

На правах рукописи

Рабжаева Арюна Николаевна

**ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ
АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ *THYMUS BAICALENSIS* SERG.
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ**

03.00.05 – ботаника

03.00.16 – экология

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Улан-Удэ – 2010

Работа выполнена в Байкальском институте природопользования
СО РАН

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Раднаева Лариса Доржиевна

кандидат биологических наук
Жигжитжапова Светлана Васильевна

Официальные оппоненты: доктор биологических наук, профессор
Анцупова Татьяна Петровна

кандидат биологических наук
Баханова Милада Викторовна

Ведущая организация: Институт общей и экспериментальной
биологии СО РАН

Защита состоится 24 марта 2010 г. в 15 час. 00 мин. на заседании
Диссертационного совета Д 212.022.03 при Бурятском государст-
венном университете по адресу: 670000 г. Улан-Удэ, ул. Смолина,
24а, конференц-зал.

Факс: (3012) 210588, e-mail: d21202203@mail.ru;
aryuna-ln@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Бурятского
государственного университета.

С авторефератом диссертации можно ознакомиться на сайте Бу-
рятского государственного университета www.bsu.ru.

Автореферат разослан « 20 » февраля 2010 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
кандидат биологических наук

Н. А. Шорноева

Актуальность темы исследования. Род *Thymus* L. (тимьян, чабрец, богородская трава) – один из крупных родов семейства яснотковых *Lamiaceae* Lindl, насчитывает свыше 40 видов (Растительные ресурсы СССР, 1991). Род *Thymus* L. отличается большим разнообразием трудно дифференцированных форм, которым придается различное таксономическое значение. Следствием этого является неупорядоченность номенклатуры и критическое состояние систематики рода. В природных условиях в большинстве случаев они не различаются сборщиками и практически используются наравне с типичной формой тимьяна ползучего *Thymus serpyllum* L.s.l. (Банаева и др., 1999).

Тимьян используется в традиционной медицине многих стран и народов как ценное лекарственное растение. Терапевтическая активность препаратов тимьяна связана с присутствием в них различных классов биологически активных веществ – флавоноидов, дубильных веществ, макро- и микроэлементов, эфирного масла (Атлас ареалов и ресурсов лекарственных растений СССР, 1983). Специфический приятный запах травы, прежде всего, связан с эфирным маслом. Для видов рода характерен значительный полиморфизм не только морфологических признаков, но и компонентного состава эфирных масел (Банаева и др., 1999). *Thymus baicalensis* Serg. – широко распространенный вид Байкальской Сибири. Несмотря на широкое использование тимьянов в медицине, химический состав эфирного масла тимьянов Бурятии не исследован.

Целью исследований является изучение влияния экологических факторов на накопление, содержание и состав эфирного масла, макро- и микроэлементов *Thymus baicalensis* Serg. в условиях Байкальской Сибири и Северной Монголии.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

1. Выявление особенности фитоценотической приуроченности и ресурсная оценка *Thymus baicalensis* в Байкальской Сибири и Северной Монголии.

2. Определение количественного и качественного состава эфирного масла *Thymus baicalensis* флоры Байкальской Сибири и Северной Монголии в сравнении с *Thymus gobicus* Tschern, *Thymus sibiricus* Klock. et. Shost.

3. Установление зависимости химического состава эфирного масла *Thymus baicalensis* от фитоценотической приуроченности, экологических факторов (коэффициента экстремальности погодных условий) и от фенологической фазы развития растений.

4. Определение макро- и микроэлементного состава *Thymus baicalensis* в зависимости от фитоценотической приуроченности, фенологической фазы развития растения.

Научная новизна. Данная работа является первым систематическим исследованием особенностей химического состава эфирного масла, макро- и микроэлементов представителей рода *Thymus L.* Бурятии и Монголии в зависимости от экологических факторов. Данные компонентного состава эфирных масел, полученные с помощью газо-хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) впервые были обработаны с помощью метода главных компонент (МГК) для представления в наглядной форме данных эксперимента. Исследовано влияние степени экстремальности (отклонений от средних многолетних) температурно-влажностных погодных характеристик трехлетних сезонов 2006-2008 годов на качественный и количественный химический состав фракций эфирных масел, выделенных из тканей надземных органов тимьянов Бурятии и Монголии.

Практическая и теоретическая значимость. Полученные результаты существенно расширяют и дополняют сведения по химическому составу и экологическим особенностям произрастания растений Бурятии, позволяют расширить сырьевую базу эфирномасличных растений за счет видов рода *Thymus L.*, произрастающих на территории Бурятии, дополняют сведения о динамике накопления биологически активных веществ в лекарственных растениях и показывают зависимость их содержания от условий произрастания и сроков сбора растения. Исследование химического состава эфирных масел имеет и теоретическое значение, так как позволяет изучить биогенез терпеноидов в природе. Полученные данные могут быть использованы при мониторинге генофонда флоры Байкальского региона. Материалы работы могут быть применены в преподавании курса «Химия природных соединений», «Химия лекарственных соединений» на химическом, медицинском и биологическом факультетах Бурятского Государственного Университета. Полученные результаты представляют интерес для преподавания спецкурсов по экологии растений в высших и средних учебных заведениях.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Накопление биологически активных веществ (эфирного масла, макро- и микроэлементов) в надземной части и количественный состав основных компонентов эфирного масла *Thymus baicalensis* флоры Байкальской Сибири и Северной Монголии связаны с их фитоценотической приуроченностью. По качественному составу основных компонентов эфирные масла тимьяна байкальского, произрастающие в разных фитоценозах, близки, однако в их составе обнаружен ряд соединений (например, трициклен, карен-3), специфичных для отдельных сообществ.

2. Содержание компонентов в эфирном масле *Thymus baicalensis* зависит от экстремальности погодных условий и фенологической фазы развития растений. Установлена прямая зависимость между коэффициентом экстремальности гидротермических условий и выходом эфирного масла.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на IV школе-семинаре молодых ученых России «Проблемы устойчивого развития региона» (Улан-Удэ, 2007), на Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, посвященной 75-летию БГУ «Современные проблемы этноэкологии и традиционного природопользования» (Улан-Удэ, 2007), на III Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2007), на Международной конференции студентов, аспирантов, молодых ученых «Ломоносов-2008» (Москва, 2008), на III Международной конференции «Традиционная медицина: состояние и перспективы дальнейшего развития» (Улан-Удэ, 2008), на Всероссийской научной конференции «Фундаментальные науки – медицине». (Новосибирск, 2008 г).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 14 печатных работ, в том числе две – в изданиях, рекомендуемых ВАК РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка используемой литературы. Работа изложена на 125 страницах машинописного текста, содержит 12 рисунков, 12 таблиц. Список литературы состоит из 185 наименований, в том числе 15 на иностранных языках.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи работы.

Глава 1. Накопление биологически активных соединений в растениях в зависимости от экологических факторов (литературный обзор)

Проведен анализ литературных данных по составу эфирных масел, роли эфирных масел в растительных организмах и их биологической активности. Подробно охарактеризовано влияние условий произрастания на содержание эфирных масел, макро- и микроэлементов. Рассмотрены особенности изменчивости, видообразования в роде *Thymus* L.

Глава 2. Район, объекты и методы исследований

Объектом для исследований является тимьян байкальский *Thymus baikalensis* Serg. – широко распространенный вид в Байкальской Сибири и в Северной Монголии (Булганский и Прихубсугульский) (табл. 1). Исследования проводились в 2006-2008 гг.

Ботаническая идентификация видов проведена с помощью традиционных методов систематики (Флора Сибири, 1997). Определение запасов сырья проводили в ценопопуляциях методом учетных площадок (Энциклопедический словарь..., 1999, Методика..., 1986).

Площадь ценопопуляции рассчитывали путем приравнивания ее к конкретной геометрической фигуре. Координаты определяли с помощью GPS (Vista-Garmina).

Для выделения эфирного масла из надземной части растительного сырья использовали метод гидродистилляции. Химический состав эфирных масел из надземных частей растений исследовали, используя метод хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent Packard HP 6890 N с квадрупольным масс-спектрометром (HP MSD 5973) в качестве детектора.

Определение концентраций макро- и микроэлементов в надземной части тимьяна байкальского осуществлялось методом атомно-абсорбционной спектрометрии на приборе AAS "Solaar M6".

Исследовано 39 образцов эфирного масла из 11 районов Бурятии и 3 районов Монголии. Статистическую обработку данных также проводили с использованием пакета прикладных программ Excel 2007. Традиционные инструменты в этой области – графики и диаграммы – плохо справляются с задачей визуализации, когда возникает необходимость изобразить более трех взаимосвязанных величин. Первым выбором в визуализации множества данных является ортогональное проецирование на плоскость первых двух главных компонент (PC1, PC2). Плоскость проектирования является, по сути плоским двумерным «экраном», расположенным таким образом, чтобы обеспечить «картинку» данных с наименьшими искажениями. Поэтому данные компонентного состава образцов эфирного масла, полученные с помощью ГХ-МС, были обработаны с помощью метода главных компонент для представления в наглядной форме данных эксперимента.

Глава 3. Видовое разнообразие, особенности биологии *Thymus baicalensis* и оценка запасов тимьянов Байкальской Сибири и Монголии

Во флоре Бурятии насчитывается 10 видов растений рода *Thymus L.* (Определитель растений Бурятии, 2001), во флоре Монголии – 8 (Грубов, 2008). По жизненной форме виды рода тимьян являются полукустарничками. Большинство из них являются эндемиками и сформировались в течение плейстоцен-голоцена (Намзалов, 1999).

Thymus baicalensis Serg. – многолетний невысокий полукустарник. Тимьян байкальский имеет стабильные морфологические признаки в форме листьев и характере опушения, отличающие его от других видов. Так, листья продолговато-эллиптические или широколанцетные, волоски на верхней поверхности листьев очень короткие, щетинистые или листья совершенно голые. Стебли распластанные, опушенные, венчики темно-розовые. Тимьян байкальский – неэндемик, произрастает в Саяно-байкальском районе, Байкальское нагорье, Витимское нагорье, Монголии

(Флора Сибири, 1997). *T. baicalensis* приурочен к степным каменистым фитоценозам, растет на скалах.

Плотность запасов сырья *T. baicalensis* изменяется в зависимости от фитоценотической приуроченности от 10,6 г/м² (разнотравно-нителестниковый) до 33,8 г/м² (вострещово-осоковый) (табл. 1).

Таблица 1
Район, фитоценоз, плотность запаса сырья, выход эфирного масла
Thymus baicalensis

Район, местность, фитоценоз, координаты места сбора, высота над уровнем моря	Плотность запаса сырья, г/м ²	Выход масла, %
Селенгинский район, таволго-миндалевый, N 51°16'49.5", E 106°21'25.0", 688 м	30,2±2,5	0,80
Кяхтинский район, мелкотравно-ленскотипчаковый, N 50°43'05.8", E 106°29'53.8", 732 м	13,5±1,4	0,80
Закаменский район, окрестности с. Баянгол, разнотравно-алтайсколуковый, N 50°44'11", E 103°27'13", 700 м	30,1±5,0	1,04
Ольхон, низкотравно-вострещовый, N 53°14'20", E 107°30'42", 579 м	20,8±10,2	0,22
Приморский хребет, разнотравно-перистоковыльный, N 53°08'00", E 106°52'33", 463 м	17,6±6,4	1,15
Окинский район, местность Цинцин-талай, вострещово-осоковый, N 52°38'49", E 099°39'34", 1346 м	33,8±3,1	1,16
Бичурский район, вострещово-крыловоковыльный, N 50°38'44", E 106°55'69", 757 м	30,5±2,3	1,00
Иволгинский район, холоднопопынно-злаковый, N 53°49'55", E 109°54'33", 548 м	29,5±3,8	1,30
Заиграевский район, злаково-разнотравно-солодковый, N 51°50'06", E 108°15'47", 550 м	20,3±9,3	0,72
Хубсугульский аймак Монголии, разнотравно-нителестниковый, N 50°16'04.2", E 100°04'27.1", 1645 м	10,6±7,3	1,00

Глава 4. Влияние экологических факторов на накопление и химический состав эфирных масел тимьянов Байкальской Сибири и Северной Монголии

Химический состав эфирного масла Thymus baicalensis в зависимости от фитоценотической приуроченности

Все образцы эфирного масла тимьяна байкальского *T. baicalensis* были приготовлены в строго одинаковых условиях (из сырья, собранного и обработанного одинаковым образом), что дает возможность сравнивать материал. Эфирное масло тимьяна байкальского представляет собой легкоподвижную жидкость желтого цвета с приятным специфическим запахом. Выход масла составил 0,22-1,16%, наибольший выход эфирного масла

1,16% – в вострещово-осоковом фитоценозе (табл. 1). В исследованных образцах обнаруживается до 62 компонентов. По качественному составу основных компонентов эфирные масла тимьяна байкальского из разных точек сбора близки. Основные компоненты эфирных масел всех образцов: β -мирцен 0,4-5,5 %, *n*-цимол 1,1-18,3 %, 1,8-цинеол 0,3-6,3 %, γ -терпинен 1,4-14,4 %, борнеол 3,0-18,5 %, α -терпинеол 1,4-52,5 %, тимол 0,5-26,4 %, карвакрол 1,1-39,3 %.

Несмотря на то, что в целом состав масла для всех образцов похож между собой, в некоторых образцах встречаются в значительных количествах компоненты, отсутствующие в других образцах. Так, трициклен присутствует только в образцах эфирного масла *T. baicalensis*, произрастающих в разнотравно-перистоковыльном и злаково-разнотравно-солодковом фитоценозах, карен-3 присутствует только в масле *T. baicalensis* из разнотравно-перистоковыльного фитоценоза, такие компоненты как цис-ментенол, трансментенол, π -цимен-8-ол, куминовый альдегид, метиловый эфир карвакрола, борнилацетат, карвакролацетат в некоторых образцах вовсе отсутствуют, соединения сесквитерпенового ряда – β -бурбонен, β -элемен, β -копаен, гумулен, γ -муролен, β -бисаболен, γ -, σ -кадинены – составляют минорное количество и содержатся лишь в некоторых образцах (табл. 2).

Таблица 2

Химический состав эфирного масла *Thymus baicalensis*, фаза цветения, 2008 г. (фрагмент таблицы)

компоненты	Содержание эфирного масла в % от цельного масла			
	вострещово-крылово-ковыльный	холодно-польно-злаковый	разнотравно-перистоковыльный	мелкотравно-ленскоитичка-ковый
<i>n</i> -цимол	6,2	14,6	14,4	15,0
γ -терпинен	9,7	9,8	9,1	11,5
борнеол	9,4	12,8	7,3	7,9
α -терпинеол	6,1	8,8	1,9	1,6
тимол	0,9	3,3	5,0	0,0
карвакрол	39,3	14,4	29,8	36,4
трициклен	-	0,1	0,1	-
карен-3	-	-	0,1	-
гермакрен D	1,9	0,7	1,2	0,9
бициклогермакрен	0,5	-	-	0,4
β -бисаболен	-	-	0,1	-

Результаты проведенного исследования позволяют заключить, что качественный состав основных компонентов эфирного масла тимьяна байкальского в пределах изученных ценопопуляций не изменяется в зависимости от фитогеографической приуроченности. Различия же наблюдаются в количественном соотношении основных компонентов, а также в наличии или отсутствии минорных, спорадически появляющихся компонентов.

Изменение химического состава эфирного масла тимьяна байкальского в зависимости от фенологической фазы развития

Содержание эфирного масла может резко колебаться в зависимости от фазы развития или оставаться почти неизменным (Балковая, ... 1955). Наибольшее количество эфирного масла было выделено в фазу цветения (рис.1).

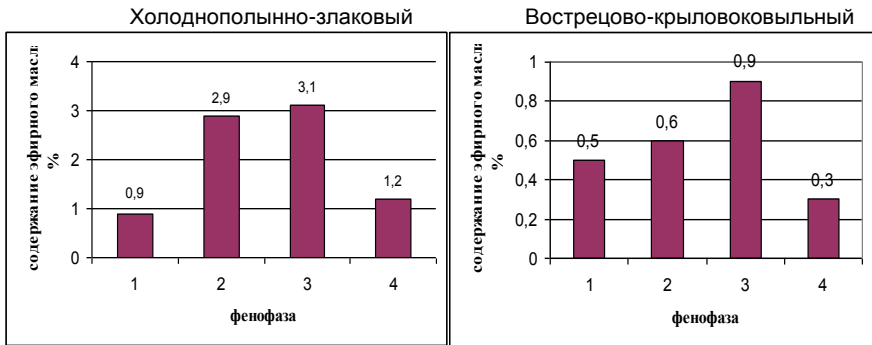


Рис. 1. Выход эфирного масла *Thymus baicalensis* в различные фазы развития растения, 2007 г. 1-фаза вегетации, 2-фаза бутонизации, 3-фаза цветения, 4-фаза плодоношения

На различных фенофазах развития растений вида *T. baicalensis*, в составе эфирного масла можно выделить ряд компонентов общих для всех образцов – β -мирцен, *n*-цимол, γ -терпинен, борнеол, α -терпинеол, терпинеол-4, тимол, карвакрол.

Количественное содержание указанных компонентов меняется от образца к образцу. Заметное изменение их количества в процессе фенологического развития растения можно объяснить образованием новых функциональных органов, в клетках которых синтезируется дополнительный набор веществ или наоборот подавляются (Королук и др., 2002).

В образцах эфирного масла тимьяна байкальского, собранного в холоднополюнно-злаковом фитоценозе, при переходе из фазы вегетации в фазу бутонизации наблюдается тенденция снижения содержания β -мирцена, α -терпинеола, а при переходе из фазы бутонизации в фазу цветения их содержание вновь увеличивается, в фазу плодоношения снова идет

спад, содержание *n*-цимола, γ -терпинена при переходе из фазы вегетации в фазу бутонизации увеличивается. Содержание *n*-цимола и γ -терпинена в образцах эфирного масла *T. baicalensis*, произрастающего в вострещово-крыловоковывильном фитоценозе, изменяется прямо пропорционально друг другу. Содержание тимола во все фазы развития существенно не изменяется. В те фенофазы развития растения, на которых происходит закладка нового органа (фаза бутонизации – цветка, фаза плодоношения – плода) увеличивается и содержание карвакрола, который выступает на первый план.

Таким образом, эфирное масло *T. baicalensis* по мере развития растения и в связи с выполнением той или иной физиологической функции (формирование и развитие цветка, образование плода) претерпевает изменения в своем составе. Однако, набор основных компонентов (*n*-цимол, γ -терпинен, борнеол, α -терпинеол, терпинеол-4, тимол, карвакрол) эфирного масла остается постоянным, хотя и меняется их количественное содержание в масле.

**Сравнительный анализ химического состава
эфирного масла тимьяна байкальского в зависимости
от температурно-влажностных условий**

С целью количественной оценки погодных условий в разные годы нами был вычислен гидротермический коэффициент экстремальности $k_{\text{эстр}}$. (Журавская и др., 1998; Филипова, 2003). Коэффициент экстремальности представляет собой отношение средней температуры (t °С) месяцев вегетации до сбора (май-август) к среднему количеству осадков, выпавших в эти месяцы (мм): $k_{\text{эстр}} = t$ °С/мм (табл. 3).

Таблица 3

Выход эфирного масла *Thymus baicalensis*
в зависимости от коэффициента экстремальности
(вострещово-крыловоковывильный фитоценоз)

Год сбора	Выход эфирного масла в расчете на воздушно-сухое сырье, %	Средняя температура с мая по август, t°С	Среднее количество выпавших осадков с мая по август, мм	Гидротермический коэффициент экстремальности, $k_{\text{эстр}}$.
2006	0,75	15,2	57,3	0,27
2007	0,97	16,9	56,5	0,30
2008	0,69	15,8	63,0	0,25

Исследовано влияние коэффициента экстремальности (температурно-влажностных характеристик) в течение трех лет (2006-2008 гг.) на качест-

венный и количественный химический состав эфирных масел из надземных органов тимьяна байкальского, собранного в модельных фитоценозах (холоднопопынно-злаковом и вострецово-крыловоковыльном) (табл. 1).

Из таблицы 3 видно, что выход эфирного масла тимьяна байкальского прямо пропорционален коэффициенту экстремальности. Данные исследования обработаны методом главных компонент (МГК, программный пакет Sirius[®] фирмы Pattern Recognition Systems).

Образцы эфирного масла *Thymus baicalensis* (вострецово-крыловоковыльный фитоценоз), различаются по годам сбора, т.е. состав масла зависит от гидротермического коэффициента экстремальности (рис. 2).

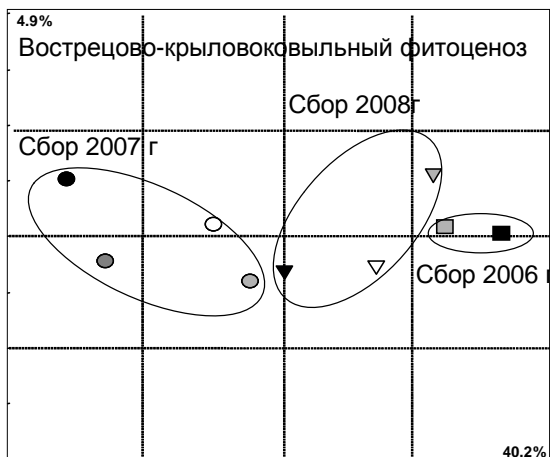


Рис.2. Метод главных компонент. Распределение образцов *Thymus baicalensis* по компонентному составу эфирного масла.

Светло-серый – фаза цветения, черный – фаза вегетации, белый – фаза бутонизации, серый – фаза плодоношения

Метод главных компонент также позволяет установить, что изменения в составе эфирного масла на разных стадиях развития менее заметны по сравнению с изменением состава эфирного масла в разные годы.

Качественный состав основных составляющих эфирного масла остается постоянным в течение периода наблюдения и представлен кислородсодержащими монотерпенами – *n*-цимол, γ -терпиненом, борнеолом, α -терпинеолом, терпинеолом-4, тимолом и карвакролом. Увеличение коэффициента экстремальности отражается на количественном содержании компонентов. Так, содержание *n*-цимола, γ -терпинена в эфирном масле уменьшается, а содержание карвакрола увеличивается с увеличением коэффициента экстремальности. Содержание борнеола и α -терпинеола характеризуется обратной зависимостью.

Имеются соединения, которые исчезают и появляются в разные годы (карен-3, α -туйен, камфен, сабинен, 1-октен-3-ол, α – фелландрен, транс- β -оцимен, *n*-нонаналь, цис-сабиненгидрат, α -копаен, β -бурбонен, β -элемен,

кариофиллен, β -копаен, гумулен, гермакрен D, бициклогермакрен, α -бисаболен, σ -, γ -кадинен) (табл. 4). Вероятно, эти изменения носят приспособительный характер к условиям недостатка влаги.

Таблица 4

Состав эфирного масла *Thymus baicalensis* в разные годы сбора сырья (вострещово-крыловоковыльный фитоценоз, фаза цветения)

№	Компоненты	Содержание компонентов в % от цельного масла		
		2006	2007	2008
1	туйен-3		1,4	0,3
2	α -пинен	1,5	2,1	0,4
3	камфен		2,0	0,3
4	сабинен		0,6	0,1
5	1-октен-3-ол		0,5	0,6
6	β -пинен	0,4	0,5	0,1
7	β -мирцен	1,6	7,1	0,9
8	α -фелландрен		0,2	
9	карен-3		0,1	
10	α -терпинен	1,2	2,4	0,9
11	п-цимол	18,5	16,9	6,2
12	лимонен	0,8	1,1	0,3
13	1,8-цинеол	4,0	1,8	
14	γ -терпинен	19,3	7,8	6,7
15	транс-сабиненгидрат	2,1	2,7	2,9
17	терпинолен	0,2	0,3	0,2
18	транс- β -оцимен		0,3	
19	линалоол	0,1	0,5	1,3
20	цис-ментенол			0,1
21	транс-ментенол			0,1
22	хризантенон	0,1		
23	цис-сабинен-гидрат		0,1	
23	камфора	0,6	0,4	0,5
24	борнеол	12,4	5,3	9,4
25	терпинеол-4	2,0	2,3	1,9
26	л-цимен-8-ол	0,4	0,1	0,3

27	α -терпинеол	10,2	11,2	6,1
28	цис- β -оцимен		0,3	
29	куминовый альдегид			0,4
31	метилловый эфир карвакрола			0,3
33	борнилацетат	0,4	0,2	0,3
34	тимол	3,0	0,1	1,0
35	карвакрол	28,3	29,1	39,3
36	тимолацетат	1,2	1,0	
37	карвакролацетат			1,9
38	α -копаен	-		
39	β -элемен	0,6		
41	кариофиллен		0,8	3,9
42	гумулен	0,2		0,2
43	гермакрен D		0,3	1,9
45	бициклогермакрен			0,5
46	γ -кадинен	0,5		0,2
47	σ -кадинен			0,4
48	α -бисаболен		0,3	2,7
49	спатчуленол	0,2		0,2
50	кариофиллен оксид		0,2	1,0

Примечание: * – компоненты приведены в порядке увеличения времени удерживания; знак «-» означает, что содержание соответствующего компонента не превышает 0,1%.

Таким образом, для *Thymus baicalensis* характерно увеличение выхода эфирного масла по мере роста экстремальности погодных условий. При изменении коэффициента экстремальности основные направления биосинтеза соединений остаются неизменными, хотя и происходит их усиление или ослабление.

Сравнительная характеристика эфирного масла различных видов тимьянов Байкальской Сибири и Северной Монголии

В исследованных образцах эфирных масел тимьянов флоры Бурятии и Монголии идентифицировано более 40 компонентов. Основная часть исследованных нами эфирных масел представлена терпеноидами (около 90%). Среди монотерпеновых соединений доминирующими компонентами являются *n* – цимол, γ -терпинен, борнеол, α -терпинеол, терпинеол-4, тимол, карвакрол. Сесквитерпеновая фракция представлена кариофилленом, γ -муроленом, гермакреном D, бициклогермакреном, β -бизаболеном, γ -кадином, σ -кадином, α -бизаболеном, окисью кариофиллена, однако содержание их невелико (табл. 5). Различия в составе эфирных масел исследованных образцов наблюдаются в количественном соотношении отдельных компонентов. Так, процентное

содержание n – цимол и γ -терпинена в масле тимьяна сибирского намного больше, чем в эфирном масле тимьяна байкальского. В случае борнеола и α -терпинеола наблюдается обратная зависимость.

Для растений рода *Thymus* флоры Бурятии и Монголии характерно накопление ароматических спиртов тимола и карвакрола. Эфирное масло тимьяна байкальского отличается высоким содержанием карвакрола при одновременно низком содержании тимола. В образце эфирного масла тимьяна сибирского и тимьяна гобийского доминирующим компонентом является тимол. В эфирном масле тимьяна гобийского в отличие от других образцов обнаружено высокое содержание линалацетата (12,3 %), а в образце *Thymus baicalensis* (мелкотравно-ленскотипчаковый фитоценоз, Хубсугул) – наибольшее количество карвакрола (57,3 %).

Таблица 5

Сравнительный анализ химического состава эфирного масла представителей рода *Thymus* L. (фаза плодоношения, 2008)

Компоненты	Содержание компонентов в % от цельного масла*				
	<i>T. gobicus</i> (разнотравно- нителестниковый, Булганк, Монголия)	<i>T. baicalensis</i> (мелкотравно- ленскотипчаковый, Хубсугул, Монголия)	<i>T. gobicus</i> (востречно- крыловокочувильный) Шар Нохойн там, Монголия)	<i>T. baicalensis</i> (холоднопопынно- злаковый Иволгинский район, Бурятия)	<i>T. sibiricus</i> (низкотравно- востречовый, Баргузинский район, Бурятия)
трициклен				0,1	
туйен-3				0,6	
α -пинен				1,4	0,2
камфен				2,7	
сабинен				0,3	
1-октен-3-ол				0,9	0,2
β -пинен				0,6	0,1
β -мирцен		0,4		0,7	0,2
α -фелландрен					
α -терпинен		0,4		1,4	1,5
п-цимол	10,8	6,7	1,1	22,3	42,3
лимонен				0,7	0,4
1,8-цинеол	2,1	2,6		6,3	2,1
γ -терпинен	5,6	4,0	0,5	7,7	14,0
транс- сабиненгидрат	1,6	3,7	1,2	4,7	-
терпинолен				0,5	0,3

линалоол	1,5	1,1	5,4	1,2	
цис-ментенол				0,4	
транс-ментенол				0,3	
камфора		1,1	0,7	0,9	-
транс-вербенол					0,1
борнеол	6,3	3,0	6,4	14,4	5,2
терпинеол-4	1,5	1,2	0,7	3,9	2,5
п-цимен-8-ол				0,7	0,3
α -терпинеол	3,9	1,2	17,8	2,7	0,7
куминовый альдегид				0,3	
линалилацетат			12,3		
метилловый эфир карвакрола				0,2	
борнилацетат		0,4		0,6	0,2
тимол	46,9	6,1	26,4	1,6	20,9
карвакрол	15,7	57,3	18,2	16,4	1,8
карвеол				0,2	-
тимолацетат	2,0	1,4	1,4	0,2	-
карвакролацетат		6,2		1,2	
кариофиллен	2,2	2,9		1,3	4,9
γ -муролен					0,1
гермакрен D		0,6		0,4	0,8
бициклогермакрен		1,0			
β -бисаболен					0,1
ионол		0,5			
γ -кадинен					0,1
σ -кадинен					0,3
α -бисаболен				0,4	-
спатчуленол		0,6			
кариофиллен оксид		1,5		1,5	0,6

Примечание: * – компоненты приведены в порядке увеличения времени удерживания; знак «-» означает, что содержание соответствующего компонента не превышает 0,1%.

Основываясь на методе главных компонент мы построили модель для дифференциации исследованных видов рода *Thymus*. Использование метода главных компонент позволяет выделить на плоскости отдельные области, соответствующие разным видам тимьянов. Таким образом, несмотря на большой набор компонентов масла и вариабельность их количественного содержания по составу эфирного масла каждый вид тимьяна отграничен от другого (рис. 3).

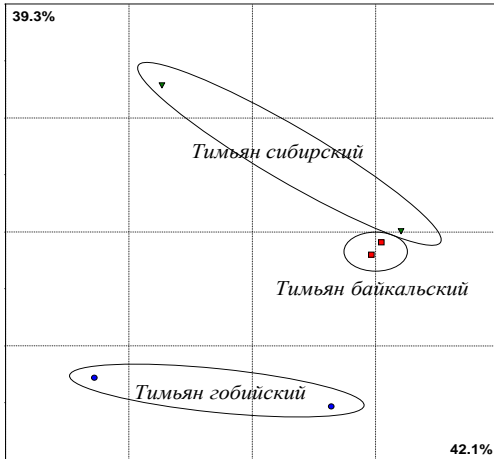


Рис. 3. Метод главных компонент.
Распределение образцов рода *Thymus* L. по видам

При этом выявлена особая позиция *T. gobicus* по составу эфирного масла, заметно отграниченная от более бореальных по происхождению тимьянов (*T. baicalensis*, *T. sibiricus*), что в какой-то мере подтверждает особое систематическое положение видов на секционном уровне. С другой стороны, анализ состава эфирных масел по методу главных компонент отразил некоторое филогенетическое единство тимьянов байкальского и сибирского, хотя морфологические отличия их достаточно стабильные и используются в качестве диагностики, особенно форма листьев и характер опушения.

Макро- и микроэлементный состав Thymus baicalensis в зависимости от стадии фенологического развития растения

Минеральные вещества представлены в растениях макро- и микроэлементами. Микроэлементы входят в состав ферментов и небелковых неферментативных соединений, обладающих каталитическим действием. Некоторые микроэлементы (Cu, Mn, Zn) выполняют специфические функции в защитных механизмах у морозоустойчивых и засухоустойчивых растений (Школьник, 1974; Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989).

В надземной части тимьяна байкальского определено количественное содержание 11 минеральных элементов. Нами выявлены некоторые закономерности в распределении макро- и микроэлементов в течение вегетационного периода, рассмотрим их на примере холоднопопынно-злаковых, востречново-крыловоковыльных фитоценозов.

По мере вегетационного развития содержание магния в образцах тимьяна байкальского, собранного в холоднопопынно-злаковом фитоценозе,

увеличивается. Так, максимальная концентрация магния (0,23 %) отмечена в фазу цветения, а в фазу плодоношения – идет на спад (табл. 6, рис. 4).

Таблица 6

Содержание макро- и микроэлементов в надземной части
Thymus baicalensis в разные фазы вегетации

Фитоценоз		%		Содержание микроэлементов, мг/кг						
		Ca	Mg	Cu	Zn	Mn	Fe	Cr	Co	Ni
Холоднопопынно-злаковый	1	0,85± 1,35	0,19± 0,01	4,44± 1,95	14,94 ±0,08	12,45± 0,93	34,09± 0,07	0,83± 0,98	1,29± 1,42	1,09± 0,34
	2	0,84± 0,16	0,22± 0,02	5,04± 3,74	17,83± 0,11	71,31± 0,98	43,52± 1,53	0,63± 1,12	1,15± 1,93	1,85± 0,42
	3	0,76± 1,63	0,23± 0,35	5,12± 0,24	20,36± 0,09	63,33± 0,18	34,52± 1,72	2,34± 0,34	1,24± 0,51	0,52± 0,91
	4	0,73± 0,12	0,19± 0,09	3,36± 0,31	13,92± 0,21	37,25± 0,79	40,64± 0,85	1,33± 0,86	0,14± 0,24	-
Вострещово-крылово-кочыльный	1	0,63± 0,46	0,18± 0,12	3,74± 1,50	13,59± 0,14	26,42± 0,14	20,99± 0,12	3,61± 0,24	0,53± 0,86	2,21± 0,58
	2	0,74± 0,34	0,18± 0,14	4,31± 0,13	14,64± 0,16	22,90± 0,94	44,22± 0,53	0,56± 0,76	1,75± 1,25	-
	3	0,69± 0,06	0,18± 0,05	4,95± 0,64	19,08± 0,11	40,01± 0,87	44,55± 0,43	2,01± 0,49	0,96± 0,24	0,49± 0,45
	4	0,58± 0,24	0,16± 0,06	3,59± 2,01	11,94± 0,17	11,08± 0,68	24,98± 0,87	1,59± 1,15	1,47± 1,06	2,83± 1,39

Примечание: 1 – вегетация, 2 – бутонизация, 3 – цветение, 4 – плодоношение; прочерк (–) означает, что содержание данного элемента ниже предела обнаружения.

Такая же тенденция сохраняется и для образцов тимьяна байкальского, произрастающего в вострещово-крыловокочыльном фитоценозе. Максимальная концентрация магния (0,18 %) обнаружена в фазу цветения (рис. 4).

Рис. 4. Содержание магния в надземной части *Thymus baicalensis* в разные фазы вегетации

Для образцов тимьяна байкальского, произрастающего в холоднопопынно-злаковом фитоценозе, содержание кальция уменьшается в ходе вегетационного развития. Максимальное значение (0,85%) наблюдается в фазу вегетации. Для тимьяна байкальского, произрастающего в вострещово-крыловоковыльном фитоценозе, наибольшее его содержание отмечено в фазу бутонизации (рис. 5).

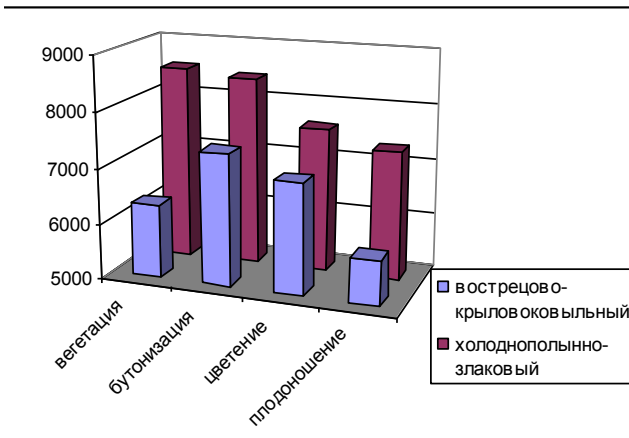


Рис. 5. Содержание кальция в надземной части *Thymus baicalensis* в разные фазы вегетации

Между отдельными парами элементов имеется корреляционная зависимость (Ловкова и др., 1997). Нами обнаружена взаимосвязь между содержанием цинка и меди. Растения тимьяна байкальского (холоднопопынно-злаковый и вострещово-крыловоковыльный фитоценозы), накапливающие цинк накапливают медь. Наибольшее содержание и меди и цинка отмечено в фазу цветения (рис. 6). В отношении остальных микроэлементов – хрома, никеля, ко-

балта – определенной зависимости по фазам вегетации не выявлено. Для тимьяна байкальского, собранного в востречно-крыловоковыльном фитоценозе, выявлена закономерность в отношении микроэлементов – железа и марганца. Содержание данных микроэлементов характеризуется обратной пропорциональностью относительно друг друга. Максимальной концентрации в обоих случаях достигают в фазу цветения (рис. 7).

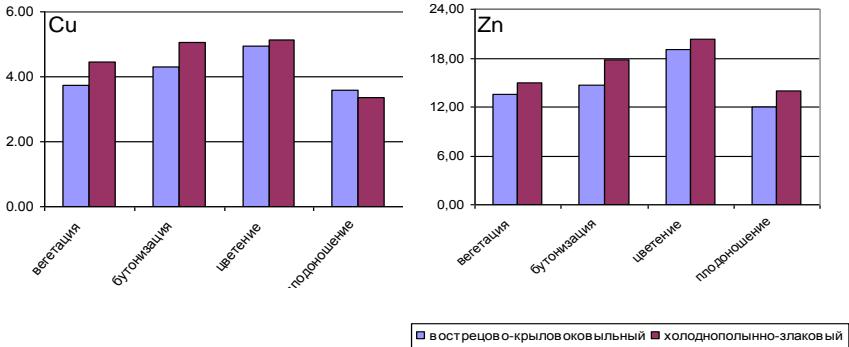


Рис. 6. Содержание Cu и Zn в надземной части *Thymus baicalensis* в разные фазы вегетации

Наибольшее содержание данных металлов обнаружено в фазу бутонизации. Аналогичная ситуация наблюдается и для тимьяна байкальского из востречно-крыловоковыльного фитоценоза – концентрации железа и марганца также обратно пропорциональны друг другу (рис. 7).

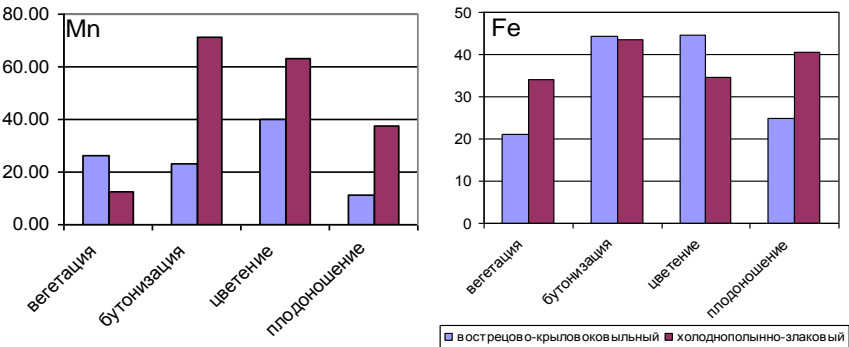


Рис. 7. Содержание Mn и Fe в надземной части *Thymus baicalensis* в разные фазы вегетации

Таким образом, обнаружено, что для *Thymus baicalensis* содержание магния увеличивается, содержание кальция уменьшается в ходе вегетационного развития. Также обнаружена прямая пропорциональность между содержанием цинка и меди и обратная между содержанием железа и марганца в растениях тимьяна байкальского.

**Элементный состав *Thymus baicalensis* Serg.
в зависимости от фитоценотической приуроченности**

Элементный состав тимьяна байкальского, произрастающего в разных фитоценозах количественно различается. Так, максимальным содержанием макроэлементов – кальция и магния – характеризуется образец тимьяна байкальского, произрастающий в разнотравно-перистоковыльном фитоценозе (1,29 %) и (0,68 %) соответственно, минимальным – образцы №6 (таволго-миндалевый – 0,33 %) и №4 (низкотравно-вострецовый – 0,12 %) (табл. 7).

Наибольшее содержание меди и цинка обнаружено в образце тимьяна байкальского из холоднотравно-злакового фитоценоза и вострецово-осокового (5,12 и 28,69 мг/кг соответственно) и наименьшее – в таволго-миндалевом фитоценозе (1,97 и 5,33 мг/кг).

Таблица 7

Содержание макро- и микроэлементов в надземной части
Thymus baicalensis в разных фитоценозах (фаза цветения)

№	%		Содержание микроэлементов, мг/кг						
	Ca	Mg	Cu	Zn	Mn	Fe	Cr	Co	Ni
1	0,76± 1,63	0,23± 0,35	5,12± 0,24	20,36± 0,09	63,33± 0,18	34,52± 1,72	2,34± 0,34	1,24± 0,51	0,52± 0,91
2	0,69± 0,06	0,18± 0,05	4,95± 0,64	19,08± 0,11	40,01± 0,87	44,55± 0,43	2,01± 0,49	0,96± 0,24	0,49± 0,45
3	0,43± 0,72	0,68± 0,67	2,05± 0,59	9,63± 1,56	6,88± 0,67	24,74± 1,54	1,12± 0,78	1,25± 0,42	-
4	1,22± 0,16	0,12± 0,09	2,66± 0,98	8,49± 1,13	15,19± 0,35	26,52± 1,87	4,57± 0,51	0,29± 0,46	-
5	1,29± 0,11	0,12± 0,64	1,99± 0,45	10,12± 1,73	13,20± 1,56	3,98± 1,43	2,39± 0,92	1,19± 0,34	-
6	0,33± 0,98	0,37± 0,35	1,97± 0,25	5,33± 0,99	15,07± 1,23	13,25± 1,64	3,32± 0,46	0,98± 0,56	-
7	0,91± 1,16	0,16± 0,43	4,54± 0,67	28,69± 0,43	19,18± 1,45	12,89± 1,76	0,29± 0,32	0,97± 0,11	0,59± 0,86
8	0,71± 0,94	0,53± 0,72	3,48± 0,48	11,11± 0,75	14,29± 1,24	19,13± 1,64	3,97± 0,81	0,78± 0,13	0,89± 0,58

Примечание: 1-холоднотравно-злаковый, 2-вострецово-крыловоковыльный, 3-мелкотравно-ленкотипчачовый, 4-низкотравно-вострецовый, 5-разнотравно-перистоковыльный, 6-таволго-миндалевый, 7-вострецово-осоковый, 8-разнотравно-алтайсколуковый;

прочерк (–) означает, что содержание данного элемента ниже предела обнаружения.

Железо и марганец являются элементами – антагонистами (Школьник, 1974). Они тесно взаимосвязаны в метаболических процессах, и для нормального развития растений их соотношение должно быть в пределах 1,5-2,5 (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989). Соотношение элементов в надземной фитомассе тимьяна байкальского в вострещово-крыловоковыльном фитоценозе составляет 1,1; для образца №3 (мелкотравно-ленскотипчаковый) – 3,6; для образца №4 (низкотравно-вострещовый) – 1,8; для образца №8 (разнотравно-алтайсколуковый) – 1,3.

Содержание хрома и кобальта в исследуемых образцах широко варьирует в зависимости от места сбора. Содержание никеля варьирует незначительно, в образцах №3 – №6 содержание данного элемента ниже предела обнаружения (табл. 7).

Таким образом, тимьян байкальский характеризуется различным содержанием макро- и микроэлементов в растениях, собранных в разных фитоценозах.

Содержание элементов в растениях тимьяна байкальского соответствуют критериям, установленным для укусов растений и в растительных кормах (Критерии..., 1992), токсические элементы отсутствуют, что свидетельствует о доброкачественности сырья по минеральному составу.

Выводы

1. *Thymus baicalensis* Serg. – широко распространенный вид в степных ландшафтах Байкальской Сибири и Северной Монголии, входит в состав мелкотравно-ленскотипчаковых, низкотравно-вострещовых, злаково-разнотравно-солодковых, таволго-миндалевых, холоднопопынно-злаковых, разнотравно-перистоковыльных, вострещово-осоковых, вострещово-крыловоковыльных, разнотравно-нителистниковых, разнотравно-алтайско-луковых фитоценозов. Наибольшая плотность запасов сырья *T. baicalensis* 33,8 г/м² – в вострещово-осоковом сообществе.

2. Основными компонентами эфирного масла *Thymus baicalensis* флоры Байкальской Сибири и Северной Монголии являются *n*-димол, γ -терпинен, борнеол, α -терпинеол, терпинеол-4, тимол, карвакрол. Анализ данных методом главных компонент показал, что по составу эфирного масла каждый вид тимьяна отграничен от другого и основное отличие в количественном соотношении ароматических фенолов – тимола и карвакрола.

3. Количественный состав основных компонентов эфирного масла *Thymus baicalensis* зависит от фитоценотической приуроченности. Качественный состав доминирующих компонентов тимьяна байкальского *Thymus baicalensis* эфирного масла остается постоянным, но их количественное содержание изменяется в зависимости от экстремальности погодных условий и в ходе фенологического развития. Установлена прямая зависимость между коэффициентом экстремальности гидротермических условий и выходом эфирного масла.

4. В надземной части тимьяна байкальского определено количественное содержание 11 минеральных элементов. На макро- и микроэлементный состав тимьяна байкальского влияет фитоценотическая приуроченность и фенологическое развитие растения.

5. Несмотря на широкое распространение *Thymus baicalensis* на территории Байкальской Сибири и Северной Монголии, запасы его ограничены и требуется контроль за выполнением норм заготовки сырья.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

В изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Жигжитжапова С.В. Химический состав эфирного масла тимьяна байкальского *Thymus baicalensis* Serg., произрастающего в Забайкалье / С.В. Жигжитжапова, А.Н. Рабжаева, И.В. Звонцов, Л.Д. Раднаева // Химия растительного сырья. – 2008. – №1. – С. 73-76.
2. Жигжитжапова С.В. Сравнительная оценка компонентного состава эфирных масел *Thymus baicalensis* Serg. и *Thymus sibiricus* (Serg.) Klok. Et. Shost. / С.В. Жигжитжапова, А.Н. Рабжаева, И.В. Звонцов, Л.Д. Раднаева // Растительные ресурсы. – 2008. – Т. 44. Вып. 3. – С.90-91.

В других изданиях:

3. Раднаева Л.Д. Сравнительная оценка химического состава эфирного масла *Thymus baicalensis* Serg., произрастающего на территории Бурятии и Монголии» / Л.Д. Раднаева, А.Н. Рабжаева, С.В. Жигжитжапова, И.В. Звонцов // Вестник БГУ. – 2008. – С.63-66.
4. Жигжитжапова С.В. Исследование химического состава эфирного масла *Thymus baicalensis* Serg. Сб. науч. тр. Серия: Химия и биологически активные природные соединения» / С.В. Жигжитжапова, А.Н. Рабжаева, И.В. Звонцов, Л.Д. Раднаева. – Улан-Удэ, 2006. – С.13.
5. Жигжитжапова С.В. Состав эфирного масла тимьяна байкальского *Thymus baicalensis* Serg. / С.В. Жигжитжапова, А.Н. Рабжаева, И.В. Звонцов, Л.Д. Раднаева // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы III Всероссийской конференции. – Барнаул, 2007. – С. 20.
6. Рабжаева А.Н. Эфирные масла растений рода *Thymus* L. флоры Бурятии и Монголии / А.Н. Рабжаева, Л.Д. Раднаева, С.В. Жигжитжапова // Проблемы устойчивого развития региона: материалы IV школы-семинара молодых ученых России. – Улан-Удэ, 2007. – С.149-150.
7. Рабжаева А.Н. Состав эфирного масла *Thymus baicalensis* Serg. / А.Н. Рабжаева, С.В. Жигжитжапова, Л.Д. Раднаева, И.В. Звонцов // Актуальные проблемы инноваций с нетрадиционными природными ресур-

- сами и создание функциональных продуктов: материалы IV Рос. науч.-практ. конф. (6-7 июня 2007 г.). – М., 2007. – С.111.
8. Рабжаева А.Н. Эфирные масла рода тимьян, произрастающих в Бурятии / А.Н. Рабжаева, С.В. Жигжитжапова, Л.Д. Раднаева // Современные проблемы этноэкологии и традиционного природопользования: материалы Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием, посвященной 75-летию БГУ (6-7 декабря 2007 г.). – Улан-Удэ, 2007. – С.123-124.
 9. Рабжаева А.Н. Эфирные масла растений рода *Thymus* L. флоры Бурятии и Монголии / А.Н. Рабжаева, Л.Д. Раднаева, С.В. Жигжитжапова // Материалы международной конференции студентов, аспирантов, молодых ученых «Ломоносов-2008». – М., 2008. – С.56.
 10. Рабжаева А. Н., Жигжитжапова С.В., Раднаева Л.Д.. Эфирные масла *Thymus baikalensis* Serg. и *Thymus sibiricus* Serg. / А.Н. Рабжаева, С.В. Жигжитжапова, Л.Д.Раднаева // Фундаментальные науки – медицине: сб. тезисов науч. конф. (Россия, 2-5 сентября 2008 г.). – Новосибирск, 2008. – С.30.
 11. Zhigzhitzhapova S.V. Use and composition of the essential oils of *Thymus* from Buryatia / S.V. Zhigzhitzhapova, A.N. Rabzhaeva, L.D. Radnaeva // Традиционная медицина: состояние и перспективы дальнейшего развития: III Междунар. конф. (18-22 августа 2008 г., Россия). – Улан-Удэ, 2008. – С. 34.
 12. Жигжитжапова С.В. Сравнительный анализ эфирного масла некоторых видов тимьянов Бурятии и Монголии / С.В. Жигжитжапова, А.Н. Рабжаева, Л.Д. Раднаева, С.А. Холбоева // Вестник БГУ, 2009. – С. 46.
 13. Жигжитжапова С.В., Рабжаева А.Н., Раднаева Л.Д., Шатар С. Особенности накопления и состав эфирных масел тимьянов Бурятии и Монголии в зависимости от природных условий / С.В. Жигжитжапова, А.Н. Рабжаева, Л.Д. Раднаева, С. Шатар // Байкальская Азия. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ, Изд. Дом «Экос», 2009. – С. 122-125 .
 14. Zhigzhitzhapova S.V. Essential oils of *Thymus* L. of Buryatia and Mongolia. / S.V. Zhigzhitzhapova, L.D. Radnaeva, A.N. Rabzhaeva, S. Shatar // International Studies on the Essential Oils and Bioactive Constituents of Aromatic and Medicinal Plants from the Mongolia. – Ulaanbaatar, 2009. – P. 38-40.

Подписано в печать 19.02.10. Формат 60x84 1/16.
Усл. печ. л. 1,39. Тираж 100. Заказ 675.

Издательство Бурятского госуниверситета
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24 а