

Э. Т. Оганесян, З. М. Нерсесян, А. Ю. Пархоменко

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ТРАВЫ КОРИАНДРА ПОСЕВНОГО

ГОУ ВПО Пятигорская ГФА Росздрава, Пятигорск

В надземной части кориандра посевного изучен состав фенольных соединений, аминокислот, макро- и микроэлементов и органических кислот. Методом ВЭЖХ установлено наличие 43 веществ, из них идентифицировано 21 соединение фенольной природы, которые в основном представлены флавоноидами, кумаринами и фенолкарбоновыми кислотами. Такие соединения как апигенин, лютеолин, гиперозид, гесперидин, виценин, диосмин, ориентин, дигидрокверцетин, хризозеириол, катехин, феруловая кислота, галловая кислота, салициловая кислота, дикумарин, 4-оксикумарин, эскулетин, эскулин, яблочная, винная, янтарная кислоты и арбутин, — впервые идентифицированы в данном растении. Впервые изучен элементный и аминокислотный состав, преобладающими являются калий, натрий, кальций, магний и фосфор, из аминокислот — глутамин, аспарагин и аргинин.

Из большого числа культивируемых пищевых растений флоры Кавказа особое место занимает кориандр посевной (*Coriandrum sativum* L.) семейства *Apiaceae* (*Umbelliferae*) — зонтичные.

Плоды этого растения используются как корректирующее средство, а препараты из них, благодаря содержанию эфирного масла, применяют как возбуждающие аппетит и улучшающие пищеварение. Отвар из плодов и травы применяют при неврастении, а также для лечения заболеваний печени, жёлчного пузыря [1].

Имеются рекомендации по использованию плодов кориандра как отхаркивающего, антисептического, а также болеутоляющего средства при гастритах и язвенной болезни желудка. Плоды входят в состав желчегонного и желудочного сборов [2]. В народной медицине народов Закавказья имеется богатый опыт по применению травы кориандра в комплексе с кисло-молочными продуктами как гипотензивного средства. Широкий спектр фармакологической активности травы кориандра посевного обусловлен наличием биологически активных веществ (БАВ), относящихся к разным классам.

Фенольные соединения растения изучены не полностью и сведения о них, порой, противоречивы. Так имеются данные, что надземная часть растения содержит рутин, 3-глюкурониды кемпферола и кверцетина, изокверцитрин и 3-полигликозид кверцетина, хлорогеновую и кофейную кислоты [2, 3]. Другие сведения говорят о наличии в надземной части растения семи лактонов кумариновой природы [3], структура которых до настоящего момента не выявлена. В добавление скажем, что в плодах обнаружены умбеллиферон и скополетин. Более точных и подробных сведений, касающихся химического состава (БАВ) именно травы кориандра, а не плодов, в литературе не имеется.

Цель данной работы заключалась в комплексном исследовании состава фенольных соединений, органических кислот, аминокислот и элементного состава надземной части кориандра.

В качестве объекта исследования использовали надземную часть кориандра посевного, собранную в июле – августе 2005 года в фазу цветения растения. Сырьё высушивали в тени, измельчали и просеивали через сито с диаметром отверстий 5 мм. Остаточная влажность сырья составляла 1,8 – 2,5 %. Из сырья нами были получены эфирная, этилацетатная, бутанольная, этилацетатная-2, водная, эфирно-ацетоновая и две спиртовые (40 и 96 %) фракции. Первые четыре анализировали на наличие полифенолов, две последующие – на наличие органических кислот, а спиртовые – для ВЭЖХ анализа и для изучения аминокислотного состава.

Присутствие кумаринов устанавливали на основе их свойства взаимодействовать со щелочами с последующим образованием азокрасителя с диазосоединением, а также по лактонной пробе [4 – 6]. Наличие флавоноидов доказывали по положительной цианидной пробе [7 – 9]. Проведённые качественные реакции показали преимущественное наличие веществ кумариновой природы в эфирной фракции, а флавоноидной природы — в этилацетатной и бутанольной фракциях.

Разделение и идентификацию кумаринов в эфирной фракции проводили методом тонкослойной хроматографии на стеклянных пластинках с силикагелем ЛС-5/40 μ (Чехословакия) в системах растворителей [10]:

I — хлороформ – этанол – муравьиная кислота (31:2:0,15), II — бензол – этанол (8:2), III — бензол – этилацетат (1:2), IV — бензол – этилацетат – уксусная кислота – формамид (74:24:2:1).

Обнаружение флавоноидов в этилацетатной и бутанольной фракции проводили методом восходящей бумажной хроматографии. С этой целью использовали бумагу марки FN-4 и FN-12 (Германия) в системах растворителей: бутанол – уксусная кислота – вода (4:1:5 и 4:1:2), уксусная кислота 15 и 30 % [11]. Установлено, что наиболее оптимальной для разделения данных фракций является смесь бутанол – уксусная

кислота – вода (4:1:5). Полученные данные свидетельствуют о том, что в бутанольную и этилацетатную фракцию преимущественно переходят флавоноиды, а в эфирной фракции преобладают лактоны кумариновой природы.

Определение фенолкарбоновых кислот проводили в этилацетатной-2 фракции хроматографией на бумаге в системе растворителей бутанол – уксусная кислота – вода (4:1:5) [12].

Проведенные предварительные хроматографические исследования показали наличие в траве кориандра посевного трёх веществ флавоноидной природы (рутин, кверцетин и лютеолин), производных оксикоричной кислоты (кофейная кислота), фенолокислот (салициловая кислота), двух лактонов кумариновой природы (эскулин и эскулетин).

Для более детального изучения состава фенольных соединений травы кориандра мы применяли метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Роль хроматографических методов, в том числе ВЭЖХ, при изучении органических соединений природного происхождения общепризнанна и не требует специальных комментариев.

В результате проведённого исследования во фракции А, полученной экстракцией 96 % этанолом из травы кориандра посевного, обнаружено 38 веществ, из которых идентифицировано 21 соединение полифенольной природы. Во фракции В, полученной при помощи 40 % этилового спирта, установлено наличие 43 соединений, из них идентифицированы 20. Они в основном представлены флавоноидами, кумаринами и фе-

нолкарбоновыми кислотами. Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2.

Установлено, что из веществ кумариновой природы в наибольшем количестве содержатся дикумарин, 4-оксикумарин, скополетин, умбеллиферон, эскулин и эскулетин; из флавоноидных соединений — ориентин, витексин, диосмин, хризозериол, гесперидин; из производных фенолкарбоновых кислот преобладает феруловая и галловая кислоты.

Следует отметить, что преобладающими компонентами во фракции А является лютеолин, виценин, феруловая кислота и арбутин, а во фракции В — галловая кислота, феруловая кислота, ориентин и диосмин. Такие соединения как галловая кислота, арбутин, эскулин, эскулетин, диосмин, салициловая кислота, ориентин, дигидрокверцетин, скополетин, лютеолин-7-гликозид, гиперозид, гесперидин, 4-оксикумарин, умбеллиферон, вицетин, катехин, лютеолин и апигенин нами впервые идентифицированы в траве кориандра посевного.

Органические кислоты определяли в водной и эфирно-ацетоновой фракциях при помощи бумажной хроматографии в следующих системах растворителей:

I — бутанол-1 – муравьиная кислота – вода (18:2:9) [13];

II — 95 % этиловый спирт – концентрированный аммиак (16:4,5) [14, 15].

Хроматограммы после элюирования в первой системе высушивали в сушильном шкафу в течение 2 ч при температуре 60 °С для удаления остатков муравьиной кислоты, затем сушили 2 – 3 ч при комнатной

Таблица 1
Полифенольные соединения во фракции А (извлечение на 96 % этаноле)

Идентифицированные соединения	Время удерживания, мин	Количественное соотношение, %
<i>Фенолкарбоновые кислоты:</i>		
Феруловая кислота	5,96	4,28
Галловая кислота	6,32	2,04
Кофейная кислота	8,9	1,65
Салициловая кислота	14,1	2,19
<i>Кумарины:</i>		
Эскулетин	9,8	1,94
Эскулин	7,7	1,96
Скополетин	21,9	1,79
4-Оксикумарин	34,6	2,03
Умбеллиферон	36,9	1,4
<i>Флавоноиды:</i>		
Гиперозид	27,1	0,56
Рутин	28,6	1,38
Гесперидин	32,9	2,83
Виценин	40,9	3,54
Диосмин	8,6	1,84
Лютеолин	85,3	6,93
Апигенин	88,9	1,02
Ориентин	15,4	1,67
Дигидрокверцетин	16,31	3,9
Катехин	72,3	2,62
Арбутин	6,5	3,61

Таблица 2
Полифенольные соединения во фракции В (извлечение на 40 % водном этаноле)

Идентифицированные соединения	Время удерживания, мин	Количественное соотношение, %
<i>Фенолкарбоновые кислоты:</i>		
Феруловая кислота	5,87	7,24
Галловая кислота	6,2	13,51
<i>Кумарины:</i>		
Эскулетин	9,9	1,94
Эскулин	7,3	2,7
Скополетин	22,03	2,03
4-Оксикумарин	34,89	2,11
Умбеллиферон	36,95	1,4
Дикумарин	7,8	6,84
<i>Флавоноиды:</i>		
Гиперозид	25,7	0,33
Рутин	28,9	1,06
Гесперидин	33,23	5,29
Виценин	40,36	0,83
Диосмин	8,6	6,27
Витексин	12,9	4,76
Ориентин	15,4	10,71
Хризозериол	17,05	5,55
Лютеолин	85,07	0,14
Апигенин	99,55	0,22
Кверцетин	68,05	0,13
Катехин	72,0	0,13

температуре [16]. Хроматографически было выявлено четыре кислоты — яблочная (I — R_f 0,5; II — R_f 0,18), янтарная (I — R_f 0,76; II — R_f 0,23), винная (I — R_f 0,3; II — R_f 0,58) и аскорбиновая (II — R_f 0,44).

Содержание аскорбиновой кислоты в траве кориандра посевного составляет 0,024 %, содержание свободных органических кислот в пересчёте на яблочную кислоту достигает 2,35 %.

В последнее время вопрос о содержании микроэлементов и аминокислот в растительном сырье особо актуален, что связано с резко обострившейся экологической обстановкой и поиском новых растительных источников аминокислот и микроэлементов. Данные по изучению элементного и аминокислотного состава травы кориандра в литературе отсутствуют.

Анализируя содержание макро- и микроэлементов в траве кориандра, можно отметить значительное количество данных компонентов (табл. 3).

Использованная нами методика позволила определить 24 элемента. Отмечено высокое содержание фосфора, магния, кальция, натрия и калия, что хорошо согласуется с фармакологическими свойствами травы кориандра. Как видно из данных табл. 3, содержание калия явно превалирует над натрием, кальцием и магнием. Соотношение этих ионов имеет важное значение в поддержании изотоничности клеток. Ионы калия

играют существенную роль в регулировании функций сердечно-сосудистой системы.

Содержание свободных и связанных аминокислот представлено в табл. 4. Как видно из этих данных, в состав сухих фракций А и В входит 15 аминокислот, в том числе 5 незаменимых. В наибольшем количестве представлены аспарагин, глутамин и аргинин. L-глутаминовая кислота и аспарагиновая кислота являются важными возбуждающими нейромедиаторами как в головном, так и спинном мозге.

Минеральные компоненты совместно с аминокислотами растения подчеркивают его терапевтическую значимость и позволяют использовать данный вид в дальнейшем для комплексного создания профилактических лекарственных средств, обладающих гипотензивной и кардиотонической активностью.

Экспериментальная часть

Для изучения кумаринов и флавоноидов сырьё экстрагировали при температуре кипения водяной бани 96 % спиртом этиловым в колбе с обратным холодильником и постоянном перемешивании (кратность экстракции — 3, время — 1 ч от начала кипения, соотношение сырьё – экстрагент при 1-ой экстракции — 1:7, при двух последующих — 1:5). Полученные извлечения фильтровали в горячем виде и соответственно объединяли. Растворитель из фракции удаляли под вакуумом и полученный остаток делили на две равные части, одну из которых выпаривали на водяной бане досуха (фракция А). По такой же схеме получали фракцию В, только в качестве экстрагента использовали 40 % водный этанол.

Вторую порцию 96 % извлечения заливали горячей водой и нагревали на водяной бане в течение 2 ч. Выпавший при этом осадок липофильных веществ отфильтровывали, а фильтрат последовательно обрабатывали в делительной воронке диэтиловым эфиром, этилацетатом и бутанолом-1. Полученные фракции (эфирная, этилацетатная и бутанольная) изучали на наличие фенольных соединений.

На хроматограммах (в тонком слое сорбента) кумарины обнаруживали по флюоресценции зон адсорбции в УФ-свете при длинах волн 254 и 365 нм до и после обработки различными реактивами: парами аммиака, спиртовым раствором щелочи, раствором диазотированной сульфаниловой кислоты [4–6, 17, 18].

Сравнение значений R_f и окраски пятен со стандартными образцами позволило нам идентифицировать эскулетин и эскулин (агликон и гликозид соответственно).

Хроматографирование этилацетатной и бутанольной фракции проводили совместно с растворами стандартных образцов. Далее хроматограммы обрабатывали хромогенными реактивами — 5 % спиртовым раствором алюминия хлорида, раствором аммиака и 10 % раствором натрия карбоната. При сравнении со стандартными образцами мы идентифицировали рутин,

Таблица 3
Элементный состав травы кориандра посевного

Элемент	Содержание в сырье, % на золу	Предел обнаружения, %
1. Макроэлементы		
Калий	30,0	0,6
Натрий	1,0	0,01
Кальций	10,0	0,01
Магний	3,0	0,001
Фосфор	3,0	0,03
2. Микроэлементы		
Медь	0,008	0,00003
Цинк	0,006	0,002
Молибден	0,002	0,00003
Стронций	0,06	0,01
Марганец	0,06	0,003
Титан	0,02	0,001
Ванадий	0,0003	0,0001
Железо	0,2	0,001
Бор	0,006	0,003
Алюминий	0,5	0,001
Кремний	0,5	0,001
Свинец	0,0006	0,0006
Барий	0,03	0,02
Кобальт	0,0002	0,0001
Никель	0,001	0,0001
Хром	0,0006	0,0002
Бериллий	0,00005	0,00005
Цирконий	0,0008	0,0008
3. Ультромикроэлементы		
Серебро	0,00001	0,00001

кверцетин и лютеолин (идентичны значения R_f и окраска пятен после обработки хромогенными реактивами).

Фенолкарбоновые кислоты из сырья извлекали 80 % этанолом. Из водно-спиртового извлечения спирт удаляли под вакуумом, а остаток подкисляли хлористоводородной кислотой до pH 4. Подкисленную фракцию в начале трижды обрабатывали диэтиловым эфиром, а затем этилацетатом. Этилацетатную фракцию подвергли хроматографическому исследованию на наличие фенолкарбоновых кислот. Таким путём были идентифицированы кофейная и салициловые кислоты.

Для определения **органических кислот** небольшую навеску сырья в течение 30 мин при энергичном встряхивании экстрагировали смесью ацетон – диэтиловый эфир (7,5:2,5) с добавлением нескольких капель 10 % кислоты серной. Полученное извлечение фильтровали и выпаривали на водяной бане, остаток растворяли в 2 мл воды очищенной [19]. Параллельно получали водное извлечение [14], для чего сырьё экстрагировали водой на водяной бане при температуре 60 – 70 °С.

Органические кислоты на хроматограммах проявляли бромкрезоловым зелёным и/или бромфеноловым синим [16]. Для проявления аскорбиновой кислоты использовали 2,6-дихлорфенолиндофенолят натрия [20].

Количественное определение аскорбиновой кислоты и свободных органических кислот проводили согласно методике ГФ XI издания (для плодов шиповника). Содержание свободных органических кислот определяли в пересчёте на яблочную кислоту в абсолютно сухом сырье [21].

Качественный состав и количественное содержание **минеральных элементов** определяли методом эмиссионного спектрального анализа на спектрофотометре ДФС-8-1 (Россия) [22, 23].

Анализ на содержание **свободных и связанных аминокислот** проводили в сухих спиртовых извлечениях на аминокислотном анализаторе AA-33 (Mirotscha, Чехия) в стандартных условиях, обычно используемых для разделения белковых гидролизатов [24, 25].

Для анализа методом ВЭЖХ использовали сухие фракции А и В. Около 0,1 г (точная навеска) сухого экстракта помещали в мерную колбу вместимостью 25 мл, прибавляли 20 мл 40 % водного этанола (для извлечения на 96 % этиловом спирте) и 20 мл воды дистиллированной (для извлечения на 40 % этаноле). Колбы помещали в ультразвуковую баню и перемешивали при температуре 50 °С в течение 15 мин. Объём растворов доводили до метки соответствующим растворителем (раствор А). 1 мл раствора А помещали в мерную колбу вместимостью 25 мл и доводили до метки подвижной фазой (исследуемый раствор).

Условия хроматографирования. Анализ проводили на высокоэффективном жидкостном хроматографе фирмы “GILSON” (Франция) (модель 305) с ручным инжектором RHEODYNE-7125 (USA) с последующей компьютерной обработкой результатов исследования,

Таблица 4
Качественный и количественный состав аминокислот в траве кориандра (в %)

Аминокислота	40 % спиртовое извлечение	96 % спиртовое извлечение
Аспарагин	0,19	0,05
Треонин	0,027	0,02
Серин	0,08	0,02
Глютамин	0,4	0,33
Глицин	0,03	0,012
Аланин	0,041	0,03
Валин	0,07	0,121
Метионин	0,034	0,008
Изолейцин	0,06	0,052
Лейцин	0,011	0,032
Тирозин	0,08	0,023
Фенилаланин	0,081	0,05
Гистидин	0,036	0,0418
Лизин	0,03	0,025
Аргинин	0,052	0,24
Всего:	1,211	1,03

используя программу “МультиХром” для “Windows”. В качестве неподвижной фазы была использована металлическая колонка размером 4,6 × 250 мм PLATINUM EPS C18 100, размер частиц 5 микрон.

В качестве подвижной фазы использовали систему метанол – вода – фосфорная кислота концентрированная в соотношении 400:600:5. Анализ проводили при комнатной температуре. Скорость подачи элюента 0,5 мл/мин. Продолжительность анализа 170 мин. Детектирование проводилось с помощью УФ-детектора “GILSON” UV/VIS модель 151 при длине волны 254 нм.

Параллельно готовили серию 0,05 % растворов стандартов в 70 % спирте этиловом. По 20 мкл исследуемого раствора и растворов стандартов вводили в хроматограф и хроматографировали. Идентификацию разделённых веществ проводили путём сопоставления времён удерживания пиков, полученных на хроматограмме пробы, со временами удерживания стандартных растворов (PCO).

Количественное определение идентифицированных веществ в исследуемом образце проводили по площади пиков, используя метод внутренней нормализации.

Таким образом, в результате проведённого исследования установлено, что трава кориандра посевного содержит широкий комплекс биологически активных веществ, относящихся к разным классам. Полученные данные свидетельствуют о значимости данного объекта не только с химической точки зрения, но и с фармакологической, так как указывают на эффективность применения данного растения в качестве профилактического средства при различных заболеваниях со стороны сердечно-сосудистой и других систем организма.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Флора СССР: В 30-ти т.*, Т. 16, Изд-во АН СССР, Москва, Ленинград (1964), сс. 36 – 40.

2. *Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование: Семейства Rutaceae-Elaeagnaceae*, Наука, Ленинград, (1988), сс. 101 – 102.
3. Н. В. Сергеева, *Химия природ. соедин.* № 1, 94 – 95 (1974).
4. В. В. Буряк, Н. К. Старчевская, *Формация*, № 5, 26 – 31 (1981).
5. В. П. Георгиевский, Н. А. Казаринов, М. О. Каррыев, *Физико-химические методы анализа биологически активных веществ растительного происхождения*, Ашхабад (1976), сс. 156.
6. Г. А. Кузнецова, *Природные кумарины и фурукумарины*, Наука, Ленинград (1967), сс. 29, 40 – 43.
7. В. А. Бандюкова, *Растит. ресурсы*, **1**(4), 591 – 596 (1965).
8. А. Ф. Вруант, *J. Am. Pharm. Assoc. Sci.*, **39**, 480 – 481 (1950).
9. T. Y. Mabry, K. P. Markha, S. Thomas, *Systematic identification of flavonoids*, Berlin, Heidenberg, New York (1970).
10. В. П. Георгиевский, Г. В. Федорин, *Растит. ресурсы*, **7**(2), 275 – 279 (1965).
11. В. А. Бандюкова, Л. К. Клышев, *Флавоноиды растений*, Наука, Алма-Ата (1978), сс. 12 – 21.
12. В. А. Бандюкова, *Химия природ. соедин.*, № 3, 263 – 271 (1983).
13. *Методы биохимического анализа растений*, Полевой В. В., Г. Б. Максимова (ред.), изд-во ленинградского университета, Ленинград (1978), сс. 102 – 116.
14. В. Н. Бубенчикова, Т. В. Сень, *Сб. научных трудов: Разработка, исследование и маркетинг новой фармацевтической продукции (ПятГФА)*, Вып. 59, Пятигорск (2004), сс. 10 – 11.
15. И. Л. Дроздова, В. П. Алейник, В. Н. Ивашова, *Материалы юбилейной межвузовской научной конференции студентов и молодых ученых*, ч. II, Курск (2005), сс. 92 – 93.
16. *Справочник биохимика*, пер. с англ. Р. Досон, Д. Эллиот, У. Эллиот, К. Джонс, Мир, Москва (1999), сс. 379 – 380, 426.
17. Л. И. Кошелева, Г. К. Никонов, М. Г. Пименов, *Лекарственные растения*, **15**, 140 – 148 (1969).
18. Н. П. Максютин, *Растительные лекарственные средства*, Здоровье, Киев (1985), сс. 115.
19. Б. П. Плешков, *Практикум по биохимии растений*, Колос, Москва (1968), сс. 109 – 132.
20. *Химический анализ лекарственных растений*, Н. И. Гринкевич, Л. Н. Сафронич (ред.), Высш. Школа, Москва (1983), сс. 8 – 10.
21. *Государственная Фармакопея СССР*, XI изд., вып. 2, Медицина, Москва (1990).
22. С. А. Калинин, А. А. Янвель, А. И. Алексеева и др., *Атлас спектральных линий для кварцевого спектрографа*, Москва (1959), с. 53.
23. Д. А. Муравьева, О. И. Попова, О. Н. Маргынова, *Материалы юбилейной научно-практической конференции*, Пермь (1997), сс. 224.
24. С. М. Напалкова, *Автореф. дис. докт. мед. наук*, Купавна (1999).
25. J. R. Benson, *Instrumentation in amino acid sequence analysis*, London, New York, San-Francisco (1975), pp. 1 – 40.

Поступила 02.02.06

CHEMICAL COMPOSITION OF THE ABOVE-GROUND PART OF *Coriandrum Sativum*

E. T. Oganessian, Z. M. Nersesyan, and A. Yu. Parkhomenko

Pyatigorsk State Pharmaceutical Academy, Pyatigorsk, Russia

The composition of phenolic compounds, amino acids, macro- and microelements, and organic acids in the above-ground part of coriander (*Coriandrum sativum* L.) has been studied. The results of HPLC showed the presence of 43 compounds, of which 21 phenolic substances were identified. These components mainly represent flavonoids, coumarins, and phenolcarboxylic acids. Some of these compounds, including apigenin, luteolin, hyperoside, hesperidin, vicenin, diosmin, orientine, dihydroquercetin, chrysoeriol, catechol, ferulic acid, gallic acid, salicylic acid, dicoumarin, 4-hydroxycoumarin, esculin, esculetin, maleic acid, tartaric acid, and arbutin were identified in this plant for the first time. The elemental and amino acid analyses of coriander, which were also performed for the first time, showed that prevailing elements are potassium, sodium, calcium and phosphorus, while the prevailing amino acids are glutamine, asparagines, and arginine.