

TARTU ÜLIKOOL
Arstiteaduskond
Farmaatsia instituut
Füüsika-keemiateaduskond
Orgaanilise ja bioorgaanilise keemia instituut
TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
Keemia instituut

Urve Paaver

**Eestis kasvava nõmm-liivatee eeterliku õli keemilise
koostise analüüs ja droogi (*Serpylli herba*) vastavus
Euroopa farmakopöa nõuetele**

Magistritöö orgaanilise keemia alal

Juhendajad *Ph. D.* Ain Raal

Ph. D. Uno Mäeorg

Ph. D. Anne Orav

Tartu 2006

SISUKORD	2
LÜHENDID	3
1. SISSEJUHATUS	4
2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	5
2.1. Eeterlike õlide iseloomustus.....	5
2.1.1. Eeterlike õlide eraldamine ja omadused	10
2.1.2. Eeterlike õlide analüüs.....	12
2.2. Nõmm-liivatee farmakognostiline iseloomustus.....	15
2.2.1. Nõmm-liivatee morfoloogia, levik ja kasvukohad.....	16
2.2.2. Nõmm-liivatee droogile esitatavad nõuded.....	18
2.2.2.1. Droogide kvaliteedi hindamisel kasutatavad meetodid.....	18
2.2.2.2. Nõmm-liivatee droogile esitatavad nõuded.....	22
2.2.3. Nõmm-liivatee keemiline koostis.....	23
2.2.4. Nõmm-liivatee kasutamine	25
2.2.4.1. Toimed ja traditsiooniline kasutamine.....	25
2.2.4.2. Farmakoloogilised uuringud.....	27
3. MATERJALID JA MEETODID	30
3.1. Lähtematerjali saamine.....	30
3.2. Eksperimendi käik.....	31
4. TULEMUSED JA ARUTELU	34
4.1. Nõmm-liivatee droogi eeterliku õli sisalduse kvantitatiivne analüüs...	34
4.2. Nõmm-liivatee droogi eeterliku õli kvalitatiivne analüüs.....	38
4.3. Nõmm-liivatee droogi kvaliteedi vastavus EP nõuetele.....	40
5. KOKKUVÕTE	45
6. KIRJANDUSE LOETELU	46
7. SUMMARY	51
8. LISAD	52

LÜHENDID

EP	Euroopa farmakopöa
GF XI	NSVL XI farmakopöa
TLC	planaarkromatograafia
GC	gaasikromatograafia
GC-MS	gaasikromatograafia-massispektromeetria
MK	maakond

1. SISSEJUHATUS

Huulõieliste (*Lamiaceae*) sugukonna perekonnast liivatee (*Thymus* L.) kasvab Eestis looduslikult põhiliselt nõmm-liivatee (*Thymus serpyllum* L.). Kirde- ja Kagu-Eestist on paiguti leitud paljalehise liivatee (*Thymus pulegoides* L.) kasvukohti [1].

Nõmm-liivateed kasutatakse meditsiinis kui aromaatsaid ühendeid sisaldava eeterliku õli droogi. Nõmm-liivatee kuulub kohalikesse farmakopöadesse Rootsis, Saksamaal, Šveitsis, Belgias, Prantsusmaal ja Rumeenias [2] ning endises N. Liidus [3]. Alates 2003. aasta jaanuarist kuulub nõmm-liivatee ürdi monograafia (*Wild Thyme, Serpylli herba*) ka Euroopa farmakopöasse [4]. Et Euroopa farmakopöa kehtib Eestis alates 2002. a. 17. aprillist ning Eesti on ühinenud Euroopa Liiduga, on oluline teada, kas Eesti päritolu droogid sobivad EP kontekstis vastava tööstustoormena kasutamiseks.

Kirjanduse andmetel on teada perekonna *Thymus* liikide eeterliku õli keemilise koostise suur varieeruvus [5-11]. Eriti räägitakse kemotüüpidest aed-liivatee (*Thymus vulgaris* L.) puhul [6, 8, 11]. Leedus on uuritud seal looduslikult rohkem levinud paljalehise liivatee (*Thymus pulegoides* L.) keemilist koostist [5] ja leiti mitu erinevat kemotüüpi.

Eestis kasvava nõmm-liivatee eeterliku õli keemilist koostist ja selle varieeruvust ning võimalike kemotüüpide leidumist pole uuritud. Antud töö eesmärgiks ongi uurida Eesti päritolu nõmm-liivatee keemilist varieeruvust ning kontrollida saadava loodusliku toorme vastavust EP nõuetele, et teada, kui võrd oleks meie droogid Euroopa turul konkurentsivõimelised. Selleks püstitati käesolevas töös järgmised ülesanded:

- Uurida Eesti erinevatest kasvukohtadest kogutud nõmm-liivatee droogi (*Serpylli herba*) eeterliku õli sisaldust ja selle keemilist koostist.
- Uurida Eestis kasvava nõmm-liivatee võimalikke kemotüüpe.
- Võrrelda droogi teiste kvaliteedinäitajate (kaalukadu kuivatamisel, üldtuhasisaldus, soolhappes lahustumatu tuha sisaldus) vastavust EP nõuetele.

2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

2.1. Eeterlike õlide iseloomustus

Eeterlikud õlid (*Olea aetherea*) on taimedes moodustunud õli sarnased vedelad segud lenduvatest orgaanilistest ühenditest, mis annavad taimedele lõhna. Lenduvuse ja veeauruga destilleeritavuse ning õlija väljanägemise tõttu on neid alates 18. sajandi keskpaigast nimetatud eeterlikeks õlideks. Kuigi see nimetus ei ole täpne, on ta paljudes keeltes kasutusel tänapäevani (*essential oils, volatile oils, ätherischen Öle, эфирные масла*). Rasvõlidest erinevad eeterlikud õlid nii oma biosünteesilt taimedes kui ka keemiliselt koostiselt ja füüsikalistelt omadustelt [12-14].

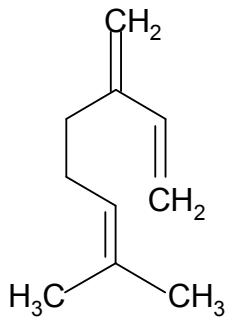
Euroopa Farmakopöa Foorum (*The European Pharmacopoeia Forum*) defineerib [15] eeterlikke õlisisid kui keerulise koostisega lõhnavaid produkte, mis on saadud botaaniliselt kindlast (määratud) taimsest materjalist veeaurudestillatsioonil, kuivdestillatsioonil või mõne muu sobiva mehhaanilise mittetermilise protsessi tulemusena. Veefaasist eraldatakse eeterlikud õlid tavaliselt füüsikaliste meetoditega, mis ei mõjuta märkimisväärselt nende koostist.

Eeterlikud õlid on paljude erinevate orgaaniliste ühendite segud. Ühes õlisis on keskmiselt *ca* 100 komponenti, neist enamuse sisaldus on alla 1%. Kokku on praeguseks erinevatest eeterlikest õlisisdest eraldatud üle 1000 komponenti, mis kuuluvad süsivesinike, alkoholide, estrite, ketoonide, laktoonide, alifaatsete ja aromaatssete ühendite vms hulka. Ülekaalus on terpenoidsed ühendid [12-14]. Terpeenideks nimetatakse isopreeni vahetuid polümeriseerimisprodukte, süsivesinikke molekulaarvalemiga $(C_5H_8)_n$, terpenoidideks aga nende derivaate. Polümerisatsiooniastme järgi jaotatakse neid monoterpeenideks ($n=2$), seskviterpeenideks ($n=3$), diterpeenideks ($n=4$), triterpeenideks ($n=6$) ja polüterpeenideks ($n>6$) [16]. Eeterlike õlisises esinevad peamiselt atsüklilised, mono- ja bitsüklilised monoterpeenid ning seskviterpeenid ja aromaatsed ühendid [17].

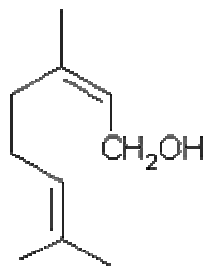
Terpeenide klassifikatsioon on toodud alljärgnevalt:

Atsüklilised monoterpeenid

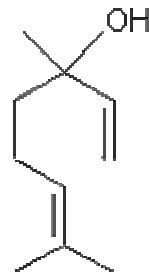
Atsüklilistest süsivesinikest on eeterlikes õlisises enamlevinud mürtseen. Hapnikuaatomit sisaldavatest ühenditest esinevad geraniool, tsitronellool, linalool, mis esineb sageli ka linalüülatsetaadina.



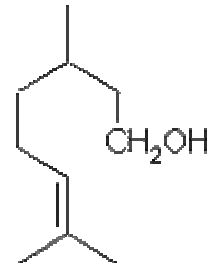
Mürtseen



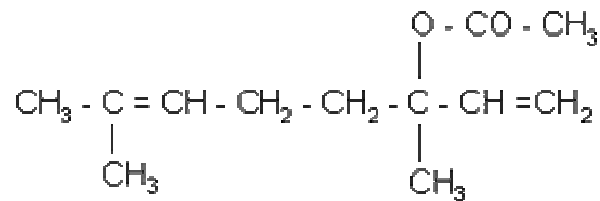
Geraniool



Linalool



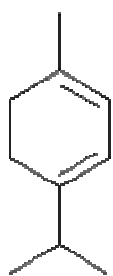
Tsitronellool



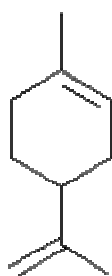
Linalüülatsetaat

Monotsükliised monoterpeenid

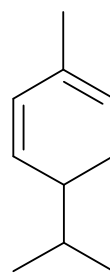
Need on tavaliselt kahe kaksiksidemega metüülisopropüülsükloheksaani (mentaani) derivaadid. Nad jagunevad olenevalt kaksiksidemete asetusest terpineeni ja limoneeni tüüpi monotsükliilisteks monoterpeenideks. Süsivesinikest esinevad sagedamini limoneen, terpineen, fellandreen, alkoholidest mentool, ketoonidest mentoon, karvoon ja oksiididest tsineool.



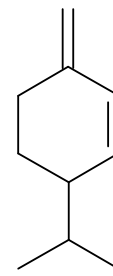
α-Terpineen



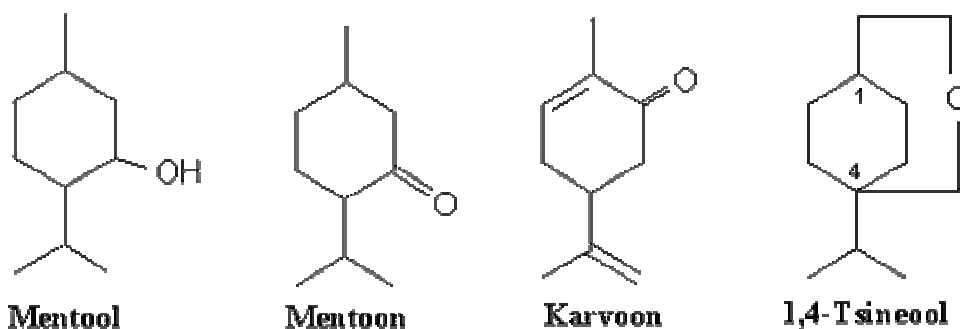
Limoneen



α-Fellandreen

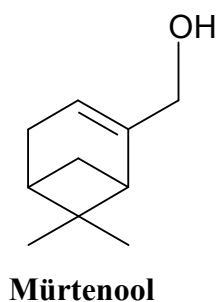
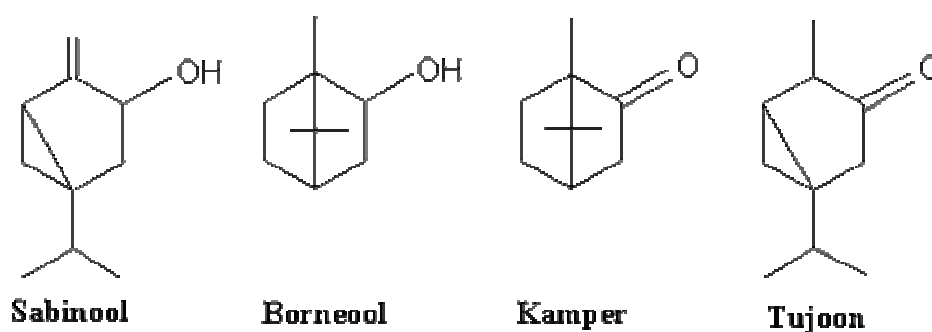
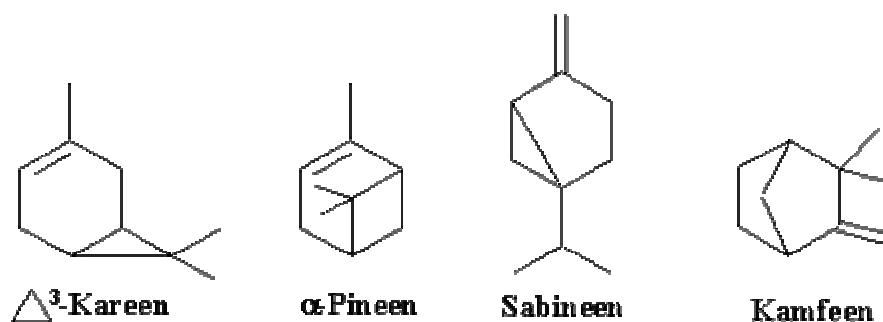


β-Fellandreen



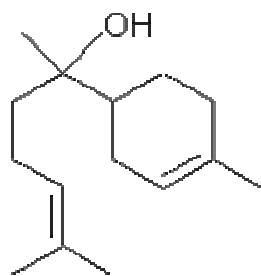
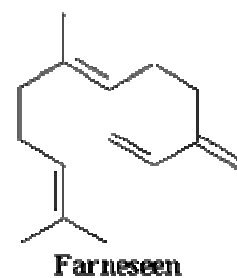
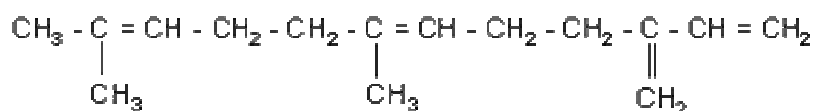
Bitsüklilised monoterpeenid

Need on kaht mittearomaatset tsükliit ja üht kaksiksidet sisaldavad ühendid, mis jagunevad omakorda nelja gruppi: kareeni, pineeni, sabineeni ja kamfeeni derivaatideks, mis koosnevad ühest kuuelülilisest tsüklist ja ühest väiksemast tsüklist. Hapnikuaatomit sisaldavad bitsüklilised monoterpeenid jagunevad alkoholideks (borneool, mürtenool) ning ketoonideks (kamper, tujoon).

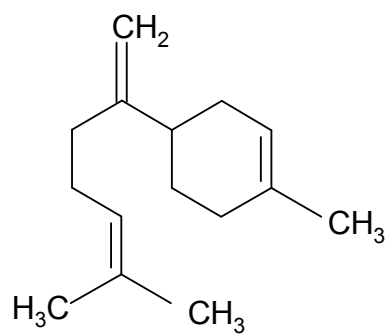


Seskviterpeenid

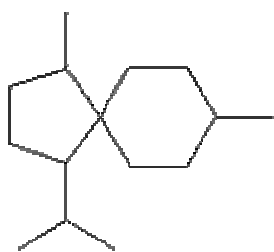
Neid eristatakse kaksiksidemete ja süsivesinike tsüklite arvu järgi ning ka siia kuulub nii alkohole, aldehüüde, ketoone kui ka laktoone. Atsüklilised seskviterpeenid kujutavad endast nelja kaksiksidemega küllastumata süsivesinikke, näiteks farneseen. Monotsükliliste seskviterpeenide esindajaks on bisaboleen ja temale vastav alkohol bisabolool, bitsükliliste seskviterpeenide esindajaks on akoraan (viie- ja kuuelülilise tsükliga spiroühend) ja gvaiaan (kondenseerunud viie- ja seitsmelüliline tsükkel). Gvaiaani tüüpi terpeenid on tuntud ka asuleenide nime all ning olulisemaks esindajaks on hamasuleen. Tritsükliliste terpeenide puhul on omavahel kondenseerunud kolm erinevat tsükli, kus sageli on üheks osaks bitsüklilisest asuleenist pärinev skelett. Tritsükliliste seskviterpeenide esindajateks on aromadendreen, ledool ja palustrool.



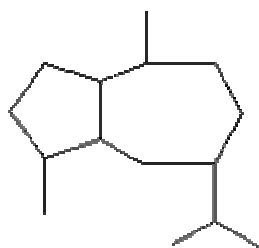
α-Bisabolool



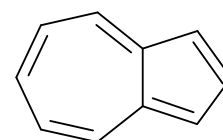
Bisaboleen



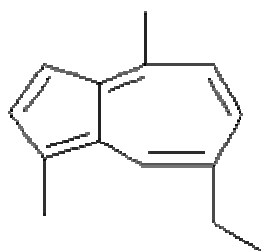
Akoraan



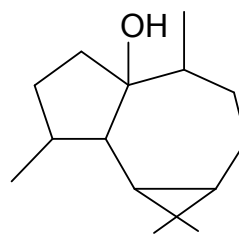
Gvaiaan



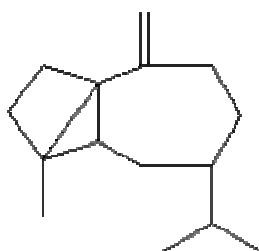
Asuleen



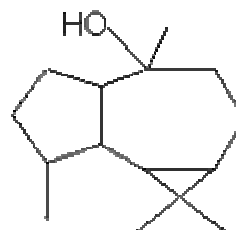
Hamasuleen



Palustrool



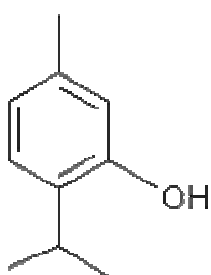
Aromadendreen



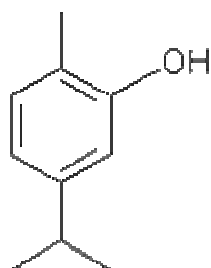
Ledool

Aromaatsed ühendid

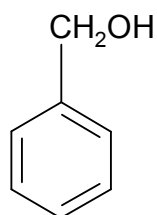
Need on eeterlikes õlides esindatud peamiselt hapnikku sisaldavate derivaatidena, kas siis fenoolidena (näiteks tümool, karvakrool) või aromaatsete alkoholidena (bensüülalkohol, aniisalkohol), eetritena (anetool, eugenool), aldehyüdidenä (aniisaldehyüd, vanilliin), harvem ketoonidena. Aromaatsetest süsivesinikest on tuntuim p-tümool [12, 17, 18].



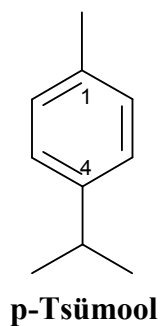
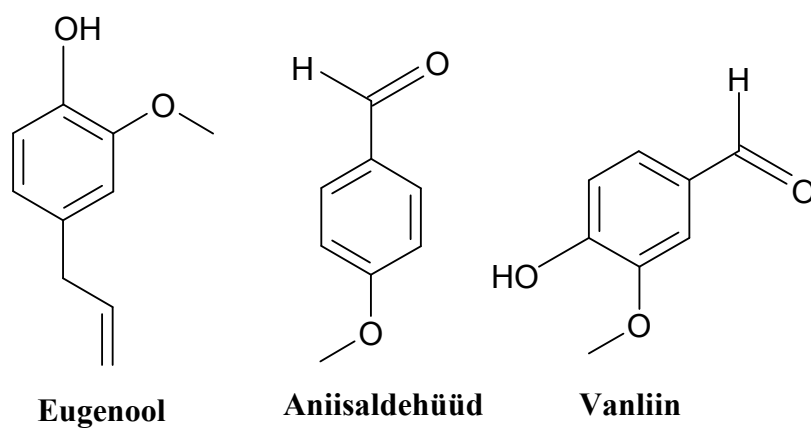
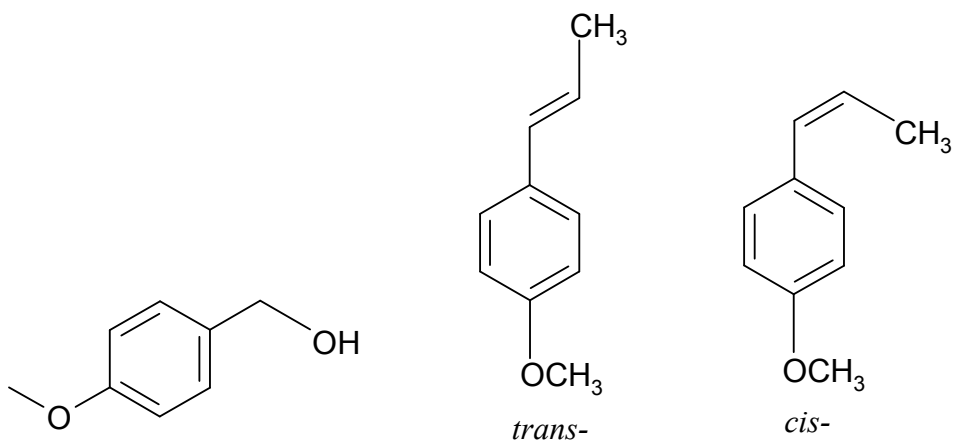
Tümool



Karvakrool



Bensüülalkohol



2.1.1. Eeterlike õlide eraldamine ja omadused

Eeterlik õli moodustub kõikides taimeosades, kuid tema kvantitatiivne sisaldus on taimeositi erinev. Enamasti leidub seda taime erilistes rakkudes, epidermise karvakestes, vastavates mahutites või kanalites, mida kõige enam on taimede lehtedes, õites, viljades ja juurtes. Eeterlik õli võib paikneda ka raku protoplasmas või rakumahlas kas osaliselt lahustunud või emulgeeritud kujul.

Eeterlikud õlid on enamasti tugeva iseloomuliku lõhnaga värvitud või kollakad läbipaistvad vedelikud, harvem intensiivselt värvunud, näiteks tumepruun (nelgiõli - *Carophylli aetheroleum*), punane (aedliivateeõli - *Thymi aetheroleum*), roheline (bergamotiõli - *Bergamiae aetheroleum*) või sinine (teekummeliõli – *Chamomillae aetheroleum*). Maitse on vürtsikas, terav, kõrvetav. Enamus neist on veest kergemad ($1 > \dots > 0,69 \text{ g/cm}^3$), mõned üksikud ka veest raskemad, näiteks kaneeliõli, nelgiõli. Teadaolevalt kõige raskem on lamava talihali eeterlik õli – $1,188 \text{ g/cm}^3$. Üldjuhul on eeterliku õli reaktsioon neutraalne. Veega eeterlikud õlid praktiliselt ei segune, kuid annavad loksutamisel vähese lahustuvuse tõttu veele lõhna ja maitse. Alkoholis lahustuvad eeterlikud õlid hästi, ka segunevad nad igas vahekorras triklorometaani, alkaanide jt orgaaniliste lahustite ning rasvõlidega. Tulenevalt kvalitatiivse koostise kõikumisest ei oma eeterlikud õlid kindlat keemistemperatuuri, kuid üksikkomponentide keemistemperatuur jääb vahemikku $150\text{-}350^\circ\text{C}$. Õhuhapniku ja niiskuse toimel muutub eeterlike õlide koostis: mõned õlide komponendid oksüdeeruvad, tekivad vaigutaolised produktid, lõhn muutub või kaob. Valguse käes seistes muutub eeterlike õlide värvus ja ka koostis [11-14, 17, 19].

Eeterlikke õlisid toodetakse maailmas väga suurtes kogustes, 1987. aastal toodeti ca 6000 tonni piparmündiõli, 3000 tonni sidruniõli, 2500 tonni eukalüptiõli ja 2000 tonni nelgiõli [14]. Eeterlike õlide põhilised eraldamismeetodid on destillatsioon, ekstraksioon, anfleraaz ja külmpressimine. Meetodi valik sõltub droogi omadustest ning eeterliku õli hulgast taimes, aga ka eeterliku õli koostisest, termolabiilsusest ning kasutamise eesmärgist.

Külmpressimist kasutatakse tavaliselt siis, kui eeterlikku õli on suhteliselt palju ja ta asub suhteliselt suurtes mahutites ning on kergesti kättesaadav. Sobib hästi õli saamiseks tsitruseliste viljakestadest.

Anfleraazi kasutatakse peamiselt eeterliku õli eraldamiseks värsketest, väikese eeterliku õli sisaldusega taimedest, eriti õitest, mis on väga tundlikud seismisele ja kuumutamisele (näiteks roosi kroonlehed ja jasmiiniõied). Meetod põhineb eeterlike õlide sidumisel mitmesuguste ainetega nagu tahked rasvad või aktiveeritud süsi, millest eeterlik õli ekstraheeritakse sobiva orgaanilise lahustiga. Kasutatud ekstrahent eemaldatakse omakorda vaakumdestillatsioonil.

Ekstraksioon sobib kõige paremini termolabiilseid komponente sisaldavate õlide saamiseks. Meetod on suhteliselt odav, sest ekstrahenti kasutatakse korduvalt, kuid puuduseks on see, et saadud ekstrakt sisaldab peale eeterliku õli ka vaiku, rasvõli, vaha. Lisanditest vabanemiseks võib produkti töödelda etanooliga, kus eeterlik õli lahustub ning seejärel eemaldada etanool vaakumdestillatsioonil [13, 14, 17, 20].

Kaasajal kasutatakse üha rohkem ekstraktsiooni superkriitiliste ekstrahentidega, eriti süsinikdioksiidiga (CO₂). Superkriitiline süsinikdioksiid on ohutu, kahjutu, keemiliselt indiferentne, kättesaadav ja odav. Droogide ekstraheerimisel superkriitiliste ainetega on võimalik saavutada isegi kuni 88-98%-line toimeainete ekstraktsioon. Kuivõrd igale ainerühmale on omased erinevad kindlad ekstraktsiooniparameetrid, siis on võimalik kombineerides rõhku, superkriitilise ekstrahendi kontsentratsiooni ning temperatuuri saada praktiliselt puhas konkreetse toimeainegrupi ekstrakt [21].

Destillatsioon on levinuim eeterlike õlide tootmisviis, mida kasutatakse, kui eeterliku õli hulk droogis on suhteliselt suur ja võrdlemisi kõrge temperatuur (ca 100°C) ei kahjusta õli kvaliteeti. Tööstuslikul eeterlike õlide tootmisel kasutatakse, olenevalt lähtematerjali omadustest kolme erinevat destillatsioonimeetodit: vesi-, vesi-auru- ja aurudestillatsiooni ning kahte tüüpi destillatsiooniparatuuri. Ühel juhul on droog ja vesi samas anumast, teisel juhul on droog eraldi anumast ning aur juhatakse droogile teisest anumast. Üksikudel juhtudel toodetakse eeterlikku õli ka kuivdestillatsioonil [13, 14, 17, 20].

2.1.2. Eeterlike õlide analüüs

Eeterlike õlide analüüsil võib olla erinevaid eesmärgi. Enamasti tahetakse teada, kui palju antud taimes eeterlikku õli on ja milline on selle keemiline koostis. Meditsiinis kasutatavate taimede puhul juhendatakse farmakopöadest ja seal toodud analüüsimeetoditest. Paljudel maadel on oma rahvuslikud farmakopöad, kuid Euroopa Liidu piires juhendatakse Euroopa farmakopöast (EP). Eeterlike õlide analüüsil tehakse kindlaks nende samasus ja kvaliteet. Selleks kontrollitakse esmalt organoleptilisi omadusi (värvust, lõhna, maitset), seejärel füüsikalisi ja keemilisi konstante. Füüsikaliste konstantide hulka kuuluvad tihedus, eripöörang, murdumisnäitaja ja lahustuvus etanoolis. Keemilistest konstantidest on olulisemad happearv, estriarv ja estriarv pärast atsetüleerimist. Eeterlike õlide puhtusenäitajatest määratakse alkoholi, rasv- ja mineraalõlide sisaldus. Kui eeterlikku õlisse on lisatud mineraal- või rasvõli, siis alkoholi lisamisel tekib hägusus ja on nähtavad rasvõlilitilgad [20].

Kvantitatiivne eeterliku õli määramine taimses materjalis toimub tema destillatsioonil veeauruga ning järgneva eraldunud õli koguse mõõtmisel. Tulemus väljendatakse milliliitrites kilogrammi droogi kohta (ml/kg) või kaal-mahu protsentides. Droogi kogus, tema

peensusaste, destillatsiooni kestvus, meetod ja võimalikud lahustid on toodud konkreetse droogi analüüsieeskirjas ja need sõltuvad eeterliku õli omadustest ja kogusest taimes.

Eeterliku õli komponentide kvalitatiivseks määramiseks on enamkasutatavamad meetodid planaarkromatograafia (TLC) ja gaasikromatograafia (GC). Viimast kombineeritakse massispektromeetriaga (GC-MS). TLC on hästi mugav ja odav meetod kontrollimaks, kas meid huvitav komponent on uuritavas õlis olemas, seetõttu on TLC kasutusel droogi ja/või eeterliku õli ühe samastusmeetodina farmakopöades [3, 20]. Täpsemaks konkreetsete üksikkomponentide koguseliseks määramiseks või ka samastamiseks sobib GC või GC-MS [14, 18, 20].

Terpeenide analüüsil on eelistatum kasutada kapillaarkromatograafiat, kus tahke või vedel faas on seotud vahetult kapillaari sisemisele pinnale 0,1 – 5,0 µm kihina. Kapillaarkolonni sisemine diameeter on 0,1-0,53 mm, pikkus 5-60 m [20].

Ainete identifitseerimiseks sobivateks meetoditeks on tunnusaine meetod ja suhteliste retentsiooniaegade meetod. Absoluutseid retentsiooniaegu enamasti ei kasutata, sest erinevused eri laborites, sama täidise eri kolonnide ja erinevates segudes paiknevate ainete retentsiooniaegades võivad olla märgatavad. Tunnusainete meetodi puhul viiakse vahetult pärast uuritava aine analüüsi läbi täpselt identsetes tingimustes tuntud ainete, mille esinemine proovis on tõenäoline, analüüs. Analüüsitava proovi komponentide ja tunnusainete retentsiooniaegade kokkulangemine on tõenduseks antud ainete võimalikust identsusest. Tunnusaine võib viia ka kohe uuritavasse segusse, sel juhul on identsuse kriteeriumiks vastava piigi suurenemine kromatogrammil. Kuna erineva struktuuriga ained võivad omada kokkulangevaid retentsiooniaegu, tuleb suurema usaldusvääruse saavutamiseks analüüsitava aine ja tunnusaine kokkulangevad piigid saada vähemalt kahe erineva polaarsusega vedelfaasiga kolonnide puhul. Tavaliselt kasutatakse ühte polaarset ja teist mittepolaarset või vähepolaarset vedelfaasi sisaldavat kolonni. Paljudel juhtudel kasutatakse koguni kolme erinevat kolonni [20, 22, 23].

Aine identifitseerimiseks suhteliste retentsiooniaegade järgi tuleb analüüs läbi viia konkreetsetes meetodikas näidatud tingimustel, kusjuures proovile lisatakse kindel kogus juhendis näidatud võrdlusainet. Suhteline retentsioon () arvutatakse valemiga

$$= \frac{t_R - t_0}{t_{Rep} - t_0} ,$$

kus t_R - on analüüsitava aine retentsiooniaeg; t_{Rep} - on võrdlusaine retentsiooniaeg; t_0 - on mittersorbeeruva aine retentsiooniaeg [22].

Et mitte kasutada liiga palju erinevaid standardeid, hakati kasutama Kovatsi retentsiooniindekseid, mille puhul sisestati uuritavasse segusse n-alkaane nii, et uuritav aine jäi kahe järjestikuse alkaani homoloogi vahele.

Kovatsi indeks (I) arvutatakse valemi järgi:

$$I = 100 \frac{\lg t'_{R_x} - \lg t'_{R_n}}{\lg t'_{R_{n+1}} - \lg t'_{R_n}} + 100n$$

Kus t'_{R_n} ja $t'_{R_{n+1}}$ on reeperalkaanide süsinike arvuga n ja n+1 parandatud retentsiooniajad ja t'_{R_x} on uuritava komponendi retentsiooniaeg [23, 24].

Kovatsi indekseid mõjutab temperatuur. Standardne on määramine temperatuuril 130 °C. Programmeeritava temperatuuri korral tuleb valemisse viia ka paranduskoeffitsient [24].

Kvantitatiivse analüüsi puhul mõõdetakse ainete piikide parameetrid kromatogrammil. Praktiliselt kasutatakse piigi kahte parameetrit: pindala ja kõrgust. Sagedamini kasutatav on piigi pindala. Kaasaegsete kromatograafidega on tänapäeval tavaliselt ühendatud integraator või andmetöötlusprogramm, mis arvutab automaatselt piigi pindala ja komponentide sisalduse.

Eksisteerib kolm põhilist kvantitatiivse analüüsi meetodit: absoluutse kaliibrimise, sisemise normaliseerimise ja sisestandardi meetod. Absoluutse kaliibrimise meetod on rajatud eelnevale sisestatud aine koguse ja piigi pindala või kõrguse vahelise sõltuvuse määramisele. Kromatograafi sisestatakse erinevad kogused kaliibrimissegu ja määratakse saadud piikide pindalad ja/või kõrgused. Koostatakse graafik sisestatud aine koguse ja piigi pindala või kõrguse vahel. Uuritava proovi analüüsimisel mõõdetakse uuritava piigi pindala või kõrgus ja vastava kaliibrimisgraafiku alusel arvutatakse tema kogus. Sisemise normaliseerimise meetod rajaneb kõikide piikide pindalade summal, mis on 100%. Kuna detektorid on erinevate ainete suhtes erineva tundlikkusega, siis pole see meetod eriti täpne. Sisestandardi meetodi puhul valmistatakse uuritava aine ja standardaine erineva sisaldusega segudest saadud kromatogrammide põhjal kaliibrimisgraafik teljestikus $S_x/S_{st} - m_x/m_{st}$. S_x ja S_{st} on vastavalt kaliibrimissegus uuritava ja standardaine piikide pindalad ning m_x ja m_{st} - massid. Analüüsil

lisatakse uuritava aine proovile kindel kogus sisestandardit ja arvutatakse saadud kromatogrammil uuritava aine sisaldus kasutades kaliibrimisgraafikut.

Kaks esimest meetodit nõuavad paranduskoefitsientide sisseviimist, mis iseloomustavad kasutatavate detektorite tundlikkust uuritava aine suhtes. Erinevatele ainetele ja erinevat tüüpi detektoritele määratakse tundlikkuse koefitsient eksperimentaalselt.

Eeterlike õlide eraldamiseks on kasutusel erineva polaarsusega vedelfaasiga kolonnid alates näiteks vähepolaarsest polü(5%difenüül/95%dimetüül)siloksaanist või keskmise polaarsusega polümetüülfenüülsiloksaanist (OV-17), millel saadud tulemusi kontrollitakse polaarsete kolonnidega nagu PEG-20M, PEG-30M, SW-10, NB-20M (polüetüleenglükoolid) [14, 20, 23-25].

2.2. Nõmm-liivatee farmakognostiline iseloomustus

Definitsioon

Nõmm-liivatee (inglise keeles *Wild Thyme*) droogiks on ürt (*Serpylli herba*), mille moodustavad peenestamata või peenestatud, kuivatatud õitsevad *Thymus serpyllum*'i L.s.l. maapealsed osad [20]. Kuivas droogis peab leiduma minimaalselt 3.0 ml/kg eeterlikku õli [20].

Taime ladinakeelsele nimele lisatud lühend **s.l.** tähnedab – *sensu lato* – laiemas mõistes. Euroopa farmakopöa lubab droogina kasutada *T.serpyllum* L.s.l., mis on määratletud kui kollektiivliik, sest *Thymuse* perekond on väga polümorfne ja erinevad botaanikud on piire seadnud vägagi erinevalt ning kitsalt. Nii loetakse EP mõistes nõmm-liivateedeks ka näiteks *T. praecox* OPIZ ja *T. pulegioides* L. [1, 9, 26].

GF XI defineerib nõmm-liivatee droogi kui õitsemise ajal kogutud, kuivatatud ja peenestatud nõmm-liivatee () – *Thymus serpyllum* L., perek. huulõielised – *Lamiaceae* ürdi. Eeterliku õli sisaldust vastavas monograafias pole ette antud [3].

Nimetus

Taime perekonnanimi *Thymus* on tuletatud antiikõpetlase Theophrastose poolt antud kreeka keelsest nimest *thymos* – eluhingus ning nimi *serpyllum*, mille omistas taimetele Plinius Vanem, tähendab ladina keeles roomavat taimet [17]. Võimalik on ka, et *Thymus* on seotud Vana-Egiptuse sõnaga *tham*, mis viitab taimede kasutamisele mumifitseerimisprotsessis või

sõnaga *thyo*, mis tähendab ohvritoomist ja viitab liivatee kasutamisele kultustaimena – teda põletati kas templites või altaritel [27].

Sünonüümid

Nõmm-liivateel on eesti keeles palju rahvapäraseid nimetusi: imetserohi, kaetisrohi, kahetsekõllad, kaibajusrohi, kolmainujumalarohi, kurjasilmárohi, maarjahain, mehitsehaina', nõmmetee, pagarodinad, ravanduserohi, rägarohi, timmerjaanid, tümijaanid, üheksatõverohi jne [28].

Mõningates muudes keeltes kannab nõmm-liivatee järgnevaid nimesid: inglise keeles – wild thyme, common thyme, breckland thyme, creeping thyme, garden thyme, mother of thyme, serp(h)yllium, serpolet, quendel; saksa keeles – quendel, sand-thymian, karwendel, kundel, kuttelkraut, rainkümmel, ameisenkraut, hünersalbe, wurstkraut, wilder thymian, feldkümmel, frauenkraut; prantsuse keeles – serpolet; vene keeles – тимьян, чабрец, богородская трава, материнка jne [26, 29, 30].

2.2.1. Nõmm-liivatee morfoloogia, levik ja kasvukohad

Nõmm-liivatee - *Thymus serpyllum* L.s.str. (= *sensu stricto* - kitsamas mõistes) kuulub huulõieliste (*Lamiaceae*) sugukonda. Ta on mitmeaastane pool-kääbuspõõsas peenikeste lamavate tüvekestega, mis lõpevad enamasti lamava viljatu võsuga. Õisi kandvad 1-10 cm kõrged püstised või tõusvad harud paiknevad ridamisi. Neil on ümberringi, eriti õisiku all, küllalt pikad, horisontaalselt laiuvad või allasuunatud karvad. Lehed paksuvõitu, lühirootsulised, ümardunud tipuga, elliptilised, piklik-elliptilised või kitsalt äraspidimunajad, (3)5-8(13) mm pikad, (1)1,5-3(4,5) mm laiad, harilikult paljad, ainult serval kuni keskpaigani (harva ümberringi) pikaripsmelised; külgrood jämedavõitu, teravalt väljapaistvad lehelaba alumisel pinnal ja märgatavad ka pealmisel pinnal. Lehe alumisel pinnal on väikesed punktjad näärmed paremini märgatavad. Õisiku alusel olevad tipmised lehed ei erine oluliselt alumistest lehtedest. Õisik peajas, kompaktne. Kandlehekesed lineaalsed, väikesed. Õieraod tupest tunduvalt lühemad, lühikarvased. Tupp kitsas-kellukjas, enamasti lilla, õitsemisajal (3)3,5-4 mm pikk, lühikarvase ja näärmetäpilise putkega; tupe ülemise huule hambakesed terav-kolmnurkjad, peaaegu võrdse pikkuse ja laiusega, enam-vähem ripsmelise servaga, mõnikord ainult mõne ripsmega hambakese tipul. Kroon 5-7 mm pikk, roosakaslilla, ere.

Viljaks ligi 0,6 mm pikad beežikad lühiellipsoidsed pähklikesed. Eestis õitseb juunist augustini, viljad valmivad augusti algusest peale [1, 31].

Nõmm-liivateed esineb Eestis sageli liivastel aladel. Eelistab kasvada rannaliivikutel ja – luidetel, sisemaa-liivikutel, kuivadel, eriti jõeäärsetel niitudel, hõredates männimetsades, küngastel ja nõlvadel, aga ka teeservadel ja raudteetammidel, lodudel, kadastikes, klindi ülaserval, rannavallidel, laidudel ning üldjuhul hulgaliselt [1].

Nõmm-liivatee üldlevik on suhteliselt laialdane, ulatudes Ida-Inglismaalt üle Lääne-Prantsusmaa põhjaosa, Põhja-Austria ja Ukraina endise Nõukogude Liidu Euroopa-osa territooriumile, Skandinaaviamaadesse ning ka Lääne- ja Ida Siberisse Taga-Baikalimaani. Levib atlantilises ja Kesk-Euroopas, eriti Vahemeremaades, ka Põhja-Aafrikas ning on naturaliseerunud Põhja-Ameerikas. Mägedes võib esineda kõrgusel üle 1000 m [1, 29].

Lisaks nõmm-liivateele esineb meie laiuskraadidel, harva ka Eestis, veidi viljakamaid kasvukohti nõudev, teepervedel, nõlvakuil ja kuivadel niitudel levinud paljalehine liivatee (*Thymus pulegioides* L.). Erinevalt nõmm-liivateest on paljalehisel liivatee varred selgelt neljakandilised ja karvastunud ainult servadel, õisikud pikenenud, sageli katkestunud. Liigid on lähedased ning võivad anda hübriide, ka on mõned botaanikud käsitlenud neid kollektiivliigina [1, 29, 32].

Nõmm-liivateed kasvatatakse ka iluaedades, kiviktaimlates. Ta on valguslembene, põuakindel taim, mille levik looduses on suhteliselt aeglane. Ta paljuneb nii seemnetega kui ka juurduvate varte abil, mis suurendab leviala 1..3 cm võrra aastas. Kultiveerimiseks tuleks istikud ette kasvatada või paljundada taimede jagamise teel, ümberistutamiseks on vajalik suurema mullapalli kaasahaaramine, sest nõmm-liivatee juured on pindmised ja ta juurdub halvasti [33].

2.2.2. Nõmm-liivatee droogile esitatavad nõuded

2.2.2.1. Droogide kvaliteedi hindamisel kasutatavad meetodid

Euroopa farmakopöas [20] on 17 meetodit droogide ja eeterlike õlide kvaliteedi hindamiseks: soolhappes lahustumatu tuhk, võõrlisandid, õhulõhed ja õhulõhede indeks, paisumisindeks, vesi eeterlikes õlides, võõrestid eeterlikes õlides, rasv- ja vaikõlid eeterlikes õlides, eeterlike õlide lõhn ja maitse, eeterlike õlide aurustusjääk, eeterlike õlide lahustuvus alkoholis, 1,8-tsineooli kvantitatiivne määramine eeterlikes õlides, eeterlike õlide määramine droogides, pestitsiidide jäägid, tanniinide määramine droogides, mõrususe määr, ekstraktide kuivjäägi määramine ja ekstraktide kaalukadu kuivatamisel. Lisaks nendele kasutatakse üldmeetoditest kaalukadu kuivatamisel või veesisalduse määramist destillatsioonimeetodil, üldtuhasisalduse määramist ning erinevaid kromatograafilisi meetodeid konkreetsete toimeainete määramiseks. Konkreetsed analüüsid, mis tuleb teha antud droogi kvaliteedi hindamiseks, on toodud vastavas taimemonograafias. Enamlevinud on võõrlisandite määramine, kaalukadu kuivatamisel, üldtuhasisalduse ja soolhappes lahustumatu tuha sisalduse määramine. Droogides määratakse eeterliku õli sisaldus veeaurudestillatsioonil.

Kaalukadu kuivatamisel

EP reglementeerib kaalukao määramise erinevatel taimedel erinevalt. Mõnel juhul kuumutatakse terveid või peenestatud taimi konstantse kaaluni, mõnel juhul kuumutatakse kindla aja jooksul kindlal temperatuuril ettenähtud tingimustel (vt. meetodid alljärgnevalt). Mõlemal juhul nimetatakse seda kaalukaoks kuivatamisel ning see iseloomustab droogi kuivatamis- ja säilitamistingimusi. Kaalukadu kuivatamisel väljendatakse massiprotsentides droogi esialgsest kaalust [20]. N.Liidu farmakopöa järgi määratakse droogi niiskusesisaldus, mille all mõistetakse kaalukadu, mis tekib hügrokoopse niiskuse ja lenduvate ainete arvel droogi kuivatamisel püsiva kaaluni [3].

EP meetodi olemus seisneb selles, et ettenähtud kogus ainet paigutatakse eelnevalt konstantse massini viidud ja kaalutud kaaluklaasi. Aine kuivatatakse konstantse massini või lähtuvalt meetodis ettenähtud ajast. Kui kuivatamistemperatuur on ette antud konkreetse väärtusena, on lubatud kõrvalekalle ± 2 °C. On olemas mitu meetodit kaalukao määramiseks:

- *eksikaatoris*: kuivatatakse difosforpentoksiidi kohal eksikaatoris toatemperatuuril ja normaalrõhul;

- *vaakumis*: kuivatatakse difosforpentoksiidi kohal toatemperatuuril ja rõhul 1,5-2,5 kPa;
- *vaakumis kindlal temperatuuril*: difosforpentoksiidi kohal rõhul 1,5-2,5 kPa monograafias antud temperatuuril;
- *kuivatuskapis kindlal temperatuuril*: temperatuurivahemik on antud vastavas EP monograafias;
- *kõrgvaakumis*: difosforpentoksiidi kohal monograafias antud temperatuuril ja rõhul kuni 0,1 kPa.

Kui kuivatamismeetod erineb antud võimalustest, siis on meetod täielikult kirjeldatud vastavas monograafias [20].

Üldtuhasisalduse määramine

Tuhasisalduse järgi saab otsustada mineraalainete sisalduse üle droogis. Euroopa farmakopöas eristatakse üldtuha sisaldust ja soolhappes lahustumatut tuhka. Üldtuhk koosneb tavaliselt karbonaatidest, fosfaatidest ja silikaatidest. Räniühendid võivad seejuures esineda nii füsioloogilise tuhana (taimekudedes olnud räni) kui ka mittefüsioloogilise tuhana (liiva ja mullaga saastumisest pärinev räni) [17].

Üldtuha määramiseks kuumutatakse tiiglit 30 minuti jooksul $600\text{ °C} \pm 25\text{ °C}$ juures, jahutatakse eksikaatoris ja kaalutakse. Kui eeskiri ei näe teisiti ette, siis pannakse 1,00 g peenestatud droogi tiiglisse ja kuivatatakse $100\text{-}105\text{ °C}$ juures 1 tund kuivatuskapis. Seejärel tuhastatakse droog muhvelahjus $600\text{ °C} \pm 25\text{ °C}$ juures konstantse massini. Protsessi käigus ei tohi tiigli sisu leegiga põleda [20].

Soolhappes lahustumatu tuha määramine

Soolhappes lahustumatu tuhk koosneb peamiselt ränihappesooladest ning iseloomustab taime maapealsete osade saastumist mineraalsete lisanditega (kleepunud tolmu, liiv, mullaosakesed) ja maa-aluste osade puhul viitab droogi hooletule pesemisele [17].

Soolhappes lahustumatu tuhk on jääk, mis saadakse pärast üldtuha või sulfaatse tuha töötlemist soolhappes. Arvutused tehakse 100 g droogi kohta.

Tiiglis asuvale sulfaatsele või üldtuhale lisatakse 15 ml vett ja 10 ml kontsentreeritud soolhapet, tiigel kaetakse klaasiga ja kuumutatakse vesivannil 10 minutit ning jahutatakse. Filtritakse läbi tuhavaba filterpaberi, sadet pestakse kuuma veega kuni filtraat on neutraalne. Sademega tuhavaba filterpaber kuivatatakse ja tuhastatakse konstantse kaaluni viidud tiiglis

muhvelahjus. Jahutatakse eksikaatoris ja kaalutakse. Kuumutamist korratakse kuni erinevus 2 järjestikuse kaalumise vahel ei ületa 1 mg [20].

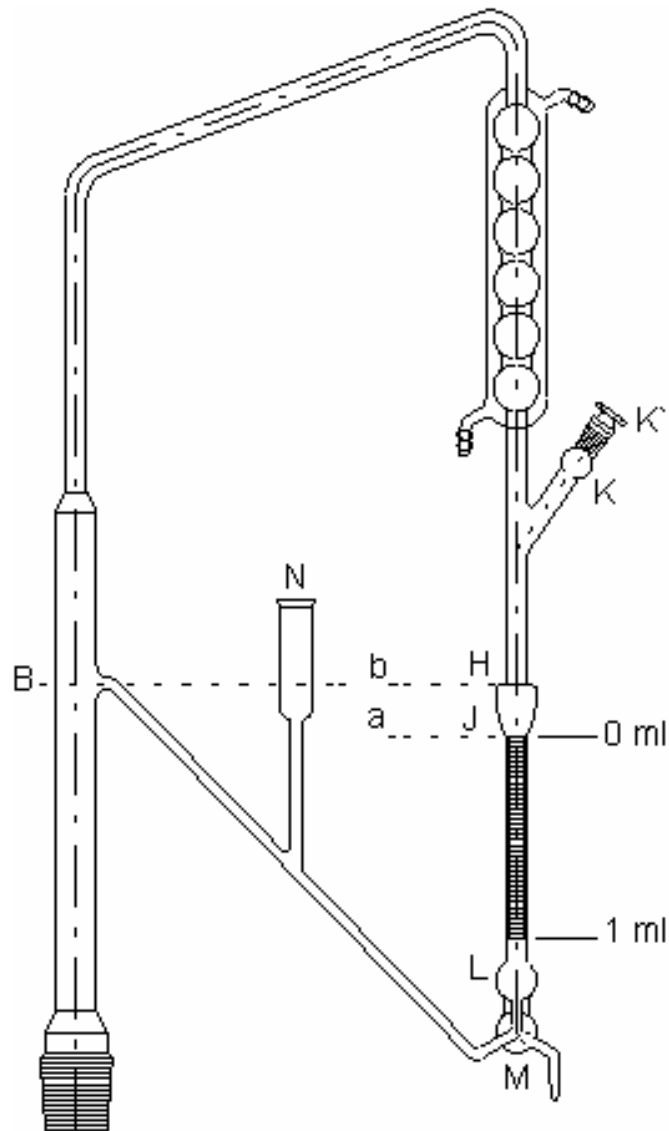
Eeterliku õli kvantitatiivne määramine

Eeterliku õli droogide kvaliteedi oluliseks näitajaks on eeterliku õli hulk uuritavas droogis ja selle kvantitatiivseks määramiseks kasutatakse veeaurdestillatsiooni. Kasutatavast aparatuurist on tuntuimad EP 5.0 ja GF XI Ginsburgi meetodi vastavad seadmed, kus destillaat kogutakse aparatuuri gradueeritud torusse. EP meetodil, kui ei ole vastavas monograafias märgitud teisiti, kasutatakse eeterliku õli lahustamiseks ksüleeni [12, 20, 22]

Euroopa farmakopöa aparatuur (vt. joonis 1) koosneb ühtseks tervikuks joodetud kondenseerimissüsteemist ja lihviga ümarkolvist. Kondenseerija koosneb jahutist, korgiga (**K'**) suletavast õhukanaliga varustatud klaastorust (**K**), 3 ml mahuga pirnukujulisest paisust (**J**), 1 ml mahuga 0,01 ml gradueeringuga klaastorust (**JL**), 2 ml mahuga mugulakujulisest paisust (**L**), kolmesüsteemsest kraanist (**M**) ja täitelehtrist (**N**) [20].

Analüüsitava droogi kogus, selle peensusaste ja destillatsiooni kestvus konkreetse droogi jaoks on kirjeldatud vastava droogi monograafias [20].

Määramiseks kasutatakse sobiva suurusega ümarapõhjalist kolbi. Kolbi viiakse monograafias määratud hulk destilleerimiseks kasutatavat vedelikku ja mõned keedukivikesed ning ühendatakse kondenseerimissüsteemiga. Kondenseerimissüsteem täidetakse veega läbi täitelehtri (**N**) kuni nivooni **B**, siis lastakse jahutisse vesi. Kui süsteem on veega täitunud, viiakse pirnukujulisse paisu (**J**) ettenähtud hulk ksüleeni. Selleks kasutatakse pipetti, mille ots ulatuks klaastoru (**K**) põhjani. Siis suletakse klaastoru (**K**) korgiga (**K'**), õhuava peab jääma avatuks. Kui aparatuur on töövalmis, reguleeritakse kolmekäigulise kraani ja elektripliidi abil destillatsiooni kiiruseks 2-3 ml/min.



Joonis 1. EP 5.0 eeterliku õli määramise aparatuur [20].

Destillatsioonikiiruse kontrolliks lastakse vesi süsteemist välja kuni nivooni **a**. Kraan reguleeritakse sellisesse asendisse, et destillaat ei voolaks destillatsioonikolbi tagasi. Alustatakse kuumutamist ja võetakse aeg, mis kulub destillaadil, et jõuda nivoost **a** nivooni **b**. Tulemist arvutatakse destillatsiooni kiirus. Pärast aja registreerimist avatakse kraan asendisse, et vesi voolaks destillatsioonikolbi tagasi ja destilleeritakse 30 minutit. 10 minuti pärast destilleerimist loetakse ksüleeni hulk gradueeritud torus.

Destillatsioonikolbi viiakse kindel hulk droogi ning jätkatakse destilleerimist ettenähtud aja ja kiirusega. 10 minutit pärast destillatsiooni lõppu vaadatakse eeterliku õli/ksüleeni hulka gradueeritud torus. Näidust lahutatakse maha eelnevalt määratud ksüleeni hulk. Näitude vahe

on eeterliku õli hulk uuritavas droogis. Tulemus arvutatakse eeterliku õli sisaldusena milliliitrites kilogrammi droogi kohta [20].

2.2.2.2. Nõmm-liivatee droogile esitatavad nõuded

Droogina kasutatakse nõmm-liivatee ürti, mis koosneb lehtedest ja õitest koos peenikeste vartega. Droogi kogutakse taime täisõitsemise ajal lõigates maha taime rohelised ladvaosad ning jättes taime alumise osa kasvama. Pärast kuivatamist temperatuuril kuni 35°C eraldatakse droogi hulgast jämedamad varred sõelumise teel [17].

Erinevate maade farmakopöades on droogile esitatavad nõuded pisut erinevad.

Euroopa farmakopöa [20] nõmm-liivatee droogile esitatavad nõuded on järgmised:

- eeterliku õli minimaalne sisaldus 3,0 ml 1 kg kuiva droogi kohta (0,3%);
- võõrlisandeid maksimaalselt 3,0%, määratakse 30 g droogis (võõrlisandite alla kuuluvad ka teiste liivateede – *Thymus vulgaris*, *Thymus zygis* – osad);
- kaalukadu, mida määratakse 1,000 g pulbristatud droogi kuivatamisel 100–105°C juures 2 tunni jooksul võib-olla maksimaalselt 10,0%;
- üldtuhasisaldus maksimaalselt 10,0%;
- soolhappes lahustumatut tuhka maksimaalselt 3,0%

NSVL farmakopöa [3] nõuded nõmm-liivatee droogile on järgmised:

- ekstraktiivainete sisaldus (määratakse 30% etüülalkoholiga) mitte alla 18%;
- niiskust mitte üle 13%;
- üldtuhasisaldus mitte üle 12%;
- 10%- lises soolhappes lahustumatut tuhka mitte üle 5%;
- varte tükikesi jämedusega üle 0,5 mm mitte üle 10%;
- orgaanilisi lisandeid mitte üle 1%;
- mineraalseid lisandeid mitte üle 1%

Saksa 10. farmakopöa [34] nõuded nõmm liivatee droogile on järgmised:

- eeterlikku õli mitte vähem kui 0,3%;
- fenoolid (arvutatud tümoolina) mitte vähem kui 0,1%;
- võõrlisandeid mitte enam kui 3,0%;

- kaalukadu kuivatamisel mitte enam kui 10,0%;
- üldtuhasisaldus mitte enam kui 10%;
- soolhappes lahustumatut tuhka mitte üle 2,0%.

1983. aasta Briti herbaalne farmakopöa nõuab, et droogi üldtuha sisaldus oleks mitte rohkem kui 10,0% ja soolhappes lahustumatu tuha sisaldus mitte rohkem kui 4% [29].

Šveitsi farmakopöa VI ja Tšehhoslovakkia farmakopöa 2 nõuavad nõmm-liivatee droogi eeterliku õli sisaldust mitte alla 0,2% [29, 35] ja Ungari VI farmakopöa [36] koguni vähemalt 0,4% eeterliku õli sisaldust.

2.2.3. Nõmm-liivatee droogi keemiline koostis

Nõmm-liivatee ürt kuulub aromaatsaid ühendeid sisaldavate eeterliku õli droogide hulka. Eeterliku õli sisaldus droogis varieerub väga suurtes (0,1-1%) piirides [12, 13, 17]. Siiski jääb eeterliku õli sisaldus paljude allikate järgi 0,1-0,6% piiridesse [19, 26, 29], varieerudes olulisel määral olenevalt taimede päritolust ning 0,40-0,78% piiridesse, kui destilleerida vaid õisikuid ja tipmisi lehti [37]. Seega võib öelda, et EP nõue (0,3% eeterlikku õli ürdis) on droogi suhteliselt suurt varieeruvust silmas pidades üsnagi kõrge.

Peale eeterliku õli on droogist leitud flavonoide (põhikomponentideks skutellareniin-7-O-glükosiid-4-O-ramnosiid, apigeniin ja luteoliin), parkaineid, mõruaineid, vaike, mineraalooli, rosmariin-, ursool- ja oleanoolhapet jt. [9, 17, 26, 30].

Nõmm-liivatee eeterliku õli põhikomponendid on teada juba 60-ndatest aastatest, mil identifitseeriti geraniool, terpineool, tsitronellool, borneool, linalool, nerolidool, tsitraal, tsineool, karvakrool, tümool, bornüülatsetaat, geranüülatsetaat, nerüülatsetaat, linalüülatsetaat, terpinüülatsetaat, tsitronellaal, kamfeen, -pineen, limoneen [38]. Eeterliku õli keemilise koostise varieeruvust on uuritud vähe.

Kui aed-liivatee (*Thymus vulgaris* L.) erinevad kemotüübid on laialdaselt tuntud: olenevalt allikast räägitakse kas kuuest kemotüübist, vastavalt tümooli, karvakrooli, geranioli, -terpineoli, linalooli ja tujanooli kemotüübist [6, 11] või seitsmest kemotüübist, vastavalt tümooli, karvakrooli, linalooli, geranioli, tujanooli, limoneeni ja borneooli kemotüübist [8], siis vastavasisuline klassifikatsioon nõmm-liivatee kohta puudub.

Kuigi nõmm-liivatee eeterliku õli põhikomponentideks on tümool ja karvakrool [26, 29], on erinevatest kasvukohtadest kogutud droogide õli koostis vägagi erinev. Peale tümooli ja karvakrooli sisaldab õli olulisel määral ka p-tsümooli, linalooli, tsineooli, -pineeni [29], saksa päritolu droogile on iseloomulik suure karvakrooli- ja vähese tümoolisisalduse (kuni 4%) kõrval suhteliselt suur borneooli (kuni 15%), linalooli ja linalüülatsetaadi (22-45%) sisaldus [26]. Leedu nagu ka Rootsi ja Soome päritolu droogis puudusid tümool ning karvakrool, samas oli oluline mürtseenisisaldus (vastavalt kuni 10,7%, 14,1% ja 39,1%). Küll on Rootsi päritolu droogis suhteliselt palju linalooli (17,3%), kuid nii Leedu kui ka Soome päritolu droogis on linaloolisisaldus väike (vastavalt 1,4% ja 2,7%) [5, 7].

Olulisemad komponendid Leedu päritolu droogi eeterlikus õlis olid veel 1,8-tsineool (16,3-19,0%), β -karüofülleen (9,6-11,3%), germakreen D (5,9-8,0%) ja E-karvüülatsetaat (0,7-18,7%) [37]. Samad autorid on hiljem uurinud ka Leedus kasvavat *Thymus pulegioides*'t ning *Thymus pulegioides*'e L. ja *Thymus serpyllum*'i L. hübriidi *Thymus x oblongifolius* Opiz ning samastasid esimesena nimetatul 5 erinevat kemotüüpi, kus domineerivate komponentidena nimetati tümooli (sisaldus kuni 26,1%), linalooli (sisaldus isegi 80,3%), p-tsümeeni, -terpineeni, geraniooli, karvakrooli, β -karüofülleeni, geraniooli, geraniaali, -bisaboleeni ja tümooli metüülestriit. Vastava hübriidi eeterliku õli keemilises koostises domineerisid mürtseen (5,7-21,0%), β -karüofülleen (9,9-29,9%), germakreen D (10,0-17,7%), karüofülleenoksiid (12,2-15,8%), üksikutes proovides oli ka kõrge germakreen B (24,4%), 1,8-tsineooli (14,7%), karvakrooli (13,6%), β -bisaboleeni (14,2%) ja tümooli (6,7%) sisaldus [5, 7]. Leedus Vilniuse piirkonnast pärineva *T.pulegioides* L. droogil täheldati kaks kemotüüpi (vastavalt tsitraal-geraniooli ja karvakrooli) [39]. Samast piirkonnast pärineva *Thymus serpyllum* L. ssp. *serpyllum* var. *serpyllum* liigitati 1,8-tsineooli-kariofülleenoksiidi kemotüübiks, mille õli põhikoostisosadeks on 1,8-tsineool (8,9-13,5%), karüofülleenoksiid (6,5-12,5%), borneool (7,4-10,5%), β -karüofülleen (8,5-10,2%), germakreen D (5,8-13,5%), kamper (5,2-7,4%), kamfeen (4,2-8,2%) ja mürtseen (4,1-(,8%) [40].

Venemaal Altai regioonis looduslikult kasvavate nõmm-liivatee droogidega läbiviidud uuringutest nähtub, et eeterliku õli koostis sõltub olulisel määral kasvukoha kõrgusest. Kui 150 m kõrguselt üle merepinna kogutud eeterliku õli põhikomponentideks olid transnerolidool (29,8%), 1,8-tsineool (14,0%), cis- -terpineool (8,2%), kamper ja β -mürtseen (mõlemad 4%) ning p-tsümoool (3,8%), siis 500...750 m kõrgusel olid põhikomponentideks hoopis karvakrool (29,6%), γ -terpineen (17,2%), p-tsümoool (14,5%) ja 1,8-tsineool (5,6%). Seejuures on märkimisväärne, et nõmm-liivatee eeterliku õli põhikomponentideks peetavat tümooli ei leitud kummalgi juhul üle 2% [9].

Iraani päritolu *Thymus serpyllum*'i L. eeterlik õli sisaldas põhikomponentidena -terpineeni (21,9-22,7%), p-tsümeeni (21,1-20,7%), tümooli (18,7%-18,7%) ja germakreen D (5,1-6,0%) [41] ja vastav õli Bulgaariast sisaldas -pineeni (1,7%), β -pineeni (1,8%), p-tsümeeni (13,9%), linalooli (7,2%), tümooli (38,2%) ja -karüofülteni (13,2%) [42].

Nõmm-liivatee fenoolide (tümooli ja karvakrooli) kvantitatiivne sisaldus ja taime kasvukoht sõltuvad teineteisest. Soojas kliimas kasvavatel taimedel on fenoolid peamisteks komponentideks, jahedamas kliimas oleva nõmm-liivatee fenoolsete komponentide osakaal on väike [37].

Nõmm-liivatee eeterliku õli koostise suur varieeruvus võib olla tingitud asjaolust, et nõmm-liivatee on vägagi polümorfne liik ning annab kergesti hübriide ning liigisisest varieeruvust. Ka võidakse mõnel juhul käsitleda erinevaid alaliike eraldi, mõnel juhul kollektiivliigina. Et perekonna *Thymus* teised liigid on suure keemilise koostise varieeruvusega, siis võiks oletada, et ka nõmm-liivateel võiks esineda ühe kasvuareali ulatuses erinevaid kemotüüpe. Antud uurimus aga Eesti kohta puudub ning seda puudujääki püüabki järgnev uurimistöö kompenseerida.

2.2.4. Nõmm-liivatee kasutamine

2.2.4.1. Toimed ja traditsiooniline kasutamine

Nõmm-liivatee on oma põhitoimelt rögalahtistavate ja bakteritsiidsete omadustega. Seda seostatakse eelkõige tümooli ja karvakrooliga, mis on fenooli derivaadid. Fenooliga võrreldes on tümool vähem toksiline, ärritab vähem limaskesti, lahustub vees ning imendub kudedesse halvemini, kuid tema antiseptilised omadused on fenoolist *ca* 25 korda tugevamad [12, 17, 43].

Kuigi kirjanduses leidub rohkesti andmeid ka selle kohta, et nõmm-liivatees on tümooli ja karvakrooli sisaldus väga väike või puuduvad antud komponendid sootuks (vt. ptk 2.2.3.), on teda ometi ajalooliselt kasutatud köharavimina väga erinevates piirkondades, mistõttu võib tema kasutamine selleks põhineda muudel bioloogiliselt aktiivsetel ainetel. Ka on eeterliku õli lahustuvus vees väga väike ja seega ei saagi leotiste puhul rääkida vaid eeterliku õli komponentidest, kui kõha puhul toimivatest. Laiemalt võib nõmm-liivateed pidada toimivaks külmetushaiguste korral, sest ta alandab palavikku ja soodustab diureesi. Nõmm-liivatee ürdi

leotist on kasutatud külmetushaiguste korral kui vahendit, mis suurendab sekretsiooni bronhides, kiirendab röga väljumist ja mõjub desinfitseerivalt. Ülemiste hingamisteede katarride korral on soovitatud inhaleerida nõmm-liivatee auru ja see on ilmselt mõjuvam just eeterliku õli koostisosiste lenduvuse tõttu. Ka on nõmm-liivateed kasutatud radikuliidi ja neuriidi korral valuvaigistava vahendina. Sellisel juhul soovitatakse teda kasutada ka välispidiselt kompresside ning vannidena. Loputades ning kuristades või ka kompresse tehes leevendab vesitõmmis suu limaskesta- ja nahapõletikke ning vähendab ebameeldivat suulehka. Maksa- ja sapipõiepõletike korral aitab nõmm-liivatee suurendada sapivoolest. Mõjub ka soolestiku käärimisprotsesse pidurdavalt ning kõhugaase vähendavalt [17, 43].

Nõmm-liivatee kasutamisel antiseptikumina eelkõige ülemiste hingamisteede haiguste ja bronhiitide korral, aga ka nakkusliku kõhulahtisuse, haavade ja lamatiste pesemise ning suu loputamise korral peaks jälgima, et ravikuur ei kestaks üle nädala, sest tümool võib ärritada limaskesti. Ka on kirjanduses viide [32], et väga magusa nõmm-liivatee keedise kiiresti joomine paneb higistama, sama manustamine aeglaselt, lonkshaaval neelates, mõjub aga röga lahtistavalt. Eeterlikud õlid, eelkõige need, mis sisaldavad fenoolseid komponente (fenooli derivaate), laiendavad veresooni, mistõttu suureneb vere juurdevool haiguskohtadesse ning see vähendab põletikulistes liigestes valusid [32].

Nõmm-liivatee põletikuvastaseid ja haavade paranemist soodustavaid omadusi märgitakse ära ka Kesk-Siberi botaanikaaiast pärineva nõmm-liivatee puhul, mille eeterliku õli põhikomponendiks on geraniool (60,32%) [44].

Alkoholset nõmm-liivatee ekstrakti on kasutatud linimentides reumaatiliste valude ja nikastuste korral. Keedist koos piimaga on tarvitatud diaforeetikumina. Droog on üheks komponendiks kõhavastastes teesegudes, alkoholset ekstrakti sisaldavad mitmed kõhadražeed [26, 29].

Põhiliselt kasutatakse nõmm-liivatee ürdist valmistatavat leotist ja vedelekstrakti. Viimane kuulub ka pikka aega kasutusel olnud kõhahiirupi *Pertussinum* koostisesse: 12 osa nõmm-liivatee ürdi vedelekstrakti, 1 osa kaaliumbromiidi, 82 osa suhkruhiirupit ja 5 osa 80% etüülalkoholi [45].

Päevaseks annuseks seepidisel kasutamisel võetakse 4-6 g nõmm-liivatee droogi. Tõmmise valmistamiseks valatakse 1,5-2 g droogi (1 tl vastab ca 1,4 g droogile) umbes 150 ml (1 tassitais) kuuma veega üle ning kurnatakse 5-10 minuti pärast läbi sõela [26]. Erinevatel autoritel on vastavad droogi ja vee kogused pisut erinevad, samuti ka tõmmise valmimiseks kuluv aeg. Klassikalise leotise valmistamise eeskirja järgi oleks otstarbekas võtta 1 sl (ca 4-4,5 g) peenestatud droogi, valada sellele 1 kl keeva vett (200 ml) ja jätta hästi suletud nõus

15-20 minutiks tõmbama, kurnata. Veerand klaasi kurnatud tõmmist juuakse 3-4 korda päevas [17]. Kuivõrd eeterliku õli lahustuvus vees on väga väike, võiksid olla kõhavastase toime kandjateks vesilahuses näiteks flavonoidsed ja glükosiidsed ühendid.

Alkohoolne tõmmis, mida valmistatakse peenestatud droogist ja 40-60% etüülalkoholist vahekorras 1:20 ja kasutatakse vesitõmmisega samaks otstarbeks sisaldab kindlasti ka eeterliku õli komponente. Tõmmist lastakse seista 7-10 päeva, vahepeal loksutatakse, lõpuks kurnatakse. Kasutatakse 3-4 korda päevas veega lahjendatult 1 tl või 1 sl. Lastele manustamisel (1 tl) on soovitatav lisada suhkrut või siirupit. Ka soovitavad mõned autorid valmistada tõmmist pisut lahjema alkoholiga (20% või 45%) ning annustada seda kas 1-15 ml (1-3 tl) või 0,4-4 ml kolm korda päevas veega lahjendatult [17].

Droogi võib kasutada ka peene pulbrina, sel juhul võetakse päevane annus (2 g) meega segatult sisse. Pulbrit ei säilitata üle 24 tunni [17].

Kompressideks võetakse 5 g droogi, millele lisatakse 250 g kuuma vett, lastakse tõmmata kuni 4 tundi ja seejärel pannakse mähistena valutavatele kohtadele. Vanni valmistamiseks kulub 60 g ürte, mis lastakse 12 l kuuma veega tõmmata soojas kohas 4-5 tundi ning seejärel kurnatakse vannivette [45].

Endises N. Liidus kasutati nõmm-liivatee leotist spetsiaalsetes kliinikutes kroonilise alkoholismi raviks naistel [12]. Selleks manustati neile mitme nädala jooksul 7,5% vesitõmmist koguses 50-600 ml päevas, seejuures paranes haigete enesetunne, kergenes pohmeluse ja/või ärajäämanähtude talumine, vähenesid südamepekslemine, hirmutunne ja värinad [17].

Väljaspool meditsiini on nõmm-liivateed kasutatud maitseainena liha-, puu- ja köögiviljatoitude maitsestamiseks. Toiduainetööstuses on kasutatud droogipulbrit või eeterlikku õli lihakonservide maitsestamiseks ning säilivuse parandamiseks. Nõmm-liivatee on ka hea meetaim ja eeterlik õli on parfümeeriatööstuses laialdaselt kasutatav eriti meesteparfüümide koostisosana [17].

2.2.4.2. Farmakoloogilised uuringud

Viimastel aastatel on uuritud erinevate *Thymus* 'e perekonna liikide eeterlike õlide, ekstraktide või nende mõnede koostisosiste toimeid mitmesuguste bakterite, seente, taimahaiguste või – kahjurite vastu. Nii on Madalmaade teadlased saanud eksperimendis kinnituse aed-liivatee erinevate õlide („hele” – so karvakrooli kemotüüp ja „punane” – so tümooli kemotüüp) antibakteriaalse toime kohta *Escherichia coli* mõnede tüvede suhtes [46] ning uuringut

jätkates tõestanud, et toime eest vastutavad karvakrool ja tümool, millele järgnevad tunduvalt vähemaktiivsetena p-tsümeen ja -terpineen [47].

Jaapani teadlased uurisid erinevatel meetoditel mitmete hingamisteede patogeensete mikroobide (*Haemophilus influenzae*, *Streptococcus pneumoniae*, *Streptococcus pyrogenes* ja *Staphylococcus aureus*) tundlikkust eeterlikele õlidele. Kasutati 14 erinevat õli, mille hulgas olid ka nõmm-liivatee (põhikomponendiks 80,0% karvakrooli), aed-liivatee punane õli (põhikomponentideks limoneen 25,8%, -terpineen 19,4%, tümool 25,5%) ja aed-liivatee geraniooli tüüpi õli (geraniooli 32,7%, geranüülatsetaati 55,6%). Ootuspäraselt omasid suuremat antibakteriaalset aktiivsust need õlid, mille põhikomponentideks olid fenoolid või aldehüüdid. Terpeenalkoholide rikkad õlid olid vähem aktiivsed. Kui *H. influenzae* suhtes oli nii nõmm- kui ka aed-liivatee (punase) eeterliku õli aktiivsus üheselt kõige suurem, siis *S. pneumoniae* isegi penitsilliinile resistentse tüve suhtes oli nõmm-liivatee aktiivsus suurem. Õli komponentidest oli tugevaim toime tümoolil. Järgnesid kaneelaldehüüd, tsitraal, geraniool, mentool, terpineen-4-ool ja linalool. Karvakrooli toimet millegipärast ei uuritud [48, 49].

Teiste eeterlike õlide kõrval vaadeldi kliinilises uuringus nõmm- ja aed-liivatee eeterlike õlide toimet günekoloogilises praktikas mitmete tupe mikroorganismide nagu *Candida albicans*, *Escherichia coli*, *Streptococcus* grupp B, *Streptococcus* grupp D, *Staphylococcus aureus* ja *Staphylococcus epidermis* poolt põhjustatud infektsioonide puhul. Nõmm-liivatee õli peamiseks komponendiks olid karvakrool, tümool, geraniool, linalool, p-tsümeen ja -terpineen. Aed-liivateel kasutati tujanooli ja tümooli tüüpi õlisid. Nii nõmm-liivatee kui ka mõlemad aed-liivatee õlid kuulusid mikrobioloogiliselt aktiivsemate õlide gruppi, millele olid patogeensed mikroobid tundlikumad. Õlide suurem aktiivsus on otseselt seotud neis leiduva suurema fenoolsete komponentide osakaaluga [50].

Türgi päritolu *Thymus serpyllum*'i eeterlikul õlil on erinevates lahjendustes kas bakteriostaatiline või bakteritsiidne toime patogeensetele bakteritele (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* ja *Yersinia enterocolitica*) [51] ning Aasia päritolu nõmm-liivatee ekstraktid pärssivad efektiivselt *Bacillus cereus*'e kasvu [52].

Rasooli ja kaasautorite [53] töödes saadi nõmm-liivatee eeterliku õli antibakteriaalsetele omadustele kinnitus *E. coli*, *S. aureus*, *B. subtilis* ja *K. pneumoniae* suhtes, *Pseudomonas aeruginosa* oli *T. serpyllumi* õlile resistentne. Antud uurimuses kasutatud õlis olid põhikomponentideks p-tsümeen (ca 21%), γ -terpineen (ca 22%) ja tümool (ca 18,5%). Ülejäänud samade autorite tööd puudutavad põhiliselt teiste *Thymus* liikide (*T. eriocalyx* ja *T. x-porlock*) eeterlike õlide toimet toiduainetetööstuses leviva seene *Aspergillus niger*

kasvule ning aflatoksiini produktsioonile. Nende *Thymuse* liikide eeterliku õli põhikomponentideks on tümool, -fellandreen, cis-sabineenhüdraat, 1,8-tsineool ja β -pineen [54-56]. Erinevate *Aspergillus sp.* liikide paljunemisele avaldab mükotoksilist efekti ka nõmm-liivatee eeterlik õli [57]. Ka aed-liivatee ja teiste eeterliku õli taimede seente kasvu ja toksilisust pärssivad omadused on eelkõige seotud fenoolsete komponentide sisaldusega eeterlikus õlis, millele monoterpeenide suurem sisaldus annab lisaefekti [58, 59].

Suure tümooli- ja karvakroolisisaldusega nõmm-liivatee eeterlike õlidega on saadud positiivseid tulemusi nii taimekahjurite tõrjeks tubakal ja tomatil, kui ka pärsitud kasvuhuones levivaid taimehaigusi [60, 61].

Viimastel aastatel (2003-2005) on uuritud erinevate eeterlike õlide antioksidatiivseid omadusi. Uuringutesse on hõlmatud ka väga erinevad *Thymus*'e liigid. *Thymus caespititius* (eeterlikus õlis 32% -terpineooli), *Thymus mastichina* (58% 1,8-tsineooli) ja *Thymus camphoratus* (17% linalooli, 15% linalülatsetaati, 11% 1,8-tsineooli) ning *Thymus sipyleus* subsp. *sipyleus* var. *sipyleus* (9,2% α -muurolooli, 7,6% β -karüofülleeni, 7,3% geraniaali, 5,4% neraali) ja var. *rosulans* (58,1% karvakrooli, 20,5% tümooli, 4,1% p-tsümeeni, 4,4% -terpineeni) omavad antioksidatiivset aktiivsust. Neist viimatinimetatul, milles oli fenoolsete ühendite ülekaal kõige suurem, samuti ka suure -terpineoolisisaldusega *Th. caespititius*'e õlil, olid need omadused kõige tugevamini väljendunud ning võrreldavad isegi tuntud sünteetilise antioksidandi butüleeritud hüdroksütolueeniga. [62, 63] Ka *Thymus vulgaris*'e eeterlik õli ning sellest isoleeritud komponentide (tümool, karvakrool, p-tsümeen-2,3-diool) antioksidatiivne aktiivsus oli märkimisväärne [64].

T. spicata (tümool, karvakrool, -terpineen) õlil leiti lümfotsüüte kaitsev toime [65]. *Thymus broussonetii* Boiss. ekstraktid avaldasid immuunostimuleerivat aktiivsust ning suurendasid leukotsüütide ning trombotsüütide arvu *in vivo* katsetes [66].

3. MATERJALID JA MEETODID

3.1. Lähtematerjali saamine

Uuringus kasutatud droogid on kogutud erinevatest Eesti kasvukohtadest Tartu Ülikooli proviisoriõppe üliõpilaste poolt aastatel 2001-2004 (Tabel 1). Kesk-Eestis nõmm-liivatee kasvukohad peaaegu puuduvad, seetõttu ei ole ka neljast maakonnast (Järva, Jõgeva, Rapla ja Viljandi MK) ühtegi droogiproovi. Taimed õitsevad varretipud koguti droogiks taimede täisõitsemise ajal. Droogid kuivatati toatemperatuuril ning pakiti analüüsini kilekottidesse. Drooge säilitati enne analüüsi TÜ farmaatsia instituudis 2-3 kuud.

Käesolevas töös määrati nõmm-liivatee droogide olulisemad kvaliteedinäitajad (kaalukadu kuivatamisel, üldtuhasisaldus ja soolhappes lahustumatu tuha sisaldus) vaid 2003. ja 2004. aastal kogutud droogidele. Eeterliku õli sisaldus määrati kõigis droogides. Eeterliku õli kvalitatiivne analüüs teostati 2002.-2004. aastal saadud eeterlikest õlidest 32-l juhul. Võrdluseks kasutati ka ühe 2001. a. kogutud nõmm-liivatee eeterliku õli kvalitatiivse analüüsi veel avaldamata tulemusi.

Tabel 1

Analüüsitud droogiproovide arv maakondade lõikes

Maakond	Proovide arv		
	2002. a.	2003. a.	2004. a.
Harjumaa	6	3	3
Hiiumaa	1	1	1
Ida-Virumaa	-	2	4
Lääne-Virumaa	4	1	1
Läänemaa	1	1	-
Pärnumaa	4	-	-
Põlvamaa	-	1	1
Saaremaa	1	-	-
Tartumaa	1	1	-
Valgamaa	1	-	2
Võrumaa	3	1	1
Kokku: 46	22	11	13

3.2. Eksperimendi käik

Kaalukao määramine

Kaalukadu määrati EP [20] *Serpylli herba* monograafias ettenähtud viisil. Selleks paigutati 1,000 g (täpne kaalutis) pulbristatud droogi konstantse kaaluga kaaluklaasi ja kuivatati kuivatuskapis temperatuuril 100-105 °C 2 tundi. Kasutati kuivatuskappi *Gallenkamp Hotbox Oven Size 1*. Paralleelkatseid ei teostatud, kuna farmakopöa ei näe seda ette. Tulemused väljendati massiprotsentides ja on toodud tabelis 7 lk. 41.

Üldtuhasisalduse määramine

Üldtuha määramiseks kuumutati tiiglit 30 minuti jooksul 600 °C ± 25 °C juures, jahutati eksikaatoris ja kaaluti. 1,00 g peenestatud droogi viidi tiiglisse ja kuivatati 100-105 °C juures 1 tund kuivatuskapis. Seejärel tuhastati droogi muhvelahjus 600 °C ± 25 °C juures ühe tunni kaupa konstantse massini. Tuhastamiste vahel jahutati tiiglit eksikaatoris 30 min. Tulemused on toodud tabelis 7 lk. 41.

Soolhappes lahustumatu tuha määramine

Tiiglis asuvale üldtuhaale lisatati 15 ml vett ja 10 ml kontsentreeritud soolhapet („*Peaxum*”, puhtusaste „keemiliselt puhas”) tiigel kaeti klaasiga ja kuumutati vesivannil 10 minutit ning jahutati. Filtriti läbi tuhavaba filterpaberi (MPTY 6-09-2411-65 „”), sadet pesti kuuma veega kuni filtraat oli neutraalne. Sademega tuhavaba filterpaber kuivatati ja tuhastati konstantse kaaluni viidud tiiglis muhvelahjus 600 °C ± 25 °C juures. Jahutati eksikaatoris 30 minutit ja kaaluti. Kuumutamist korrati kuni erinevus kahe järjestikuse kaalumise vahel ei ületanud 1 mg. Tulemused on toodud tabelis 7 lk. 41.

Eeterliku õli kvantitatiivne määramine

Määramiseks viidi 1000 ml ümarkolbi 500 ml destilleeritud vett ja 50,0 g nõmm-liivatee lõigatud droogi, mõned tükikesed keedukive ning ühendati kondenseerimissüsteemiga. Kasutati firma *Klaus Hofmann GmbH* Euroopa farmakopöa destillatsiooniseadet. Destilleerimisaeg oli kaks tundi, destillatsioonikiirus 2-3 ml/min, destillatsioon teostati ilma ksüleenita gradueeritud torus vastavalt nõmm-liivatee monograafiale [4, 20]. Eeterliku õli kättesaamiseks lahustati see pärast koguse mõõtmist (seadme gradueeritud osas, jaotise

väärtus on 0,01 ml) 0,5 ml heksaanis (, puhtusaste „keemiliselt puhas”, „*Peaxum*”), heksaanikiht eraldati kolmekäigulise kraani abil süsteemist ning säilitati kuni gaasikromatograafilise määramiseni hermeetiliselt suletult külmkapis. Eeterliku õli sisalduse määramise tulemused on toodud tabelis 3.

Eeterliku õli koostise kvalitatiivne ja kvantitatiivne analüüs

Eeterliku õli kvalitatiivne analüüs tehti TTÜ keemia instituudis, kasutades leekionisatsioonidetektoriga gaasikromatograafi *Chrom-5* (*Laboratori Priztroe Praha*, Tšehhoslovakkia) ja integraatorit SP 4100 (*Spectra-Physics*). Tööd alustati 2001.a. keemiliselt seotud vedelfaasiga kvartskapillaarkolonnidega SW-10 (polüetüleenglükool, *Supelco*), NB-30 ja NB-20M (polüetüleenglükoolid, *Nordion OY*), mille kohta olid kolonnide RI andmebaasid terpenoidide jaoks TTÜ-s juba loodud. Hiljem kasutati keemiliselt seotud vedelfaasiga kvartskapillaarkolonne SPB-5, mille seotud faasiks oli polü(difenüül-5%-dimetüül-95%)siloksaan (*Supleco*) ja NB-20M, mille vedelfaasiks on polaarne polüetüleenglükool (*Nordion OY*, Soome). Kolonnide iseloomustus ja analüüsi tingimused on toodud tabelis 2.

Tabel 2

Kasutatud gaasikromatograafia kolonnidäseloomustus ja analüüsi tingimused

Parameeter	Statsionaarne faas			
	NB-30	SPB-5	SW-10	NB-20M
Kolonna mõõtmed:				
pikkus, m	50	30	60	50
sisemine diameeter, mm	0,20	0,25	0,32	0,20
Statsionaarse faasi kihi paksus, µm	0,25	0,25	0,25	0,20
Kolonna efektiivsus (teoreetiliste taldrikute arv/m)	5335	4115	5000	4900
Retentsioonifaktor K'	(n-C13, 110°C) 7,79	(n-C13, 110°C) 6,35	(n-C10, 90°C) 0,32	(n-C17, 120°C) 5,15
Joajagamise suhe	(n-C13, 110°C) ~1:200	(n-C13, 110°C) ~1:200	(n-C10, 90°C) ~1:200	(n-C17, 120°C) ~1:200
Kandegaasi (He) kiirus, cm/sek	20 – 25	20 – 25	17 - 20	20 – 25
Aurusti temperatuur, °C	250	250	250	250
Kolonna temperatuur, °C	50 – 250	50 – 260	70 – 200	50 – 230
Programmi kiirus, °C/min	2	2	2	2

Eeterliku õli komponendid samastati nende kahe erineva kolonniga saadud retentsiooniindeksite (RI) võrdlemisel tunnusainete RI-dega, RI-de andmebaasiga ning

kirjanduse andmetega [67-71]. Puhastest tunnusainetest olid kasutada järgmised ained firmast *Fluka Chemie* (Buchs, Šveits): α -pineen, kamfeen, β -pineen, δ -3-kareen, α -terpineen, p-tsümeen, limoneen, 1,8-tsineool, γ -terpineen, terpinoleen, linalool, fenhoon, fenhool, mürtenaal, kamper, pulegoon, terpinen-4-ool, α -terpineool, perillaldehüüd, mürtenool, tsitronellaal, neraal, geraniaal, nerool, geraniool, karvoon, eugenool, tümool, karvakrool, linalüülatsetaat, geranüülatsetaat, bornüülatsetaat, -kubeseen, α -kopaeen, isokarüofülleen, (E)-karüofülleen, aromadendreen, alloaromadendreen, ionoon, (Z)-nerolidool, karüofülleenoksiid.

Gaasikromatograafia/mass-spektromeetria (GC/MS) kinnitas saadud andmeid. Eeterliku õli komponentide mass-spektrid registreeriti 70 eV juures *Helwett Packard GC/MC 5988A* seadmega, massivahemikus 30-350 amu, mille ionisatsioonienergia on reguleeritav piirides 10-250 eV. Kasutati HP-17 statsionaarse faasiga kvartskapillaarkoloni (10 × 0,20 mm). Termostaadi temperatuur oli programmeeritud kiirusega 8 °C/min vahemikus 50-250 °C, aurusti temperatuur 280 °C. GC/MS analüüsid ja spektrite interpretatsioon teostati TTÜ keemia instituudis dr. Anne Orava ja dr. Tiiu Kailase poolt.

Katseandmeid töödeldi tabelarvutusprogrammi Excel 2003 ja statistikaprogrammi SPSS 10.0 abil. Tulemused on toodud peatükis 4.2. ja lisades.

4. TULEMUSED JA ARUTELU

4.1. Nõmm-liivatee eeterliku õli sisalduse kvantitatiivne analüüs

Vastavalt EP [20] nõuetele peab nõmm-liivatee droog sisaldama vähemalt 3 ml/kg (0,3%) eeterlikku õli. Andmed eeterliku õli sisalduse kohta erinevatest maakondadest kogutud droogides aastatel 2002-2004 on toodud tabelis 3. Eeterliku õli määramisele ei tehtud paralleelseid katseid, kuna EP monograafia ei näe seda ette. TÜ farmaatsia instituudis tehtud varasemas uurimuses, mille andmed on seni avaldamata, võrreldi EP ja GF XI eeterliku õli määramise meetodikaid, selgus, et 95% tõenäosusega on katse usaldatavuse piir $\pm 0,0050$ ml. Ka ei võimaldanud uuritava materjali piiratud kogused teha rohkem kui ühe määramise igast kasvukohast.

Uuritud droogide minimaalne eeterliku õli sisaldus oli 0,06% ja maksimaalne 0,44%, ületades EP nõude vaid kahel juhul: üks proov 2004.a. (Võrumaalt, Roosisaarelt) ja üks proov 2002.a. (Pärnumaalt, Treimanni rannast). EP nõudele lähedase sisaldusega oli 2004.a. veel kaks droogi (vastavalt 0,28% ja 0,26%), kuid kõrgema eeterliku õli sisaldusega proove ei saa siduda ühe maakonna või ka konkreetse kasvupiirkonnaga. Vt joonis 2 ja tabel 5.

Tabel 3

Eeterliku õli sisaldus Eesti päritolu nõmm-liivatee ürdis aastatel 2002-2004

Kasvukoht	Aasta	Eeterliku õli sisaldus, %
Harjumaa, Paldiski	2003	0,06
Harjumaa, Muraste	2003	0,09
Harjumaa, Keila-Joa	2003	0,15
Harjumaa	2004	0,12
Harjumaa, Kareda rand	2004	0,15
Harjumaa, Kolga	2004	0,26
Harjumaa, Tammispea	2002	0,11
Harjumaa, Tallinn	2002	0,25
Harjumaa, Vääna	2002	0,11
Harjumaa, Kasispea	2002	0,15
Harju, Tapurla	2002	0,09
Harjumaa, Laulasmaa	2002	0,10
Hiiumaa, Altsadam	2003	0,06
Hiiumaa, Tahkuna	2004	0,21

Hiiumaa, Kassari	2002	0,06
Ida-Virumaa, Riigiküla	2003	0,21
Ida-Virumaa, Riigiküla	2004	0,15
Ida-Virumaa, Narva-Jõesuu	2004	0,28
Ida-Virumaa, Narva-Jõesuu	2003	0,19
Ida-Virumaa, Kurtna	2004	0,18
Ida-Virumaa	2004	0,06
Läänemaa, Hobulaid	2003	0,15
Läänemaa, Spithami	2002	0,08
Lääne-Virumaa	2003	0,08
Lääne-Virumaa	2004	0,14
Lääne-Virumaa, Mahu rand	2002	0,09
Lääne-Virumaa, Laviku	2002	0,25
Lääne-Virumaa, Mustpea	2002	0,10
Lääne-Virumaa, Võsu	2002	0,10
Põlvamaa, Taevaskoda	2004	0,23
Põlvamaa, Taevaskoda	2003	0,07
Pärnumaa, Kihnu	2002	0,09
Pärnumaa, Tõstamaa	2002	0,11
Pärnumaa, Kabli	2002	0,12
Pärnumaa, Treimanni	2002	0,40*
Saaremaa	2002	0,08
Tartumaa, Elva	2003	0,16
Tartumaa, Tartu linn	2002	0,20
Valgamaa, Puka	2004	0,14
Valgamaa, Valga linn	2004	0,12
Valgamaa, Hargla	2002	0,10
Võrumaa, Piusa	2003	0,12
Võrumaa, Roosisaar	2002	0,12
Võrumaa, Roosisaar	2004	0,44*
Võrumaa, Kubija	2002	0,11
Võrumaa, Varstu	2002	0,10

* EP nõudele vastavad sisaldused

Nii on erinevatel aastatel saadud Võru Roosisaarelt nii kõige suurema eeterliku õli sisaldusega droog (2004. a. - 0,44%), kui ka keskmise õlisisaldusega droog (2002. a. - 0,12%). Sama võib öelda Narva-Jõesuust pärinevate droogide kohta, vastavalt 2004. a. – 0,28% ja 2003. a. – 0,19%. Kahjuks polnud meil kasutada täpselt ühest ja samast kasvukohast kogutud drooge kõigil kolmel järjestikusel aastal. Kui vaadelda droogide päritolu laiemalt maakondade kaupa, siis ühe aasta lõikes on sama maakonna piirides väga erinevaid eeterliku õli sisaldusi. 2002. a. pärinesid Pärnumaalt nii 0,09% kui ka 0,40% õlisisaldusega droogid või Ida-Virumaalt 0,06% ja ka 0,28% sisaldusega proovid aastal 2004.

Kui vaadelda Eestit kahe suurema piirkonnana – Põhja- ja Lõuna-Eestina või kolme erineva regioonina – Ida-, Lääne- ja Kagu-Eestina, kust nõmm-liivatee droogiproovid põhiliselt pärinesid, siis ei leitud ka nende piirkondade vahel statistiliselt olulist erinevust eeterliku õli sisalduses. Vt tabel 5.

Tabel 5

Nõmm-liivatee eeterliku õli sisalduse statistilised andmed maakonniti ja regioonide kaupa

Maakond või piirkond	Valimi maht, n	Miinimum, %	Maksimum, %	Keskmine, %	Standardhälve, ±
Harju MK	12	0,06	0,26	0,14	0,062
Ida-Viru MK	6	0,06	0,28	0,18	0,073
Lääne-Viru MK	6	0,08	0,25	0,13	0,064
Võru MK	5	0,10	0,44	0,18	0,147
Pärnu MK	4	0,09	0,40	0,18	0,147
Valga MK	3	0,10	0,14	0,12	0,020
Põhja-Eesti ¹	29	0,06	0,28	0,14	0,065
Lõuna-Eesti ²	17	0,07	0,44	0,16	0,106
Ida-Eesti ³	12	0,06	0,28	0,15	0,071
Lääne-Eesti ⁴	10	0,06	0,40	0,14	0,103
Kagu-Eesti ⁵	12	0,07	0,44	0,16	0,099

¹Põhja-Eesti- hõlmab Hiiu, Lääne, Harju, Lääne-Viru ja Ida-Viru maakonna

²Lõuna-Eesti - hõlmab Saare, Pärnu, Tartu, Põlva, Valga ja Võru maakonna

³Ida-Eesti - hõlmab Ida- ja Lääne-Viru maakonna

⁴Lääne-Eesti- hõlmab Hiiu, Lääne, Saare ja Pärnu maakonna

⁵Kagu-Eesti - hõlmab Tartu, Põlva, Valga ja Võru maakonna

Käesolevas uurimuses ei saa anda statistiliselt usutava erinevusega hinnangut eri maakondadest või regioonidest pärinevate droogide eeterliku õli sisaldusele, sest uuritavate proovide arv on erinevatest maakondadest väga erinev ja nad pärinevad erinevatest aastatest. Maakondades, kust pärines enam kui kolm droogiproovi, oli keskmine eeterliku õli sisaldus väga sarnane Eesti keskmisega aastate lõikes. Et keskmiselt sisaldasid 2004. a proovid rohkem eeterlikku õli, siis need piirkonnad, kust pärines rohkem 2004.a. kogutud drooge, olid ka keskmiselt suhteliselt kõrgema eeterliku õli sisaldusega. Samas võib öelda, et see erinevus

ei ole statistiliselt oluline, kuna mida enam on proove antud maakonnast antud aastal, seda suuremaks muutub variatsioon ning seda sarnasemaks keskmine. Samas aastate keskmised (0,12, 0,13 ja 0,19 %) on ikkagi olulisel määral madalamad, kui EP poolt nõutud minimaalne (0,3 %) eeterliku õli sisaldus nõmm-liivatee droogis.

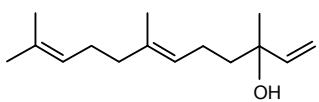
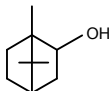
4.2. Eeterliku õli kvalitatiivne analüüs

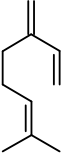
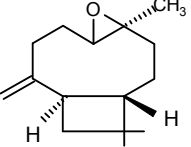
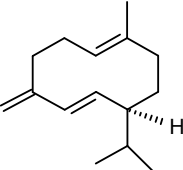
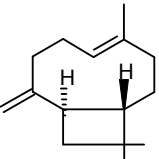


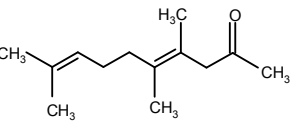
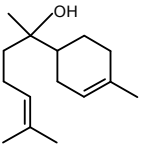
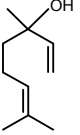
Esimees käesoleva töö nõmm-liivatee proov analüüsiti 2001. a. ja selles õlis identifitseeriti 35 komponenti. 2002. a. droogidest analüüsiti gaasikromatograafiliselt 9 õli ja identifitseeriti 58 komponenti. 2003. ja 2004. aasta droogide eeterlikest õlidest analüüsiti vastavalt 10 ja 13 ning identifitseeritud komponentide arv oli vastavalt 62 ja 92. Komponentide loetelu ja sisaldused ning näidiskromatogramm on toodud lisades 1-4.

Aastatel 2002-2004 kogutud nõmm-liivatee proovide eeterlike õlide põhikomponendiks oli (E)-nerolidool, mis on analüüsitud 33-st proovist suurima sisaldusega 18-l juhul. Sisalduselt teine on ta veel viiel juhul. Hästi erandlik oli 2001.a. Harjumaalt (Haibast) kogutud droog, kus põhikomponendiks osutus hoopis linalüülatsetaat (31,4%), millele sekundeeris linalool 22,8%-ga. Ka 2002.a. proovides oli linalool kahel juhul sisalduselt kolmas komponent (10,7 ja 4,4%), kuid 2003. ja 2004. a., mil linaloolisisaldus küündis küll vastavalt 5,3% ja 4,7%-ni, ei olnud ta enam kolme suurema sisaldusega komponendi hulgas. Tabelisse 6 on paigutatud eeterliku õli põhikomponendid ja see, mitu korda antud komponent on olnud proovides kas kõige suurema sisaldusega või kuulunud sisalduse poolest esikolmikusse.

Tabel 6

Eesti päritolu nõmm-liivatee eeterliku õli põhikomponendid ja nende järjestus koguselise sisalduse järgi õlis aastatel 2002-2004

Komponent	Aasta	Põhikomponent, kordade arv	Teine komponent, kordade arv	Kolmas komponent, kordade arv
(E)-nerolidool 	2002	7	1	-
	2003	5	1	-
	2004	6	3	2
Borneool 	2002	-	-	-
	2003	-	-	1
	2004	4	1	3

Mürtseen 	2002 2003 2004	- 3 1	- 4 4	- 1 1
Karüofülleenoksiid 	2002 2003 2004	1 1 3	6 - 1	1 1 -
Germakreen D 	2002 2003 2004	- 1 -	- 1 2	2 5 -
(E)- -karüofülleen 	2002 2003 2004	- - -	- 5 1	2 - 2
Kamper 	2002 2003 2004	- - -	- - 1	- - 1
Kamfeen 	2002 2003 2004	- - -	- - -	- 1 2
Geranüülatsetaat 	2002 2003 2004	1 - -	1 - -	1 - 1
-bisabolool 	2002 2003 2004	- - -	1 - -	- - -
Linalool 	2002 2003 2004	- - -	- - -	2 - -

(E)-nerolidool on aastatel 2002-2004 Eestist kogutud nõmm-liivatee droogide eeterlikus õlis üheks põhikomponendiks, mille sisaldus ulatus 2002.a. ühes Lääne-Virumaalt (Mustpea rand) pärineva droogi eeterlikus õlis isegi 70,1%-ni. 2004.a. suure (E)-nerolidoolisisaldusega (61,9%) õli pärines Ida-Virumaalt (Riigiküla). Sellele sekundeeris Hiiumaa (Tahkuna) päritolu õli 55,1%-ga. 2003.a. droogide eeterlikus õlis oli (E)-nerolidoolisisaldus oluliselt väiksem, küündides vaid 34,5%-ni Harjumaalt (Muraste) pärineva droogi õlis.

Tümooli ja karvakrooli, mida peetakse nõmm-liivatee õli põhikomponentideks [26, 29], leidis vaadeldud aastatel väikestes kogustes. Nii oli maksimaalne tümoolisisaldus 2002.-2004. a. vastavalt 2,9%, 2,9%, 4,0%. 2001.a. tümooli ei samastatud. Karvakroolisisaldused olid vastavalt: 2001.a. – 0,1%, 2002.a. – 1,7%, 2003.a. – 3,5% ja 2004.a. 1,0%.

Kaheks olulisemaks komponendiks Eesti päritolu droogide eeterlikus õlis lisaks (E)-nerolidoolile on mürtseen ja borneool. Nende sisaldused õlis küünivad vastavalt 19,4% ja 19,0%-ni 2004.a. 2003.a. oli mürtseenisisaldus keskmiselt suurem ning ulatus 20,2%-ni. Borneoolisisaldus oli 2003.a. tunduvalt väiksem, maksimaalseks jäi 6,4% (Ida-Virumaa, Riigiküla). Olulisemad statistilised andmed eeterliku õli põhikomponentide kohta on toodud lisa 5.

Olulisematest komponentidest peaks ära mainima veel suure karüofülleenoksiidisisaldusega (45,0%) Kihnu saarelt pärineva droogi ja 46,4%-lise geranüülatsetaadisaldusega droogi Pärnumaalt (Treimanni rannast). Kokku domineeris kariofüleenoksiid uuritavas eeterlikus õlis viiel korral ja geranüülatsetaat kuulus põhikomponentide hulka veel kolmel korral.

Saadud tulemuste põhjal võib täheldada erinevatesse kemotüüpidesse kuuluvate nõmm-liivateede kasvamisest Eesti territooriumil. Need võiksid olla: (E)-nerolidooli tüüp (18 proovi); karüofülleenoksiidi tüüp (5 proovi); mürtseeni tüüp (4 proovi), borneooli tüüp (4 proovi).

4.3. Nõmm-liivatee droogi kvaliteedi vastavus EP nõuetele

Kaalukadu

Euroopa farmakopöa järgi on nõmm-liivatee droogi lubatud kaalukadu kuivatamisel maksimaalselt 10,0% [20]. Kaalukao määramine teostati vaid 2003. ja 2004. a droogides. Tulemused on toodud tabelis 7. Kõige väiksema kaalukaoga oli 2003.a. Lääne maakonnast Hobulaiult pärinev nõmm-liivatee droog (7,1 %) ja kõige suurema kaalukaoga oli Hiiumaalt,

Tahkunast pärinev droog (11,2 %). Kui 2003.a. ületas *ca* 1/4 droogide (27 %) kaalukadu EP poolt lubatud 10,0 % piiri, siis 2004.a. ületasid selle piiri kõik droogid. Mõni küll väga napilt nagu Valgamaalt, Pukast pärinev droog (10,1 %), kuid mõni ka päris tugevalt nagu Ida-Virumaa, Kurtnast pärinev droog (12,8 %). Siinkohal võiks mainida, et kõikide droogide kaalukadu jäi alla GF XI kehtestatud niiskusesisalduse normi, mis ei tohi ületada 13% [3]. Seega, seni kuni meil kehtis GF XI, oli nõmm-liivatee droogide kaalukadu farmakopöa nõuetele vastav.

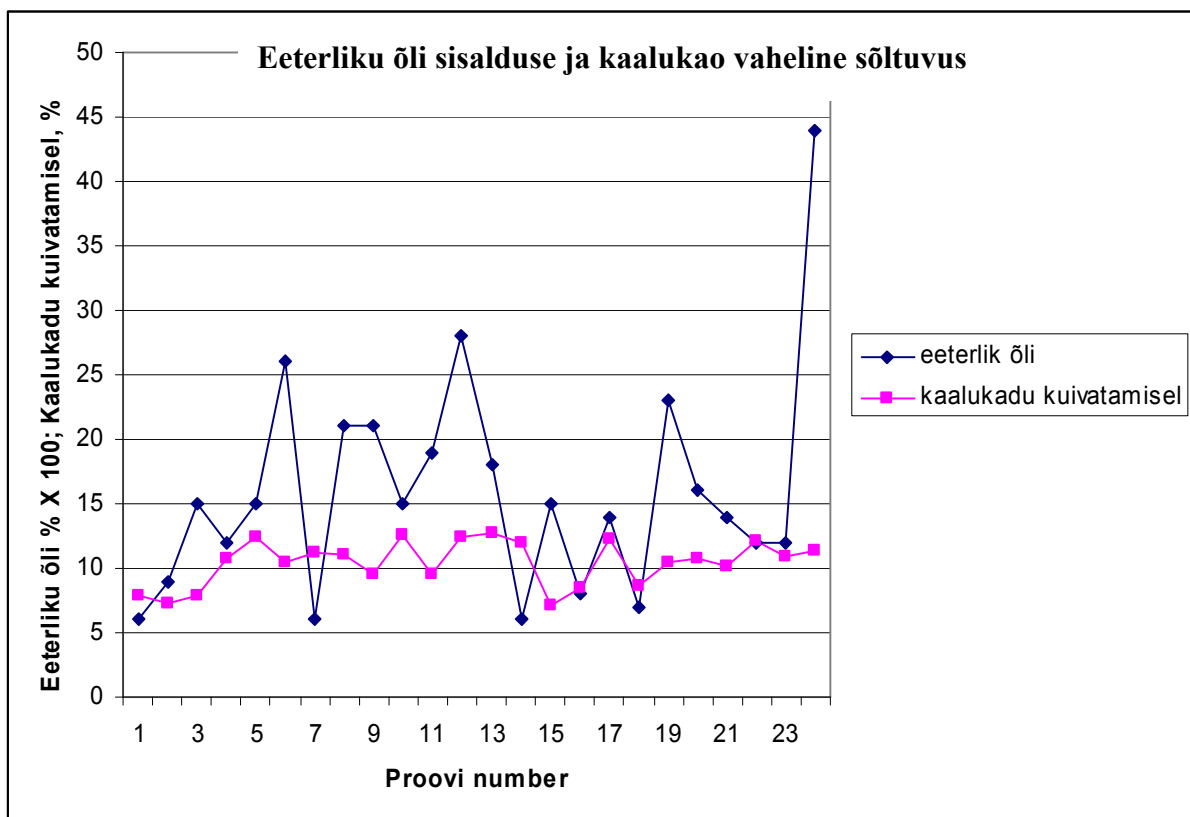
Tabel 7

2003. ja 2004. a. nõmm-liivatee droogide kaalukadu, üldtuhasisaldus ja soolhappes lahustumatu tuha sisaldus maakonniti

Kasvukoht	Aasta	Eeterliku õli sisaldus, %	Kaalukadu kuivatamisel, %	Üldtuhasisaldus, %	Soolhappes lahustumatu tuha sisaldus, %
Harjumaa, Paldiski	2003	0,06	7,9	6,4	0,2
Harjumaa, Muraste	2003	0,09	7,2	6,6	1,4
Harjumaa, Keila-Joa	2003	0,15	7,9	5,9	0,4
Harjumaa	2004	0,12	10,7	9,1	2,4
Harjumaa, Kareda	2004	0,15	12,4	9,7	0,7
Harjumaa, Kolga	2004	0,26	10,4	6,5	0,3
Hiiumaa, Altsadam	2003	0,06	11,2	6,4	1,5
Hiiumaa, Tahkuna	2004	0,21	11,0	10,3	2,1
Ida-Virumaa, Riigiküla	2003	0,21	9,6	8,6	1,0
Ida-Virumaa, Riigiküla	2004	0,15	12,6	7,7	0,3
Ida-Virumaa, Narva-Jõesuu	2003	0,19	9,6	7,3	0,3
Ida-Virumaa, Narva-Jõesuu	2004	0,28	12,4	6,9	0,4
Ida-Virumaa, Kurtna	2004	0,18	12,8	6,8	0,3
Ida-Virumaa	2004	0,06	11,9	9,1	1,6
Läänemaa, Hobulaid	2003	0,15	7,1	6,9	0,3
Lääne-Virumaa	2003	0,08	8,5	6,9	0,4
Lääne-Virumaa	2004	0,14	12,2	8,8	0,9
Põlvamaa, Taevaskoda	2003	0,07	8,6	7,4	0,2
Põlvamaa, Taevaskoda	2004	0,23	10,5	11,6	3,2
Tartumaa, Elva	2003	0,16	10,7	7,1	0,3
Valgamaa, Puka	2004	0,14	10,1	12,4	3,7
Valgamaa, Valga	2004	0,12	12,1	7,6	1,3
Võrumaa, Piusa	2003	0,12	10,9	7,1	0,7
Võrumaa, Roosisaar	2004	0,44	11,3	6,6	0,2
Keskmine ± standardviga:		0,16±0,018	10,4±0,36	7,9±0,35	1,0±0,20

* Tugevamas kirjas (**Bold**) on märgitud EP normidele vastavad näitajad.

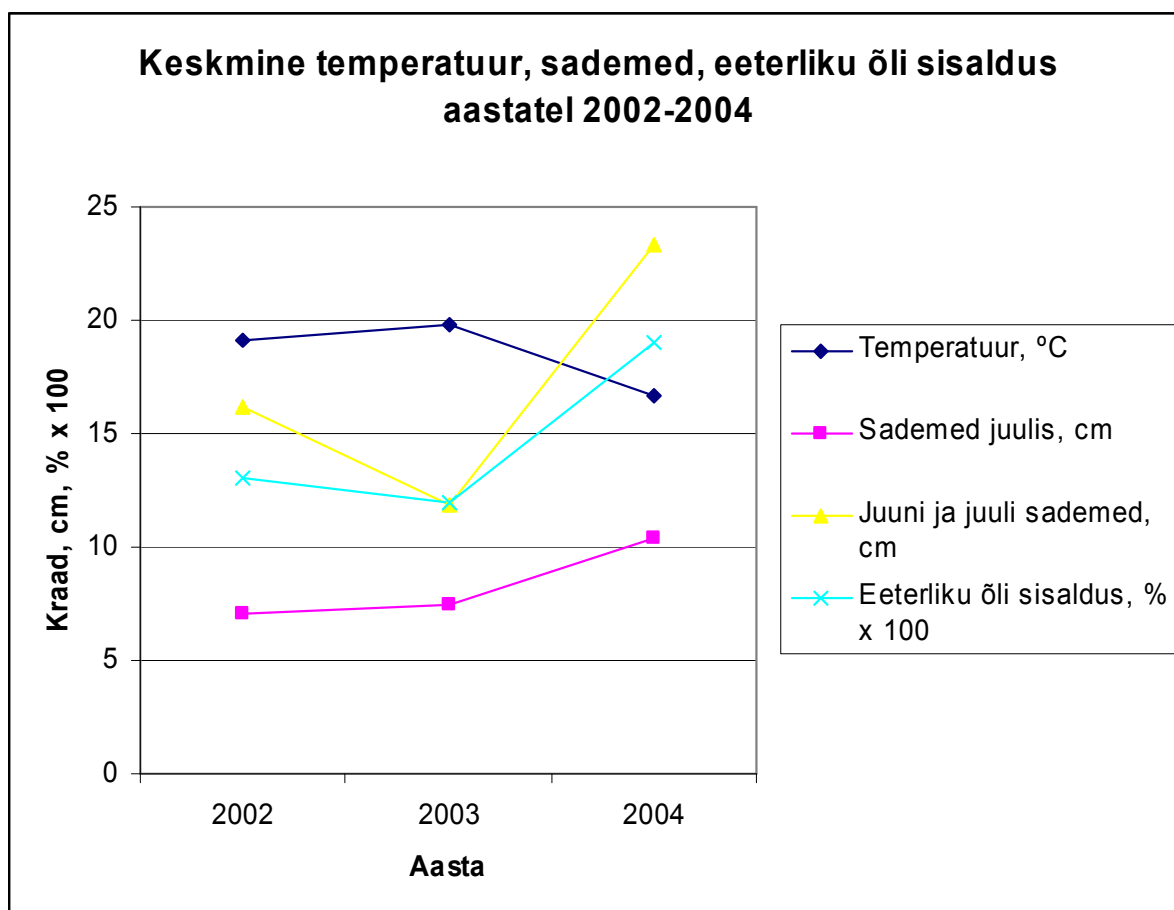
Kahe aasta keskmine kaalukadu kuivatamisel ($10,4 \pm 0,36\%$) ületas EP vastava lubatud piiri (10,0%). Neid tulemusi võiks seletada ehk suhteliselt suurema eeterliku õli sisaldusega 2004.a. droogides, sest kuivatamisel lendub ka droogis olev eeterlik õli, kuid nagu näha jooniselt 3 pole see nii. Kuigi 2003.a. droogide keskmine eeterliku õli sisaldus oli märgatavalt väiksem, kui 2004.a. (vastavalt 0,12% ja 0,19%) ja ka kaalukadu kuivatamisel 2003.a. droogidel oli keskmiselt väiksem, kui 2004.a. droogidel (vastavalt 9,0% ja 11,6%), statistiliselt usutavat korrelatsiooni ometi kaalukao ja eeterliku õli sisalduse vahel pole (korrelatsioonikordaja $r = 0,276$).



Joonis 3. Eeterliku õli sisalduse ja kuivatamisel tekkiva kaalukao omavaheline sõltuvus 2003. ja 2004. a. droogide näitel. Et suhted oleksid paremini jälgitavad, on eeterliku õli protsendilise sisalduse väärtused läbi korrutatud 100-ga.

Jääb üle arvata, et tegemist on ilmastikutingimustest tingitud erinevusega taime kasvuperioodil, sest 2003.a. suvi oli soojem ja vähemate sademetega (Vt lisa 6). Ilmavaatluste andmed pärinevad Eesti Meteoroloogia ja Hüdroloogia Instituudi peaspetsialisti hr. Ain Kallise isiklikust arhiivist. Kuivõrd droogid olid kogutud juulis, siis on ehk kõige iseloomulikumad juuli keskmised temperatuurid ja neile vastavad keskmised eeterliku õli

sisaldused. Mida kõrgem on keskmine temperatuur juulis, seda madalam on keskmine eeterliku õli sisaldus droogis. See sõltuvus on hästi näha ka jooniselt 4. Eeterliku õli sisalduse seos sademete hulgaga juulis pole nii ühene, kui on seos kahe kuu (juuni ja juuli) sademete kogusummaga.

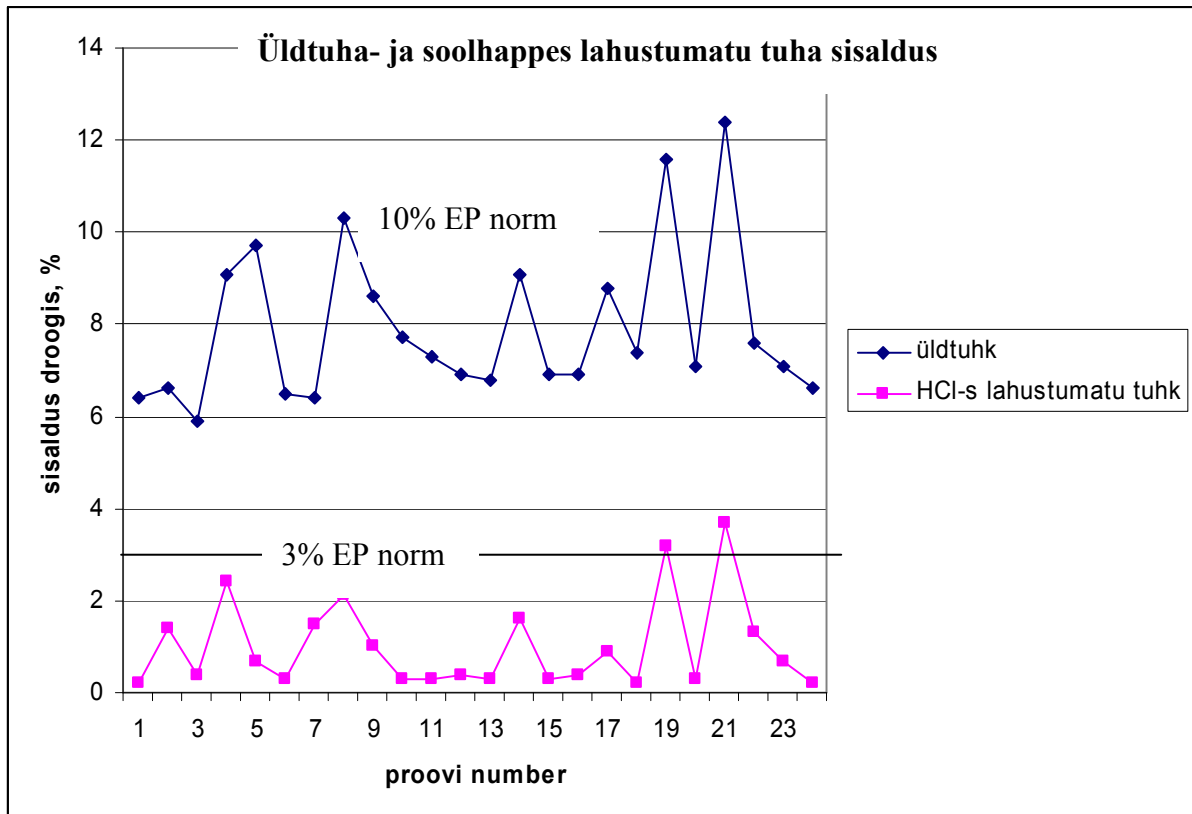


Joonis 4. Nõmm-liivatee droogi eeterliku õli sõltuvus aastatel 2002-2004 juuli keskmisest temperatuurist ja sademete hulgast. Et suhted oleksid paremini jälgitavad, on eeterliku õli protsendilise sisalduse väärtused läbi korrutatud 100-ga ja sademete hulk on väljendatud sentimeetrites.

Üldtuhasisaldus ja soolhappes lahustumatu tuha sisaldus

Nõmm-liivatee droogi üldtuhasisalduse lubatud normi 10,0% [20] ei ületanud 2003.a. mitte ükski proov ning 2004.a. oli see ületatud kolmel juhul 13-st (vt tabel 7 ja joonis 5). Ka oli keskmine üldtuhasisaldus 2004. a. droogidel (8,7%) vastavast 2003.a. näitajast suurem (6,9%). Soolhappes lahustumatu tuha sisaldused korreleerusid üldtuhasisaldustega 99%-lise

tõenäosuse juures väga tugevalt (korrelatsioonikordaja $r = 0,832$), mis on igati loogiline ning viitab sellele, et ilmselt on suurenenud tuhasisaldus tingitud otseselt välisest saastatusest, näiteks vihmast tingitud mullapritsmete leidumisest lehtedel. Kolme proovi korral, mil oli ületatud üldtuhasisaldus, oli kahel juhul ületatud ka soolhappes lahustumatu tuha sisaldus (EP nõue kuni 3,0%).



Joonis 5. Üldtuha ja soolhappes lahustumatu tuha sisaldus 2003. a. ja 2004. a. droogides

2003. ja 2004. aasta droogide soolhappes lahustumatu tuha keskmised sisaldused olid vastavalt 0,6% ja 1,3%, mis moodustavad EP poolt maksimaalselt lubatavast vaid ühe viiendiku kuni ca poole (43%) ja vastab seega igati EP nõuetele.

5. KOKKUVÕTE

Käesolevas töös uuriti aastatel 2002-2004 Eesti erinevatest kasvukohtadest kogutud nõmm-liivatee droogide (*Serpylli herba*) eeterliku õli sisaldust ja koostist ning 2003. a. ja 2004.a. kogutud droogide vastavust Euroopa farmakopöa nõuetele.

Eeterliku õli sisaldus droogides varieerus 0,06-0,44%, keskmine aastate lõikes oli $0,15 \pm 0,08\%$, jäädes tunduvalt alla EP poolt kehtestatud miinimumnõudele (3 ml/kg ehk 0,3%). Eeterliku õli keskmiste sisalduste erinevus aastate lõikes on küll märgatav, kuid ei ole statistiliselt piisavalt oluline. Keskmine eeterliku õli sisaldus on jahedamal ja viimasemal suvel (2004) pisut suurem, kui kuival ja väga kuumal suvel (2002, 2003).

Nõmm-liivatee eeterlikus õlis identifitseeriti maksimaalselt 92 komponenti, millest läbi aastate (18-l juhul 33-st) oli põhikomponendiks (E)-nerolidool (maksimaalselt 70,1%). Teised olulisemad komponendid õlis olid mürtseen (maksimaalselt 20,2%) ja borneool (maksimaalselt 19,0%). Domineerivate komponentidena erinevatest kasvukohtadest pärinevate droogide eeterlikus õlis tuleb mainida veel karüofülleenoksiidi (maksimaalselt 45,0%) ja geranüülatsetaati (maksimaalselt 46,4%). Tümooli ning karvakrooli leidis Eestis kasvavas nõmm-liivatees tühistes kogustes. Eestis kasvava nõmm-liivatee võiks keemilise koostise järgi jagada nelja kemotüüpi: (E)-nerolidooli tüüp (18 proovi); karüofülleenoksiidi tüüp (5 proovi); mürtseeni tüüp (4 proovi), borneooli tüüp (4 proovi).

EP nõuetele vastavust uuriti kahe aasta (2003, 2004) droogide põhjal ning tulemusena võib öelda, et EP nõuded on Eestis kasvava nõmm-liivatee droogi jaoks liiga ranged. Kahe aasta keskmisena vastas normidele vaid üldtuha- ja soolhappes lahustumatu tuha sisaldus (vastavalt normid 10,0% ja 3,0% ning keskmised koos standardveaga $7,9 \pm 0,35\%$ ja $1,0 \pm 0,20\%$), kuigi üksikjuhtudel saadi ka norme ületavaid tulemusi.

Kui kaalukao keskmine kahe aasta lõikes ($10,4 \pm 0,36\%$) ületas napilt EP poolt lubatud piiri (10,0%) olles üksikjuhtudel sagedamini normile vastav, siis eeterliku õli sisaldus kahe aasta kokkuvõttes küündis EP nõudeni (0,3%) vaid ühel juhul.

6. KIRJANDUSE LOETELU

1. *Eesti NSV flora, V kd.*, Koostanud: J.Eilart, M.Kask, V.Kuusk, L.Laasimer, E.Lellep, V.Puusepp, S.Talts ja L.Viljasoo, Tallinn, Valgus, 1973, lk.176-182.
2. Rautavaara T. *Kuidas meie taimi kasutada*. Sinisukk, 1998, lk. 13-14.
3. . 11. издание, Выпуск 2, , Медицина, 1990.
4. *European Pharmacopoeia 4th Edition*, Supplement 4.3, Council of Europe, Strasbourg, 2002.
5. Ložiene K., Vaičiūnienė J., Venskutonis P.R. Chemical composition of the essential oil of different varieties of thyme (*Thymus pulegioides*) growing wild in Lithuania. *Biochemical Systematics and Ecology*, 2003, **31**, 249-259.
6. Thompson J.D., Chalchat J.C., Michet A., Linhart Y.B., Ehlers B. Qualitative and quantitative variation in monoterpene co-occurrence and composition in the essential oil of *Thymus vulgaris* chemotypes. *J Chem Ecol.*, 2003 Apr; **29**(4), 859-880.
7. Ložiene K., Vaičiūnienė J., Venskutonis P.R. Chemical Composition of the Essential Oil of an Interspecific Hybrid of Thyme (*Thymus x oblongifolius* Opiz) Growing Wild in Lithuania. *Journal of Essential Oil Research*, 2002, **14**, (July/August), 308-311.
8. Pothier J., Galand N., El Quali M., Viel C. Comparison of planar chromatographic methods (TLC, OPLC, AMD) applied to essential oils of wild thyme and seven chemotypes of thyme. *Il Farmaco*, 2001, Volume **56**, Issues 5-7, May-July, 505-511.
9. Банаева Ю.А., Покровский Л.М., Ткачев А.В. Исследование химического состава *Thymus L.* , произрастающих на Алтае. , 1999. № **3**, . 41-48.
10. Thompson J.D., Manicacci D., Tarayre M. Thirty-five years of thyme: A tale of two polymorphisms, *Bioscience*, Oct.1998, Vol.**48**, Issue 10, 805-821.
11. Price, S., Price, L. *Aromatherapy for Health Professionals*. Churchill Livingstone, 1995, 80 p.
12. *Лекарственное растительное сырье. Фармакогнозия*, Учебное пособие / Под ред. Г.П.Яковлева и К.Ф.Блиновой. СПб.: СпецЛит. 2004, 765 с.: ил.
13. Муравьева Д.А., Самылина И.А., Яковлев Г.П. : Учебник, 4-е изд., перераб. и доп. М.: Медицина, 2002, 656 с.: ил.
14. Evans, W.C. *Trease and Evans Pharmacognosy*. 15th Edition, Saunders, 2000, 585 p.

15. *Pharmeuropa*, The European Pharmacopoeia Forum, 2003, Vol. **15**, No. 4, October, 699-700.
16. Talvik, A.-T. *Orgaaniline keemia*, Tartu Ülikooli Kirjastus, 1996, lk. 511-515.
17. Raal, A. *Tervist ja vürtsi maailma maitsetaimedest*. Valgus, 2005, 400 lk.
18. *Fundamentals of Pharmacognosy and Phytotherapy*. M.Heinrich, J.Barens, S.Gibbons, E.M. Williamson. Churchill Livingstone, 2004, 309 p.
19. Lawless, J. *The Encyclopaedia of Essential Oils*. Element, 1992, 226 p.
20. *European Pharmacopoeia 5th Edition*. Council of Europe, Strasbourg, 2005.
21. *Uuemad ekstraktsioonimeetodid*. Metoodiline juhend arstiteaduskonna farmaatsiaosakonna III...V kursuse üliõpilastele. Koostanud P.Veski, L. Kirsch, Tartu, 1988, lk. 21-29.
22. . 11. издание, Выпуск 1. Москва, Медицина, 1987.
23. Гиошон Ж., Гийемен Л. . Москва, Мир, 1991. /Част 1,2/.
24. Пецев Н., Коцев Н. . Москва, Мир, 1987.
25. Коцев Н. . Москва, Мир, 1976.
26. <http://www.pharmakobotanik.de/systematik/6droge-f/serpyl-h.htm>
27. нецова М.А., Резникова А.С. . Высшая школа, Москва, 1992, с. 274.
28. Tammeorg, J., Kook, O., Vilbaste, G. *Eesti NSV ravimtaimed*. 5., täiendatud ja parandatud trükk. Tln.: Valgus, 1984, 272 lk.
29. Wichtl, M. *Herbal Drugs and Phytopharmaceuticals*. Stuttgart, Moscow, 1994, 470-472.
30. Пустырский И.Н., Прохоров В.Н. . Минск-Москва, 2000, с. 267-269.
31. *Eesti taimede määraja*. H.Krall, T.Kukk, T.Kull jt. EPMÜ ZBI, Eesti Loodusfoto, Tartu, 1999, lk. 233-239.
32. Šimkunaite, E. Nõmm-liivatee. *Eesti Loodus*, 1985, nr **5**, lk. 317-318.
33. Värva, M. *Ravimtaimed aeda*. Maalehe raamat, 2002, lk.86.
34. *Deutsches Arzneibuch*. 10.Ausgabe, Deutscher Apotheker Verlag: Stuttgart; Govi-Verlag GmbH Frankfurt, 1998.
35. Мацку Я., Крейча И. . Веда, 1981, с. 304.
36. *Vlith Hungarian Pharmacopoeia*. Volume III. Edited by B.Láng, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1970.

37. Ložienė K., Vaičiūnienė J., Venskutonis P.R. Chemical Composition of the Essential Oil of Creeping Thyme (*Thymus serpyllum* s.l.) Growing Wild in Lithuania. *Planta Medica*, 1998, **64**, No.8, December, 772-773.
38. Schratz, E., Qédan, S. Die Zusammensetzung des ätherischen Öles in der Sammelart *Thymus serpyllum*. *Pharmazie*. 1965, Nov, **20**(11), 710-713.
39. Mockute D., Bernotiene G. The main citral-geraniol and carvacrol chemotypes of the essential oil of *Thymus pulegioides* L. growing wild in vilnus district (Lithuania). *Journal Agric Food Chem.*, 1999, Sept, **47** (9), 3787-3890.
40. Mockute D., Bernotiene G. 1,8-Cineole-caryophyllene oxide chemotype of essential oil of *Thymus serpyllum* L. growing wild in Vilnus (Lithuania). *Journal of Essential Oil Research*, 2004, **16**(3), 236-238.
41. Sefidkon F., Dabiri M., Mirmostafa S.A. The composition of *Thymus serpyllum* L. oil. *Journal of Essential Oil Research*, 2004, **16**(3), 184-185.
42. Stoyanova A., Georgieva A., Georgiev E. Essential oil content in the winter Savory (*Satureia montana*) and creeping thyme (*Thymus serpyllum*) natural products. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Pishchevaya Tekhnologiya*, 2000, **5-6**, 15-16.
43. http://www.uroweb.ru/catalog/fito/timian_polzuchii.htm
44. Kalinkina G.I., Tikhonov V.N., Guskova I.N., Zarubina L.A., Taran D.D. Chemical composition and pharmacological properties of essential oil *Thymus serpyllum* L. s. l. grown in the Central Siberian botanical garden of the Siberian department of the Russian academy of Sciences. *Rastitel'nye Resursy*, 1994, **30**(3), 66-70.
45. Paju, A., Raal, A., Tamkivi, K. *Ravimtaimed ja tervis*. Tartu, Eesti Rohuteadlane, 1990.
46. Burt S.A., Reinders R.D. Antibacterial activity of selected plant essential oils against *Escherichia coli* O157:H7. *Letters in Applied Microbiology*. 2003, Volume **36**, Issue 3, 162-167.
47. Burt S.A., Vlieland R., Haagsman H.P., Veldhuizen E.J. Increase in activity of essential oil components carvacrol and thymol against *Escherichia coli* O157:H7 by addition of food stabilizers. *Journal of Food Protection*, 2005, Volume **68**, Issue 5, May, 919-926.
48. Inouye S., Takizawa T., Yamaguchi H. Antibacterial activity of essential oils and their major constituents against respiratory tract pathogens by gaseous contact. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 2001, Volume **47**, Issue 5, May, 565-573.
49. Inouye S., Yamaguchi H., Takizawa T. Screening of the antibacterial effects of a variety of essential oils on respiratory tract pathogens, using a modified dilution assay

- method. *Journal Infection and Chemotherapy*, 2001, Volume 7, Issue 4, Dec., 251-254.
50. Arnal-Schnebel B., Hadji-Minaglou F., Peroteau J.-F., Ribeyre F., de Billerbeck V.G. Essential oils in infectious gynaecological disease: a statistical study of 658 cases. *International Journal of Aromatherapy*, 2004, Volume 14, Issue 4, 192-197.
51. Sağdıç O. Sensitivity of four pathogenic bacteria to Turkish thyme and oregano hydrosols. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 2003, Volume 36, Issue 5, August, 467-473.
52. Alzoreky N.S., Nakahara K. Antibacterial activity of extracts from some edible plants commonly consumed in Asia. *Journal Food Microbiol.*, 2003, Feb. 15, 80 (3), 223-230.
53. Rasooli I., Mirmostafa S.A. Antibacterial properties of *Thymus pubescens* and *Thymus serpyllum* essential oils. *Fitoterapia*, 2002, Volume 73, Issue 3, June, 244-250.
54. Rasooli I., Rezaei M.B., Allameh A. Growth inhibition and morphological alterations of *Aspergillus niger* by essential oils from *Thymus eriocalyx* and *Thymus x-porlock*. *Food Control*, 2006, Volume 17, Issue 5, June, 359-364.
55. Rasooli I., Parviz O. Chemoprevention by thyme oils of *Aspergillus parasiticus* growth and aflatoxin production. *Phytochemistry*, 2005, Volume 66, Issue 24, December, 2851-2856.
56. Rasooli I., Abyaneh M.R. Inhibitory effects of Thyme oils on growth and aflatoxin production by *Aspergillus parasiticus*. *Food Control*, 2004, Volume 15, Issue 6, September, 479-483.
57. Rahman M.U., Gul S. Mycotoxic effects of *Thymus serpyllum* oil on the asexual reproduction of *Aspergillus* species. *Juornal of Essential Oil Research*, 2003, Volume 15, Issue 3, 168-171.
58. Nguefack J., Leth V., Amvam Zollo P.H., Mathur S.B. Evaluation of five essential oils from aromatic plants of Cameroon for controlling food spoilage and mycotoxin producing fungi. *International Journal of Food Microbiology*, 2004, Volume 94, Issue 3, 1 August, 329-334.
59. Daferera D.J., Ziogas D.J., Polissiou M.G. GC-MS analysis of essential oils from some Greek aromatic plants and their fungitoxicity on *Penicillium digitatum*. *J Agric Food Chem.*, 2000 Jun; Volume 48, Issue 6, 2576-2581.
60. Isman M.B., Wan A.J., Passreiter C.M. Insecticidal activity of essential oils to the tobacco cutworm, *Spodoptera litura*. *Fitoterapia*, 2001, Volume 72, Issue 1, Jan., 65-68.

61. Pradhanang P.M., Momol M.T., Olson S.M., Jones J.B. Effects of Plant Essential Oils on *Ralstonia solanacearum* Population Density and Bacterial Wilt Incidence in Tomato. *Plant Disease*, April 2003, p 423-427.
62. Tepe B., Sokmen M., Akpulat H.A., Daferera D., Polissiou M., Sokmen A. Antioxidative activity of the essential oils of *Thymus sipyleus* subsp. *sipyleus* var. *sipyleus* and *Thymus sipyleus* subsp. *sipyleus* var. *rosulans*. *Journal of Food Engineering*, 2005, Volume **66**, Issue 4, February, 447-454.
63. Miguel G., Simões M., Figueiredo A.C., Barroso J.G., Pedro L.G., Carvalho L. Composition and antioxidant activities of the essential oils of *Thymus caespititius*, *Thymus camphoratus* and *Thymus mastichina*. *Food Chemistry*, 2004, Volume **86**, Issue 2, June, 183-188.
64. Lee S.-J., Umamo K., Shibamoto T., Lee K.-G. Identification of volatile components in basil (*Ocimum basilicum* L.) and thyme leaves (*Thymus vulgaris* L.) and their antioxidant properties. *Food Chemistry*, 2005, Volume **91**, Issue 1, June, p 131-137.
65. Aydın S., Başaran A.A., Başaran N. The effects of thyme volatiles on the induction of DNA damage by the heterocyclic amine IQ and mitomycin C. *Mutation Research/Generic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 2005, Volume **581**, Issues 1-2, 7 March, p 43-53.
66. Elhabazi K., Dicko A., Desor F., Dalal A., Younos C., Soulimani R. Preliminary study on immunological and behavioural effects of *Thymus broussonetii* Boiss., an endemic species in Morocco. *Journal of Ethnopharmacology Available online* 10 October 2005 (Elsevier Science Direct).
67. Davies N.W. Gas chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicone and Carbowax 20M phases. *J.Chromatogr.*, 1990, **503**, 1-24.
68. Adams R.P. Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography and Mass Spectrometry, Allured Publishing, Carol Stream, IL, 1995.
69. Zenkevich I.G. Analytical parameters of component of essential oils for their GC and GC-MS identification. Mono-and sesquiterpenes. *Rastit. Resur.*, 1996, **32**, 48 - 58.
70. Zenkevich I.G. Analytical parameters of component of essential oils for their GC and GC-MS identification. Oxygen containing derivatives of mono-and sesquiterpenes hydrocarbons. *Rastit. Resur.*, 1997, **33**, 16 - 27.
71. Zenkevich I.G. Analytical parameters of essential oil's components for their GC and GC-MS identification. Acetates of terpenic alcohols. *Rastit. Resur.*, 1999, **35**, 30-37.

7.SUMMARY

The present research studies the composition and content of the essential oil in the Wild Thyme herbs (*Serpylli herba*) collected from different sites in Estonia during 2002 – 2004, and the accordance of the herbs collected in 2003 and in 2004 with the standards of European Pharmacopoeia.

The content of the essential oil in the herbs varied from 0.06% to 0.44%. Throughout the years, the average was $0,15\pm 0.08\%$, which was considerably lower than the minimum standard of the European Pharmacopoeia (3ml/kg or 0.3%). The difference in the content of the essential oil throughout the years is considerable, but statistically not important enough. The average content of essential oil is a little bit higher in a cooler and rainier summer (2004) than in a dry and very hot summer (2002, 2003). Maximally 92 components were identified in the essential oil of the Wild Thyme, the main component of which was (E)-nerolidol (maximally 70.1%) throughout the years (in 18 cases out of 33). The other important components in the oil were myrcene (maximally 20.1%) and borneol (maximally 19.0%). As the dominant components in the essential oils of the herbs collected from different sites, also caryophyllene oxide (maximally 45.0%) and geranyl acetate (maximally 46.4%) must be mentioned. Thymole and carvacrole were found in insignificant amounts in the Wild Thyme growing in Estonia. The Wild Thyme growing in Estonia could be divided into four chemotypes according to their chemical composition: the type of (E)-nerolidol (18 samples), the type of caryophyllene oxide (5 samples), the type of myrcene (4 samples), and the type of borneol (4 samples). The accordance with the EP standards was studied on the basis of the herbs of two years (2003, 2004). As a conclusion, it can be said that the EP standards are too strict for the Wild Thyme herb growing in Estonia. As the average of two years, only the content of total ash and the ash insoluble in hydrochloric acid (correspondingly the standards 10.0% and 3.0% and the averages with the standard error $7.9\pm 0.35\%$ and $1.0\pm 0.20\%$). In individual cases, also results exceeding the standards were received.

The weight loss average through two years ($10.4\pm 0.36\%$) barely exceeded the limit permitted by the EP (10.0%), and in individual cases was more often in the with the standard. By comparison, in the two years total, the content of essential oil reached to the EP standards (0.3%) in only one case.

8. LISAD

Table 1. Composition of the essential oil of wild thyme (*Thymus serpyllum* L.) from Estonia, % (2001 – 2002)

Lisa 1

Compound	RI		(2001)	Sample number (2002)									
	NB-30 SW-10			1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1. -Pinene	929	1027	0,5		tr.							0,1	
2. Camphene	943	1072	1,0		0,1							0,1	
3. Sabinene	966	1123	0,2	tr.	tr.			0,3				tr.	
4. 1-Octen-3-ol	968	1436	0,4	0,1	0,5			0,4				0,2	
5. -Pinene	971	1115	0,3	tr.				0,1					
6. Myrcene	985	1162	1,4	0,1	0,8			0,2	0,6			0,3	
3-Octanol	986	1375											
7. -Terpinene	1010	1178			tr.								
8. p-Cymene	1013	1273		tr.	0,1		0,5						
9. 1,8-Cineole	1022	1211	1,0	0,3	0,1	0,2	0,6	0,3	0,2	0,8		0,3	
10. Limonene	1024	1204	0,3										
11. (Z)-beta-Ocimene	1028	1221	0,3		tr.							tr.	
12. (E)-beta-Ocimene	1039	1240	1.1	tr.	0,3							0,2	
13. -Terpinene	1050	1246		tr.	0,1							tr.	
14. cis-Linalool oxide*	1055	1420		3,4									
15. trans-Sabinene hydrate	1058	1460	0,1	tr.	tr.			0,2				0,1	
16. Terpinolene	1080	1281	0,1		tr.							tr.	
17. Linalool	1090	1546	22,8	0,8	1,0	0,8	0,8	4,4	10,7	2,7	0,5	0,5	
-Thujone	1090	1424											
18. -Thujone*	1098	1409	2,4		tr.							tr.	
19. Camphor	1123	1500	0,5	0,3	2,0	1,1	0,4	1,7	0,2	2,4	1,5	2,1	
20. cis-Verbenol	1132			tr.	0,3							0,2	
21. trans-Verbenol		1150			0,1	0,2	0,3	0,1	0,1			0,3	0,1
22. Borneol	1156	1690	0,1		2,4			0,3				0,7	2,3
23. Terpinen-4-ol	1165	1592		0,4	0,5	0,7	0,6	0,5	0,3	0,4	0,4	1,5	
24. -Terpineol	1177	1692	0,7	0,7	2,5	0,6	0,5	1,4	3,3	2,1	1,4	0,4	
25. Nerol	1217	1790			0,1	2,2	0,9	1,1		0,4	0,1	0,4	

26.	Linalyl acetate	1245	1543	31,4	tr.	0,2			1,1	3,1	1,0	0,4		
	Geraniol	1243	1824									1,4		
27.	Bornyl acetate	1274	1556	0,3	0,1	0,4	0,3	0,2	0,7	0,3	0,8	0,3	1,7	
28.	Thymol	1282	2153		0,2	0,5	1,9	0,8	2,9	1,0	1,0	0,5	0,9	
29.	Carvacrol	1292	2157	0,1	0,1	0,3	0,9	0,5	1,7	0,5	0,3	0,3	0,3	
30.	Neryl acetate	1345	1724	0,5		tr.			0,2	0,7		tr.		
31.	Geranyl acetate	1362	1732	0,3	0,1	17,8	1,0	14,9	0,3	1,5		46,4	3,4	
32.	-Copaene	1373	1485		0,3		0,9	0,8	0,4					
33.	-Bourbonene	1383	1510		0,6	0,2				0,2		0,5	0,3	
34.	-Elemene	1386		0,3	0,2	0,1	tr.	0,2				0,2	0,6	
35.	(E)- -Caryophyllene	1421	1589	8,6		7,0	3,8	4,6	3,4	3,1	3,5	1,8	5,7	13,3
36.	(E)- -Farnesene	1448	1661			0,1						0,1		
37.	-Humulene	1450	1658		0,5	0,1	0,2	0,4	0,1	0,2		0,2	0,6	
38.	Alloaromadendrene	1456	1624	0,3	0,3	0,1	0,1	0,3	0,1	0,2	0,1	0,2	0,5	
39.	Germacrene D	1480	1673	11,2		6,6	3,3	5,9	4,3	3,8	1,7	2,8	5,3	6,8
40.	Bicyclogermacrene	1490	1676											
41.	-Muuroolene	1492	1712		1,0	0,2	0,2	1,8	0,1			0,7	0,4	
42.	-Farnesene	1497	1722	1,5	1,9	0,7	0,3	0,5	0,7	1,0		0,7	0,3	
43.	-Bisabolene	1500	1736		0,3	0,1	1,5	0,9	0,1	1,1	1,0	0,1	0,7	
44.	-Cadinene	1504	1746	5,2	0,2	0,1	0,3	0,2	tr.	0,2	0,1	0,1	0,8	
45.	-Cadinene	1518	1748	0,3	0,6	0,3	1,0	0,4	0,7	0,4	0,7	0,2	2,8	
46.	Hedycaryol?	1535	2077		0,1	0,1	0,3	0,3	0,2			0,1		
47.	Selina-3,7(11)-diene*	1543		1,0	1,3	0,2	2,4	1,1	0,7	0,9		0,4	1,8	
48.	Germacrene B	1550	1800		0,1	0,1	0,7	0,8	0,4		0,4	0,2	tr.	
49.	(E)-Nerolidol	1554	2035	1,7	30,1	52,0	4,8	32,9	49,5	27,6	70,1	20,5	28,4	
50.	Spathylenol	1573	2104	0,4	4,1	0,2	0,2		3,3	2,9	1,5	0,2	2,4	
51.	Germacren-4-ol	1578	2015											
52.	Caryophyllene oxide	1578	1972	1,6	24,0	4,2	45,0	25,0	11,2	20,8	4,5	6,4	16,4	
53.	Viridiflorol	1587	2041		1,4	0,1	0,4	0,2	0,3			tr.		
54.	Ledol*	1598	2100	0,2	0,2	0,1	1,8	0,8	0,5	0,9	0,4	0,2	0,6	
55.	T-Cadinol	1632	2156		1,8	0,7	3,4	0,5	1,2	1,8	0,7	0,5	3,9	
56.	-Cadinol	1644	2218		1,2	0,2	1,3	0,5	0,9	1,6	1,8		2,2	

57.	-Bisabolol	1677	2206		4,7	0,5	6,4	1,5		5,6		0,6	
58.	-Farnesol	1700		0,5	0,1		0,9			3,2	0,7		
Total, %				99,2	95,8	98,5	93,6	98,2	96,2	96,8	99,2	97,9	97,8
Quantity of essential oil, g					0,04	0,10	0,08	0,09	0,03	0,06	0,04	0,32	0,06

tr. – trace, <0.05%, * - tentatively identified

*Eesti nõmmliviteproovide kogumiskohad (2002. a.):

1 – Läänemaa, Spithami

2 – Tallinn, Ehitajate tee park

3 – Kihnu, Vadi toodang

4 – Tõstamaa, Matsi rand

5 – Harjumaa, Kasispea

6 – Harjumaa, Taburla

7 – Lääne-Virumaa, Mustpea rand

8 – Pärnumaa, Häädemeeste, Treimanni

9 – Võrumaa, Roosisaare

2001. a. – Harjumaa, Haiba

Table 2. Composition of the essential oil of wild thyme (*Thymus serpyllum* L.) from Estonia, % (2003)

Lisa 2

Compound	RI		Sample number									
	NB-30	NB-20M	1	2	4	5	6	7	10	11	12	13
Tricyclene	918	1007	0.3			0.1	tr.	tr.	0.1	0.3		0.1
-Thujene	922	1019	0.1			0.1	tr.	tr.	0.1	0.2		0.1
-Pinene	929	1019	2.4		0.3	1.8	0.4	0.7	1.0	2.4	0.5	1.5
Camphene	941	1063	5.6	0.1	1.2	4.3	1.0	4.0	4.4	7.3	1.2	3.6
Sabinene	964	1118	0.4		0.2	0.6	0.3	0.1	0.3	0.4	0.6	0.5
1-Octen-3-ol	966	1454	1.5	0.5	0.2	0.7	1.3	1.9	1.4	1.0	0.8	1.1
-Pinene	968	1106	1.5		0.8	1.1	0.2	0.5	0.6	1.9	1.0	0.4
Myrcene	980	1161	11.2	0.4	8.6	20.2	6.4	18.6	15.3	10.7	6.9	10.5
3-Octanol	984	1398		0.2				0.3	0.2	0.1	0.1	
-Terpinene	1008	1175	0.3			0.1	0.1	0.1	0.1	0.2		0.1
p-Cymene	1012	1266	0.6	0.2		0.3	0.2	0.2	0.2	0.3	tr.	0.4
1,8-Cineole	1019	1205	3.9	1.8	3.1	3.8	0.2	0.2	0.1	0.2	5.4	5.1
Limonene	1020	1195	0.7	tr.		0.8	0.4	0.9	0.7	1.0		
(Z)- -Ocimene	1027	1228	0.3			0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	tr.	0.1
(E)- -Ocimene	1039	1247	3.7	0.6	1.9	3.0	2.4	2.0	1.9	3.4	2.3	1.7
-Terpinene	1049	1238	0.6	0.1	0.2	0.4	0.4	0.3	0.3	0.4	0.1	0.3
trans-Sabinene hydrate	1056	1466	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2	tr.	
Terpinolene	1077	1276	0.2	0.1	tr.	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1		tr.
cis-Sabinene hydrate	1084	1549	0.2			0.2	tr.	tr.	0.2	0.1		0.1
Linalool	1089	1551	2.9	3.8	0.4	0.9	5.3	2.2	1.1	1.8	2.5	1.6
Camphor	1120	1513	6.2	4.1	5.6	3.8	3.5	10.7	4.9	3.9	3.5	4.2
cis-Verbenol	1132		0.3	0.4		0.2	0.2	0.7	0.8	0.6		
trans-Verbenol	1150		0.2	0.3								
Borneol	1152	1682	1.3	1.6		4.0	1.1	2.7	6.4	6.3	0.8	0.5
Terpinen-4-ol	1162	1604	0.8	0.7	0.4	0.2	0.5	0.8	0.4	0.5	0.5	0.3
-Terpineol	1175	1713	0.4	1.7	5.6	0.7	5.4	0.4	4.1	4.8	5.4	0.5
Nerol	1217	1800		0.2						0.1		

Geraniol	1242	1853						0.1		0.6		
Linalyl acetate	1244	1560		0.1				1.1		tr.	0.1	
Bornyl acetate	1270	1575	2.2	1.4	1.2	1.5	1.1	2.3	0.9	1.3	0.4	1.3
Thymol	1280	2194	0.9	2.9	1.4	0.8	1.0	1.3	1.0	0.5	0.8	1.1
Carvacrol	1287	2221	0.6	3.5	2.0	0.7	0.8	1.3	1.1	0.5	0.8	1.5
Terpinyl acetate	1327	1703	0.1							0.3		
Neryl acetate	1346	1720	0.1	0.2								
Geranyl acetate	1364	1752	0.4	4.4		0.1	0.1		0.1	2.3		0.3
-Copaene	1375	1483	0.3	0.2		0.1	0.1	0.3	0.1			
-Bourbonene	1380	1508	0.9	2.0		0.3	0.8	1.1	0.2	0.3	1.1	1.1
-Elemene	1385			0.4		0.1		0.2	0.1			
(E)- -Caryophyllene	1415	1585	11.0	13.2	4.6	9.4	5.4	13.0	5.4	2.2	11.7	10.5
(E)- -Farnesene	1443			0.2		0.4	0.2		0.2			0.5
-Humulene	1447	1657	0.5	1.7				1.1		0.1	1.0	
Alloaromadendrene	1454	1632	0.7	0.4		0.2	0.2	0.3	0.1	0.1	0.4	1.6
Germacrene D	1474	1700	3.3	12.4	7.9	10.2	7.2	11.4	6.2	3.1	10.5	11.2
Bicyclogermacrene	1489	1719	0.9	0.5	0.2	0.1	1.1		0.2	0.4	0.1	0.8
-Muurolole	1490	1720	0.2	0.2		0.1				0.1		0.4
-Bisabolene	1498	1734	0.8	1.6	0.4	0.9	1.3	1.7	0.3	0.7	1.7	2.5
-Cadinene	1502	1742	0.4	0.5		0.2		0.1	0.2	0.2		0.7
-Cadinene	1514	1742	1.0	1.0	1.7	0.3	0.4	1.1	0.2	0.4	0.9	2.1
Hedycaryol	1533	2083	0.5	0.3		0.1		0.2		0.1		
Selina-3,7(11)-diene*	1540		0.5	1.4			0.4	0.4	0.1			0.3
Germacrene B	1548	1800		0.2		0.2	0.6		0.2	0.4		
(E)-Nerolidol	1553	2042	4.2	2.7	24.3	15.2	34.5	2.2	33.1	30.0	27.6	6.0
Spathylenol	1565	2124	2.2	0.9	1.5	0.9	2.8	1.0	0.4	0.7	1.3	5.1
Germacren-4-ol	1572	2040										
Caryophyllene oxide	1574	1980	10.8	17.7	2.5	2.2	5.7	8.2	1.5	1.4	7.4	9.2
Viridiflorol	1582	2080		0.2				0.2	0.1			0.6
-Cadinol	1624	2155	0.5	0.6	0.4			0.2		0.2		2.2
T-Cadinol	1628		1.3	0.3		0.4		0.3				
-Cadinol	1640	2215	1.3	1.0	1.0	0.5	0.3	0.6	0.1	0.3	0.7	3.0

-Farnesol*	1661		0.7	1.3		0.1	0.3			0.1	0.9	0.6
-Bisabolol	1671		1.0	1.0		0.2	0.3	0.5	0.1		0.8	
-Farnesol*	1694	2200		0.3	3.1		0.1					
Total			93.1	91.8	80.9	93.1	95.9	96.8	97.5	94.2	99.6	95.3

Nõmm-liivatee proovide kogumiskohad 2003. a.

- 1 – Hiiumaa, Altsadam
- 2 – Võrumaa, Piusa
- 4 – Ida-Virumaa, Narva-Jõesuu
- 5 – Põlvamaa, Taevaskoda
- 6 – Harjumaa, Muraste
- 7 – Tartumaa, Elva
- 10 – Ida-Virumaa, Riigiküla
- 11 – Harjumaa, Keila-Joa
- 12 – Hiiumaa, Hobulaid
- 13 – Harjumaa, Paldiski

Table 3 Composition of the essential oil of wild thyme (*Thymus serpyllum* L.), % (2004)

Lisa 3

No.	Compound	RI		Sample number												
		NB-30	SPB-5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
				Narva-J	Võru	Põlva	Harju	Valga	I-Viru	Kareda	Harju	Valga	Narva	L-Viru	Hiiumaa	I-Viru
				Roosi- sae	Roosi- sae	Taevas- koda	Kolga		Kurtna	rand	Tallinn	Puka	Riigi- küla		Tahkuna	
1.	Tricyclene	920	918	0.1	0.4	tr.	tr.	0.3	0.1	0.1	-	0.1	-	-	tr.	-
2.	-Thujene	924	923	0.2	0.2	tr.	-	0.2	0.1	0.1	-	0.1	-	-	tr.	-
3.	-Pinene	929	930	1.2	2.6	0.2	0.2	2.6	1.1	0.9	0.1	0.8	tr.	tr.	0.1	-
4.	Camphene		944	3.3	10.8	1.2	2.0	7.7	4.6	3.2	0.4	4.3	tr.	tr.	0.2	-
5.	2-Heptenol		949	0.3	0.8	tr.	0.5	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	tr.	-	tr.	-
6.	Sabinene	965	970	0.5	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.3	0.2	0.1	tr.	tr.	tr.	-
7.	-Pinene	970	972	0.5	0.6	0.3	0.1	0.6	0.7	0.4	0.2	0.4	tr.	tr.	0.1	-
8.	1-Octen-3-ol		976	1.3	1.4	1.4	2.0	1.4	0.7	0.6	0.6	0.9	0.5	0.4	0.5	0.2
9.	3-Octanone		983	0.8	1.8	1.1	1.7	1.3	3.2	0.9	0.6	0.7	0.2	tr.	0.2	-
10.	Myrcene	984	990	12.2	3.1	19.4	0.2	14.9	10.8	7.8	3.9	14.7	1.8	0.1	1.9	tr.
11.	3-Octanol		995	0.4	0.3	0.1	-	0.2	0.7	-	tr.	0.2	0.1	-	0.1	-
12.	-Phellandrene		1002	-	-	-	0.4	tr.	tr.	tr.	-	0.1	-	-	-	-
13.	-Terpinene	1010	1014	-	-	tr.	tr.	0.2	-	-	-	0.1	-	-	tr.	-
14.	p-Cymene	1013	1020	4.2	1.1	0.8	0.8	0.4	0.6	0.7	1.4	0.1	0.1	tr.	0.3	-
15.	Limonene	1024	1024	0.6	0.8	1.0	0.4	1.1	0.8	0.7	0.2	1.0	0.1	tr.	0.1	tr.
16.	1,8-Cineole	1022	1026	1.2	tr.	0.9	0.3	tr.	4.1	1.5	4.8	0.1	0.1	tr.	0.5	tr.
17.	(Z)- -Ocimene	1028	1034	tr.	0.1	0.1	0.4	0.2	tr.	tr.	tr.	0.1	tr.	-	tr.	-
18.	(E)- -Ocimene	1039	1044	tr.	0.3	1.5	0.1	3.0	0.1	-	0.1	2.2	0.5	-	0.2	-
19.	?		1048	0.2	-	0.1	-	tr.	0.1	0.2	-	tr.	-	-	-	-
20.	-Terpinene	1050	1055	tr.	0.2	0.1	0.5	0.4	-	tr.	tr.	0.2	-	tr.	0.1	0.1
21.	trans-Sabinene hydrate		1064	tr.	0.1	0.2	-	0.1	-	tr.	-	tr.	-	-	tr.	-
22.	cis-Linalol oxide		1068	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23.	Terpinolene	1080	1086	0.1	0.4	0.1	0.6	0.2	-	0.1	tr.	0.2	tr.	tr.	tr.	-
24.	cis-Sabinene hydrate		1096	0.1	-	0.1	-	0.1	0.2	tr.	tr.	0.1	0.1	tr.	-	tr.
25.	Linalool	1089	1100	1.1	3.0	2.2	3.8	1.1	1.5	2.6	3.7	1.4	0.7	1.8	3.9	4.7

26.	-Thujone	1102	0.3	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	tr.	0.1	tr.	tr.	0.1	0.1	
27.	-Thujone	1112	tr.	tr.	tr.	0.1	-	-	0.1	tr.	-	-	-	tr.	0.1	
28.	(E)-p-Mentha-2-en-1-ol*	1118									-	-	-	-	-	
29.	(Z)-p-Mentha-2,8-dien-1-ol*	1121									-	tr.	-	0.1	-	
30.	(Z)-p-Mentha-2-en-1-ol*	1133									0.1	-	-	-	-	
31.	Camphor	1123	1138	1.5	4.8	4.3	14.2	5.2	4.8	3.5	5.9	3.8	3.0	0.6	1.6	1.2
32.	cis-Sabinol*	1142	0.2	0.5	1.3	0.6	0.5	1.3	0.3	0.2	0.9	0.6	0.1	0.1	0.1	0.2
33.	trans-Sabinol*	1147									tr.					
34.	Isoborneol	1135	1155	-	tr.	0.1	0.3	tr.	-	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1	tr.
35.	Borneol	1156	1160	6.3	19.0	15.6	17.3	15.4	16.4	6.3	2.3	11.1	3.7	7.5	0.3	2.3
36.	Terpinen-4-ol	1165	1172	0.5	1.0	1.1	0.7	0.9	0.8	0.6	0.7	0.5	0.5	0.9	0.7	0.3
37.	p-Cymen-8-ol*	1162	1184	-	0.2	0.1	0.3	tr.	0.1	0.1	0.1	tr.	tr.	0.1	0.1	0.1
38.	-Terpineol	1177	1188	6.0	1.0	0.9	9.7	3.6	4.1	2.1	1.5	0.4	1.5	6.6	0.2	1.9
39.	(Z)-Dihydrocarvone	1193	0.2	tr.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40.	(E)-Dihydrocarvone	1205	-	0.7	0.1	1.4	-	0.2	0.1	tr.	tr.	-	0.1	-	-	tr.
41.	?	1215					0.2									
42.	(E)-Carveol	1221	0.2	0.7	0.2	1.1	tr.	0.1	0.1	tr.	0.1	-	0.4	-	-	-
43.	Nerol	1217	1230	0.1	-	tr.	-	-	-	tr.	-	-	-	-	-	-
44.	Methyl thymol	1233														
45.	Neral	1236	0.1	0.1	tr.	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-
46.	Citronellol	1222	1238													
47.	Carvone	1221	1239	0.7	0.5	-	0.2	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-
48.	Methyl thymol ether	1240														
49.	Geraniol	1242	1253	0.3	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	4.1
50.	Linalyl acetate	1244	1254													
51.	Geranial	1258	1270	0.2	tr.	-	tr.	-	0.1	-	-	-	0.1	-	0.2	0.1
52.	1-Decanol	1275	0.2	0.5	-	0.2	-	0.1	0.1	-	2.5	-	-	0.3	tr.	
53.	Bornyl acetate	1274	1285	0.9	1.7	1.9	4.6	2.5	2.0	2.9	2.1	0.7	0.9	1.6	0.7	1.4
54.	(E)-Sabinyl acetate	1287	-	1.9	0.2	0.2	-	0.3	-	0.6	0.5	1.0	-	-	-	-
55.	Thymol	1282	1292	1.2	0.3	0.8	0.2	4.0	0.1	0.2	0.2	0.2	1.4	0.1	0.6	0.9
56.	Carvacrol	1292	1300	1.0	0.1	tr.	0.5	0.2	tr.	0.2	-	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1
57.	-Elemene	1338	0.1	tr.	tr.	0.2	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-

58.	-Terpinyl acetate	1336	1348	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	tr.	-	tr.
59.	Neryl acetate	1345	1364	0.1	-	0.1	-	-	-	0.2	-	0.1	tr.	-	0.1	0.1
60.	-Copaene		1370	0.1	-	0.5	-	0.1	-	-	0.2	0.4	tr.	1.0	0.4	0.1
61.	-Ylangene		1378	0.3	tr.	tr.	1.5	0.4	0.1	1.1	2.5	0.1	0.5	-	0.3	0.5
62.	Geranyl acetate	1362	1382	1.8	0.9	0.2	1.0	-	0.8	0.3	2.5	0.3	0.3	0.1	0.3	7.1
63.	-Bourbonene	1383	1388	-	-	-	-	0.3	0.2	-	0.4	-	0.2	-	-	0.7
64.	-Elemene	1385	1392	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	tr.	-	-	-
65.	(E)- -Caryophyllene		1413	1.1	tr.	8.1	1.8	6.8	5.6	5.0	8.9	6.4	5.0	2.0	7.0	6.4
66.	-Ionone		1422	-	-	0.1	-	tr.	0.1	0.2	0.3	tr.	tr.	0.4	0.1	0.1
67.	Bicyclosquiphellandrene*		1437	-	-	tr.	-	-	0.1	0.2	-	-	tr.	-	0.1	-
68.	-Guaiene*		1444	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	0.2	-	-	0.3
69.	-Humulene	1450	1450	0.1	-	0.3	0.1	0.3	0.3	0.5	0.5	0.3	-	0.3	0.4	0.1
70.	(E)- -Farnesene*	1453	1453	0.1	-	tr.	-	tr.	0.1	0.1	0.5	0.2	-	tr.	0.1	0.2
71.	Alloaromadendrene	1456	1458	0.1	-	0.1	-	0.3	0.3	0.7	0.4	0.1	0.2	0.6	0.1	0.3
72.	-Muurolene	1476	1470	tr.					0.1	0.2		-	0.1	0.2	tr.	-
73.	Germacrene D	1478	1474	tr.	tr.	8.9	0.6	6.9	1.2	0.3	0.8	8.0	6.5	0.2	4.4	8.4
74.	1-Dodecanol		1488	tr.	-	0.1	-	0.3	0.1	0.2	-	-	0.2	-	0.1	0.8
75.	-Muurolene	1490	1495	0.1	0.2	0.4	-	-	0.2	0.2	tr.	0.6	0.1	0.2	0.1	0.3
76.	Bicyclogermacrene	1489	1500	0.1	0.6	-	-	0.6	-	0.1	tr.	0.2	0.2	0.4	0.1	-
77.	-Bisabolene	1500	1506	1.2	1.4	0.8	-	1.6	0.3	0.8	0.6	1.6	0.9	0.5	0.2	1.2
78.	-Cadinene	1502	1512	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	0.4	0.5	0.1
79.	-Cadinene	1518	1520	0.2	tr.	0.5	-	1.2	0.3	0.4	0.2	0.8	0.4	0.2	0.3	0.6
80.	Selina-3,7(11)-diene*		1543	0.1	0.5	0.4	0.4	0.1	0.4	-	1.4	0.3	tr.	1.0	2.2	0.1
81.	Hedycaryol*		1550	-	-	-	0.4	0.2	0.2	-	0.4	0.1	tr.	0.4	-	0.1
82.	Germacrene B		1562	0.4	0.2	-	1.3	-	0.3	0.5	0.2	0.1	0.4	1.1	0.4	0.6
83.	(E)-Nerolidol	1554	1565	38.4	19.0	10.8	10.0	4.5	12.3	6.1	7.8	20.1	61.9	23.8	55.1	42.2
84.	Spathylenol	1572	1572					0.6		2.6	3.4	1.0				0.8
85.	Caryophyllene oxide		1574	4.2	9.3	4.0	6.9	3.3	6.8	14.4	23.2	4.2	2.0	24.2	8.0	3.3
86.	Germacren-4-ol	1576	1581	-	-	0.4	0.2	0.1	0.3	0.6	-	0.2	0.1	0.8	0.2	-
87.	Viridiflorol		1595	-	-	-	-	-	-	0.5	-	0.2	-	0.6	0.8	-
88.	Ledol*	1587	1600	0.1	0.9	0.5	0.3	0.3	0.4	1.2	1.0	0.1	0.1	1.7	0.3	-
89.	Humulene epoxide*		1605	0.1	-	0.4	0.4	tr.	0.3	0.6	0.5	-	0.2	0.6	0.4	-

90.	?	1614												0.4	
91.	?	1618												0.4	
92.	-Cadinol	1635	0.1	-	-	1.0	0.6	0.4	1.2	1.0	0.3	tr.	1.7	0.5	-
93.	-Bisabolol	1643											2.9	0.4	
94.	T-Cadinol	1649	0.2	0.9	0.7	0.4	0.7	0.6	1.2	1.4	0.6	0.1	0.8	0.5	0.6
95.	T-Muurolol	1632	1652												0.2
96.	-Cadinol	1644	1663					0.4							
97.	-Farnesol	1665	0.3	1.1	0.7	0.7	0.5	0.6	0.9	0.4	0.4	0.3	2.3	0.5	0.4
98.	-Santanol	1680	0.2	0.2	-	0.1	0.3	0.8	1.5	0.5	0.4	-	1.3	0.8	0.4
99.	-Bisabolol	1683								0.7					0.6
100.	n-Heptadecane	1700	0.1	0.3	0.1	tr.	0.2	0.2	0.4	-	tr.	-	-	-	0.1
101.	?	1753													0.1
102.	?	1763													
103.	?	1802	0.2	0.6	0.2	0.2	0.2	0.2	1.4	0.4	tr.	tr.	0.4	0.3	0.1
104.	?	1815	0.1	0.3	0.1	0.2	-	0.2	0.6	1.0	-	tr.	0.4	-	-
105.	?	1846							1.1		-	-	0.5	0.1	0.2
106.	n-Nonadecane	1900	-	0.4	0.1	0.1	0.2	0.1	0.3	0.2	tr.	tr.	0.1	-	0.1
107.	n-Heneicosane	2100	-	0.5	0.2	0.2	0.3	0.1	0.2	0.3	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2
Total, %			98.1	98.7	96.3	96.4	99.8	95.1	83.6	91.8	96.3	96.9	92.8	99.4	94.9

21.04.05 S1B-5 NLT (valge, 11,7) 0,140 10-200°C/min
AT-3 60A-1500

INJECT TIME 02:02:10

C6
C7
C8

C9

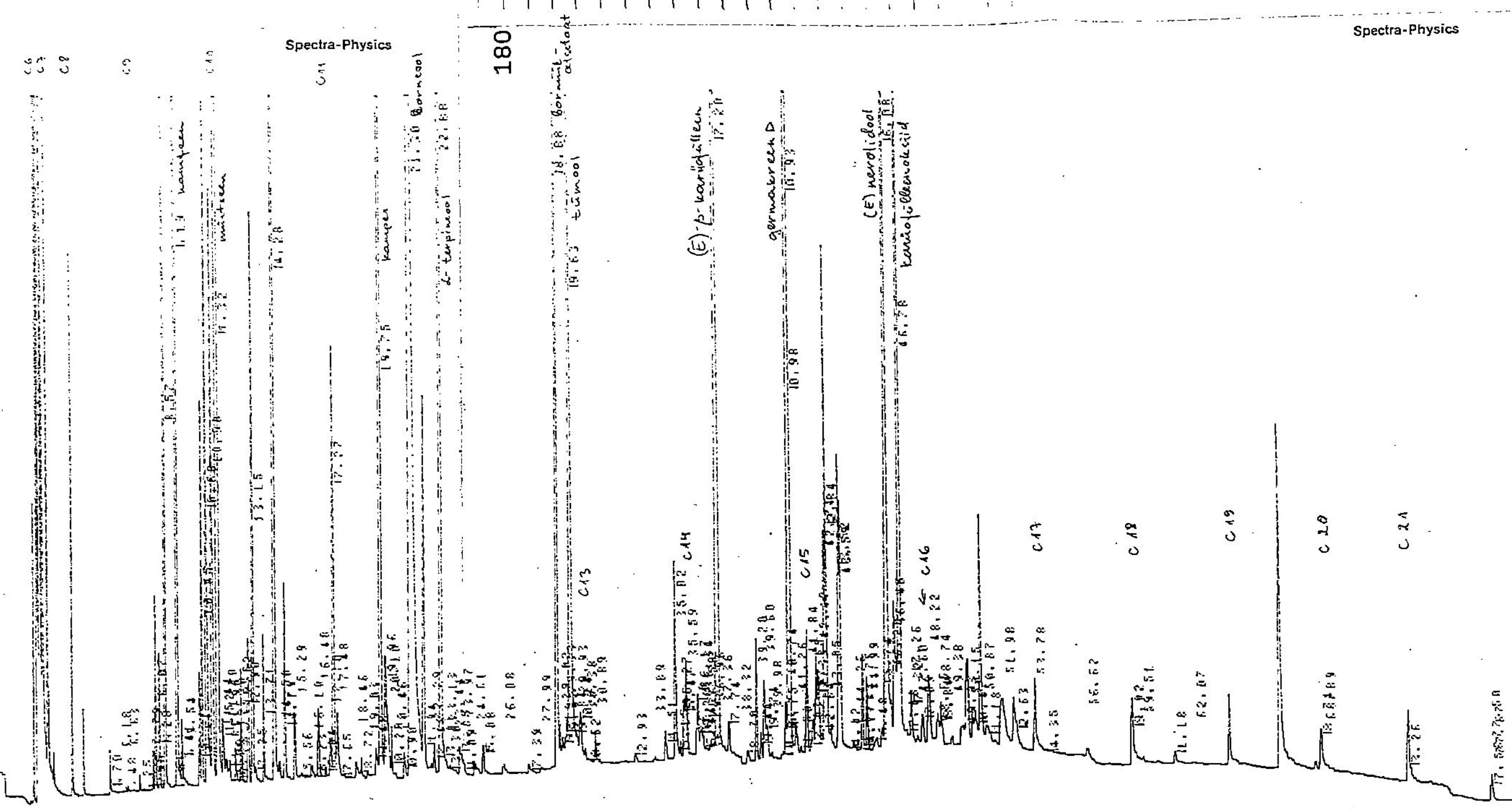
C10

Spectra-Physics

C11

180

Spectra-Physics



Eeterliku õli kromatogramm, Valga linn
(proov nr 5, 2004 a. Tabel 3, lisas 3 lk. 59)

Descriptives

Descriptive Statistics

	Minimum	Maximum	Mean	Std.Deviation
-Pinene	,0	2,6	,649	,849
Camphene	,0	10,8	2,170	2,757
-Pinene	,0	1,9	,374	,466
1-Octen-3-ol	,0	2,0	,724	,579
3-Octanone	,0	3,2	,379	,727
Myrcene	,0	20,2	6,152	6,679
p-Cymene	,0	4,2	,410	,766
Limonene	,0	1,1	,352	,401
1,8-Cineole	,0	5,4	1,247	1,710
(E)- -Ocimene	,0	3,7	,986	1,193
-Terpinene	,0	0,6	,147	,1754
Linalool	,4	22,8	3,000	4,084
Camphor	,2	14,2	3,545	2,924
cis-Sabinol	,0	1,3	,206	,364
Borneol	,0	19,0	4,667	5,853
Terpinen-4-ol	,0	1,5	,594	,287
-Terpineol	,0	10,0	2,490	2,330
(E)-Dihydrocarvone	,0	1,0	7,97E-02	,270
(E)-Carveol	,0	1,1	8,848E-02	,231
Nerol	,0	2,2	,170	,444
Geraniol	,0	4,1	,233	,768
Linalyl acetate	,0	31,0	1,170	5,460
l-Decanol	,0	2,5	,118	,441
Bornyl acetate	,1	4,6	1,291	,948
(E)-Sabinyl acetate	,0	2,0	,140	,380
Thymol	,0	4,0	,958	,881
Carvacrol	,0	4,0	,620	,730
-Copaene	,0	1,0	,191	,273
-Ylangene	,0	2,5	,222	,529
Geranyl acetate	,0	46,4	3,303	8,722
-Bourbonene	,0	2,0	,350	,470
(E)- -Caryophyllene	,0	13,3	6,222	3,636
-Humulene	,0	1,7	,300	,372
Alloaromadendrene	,0	1,6	,285	,300
Germacrene D	,01	12,4	5,495	3,786
-Muurolene	,0	1,8	0,237	,362
-Bisabolene	,0	2,5	,873	,613
-Cadinene	,0	5,0	,320	,900
-Cadinene	,0	2,8	,655	,603
Selina-3,7(11)-diene	,0	2,4	,600	,656
Germacrene B	,0	1,3	,297	,326
(E)-Nerolidol	1,7	70,1	24,527	18,536
Spathylenol	,0	5,0	1,220	1,380
Viridiflorol	,0	1,0	,170	,310
Humulene epoxide	,0	0,6	,106	,195
-Cadinol	,0	2,2	,331	,539
-Bisabolol	0	3,0	1,00E-01	,510
T-Cadinol	,0	3,9	,773	,899
-Cadinol	,0	3,0	,570	,750
-Farnesol	,0	3,2	,561	,678
-Santanol	,0	1,5	,197	,383
-Bisabolol	,0	6,0	,740	1,610
Valid N (listwise) = 33				

Eesti keskmised temperatuurid (°C) aastate 2002-2004 suvekuudel

Aasta	Mai	Juuni	Juuli	August	Keskmine
2002	12,8	15,9	19,1	18,5	16,6
2003	10,8	13,3	19,8	15,9	15
2004	10,2	13,3	16,7	17,2	14,4

Eesti keskmine sademete hulk (mm) aastate 2002-2004 suvekuudel

Aasta	Mai	Juuni	Juuli	August	Kokku
2002	15	91	71	17	194
2003	81	44	75	131	331
2004	34	129	104	80	347

Eesti keskmine temperatuur (°C) juulis, sademete hulk (cm) juunis-juulis ja nõmmliivatee eeterliku õli sisaldus (% x 100) aastatel 2002-2004

Aasta	2002	2003	2004
Temperatuur, °C	19,1	19,8	16,7
Sademed juulis, cm	7,1	7,5	10,4
Juuni ja juuli sademed, cm	16,2	11,9	23,3
Eeterliku õli sisaldus, % x 100	13	12	19