

УДК 582.929:547.587.52:543.544.32

**КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ ТРАВЫ ТИМЬЯНА МАРШАЛЛА  
(THYMUS MARCHALLIANUS WILLD.)****<sup>1</sup>Бубенчикова В.Н., <sup>2</sup>Старчак Ю.А., <sup>1</sup>Безьязычная А.А.**<sup>1</sup>ГБОУ ВПО «Курский государственный медицинский университет»,  
Курск, e-mail: fg.ksmu@mail.ru;<sup>2</sup>Орловский государственный университет, Орел, e-mail: yuliya-starchak@yandex.ru

Изучены карбоновые кислоты травы тимьяна Маршалла (*Thymus Marchallianus* Willd.), широко распространенного на территории средней полосы европейской части России – Курской, Орловской, Белгородской области. Изучение карбоновых кислот проводили методом хромато-масс-спектрометрии хроматографии на хроматографе Agilent Technologies 6890 с масс-спектрометрическим детектором 5973 N. Идентификацию карбоновых кислот осуществляли путем сравнения с известными образцами метиловых эфиров, а также используя библиотеку масс-спектров Amdis и Nist. Концентрацию кислот рассчитывали методом внутреннего стандарта. Установлено, что карбоновые кислоты тимьяна Маршалла представлены 35 соединениями. Среди жирных кислот преобладают: пальмитиновая (1448,50 мг/кг), левулиновая (3543,81 мг/кг) и линоленовая (554,59 мг/кг); среди органических кислот: лимонная (1885,16 мг/кг), малоновая (1603,20 мг/кг) яблочная (979,10 мг/кг) и щавелевая (881,35 мг/кг); среди фенолкарбоновых кислот: феруловая (303,10 мг/кг), салициловая (194,63 мг/кг), ванилиновая (173,20 мг/кг).

**Ключевые слова:** тимьян меловой (*Thymus Marchallianus* Willd.), карбоновые кислоты, газо-жидкостная хроматография

**CARBOXYLIC ACID HERB THYMUS MARCHALLIANUS WILLD.****<sup>1</sup>Bubenchikova V.N., <sup>2</sup>Starchak Y.A., <sup>1</sup>Bezyazychnaya A.A.**<sup>1</sup>Kursk State Medical University, Kursk, e-mail: fg.ksmu@mail.ru;<sup>2</sup>Orel state university Medical institute, Orel, e-mail: yuliya-starchak@yandex.ru

The study of carboxylic acids herb *Thymus Marchallianus* Willd., widespread in the territory of some regions – Kursk, Orel, Belgorod. Study carboxylic acid was carried out by gas-liquid chromatography Agilent Technologies 6890 chromatograph with a mass-spectrometer detector 5973 N. Identification of carboxylic acids was carried out by comparison with the notorious examples of methyl esters, as well as using a library of mass spectra Amdis and Nist. The acid concentration was calculated using internal standard. It is found that the carboxylic acid *Thymus Marchallianus* presented 35 compounds. Among the fatty acids predominate: palmitic (1448,50 mg/kg), levulinic (3543,81 mg/kg) and linolenic (554,59 mg/kg); among the organic acids: citric (1885,16 mg/kg), malonic (1603,20 mg/kg), яблочная (979,10 mg/kg) and oxalic acid (881,35 mg/kg); among the phenolcarbonic acids: ferulic acid (330,10 mg/kg), salicylic acid (194,63 mg/kg), vanilinic acid (173,20 mg/kg).

**Keywords:** *Thymus Marchallianus* Willd., carboxylic acids, gas-liquid chromatography

На территории средней полосы европейской части России широко распространены 7–8 видов растений рода тимьян (*Thymus* L.) [1], которые заготовители не различают и заготавливают под названием «Трава чабреца». Однако ресурсы тимьяна ползучего (чабреца) в данном регионе России сильно истощены и практически отсутствуют. Тимьян ползучий на территории средней полосы европейской части России широко замещается тимьяном Маршалла который различается с чабрецом как по морфологическим признакам, так и по качественному и количественному составу биологически активных веществ, содержащихся в нем [2, 3], тем более что ряд групп биологически активных веществ в траве других видов тимьяна практически не изучены.

В связи с этим нами проведено изучение состава карбоновых кислот травы тимьяна Маршалла.

**Материалы и методы исследования**

Объектом исследования служила трава тимьяна Маршалла, заготовленная в Курской области в 2014 году в фазу цветения растений.

Исследование состава карбоновых кислот проводили методом хромато-масс-спектрометрии [4]. Для анализа 50,0 мг измельченного воздушно-сухого сырья тимьяна Маршалла помещали в виалу «Agilent» на 2,0 мл, прибавляли 50,0 мкг тридекана в гексане (внутренний стандарт) и 1,0 мл метилирующего агента (14%  $\text{BCl}_3$  в спирте метиловом, Supelco 3–3033). Смесь выдерживали в герметично закрытой виале 8 часов при температуре 65°C. За это время из растительного материала полностью извлекается жирное масло, происходит его гидролиз на составляющие жирные кислоты с одновременным их метилированием. Одновременно метилируются свободные органические и фенолкарбоновые кислоты. Далее реакционную смесь сливали с растительного сырья и разбавляли 1,0 мл воды очищенной. Извлечение метиловых эфиров жирных и органических кислот проводили хлористым метилом, а затем их хроматографировали на газо-жидкостном хроматографе Agilent

Technologies 6890 с масс-спектрометрическим детектором 5973N. Условия анализа: хроматографическая колонка капиллярная INNOWAX, длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм; газ-носитель-гелий с постоянным потоком – 1,2 мл/мин, объем пробы – 2 мкл; скорость ввода пробы 1,2 мл/мин в течение 0,2 минут; температура термостата программируется от 50 до 250°C со скоростью 4°C/мин; температура нагревания ввода пробы 250°C. Идентификацию карбоновых кислот осуществляли путем сравнения с заведомыми образцами метиловых эфиров, а также используя библиотеку масс-спектров NISTOS и WILLEY 2007 с общим количеством спектров более 470000 в сочетании с программами для идентификации AMDIS и NIST. Концентрацию индивидуальных жирных и органических кислот рассчитывали методом внутреннего стандарта [5, 6]. Повторность проведенных определений – трехкратная.

**Результаты исследования и их обсуждение**

Результаты изучения жирнокислотного состава травы тимьяна Маршалла показали наличие 16 соединений (табл. 1).

**Таблица 1**  
Состав жирных кислот травы тимьяна мелового

№ п/п	Наименование жирных кислот	Содержание жирных кислот, мг/кг
1.	Капроновая	28,09
2.	Левулиновая кислота	3543,81
3.	Лауриновая кислота	48,42
4.	α-фурановая кислота	30,74
5.	Миристиновая кислота	123,79
6.	Пальмитиновая кислота	1488,50
7.	Пальмитолеиновая кислота	64,35
8.	Гептадекановая кислота	31,62
9.	Стеариновая кислота	132,53
10.	Олеиновая кислота	252,37
11.	Линолевая кислота	434,15
12.	Линоленовая кислота	554,59
13.	Арахидиновая кислота	138,56
14.	Бегеновая кислота	167,34
15.	Тетракозановая кислота	177,20
16.	Пентадекановая кислота	13,50

Среди жирных кислот в большом количестве содержится пальмитиновая кислота (1448,50 мг/кг), линолевая кислота (434,15 мг/кг), левулиновая кислота (3543,81 мг/кг) и линоленовая кислота (554,59 мг/кг).

Органические кислоты представлены 9 соединениями (табл. 2).

**Таблица 2**  
Состав органических кислот травы тимьяна мелового

№ п/п	Наименование органических кислот	Содержание органических кислот, мг/кг
1.	Щавелевая кислота	881,35
2.	Малоновая кислота	1603,21
3.	Фумаровая кислота	26,93
4.	Янтарная кислота	379,10
5.	Бензойная кислота	59,50
6.	Яблочная кислота	979,10
7.	Азелаиновая кислота	378,13
8.	Лимонная кислота	1885,16
9.	Гексадикарбоновая кислота	89,79

Среди органических кислот в траве тимьяна Маршалла преобладает лимонная кислота (1885,16 мг/кг), яблочная кислота (979,10 мг/кг), малоновая кислота (1603,21 мг/кг) и щавелевая кислота (881,35 мг/кг).

Фенолкарбоновые кислоты представлены в табл. 3.

**Таблица 3**  
Фенолкарбоновые кислоты травы тимьяна Маршалла

№ п/п	Наименование фенолкарбоновых кислот	Содержание фенолкарбоновых кислот, мг/кг
1.	Ванилиновая кислота	173,20
2.	Сиреневая кислота	134,63
3.	Гентизиновая кислота	97,17
4.	Феруловая кислота	303,10
5.	п-оксибензойная	43,20
6.	Фенилуксусная кислота	21,50
7.	Салициловая кислота	194,63
8.	п-кумаровая	40,15
9.	4-гидрокси-3-метокси бензойная	32,35

Наибольшее содержание у травы тимьяна Маршалла отмечено для феруловой (303,10 мг/кг), салициловой (194,63 мг/кг), ванилиновой кислот (173,20 мг/кг).

**Выводы**

Проведено изучение карбоновых кислот травы тимьяна Маршалла, методом хромато-масс-спектрометрии.

Установлено, что карбоновые кислоты тимьяна Маршалла представлены 35 соединениями. Среди жирных кислот преобладают:

палмитиновая (1448,50 мг/кг), линолевая кислота (554,59 мг/кг), левоулиновая (3543,81 мг/кг) и линолевая (435,15 мг/кг); среди органических кислот: лимонная (1885,16 мг/кг), малоновая (1603,21 мг/кг), щавелевая (881,35 мг/кг) и яблочная (979,10 мг/кг); среди фенолкарбоновых – феруловая (303,10 мг/кг), салициловая (194,63 мг/кг), ванилиновая (173,20 мг/кг).

#### Список литературы

1. Маевский П.Ф. Флора средней полосы европейской части России. – М.: Товарищество научных изданий КМК, 2006. – 600 с.
2. Растительные ресурсы России: Дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. Т. 4. Семейства Caprifoliaceae – Lobeliaceae / отв. ред. А.Л. Буданцев. – СПб.; М.: Товарищество научных изданий КМК, 2011. – 630 с.
3. Бубенчикова В. Н. Фенольные соединения и полисахариды подмаренника цепкого (*Galium Aparine* L.) / В.Н. Бубенчикова, Ю.А. Старчак // Человек и его здоровье. – 2008. – № 3. – С. 117–121.
4. Бубенчикова В.Н., Старчак Ю.А. Аминокислотный, жирнокислотный и полисахаридный состав травы тимьяна Палласа (*Thymus Pallasianus* L.) // Химия растительного сырья. – 2014. – № 3. – С. 191–194.
5. Шуляковская Т.А., Ветчинникова, Л.В. Ильинова М.К., Канючкова Г.К., Репин А.В., Веселкова Л.Л. Аминокислотный, жирнокислотный и углеводный состав сока некоторых видов рода *Betula* // Растительные ресурсы. – 2006. – Т. 42., Вып. 2. – С. 69–77.
6. Carrapico A.J., Garcia C. Development in lipid analysis : some new extraction techniques and in suti transes terification // *Lipids*. – 2000. – № 35. – P. 1167–1177.

#### References

1. Maevskij P.F. Flora srednej polosy evropejskoj chasti Rossii. M.: Tovarishhestvo nauchnyh izdaniy KMK, 2006. 600 p.
2. Rastitelnye resursy Rossii: Dikorastushhie cvetkovye rastenija, ih komponentnyj sostav i biologicheskaja aktivnost. T. 4. Semejstva Caprifoliaceae Lobeliaceae / отв. red. A.L. Budancev. SPb.; M.: Tovarishhestvo nauchnyh izdaniy KMK, 2011. 630 p.
3. Bubenchikova V.N. Fenolnye soedinenija i polisaharidy podmarennika cepkogo (*Galium Aparine* L.) / V.N. Bubenchikova, Ju.A. Starchak // *Chelovek i ego zdorove*. 2008. no. 3. pp. 117–121.
4. Bubenchikova V.N., Starchak Ju.A. Aminokislотноj, zhirkokislотноj i polisaharidnyj sostav travy timjana Pallasа (*Thymus Pallasianus* L.) // *Himija rastitelnogo syrja*. 2014. no. 3. pp. 191–194.
5. Shuljakovskaja T.A., Vetchinnikova, L.V. Ilinova M.K., Kanjuchkova G.K., Repin A.V., Veselkova L.L. Aminokislотноj, zhirkokislотноj i uglevodnyj sostav soka nekotoryh vidov roda *Betula* // *Rastitelnye resursy*. 2006. T. 42, Vyp. 2. pp. 69–77.
6. Carrapico A.J., Garcia C. Development in lipid analysis : some new extraction techniques and in suti transes terification // *Lipids*. 2000. no. 35. pp. 1167–1177.

#### Рецензенты:

Раздорская И.М., д.фарм.н., профессор, заведующая кафедрой управления и экономики фармации, ГБОУ ВПО КГМУ, г. Курск;

Сипливая Л.Е., д.б.н., профессор, заведующая кафедрой фармацевтической, токсикологической и аналитической химии, ГБОУ ВПО КГМУ, г. Курск.

Работа поступила в редакцию 10.04.2015.