

© Маняхин А.Ю., Колдаев В.М., 2019

УДК 615.322:582.711.71:612.396.175(571.63)

DOI: 10.17238/PmJ1609-1175.2019.2.62-64

Амигдалин в плодах растений семейства *Rosaceae*, произрастающих в Приморье

А.Ю. Маняхин^{1,2}, В.М. Колдаев¹

¹ Федеральный научный центр биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии Дальневосточного отделения Российской академии наук (690022, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостоку, 159),

² Владивостокский государственный университет экономики и сервиса (690014, г. Владивосток, ул. Гоголя, 41)

Цель: сравнительное определение содержания гликозида амигдалина в ядрах плодов косточковых пород розоцветных, произрастающих в условиях юга Приморского края. **Материал и методы.** Использовали плоды черемухи обыкновенной и черемухи Маака, абрикосов, слив и вишен разных сортов, из ядер которых готовили экстракты на 95 % этаноле простой мацерацией. Для исследования экстрактов применяли спектрофотометрию, жидкостную хроматографию и масс-спектроскопию. **Результаты.** По совокупности физико-химических показателей в экстрактах из ядер плодов черемухи идентифицирован амигдалин. Наибольшее его содержание обнаружено в ядрах плодов черемухи Маака. Межсортные различия содержания гликозида в пределах вида оказались незначительными. В ядрах семян черемухи Маака уровень амигдалина на 16–18 % меньше, чем в горьком миндале, однако в ядрах плодов этого вида черемухи значительно меньше балластных веществ, что существенно упрощает технологию производства. **Заключение.** Ядра плодов черемухи Маака по содержанию амигдалина близки к горькому миндалю и перспективны как сырьевая база производства фитопрепаратов амигдалина.

Ключевые слова: черемуха, слива, вишня, амигдалин

Цианофорный гликозид амигдалин – [(6-О-β-D-глюкопиранозил-β-D-глюкопиранозил)окси](фенил)ацетонитрил – применяется в виде галеновых фитопрепаратов для местной анестезии, при болях в желудке и при другой патологии [4, 6]. В последние годы обнаружено, что он блокирует развитие злокачественных новообразований [1, 13, 14]. Однако высказываются и сомнения о его противораковой эффективности [8]. Для разрешения противоречий, безусловно, требуется углубление исследований противоопухолевой активности, а также расширение сырьевых ресурсов этого гликозида.

Амигдалин присутствует в плодах многих растений семейства розоцветных, особенно в горьком миндале (до 3 %) [6, 9]. Но в плодах приморских представителей этого семейства его содержание изучено мало. Цель настоящей работы: сравнительное определение содержания амигдалина в ядрах плодов косточковых пород розоцветных, произрастающих в условиях юга Приморского края.

Материал и методы

Изучали плоды черемухи обыкновенной и черемухи Маака, абрикосов, слив и вишен разных сортов (табл.), из которых отбирали по 4–5 проб. Экстракты из предварительно высушенных ядер плодов каждой пробы готовили на 95 %-ном этаноле простой мацерацией. Спектры поглощения (СП) регистрировали цифровым спектрофотометром UV-2501PC (Shimadzu, Япония) в диапазоне 195–350 нм с шагом 1 нм.

Колдаев Владимир Михайлович – д-р биол. наук, профессор, в.н.с. лаборатории лекарственных растений ФНЦ биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН; e-mail: kolvm42@rambler.ru

Хроматографию экстрактов, предварительно пропущенных через мембранный фильтр PTFE-H, 0,45 μm (Hyundai micro, Корея), проводили на аналитическом хроматографе Agilent Infinity 1260 (Agilent Technologies, США) с колонкой Zorbax SB C18 при температуре 40 °С, с градиентным элюированием. В качестве подвижных фаз использовали 0,1 % уксусную кислоту (А) и ацетонитрил (В) при скорости потока 0,2 мл/мин. Профиль градиента был следующий: 0 мин. – 20 % В, 3 мин. – 20 % В, 25 мин. – 80 % В, 30 мин. – 100 % В, далее – 100 % В до 40 мин. Хроматограммы регистрировали диодно-матричным детектором при длине волны 200 нм. Для определения молекулярных масс компонентов экстрактов использовали последовательно подключенный к хроматографу масс-спектрометр низкого разрешения (Bruker HCT ultra PTM Discovery System, Германия) с электроспреей ионизацией в режиме негативного детектирования ионов.

Вычисляли средние арифметические и их стандартные ошибки (M±s). Статистическую обработку различий анализировали по методу малых выборок [5].

Результаты исследования

Для экстрактов из ядер плодов вишни обыкновенной, а также черемух (обыкновенной и Маака) получены однотипные СП с четырьмя максимумами в ультрафиолетовом диапазоне (рис. 1). Первый максимум – 200 нм – был наиболее высоким. Остальные – в 2,6–4,6 раза ниже первого – образовывали триаду с выступающим средним максимумом в 271±1 нм и двумя побочными – в 261±1 и 281±1 нм (по экстинкциям на 18–20 % меньше среднего). На хроматограмме экстракта из ядер плодов черемухи Маака зафиксирован наибольший пик со

Таблица

Содержание амигдалина в плодах растений семейства розоцветных ($M \pm s$)

Вид растения	Сорт	Содержание амигдалина, % ^а
Горький миндаль; <i>Amygdalae amarus</i> L.	–	~3 ^б
Черемуха Маака; <i>Padus maackii</i> (Rupr.) Kom.	–	2,52±0,21
Черемуха обыкновенная; <i>Padus avium</i> (Lam.) Gilib.	–	1,65±0,15
Абрикос; <i>Prunus armeniaca</i> L.	Хабаровский	1,44±0,12
	Приморский румяный	1,32±0,11
Слива; <i>Prunus domestica</i> L.	Амурская роза	0,98±0,07
	Скороплодная	1,02±0,08
	Тихоокеанская	1,05±0,08
Вишня обыкновенная; <i>Prunus ceratus</i> L.	Вита	0,80±0,06
	Владимировка	0,82±0,5
Вишня войлочная; <i>Prunus tomentosa</i> Thunb.	Океанская	0,12±0,01
	Царевна	0,11±0,01

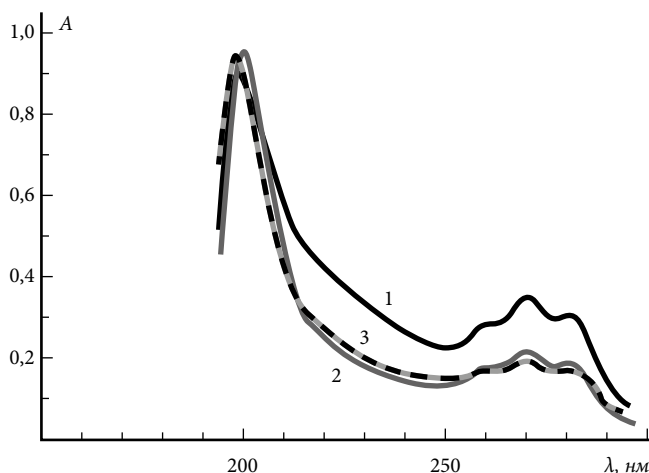
^а Доля от сухой массы экстрактивных веществ.^б По данным литературы [4, 6].

Рис. 1. СП экстрактов из плодов:

1 – черемухи Маака, 2 – черемухи обыкновенной, 3 – вишни обыкновенной сорта «Владимировка».

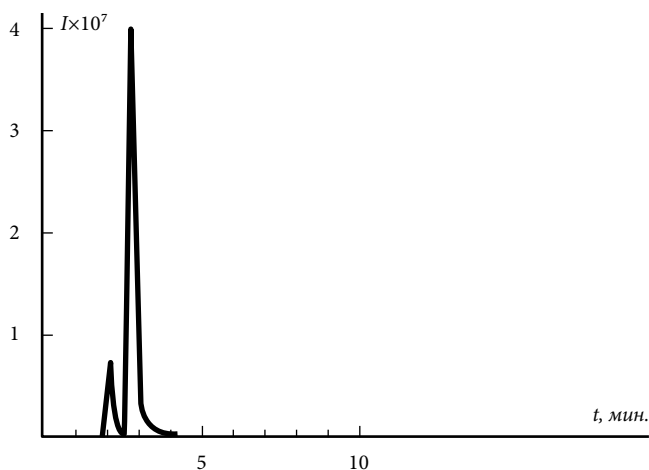


Рис. 2. Хроматограмма экстракта из ядер плодов черемухи Маака:

I – интенсивность, t – время удержания.

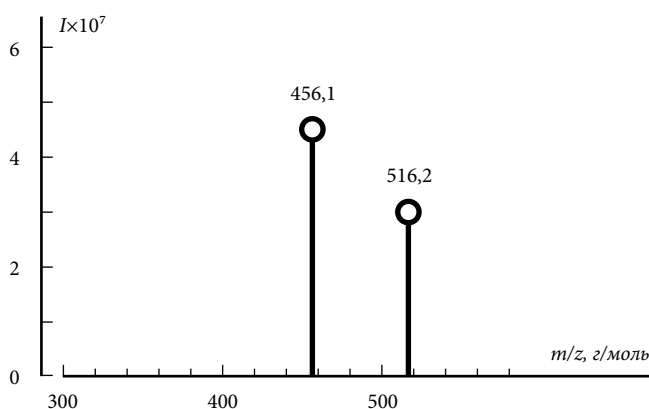


Рис. 3. Масс-спектр хроматографической фракции с наибольшим пиком при времени удержания 2,7 мин.:

I – интенсивность, m/z – отношение массы молекулы к ее заряду.

временем удержания 2,7 мин. (рис. 2). Масс-спектрокопия хроматографической фракции, соответствующей указанному времени удержания этого экстракта,

показала, что при наибольшей интенсивности отношение массы молекулы к заряду, соответствующее молекулярной массе, составила 456,1 г/моль, а при меньшей в 1,5 раза интенсивности – 516,2 г/моль (рис. 3).

Наибольшее содержание амигдалина обнаружено в ядрах плодов черемухи Маака. Его доля от сухой массы экстрактивных веществ в ядрах черемухи обыкновенной была в 1,43, абрикоса – в 1,64 и вишни обыкновенной – в 3,06 раза меньше, а наименьшее количество (почти в 20 раз по сравнению с черемухой Маака) оказалось в ядрах плодов вишни войлочной. Межсортовые различия содержания амигдалина в пределах вида были статистически незначимы (табл.).

Обсуждение полученных данных

Выявленные длины волн наибольших спектрофотометрических максимумов соответствуют энергиям (6,2 эВ) поглощения π-электронами хромофорной

группы тройной $-C\equiv C-$ связи, а полученные спектральные триады – СП бензоидных хромофорных групп [3, 11]. Другими словами, результаты спектрофотометрии свидетельствуют о присутствии в экстрактах из семян черемухи и вишни обыкновенной фенольных соединений с бензоидными хромофорами и тройными углеродными связями, что характерно для химической структуры амигдалина.

Время удержания для экстракта из ядер плодов черемухи Маака согласуется с литературными данными по хроматографии амигдалина [7, 9, 12]. Меньшая и большая молекулярные массы полностью совпадают с таковыми в известных публикациях по масс-спектрологии [2, 10] и отвечают амигдалину и его аддукту с уксусной кислотой, соответственно. В итоге, представленные физико-химические показатели идентифицируют цианофорный гликозид как амигдалин. Результаты определения содержания амигдалина согласуются с опубликованными данными по абрикосам Испании, сливам ЮАР и Чили, вишням Турции и Великобритании (к сожалению, авторы не указывают сортов плодов) [9].

По сравнению с горьким миндалем в ядрах семян черемухи Маака содержание амигдалина на 16–18 % меньше. Однако следует иметь в виду, что ядра горького миндаля и абрикосов богаты балластными веществами, в частности жирными маслами, содержание которых может достигать до 50–60 % [4], и от которых приходится избавляться в процессе производства. Ядра семян черемухи Маака свободны от этого недостатка, что значительно упрощает изготовление фитопрепаратов амигдалина.

Таким образом, ядра плодов черемухи Маака по содержанию амигдалина близки к горькому миндалю и перспективны как сырьевая база производства фитопрепаратов этого гликозида.

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Литература / References

1. Аблаев Н.Р., Майманова А.М. Молекулярно-биохимические аспекты витамина В₁₇ // Вестник Алмаатинского государственного института усовершенствования врачей. 2013. № 4. С. 71–73.
Ablaev N.R., Majmanova A.M. Molecular and Biochemical Aspects of Vitamin B₁₇ // Bulletin of the Alma-Ata State Institute of Advanced Medical Education. 2013. No. 4. P. 71–73.
2. Амигдалин. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Амигдалин> (дата обращения: 7.02.2019).
Amygdalin. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Amygdalin> (date of access: 7.02.2019).
3. Колдаев В.М. Числовые показатели спектров поглощения извлечений из листьев растений Приморья. Владивосток: Дальнаука, 2018. 120 с.
Koldaev V.M. Numerical indexes of absorption spectra of extracts from leaves of Primorye plants. Vladivostok: Dalnauka, 2018. 120 p.
4. Минина С.А., Каухова И.Е. Химия и технология фитопрепаратов. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009. 500 с.
Minina S.A., Kauhova I.E. Chemistry and technology of phytopreparations. Moscow: GEOTAR-Media, 2009. 500 p.

5. Мятлев В.Д., Панченко Л.А., Ризниченко Г.Ю. [и др.]. Теория вероятностей и математическая статистика. Математические модели. М.: Академия, 2009. 320 с.
Myatlev V.D., Panchenko L.A., Riznichenko G.Y. [et al.]. Theory of probability and mathematical statistics. Mathematical models. Moscow: Academia, 2009. 320 p.
6. Свойства и применение горького миндаля. URL: <http://orehiplus.ru/mindal/svoystva-i-primenenie-gorkogo-mindalya.html> (дата обращения: 15.02.2019).
Properties and application of bitter almonds. URL: <http://orehiplus.ru/mindal/svoystva-i-primenenie-gorkogo-mindalya.html> (date of access: 7.02.2019).
7. Berenguer-Navarro V., Giner-Galvan R.M., Grane-Teruel N. Chromatographic determination of cyanoglycosides Prunasin and Amygdalin in plant extracts using a porous graphitic carbon column // J. Agric. Food Chem. 2002. Vol. 59, No 24. P. 6960–6963.
8. Blaheta R.A., Nelson K., Haferkamp A. [et al.]. Amygdalin, quackery or cure? // Phytomedicine. 2016. Vol. 23, No 4. P. 367–376.
9. Bolarinwa I.F., Orfila C., Morgan M.R.A. Amygdalin content of seeds, kernels and food products commercially-available in the UK // Food Chemistry. 2014. Vol. 152. P. 133–139.
10. Cairns T., Siegmund E.G., Chemical ionization mass spectrometry of amygdalin with ammonia gas // Biological Mass Spectrometry. 1982. Vol. 9, No. 7. P. 307–309.
11. Ge B. Y., Chen H. X., Han F. M. [et al.]. Identification of amygdalin and its major metabolites in rat urine by LC-MS/MS // Journal of Chromatography B. 2007. Vol. 857, No. 2. P. 281–286.
12. Lee J., Zhang G., Wood E. [et al.]. Quantification of Amygdalin in Nonbitter, Semibitter, and Bitter Almonds (*Prunus dulcis*) by UHPLC-(ESI)QqQ MS/MS // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2013. Vol. 61, No. 32. P. 7754–7759.
13. Makarevic J., Tsaur I., Juengel E. [et al.]. Amygdalin delays cell cycle progression and blocs growth of prostate cells *in vitro* // Life Sciences. 2016. Vol. 147. P. 137–142.
14. Qian L., Xie B., Wang Y. [et al.]. Amygdalin mediated inhibition of non-small sell lung cancer cell invasion *in vitro* // IJCEP. 2015. Vol. 8, No. 5. P. 5363–5370.

Поступила в редакцию 18.03.2019.

AMYGDALIN IN KERNELS OF STONE FRUITS OF ROSACEAE FAMILY GROWING IN PRIMORYE

A.Yu. Manyakhin^{1,2}, V.M. Koldaev¹

¹ Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (159 100-letiya Vladivostoku Ave. Vladivostok 690022 Russian Federation), ² Vladivostok State University of Economics and Service (41 Gogolya St. Vladivostok 690014 Russian Federation)

Objective: comparative determination of glycoside of amygdalin in kernels of stone fruits of Rosaceae family growing in southern districts of Primorskiy territory.

Methods: We used fruits of *Prunus padus* and *Prunus maackii*, apricots, plums and cherries of different species, and we used their kernels to make an extract with 95 % ethanol using simple maceration. We performed spectrophotometry, liquid chromatography and mass-spectroscopy to examine extracts.

Results: Due to combination of physical and chemical parameters amygdaline was identified in extracts of kernels of bird cherry fruits. Its highest content was detected in kernels of *Prunus maackii* fruits. Intervarietal differences of glycoside content over the species range were insignificant. The content of amygdalin in kernels of *Prunus maackii* was 16–18 % lower than in bitter almonds, however kernels of this bird cherry fruits have much less ballast substances that simplifies manufacturing technology.

Conclusions: Kernels of *Prunus maackii* fruits are similar to bitter almond in amygdalin content and are show promise as raw materials resource to produce herbal medicinal products of amygdalin.

Keywords: bird cherry, plum, cherry, amygdalin

Pacific Medical Journal, 2019, No. 2, p. 62–64.