

Рекомендована д.ф.н., професором А.Г.Сербінім

УДК 543.42:543.51:543.544:581.135.51:581.46:582.734.3

ХРОМАТО-МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОНЕНТНОГО СКЛАДУ ЕФІРНИХ ОЛІЙ КВІТОК ГЛОДУ СЕКЦІЇ *COCCINEAE* LOUD

Н.В.Сидора, Ю.Н.Авідзба

Національний фармацевтичний університет

Хромато-мас-спектрометричним методом вперше проведено порівняльне дослідження компонентів ефірних олій квіток *C. pringlei* Sarg. та *C. holmesiana* Ashe. секції *Coccineae*. В результаті у сировині ідентифіковано 53 речовини: ароматичні сполуки, терпеноїди, вищі вуглеводні та спирти, похідні амінокислот, вищі жирні кислоти та їх ефіри. Встановлено, що в ефірній олії квіток *C. pringlea* Sarg. терпеноїди складають 4,2% від суми усіх сполук. Домінуючими серед терпеноїдів є сквален (68,3%), гексагідрофарнезилацетон (21,02%), α -терпінеол (6,2%). В ефірній олії квіток *C. holmesiana* Ashe. терпеноїди складають 11,8% від суми усіх сполук. Серед терпеноїдів домінують сквален (38,4%), ліналоол та його оксиди (24,7%), евгенол (12,1%).

Рід Глід (*Crataegus* L.) нараховує понад 2000 видів у світовій флорі. За морфолого-анатомічними ознаками поділяється на 25 ботанічних секцій, які відносяться до різних географічних груп: східноазійської (*Henryanae* Sarg, *Pinnatifidae* Zbl., *Cuneatae* Rehd., *Azaroli* Loud.); східноазійської та східноєвропейської (*Sanguineae* Zbl., *Pentagynae* C.K.Schneid.), західноєвропейської (*Oxyacantha* Loud.); північноамериканської (*Douglasii* Lindl., *Molles* Sarg., *Rotundifoliae* Eggl., *Virides* Sarg., *Cruss-Galli* Loud., *Punctatae* Loud., *Parvifoliae* Loud., *Flavae* Loud., *Macracanthae* Loud., *Dilatatae* Sarg., *Coccineae* Loud., *Pruinosae* Sarg., *Intricatae* Sarg., *Brevispiniae* Beadle., *Microcarpae* Loud., *Cordatae* Beadle); південноамериканської (*Mexicanae* Loud.) та південноєвропейської (*Azaroli* Loud.) [2, 5, 10]. Раніше нами було проведено хромато-мас-спектрометричне дослідження ліпофільних сполук представників секції *Tenuifoliae* Sarg., в результаті якого в квітках цих видів ідентифіковано 52 сполуки [4, 9]. Наше попереднє морфолого-таксономічне дослідження було присвячено 38 видам глоду, які відносяться до зазначених секцій. Хемотаксономічне вивчення 12 видів глоду на основі фенольних сполук дозволило виявити групу перспективних видів, які можуть служити джерелами основних біологічно активних сполук глодів: вітексину, ацетилвітексину, гіперозиду, проціанідинів, хлорогенової кислоти [1, 3].

Науковий інтерес представляє подальше дослідження компонентів ефірних олій представників різ-

них секцій з метою проведення хемотаксономічного дослідження для встановлення перспективних джерел біологічно активних речовин (БАР).

Матеріали та методи

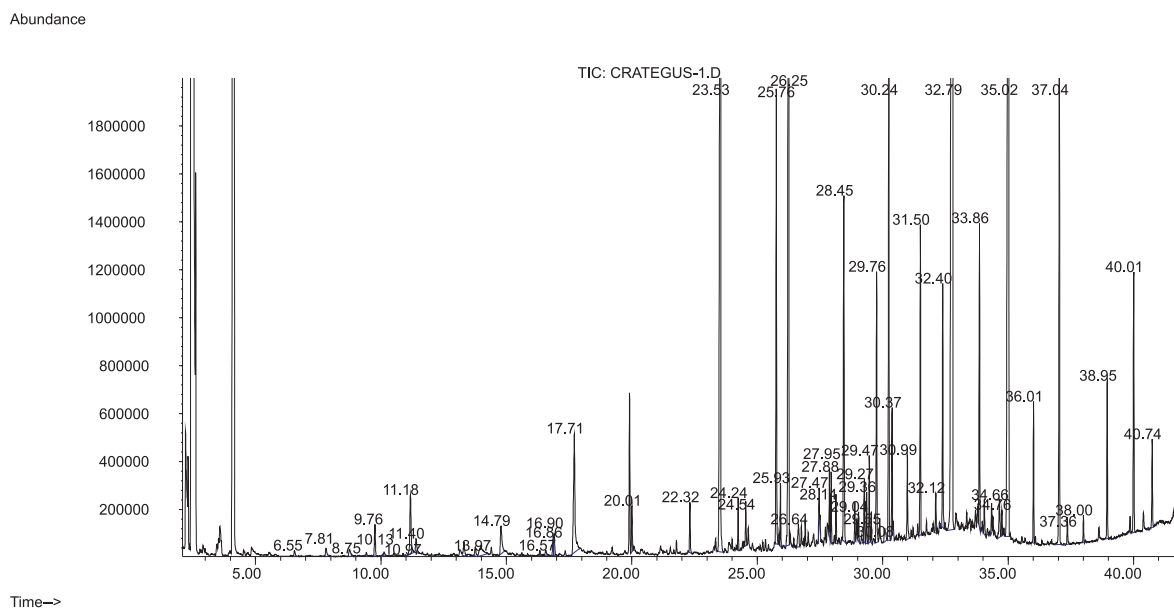
Об'єктами дослідження стали квітки глоду Принглей – *C. pringlea* Sarg. та глоду Холмса – *C. holmesiana* Ashe. Для дослідження використовували повітряно-суху сировину: квітки, зібрані в ботанічному саду Національного університету ім. В.Н.Каразіна у травні 2011 р. Ідентифікацію видів проводили під керівництвом старшого наукового співробітника ботанічного саду В.І.Шатровської.

Якісний склад та кількісний вміст компонентів ефірної олії квіток визначали хромато-мас-спектрометричним методом [6, 7, 8]. Для відгонки ефірної олії використовували віали «Agilent» на 22 мл (part number 5183-4536) з відкритими кришками і силіконовим ущільнювачем, через який вставляли холодильник 50 см довжиною і 5-7 мм у діаметрі. До віали поміщали точну наважку рослинної сировини (2-3 г), заливали водою та нагрівали на піщаному нагрівнику. Ступінь нагріву контролювали таким чином, щоб пари киплячої води з ефірною олією піднімалися не вище 75% довжини холодильника. Після відгонки холодильник промивали двічі 1-2 мл петролейного ефіру і збирали змив з мікрокількістю ефірної олії у віалу «Agilent», додавали 10-15 мг натрію сульфату для висушування, упарювали особливо чистим азотом до об'єму 50 мкл і хроматографували.

Дослідження проводили на хроматографі Agilent Technology HP6890 GC з мас-спектрометричним детектором 5973N. Умови аналізу: хроматографічна колонка кварцова, капілярна HP-5MS. Довжина колонки – 30 м, внутрішній діаметр – 0,25 мм. Газ-носії – гелій. Швидкість руху газу-носія – 1 мл/хв. Об'єм проби – 2 мкл. Введення проби splitless, тобто без розділення потоку. Швидкість введення проби складає 1,2 мл/хв протягом 0,2 хв. Температура терmostату 50°C з програмуванням 4°/хв до 220°C. Температура детектора і випарювача – 250°C.

Результати та їх обговорення

Одержані спектри розглядали як на основі загальних закономірностей фрагментації молекул органічних сполук під дією електронного удару, так і порівнянням результатів з даними мас-спектральної бібліотеки NIST05 та WILEY 2007 з загальною кіль-

Рис. 1. Схема хроматограми летких сполук квіток *C. pringlea* Sarg.

кістю спектрів понад 470000 в поєднанні з програмами для ідентифікації AMDIS і NIST.

У результаті в ефірній олії квіток *C. pringlea* Sarg. виявлено 64 сполуки, *C. holmesiana* Ashe. – 57 сполук (рис. 1 та 2).

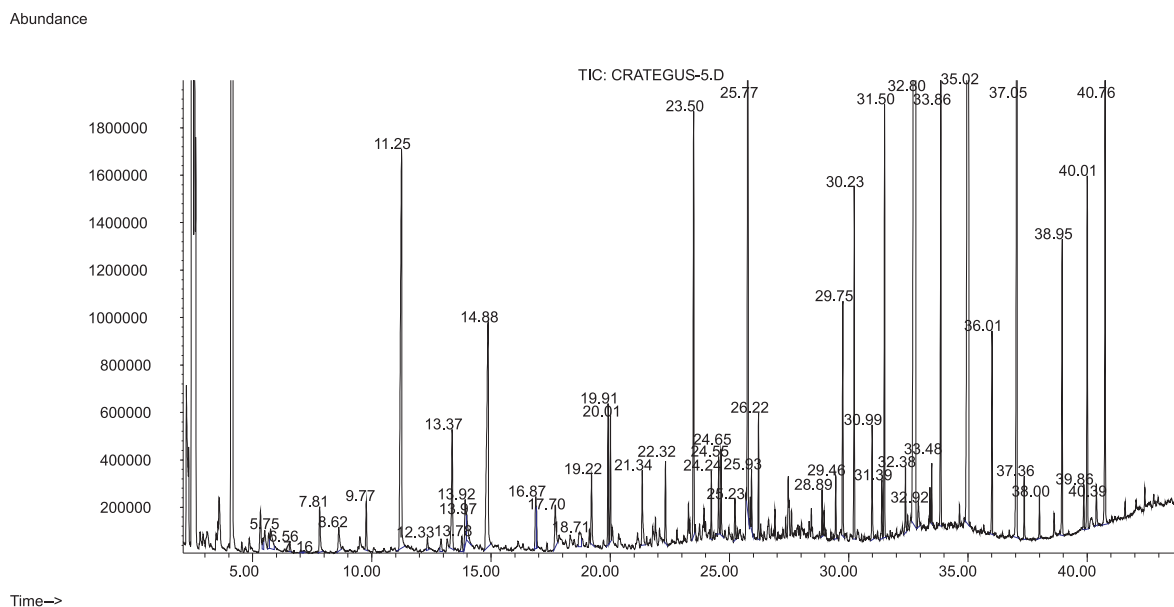
Назва сполук, ідентифікованих у досліджуваній сировині, та їх вміст наведені у таблиці.

В ефірних оліях досліджуваних видів ідентифіковано 53 сполуки різної хімічної природи: *C. pringlea* Sarg. – 37 та *C. holmesiana* Ashe. – 41. Серед них: ароматичні сполуки – бензальдегід, 2-амінобензальдегід, β -фенілетиловий спирт, бензилціанід, α -етилденфенілацетальдегід, 2-фенілдодекан, 5-фенілтридекан, 4-фенілтридекан; терпеноїди – α -терпінеол, терпінен-4-ол, *n*-цимен-8-ол, ліналоол, цис-ліналоол оксид, транс-ліналоол оксид, гераніол, евгенол, фітол, гексагідрофарнезиллацетон, сквален; вищі вуглеводні та спирти; вищі жирні кислоти та їх ефіри –

етиллінолеат, етилпальмітат; метильовані амінокислоти – метилвалін, метилізолейцин.

В ефірній олії *C. pringlea* Sarg. вміст терпеноїдів від суми усіх сполук склав 4,2%, вищих вуглеводнів та спиртів – 89,4%, похідних амінокислот – 1,4%, ароматичних сполук – 5,1%. За кількісним вмістом у сумі терпеноїдів домінують сквален (68,3%), гексагідрофарнезиллацетон (21,02%), α -терпінеол (6,2%). Для *C. pringlea* Sarg. оригінальними сполуками є терпінен-4-ол та *n*-цимен-8-ол.

В ефірній олії *C. holmesiana* Ashe. вміст терпеноїдів від суми сполук склав 11,8%, вищих вуглеводнів та спиртів – 76,3%, похідних амінокислот – 12,53%, похідних вищих жирних кислот – 1,3%, ароматичних сполук – 3,3%. За кількісним вмістом у сумі терпеноїдів домінують сквален (38,4%), ліналоол та його оксиди (24,7%), евгенол (12,1%). Для *C. holmesiana* Ashe. характерними сполуками є лінало-

Рис. 2. Схема хроматограми летких сполук квіток *C. holmesiana* Ashe.

Компонентний склад ефірних олій квіток глодів

Назва сполуки	Час утримування, хв	Кількісний вміст, мг/1000 г сировини	
		<i>C. pringlea</i> Sarg	<i>C. holmesiana</i> Ashe
1	2	3	4
Цис-3-гексен-1-ол	5,43		6,2
Транс-2-гексен-1-ол	5,67		8,8
Нонан	6,55	10,3	5,2
2,6-Диметилпіразин	7,01		1,4
2-Етилпіразин	7,08		1,0
2,3-Диметилпіразин	7,15		1,3
Метилвалін	7,33-7,84	17,1	23,7
Бензальдегід	8,61-8,76		19,0
2-Метилпіридин	9,08	1,8	
Декан	9,77-9,83	43,5	23,2
Метилізолейцин	10,73-11,18	111,6	299,5
Фенілацетальдегід	11,42	26,5	
Транс-ліналоол оксид	12,33		6,6
Цис-ліналоол оксид	12,9		8,6
Ундекан	13,30	26,9	
Ліналоол	13,37		69,6
2,6-Диметилциклогексанол	13,76-13,77	16,0	9,1
β -Фенілетиловий спирт	13,91-13,97	49,2	29,7
Бензилціанід	14,79	63,0	
Терпінен-4-ол	16,33	7,2	
<i>n</i> -Цимен-8-ол	16,57	9,8	
α -Терпінеол	16,85-16,86	23,9	27,7
Додекан	16,89-16,9	30,5	12,3
2-Амінобензальдегід	17,69-17,7	250,6	31,2
Гераніол	18,71		18,5
α -Етиліденфенілацетальдегід	19,22		35,2
Евгенол	21,34		41,4
Тетрадекан	22,31	52,7	30,6
Пентадекан	24,23-24,24	45,8	21,4
Гексодекан	25,92	57,9	16,9
Гептодекан	27,46	45,8	17,9
Октодекан	28,88	36,8	13,6
2-Фенілдодекан	29,04	26,5	
5-Фенілтридекан	29,35	47,7	
Гексагідрофарнезилацетон	29,45-29,49	80,6	23,8
4-Фенілтридекан	29,54	28,1	
Нонадекан	30,22-30,24	516,7	96,9
Етилпальмітат	31,39		21,5
Ейкозан	31,49-31,5	291,5	146,9
Хенейкозен-10	32,38-32,39	238,6	25,9
Хенейкозан	32,73-32,78	3330,5	467,6
Фітол	32,92		15,4
Етиллиноленат	33,48		18,8
Докозан	33,84-33,86	278,8	161,6
Трикозен-9	34,65	56,0	
Трикозан	34,98-35,01	2430,0	963,0
Тетракозан	36-36,01	12,2	21,1

Продовження таблиці

1	2	3	4
Пентакозан	37,03-37,04	565,5	88,5
Гексакозан	38	26,9	
Гептокозан	38,94-38,95	155,9	40,0
Октокозан	39,86		15,8
Сквален	40,00	261,9	131,9
Нонакозан	40,74	89,4	99,5

ол, цис-ліналоол оксид, транс-ліналоол оксид, евгенол, гераніол.

ВИСНОВКИ

1. Вперше проведено порівняльне хромато-мас-спектрометричне дослідження ліпофільних сполук *C. pringlea* Sarg. та *C. holmesiana* Ashe. секції *Coccineae* Loud.

2. Ідентифіковано 53 сполуки, серед яких: терпеноїди, ароматичні сполуки, вищі вуглеводні та спир-

ти, вищі жирні кислоти та їх ефіри, похідні амінокислот.

3. Визначено, що терпеноїди від суми компонентів ефірної олії квіток *C. pringlea* Sarg. та *C. holmesiana* Ashe. складають 4,9% і 11,9% відповідно.

4. Для досліджуваних видів встановлені характерні терпеноїди: *C. pringlea* Sarg. – терпінен-4-ол та *n*-цимен-8-ол; *C. holmesiana* Ashe. – ліналоол та його оксиди, евгенол, гераніол та фітол.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гончаров Н.Ф., Сидора Н.В., Ковалева А.М. // Прикладные информационные аспекты фармации. – 2006. – Т. 9, №2. – С. 47-51.
2. Деревья и кустарники СССР / Ред. С.И.Соколов. – М., 1954. – Т. 3. – С. 873.
3. Ковальова А.М., Сидора Н.В., Ковальов С.В., Комісаренко А.М. // Вісник фармації. – 2006. – №1 (45). – С. 17-21.
4. Сидора Н.В., Ковальова А.М., Комісаренко А.М., Гончаров М.Ф. // Актуальні питання фар мац. і мед. науки та практики. – 2012. – №2. – С. 26-30.
5. Флора УРСР / Ред. Д.К.Зеров. – К., АН УРСР. – 1954. – Т. 4. – С. 49-79.
6. Bicchi C., Brunelli C., Cordero C. // J. Chromatogr. A. – 2004. – Vol. 1024, №1-2. – P. 195-207.
7. Carrapiso A.I., García C. // Lipids. – 2000. – № 5 (11). – P. 1167-1177.
8. Kovaleva A.M., Goncharov N.F., Komissarenko A.N., Sidora N.V. // Chemistry of Natural Compounds. – 2009. – Vol. 45, №4. – P. 592-593.
9. Kovalyova A.M., Kovalyov V.N., Sidora N.V. // Aromatic and Poisonous Plants. – Sana'a, 2007. – P. 77-78.
10. Phipps J.B. // Syst. Bot. – 1991. – Vol. 16, №4. – P. 303-332.

УДК 543.42:543.51:543.544:581.135.51:581.46:582.734.3

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ЦВЕТКОВ БОЯРЫШНИКОВ СЕКЦИИ *COCCINEAE* LOUD

Н.В.Сидора, Ю.Н.Авидзба

Хромато-мас-спектрометрическим методом впервые проведено сравнительное исследование компонентов эфирных масел цветков *C. pringlei* Sarg. и *C. holmesiana* Ashe. секции *Coccineae* Loud. В результате в сырье идентифицировано 53 вещества: ароматические вещества, терпеноиды, высшие углеводороды и спирты, производные аминокислот, высшие жирные кислоты и их эфиры. Установлено, что в эфирном масле цветков *C. pringlei* Sarg. терпеноиды составляют 4,2% от суммы всех веществ. Доминируют среди терпеноидов сквален (68,3%), гексагидрофарнезиллацетон (21,02%), α -терпинеол (6,2%). В эфирном масле цветков *C. holmesiana* Ashe. терпеноиды составляют 11,8% от суммы всех веществ, среди терпеноидов доминируют сквален (38,4%), линалоол и его оксиды (24,7%), евгенол (12,1%).

UDC 543.42:543.51:543.544:581.135.51:581.46:582.734.3

THE CHROMATO-MASS-SPECTROMETRIC RESEARCH OF ESSENTIAL OILS COMPONENTS FROM HAWTHORN FLOWERS OF *COCCINEAE* LOUD. SECTION

N.V.Sydora, Yu.N.Avidzba

For the first time a comparative research of essential oils components of flowers *C. pringlei* Sarg. and *C. holmesiana* Ashe, *Coccineae* Loud. section has been carried out by the chromato-mass-spectrometric method. As a result, in the plant raw material 53 substances have been identified: aromatic compounds, terpenoids, higher hydrocarbons and alcohols, amino acids derivatives, higher fatty acids and their esters. It has been found that in the essential oil of *C. pringlei* Sarg. flowers the content of terpenoids is 4,2% of the total compounds. Among terpenoids squalene (68,3%), hexahydrofarnesyl acetone (21,02%), α -terpineol (6,2%) are predominated. In the essential oil of *C. holmesiana* Ashe. flowers terpenoids comprise 11,8% of the total compounds. Among terpenoids squalene (38,4%), linalool and its oxides (24,7%), eugenol (12,1%) are predominated.