

УДК 615.322 :547.913

## ИЗУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА И МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ВОЛОДУШКИ ЗОЛОТИСТОЙ СИБИРСКОГО РЕГИОНА

© И.Д. Зыкова\*, А.А. Ефремов

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск,  
660041 (Россия), e-mail: izykova@sfu-kras.ru

Методом хромато-масс-спектрометрии исследован компонентный состав эфирного масла володушки золотистой, полученного исчерпывающей гидропародистилляцией надземной части растения. Идентифицированы 44 основных компонентов эфирного масла и определено их содержание. Отмечено высокое содержание кариофиллена (24,3%), β-пинена (10,4%) и бициклосесквифелландрена (7,4%).

*Ключевые слова:* володушка золотистая, эфирное масло, хромато-масс-спектрометрия.

### Введение

Володушка золотистая – *Valerium aureum* – многолетнее травянистое растение с горизонтальным корневищем, несущим в верхней части много почек. Стебли володушки золотистой ветвистые, достигают 1,5 м длины. Нижние листья продолговато-яйцевидные, с черешком. Стеблевые листья сидячие, яйцевидные, с сердцевидным основанием, стеблеобъемлющие или пронзенные. Зонтики крупные, окружены общей оберткой из 3–5 крупных яйцевидных листочков желтого цвета. Растет володушка золотистая на опушках, лесных лугах, по оврагам в негустых хвойных, березовых или осиновых лесах и по берегам рек. Широко распространена в южной части лесной и лесостепной зонах Красноярского края, в горнолесном поясе и на субальпийских лугах Саян и Кузнецкого Алатау [1].

Сибирские ученые, исследовавшие химический состав и лечебные свойства видов володушки, обнаружили в них сапонины, эфирные масла, алкалоиды, дубильные вещества, спирт рибит, витамин С, каротин [2]. Кроме того, у володушек найдены флавонолы (кверцетин, изорамнетин, рутин, изокверцитрин и нарциссин). В официальной, а ранее в народной медицине виды володушки известны как хорошие желчегонные средства при болезнях печени и желчного пузыря.

Согласно литературным данным в зависимости от содержания в растениях тех или иных биологически активных веществ может происходить избирательное накопление ими некоторых химических элементов [3, 4]. Поэтому представляло интерес изучение компонентного состава эфирного масла володушки золотистой и ее элементного состава в зависимости от исследуемого органа.

### Экспериментальная часть

Исследуемый материал – надземную часть володушки золотистой – собирали в различных местах произрастания растения в окрестностях г. Красноярска в фазе цветения растения в июле – августе 2011 г. Сырье сушили воздушно-теневым способом.

Эфирное масло получали методом гидропародистилляции [5, 6] из воздушно-сухого сырья в течение

---

Зыкова Ирина Деменьтьевна – доцент кафедры химии, кандидат технических наук, e-mail: izykova@sfu-kras.ru  
Ефремов Александр Алексеевич – заведующий лабораторией хроматографических методов анализа центра коллективного пользования, доктор химических наук, профессор, e-mail: AEfremov@sfu-kras.ru

\* Автор, с которым следует вести переписку.

ние не менее 9 ч до прекращения выделения эфирного масла. Основные физико-химические характеристики – плотность и показатель преломления – определяли с использованием высокоточных приборов Mettler Toledo DE 40 Density Meter и Mettler Toledo RE 40D Refractometer с четырьмя значащими цифрами после запятой при 20 °С.

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на хроматографе Agilent Technologies 7890 А с квадрупольным масс-спектрометром MSD 5975 С в качестве детектора с использованием 30-метровой кварцевой колонки HP-5 (сополимер 5%-дифенил – 95%-диметилсилоксан) с внутренним диаметром 0,25 мм. Температура испарителя 280 °С, температура источника ионов 173 °С, газ-носитель – гелий – 1 мл/мин. Температура колонки: 50 °С (2 мин), 50–270 °С (со скоростью 4 °С в минуту), изотермический режим при 270 °С в течение 10 мин.

Содержание компонентов оценивали по площадям пиков, а идентификацию отдельных компонентов производили на основе сравнения времен удерживания и полных масс-спектров с соответствующими данными компонентов эталонных масел и чистых соединений, если они имелись. Для идентификации также использовались данные библиотеки масс-спектров Wiley275 (275 тыс. масс-спектров) [7] и атласа масс-спектров и линейных индексов удерживания [6]. При полном совпадении масс-спектров и линейных индексов удерживания идентификация считалась окончательной.

Определение зольности разных частей растения проводили в трех параллельных пробах путем озоления измельченных образцов в муфельной печи при температуре 550–600 °С при доступе воздуха до полного озоления. Полученную золу после охлаждения взвешивали на аналитических весах. Зольность стеблей составила  $2,4 \pm 0,1\%$ , зольность листьев –  $7,0 \pm 0,2\%$ , зольность цветков –  $6,5 \pm 0,2\%$ .

Содержание минеральных элементов определяли с использованием атомно-эмиссионного спектрометра Thermo Scientific iCAP-6500 DUO и программного пакета iTEVA. Данное оборудование и программное обеспечение предназначено для проведения количественного элементного анализа. Спектрометр оборудован системой двойного обзора плазмы (аксиального и радиального), что позволяет определять элементы как в высокой, так и в низкой концентрации. Исследуемые спектральные линии элементов выбирались так, чтобы они не накладывались на линии других элементов, присутствующих в образцах, что может привести к завышению реальных значений концентрации. Итоговая концентрация элементов определялась сравнением интенсивности аналитического сигнала образца с интенсивностью сигнала калибровочного стандарта на длине волны, соответствующей выбранной линии.

### Обсуждение результатов

Эфирное масло из надземной части володушки золотистой, произрастающей в окрестностях г. Красноярска, представляет собой жидкость бирюзового цвета, легче воды. Определены основные физико-химические характеристики масла: показатель преломления – 1,4812, плотность –  $0,8416 \text{ г/см}^3$ .

Хромато-масс-спектрометрический анализ позволил установить наличие в эфирном масле володушки золотистой более 40 компонентов. Содержание представленных в таблице компонентов превышает 0,2% и составляет 95,9% от цельного масла. Все они являются известными соединениями и легко идентифицируются по масс-спектрам и линейным индексам удерживания.

Представителями ациклических монотерпенов в эфирном масле володушки золотистой являются  $\beta$ -мирцен, образующийся, согласно работе J. Bohlman с соавторами [8], из (+)-3S-линалилдифосфата путем депротонизации промежуточного карбокатиона, и *n*-нонан. Бициклические монотерпены представлены  $\alpha$ -пиненом,  $\alpha$ -фенхеном, лимоненом и  $\beta$ -пиненом, причем биосинтез последнего доминирует. Содержание лимонена, биосинтез которого происходит через депротонизацию 4S-терпенилкатиона [8], составляет 5,4%.

Среди ациклических сесквитерпенов установлено присутствие (E)- $\beta$ -фарнезена, (Z,E)- $\alpha$ -фарнезена, (E,E)- $\alpha$ -фарнезена. Среди бициклических сесквитерпенов доминируют кариофиллен (24,3%), единственный сесквитерпен, который может образовываться как из *транс*-, так и из *цис*-формы неролидилдифосфата [9], и бициклесесквифелландрен (7,4%). Бициклические сесквитерпены представлены также продуктами превращений гермакрановых предшественников – соединениями групп кадинана, среди которых  $\delta$ -кадинен присутствует в количестве 1,8%.

Общее количество кислородсодержащих соединений составляет 11,4%.

Таблица 1. Содержание основных компонентов эфирного масла надземной части володушки золотистой

№	Время удерживания	Линейные индексы удерживания	Компонент	Содержание, в % от цельного эфирного масла
1	6,65	900	<i>n</i> -нонан	1,8
2	7,68	932	$\alpha$ -пинен	2,6
3	8,15	945	$\alpha$ -фенхен	0,2
4	9,11	975	$\beta$ -пинен	10,4
5	9,58	991	$\beta$ -мирцен	1,4
6	10,73	1022	<i>мета</i> -цимол	0,7
7	10,89	1028	лимонен	5,4
8	11,08	1033	бензиловый спирт	0,6
9	11,58	1048	<i>транс</i> - $\beta$ -оцимен	0,2
10	11,95	1058	$\gamma$ -терпинен	0,7
11	13,45	1100	<i>n</i> -ундекан	2,2
12	16,69	1196	дигидрокарвеол	0,2
13	20,01	1287	борнилацетат	2,2
14	20,28	1288	дигидроэдулан	0,2
15	20,46	1300	<i>n</i> -тридекан	2,3
16	23,02	1328	$\alpha$ -копаен	0,8
17	24,54	1422	кариофиллен	24,3
18	24,73	1423	$\beta$ -иланген	0,4
19	24,81	1427	гимачала-2,4-диен	0,2
20	25,40	1432	селин-4(15),5- диен	0,4
21	25,53	1456	гумулен	2,5
22	25,6	1458	( <i>E</i> )- $\beta$ -фарнезен	2,5
23	25,81	1465	<i>цис</i> -муурола-4(14),5-диен	0,5
24	26,14	1484	гермакрен Д	0,2
25	26,41	1494	бициclosесквифелландрен	7,4
26	26,78	1496	( <i>Z,E</i> )- $\alpha$ -фарнезен	4,6
27	26,94	1500	<i>n</i> -пентадекан	6,6
28	27,19	1510	( <i>E,E</i> )- $\alpha$ -фарнезен	2,0
29	27,39	1517	$\gamma$ -кадинен	0,9
30	27,67	1527	$\delta$ -кадинен	1,8
31	27,93	1536	<i>транс</i> -кадина-1,4-диен	0,4
32	28,09	1541	$\alpha$ -кадинен	0,4
33	28,26	1546	$\alpha$ -калакорен	0,3
34	28,55	1554	(4 <i>S</i> )-дигидрокариофиллен-5-он	0,5
35	28,81	1565	( <i>E</i> )-неролидол	0,3
36	29,38	1587	6(5 $\rightarrow$ 4)абео-кариофилл-8(13)-ен-5-ол	1,3
37	29,76	1598	салвиол-4(14)-ен-1-он	0,2
38	30,2	1613	тетрадеканаль	0,3
39	30,52	1625	( <i>Z</i> )-азарон	1,7
40	31,09	1643	$\tau$ -кадинол	0,5
41	31,47	1658	$\alpha$ -кадинол	0,5
42	32,19	1684	( <i>E</i> )-азарон	2,6
43	32,32	1686	$\alpha$ -бисаболол	0,5
44	32,62	1700	<i>n</i> -гептадекан	0,2
ИТОГО				95,9

Известно, что физиологическое действие растительных препаратов обусловлено не только биологически активными соединениями растений, но и макро- и микроэлементным составом. Результаты исследования элементного состава володушки золотистой представлены в таблице 2.

Анализ полученных данных показал, что содержание элементов в надземной части володушки золотистой варьирует в зависимости от изучаемого органа. Четко прослеживается направленное распределение элементов по отдельным органам: в листьях больше всего накапливаются В, Са, Сu, Мn, Si и Sr, в стеблях – Ва, а в цветках – Со, Cd, Ni, Ti, V и Zn. Содержание таких элементов, как Ag, As, Bi, Be, Ga, In, Sb, Se, Sn, составляет не более 0,02 мг/кг.

Таблица 2. Содержание макро- и микроэлементов в различных органах володушки золотистой, мг/ кг а.с.с.

Элемент	Содержание, мг/кг		
	стебли	листья	цветки
Ag	<0,02	<0,02	<0,02
As	<0,02	<0,02	<0,02
B	9,0	21,1	19,0
Ba	26,0	15,5	6,1
Be	<0,02	<0,02	<0,02
Bi	<0,02	<0,02	<0,02
Ca	12,0	25,4	12,6
Co	0,02	0,10	0,12
Cd	0,002	0,004	0,006
Cu	2,1	4,6	4,2
Fe	15,3	67,3	67,0
Mn	27,6	112,1	65,0
Ga	<0,02	<0,02	<0,02
In	<0,02	<0,02	<0,02
Ni	2,02	5,42	7,29
Pb	0,13	0,42	0,42
Sb	<0,02	<0,02	<0,02
Se	<0,02	<0,02	<0,02
Si	34,3	203,0	193,0
Sn	<0,02	<0,02	<0,02
Sr	26,4	44,4	24,0
Ti	1,2	2,5	3,4
V	0,04	0,12	0,15
Zn	4,8	14,0	15,1

Показано, что растение испытывает дефицит меди (Cu) и цинка (Zn). Содержание этих элементов ниже достаточного уровня: 5–30 мг/кг для Cu и 27–150 мг/кг для Zn [10], что может свидетельствовать о недостатке подвижных форм этих элементов в почве. Следует отметить, что максимальная концентрация Zn характерна для цветков, что вполне объяснимо биологическим значением этого элемента, участвующего в процессе формирования генеративных органов.

Железо (Fe) и марганец (Mn) тесно взаимосвязаны в метаболических процессах, и для нормального развития растения их соотношение должно быть в пределах 1,5–2,5 [10]. Соотношение этих элементов находится в норме для листьев растения (1,7) и ниже нормы для стеблей и цветков (0,6 и 1,0, соответственно).

Кремний и стронций концентрируются в листьях володушки, а никель (Ni) – в цветках. Вероятно, это объясняется необходимостью никеля для завершения жизненного цикла растений и развития жизнеспособных семян [11].

Учитывая разнообразное применение исследуемого растения в народной медицине, мы проанализировали содержание свинца (Pb) и кадмия (Cd) как токсичных элементов, регламентируемых для пищевых продуктов. Установлено, что концентрация Pb и Cd во всех органах володушки золотистой не превышает ПДК, принятые для чая [12].

### Заключение

Таким образом, в результате выполненной работы методом хромато-масс-спектрометрии установлен качественный и количественный составы эфирного масла, полученного из надземной части володушки золотистой, произрастающей в окрестностях г. Красноярск. Среди основных компонентов отмечено высокое содержание кариофиллена (24,3%), β-пинена (10,4%) и бициклосесквифелландрена (7,4%).

Результаты изучения элементного состава володушки золотистой позволяют сделать вывод о безопасности применения ее лекарственных форм в народной медицине.

### Список литературы

1. Махов А.А. Зеленая аптека. Красноярск, 1993. 528 с.
2. Израильсон В.Ф. К интродукции представителей *Vapleurum aureum* (L.) // Перспективные полезные растения природной флоры Сибири. Новосибирск, 1973. С. 92–100.

3. Ноздрюхина Л.Р., Гринкевич Н.И. Нарушения микроэлементного обмена и пути его коррекции. М., 1980. 280 с.
4. Мартынов А.М., Чупарина Е.В. Фиалка песчаная (*Viola Aeparia* Dc.) – новый источник макро- и микроэлементов // Сибирский медицинский журнал. 2008. №3. С. 98–99.
5. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск, 2008. 969 с.
6. Щипицина О.С., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирного масла различных вегетативных частей дудника лекарственного Сибирского региона // Химия растительного сырья. 2010. №4. С. 115–119.
7. McLafferty F.W. The Wiley. NBS Registry of Mass Spectral Data; Wiley. London, 1989. 563 p.
8. Bohlman J., Steele C.L., Croteau R. Monoterpene Synthases from Grand Fir (*Abies grandis*) cDNA isolation, characterization, and functional expression of myrcene synthase, (–)-(4S)-limonene synthase, and (–)-(4S)-limonene synthase, and (–)-(1S,5S)-pinene synthase // J. Biol. Chem. 1997. Vol. 272, N35. Pp. 21784–21792.
9. Steele C.L. Sesquiterpene synthases from grand fir (*Abies grandis*) // J. Biol. Chem. 1998. Vol. 273, N4. Pp. 2078–2089.
10. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М., 1989. 439 с.
11. Brown P.H., Welch R.M., Cary E.E. Nickel: a micronutrient essential for higher plants // Plant Physiol. 1987. Vol. 85. Pp. 801–803.
12. Санитарные правила и нормы 2.3.2.1078-01. Гигиенические требования к безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. Продовольственное сырье и пищевые продукты. М., 2002.

Поступило в редакцию 25 февраля 2012 г.

После переработки 30 марта 2013 г.

Zykova I.D.\*, Efremov A.A. THE STUDY OF CHEMICAL COMPOSITION OF ESSENTIAL OIL FROM ABOVE-GROUND PARTS OF BAPLEURUM AUREUM

Siberian Federal University, st. Svobodnyi, 79, Krasnoyarsk, 660041 (Russia), e-mail: izykova@sfu-kras.ru

By means of the method GC-MS was investigated the component composition of essential oil from *Bupleurum aureum*. 4 major components of essential oils and their contents were identified. High levels of caryophyllene (24,3%),  $\beta$ -pinene (10,4%) and bicyclosesquiphellandrene (7,4%) were noted.

*Keywords:* *Bupleurum aureum*, componental composition, method GC-MS.

**References**

1. Makhov A.A. *Zelenaiia apteka*. [Green Pharmacy]. Krasnoyarsk, 1993, 528 p. (in Russ.).
2. Izrail'son V.F. *Perspektivnye poleznye rasteniia prirodnoi flory Sibiri*. [Prospective useful plants of the natural flora of Siberia]. Novosibirsk, 1973, pp. 92–100. (in Russ.).
3. Nozdriukhina L.R., Grinkevich N.I. *Narusheniia mikroelementnogo obmena i puti ego korreksii*. [Violations of trace element metabolism and the way of its correction]. Moscow, 1980, 280 p. (in Russ.).
4. Martynov A.M., Chuparina E.V. *Sibirskii meditsinskii zhurnal*, 2008, no. 3, pp. 98–99. (in Russ.).

---

\* Corresponding author.

5. Tkachev A.V. *Issledovanie letuchikh veshchestv rastenii*. [The study of plant volatiles]. Novosibirsk, 2008, 969 p. (in Russ.).
6. Shchipitsina O.S., Efremov A.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2010, no. 4, pp. 115–119. (in Russ.).
7. McLafferty F.W. *The Wiley. NBS Registry of Mass Spectral Data*, Wiley. London, 1989. 563 p.
8. Bohlman J., Steele C.L., Croteau R. *J. Biol. Chem.*, 1997, vol. 272, no. 35, pp. 21784–21792.
9. Steele C.L. *J. Biol. Chem.*, 1998, vol. 273, no. 4, pp. 2078–2089.
10. Kabata-Pendias A., Pendias Kh. *Mikroelementy v pochvakh i rasteniiakh*. [Trace elements in soils and plants]. Moscow, 1989, 439 p. (in Russ.).
11. Brown P.H., Welch R.M., Cary E.E. *Plant Physiol.*, 1987, vol. 85, pp. 801–803.
12. *Sanitarnye pravila i normy 2.3.2.1078-01. Gigienicheskie trebovaniia k bezopasnosti i pishchevoi tsennosti pishchevykh produktov. Prodovol'stvennoe syr'e i pishchevye produkty*. [Sanitary rules and norms 2.3.2.1078-01. Hygiene requirements for the safety and nutritional value of foods. Food raw materials and food products]. Moscow, 2002. (in Russ.).

*Received February 25, 2012*

*Revised March 30, 2013*