

УДК: 543.51:577.115.3:581.46
© Сидора Н.В., 2013

ХРОМАТО-МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЛЕТКИХ СПОЛУК КВІТОК *CRATAEGUS CUNEATA S. et Z.* та *CRATAEGUS ROTUNDIFOLIA MOENCH* Сидора Н.В.

Національний фармацевтичний університет

Вступ. Пошук нових джерел біологічно активних речовин (БАР) рослинного походження є актуальним завданням сучасної фармації. Препарати глідів широко застосовуються в науковій медицині для лікування серцево-судинних захворювань як антигіпертензивні, седативні, кардіотонічні, антиаритмічні засоби [8]. Така фармакологічна активність зумовлена наявністю в лікарській рослинній сировині (ЛРС) переважно фенольних сполук – флавоноїдів та гідроксикоричних кислот [7]. Але поряд з цим науковий інтерес представляє поглиблене дослідження нових класів БАР глідів. Продовжуючи фітохімічне дослідження представників роду *Crataegus* L., хромато-мас-спектрометричним методом нами було досліджено ліпофільні та леткі сполуки квіток неофіційних видів глідів представників різних ботанічних секцій та встановлені терпеноїди, жирні кислоти та їх ефіри, вуглеводні тощо [1, 2, 3, 6].

Метою даної роботи стало порівняльне дослідження летких сполук квіток *Crataegus cuneata S. et Z.* та *Crataegus rotundifolia Moench*.

Матеріали та методи дослідження. Об'єктами дослідження стали квітки *Crataegus cuneata S. et Z.* - гліду заокругленого та *Crataegus rotundifolia Moench*. – г. кололистого заготовлені у травні 2012 р. на території ботанічного саду Державного університету ім. В.Н. Каразіна. Ідентифікацію досліджуваних видів проводили при консультативній допомозі старшого наукового співробітника В.І. Шатровської. Для дослідження використовували повітряно-суху сировину.

Якісний склад та кількісний вміст летких сполук квіток визначали хромато-мас-спектрометричним методом [4, 5].

Наважку сировини (5 г) поміщували до віали на 20 мл та додавали внутрішній стандарт – тридекан, з подальшим використанням одержаної концентрації внутрішнього стандарту для розрахунків. Дослідження проводили на хроматографі Agilent Technology HP6890 GC з мас-спектрометричним детектором 5973N. Умови аналізу: хроматографічна колонка кварцова, капілярна HP-5MS. Довжина колонки 30м, 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 1,2 мл/хв протягом 0,2 хв. Температура термостату 50 °С з програмуванням 4 °/хв до 220 °С. Температура детектора і випарювача 250 °С.

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 кількістю спектрів понад 470000 у поєднанні з програмами для ідентифікації AMDIS і NIST.

Результати дослідження та їх обговорення. В результаті дослідження у квітках *Crataegus cuneata S. et Z.* ідентифіковано та встановлено кількісний вміст 49 летких сполук; у квітках *Crataegus rotundifolia Moench*. – 45 сполук. Хроматограми летких сполук квіток *Crataegus cuneata S. et Z.* та *Crataegus rotundifolia Moench*. наведені на рис. 1 та рис 2.

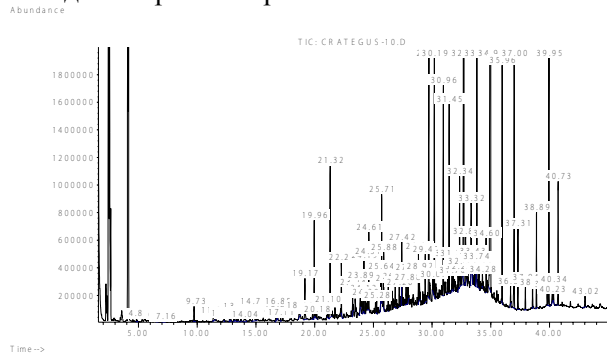


Рис.1. Хроматограма летких сполук квіток *Crataegus cuneata S. et Z.*

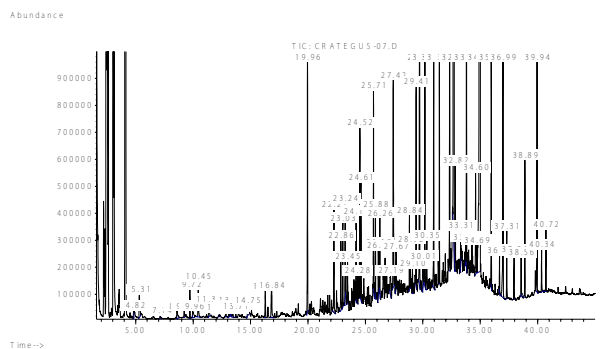


Рис. 2. Хроматограма летких сполук квіток *Crataegus rotundifolia Moench*.

Результати хромато-мас-спектрометричного дослідження квіток глідів наведено у таблиці 1, 2.

У квітках *C. cuneata S. et Z.* ідентифіковано терпеноїди (10,5%); вищі вуглеводні, альдегіди, спирти (88,7%); похідні жирних кислот та їх ефіри (0,5%); фенолкарбонові кислоти та їх ефіри (0,2%). Вміст розраховано в перерахунку від загальної кількості сполук. Серед терпеноїдів за кількісним вмістом (від суми терпеноїдів) домінують сквален (42,9%), евгенол (32,6%), β -іонон (5,5%) та геранілліналоол (4,5%).

Таблиця 1. Ідентифіковані леткі сполуки квіток *Crataegus cuneata* S. et Z.

№ з/п	Назва сполуки	<i>Crataegus cuneata</i> S. et Z.	
		Час утримування, (хв.)	Кількісний вміст, (мг/1000г)
1.	2-гексеналь	4.83	2.5
2.	нонан	6.53	1.8
3.	5 -диметилпіразин	7.05	0.6
4.	2,3 -диметилпіразин	7.16	0.9
5.	декан	9.73	7.6
6.	фенілацетальдегід	11.38	5.4
7.	2, 3, 5, 6 - тетраметилпіразин	12.75	2.0
8.	цис-ліналоол оксид	12.86	2.0
9.	2-метилоктанол-3	13.12	2.7
10.	ліналоол	13.3	9.2
11.	нонаналь	13.47	2.9
12.	2,6-диметициклогексанол	13.72	2.7
13.	β-фенілетиловий спирт	14.04	5.5
14.	бензонітрил	14.75	17.6
15.	метилсаліцилат	16.69	5.0
16.	α-терпінеол	16.82	4.5
17.	додекан	16.85	6.9
18.	деканаль	17.1	2.4
19.	гераніол	18.69	5.7
20.	2-феніл-2-бутеналь	19.17	24.6
21.	тимол	19.81	3.1
22.	2-фенілнітроетан	20.04	3.5
23.	тетрадеканаль	20.17	2.3
24.	евгенол	21.32	80.8
25.	тетрадекан	22.27	18.5
26.	геранілацетон	23.23	9.3
27.	β-іонон	23.89	13.5
28.	тридеканон-2	24.12	9.4
29.	пентадекан	24.19	17.3
30.	гексадекан	25.88	19.2
31.	гептадекан	27.42	9.8
32.	октадекан	28.84	17.0
33.	гексагідрофарнезиллацетон	29.41	18.4
34.	нонадекан	30.19	111.3
35.	етилпальмітат	31.34	12.3
36.	ейкозан	31.45	66.2
37.	геранілліналоол	31.78	11.3
38.	хенейкозен-1	32.34	52.4
39.	хенейкозан	32.7	402.6
40.	фітол	32.85	24.9
41.	докозан	33.82	134.1
42.	трикозен-1	34.59	27.7
43.	трикозан	34.98	732.3
44.	тетракозан	35.96	83.8
45.	пентакозан	36.99	203.9
46.	гексакозан	37.94	10.0
47.	гептакозан	38.88	33.2
48.	сквален	39.94	106.1
49.	нонакозан	40.72	5.6

У квітках *C. rotundifolia* Moench. ідентифіковано ароматичні сполуки (0,2%), терпеноїди (5,25%) та вищі вуглеводні, альдегіди та спирти (94,5%). Вміст розраховано в перерахунку від загальної кількості сполук. Серед терпеноїдів за кількісним вмістом домінують сквален (67,01%), геранілацетон (13,7 %), α-терпінеол (11,7%).

Загальними сполуками для квіток *C. cuneata* S. et Z. та *C. rotundifolia* Moench. є терпеноїди сквален, цис-ліналоол оксид, транс-ліналоол оксид, ліналоол, α-терпінеол та ряд вуглеводнів.

Висновки:

1. Вперше проведено порівняльне хромато-мас-

спектрометричне дослідження летких сполук *C. cuneata* S. et Z. та *C. rotundifolia* Moench.

2. В квітках *C. cuneata* S. et Z. ідентифіковано 49 летких сполук; у квітках *C. rotundifolia* Moench. – 45 сполук.

3. Визначено терпеноїдний вміст квіток, який від загальної суми компонентів склав для видів: *C. cuneata* S. et Z. – 10,5%; *C. rotundifolia* Moench. – 5,25%.

4. Встановлено, що основними терпеноїдними сполуками *C. cuneata* S. et Z. є сквален (42,9%), евгенол (32,6%), β-іонон (5,5%) та геранілліналоол (4,5%); *C. rotundifolia* Moench. – сквален (67,01%), геранілацетон (13,7 %), α-терпінеол (11,7%).

Таблиця 2. Ідентифіковані леткі сполуки квіток *Crataegus rotundifolia* Moench.

№ п/ч	Назва сполуки	Crataegus rotundifolia Moench.	
		Час утримування, (хв.)	Кількісний вміст, (мг/1000г)
1.	2-гексеналь	4.82	1.9
2.	2-гептеналь	5.31	10.2
3.	2-метил-2-пентантіол	7.13	1.3
4.	бензальдегід	8.59	3.9
5.	6-метил-5-гептен-2-он	9.23	2.1
6.	декан	9.72	6.9
7.	пиридин-3-альдегід	9.96	4.1
8.	4-метил-4-тіол-пентан-2-он	10.44	10.6
9.	фенілацетальдегід	11.36	4.9
10.	транс-ліналооксид	12.29	1.3
11.	цис-ліналооксид	12.84	1.0
12.	2-метилоктанол-3	13.1	2.0
13.	ундекан	13.26	2.8
14.	ліналоол	13.29	2.2
15.	нонаналь	13.46	1.7
16.	2,6-диметилциклогексанол	13.71	1.5
17.	бензонітрил	14.75	4.7
18.	терпінен-4-ол	16.28	6.8
19.	пара-цимен-8-ол	16.51	3.4
20.	α -терпинеол	16.84	12.4
21.	деканаль	20.17	2.5
22.	2-метокси-4-вінілфенол	20.29	2.1
23.	тетрадекан	22.26	23.4
24.	геранілацетон	23.23	14.5
25.	пентадекан	24.19	12.7
26.	гексадекан	25.87	12.2
27.	гептадекан	27.42	53.5
28.	октадекан	28.83	10.8
29.	гексагідрофарнезиллацетон	29.41	30.3
30.	нонадекан	30.18	57.5
31.	фарнезиллацетон	30.34	12.3
32.	ейкозан	31.44	35.7
33.	хенейкозен-1	32.34	69.1
34.	хенейкозан	32.71	481.4
35.	фітол	32.82	18.3
36.	докозан	33.8	58.1
37.	трикозен-1	34.59	19.6
38.	трикозан	34.98	677.2
39.	тетракозан	35.95	44.5
40.	пентакозен-1	36.67	4.9
41.	пентакозан	36.99	169.0
42.	гексакозан	37.93	7.2
43.	гептакозан	38.88	21.3
44.	скален	39.94	70.7
45.	нонакозан	40.72	11.5

ЛІТЕРАТУРА:

1. Дослідження компонентного складу ефірної олії квіток глуду м'якого / Н. В. Сидора, А. М. Ковальова, С. В. Ковальов, А. М. Комісаренко // Збірник наукових праць співробітників КМАПО ім. П. Л. Шупіка. – К. –2008. – Вип. 17, к. 1. – С. 748 – 752.
 2. Сидора Н. В. Хромато-мас-спектрометричне дослідження ліпофільних сполук глудів представників секції *Tenuifoliae* Sarg. / Н. В. Сидора, А. М. Ковальова, А. М. Комісаренко // Актуальні питання фармацевтичної та медичної науки та практики. – 2012. – №2. – С. 26 – 30.
 3. Хромато-мас-спектрометричне вивчення компонентів етилацетатної фракції квіток *Crataegus arnoldiana* Sarg. / А. М. Ковальова, Н. В. Сидора, О. М. Александров, А. Л. Вількер // Фармаком. – 2007. – № 2. – С. 54 – 60.
 4. Черногород Л. Б. Эфирные масла некоторых видов рода *Achillea* L., содержащие фарагнрол / Черногород Л.Б., Виноградов Б.А. // Растительные ресурсы. – 2006. – Т.42, Вып. 2. – С. 61 – 68.
 5. Direct resistively heated column gas chromatography (Ultrafast module-GC) for high-speed analysis of essential oils of differing complexities / C. Bicchì, C. Brunelli, C. Cordero, P. Rubiolo, M. Galli, A. Sironi // J. Chromatogr. A. – 2004. – Vol. 1024, №1–2. – P. 195–207.
 6. GC/MS study of essential oil components from flowers of *Crataegus jackii*, *C. robesoniana*, and *C. flabellata* / A. M. Kovaleva, N. F. Goncharov, A. N. Komissarenko, N. V. Sydora and S. V. Kovalev // Chemistry of Natural Compounds. – 2009. – Vol.45, №4. – P.592-593.
 7. Yao Xue Xue Bao Chemical constituents from the leaves of *crataegus pinnatifida* / Yao Xue Xue Bao // Bge. var. major N.E.Br. – 2001. – Vol.10, № 1. – P. 10 – 11.
 8. Zapfe G. Clinical efficacy of *Crataegus* extract WS 1442 in congestive heart failure NYHA class II // Phytomedicine. – 2001. – Vol. 5. – P.22 – 27.
- Сидора Н.В.** Хромато-мас-спектрометричне дослідження летких сполук квіток *crataegus cuneata* S. et Z. та *Crataegus Rotundifolia* Moench // Український медичний альманах. – 2013. – Том 16, № 1. – С. 100-102.
- Хромато-мас-спектрометричним методом визначено терпеноїдний вміст квіток глудів, який від загальної суми сполук склав для видів: *C. cuneata* S. et Z. – 10,5%; *C. rotundifolia* Moench. – 5,25%. Домінуючими терпеноїдними сполуками для *C. cuneata* S. et Z. є скален (42,9%), евгенол (32,6%), β -іонон (5,5%) та геранілліналоол (4,5%); *C. rotundifolia* Moench. – скален (67,01%), геранілацетон (13,7%), α -терпинеол (11,7%).
- Ключові слова:** глід, квітки, леткі сполуки
- Сидора Н.В.** Хромато-мас-спектрометрическое исследование летучих веществ цветков *crataegus cuneata* s. Et z. И *Crataegus Rotundifolia* Moench // Український медичний альманах. – 2013. – Том 16, № 1. – С. 100-102.
- Хромато-мас-спектрометрическим методом определен терпеноидный состав цветков боярышников, который от общей суммы веществ составил для видов: *C. cuneata* S. et Z. – 10,5%; *C. rotundifolia* Moench. – 5,25%. Доминирующими терпеноидными веществами для *C. cuneata* S. et Z. являются скален (42,9%), евгенол (32,6%), β -іонон (5,5%) и гераниллиналоол (4,5%); *C. rotundifolia* Moench. – скален (67,01%), геранілацетон (13,7%), α -терпинеол (11,7%).
- Ключевые слова:** боярышник, цветки, летучие вещества
- Sydora N.V.** Chromato-mass-spectrometric research of volatile compounds from flowers of *crataegus cuneata* s. Et z. And *Crataegus Rotundifolia* Moench // Український медичний альманах. – 2013. – Том 16, № 1. – С. 100-102.
- By chromat-mass-spectrometric method terpenoids content of hawthorns flowers was established, it was from general content of compounds for species: *C. cuneata* S. et Z. – 10,5%; *C. rotundifolia* Moench. – 5,25%. Dominated compounds for *C. cuneata* S. et Z. are squalen (42,9%), eugenol (32,6%), β -іонон (5,5%) and geranillinalool (4,5%); *C. rotundifolia* Moench. - squalen (67,01%), geranilacetone (13,7%), α -terpineol (11,7%).
- Key words:** hawthorn, flowers, volatile compounds

Надійшла 13.11.2012 р.
Рецензент: проф. Л.В.Савченкова