

УДК 547.913:582.929.4:543.544.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА ВИДОВ ТИМЬЯНА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Е.Л. Маланкина^{1*}, Л.Н. Козловская¹, А.Н. Кузьменко², А.А. Евграфов²(¹ФГБОУ ВО РГАУ–МСХА имени К.А. Тимирязева; ²ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России; *e-mail: gandurina@mail.ru)

Методом газовой хроматографии проведено сравнительное изучение компонентного состава эфирного масла культиваров тимьяна ползучего (*Thymus serpyllum* L.) и близких видов в целях выявления маркерных соединений для идентификации лекарственного сырья. В эфирном масле одного из образцов обнаружены нетипичные для представителей семейства Яснотковые пропionatoны.

Ключевые слова: тимьян ползучий, тимьян лимонный, эфирное масло, компонентный состав, газовая хроматография.

При оценке качества лекарственного сырья тимьяна необходимо уделять внимание как количественному, так и качественному составу эфирного масла, что позволит получать ожидаемый лечебный эффект [1]. Многие виды тимьяна морфологически очень похожи, и определение их видовой принадлежности часто затруднено. Так, сырье тимьяна ползучего (*Thymus serpyllum* L.) – вида, включенного в XIII издание Государственной Фармакопеи Российской Федерации, часто заменяют видами, близкими по морфологическим признакам [2]. Кроме того, *Thymus serpyllum* и *Th. × citriodorus* (Pers.) Schreb., как и многие другие виды рода *Thymus* L., характеризуются сильным химическим полиморфизмом. По преобладающим компонентам эфирного масла их подразделяют на отдельные хемотипы. Выявлены хемотипы с высоким содержанием гераниола, гермакрена D, цитраля, линалоола, Е-кариофиллена,

α-терпенилацетата, карвакрола или тимола [3–6]. Доминирующим считается линалоольный тип, для которого характерно отсутствие или очень малое число фенольных компонентов. Тимольный хемотип проявляет себя как рецессивный и наследуется только при скрещивании с тимольным хемотипом [7]. Именно этот хемотип представляет наибольший интерес для фармацевтической промышленности.

При получении лекарственного сырья в культуре предпочтение отдают определенным сортам и культиварам. Однако заявленные как тимьян ползучий они часто оказываются гибридными образцами. Изучение компонентного состава эфирного масла этих растений может подтвердить или опровергнуть принадлежность образца к искомому виду и, соответственно, определить возможность его использования в качестве источника для получения лекарственного растительного сырья.

Т а б л и ц а 1

Происхождение изучаемых образцов *Thymus* L.

Вид	Название сорта	Происхождение образца
<i>Thymus serpyllum</i> L.	Пурпурно-фиолетовый	Селекционно-семеноводческая фирма «Гавриш», Россия
<i>Thymus serpyllum</i> L.	Пикантный	Агрофирма «СеДеК», Россия
<i>Thymus × citriodorus</i> (Pers.) Schreb.	–	Австрия, «Arch Noa»
<i>Thymus x citriodorus</i> (Pers.) Schreb.	Variegata	Россия, УНПЦ «Овощная опытная станция имени В.И. Эдельштейна»

Цель работы состояла в сравнительном изучении компонентного состава эфирного масла культиваров тимьяна ползучего и близких видов в целях выявления маркерных соединений для идентификации сырья.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны 4 образца, близкие по морфологическим признакам к *Thymus serpyllum* L. и *Thymus × citriodorus* (Pers.) Schreb. (табл. 1)

Использовали растения, выращенные на территории УНПЦ «Овощная опытная станция имени В.И. Эдельштейна». Отбор проб сырья проводили в фазе цветения растений. Масса навески свежего сырья для определения содержания эфирного масла составляла 50 г. Опыты проводили с трехкратной повторностью. Количественное определение содержания эфирного масла в сухом сырье осуществляли методом 1 по ГФ РФ (XIII издание) в лаборатории кафедры овощеводства РГАУ – МСХА [2].

При проведении исследований по определению компонентного состава использовали образцы эфирного масла, растворенные в гексане

в соотношении 1:300. Их изучали методом газовой хроматографии на хроматографе «Shimadzu GC-2010» с масс-спектрометрическим детектором «GCMS-QP 2010». Режим хроматографирования: газ-носитель – гелий («ос.ч.»), расход по колонке 1,2 мл/мин, деление потока 1:20, объем вводимой пробы 0,5 мкл. Капиллярная неполярная колонка «Optima-1» («Macherei-Nagel DBR», длина 25 м, внутренний диаметр 0,25 мм). Градиент температуры 60 °С/мин, далее 5 °С/мин до 200 °С, затем 25 °С/мин до 275 °С, изотерма 1 мин. Диапазон регистрации 33–400 *m/z*.

Обсуждение результатов

Наиболее высокое содержание эфирного масла отмечалось у растений *Thymus x citriodorus* (Pers.) Schreb. и составляло 1,08% в пересчете на сухую массу, что превышало величину этого показателя для растений других образцов почти в два раза. Были проведены исследования по выявлению основных компонентов эфирного масла в образцах, которые существенно различались как по содержанию, так и по составу основных компонентов. Наибольшие различия обнаружены между компонентными составами эфир-

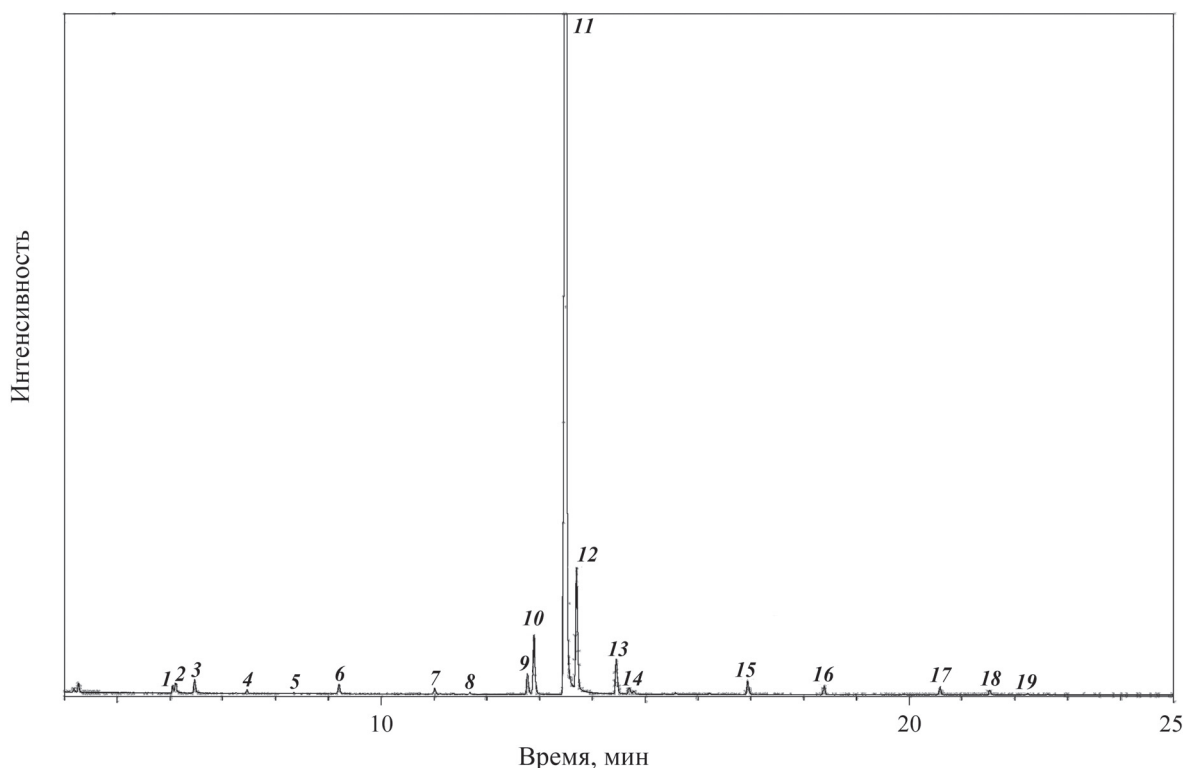


Рис. 1. Хроматограмма эфирного масла образца *Thymus x citriodorus* (Pers.) Schreb.: 1 – 2-октен-1-ол, 2 – 3-октанон, 3 – 3-октанол, 4 – эвкалиптол, 5 – *цис*-сабинен-гидрат, 6 – α -туйон, 7 – борнеол; 8 – α -терпинеол; 9 – *цис*-гераниол, 10 – *транс*-цитраль, 11 – *транс*-гераниол, 12 – *цис*-цитраль, 13 – тимол, 14 – карвакрол, 15 – неролацетат, 16 – β -кариофиллен, 17 – β -бисаболен, 18 – линалилбутаноат, 19 – кариофиллен оксид

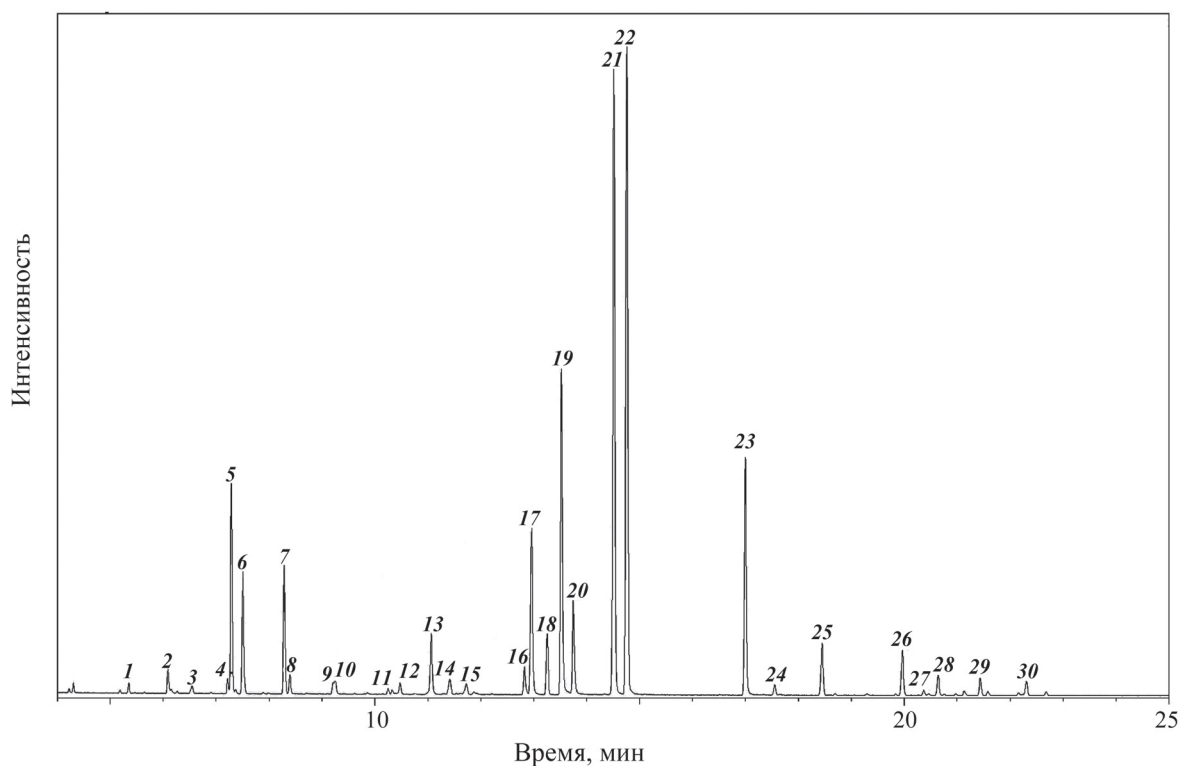


Рис. 2. Хроматограмма эфирного масла растений образца *Thymus serpyllum* L., сорт Пикантный: 1 – α -пинен, 2 – 2-октен-1-ол, 3 – β -мирцен, 4 – α -терпинолен, 5 – *n*-цимол, 6 – эвкалиптол, 7 – γ -терпинен, 8 – *цис*-сабинен-гидрат, 9 – *транс*-сабинен-гидрат, 10 – α -туйон, 11 – камфора, 12 – *транс*-3-карен-2-ол, 13 – борнеол, 14 – 1-терпинен-4-ол, 15 – α -терпинеол, 16 – *цис*-гераниол, 17 – *транс*-цитраль, 18 – метиловый эфир тимола, 19 – *транс*-гераниол, 20 – *цис*-цитраль, 21 – тимол, 22 – карвакрол, 23 – неролацетат, 24 – α -бурбонен, 25 – β -кариофиллен, 26 – гермакрен D, 27 – γ -элемен, 28 – β -бисаболен, 29 – α -кариофиллен, 30 – кариофиллен оксид

ных масел образцов *Thymus x citriodorus* (Pers.) Schreb. (рис. 1) и *Thymus serpyllum* L., сорт Пикантный (рис. 2).

Как видно из табл. 2, у изучаемых образцов тимьяна ползучего содержание фенольных соединений достаточно высокое – сумма тимола и карвакрола составляет от 43,89 до 50,91%, причем соотношение этих компонентов различается у разных образцов. В эфирном масле образца *Thymus serpyllum* L. сорта Пикантный тимол и карвакрол синтезировались из общего предшественника *n*-цимола практически в равном количестве, а в эфирном масле образца *Thymus serpyllum* L. сорта Пурпурно-фиолетовый преобладал тимол, на который приходится 41,14%, тогда как содержание карвакрола составляет 9,77%. Следует отметить, что в эфирном масле обоих сортов в заметном количестве присутствуют и ациклические соединения. Так, у образца *Thymus serpyllum* L. сорта Пикантный содержание *транс*-гераниола достигает 11%, а в эфирном масле образца *Thymus serpyllum* L. сорта Пурпурно-фиолетовый отмечено высокое содержание *транс*-цитраля – 10,71%.

В эфирном масле образцов *Thymus serpyllum* L. сортов Пикантный и Пурпурно-фиолетовый доля γ -терпинена составила 3,67 и 2,05% соответственно. В целом состав эфирного масла этих двух образцов можно оценить как типичный для тимольно-карвакрольного хемотипа, наиболее востребованного в медицине.

Образец *Thymus x citriodorus* (Pers.) Schreb. имеет типичный для тимьяна лимонного состав эфирного масла с преобладанием ациклических спиртов (в нашем случае 83% *транс*-гераниола), что и проявляется в ярком лимонном аромате.

Как следует из табл. 2, в эфирном масле растительного образца *Thymus x citriodorus* (Pers.) Schreb. сорт *Variegata* содержание тимола составляет более 50%. Такой результат позволяет предположить, что это межвидовой гибрид, но с другими родительскими формами.

Особенность эфирного масла данного образца заключается в присутствии такого соединения, как изоборнил пропионат (12,92%). Для эфирных масел представителей семейства *Lamiaceae*, в частности рода *Thymus* L., характерно присутствие ацетатов. Пропионаты

Т а б л и ц а 2

Содержание основных компонентов эфирного масла в сырье изучаемых образцов

Thymus L.

Наименование компонента	*RI	<i>Thymus</i> × <i>citriodorus</i> сорт Variegata	<i>Thymus</i> × <i>citriodorus</i>	<i>Thymus</i> <i>serpyllum</i> сорт Пикантный	<i>Thymus</i> <i>serpyllum</i> сорт Пурпурно- фиолетовый
α-Туйен	921	–	–	–	0,08
α-Пинен	927	–	–	0,25	0,1
Камфен	939	–	–	–	0,19
2-Октен -1-ол	957	1,02	0,28	0,56	1,84
3-Октанон	959	–	0,50	–	0,17
3-Октанол	974	0,91	0,53	–	0,31
β-Мирцен	975	–	–	0,29	–
Терпинолен	1002	–	–	0,38	0,16
<i>n</i> -Цимол	1004	–	–	5,78	4,82
Эвкалиптол	1013	0,66	0,14	3,63	1,21
γ-Терпинен	1044	–	–	3,67	2,05
<i>цис</i> -Сабинен-гидрат	1048	1,44	0,03	0,55	1,5
<i>транс</i> -Сабинен-гидрат	1081	–	–	0,31	0,42
α-Туйон	1083	–	0,38	0,5	2,83
Камфора	1120	–	–	0,18	0,41
Изопинокарвеол	1123	0,44	–	–	–
<i>транс</i> -3-Карен -2-ол	1128	–	–	0,33	0,19
<i>цис</i> -Вербенол	1129	0,1	–	–	–
Ментон	1133	0,08	–	–	–
<i>цис-n</i> -Мента-2,8-диен-1-ол	1145	0,35	–	–	–
Борнеол	1149	2,57	0,27	1,92	8,95
Неоментол	1158	0,35	–	–	–
1-Терпинен-4-ол	1161	0,83	–	0,56	1,2
Дигидрокарвон	1170	–	–	–	0,12
α-Терпинеол	1172	3,44	0,05	0,4	0,37
<i>цис</i> -Гераниол	1211	1,5	0,98	0,95	–
<i>транс-n</i> -Мента-2,8-диен-1-ол	1212	1,61	–	–	–

Окончание табл. 2

Наименование компонента	*RI	<i>Thymus × citriodorus</i> сорт <i>Variegata</i>	<i>Thymus × citriodorus</i>	<i>Thymus serpyllum</i> сорт Пикантный	<i>Thymus serpyllum</i> сорт Пурпурно-фиолетовый
<i>транс</i> -Цитраль	1216	–	2,92	6,03	10,71
Карвон	1217	1,25	–	–	–
Метилловый эфир тимола	1226	–	–	1,96	6,08
Пиперитон	1227	0,27	–	–	–
<i>транс</i> -Гераниол	1236	1,5	83,34	11,06	
Линалилацетат	1243	–	–	–	–
<i>цис</i> -Цитраль	1244	–	6,84	3,27	–
Тимол	1270	53,46	1,58	21,46	41,14
Карвакрол	1279	6,05	0,30	22,43	9,77
9-Метил- <i>транс</i> -декалон	1327	2,77	–	–	–
Изоборнилпропионат	1356	12,92	–	–	–
Неролацетат	1363	–	0,66	7,85	–
α -Бурбонен	1384	–	–	0,33	–
β -Кариофиллен	1418	1,99	0,41	1,92	1,22
Гермакрен D	1475	0,46	–	1,57	0,59
γ -Элемен	1490	0,08	–	0,15	–
β -Бисаболен	1501	–	0,35	0,67	1,43
Аллоаромадендрен-9-ен	1502	1,12	–	–	–
δ -Кадиеп	1515	0,07	–	–	–
α -Кариофиллен	1534	–	–	0,57	1,84
Линалилбутаноат	1541	–	0,21	–	–
<i>Z</i> - α - <i>транс</i> -Бисаболен эпексид	1564	0,13	–	–	–
Кариофиллен оксид	1570	2,61	0,04	0,47	0,30
Сумма монотерпенов	–	31,26	97,13	50,43	43,71
Сумма сесквитерпенов	–	6,46	0,80	5,68	5,38
Сумма ароматических соединений	–	62,28	1,88	43,89	50,91
Содержание эфирного масла в сырье, %	–	0,55	1,08	0,68	0,57

*RI – индекс удерживания (Ковача) компонента на неподвижной жидкой фазе.

больше характерны для семейства *Asteraceae*, в частности для родов *Artemisia* L. и *Tanacetum* L., которые обладают сильными инсектицидными свойствами [9]. Если пропионаты и образуются в эфирном масле *Lamiaceae*, в частности, у представителей рода *Lavandula* L., то большая их часть распадается при перегонке, и они чаще обнаруживаются только в экстракционных маслах. Кроме того, можно предположить, что появление данного компонента связано с вари-

егатностью (пестролистностью). Белые участки листа представляют собой клетки с измененным в результате мутаций генотипом. Вероятно, отсутствие хлорофилла может быть связано с другими генетическими изменениями, в том числе и компонентным составом эфирного масла. Однако данная гипотеза требует проверки на других вариегатных сортах представителей семейства Яснотковые, в частности душицы и шалфея с аналогичными изменениями в окраске листьев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маланкина Е.Л., Ткачёва Е.Н., Аль Карави Х., Козловская Л.Н. // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2018. Т. 21. № 7. С. 11.
2. Государственная фармакопея РФ. М., 2015. XIII издание. Том II; ФС. 2.5. 0047.15. С. 60.
3. Thompson, J.D. Population structure and the spatial dynamics of genetic polymorphism in *Thyme* / *Thyme: The Genus Thymus*. N.Y., 2002. P. 44.
4. Thompson J.D., Chalchat J.C., Michet A. et al. // J. Chem. Ecol. 2003. Vol. 29. N 4. P. 859.
5. Degenhardt J., Crocoll Ch., Schimmel J. et al. // Terpenbiosynthese in Thymian, Salbei und anderen Lippenblutern (Lamiaceae) // 6. Fachtagung Arznei- und Gewürzpflanzen. Berlin, 2011. P. 32.
6. Маланкина Е.Л., Х. Аль Карави, Дул В.Н., Козловская Л.Н. // Вопросы обеспечения качества лекарственных средств. 2018. Т. 20. № 2. С. 27.
7. Schimmel J. Krause S., Arndt N. et al. // Julius-Kühn-Archiv. 2014. Vol. 446. N 7. Tagung Arznei- und Gewürzpflanzenforschung. Wien, S. 67.
8. Arun K. // J. Pharmacognosy and Phytotherapy. 2009. Vol. 1. N 5. P. 52 .

Поступила в редакцию 01.02.2019
Получена после доработки 02.03.2019
Принята к публикации 14.03.2019

DETERMINATION OF THE COMPONENT COMPOSITION OF ESSENTIAL OIL OF THYME SPECIES BY THE METHOD OF GAS CHROMATOGRAPHY

E.L. Malankina^{1*}, L.N. Kozlovskaya¹, A.N. Kuzmenko², A.A. Evgrafov²

(¹ Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Russian State Agrarian University-Moscow Timiryazev Agricultural Academy; ² I.M. Sechenov First Moscow State Medicine University; *e-mail: gandurina@mail.ru)

The method of gas chromatography is conduct the comparative study of component composition of essential oil of cultivars of *Thymus serpyllum* L., and near kinds for exposure of marker connections for authentication of raw material. In the essential oil of one of the specimens discovered propionates, are typical representatives of the family Lamiaceae.

Key words: *Thymus serpyllum* L., *Thymus x citriodorus* (Pers.) Schreb. essential oil, component composition, gas chromatography..

Сведения об авторах: Маланкина Елена Львовна – профессор кафедры овощеводства, ФГБОУ ВО РГАУ – МСХА имени К.А. Тимирязева, докт. с.-х. наук (gandurina@mail.ru); Козловская Ламара Николаевна – доцент кафедры ботаники, селекции и семеноводства садовых растений, ФГБОУ ВО РГАУ – МСХА имени К.А. Тимирязева, канд. биол. наук (lkozlovskaya@mail.ru); Кузьменко Алексей Николаевич – профессор кафедры аналитической, физической и коллоидной химии ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский университет), докт. фарм. наук (kuzmenko.mma@mail.ru); Евграфов Александр Александрович – доцент кафедры аналитической, физической и коллоидной химии ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский университет), канд. фарм. наук (afkx_farm@mail.ru).