

УДК 634.57:58.085

ФИТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОДОВ ОРЕХА МАНЬЧЖУРСКОГО (*JUGLANS MANDSHURICA* MAXIM.) КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© Н.В. Матющенко^{1*}, К.Г. Земляк², Т.А. Степанова¹, А.И. Окара²

¹Дальневосточный государственный медицинский университет,
ул. Муравьёва-Амурского, 35, Хабаровск, 680000 (Россия),
e-mail: natashavm@mail.ru

²Хабаровская государственная академия экономики и права,
ул. Серышева, 60, Хабаровск, 680038 (Россия)

В работе проведено фитохимическое исследование околоплодника и шрота плодов ореха маньчжурского (*Juglans mandshurica* Maxim., сем. Juglandaceae), собранных в Хабаровском, Приморском краях и Еврейской автономной области (ЕАО), для оценки возможности их хозяйственного использования. Установлено, что плоды ореха являются ценным источником биологически активных веществ (БАВ): в околоплоднике и обезжиренном ядре содержатся минеральные, фенольные: кумарины, флавоноиды, нафтохиноны, дубильные вещества и др. Обоснована целесообразность использования плодов маньчжурского ореха в пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Ключевые слова: орех маньчжурский (*Juglans mandshurica* Maxim.), плоды, околоплодник, ядро, шрот, экстрактивные вещества, минеральные элементы, фенольные соединения, дубильные вещества.

Введение

В последние годы активизировались исследования в области поиска растений, являющихся потенциальным источником различных групп биологически активных веществ, и возможности их использования в пищевой, фармацевтической, легкой и других отраслях промышленности.

В этом отношении значительный научный и практический интерес представляют растения рода орех (*Juglans* Lindl.), насчитывающего 24 вида [1], из которых на территории России естественно произрастает орех маньчжурский (*J. mandshurica* Maxim.) и айлантолистный (*J. ailanthifolia* Maxim.) [2]. Оба вида являются представителями дальневосточной флоры.

Матющенко Наталья Владимировна – доцент, кандидат фармацевтических наук, тел.: (4212) 32-64-26, e-mail: natashavm@mail.ru

Земляк Кирилл Григорьевич – доцент, кандидат технических наук, тел.: (4212) 57-32-95, e-mail: firnfjord@yandex.ru

Степанова Татьяна Алексеевна – заведующий кафедрой фармакогнозии и ботаники, доктор фармацевтических наук, профессор, тел.: (4212) 32-64-26, e-mail: natashavm@mail.ru

Окара Анна Ивановна – заведующая кафедрой товароведения, кандидат технических наук, профессор, тел.: (4212) 57-32-95, e-mail: firnfjord@yandex.ru

Имеющиеся в литературе данные о составе *J. mandshurica* свидетельствуют о его перспективности как ценного и возобновляемого пищевого и лекарственного сырья. Так, в ряде источников сообщается о содержании в листьях, околоплоднике, коре ствола и древесине ореха дубильных веществ; коре ствола – фенолкарбоновых кислот и их производных; во всех частях растения – флавоноидов; коре ствола, корнях, плодах – нафтохинонов и других производных нафталина. Кроме того, плоды ореха содержат клетчатку, пектин и минеральные вещества [3, 4].

* Автор, с которым следует вести переписку.

Результаты исследования ядра *J. mandshurica* и извлекаемого из него масла были опубликованы нами ранее [5]. При извлечении из ореха ядра, имеющего высокую пищевую ценность, образуется значительное количество околоплодника и скорлупы, а при выделении масла из орехового ядра – обезжиренный шрот. При этом только единичные работы [6] посвящены исследованию побочных продуктов переработки плодов ореха. В то же время в литературе приводятся сведения о вяжущей, общетонизирующей, утеротонизирующей активности околоплодника [7]. Его также используют для дубления кож [8], получения черной и коричневой красок в пищевой промышленности [9].

В связи с этим представляется актуальным провести фитохимическое исследование околоплодника и шрота из ядра ореха маньчжурского.

Экспериментальная часть

Фитохимическое исследование проводилось на образцах воздушно-сухого сырья околоплодника *J. mandshurica* и шрота, полученного после извлечения масла из ядра ореха с помощью гексана. Образцы ореха собирались нами в потребительской стадии зрелости в различных районах Дальнего Востока (табл. 1). Воздушно-сухое сырье околоплодника представляет собой сморщенные фрагменты от грязно-зеленого до темно-коричневого цвета со свойственным запахом и терпко-горьким вкусом. Ореховый шрот – сыпучий порошок белого цвета с включением коричневых частиц семенной кожуры, обладающий свойственным запахом и вкусом с мучным привкусом.

Содержание сырого жира, протеина, углеводов и золы определяли стандартными методами. Качественный анализ основных групп БАВ проводили с использованием общепринятых методик анализа [10, 11], нафтохинонов – по [12].

Содержание влаги в образцах определяли на анализаторе влажности (Sartorius, Германия); экстрактивных и дубильных веществ по [10]; сумму фенольных соединений – по адаптированной нами методике спектрофотометрического определения по реакции Фолина-Дениса [13]; флавоноидов (в пересчете на рутин) – по адаптированной методике дифференциального спектрофотометрического определения по реакции с хлоридом алюминия, фенольных соединений (в пересчете на галловую кислоту) – прямым спектрофотометрированием при длинах волн 265 нм (для извлечения из околоплодника) и 256 нм (для извлечения из шрота); антрацен-производных веществ (в пересчете на истизин) – фотоэлектродетекторно по [11]. Кроме того, были получены прямые и дифференциальные спектры извлечений всех образцов. Спектрофотометрическое определение проводилось на регистрирующем спектрофотометре UV-1700 (Shimadzu, Япония). Определение элементного состава проводили на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS Elan DRC II (Perkin-Elmer, США).

Для изучения состава фенольных соединений использовали хроматографический метод. При подготовке проб 1,0 г измельченного сырья экстрагировали спиртом этиловым 70% до полного истощения сырья. Объединенные извлечения упаривали под вакуумом до водного остатка, охлаждали, фильтровали. Фильтрат очищали хлороформом и затем фенольный комплекс экстрагировали этилацетатом. Этилацетатную фракцию упаривали в вакууме и использовали для проведения хроматографического анализа. Хроматографирование вели на пластинках «Sorbfil» (ПТСХ-П-В-УФ) и «Merk» (Kieselguhr F254, 10x20) в нескольких системах растворителей: этилацетат – муравьиная кислота – метанол – вода – хлороформ (20 : 1 : 1,5 : 1 : 1), этилацетат – муравьиная кислота – вода (10 : 2 : 3), бутиловый спирт – уксусная кислота – вода (4 : 1 : 2). Хроматограммы просматривали в УФ-свете до и после обработки 5% раствором алюминия хлорида.

Таблица 1. Объекты исследования

Объекты исследования	Номер образца	Место произрастания	Дата сбора
Околоплодник	1	окр. г. Хабаровска	14–17.09.2009
	2	п. Бира, ЕАО	01.10.2009
	3	п. Известковый, ЕАО	21.09.2009
Шрот ореховый	4	окр. г. Арсеньева, Приморский край	10.09.2009
	1а	окр. г. Хабаровска	14–17.09.2009
	2а	п. Бира, ЕАО	01.10.2009

Обсуждение результатов

В результате проведения качественного анализа установлено, что околоплодник и шрот из ядра *J. mandshurica* содержат полисахариды, кумарины, аминокислоты и фенольные соединения – фенолокислоты, флавоноиды, антраценпроизводные. Дубильные вещества представлены как гидролизуемой, так и конденсированной группой. Несмотря на то, что и в околоплоднике, и в шроте присутствуют одни и те же группы веществ, в шроте из ядра не обнаружено производное 1,4-нафтахинонов – юглон, характерное для околоплодника орехов.

При проведении хроматографического анализа шрота установлено наличие не менее семи веществ фенольной природы, четыре из которых по характерному свечению после обработки раствором алюминия хлорида можно отнести к флавоноидам. Одно из пятен в сравнении со стандартным образцом идентифицировано с гиперозидом. Разделить флавоноиды аналогичным образом в околоплоднике не удалось ввиду большого количества сопутствующих веществ фенольной природы.

Как показало количественное исследование химического состава, околоплодник *J. mandshurica* содержит значительное количество углеводов (61,8–66,4%) и минеральных веществ (10,2–17,0%). Ореховый шрот характеризуется повышенным содержанием белков (57,5–67,5%) (табл. 2).

Извлекаемость сухих веществ из растительного сырья зависела от степени полярности используемого экстрагента (вода и водные растворы этилового спирта) и характеризовалась отрицательным коэффициентом корреляции. Содержание сухих веществ в экстракте околоплодника и шрота в зависимости от концентрации спирта этилового в экстракте и места произрастания ореха колебалось от 16,4 до 53,1% и от 7,5 до 24,8% соответственно (рис. 1).

Установлено, что околоплодник и шрот ореха содержат в среднем 2,6 и 2,3% суммы фенольных кислот соответственно, а дубильных (окисляемых) веществ – 1,6 и 2,9%. Антрацен-производных в околоплоднике в среднем определено 2,5%, а флавоноидов в ореховом шроте – 0,5% (табл. 3).

Исследованием минерального состава околоплодника *J. Mandshurica* было установлено высокое содержание макро- и микроэлементов (табл. 4). Всего обнаружено 30 элементов, пять из которых относятся к макроэлементам. Среди микроэлементов достаточно высоким содержанием, находящимся на адекватном уровне потребления [14], выделяются йод, железо, хром, кобальт и молибден. При этом содержание токсичных элементов не превышает предельно допустимых концентраций, принятых для биологически активных добавок (БАД) на растительной основе [15].

С учетом пищевой ценности плодов маньчжурского ореха и содержания в побочных продуктах их переработки БАВ нами предлагается следующая схема комплексной переработки плодов ореха (рис. 2).

Таблица 2. Содержание сырого жира, протеина, углеводов и золы в объектах исследования *J. mandshurica*

Состав	Содержание, %					
	околоплодник			шрот		
	1	2	3	1а	2а	4
Влага	8,7±0,1	9,2±0	9,0±0	7,2±0,1	8,5±0	9,2±0,1
Сырой жир	5,0±0	2,2±0	2,5±0	15,8±0,2	8,6±0	6,2±0
Сырой протеин	9,7±0,2	9,7±0,2	9,7±0,3	57,5±1,1	67,5±0,8	65,2±0,5
Углеводы	66,4±0,3	63,9±0,2	61,8±0,3	11,5±1,4	9,4±0,8	11,8±0,6
Общая зола	10,2±0	15,0±0	17,0±0	8,0±0	6,0±0	7,6±0

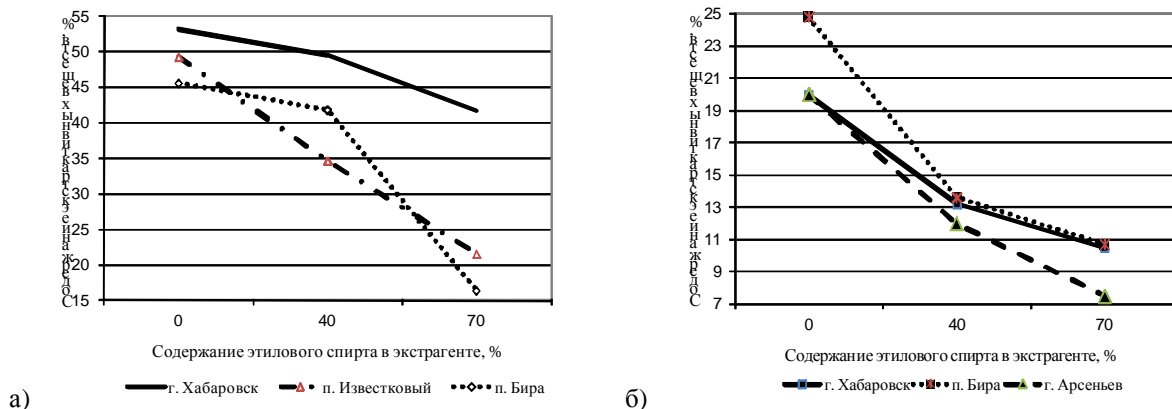


Рис. 1. Содержание сухих веществ в экстрактах *J. Mandshurica* в зависимости от концентрации экстрагента: а) околоплодника; б) шрота

Таблица 3. Содержание фенольных соединений в объектах исследования *J. mandshurica*

Группа веществ	Содержание, %					
	околоплодник			шрот		
	1	2	3	1а	2а	4
Сумма фенольных соединений	4,3±0,3	1,27±0	2,17±0	2,40±0,06	2,36±0,32	1,35±0
Дубильные (окисляемые) вещества	1,32±0,06	2,03±0	1,58±0	2,9±0	3,44±0	2,25±0
Антрацен-производные	3,63±0,19	1,59±0,12	2,31±0,13	не определялись		
Флавоноиды	не определялись			0,55±0,03	0,60±0,01	0,33±0,01

Таблица 4. Минеральный состав околоплодника *J. mandshurica*

Элемент	Среднее содержание, мг/100г	Элемент	Среднее содержание, мг/100г	Элемент	Среднее содержание, мг/100г
<i>K</i>	2304	<i>Zn</i>	2,9	<i>Ag</i>	0,1
<i>Ca</i>	315	<i>Se</i>	< 0,001	<i>Sb</i>	0,02
<i>Mg</i>	142	<i>Mo</i>	0,05	<i>Ba</i>	2,6
<i>Na</i>	47	<i>Ni</i>	0,1	<i>Sr</i>	4,5
<i>P</i>	546	<i>Cr</i>	0,9	<i>Sn</i>	< 0,001
<i>J</i>	12	<i>Cu</i>	1,9	<i>W</i>	< 0,001
<i>Fe</i>	124	<i>Li</i>	0,02	<i>Pb</i>	0,05
<i>Al</i>	68	<i>B</i>	2,7	<i>Cd</i>	< 0,001
<i>Co</i>	0,008	<i>Ti</i>	4,6	<i>As</i>	< 0,001
<i>Mn</i>	1,6	<i>V</i>	0,2	<i>Hg</i>	< 0,001

Выводы

J. mandshurica следует рассматривать как ценное и возобновляемое пищевое и лекарственное сырье. При извлечении съедобного ядра из плодов ореха и выделении из него масла образуется большое количество побочных продуктов переработки, в частности околоплодник и шрот, содержащих ценные БАВ: фенольные соединения, полисахариды, аминокислоты и др., а также макро- и микроэлементы. Кроме того, околоплодник ореха характеризуется высоким содержанием углеводов, а шрот – белков. Это доказывает целесообразность комплексной переработки ореха маньчжурского для получения из ядра пищевых жиров и белков, а также использования околоплодника и шрота при производстве витаминно-минеральных премиксов, БАД и для обогащения ими продуктов питания.

Список литературы

1. USDA, ARS, National Genetic Resources Program. *Germplasm Resources Information Network – (GRIN)* [Online Database]. National Germplasm Resources Laboratory, Beltsville, Maryland. URL: <http://www.ars-grin.gov/cgi-bin/npgs/html/genus.pl?6222>.
2. Черепанов С.К. Сосудистые растения России и сопредельных государств (в пределах бывшего СССР): русское издание. СПб., 1995. 992 с.
3. Приходько Ю.В. Научно-практическое обоснование использования сырьевых ресурсов Дальнего Востока в качестве источников для производства функциональных пищевых продуктов: дис. ... д-ра техн. наук. Владивосток, 2009. 293 с.
4. Растительные ресурсы России: дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. Т. 1. Семейства *Magnoliaceae-Juglandaceae, Ulmaceae, Moraceae, Cannabaceae, Urticaceae* / отв. ред. А.Л. Буданцев. СПб.; М., 2008. 421 с.
5. Земляк К.Г., Окара А.И., Каленик Т.К. Маньчжурский орех как перспективное сырье для получения пищевых продуктов сбалансированного состава // Масложировая промышленность. 2009. №5. С. 34–36.
6. Берлова Н.В. Товароведное исследование маньчжурского ореха как сырья легкой промышленности: дис.... канд. техн. наук. М., 2005. 176 с.
7. Дикорастущие полезные растения России / отв. ред. А.Л. Буданцев, Е.Е. Лесиовская. СПб., 2001. 663 с.
8. Усенко Н.В. Деревья, кустарники и лианы Дальнего Востока: справочная книга. Хабаровск, 2010. 272 с.
9. Парфёнова Т.В., Приходько Ю.В., Цыбулько Е.И., Саватеева Л.Ю. Изучение возможности использования околоплодника маньчжурского ореха для пищевых целей // Экология человека: пищевые технологии и продукты: сб. мат. Междунар. симпозиума. М., 1995. С. 269.
10. Государственная фармакопея СССР. XI изд. М., 1987. Вып. 1. 336 с.
11. Государственная фармакопея СССР. XI изд. М., 1989. Вып. 2. 400 с.
12. Жунгиету Г.И., Влад Л.А. Юглон и родственные 1,4-нафтохиноны: пер. с молдав. Кишинев, 1978. 94 с.

13. Мечикова Г.Я., Степанова Т.А., Загузова Е.В. Количественное определение суммы фенольных соединений в листьях земляники // Химико-фармацевтический журнал. 2007. №2. С. 38–41.
14. Рекомендуемые уровни потребления пищевых и биологически активных веществ: метод. рекомендации МР 2.3.1.1915-2004. М., 2004. 25 с.
15. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.3.2.1078-2001.

Поступило в редакцию 19 марта 2012 г.

После переработки 15 ноября 2012 г.

Matyushchenko N.V.^{1*}, *Zemlyak K.G.*², *Stepanova T.A.*¹, *Okara A.I.*² PHYTOCHEMICAL INVESTIGATION OF THE FRUITS OF MANCHURIAN WALNUT (*JUGLANS MANDSHURICA* MAXIM.) AS A PERSPECTIVE RAW MATERIAL FOR PRODUCTION OF BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

¹Far Eastern State Medical University, ul. Murav'eva-Amurskogo, 35, Khabarovsk, 680000 (Russia),
e-mail: natashavm@mail.ru

²Khabarovsk State Academy of Economics and Law, ul. Serysheva, 60, Khabarovsk, 680038 (Russia)

The aim of this work was to perform a phytochemical analysis of the pericarp and nut meal of Manchurian walnut fruits (*Juglans mandshurica* Maxim., family *Juglandaceae*) collected in Khabarovsk, Primorsky Krai and Jewish Autonomous Region (JAR), to evaluate the possibilities of their practical use. The studies showed that the fruits of the walnut is a valuable source of biologically active substances (BAS); the pericarp and kernel deprived of fat contain minerals, phenolics: coumarins, flavonoids, naphthoquinones, tannins, etc. The use of Manchurian walnut fruits in food, pharmaceutical and other industries was found to be expedient.

Keywords: Manchurian walnut (*Juglans mandshurica* Maxim.), fruits, pericarp, kernel, nut meal, extractives, mineral elements, phenolic compounds, tannins.

References

1. USDA, ARS, National Genetic Resources Program. *Germplasm Resources Information Network – (GRIN)* [Online Database]. National Germplasm Resources Laboratory, Beltsville, Maryland. URL: <http://www.ars-grin.gov/cgi-bin/npgs/html/genus.pl?6222>.
2. Cherepanov S.K. *Sosudistye rasteniia Rossii i sopredel'nykh gosudarstv (v predelakh byvshego SSSR): russkoe izdanie*. [Vascular plants of Russia and adjacent states (the former USSR) Russian edition.]. St Petersburg, 1995, 992 p. (in Russ.).
3. Prikhod'ko Iu.V. *Nauchno-prakticheskoe obosnovanie ispol'zovaniia syr'evykh resursov Dal'nego Vostoka v kachestve istochnikov dlia proizvodstva funktsional'nykh pishchevykh produktov: dis. ... dokt. tekhn. nauk*. [Theoretical and practical study on the use of raw materials in the Far East as a source for the production of functional foods: the dissertation of the doctor of technical sciences.]. Vladivostok, 2009, 293 p. (in Russ.).
4. *Rastitel'nye resursy Rossii: Dikorastushchie tsvetkovye rasteniia, ikh komponentnyi sostav i biologicheskaiia aktivnost'. T. 1. Semeistva Magnoliaceae-Juglandaceae, Ulmaceae, Moraceae, Cannabaceae, Urticaceae / otv. red. A.L. Budantsev*. [Plant Resources of Russia: Wild flowering plants and their component structure and biological activity. Vol: 1. The family Magnoliaceae-Juglandaceae, Ulmaceae, Moraceae, Cannabaceae, Urticaceae. Ed. A.L. Budantsev.]. St Petersburg; Moscow, 2008, 421 p. (in Russ.).

* Corresponding author.

5. Zemliak K.G., Okara A.I., Kalenik T.K. *Maslozhirovaia promyshlennost'*, 2009, no. 5, pp. 34–36. (in Russ.).
6. Berlova N.V. *Tovarovednoe issledovanie man'chzhurskogo orekha kak syr'ia legkoi promyshlennosti: dis.... kand. tekhn. nauk*. [Tovarovednyh study Manchurian walnut as light industry raw materials: candidate of technical science thesis.]. Moscow, 2005, 176 p. (in Russ.).
7. *Dikorastushchie poleznye rasteniia Rossii / otv. red. A.L. Budantsev, E.E. Lesiovskaia*. [Useful Wild Plants of Russia / Ed. A.L. Budantsev, E.E. Lesiovskaia]. St Petersburg, 2001. 663 p.
8. Usenko N.V. *Derev'ia, kustarniki i liany Dal'nego Vostoka: spravochnaia kniga*. [Trees, shrubs and vines of the Far East: the reference book.]. Khabarovsk, 2010, 272 p. (in Russ.).
9. Parfenova T.V., Prikhod'ko Iu.V., Tsybul'ko E.I., Savvateeva L.Iu. *Ekologiya cheloveka: pishchevye tekhnologii i produkty: sbornik materialov Mezhdunarodnogo simpoziuma*. [Human Ecology: food technology and products: compendium of the International Symposium.]. Moscow, 1995, p. 269. (in Russ.).
10. *Gosudarstvennaia Farmakopeia SSSR*. [State Pharmacopoeia of the USSR.]. XI edition, Moscow, 1987, vol. 1, 336 p. (in Russ.).
11. *Gosudarstvennaia Farmakopeia SSSR*. [State Pharmacopoeia of the USSR.]. XI edition, Moscow, 1989, vol. 2, 400 p. (in Russ.).
12. Zhungietu G.I., Vlad L.A. *Iuglon i rodstvennye 1,4-naftokhino*. [Juglone and related 1,4-naphthoquinones.]. Kishinev, 1978, 94 p. (in Russ.).
13. Mechikova G.Ia., Stepanova T.A., Zaguzova E.V. *Khimiko-farmatsevticheskii zhurnal*, 2007, no. 2, pp. 38–41. (in Russ.).
14. *Rekomenduemye urovni potrebleniia pishchevykh i biologicheski aktivnykh veshchestv. Metodicheskie rekomendatsii MR 2.3.1. 1915-2004*. [Recommended levels of food consumption and biologically active substances. Guidelines MP 2.3.1. 1915-2004.]. Moscow, 2004, 25 p. (in Russ.).
15. *Gigienicheskie trebovaniia bezopasnosti i pishchevoi tsennosti pishchevykh produktov. Sanitarno-epidemiologicheskie pravila i normativy SanPiN 2.3.2.1078-2001*. [Hygienic safety and nutritional value of foods. Sanitary-epidemiological rules and regulations SanPin 2.3.2.1078-2001.]. (in Russ.).

Received March 19, 2012

Revised November 15, 2012