

Badanie składu chemicznego olejków eterycznych otrzymanych z pseudoowoców rodzimych gatunków róż

Instytut Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich w Poznaniu
Dyrektor Instytutu: prof. dr hab. Grzegorz Spychalski

DETERMINATION OF CHEMICAL COMPOSITION
OF ESSENTIAL OILS ISOLATED FROM HIPS
OF NATIVE ROSE SPECIES IN POLAND

SUMMARY

The percentage content of the main compounds of essential oils in rose hips was determined by the GC/MS method. Six Polish native species of roses from sect. *Caninae* were analysed: *Rosa agrestis* Savi, *R. canina* L., *R. dumalis* Bechst., *R. inodora* Fries, *R. jundzillii* Besser as well as *R. rubiginosa* L. All oil samples were dominated by following components: vitispiran, hexadecanoic acid, 6-methyl-5-hepten-2-one, dodecanoic acid, β -ionone, as well as linolic acid. The cluster analysis indicated high phytochemical divergence of *Rosa jundzillii* from subsection *Trachyphyllae* as well as great similarity of three species of the subsect. *Rubiginosae*: *Rosa rubiginosa*, *R. inodora* and *R. agrestis*.

KEY WORDS: ESSENTIAL OILS – PHYTOCHEMICAL
VARIABILITY – ROSE – ROSA – CANINAE

Wstęp

Róża (*Rosa* L.) jest rośliną o długiej i bogatej historii zastosowań estetycznych i praktycznych. Od najdawniejszych czasów wykorzystywana była ze względu na wyjątkowy wygląd i zapach. W Egipcie róże poświęcono bogini płodności Izydzie, natomiast w Grecji stały się symbolem Afrodyty – bogini miłości. Przede wszystkim jednak róże ceniono za ich właściwości lecznicze i kosmetyczne. Już w Starożytności służyły do wyrobu win oraz jako składnik potraw, dodający im aromatu (1). Obecnie róże znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym i kosmetycznym. Powszechnie wykorzystuje się je do produkcji konfitur, dżemów, marmolad i herbat. Pseudoowoce róży tradycyjnie stosuje się w leczeniu przeziębień, ale także w profilaktyce zapalenia błony śluzowej i wrzodów żołądka oraz jako środek diuretyczny i przeczyszczający (2-5).

Rodzaj *Rosa* L. obejmuje około 120-140 gatunków krzewów i pnączy. Dokładna ich liczba jest trudna do określenia, ze względu na różne ujęcia taksonomiczne i skomplikowaną systematykę omawianej

grupy roślin; w tym szczególnie sekcji *Caninae*, do której należy większość gatunków europejskich (6, 7). Róże występują powszechnie w strefie umiarkowanej Półkuli Północnej. Można je spotkać niemal w całej Europie, Azji, na Bliskim Wschodzie i w Ameryce Północnej (8). W Europie występuje około 30 rodzimych gatunków róż, z czego blisko połowa z nich w Polsce. Najpospolitszym gatunkiem w naszym kraju jest róża dzika (*Rosa canina*). Rośnie powszechnie na miedzach, przydrożach i nieużytkach, w zaroślach i na skrajach lasów.

Na potrzeby przemysłu zielarskiego pseudoowoce róży mogą być zbierane z różnych gatunków omawianego rodzaju (9); ze stanu naturalnego lub uprawy. Najczęściej surowiec pozyskuje się z róży dzikiej (*Rosa canina*), ale także róży pomarszczonej (*Rosa rugosa*), róży jabłkowatej (*Rosa villosa*) i innych. Tradycyjnie surowiec ten uważa się za równowartościowy (10), jednak szczegółowe badania porównawcze wskazują na duże międzygatunkowe zróżnicowanie fitochemiczne w obrębie rodzaju (11-13). Owoce rzekome róży zbiera się (w pełni wybarwione, ale jeszcze twarde) od sierpnia do października, przed nadejściem przymrozków (14). Proces suszenia prowadzi się etapami. Najpierw suszy się szybko w temperaturze 50-60°C, a następnie w 40-50°C. Zachowanie odpowiednich warunków suszenia jest bardzo ważne, ponieważ zbyt długi czas lub zastosowana zbyt wysoka temperatura, powodują duże straty kwasu L-askorbinowego, czyli witaminy C (15). Suszeniu poddaje się cały owoc rzekomy róży wraz z niełupkami (*Rosae fructus cum semine*) lub przekrojoną, oczyszczoną z niełupek pseudoowocnią (*Rosae fructus sine semine*) (16). Jedną z metod minimalizujących straty substancji aktywnych jest mrożenie bezpośrednio po zbiorze. Pozwala to na zmniejszenie ubytku kwasu askorbinowego do około 5% (8). W liofilizowanych pseudoowocach róż zawartość witaminy C może być nawet 5-krotnie wyższa niż w tym samym surowcu suszonym w temperaturze pokojowej (17).

Owoce rzekome róży zawierają witaminy (A, B₁, B₂, C, K), kwasy organiczne, karotenoidy, flawonoidy (m.in. astragalinę, izokwercetynę, tylirozyd), cukry, garbniki i związki mineralne (wapń, żelazo, potas, mangan, sód, fosfor, cynk, magnez, molibden, siarkę) (5, 14, 18, 19). Dominującym składnikiem jest witamina C (kwas L-askorbinowy). Zwykle jej zawartość waha się w granicach od 0,5 do 2%, niekiedy może być nawet wyższa. Pod wpływem światła, temperatury, wilgoci i CO₂ zawartość kwasu askorbinowego zmniejsza się na korzyść kwasu dehydroaskorbinowego – produktu jego utleniania. W niełupkach (właściwych owocach) występują niewielkie ilości olejku eterycznego i oleju tłustego (15, 20-22). Skład olejku eterycznego w pseudoowocach róż jest stosunkowo słabo poznany. Z dotychczasowych badań wynika, że podstawowymi jego składnikami są: vitispiran, cis-3-hexenal, kwas dodekanowy, kwas heksadekanowy, 6-metylo-5-hepten-2-on, β-jonon, dokozan, α-E-akaridial, kwas linolowy i kwas myrystkowy (11). Budowę chemiczną charakterystycznych składników olejku eterycznego występującego w pseudoowocach róży przedstawiono na rycinie 1.

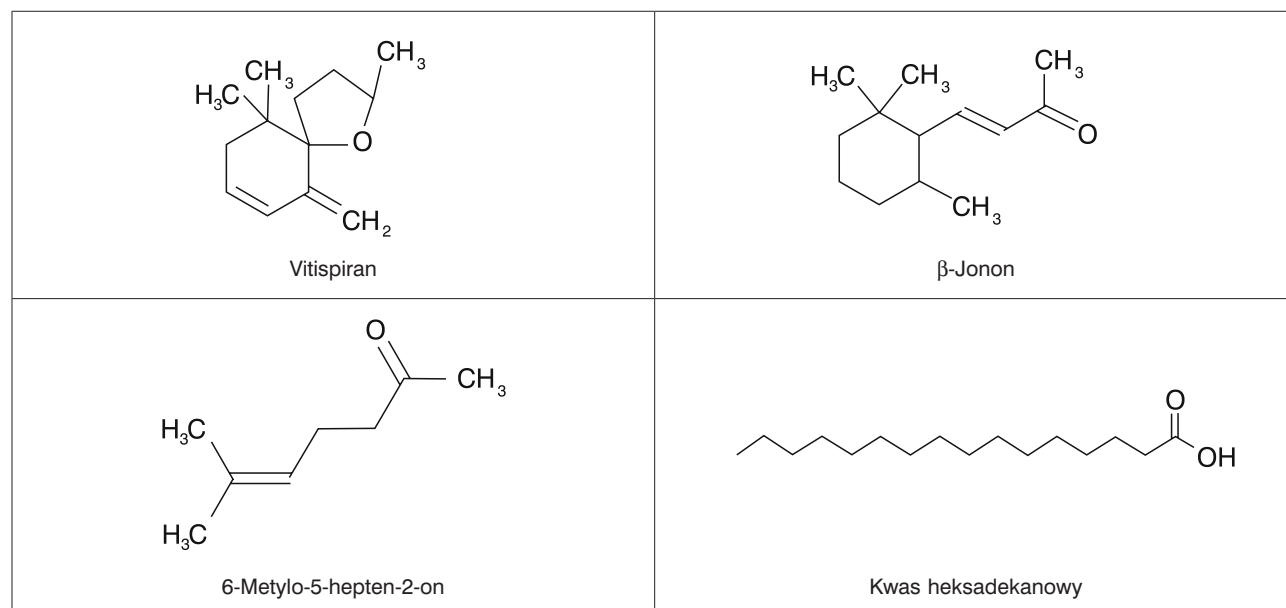
Celem prezentowanych badań było określenie różnicowania zawartości głównych składników olejku eterycznego w pseudoowocach wybranych gatunków róż występujących na terenie naszego kraju.

Materiał i metody

Materiałem do badań były wysuszone owoce rzekome rodzimych gatunków róż (18 prób), zbierane

w latach 2007-2009 na terenie Wielkopolski, Ziemi Lubuskiej, Dolnego Śląska, Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej, Pomorza i Podlasia. Analizami objęto 6 gatunków: *Rosa agrestis* Savi (róża polna), *R. canina* L. (róża dzika), *R. dumalis* Bechst. (róża sina), *R. inodora* Fries (róża eliptyczna), *R. jundzillii* Besser (róża Jundziłła) oraz *R. rubiginosa* L. (róża rdzawa). Ujęcia gatunków oraz nazewnictwo przyjęto za monografią Zielińskiego (6). Powyższe taksony reprezentują dyskusyjną sekcję *Caninae*. Gatunki tej sekcji charakteryzują się bardzo dużą zmiennością morfologiczną. Ich wspólną cechą jest unikalny typ reprodukcji, u którego podstaw leży nietypowy mejotyczny podział jądra komórkowego, określanego zwykle jako mejoza *Caninae* (8).

Pozyskany surowiec suszono w zamkniętym pomieszczeniu w temperaturze 21°C i wilgotności względnej 50-60%. Olejek eteryczny otrzymano na drodze destylacji z parą wodną w aparacie Derynga. 100 g zmielonych pseudoowoców róży umieszczano w kolbie okrągłodennej o poj. 1000 ml, dodawano 500 ml wody destylowanej i 0,5 ml ksylenu. Czas trwania destylacji wynosił 3 godz. Skład olejku eterycznego oznaczano stosując metodę chromatografii gazowej, sprzężonej ze spektrometrią masową. Badania przeprowadzono przy użyciu chromatografu gazowego Clarus 500 firmy Perkin Elmer. Składniki rozdzielano na kolumnie kapilarnej Elite-5 MS (długość 30 m, średnica 250 μm, grubość filmu 0,25 μm). Przepływ gazu nośnego (He) wynosił 1,5 ml/min. Temperatura początkowa wynosiła 50°C i wzrastała co 4°C/min. do 300°C.



Ryc. 1. Budowa chemiczna wybranych składników olejku eterycznego w pseudoowocach róży.

Składniki olejku eterycznego porównywano z widmami masowymi znajdującymi się w komputerowej bibliotece widm (National Institute for Standard Technology, NIST Library) oraz z danymi literaturowymi. Zawartość poszczególnych składników została obliczona metodą normalizacji wewnętrznej.

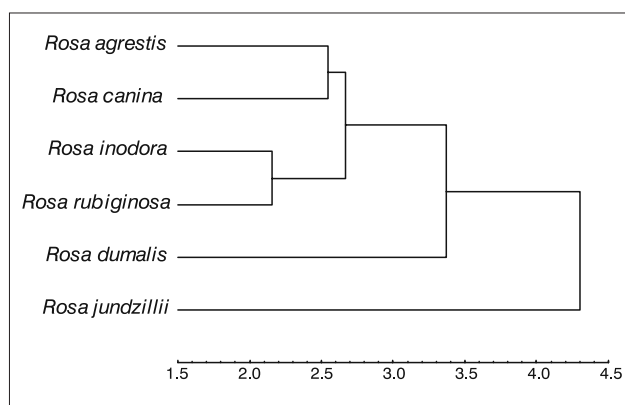
W analizie klastrowej podobieństwa fitochemicznego róż zastosowano metodę wiązania UPGMA oraz odległość Euklidesową, jako miarę podobieństwa. Dendrogram skonstruowano na podstawie standaryzowanych średnich zawartości 6 głównych składników olejku eterycznego występującego w pseudoowocach poszczególnych gatunków róż (tab. 1).

Wyniki i dyskusja

W niniejszej pracy określono zróżnicowanie zawartości głównych składników olejku eterycznego otrzymanego z owoców rzekomych 6 rodzimych gatunków róż z sekcji *Caninae*. Były to następujące związki chemiczne: witispiran (1,95-32,84%), kwas heksadekanowy (4,76-26,37%), 6-metylo-5-hepten-2-on (3,63-10,87%), kwas dodekanowy (3,65-9,27%), β -jonon (0,68-5,88%) oraz kwas linolowy (0,31-6,83%). Zwykle wyraźnie dominowały dwa pierwsze z wymienionych składników, choć ich przeciętna zawartość w poszczególnych gatunkach znacząco się różniła (tab. 1). U *Rosa agrestis*, *R. canina*, *R. dumalis* i *R. inodora* przeważał witispiran (14,95-26,25%), natomiast w przypadku *R. jundzillii* i *R. rubiginosa* był to kwas heksadekanowy (19,65-22,03%). Największe różnice międzygatunkowe stwierdzono we względnej zawartości witispiranu. Jego średni udział w olejku eterycznym wahał się w granicach od 5,32% u *R. jundzillii* do 26,25% u *R. inodora*. Najbardziej zbliżona we wszystkich badanych gatunkach róż była natomiast przeciętna zawartość kwasu dodekanowego (od 4,57% u *R. rubiginosa* do 7,56% u *R. jundzillii*). Skład domi-

nujących składników olejku eterycznego był w dużym stopniu zgodny z danymi piśmiennictwa.

Na podstawie uzyskanych wyników analizy składu olejku eterycznego w pseudoowocach róż skonstruowano dendrogram podobieństwa fitochemicznego badanych gatunków (ryc. 2). Wskazuje on przede wszystkim na dużą odrębność *R. jundzillii* i w mniejszym stopniu także – *R. dumalis*. Pozostałe uwzględnione gatunki tworzą na wykresie dość zwartą grupę. Odrębność fitochemiczna *R. jundzillii* pozostaje w zgodzie z danymi morfologicznymi, na podstawie których gatunek ten zaliczany jest do oddzielnej podsekcji *Trachyphyllae*. Bliskie sobie pod względem udziału głównych składników olejku eterycznego okazały się trzy taksyony z podsekcji *Rubiginosae*: *R. rubiginosa*, *R. inodora* oraz *R. agrestis*. Na duże podobieństwo fitochemiczne wymienionych gatunków z podsekcji *Rubiginosae* wskazują także nasze wcześniejsze badania dotyczące flawonoidów i kwasów organicznych (13).



Ryc. 2. Dendrogram podobieństwa fitochemicznego: udział ilościowy głównych składników w olejku eterycznym z pseudoowoców róż (metoda wiązania: UPGMA, współczynnik podobieństwa: odległość Euklidesowa).

Tabela 1. Procentowa zawartość głównych składników w olejku eterycznym pseudoowoców róż (średnia \pm odchylenie standardowe).

Związek\Gatunek	Gatunki róż					
	<i>R. agrestis</i>	<i>R. canina</i>	<i>R. dumalis</i>	<i>R. inodora</i>	<i>R. jundzillii</i>	<i>R. rubiginosa</i>
Witispiran	21,04 \pm 10,34	19,82 \pm 1,14	14,95 \pm 8,12	26,25 \pm 4,18	5,32 \pm 1,53	15,06 \pm 6,58
Kwas heksadekanowy	18,00 \pm 2,76	13,56 \pm 7,10	10,12 \pm 6,35	14,70 \pm 5,09	22,03 \pm 4,20	19,65 \pm 3,05
6-Metylo-5-hepten-2-on	10,13 \pm 3,48	6,30 \pm 1,43	7,80 \pm 1,98	8,42 \pm 2,14	5,36 \pm 1,53	8,37 \pm 1,48
Kwas dodekanowy	5,92 \pm 1,19	5,86 \pm 0,29	6,76 \pm 1,03	5,23 \pm 1,07	7,56 \pm 1,60	4,57 \pm 1,11
β -Jonon	1,40 \pm 0,59	1,75 \pm 0,26	2,94 \pm 2,57	1,66 \pm 0,61	2,54 \pm 1,09	1,28 \pm 0,68
Kwas linolowy	0,81 \pm 0,08	1,02 \pm 0,09	2,54 \pm 2,73	3,07 \pm 0,67	3,92 \pm 1,63	3,66 \pm 2,76

W tym kontekście interesujące wydaje się szersze wykorzystanie również olejków eterycznych w chemotaksonomii róż, w tym w krytycznej sekcji *Caninae* (23). Omawiana grupa związków była już z powodzeniem stosowana w chemotaksonomii innych gatunków roślin (24, 25). Należy jednak pamiętać o dużej labilności składu olejków eterycznych w zależności od takich czynników siedliskowych, jak nasłonecznienie, wilgotność, temperatura, itp., co ogranicza ich wartość chemotaksonomiczną (11).

Podsumowanie

1. Do głównych składników olejku eterycznego w badanych pseudoowocach róż należą: witispiran (1,95-32,84%), kwas heksadecanowy (4,76-26,37%), 6-metylo-5-hepten-2-on (3,63-10,87%), kwas dodekanowy (3,65-9,27%), β -jonon (0,68-5,88%) oraz kwas linolowy (0,31-6,83%).
2. Największe różnice międzygatunkowe stwierdzono we względnej zawartości witispiranu. Jego średni udział w olejku eterycznym wahał się w granicach od 5,32% u *R. jundzillii* do 26,25% u *R. inodora*.
3. Analiza klastrowa głównych składników olejków eterycznych w pseudoowocach badanych gatunków róż wskazuje na duże podobieństwo fitochemiczne taksonów podsekcji *Rubiginosae*: *R. inodora*, *R. rubiginosa* oraz *R. agrestis*. Znaczną odrębność w stosunku do pozostałych gatunków wykazywała natomiast *R. jundzillii*, zaliczana na podstawie cech morfologicznych do oddzielnej podsekcji *Trachyphyllae*.

Autorzy serdecznie dziękują Panu Prof. Jerzemu Zielińskiemu z Instytutu Dendrologii PAN w Kórniku za życzliwą pomoc w pracach terenowych oraz oznaczenie zebranych materiałów zielnikowych.

Piśmiennictwo

1. Balicka B, Górnicka-Kaczorowska Z. Łaskawe ziele – mity, symbolika i fakty. Białystok 2003. 2. Montazeru N, Baheri E, Mirzajani F i wsp. Phytochemical contents and biological ac-

tivities of *Rosa canina* fruit from Iran. J Med Plants Res 2011; 5(18):4584-9. 3. Hosni K, Kerkenni A, Medfei W i wsp. Volatile oil constituents of *Rosa canina* L.: Quality as affected by the distillation method. Org Chem Int 2010. 4. Günes M. Pomological and phenological characteristics of promising rose hip (I) genotypes. Afr J Biotechnol 2010; 9(38):6301-6. 5. Buchwald W, Zieliński J, Mścisz A i wsp. Aktualny stan i perspektywy badań róż owocowych. Herba Pol 2007; 53(1):85-92. 6. Zieliński J. Rodzaj *Rosa* L. – Róża. Flora Polski. Rośliny naczyniowe. Tom V. PWN, Warszawa-Kraków 1987. 7. Popek R. Dziko rosnące róże Europy. Oficyna Botanica, Kraków 2007. 8. Meyer SE *Rosa* L. Woody Plant Seed Manual USDA 974-80, 2008. 9. Farmakopea Polska. Wyd VIII, Urząd Rejestracji Produktów Leczniczych, Wyrobów Medycznych i Produktów Biobójczych, Warszawa 2008. 10. Kozłowski J, Buchwald W, Forycka A i wsp. Rośliny i surowce lecznicze. Podstawowe wiadomości z zakresu zielarstwa. Wyd IWNiRZ, Poznań 2009. 11. Nowak R. Badania fitochemiczne wybranych gatunków z rodzaju *Rosa* L. Analiza biologiczna aktywnych składników. Praca habilitacyjna. Akad Med, Lublin 2006. 12. Adamczak A, Grys A, Buchwald W i wsp. Content of oil and main fatty acids in hips of rose species native in Poland. Dendrobiol 2011; 66:55-62. 13. Adamczak A, Buchwald W, Zieliński J i wsp. Flavonoid and organic acid content in rose hips (*Rosa* L., section *Caninae* DC. em. Christ.). Acta Biol Cracov 2012; 54(1):1-8. 14. Kołodziej B (red). Poradnik dla plantatorów. Uprawa ziół. PWRiL, Poznań 2010. 15. Kohlmünzer S. Farmakognozja. Wyd Lek PZWL, Warszawa 1993. 16. Błach-Olszewska Z, Długosz A, Lamer-Zarawska E i wsp. Fitoterapia i leki roślinne. Wyd Lek PZWL, Warszawa 2007. 17. Adamczak A, Buchwald W, Zieliński J i wsp. The effect of air and freeze drying on the content of flavonoids, β -carotene and organic acids in European dog rose hips (*Rosa* L. sect. *Caninae* DC. em. Christ.). Herba Pol 2010; 56(1):7-18. 18. Gao X, Uglia M, Rumpunen K. Antioxidant activity of dried and boiled rose hips. Acta Horticult 2005; 690:239-43. 19. Olsson M, Andersson S, Werlemark G i wsp. Carotenoids and phenolics in rose hips. Acta Horticult 2005; 690:249-252. 20. Celik F, Kazankaya A, Ercisli S. Fruit characteristics of some selected promising rose hip (*Rosa* spp.) genotypes from Van region of Turkey. Afr J Agric Res 2009; 4(3):236-40. 21. Broda B, Mowszowicz J. Przewodnik do oznaczania roślin trujących i użytkowych. Wyd Lek PZWL, Warszawa 1996. 22. Kazaz S, Baydar H, Erbas S. Variations in chemical compositions of *Rosa damascena* Mill. and *Rosa canina* L. fruits. Czech J Food Sci 2009; 27(3):178-184. 23. Nowak R. Chemical composition of hips essential oils of some *Rosa* L. species. Z Naturforsch 2005; 60c:369-78. 24. Adams RP. Systematics of multi-seeded eastern hemisphere *Juniperus* based on leaf essential oils and RAPD DNA fingerprinting. Biochem Syst Ecol 1999; 27:709-25. 25. Isidorov VA, Krajewska U, Vinogorova VT i wsp. Gas chromatographic analysis of essential oil from buds of different birch species with preliminary partition of components. Biochem Syst Ecol 2004; 32:1-13.

otrzymano/received: 08.10.2012
zaakceptowano/accepted: 12.11.2012

Adres/address:
*mgr Dominika Król
Zakład Badania Jakości Produktów Leczniczych
i Suplementów Diety
Instytut Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich
ul. Libelta 27, 61-707 Poznań
tel.: +48 (61) 665-95-50, fax: +48 (61) 665-95-51
e-mail: dominika.krol@gmail.com