
ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN – POLONIA

VOL. IX, SUPPLEMENTUM

SECTIO EEE

2001

Katedra i Zakład Farmakognozji Akademii Medycznej w Lublinie¹
Katedra Warzywnictwa i Roślin Leczniczych Akademii Rolniczej w Lublinie²
Zakład Fizyki Chemicznej i Fizykochemicznych Metod Rozdzielania
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie³

TADEUSZ WOLSKI^{1,2}, AGNIESZKA NAJDA²,
MAREK MARDAROWICZ³

**Analiza GC/MS olejków eterycznych otrzymanych
z owoców trzech odmian selera naciowego
(*Apium graveolens* L. var. *dulce* Mill. Pers.)**

GC/MS Analysis of Essential Oil of the Fruits of Three Varieties
of *Apium graveolens* L. var. *dulce* Mill. Pers.

Seler występuje w dwóch odmianach botanicznych, jako seler korzeniowy (*Apium graveolens* L. var. *rapaceum* Mill. Gaud.) oraz seler naciowy (*Apium graveolens* L. var. *dulce* Mill. Pers.). Obie odmiany botaniczne uprawiane są w cyklu dwuletnim (Vogel, 1996; Kadam i Salunkhe, 1998). Surowcem warzywniczym i przyprawowym pierwszej odmiany jest korzeń, natomiast drugiej ziele. Obie odmiany botaniczne tworzą owoce (nasiona) w postaci rozłupni rozpadającej się na dwie niełupki. Wśród odmian uprawnych selera naciowego wyróżniamy odmiany zielonoogonkowe (Zefir, Orient, Tango F₁), które poddawane są procesowi bielenia ogonków. W procesie bielenia ogonki liściowe tracą gorycz i stają się delikatniejsze w smaku, co ma duże znaczenie kulinarne. Odmiany żółtoogonkowe (Helios) nie wymagają bielenia (Dyduch, 2000). Jak podają Dębski i Dębska (1989), obie odmiany mają bogaty skład mineralny (makro- i mikroelementowy) oraz witaminowy (tab. 1). Dodatkowo seler korzeniowy zawiera w swoim składzie kwas foliowy, którego niedobór lub brak może być przyczyną wielu schorzeń ludzi i zwierząt (Wolski i Dyduch, 2000).

Seler naciowy, podobnie jak seler korzeniowy znajdują szerokie zastosowanie nie tylko jako warzywo przyprawowe, ale również jako cenny surowiec przetwarzany na susz, konserwy, soki i mrożonki. Natomiast owoce selerów

używane są do produkcji soli selerowej, która jest mieszaniną zmielonych owoców selera (< 8%) i miałkiej soli kuchennej. Produkt ten jest ciemnobrunatny i silnie aromatyczny (Klimek, 1958; Melchior i Kastner, 1978).

Uprawy selerów naciowych w celu pozyskania owoców prowadzi się we Francji, Indiach i USA. W Polsce badania nad uprawą selerów naciowych na nasiona (owoce) prowadzone były w Katedrze Warzywnictwa i Roślin Leczniczych AR w Lublinie (Dyduch, 1987).

Tab.1. Porównanie składu chemicznego części jadalnych selera korzeniowego i naciowego (Dębski i Dębska, 1989)

Comparison of chemical composition of edible parts of *Apium graveolens* var. *rapaceum* and *Apium graveolens* var. *dulce* (Dębski i Dębska, 1989)

Składniki Compounds	Zawartość w 100 g części jadalnej Content in edible parts 100 g	
	<i>Apium graveolens</i> var. <i>rapaceum</i>	<i>Apium graveolens</i> var. <i>dulce</i>
Woda	87,3 - 90,5 g	92,0 - 93,7 g
Białko	1,2 - 2,0 g	1,0 - 1,30 g
Tłuszcz	0,20 - 0,46 g	0,1 - 0,2 g
Błonnik	1,01 - 1,40g	0,7 - 1,2 g
Cukrowce	4,80 - 9,00 g	3,6 g
Związki nieorganiczne	0,91 - 0,97 g	1,1 g
Sód	75,0 - 79,0 mg	113,0 - 150,0 mg
Potas	270,0 - 350,0 mg	287,0 - 400,0 mg
Magnez	9,3 mg	12,0 mg
Wapń	35,0 - 88,0 mg	50,0 - 100,0 mg
Mangan	0,14 - 0,16 mg	-
Żelazo	0,09 - 1,00 mg	0,5 mg
Miedź	0,01 - 0,02 mg	-
Cynk	0,31 mg	-
Fosfor	52,0 - 99,0 mg	40,0 - 65,0 mg
Fluor	0,014 mg	-
Chlor	150,0 mg	-
Jod	0,20 - 5,45 mg	-
Karoten	0,010 - 0,030 mg	15,0 - 18,0 µg
Witamina E	2,6 mg	-
Witamina K	0,1 mg	-
Witamina B ₁	0,025 - 0,050 mg	0,030 - 0,075 mg
Witamina B ₂	0,035 - 0,14 mg	0,040 - 0,15 mg
Witamina B ₆	0,20 - 0,21 mg	77,0 - 97,0 µg
Kwas nikotynowy	0,8 - 1,0 mg	0,45 - 0,80 mg
Kwas foliowy	7,2 µg	-
Witamina C	7,0 - 11,0 mg	7,0 mg

Oprócz właściwości dietetycznych zarówno seler korzeniowy, jak i naciowy mają zastosowanie w leczeniu niektórych schorzeń (Rumińska i Ożarowski, 1990; Borkowski, 1994). Jak wynika z tab. 1, obie odmiany selera mogą mieć właściwości witaminizujące i remineralizujące. Stabilizowany sok z nadziemnej części selera stosuje się jako środek moczopędny zwłaszcza w kamicy nerkowej. Natomiast korzeń selera wchodzi w skład mieszanek moczopędnych, pobudzających przemianę materii i poprawiających trawienie (Czikow i Łaptiew, 1988; Poprzedzki, 1989; Wawrzyniak, 1992). Systematyczne spożywanie selera naciowego i korzeniowego korzystnie wpływa na cerę i łagodzi dolegliwości artretyczno-reumatyczne (Korszikow i wsp., 1985; Czikow i Łaptiew, 1988; Rejewski, 1992; Roth i wsp., 1994).

Celem prowadzonych badań było oznaczenie zawartości i składu olejków eterycznych (OE) oraz wilgoci, białka i węglowodanów w owocach trzech odmian selera naciowego.

MATERIAŁ I METODA

Przedmiotem badań były owoce selera naciowego (*Apium graveolens* L. var. *dulce* Mill. Pers.), należące do trzech odmian: Helios, Orient i Zefir. Badane surowce pochodziły z firmy PlantiCo — Zielonki Sp. z o.o. (zbiór z 1999 roku).

W badanych surowcach oznaczano zawartość wilgoci (wg FP V, 1990), zawartość białka metodą Lowry (Lowry i wsp., 1951), węglowodanów ogółem metodą Schoorla-Luffa (Charłampowicz, 1966) oraz zawartości olejków eterycznych (OE) w aparacie Derynga (wg FP V 1999). Skład jakościowy i ilościowy poszczególnych składników OE wyznaczono metodą GC/MS, przy użyciu aparatu ITS-40 (układ GC/ITMS firmy Finnigan MAT, USA) z kolumną DB-5 (J&W, USA) o długości 30 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,25 μ m. Temperatura dozwornika wynosiła 280°C. Stosowano gradient temperatury (35°C przez 2 min., następnie przyrost o 4°C do 280°C). Analizę jakościową przeprowadzano na podstawie widm MS, porównując je z widmami biblioteki NIST (62 tys. widm) oraz z biblioteką terpenów LIBR (TR) dostarczonej przez Finnigan MAT. Tożsamość związków potwierdzano indeksami retencji z danych literaturowych i własnych (Wolski i wsp., 1998). Skład ilościowy OE określono przyjmując, że suma poszczególnych związków olejkowych stanowi 100%.

WYNIKI

Dane liczbowe określające zawartość wilgoci, białka i węglowodanów oraz OE oznaczonego metodą destylacji z parą wodną w owocach trzech odmian selera naciowego podaje tab. 2. Jak wynika z tab. 2 zawartość olejku

Tab. 2. Zawartość olejków eterycznych, wilgoci, białka i węglowodanów ogółem w owocach trzech odmian selera naciowego, w przeliczeniu na suchą masę
Content of essential oil, water content, protein and total sugar in fruits of three varieties of *Apium graveolens* var. *dulce* per dry mater

Odmiana	Zawartość w %		Percentage	
Cultivar	Olejek eteryczny	Wilgotność	Białko	Węglowodany ogółem
	Essential oil	Water content	Protein	Total sugar
Helios	3,0	8,6	7,0	5,2
Orient	2,5	9,9	5,7	3,5
Zefir	2,8	9,2	6,8	4,6

eterycznego w badanych surowcach kształtowała się w przedziale od 2,5% do 3,0%, wilgoci od 8,6% do 9,9%, białka od 5,7% do 7,0%, zaś węglowodanów ogółem od 3,5% do 5,2%. Zawartość procentową poszczególnych składników występujących w mieszaninach olejków eterycznych podaje tab. 3.

Z danych zawartych w tab. 3 wynika że, OE otrzymany z owoców odmiany Helios zawiera 25; Orient 24, zaś Zefir 23 składniki. Do najważniejszych komponentów występujących w badanych surowcach należą: limonen (74,8-76,6%), β -selinen (14,0-16,8%), β -pinen (3,3-6,8%), α -selinen (1,7-2,0%) i mircen (0,6-0,9%) oraz octan trans-sabinenu (0,1-0,3%). Ponadto w odmianach Helios i Zefir występuje 2-heksanol (1,2-1,3%). Natomiast w odmianie Orient stwierdzono obecność 3-n-butyloftalidu (0,3%) i dehydrosedanolidu (0,4%).

DYSKUSJA

Ważnym składnikiem występującym zarówno w selerze korzeniowym jak i naciowym jest olejek eteryczny (OE), który nadaje cechy sensoryczne tym warzywom. Jak podaje literatura (Klimek, 1957; Melchior i Kastner, 1978; Krug, 1991) jego zawartość w naci i w korzeniu wynosi od 0,1% do 0,2%, natomiast w owocach 2,5% do 3,0%, co jest zgodne z uzyskanymi przez nas wynikami. Głównymi składnikami OE pochodzącego z owoców selera są izoprenoidy a wśród nich monoterpeny i seskwiterpeny. Charakterystyczny zapach korzeniom, zielu oraz owocom a także produktom z nich otrzymywanym nadają ftalidy, które ze względu na małą lotność z parą wodną występują w niewielkich ilościach w OE.

Tab. 3. Skład olejków eterycznych otrzymanych przez destylację z parą wodną owoców trzech odmian selera naciowego, oznaczony metodą GC/MS

Composition of essential oil obtained through distillation with aqueous steam of fruit of three varieties *Apium graveolens* var. *dulce* indicated by using GC/MS method

Czas retencji Retention time (t_r) (s)	Nazwa związku Compound	Zawartość procentowa Percentage		
		Helios	Orient	Zefir
808,3	2-hexanol	1,3	-	1,2
930,0	α -pinene	0,3	0,2	0,3
973,0	β -pinene	3,4	6,8	3,3
991,3	Myrcene	0,6	0,9	0,6
1026,9	Limonene	74,8	74,9	76,6
1040,0	cis-ocimene	tr	0,1	tr
1059,2	γ -terpinene	tr	tr	tr
1088,5	Terpinene	tr	tr	tr
1102,0	Linalool	tr	tr	tr
1122,6	cis-limonene-oxide	tr	tr	-
1139,5	trans-limonene-oxide	tr	tr	tr
1200,2	trans-dihydrocarvone	tr	tr	tr
1223,5	trans-carveol	tr	tr	tr
1303,4	trans-sabinyl acetate	0,2	0,1	0,3
1341,1	trans-carvyl acetate	tr	tr	tr
1393,8	β -elemene	tr	tr	tr
1417,0	β -caryophyllene	0,1	tr	0,1
1458,2	α -humulene	tr	0,2	tr
1490,9	β -selinene	16,8	14,0	15,3
1499,5	α -selinene	2,0	1,7	1,8
1534,3	Kessane	0,2	0,1	tr
1591,5	Caryophyllene oxide	0,1	tr	-
1664,3	3-n-butyloftalide	tr	0,3	tr
1733,5	Dehydrosedanolid	tr	0,4	tr
1738,7	Sedanolid	tr	tr	tr

tr — śladowe ilości tr — trace amounts

Jak wykazał Zheng i wsp. (1993) naturalne substancje wyizolowane z nasion selera posiadają właściwości chemoprewencyjne. Substancje te należą do ftalidów i są to: 3-n-butyloftalid, dehydrosedanolid oraz sedanolid. Cytowany autor stwierdził, że 3-n-butyloftalid oraz sedanolid wykazują zdolność indukcji enzymu drugiej fazy odtruwania S-transferazy glutationowej (GST). Oba te związki w modelu zwierzęcym *in vivo* hamowały karcinogenezę indukowaną

na benzo- α -pirenem u myszy, przy czym sedanolid hamował ją w 83%, zaś 3-n-butyloftalid w 67%.

Do ważnych składników o ciekawych właściwościach biologicznych należy D-limonen. Jak wynika z tab. 3 najwięcej limonenu ma OE otrzymany z owoców odmiany Zefir (~77%). Związek ten należy do monoterpenu i jak wykazały badania Elsona i Yu (1994) hamuje on rozwój raka gruczołu mlekowego u szczurów indukowanego eksperymentalnie karcinogenem DMBH. Inną aktywność biologiczną OE, otrzymywanego z owoców selera stwierdził Saleh (1985). Dotyczyła ona działania OE na cerkarię (przywry — *Trematoda Digenea*).

Jak wykazał Peplowski i wsp. (1997), skład olejków eterycznych zależy od metody i sposobu ich izolacji. Dotychczasowe metody otrzymywania olejków eterycznych z surowców roślinnych polegały na ich destylacji z parą wodną lub ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi. Nowoczesną i perspektywiczną metodą otrzymywania olejków eterycznych (Wolski i Ludwiczuk, 2000) jest ekstrakcja gazami ciekłymi w stanie nadkrytycznym (Supercritical Fluid Extraction — SFE). Z danych literaturowych (Peplowski i wsp., 1997) wynika, że olejek eteryczny z owoców selera niezależnie od sposobu otrzymywania zawiera trzy główne frakcje: monoterpenu, seskwiterpenu i ftalidową. W skład frakcji monoterpenu wchodzi: α - i β -pinen, mircen oraz limonen. Najważniejszym składnikiem tej frakcji jest limonen, którego zawartość w zależności od rodzaju surowca mieści się w przedziale od 74,8% do 76,6%. Kolejnym składnikiem tej frakcji są α - i β -pineny, które występują w ilości 3,3% do 6,8% oraz mircen, którego zawartość mieści się w przedziale 0,6% do 0,9%. Na podkreślenie zasługuje fakt, że OE uzyskany z odmiany Orient zawiera dwa razy więcej β -pinenu niż OE otrzymane z owoców pozostałych dwu odmian. W składzie frakcji seskwiterpenu zidentyfikowano β -caryophyllene, α -humulen oraz α - i β -selineny, które są najważniejszymi składnikami tej frakcji. Zawartość selinenów mieści się w przedziale: 15,7% do 18,8%. Ftalidy, do których należą: 3-n-butyloftalid, dehydrosedanolid i sedanolid są związkami trudnolotnymi z parą wodną a ich zawartość w OE zależy od odmiany badanych surowców. Jak podaje Peplowski i wsp., (1997) zawartość frakcji ftalidowej w OE z owoców selera wynosiła 1,3%, natomiast uzyskane przez nas dane wykazują, że tylko odmiana Orient zawiera 0,7% sumy ftalidów.

Dane literaturowe (Klimek, 1957; Melchior i Kastner, 1987; Peplowski i wsp., 1997), dotyczące składu jakościowego i ilościowego olejków eterycznych otrzymywanych z owoców selerów przez destylację z parą wodną, są

zbieżne z uzyskanymi przez nas wynikami. Peplóński i wsp. (1997) wykazały że skład jakościowy i ilościowy olejków eterycznych otrzymywanych z owoców selera metodą ekstrakcji nadkrytycznej (SFE) jest zmienny i zależy od temperatury i ciśnienia procesu.

WNIOSKI

1. Zawartość procentowa olejku eterycznego (OE) otrzymanego przez destylację z parą wodną z owoców trzech odmian selera naciowego mieściła się w przedziale od 2,5% do 3,0%. W badanych OE wyróżniono trzy frakcje: monoterpenową, seskwiterpenową i ftalidową.
2. Skład procentowy poszczególnych frakcji OE zależy od odmiany badanych owoców i jest zbliżony dla odmiany Helios i Zefir. Natomiast OE z odmiany Orient zawiera dwa razy więcej β -pinenu.
3. Największy udział procentowy w składzie OE ma frakcja monoterpenowa, której zawartość dla poszczególnych odmian wynosi: Orient — 83%, Zefir — 81% i Helios — 79%. Procentowa zawartość frakcji seskwiterpenowej w OE z poszczególnych odmian wynosi: Helios — 19%, Zefir — 17% i Orient — 16%, natomiast frakcja ftalidowa występowała tylko w OE odmiany Orient ilości 0,7%.

PIŚMIENNICTWO

- Borkowski B., 1994. Rośliny lecznicze w fitoterapii. (Rd), Inst. Rośl. Przem. Ziel., Poznań: 238.
- Czikow P., Łaptiew J., 1988. Rośliny lecznicze bogate w witaminy. PWRiL, Warszawa: 327-328.
- Elson C. E., Yu S. G., 1994. The chemoprevention of cancer by mevalonate-derived constituents of fruits and vegetables. J. Nutr. 124: 607-614.
- Charłampowicz Z., 1966. Analizy przetworów z owoców, warzyw i grzybów. WPLS, Warszawa: 115-120.
- Dębski H., Dębska D., 1989. Warzywa w kuchni. IWZZ, Warszawa: 743-751.
- Dyduch J., 1987. Badania nad uprawą selerów naciowych (*Apium graveolens* L. var. *dulce Pers*) na nasiona. Rozpr. hab., Akademia Rolnicza, Lublin.
- Dyduch J., 2000. Seler naciowy. W Orłowski M., (Rd), Polowa uprawa warzyw. Brasika, Szczecin: 158-164.
- Farmakopea Polska V, 1990, tom 1, PZWL, Warszawa.
- Farmakopea Polska V, 1999, tom 5, PTF, Warszawa.

- Kadam S., Salunkhe D., 1998. Celery and other salad vegetables. Handbook Vegetable Science and Tehnology. New York: 523-528.
- Klimek R., 1957. Olejki eteryczne. WPLS, Warszawa: 433-444.
- Korszikow B., Makarowa G., Naletko N., Pawlij A., Sołodowniczenco N., Dombrowski W., Panfierow W., 1985. Lecznice właściwości roślin uprawnych. PWRiL, Warszawa: 106-110.
- Krug H., 1991. Gemüseproduktion. Verlag Paul Parey, Berlin.
- Lowry O., Rosenbrough H., Faar A., Randall R., 1951. Protein measurement white the Folin Phenol Reagent. J. Biol. Chem. 193, 265.
- Melchior H., Kastner H., 1978. Przyprawy — badania botaniczne i chemiczne. WNT, Warszawa: 127-129 i 278-280.
- Peplowski R., Kwiatkowski J., Kąkol B., Bełdowicz M., Tęcza W., Lisicki Z., 1997. Ekstrakcja surowców roślinnych nadkrytycznym dwutlenkiem węgla. Pollena TSPK, 41: 9-18.
- Rejewski M., 1992. Rośliny przyprawowe i użytki roślinne. PWRiL, Warszawa: 109-111.
- Poprzedzki W., 1989. Ziołolecznictwo. „SPAR”, Warszawa: 239-240.
- Roth L., Daunderer M., Kormann K., 1994. Giftpflanzen Planzengiftplanzen, Nicol mBH, Hamburg: 134-135.
- Rumińska A., Ożarowski A., (Rd.), 1990. Leksykon roślin leczniczych. PWRiL, Warszawa: 452-453.
- Saleh M. M., Zwaving J. H., Malingre T. M., Bos R., 1985. The essential oil of *Apium graveolens* var. *secalium* and its cercaricidal activity. Pharm Weekbl Sci, 7: 277-279.
- Vogel G., 1996. Handbuch des speziellen Gemüsebaues. Eugen Ulmer. Stuttgart, Germany: 975-990.
- Wawrzyniak E., 1992. Leczenie ziołami. „Kontrast”, Warszawa: 431.
- Wolski T., Dyduch J., 2000. Znaczenie warzyw i owoców w profilaktyce i terapii chorób cywilizacyjnych. Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, sec. EEE, 7: 19-38.
- Wolski T., Ludwiczuk A., 2001. Ekstrakcja produktów naturalnych gazami w stanie nadkrytycznym (SFE). Herba Pol., 47 (1): 46-55.
- Wolski T., Weryszko-Chmielewska E., Baj T., 1998. Zawartość i skład olejków eterycznych w kwiatostanach dwu odmian dyptamu jesionolistnego (*Dictamnus albus* L. cv. *Albiflores* i cv. *Rosapurple*) oraz budowa tkanki wydzielniczej. Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, sec. EEE, 6: 151-164.
- Zheng G. Q., Kenney P. M., Zhang J., Lam L. K., 1993. Chemoprevention of benzo- α -pyrene — induced forestomach cancer in mice by natural phthalides from celery seed oil. Nutr.-Cancer, 19: 77-86.

SUMMARY

The studies concerned three cultivars of celery (*Apium graveolens* L. var. *dulce* Mill. Pers.) and were meant to establish the content of the basic elements, namely moisture, protein, total carbohydrates and essential oil (OE). The percentage content of OE was determined through

distillation of the examined raw materials with aqueous vapour, and it was 2.5% to 3.0%. OE obtained in this way was analysed with GC/MS method, determining the qualitative and quantitative content of particular components. The main components of OE are isoprenoides, which are mono- and sesquiterpenes. The percentage content of monoterpenes in the studied OE ranged from 79.1% to 82.8%, while that of sesquiterpenes ranged from 15.7% to 18.8%. Ftalidy fractions were found in the studied OE in slight or trace quantities.

HALINA WYSOKIŃSKA, RENATA ROGALA

Wpływ jasmonienu metylu na wytwarzanie
kwasu rozmarynowego w korzeniach transformowanych
Hyssopus officinalis L.

Effects of Methyl Jasmonate on Rosmarinic Acid Production in *Hyssopus officinalis* L.
Transformed Roots

Hyssop lekarski (*Hyssopus officinalis* L.) jest rośliną leczniczą dostarczającą surowca *Herba Hyssopi*, który ze względu na właściwości rozkurczowe, przeciwbakteryjne, ściągające i wykrztusne znalazł zastosowanie w tradycyjnej, lecznictwie ludowym oraz homeopatii (Kochan i in., 1999; Murakami i in., 1998). Kreis i in. (1990) stwierdzili, że Ziele Hyssopi wykazuje także aktywność przeciwwirusową i hamuje odwrotną transkrypcję wirusa HIV.

Z badań fitochemicznych wynika, że składnikami czynnymi *Hyssopus officinalis* L. są olejki eteryczne, związki diterpenowe i gabaoni. Ponadto w surowcu znajduje się kwas kawowy i jego pochodne (kwas rozmarynowy, litospermowy), które mają działanie przeciwdrożdżowe i antyoksydacyjne (Murakami i in., 1998; Holzmanna, 1995). Szczególnie silne właściwości antyoksydacyjne posiada kwas rozmarynowy (RA), którego produkcję na skalę przemysłową metodą hodowli *in vitro* z kultur korzeniowych wypracowała niemiecka firma A. Nattermann & Co. GmbH (Ullrich i in., 1988). Kwas rozmarynowy, kwas litospermowy i kwas diterpenowy B zostały wykryte również w kulturach korzeni hyssopu transformowanych. Ich wyizolację przeprowadził zespół I.BA 9402 (Kochan i in., 1999) i szczepion A.TCC 15634 (Murakami i in., 1998). Nasze wcześniejsze badania wykazały, że zawdzięcza kwas roz-