

КАРБОНОВІ КИСЛОТИ БРУНЬОК БАЛЬЗАМІЧНИХ ТОПОЛЬ

©А. М. Рудник

Національний фармацевтичний університет, Харків

Резюме: методом хромато-мас-спектрометрії визначено вміст карбонових кислот у бруньках *Populus balsamifera* L. – 3784,8 мг/кг, *P. laurifolia* L. – 3457,3 мг/кг, *P. simonii* Carr. – 2465,2 мг/кг, *P. Chberolinensis* Dipp. – 8730,0 мг/кг, які культивуються в Україні. Ідентифіковано 7 аліфатичних і 14 ароматичних карбонових кислот. Спільними для всіх видів є щавелева, лимонна, бензойна та ферувова кислоти.

Ключові слова: Родина вербові, рід тополя, бруньки, карбонові кислоти, хромато-мас-спектрометрія.

Вступ. Рід *Populus* L. нараховує більш як 40 видів, які за морфолого-анатомічними ознаками розділені на 7 секцій [6]. На території України природно поширені 3 види – тополя чорна (*P. nigra* L.), т. тремтяча або осика (*P. tremula* L.), т. біла (*P. alba* L.), які утворюють мішані ліси. Однак для озеленення населених пунктів, створення захисних насаджень, отримання деревини та інших потреб [8] використовують чисельну кількість міжсекційних штучних та природних гібридів. Особливо широко культивують гібриди секцій *Aigiri* Dode. (чорні тополі) та *Tacamahaca* Sprach. (бальзамічні тополі) [7].

Бруньки, листя і кора тополь є цінною лікарською сировиною і здавна використовуються в народній медицині. Згідно з дослідженнями вітчизняних і зарубіжних вчених, екстракти з бруньок проявляють антибактеріальну, протизапальну, репаративну, анагетичну, сечогінну дії [9, 1, 10, 11, 12].

Раніше було досліджено склад і вміст ефірної олії і фенольних сполук у бруньках [13-17]. Відомостей про склад і вміст карбонових кислот у бруньках практично немає. Враховуючи вищесказане, метою нашої роботи стало хромато-мас-спектрометричне дослідження складу і вмісту карбонових кислот бруньок 4 видів бальзамічних тополь, які культивуються в Україні.

Методи дослідження. Об'єктами дослідження були бруньки чотирьох видів бальзамічних тополь: т. бальзамічної (*P. balsamifera* L.), т. лавролистий (*P. laurifolia* L.), т. китайської (*P. simonii* Carr.), т. берлінської (*P. Chberolinensis* Dipp.).

Сировину для досліджень заготовляли з дерев, що ростуть на околицях Муромського водосховища Харківської обл. (т. лавролиста) і в ботанічному саду Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна (інші види). Листові бруньки збирали з молодих та багаторічних пагонів у листопаді 2011 року. Зразки сировини висушували повітряно-тіньовим способом.

Визначення складу і вмісту карбонових кислот проводили хромато-мас-спектрометричним методом в Національному інституті винограду і вина "Магарач" Української академії аграрних наук за сприяння Б. О. Виноградова за наступною методикою: до 50 мг висушеного рослинного матеріалу у віалі на 2 мл додають внутрішній стандарт (50 мкг тридекана в гексані) і доливають 1,0 мл метилюючого агента (14% BCl_3 в метанолі, Supelco 3-3033). Суміш витримують в герметично закритій віалі 8 годин за температури 65 °С. За цей час зметилуються вільні органічні і фенолкарбонові кислоти.

Введення проби (2 мкл) в хроматографічну колонку проводять у режимі splitless, тобто, без поділу потоку. Швидкість введення проби 1,2 мл/хв протягом 0,2 хвилин. Хроматограф Agilent Technologies 6890 з мас-спектрометричним детектором 5973. Хроматографічна колонка – капілярна INNOWAX вн. діам. 0,25 мм і завдовжки 30 м. Швидкість газу-носія (гелій) 1,2 мл/хв. Температура нагрівача введення проби – 250 °С. Температура термостата програмована від 50 до 250 °С зі швидкістю 4 °/хв.

Компоненти ідентифікували шляхом порівняння отриманих мас-спектрів сполук із спектрами стандартних речовин із бібліотеки мас-спектрів NIST05 і WILEY 2007, з використанням програм для ідентифікації AMDIS і NIST.

Для кількісних розрахунків використовували метод внутрішнього стандарту. Розрахунок вмісту компонентів проводили за формулою:

$$Z = K1XK2X1000, \text{ мг/кг,}$$

де $K1 = P1/P2$ ($P1$ – площа піку досліджуваної речовини, $P2$ – площа піку стандарту);

$K2 = 50/M$ (50 – вага внутрішнього стандарту (мкг), введеного у зразок,

M – наважка зразка (мг).

Результати й обговорення. В результаті аналізу у бруньках досліджуваних видів бальзамічних тополь було ідентифіковано 21 органі-

чну кислоту: 7 аліфатичних і 14 ароматичних. Склад та вміст ідентифікованих кислот представлено в таблиці 1. Вміст кислот в бруньках значно варіює від 0,24 % (т. китайська) до 0,87 % (т. берлінська).

Серед аліфатичних кислот спільними для всіх зразків і домінуючими за вмістом виявились щавелева та лимонна кислоти. Їх сумарний вміст у бруньках відносно загальної суми кислот різниться: т. бальзамічна – 11,80 %, т. берлінсь-

Таблиця 1. Вміст карбонових кислот у бруньках рослин роду *Populus L.*

№ з/п	Назва кислоти	Вміст кислоти, мг/кг			
		<i>P. balsamifera L.</i>	<i>P. laurifolia L.</i>	<i>P. simonii Carr.</i>	<i>P. Chberolinensis Dipp.</i>
1	капронова	–	50,6	192,1	–
2	тиглінова	51,8	25,6	–	–
3	левулінова	–	124,8	125,6	254,0
4	щавелева	345,4	671,1	605,9	1769,0
5	фумарова	–	21,3	–	–
6	азелаїнова	71,7	45,4	202,6	–
7	лимонна	101,2	520,0	483,9	614,0
<i>Ароматичні кислоти</i>					
8	бензойна	191,9	582,0	151,9	300,0
9	саліцилова	–	479,1	43,9	–
10	фенілоцтова	47,7	–	–	–
11	2-метоксибензойна	–	659,9	366,9	927,0
12	анісова (4-метоксибензойна)	–	105,3	–	–
13	корична	62,7	–	–	118,0
14	дигідрокорична	–	–	–	272,0
15	4-оксикорична (п-кумарова)	68,4	62,9	50,2	–
16	пара-метоксикорична	–	–	–	461,0
17	пара-оксикорична	–	–	–	1824,0
18	3,4-диметоксикорична	2335,8	–	–	1548,0
19	диметоксикорична	–	–	–	184,0
20	ферулова	312,8	109,3	138,7	279,0
21	ізоферулова	195,4	–	133,2	–
Всього		3784,8	3457,3	2465,2	8730,0

ка – 27,29 %, т. лавролиста – 34,45 %, т. китайська – 44,21 %. У найбільшій кількості щавелева кислота міститься у бруньках т. берлінської – 1769 мг/кг. Накопичуючись восени в паренхімі бруньок у вигляді друз оксалату кальцію (що підтверджується результатами анатомічних досліджень [1]), навесні вона активно використовується для ресинтезу вуглеводнів [3].

Цікавим виявився факт присутності у бруньках т. китайської значної кількості азелаїнової кислоти – 202,6 мг/кг, препарати якої (Скінорен гель, Азогель) з успіхом використовуються для лікування вугрової хвороби та гіперпігментації шкіри.

Найбільший науковий інтерес становить склад і вміст ідентифікованих ароматичних кислот. У бруньках т. бальзамічної ідентифіковано 7 ароматичних кислот, що складає 86,18 %, т. берлінської – 67,74 %, т. лавролиста – 57,81 %, т. китайської – 35,89 %.

Спільними для всіх зразків виявились бензойна і ферулова кислоти. Бензойна кислота є агліконом фенологлікозида популіна, який є одним

із основних фенологлікозидів рослин родини Вербові. В організмі людини він гідролізується до бензойної кислоти, яка проявляє антисептичні властивості [1]. В найбільшій кількості бензойна кислота міститься у бруньках т. лавролиста – 582 мг/кг і т. берлінської – 300 мг/кг. Необхідно зауважити, що в усіх досліджуваних зразках, крім бруньок т. бальзамічної, міститься значна кількість 2-метоксибензойної кислоти.

Серед 14 ідентифікованих ароматичних кислот половину складають корична кислота та її похідні. У бруньках т. бальзамічної 61,7 % від загального вмісту складає 3,4-диметоксикорична кислота. У бруньках т. берлінської значно домінують за вмістом: параоксикорична кислота (20,89 %), пара-3,4-диметоксикорична кислота (17,73 %), метоксикорична кислота (5,28 %).

Висновки. 1. Вперше методом хромато-мас-спектрометрії досліджений склад та вміст карбонових кислот у бруньках 4 видів бальзамічних тополь, які культивуються в Україні.

2. Ідентифіковано 7 аліфатичних і 14 ароматичних карбонових кислот загальним вмістом:

т. бальзамічна – 3784,8 мг/кг, т. лавролиста – 3457,3 мг/кг, т. китайська – 2465,2 мг/кг, т. берлінська – 8730,0 мг/кг.

Література

1. Рудник А. М. Фармакогностичне дослідження бальзамічних тополь флори України : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня. канд. фарм. наук : спец. 15.00.02 "Фармацевтична хімія та фармакогнозія" / А. М. Рудник. – Харків, 2011. – 20 с.
2. Синцов М. Ф. Анатомическое строение чешуй почек некоторых видов рода *Populus L.* / М. Ф. Сенцов, Л. П. Артамонова, В. А. Куркин // Растительные ресурсы. – 1995. – Т. 24, вып. 3. – С. 89-92.
3. Филиппова Г. Г. Основы биохимии растений: курс лекцій / Г. Г. Филиппова, И. И. Смолич. – Мн. : БГУ, 2004. – 136 с.
4. Антимикробная активность экстрактов и эфирных масел почек некоторых видов *Populus L.* / В. Б. Браславский, В. А. Куркин [и др.] // Растительные ресурсы. – 1991. – Т. 27, вып. 2. – С. 77 – 81.
5. Ким А. М. Органическая химия / А. М. Ким. – Новосибирск: Сибирское университетское издательство, 2002. – 972 с.
6. Eckenwalder J. E. Systematics and evolution of *Populus* / J. E. Eckenwalder, R. F. Stettler // *Biology of Populus and its implications for management and conservation.* – London, 1996, – P. 7-32.
7. Редько Г. И. Дендрологическая характеристика тополей, культивируемых на Украине / Г. И. Редько. – К. : Урожай, 1966. – 76 с.
8. Консенсусный документ по биологии тополя *Populus L.* №16. – Париж, 2000. – 25 с.
9. Браславский В. Б. Комплексное фармакогностическое и физико-химическое исследование флавоноидов и фенилпропаноидов представителей семейства ивовых (*Salicaceae*) : автореф. дис. ... д. фарм. наук : спец. 15.00.02 "Фармацевтическая химия и фармакогнозия" / В. Б. Браславский. – Самара, 2012. – 46 с.
10. Кодакова М. Н. Действие препаратов растений семейства Ивовых на экскреторную функцию почек в норме и при токсической нефропатии : автореф. дис.

на здобуття наук. ступеня. канд. мед. наук : спец. 14.03.06 "Фармакология, клиническая фармакология" / М. Н. Кодакова. – Уфа, 2010. – 22 с.

11. Исаева Е. В. Комплексная переработка вегетативной части тополя бальзамического с получением биологически активных продуктов / Е. В. Исаева : автореф. дис. док. техн. наук : спец. 05.21.03 "Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины". – Красноярск, 2008. – 43 с.
12. Адекенов С. М. Биологически активные соединения растений *Populus L.* и препараты на их основе / С. М. Адекенов, В. В. Поляков. – Алматы, 1999. – 160 с.
13. Хромато-мас-спектрометричне дослідження ефірної олії бруньок тополі лавролистої та тополі берлінської / А. М. Рудник, Н. В. Бородіна, В. М. Ковальов [та ін.] // Журнал клінічної та експериментальної медицини. – 2012. – №1 (16). – С. 120-123.
14. Рудник А. М. Дослідження летючих компонентів бруньок *Populus trichocarpa Torr. et Gray.* / А. М. Рудник, В. М. Ковальов, Н. В. Бородіна : збірник наукових праць співробітників НМАПО ім. П. Л. Шупика. – К., 2010. – Вип. 19, К. 3. – С. 667–671.
15. Рудник А. М. Дослідження фенольних сполук тополі китайської (*Populus Simonii Carr.*) / А. М. Рудник, В. М. Ковальов, Н. В. Бородіна // Фармацевтичний часопис. – 2008. – № 4. – С. 37–40.
16. Рудник А. М. Дослідження хімічного складу і антибактеріальної активності ефірної олії бруньок *Populus Simonii Carr.* / А. М. Рудник, В. М. Ковальов, Н. В. Бородіна // Фармацевтичний часопис. – 2009. – № 3. – С. 12–16.
17. Рудник А. М. Дослідження летючих компонентів бруньок *Populus suaveolens Fisch.* / А. М. Рудник, В. М. Ковальов, Н. В. Бородіна : збірник наукових праць співробітників НМАПО ім. П. Л. Шупика. – К., 2009. – Вип. 18, К. 3. – С. 490–493.

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ ПОЧЕК БАЛЬЗАМИЧЕСКИХ ТОПОЛЕЙ

А. М. Рудник

Национальный фармацевтический университет, Харьков

Резюме: методом хромато-масс-спектрометрии определено содержание карбоновых кислот в почках *Populus balsamifera L.* – 3784,8 мг/кг, *P. laurifolia L.* – 3457,3 мг/кг, *P. simonii Carr.* – 2465,2 мг/кг, *P. Chberolinensis Dipp.* – 8730,0 мг/кг, которые культивируют в Украине. Идентифицированы 7 алифатических и 14 ароматических карбоновых кислот. Общими для всех видов явились щавелевая, лимонная, бензойная и ферувовая кислоты.

Ключевые слова: Семейство вербовые, род тополь, почки, карбоновые кислоты, хромато-масс-спектрометрия.

CARBOXYLIC ACID BALSAM POPLAR BUDS**A. M. Rudnyk***National University of Pharmacy, Kharkiv*

Summary: by the method GC/MS the content of carboxylic acids was determined in the buds of *Populus balsamifera* L. – 3784,8 mg/kg, *P. laurifolia* L. – 3457,3 mg/kg, *P. simonii* Carr. – 2465,2 mg/kg, *P. Ч berolinensis* Dipp. – 8730,0 mg/kg, which grow in Ukraine. 7 aliphatic and 14 aromatic carboxylic acids were identified. Oxalic, citric, benzoic and ferulic acids were common to all buds.

Key words: family Salicaceae, genus *Populus*, buds, carboxylic acids, GC/MS.