

УДК 547.913.5+547.914.4

ВАРИАЦИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ПОЧЕК БЕРЕЗ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА И ЛЕНИНГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ

© Д.Н. Ведерников^{1*}, И.А. Казарцев^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия), e-mail: kaf.chemdrev@mail.ru, dimitriy-4@yandex.ru

² Всероссийский институт защиты растений, ш. Подбельского, 3, Пушкин, Санкт-Петербург, 196608 (Россия)

Статья посвящена различиям в составе экстрактивных веществ вегетативных почек берез Санкт-Петербурга и Ленинградской области и его изменению. Почки берез (*Betulae gemmae*) являются лекарственным препаратом и входят в государственный реестр лекарственных средств. Изучались вещества, растворимые в ацетоне, методом хромато-масс-спектрометрии после предварительного метилирования диазометаном. Приводятся индексы удерживания идентифицированных соединений. Ранее строение соединений установлено методами ЯМР-спектроскопии. В обследованных районах встречаются березы, в составе почек которых присутствуют сесквитерпеноиды и флавоноиды, что соответствует классическим представлениям об их компонентном составе. Однако были обнаружены экземпляры берез, содержащие в почках тритерпеноиды и жирные кислоты, а также комбинацию всех перечисленных соединений – промежуточный состав. Такая тенденция отмечена у березы повислой *Betula pendula* Roth., березы пушистой *Betula pubescens* Ehrh., березы карельской *Betula pendula* var. *carelica* Merckl., березы Крылова *Betula krylovii* G.V.Krylov в дендропарке Санкт-петербургского лесотехнического университета и наблюдается на березах пушистой и повислой в Санкт-Петербурге и Ленинградской области. Предположительно один тип химического состава может со временем замещаться другим. Изменение состава зафиксировано в течение нескольких лет на экземплярах берез. Обсуждаются различные причины этого явления.

Ключевые слова: вегетативные почки, березы Санкт-Петербурга и Ленинградской области, химический состав, сесквитерпеноиды, тритерпеноиды, флавоноиды, изменение.

Введение

История изучения химического состава почек древесных растений, принадлежащих к роду Береза, прежде всего пушистой березы, европейской белой березы (повислой), началась в 1938 г. и продолжается по сегодняшний день [1–6]. В основном исследователи регистрировали в составе березовых почек наличие сесквитерпеновых соединений и флавоноидов. При изучении состава почек березы повислой [7–15] и пушистой мы обнаружили, что состав терпеновых соединений почек у различных деревьев отличается. В составе почек могут появляться тритерпеновые соединения. Для того чтобы выяснить причины таких отличий, мы проанализировали почки березы пушистой и повислой – двух видов, наиболее характерных для Санкт-Петербурга и Ленинградской области, собранные в различных локациях и фенологических фазах.

Экспериментальная часть

Для исследования вариативности химического состава березовых почек в зависимости от стадии вегетационного периода были изучены почки березы пушистой (*Betula pubescens* Ehrh., 5 экземпляров),

Ведерников Дмитрий Николаевич – профессор кафедры технологии лесохимических продуктов, химии древесины и физической химии, e-mail: kaf.chemdrev@mail.ru, dimitriy-4@yandex.ru
Казарцев Игорь Александрович – научный сотрудник лаборатории микологии, e-mail: kazartsev@inbox.ru

повислой (*Betula pendula* Roth., *Betula pendula* var. *carelica* Merckl., по 3 экземпляра), а также почки березы Крылова (*Betula krylovii* G.V.Krylov, 2 экземпляра), которая в настоящее время считается синонимом *Betula pubescens* var. *pubescens*. Данные

* Автор, с которым следует вести переписку.

экземпляры произрастают на территории дендропарка Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета (СПбГЛТУ). Сборы проводили в ноябре, январе, марте и в конце апреля.

Для дальнейшего мониторинга изменений химического состава сбор почек с этих берез проводили в феврале в течение трех лет.

Также для выявления встречаемости берез с различным химическим составом почек в январе-феврале 2012 г. были исследованы березы пушистые, произрастающие в трех районах Санкт-Петербурга, в Ржевском лесопарке, Всеволожском, Киришском, Приозерском, Волховском, Выборгском районах Ленинградской области.

Для анализа «летучих» компонентов почек, анализируемых методом ХМС, отобранные с нижних ветвей почки (10 штук) заливали на 1 сутки ацетоном (10 мл). Раствор сливали декантацией. К полученному экстракту приливали такой же объем эфирного раствора диазометана для метилирования кислот, через 5 мин избыток диазометана разлагали уксусной кислотой. Полученный раствор анализировали хромато-масс-спектрометрическим методом (ХМС). Кроме метилирования кислот диазометан метилировал и флавоноиды.

Для анализа использовали хромато-масс-спектрометр с газовым хроматографом 6850А, модели – G2629А с селективным масс-спектрометрическим детектором HP5973 Network, модели – G2577А фирмы «Agilent Technologies, Inc.». Энергия ионизации 70 эВ. Температура сепаратора 280 °С, ионного источника 230 °С. Колонка кварцевая HP-5MS 30000×0.25 мм со стационарной фазой (5% фенилметил-силоксан) толщиной 0.25 мкм. Температура колонки: от 100 до 280 со скоростью 5 °С/мин и 30 мин изотермы. Температура испарителя 280 °С. Скорость газа-носителя (гелия) 1 см³/мин. Дозируемый объем 0.1 мкл. Идентификацию соединений проводили сравнением масс-спектров соединений с масс-спектрами базы данных NIST-05, а также сравнением индексов анализируемых соединений с индексами удерживания имеющихся в лаборатории соединений, выделенных из почек березы. Все идентифицированные соединения ранее были выделены из почек берез и строение выделенных соединений определили спектральными методами, в том числе методами двумерной спектроскопии ЯМР и рентгеноструктурного анализа. Индексы удерживания соединений определили по временам удерживания *n*-алканов фирмы Aldrich. Индексы удерживания сравнивали с данными для аналогичных соединений.

Выбранная методика подготовки проб для анализа позволила фиксировать в почках компоненты эфирных масел (производные кариофиллена и гумулена), алканы, жирные кислоты, тритерпеновые кислоты, другие производные тритерпенов, часть флавоноидов. Перечисленные вещества составляют большую часть углеводородных и эфирных экстрактов почек. Обсуждаемые соединения в сумме относятся к 20% веществ почек, извлекаемых растворителем.

Обсуждение результатов

При изучении экстрактивных веществ почек берез в интервале 4–11 мин наблюдались пики сесквитерпеноидов, 12–19 мин – пики алканов, 20–26 мин – пики флавоноидов, 28–38 мин – пики метиловых тритерпеновых кислот и тритерпеноидов (рис. 1, 2). Большинство обсуждаемых соединений являются вторичными метаболитами. В почках отсутствуют метиловые эфиры кислот, так как большинство пиков тритерпеноидов появляется на хроматограмме только после предварительного метилирования, способствующего превращения соединений в «летучие». Таблица содержит относительные газохроматографические характеристики идентифицированных соединений. Структуры основных идентифицированных соединений экстрактивных веществ почек, пики которых видны на хроматограммах (рис. 1–4), приведены ниже.

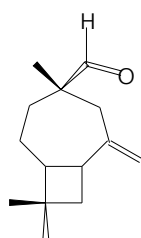
Анализ почек пяти экземпляров березы пушистой дендропарка СПбГЛТУ показал, что в нем произрастают березы с несколькими вариантами составов экстрактивных соединений, которые мы охарактеризовали как «состав 1» и «состав 2» (рис. 1 и 2 соответственно). Первый состав характеризуется присутствием сесквитерпеновых соединений и флавоноидов, описан в литературе [1–8, 10–14] и считается наиболее типичным для берез. Вещества почек со 2-м составом описаны в [9, 15, 16]. Почки со 2-м составом не имеют характерного для почек березы запаха из-за отсутствия сесквитерпеноидов. Преобладающие в них тритерпеноиды являются нелетучими соединениями.

Два экземпляра березы пушистой из нашей выборки произрастали рядом и имели при этом разные составы. Обе березы, согласно хронологическим записям, были посажены одновременно. Высота деревьев значительно отличалась. Дерево со 2-м составом отличалось меньшей высотой. После распускания листьев, выяснилось, что дерево с 1-м составом почек имело листья большего размера.

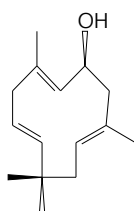
Названия и газохроматографические индексы удерживания идентифицированных соединений

№	Соединение	Индекс удерживания
Сесквитерпеноиды		
1	биркеналь	1466
2	оксид β-кариофиллена	1613
3	α-бетуленол	1662
4	(1R, 9S, 6R)-6-гидроксикариофиллен	1672
5	(6R)-гидрокси-α-гумулен	1701
6	14-гидроксикариофиллен	1704
7	14-гидрокси-α-гумулен	1746
8	(6R)-ацетоксикариофиллен	1778
9	(6R)-ацетокси-α-гумулен	1794
10	14-Ацетокси-β-кариофиллен	1807
11	оксид 14-ацетокси-β-кариофиллена	1944
Жирные кислоты		
12	линолевая кислота*	2097
13	линоленовая кислота*	2098
Углеводороды (линейные алканы)		
14	C ₂₃ H ₄₈	2300
15	C ₂₅ H ₅₂	2500
16	C ₂₇ H ₅₆	2700
Флавоноиды		
17	7,4'-диметилвый эфир нарингенина (7,4'-диметокси-5-гидрокси-флаванон)	2705
18	7,4'-диметилвый эфир апигенина (7,4'-диметокси-5-гидрокси-флаванон)	2860
19	3,7,4'-триметокси-5-гидрокси-флаванон.	2940
Триртерпеноиды		
20	3,4-секо-даммара-4(29),20(21),24(25)-триен-3-овая кислота (даммареновая)*	3206
21	3,4-секо-тараксаста- 4(23),20(30)-диен-3-овая кислота (тараксастеновая)*	3207
22	(20S)-гидрокси -3,4-секо-даммара-4(28),24-диен-3-овая кислота*	3436
23	3,4-секо-олеан-4(24)-ен-12-он-3-овая кислота*	3464
24	(19R)-гидрокси-3,4-секо-тараксаста-4(24)-ен-3-овая кислота*	3516
25	бетуленовая кислота (лупан-3-он-28-овая кислота)*	3544
26	мороновая кислота (3-оксоолеан-18-ен-28-овая кислота)*	3553
27	28-ацетокси-3,4-секо-олеан-4(24),13(18)-диен-3-овая кислота*	3556

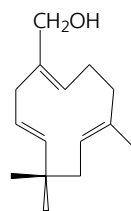
* Кислоты были идентифицированы после метилирования и приведены индексы удерживания метиловых эфиров.



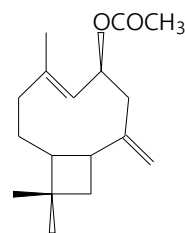
(1)



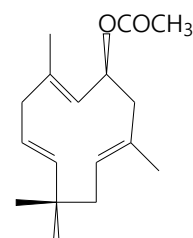
(5)



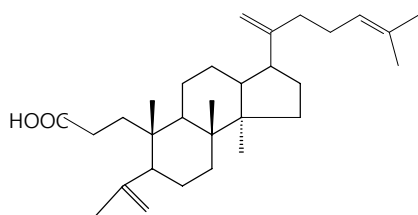
(7)



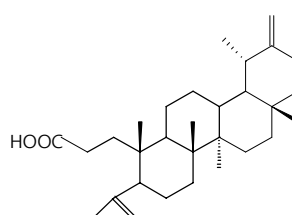
(8)



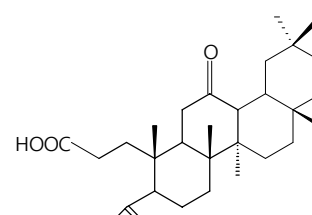
(9)



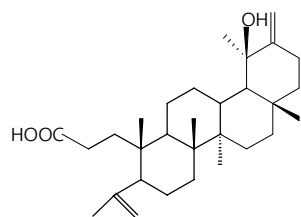
(20)



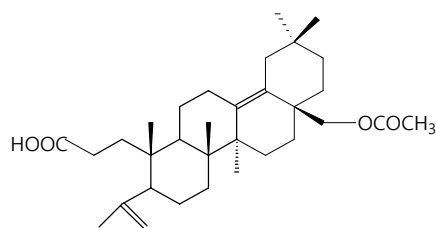
(21)



(23)



(24)



(27)

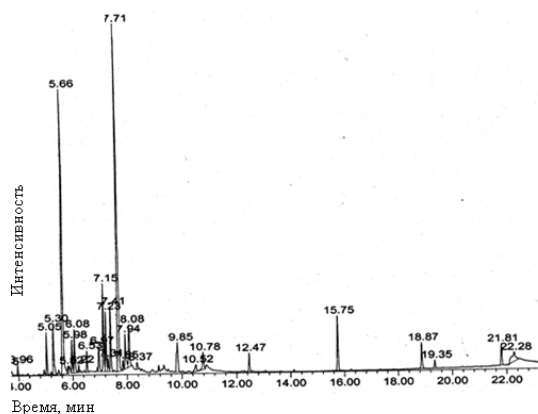


Рис. 1. Хроматограмма метилированного экстракта почек березы пушистой (*B. pubescens*) с «классическим» составом 1

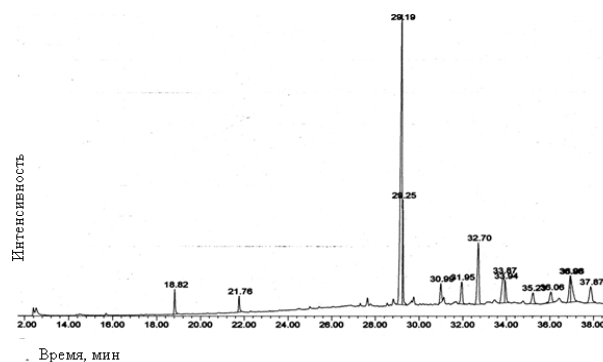


Рис. 2. Типовая хроматограмма метилированного экстракта почек березы пушистой (*B. pubescens*), повислой (*B. pendula*), карельской (*B. pendula var. carelica*) и Крылова (*B. krylovii*) с составом 2

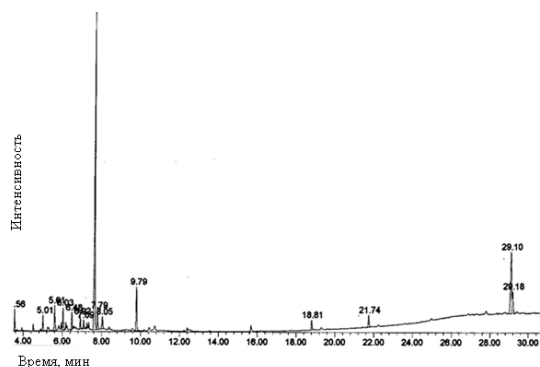


Рис. 3. Типовая хроматограмма экстрактивных веществ почек березы повислой (*B. pendula*), карельской (*B. pendula var. carelica*) и Крылова (*B. krylovii*) с соединениями 1-го и 2-го составов

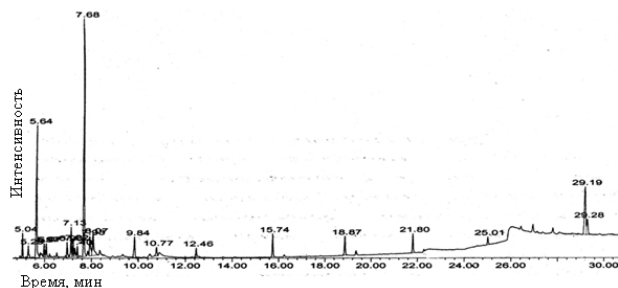


Рис. 4. Хроматограмма экстрактивных веществ почек березы пушистой (*B. pubescens*) с соединениями 1-го и 2-го составов

Исследование почек пяти экземпляров березы пушистой дендропарка и пяти экземпляров берез пос. Рошино Ленинградской области собранных в разное время года в период с ноября по апрель, показало, что состав компонентов почек, анализируемых методом ХМС, в течение выбранного периода не изменяется. Не меняется как состав 1, так и состав 2.

При анализе экстрактов почек березы повислой выяснилось, что четыре из пяти берез имели состав, аналогичный составу 2 березы пушистой (рис. 2). Одна береза имела состав, в котором присутствовали сесквитерпеноиды с качественным составом, аналогичным березе пушистой, но с преобладанием 6-гидроксикариофиллена (4) над 14 ацетокси-кариофилленом (10) и тритерпеноиды (20) и (21) из 2-го состава (рис. 3). Также была изучена экологическая форма березы повислой – береза карельская (2 дерева). Одно дерево имело в своем составе только соединения 2-го типа, другое – сесквитерпеноиды с преобладанием (4) и имела в составе соединений соединения 2-го типа. Почки берез Крылова изучались на двух деревьях. Одно дерево имело в составе почек сесквитерпеноиды с преобладанием (4), в составе почек другого присутствовали кроме сесквитерпеноидов и тритерпеноиды (рис. 3).

Чтобы установить, как меняется химический состав почек за более продолжительное время, ежегодно в течение трех лет в феврале проводили мониторинг берез с диаметром ствола более 25 см, имеющих 1-й состав (береза пушистая и береза Крылова по одному экземпляру) и 2-й состав (береза пушистая и береза повислая). Выяснилось, что 2-й состав не меняется, а при анализе состава почек берез с 1-м составом на 2-й год (2006 г.) сбора увидели появление соединений из 2-го состава (рис. 3, 4). На 3-й год в этих березах присутствовали соединения только 2-го состава.

Таким образом, анализ берез, произрастающих в дендропарке СПГЛТУ, показал, что химический состав почек может отличаться не только у разных видов берез, но и у экземпляров одного вида. Были выделены составы двух типов: 1-й (сесквитерпеноиды, алканы, жирные насыщенные кислоты, флавоноиды) и 2-й (алканы, линолевая и линоленовая кислоты, жирные насыщенные кислоты и тритерпеноиды). Оба типа были идентифицированы во всех четырех изученных разновидностях берез. Состав соединений не зависит от сроков сбора почек в течение года и изменяется по годам.

В составе сесквитерпеноидов преобладают 6-гидрокси- β -кариофиллен (4) и 14-ацетокси- β -кариофиллен (10). Соотношение сесквитерпеноидов зависит от вида березы. Среди тритерпеноидов состава 2 преобладает 3,4-секо-даммарановая (20) и 3,4-секо-тараксастановая кислоты (21). Количественный и качественный составы тритерпеноидов одинаковые как у повислой и карельской берез, так и у пушистой и Крылова. Некоторые березы имеют как сесквитерпеноиды, так и тритерпеноиды в своем составе. Различные составы почек берез наблюдаются у деревьев одного вида, посаженных в одно время и растущих рядом, при этом береза со 2-м типом состава отстает в развитии. Если 1-й тип состава для берез различных видов отличается, то 2-й – аналогичен у всех изученных видов берез. Отсутствие сесквитерпеноидов и присутствие тритерпеноидов в составе почек березы повислой было отмечено также в работе [16]. Березы произрастали в Польше. Авторы перед анализом не метилировали экстракт и, соответственно, не обнаружили нелетучие тритерпеновые секо-кислоты газохроматографическим методом.

Для выявления встречаемости берез с первым и вторым химическим составом почек было исследовано более 40 экземпляров березы пушистой города Санкт-Петербург и Ленинградской области. Обследование берез, произрастающих в Санкт-Петербурге, в Красногвардейском, Выборгском и Центральном районах, показало, что подавляющее большинство – 14 из 15 берез – имеют 2-й состав почек. Все березы растут на открытом месте, у дороги. И только одна береза, растущая во дворе у Лиговского проспекта в Центральном районе, со всех сторон окруженная домами, имеет 1-й состав. Березы Ржевского лесопарка, частично находящегося в пределах города, имеют преимущественно 1-й состав, но встречаются березы со 2-м составом (одна береза). Там же была идентифицирована береза смешанным составом. Рассчитанные доверительные интервалы долей распределения берез, имеющих 1-й состав почек, в городе и области не пересекались (рис. 5). Это значит, что с высокой степенью вероятности 1-й состав наиболее характерен для Ленинградской области. Второй состав встречался одинаково как в городе, так и в области.

Внутривидовая вариабельность вторичных метаболитов у растений может быть вызвана различными факторами. Прежде всего, изменения могут происходить вследствие прохождения растением индивидуальных стадий вегетации и онтогенеза, при этом могут продуцироваться различные метаболиты и одни вещества могут замещаться другими или полностью исчезать [17, 18]. Очевидно, что эти причины не связаны с найденными нами закономерностями, так как изменения в химическом составе, вызванные особенностями сезонного развития растения, носили бы циклический характер. Наоборот, за 8 лет наблюдений отмечалось только линейное развитие картины сукцессии экстрактивных веществ не связанное с фенологическими сроками. Против возрастных изменений выступает тот факт, что 2-й состав был обнаружен у молодых деревьев возрастом до 10 лет.

На изменение соотношения вторичных метаболитов могут повлиять внесение удобрений, повышение концентрации углекислого газа в атмосфере, изменение температуры или интенсивности УФ-излучения, загрязнение окружающей среды поллютантами и пр. [19–23]. Известно, что березы обладают высоким уровнем внутривидового генетического полиморфизма, а также способны к гибридизации, поэтому химический состав во многом может быть детерминирован генетическими особенностями растения [23, 24]. Экземпляры с различными генотипами могут формировать различный по интенсивности и скорости индуцированный ответ на перечисленные антропогенные и абиогенные факторы. Нельзя исключать также, что появление новых веществ в химическом составе может свидетельствовать о реакции дерева на корневую гниль, на распространение ксилотрофного гриба внутри ствола или наличие фитопатогенов в других органах.

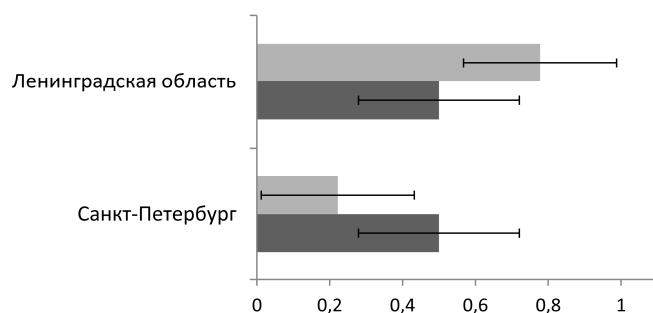


Рис. 5. Встречаемость берез с 1 (серый цвет) и 2 (черный цвет) составом в Санкт-Петербурге и Ленинградской области

Известно, что в растениях могут находиться различные микроорганизмы-эндофиты, характеризующиеся различными типами взаимодействия с растением хозяином от паразитизма, до мутуализма [25]. Существуют работы, описывающие богатое биоразнообразие грибов-эндофитов характерное для различных видов берез [25–27]. Ранее отмечалось, что через симбиоз с эндофитами растения могут приобретать индуцированный иммунитет. Пути биосинтеза регулируются экспрессией соответствующих генов под воздействием элиситоров. Эта способность дает возможность растительному организму быстро изменять характер изопреноидных метаболитов ответ на повреждение вредителями или фитопатогенами [28]. Причины выявленного нами изменения в химическом составе березовых почек требуют дальнейших исследований.

Выводы

Изученные экземпляры березы пушистой Санкт-Петербурга и Ленинградской области имеют различный состав вторичных метаболитов. В составе почек одних экземпляров содержатся сесквитерпеноиды и флавоноиды, в составе других – в основном тритерпеновые кислоты. Состав почек с сесквитерпеноидами может постепенно в течение 3 лет и более заменяться составом с тритерпеноидами. Состав с тритерпеноидами чаще наблюдается в городе и ближайших районах. Для остальных изученных видов также характерно два типа вторичных метаболитов.

Выражаем признательность к.б.н., доценту СПбГЛТУ А.А. Егорову за видовую идентификацию берез.

Список литературы

1. Treibs W. Beweis der Identität der Betulenolsäure mit der Homocaryophyllensäure (II. Mitteil. Über die Betulenole) // Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft. 1938. Vol. 71. N3. Pp. 612–620.
2. Holub M., Herout V., Horák M., Šorm F. On terpenes. CIV.* The constitution of betulenols from oil from the buds of white birch (*Betula alba* L.) // Collection Czechoslov. Chem. Commun. 1959. Vol. 24. Pp. 3730–3738.
3. Hiltunen R., Väisänen L. Identification of the main compounds in the bud oil of the bud oil of birch (*B. pubescens* Ehrh.) By Gas chromatography mass spectrometry and chemical reactions // Acta Pharm. 1983. Vol. 92. Pp. 137–143.
4. Patent 0356410 (JP). Caryophylladiene derivative and use thereof / K. Nobutada, I. Hiroshi, M. Ikuko / 12.03.1991.
5. Klika K.D., Demirci B., Salminen J-P., Ovcharenko V.V., Vuorela S., HüsnüCan Başer, Pihlaja K. New, Sesquiterpenoid-Type bicyclic compounds from the buds of *Betula pubescens* – Ring-Contracted products of β -caryophyllene // Eur. J. Org. Chem. 2004. Pp. 2627–2650.
6. Başer K.H.C., Demirci B. Studies on *Betula* essential oils // Arkivoc. 2007. Vol. VII. Pp. 335–348.
7. Галашкина Н.Г., Ведерников Д.Н., Рошин В.И. Флавоноиды почек *Betula pendula* Roth. // Растительные ресурсы. 2004. Т. 40, вып. 1. С. 62–68.
8. Ведерников Д.Н., Галашкина Н.Г., Рошин В.И. Сложные эфиры почек *Betula pendula* (*Betulaceae*) // Растительные ресурсы. 2007. Т. 43, вып. 3. С. 84–92.
9. Ведерников Д.Н., Рошин В.И. Секо-кислота тараксастанового ряда из вегетативных почек *Betula pendula* (*Betulaceae*) // Растительные ресурсы. 2009. Т. 45, вып. 2. С. 58–64.
10. Vedemikov D.N., Roshchin V.I. Extractive compounds of birch buds (*Betula pendula* Roth.): I. Composition of fatty acids, hydrocarbons, and esters // Russ. J. of Bioorg. Chem. 2010. Vol. 36. N7. Pp. 894–898.
11. Vedemikov D.N., Roshchin V.I. Extractive compounds of birch buds (*Betula pendula* Roth.): II. Carbonyl compounds and oxides. Esters // Russ. J. of Bioorg. Chem. 2010. Vol. 36. N7. Pp. 899–908.

12. Ведерников Д.Н., Рошин В.И. Экстрактивные вещества почек березы повислой *Betula pendula* Roth. (*Betulaceae*). 3. Состав тритерпеновых кислот, флавоноидов, спиртов и эфиров // Химия растительного сырья. 2010. №4. С. 67–75.
13. Vedernikov D.N., Roshchin V.I. Humulene and its derivatives from *Betula pendula* buds // Chemistry of Natural Compounds. 2010. Vol. 46. N6. Pp. 886–891.
14. Ведерников Д.Н., Рошин В.И. Экстрактивные вещества почек березы повислой *Betula pendula* Roth. (*Betulaceae*). 4. Состав сесквитерпеновых диолов, триолов, флавоноидов // Химия растительного сырья. 2011. №1. С. 111–118.
15. Ведерников Д.Н., Рошин В.И. Экстрактивные вещества почек березы повислой *Betula pendula* Roth. (*Betulaceae*). 5. Состав тритерпеновых секо-кислот // Химия растительного сырья. 2011. №3. С. 95–102.
16. Isidorov V., Szczepaniak L., Wróblewska A., Pirożnikow E., Vetchinnikova L. Gas chromatographic-mass spectrometric examination of chemical composition of two Eurasian birch (*Betula* L.) bud exudates and its taxonomical implication // Biochem. Syst. Ecol. 2014. Vol. 52. Pp. 41–48.
17. Bohm B.A. Intraspecific flavonoid variation // Bot. Rev. 1987. Vol. 53. Pp. 197–279.
18. Bryant J.P., Julkunen-Tiitto R. Ontogenic development of chemical defence by seedling resin birch: energy cost of defence production // J. Chem. Ecol. 1995. Vol. 21. Pp. 883–896.
19. Lavola A., Julkunen-Tiitto R. The effect of elevated carbon dioxide and fertilization on the primary and secondary metabolites in birch, *Betula pendula* (Roth) // Oecologia. 1994. Vol. 99. Pp. 315–321.
20. Lavola A. Accumulation of flavonoids and related compounds in birch induced by UV-B irradiance // Tree Physiol. 1998. Vol. 18. Pp. 53–58.
21. Lavola A. Soluble carbohydrates and secondary phytochemicals in *Betula* as affected by SO₂-pollution // Water Air Soil Poll. 1998. Vol. 107. Pp. 25–34.
22. Kuokkanen K., Julkunen-Tiitto R., Keinänen M., Niemelä P., Tahvanainen J. The effect of elevated CO₂ and temperature on the secondary chemistry of *Betula pendula* seedlings // Trees. 2001. Vol. 15. Pp. 378–384.
23. Keinänen M., Julkunen-Tiitto R. High-performance liquid chromatographic determination of flavonoids in *Betula pendula* and *Betula pubescens* leaves // J. Chromatogr. A. 1998. Vol. 793. Pp. 370–377.
24. Tahvanainen J., Julkunen-Tiitto R., Rousi M., Reichardt P.B. Chemical determinants of resistance in winter-dormant seedlings of European white birch (*Betula pendula*) to browsing by the mountain hare // Chemoecology. 1991. Vol. 2. Pp. 49–54.
25. Helander M., Ahlholm J., Sieber T.N., Hinneri S., Saikkonen K. Fragmented environment affects birch leaf endophytes // New Phytol. 2007. Vol. 175. Pp. 547–553.
26. Green S. Fungi associated with shoots of silver birch (*Betula pendula*) in Scotland // Mycol. Res. 2004. Vol. 108. Pp. 1327–1336.
27. Barenго N., Sieber T.N., Holdenrieder O. Diversity of endophytic mycobiota in leaves and twigs of pubescent birch (*Betula pubescens*) // Sydowia – Horn. 2000. Vol. 52. Pp. 305–320.
28. Хелдт Г.В. Биохимия растений. М., 2014. 474 с.

Поступило в редакцию 24 августа 2017 г.

После переработки 2 января 2018 г.

Для цитирования: Ведерников Д.Н., Казарцев И.А. Вариации химического состава экстрактивных веществ почек берез Санкт-Петербурга и Ленинградской области // Химия растительного сырья. 2018. №2. С. 123–130. DOI: 10.14258/jcprm.2018022743

Vedernikov D.N.^{1*}, Kazartsev I.A.^{1,2} VARIATIONS OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF EXTRACTIVE KIDNEYS OF THE KIDNEYS BERES OF ST. PETERSBURG AND THE LENINGRAD REGION

¹ St. Petersburg State Forestry University named after S.M. Kirova, Institutsky per., 5, St. Petersburg, 194021 (Russia), e-mail: kaf.chemdrev@mail.ru, dimitriy-4@yandex.ru

² All-Russian Institute of Plant Protection, sh. Podbelskogo, 3, Pushkin, St. Petersburg, 196608 (Russia)

The article is devoted to the differences in the composition of extractive substances of vegetative buds of birch trees in St. Petersburg and the Leningrad region and its change. Buds of birch (*Betulae gemmae*) are a medicinal product and are included in the state register of medicines. The substances soluble in acetone were studied by chromatography-mass spectrometry method after preliminary methylation with diazomethane. The retention indices of the identified compounds are given. Earlier, the structure of compounds was established by methods of NMR spectroscopy. Birch buds from the surveyed areas contain sesquiterpenoids and flavonoids. These components correspond to the classical notions of the composition of the buds. However, specimens of birch trees were found containing only triterpenoids and fatty acids in the buds, and also a combination of all the listed compounds – the intermediate composition. This tendency was observed in the *Betula pendula* Roth. birch, *Betula pubescens* Ehrh., *Betula pendula* var. *carelica* Merckl., *Betula krylovii* G.V.Krylov in the arboretum of the St. Petersburg Forestry University and observed on the *Betula pendula* and *Betula pubescens* in St. Petersburg and the Leningrad region. Presumably one type of chemical composition can be replaced by another in time. The change in the composition was recorded for several years on specimens of birches. Various reasons for this phenomenon are discussed.

Keywords: vegetative buds, birches of St. Petersburg and Leningrad region, chemical composition, sesquiterpenoids, triterpenoids, flavonoids change.

References

1. Treibs W. *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1938, vol. 71, no. 3, pp. 612–620.
2. Holub M., Herout V., Horák M., Šorm F. *Collection Czechoslov. Chem. Common.*, 1959, vol. 24, pp. 3730–3738.
3. Hiltunen R., Väisänen L. *Acta Pharm.*, 1983, vol. 92, pp. 137–143.
4. Patent 0356410 (JP). 12.03.1991.
5. Klika K.D., Demicri B., Salminen J-P., Ovcharenko V.V., Vuorela S., HüsnüCan Başer, Pihlaja K. *Eur. J. Org. Chem.*, 2004, pp. 2627–2650.
6. Başer K.H.C., Demirci B. *Arkivoc*, 2007, vol. VII, pp. 335–348.
7. Galashkina N.G., Vedernikov D.N., Roshchin V.I. *Rastitel'nye resursy*, 2004, vol. 40, no. 1, pp. 62–68. (in Russ.).
8. Vedernikov D.N., Galashkina N.G., Roshchin V.I. *Rastitel'nye resursy*, 2007, vol. 43, no. 3, pp. 84–92. (in Russ.).
9. Vedernikov D.N., Roshchin V.I. *Rastitel'nye resursy*, 2009, vol. 45, no. 2, pp. 58–64. (in Russ.).
10. Vedernikov D.N., Roshchin V.I. *Russ. J. of Bioorg. Chem.*, 2010, vol. 36, no. 7, pp. 894–898.
11. Vedernikov D.N., Roshchin V.I. *Russ. J. of Bioorg. Chem.*, 2010, vol. 36, no. 7, pp. 899–908.
12. Vedernikov D.N., Roshchin V.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2010, no. 4, pp. 67–75. (in Russ.).
13. Vedernikov D.N., Roshchin V.I. *Chemistry of Natural Compounds*, 2010, vol. 46, no. 6, pp. 886–891.
14. Vedernikov D.N., Roshchin V.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2011, no. 1, pp. 111–118. (in Russ.).
15. Vedernikov D.N., Roshchin V.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2011, no. 3, pp. 95–102. (in Russ.).
16. Isidorov V., Szczepaniak L., Wróblewska A., Pirożnikow E., Vetchinnikova L. *Biochem. Syst. Ecol.*, 2014, vol. 52, pp. 41–48.
17. Bohm B.A. *Bot. Rev.*, 1987, vol. 53, pp. 197–279.
18. Bryant J.P. Julkunen-Tiitto R. *J. Chem. Ecol.*, 1995, vol. 21, pp. 883–896.
19. Lavola A., Julkunen-Tiitto R. *Oecologia*, 1994, vol. 99, pp. 315–321.
20. Lavola A. *Tree Physiol.*, 1998, vol. 18, pp. 53–58.
21. Lavola A. *Water Air Soil Poll.*, 1998, vol. 107, pp. 25–34.
22. Kuokkanen K., Julkunen-Tiitto R., Keinänen M., Niemelä P., Tahvanainen J. *Trees*, 2001, vol. 15, pp. 378–384.
23. Keinänen M., Julkunen-Tiitto R. *J. Chromatogr. A.*, 1998, vol. 793, pp. 370–377.
24. Tahvanainen J., Julkunen-Tiitto R., Rousi M., Reichardt P.B. *Chemoecology*, 1991, vol. 2, pp. 49–54.
25. Helander M., Ahlholm J., Sieber T.N., Hinneri S., Saikkonen K. *New Phytol.*, 2007, Vol. 175, pp. 547–553.
26. Green S. *Mycol. Res.*, 2004, vol. 108, pp. 1327–1336.
27. Barengo N., Sieber T.N., Holdenrieder O. *Sydowia – Horn*, 2000, vol. 52, pp. 305–320.
28. Kheldt G.V. *Biokhimiia rastenii*. [Biochemistry of plants]. Moscow, 2014, 474 p. (in Russ.).

Received August 24, 2017

Revised January 2, 2018

For citing: Vedernikov D.N., Kazartsev I.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2018, no. 2, pp. 123–130. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2018022743

* Corresponding author.