

## ЕТЕРИЧНО МАСЛО ОТ ЦИТРАЛНА МАЩЕРКА СОРТ „СЛАВА”

ГЕНКА ЖЕКОВА

*Институт по розата и етеричномаслените култури, Казанлък*

### Essential Oil from Citral Thyme Variety “Slava”

G. Zhekova

*Institute for Roses and Aromatic Plants, Kazanlak, Bulgaria*

#### Abstract

Essential oil from citral chemotype thyme, yield and component composition has been investigated. Dynamic of distillation and dynamic of main compounds has been tracked down and the fractionating oil. Essential oil, obtained by water distillation had the main components geraniol – 25.31%, geranial – 8.33%, geranyl acetate – 33.95%, nerol + neral – 11.39%,  $\beta$ -caryophyllene – 3.79% and  $\alpha$ -bisabolol – 1.30%. Geraniol had the negative correlation dependence with the values of geranial and geranyl acetate and positive with  $\beta$ -caryophyllene.

Distillation dynamic showed that 95% of essential oil distilled to 50 minutes and the oil was most intensive separated to 20 minutes – 73.8%. The unsaturated alcohols were the high quantity in essential compound at the beginning of distillation, followed of esters, while the regular distribution of sesquiterpenes, unsaturated alcohols and esters was observed in essential oil fraction at 90 minutes.

**Key words:** citral chemotype thyme, distillation, dynamic

Мащерката е многогодишно тревисто растение от сем. *Lamiaceae*. Сухата и свежа мащерка, както и продуктите от нейната преработка са добре известни още от древността (Денкова, Денков, 1999; Halmi, 1972). За родина на градинската мащерка се счита Средиземноморието, но към настоящия момент можем да кажем, че е култура, разпространена по цял свят.

Мащерките се характеризират с голям спектър на отклонение по отношение на хабитус, растеж и развитие, добивност на надземна маса, съдържание на етерично масло и аромат на маслото (Янкулов, 2007). Най-голямо разпространение има тимолният тип мащерка, който се среща в Холандия, Естония, Германия, Испания, Албания, Полша, Куба, Бразилия, Индия и Нова Зеландия (Asllani, Toska, 2003; Atti-Santos et al., 2004; Cases et al., 2009; Martínez-Pérez et al., 2007; Marzouk et al., 2009; Stoilova et al., 2008; Zawislak, 2007). В Гърция се отглежда карвакролов тип, в Египет – линалолов, а за Армения са посочени мащерки с високо количество на нерал и цитронелол (Karawya, Hifnawy, 1974; Raal, 2005). В Мароко се проявява интерес към култивирането на нов хемотип – камфоров. Хемотипът представлява група от различни сортове мащерки с еднакви една или две активни съставки, съдържащи се в най-голямо количество в етеричното масло.

През периода 1977 – 1985 г. учени от Института по ботаника – БАН селектирали 3 нови вариетета

мащерка, чието етерично масло е различно от общоприетото до момента. Това са цитрална мащерка „Слава”, гераниолна мащерка „Пагане” и карвакролна мащерка „Кресна” (Stoeva et al., 2001).

Сортът „Слава” е получен от *Thymus vulgaris* L. при еднократна индивидуална селекция, цитрален хемотип. Етеричното масло е определено като деликатно, свежо, с цитрални ноти, наподобяващи тези на маточина (Янкулов, 2007; Янкулов и кол., 1990; Stoilova et al., 2008). Количеството му нараства до фаза масов цъфтеж, след което намалява при прецъфтяване. Относно съдържанието на основни съставки и изменението при различните фази на цъфтеж не се отчетени значителни разлики. Маслото съдържа основно гераниал, които се изменя от 36,2 до 38,5%, гераниол – от 24,2 до 28,5% и нерал – 7,3 до 11,3% по време на цъфтеж (Янкулов и кол., 1996).

Целта на настоящата работа беше да се проследи динамиката на дестилация и да се изследват основни корелационни зависимости между компонентите на етеричното масло от мащерка сорт „Слава”.

#### МАТЕРИАЛ И МЕТОДИ

За целта на изследването е използвана мащерка сорт „Слава”, реколта 2011 г., събрана във фаза масов цъфтеж, в слънчево и сухо време. Надземната маса, изчистена от примеси, е изсушена в проветриво помещение без пряка слънчева свет-

лина до влажност 11 – 12%. С тази изходна суровина, съхранена в двойни, книжни торби при стайна температура, без достъп на пряка слънчева светлина или на друг топлинен източник, проведехме предвидените изследвания.

Етеричното масло е получено чрез водната дестилация в апарат на Клевинджър, модифициран от Балинова и Дяков с връщане на дестилационните води при съотношение обем суровина: вода 1: 50, скорост на дестилация 12% и продължителност 90 min. Динамиката на дестилационния процес и фракциониране на маслото по време на дестилация е извършено чрез прекъсване на процеса, съответно на 10, 20, 30, 40, 50, 60 и 90 min, отчитан е добивът и е отделяно етеричното масло. Компонентният състав на полученото етерично масло е анализиран чрез газова хроматография. Всички проби са изготвени в три повторения. Данните в табл. 1 и 2 са представени като средни стойности и стандартни отклонения.

### РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Създадената в България мащерка сорт „Слава“ е представител на цитралния хемотип и съответно основен компонент на етеричното масло (табл. 1) е цитралът, който е представен в две изомерни форми – нерал и гераниал. Количеството на полученото етерично масло е 1,54 %w/v (обемни проценти към абс. суха маса). След газхроматографски анализ са идентифицирани 9 компонента, които представляват 83,6% от общия състав на етеричното масло. В най-голямо количество се срещат два основни компонента – гераниол (25,31%) и геранилацетат (34%), докато цитралът е представен сборно с нерол и е 19,72%. От останалите компоненти три са под 1% и два – до 5%.

Изследваното от нас етерично масло потвърждава проучването на Янкулов и кол. (1996) върху състава на етеричното масло от сорт „Слава“ за компонентите гераниал и нерал, но се разминава

относно стойността на геранилацетата, което може да бъде в резултат на влияние на климатичните условия или на промени в процеса на дестилация.

Между отделните компоненти не етеричните масла съществува корелационна зависимост, която най-често е обратна, т. е. намаляването на един или група компоненти води до увеличаване на друг, или други. При етеричното масло от мащерка „Слава“ (табл. 2) повишаването на борнеола и линалола е свързано с повишаване на нерола, гераниала и геранилацетата, и обратно, т. е. между тях съществува силна права корелационна зависимост. Обратна, силна корелационна връзка има между посочените съединения и стойността на β-кариофилена и гераниола. Маслата с по-високи стойности на геранилацетат имат по-ниско съдържание на гераниол и β-кариофилен. Другият основен компонент, гераниолът, има отрицателна корелационна зависимост с количеството на гераниала и геранилацетата и права – с β-кариофилен; α-бизабололът не показва пряка корелационна зависимост с останалите компоненти.

Характерът на дестилационния процес се изразява с динамиката на дестилацията. Тя включва количествени и качествени промени на етеричното масло във времето. Има два вида криви на дестилация – обща, когато етеричното масло се отчита за определен период от началото на процеса, и периодова – когато маслото се отчита за определен отрязък от време (фиг. 1) (Георгиев, 1995). От данните се вижда, че през първите 20 min дестилира най-голямо количество етерично масло – 1,1 %w/v, или 73,8% от общото, след което постепенно намалява за всеки следващ период. До 30 min се отделя 0,13 %w/v, или 9,2% от общото; за 40 min 0,13 %w/v, или 7,61% от общото; за 50 min 0,06 %w/v, или 4,3% от общото, и за 60 min и 90 min – 0,04 %w/v, или 2,6% от общото.

Динамиката на дестилация е пряко свързана със състава на етеричното масло. Маслата, богати на терпенови въглеводороди имат крива със стръмно начало, а тези, богати на кислородсъдържащи съставки (каквото е маслото от цитрална мащерка) – по-голяма средна, полегата част. Динамиката на дестилация на основните компоненти на етеричното масло от цитрална мащерка (фиг. 2) е детайлно представяне на процеса в доказателство на горното твърдение.

Гераниолът дестилира в голяма степен в началото на процеса – до 10-та минута стойността му доближава 10%, или 1/3 от общото количество гераниол в изследваното масло. Геранилацетатът се отделя равномерно по време на дестилация, до 40-та минута с почти еднакви стойности от 6,5 – 7,2%, като рязко намалява към 90-та минута с около 30%. Намаляващо с напредване на времето дестилират неролът и гераниалът, а обратно, увеличаващо се отделят β-кариофиленът и α-бизабололът (сески-терпени).

Таблица 1. Състав на етерично масло от мащерка сорт „Слава“

Table 1. Composition of thyme essential oil – thymus variety “Slava”

	Компоненти/Componets	% в ЕМ
1.	Борнеол/borneol	0,22 ± 0,05
2.	Линалол/linalool	0,72 ± 0,05
3.	Нерол + нерал/nerol + neral	11,39 ± 1,32
4.	Гераниол/geraniol	25,31 ± 1,70
5.	Гераниал/geranial	8,33 ± 1,51
6.	Карвакрол/carvacrol	0,09 ± 0,02
7.	Геранилацетат/geranyl acetate	33,95 ± 0,85
8.	β-кариофилен/β-cariophyllen	3,79 ± 0,21
9.	α-бизаболол/α-bisabolol	1,30 ± 0,07

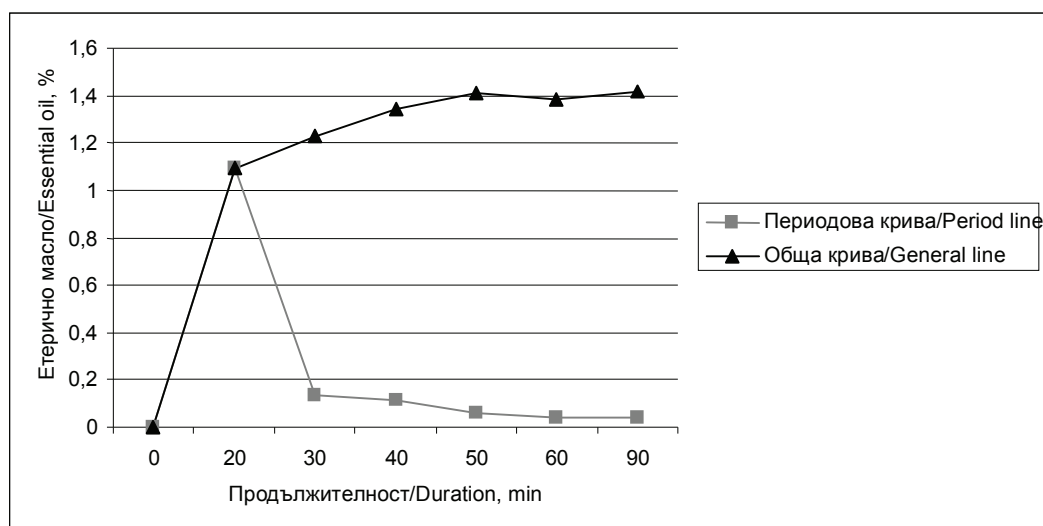
Таблица 2. Основни корелационни зависимости между компонентите на етеричното масло  
Table 2. Main correlation dependences between essential oil components

Компоненти/ Componets	Борнеол/ Borneol	Линалол/ Linalool	Нерол/ Nerol	Гераниол/ Geraniol	Гераниал/ Geranial	Карвакрол/ Carvacrol	Геранилацетат/ Geranyl acetate	β-кариофиллен/ β-cariofillen	α-бизаболол/ α-bisabolol
Борнеол/ Borneol	1,00	0,92	0,81	-0,99	1,00	0,58	0,83	-0,80	-0,17
Линалол/ Linalool		1,00	0,93	-0,96	0,91	0,81	0,98	-0,87	0,22
Нерол/ Nerol			1,00	-0,84	0,79	0,66	0,93	-0,98	0,37
Гераниол/ Geraniol				1,00	-0,99	-0,66	-0,88	0,82	0,07
Гераниал/ Geranial					1,00	0,56	0,81	-0,79	-0,20
Карвакрол/ Carvacrol						1,00	0,88	-0,52	0,53
Геранилацетат/ Geranyl acetate							1,00	-0,85	0,41
β-кариофиллен/ β-cariofillen								1,00	-0,27
α-бизаболол/ α-bisabolol									1,00

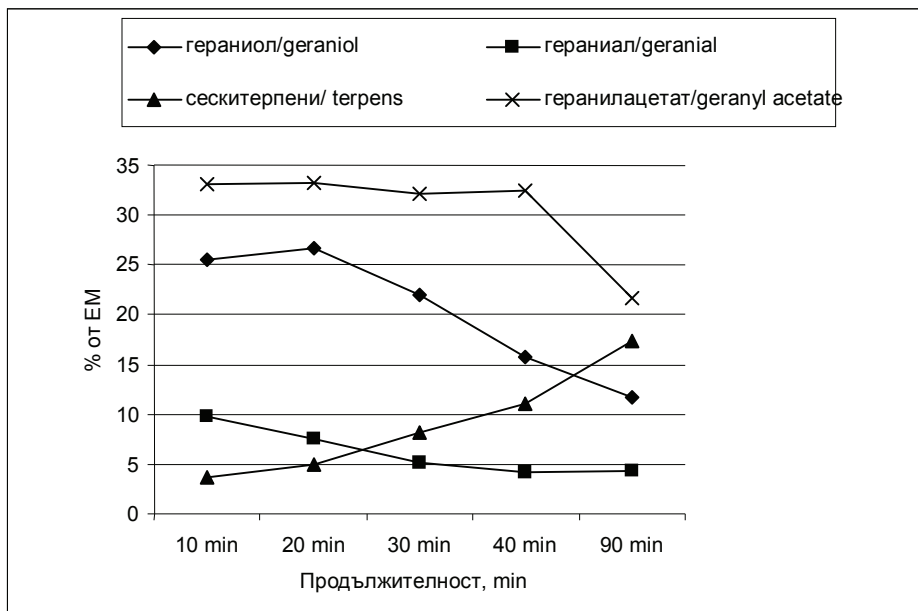
В процеса на дестилация успоредно с изменението на количеството на маслото се променя и неговото качество. Разпределението на основните групи ароматични вещества в отделените фракции етерично масло от мащерка „Слава” е дадено на фиг. 3.

В началото на дестилацията, в състава на добитото етерично масло най-голямо количество имат

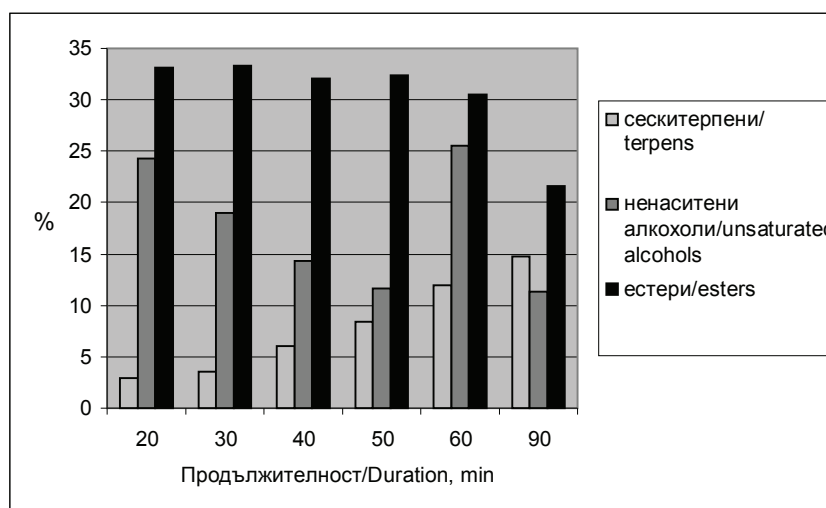
ненаситените алкохоли, следвани от естерите. С напредване на процеса към 30- и 40-та минута количествата им почти се изравняват и след 50-та минута основен представител в етеричното масло на мащерка „Слава” е геранилацетатът. Значително повишение в хода на дестилация се наблюдава при сескитерпените, чието количество в маслото



Фиг. 1. Изменение на количеството етерично масло от мащерка „Слава” по време на дестилация  
Fig.1. Change of essential oil amount during distillation from thyme "Slava"



Фиг. 2. Динамика на някои основни компоненти на етерично масло от мащерка „Слава” по време на дестилационния процес  
 Fig. 2. Dynamic of some main essential oil components from thyme “Slava” during distillation



Фиг. 3. Разпределение на основните групи ароматични вещества във фракции етерично масло от мащерка „Слава”  
 Fig. 3. Distribution of main aromatics components in essential oil thyme “Slava” fraction

от 90-та минута е с 5% до 7% разлика от останалите изследвани компоненти. Посочените различия в количеството на основните химични съставки на изследваните фракции масло са предпоставка за индивидуални органолептични разлики, изразяващи се в цвят и мирис на етеричното масло. Тези

промени позволяват получаването на масла с различно качество от една суровина.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Етеричното масло от мащерка сорт „Слава” е типичен представител на цитрален хемотип с ос-

новни компоненти гераниол – 25,31%, гераниал – 8,33% и геранилацет – 33,95%, което е определящо за цитралния, нежен и богат мирис на маслото. Геранилацетат и гераниал са в обратна корелационна връзка с гераниол.

Динамиката на дестилация на мащерка сорт „Слава“ показва, че до 50-та минута дестилира 95% от етеричното масло, като най-интензивно се отделя масло до 20 min (73,8%). В него най-голямо количество заемат два компонента – гераниол в порядъка на 30 – 35% и геранилацетат (33 – 37%).

В началото на дестилацията, в състава на добитото етерично масло най-голямо количество имат ненаситените алкохоли, следвани от естерите, докато във фракцията от 90 min се наблюдава почти равномерно разпределение на сескитерпените, ненаситените алкохоли и естерите.

#### ЛИТЕРАТУРА

**Денкова, Р., В. Денков.** 1999. Наръчник по ароматерапия. *ЕМАС*, София, 215-219

**Георгиев, Е.** 1995. Технология на естествените и синтетични ароматични продукти. *Земиздат*, София, 67-70

**Янкулов, Й.** 2007. Култивиране на ароматни растения. Книга 2. Цитрална мащерка – аналог на маточината.

**Янкулов, Й., Т. Стоева, Р. Талева.** 1990. Цитрална мащерка сорт „Слава“. *Земеделие*, № 5, 43-44

**Янкулов, Й., А. Балинова, А. Николова, Е. Колева, Н. Ковачева.** 1996. Изследване на хемотипове от генофонда на сем. Lamiaceae като подправни растения. Казанлък.

**Asllani, U., V. Toska.** 2003. Chemical composition of Albanian thyme oil (*Thymus vulgaris* L.). *Journal of Essential Oil Research*, 15(3): 165-167

**Atti-Santos, A., M. Pansera, N. Paroul, L. Atti-Serafini, P. Moyna.** 2004. Seasonal variation of essential oil yield and

composition of *Thymus vulgaris* L. (Lamiaceae) from South Brazil. *Journal of Essential Oil Research*, 16(4): 294-295

**Cases, A., B. Perez, P. Navarrede, E. Mora, B. Peria, A. Pelluzo, R. Calvo, D. Ron, F. Varela.** 2009. Variability in the chemical composition of wild *Thymus vulgaris* L. *Acta Horticulturae*, 826: 159-166

**Halmaj, J.** 1972. Common thyme (*Thymus vulgaris*) as employed for the ancient methods of embalming. *Therapia Hungarica (English Edition)*, 20(4): 162-165

**Karawya, M. S., M. S. Hifnawy.** 1974. Analytical study of the volatile oil of *Thymus vulgaris* L. growing in Egypt. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 57(4): 997-1001

**Martínez-Pérez, Y., Quijano-Celís, J. Pino.** 2007. Volatile constituents of Cuban thyme oil (*Thymus vulgaris* L.). *Journal of Essential Oil-Bearing Plants*, 10(3): 179-183

**Marzouk, B., H. Edziri, I. Haloui, M. Issawi, I. Chraief, M. El-Ouni, N. Fnina, Z. Marzouk.** 2009. Chemical composition, antibacterial and antioxidant activities of a new chemotype of Tunisian *Thymus vulgaris* oils growing in Sayada. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, 7(2): 263-267

**Raal, A., E. Arak, A. Orav.** 2005. Comparative chemical composition of the essential oil of *Thymus vulgaris* L. from different geographical sources. *Herba Polonica*, 51(12): 10-17

**Stoeva, T., A. Dobos, I. Mathe, Y. Bosseva.** 2001. Productivity and composition of essential oil of Bulgarian Thyme varieties. *Plant Science*, 38(7-10): 359-361

**Stoilova, I., S. Bail, G. Buchbauer, A. Krastanov, A. Stoyanova, E. Schmidt, L. Jirovetz.** 2008. Chemical composition, olfactory evaluation and antioxidant effects of an essential oil of *Thymus vulgaris* L. from Germany. *Natural Product Communications*, 3(7): 1047-1050

**Zawiślak, G.** 2007. Analysis of chemical composition of essential oil in the herb of thyme (*Thymus vulgaris* L.) grown in Southeastern Poland. *Herba Polonica*, 53(3): 241-245