

УДК 582.998.1:577.19

**БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА *ECHINACEA ANGUSTIFOLIA* DC.
И *ECHINACEA PURPUREA* (L.) MOENCH. КОЛЛЕКЦИИ НИКИТСКОГО
БОТАНИЧЕСКОГО САДА**

Г.В. КОРНИЛЬЕВ, А.Е. ПАЛИЙ, Л.А. ЛОГВИНЕНКО

Никитский ботанический сад, г.Ялта, Республика Крым, РФ

Изучен качественный и количественный состав сортообразцов *Echinacea angustifolia* DC. № 9295 и *Echinacea purpurea* (L.) Moench. № 5807. Установлено, что общими для данных сортообразцов соединениями являются α - и β -пинены, 2,4-гептадиеналь, β -кариофиллен, β -кариофилленоксид, α -кадинол. Наибольшее количество летучих веществ в обоих сортообразцах представлено бициклическими сесквитерпенами; в *E. angustifolia* – также алифатическими соединениями, в *E. purpurea* – ароматическими соединениями и бициклическими монотерпенами. Среди фенольных веществ по количественному содержанию доминируют гидроксикоричные кислоты (кофейная кислота и её производные; у *E. angustifolia* – также розмариновая, хлорогеновая и их изомерами, у *E. purpurea* – кофеилхинная и её изомеры). В целом, указанные сортообразцы можно рассматривать в качестве источников гидроксикоричных кислот и аскорбиновой кислоты.

Ключевые слова: *Echinacea angustifolia* DC., *Echinacea purpurea* (L.) Moench., летучие вещества, фенольные вещества, витамины.

Введение

Представителей рода *Echinacea* Moench. широко применяются в качестве сырья для изготовления лечебно-профилактической продукции [3, 19]. Современная фармацевтическая промышленность использует сырьё в основном двух видов – эхинацеи пурпурной (*Echinacea purpurea* (L.) Moench.) и эхинацеи узколистной (*Echinacea angustifolia* DC.) Препараты на их основе обладают антибактериальным, антиоксидантным, иммуностимулирующим, противовирусным, противовоспалительным, цитотоксическим действием; используются при лечении болезней кожи, бронхита, зубной боли, ожогов и респираторных заболеваний [4, 6, 8, 10, 12 – 14, 17, 20, 22].

Согласно литературным данным, *E. angustifolia* и *E. purpurea* содержат гидроксикоричные кислоты (кофейную и её производные, хлорогеновую, цикориевую), флавоноиды (производные апигенина, кверцетина, кемпферола, лютеолина), полисахариды [5, 9, 15, 16]. Главным образом, в корнях указанных видов накапливаются алкиламида и гликозиды [11, 18, 21]. Учитывая лечебно-профилактические свойства *E. angustifolia* и *E. purpurea*, в Никитском ботаническом саду проводится интродукция и селекция указанных видов. Поскольку состав биологически активных веществ *E. angustifolia* и *E. purpurea* зависит от условий произрастания, изучение биохимического состава указанных видов в условиях Южного берега Крыма является актуальным.

Целью настоящей работы является сравнительный анализ качественного и количественного состава биологически активных веществ (летучих терпенов, фенольных соединений, витаминов) *E. angustifolia* и *E. purpurea* в условиях Южного берега Крыма в связи с возможностью их использования в лечебно-профилактической продукции.

Объекты и методы исследования

Объект исследования – надземная масса сортообразца *E. angustifolia* № 9295 и сортообразца *E. purpurea* № 5807, собранная в фазу массового цветения. Сортообразцы

интродуцированы в Никитский ботанический сад – Национальный научный центр. Сортообразец *E. angustifolia* получен по делектусу в 1995 г. из Германии, а исходный семенной материал сортообразца *E. purpurea* – из Польши в 2007 г. Сортообразцы отобраны как перспективные в лекарственном и декоративном направлении.

Сортообразец *E. angustifolia* характеризуется розовой окраской соцветий, тёмно-зелёными листьями, узко-ланцетной формой листовой пластинки, сильным опушением и антоциановой окраской побегов и листьев. Высота растения – 105 – 107 см, урожайность – 194 г/куст.

Сортообразец *E. purpurea* характеризуется малиновой окраской соцветий, тёмно-зелёными листьями, ланцетной формой листовой пластинки, опушением и антоциановой окраской побегов. Высота растения – 80 – 85 см, урожайность – 516 г/куст.

Содержание биологически активных веществ определяли в водно-этанольном экстракте, приготовленном из воздушно-сухого растительного сырья, собранного в фазе массового цветения. Экстракцию проводили 50%-ным этанолом при соотношении сырья и экстрагента – 1 : 10 настаиванием в течение 10 суток при комнатной температуре.

Компонентный состав летучих веществ определяли с помощью хроматографа Agilent Technologies 6890 с масс-спектрометрическим детектором 5973. Колонка HP-1 длиной 30 м; внутренний диаметр – 0,25 мм. Температура термостата программировалась от 50°C до 250°C со скоростью 4°C/мин. Температура инжектора – 250°C. Газ-носитель – гелий, скорость потока – 1 см³/мин. Перенос от газового хроматографа к масс-спектрометрическому детектору прогревался до 230°C. Температура источника поддерживалась на уровне 200°C. Электронная ионизация проводилась при 70 eV в ранжировке масс *m/z* от 29 до 450. Идентификация выполнялась на основе сравнения полученных масс-спектров с данными комбинированной библиотеки NIST05-WILEY2007 (около 500000 масс-спектров).

Компонентный состав фенольных веществ определяли на хроматографе Agilent Technologies (модель 1100), укомплектованном проточным вакуумным дегазатором G1379A, 4-канальным насосом градиента низкого давления G13111A, автоматическим инжектором G1313A, термостатом колонок G13116A, диодноматричным детектором G1316A. Для проведения анализа была использована хроматографическая колонка размером 2,1 мм × 150 мм, заполненная октадецилсилильным сорбентом ZORBAX-SB C-18 зернением 3,5 мкм. Применяли градиентный режим хроматографирования, предусматривающий изменение в элюирующей смеси соотношения компонентов А (0,1%-ная ортофосфорная кислота; 0,3%-ный тетрагидрофуран; 0,018%-ный триэтиламин) и В (метанол). Скорость подачи подвижной фазы составляла 0,25 см³/мин; рабочее давление элюента – 240 – 300 кПа; объем пробы – 2 мкл; время сканирования – 0,5 с; масштаб измерений – 1,0. Идентификацию фенольных веществ проводили по временам удерживания стандартов и спектральным характеристикам (параметры снятия спектра – каждый пик 190 – 600 нм; длины волн – 280, 313, 350, 371 нм [7]).

Содержание флавонолов определяли по методике Мурри [2], каротиноидов – фотометрическим методом [2], аскорбиновой кислоты – титрованием йодатом калия [1].

Результаты и обсуждение

В результате разделения комплекса летучих веществ исследуемых сортообразцов установлено, что *E. purpurea* обладает более высоким разнообразием компонентов (29; у *E. angustifolia* – 22) и их суммарным содержанием (29,1 мг/100 г

растительного сырья; у *E. angustifolia* – 21,8 мг/100 г) (табл. 1, рис. 1, 2). Общими соединениями для двух сортообразцов являются α - и β -пинены, 2,4-гептадиеналь, β -кариофиллен, β -кариофилленоксид, α -кадинол. *E. angustifolia* характеризуется более высокими концентрациями кариофилленоксида и гермакрена D; *E. purpurea* – п-цимена, транс-пинокарвеола, γ - и δ -кадинена, спатуленола.

Таблица 1

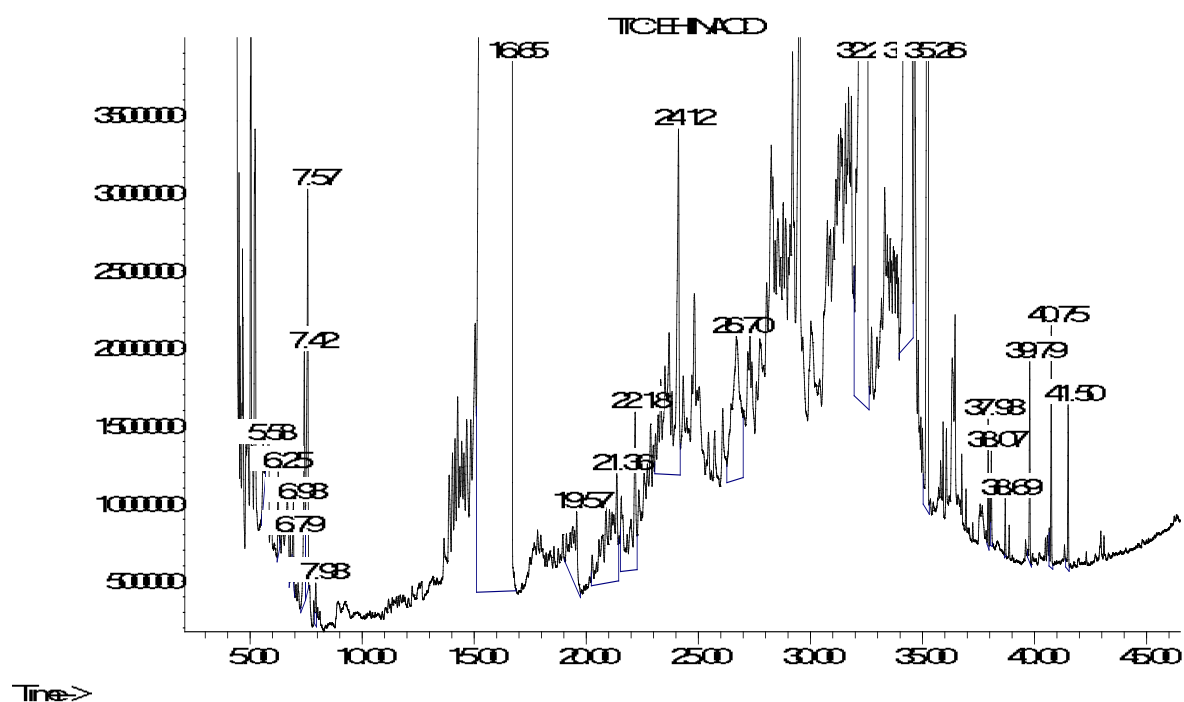
Летучие вещества *E. angustifolia* и *E. purpurea*

№ п/п	Время выхода, мин	Компонент	Содержание, %	
			<i>E. angustifolia</i>	<i>E. purpurea</i>
1	2	3	4	5
1	4.78	гексаналь	–	0,41
1	2	3	4	5
2	5.18	α -пинен	0,36	2,41
3	5.59	гексанол	–	1,96
4	5.76	транс-гексен-1-ол	–	0,41
5	5.99	2-гексеналь	–	0,34
6	6.25	β -пинен	0,36	3,03
7	6.79	2,4-гептадиеналь	0,14	0,89
8	6.92	мирцен	0,32	–
9	7.42	фенилацетальдегид	1,50	–
10	7.57	лимонен	2,22	–
11	7.93	цис-оцимен	0,18	–
12	8.27	2-гептеналь	–	3,16
13	9.33	п-цимен	–	27,0
14	10.42	транс-сабиненгидрат	–	0,69
15	13.79	транс-пинокарвеол	–	6,60
16	15.7	пинокарвон	–	2,58
17	16.0	миртенол	–	1,69
18	16.46	α -фелландрен-эпоксид	–	0,72
19	17.0	миртеналь	–	0,83
20	17.92	α -кубебен	–	1,79
21	18.97	α -копаен	–	1,72
22	19.09	цис-2,4-декадиеналь	–	1,24
23	19.53	α -бурбонен	–	0,76
24	19.79	β -кубебен	–	0,76
25	20.09	транс-2,4-декадиеналь	–	1,07
26	21.13	β -кариофиллен	1,77	3,16
27	21.36	гермакрен D	4,26	–
28	22.18	шиобунон	2,85	–
29	24.12	γ -кадинен	–	9,43
30	24.98	δ -кадинен	–	5,43
31	26.7	α -кадинол	4,80	4,75
32	27.8	спатуленол	–	8,12
33	27.86	кариофилленоксид	7,48	4,30
34	28.18	сальвиаль-4(14)-ен-1-он	–	4,06
35	32.23	пальмитиновая кислота	31,0	–

Продолжение таблицы 1

36	34.3	линолевая кислота	31,6	–
37	35.25	триэтилцитрат	7,20	–
38	37.92	пентакозан	0,36	–
39	38.06	метилбегенат	0,27	–
40	38.69	метилтрикозаноат	0,18	–
41	39.78	гептакозан	0,59	–
42	40.74	сквален	0,82	–
43	41.5	нонакозан	0,54	–

Abundance

Рис. 1 Хроматограмма летучих веществ *E. angustifolia*

E. angustifolia содержит алифатические соединения (линолевая и пальмитиновая кислоты в сумме составляют 62,6%; в меньшей степени представлены сложные эфиры – 7,65%; алканы – 1,49%; альдегиды – 0,14%), сесквитерпеноиды (в сумме соединения группы составляют 15,1%; преобладает кариофилленоксид) и сесквитерпены (моно- и бициклические в сумме составляют 6,03%; преобладает гермакрен D).

Главный компонент *E. purpurea* – п-цимен (27,0%) – имеет ароматическую природу. Остальные идентифицированные компоненты представлены бициклическими сесквитерпенами (в сумме составляют 35,2%; преобладают γ -кадинен, спатуленол), бициклическими монотерпенами (в сумме составляют 27,6%; преобладает транс-пинокарвеол), алифатическими соединениями (в сумме составляют 9,48%; преобладает 2-гептеналь).

Таким образом, *E. angustifolia* преобладают алифатические соединения, *E. purpurea* – ароматические соединения и бициклические монотерпены. Оба сортаобразца содержат бициклические сесквитерпены.

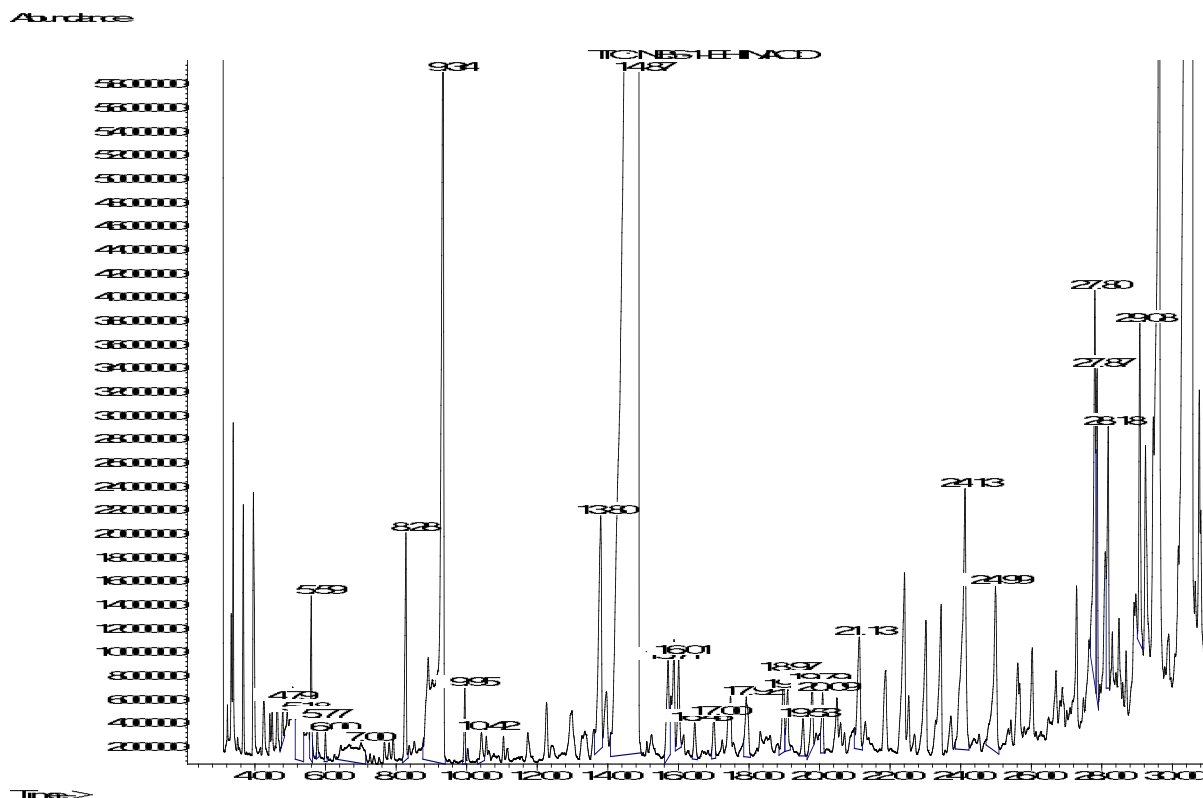


Рис. 2 Хроматограмма летучих веществ *E. purpurea*

В результате разделения комплекса фенольных веществ исследуемых сортообразцов установлено, что *E. angustifolia* обладает более высоким разнообразием компонентов (16; у *E. purpurea* – 7), однако большее их суммарное содержание отмечается у *E. purpurea* (3270 мг/100 г растительного сырья; у *E. angustifolia* – 2610 мг/100 г) (табл. 2, 3; рис. 3, 4).

Таблица 2

Фенольные вещества *E. angustifolia*

№ п/п	Время выхода, мин	Компонент	Содержание, мг/100 г
1	20.05	Кофеилхинная кислота	136
2	20.33	Хлорогеновая кислота	121
3	21.31	Кофейная кислота	77,6
4	27.47	Изомер хлорогеновой кислоты	19,4
5	31.52	Изомер хлорогеновой кислоты	15,3
6	32.31	Изомер хлорогеновой кислоты	22,6
7	32.75	Рутин	49,6
8	34.1	Изомер розмариновой кислоты	23,0
9	34.46	Изомер розмариновой кислоты	1650
10	35.46	Изомер хлорогеновой кислоты	27,2
11	35.79	Изомер хлорогеновой кислоты	38,6
12	37.06	Изомер хлорогеновой кислоты	96,3
13	37.95	п-кумароил гликозид	11,3
14	38.5	Производное кофейной кислоты	19,6
15	39.05	Производное кофейной кислоты	32,5
16	43.85	Производное кофейной кислоты	10,2

Большинство компонентов представлены гидроксикоричными кислотами, составляющими в сумме у *E. angustifolia* 2290 мг/100 г, у *E. purpurea* – 2630 мг/100 г воздушно-сухого сырья.

Таблица 3

Фенольные вещества *E. purpurea*

№ п/п	Время выхода, мин	Компонент	Содержание, мг/100 г
1	21,29	Кофейная кислота	39,3
2	32,64	Рутин	55,1
3	34,44	Изомер кофеилхинной кислоты	2330
4	35,71	Кофеилхинная кислота	78,3
5	37,85	п-кумароилхинная кислота	76,1
6	38,4	Производное кофейной кислоты	89,4
7	38,96	Производное кофейной кислоты	91,8

Рис. 3 Хроматограмма фенольных веществ *E. angustifolia*

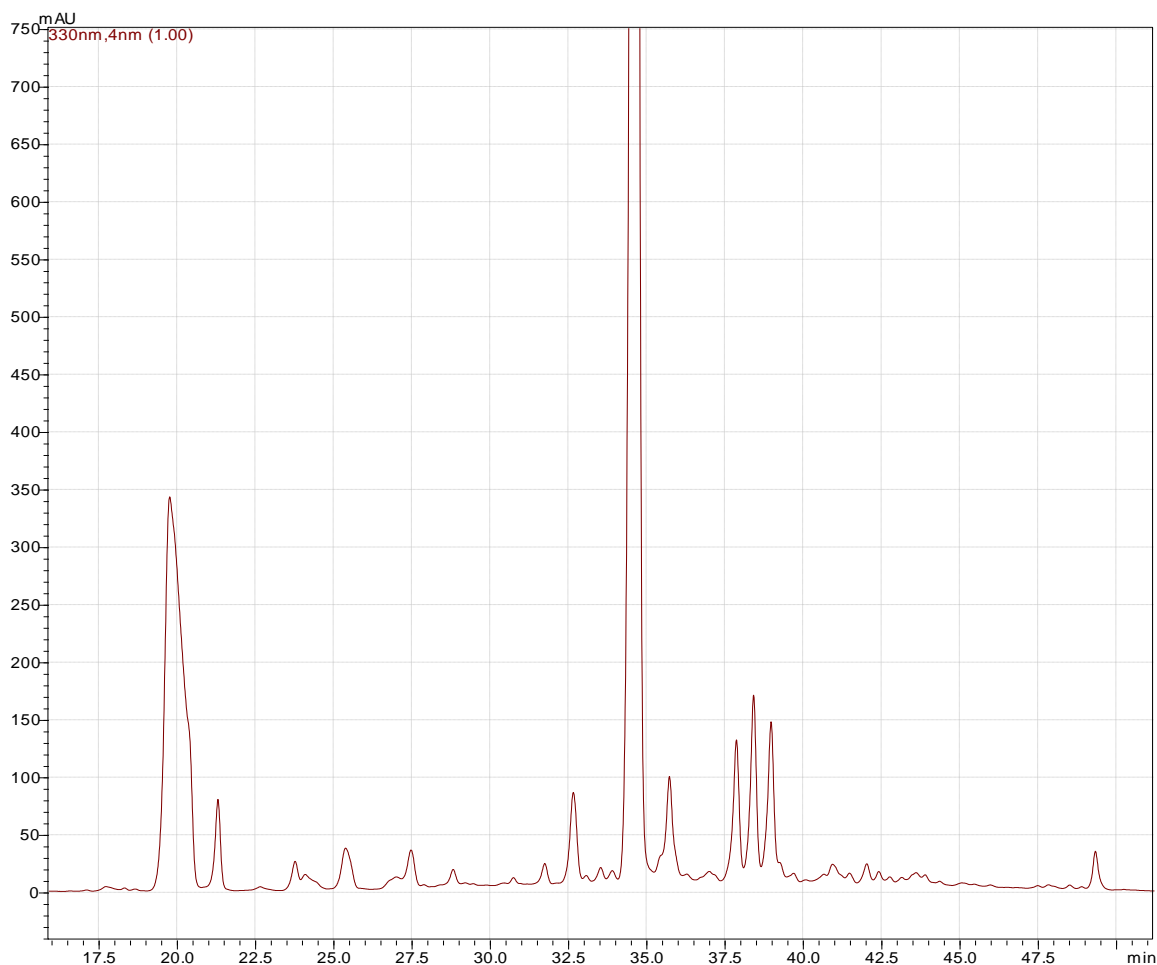


Рис. 4 Хроматограмма фенольных веществ *E. purpurea*

Общими для двух сортообразцов компонентами являются кофейная кислота и её производные. В *E. angustifolia* также содержится розмариновая, хлорогеновая кислоты и их изомеры, в *E. purpurea* – кофеилхинная кислота и её изомеры. Указанные сортообразцы характеризуются содержанием гликозида рутина и производных кумарина (*E. angustifolia* – кумароилгликозида, *E. purpurea* – кумароилхинной кислоты).

В исследуемых сортообразцах определено содержание витаминов – Р-активных веществ, каротиноидов и аскорбиновой кислоты (табл. 4). Более высокое содержание витаминов отмечается в *E. purpurea*.

Таблица 4

Витамины *E. angustifolia* и *E. purpurea*

Сортообразец	Аскорбиновая кислота, мг/100 г	Каротиноиды, мг/100 г	Р-активные вещества, мг/100 г
<i>E. angustifolia</i> № 9295	158 ± 2	2,1 ± 0,11	360 ± 3
<i>E. purpurea</i> № 5807	170 ± 1	2,3 ± 0,31	1160 ± 8

Таким образом, в целом, указанные сортообразцы *Echinacea* содержат невысокие количества летучих терпенов, однако могут рассматриваться в качестве источников гидроксикоричных кислот и аскорбиновой кислоты.

Выводы

Проведён сравнительный анализ качественного и количественного состава биологически активных веществ (летучих терпенов, фенольных веществ, витаминов) водно-этанольных экстрактов *Echinacea angustifolia* DC. (сортообразец № 9295) и *Echinacea purpurea* (L.) Moench. (сортообразец № 5807), выращенных в условиях Южного берега Крыма.

Установлено, что общими для двух исследуемых сортообразцов соединениями являются α - и β -пинены, 2,4-гептадиеналь, β -кариофиллен, β -кариофилленоксид, α -кадинол. *E. angustifolia* характеризуется более высоким содержанием кариофилленоксида и гермакрена D; *E. purpurea* – п-цимена, транс-пинокарвеола, γ - и δ -кадинена, спатуленола.

Выявлено, что в *E. angustifolia* преобладают алифатические соединения, в *E. purpurea* – ароматические соединения и бициклические монотерпены. Оба сортообразца содержат бициклические сесквитерпены.

Показано, что фенольные вещества изученных сортообразцов представлены в основном гидроксикоричными кислотами (кофейной кислотой и её производными; у *E. angustifolia* – также розмариновой, хлорогеновой и их изомерами, у *E. purpurea* – кофеилхинной и её изомерами). Исследуемые сортообразцы характеризуются содержанием гликозида рутина и производных кумарина (*E. angustifolia* – кумароилгликозида. *E. purpurea* – кумароилхинной кислоты).

В целом, сортообразцы *E. angustifolia* № 9295 и *E. purpurea* № 5807 можно рассматривать в большей степени в качестве источников гидроксикоричных кислот и аскорбиновой кислоты.

Список литературы

1. Кривенцов В.И. Методические рекомендации по анализу плодов на биохимический состав. – Ялта, 1982. – 22 с.
2. Плешков Б.П. Практикум по биохимии растений. – М.: Колос, 1969. – 183 с.
3. Самородов В.Н., Поспелов С.В., Мусеева Г.Ф., Серёда А.В. Фитохимический состав представителей рода эхинацея (*Echinacea* Moench.) и его фармакологические свойства (обзор) // Химико-фармацевтический журнал. – 1996. – Т. 30, № 4. – С. 32 – 37.
4. Yamada K., Hung Ph., Park T.K., Park P.J., Lim B.Ou. A comparison of the immunostimulatory effects of the medicinal herbs *Echinacea*, *Ashwagandha* in *Brahmi* // J. Ethnopharm. – 2011. – Vol. 137(1). – P. 231 – 235.
5. Dall'Acqua S., Aiello N., Scartezzini F., Albertin V., Innocenti G. Analysis of highly secondary-metabolite producing roots and flowers of two *Echinacea angustifolia* DC. var. *angustifolia* accessions // Ind. crops and products. – 2010. – Vol. 31(3). – P. 466 – 468.
6. Yu D., Yuan Y., Jiang L., Tai Y., Yang X., Hu F., Xie Zh. Anti-inflammatory effects of essential oil in *Echinacea purpurea* L. // Pak. J. Pharm. Sci. – 2013. – Vol. 26, № 2. – P. 403 – 408.
7. Sharma M.S., Anderson M., Schoop S.R., Hudson J.B. Bactericidal and anti-inflammatory properties of a standardized *Echinacea* extract (Echinaforce): Dual actions against respiratory bacteria // Phytomedicine. – 2010. – Vol. 17(8 – 9). – P. 563 – 568.
8. Tsai Y.-L., Chiou Sh.-Y., Chan K.-Ch., Sung J.-M., Lin Sh.-D. Caffeic acid derivatives, total phenols, antioxidant and antimutagenic activities of *Echinacea purpurea* flower extracts // Food science and technology. – 2012. – Vol. 46(1). – P. 169 – 176.
9. Tsai Y.-L., Chiu Ch.-Ch., Chen J.Y.-F., Chan K.-Ch., Lin Sh.-D. Cytotoxic effects of *Echinacea purpurea* flower extracts and cichoric acid on human colon cancer cells through induction of apoptosis // J. Ethnopharm. – 2012. – Vol. 143(3). – P. 914 – 919.

10. Dahui L., Zaigui W., Vunhua Zh. Antifungal activity of extracts by supercritical carbon dioxide extraction from roots of *Echinacea angustifolia* and analysis of their constituents using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) // J. Med. Pl. Res. – 2011. – Vol. 5(23). – P. 5605 – 5610.
11. Barrett B., Brown R., Rakel D., Mundt M., Bone K., Phyto D., Barlow Sh., Ewers T. *Echinacea* for treating the common cold: a randomized trial free // Ann. Intern. Med. – 2010. – Vol. 153(12). – P. 769 – 777.
12. Barnes J., Anderson L.A., Gibbons S., Phillipson J.D. *Echinacea* species (*Echinacea angustifolia* (DC.) Hell., *Echinacea pallida* (Nutt.) Nutt., *Echinacea purpurea* (L.) Moench.): a review of the chemistry, pharmacology and clinical properties // J. Pharm. Pharmacol. – 2005. – Vol. 57, № 8. – P. 929 – 954.
13. Maggini R., Tozzini L., Pacifici S., Raffaelli A., Pardossi A. Growth and accumulation of caffeic acid derivatives of *Echinacea angustifolia* DC. var. *angustifolia* grown in hydroponic culture // Ind. crops and products. – 2012. – Vol. 35(1). – P. 269 – 273.
14. Heidari M., Rezaie A., Broojeni M.P., Najafzadeh H., Mohammadian B. Hispathologic effects of *Echinacea purpurea* extract on sodium arsenite-induced hepatic disorders // Comparative clinical pathology. – 2012. – Vol. 21(6). – P. 1629 – 1632.
15. Lin Sh.-D., Sung J.-M., Chen Ch.-L. Effect of drying and storage conditions on caffeic acid derivatives and total phenolics of *Echinacea purpurea* grown in Taiwan // Food Chem. – 2011. – Vol. 125(1). – P. 226 – 231.
16. Murrough M.I., Hennigan G.P., Loughrey M.J. Quantitative analysis of hop flavonols using HPLC // J. Agric. Food Chem. – 1982. – Vol. 30. – P. 1102 – 1106.
17. Cui H.-Y., Baque Md.A., Lee E.-J., Pack K.-Y. Scale-up of adventitious root cultures of *Echinacea angustifolia* in a pilot-scale bioreactor for the production of biomass and caffeic acid derivatives // Pl. Biotech. Rep. – 2013. – Vol. 7(3). – P. 297 – 308.
18. Thomsen M.O., Fretté X.C., Christensen K.B., Christensen L.P., Grevsen K. Seasonal variations in the concentrations of lipophilic compounds and phenolic acids in the roots of *Echinacea purpurea* and *Echinacea pallida* // J. Agr. & Food Chem. – 2012. – Vol. 60 (49). – P. 12131 – 12141.
19. Konar N., Dalabasmaz S., Poyrazoglu E.S., Artik N., Colak Ah. The determination of the caffeic acid derivatives of *Echinacea purpurea* aerial parts under various extraction conditions by supercritical fluid extraction (SFE) // J. Supercritical Fluids. – 2014. – Vol. 89. – P. 128 – 136.
20. Hájos N., Holderith N., Németh B., Papp O.I., Szabó G.G., Zemankovics R., Freund T.F., Haller J. The effects of an *Echinacea* preparation on synaptic transmission and the firing properties of CA1 pyramidal cells in the hippocampus // Phytoter. Res. – 2012. – Vol. 26(3). – P. 354 – 362.
21. Sharma M., Schoop R., Suter A., Hudson J.B. The potential use of *Echinacea* in acne: control of *Propionibacterium acne* growth and inflammation // Phytoter. Res. – 2011. – Vol. 25(4). – P. 517 – 521.
22. Di Pierro F., Rapacioli G., Ferrara T., S. Togni Use of the standardized extract from *Echinacea angustifolia* (Polinacea[R]) for the prevention of respiratory tract infections // Altern Med Rev. – 2012. – Vol. 17(1). – P. 36 – 41.

Статья поступила в редакцию 16.09.2014 г.

Kornilyev G.V., Paliy A.Y., Logvinenko L.A. Biologically active substances of *Echinacea angustifolia* DC. and *Echinacea purpurea* (L.) Moench. from Nikitsky Botanical Gardens collection // Bul. Nikit. Botan. Gard. – 2014. – № 111. – P. 46 – 56.

The qualitative and quantitative composition of *Echinacea angustifolia* DC. № 9295 and *Echinacea purpurea* (L.) Moench. № 5807 specimens has been studied. It is established that common substances of the

specimens are α -pinene, β -pinene, 2,4-heptadienal, β -caryophyllene, β -caryophyllene oxide, α -cadinol. The maximum number of volatile substances are represented by bicyclic sesquiterpenes (aliphatic compounds in *E. angustifolia*; aromatic compounds and bicyclic monoterpenes in *E. purpurea*). Among the phenolic compounds according to the quantitative content hydroxycinnamic acids predominate (caffeic acids and its derivatives; rosmarinic and chlorogenic acids and its isomers in *E. angustifolia*; caffeilchinic acid and its isomers in *E. purpurea*). In general, *E. angustifolia* № 9295 and *E. purpurea* № 5807 specimens can be considered as a sources of hydroxycinnamic acids and ascorbic acid.

Key words: *Echinacea angustifolia* DC., *Echinacea purpurea* (L.) Moench., volatile substances, phenolic substances, vitamins.