

УДК 547.913

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА *THYMUS GUBERLINENSIS* ILJIN

© Л.И. Алексеева<sup>1\*</sup>, А.Г. Быструшкин<sup>2</sup>, И.В. Груздев<sup>1</sup>, Л.В. Тетерюк<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт биологии Коми научного центра УрО РАН, ул. Коммунистическая, 28, 167610, Сыктывкар (Россия) e-mail: alexeeva@ib.komisc.ru

<sup>2</sup>Ботанический сад УрО РАН, ул. 8 Марта, 202а, корп. 6, 620016, Екатеринбург (Россия) E-mail: maipriuner@rambler.ru

Впервые приводятся данные по химическому составу эфирных масел растений *Thymus guberlinensis* Пјп (тимьян губерлинский). Методом хромато-масс-спектрометрии в нем идентифицировано 41 вещество, составляющих 99% от общей суммы. Выявлено высокое содержание монотерпенов (75,14–79,69%) и варибельность состава эфирного масла в зависимости от условий произрастания.

Ключевые слова: *Thymus guberlinensis* Пјп, тимьян губерлинский, эндемик, эфирное масло, хромато-масс-спектрометрия

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №07-04-96102-р\_урал\_а; грант №09-04-90784-моб\_ст), Программы Президиума РАН «Биологическое разнообразие», Федерального агентства по образованию РФ в рамках задания НИР Курганского государственного университета №1.3.09.

### Введение

Род *Thymus* (тимьян) сем. Lamiaceae популярен в традиционной медицине многих стран и народов как ценное лекарственное сырье [1, 2]. Настои рекомендуются применять как отхаркивающее и болеутоляющее средство при острых и хронических бронхитах. Для представителей рода *Thymus* (тимьян) показана антимикробная [3], антиоксидантная [4] и спазмолитическая [5] активности. Наибольший интерес исследователей привлекает состав эфирных масел представителей данного рода [6]. В этом плане тимьяны Урала до сегодняшнего дня остаются слабоизученными.

Целью данной работы было выявление состава эфирного масла одного из эндемичных видов Южного Урала *Thymus guberlinensis* Пјп (тимьян губерлинский). Систематическое положение этого вида до настоящего времени вызывает споры. В сводке флоры европейской части СССР Ю.Л. Меницкий [7] объединяет *T. guberlinensis* Пјп с близким видом *T. mugodzhanicus* Klok. et Shost., считая отличия в форме и размерах средних стеблевых листьев, опушенности чашечки, описанные М.М. Клоковым [8], недостаточно обоснованными. В данной работе мы рассматриваем *T. guberlinensis* Пјп в узком объеме. *T. guberlinensis* – петрофитный и горно-степной эндемик Южного Урала. Представляет собой сильно одревесневающий полукустарничек с явно выраженным многолетним стволиком и моноподиально нарастающими анизотропными осевыми побегами. Вегетативно не размножается, хотя контактирующие с почвой части растения могут формировать придаточные корни. На осевых ветвях формируется большое количество (до 10) сближенных побегов, поэтому генеративные растения тимьяна губерлинского приобретают характерный плотный подушковидный габитус. Побеги серые или серовато-коричневые, равномерно слабоопушенные. Как и у некоторых других видов этого рода, у *T. guberlinensis* выражена дифференциация побегов [9]. Удлиненные ростовые вегетативные побеги нарастают моноподиально в течение ряда лет, а укороченные полурозеточные генеративные побеги развиваются по озимому типу. К осени первого года развития они представляют собой пазушные укороченные побеги с 1–5 мелкими листьями. На следующий год из них развиваются монокарпические генеративные побеги высотой 5–10 см с 7–15 парами листьев и соцветием, которое несет 15–30 цветков. Чашечка цветка голая, бледно-зеленая, венчик розовый или розовато-сиреневый. Средние стеблевые 2–4 пары листьев широко эллиптические, 3–4 мм

\* Автор, с которым следует вести переписку.

шириной, с тремя жилками. Нижние стеблевые 2–3 пары листьев с черешком, длина которого достигает 1/3 листа. Верхние стеблевые листья с двумя парами жилок, не отличаются друг от друга по форме и размерам. Цветение продолжительное, с конца июня до второй половины августа. Для получения сырья пригодны молодые 1–2 летние побеги, так как для вида характерно раннее и сильное одревеснение побегов.

### Экспериментальная часть

Места отбора образцов расположены в центральной части ареала тимьяна губерлинского, на Южном Урале в горно-степной зоне южной части Зилаирского плато и северной части Губерлинского мелкосопочника в бассейне реки Сакмары, правого притока Урала. Отбор образцов растительного сырья провели 11–16 июля 2008 г. (в фазе полного цветения) в природных ценопопуляциях *T. guberlinensis*.

Ценопопуляция **I** расположена в Хайбуллинском районе Республики Башкортостан на горных склонах с выходами серпентинитовых горных пород на высоте 250–370 м н.у.м. (координаты 51°43' с.ш., 57°30' в.д.). Растительность представлена горно-степными и петрофитными ассоциациями кустарниково-типчачковыми, ковыльно-типчачковыми и низкотравно-злаковыми с доминантами: *Festuca valesiaca*, *T. guberlinensis*, *Stipa pennata*, *Spirea crenata*, *Artemisia rupestris*, *Gallium verum*, *Asplenium septentrionale*, *Dianthus acicularis*, *Minuartia krascheninnicovii*, *Orostachys spinosa*.

Ценопопуляция **II** расположена в Хайбуллинском районе Республики Башкортостан у с. Янтышево на известняковых скалах по левому берегу р. Сакмара на высоте 280 м н.у.м. Растительность представлена отдельными группировками в расщелинах скал с преобладанием *T. guberlinensis*, *Dianthus acicularis*, *Minuartia krascheninnicovii*, *Elytrigia reflexiaristata*, *Linaria uralensis*.

Ценопопуляция **III** расположена в Кувандыкском районе Оренбургской области на выходах метаморфизированных кристаллических сланцев у нежилого п. Верхнее Утягулово на высоте 450 м н.у.м. Растительность щебнистого плато представлена горно-степными и петрофитными ассоциациями низкотравными бобово-злаковыми, мордовниково-полынно-типчачковыми, разнотравно-горноколосниково-чабрецовыми с доминантами: *T. Guberlinensis*, *Dianthus acicularis*, *Minuartia krascheninnicovii*, *Orostachys spinosa*, *Festuca valesiaca*, *Artemisia rupestris*, *Veronica spicata* s.l., *Elytrigia pruinifera*, *Echinops ritro*, *Hedisarum argyrophyllum*, *Astragalus helmii*.

Подготовку сырья (высушивание до воздушно-сухого состояния), отбор проб и получение эфирного масла производили с использованием общепринятых приемов [10]. В состав проб входили стебли молодых побегов (40% от массы собранного сырья), листья и соцветия (соответственно 18 и 25%). Одревесневшие части растений (16%) удаляли. Эфирное масло получали методом гидродистилляции из воздушно-сухого сырья. Навеску сырья массой 50,0 г загружали в колбу емкостью 1 л, заливали водой (0,5 л) и доводили до кипения. Длительность одной отгонки составляла 3 ч.

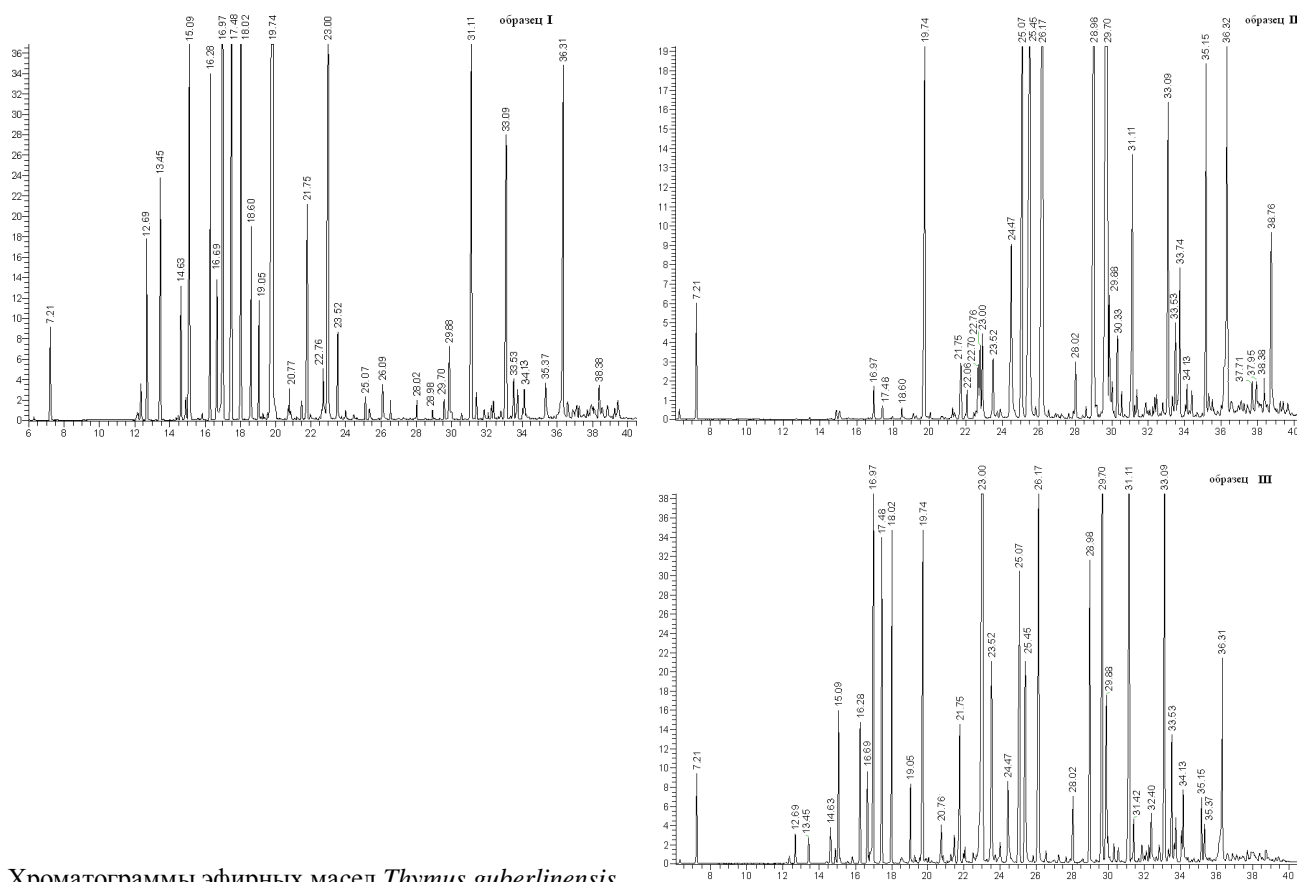
Анализ эфирного масла проводили на хромато-масс-спектрометре «Trace DSQ» (Thermo) в режиме ионизации электронным ударом, энергия электронов 70 эВ, диапазон масс 50–650 а.е.м. Условия определения: программирование температуры термостата колонок 40 °С (4 мин) – 4 °С/мин – 200 °С, кварцевая капиллярная колонка 30 м × 0,32 мм × 0,25 мкм (TR-1, Thermo). Газ-носитель – гелий, чистота – 99,99%. Скорость потока газа-носителя через колонку – 0,6 мл/мин, деление потока – 1 : 50, температура испарителя – 280 °С, детектора – 200 °С.

### Обсуждение результатов

В эфирном масле *T. guberlinensis* методом хромато-масс-спектрометрии было идентифицировано 41 соединение (табл.), которые составляют 99% от суммы эфирного масла. Результаты анализа приведены в таблице, хроматограммы показаны на рисунке. Наряду с соединениями, часто выявляемыми в составе эфирных масел тимьянов (линалоол, камфора, терпинен-4-ол, кариофиллен, гермакрен-Д, α-терпинеол, кариофиллена оксид, δ-кадинен), в образцах *T. guberlinensis* выделены азулен, транс-4-изопропил-1-метил-2-циклогексен-1-ол, транс-4,5-эпокси-каран, 1,3,5-триметиленциклогептан, 3,7-диметил-2,6-октаденилового эфира бутановой кислоты и эудесм-7(11)-ен-4-ол, которые не характерны для растений этого рода [2, 6, 12]. Вместе с тем в составе эфирного масла *T. guberlinensis* не обнаружены тимол, карвакрол и их эфиры.

Проведенный химический анализ трех образцов показал высокую вариабельность состава эфирных масел *T. guberlinensis*. Среди идентифицированных соединений только 16 характерны для всех обследованных ценопопуляций (табл.). Кроме качественных выявлены различия в количественном составе. Эфирное масло растений *T. guberlinensis*, произрастающего на серпентинитовых горных склонах (ценопопуляция **I**) отличает высокое содержание линалоола. В случае *T. guberlinensis*, произрастающего на известняковых скалах (ценопопуляция **II**), основными компонентами эфирного масла являются ацетат гераниола, гераниаль и ацетат нерола. В случае *T. guberlinensis*, произрастающего на метаморфизированных кристаллических сланцах (ценопопуляция **III**), основными компонентами эфирного масла являются терпинен-4-ол и ацетат гераниола. Различия в

составе эфирных масел между образцами *T. guberlinensis* обусловлены, по нашему мнению, различием почвенных условий произрастания растений, как это показано для некоторых других видов *Thymus* [11].



Хроматограммы эфирных масел *Thymus guberlinensis*

Состав эфирного масла тимьяна губерлинского *T. guberlinensis*

Соединение	Время удерживания	Содержание компонентов, % от суммы эфирного масла		
		I	II	III
1	2	3	4	5
$\alpha$ -пинен	12,69	1,90	—	0,29
Камфен	13,45	2,49	—	0,25
$\beta$ -пинен	14,63	2,50	—	0,35
$\beta$ -мирцен	15,09	4,49	—	1,70
$\alpha$ -терпинен	16,28	3,61	—	1,47
<i>o</i> -цимол	16,69	2,65	—	1,34
Эукалиптол	16,97	7,47	0,26	5,33
<i>цис</i> - $\beta$ -Оцимен	17,48	6,72	0,12	3,33
$\gamma$ -терпинен	18,02	6,88	—	3,58
<i>цис</i> - $\beta$ -терпинеол	18,60	2,25	0,10	—
Терпинолен	19,05	1,39	—	0,95
Линалоол	19,74	21,44	3,61	4,19
<i>транс</i> -4-изопропил-1-метил-2-циклогексен-1-ол	20,77	0,55	—	0,38
Камфора	21,75	2,92	0,60	2,06
( <i>S</i> )- <i>Цис</i> -вербенол	22,06	—	0,23	—
Борнеол	22,70	—	0,57	—
<i>транс</i> -4,5-эпокси-каран	22,76	0,73	1,76	—
Терпинен-4-ол	23,00	8,79	1,81	18,10
$\alpha$ -терпинеол	23,52	1,21	0,59	2,54
<i>цис</i> -гераниол	24,47	—	2,17	1,25
Нераль	25,07	0,41	7,19	3,92
<i>транс</i> -гераниол	25,45	—	6,35	2,85
1-деканол	26,09	0,56	—	—
Гераниаль	26,17	—	13,99	7,39

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5
γ-элемен	28,02	0,36	0,50	0,75
Нерола ацетат	28,98	0,15	10,63	3,61
Гераниола ацетат	29,70	0,22	26,02	10,26
β-бурбонен	29,88	1,20	0,77	1,81
1,3,5-триметиленциклогептан	30,33	–	0,77	–
Кариофиллен	31,11	5,26	2,35	6,76
Гермакрен Д	33,09	3,51	2,50	5,48
Азулен	33,53	0,93	0,86	2,30
цис-α-бизаболен	33,74	–	2,21	–
δ-кадинен	34,13	0,60	0,32	1,23
3,7-диметил-2,6-октадениловый эфир бутановой кислоты	35,15	–	2,79	1,10
транс-неролидол	35,37	0,60	–	0,35
Кариофиллена оксид	36,31	6,87	7,32	4,28
Спатчуленол	37,71	–	0,28	–
τ-кадинол	37,95	–	0,51	–
α-кадинол	38,38	0,53	0,44	–
Эудесм-7(11)-ен-4-ол	38,76	–	1,66	–

В целом для эфирного масла *T. guberlinensis* характерно высокое содержание монотерпенов – 75,14–79,69%. В образце **II** выявлено доминирование ациклических монотерпенов – 69,96%, в образцах **I** и **III** – ациклических (соответственно 33,36 и 28,42%) и неароматических моноциклических монотерпенов (соответственно 32,51 и 42,43%). Учитывая, что в состав эфирного масла *T. guberlinensis* не входят ароматические моноциклические монотерпены, можно отнести этот вид к нефенольному хемотипу.

### Выводы

Таким образом, проведенные исследования позволили выявить качественный и количественный химический состав эфирного масла эндемичного уральского вида *T. guberlinensis*. В его составе идентифицировано 41 соединение. Полученные данные свидетельствуют, что состав эфирного масла образцов травы *T. guberlinensis*, собранных на Южном Урале, варьируется. Основной причиной такой вариативности являются различия в экологических условиях произрастания растений.

### Список литературы

1. Гринкевич Н.И., Ладыгина Е.А. Фармакогнозия. Атлас: учебн. пособие. М., 1989. 512 с.
2. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование. Семейства *Hippuridaceae* – *Lobeliaceae*. СПб., 1991. С. 100–109.
3. Ismaili H., Sosa S., Brkic D., Fkih-Tetouani S., Ildrissi A., Touati D., Aquino R.P., Tubaro A. Topical anti-inflammatory activity of extracts and compounds from *Thymus broussonettii* // J. Pharmacy Pharmacology. 2002. V. 54. №8. P. 137–1140.
4. Sokmen A., Gulluce M., Akpulat H.A., Daferera D., Tepe B., Polissiou M., Sokmen M., Sahin F. The in vitro antimicrobial and antioxidant activities of the essential oils and methanol extracts of endemic *Thymus spathulifolius* // Food Control. 2004. №15. P. 627–634.
5. Szentandrassy N., Szentesi P., Magyar J., Nánási P.P., Csernoch L. Effect of thymol on kinetic properties of Ca and K currents in rat skeletal muscle // BMC Pharmacology. 2003. №3. P. 9.
6. Банаева Ю.А., Покровский Л.М., Ткачев А.В. Исследование химического состава эфирного масла представителей рода *Thymus* L., произрастающих на Алтае // Химия растительного сырья. 1999. №3. С. 41–48.
7. Меницкий Ю.Л. Род 8. Тимьян – *Thymus* L. // Флора европейской части СССР. Т. 3. Л., 1978. С. 191–204.
8. Клоков М.М. Род 1299. Тимьян – *Thymus* L. // Флора СССР. М.-Л., 1954. Т. 21. С. 470–590.
9. Гогина Е.Е. Изменчивость и формообразование в роде Тимьян. М., 1990. 208 с.
10. Государственная фармакопея СССР. Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. 11-е изд. 1987. 386 с.
11. Feo V.D., Bruno M., Tahiri B., Napolitano F., Senatore F. Chemical Composition and antibacterial activity of essential oils from *Thymus spinulosus* Ten. (Lamiaceae) // J. Agric. Food Chem. 2003. V. 51 №13. P. 3849–3853.
12. Thyme: The genus *Thymus*. London, New York: Taylor, Francis, 2002. 330 p.

Поступило в редакцию 20 мая 2009 г.