



С.В. Панченко<sup>1</sup>, В.Г. Корнієвська<sup>1</sup>, Ю.І. Корнієвський<sup>1</sup>, М.С. Фурса<sup>2</sup>

## Компонентний склад ефірної олії валеріани лікарської

<sup>1</sup>Запорізький державний медичний університет,

<sup>2</sup>Ярославська державна медична академія

**Ключові слова:** валеріана лікарська, газова хромато-мас-спектроскопія, ефірна олія.

Методом порівняльної газової хроматографії у зразках ефірних олій *Valeriana collina* Wallr. і *V. stolonifera* Czern, зібраних в Запорізькій області, виявлено від 60 до 65 складових, а у *V. grossheimii* Worosch., зібраної в АР Крим та вирощеної в культурі, – відповідно 59 та 61 складова. За допомогою хромато-мас-спектроскопії в ефірних оліях ідентифіковано ряд компонентів: *Valeriana collina* Wallr. – 42, *V. stolonifera* Czern – 43 хімічних сполуки, *V. grossheimii* Worosch – 36, а в культурі – 35 речовин.

### Компонентный состав эфирного масла валерианы лекарственной

С.В. Панченко, В.Г. Корниевская, Ю.И. Корниевский, Н.С. Фурса

На основании результатов сравнительной газовой хроматографии в образцах эфирных масел *Valeriana collina* Wallr. и *V. stolonifera* Czern, собранных в Запорожской области, определили от 60 до 65 составных компонентов, а у *V. grossheimii* Worosch., собранной в АР Крым и в культуре, соответственно 59 и 61 компонент. При помощи хромато-масс-спектроскопии в эфирных маслах идентифицирован ряд компонентов: *Valeriana collina* Wallr. – 42, *V. stolonifera* Czern – 43 химических вещества, *V. grossheimii* Worosch – 36, а в культуре – 35 веществ.

**Ключевые слова:** валериана лекарственная, газовая хромато-масс-спектроскопия, эфирное масло.

### Composition of essential oil valerian

S.V. Panchenko, V.G. Korniyevskaya, Y.I. Korniyevsky, M.S. Fursa

As a result of a comparative gas chromatography in essential oils identified *Valeriana collina* Wallr. and *V. stolonifera* Czern from 60 to 65 constituent elements, while *V. grossheimii* Worosch. meeting in the Crimea and in the culture respectively 59 and 61 components. Using gas chromatography-mass spectroscopy established the structure of essential oils *Valeriana collina* Wallr. – 42, *V. stolonifera* Czern – 43 substances, *V. grossheimii* Worosch – 36, and the culture of 35 substances.

**Key words:** valeriana officinalis, gas chromato-mass spectroscopy, essential oil.

Валеріана лікарська (*Valeriana officinalis* L.s.l.) є збірним видом, до складу якого на Україні входять 15 видів, у тому числі найбільш поширені на півдні України валеріана пагононосна (*V. stolonifera* Czern), в. горбкова (*Valeriana collina* Wallr.) та ендемік Криму валеріана Гроссгейма (*V. grossheimii* Worosch.) [8].

Валеріана лікарська як лікарська рослина має давню історію використання людством.

Починаючи з XIX ст., біологічну активність валеріани пов'язують з її ефірною олією [1,9,19,31]. Вміст ефірної олії у валеріани залежить від виду рослини, її віку, екології, часу заготівлі, умов сушіння та зберігання сировини [1,3–7]. Крім того, опубліковано ряд робіт з інформацією про існування дикорослих видів валеріани з великою кількістю різних хемотипів (рослин, що мають однаковий зовнішній вигляд, але суттєво відрізняються за складом ефірної олії) [7,11–15,20–28]. У зв'язку з цим вчені різних країн світу продовжують вивчення складу ефірної олії кореневищ з коренями валеріани [16–18, 25–26,29,30]. Крім того, згідно з останніми даними, нейромедіаторна активність рослини може бути зумовлена валеріановими кислотами [9,16,18,19]. Транквілізуюча дія валеріани пов'язана з валепотріатами [1], що сприяють усуненню почуття страху і тривоги, допомагають при безсонні.

Експерименти на тваринах показали заспокійливий ефект валеріани на центральну нервову систему, а також її властивість запобігати спазмам. Здійснено велику

кількість клінічних досліджень, особливо в геріатрії, за участю хворих, які страждали на безсоння і нервові розлади. Як правило, препарати валеріани скорочують час засинання і покращують якість сну [1]. Валеріана рекомендується для лікування нейро-вегетативних розладів і легких порушень сну як у дорослих, так і у дітей. Часто валеріану застосовують разом з іншими седативними рослинними препаратами, наприклад, пасифлорою або глідом.

За сучасними даними, хімічний склад ефірної олії валеріани лікарської дуже складний, в ній ідентифіковано 84 речовини [7,28]. При дослідженні різних зразків сировини збірного виду валеріани лікарської встановлено три хемотипи ефірної олії, що відрізнялись за кількісним складом компонентів, що підтверджують і здійснені дослідження [3–7,10,18].

### Мета роботи

За допомогою газово-рідинної хроматографії з мас-спектрометричним детектором вивчити склад ефірної олії в пагононосної (*V. stolonifera* Czern.), в. горбкової (*V. collina* Wallr.) та в. Гроссгейма (*V. grossheimii* Worosch.).

### Матеріали і методи дослідження

Зразки сировини заготовлені у жовтні 2011 року: в. пагононосної (Запорізька обл., Канцерівська балка), в. горбкова (правий берег Дніпра, м. Запоріжжя); в. Гроссгейма (АР Крим, Кримський заповідник, Альмінське лісництво) та вирощена в культурі с.м.т. Томаківка, Дніпропетровська обл.

## Результати хромато-мас-спектрометричної ідентифікації зразків ефірних олій валеріани

Час утримання, хв	Назва компонента	Площа піків, %			
		V.s.	V.c.	V.g.	V.g.k
5.25	Етил 3-метилбутират	-	-	0.340	-
5.3	Етил 2-метилбутират	-	-	0.710	-
5.28-6.18	Ізовалеріанова кислота	0.548	0.506	0.978	4.83
7.59-7.62	α-Пінен	0.285	2.111	0.24	-
8.07-8.12	α-Фенхен	0.709	5.012	-	-
8.08-8.18	Камфен	0,180	1.650	3.99	-
9.03-9.06	β-Пінен	0.117	0.588	0.35	-
10.64	Пара-цимен	-	-	0.12	-
10.78-10.8	Лимонен	0.205	0.802	0.82	-
13.79	Ізоамілвалерат	-	-	0.19	-
15.98-16.03	Борнеол	1.679	0.360	0.16	4.576
16.26	Терпинен-4-ол	0.667	0.593	0.28	0.315
16.79-16.86	Миртенол	1.952	0.548	0.59	0.680
17.88-18.19	Метилкарвакрол	0.297	-	0.10	-
17.89	Метилтимол	-	-	0.20	-
18.6	Метилізокарвакрол	-	-	0.11	-
18.24	Гексилізовалерат	0.176	-	-	0.194
19.63-19.67	Борнілацетат	11.259	11.411	13.07	4.792
19.83	Сабінілацетат	0.350	0.225	-	-
19.69	Ізоборнілацетат	-	0.259	-	-
19.84	Пінокарвілацетат	-	-	0.14	-
20.56-20.68	Миртенілацетат	7.752	3.183	12.54	0.486
20.88	Терпинілацетат	0.458	0.684	-	0.608
20.91-21.13	α-Терпинілацетат	0.447	-	0.37	1.090
20.59-21.82	Миртанілацетат	0.192	-	0.22	-
21.29	Евгенол	-	-	0.14	-
22.12	β-Елемен	0.338	0.312	0.26	0.374
22.35	Ізозінгіберен	0.385	0.614	-	0.327
22.53	Диметиловий ефір тімогідроксінона	1.255	1.342	0.50	1.006
22.82	β-Каріофілен	1.056	0.922	-	1.901
23.07	α-Гвайен	0.300	0.352	0.43	0.266
23.32	β-фарнезен	-	-	-	0.210
23.46	Сейшеллен	0.197	-	-	-
23.54	Гумулен	0.571	0.556	0.51	0.810
23.63	Алло-аромадендрен	0.458	0.571	-	0.658
23.67	Дегідроаромадендрен	0.396	0.300	0.41	-
23.86	γ-Куркумен	0.243	0.336	-	-
23.89	β-Іонон	1.020	1.019	-	-
23.92	Аγ-куркумен	0.357	0.576	0.58	0.345
24.00	Гермакрен D	-	0.480	-	-
24.17	Зінгіберен	1.277	2.070	0.54	1.688
24.28	Біциклогермакрен	0.686	0.777	-	1.201
24.41	β-Бісаболен	0.486	0.840	0.15	0.915
24.60	Борніл ізовалерат	-	-	-	0.880
24.63	σ-Кадинен	-	0.191	0.12	-
24.73-	7-епі-α-селінен	0.795	0.905	0.49	0.657
24.96	цис-α-бісаболен	0.429	0.313	-	0.758
24.91-25.09	4-ізопропіл-4а,5-діметилоктагідро-2(1н)-нафталенон	1.545	1.879	0.52	2.109
25.31	Миртенілізовалерат	8.143	7.894	1.56	9.459
25.69	1,6-гермакрадїєн-5-ол	-	-	0.10	-
25.73	Спатуленол	1.383	1.508	-	2.317
25.81	Каріофіленоксид	1.221	1.235	-	1.647
25.82	α-Кадинол	-	-	1.67	-
27.35-27.43	Валеранон	7.425	9.535	22.15	6.925
27.40	α-Бісаболол	0.450	0.510	-	1.363
27.87-27.89	Валереналь	16.354	12.376	-	11.568
28.91	транс-валереніл ацетат	0.085	0.287	-	1.059
29.24	цис-валереніл ацетат	0.725	0.431	-	0.509
32.16	транс-валереніл ізовалерат	-	0.316	-	0.504

Примітки: V.s. – валеріана пагононосна, V.c – в. горбкова, V.g. – в. Гросгейма, V.g.k – в. Гросгейма культура.

Ефірні олії зі зразків сировини отримували методом перегонки з водяною парою згідно ДФУ 1,2 [2]. У колбу місткістю 2000 мл додавали 500 мл очищеної води та 40 г свіжоподрібленої на порошок сировини. Дистиляцію проводили зі швидкістю від 3 мл/хв до 4 мл/хв протягом 4 годин. Отримані ефірні олії розчинили у 5 мл гексану, зневоднювали безводним сульфатом натрію і досліджували методом капілярної газової хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням. Вміст ефірних олій у зазначених зразках кореневищ з коренями склав 1,25% для в. пагононосною, в. горбковою та 1,35% для в. Гросгейма.

Отримані зразки ефірних олій хроматографували на газовому хроматографі серії 6890N виробництва «Agilent Technologies» (інжектор 7883 В; мас-селективний детектор 5975).

Умови хроматографування: об'єм проби – 1 мкл; колонка – DB-WaX 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм з сорбентом Макрогол 20000 з товщиною шару 0,25 мкм; температура колонки – 40°C 9 хв, підвищення температури 4°C/хв до 250°C, витримка при 250°C 9 хв. Температура випаровувача 300°C, ділення потоку (гелій) = 1:20; V<sub>He</sub> = 1,9 мл/хв (52 см/с).

Детектування: електронно-ударна іонізація (70 еВ); температура камери іонізації 230°C; температура квадруплю 150°C. Ідентифікацію компонентів зразків проводили за допомогою бібліотеки спектрів NIST05a.

#### Результати та їх обговорення

Результати ідентифікації компонентів чотирьох зразків ефірних олій наведено в таблиці 1. Вміст окремих компонентів у зразках ефірних олій оцінювали методом нормалізації (площу піків представляли у відсотках до суми всіх площ піків на хроматограмі зразка, за винятком піку розчинника).

З даних, наведених в таблиці 1, видно, що ряд компонентів, які входять до складу ефірних олій у зразках ефірних олій *Valeriana collina Wallr.*, *V. stolonifera Czern*, зібраних в Запорізькій області, виявлено від 60 до 65 складові, а у *V. grossheimii Worosch.*, зібраної в АР Крим та вирощеної в культурі, відповідно 59 і 61 складових. За допомогою хромато-мас-спектроскопії в ефірних оліях ідентифіковано ряд компонентів *Valeriana collina Wallr.* – 42, *V. stolonifera Czern* – 43 хімічні сполуки, *V. grossheimii Worosch* – 36, а в культурі – 35 хімічних сполук. *Valeriana collina Wallr.*, подібність ефірної олії – 38 сполук; різниця складу – гермакрен D – 0,480%; ізоборнілацетат – 0,259%. Головні компоненти: валереналь – 12,376%, борнілацетат – 11,411%, валеранон – 9,535%; міртенілізовалерат – 7,894%; α-фенхен – 5,012%; міртенілацетат – 3,183%. *V. stolonifera Czern* – подібність ефірної олії – 38 сполук; різниця складу

– метилкарвакрол – 0,297%, гексилізовалерат – 0,176%, α-терпенілацетат – 0,447%, сейшеллен – 0,197%, миртанілацетат – 0,192. Головні компоненти ефірної олії – валереналь – 16,354%, борнілацетат – 11,259%, мертенілізовалерат – 8,143%, мертенілацетат – 7,752%, валеранон – 7,425%. *V. grossheimii Worosch.* зібраної в АР Крим – подібність ефірної олії 17 сполук, а різниця складу 19 сполук ефірної олії, а *V. grossheimii Worosch.* вирощеної в культурі – подібність ефірної олії 17 сполук, різниця складу 18; головні компоненти ефірної олії борнілацетат – 13,07–4,792%; міртенілацетат – 12,54–0,486%; валеранон – 22,15–6,925%.

Аналізуючи дані, наведені в таблиці 1, встановлено, що для всіх зразків ефірних олій валеріан характерні однакові 18 компонентів: ізовалеріанова кислота (0,506–4,830%), борнеол (0,160–4,576%), терпінен-4-ол (0,280–0,667%), міртенол (0,548–1,952%), борнілацетат (4,792–13,07%), миртенілацетат (0,486–12,540%), миртанілацетат (0,192–12,540%), β-елемен (0,260–0,374%), диметилловий ефір тімогідрокінона (0,500–1,342%), α-гвайен (0,266–0,430%), гумулен (0,510–0,810%), аг-куркумен (0,345–0,580%), зінгіберен (0,540–2,070%), β-бісаболен (0,150–0,915%), 7-епі-α-селінен (0,49–0,905), 4-ізопропіл-4а,5-діметилоктагідрол-2(1н)-нафталенон (0,520–2,109%), миртенілізовалерат (1,560–9,459%), валеранон (6,925–22,150%). Головні компоненти всіх чотирьох досліджуваних зразків ефірних олій валеріани є борнілацетат (4,792–13,07%), миртенілацетат (0,486–12,54%), миртенілізовалерат (1,560–9,459%), валеранон (6,925–22,15%), максимум накопичення цих сполук спостерігається у валеріани Гросгейма.

#### Висновки

1. Методом порівняльної газово-рідинної хроматографії в досліджених зразках ефірної олії *Valeriana collina Wallr* виявлено 60 характерних складових, *V. stolonifera Czern* – 65, а у *V. grossheimii Worosch.*, зібраної в АР Крим та вирощеної в культурі, – відповідно 59 та 61 складова.

2. За допомогою хромато-мас-спектроскопії в ефірних оліях ідентифіковано ряд компонентів: *Valeriana collina Wallr.* – 42, *V. stolonifera Czern* – 43 хімічних сполуки, *V. grossheimii Worosch* – 36, в культурі – 35 хімічних сполук.

3. Для всіх зразків ефірних олій валеріан характерні однакові 18 компонентів; головними компонентами всіх чотирьох досліджуваних зразків ефірних олій валеріани є борнілацетат (4,792–13,07%), міртенілацетат (0,486–12,54%), міртенілізовалерат (1,560–9,459%), валеранон (6,925–22,15%), максимум накопичення цих сполук визначено у валеріани Гросгейма.

#### Список літератури

1. Валерианотерапия нервно-психических болезней / Н.С. Фурса, В.Г. Корниевская, Е.А. Григорьева, С.Н. Соленикова, И.Н. Каграманян, Ю.И. Корниевский. – Запорожье: «ИВЦ с/х», 2000. – 348 с.
2. Державна Фармакопея України / Державне підприємство «Науково-експертний фармакопейний центр». – 1-е вид. – Харків: РІПЕГ, 2001. – 556 с.; Доповнення 1. – Харків: РІПЕГ, 2004. – 520 с.; Доповнення 2. – Харків: РІПЕГ, 2008. – 608 с.
3. Корнієвська В.Г. Ефірна олія валеріани лікарської / В.Г. Корнієвська, С.В. Сур, І.П. Лесик // Фармац. журн. – 2000. – №3. – С. 95–97.
4. Порівняльна характеристика ефірної олії валеріани лікарської / В.Г. Корнієвська, Ю.І. Корнієвський, М.С. Фурса, С.В. Сур, О.Г. Макаренко, С.В. Доля // Запорозький мед. ж. – 2003. – №1. – С. 107–110.

5. Порівняльна характеристика компонентів ефірної олії валеріани лікарської / Ю.І. Корнієвський, В.Г. Корнієвська, О.Г. Макаренко, С.В. Панченко, Д.В. Кутова // Запорозький мед.ж. – 2009. – №1 (52). – С. 91–94.
6. Склад ефірної олії – діагностична ознака сировини валеріани / В.Г. Корнієвська, С.В. Сур, Ю.І. Корнієвський, М.С. Фурса // «Научные направления в создании лекарственных средств в фармацевтическом секторе Украины»: Тез. доп. наук. конф. – Харків, 2000. – С. 154–156.
7. Сур С.В. Состав эфирных масел лекарственных растений / Сур С.В. // Растительные ресурсы. – 1993. – №1. – С. 98–117.
8. Флора УРСР. – К., 1961. – 491 с.
9. American Herbal Pharmacopoeia. Valerian Root. – April, 1999. – 25 s.
10. Bos R. A structure of faurinone, a sesquiterpene ketone isolated from *Valeriana officinalis* / Bos R., Hendriks H., Kloosterman J. & Sipma G. // Phytochemistry. – 1983. – Vol. 22. – P. 1505–1506.
11. Bos R. Composition of the essential oils from underground parts of *Valeriana officinalis* L. s.l. and several closely related taxa / Bos R., Woerdenbag H. J., Hendriks H. & Scheffer J.J.C. // Flav. Fragr. J. – 1997. – Vol. 12. – P. 359–370.
12. Bos R. Seasonal variation of the essential oil, valerenic acid and derivatives, and valepotriates in *Valeriana officinalis* roots and rhizomes, and the selection of plants suitable for phytomedicines / Bos R., Woerdenbag H.J., Van Putten F.M.S., Hendriks H. & Scheffer J.J.C. // Planta Medica. – 1998. – Vol. 64. – P. 143–147.
13. Bos R. Essential oil composition of *Valeriana officinalis* ssp. *collina* cultivated in Bulgaria / Bos R., Hendriks H., Pras N., Stojanova A.S. & Georgiev E.V. // J. Essent. Oil Res. – 2000. – Vol. 12. – P. 313–316.
14. Bicchi C. Influence of fibre coating in headspace solid-phase microextraction–gas chromatographic analysis of aromatic and medicinal plants / Bicchi C., Drigo S. & Rubiolo P. // J. Chromatogr. A. – 2000. – Vol. 892. – P. 469–485.
15. Bicchi C. Headspace sorptive extraction (HSSE) in the headspace analysis of aromatic and medicinal parts / Bicchi C., Cordero C., Iori C., Rubiolo P. & Sandra P. // J. High Res. Chromatogr. – 2000. – Vol. 23. – P. 539–546.
16. Chemical Information Review Document for Valerian (*Valeriana officinalis*) [CAS No. 8057-49-6] and Oils [CAS No. 8008-88-6] Supporting Nomination for Toxicological Evaluation by the National Toxicology Program U.S. – November 2009. – 61.
17. Davies N.W. Gas chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicone and Carbowax 20M phases / Davies N.W. // J. Chromatogr. – 1990. – Vol. 503. – P. 1–25.
18. ESCOP Monographs. – ESCOP, Thieme, – London, 2003. – P. 539–546.
19. European Pharmacopoeia. – 5th ed. – Vol. 2. // Council of Europe. – Strasbourg, 2005. – P. 2667–2668.
20. Fokialakis N. Essential Oil Constituents of *Valeriana italica* and *Valeriana tuberosa*. Stereochemical and Conformational Study of 15-Acetoxyvalerone / Fokialakis N., Magiatis P. and Mitaku S. // Z. Naturforsch. – 57 c., – 791D796 (2002); received May 16/June 28, 2002.
21. Georgiev E.V. On the Bulgarian valerian essential oil / Georgiev E.V., Stojanova A.S. & Tchapanov V.A. // J. Essent. Oil Res. – 1999. – Vol. 11. – P. 352–354.
22. Gränicher F. Essential oils from normal and hairy roots of *Valeriana officinalis* var. *sambucifolia* / Gränicher F., Christen P. & Kapetanidis I. // Phytochemistry. – 1995. – Vol. 40. – P. 1421–1424.
23. Hendriks H. Eugenyl isovalerate and isoeugenyl isovalerate in the essential oil of valerian root / Hendriks H., Smith D. & Hazelhoff B. // Phytochemistry. – 1977. – Vol. 16. – P. 1853–1854.
24. Hendriks H. Study of three types of essential oil of *Valeriana officinalis* L. s.l. by combined gas chromatography–negative ion chemical ionization mass spectrometry / Hendriks H. & Bruins A.P. // J. Chromatogr. – 1980. – Vol. 190. – P. 321–330.
25. Letchamo W. Essential oil of *Valeriana officinalis* L. cultivars and their antimicrobial activity as influenced by harvesting time under commercial organic cultivation / Letchamo W., Ward W., Heard B. & Heard D. // J. Agric. Food Chem. – 2004. – Vol. 52. – P. 3915–3919.
26. Paul C. Paciforgianes and tamariscene as constituents of *Frullania tamarisci* and *Valeriana officinalis* / Paul C., König A.W. & Muhle H. // Phytochemistry. – 2001. – Vol. 57. – P. 307–313.
27. Pavlovic M. The essential oil of *Valeriana officinalis* L. s.l. growing wild in Western Serbia / Pavlovic M., Kovacevic N., Tzakou O. & Couladis M. // J. Essent. Oil Res. – 2004. – Vol. 16. – P. 397–399.
28. Raal A. Variation in the composition of the essential oil of *Valeriana officinalis* L. roots from Estonia / Raal A., Orav A., Arak E., Kailas T., and Mati Müürisepp. // Proc. Estonian Acad. Sci. Chem. – 2007. – Vol. 56, №2. – P. 67–74.
29. Tori M., Yoshida M., Yokoyama M. & Asakawa Y. A guaiane-type sesquiterpene, valeracetate from *Valeriana officinalis* / Tori M., Yoshida M., Yokoyama M. & Asakawa Y. // Phytochemistry. – 1996. – Vol. 41. – P. 977–979.
30. Violon C. Comparative study of the essential oils of in vivo and in vitro grown *Valeriana officinalis* L. and *Centranthus macrosiphon* Boiss. by coupled gas chromatography–mass spectrometry / Violon C., Sonck W. & Vercruyssen A. // J. Chromatogr. – 1984. – Vol. 288. – P. 474–478.
31. WHO Monographs on Selected Medicinal Plants. – Vol. 1. – WHO, Geneva, 1999. – P. 267–276.

**Відомості про авторів:**

Панченко С.В., здобувач, ст. лаборант каф. фармакогнозії, фармакології і ботаніки ЗДМУ.

Корнієвська В.Г., к. фарм. н., доцент курсу ботаніки ЗДМУ.

Корнієвський Ю.І., к. фарм. н., доцент, зав. курсу ботаніки ЗДМУ.

Фурса М.С., д. фарм. н., професор, зав. каф. фармакогнозії та фармацевтичної технології ЯДМА.

Надійшла в редакцію 07.07.2012 р.