farmaceutický obzor

Indexed in EMBASE/Excerpta Medica
International Pharmaceutical Abstract
Chemical Abstract ISSN 0014-8172

**ODBORNÝ ČASOPIS MINISTERSTVA ZDRAVOTNÍCTVA SR
A SLOVENSKEJ ZDRAVOTNÍCKEJ UNIVERZITY V BRATISLAVE**

**Vychádzal pod názvami SLOVENSKÝ LEKÁRNIK (1931 – 1950),
FARMÁCIA (1951 – 1960)**

Vedúca redaktorka: doc. RNDr. S. SZÜCSOVÁ, CSc.
Zástupca ved. red.: doc. PharmDr. J. SÝKORA, CSc.
Odborný redaktor: RNDr. J. SLANÝ, CSc.

Redakčná rada:
Mgr. G. Balažovjechová
PharmDr. E. Baránková
RNDr. A. Bartunek
doc. RNDr. L. Bezáková, CSc.
prof. RNDr. V. Foltán, CSc.
prof. MUDr. V. Krčméry, DrSc.
prof. MUDr. M. Kriška, DrSc.
doc. RNDr. J. Kučera, CSc.
RNDr. J. Pospíšil
doc. RNDr. E. Sedlárová, CSc.
† doc. RNDr. J. Seginko, CSc.
doc. RNDr. J. Sokolík, CSc.
prof. MUDr. P. Švec, DrSc.
RNDr. L. Tesař

***Publikované práce sú venované prof. Dr. Ing. Jozefovi Tomkovi, DrSc.
a doc. DrPH. PhMr. Jaroslavovi Kresánkovi, CSc. pri príležitosti ich životného jubilea***

ročník LXXV
2006
10 – 11

OBSAH

K životnému jubileu prof. Dr. Ing. Jozefa Tomka, DrSc. 255
K jubileu doc. DrPH. PhMr. Jaroslava Kresánka, CSc. 256

Prehľady a experimentálne práce

M. Mrižová, M. Haladová, E. Eisenreichová, D. Grančai: Izolácia obsahových látok z *Holodiscus discolor* (Pursh) Maxim. 257
Sz. Czigle, V. Vaľko, P. Mučaji, D. Grančai: Stanovenie vybraných biologicky účinných obsahových látok v druhoch rodu *Philadelphus* L. 260
P. Mučaji, M. Nagy, D. Grančai, E. Švajdlenka: Flavonoidné glykozidy *Ligustrum vulgare* L. 266
D. Tekeľová, J. Tóth, M. Mrlianová, Sz. Czigle, D. Filippová, D. Grančai: Stanovenie obsahu flavonoidov v jesenných listoch *Ginkgo biloba* L. kolorimetrickou a HPLC metódou 272
M. Nagy, K. Rodinová: Lythrum salicaria L. (vrbica vŕbolistá) – nová rastlina v Slovenskom liekopise 1 280
J. Čižmárik, K. Hroboňová, J. Lehotay, D. Šimková: Štúdium chemického zloženia propolisu IV. Analýza vodného extraktu propolisu 284
J. Čižmárik, K. Hroboňová, J. Lehotay: Štúdium chemického zloženia propolisu V. HPLC analýza organických kyselín . . . 289

Úradné oznamy 293

CONTENTS

Reviews and articles

M. Mrižová, M. Haladová, E. Eisenreichová, D. Grančai:: Isolation of the constituents from *Holodiscus discolor* (Pursh) Maxim. 257
Sz. Czigle, V. Vaľko, P. Mučaji, D. Grančai: Quantitative determination of selected secondary metabolites in species of the genus *Philadelphus* L. 260
P. Mučaji, M. Nagy, D. Grančai, E. Švajdlenka: Flavonoid glycosides of *Ligustrum vulgare* L. 266
D. Tekeľová, J. Tóth, M. Mrlianová, Sz. Czigle, D. Filippová, D. Grančai: Quantitative determination of flavonoids in autumnal leaves of *Ginkgo biloba* L. using spectrophotometric and HPLC methods 272
M. Nagy, K. Rodinová: Lythrum salicaria L. (purple loosestrife) – a new plant in Slovak pharmacopoeia 1 280
J. Čižmárik, K. Hroboňová, J. Lehotay, D. Šimková: Examination of the chemical composition of propolis IV. Analysis of water exract of propolis 284
J. Čižmárik, K. Hroboňová, J. Lehotay: Examination of the chemical composition of propolis V. HPLC analysis of organic acids 289

Announcements 293

FARMACEUTICKÝ OBZOR – časopis pre farmaceutickú vedu a prax
Vydáva Ministerstvo zdravotníctva SR a Slovenská zdravotnícka univerzita v Bratislave
v Zdravotníckom vydavateľstve Herba, spol. s r. o., Limbová 12, 833 03 Bratislava 37.
Index. číslo 49 171.

Adresy redakcie:
Slovenská zdravotnícka univerzita, Limbová 12, 833 03 Bratislava 37
Tel. a fax: 02/5477 6683, 02/5477 5408.
P. O. BOX 53, 837 53 Bratislava 37
Tlač: Kníhtlač Gerthofer, Struhárova 2, 900 51 Zohor
Vychádza mesačne. Cena jedného čísla 35,– Sk
Objednávky na predplatné prijíma Zdravotnícke vydavateľstvo HERBA, spol. s r. o., P. O. BOX 53, Bratislava 37
Imprimovanie rukopisov: 3. 11. 2006. Číslo vyšlo v novembri 2006. J. č. 388/95–P
Vydavateľ neručí za kvalitu výrobkov a služieb ponúkaných v reklamách jednotlivých firiem.

K životnému jubileu prof. Dr. Ing. Jozefa Tomka, DrSc.

V týchto dňoch sa dožíva 85 rokov prof. Tomko, dlhoročný vedúci pracovník a vysokoškolský učiteľ Katedry farmakognózie a botaniky Farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave. Pripomíname si jeho úspešnú vedeckú dráhu a vklad do rozvoja farmakognózie ako aj celej československej a slovenskej farmácie.

Jubilant sa narodil v Pavlovej Vsi pri Liptovskom Mikuláši. Vysokú školu technickú v Bratislave, odbor chemicko-technologického inžinierstva, absolvoval v roku 1947. Po skončení štúdia začal pracovať na oddelení chemickej kontroly v Štátnom výskumnom ústave poľnohospodárskom v Bratislave, neskôr vo Výskumnom ústave lúčebných a farmaceutických závodov a ako vedúci vedecký pracovník na Chemickom ústave SAV v Bratislave. Posledným jeho pracoviskom od roku 1971 bola Farmaceutická fakulta.

V roku 1950 dosiahol na SVŠT hodnosť doktora technických vied. V roku 1959 získal hodnosť kandidáta chemických vied a v roku 1969 hodnosť doktora chemických vied. V roku 1973 bol menovaný riadnym profesorom farmakognózie na Farmaceutickej fakulte Univerzity Komenského v Bratislave.

Profesor Tomko bol a je stále uznávaným odborníkom v oblasti izolácie, delenia a štúdia štruktúry prírodných látok. Výsledkom jeho vedeckých aktivít je viac ako sto pôvodných prác v domácich a zahraničných odborných časopisoch, najmä v oblasti štruktúry alkaloidov. Jeho práce sú vysoko hodnotené, čoho dôsledkom sú citácie v odbornej literatúre a skutočnosť, že prof. Tomko na vyzvanie nakladateľov sa stal autorom kapitol o steroidných alkaloidov vo svetových monografiách. Je autorom nespočetného množstva prednášok doma i v zahraničí, na ktoré bol často pozývaný zahraničnými pracoviskami špecializovanými na výskum alkaloidov. Potrebné je spomenúť jeho úzku spoluprácu s farmaceutickou fakultou v Jene a v Halle, s výskumným ústavom Nemeckej akadémie vied pre výzkum kultúrnych rastlín v Gaterslebene a s viacerými profesormi farmaceutických fakúlt v Japonsku. Tiež treba spomenúť jeho pôsobenie na Ohio State University Columbus Ohio ako visiting profesor v rokoch 1966 – 1967.

Významným prínosom prof. Tomka pre rozvoj farmaceutického priemyslu bolo vypracovanie analytickej metódy na stanovenie ópiových alkaloidov v makovinách a izolačnej metódy morfínu pomocou vymieňačou iónov. S pracovnými skupinami na SAV a FaF UK izoloval a vyriešil štruktúry viacerých steroidných alkaloidov z kýchavice a pyrolín-pyrolidínových alkaloidov z ľalie. Bol vedúcim kolektívu desiatich záverečných správ, z ktorých tri boli odmenené cenou SAV. Je spoluautorom patentu, ktorý rieši izoláciu antihypertenzívne pôsobiacich alkaloidov.

Vysoké uznanie sa jubilantovi dostalo jeho zvolením za člena Divízie organickej chémie IUPAC – medzinárodnej únie čistej a úžitkovej chémie, kde počas štvorročného obdobia v rokoch 1973 – 1977 aktívne zastupoval bývalú ČSSR.

Príchod prof. Tomka na farmaceutickú fakultu (Katedru farmakognózie a botaniky) v roku 1971 znamenal prínos progresívnych a moderných prvkov do výuky farmakognózie, pre ktorú bola zabezpečená aj potrebná študijná literatúra. Je autorom celoštátnej učebnice farmakognózie, ktorá vyšla v roku 1989.

V rokoch 1976 - 1980 vykonával funkciu prodekana pre vedeckovýskumnú činnosť. Bol úspešným reprezentantom fakulty ako predseda Slovenskej chemickej spoločnosti, ale aj ako člen ďalších domácich vedeckých organizácii. Za svoju aktívnu prácu bol vyznamenaný zlatou medailou SCHS, Hanušovou medailou československej spoločnosti chemickej a v roku 2001 sa stal Čestným členom Slovenskej farmaceutickej spoločnosti.

Za svoju činnosť na farmaceutickej fakulte bol vyznamenaný zlatou medailou Univerzity Komenského, ďalej zlatou medailou Prírodovedeckej fakulty UK a Chemicko-technologickej fakulty STU v Bratislave. Za zásluhy v prírodných vedách je nositeľom zlatej čestnej plakety Dionýza Štúra SAV, ako aj bronzovej medaily, ktorou ho ocenila FaF Univerzity Martina Luthera v Halle-Witenberg.

V tomto roku pri príležitosti životného jubilea venoval dekan fakulty jubilantovi pamätnú medailu za dlhoročnú vedeckú, pedagogickú, organizačnú a riadiacu prácu a za podiel na rozvoji fakulty a jej reprezentáciu doma i v zahraničí.

Prof. Tomko aj po odchode do dôchodku stále a so záujmom sleduje dianie vo svojej vednej disciplíne. Udržiava živý kontakt s bývalými kolegami a svojimi cennými skúsenosťami je im nápomocný ako recenzent vedeckých prác.

V mene súčasných a bývalých spolupracovníkov Katedry farmakognózie a botaniky želám za všetkých jubilantovi predovšetkým pevné zdravie a ešte veľa rokov naplnených osobným šťastím a spokojnosťou.

D. Grančai

K jubileu doc. DrPH. PhMr. Jaroslava Kresánka, CSc.

Dňa 17. 12. 2006 sa dožíva osemdesiatych piatych narodenín doc. Jaroslav Kresánek, dlhoročný vysokoškolský učiteľ a vedecký pracovník na Katedre farmakognózie a botaniky Farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave.

Po maturite na gymnáziu v Kežmarku študoval farmáciu na Lekárskej fakulte Univerzity Komenského v Bratislave, kde od roku 1947 pracoval ako učiteľ. Podieľal sa na budovaní základov farmakognózie na Slovensku a od vzniku samostatnej Farmaceutickej fakulty v Bratislave v roku 1952 sa intenzívne venoval výskumu a propagácii liečivých rastlín nielen v rámci vysokoškolskej pedagogickej činnosti, ale aj aktivitami pre vedeckú a laickú verejnosť. Od začiatku fungovania farmaceutickej fakulty v Bratislave pôsobil na Katedre farmakognózie ako prednášajúci a vedúci praktických cvičení. Na základe vedeckej práce o hodnotení saponínových drog získal v tom istom roku diplom doktora farmácie a v roku 1965 hodnosť kandidáta vied za prácu v oblasti palynomorfológie. Po obhájení habilitačnej práce sa v roku 1965 stal docentom pre odbor farmakognózia. Až do ukončenia aktívnej pedagogickej činnosti na fakulte sa venoval najmä mikroskopickému výskumu liečivých rastlín. Ako vysokoškolský učiteľ bol vedúcim diplomových prác, kandidátskych prác a konzultantom pre diaľkové štúdium. Viedol praktické cvičenia, prednášal a skúšal predmet farmakognózia. Pracoval aj vo viacerých celofakultných komisiách a bol členom Vedeckej rady Farmaceutickej fakulty v Bratislave.

Docent Kresánek je uznávaným odborníkom v oblasti mikroskopického a makroskopického vyšetrovania rastlinných drog a v oblasti zberu, úpravy a využitia liečivých rastlín. Publikoval okolo 55 pôvodných experimentálnych prác, 20 učebných textov a skrípt, stovky príležitostných a informatívnych článkov a viac ako 250 súborných referátov a prehľadných článkov. Je spoluautorom prvej československej učebnice farmakognózie vydanej vo vydavateľstve Osveta Martin v roku 1989.

Ako autor resp. spoluautor sa doc. Kresánek zaslúžil o vydanie 14 titulov knižných publikácií, z ktorých mnohé boli ocenené doma i v zahraničí. Najznámejšie z nich sú Atlas liečivých rastlín a lesných plodov, Príručný atlas liečivých rastlín, Malý atlas liečivých rastlín a Liečivé rastliny, ktoré vyšli v niekoľkých vydaniach a boli preložené do viacerých jazykov (českého, poľského, slovinského, nemeckého, anglického, francúzskeho, fínskeho a švédskeho). Doc. Kresánek napísal odborné kapitoly z oblasti liečivých rastlín aj do ďalších knižných publikácií – Zdravoveda, Z našej prírody, Zborník Academica Slovaca, Slovenská encyklopédia.

Dlhoročná rozsiahla pedagogická, vedecká a publikačná činnosť jubilanta bola niekoľkokrát ocenená fakultnými a univerzitnými vyznamenaniami. Je držiteľom bronzovej a zlatej medaily Univerzity Komenského a pamätnej, striebornej a zlatej medaily Farmaceutickej fakulty UK v Bratislave. Za jeho zásluhy o rozvoj farmácie mu Slovenská farmaceutická spoločnosť udelila v roku 1996 titul Čestný člen SFS a v roku 2001 Weberovu cenu SFS.

Okrem vedeckého výskumu a výchovy mladých farmaceutov má dodnes jubilant veľkú zásluhu na popularizácii liečivých rastlín formou prednášok na kurzoch a školeniach pre odborníkov i širokú verejnosť. Svoju vzácnu schopnosť prístupným a zrozumiteľným spôsobom priblížiť čitateľom odbornú tematiku uplatňuje aj pri prispievaní do populárno vedeckých časopisov. Svoje bohaté skúsenosti dlhoročne využíval ako odborný redaktor časopisu Liečivé rastliny/Léčivé rostliny, kde pracuje a publikuje dodnes.

Pri príležitosti vzácneho životného jubilea mu v mene pracovníkov Katedry farmakognózie a botaniky a Záhrady liečivých rastlín Farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave do ďalších rokov úprimne prajem veľa zdravia, pohody, dobrého pocitu z celoživotnej práce a pracovný elán pri ďalšej propagácii liečivých rastlín.

Daniela Tekeľová

Izolácia obsahových látok z *Holodiscus discolor* (Pursh) Maxim.

M. MRIŽOVÁ, M. HALADOVÁ, E. EISENREICHOVÁ, D. GRANČAI

Katedra farmakognózie a botaniky, Farmaceutická fakulta UK, Bratislava

Práca sa zaoberá izoláciou a identifikáciou látok z petroléterového a metanolového extraktu listov Holodiscus discolor (Pursh) Maxim. z čeľade Rosaceae. Z petroléterového extraktu sa chromatografickými deliacimi metódami izolovala kyselina jantárová a z metanolového kyselina protokatechová a sitosteryl-3-O-β-glukozid, ktorých identita sa potvrdila na základe fyzikálno-chemických meraní a porovnaním s autentickými vzorkami. Uvedené látky boli v rode Holodiscus (K.Koch) Maxim. izolované prvýkrát.

Kľúčové slová: *Holodiscus discolor (Pursh) Maxim. – Rosaceae – kyselina jantárová – kyselina protokatechová – sitosteryl-3-O-β-glukozid*

Holodiscus discolor (Pursh) Maxim. (holodisk dvojfarebný) z čeľade Rosaceae je predmetom štúdia obsahových látok z hľadiska ich izolácie a biologickej aktivity už niekoľko rokov. Ako vyplynulo z chromatografickej analýzy a stanovenia obsahových látok, najviac zastúpenú skupinu sekundárnych metabolitov v listoch holodisku dvojfarebného predstavujú flavonoidy, z ktorých sme doteraz izolovali a identifikovali luteolín-7-*O*-glukozid a ďalších päť flavonoidových glykozidov flavonolového typu. Z petroléterového extraktu listov tejto rastliny boli ďalej izolované rastlinné steroly, a to *β*-sitosterol a taraxasterol (1).

V etanolovom extrakte listov holodisku dvojfarebného sa zistila cytotoxická, antimikrobiálna a antifungálna aktivita (2 – 4).

Predložená práca opisuje izoláciu kyseliny jantárovej, kyseliny protokatechovej a sitosteryl-*3-O-β*-glukozidu metódou stĺpcovej chromatografie a ich identifikáciu na základe fyzikálno-chemických meraní a porovnaním s autentickými vzorkami.

Materiál a metódy

Listy *Holodiscus discolor* (Pursh) Maxim. boli nazbierané v Arboréte Tesárske Mlyňany v Ústave dendrobiológie Slovenskej akadémie vied v septembri 2002 a usušené pri laboratórnej teplote.

Na stĺpcovú chromatografiu sa použil silikagél (Silpearl, Kavalier) pripravený podľa Pitru a Štěrbu (5) a MN-polyamid SC 6, na tenkovrstvovú chromatografiu Silufol UV 254/366 (Kavalier). Detekcia chromatogramov sa robila kyselinou sírovou v éteri (1 : 4) s následným zohriatim na 120 °C a brómkrezolovou zeleňou (6). Rozpúšťadlá boli pred použitím predestilované.

Ultrafialové spektrá sa merali na prístroji SPECORD UV-VIS v metanole, infračervené spektrá na prístroji PERKIN-ELMER v tabletách KBr, optická otáčavosť na prístroji Polamat A. Teploty topenia sa merali na Kofflerovom bloku (VEB Analytik) a neboli korigované.

Extrakcia a izolácia látok

Usušené a pomleté listy *Holodiscus discolor* (Pursh) Maxim. (550 g) sa opakovane macerovali petroléterom a potom metanolom. Extrakty sa zahustili na rotačnej vákuovej odparovačke a získalo sa 18,0 g petroléterového a 57,2 g metanolového extraktu. Časť petroléterového extraktu (8,8 g) sa naadsorbovala na silikagél č. 2 s obsahom 13 % vody. Ako nosič pre kolónovú chromatografiu sa použil silikagél č. 3 (550 g) s obsahom 13 % vody suspendovaný v benzéne. Kolóna sa eluovala zmesou rozpúšťadiel benzén : acetón v rôznom pomernom zastúpení. Celkovo sa zachytilo 130 frakcií s približným objemom 150 ml, ktoré sa analyzovali tenkovrstvovou chromatografiou. Rechromatografiou frakcie 3 – 10 sa získala mikrokryštalická látka (I).

Časť metanolového extraktu (43,5 g) sa naadsorbovala na silikagél č. 2 s obsahom 13 % vody. Ako nosič pre kolónovú chromatografiu sa použil silikagél č. 3 (800 g) s obsahom 13 % vody suspendovaný v chloroforme. Kolóna sa eluovala zmesou rozpúšťadiel chloroform : metanol v rôznom pomernom zastúpení. Celkovo sa zachytilo 276 frakcií s približným objemom 150 ml, ktoré sa analyzovali tenkovrstvovou chromatografiou. Rechromatografiou frakcie 40 – 50 na polyamide a silikagéli sa získala látka (II) a z frakcie 62 – 64 kryštalizáciou z chloroformu látka (III).

Výsledky a diskusia

Petroléterový extrakt z listov *Holodiscus discolor* (Pursh) Maxim. získaný maceráciou sa delil na kolóne

Práca bola realizovaná s podporou grantového projektu 1/1185/04 VEGA Ministerstva školstva SR a grantu Univerzity Komenského UK/77/2006.

Autori ďakujú RNDr. Eve Mišíkovej za zmeranie IČ spektra.

Do redakcie prišlo: 10. 7. 2006
Adresa autora: PharmDr. Marianna Mrižová
Katedra farmakognózie a botaniky FaF UK
Odbojárov 10
832 32 Bratislava

SUMMARY

M. Mrižová, M. Haladová, E. Eisenreichová, D. Grančai

ISOLATION OF THE CONSTITUENTS FROM *HOLODISCUS DISCOLOR* (Pursh) Maxim.

The paper deals with the isolation and identification of the compounds from light petrol and methanolic extract of *Holodiscus discolor (Pursh) Maxim.* leaves. From the light petrol extract jantaric acid was isolated and from the methanolic extract protokatechuic acid and β-sitosteryl glucoside were isolated. Their identity was confirmed based on physical-chemical data and by comparison with authentic samples. Isolated compounds have not been described in *Holodiscus* (K.Koch) Maxim. yet.

Keywords: *Holodiscus discolor* (Pursh) Maxim. – Rosaceae – jantaric acid – protokatechuic acid – sitosteryl-3-O-*β*-glucoside

Vitamín D a kalcium – staršie ženy získavajú na stabilite

V práci sa sledoval dlhodobý vplyv vitamínu D plus kalcium na častosť pádov u starších osôb. 199 mužov a 246 žien vo veku nad 65 rokov, ktorí všetci žili doma, dostávalo randomizovane a dvojito porovnávacím dizajnom 700 m. j. vitamínu D a 500 mg vápnika denne, alebo placebo. Po troch rokoch postihol 55 % žien a 45 % mužov aspoň jeden pád. Suplementacia oboch látok redukovala incidenciu pádov u žien signifikantne o 46 %, u mužov nebolo však zníženie o 7 % signifikantné. Redukcia počtu pádov bola výraznejšia u žien menej telesne aktívnych, krvná hladina vitamínu D nemala na výsledok vplyv.

BISCHOFF-FERRARI, H. A. et al.: *Arch Intern Med*, 166, 2006, s. 424 – 430

B. Loučka

Stanovenie vybraných biologicky účinných obsahových látok v druhoch rodu *Philadelphus* L.

SZ. CZIGLE, V. VAĽKO, P. MUČAJI, D. GRANČAI

Katedra farmakognózie a botaniky, Farmaceutická fakulta UK, Bratislava

Rastlinné druhy rodu Philadelphus L. (Hydrangeaceae) sú predovšetkým okrasné rastliny. V ľudovej medicíne a v homeopatii sa používali vodné extrakty kvetov. Nedávno bola potvrdená cytotoxická a antibakteriálna aktivita extraktov z listov.

Biologicky účinné obsahové látky boli stanovené v druhoch Philadelphus coronarius, Ph. schrenkii, Ph. subcanus a Ph. tenuifolius (v listoch a v konároch) spektrofotometrickými metódami: hydroxyškoricové deriváty podľa Arnowa ako kyselina kávová (listy: 0,98 – 2,04 %, konáre: 0,25 – 0,40 %); celkové polyfenoly podľa SL 1 ako kyselina galová (listy: 18,04 – 24,80 %, konáre: 3,72 – 4,82 %) a ako tanín (listy: 17,46 – 23,11 %, konáre: 3,47 – 4,49 %); triesloviny ako pyrogalol (listy: 3,57 – 5,81 %, konáre: 0,48 až 1,46 %); flavonoidy podľa Glasla – O-glykozidy apigenínového typu (listy: 0,27 – 0,40 %, konáre: 0,01 – 0,04 %) – O-glykozidy kvercetínového typu (listy: 0,15 – 0,28 %, konáre: 0,01 – 0,03 %) – C-glykozidy apigenínového typu (listy: 0,04 – 0,10 %, konáre: 0,01 – 0,03 %); kumaríny podľa Černého ako umbeliferón (listy: 0,44 – 0,50 %, konáre: 0,11 – 0,38 %) a saponíny podľa ČSL 4 (hemolýza nenastala pri listoch ani pri konároch).

Kľúčové slová: *Philadelphus L. – stanovenie – hydroxyškoricové deriváty – polyfenoly – triesloviny – flavonoidy – kumaríny – saponíny*

Rod *Philadelphus* L. – pajazmín (Hydrangeaceae) patrí medzi fytochemicky málo preskúmané rastliny, a to aj napriek tomu, že jeho zástupcovia sa po stáročia vysádzajú ako okrasné kry (1, 2). Najznámejším druhom rodu je *Philadelphus coronarius* L. (pajazmín vencový), v ktorom sa novšie zistila antimikrobiálna, cytotoxická, antiradikálová a imunomodulačná aktivita (3 – 6). Vodný výluh z jeho kvetov sa používal pri trichomoniáze a Philadelphi flos je oficinálna droga v homeopatii (7 – 16). Z farmakologického hľadiska bol študovaný aj druh *Ph. microphyllus* A. Gray a *Ph. pekinensis* Rupr., v ktorom bola potvrdená tiež antimikrobiálna a cytotoxická aktivita (3, 4).

Z primárnych metabolitov boli v rode *Philadelphus* L. opísané a izolované sacharidy (17). Z derivátov kyseliny škoricovej bola z konárov *Ph. coronarius* L. izolovaná kyselina kávová a protokatechová (17, 18). Z kumarínov literatúra opisuje len hydrangetín, z listov *Ph. coronarius* L. bol izolovaný skopolín a umbeliferón (19). Z chemického hľadiska bol preskúmaný aj druh *Ph. lewisii* Pursh., v ktorom bol opísaný výskyt flavonoidov (mono-, di- a triglykozidov) (20). Z listov *Ph. coronarius* L. boli izolované dva flavónové glykozidy (apigenín- a luteolín-7-*O*-glukozid) (21). Ďalej z pajazmínu vencového boli izolované a identifikované aj triterpény: taraxasterol, α- a β-amyrín, kyselina ursolová a oleanolová, uvaol, ako aj zmes steroidov (najväčší podiel tvoril stigmasterol-3-β-D-glukozid) (17, 19). V druhoch *Ph. caucasicus* Koehne a *Ph. grandiflorus* Willd. sa študovalo zloženie silíc (22 – 26). V posledných rokoch podrobnejšie boli identifikované zložky silice druhu *Ph. coronarius* L. (27). Z aminokyselín obsahujú rastliny tohto rodu tryptofán, arginín, β-metylén-L-norvalín a kyselinu 2-amino-3-metylén-4-penténovú (boli dokázané v kultivare ‚Belle Etoile') a v rode bol potvrdený aj výskyt dvoch γ-glutamylpeptidov (28, 29).

V rámci úvodného farmakognostického štúdia už boli stanovené vybrané sekundárne metabolity rastlinného druhu *Ph. coronarius* L. (30). Predmetom nášho štúdia bolo stanovenie ďalších biologicky účinných obsahových látok v tomto rode. Druhy *Ph. schrenkii* Rupr., *Ph. subcanus* Koehne, *Ph. tenuifolius* Rupr. et Maxim boli do výskumu zapojené po prvýkrát.

Experimentálna časť

Rastlinný materiál

Rastlinný materiál tvorili listy a konáre štyroch druhov rodu *Philadelphus* L. (*Philadelphus coronarius* L., *Ph. schrenkii* Rupr., *Ph. subcanus* Koehne, *Ph. tenuifolius* Rupr. et Maxim.), ktoré boli nazbierané v období kvitnutia v Ústave dendrobiológie SAV – Arborétum Mlyňany (rok zberu 2004). Z čerstvo odrezaných konárov sa oddelili listy a kvety a sušili pri izbovej teplote. Pri stanoveniach sme pracovali s listami

Do redakcie prišlo: 10. 7. 2006
Adresa autora: PharmDr. Szilvia Czigle, PhD.
Katedra farmakognózie a botaniky
Farmaceutická fakulta UK
Odbojárov 10
832 32 Bratislava 3

SUMMARY

QUANTITATIVE DETERMINATION OF SELECTED SECONDARY METABOLITES IN SPECIES OF THE GENUS *PHILADELPHUS* L.

Sz. Czigle, V. Vaľko, P. Mučaji, D. Grančai

Some species from genus *Philadelphus* L. (Hydrangeaceae) are favourite ornamental shrubs. Traditional medicine and homeopathy uses water extracts of flowers. Crude water extracts of leaves have been reported to bear cytotoxic and antibacterial activities.

The content of biologically active compounds was determinated in leaves and twigs of *Philadelphus coronarius*, *Ph. schrenkii*, *Ph. subcanus* and *Ph. tenuifolius* by spectrofotometric methods: hydroxycinnamic derivatives using Arnow's method as caffeic acid (leaves: 0.98 – 2.04 %, twigs: 0.25 – 0.40 %); total polyphenols using the pharmacopoeial method (PhS 1) as gallic acid (leaves: 18.04 – 24.80 %, twigs: 3.72 – 4.82 %) and as tannic acid (leaves: 17.46 – 23.11 %, twigs: 3.47 – 4.49 %); tannins by the method of PhS 1 as pyrogalol (leaves: 3.57 – 5.81 %, twigs: 0.48 – 1.46 %); flavonoids using Glasl's methods – *O*-glycosides of apigenin type (leaves: 0.27 – 0.40 %, twigs: 0.01 – 0.04 %) – *O*- glycosides of quercetin type (leaves: 0.15 – 0.28 %, twigs: 0.01 – 0.03 %) – *C*-glycosides od apigenin type (leaves: 0.04 – 0.10 %, twigs: 0.01 – 0.03 %); coumarins using Černý's method as umbelliferone (leaves: 0.44 – 0.50 %, twigs: 0.11 – 0.38 %) and saponins using a pharmacopoeial method (PhBS 4) (haemolysis did not occur in leaves nor in twigs).

Key words: *Philadelphus* L. – quantitative determination – hydroxycinnamic derivates – polyphenols – tannins – flavonoids – coumarins – saponins

Hodnoty CRP a kolorektálna rakovina

Chronický zápal sa považuje za etiologický faktor rakoviny, napriek tomu existovali donedávna len tri práce zaoberajúce sa vztahom medzi C-reaktívnym proteínom (CRP) a kolorektalnou rakovinou – a k tomu ešte s protichodnými výsledkami. Z tohto dôvodu vykonali fínski a americkí vedci prípadovú kontrolnú štúdiu. V kohorte viac ako 29 000 fínskych mužov, ktorí nastúpili na vojenskú službu v rokoch 1985 až 1988, sa našlo 130 prípadov tohto druhu nádorového ochorenia. Postihnuté osoby sa porovnávali s 260 vhodnými kontrolnými osobami bez rakoviny.

Východiskové hodnoty CRP boli u onkologických pacientov o 25 % vyššie ako u kontrolných osôb (0,4 mg/l versus 2,6 mg/l, p = 0,04). Muži v najvyššej kvartile CRP mali v porovnaní s najnižšou kvartilou odds ratio 2,9 pre kolorektálny karcinóm. Vzťah medzi CRP a kolorektálnou rakovinou bol modifikovaný Body-Mass-Indexom, čo inými slovami znamená, že bol silnejší u štíhlych ako u tučných osôb.

GUNTER, M. J. et al.: *Cancer Res*, 66 (4), 2006, s. 2483 – 2487

B. Loučka

Flavonoidné glykozidy *Ligustrum vulgare* L.

P. MUČAJI, M. NAGY, D. GRANČAI, E. ŠVAJDLENKA[1]

Katedra farmakognózie a botaniky, Farmaceutická fakulta UK, Bratislava, [1]Ústav chemických léčiv, Farmaceutická fakulta VFU, Brno

Predložená práca sa venuje izolácii a identifikácii flavonoidných glykozidov z butanolového podielu metanolového extraktu listov Ligustrum vulgare L. (Oleaceae). Chromatografickým delením boli získané deriváty luteolínu (luteolín-7-O-glukozid a luteolín-7-O-rutinozid), apigenín-7-O-rutinozid a kvercetín-3-O--rutinozid (rutín). Látky boli identifikované na základe spektrálnych údajov, porovnaním so štandardami a literatúrnymi údajmi.

Kľúčové slová: *Ligustrum vulgare L.−flavonoidy−polyfenoly*

Ligustrum vulgare L. , zob vtáči z čeľade Oleaceae, je 1 – 3 m vysoký ker rozšírený v mnohých častiach sveta. Ojedinele sa vyskytuje aj ako strom dorastajúci do výšky 5 – 6 m. V ľudovom liečiteľstve rôznych národov sa táto rastlina používa pri prevencii alebo liečbe zápalových ochorení v oblasti ústnej dutiny a horných dýchacích ciest. Už Dioskorides opísal použitie odvaru tejto rastliny pri bolestiach hlavy a žuvanie čerstvých listov odporúčal pri zápaloch nosohltana alebo úst. Žuvanie listov pri aftách sa dodnes zachovalo v tureckej Anatólii (1). V týchto indikáciách sa rastlina používa aj v oblastiach južného Talianska. V ľudovom liečiteľstve Azerbajdžanu sa používa pri hypertenzii a na Cypre ako prostriedok pri reumatických ťažkostiach (2).

Štúdium extraktov tejto rastliny *in vitro* potvrdilo jeho inhibičnú aktivitu na komplement aktivovaný klasickou cestou (3), mierny antibakteriálny účinok proti grampozitívnym baktériám (4) a cytotoxický účinok preukázaný na HeLa bunkách (5). Zistená bola aj výrazná antioxidačná aktivita extraktov plodov a listov pripravených použitím organických rozpúšťadiel rôznej polarity (6–8), ako aj jednotlivých látok polyfenolového charakteru izolovaných z tejto rastliny (9).

Predložená práca sa zaoberá izoláciou a identifikáciou obsahových látok prítomných v butanolovom podiele získaného z metanolového extraktu listov *Ligustrum vulgare* L., ktoré by sa mohli na pozorovaných účinkoch podieľať.

Materiál a metódy

Rastlinný materiál: listy *Ligustrum vulgare* L. boli zbierané v septembri 2002 v Arboréte Mlyňany, Ústav dendrobiológie SAV a identifikované Dr. Tomaškom (Arborétum Mlyňany).

HPLC analýza sa uskutočnila na prístroji Hewlett--Packard HP 1100 s DAD detektorom (monitorovacia vlnová dĺžka 230, 254, 290 a 334 nm). Ako stacionárna fáza bola použitá kolóna Eclipse XDB C18, 50 x 2,1 mm s veľkosťou častíc 1,8 μm. Mobilná fáza: 0 min: 10% acetonitril + 90% 0,2% HCOOH, 36 min: 100% acetonitril. Prietoková rýchlosť 0,3 ml/min, 30 °C. UF spektrá boli zaznamenané DAD detektorom počas HPLC analýz a na prístroji Specord UV-VIS (C. Zeiss, Jena, Nemecko) v metanole a po pridaní špecifických diagnostických skúmadiel. MS spektrá boli merané v negatívnom móde.

Teplota topenia bola meraná na Koflerovom bloku (VEB Analytik Dresden).

Silikagél (typ Silpearl) použitý na stĺpcovú chromatografiu bol od fy. Kavalier, Votice (ČR), Sephadex LH-20 od fy. Pharmacia Biotech (Uppsala, Švédsko) a Polyamid S6 z fy. Riedel De Haen AG (Seelze-Hannover, Nemecko). Silikagél na TLC (Silufol UV_{254}) a celulózové fólie (Lucefol) boli získané od fy. Kavalier, Votice. Silikagélové platne (Kieselgel 60 F_{254}) a polyamidové platne (DC-Alufolien Polyamid 11 F_{254}) boli použité od fy. Merck (Darmstadt, Nemecko). Skúmadlá na detekciu TLC (Naturstoffreagenz A, polyetylénglykol 4000 a anilínftalát boli pripravené podľa literatúry (10). β-glykozidáza pôvodom od fy. Fluka.

Enzymatická hydrolýza: 2 mg látky sa rozpustí v 5 ml zmesi MeOH : H_2O (1 : 1) a po pridaní 2 mg β-glykozidázy sa nechá stáť 24 h pri laboratórnej teplote. Metanol sa následne odparí na rotačnej vákuovej odparovačke a po extrakcii aglykónu chloroformom sa vodná fáza použije na dôkaz sacharidovej zložky molekuly metódou TLC. Chloroformová vrstva slúži na TLC porovnanie aglykónu so štandardami.

Dietary flavonoids induce apoptosis in human leukemia cells. *Leukemia Res,* 29, 2005, s. 573 – 581.
21. ČIPÁK, Ľ., NOVOTNÝ, L., ČIPÁKOVÁ, I., RAUKO, P.: Differential modulation of cisplatin and doxorubicin efficacies in leukemia cells by flavonoids. *Nutr Res,* 23, 2003, s. 1045 – 1057.
22. CHEN, D., DANIEL, K. G., CHEN, M. S., KUHN, D. J., LANDIS-PIWOWAR, K. R., DOU, Q. P.: Dietary flavonoids as proteasome inhibitors and apoptosis inducers in human leukemia cells. *Biochem Pharmacol,* 69, 2005, s. 1421 – 1432.
23. CHOW, J. M., SHEN, S. CH., HUAN, S. K., LIN, H. Y., CHEN, Y. CH.: Quercetin, but not rutin and quercitrin, prevention of H_2O_2-induced apoptosis via anti-oxidant activity and heme oxygenase 1 gene expression in macrophages. *Biochem Pharmacol,* 69, 2005, s. 1839 – 1851.

Poďakovanie: práca bola realizovaná za podpory grantu č. 1/1185/04 VEGA MŠ SR.

Do redakcie prišlo: 10. 7. 2006
Adresa autora: doc. PharmDr. Pavel Mučaji, PhD.
Katedra farmakognózie a botaniky
Farmaceutická fakulta UK
Odbojárov 10
832 32 Bratislava

SUMMARY

P. Mučaji, M. Nagy, D. Grančai, E. Švajdlenka

FLAVONOID GLYCOSIDES
OF *LIGUSTRUM VULGARE* L.

The paper deals with isolation of constituents from butanol portion of methanol extract of leaves of *Ligustrum vulgare* L. (Oleaceae). Derivatives of luteolin (luteolin-7-*O*-glucoside and luteolin-7-*O*-rutinoside), apigenin-7-*O*-rutinoside and quercetin-3-*O*-rutinoside (rutin) were obtained by chromatographic methods. The isolated compounds were identified by spectroscopic means, by comparison with standards and literature data.

Key words: *Ligustrum vulgare* L.–flavonoids–polyphenols

Fajčenie – smrť striehne na 40- až 70-ročných

Vedecké písomníctvo obsahuje pomerne málo štúdií o priamom vplyve ukončenia fajčenia na mortalitu, najmä u žien. Preto Nórski vedci zorganizovali kohortovú štúdiu s obyvateľstvom zahrnujúcou 24 505 žien a 25 034 mužov, narodených v rokoch 1925 až 1951. Základné informácie o fajčiarskych návykoch sa získavali v rokoch 1974 až 1978, potom o 5 rokov a o 10 rokov neskôr. Príčiny úmrtí sa zisťovali z úradných úmrtných listov.

Počas sledovaného obdobia zomrelo 2 333 žien a 4 680 mužov v strednom veku (40 až 70 rokov). V skupine, ktorá nikdy nefajčila zomrelo 9 % žien a 14 % mužov; u silnejších fajčiarov (najmenej 20 cigariet denne) to bolo 26 %, respektíve 41 %. V porovnaní s nefajčiarmi stratili silne fajčiace ženy 1,4 roka života, silne fajčiaci muži 2,7 rokov života. Miera rakoviny pľúc spojenej s fajčiarskym návykom bola približne rovnaká, miera kardiovaskulárneho ochorenia však bola u žien nižšia.

Záver: Ukončenie fajčenia znižuje mortalitu vo veku 40 až 70 rokov u oboch pohlaví silne; k problematike sa žiadajú dalšie štúdie.

VOLLSET, S. E. et al.: *Ann Intern Med*, 144 (6), 2006, s. 381 – 389

B. Loučka

Stanovenie obsahu flavonoidov v jesenných listoch *Ginkgo biloba* L. kolorimetrickou a HPLC metódou

D. TEKEĽOVÁ, J. TÓTH, M. MRLIANOVÁ, SZ. CZIGLE, D. FILIPPOVÁ, D. GRANČAI

Katedra farmakognózie a botaniky, Farmaceutická fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave

Flavonoidy tvoria v štandardizovaných extraktoch z listov ginka dvojlaločného (Ginkgo biloba L.) obsahovo najviac zastúpenú skupinu sekundárnych metabolitov a aj Ph. Eur. 5 v monografii Ginkgo folium vyžaduje ako kritérium kvality stanovenie ich množstva. Listy ginka obsahujú prevažne flavonoly, najmä deriváty kvercetínu, kempferolu a izoramnetínu. V listoch zo spodných konárov staršieho (30-ročného) a dvoch mladších (6 – 9-ročných) stromov ginka rastúcich v Bratislave sme kolorimetrickou metódou s $AlCl_3$ a modifikovanou liekopisnou HPLC metódou stanovili obsah flavonoidov v priebehu jesene počas žltnutia listov až po ich opadanie zo stromu. Pri kolorimetrickej metóde sa stanovila suma flavonoidov vyjadrených ako rutín, pri HPLC metóde sa po kyslej hydrolýze stanovil obsah 3 aglykónov (kvercetín, kempferol, izoramnetín) a podľa požiadaviek Ph. Eur. 5 sa pomocou mólových hmotností prepočítal na obsah glykozidu s M_r 757. Kolorimetrickou metódou sa v listoch staršieho stromu stanovil obsah flavonoidov v rozmedzí 0,8 – 1,6 %, v listoch mladých stromov v rozmedzí 1,1 – 2,4 %. HPLC metódou sa v listoch staršieho stromu stanovil obsah glykozidov v rozmedzí 0,5 – 1,0 %, v listoch mladých stromov v rozmedzí 0,8 – 1,9 %. Suma celkových flavonoidov aj obsah jednotlivých sledovaných flavonoidných aglykónov v priebehu žltnutia listov postupne stúpali a nepozorovala sa priama závislosť od farby listov. Vyšší obsah flavonoidov mali aj žlté opadané listy.

Kľúčové slová: *Ginkgo biloba L. – flavonoidy – kolorimetria – HPLC – jesenné listy*

Úvod

Listy ginka dvojlaločného (*Ginkgo biloba* L.) sú zdrojom liečivých prípravkov, ktoré sa využívajú hlavne pri centrálnych a periférnych poruchách cirkulácie. Vo viacerých európskych krajinách patria registrované prípravky z ginka k najčastejšie predpisovaným liekom na báze rastlinných extraktov a aplikujú sa pri mozgovej ischémii, poruchách periférnych ciev a neurosenzitívnych poruchách (1). Z listov sa pripravujú extrakty, z ktorých najviac využívaným je extrakt označovaný ako EGb 761. Tento extrakt obsahuje viaceré skupiny obsahových látok, z nich najvýznamnejšie z hľadiska množstva ako aj účinku sú flavonoidy a terpénové trilaktóny (ginkolidy a bilobalid) (2). Extrakt sa štandardizuje na obsah 24 % flavonoidov a 6 % terpénových trilaktónov (3). Flavonoidy sú teda najväčšou skupinou obsahových látok extraktu EGb 761 a sú tiež liekopisným kritériom kvality drogy Ginkgo folium v Ph. Eur. 5 (4), monografia je zhodná so znením v Ph. Eur. 4. Prvé vydanie Slovenského liekopisu monografiu Ginkgo folium neobsahuje. V listoch ginka sa flavonoidy nachádzajú prevažne ako flavónové 3-*O*-glykozidy (niektoré acylované) v množstve 0,5 % – 1,2 % (5, 6). Ide najmä o deriváty kvercetínu a kempferolu, deriváty izoramnetínu sa nachádzajú v množstve asi päťnásobne menšom (6). Flavonoidy ginka, najmä kvercetín a kempferol, majú antioxidačnú aktivitu a schopnosť stabilizovať reaktívne formy kyslíka (7).

Ginko dvojlaločné je strom s opadavými listami, ktoré na jeseň žltnú a v našich klimatických podmienkach opadávajú v závislosti od počasia koncom októbra, resp. v novembri. Literárne zdroje uvádzajú, že rastlinnou surovinou na prípravu extraktov z ginka sú listy zelené. Ekonomicky i agrotechnicky výhodné by bolo zbierať listy po ich opadaní na zem, kedy bývajú spravidla už žltozelené alebo žlté. Pretože v literatúre nie sú jednotné údaje o tom, či sa v žltých listoch ginka obsah flavonoidov zvyšuje alebo znižuje, overili sme obsah flavonoidov v listoch na jeseň v priebehu žltnutia týchto listov. Sledovali sme listy zo starších a mladších stromov rastúcich v Bratislave. Obsah flavonoidov sa sledoval dvoma metódami: kolorimetrickou metódou (8) a modifikovanou HPLC metódou podľa Ph. Eur. 5 (4).

Experimentálna časť

Rastlinný materiál

Listy zbierané zo spodných konárov 30-ročného stromu rastúceho v Botanickej záhrade Univerzity Komenského v Bratislave a zo spodných konárov dvoch mladých stromov (strom A a B) rastúcich v Záhrade liečivých rastlín Farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave. Strom A pocha-

Do redakcie prišlo: 10. 7. 2006
Adresa autora: RNDr. Daniela Tekeľová, CSc.
Univerzita Komenského v Bratislave
Farmaceutická fakulta
Katedra farmakognózie a botaniky
Odbojárov 10
83232 Bratislava

SUMMARY

D. Tekeľová, J. Tóth, M. Mrlianová, Sz. Czigle, D. Filippová, D. Grančai

QUANTITATIVE DETERMINATION OF FLAVONOIDS IN AUTUMNAL LEAVES OF *GINKGO BILOBA* L. USING SPECTROPHOTOMETRIC AND HPLC METHODS

Flavonoids constitute the quantitative most significant group of secondary metabolites present in standardised extracts of *Ginkgo* leaves, and the quantification of their content is the criterion of quality of the herbal drug Ginkgo folium according to the Ph. Eur. 5 monograph. Leaves of *Ginkgo biloba* L. mainly contain flavonols, most of all derivatives of quercetin, kaempferol and isorhamnetin. The content of flavonoids in autumnal leaves of lower branches of an older (30 years) and of two younger (6 – 9 years) trees growing in Bratislava was determined using two methods, a colorimetric one using $AlCl_3$ and a modified pharmacopoeial HPLC method. Leaves were studied in the course of turning yellow up to falling of. The content of flavonoids was expressed as rutin when using the colorimetric method; and when using the HPLC method the content of 3 aglycones (quercetin, kaempferol, isorhamnetin) was determined after hydrolysis and calculated as the content of flavone glycosides (M_r 757) using molar weight, according to Ph. Eur. 5. The content of flavonoids as determined using the colorimetric method was 0,8 – 1,6 % in leaves of the older tree, and 1,1 – 2,4 % in leaves of the younger trees. The HPLC method gave the following content of glycosides: 0,5 – 1,0 % in leaves of the older tree, and 0,8 – 1,9 % in leaves of the younger trees. The sum of total flavonoids as well as the content of the respective flavonoid aglycones increased progressively and there was no direct dependence on the leaf colour observed. Yellow defoliated foliage also showed a higher content of flavonoids.

Keywords: *Ginkgo biloba* L. – flavonoids – colorimetry – HPLC – autumnal leaves

Lythrum salicaria L. (vrbica vŕbolistá) – nová rastlina v Slovenskom liekopise 1

M. NAGY, K. RODINOVÁ

Katedra farmakognózie a botaniky, Farmaceutická fakulta UK, Bratislava

Vydaním Slovenského liekopisu (SL1), ktorý je ekvivalentom Európskeho liekopisu došlo k zmene mnohých liekopisných článkov. Slovenský liekopis bol rozšírený aj o drogy na našom území nepoužívané a vo farmaceutickej praxi v podstate neznáme. Jedným z novozaradených liekopisných článkov, ktorý sa v bývalých liekopisoch (ČSL) nikdy nenachádzal, je aj Lythri herba. Drogu tvoria usušené kvitnúce vrcholky, vcelku alebo rezané, druhu Lythrum salicaria L. − vrbice vŕbolistej (1), na Slovensku rozšírenej rastliny, ale bez tradície v ľudovom liečiteľstve. Z tohto dôvodu nebola rastlina a liekopisná droga slovenskej proveniencie doteraz analyzovaná.

Predložená práca sumarizuje doterajší stav poznatkov o chemickom zložení a biologických aktivitách rastliny a po prvý raz uvádza výsledky stanovenia vybraných skupín sekundárnych metabolitov drogy Lythri herba domácej proveniencie.

Kľúčové slová: *Lythrum salicaria* L. – triesloviny – flavonoidy – saponíny – alkaloidy

Botanická charakteristika druhu *Lythrum salicaria* L. – vrbica vŕbolistá

Čeľaď Lythraceae tvorí asi 500 druhov, väčšinou rastúcich v južnej Amerike, ktoré sú zaradené do 21 rodov. Rastliny čeľade *Lythraceae* sú prevažne byliny, no niektoré hlavne neeurópske druhy sú stromy alebo kry (2).

Rod *Lythrum*, s asi tridsiatimi druhmi, je rozšírený po celom svete. Asi 10 z nich sa bežne vyskytuje v Európe a osídľuje hlavne mokriny a bažiny.

Lythrum salicaria L. rastie takmer v celej Európe, od Veľkej Británie až po centrálne Rusko, chýba len na väčšej časti územia Nórska a na severe Fínska a Švédska. Objavuje sa však na všetkých svetadieloch (3). Je hojne rozšírená vo voľnej prírode od nížin až do podhorských oblastí. Osídľuje slatiny, vlhké lúky, brehy tečúcich a stojatých vôd a trstiny, predovšetkým plochy, ktoré bývajú v jarných mesiacoch zaplavené. Obľubuje rašelinové, glejovité pôdy (4). Najlepšie podmienky pre rast má *Lythrum* na miestach zaplavovaných v jarných mesiacoch, ale v čase jej hlavnej sezóny len vlhkých, nezaplavených (5).

Vrbica vŕbolistá je trváca rastlina s jednoročnou vzpriamenou stonkou, vyrastajúcou z trvácneho koreňového systému. Je vysoká 50 − 150 cm, boli však popísané jedince vysoké až 2,7 m. Stonka je zvyčajne jednoduchá, zriedka rozkonárená, štvorhranná, najmä v hornej časti krátkochlpatá. Listy sú protistojné, alebo v trojpočetných praslenoch, kopijovité, na báze zaokrúhlené alebo srdcovité, až 10 cm dlhé a asi 2,5 cm široké (3, 5). Z vrchnej časti sú holé, na rube pozdĺž výraznej žilnatiny krátkochlpaté (4).

Kvety v nakopených praslenoch tvoria až 100 kvetový koncový klas, ktorý je jednoročný. Korunné lístky s rôznym počtom (4 až 8) sú červené alebo červenofialové. Nápadné sú rôzne typy obojpohlavných kvetov, ktoré sa líšia dĺžkou tyčiniek a čneliek. Kvitnú od júla do septembra. Kvety na hlavnej stonke začínajú kvitnúť z dolnej bazálnej časti smerom k vrchným a koncovým kvetom – centripetálne (3, 4).

Plod je tobolka uzavretá v pretrvávajúcom kalichu s množstvom drobných žltohnedých semien, ktorými sa rastlina intenzívne rozmnožuje (3). Rastlina dokáže produkovať až 1 000 toboliek a v každej je 83 až 130 semien. Ľahké semená sa od materskej rastliny roznášajú najčastejšie vodou. Vďaka krásnym purpurovým kvetom sa rastlina používa ako okrasná a na tieto účely boli vyšľachtené viaceré kultivary (5).

Lythrum salicaria býva často zamieňaná s *Epilobium angustifolium* (vŕbovka úzkolistá) napriek tomu, že sa od nej výrazne líši hranatou stonkou, protistojnými listami a kvetmi s piatimi až siedmimi úzkymi, zahnutými okvetnými lístkami. Vŕbovka má oválnu stonku, striedavé listy a kvety so štyrmi širokými bledými okvetnými lístkami. Hneď na prvý pohľad z diaľky je kvetný vrchol vrbice viac kompaktný a hustejší ako pri vŕbovke a máva aj tmavšiu farbu (5).

Obsahové látky

Podľa SL1 droga obsahuje minimálne 5,0 % trieslovín vyjadrených ako pyrogalol (1). Ďalej boli identifikované triterpény (6), antokyány, C-glykozidy flavonoidov a fenolové kyseliny. V najväčšom množstve sú zastúpené triesloviny: od 5 % v sušine stoniek

18. BARÓNIKOVÁ, S., NAGY, M. GRANČAI, D.: Stanovenie vybraných obsahových látok vo vtáčom zobe (Ligustrum delavayanum). *Farm Obz*, 66, 1997, s. 235 – 239.
19. BUČKOVÁ, A. a kol.: *Praktické cvičenia z farmakognózie – chemická časť*. Bratislava: UK, 1993, 169 s.

Do redakcie prišlo: 10. 7. 2006
Adresa autora: prof. Ing. Milan Nagy, CSc.
Univerzita Komenského v Bratislave
Farmaceutická fakulta
Katedra farmakognózie a botaniky
Odbojárov 10
83232 Bratislava

SUMMARY

M. Nagy, K. Rodinová

LYTHRUM SALICARIA L. (PURPLE LOOSESTRIFE) – A NEW PLANT IN SLOVAK PHARMACOPOEIA 1

Lythri herba monograph belongs to the new ones in Slovak pharmacopoeia 1. Drug from species *Lythrum salicaria* L. - purple loosestrife is not used in folks medicine in Slovakia. This is the reason of missing of any slovak provenience drug analyses. This work summarizes actual knowledge on purple loosestrife chemical composition and biological activities. Results for the content determination of tannins (5,57%), hydroxycinnamic acid derivatives (1,22%), flavonoids (0,64%) and phenolic glycosides (0,01%) in slovak drug are presented for the first time. No alkaloids and saponins were detected.

Keywords: *Lythrum salicaria* L. – tannins – flavonoids – saponins – alkaloids

Štúdium chemického zloženia propolisu IV. Analýza vodného extraktu propolisu

J. ČIŽMÁRIK[1], K. HROBOŇOVÁ[2], J. LEHOTAY[2], D. ŠIMKOVÁ[2]

[1]Katedra farmaceutickej chémie, Farmaceutická fakulta UK, Bratislava
[2]Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Bratislava

V rámci štúdia chemického zloženia propolisu bola vypracovaná metóda HPLC stanovenia vybraných organických kyselín vo vodnom extrakte propolisu. Analýza kyseliny chlorogénovej, kyseliny p-hydroxybenzoovej a kyseliny rozmarínovej bola uskutočnená na chromatografickej kolóne typu Symmetry Shield RP s použitím gradientu mobilnej fázy a spektrofotometrickou a fluorescenčnou detekciou (pre kyselinu p-hydroxybenzoovú). Na separáciu kyseliny šikimovej a kyseliny chinovej sa použila ionexová kolóna plnená sulfónovaným styrén-divinylbenzénovým sorbentom vo vodíkovom cykle s izokratickou elúciou mobilnou fázou a spektrofotometrickou detekciou. V testovanej vzorke vodného extraktu propolisu sa zistila prítomnosť kyseliny chlorogénovej (2,7 ± 0,8 µg/g), kyseliny p-hydroxybenzoovej (3,9 ± 1,3 µg/g), kyseliny šikimovej (8,8 ± 1,5 µg/g) a kyseliny chinovej (0,1 ± 0,02 mg/g).
Kľúčové slová: *propolis – vodný extrakt – kyselina šikimová – kyselina chinová – kyselina chlorogénová – kyselina p-hydroxybenzoová – kyselina rozmarínová – HPLC*

Propolis je lepkavá živica vytekajúca z púčikov mnohých stromov, alebo z kôry stromov predovšetkým ihličnatých. Včely zhromažďujú propolis do peľového košíka na zadných nohách a prinášajú ho do úľa. Tam ho premiešavajú s voskom vylučovaným zo špeciálnych žliaz na brušku. Včely používajú propolis na zatmelenie štrbín a rôznych otvorov v úli. Zatmeľujú ním aj cudzie predmety, ako sú napríklad zvyšky živočíchov, ktoré sa dostali do úľa. Slúži aj na obalenie vnútra buniek plástov a má i dezinfekčný účinok. (1)

Mechanizmus vzniku propolisu nie je stále spoľahlivo vyriešený. Zloženie propolisu a jeho vlastnosti závisia od toho, z akých rastlín a za akých podmienok včely zbierajú živice a sekréty. Chemické zloženie rôznych vzoriek propolisu sa môže meniť v závislosti od zdroja.

Na druhej strane aj v rôznych vzorkách propolisu sa nachádzajú vždy tie isté chemické súčasti, nezávisle od rastlinného pôvodu. Kým na určenie geografického pôvodu propolisu sa využíva predovšetkým analýza peľu z danej oblasti a druhu rastlín, na určenie botanického pôvodu propolisu sa využívajú analytické separačné metódy, napr. TLC, GC, HPLC, CE, MS... (2 – 4). HPLC metóda je v systéme s obrátenými fázami často využívaná na analýzu flavonoidov a fenolických kyselín, kým GC s detektorom elektrónového záchytu a MS detekciou je vhodnejšia na neflavonoidné zlúčeniny zahŕňajúce alifatické aj aromatické zlúčeniny (5, 6).

Venované prof. Ing. Jozefovi Tomkovi, DrSc. pri príležitosti 85. narodenín.

Propolis nemožno používať ako surový materiál, ale pred analýzou je potrebná jeho úprava. Najvhodnejšou technikou je viacstupňová extrakcia rozpúšťadlom (etanol, metanol, acetonitril a iné) čím sa získajú frakcie, ktoré možno analyzovať vhodnou metódou. Extrakciou s etanolom možno získať vysoko obohatené frakcie. Najčastejšie sa využíva 70 – 100% etanol. Extrakcia s čistou vodou sa využíva v prípade získania frakcii s vysokým obsahom zlúčenín dobre rozpustných vo vode.

Chemické zloženie propolisu bolo dlho neznáme. Zistilo sa, že sa skladá z 50 – 85 % živíc, 4,5 – 15 % éterických olejov, 12 – 40 % vosku, 4 – 10,5 % trieslovín a z rôznych iných látok, zväčša neidentifikovaných, a z 5 – 10 % mechanických prímesí (1). Vďaka moderným analytickým metódam možno identifikovať stále nové látky nachádzajúce sa v propolise. Viac ako 300 látok vrátane fenolových zlúčenín už bolo identifikovaných v propolisoch získaných z rôznych oblastí. Propolis získaný od včiel je pre svoje antibakteriálne, antivírusové, protiplesňové a protizápalové účinky široko používaný v medicíne, kozmetike a v iných odvetiach priemyslu. Tieto účinky sú prisudzované predovšetkým prítomnosti flavonoidov a fenolových zlúčenín (7). Napríklad kyselina kávová má hlavnú úlohu v antibakteriálnej aktivite propolisu (8, 9). Z fenolových kyselín boli už v propolise identifikované kyselina vanilová (1), škoricová (1), kávová (8), ferulová (9, 1) a ich deriváty.

Cieľom predkladanej práce bola analýza vodného extraktu propolisu metódou HPLC. Pozornosť sa venovala nájdeniu vhodných separačných a detek-

potrebné ďalšie zakoncentrovanie eluátu. V testovanej vzorke vodného extraktu propolisu sa použitím metódy s gradientovou elúciou a detektorom s diódovým poľom zistila prítomnosť kyseliny chlorogénovej (2,7 ± 0,8 μg/g). Kyselinu p-hydroxybenzoovú a kyselinu rozmarínovú nebolo možné vyhodnotiť, keďže v mieste elúcii analytov eluovali aj ďalšie látky z propolisu, ktoré sa nepodarilo odstrániť extrakciou na tuhej fáze ani zmeniť koelúciu zmenou priebehu gradientu. Z tohto dôvodu sa využila možnosť detekcie kyseliny p-hydroxybenzoovej fluorescenčným detektorom, kedy sa už menej prejavovali interferencie z matrice vzorky. Metódou s fluorescenčnou detekciou sa zistila prítomnosť kyseliny p-hydroxybenzoovej nad medzou detekcie (3,9 ± 1,3 μg/g). Na analýzu kyseliny šikimovej a kyselina chinovej bola použitá ionexová chromatografia so spektrofotometrickou detekciou. Použitím tejto metódy sa zistila vo vzorke propolisu prítomnosť kyseliny šikimovej (8,8 ± 1,8 μg/g) a kyseliny chinovej (0,1 ± 0,02 mg/g). Obrázok 3 dokumentuje chromatografické záznamy vodného extraktu propolisu.

Práva nadväzuje na časť III. *Sci Pharm Supll*, 1, 74, S42 (2006)

Literatúra

1. DOBROVODA, I.: Včelie produkty a zdravie. *Bratislava: Príroda,* 1986, s. 203 – 261.
2. PIETTA, P.G., GARDANA, C., PIETTA, A.M.: Analytical methods for quality control of propolis. *Fitoterapia,* 73/1, 2002, s. 7 – 20.
3. CHI, H., HSIEH, A.K., NG, C.L., LEE, H.K., LI, S.F.Y.: Determination of components in propolis by capillary electrophoresis and photodiode array detection. *J Chromatogr A,* 680, 1994, s. 593 – 597.
4. CAO, Y., LOU, CH., FANG, Y., YE, J.: Determination of active ingredients of Rhododendron dauricum L. by capillary electrophoresis with electrochemical detection. *J Chromatogr A,* 943, 2001, s. 153 – 157.
5. MARKHAM, K.R., MITCHELL, K.A., WILKINS, A.L., DALDY, J.A., LU, Y.: HPLC and GC-MS identification of the major organic constituents in New Zealand Propolis. *Phytochemistry,* 42/1, 1996, s. 205 – 211.
6. GÓMEZ-CARAVACA, A. M., GÓMEZ-ROMERO, M., ARRÁEZ-ROMÁN, D., SEGURA-CARRETERO, A., FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ, A.: Advances in the analysis of phenolic compounds in products derived from bees. *J Pharm Biomed Anal,* 41, 2006, s. 1220 – 1234.
7. VELIKOVA, M., BANKOVA, V., TSVETKOVA, I., KUJUNGIEV, A., MARCUCCI, M. C.: Antibacterial ent-kaurene from Brazilian propolis of native stingless bees. *Fitoterapia,* 71, 2000, s. 693 – 696.
8. ČIŽMÁRIK, J., MATEL, I.: Examination of the Chemical Composition of Propolis I. Isolation and Identification of the 3,4- Dihydroxycinnymic Acid (Caffeic Acid) from Propolis. *Separatum Experientia,* 26, 1970, s. 713.
9. ČIŽMÁRIK, J., MATEL, I.: Examination of the chemical composition of propolis 2. isolation and identification of 4-hydroxy-3-methoxycinnamic acid (Ferulic Acid) from propolis. *Apicult Res,* 12 (1), 1973, s. 52 – 54 .
10. GANEM, B.: From glucose to aromatics: recent developments in natural products of the shikimic acid pathway. *Tetrahedrom*, 34, 1978, s. 3353 – 3383.
11. ZGÓRKA, G., KAWKA, S.: Application of conventional UV, Photodiode array (PDA) and fluorescence (FL) detection to analysis of phenolic acids in plant material and pharmaceutical preparation. *J Pharma and Biomed Analysis,* 24, 2001, s. 1065 – 1072.
12. BRAVO, M.N., SILVA, S., COELHO, A.V., VILAS BOAS, L., BRONZE, M.R.: Analysis of phenolic compounds in Muscatel wines produced in Portugal. *Anal Chim Acta*, 563, 2006, s. 84 – 92.

Do redakcie prišlo: 10. 7. 2006

Adresa autora: Prof. RNDr. Jozef Čižmárik, PhD.
Katedra farmaceutickej chémie
Farmaceutická fakulta UK
Odbojárov 10
832 32 Bratislava

SUMMARY

J. Čižmárik, K. Hroboňová, J. Lehotay, D. Šimková

EXAMINATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF PROPOLIS IV. ANALYSIS OF WATER EXRACT OF PROPOLIS

During systematically study of chemical composition of propolis was developed HPLC method for determination of some organic acid in water extract of propolis. Analysis of chlorogenic acid, p-hydroxybenzoic acid and rozmarinic acid was realized in chromatographic column Symmetry Shild RP type with using gradient of mobile phase and spectrophotometric and fluorescence detection (for p-hydroxybenzoic acid). For separation of acids was used ionex column (sulfonatit styrene- divinylbenzene sorbent in hydrogen cycle) with isocratic elution of mobile phase and spectrophotometric detection. In water extract of propolis was determine chlorogenic acid (2,7 ± 0,8 μg/g), p-hydroxybenzoic acid (3,9 ± 1,3 μg/g), shikimic acid (8,8 ± 1,5 μg/g) and quinic acid (0,1 ± 0,02 mg/g).

***Key words*:** propolis – water extract – shikimic acid – quinic acid – chlorogenic acid – p-hydroxybenzoic acid – rozmarinic acid – HPLC

Štúdium chemického zloženia propolisu V. HPLC analýza organických kyselín

J. ČIŽMÁRIK[1], K. HROBOŇOVÁ[2], J. LEHOTAY[2]

[1] Katedra farmaceutickej chémie, Farmaceutická fakulta UK, Bratislava
[2] Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Bratislava

HPLC metóda s C18 kolónou a on-line spektrofotometrickou (pre kyselinu abietovú, chlorogénovú, p-hydroxybenzoovú a rozmarínovú) a fluorescenčnou detekciou (pre kyselinu dehydroabietovú a p-hydroxybenzoovú), izokratickou alebo gradientovou elúciou sa v predkladanej práci použila na separáciu a stanovenie kyselín v etanolickom extrakte propolisu zo Slovenska. Na analýzu kyseliny šikimovej a kyseliny chinovej v etanolovom extrakte propolisu sa použila ionexová chromatografia s izokratickou elúciou a so spektrofotometrickou detekciou.

V testovaných vzorkách propolisu sa zistila prítomnosť kyseliny dehydroabietovej, kyseliny chlorogénovej, kyseliny p-hydroxybenzoovej, kyseliny chinovej a kyseliny šikimovej. Koncentrácia kyselín v propolisoch závisela od rastlinných a poveternostných podmienok za akých včely zbierajú živice a sekréty. Koncentrácia kyseliny dehydroabietovej bola v rozsahu 9,1 – 26,2 µg/g, kyseliny chlorogénovej od 4,2 do 56,6 µg/g, kyseliny p-hydroxybenzoovej od 15,3 do 108,2 µg/g, kyseliny chinovej od 0,2 do 6,2 mg/g a kyseliny šikimovej od 38,0 do 309,0 µg/g.

Kľúčové slová: *propolis – etanolový extrakt – kyselina chinová – kyselina chlorogénová – kyselina p-hydroxybenzoová – kyselina rozmarínová – kyselina šikimová – HPLC*

V našich doterajších prácach týkajúcich sa chemického zloženia propolisu sme z tohto prírodného produktu izolovali a identifikovali niektoré kyseliny – kyselinu 3,4-dihydroxyškoricovú (kyselina kávová) (1), kyselinu 3-hydroxy-4-metoxy škoricovú (kyselina ferulová) (2), kyselinu dehydroabietovú (3,4) a kyseliny chlorogénovú, p-hydroxybenzoovú, šikimovú a chinovú (5).

V tejto práci sme sa zaoberali HPLC analýzou organických kyselín v etanolovom extrakte propolisu s cieľom zamerať sa na hlavné zložky, ktoré sú biologicky aktívne.

Experimentálna časť

Chemikálie

Metanol pre gradientovú HPLC (Merck), kyselina sírová a kyselina mravčia pre analýzu (Mikrochem), kyselina abietová, kyselina dehydroabietová, kyselina chlorogénová, kyselina p-hydroxybenzoová, kyselina rozmarínová, kyselina šikimová a kyselina chinová získaná z ICN Biomedicals.

Vzorky propolisu sa zbierali z úľa pred zimným obdobím a pred spracovaním sa uskladňovali v suchých podmienkach a v tme. Vzorky sa získali z oblasti západného a východného Slovenska z obdobia rokov 2003 – 2005.

Venované doc. DrPH. PhMr. Jaroslavovi Kresánkovi, CSc. pri príležitosti 85. narodenín.

Príprava etanolového extraktu

I. a II. etanolový extrakt (západ SR, 2003 (I), 2004 (II)): Vzorka propolisu (150 g) sa extrahovala 500 ml etanolu pri laboratórnej teplote počas troch dní. Následne sa roztok centrifugoval (1000 g, 10 min).

III. etanolový extrakt (východ SR, 2005): Vzorka propolisu (250 g) sa extrahovala 500 ml etanolu pri laboratórnej teplote počas troch dní. Následne sa roztok prefiltroval.

Chromatografická analýza

Na HPLC analýzu sa použil kvapalinový chromatograf série HP 1100 pozostávajúci z vysokotlakového čerpadla, dávkovacieho ventilu Rheodine, termostatu kolóny, detektora s diódovým poľom a z fluorescenčného detektora.

A. Analýza kyseliny abietovej a dehydroabietovej sa uskutočnila na chromatografickej kolóne typu Separon SGX C18 (125 x 3,9 I. D., 5 µm) spojenej s ochrannou predkolónou (30 x 3.,9 I. D., 5 µm) toho istého typu s použitím mobilnej fázy metanol–voda 87/13 (v/v) s prídavkom 0,05 % kyseliny mravčej. Prietok mobilnej fázy bol 0,5 ml/min, dávkovaný objem 20 µl a teplota kolóny 25 °C. Kyselina abietová sa detegovala použitím spektrofotometrického detektora (chromatogramy sa snímali pri vlnovej dĺžke 238 nm) s elučným časom 14,6 min, ktorý bol on-line spojený s fluorescenčným detektorom na detekciu kyseliny dehydroabietovej (excitačná vlnová dĺžka 225 nm

fluorescenčným detektorom, keď sa už menej prejavovali interferencie z matrice vzorky. Metódou s fluorescenčnou detekciou sa zistila prítomnosť kyseliny p-hydroxybenzoovej nad medzou detekcie. Koncentrácia kyseliny rozmarínovej bola pod medzou detekcie použitej HPLC metódy. Z kyselín „šikimátovej dráhy" sa v testovaných vzorkách charakterizovali kyselina šikimová a kyselina chinová. Výsledky analýzy sú zhrnuté v tabuľke 2. Je zrejmé, že koncentrácia kyselín v propolisoch zo západného (I, II) a východného (III) Slovenska bola rozdielna. Je to pravdepodobne spôsobené vplyvom rozdielnych rastlinných a poveternostných podmienok za akých včely zbierajú živice a sekréty.

Tabuľka 2. Stanovenie kyselín vo vzorkách propolisu

		Propolis (μg/g)	
	I	II	III
Kyselina abietová	< LOD	< LOD	nm
Kyselina dehydroabietová	9,1 ± 1,3	26,2 ± 1,5	nm
Kyselina chlorogénová	16,5 ± 0,8	4,2 ± 0,3	56,6 ± 3,1
Kyselina p-hydroxybenzoová	15,3 ± 1,5	45,3 ± 2,6	108,2 ± 5,2
Kyselina rozmarínová	< LOD	< LOD	< LOD
Kyselina chinová	< LOD	200 ± 10	6200 ± 30
Kyselina šikimová	38,0 ± 2,2	43,3 ± 2,7	309,0 ± 7,5

nm - nestanovované

Práca nadväzuje na časť IV., *Farm Obzor*, 10–11, 75, 2006, s. 284 – 291

Literatúra

1. ČIŽMÁRIK, J., MATEL, I.: Examination of the chemical composition of propolis I. Isolation and identification of the 3,4-dihydroxycinnamic acid (caffeic acid) from propolis. *Experientia,* 26, 1970, s. 713.
2. ČIŽMÁRIK, J., MATEL, I.: Examination of the chemical composition of propolis II. Isolation and identification of 4-hydroxy-3-methoxycinnamic acid (ferulic acid) from propolis. *J Apic Res,* 12 (1), 1973, s. 52 – 54.
3. ČIŽMÁRIK, J., HROBOŇOVÁ, K., LEHOTAY, Y.: Examination of the chemical composition of propolis III. Identification of dehydroabietic acid and abietic acid in propolis. *Sci Pharm Suppl.* 1/74, 2006, s. 42.
4. HROBOŇOVÁ, K., LEHOTAY, Y., ČIŽMÁRIK, J., SKAČÁNI, I.: HPLC determination and MS identification of dehydroabietic and abietic acid in propolis. *J Liq Chromatogr & Rel Technol,* 28, 2005, s. 1725 – 1735.
5. ČIŽMÁRIK, J., HROBOŇOVÁ, K., LEHOTAY, Y., ŠIMKOVÁ, D.: Štúdium chemického zloženia propolisu IV – analýza vodného extraktu propolisu. *Farm Obz*, 75, 2006, v tlači.
6. DOBROVODA, I.: *Včelie produkty a zdravie.* Bratislava: Príroda, 1986, s. 203 – 261.
7. PIETTA, P. G., GARDANA, C., PIETTA, A. M.: Analytical methods for quality control of propolis. *Fitoterapia,* 73/1, 2002, s. S7 – S20.
8. CHI, H., HSIEH, A. K., NG, C. L., LEE, H. K., LI, S. F. Y.: Determination of components in propolis by capillary electrophoresis and photodiode array detection. *J Chromatogr A,* 680, 1994, s. 593 – 597.
9. CAO, Y., LOU, CH., FANG, Y., YE, J.: Determination of active ingredients of *Rhododendron dauricum* L. by capillary electrophoresis with electrochemical detection. *J Chromatogr A,* 943, 2001, s. 153 – 157.
10. GÓMEZ-CARAVACA, A. M., GÓMEZ-ROMERO, M., ARRÁEZ-ROMÁN, D., SEGURA-CARRETERO, A., FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ, A.: Advances in the analysis of phenolic compounds in products derived from bees. *J Pharm Biomed Anal,* 41, 2006, s. 1220 – 1234.

Do redakcie prišlo: 13. 10. 2006

Adresa autora: Prof. RNDr. Jozef Čižmárik, PhD.
Katedra farmaceutickej chémie
Farmaceutická fakulta UK
Odbojárov 10
832 32 Bratislava

SUMMARY

J. Čižmárik, K. Hroboňová, J. Lehotay

EXAMINATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF PROPOLIS V – HPLC ANALYSIS OF ORGANIC ACIDS

In the present study, HPLC methods on C18 column with on-line spectrophotometric (abietic, chlorogenic, rosmarinic, p-hydroxybenzoic acids) and fluorimetric (dehydroabietic, p-hydroxybenzoic acids) detection and isocratic elution or gradient elution were used for separation and determination acids in ethanol extracts of propolis samples from Slovakia. Ion exclusion chromatography with spectrophotometric detection and isocratic elution was used for analysis of shikimic and quinic acids in ethanol extract of propolis.

On the base of HPLC analysis the dehydroabietic acid, chlorogenic acid, p-hydroxybenzoic acid, quinic acid and shikimic acid were identified in tested samples of propolis (propolis tincture). The content of acids in tested propolis samples was different depending on the source of propolis and on the vegetation at the site of collection. The content of dehydroabietic acid in propolis varied from 9.1 to 26.2 μg/g, chlorogenic acid from 4.2 to 56.6 μg/g, p-hydroxybenzoic acid from 15.3 to 108.2 μg/g, quinic acid from 0.2 to 6.2 mg/g and shikimic acid form 38.0 to 309.1 μg/g.

***Key words*:** propolis – ethanol extract – quinic acid – chlorogenic acid – p-hydroxybenzoic acid – rozmarinic acid – shikimic acid – HPLC