УДК 615.322: 582.623.2:581.135.51

ХРОМАТО-МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФІРНОЇ ОЛІЇ БРУНЬОК ТОПОЛІ ЛАВРОЛИСТОЇ ТА ТОПОЛІ БЕРЛІНСЬКОЇ

©А. М. Рудник, Н. В. Бородіна, В. М. Ковальов, С. І. Мазурець

Національний фармацевтичний університет м. Харків

РЕЗЮМЕ. Методом гідродистиляції визначено вміст ефірної олії в бруньках тополі лавролистої (0,56±0,03 %) і тополі берлінської (0,84±0,06 %), які культивуються в Україні. Методом хромато-мас-спектрометрії досліджено компонентний склад ефірних олій. В ефірній олії бруньок тополі лавролистої ідентифіковано 38 компонентів, домінуючими є ліналоол (16,01 %), α-евдесмол (14,96 %), β-евдесмол (8,72 %), γ-евдесмол (9,15 %). В ефірній олії бруньок тополі берлінської ідентифіковано 33 компоненти, основні за вмістом – ліналоол (10,26 %), α-іланген (13,68 %), α-мууролен (13,36 %), транс-α-бергамотен (8,77 %), δ-кадінен (8,35 %), γ-куркумен (8,01 %).

КЛЮЧОВІ СЛОВА: родина Вербові, Populus laurifolia L., Populus berolinensis Dipp., ефірна олія, хромато-мас-спектрометрія.

Вступ. Рослини роду Populus L. мають ряд специфічних біологічних властивостей (швидкий ріст, пило-, газо-, морозостійкість, легка гібридизація та ін.) завдяки чому широко використовуються в зеленому будівництві і лісогосподарстві в світі [2]. Як садивний матеріал використовують велику кількість селекційно відібраних гібридів, форм та клонів тополь [10]. Одним з таких гібридів, що широко культивується в Україні, є тополя берлінська (Populus × berolinensis Dipp.). Це природний міжсекційний гібрид тополі лавролистої та тополі чорної пірамідальної (P. laurifolia Ledeb. × P. italica (DuRoi) Moench.), який легко впізнати за хвилястим краєм листової пластинки [6].

Бруньки тополі чорної здавна використовуються в медичній практиці, хімічний склад їх більш-менш докладно вивчений [3, 4, 5, 12 та ін.]. Хромато-мас-спектрометричним методом досліджений і компонентний склад ефірної олії бруньок тополі чорної [13]. Встановлено, що ефірна олія на 70 % представлена сесквітерпеноїдами, серед яких переважає β-евдесмол. Вміст олії в бруньках 1,63 % [1]. Відомостей щодо вмісту і компонентного складу ефірної олії бруньок тополі лавролистої і тополі берлінської в літературі немає. Вищевикладене створює передумови для поглибленого фармакогностичного вивчення представників роду Тополя, які культивуються в Україні, з метою стандартизації нових видів лікарської рослинної сировини і створення нових препаратів на рослинній основі.

Метою нашої роботи стало визначення вмісту ефірної олії в бруньках тополі лавролистої і тополі берлінської, які культивуються в Україні, та дослідження їх компонентного складу методом хромато-мас-спектрометрії.

Матеріал і методи дослідження. Бруньки тополі лавролистої (Populus laurifolia L.) заготовляли в березні 2011 року, з дерев, що ростуть на околицях Муромського водосховища (Харківська обл.), бруньки тополі берлінської (Populus berolinensis Dipp.) – в ботанічному саду Харківського національного університету ім. В. Н. Каразіна в той же час.

Ефірну олію з бруньок отримували методом гідродистиляції з повітряно-сухої сировини. Час перегонки 20–23 год. Вміст ефірної олії визначали волюмометричним методом у перерахунку на суху сировину.

Аналіз летких компонентів ефірної олії проводили на хроматографі Agilent Technology 6890N з мас-спектрометричним детектором 5973N, з капілярною колонкою HP-5MS (кварц, довжина колонки 30 м, внутрішній діаметр 0,25 мм); газ-носій – гелій (швидкість потоку 1 мл/хв). Об'єм проби 0,1–0,5 мкл з розподілом потоку 1/50. Температура термостата 50 °С з програмуванням 4°С/хв до 220 °С. Температура детектора і випаровувача 250 °С. Ідентифікацію компонентів ефірної олії проводили порівнюючи отримані мас-спектри з даними бібліотеки мас-спектрів NIST 02 та з часом утримання компонентів [11].

Результати й обговорення. Ефірні олії з бруньок тополі лавролистої і тополі берлінської є рухомими прозорими рідинами блідо-жовтого кольору, гіркувато-пекучі на смак, викликають оніміння язика та слизових оболонок ротової порожнини, з сильним, різким, кислуватим, своєрідним запахом, характерним для сировини. Вміст ефірної олії у бруньках тополі лавролистої склав (0,56±0,03) %, у бруньках тополі берлінської – (0,84±0,06) %, (об'ємно-масова частка у перерахунку на суху сировину). Експериментально встановлено, що основна кількість ефірної олії починає відганятися приблизно через 8–10 год. Час перегонки має бути не менше ніж 20 год.

Результати хромато-мас-спектрометричного дослідження ефірних олій бруньок тополі лавролистої і тополі берлінської наведені у таблиці 1.

При хроматографічному аналізі ефірні олії бруньок тополі лавролистої і тополі берлінської

розділились на 40 компонентів, 38 і 33 з яких, відповідно, вдалось ідентифікувати. Вміст не ідентифікованих компонентів в оліях склав 4 % і 6 % відповідно. Аналіз отриманих даних показав, що ефірна олія бруньок тополі лавролистої містить 24 кисневмісні сполуки (66,49 %), тоді як ефірна олія бруньок тополі берлінської, навпаки, багата терпенами (23 сполуки загальним вмістом 64,95 %). Монотерпеноїди ефірних олій обох видів представлені а- та моноциклічними сполуками, серед яких значно переважає за вмістом ациклічний монотерпеновий спирт – ліналоол (16,01 % і 10,26 % відповідно). Найбільшу частку серед ідентифікованих компонетів в ефірних оліях складають сесквітерпеноїди: 22 сполуки – тополя лавролиста і 24 сполуки – тополя берлінська, серед яких за вмістом значно переважають біциклічні сполуки, що характерно для ефірних олій бруньок різних видів тополь [1, 7, 8, 9]. Склад та вміст сесквітерпенів в ефірних оліях досліджуваних видів істотно відрізняються. В ефірній олії бруньок тополі лавролистої домінують за вмістом ізомери евдесмолу: α- – 14,96 %, β- – 8,72 % та γ- – 9,15 %; α-аморфен – 5,00 % та δ-кадінен – 5,60 %, проте в ефірній олії бруньок тополі берлінської в найбільшій кількості містяться: трициклічний сесквітерпен α-іланген – 13,68 %, біциклічний сесквітерпен α-мууролен – 13,36 %, ізомери кадінену – 9,57 %, ізомери куркумену – 10,61 %, ізомери бергамотену – 10,83 %. Частка сполук з ароматичним кільцем в ефірній олії бруньок тополі лавролистої склала 2,58 %. В основному вони представлені естерами кислоти бензойної.

Таблиця 1. Склад та вміст компонентів ефірної олії бруньок тополі лавролистої та тополі берлінської

№ за п.	Компонент	Вміст компонента в ефірній олії бруньок, %	
		тополя лавролиста	тополя берлінська
1	2	3	4
Ациклічні монотерпеноїди			
1	мірцен	–	0,15
2	ліналоол	16,01	10,26
3	транс-ліналоолоксид	1,87	0,30
4	цис-ліналоолоксид	0,58	–
5	β-циклоцитраль	0,45	0,39
Моноциклічні монотерпеноїди			
6	γ-терпінен	–	0,30
7	лімонен	–	1,10
8	терпінен-4-ол	0,07	0,21
9	α-терпінеол	0,09	0,19
Ациклічні сесквітерпеноїди			
10	цис-α-бергамотен	–	2,06
11	транс-α-бергамотен	–	8,77
12	цис-β-фарнезен	–	0,77
13	цис-α-фарнезен	–	1,07
14	неролідол	0,39	–
Моноциклічні сесквітерпеноїди			
15	α-гумулен	3,49	–
16	гермакрен В	1,74	–
17	γ-куркумен	–	8,01
18	ar-куркумен	–	2,60
19	γ-елемен	0,86	–
20	елемол	0,84	–
Біциклічні сесквітерпеноїди			
21	каріофіллен	3,43	4,38
22	α-пінен	–	1,42
23	3,7-гвайядієн	1,09	4,24
24	β-селінен	0,99	2,06
25	селіна-3(7),11-дієн	1,88	–
26	валенсен	0,36	–
27	α-мууролен	–	13,36
28	γ-мууролен	–	0,79
29	α-аморфен	5,00	–

Продовження табл. 1

1	2	3	4
30	α-калакорен	–	0,86
31	δ-кадінен	5,60	8,35
32	β-кадінен	–	1,74
33	γ-кадінен	–	0,26
34	α-евдесмол	14,96	1,25
35	β-евдесмол	8,72	0,46
36	γ-евдесмол	9,15	1,29
37	10-епі-γ-евдесмол	0,41	–
38	хінесол	–	0,31
39	агароспірол	2,42	–
Трициклічні сесквітерпеноїди			
40	α-іланген	2,87	13,68
41	сативен	–	1,55
42	α-копаєн	0,27	1,27
43	α-копаєн-11-ол	0,51	–
44	α-цедрен	–	0,36
45	β-кубебен	0,33	–
46	каларен	3,48	–
Ароматичні сполуки			
47	евгенол	0,36	–
48	бензилацетат	0,10	–
49	бензил 2-метилбутират	0,41	–
50	бензил 3-метилбутират	1,35	–
51	етилбензоат	0,13	–
52	бензилбензоат	0,23	–
Інші сполуки			
53	3-метил-2-бутен-1-ол ацетат	–	0,20
54	3-метилбут-2-еніл-валерат	5,21	–
55	3-метил-2-бутеніл капронат	0,35	–
56	етил каприлат	0,08	–
57	2-метил-2-бутеніл ангелат	0,92	–

Висновки.

Методом гідродистиляції визначено вміст ефірної олії в бруньках тополі лавролистої (0,84±0,06 %) та тополі берлінської (0,84±0,06 %), які культивуються в Україні. Вперше методом хромато-масспектрометрії в ефірній олії бруньок тополі лавролистої ідентифіковано 38 компонентів, в ефірній олії бруньок тополі берлінської – 33 компоненти. Встановлено, що ефірні олії багаті на сесквітерпеноїди, але істотно відрізняються за складом та вмістом компонентів. Отримані дані дозволяють розширити відомості щодо хімічного складу бруньок тополь бальзамічної секції.

Перспективи подальших досліджень. Результати дослідження компонентного складу ефірних олій бруньок тополі лавролистої і тополі берлінської дають змогу прогнозувати високу антимікробну активність як ефірної олії, так і цільної сировини і вказують на перспективність подальших фітохімічних досліджень бруньок тополь бальзамічної секції з метою створення препаратів протизапальної та антимікробної дії.

ЛТЕРАТУРА

1. Исаева Е. В. Комплексная переработка вегетативной части тополя бальзамического с получением биологически активных продуктов : автореф. дис. на соискание уч. степени д-ра техн. наук. : спец. 05.21.03 “Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины” / Е. В. Исаева. – Красноярск, 2008. – 43 с.

2. Консенсусный документ по биологии тополя *Populus* L. Директорат по охране окружающей среды Организация Экономического Сотрудничества и Развития. – Париж, 2000. – 25 с.

3. Поляков В. В. Биологически активные соединения растений рода Populus L. и препараты на их основе / В. В. Поляков, С. М. Адекенов. – Алматы, 1999. – 160 с.

4. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав и использование. Сем. Paeoniaceae-Thymeliaceae. – Л. : Наука, 1986. – С. 105–114.

5. Растительные ресурсы России и сопредельных государств. – СПб. : Мир и семья, 1996. – С. 173.

6. Редько Г. И. Дендрологическая характеристика тополей, культивируемых на Украине / Г. И. Редько. – К. : Урожай, 1996. – 76 с.

7. 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.

8. 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.

9. 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.

10. Филимонова В. Д. Культура тополей за границей / В. Д. Филимонова. – М., 1962. – 135 с.

11. Черногород Л. Б. Эфирные масла некоторых видов рода Achillea L., содержащие фрагранол / Л. Б. Черногород, Б. А. Виноградов // Растительные ресурсы. – 2006. – Т.42, Вып. 2. – С. 61–68.

12. Duke J. Handbook of medicinal Herbs / J. Duke. – Boca Raton, London, New York : CRC Press, 2002. – 870 p.

13. I. Jerkovic. Volatile compounds from leaf-bubs of Populus nigra L. (Salicaceae) / Jerkovic I., Mastelic J. // Phytochemistry. – 2003. – № 63. – p. 109–113.

GAS CHROMATOGRAPY/MASS SPECTROMETRY RESERCH OF ESSENTIAL OIL OF BUBS OF POPULUS LAURIFOLIA L. AND POPULUS BEROLINENSIS DIPP.

©A. M. Rudnyk, V. M. Kovalyov, N. V. Borodina, S. I. Mazurets

National Pharmaceutical University, Kharkiv

SUMMARY. By the method of hydrodistilation quantitative content of essential oil of bubs of Populus laurifolia L. (0,56±0,03 %) and Populus berolinensis Dipp. (0,84±0,03 %) was established. Quantitative and qualitative content of components of essential oil were analysed using method GC/MS. In the essential oil of bubs of Populus laurifolia L. were identified 38 compounds, major of them were – linalool (16,01 %), α-eudesmol (14,96 %), β-eudesmol (8,72 %), γ-eudesmol (9,15 %). In the essential oil of bubs of Populus berolinensis Dipp. were identified 33 compounds, major of them were – linalool (10,26 %), α-ilangene (13,68 %), α-muurolene (13,36 %), trans-α-bergamotene (8,77 %), δ-kadinene (8,35 %), γ-kurkumene (8,01 %).

KEY WORDS: family willow, Populus laurifolia L., Populus berolinensis Dipp., essential oil, GC/MS.