

Zróżnicowanie chemiczne dziko rosnących populacji krwawnika pospolitego (*Achillea millefolium* L.)

Katarzyna Bączek, Olga Kosakowska, Jarosław Przybył, Agnieszka Kuczerenko,
Ewelina Pióro-Jabrucka, Zenon Węglarz

Katedra Roślin Warzywnych i Leczniczych
Laboratorium Nowych Technologii Wytwarzania Produktów Zielarskich i Oceny ich Jakości
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
ul. Nowoursynowska 166, 02-789 Warszawa, Polska

Abstrakt. Krwawnik pospolity (*Achillea millefolium* L.) to ważna roślina lecznicza, u której surowcem jest kwitnące ziele. Surowiec ten w przeważającej części pochodzi ze stanowisk naturalnych. Jego jakość oceniana jest na podstawie zawartości w nim olejku eterycznego oraz garbników. W roku 2011 z 13 stanowisk naturalnych, charakteryzujących się bardzo dużym udziałem krwawnika, zlokalizowanych na terenie środkowowschodniej Polski, zebrano kwitnące ziele i oznaczono w nim zawartość olejku eterycznego i jego skład chemiczny oraz ogólną zawartość garbników. Stanowiska, z których zbierano ziele krwawnika, wytypowane zostały pod kątem zbioru surowca ekologicznego. Ziele zebrane z poszczególnych stanowisk różniło się istotnie zawartością obydwu grup związków biologicznie czynnych. Różnice te wystąpiły zarówno pomiędzy populacjami, jak i rejonami, z których te populacje pochodziły. Zawartość olejku eterycznego w kwitnącym ziele wahała się od 0,17% do 0,60%, a ogólna zawartość garbników od 0,51% do 2,67%. Badane populacje różniły się także procentowym udziałem w olejku eterycznym dwóch najważniejszych jego składników, tj. chamazulenu (0,88–16,75%) i bisabololu (0,10–5,85%).

słowa kluczowe: krwawnik pospolity, stanowiska naturalne, olejek eteryczny, garbniki

zawartości w nim olejku eterycznego i jego składu oraz związków fenolowych (Benedek i in., 2008; Kohlmünzer, 2000), przy czym zawartość i skład chemiczny tych substancji mogą się zmieniać w zależności od pochodzenia ziele (Figueiredo i in., 1992; Mockute, Judzientiene, 2003). Cechy te mają znaczący wpływ na aktywność farmakologiczną tego surowca. Wyciągi z ziele krwawnika wykazują działanie przeciwkrwotoczne, odkażające i rozkurczowe, a także przeciwzapalne, przeciwartretyczne i moczopędne. Stosowane są one zarówno wewnętrznie, jako środek ściągający w nieżytach przewodu pokarmowego, w leczeniu zapaleń stawów i przy braku łaknienia, a także zewnętrznie w celu łagodzenia stanów zapalnych skóry i błon śluzowych oraz jako dodatek do kąpeli w zaburzeniach funkcjonowania narządów rodnych u kobiet (Van Wyk, Wink, 2004; Angielczyk i in., 2005; Duke i in., 2002; Willuhn, 2004).

Celem niniejszej pracy była ocena zróżnicowania chemicznego ziele krwawnika pospolitego pochodzącego ze stanowisk naturalnych na terenie środkowowschodniej Polski.

WSTĘP

Krwawnik pospolity (*Achillea millefolium* L.) to bylinna występująca powszechnie na terenie całej Polski. Rośnie na suchych łąkach, nieużytkach, miedzach i przydrożach. Surowcem u tej rośliny jest kwitnące ziele lub kwiat krwawnika, które w przeważającej części pozyskiwane są ze stanowisk naturalnych (Angielczyk i in., 2005). Jakość surowca oceniana jest przede wszystkim na podstawie

MATERIAŁ I METODY

W roku 2011 z 13 stanowisk naturalnych, charakteryzujących się dużym udziałem krwawnika pospolitego, zlokalizowanych na terenie środkowowschodniej Polski (tab. 1, fot. 1) zebrano kwitnące ziele tego gatunku (lipiec – sierpień). Z każdego stanowiska ziele pozyskano z minimum 30 roślin uzyskując próbę mieszaną. Stanowiska te wytypowane zostały pod kątem zbioru surowca ekologicznego. Uzyskane surowce suszono w temp. 35°C (w suszarce typu SLW 240STD firmy Pol-Eko), a następnie oznaczono w nich ogólną zawartość olejku eterycznego i garbników (wg FP VIII). Przeprowadzono także rozdział chromatograficzny olejku metodą chromatografii gazowej GC. Analizę GC przeprowadzono przy użyciu chromatografu gazowego Hewlett Packard 6890 wyposażonego w detek-

Autor do kontaktu:

Katarzyna Bączek
e-mail: katarzyna_baczek@sggw.pl
tel. +48 22 59 322 58

Praca wpłynęła do redakcji 27 sierpnia 2013 r.

Tabela 1. Współrzędne geograficzne stanowisk naturalnych krwawnika pospolitego
Table 1. Geographical coordinates of common yarrow natural sites.

Populacja Population	Współrzędne geograficzne Geographical coordinates	
Woj. podkarpackie; Podkarpackie voivodship		
1. Bóbrka	N 49° 25.02'	E 022° 26.50'
2. Bukowiec	N 49° 18.97'	E 022° 24.73'
3. Terka	N 49° 18.10'	E 022° 25.71'
4. Wołkowyja	N 49° 19.61'	E 022° 24.99'
5. Krzemienna	N 49° 42.22'	E 022° 12.17'
Woj. podlaskie; Podlaskie voivodship		
1. Drohiczyn	N 52° 23.90'	E 022° 38.07'
2. Drohiczyn Wąwóz	N 52° 23.55'	E 022° 38.44'
3. Siemiatycze	N 52° 29.93'	E 022° 53.77'
4. Ogrodniki	N 52° 23.59'	E 022° 42.23'
Woj. lubelskie; Lubelskie voivodship		
1. Gródki	N 50° 46.90'	E 022° 41.40'
2. Czarnystok	N 50° 38.21'	E 022° 49.93'
Woj. warmińsko-mazurskie; Warmińsko-mazurskie voivodship		
1. Zdory kwiaty białe; white flowers	N 53°42.95'	E 21°46.17'
2. Zdory kwiaty różowe; pink flowers		
Woj. świętokrzyskie; Świętokrzyskie voivodship		
1. Sędziejowice	N 50° 34.40'	E 020° 40.33'

tor płomieniowo-jonizacyjny FID oraz kapilarną, polarną kolumnę HP 20M (25 m; 0,32 mm; 0,3 µm). Zastosowano następujące warunki rozdzielania: początkowa temperatura pieca – 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⁻¹. Temperatura komory nastrzykowej 220°C, detektora – 260°C. Split 1:70. Identyfikację składników olejku przeprowadzono na podstawie czasów retencji wzorców. W celu określenia udziału procentowego poszczególnych związków zastosowano metodę normalizacji, bez użycia współczynnika korekcyjnego. Wszystkie analizy chemiczne przeprowadzono w 3 powtórzeniach, a wyniki w tabelach przedstawiono jako średnie. Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej przy użyciu programu Statgraphics Plus, wersja 4.1. Zastosowano test Tukeya przy założonym poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

WYNIKI I DYSKUSJA

Stanowiska naturalne krwawnika pospolitego, wytypowane pod kątem zbioru surowców ekologicznych, okazały się bardzo wydajnym źródłem surowca. Ziele krwawnika pozyskane z 13 populacji tego gatunku charakteryzowało się wysoką zawartością zarówno olejku eterycznego, jak i garbników – najważniejszych związków czynnych w tym surowcu.

W ziele krwawnika badanych populacji zawartość olejku eterycznego wahała się od 0,17 do 0,60% (tab. 2). Według najnowszych badań (Bimbirata i in., 2008; Guda-



Fot. 1. Stanowisko Gródki
Fig. 1. Gródki natural site

Tabela 2. Ogólna zawartość olejku eterycznego i garbników w ziele krwawnika pospolitego [%]
Table 2. Total content of essential oil and tannin in common yarrow herb [%].

Populacja Population	Olejek eteryczny Essential oil	Garbniki Tannins
Woj. podkarpackie; Podkarpackie voivodship		
1. Bóbrka	0,36 c	2,29 b
2. Bukowiec	0,17 e	1,17 d
3. Terka	0,32 cd	2,67 a
4. Wołkowyja	0,24 d	2,02 c
5. Krzemienna	0,23 d	1,97 c
Średnio; Mean	0,26	2,02
Woj. podlaskie; Podlaskie voivodship		
1. Drohiczyn	0,20 d	1,00 de
2. Drohiczyn Wąwóz	0,53 ab	0,71 e
3. Siemiatycze	0,50 ab	1,06 de
4. Ogrodniki	0,50 ab	0,85 e
Średnio; Mean	0,43	0,91
Woj. lubelskie; Lubelskie voivodship		
1. Gródki	0,55 a	0,65 ef
2. Czarnystok	0,37 c	1,12 de
Średnio; Mean	0,46	0,89
Woj. warmińsko-mazurskie; Warmińsko-mazurskie voivodship		
1. Zdory kwiaty białe; white flowers	0,55 a	0,51 f
2. Zdory kwiaty różowe; pink flowers	0,60 a	1,22 d
Średnio; Mean	0,58	0,87
Woj. świętokrzyskie; Świętokrzyskie voivodship		
1. Sędziejowice	0,43 b	0,74 e

Średnie oznaczone tymi samymi literami w kolumnach nie różnią się istotnie na poziomie $\alpha = 0,05$

The means marked by the same letters in column not differ significantly on the level $\alpha = 0.05$

ityte, Venskutonis, 2007) zawartość olejku eterycznego w chemotypach krwawnika pochodzącego z terenu środkowoschodniej Europy wahała się w kwiatostanach od 0,15 do 0,55%, a w liściach od 0,06 do 0,19%, natomiast w ziele krwawnika występującego w Europie południowej od 0,21 do 0,46% (Tuberoso, Kowalczyk, 2009; Haziri i in., 2010). Według Farmakopei Polskiej (2008) zawartość olejku w ziele krwawnika nie powinna być niższa niż 0,2%, ale może przekraczać nawet 1%, przy czym jego skład jest bardzo bogaty i zmienny, w zależności od chemotypu, z którego pochodzi (Kohlmünzer, 2000). Chemotypy (chemorasy) stanowią niewielkie populacje dziko rosnących roślin, podobnych do innych pod względem morfologicznym i rozwojowym, ale wyraźnie różniących się składem chemicznym, przy czym tego rodzaju zmienność zaznacza się stosunkowo wyraźnie właśnie w przypadku roślin olejkowych (Węglarz i in., 2009). W badaniach Bimbrate i in.

(2008) oraz Gudaityte i Venskutonis (2007) wykazano duże zróżnicowanie wewnątrzgatunkowe krwawnika, przy czym do najważniejszych składników olejku należały: β -pinen (0,33–62,26%), β -mircen (0,05–69,76%), α -felandren (0,13–29,96%), 1,8-cyneol (2,30–21,57%) oraz chamazulen (0,08–30,70%). Badania Mockute i Judzentiene (2002, 2003) także wskazują, że populacje krwawnika pospolitego występujące na stanowiskach naturalnych na obszarze Litwy są silnie zróżnicowane pod względem składu chemicznego olejku i tworzą określone chemorasy, w których dominować mogą różne związki, m.in. β -pinen i nerolidol, chamazulen, β -pinen i 1,8-cyneol lub borneol i kamfora. Wyniki uzyskane w przedstawionej pracy potwierdzają szeroki zakres zróżnicowania chemicznego w obrębie tego gatunku. W olejku eterycznym pozyskanym z 13 badanych populacji krwawnika zidentyfikowano 26 związków, przy czym w największej ilości wystąpiły: β -pinen (1,15–14,38%), sabinen (7,35–48,02%), limonen (0,47–12,17%), β -kariofilen (2,58–9,84%), chamazulen (0,88–16,75%) i bisabolol (0,10–5,85%) (tab. 3). Chamazulen i bisabolol odpowiedzialne są za aktywność przeciwzapalną olejku krwawnikowego (Kohlmünzer, 2000), przy czym najczęściej chamazulenu (16,75%) stwierdzono w olejku z zieleńca pozyskanego w miejscowości Czarnystok (woj. lubelskie), natomiast bisabololu (5,85%) – z populacji Drohiczyn Wąwóz (woj. podlaskie).

Badane populacje różniły się także ogólną zawartością garbników w ziele. Różnice te, podobnie jak w przypadku olejku eterycznego, wystąpiły zarówno pomiędzy populacjami, jak i rejonami (województwami), z których te populacje zbierano. Ogólna zawartość garbników w ziele tych populacji wahała się od 0,51% do 2,67% (tab. 2). Według Kohlmünzera (2000) zawartość ta może dochodzić nawet do 4%. Spośród badanych populacji najwyższą zawartością garbników wyróżniło się ziele z populacji Terka w województwie podkarpackim (2,67%). Inne populacje z tego rejonu charakteryzowały się także wysoką zawartością garbników w porównaniu z pozostałymi rejonami (tab. 2). Dziko rosnące rośliny lecznicze są zazwyczaj silnie zróżnicowane fenotypowo, zwłaszcza pod względem zawartości i składu chemicznego związków biologicznie aktywnych (Węglarz i in., 2009). Gromadzenie się w roślinach tych substancji może zależeć od wielu czynników, m.in. od fazy rozwojowej rośliny czy też od warunków siedliskowo-klimatycznych. Zważywszy, że związki fenolowe, w tym kwasy fenolowe (substancje biogenetycznie związane z garbnikami) syntetyzowane są w roślinie w odpowiedzi na stres (Kopcewicz, Lewak, 2002), różnice pomiędzy populacjami krwawnika w zawartości garbników w ziele mogą wynikać z niekorzystnych warunków środowiskowych, panujących na badanych stanowiskach naturalnych. Biorąc pod uwagę, że aktywność farmakologiczna zieleńca krwawnika uwarunkowana jest głównie zawartością badanych związków czynnych (olejku eterycznego i garbników), surowiec ten pochodzący ze stanowisk

citronellol	-	0,74	0,62	-	0,40	-	0,34	0,14	1,16	0,19	0,31	0,40	0,74	0,50
citronellol	-	0,74	0,62	-	0,40	-	0,34	0,14	1,16	0,19	0,31	0,40	0,74	0,50
tlenek	-	0,74	0,62	-	0,40	-	0,34	0,14	1,16	0,19	0,31	0,40	0,74	0,50
kariofilenu	0,55	1,15	2,27	1,58	1,76	1,68	1,78	0,84	2,03	0,98	1,85	0,66	3,21	1,61
cariophyllene	0,55	1,15	2,27	1,58	1,76	1,68	1,78	0,84	2,03	0,98	1,85	0,66	3,21	1,61
oxide	0,55	1,15	2,27	1,58	1,76	1,68	1,78	0,84	2,03	0,98	1,85	0,66	3,21	1,61
nerolidol	0,48	4,65	3,95	1,45	0,79	0,72	1,24	0,81	7,77	0,48	2,67	1,81	3,45	2,44
nerolidol	0,48	4,65	3,95	1,45	0,79	0,72	1,24	0,81	7,77	0,48	2,67	1,81	3,45	2,44
eugenol	0,56	0,78	1,34	0,42	0,10	0,66	1,95	0,26	2,18	0,37	0,85	1,02	1,43	0,93
eugenol	0,56	0,78	1,34	0,42	0,10	0,66	1,95	0,26	2,18	0,37	0,85	1,02	1,43	0,93
bisabolol	0,10 e	1,85 c	3,69 b	0,77 d	0,30 d	1,87 c	5,85 a	1,13 c	1,53 c	0,32 d	1,29 c	0,59 d	3,33 b	1,65
bisabolol	0,10 e	1,85 c	3,69 b	0,77 d	0,30 d	1,87 c	5,85 a	1,13 c	1,53 c	0,32 d	1,29 c	0,59 d	3,33 b	1,65
izo Eugenol	-	-	-	0,28	0,25	0,83	0,71	0,46	1,03	0,33	-	0,09	2,69	0,74
izo Eugenol	-	-	-	0,28	0,25	0,83	0,71	0,46	1,03	0,33	-	0,09	2,69	0,74
mirystycyna	-	0,20	0,35	0,88	-	0,23	2,25	0,18	0,48	0,15	0,31	0,18	0,95	0,55
miristicin	-	0,20	0,35	0,88	-	0,23	2,25	0,18	0,48	0,15	0,31	0,18	0,95	0,55
chamazulen	5,28 c	1,33 d	1,37 d	2,20 d	10,15 b	0,88 e	13,44 ab	4,52 c	2,54 d	16,75 a	13,03 ab	1,89 d	1,77 d	5,94
chamazulene	5,28 c	1,33 d	1,37 d	2,20 d	10,15 b	0,88 e	13,44 ab	4,52 c	2,54 d	16,75 a	13,03 ab	1,89 d	1,77 d	5,94

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

naturalnych, niejednorodny pod względem chemicznym może charakteryzować się zróżnicowanym działaniem leczniczym. Pozyskanie standaryzowanego surowca, o określonych cechach jakościowych możliwe jest jedynie w przypadku uprawy tej rośliny.

WNIOSKI

1. Badane populacje krwawnika pospolitego różniły się istotnie zawartością olejku eterycznego (0,17–0,60%) i garbników (0,51–2,67%) w ziele.

2. Najwyższą zawartością olejku eterycznego charakteryzowało się ziele zebrane na stanowisku Zdory w woj. warmińsko-mazurskim, a garbników na stanowisku Terka w województwie podkarpackim.

3. Badane populacje różniły się udziałem oznaczonych w olejku związków chemicznych, w tym dwóch najważniejszych, tj. chamazulenu (od 0,88% do 16,75%) i bisabololu (od 0,10% do 5,85%).

PIŚMIENNICTWO

- Angielczyk M., Bączek K., Geszprych A., Osińska E., Przybył J., Roslon W., Szymona J., Węglarz Z., 2005.** Lecznicze rośliny dziko rosnące. Centrum Doradztwa Rolniczego w Brwinowie, Oddział w Radomiu, Radom, 104 ss.
- Benedek B., Rothwangl-Wiltschnigg K., Rozema E., Gjoncaj N., Reznicek G., Jurenitsch J., Kopp B., Glasl S., 2008.** Yarrow (*Achillea millefolium* L.): Pharmaceutical quality of commercial samples. *Die Pharmazie – An International Journal of Pharmaceutical Sciences*, 63: 23-26.
- Bimbirate K., Ragazinskiene O., Maruska A., Kornysowa O., 2008.** Comparison of the chemical composition of four Yarrow (*Achillea millefolium* L.) morphotypes. *Biologija*, 54: 208-212.
- Duke J.A., Bogenschutz-Godwin M.J., duCullier J., Duke P.A.K., 2002.** Handbook of Medicinal Herbs. CRC Press Boca Raton, London, New York, Washington, 870 ss.
- Farmakopea Polska VIII. Tom 1. 2008. Polskie Towarzystwo Farmaceutyczne, Warszawa, 1452 ss.
- Figueiredo A.C., Cristina A., Barroso J.G., Pais M.S., 1992.** Composition of the Essential Oils from Two Populations of *Achillea millefolium* L. ssp. *millefolium*. *J. Chromatograph. Sci.*, 30: 392-395.
- Gudaityte O., Venskutonis P.R., 2007.** Chemotypes of *Achillea millefolium* transferred from 14 different locations in Lithuania to the controlled environment. *Biochem. System. Ecol.*, 35: 582-592.
- Haziri A.L., Aliaga N., Ismaili M., Govori-Odai S., Leci O., Faiku F., Arapi V., Haziri I., 2010.** Secondary Metabolites in Essential Oil of *Achillea millefolium* (L.) Growing Wild

in East Part of Kosova. *Amer. J. Biochem. Biotechnol.*, 6: 32-34.

- Kohlmünzer S., 2000.** Farmakognozja. Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa, 670 ss.
- Kopcewicz J., Lewak S., 2002.** Fizjologia roślin. PWN, 582 ss.
- Mockute D., Judzentiene A., 2003.** Variability of the essential oils composition of *Achillea millefolium* ssp. *millefolium* growing wild in Lithuania. *Biochem. System. Ecol.*, 31: 1033-1045.
- Mockute D., Judzentiene A., 2002.** Chemical composition of the essential oils of *Achillea millefolium* ssp. *millefolium* (yarrow) growing wild in Vilnius. *Chemija*, ss. 97-102.
- Tuberoso C., Kowalczyk A., 2009.** Chemical composition of the Essentials oils of *Achillea millefolium* L. isolated by different distillation methods. *J. Essential Oil Res.*, 21: 108-111.
- Van Wyk B-E., Wink M., 2004.** Medicinal Plants of the World. MedPharm Polska, Wrocław, 480 ss.
- Węglarz Z., Geszprych A., Kosakowska O., Osińska E., Pelc M., Przybył J.L., 2009.** Intraspecific diversity of Polish wild growing medicinal plants being introduced into cultivation. *Pam. Puł.*, 151(1): 381-392.
- Willuhn G., 2004.** *Millefolii herba*. ss. 399-403; W: Herbal drugs and phytopharmaceuticals; ed.: Wichtl M.; Medpharm Scientific Publishers, Stuttgart and CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington.

K. Bączek, O. Kosakowska, J. Przybył, A. Kuczerenko, E. Pióro-Jabrucka, Z. Węglarz

CHEMICAL VARIABILITY OF WILD GROWING POPULATIONS OF COMMON YARROW (*ACHILLEA MILLEFOLIUM* L.)

Summary

The aim of the present work was to determine the total content of tannins as well as the content and composition of essential oil in wild growing common yarrow populations. The herb of this plant was collected in 2011 from 13 natural sites, at full blooming stage. The yarrow populations differed significantly both for tannin and for essential oil contents. The total content of tannins, estimated according to Polish Pharmacopoeia VIII, ranged from 0.51 to 2.67%. Populations originated from the Podkarpackie voivodship were characterized by higher content of tannins in comparison to that found in other regions. The essential oil content varied from 0.17 to 0.60%. The GC analysis showed the presence of 26 compounds and the dominants were sabinene, α -terpinene and chamazulene. The content of chamazulene and bisabolol, both responsible for anti-inflammatory activity of yarrow essential oil, ranged from 0.88 to 16.75% and from 0.10 to 5.85%, respectively.

key words: yarrow, natural site, essential oil, tannins

Skład i druk:

Dział Upowszechniania i Wydawnictw IUNG-PIB
ul. Czartoryskich 8, 24-100 Puławy, tel.: (81) 8863421 w. 301, e-mail: duw@iung.pulawy.pl
IUNG-PIB – zam. 29/F/14
format A4, 280 egz.