

## ИЗУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ВАЛЕРИАНОВОГО ЭФИРНОГО МАСЛА ПОЛУЧЕННОГО ПАРОВОЙ ДИСТИЛЛЯЦИЕЙ

Н. С. Фурса<sup>1</sup>, П. Ю. Шкроботько<sup>2</sup>, Д. Л. Макарова<sup>3</sup>, Д. В. Домрачев<sup>4</sup>,  
С. В. Панченко<sup>2</sup>, И. В. Чикина<sup>1</sup>, О. А. Колосова<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Ярославская государственная медицинская академия

<sup>2</sup> Запорожский государственный медицинский университет

<sup>3</sup> Новосибирский государственный медицинский университет

<sup>4</sup> Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН

<sup>5</sup> Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 20.04.2011 г.

**Аннотация.** При хромато-масс-спектрометрическом исследовании валерианового эфирного масла трех производителей, полученного методом паровой дистилляции, установлено, что состав и накопление монотерпеноидов преобладали в сравнении с сесквитерпеноидами и ароматическими производными. В суммарном виде доминировали производные борнеола, в частности борнилацетат.

**Ключевые слова:** валериана лекарственная, корневища с корнями, эфирное масло, компонентный состав, хромато-масс-спектрометрия.

**Abstract.** By chromat-mass-spectrometry investigation of Valeriana essential oil obtained by distillation with water steam it individual components among which borneol derivatives dominated depended on Valeriana root used for the essential oil obtaining.

**Keywords:** Valeriana officinalis, rhizomas with roots, composition, chromat-mass-spectrometry.

### ВВЕДЕНИЕ

На организм человека многостороннее влияние оказывает валериана лекарственная (*Valeriana officinalis* L.s.l.) [1—3]. В определенной мере оно обусловлено наличием в корневищах с корнями растения эфирного масла, основным компонентом которого является бициклический монотерпеновый изовалерианоборнеоловый эфир [4].

В результате предпринятых ранее исследований эфирного масла сборного цикла валерианы лекарственной нами отмечено, что в нем наиболее разнообразен набор сесквитерпеноидов, меньше монотерпеноидов и особенно ароматических производных нетерпеновой природы. Так, при хромато-масс-спектрометрическом анализе эфирного масла корневищ с корнями валерианы, выращенной в питомнике лекарственных растений ЯГМА, выявлен 91 компонент, из которых идентифицирован 61. Из них 15 монотерпеноидов (*Z*, *E*- $\alpha$ -фарнезен,  $\alpha$ - и  $\beta$ -пинен,  $\alpha$ -фенхен, камфен, лимонен, борнеол, миртенол, их ацетаты и изовалераты, 4-терпинеол,  $\alpha$ -терпенилацетат,  $\beta$ -Е-ионон), 42 сесквитерпеноида ( $\alpha$ - и  $\beta$ -элемен,

$\Delta$ -элемен, циклосативен, пацифигоргия-1(9)-10-диен, пацифигоргия-1(6)-10-диен, сесквитуейен, кариофиллен и его оксид,  $\beta$ -копаен, аромадендрен, гумулен и его 6,7-эпоксид,  $\alpha$ - и  $\gamma$ -мууролен, валерена-4, 7 (11)-диен,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\alpha\gamma$ -куркумен, гермакрен В, валенсен,  $\gamma$ -,  $\delta$ - и  $\Delta$ -кадинен,  $\alpha$ -кадинол, 7-эписелинен, кессан, пацифигоргиол, элемол, спатуленол, ледол,  $\beta$ - и 10-эпи- $\gamma$ -эвдесмол, ализмол, изоспатуленол, эримолигенол, валерианол, валеранон,  $\alpha$ -бизаболол, валереналь, валеренол, Е-валеренилизовалерат), 4 ароматических вещества (*n*-цимол, метиловые эфиры тимола и карвакрола, тимогидрохинондиметиловый эфир). Особого внимания среди них заслуживают сесквитерпеноиды с выраженной седативной активностью, в частности валеренол, валеранон, валереналь [5].

В России ООО «Ботаника ароматехнологии» (г. Москва) дистилляцией с водяным паром из подземных органов валерианы получено эфирное масло. Оно представляло собой текучую жидкость оливкового или коричневого цвета с сильным древесно — бальзамовым или мускусным ароматом. Его рекомендовали для наружного применения в виде массажа, ванны, ингаляции, компресса, для обогащения косметических средств. Показаниями для применения масла являются бессонница, мигрень, заболевания, вызванные стрессом. Под его

© Фурса Н. С., Шкроботько П. Ю., Макарова Д. Л., Домрачев Д. В., Панченко С. В., Чикина И. В., Колосова О. А., 2011

влиянием уменьшается гиперчувствительность кожи и ее реактивность на внешние факторы, оно эффективно при нейродермитах, стрессовых высыпаниях, потертости кожи [6].

Подобным образом получено эфирное масло в ООО «Аспера» (г. Москва) и по заказу ООО «Elfarm» (London, UK) в ООО «Диана +» (г. Ступино) [7,8]. Оно прозрачное желто-зеленого цвета с оттенком чая или сена со стойким древесно — бальзамическим горьковатым запахом. Показания для применения те же, что и в предыдущем случае [7,8]. Компонентный состав эфирных масел отечественных производителей не изучен.

Цель исследования — провести сравнительное хромато-масс-спектрометрическое изучение торговых образцов эфирного масла валерианы.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследований использовали образцы эфирных масел, реализуемых в аптеках. Эфирное масло в ООО «Ботаника ароматехнологии» (г. Москва) получено из подземных органов валерианы Фори (*Valeriana fauriei*), самого восточного вида из сборного цикла валерианы лекарственной, распространенного в Приморском и Хабаровском краях. Номер образца эфирного масла для анализа № 930 от 18.01.07.

Эфирное масло в ООО «Диана+», ПК-12 получено в ноябре 2008 г. из валерианового корня, собранного в Польше. Для получения эфирного масла в ООО «Аспера» использовали корневища с корнями валерианы весеннего сбора, но не указано в инструкции [8] их происхождение. Дата получения эфирного масла 01.2009. Номер партии М 16-29/0109, АЕ 51.

Хромато-масс-спектрометрическое исследование эфирных масел проведено так, как изложено в работе [5]. В первом случае анализ осуществлен 22.10.08, во втором и третьем — 28.05.2010.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В анализируемых образцах эфирных масел идентифицировано 38 соединений (табл. 1 и 2). Из них 22 монотерпеноида, в их числе 4 моноциклических (лимонен, терпинен,  $\alpha$ -терпинеол и его ацетат) и 17 бициклических ( $\alpha$ - и  $\beta$ -пинен, камфен, камфора, миртенол, борнеол, их ацетаты и 3-метилбутаноаты, изоборнеол и его 3-метилбутаноат,  $\alpha$ -фенхен и его ацетат, 1,8-цинеол, сабинен, транс-пино-карвеол и трициклен), 12 сесквитерпеноидов, среди которых 2 моноциклических (гумулен,  $\beta$ -элемен), остальные бициклические и трицикли-

ческие ( $\alpha$  — мууролен, кариофиллен и его оксид, цис-гвайя-4,6-диен, кессан,  $\alpha$ - и  $\beta$ -копаен,  $\alpha$ -цедрен, аромадендрен, спатуленол) и 4 ароматических производных (спирт фенолэтиловый, цимол, метиловые эфиры тимолола и карвакрола).

Меньше всего компонентов (16) идентифицировано в эфирном масле, полученном в ООО «Диана+», несколько больше (18) — в ООО «Аспера». Они представлены главным образом монотерпеноидами ( $\alpha$ - и  $\beta$ -пинен, камфен, лимонен,  $\alpha$ -фенхен, 1,8-цинеол, камфора, борнеол, его ацетат и 3-метилбутаноат, миртенилацетат,  $\alpha$ -терпинеол, терпинолен,  $\alpha$ -фенхилацетат, трициклен), двумя сесквитерпеноидами (гумулен, кариофиллен) и одним ароматическим веществом ( $n$  — цимол). Только в последнем образце выявлены терпинеол и  $\alpha$ -фенхилацетат. Различия между маслами выражались в количественном содержании отдельных веществ (табл. 1.).

Компонентный состав эфирного масла, полученного в ООО «Ботаника ароматехнологии», более разнообразен. В нем идентифицировано 36 компонентов, из которых 19 только в этом масле. В сравнении с упомянутыми маслами лишь в последнем содержались такие монотерпеноиды как сабинен, транс — пинокарвеол, изоборнеол и его 3 — метилбутаноат,  $\alpha$  — терпенилацетат, а также такие сесквитерпеноиды как  $\alpha$  — копаен,  $\beta$  — элемен, цис — гвайя — 4,6 — диен,  $\alpha$  — цедрен, аромадендрен, кессан, спатуленол, кариофиллена окись и ароматические соединения нетерпеновой природы (фенилэтанол, метиловые эфиры тимолола и карвакрола).

Следовательно, в ряду идентифицированных веществ (табл. 1 и 2) общими для всех анализируемых масел являлись 16, из них 13 монотерпеноидов (трициклен,  $\alpha$  — и  $\beta$  — пинен,  $\alpha$  — фенхен, лимонен, 1,8 — цинеол, камфора, борнеол, его ацетат и 3 — метилбутаноат,  $\alpha$  — терпинеол, миртенилацетат), 2 сесквитерпеноида (кариофиллен, гумулен) и одно ароматическое производное ( $n$  — цимол). Максимум большинства (10) из них отмечен в эфирном масле, полученном в ООО «Аспера». В их числе монотерпеноиды (трициклен,  $\alpha$  — и  $\beta$  — пинен,  $\alpha$  — фенхен, камфен, лимонен, борнеол), сесквитерпеноиды (кариофиллен, гумулен) и  $n$  — цимол. Борнилацетата (70,991%), борнил — 3 — метилбутаноата (9,201%) и терпинеола (0,569%) больше всего содержалось в эфирном масле, полученном в ООО «Диана+»; камфоры (0,298%), цинеола (0,149%) и миртенилацетата (1,056%) — «Ботаника ароматехнологии». Мини-

Идентифицированные вещества торговых образцов эфирного масла валерианы

Вещество	1		2		3	
	Время удерживания, мин	Содержание отн., %	Время удерживания, мин	Содержание отн., %	Время удерживания, мин	Содержание отн., %
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
Трициклен	6,632	0,599	6,625	0,851	6,751	0,747
$\alpha$ -Пинен	6,994	1,911	6,987	2,651	7,707	2,433
$\alpha$ -Фенхен	7,108	0,045	7,101	0,060	7,233	0,051
Камфен	7,444	7,341	7,438	9,256	7,569	9,153
Сабинен	—	—	—	—	8,367	0,034
$\beta$ -Пинен	8,313	1,118	8,313	1,460	8,450	1,381
$\mu$ -Цимол	9,931	0,419	9,925	0,552	10,073	0,497
Лимонен	10,065	0,999	10,064	1,377	10,206	1,219
1,8-Цинеол	10,153	0,076	10,147	0,098	10,283	0,149
Терпинолен	—	—	12,158	10,068	—	—
Фенилэтанол	—	—	—	—	13,200	0,758
Транс-пинокарвеол	—	—	—	—	14,054	0,103
Камфора	14,106	0,116	14,100	0,117	14,250	0,298
Изоборнеол	—	—	—	—	14,690	0,469
Борнеол	14,893	3,487	14,880	3,499	15,019	3,123
$\alpha$ -терпинеол	15,781	0,569	15,781	0,522	15,914	0,518
Миртенол	—	—	—	—	16,103	0,135
Метилвый эфир тимола	—	—	—	—	17,307	0,159
Метилвый эфир карвакрола	—	—	—	—	17,467	0,083
$\alpha$ -Фенхилацетат	—	—	16,784	0,158	—	—
Борнилацетат	19,189	70,991	19,163	68,332	19,286	48,861
Миртенилацетат	20,369	0,105	20,369	0,103	20,517	1,056
$\alpha$ -Терпенилацетат	—	—	—	—	21,301	0,170
$\alpha$ -Копасен	—	—	—	—	22,154	0,047
$\beta$ -Элемен	—	—	—	—	22,686	0,047
Цис-гвайя-4,6-диен	—	—	—	—	23,239	0,267

1	2	3	4	5	6	7
$\alpha$ -Цедрен	—	—	—	—	23,302	0,699
Кариофиллен	23,376	2,415	23,370	2,608	23,539	0,860
$\beta$ -Копаен	—	—	—	—	23,924	0,075
Аромандендрен	—	—	—	—	24,141	0,038
Гумулен	24,423	0,114	24,423	0,114	24,596	0,114
$\alpha$ -Мууролен	—	—	—	—	26,016	0,145
Борнил-3-метил-бутаноат	26,403	9,201	26,390	8,004	26,540	6,440
Изоборнил-3-метил-бутаноат	—	—	—	—	26,652	0,091
Кессан	—	—	—	—	26,848	0,049
Миртенил-3-метил-бутаноат	—	—	—	—	27,765	0,109
Спатуленол	—	—	—	—	28,310	0,177
Кариофиллена окись	—	—	—	—	28,478	1,649
Всего	16		18		36	

Примечание: Эфирное масло получено в ООО: 1 — «Диана+», 2 — «Аспера», 3 — «Ботаника ароматехнологии».

мальные значения трициклена,  $\alpha$ - и  $\beta$ -пинена,  $\alpha$ -фенхена, камфена, *n*-цимола, лимонена, 1,8-цинеола, камфоры, гумулена выявлены в эфирном масле, полученном в ООО «Диана+»; борнеола, его ацетата и 3-метилбутаноата,  $\alpha$ -терпинеола, кариофиллена — «Ботаника ароматехнологии» и миртеиацетата — «Аспера».

Во всех эфирных маслах доминировал борнилацетат, значительно меньше, но в довольно значительных количествах содержались камфен, борнил-3-метилбутаноат, борнеол, кариофиллен,  $\alpha$ - и  $\beta$ -пинен. В сумме больше всего обнаружено производных борнеола (табл. 1). Так, в эфирном масле, полученном в ООО «Диана+» она составляла 83,679%, «Аспера» — 79,835% и «Ботаника ароматехнологии» — 59,964%, т. е. в последнем случае значительно ниже, чем в предыдущих.

Показателем эффективности обмена веществ в растениях является выраженность процессов биологического окисления, проявляющаяся накоплением в известной мере кислородсодержащих веществ. В сумме их больше всего отмечено в эфир-

ном масле, полученном в ООО «Диана+», и несколько меньше — «Аспера». По содержанию безкислородсодержащих веществ ближе эфирные масла, полученные в ООО «Аспера» и «Ботаника ароматехнологии».

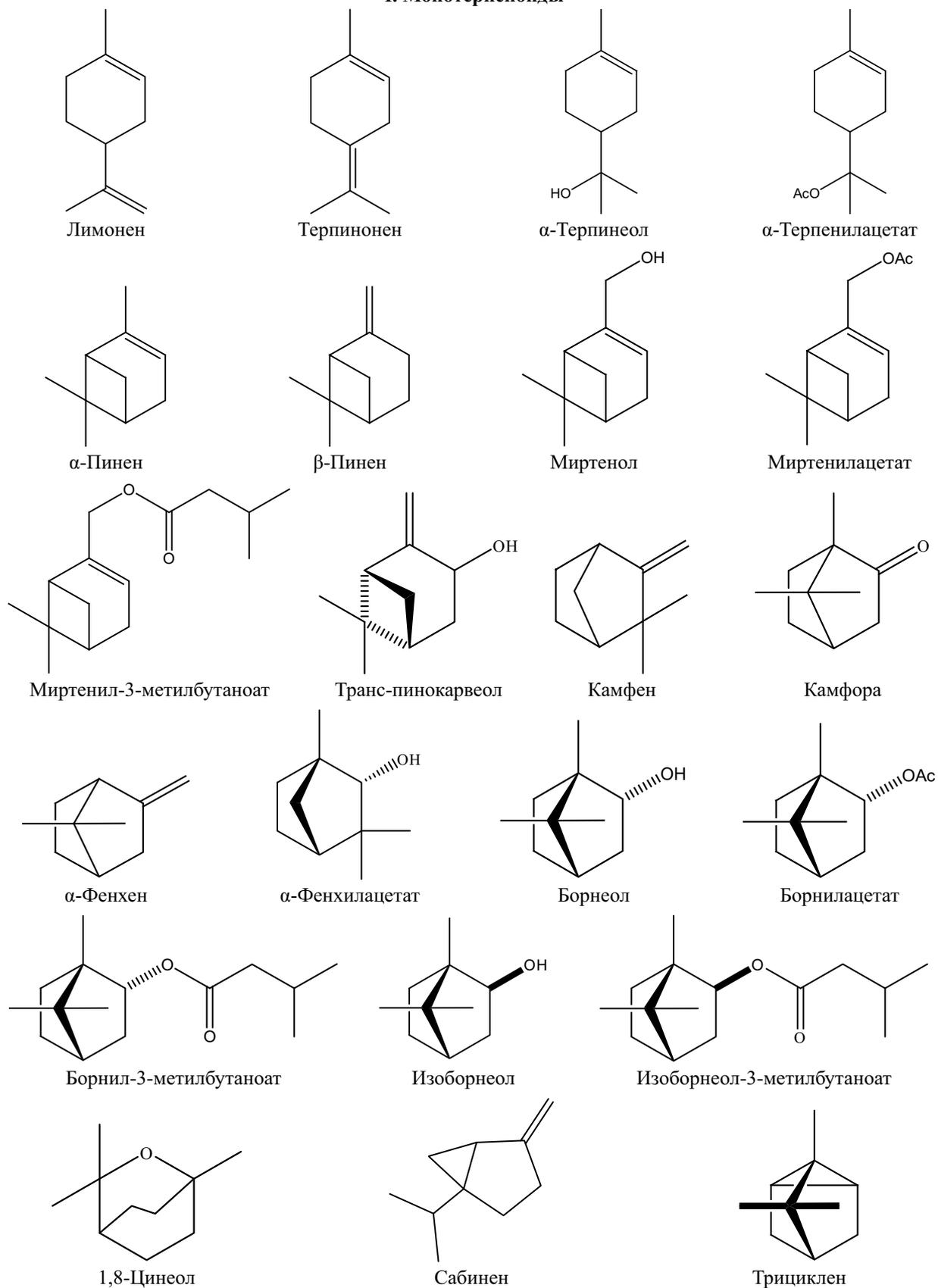
Следует отметить, что ни в одном из проанализированных масел не обнаружены сесквитерпеноиды, в частности валеренал, валеранон и их производные, одни из наиболее седативно активных компонентов валерианового масла, синергизмом действия которых и валепотриатов главным образом обуславливается его седативное действие [1, 2]. Насколько выражен эффект последнего у анализируемых эфирных масел судить сложно [6—8].

## ВЫВОДЫ

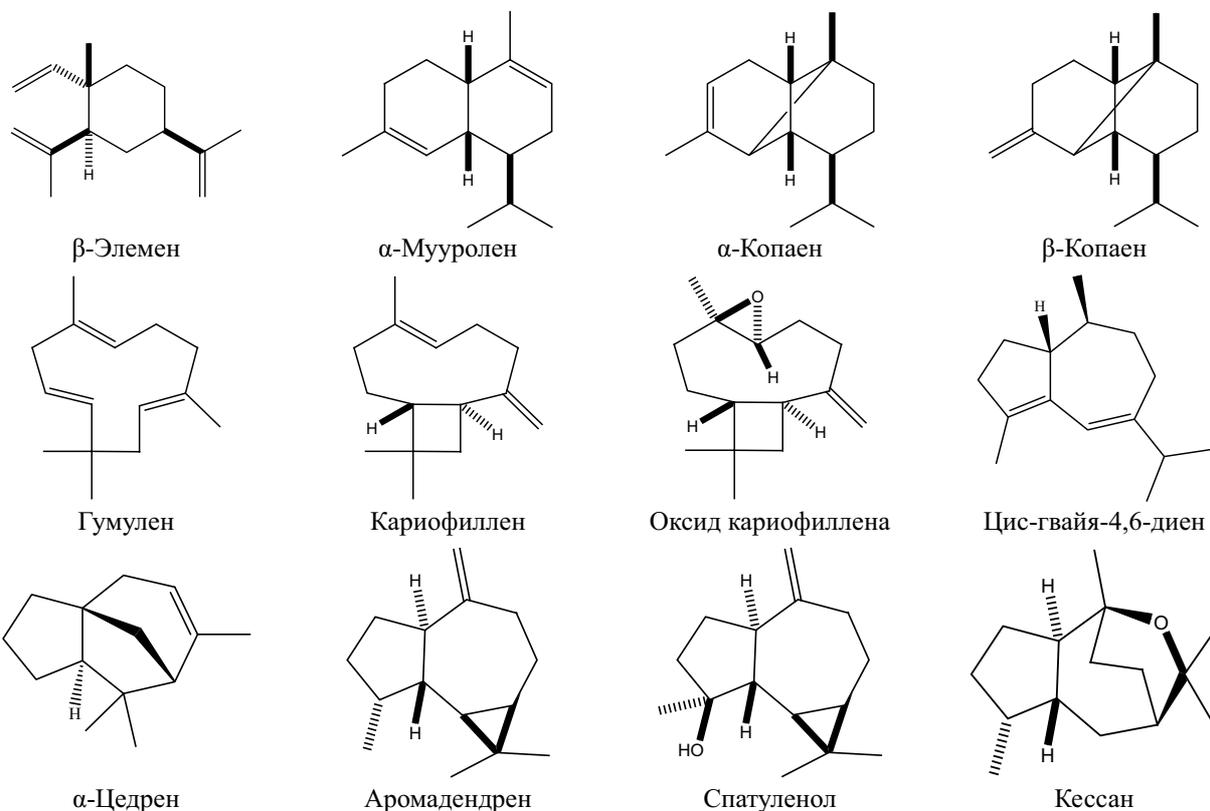
С помощью хромато — масс — спектрометрии валерианового эфирного масла, полученного дистилляцией с водяным паром, идентифицировано 38 соединений, представленных преимущественно монотерпеноидами.

Структурные формулы идентифицированных компонентов эфирных масел валерианы

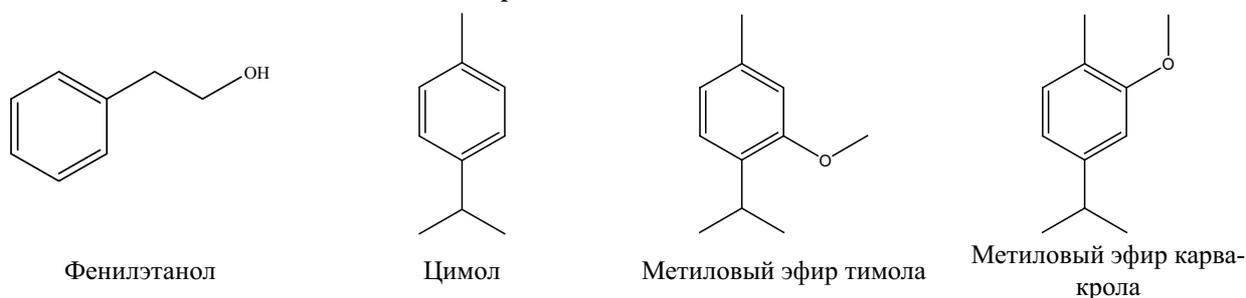
**I. Монартерпеноиды**



**II. Сесквитерпеноиды**



**III. Ароматические соединения**



В результате исследований установлено, что компонентный состав и содержание отдельных компонентов, среди которых преобладали производные борнеола, в частности борнилацетат и камфен, зависели в известной мере, по-видимому, от видовой принадлежности и географического происхождения официального сырья валерианы лекарственной.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Валериана в фитотерапии / Н. С. Фурса [и др]. — Томск: Изд-во НТЛ, 1998. — 211 с.
2. Горбунов Ю. Н. Валерианы флоры России и сопредельных государств / Ю. Н. Горбунов. — М.: Наука, 2002. — 208 с.

3. Ворошилов В. Н. Лекарственная валериана / В. Н. Ворошилов. — М.: АН СС СР, 1959. — 160 с.
4. Куркин В. А. Фармакогнозия: Учебник / В. А. Куркин. — Самара: Офорт, 2007. — 1230 с.
5. Валериана лекарственная: хромато-масс-спектрометрическое исследование летучих соединений, обуславливающих седативный эффект надземных и подземных органов / П. Ю. Шкроботько [и др.] // Новости здравоохранения. — 2009. — № 1. — С. 35—39.
6. Инструкция ООО «Ботаника ароматехнологии» по применению «Эфирное масло валерианы 100% (*Valeriana fauriei*)». — М., 2007. — 2 с.
7. Инструкция ООО «Диана+» по применению «Эфирное масло валерианы». — М., 2008. — 2 с.
8. Инструкция ООО «Аспера» по применению «100% натуральное эфирное масло валерианы лекарственной (*Valeriana officinalis*)». — М., 2009. — 2 с.

*Фурса Николай Сергеевич* — заведующий кафедрой фармакогнозии и фармацевтической технологии Ярославской государственной медицинской академии; тел.: (4852) 72-66-03; e-mail: fgnosia.yma@rambler.ru

*Шкроботько Павел Юрьевич* — ассистент кафедры фармакогнозии с курсом ботаники Запорожского государственного медицинского университета; тел.: (0612) 342-331, e-mail: magic@mail.zp.ua

*Макарова Дарья Леонидовна* — ассистент кафедры фармакогнозии с курсом ботаники Новосибирского государственного университета

*Домрачев Дмитрий Васильевич* — инженер Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Воронцова СО РАН

*Панченко Светлана Валерьевна* — старший лаборант кафедры биохимии Запорожского государственного медицинского университета

*Чикина Ирина Владимировна* — старший лаборант кафедры фармакогнозии и фармацевтической технологии Ярославской государственной медицинской академии; тел.: (4852) 72-66-03; e-mail: fgnosia.yma@rambler.ru

*Колосова Ольга Александровна* — ассистент кафедры управления и экономики фармации и фармакогнозии Воронежского государственного университета; тел.: (473) 239-0445

*Fursa Nikolay S.* — the head of the chair of pharmacognosy and pharmaceutical technology Yaroslavl State Medical Academy; tel.: (4852) 72-66-03, e-mail: fgnosia.yma@rambler.ru

*Shkrobotko Pavel Yu.* — assistant of the department of pharmacognosy with the course of botany Zaporozhje State Medical University; tel.: (0612) 342-331, e-mail: magic@mail.zp.ua

*Makarova Darya L.* — assistant of the assistant of the department of pharmacognosy with the course of botany Novosibirsk State Medical University

*Domrachev Dmitriy V.* — engineer of Novosibirsk N. N. Vorozhtzov Organic Chemistry Institute, Siberian Department of Russian Academy of Science

*Panchenko Svetlana V.* — senior laboratory assistant of the department of biochemistry of Zaporozhje State Medical University

*Chikina Irina V.* — senior laboratory assistant of the department of pharmacognosy and pharmaceutical technology Yaroslavl State Medical Academy

*Kolosova Olga A.* — assistant of the department of management and economics of pharmacy and pharmacognosy of Voronezh State University; tel.: (473) 239-0445