (лютеолин-7-О-рутинозид, арбутин) и гидроксикоричные кислоты (розмариновая). Выявлено содержание в экстракте аскорбиновой кислоты и каротиноидов. В целом, водно-этанольный экстракт *М. hortensis* L. 'Прекрасный' можно рассматривать в качестве источника терпеновых спиртов, гидрохинона, гидроксикоричных кислот и аскорбиновой кислоты.

**Ключевые слова:** *Majorana hortensis* Moench.; Lamiaceae; *copm*; *водно-этанольный экстракт*; *летучие вещества*; *фенольные вещества*; *витамины*.

#### Введение

Майоран садовый (syn. *Majorana hortensis* Moench., *Origanum majorana* L., *Majorana majorana* (L.) Н. Karst.) – многолетнее растение семейства Lamiacea. В диком виде произрастает в Малой Азии, Северной и Западной Африке, Аравии, Египте [2, 4, 9]. Широко применяется в парфюмерно-косметической, пищевой и фармацевтической промышленности. В качестве одного из основных источников биологически активных веществ *М. hortensis* используются его экстракты.

Экстракты M. hortensis проявляют антигипергликемическое, антиканцерогенное, противоэпилептическое, бронхолитическое, седативное, язвозаживляющее действие [5–9, 16, 18, 20].

В составе водно-этанольных экстрактов M. hortensis описаны следующие основные компоненты, характерные также для его эфирного масла: терпинен-4-ол,  $\alpha$ - и  $\gamma$ -терпинен, сабинен, цис- и транс-сабиненгидрат,  $\alpha$ -терпинеол, борнилацетат, линалоол [12–15, 19]. Вместе с тем, экстракты M. hortensis дополнительно содержат фенольные кислоты (ванилиновую, галловую, кофейную, кумаровую, розмариновую, синаповую, сиреневую, ферулловую, хлорогеновую, 4-гидроксибензойную, транс-2-гидроксикоричную) и флавоноиды (аментофлавон, апигенин, кверцетин, кумарин, лютеолин, рутин) [10, 17].

Учитывая лечебно-профилактические свойства экстрактов *M. hortensis*, актуальным является отбор новых сортов данной культуры для использования в качестве сырья для приготовления экстрактов с повышенным содержанием биологически активных веществ.

В Никитском ботаническом саду *М. hortensis* интродуцирован в 1960 г. В результате селекционной работы выведен сорт 'Прекрасный' с высоким выходом эфирного масла.

Целью настоящей работы является исследование качественного и количественного состава биологически активных веществ (летучих терпенов, фенольных соединений, витаминов) водно-этанольного экстракта сорта *M. hortensis* 'Прекрасный', полученного из сырья, выращенного в условиях Южного берега Крыма.

## Объекты и методы исследования

Объект исследования – водно-этанольный экстракт, приготовленный из надземной массы сорта *M. hortensis* 'Прекрасный' селекции НБС – ННЦ.

Экстракт получен из воздушно-сухого растительного сырья, собранного в период массового цветения (I декада июля). Экстракцию проводили 50%-ным (об.) этанолом при массовом соотношении сырья и экстрагента -1:10 настаиванием в течение 10 суток при комнатной температуре.

Компонентный состав летучих веществ определяли с помощью хроматографа "Agilent Technologies" 6890 с масс-спектрометрическим детектором 5973. Колонка HP-1 длиной 30 м; внутренний диаметр — 0,25 мм. Температура термостата программировалась от 50°С до 250°С со скоростью 4°С/мин. Температура инжектора — 250°С. Газ-носитель — гелий, скорость потока — 1 см³/мин. Перенос от газового хроматографа к масс-спектрометрическому детектору прогревался до 230°С. Температура источника поддерживалась на уровне 200°С. Электронная ионизация проводилась при 70 eV в ранжировке масс m/z от 29 до 450. Идентификация выполнялась на основе сравнения полученных масс-спектров с данными комбинированной библиотеки NIST05-WILEY2007 (около 500000 масс-спектров).

Компонентный состав фенольных веществ определяли на хроматографе "Agilent Technologies" (модель 1100), укомплектованном проточным вакуумным дегазатором G1379A, 4-канальным насосом градиента низкого давления G13111A, автоматическим инжектором G1313A, термостатом колонок G13116A, диодноматричным детектором G1316A, флуоресцентным детектором G1315B. Для проведения анализа была использована хроматографическая колонка размером 2,1 мм × 150 мм, заполненная октадецилсилильным сорбентом "ZORBAX" SB-C18 зернением 3,5 мкм. Применяли режим хроматографирования, предусматривающий изменение в градиентный элюирующей смеси соотношения компонентов А (0,1%-ная ортофосфорная кислота; 0,3%-ный тетрагидрофуран; 0,018%-ный триэтиламин) и В (метанол). Скорость подачи подвижной фазы составляла 0,25 см<sup>3</sup>/мин; рабочее давление элюента – 240-300 кПа; объем пробы – 2 мкл; время сканирования – 2 с; масштаб измерений – 1,0. Идентификацию фенольных веществ проводили по времени удерживания стандартов и спектральным характеристикам (длины волн - 313 (для фенольных кислот и их производных), 350 (для гликозидов флавоноидов), 371 нм (для флавоноидов)).

Содержание каротиноидов определяли фотометрическим методом [11], аскорбиновой кислоты – титрованием йодатом калия [3].

## Результаты и обсуждение

На основании сравнения с базой данных NIST05-WILEY2007, в экстракте сорта M. hortensis 'Прекрасный' идентифицированы 24 компонента, суммарное содержание которых составило 519,35 мг/100 г растительного сырья (табл. 1, рис. 1). Основными соединениями являются терпинен-4-ол (25,11), гидрохинон (16,07%),  $\gamma$ -терпинен (14,07%). Преобладание терпинен-4-ола и  $\gamma$ -терпинена согласуется с литературными данными для эфирного масла M. hortensis [10, 13, 14]. Наибольшее содержание в

исследуемом образце характерно для оксигенированные монотерпеноиды (49,13%), что соответствует литературным данным для эфирного масла [1, 12, 13]. Указанная группа соединений представлена в основном терпеновыми спиртами (терпинен-4-олом,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -терпинеолом). В исследуемом экстракте также содержатся ароматические соединения (составляют 17,48%; представлены гидрохиноном и п-цименом), циклические монотерпены (составляют 13,78%; представлены  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -терпиненом,  $\alpha$ -,  $\beta$ -фелландреном, сабиненом, цис- и транс-сабиненгидратом). В меньших концентрациях в экстракте отмечены органические кислоты (9,42), алифатические спирты (3,74), сложные эфиры (5,20), сесквитерпеноиды (0,96) и сесквитерпены (0,30%).

Таблица 1 Летучие вещества водно-этанольного экстракта сорта *Majorana hortensis* Moench. 'Прекрасный'

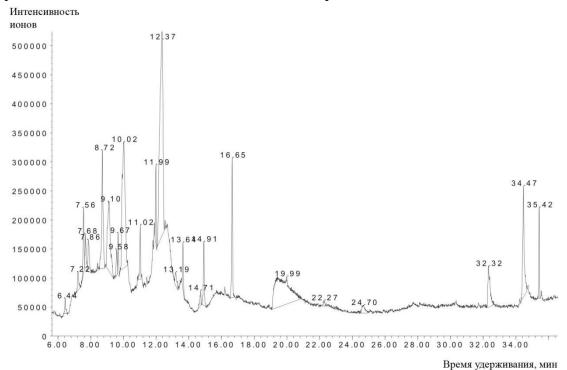
<b>№</b> п/п	Время выхода, мин	Компонент	Содержание, %
1	6.44	сабинен	0,55
2	7.22	α-фелландрен	0,82
3	7.56	α-терпинен	2,40
4	7.68	п-цимен	1,41
5	7.86	β- фелландрен	1,70
6	8.72	ү-терпинен	6,06
7	9.10	β- терпинеол	7,37
8	9.58	транс-сабиненгидрат	1,00
9	9.68	цис-сабиненгидрат	1,25
10	10.02	ү-терпинеол	14,07
11	11.02	α-терпинеол	1,68
12	11.99	п-мент-8-ен-1-ол	2,15
13	12.37	терпинен-4-ол	25,11
14	13.19	δ-терпинеол	0,90
15	13.64	4-изопропил-1-метил-циклогексен-1-ол	1,59
16	14.72	линалилформиат	0,64
17	14.91	линалилацетат	2,51
18	19.99	гидрохинон	16,07
19	22.27	гермакрен В	0,30
20	24.70	спатуленол	0,96
21	32.32	пальмитиновая кислота	3,30
22	34.46	линоленовая кислота	6,12
23	35.43	трибутилцитрат	2,05

На основании соответствующих спектральных характеристик, в экстракте сорта M. hortensis 'Прекрасный' выявлено летучих 11 компонентов, суммарное содержание которых составило 4968 мг/100 г растительного сырья. Идентифицировано 8 соединений (табл. 2, рис. 2).

По содержанию в исследуемом образце преобладают розмариновая кислота (1730), лютеолин-7-О-рутинозид (1030) и гликозид арбутин (776 мг/100 г). Наличие в экстракте M. hortensis розмариновой кислоты и гликозидов лютеолина соответствует литературным данным [10, 17]. Суммарная концентрация гликозидов флавоноидов

составляет 2508 мг/100 г, гидроксикоричных кислот — 1894, флавоноидов — 566 мг/100 г.

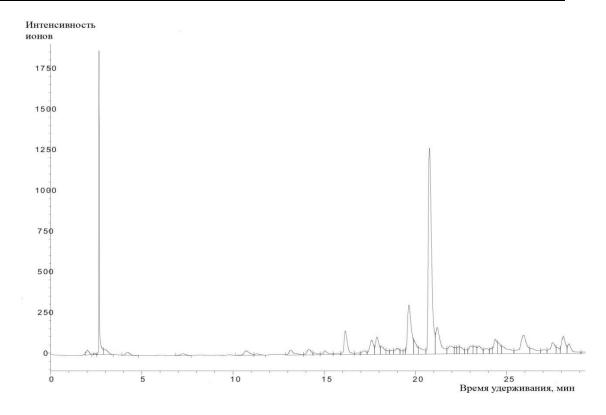
В исследуемом экстракте определено содержание витаминов. Концентрация аскорбиновой кислоты составила  $17,62~\mathrm{mr}/100~\mathrm{r}$ , каротиноидов  $-2,80~\mathrm{mr}/100~\mathrm{r}$ .



Puc. 1 Хроматограмма летучих веществ водно-этанольного экстракта сорта Majorana hortensis Moench. 'Прекрасный'

Таблица 2 Фенольные вещества водно-этанольного экстракта сорта *Majorana hortensis* Moench. 'Прекрасный'

№ п/п	Время выхода, мин	Компонент	Содержание, мг/100 г
1	2.66	арбутин	776
2	14.16	кофейная кислота	22
3	15.04	неидентифицированный флавоноид	49
4	16.16	апигенина С-гликозид	267
5	17.89	производное розмариновой кислоты	142
6	18.16	неидентифицированный флавоноид	82
7	19.64	лютеолин-7-О-рутинозид	1030
8	20.77	розмариновая кислота	1730
9	21.20	апигенин-7-О-рутинозид	435
10	24.38	производное лютеолина	209
11	25.96	неидентифицированный флавоноид	226



Puc. 2 Хроматограмма фенолных веществ водно-этанольного экстракта сорта Majorana hortensis Moench. 'Прекрасный'

Таким образом, водно-этанольный экстракт надземной массы сорта *M. hortensis* 'Прекрасный' характеризуется высоким содержанием терпеновых спиртов, гидрохинона, а также может рассматриваться в качестве источника гидроксикоричных кислот (в основном розмариновой) и аскорбиновой кислоты.

#### Выводы

- 1. Проведено исследование качественного и количественного состава биологически активных веществ (летучих веществ, фенольных соединений, витаминов) водно-этанольного экстракта сорта *Majorana hortensis* Moench. 'Прекрасный', выращенного в условиях Южного берега Крыма.
- 2. Установлено, что среди летучих соединений указанного образца преобладают терпинен-4-ол, гидрохинон, у-терпинеол. Летучие компоненты представлены в основном оксигенированными монотерпеноидами, ароматическими соединениями и циклическими монотерпенами.
- 3. Выявлено, что среди веществ фенольной природы преобладают розмариновая кислота, лютеолин-7-О-рутинозид, арбутин. Фенольные вещества представлены в основном гликозидами флавоноидов и гидроксикоричными кислотами.
- 4. В экстракте *M. hortensis* 'Прекрасный' определено содержание витаминов аскорбиновой кислоты и каротиноидов.
- 5. В целом, водно-этанольный экстракт сорта *Majorana hortensis* Moench. 'Прекрасный' можно рассматривать в качестве источника биологически активных веществ, в частности терпеновых спиртов, гидрохинона, гидроксикоричных кислот и аскорбиновой кислоты.

## Список литературы

- 1. *Кривенцов В.И*. Методические рекомендации по анализу плодов на биохимический состав. Ялта, 1982.-22 с.
- 2. Либусь О.К., Работяов В.Д., Кутько С.Л., Хлыпенко Л.А. Эфирномасличные и пряно-ароматические растения: Научно-популярное издание. Херсон: Айлант, 2004. 272 с.
  - 3. Плешков Б.П. Практикум по биохимии растений. М.: Колос, 1969. 183 с.
- 4. Работягов В.Д., Хлыпенко Л.А., Бакова Н.Н., Машанов В.И. Аннотированный каталог видов и сортов эфиромасличных, пряно-ароматических и пищевых растений коллекции Никитского ботанического сада. Ялта: Никитский ботанический сад, 2007. 48 с.
- 5. Abdel-Massih R.M., Fares R., Bazzi S., El-Chami N., Baydoun E. The apoptotic and anti-proliferative activity of *Origanum majorana* extracts on human leukemic cell line // Leukemia research. 2010. Vol. 34(8). P. 1052–1056.
- 6. De Martino L., De Feo V., Fratianni F., Nazzaro F. Chemistry, antioxidant, antibacterial and antifungal activities of volatile oils and their components // Natural Product Communications. 2009. Vol. 4(12). P. 1741–1750.
- 7. *Deshmane D.N.*, *Gadgoli Ch. H.*, *Halade G.V.* Anticonvulsant effect of *Origanum majorana* L. // Pharmacologyonline. − 2007. − №1. − P. 64–78.
- 8. Jelali N., Dhifi W., Chahed Th., Bellila A., Kchouk M. Marzouk B. Essential oil composition of *Origanum majorana* leaves // Révue des regions arides. 2007. №1. P. 190–193.
- 9. *Letswarrt J.H.* A taxonomic revision of the genus *Origanum* (Labiatae). Leiden: Leiden University Press, 1980. 800 p.
- 10. *Novak J., Lukas B., Franz Ch. M.* The essential oil composition of wild growing sweet marjoran (*Origanum majorana* L., Lamiaceae) from Cyprus Three Chemotypes // Journal of essential oil research. 2008. Vol. 20(4). P. 339–341.
- 11. *Petr J., Vitková K., Ranc V., Znaleziona J., Maier V., Knob R., Ševčik J.* Determination of some phenolic acids in *Majorana hortensis* by capillary electrophoresis with online electrokinetic preconcentration // J. Agric. Food Chem. 2008. Vol. 56(11). P. 3940–3944.
- 12. Pimple B.P., Kadam P.V., Patil M.J. Comparative antihyperglycaemic and antihyperlipidemic effect of *Origanum majorana* extracts in NIDDM rats // Oriental pharmacy and experimental medicine. 2012. Vol. 12(1). P. 41–50.
- 13. *Pimple B.P., Kadam P.V., Patil M.J.* Ulcer healing properties of different extracts of *Origanum majorana* in streptozotocine-nicotinamide induced diabetic rats // Asian Pacific journal of tropical disease. 2012. Vol. 2(4). Pp. 312–318.
- 14. Radha P., Padma P.R. Effect of Majorana hortensis leaves against lipid peroxidation // Asian journal of bio sciences. 2011. Vol. 6(1). P. 87–89.
- 15. Radha P., Padma P.R. Free radical scavering activity of Majorana hortensis leaves // Anc. Sci. Life. 2011. Vol. 30(4). P. 96–99.
- 16. Romeilah R.M. Anticancer and antioxidant activities of *Matricaria chamomillia* L. and *Marjorana hortensis* essential oils // Research journal of medicine and medical sciences. 2009. Vol. 4(2). P. 332–339.
- 17. Sellami I.H., Maamouri E., Chahed Th., Wannes W.A., Kchouk M.E., Marzouk B. Effect of growth stage on the content and composition of the essential oil and phenolic fraction of sweet marjoram (*Origanum majorana* L.) // Industrial Crops and Products. 2009. Vol. 30(3). P. 395–402.
- 18. Selim S.A., Abdel Aziz M.H., Mashait M.S., Warrad M.F. Antibacterial activities, chemical constitutes and acute toxicity of Egyptian Origanum majorana L., Peganum

*harmala* L. and *Salvia officinalis* L. essential oils // African journal of pharmacy and pharmacology. – 2013. – Vol. 7(13). – P. 725–735.

- 19. Vági E., Simándi B., Suhajda Á., Héthelyi É. Essential oil composition and antimicrobial activity of *Origanum majorana* L. extracts obtained with ethyl alcohol and supercritical carbone dioxide // Food research international. -2005. Vol. 38(1). P. 51-57.
- 20. Verma R.S. Aroma profile of Majorana hortensis as influenced by harvesting height in Northern India // Chem. Bull. "Politechnica" Univ. Timisoara. -2010. Vol. 55(69), Nol. P. 9-11.

Статья поступила в редакцию 15.04.2016 г.

Kornilyev G.V., Paly A.Ye., Rabotyagov V.D. Biologically active substances of aqueous-ethanol extract of *Majorana Hortensis* Moench "Prekrasny", collection of Nikita Botanical Gardens // Bull. of the State Nikit. Botan. Gard. -2016. -No.119. -P. 31-37.

Qualitative and quantitative composition of aqueous-ethanol extract of *Majorana hortensis* L. (family Lamiaceae) "Prekrasny" was investigated in this work. It was found out that among volatile substances there are also terpinene-4ol, hydrochinon,  $\gamma$ -terpineol. Volatile substances are mainly presented by oxygenated monoterpenoids, aromatic compounds and cyclic monoterpenes. Among phenol substances glycosides (luteolin-7-O-rutinoside, arbutine) and hydroxycoric acids (rosmarinic) prevail according to quantitative content. At the same time concentration of ascorbic acid and carotinoids was fixed. In general aqueous ethanol extract of *M. hortensis* L. "Prekrasny" is possible to consider as a source of terpene alcohols, hydrochinon, hydroxycoric acids and ascorbic acid.

**Key words**: Majorana hortensis Moench.; Lamiaceae; variety; aqueous-ethanol extract; volatile substances; phenol substances; vitamins.

УДК 582.573.21:547.596/.597(477.75.75)

## ЛЕТУЧИЕ КОМПОНЕНТЫ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ КРЫМСКИХ ЛУКОВ

#### Наталья Васильевна Толкачева

Никитский ботанический сад — Национальный научный центр 298648, Республика Крым, г.Ялта, пгт Никита tolkacheva\_n@mail.ru

Впервые проведен сравнительный анализ содержания и состава летучих соединений различных частей двух видов крымских луков — *Allium cyrillii* Ten. и *Allium rotundum* L. с использованием хроматомасс-спектрометрического метода. Определено и установлено содержание 141 соединения. Выявлены доминирующие компоненты летучих фракций исследуемых видов сырья.

**Ключевые слова:** Allium cyrillii Ten.; Allium rotundum L.; хромато-масс-спектрометрия; летучие соединения.

#### Введение

Род *Allium* L., включающий по данным разных авторов от 700 до 800 видов [7, 9], распространен в основном в зоне умеренного климата (Южная Европа и центральная Азия). Некоторые виды произрастают в тропических и субтропических регионах Америки и Африки. Отдельные виды рода *Allium* использовались людьми со времен неолита и до сих пор широко применяются в качестве пряностей, а отдельные – высоко ценятся как лекарственные растения [11]. Дикорастущие виды луков – пищевые, лекарственные, декоративные и медоносные растения.