

УДК 615.322: 615.071: 615.074

DOI: 10.18413/2313-8955-2015-1-3-80-88

Корниенко И.В.,
Новиков О.О.,
Писарев Д.И.,
Малютина А.Ю.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭФИРНОГО МАСЛА ШИШКОЯГОД *JUNIPERUS COMMUNIS L.* ИЗ РАЗНЫХ РЕГИОНОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Корниенко Ирина Вячеславовна, ассистент кафедры фармацевтической химии
и фармакогнозии Медицинского института, НИУ «БелГУ»

308015, г. Белгород, ул. Победы, 85, Россия

e-mail: indina@bsu.edu.ru

Новиков Олег Олегович, д.фарм.н. заведующий кафедрой фармацевтической химии
и фармакогнозии Медицинского института, НИУ «БелГУ»

308015, г. Белгород, ул. Победы, 85, Россия

e-mail: novikov@bsu.edu.ru

Писарев Дмитрий Иванович, д.фарм.н., доцент кафедры фармацевтической химии
и фармакогнозии Медицинского института, НИУ «БелГУ»

308015, г. Белгород, ул. Победы, 85, Россия

e-mail: pisarev@bsu.edu.ru

Малютина Анастасия Юрьевна, к.фарм.н., старший преподаватель кафедры
фармацевтической химии и фармакогнозии Медицинского института, НИУ «БелГУ»

308015, г. Белгород, ул. Победы, 85, Россия

e-mail: malyutina_a@bsu.edu.ru

АННОТАЦИЯ

Одним из наиболее известных эфиромасличных растений является можжевельник обыкновенный – *Juniperus communis L.* Биологическая активность шишкоягод *J. communis L.* в значительной мере обусловлена эфирным маслом. Известно, что состав эфирного масла, даже внутри одного вида подвержен значительной вариабельности, что связано в первую очередь с экологическими особенностями произрастания растения. В нашей работе проведен сравнительный анализ химического состава эфирного масла шишкоягод *J. communis L.* из разных регионов России. Методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии изучен химический состав эфирного масла из 4-х регионов России. Полученные результаты свидетельствуют о достаточно стабильном компонентном составе эфирного масла *J. communis L.*, однако количественные показатели различных компонентов в разных регионах отличаются. При этом в составе эфирного масла можно выделить 4-х характерные групп терпенов: бициклические монотерпены, моноциклические монотерпены, моноциклические монотерпеновые спирты и бициклические сесквитерпены. Доминирующей группой являются бициклические монотерпены: α - и β -пинены и камфен. К минорным компонентам эфирного масла *J. communis L.* относятся моноциклические монотерпены, сесквитерпены и спирты: о-цимен, α -лимонен, терпинен-4-ол, α -терпинеол, лонгифолен и кариофиллен. Такой компонентный состав эфирного масла *J. communis L.* можно считать маркерным, что позволит отличить его от любого другого эфирного масла.

Полученные результаты могут быть использованы для объективной оценки норм качества фармакопейного лекарственного растительного сырья – шишкоягод можжевельника.

Ключевые слова: шишкоягоды можжевельника обыкновенного; эфирное масло; терпены; газовая хроматография – масс-спектрометрия.

UDC 615.322: 615.071: 615.074

DOI: 10.18413/2313-8955-2015-1-3-80-88

*Kornienko I.V.,
Novikov O.O.,
Pisarev D.I.,
Malyutina A.Yu.*

**COMPARATIVE ANALYSIS OF THE
ESSENTIAL OIL CHEMICAL COMPOSITION
OF JUNIPERUS COMMUNIS L. CONE
FROM DIFFERENT REGIONS OF THE
RUSSIAN FEDERATION**

Kornienko Irina Vyacheslavovna, Assistant Lecturer

Department of Pharmaceutical Chemistry and Pharmacognosy, The Institute of Medicine,
Belgorod State National Research University, 85 Pobedy St., Belgorod, 308015, Russia
e-mail: indina@bsu.edu.ru

Novikov Oleg Olegovich, Doctor of Pharmacy, Professor

Head of Department of Pharmaceutical Chemistry and Pharmacognosy, The Institute of Medicine,
Belgorod State National Research University
85 Pobedy St., Belgorod, 308015, Russia, e-mail: novikov@bsu.edu.ru

Pisarev Dmitry Ivanovich, Doctor of Pharmacy, Associate Professor

Department of Pharmaceutical Chemistry and Pharmacognosy, The Institute of Medicine
Belgorod State National Research University, 85 Pobedy St., Belgorod, 308015, Russia
e-mail: pisarev@bsu.edu.ru

Malyutina Anastasiya Yurevna, PhD in Pharmacy, Senior Lecturer

Department of Pharmaceutical Chemistry and Pharmacognosy, The Institute of Medicine
Belgorod State National Research University, 85 Pobedy St., Belgorod, 308015, Russia
e-mail: malyutina_a@bsu.edu.ru

АБСТРАКТ

One of the most famous aromatic plants is *Juniperus communis L.* The biological activity of *J. communis L.* cone is largely due to the essential oil. It is known that the composition of the essential oil, even within one species, is susceptible to considerable variation, primarily due to environmental features of the plant growth. In our work, we provide a comparative analysis of the chemical composition of the essential oil of *J. communis L.* cone from different regions of Russia. The chemical composition of the essential oil from 4 regions of Russia was studied with the method of gas chromatography – mass spectrometry. The results indicate a fairly stable component composition of essential oil of *J. communis L.*, but the quantitative indicators of various components in different regions are different. In the composition of essential oils, we can allocate 4 terpenes characteristic groups: bicyclic monoterpenes, monocyclic monoterpenes, monocyclic monoterpenes alcohols, and bicyclic sesquiterpenes. The dominant group is bicyclic monoterpenes: α - and β -pinenes and camphene. The minor components of the *J. communis L.* essential oil include monocyclic monoterpenes, alcohols and sesquiterpenes: o-cymene, α -limonene, terpinen-4-ol, α -terpineol, longifolen and caryophyllene. The component composition of *J. communis L.* essential oils can be considered a marker that will distinguish it from any other essential oils.

The results can be used to objectively assess the quality standards of pharmaceutical medicinal plants – *Juniperus* cones.

Keywords: *Juniperus communis L.* cone; essential oil; terpenes; gas chromatography – mass spectrometry.

Введение Эфирные масла прочно заняли своё место среди аптечного ассортимента. Это в первую очередь обусловлено большой популярностью ароматерапии на сегодняшний день. Действительно, ценные органолептические и антисептические свойства данной группы соединений позитивно сказываются на психосоматическом состоянии и антибактериальной устойчивости организма человека. Чистые эфирные масла обычно внутрь не используются по причине их токсического характера. В организм человека они поступают при местном и внутреннем употреблении, в составе лекарственных растений и препаратов, причём нередко выступая в качестве носителей фармакологического действия. Известно, что наиболее часто лекарственные растения и препараты, содержащие эфирные масла, используются в качестве отхаркивающих и мочегонных средств.

В списке отечественных фармакопейных растений достаточно много объектов, у которых действующими являются эфирные масла. Одним из наиболее известных является можжевельник обыкновенный – *Juniperus communis L.*

Эфирное масло данного растения в значительных количествах содержится в надземных частях – шишкоягодах и хвое, меньше – в коре, древесине и корнях. Причём химический состав между различными частями растения характеризуется качественными и количественными различиями. В качестве фармакопейного объекта используются шишкоягоды растения [1].

Эфирное масло и дистилляты плодов *J. communis L.* содержат более 130 компонентов в составе которого преобладают бициклические углеводороды: α -пинен, мирцен, сабинен, лимонен и β -пинен [4,5,7].

Биологическая активность шишкоягод *J. communis L.* в значительной мере обусловлена эфирным маслом, которое в основном и определяет диуретический, желчегонный, антимикробный и отхаркивающий эффекты растения. Выделяясь через почки, эфирное масло умеренно раздражает их, оказывая диуретическое действие, и одновременно дезинфицирует мочевыводящие пути. Кроме того, оно усиливает секрецию бронхиальных желёз, тем самым, способствуя разжижению

секрета, а также облегчает эвакуацию желчи из жёлчного пузыря [2,3].

Эфирное масло плодов *J. communis L.* обладает антибактериальным и фунгицидным действием в отношении ряда микроорганизмов, таких как *Candida albicans*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* [4].

В ряде экспериментов, в частности на модели дрожжевых грибов было показано, что эфирное масло *J. communis L.* обладает сильной антиоксидантной активностью благодаря блокированию окислительных процессов в клетках путем увеличения активности антиоксидантных ферментов супероксиддисмутазы, каталазы и глутатионпероксидазы [6,8].

Известно, что состав эфирного масла, даже внутри одного вида подвержен значительной вариабельности, что связано в первую очередь с экологическими особенностями произрастания растения: химический состав почвы, влажность воздуха, освещённость и т.д. [4,8] Поэтому и состав эфирного масла у разных экотопов может быть не одинаковым. Однако существует ряд маркерных компонентов, которые обуславливают принадлежность эфирного масла к определённому растительному объекту и кроме того характеризуют их качество.

Цель исследования - определение маркерных компонентов эфирного масла плодов *J. communis L.* для разработки норм качества лекарственного растительного сырья.

Материалы и методы. В качестве объектов исследования использованы образцы эфирного масла *J. communis L.*, полученные из сырья, собранного в разных регионах Российской Федерации: Саратовской, Московской, Ленинградской и Новосибирской областей.

Для надёжного химического анализа такого сложного объекта как эфирные масла требуются гибридные методы анализа, сочетающие в себе как возможность разделения многокомпонентной системы, так и их достоверную детекцию. Поэтому в качестве аналитического инструмента нами использован метод газовой хроматографии – масс-спектрометрии. Измерение проводили на приборе хромато-масс-спектрометр модели GCMS-QP2010 Ultra, фирма-изготови-

тель «Shimadzu», Япония, регистрационный номер №46022-10. Тип средств измерений утверждён приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 28 декабря 2010 г. №5484.

Источник ионов масс-спектрометра работает в режиме электронного удара. Разделение ионов осуществляется квадрупольным масс-фильтром, детектирование – вторичным электронным умножителем с обращённым динодом. Детектирование может быть проведено в режимах селективного ионного детектирования (SIM), или по полному ионному току (SCAN) или в режиме одновременной регистрации SIM/SCAN.

Разделение проводили на колонке:

Zebtron ZB-5MS 30 m L × 0,25 mm ID × 0,25 μm df;

Жидкая фаза: 5%-polysilarylene-95polydimethylsiloxane;

Температурные пределы: от -60 °C до 325/350 °C;

Серийный номер № 238059.

Условия хроматографирования:

Газ-носитель – гелий с постоянным потоком - 0,7 мл/мин;

Анализ осуществлялся в режиме программируемых температур:

Температура колонки программировалась в диапазоне от 70 °C (изотерма 2 мин.) – 230 °C (изотерма 5 минут). Скорость подъёма температуры 3 °C/мин

Температура испарителя – 240 °C;

Температура ионного источника – 250 °C;

Температура интерфейса – 250 °C;

Режим ввода пробы - с делением потока (Split ratio 1/50) – 1,5 мин;

Напряжение на детекторе – 0,7 - 0,84 кВ;

Поток эмиссии – 60 μA;

Объём вводимой пробы – 1 μl.

Детектирование осуществляли в режиме полного ионного тока (SCAN) в диапазоне m/z 70 – 350 Da, со скоростью сканирования 769 и результирующим временем 0,4 сек. Расшифровку компонентного состава эфирных масел *J. communis* L. проводили с использованием библиотечной базы данных масс-спектров NIST 11.

Результаты исследования и их обсуждения

Результаты хроматографирования эфирных масел можжевельника из разных регионов Российской Федерации представлены на рисунках 1- 4.

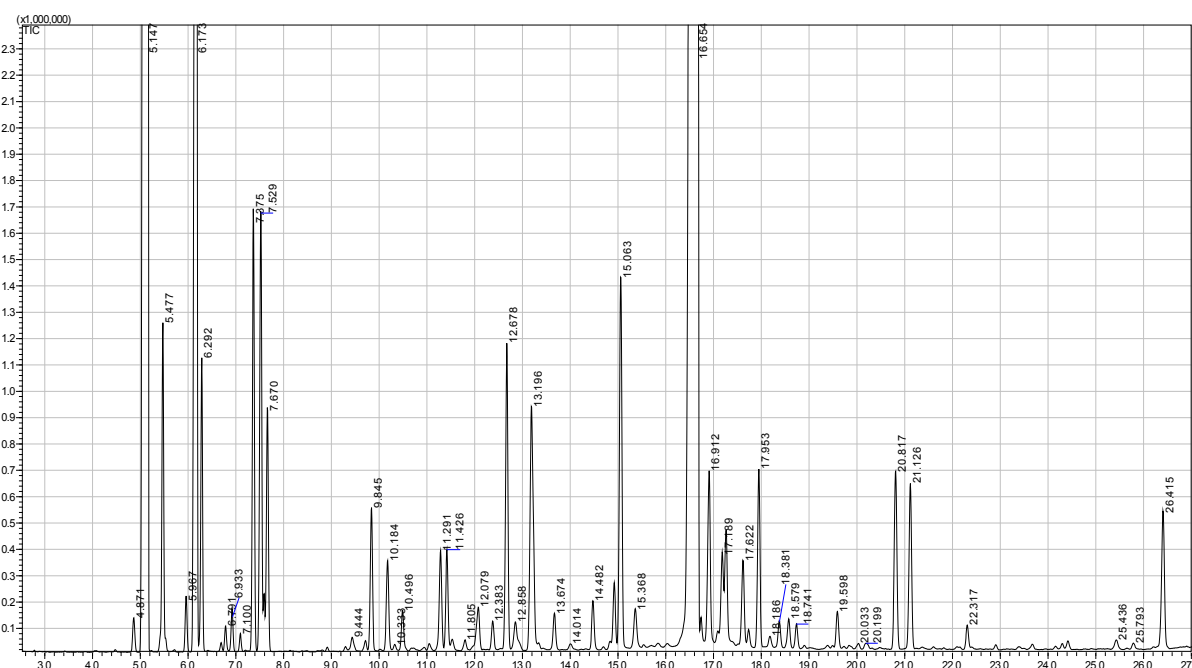


Рисунок 1. Хроматограмма образца эфирного масла *J. communis* L. из Саратовской области

Figure 1. The chromatogram of the essential oil sample of *J. communis* L. from Saratov region

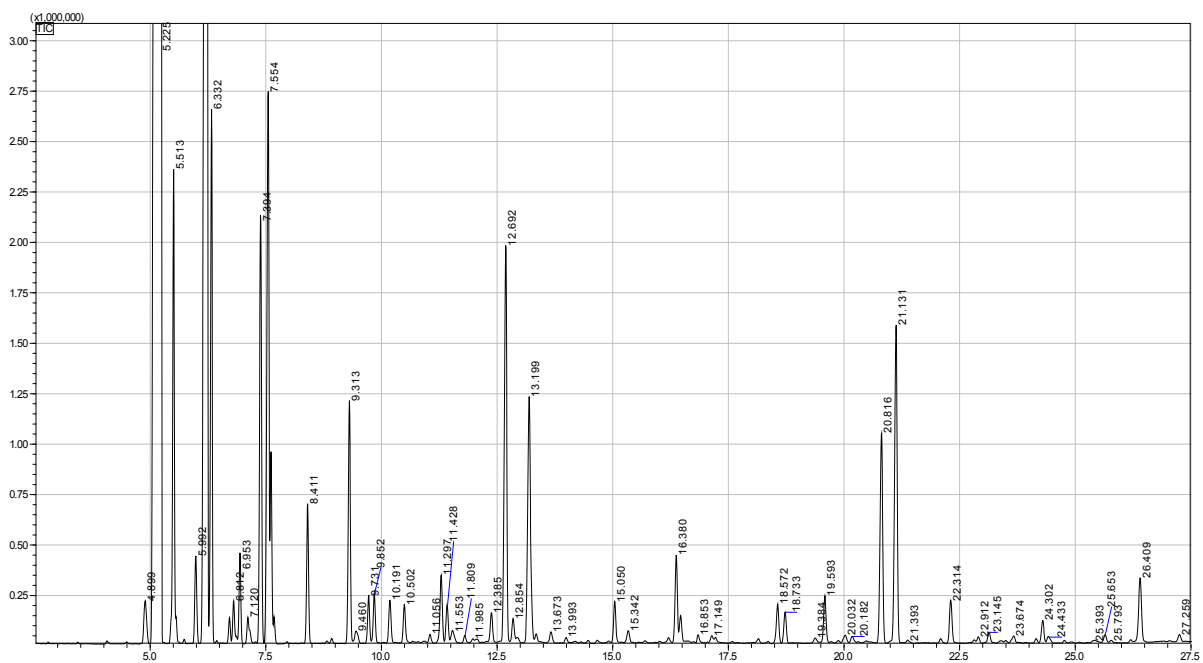


Рисунок 2. Хроматограмма образца эфирного масла *J. communis L.* из Московской области

Figure 2. The chromatogram of the essential oil sample of *J. communis L.* from Moscow region

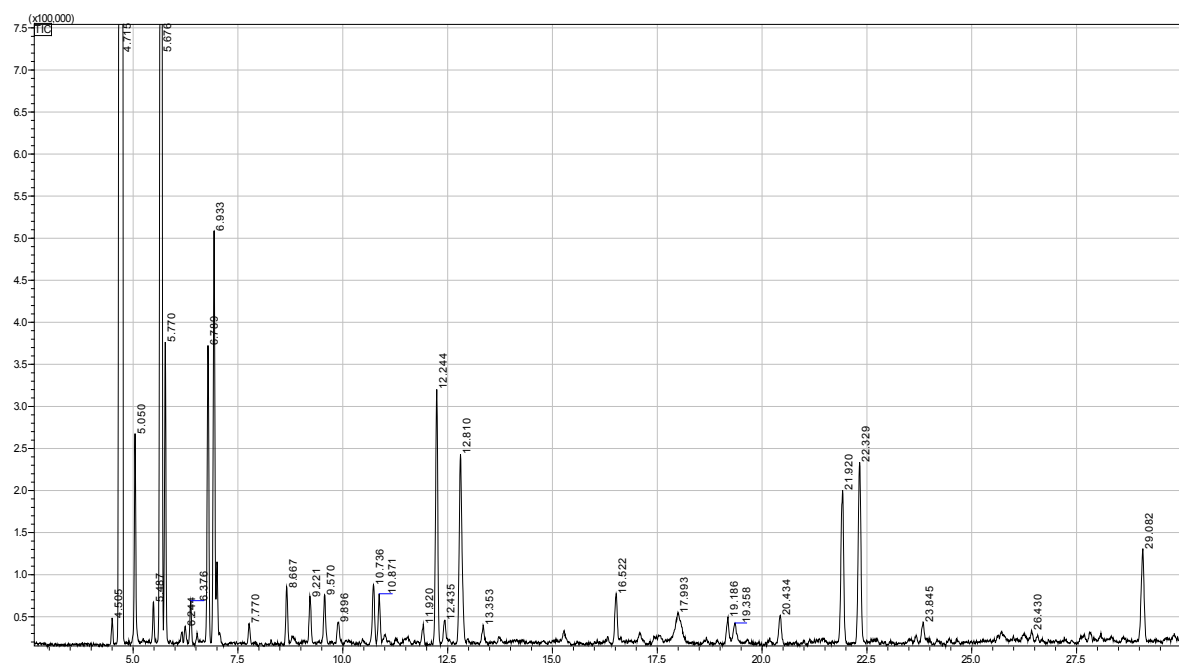


Рисунок 3. Хроматограмма образца эфирного масла *J. communis L.* из Ленинградской области

Figure 3. The chromatogram of the essential oil sample of *J. communis L.* from Leningrad region

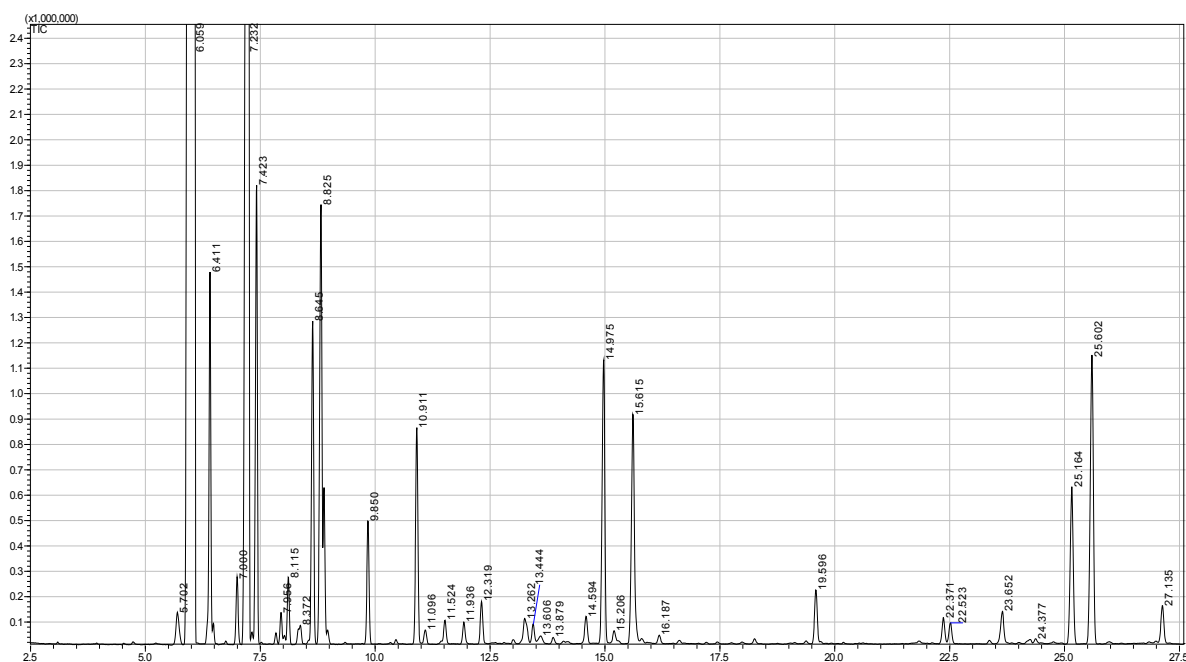


Рисунок 4. Хроматограмма образца эфирного масла *J. communis L.* из Новосибирской области
Figure. 4. The chromatogram of the essential oil sample of *J. communis L.* from Novosibirsk region

Результаты расшифровки компонентного состава эфирного масла *J. communis L.* приведены в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав эфирного масла шишкоягод *J. communis L.* из разных регионов России

Table 1

The essential oil chemical composition of *J. communis L.* cone from different regions of Russia

Индекс удерживания, I_R	Базовый пик, m/z	Идентифицированный компонент	Содержание компонента, %			
			Саратовская область	Московская область	Ленинградская область	Новосибирская область
510	93	А-пинен	33,28	57,70	41,7	59,81
550	9	Камфен	1,12	2,0	0,83	1,70
610	93	В-пинен	8,50	15,02	12,20	14,84
650	119	О-цимен	1,65	2,14	1,30	1,72
730	68	А-лимонен	1,70	2,80	1,70	2,50
750	43	Цинеол	0,88	-	-	-

980	67	А-пинен оксид	0,597	-	-	-
1020	41	(α -пинен-4-ол)	0,42	-	-	0,14
1050	81	Б-фенхол	0,19	-	-	0,25
1080	121	А-терпинолен	-	1,18	-	0,65
1130	41	Пинокарвеол	0,47	-	-	-
1270	71	Терпинен-4-ол	1,38	1,41	1,41	2,0
1310	59	А-терпинеол	1,6	1,44	1,44	1,73
1505	121	А-терпенилацетат	1,73	-	-	-
1660	95	Борнилацетат	32,5	-	-	0,40
1800	93	Каранол	0,90	-	-	-
1960	161	А-лонгипинен	0,20	0,30	-	-
2080	41	Лонгифолен	0,90	1,30	1,30	1,14
2110	93	Б-кариофиллен	0,80	2,0	1,44	2,20

*- жирным выделены специфичные компоненты эфирного масла *J. communis* L.

Выводы:

Результаты, представленные в таблице 1, свидетельствуют о достаточно стабильном компонентном составе эфирного масла *J. communis* L., однако количественные показатели различных компонентов в разных регионах отличаются. При этом в составе эфирного масла можно выделить 4-х характерные групп терпенов: бициклические монотерпены, моноциклические монотерпены, моноциклические монотерпеновые спирты и бициклические сесквитерпены. Доминирующей группой являются бициклические монотерпены, а именно α - и β -пинены и камфен с значительным превалированием первого. Содержание α -пинена в эфирном масле в зависимости от региона варьирует от 30,0 до 60,0%. Концентрация β -пинена колеблется в диапазоне 8,0 – 15,0%. К минорным компонентам эфирного масла *J. communis* L. следует отнести моноциклические монотерпены в частности о-цимен и α -лимонен, моноциклические спирты - терпинен-4-ол, α -терпинеол, а также бициклические сесквитерпены – лонгифолен и кариофиллен. Такой компонентный состав эфирного масла *J. communis* L. можно считать маркерным, что позволит отличить его от любого другого эфирного мас-

ла. Остальные компоненты эфирного масла находятся в следовых количествах. Борнилацетат найден только в одном образце эфирного масла, поэтому его не следует относить к специфическим компонентам.

Полученные результаты могут быть использованы для объективной оценки норм качества фармакопейного лекарственного растительного сырья – шишкоягод (плодов) можжевельника. Дело в том, что в действующей фармакопейной статье на плоды можжевельника в качестве одного из нормируемых показателей, является содержание эфирного масла, определяемое весо-объемным способом, предусматривающим использование метода гидродистилляции. Однако такой подход, учитывая современные мировые тенденции фармацевтической науки, в настоящее время не может быть признан удовлетворительным, поскольку не учитывает состав эфирного масла. Поэтому полученные нами результаты определения качественного и количественного состава эфирного масла плодов *J. communis* L. могут быть использованы для включения в нормативную документацию на указанное лекарственное растительное сырьё.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Государственная фармакопея СССР: Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырьё. МЗ СССР. 11-е изд., доп. М.: Медицина. 1991. 397 с.
2. Корсун В.Ф., Викторов В.К. Можжевельник исцеляющий и омолаживающий. – СПб.: ДИЛЯ. 2001. 192 с.
3. Соколов С.Я. Фитотерапия и фитотерапевтика: рук. для врачей. М.: Мед. информ. агентство. 2000. 976 с.
4. Angioni A., Barra A., Russo M.T., Coroneo V., Dessi S., Cabras P. Chemical composition of the essential oils of Juniperus from ripe and unripe berries and leaves and their antimicrobial activity. *J. Agric. Food Chem.* 2003. Vol. 51, №10. P. 3073-3078.
5. Butkienė R., Nivinskienė O., Mockutė D. Chemical composition of unripe and ripe berry essential oils of Juniperus communis L. growing wild in Vilnius district. *Chemija.* 2004. Vol. 15. №. 4. P. 57– 63.
6. Höferl M., Stoilova I.S., Schmidt E., Wanner J., Jirovetz L., Trifonova D., Krastev L., Krastanov A. Chemical composition and antioxidant properties of Juniper berry (*Juniperus communis* L.) essential oil. Action of the essential oil on the antioxidant protection of *Saccharomyces cerevisiae* model organism. *Antioxidants.* 2014. № 3. P. 81-98.
7. Robbat A., Kowalsick A., Howell J. Tracking juniper berry content in oils and distillates by spectral deconvolution of gas chromatography/mass spectrometry data. *Journal of Chromatography.* 2011. Vol. 1218. P. 5531–5541.
8. Stoilova I. S., Wanner J., Jirovetz L., Trifonova D., Krastev L., Stoyanova A. S., Krastanov A. I. Chemical composition and antioxidant properties of juniper berry (*Juniperus communis* L.) essential oil. *Bulgarian Journal of Agricultural Science.* 2014. Vol. 20, No 2. P. 227-237.

REFERENCES:

1. *State Pharmacopoeia of the USSR: Vol. 2. General methods of analysis. Medicinal plant material. USSR Ministry of Health. 11th ed., Ext. M. : Medicine. 1991. 397 p.*
2. Korsun V.F., Viktorov V.K. *Juniper Healing and Rejuvenating*. SPb.: DILYa. 2001. 192 p.
3. Sokolov S.Ya. *Phytopharmacology and Phytotherapy: A Guide for Physicians*. M.: Medical Information Agency, 2000. 976 p.
4. Angioni A., Barra A., Russo M.T., Coroneo V., Dessi S., Cabras P. Chemical composition of the essential oils of Juniperus from ripe and unripe berries and leaves and their antimicrobial activity. *J. Agric. Food Chem.* 2003. Vol. 51, №10. P. 3073-3078.
5. Butkienė R., Nivinskienė O., Mockutė D. Chemical composition of unripe and ripe berry essential oils of Juniperus communis L. growing wild in Vilnius district. *Chemija*. 2004. Vol. 15. №. 4. P. 57– 63.
6. Höferl M., Stoilova I.S., Schmidt E., Wanner J., Jirovetz L., Trifonova D., Krastev L., Krastanov A. Chemical composition and antioxidant properties of Juniper berry (Juniperus communis L.) essential oil. Action of the essential oil on the antioxidant protection of Saccharomyces cerevisiae model organism. *Antioxidants*. 2014. № 3. P. 81-98.
7. Robbat A., Kowalsick A., Howell J. Tracking juniper berry content in oils and distillates by spectral deconvolution of gas chromatography/mass spectrometry data. *Journal of Chromatography*. 2011. Vol. 1218. P. 5531–5541.
8. Stoilova I. S., Wanner J., Jirovetz L., Trifonova D., Krastev L., Stoyanova A. S., Krastanov A. I. Chemical composition and antioxidant properties of juniper berry (Juniperus communis L.) essential oil. *Bulgarian Journal of Agricultural Science*. 2014. Vol. 20, No 2. P. 227-237.