

УДК 54.061, 54.062, 633.1

МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО И КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АРАБИНОКСИЛАНОВ В ЗЕРНЕ ЗЛАКОВ (ОБЗОР)

© *Л.Ф. Гильмуллина**, *М.Л. Пономарева*, *С.Н. Пономарев*, *Г.С. Маннапова*

*Татарский научно-исследовательский институт сельского хозяйства
Казанского научного центра РАН, Оренбургский тракт, 48, Казань, 420059
(Россия), e-mail: lilya-muslima@mail.ru*

Арабиноксиланы (АК) – некрахмальные полисахариды (НКП) – один из самых обсуждаемых основных компонентов, содержащихся во всех частях злаковых растений. АК сочетают в себе биоактивные и технологические функции. Являясь пищевыми волокнами, обладают физиологически полезными для здоровья человека свойствами. АК бывают водорастворимые и нерастворимые в воде. Структура, строение, количество и свойства АК зависят от того, из какой части зерна или растения злаков проводится экстракция, и какой метод выделения используется. Существует много различных методов предварительного и глубокого воздействия, направленных на выделение АК из растительного сырья. Использование простого метода или комплексного воздействия для количественного и качественного определения АК зависит от преследуемых задач и возможностей. В обзоре приведены данные по содержанию количества АК у различных культур в зависимости от способа экстракции. Описаны основные классические методы выделения АК, их преимущества, недостатки и возможные ограничения использования. Отдельно рассмотрены варианты расчета количественного содержания АК, используемые разными авторами.

Ключевые слова: арабиноксиланы, некрахмальные полисахариды, пищевые волокна, злаковые культуры, методы экстракции, количественное определение.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-29-08023офи_м_).

Введение

Зерно злаков входит в состав основных продуктов питания людей, что определяет его продовольственную ценность. Главными компонентами зерна являются крахмал (~70–80%) и белки (~10–15%), а также пентозаны – некрахмальные полисахариды (НКП), локализованные, в основном, в клеточных стенках. На долю НКП приходится 3–8% от массы зерна. Эти компоненты обуславливают направленность использования продовольственного зерна из-за их вязкости в водных растворах, а также из-за их гидратационных свойств [1–3]. Являясь пищевыми волокнами, они оказывают значительное влияние на питательные свойства зерновых продуктов. Важными особенностями НКП являются их биоактивность и удобные технологические функции [4]. Несомненным преимуществом этих соединений являются разнообразные физиологиче-

Гильмуллина Лилия Фирдависовна – кандидат сельскохозяйственных наук, старший научный сотрудник отдела селекции озимых культур, e-mail: lilya-muslima@mail.ru

Пономарева Мира Леонидовна – доктор биологических наук, главный научный сотрудник, заведующая отделом селекции озимых культур, e-mail: smpronomarev@yandex.ru

Пономарев Сергей Николаевич – доктор сельскохозяйственных наук, главный научный сотрудник отдела селекции озимых культур, e-mail: smpronomarev@yandex.ru

Маннапова Гульназ Сулеймановна – кандидат сельскохозяйственных наук, ведущий научный сотрудник отдела селекции озимых культур, e-mail: mgs1980@mail.ru

ски полезные свойства: антиоксидантная активность, противораковая активность, снижение риска развития сердечно-сосудистых заболеваний и диабета 2 типа, улучшение липидного обмена, повышение иммунитета [5]. Большое количество исследований подчеркивает важную роль компонентов пищевых волокон в улучшении здоровья человека и называет их ключевыми компонентами здорового образа жизни [6, 7]. В этой связи большое внимание уделяется продуктам из цельного зерна злаков, что, в свою очередь, позволяет минимизировать потери полезных для здоровья компонентов при глубокой

* Автор, с которым следует вести переписку.

переработке [8–11]. Большинство биологически активных компонентов (витамины, минералы, клетчатка, НКП) содержатся в оболочках или зародыше зерна, которые удаляются при традиционном процессе измельчения [12]. В последние годы пентозаны (арабиноксиланы и арабиногалактаны) находятся в центре внимания многих исследований, среди которых арабиноксиланы вызывают основной интерес. Исследования показывают, что арабиноксиланы играют важную роль в снижении риска многих заболеваний. В частности, растворимые фракции привлекли большое внимание из-за способности увеличивать вязкость пищи, определяя ряд физиологических эффектов. Доказано, что вязкие свойства арабиноксиланов снижают уровень холестерина, влияют на уровень глюкозы в крови и инсулиновый ответ у человека. В связи с этим многие исследования направлены на изучение экстракции, анализа и идентификации пентозанов, а также установления их влияния на здоровье человека и функциональные свойства в пищевых продуктах. При этом первоначально химия арабиноксиланов зерна преимущественно связывалась с их решающей ролью в хлебопечении, качеством теста благодаря высокой газо- и водоудерживающей способности и вязкости [13, 14].

Важным показателем многих структурно-функциональных свойств некрахмальных полисахаридов: количество пентозанов, растворимость, структура (соотношение арабинозы к ксиланам, способ замещения арабинозой, содержание феруловой группы, степень полимеризации), молекулярный вес и прочие, – является вязкость получаемых растворов. Поэтому в последние годы данный признак довольно часто используется как косвенный показатель при оценке содержания АК в селекционной практике [15, 16]. Wang et al. и Guoa et al. показали, что структура, молекулярная масса, водопоглотительная способность и количество биополимеров зависят от выбранного способа экстрагирования пентозанов [17–19].

Увеличение содержания пентозанов в процессе хлебопечения приводит к большей абсорбции воды, которая влияет на замес теста и значительно улучшает общее качество хлебобулочных изделий [20–22]. Напротив, при скармливании животным ржаного корма в больших количествах замедляется желудочно-кишечный транзит и снижаются показатели их продуктивности [23, 24]. В пивоварении АК значительно влияют на вязкость сусла и процесс фильтрации [25]. Кроме того, наличие значительного количества пентозанов является препятствием при производстве крахмала, сахара и этилового спирта из ржаного сырья [26].

Уровень арабиноксиланов (АК) в злаках зависит от генетических и экологических факторов, а также их взаимодействия [27]. Среди зерновых культур наибольшее содержание АК у озимой ржи, за ней следуют пшеница и ячмень (табл. 1).

Современные исследования показывают, что количество АК ржи и других зерновых культур варьирует не только в зависимости от вида злака, но и от сорта или генотипа растения [15, 29].

Структура арабиноксиланов

Арабиноксиланы бывают растворимые и нерастворимые в воде [28, 30, 31]. Экстрагируемость арабиноксиланов водой зависит от структурных особенностей полимерной цепи (степени замещения арабинозой, сшивки феруловой кислотой, степени полимеризации ксилана), а также от ковалентной связи с другими компонентами клеточных стенок [17–19, 28].

Таблица 1. Содержание арабиноксиланов у разных видов злаковых культур, % в сухом веществе (по данным Boros et al. [28])

Культура	Водорастворимые арабиноксиланы	Нерастворимые в воде арабиноксиланы	Общие арабиноксиланы
Пшеница озимая (<i>Triticum aestivum</i> L.)	1.40	7.20	8.60
Пшеница яровая (<i>Triticum aestivum</i> L.)	1.70	7.60	9.20
Рожь озимая (<i>Secale cereale</i> L.)	3.70	8.40	12.1
Тритикале озимая (<i>Triticale</i> (<i>xTriticosecale</i> Wittm. ex A. Camus.)	1.80	7.80	9.60
Тритикале яровая (<i>Triticale</i> (<i>xTriticosecale</i> Wittm. ex A. Camus.)	1.70	8.80	10.6
Овес яровой пленчатый нешелушенный (<i>Avena sativa</i> L.)	3.80	24.3	28.0
Овес яровой пленчатый шелушенный (<i>Avena sativa</i> L.)	4.70	3.50	8.10
Овес яровой голозерный (<i>Avena sativa</i> L.)	4.70	2.30	7.00
Ячмень яровой (<i>Hordeum vulgare</i> L.)	4.70	9.60	14.3
Пшеница твердая (<i>Triticum turgidum</i> L. var. <i>durum</i>) и спельта (<i>Triticum spelta</i> L.)	1.20	6.70	7.90
Полба (<i>Triticum dicoccum</i> Schrank) и однозернянка (<i>Triticum monococcum</i> L.)	1.60	5.30	6.80

Все злаковые культуры имеют одинаковую основу молекулярной структуры арабиноксиланов. Она представлена линейным остовом из β -1,4-D- ксилопиранозы, к которой присоединены боковые цепи из арабинофуранозы в положении 2 и/или 3 [32]. Остатки арабинозы могут быть соединены в положениях: О-2, О-3 или в обоих положениях О-2,3, что приводит к четырем различным структурным преобразованиям: монозамещенная ксилопираноза О-2 или О-3, дизамещенная ксилопираноза по О-2,3 и незамещенная ксилопираноза. [31]. Структурные различия могут быть вызваны не только способом замещения остатков арабинозы на ксилозной цепи, но также соотношением их количества и присутствия других заместителей [33, 34] В литературе установлена значительная гетерогенность количества и структуры арабиноксиланов у различных злаков, которая варьирует в зависимости от культуры, генотипа и их локализации в тканях и органах [1, 24]. Среди генетических ресурсов зерновых культур сорта ржи характеризуются наибольшим количеством пентозанов [35]. Для ржи показаны генотипические различия по сортам [15, 29, 36].

Более того, отруби и эндосперм одних и тех же зерновых культур различаются, как по содержанию арабиноксиланов, так и по соотношению арабиноза/ксилоза [37]. Множество способов экстракции (ферментативные, химические, физическое воздействие) влияют на структурное разнообразие и свойства пентозанов [17].

Экстракция арабиноксиланов

Известны различные способы выделения арабиноксиланов из разных видов зерна. В основном методы выделения представлены водной, щелочной или кислотной экстракцией, также ферментативной и ультразвуковой обработкой [38]. Считается, что водорастворимые арабиноксиланы слабо связаны с клеточной стенкой и поэтому легко могут экстрагироваться с помощью воды [39, 40]. Экстрагируемость нерастворимых в воде арабиноксиланов зависит от степени и характера арабинозных замещений, а также от поперечных связей с феруловой кислотой и другими возможными компонентами клеточной стенки [41]. Для расщепления таких связей необходимы химические вещества с более высокими растворяющими свойствами, такие как гидроксиды натрия/бария или ферменты: ксиланаза, эстераза, а также ультразвук [30, 32]. Также некоторые методы выделения включают в себя промежуточные стадии, облегчающие и улучшающие степень экстрагирования и чистоты арабиноксиланов: нагрев, перемешивание, ферментативная обработка, кислотность, центрифугирование. Правильный выбор метода экстракции имеет важное значение, так как влияет на конечный результат – количество и качество арабиноксиланов (табл. 2).

Таблица 2. Выход арабиноксиланов при разных способах экстракции

Источник экстрагирования (цельнозерновой материал)	АК, экстрагируемые водой (водорастворимые), %	АК, экстрагируемые кислотами и щелочами (общие), %	АК экстрагируемые ферментами, %	Ссылка
Пшеница	0.68 ^a	6.71 ^a	1.84 ^a	[42]
Пшеница	0.37–0.56 ^{b,в}	4.07–6.02 ^{b,в}	–	[43]
Пшеница	0.3–0.9 ^b	4.0–9.0 ^b	–	[44]
Пшеница	1.0 ^b	–	–	[45]
Пшеница	0.8 ^b	5.5 ^b	–	[46]
Пшеница	0.50–0.51 ^в	2.15–2.77 ^в	–	[47]
Ячмень	0.41 ^a	7.10 ^a	1.84 ^a	[42]
Ячмень	0.4 ^b	4–8 ^b	–	[44]
Овес	0.20 ^a	3.17 ^a	1.47 ^a	[42]
Овес	0.2 ^b	2.2–4.1 ^b	–	[44]
Рис	0.07 ^a	3.07 ^a	0.31 ^a	[42]
Сорго	0.09 ^a	2.09 ^a	0.41 ^a	[42]
Рожь	2.40 ^b	11.20 ^b	5.44 ^b	[48]
Рожь	2.6–4.0 ^в	8.0–12.1 ^в	–	[49]
Рожь	0.07–0.35 ^{b,в}	–	–	[50]
Рожь	0.6–2.4 ^b	7.1–12.2 ^b	–	[44]
Рожь	1.8 ^b	–	–	[45]
Рожь	0.66 ^b	–	–	[51]
Рожь	1.4 ^b	7.0 ^b	–	[46]

Примечания: ^a – на 14% влажность; ^b – на сухое вещество; ^в – разные сорта.

Подготовка и очистка материала

Кроме некрахмальных полисахаридов, злаковые культуры содержат крахмал, различные белки, липиды и другие компоненты, которые влияют на качество зерна [52]. Эти компоненты могут препятствовать выделению пентозанов [30].

На первом этапе происходит измельчение зерна. В зависимости от характера измельчения исходного сырья (шелушение, дробление, обрушение или размол) на выходе для экстракции будут разные источники (части) зерна: шелуха, оболочки, шрот, отруби, мука. Некоторые исследователи на данном этапе также проводили предварительную очистку образцов от белка, например, 80% этанолом [44]. После центрифугирования и удаления белков Nilsson et al. использовали воздействие ферментами [53]. Авторы добавляли α -амилазу и глюкозидазы для разрушения крахмала и сахаридов. Иногда для удаления крахмала из отрубей проводят вымачивание и многократную промывку. Выжимку из суспензии нагревают при 50 °С в течение 12 ч для выпаривания воды. Такие отруби считаются обескрахмаленными [54]. Также есть метод с предварительной инактивацией присутствующих ферментов, когда образец длительное время нагревают до 130 °С. Далее разлагают крахмал, поэтапно воздействуя раствором α -амилазы и амилоглюкозидазы. Процесс включает перемешивание, центрифугирование и нагрев. Каждый этап разрушения крахмала имеет свой температурный и временной диапазон. После повторной инактивации ферментов раствор фильтруют, и далее переходят к очистке образца от белка бентонитовым раствором [18].

Водная экстракция

Как упоминалось выше, большая часть водорастворимых арабиноксиланов слабо связана с клеточной стенкой и может легко экстрагироваться. В данном случае вода – основной реагент для выделения пентозанов. Используемые методы водной экстракции незначительно отличаются по времени и температуре экстракции, а также по количеству стадий очистки [42–51].

После перемешивания образца с водой большинство протоколов экстракции включает центрифугирование суспензий и получение водорастворимых АК (супернатант) и нерастворимого осадка. Далее, супернатант подвергается кислотному гидролизу и исследуется на количественное содержание водорастворимых арабиноксиланов [42, 43]. Согласно другим авторам супернатант после центрифугирования дополнительно кипятится, вновь центрифугируется, обрабатывается амилоглюкозидазами, облучается ультрафиолетом или подвергается сублимационной сушке [55]. В исследованиях, направленных на промышленные масштабы экстрагирования АК, вместо центрифугирования используют отстаивание в течение длительного времени с дальнейшей декантацией супернатанта и последующей обработкой термостабильной α -амилазой при нагреве. Данные манипуляции позволяют не только разложить крахмал и осадить белки, но, частично, сконцентрировать экстракт путем выпаривания. Также для осветления экстракт фильтруют и добавляют 95% этанол и фильтруют воронкой Бюхнера. Далее работают с фильтратом, который промывается этанолом, ацетоном и диэтиловым эфиром. После удаления всех растворителей полученный сухой материал растворяют в деионизированной воде (1 : 120), обрабатывают 5%-ой суспензией монтмориллонитовой глины для удаления белка [56]. Осаждение и удаление растворимой фракции белков фильтрацией, адсорбцией сульфатом аммония, глиной или центрифугированием встречается и у других авторов [57–59].

Экстракция водой является простым способом выделения арабиноксиланов. У данного способа имеется ряд преимуществ: не требуются специальные инструменты или химикаты, что снижает затраты. По сравнению с нерастворимыми, водорастворимые АК не только легче экстрагируются, но и проявляют свои функциональные свойства в водных растворах: водопоглощение, гелеобразование и участие в тестоведении [60, 61].

Кислотная экстракция

Воздействие кислотными растворами является альтернативным методом экстракции для выделения АК из зерновых культур [62]. Сравнивая воздействие различными кислотами (уксусная кислота, муравьиная кислота, метанол и этанол в сочетании с 0.1% соляной кислотой) на экстрагируемость арабиноксиланов из пшеницы, было установлено, что оптимальными для максимальной экстракции (29.6% из пшеничной соломы) гемицеллюлоз была смесь муравьиной и уксусной кислоты с водой в соотношении 30/60/10 (по объему). Экстрагированная гемицеллюлоза содержала около 78.1% АК, а соотношение арабиноза/ксилоза было

ниже 0.1. Авторы указали, что молекулы гемицеллюлозы, полученные обработкой органическими кислотами, являются более линейными, главным образом, потому, что высококислотный гидролиз отщеплял боковые цепи от ксиланового остова. Напротив, экстракция двумя органическими растворителями (метанол, этанол) без кислоты дал низкий выход АК (5.5 и 8.6%). Таким образом, обработка органическими растворителями по сравнению с кислотами менее эффективна, если необходима высокая экстрагируемость арабиноксиланов. Более 90% лигнина растворяется в этаноле и отделяется от гемицеллюлозы, которая нерастворима в отсутствии соляной кислоты. Это значит, что использование органических растворителей (например, этанола) для делигнификации предоставляет возможность для удаления лигнинцеллюлозных фрагментов из экстрагируемых АК, которые были использованы в щелочной экстракции для получения высокоочищенного продукта АК [62]. Однако следует отметить, что при интенсивном химическом гидролизе (кислотно-катализируемом гидролизе) зерновых отрубей небольшая часть арабиноксиланов может быть разложена на соединения с очень низкой молекулярной массой и растворяться (в органическом растворителе). Это может привести к потере пентозанов при фракционировании и, следовательно, к снижению выхода экстракта [32].

Экстракция пентозанов кислотой и последующей обработкой дрожжами была описана в работах [48, 63]. Гидролиз 2 н соляной кислотой, по данным авторов, длился при температуре 100 °С в течение 2.5 ч. Такая концентрация кислоты была признана достаточной, так как при больших концентрациях, например, 6 н, разрушались сахара. После гидролиза раствор нейтрализовали препаратами дрожжей и ферментировали еще 2 ч (рН 7.0). Ферментация дрожжами – эффективный способ удаления глюкозы. Выход арабиноксиланов при такой экстракции может достигать до 34.7% (кукурузные отруби).

Щелочная экстракция

Для щелочной экстракции АК к навеске подготовленного материала приливают 0.15 н гидроксид натрия и перемешивают в течение 90 мин при 80 °С, охлаждают и центрифугируют. Супернатант нейтрализуют 0.2 н раствором соляной кислоты до рН 4.5, центрифугируют и концентрируют при пониженном давлении до 1/4 первоначального объема. Осаждение проводят с помощью этанола (конечная концентрация 65%) и центрифугируют. Осадок растворяют в воде, вновь центрифугируют, осаждают этанолом и лиофилизируют. Полученная таким образом фракция – арабиноксиланы [54].

Для выделения нерастворимых в воде пентозанов Gurrer и др. использовали серию растворителей: диметилсульфоксид (ДМСО), мочевины, гидрохлорид гидроксиламина в фосфатном буфере и гидроксид натрия. После перемешивания в течение 16 ч при комнатной температуре (20 °С) и центрифугирования осадка авторы повторно проводили экстракцию этими же реагентами, разбавляли водой и вновь центрифугировали. При использовании гидрохлорида гидроксиламина образцы растворяли в буфере карбоната натрия и доводили до рН 5.0 и 7.2. Дальнейшая экстракция проходила раствором карбоната натрия (16 ч при 4 °С), затем раствор центрифугировали, нейтрализовали, диализировали с дистиллированной водой и анализировали количественное содержание АК [64].

В литературе встречается метод последовательной экстракции тремя щелочами. На первом этапе используется насыщенный раствор гидроксида бария, содержащий 1% борогидрид натрия, на втором – 1 М гидроксид калия, содержащий 1% борогидрид натрия, на третьем – 4 М гидроксид натрия, содержащий 1% борогидрид натрия. Каждый этап включает: экстракцию щелочью (идет 16 ч при комнатной температуре), после центрифугирования повторяется с теми же растворами (еще 1 ч), супернатанты объединяются и подкисляются уксусной кислотой до рН 5.0, диализируются и лиофилизируются. К осадку добавляют воду, экстрагируют в течение часа и центрифугируют. Экстракция водой повторяется еще дважды. В каждом случае диализ длится 48 часов при температуре 6 °С [37, 65].

По данным Nilsson et al. большее количество арабиноксиланов было получено при экстрагировании гидроксидом натрия, а меньшее количество АК было извлечено с использованием ДМСО и мочевины [66]. Для раствора гидрохлорид гидроксиламина были получены различные выходы в зависимости от кислотности: при рН 7.2 экстрагировалось больше арабиноксиланов, чем при рН 5.0. Выход АК из ржаных отрубей при экстракции гидроксидом бария составил 44.3% [66]. До 80% составил выход арабиноксиланов из пшеничных отрубей при экстракции гидроксидом натрия [67].

Следовательно, методы щелочной экстракции довольно трудоемкие, занимают много времени, требуют химические реагенты с высокой эффективностью растворения. Эти методы используются для экстра-

гирования нерастворимых в воде арабиноксиланов, которые могут составлять до 95% от общего числа пентозанов. В зависимости от выбранного метода щелочного экстрагирования качество и количество экстрагируемых арабиноксиланов может отличаться. При использовании более эффективных растворителей можно экстрагировать и большее количество АК, но эти реагенты могут влиять на соотношение арабиноза/ксилоза и, следовательно, на физико-химические свойства пентозанов.

Ферментативная экстракция

Ферментативная обработка растительной ткани может выполнять несколько задач: отщепление связи арабиноксилан – клеточная стенка, расщепление нерастворимых в воде арабиноксиланов до растворимых, или разложение водорастворимых арабиноксиланов до моносахаров (ксилоза и арабиноза) [68]. Обычно применяются следующие ферменты: (1→4)-β-эндо-ксилаза – самый распространенный [69–71], β-D-ксилозидаза, α-L-арабинофуранозидаза, или ферулоил-эстераза [72].

Эндоксилазы воздействуют на арабиноксилановый остов и изменяют их полимерность. Ферментативная экстракция имеет общую последовательность действий. Сначала АК отделяют от лигнина, который входит в состав клеточной стенки, что делает их доступными для дальнейшего воздействия. Поскольку феруловая кислота является своеобразным «мостиком» между лигнином и арабиноксиланом, целесообразно использовать ферулоилэстеразу для разрыва сложноэфирной связи между арабинозой и феруловой кислотой. Эта реакция протекает в воде при умеренной температуре. После этого можно разделить водорастворимые и нерастворимые фракции пентозанов для дальнейшего исследования. Для расщепления боковых цепей от ксиланового остова обычно используют арабинофуранозидазу. На последнем этапе воздействуют на ксилановый остов ксиланазой. Такая последовательность действий приводит к полному распаду арабиноксиланов на отдельные молекулы арабинозы и ксилозы, которые могут быть определены количественно. Скорость превращения нерастворимых пентозанов в растворимые зависит от времени и условий реакции, а также выбранных ферментов [30].

Эндоксилазы главным образом воздействуют на ксилановый компонент АК и изменяют функциональность полимера [73]. Они преобразуют нерастворимые пентозаны в растворимые и продолжают разлагать их на отдельные компоненты: арабинозу и ксилозу [74, 75]. Benamrouche et al. исследовали влияние обработки пшеничных отрубей (1→4)-β-эндо-ксилазой (24 часа при 60 °C) [72]. Затем ферменты инактивировали нагреванием при 100 °C в течение 10 мин, полученный раствор центрифугировали и анализировали. Содержание сахаров составило 63%, из которых 40% приходилось на долю арабинозы и ксилозы. Кроме того, 50% арабиноксиланов пшеничных отрубей стали растворимыми после ферментативной обработки. Этот результат был подтвержден Beaugrand et al., которые использовали те же условия гидролиза [69].

Другой способ экстракции пентозанов (арабиноксиланов и арабиногалактанов) был описан Hong с коллегами, которые использовали многокомпонентную систему ферментов, названную «meicellase» [76]. Этот комплекс включал целлюлазу, β-глюкозидазу, ксиланазу, β-ксилозидазу и α-L-арабинозидазу. Экстракцию проводили в течение 20 ч при 30 °C при постоянном встряхивании. Полученный экстракт центрифугировали и гидролизировали 4 н соляной кислотой (100 °C, 2 ч) и анализировали на содержание пентозанов [42, 48, 76]. В этом случае было определено содержание пентозанов вместо содержания арабиноксиланов, и путем дальнейшего разложения можно было определить фактическое содержание АК.

Сравнение экстрагируемости, проведенной различными методами, показало, что при ферментативной экстракции наблюдается относительно низкий выход арабиноксиланов, чем при обработке химическими реагентами (щелочью и кислотами). Например, коэффициент экстракции арабиноксиланов из предварительно обескрахмаленных пшеничных отрубей при обработке эндоксилазами составил 12.4%, что ниже по сравнению с щелочно-перекисной экстракцией – 18.5% [54]. Кроме того, выход пентозанов был выше при экстракции раствором кислоты, чем ферментами – 22.53 и 1.70%, соответственно [42]. При предварительной обработке хлоритом и соляной кислотой – 25.1 и 57%, соответственно, что тоже превышает значения экстрагируемости ферментами [77]. Zhou et al. считают, что щелочной раствор не является благоприятной средой и может разрушать сложноэфирную связь между арабиноксиланами и боковой цепью феруловой кислоты. Это приводит к высвобождению и потере феруловой кислоты, которая обладает антиоксидантными свойствами. Если смотреть с точки зрения иммуностимулирующей активности, то АК, экстрагированные ферментами, имеют более высокое содержание феруловой кислоты, чем арабиноксиланы, экстрагированные щелочью [54].

С одной стороны, ферментативная обработка кажется хорошей альтернативой для экстрагирования арабиноксиланов из различных тканей злаков, с другой – для промышленных масштабов такое количество фермента на рынке недоступно [78]. Кроме того, ферментативное воздействие может быть проблематичным при высоких значениях соотношения арабиноза/ксилоза и сильном разветвлении арабиноксиланов (боковые цепи будут сильно тормозить ферментативную активность). Также успешность ферментативного гидролиза будет зависеть от использования конкретного фермента [75]. Alonso et al. указали, что кристаллическая структура лигнинцеллюлозы и наличие ингибиторов ограничивают действие фермента, что приводит к низкой экстрагируемости арабиноксиланов [79]. Köhnke et al. предлагают использовать специфические ферменты, которые будут способны изменить определенные структуры АК путем селективного гидролиза и позволят получать арабиноксиланы с определенными функциональными свойствами [80]. Но данное направление требует дополнительных исследований.

Комплексная физико-химическая экстракция

Кроме классических методов, есть ряд подходов, которые позволяют облегчить процесс экстрагирования или увеличить выход арабиноксиланов. К таким процедурам относятся: воздействие ультразвуком, микроволнами, паром, экструдирование, перемешивание в реакторах. В качестве сырья для таких процедур обычно используются отходы или побочные продукты зернопроизводства (отруби, шелуха, солома и др.).

Исследования Ebringerova et. al. и Hromadkova et. al. показали эффективность воздействия ультразвуком на повышение экстрагируемости ксиланов при щелочном воздействии и более низкой температуре процесса. Выход иммунологически активных ксиланов достигал около 50% (кукурузные початки) уже на первой стадии экстракции. Также биологическая активность акустически экстрагированных ксиланов была значительно выше, чем при классической экстракции [81, 82].

Rose и Inglett изучили возможность производства ферулолизированных арабиноксиланов из кукурузных отрубей, которые обладают пребиотической, ферментативной и антиоксидантной активностью. Ученые пришли к выводу, что максимальные выходы (около 50% от исходного содержания АК) возможно получить при температуре 180 °С в течение 10 мин или 200 °С в течение 2 мин [83].

Yoshida et.al. сообщили об оптимизации микроволновой экстракции полисахаридов из отходов промышленного производства кукурузного крахмала (кукурузный околоплодник). Максимальный достигнутый выход составил 70.8% от общего количества углеводов, состоящих в основном из ксило-олигосахаридов [84].

Испытания обработки паровым взрывом проводились на побочных продуктах зерновых. Для этого способа зерновые материалы подвергают предварительной обработке паром высокого давления, а затем давление быстро понижают, что приводит к взрывной деполимеризации. Это разрушает лигноцеллюлозную структуру и гемицеллюлозу, а затем идет простая экстракция [85].

Zeitoun et al. показали, что экструзия дает более низкую скорость экстракции, чем реактор с перемешиванием, но она обеспечивает более короткое время переработки растительного материала, требует меньше химикатов и воды. Оба способа требуют дальнейшей щелочной экстракции и дополнительной очистки от сопутствующих продуктов разложения [86].

Определение количества арабиноксиланов

После экстракции арабиноксиланов необходима их количественная оценка. Данная процедура позволяет получить информацию о структуре и составе, характеристиках растворимости, размере молекул и др. [30]. Структурный анализ больших молекул НКП является сложной задачей. Для определения их количества используются:

1. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [87].
2. Высокоэффективная анионообменная хроматография с импульсным амперометрическим детектором (HPLC-PAD) [88].
3. Газовый хромато-масс-спектрометрический (GC-MS) анализ [89].

В последние два десятилетия возрос интерес к использованию высокочувствительных методов масс-спектрометрии и tandemной масс-спектрометрии в качестве инструмента структурного анализа углеводов [90–92].

Хроматография – один из самых распространенных способов количественной оценки арабиноксиланов. Все виды хроматографии основаны на гидролизе арабиноксиланов до арабинозы и ксилозы. Houben et al. использовали высокоэффективную анионообменную хроматографию путем последовательного воздействия на экстракты кислотами и солями, последующей нейтрализацией и ферментативным воздействием [93]. Shiiba et al. применили высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ), гидролизуя арабиноксиланы трифторуксусной кислотой [94]. Некоторые исследователи предпочитали гидролиз серной кислотой с небольшими вариациями по времени и температуре [58, 69, 95–97].

Gruppen et al. [64, 65] разработали протокол для анализа арабиноксиланов методом газовой хроматографии, затем содержание АК рассчитывали по уравнению [46, 93]:

$$\text{Арабиноксиланы} = 0.88 \times (\% \text{ D-ксилоза} + \% \text{ L-арабиноза})$$

В работе Courtin и Delcour для расчета арабиноксиланов использована иная формула [98]:

$$\text{Арабиноксиланы} = 0.88 \times [(\% \text{ арабиноза} - 0.7 \times \% \text{ галактоза}) + \% \text{ ксилоза}]$$

Коэффициент 0.88 был применен для превращения свободных остатков сахара в ангидросахара, присутствующие в полисахаридах [63].

Для анализа моносахаридного состава арабиноксилана из различных злаков Liu X. et al. был разработан метод полного кислотного гидролиза в сочетании с высокоэффективной анионообменной хроматографией и импульсным амперометрическим определением. Авторы оптимизировали параметры, включающие методы гидролиза, типы кислот, концентрацию кислот, температуру гидролиза, время гидролиза [99].

Газовая хроматография предполагает анализ образцов, имеющих газообразную форму, либо испаряющихся жидких или твердых веществ. Однако моносахариды по своей природе не испаряются, поэтому требуется их предварительная обработка для превращения их в альдитолацетаты (высоколетучие). Эти вещества используются для инъекций газовой колонки, как описано у Englyst и Cummings, а также Cleemput et al. [57, 100]. Этот метод также применялся другими исследователями с небольшими модификациями в пробоподготовке [101–103].

Классические методы количественного определения АК, предложенные Hashimoto et al., основаны на колориметрическом определении углеводов, с использованием калибровочного графика [63]. В данном исследовании приводится следующая формула для расчета количества пентозанов, экстрагированных водой или ферментами:

$$\text{Пентозаны}\% = A_{670} \times 2 \times m \times 0.88 \div 100,$$

где A_{670} – оптическая плотность раствора при длине волны 670 нм; m – масса ксилозы по калибровочному графику, мкг.

Для экстрагированных кислотой общих пентозанов формула имеет вид:

$$\text{Пентозаны}\% = (A_{670} \div \text{масса образца} \times 10) \times 3 \times m \times 0.88 \div 100,$$

где A_{670} – оптическая плотность раствора при длине волны 670 нм; m – масса ксилозы по калибровочному графику, мкг; 0.88 – коэффициент для перевода свободных остатков сахара, присутствующих в полисахаридах, в ангидросахара.

Есть и другой колориметрический метод определения арабиноксиланов [104]. Образцы обрабатывают специальным экстракционным раствором, содержащим флороглюцин, нагревают в водяной бане (25 мин) и после быстрого охлаждения измеряют поглощение при 552 и 510 нм. В литературе имеется ряд исследований содержания АК, в основе которых положена именно эта методика [105–110]. Процентное содержание пентозанов вычисляют по формуле:

$$\text{Пентозаны}\% = (A_{550} - A_{510} \times S \times D \times V \times 0.88 \times 100) \times F^{-1},$$

где $A_{550} - A_{510}$ – разность поглощения между 550 и 510 нм; S – ксилоза по калибровочному графику; D – коэффициент разбавления (50); V – объем экстракта, мл; 0.88 – коэффициент полимеризации; F – масса муки (сухого вещества), г

Безусловно, наиболее простыми в подготовке экстрактов и определения количества пентозанов являются колориметрические методы. Также они менее затратные и более быстрые по сравнению с хроматографическими методами. Однако чувствительность этих методов существенно уступает последним [111].

Выводы

Для экстрагирования арабиноксиланов из зерновых и продуктов их переработки были разработаны как довольно простые, так и комплексные методы. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки.

Наиболее простые и быстрые методы основаны на предварительной водной экстракции. Водное экстрагирование позволяет быстро извлечь растворимые и легкодоступные арабиноксиланы в основном из эндоспермальной части зерна, где нет грубых волокон. Такие методы удобны и широко применяются в селекционной работе, где скорость оценки и массовость являются главными критериями. К преимуществам способа следует отнести экологическую безопасность, минимальное воздействие на структуру и функциональные свойства соединений, малозатратность, но он менее точный. Метод применим как для лабораторных, так и для промышленных условий.

С точки зрения максимального выхода арабиноксиланов наибольшее преимущество у щелочных и кислотных растворителей. Их использование позволяет исследовать более широкий спектр сырья: отруби, шелуха, солома и др. Использование химической предобработки материала больше подходит для лабораторных условий, тогда как в промышленных масштабах может быть ограничено из-за дороговизны процесса, требований безопасности, неблагоприятного воздействия на окружающую среду.

Ферментативная экстракция арабиноксиланов кажется наиболее подходящей для промышленной экстракции арабиноксиланов из зерна и его побочных продуктов переработки. Она экологически безопасна и при правильном подборе ферментов может позволить вести даже селективный гидролиз для получения арабиноксиланов с требуемой структурой и полезными свойствами. Однако доступность данного метода неоднозначна. Из-за низкого выхода конечного продукта, высокой стоимости и отсутствия необходимого количества ферментов, их ингибирования в ходе экстракции возникают определенные трудности.

Возможно, улучшить ситуацию и увеличить выход конечного продукта (арабиноксиланов) при использовании основного низкопродуктивного метода экстракции (водная, ферментативная) могли бы дополнительные физико-механические манипуляции: экструзия, обработка горячим паром, ультразвуком или микроволнами. Для лабораторных экспериментов с небольшим количеством материала будут доступны все перечисленные методы дополнительного воздействия, а для промышленного использования больше подойдут обработка паровым взрывом и экструзия из-за их большей экологической безопасности.

В будущем, необходимо разработать методы и модификации экстракции арабиноксиланов для решения широкого спектра задач, как фундаментального, так и прикладного характера. Вероятнее всего, это будут комплексные методы, позволяющие удовлетворить интересы в разных областях:

– экспресс-методы, сочетающие простоту, скорость, малое количество сырья и безопасность для массового скрининга зерновых проб. Такие методы подходят для решения задач, требующих быстрых результатов, например, при ведении селекции злаковых культур.

– глубокие исследования и комплексная характеристика арабиноксиланов зерновых культур, используемых в качестве сырья для различных производств.

Список литературы

1. Izydorczyk M.S., Biliaderis C.G. Structural and functional aspects of cereal arabinoxylans and β -glucans // *Developments in Food Science*. 2000. Vol. 41. Pp. 361–384.
2. Ragaee S.M., Campbell G.L., Scoles G.J. Studies on rye (*Secale cereale* L.), lines exhibiting a range of extract viscosities. 1. Composition, molecular weight distribution of water extract and biochemical characteristics of purified water-extractable arabinoxylans // *J. Agric. Food Chem.* 2001. Vol. 49. N5. Pp. 2437–2445. DOI: 10.1021/jf001227g.
3. Mendis M., Simsek S. Arabinoxylans and human health // *Food Hydrocoll.* 2014. Vol. 42 (2). Pp. 239–243. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2013.07.022
4. Красильников В.Н. Актуальные направления использования генетических ресурсов растений в пищевой инженерии продуктов функционального и специализированного назначения // *Аграрная Россия*. 2015. №11. С. 36–42. DOI: 10.30906/1999-5636-2015-11-36-42.

5. Jonsson K., Andersson R., Knudsen K.E.B., Hallmans G., Hanhineva K., Katina K., Lærke H.N. Rye and health—Where do we stand and where do we go? // *Trends in Food Science & Technology*. 2018. Vol. 79. Pp. 78–87. DOI: 10.1016/j.tifs.2018.06.018.
6. Ward J.L., Poutanen K., Gebruers K., Piironen V., Lampi A.M., Nystrom L., Andersson A.A., Aman P., Boros D., Rakszegi M., Bedo Z., Shewry P.R. The HEALTHGRAIN cereal diversity screen: concept, results, and prospects // *J. Agric. Food Chem.* 2008. Vol. 56. Pp. 9699–9709. DOI: 10.1021/jf8009574.
7. Saura-Calixto F., Perez-Jimenez J., Goni I. Contribution of cereals to dietary fibre and antioxidant intakes: toward more reliable methodology // *J. Cereal Sci.* 2009. Vol. 50. Pp. 291–294. DOI: 10.1016/j.jcs.2009.04.008.
8. Liu R.H. Whole grain phytochemicals and health // *J. Cereal Sci.* 2007. Vol. 46. Pp. 207–219. DOI: 10.1016/j.jcs.2007.06.010.
9. Shewry P.R. The HEALTHGRAIN programme opens new opportunities for improving wheat for nutrition and health // *Nutr. Bull.* 2009. Vol. 34. Pp. 225–231. DOI: 10.1111/j.1467-3010.2009.01747.x.
10. Jones J.M., Engleson J. Whole grains: Benefits and challenges // *Annu. Rev. Food Sci. Technol.* 2010. Vol. 1. Pp. 19–40. DOI: 10.1146/annurev.food.112408.132746.
11. Slavin J. Why whole grains are protective: biological mechanisms // *Proc. Nutr. Soc.* 2003. Vol. 62. Pp. 129–134. DOI: 10.1079/PNS2002221.
12. Camire M.E. Technological challenges of whole grains // *Cereal Food World*. 2004. Vol. 49. Pp. 20–22.
13. Mansberger A., D'Amico S., Novalin S., Schmidt J., Tömösközi S., Berghofer E., Schoenlechner R. Pentosan extraction from rye bran on pilot scale for application in gluten-free products // *Food Hydrocolloids*. 2014. Vol. 35. Pp. 606–612. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2013.08.010.
14. Пономарева М.Л., Пономарев С.Н., Гильмуллина Л.Ф., Маннапова Г.С. Фенотипическая оценка содержания пентозанов в ржаном шроте методом определения вязкости водного экстракта // *Достижения науки и техники*. 2015. Т. 29. №11. С. 32–35.
15. Ponomareva M.L., Ponomarev S.N., Tagirov M.Sh., Gilmullina L.F., Mannapova G.S. Pentosan content genotypic variability in winter rye grain // *Sel'skokhozyaistvennaya biologiya (Agricultural Biology)*. 2017. Vol. 52. N5. С. 1041–1048. DOI: 10.15389/agrobiol.2017.5.1041eng.
16. Goncharenko, A.A., Ermakov, S.A., Makarov, A.V., Semenova T.V., Tochilin V.N., Osipova A.V., Lazareva E.N., Krahmaleva O.A., Jashina N.A. Multiple divergent selection on viscosity of a water extract of winter rye // *Russian agricultural sciences*. 2016. Vol. 42. N5. Pp. 289–294. DOI: 10.3103/S1068367416050074.
17. Wang P., Tao H., Jin Z., Xu X. Impact of water extractable arabinoxylan from rye bran on the frozen steamed bread dough quality // *Food Chemistry*. 2016. Vol. 200. Pp. 117–124. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.01.027.
18. Guo R., Xu Z., Wu S., Li X., Li J., Hu H., Wu Y., Ai L. Molecular properties and structural characterization of an alkaline extractable arabinoxylan from hull-less barley bran // *Carbohydrate Polymers*. 2019. Vol. 218. Pp. 250–260. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.04.093.
19. Wang J., Bai J., Fan M., Li T., Li Y., Qian H., Wang L., Zhang H., Qi X., Rao Z. Cereal-derived arabinoxylans: Structural features and structure–activity correlations // *Trends in Food Science & Technology*. 2020. Vol. 96. Pp. 157–165. DOI: 10.1016/j.tifs.2019.12.016.
20. Vinkx C.J.A., Delcour J.A. Rye (*Secale cereale* L.) arabinoxylans: a critical review // *J. of Cereal Science*. 1996. Vol. 24. Pp. 1–14.
21. Laidig F., Piepho H.P., Rentel D., Drobek T., Meyer U., Huesken A. Breeding progress, variation, and correlation of grain and quality traits in winter rye hybrid and population varieties and national on-farm progress in Germany over 26 years // *Theoretical and Applied Genetics*. 2017. Vol. 130. N5. Pp. 981–998. DOI: 10.1007/s00122-017-2865-9.
22. Kobylansky V.D., Kuznetsova L.I., Solodukhina O.V., Lavrentyeva N.S., Timina M.A. Prospects of using low-pentosan grain fodder rye for baking purposes // *Russ. Agricult. Sci.* 2019. Vol. 45. Pp. 1–4. DOI: 10.3103/S1068367419010063.
23. Knudsen K.E.B., Lærke H.N. Rye arabinoxylans: molecular structure, physicochemical properties and physiological effects in the gastrointestinal tract // *Cereal chemistry*. 2010. Vol. 87. N4. Pp. 353–362. DOI: 10.1094/CCHEM-87-4-0353.
24. Bastos R., Coelho E., Coimbra M.A. Arabinoxylans from cereal by-products: insights into structural features, recovery, and applications // *Sustainable Recovery and Reutilization of Cereal Processing By-Products*. Woodhead Publishing. Elsevier, 2018. Pp. 227–251. DOI: 10.1016/b978-0-08-102162-0.00008-3.
25. Wrigley C.W. Rye // *Whole Grains*. CRC Press, 2019. Pp. 173–196.
26. Андреев Н.Р., Мирошников А.А. Технологии переработки зерна ржи на крахмал и крахмалопродукты // *Вестник РАСХН*. 2004. №1. С. 34.
27. Ciccoritti R., Scalfati G., Cammerata A., Sgrulletta D. Variations in content and extractability of durum wheat (*Triticum turgidum* L. var *durum*) arabinoxylans associated with genetic and environmental factors // *Int. J. Mol. Sci.* 2011. Vol. 12. Pp. 4536–4549. DOI: 10.3390/ijms12074536.
28. Boros D., Fraś A., Gołębiewska K., Gołębiewski D., Paczkowska O., Wiśniewska M. Wartość odżywcza i właściwości prozdrowotne ziarna odmian zbóż i nasion rzepaku zalecanych do uprawy w Polsce. Radzików, 2015. 120 p.
29. Jurgens H.-U., Jansen G., Wegener C.B. Characterization of several rye cultivars with respect to arabinoxylans and extract viscosity // *J. of Agricultural Science*. 2012. Vol. 4. N5. Pp. 1–12. DOI: 10.5539/jas.v4n5p1.
30. Döring C., Jekle M., Becker T. Technological and analytical methods for arabinoxylan quantification from cereals // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2016. Vol. 56. N6. Pp. 999–1011. DOI: 10.1080/10408398.2012.749207.

31. Izydorczyk M., Biliaderis C. Arabinoxylans: technologically and nutritionally functional plant polysaccharides // *Functional Food Carbohydrates*. Boca Raton, 2007. Pp. 249–290.
32. Zhang Z., Smith C., Li W. Extraction and modification technology of arabinoxylans from cereal by-products: A critical review // *Food Research International*. 2014. Vol. 65(C). Pp. 423–436. DOI: 10.1016/j.foodres.2014.05.068.
33. Niño-Medina G., Carvajal-Millan E., Lizardi-Mendoza J., Rascon A., Gardea A. Feruloylated arabinoxylans recovered from low-value maize by-products // *Handbook of carbohydrate polymers: Development, properties, and applications*. New York, 2011. Pp. 711–725.
34. Rudjito R.C., Ruthes A.C., Jiménez-Quero A., Vilaplana F. Feruloylated arabinoxylans from wheat bran: Optimization of extraction process and validation at pilot scale // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019. Vol. 7. N15. Pp. 13167–13177. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b02329.
35. Гончаренко А.А. Актуальные вопросы селекции озимой ржи. М., 2014. 372 с.
36. Cyran M.R., Ceglińska A. Genetic variation in the extract viscosity of rye (*Secale cereale* L.) bread made from endosperm and wholemeal flour: impact of high-molecular-weight arabinoxylan, starch and protein. // *J. Sci. Food Agric*. 2011. Vol. 91. N3. Pp. 469–479. DOI: 10.1002/jsfa.4208.
37. Vinkx C.J., Stevens I., Gruppen H., Grobet P.J., Delcour J.A. Physicochemical and functional properties of rye non-starch polysaccharides. VI. Variability in the structure of water-unextractable arabinoxylans // *Cereal Chemistry*. 1995. Vol. 72. N4. Pp. 411–418.
38. Hollmann J., Elbegzaya N., Pawelzik E., Lindhauer M. Isolation and characterization of glucuronoarabinoxylans from wheat bran obtained by classical and ultrasound-assisted extraction methods // *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods*. 2009. Vol. 1. Pp. 231–239. DOI: 10.1111/j.1757-837X.2009.00039.x.
39. Mendis M., Simsek S. Arabinoxylans and human health // *Food Hydrocolloids*. 2014. Vol. 42. Pp. 239–243. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2013.07.022.
40. Saulnier L., Sado P., Branlard G., Charnet G., Guillon F. Wheat arabinoxylans: Exploiting variation in amount and composition to develop enhanced varieties // *Journal of Cereal Science*. 2007. Vol. 46. N3. Pp. 261–281. DOI: 10.1016/j.jcs.2007.06.014.
41. Aguedo M., Fougnyes C., Dermience M., Richel A. Extraction by three processes of arabinoxylans from wheat bran and characterization of the fractions obtained // *Carbohydrate Polymers*. 2014. Vol. 105. Pp. 317–324. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.01.096.
42. Hashimoto S., Shogren M.D., Bolte L.C., Pomeranz Y. Cereal pentosans: their estimation and significance. III. Pentosans in abraded grains and milling by-products // *Cereal Chemistry*. 1987. Vol. 64. N1. Pp. 39–41.
43. Lempereur I., Rouau X. et al. Genetic and agronomic variation in arabinoxylan and ferulic acid contents of durum wheat (*Triticum durum* L.) grain and its milling fractions // *J. Cereal Sci*. 1997. Vol. 25. N2. Pp. 103–110. DOI: 10.1006/jcers.1996.0090.
44. Fincher G.B., Stone B.A. Chemistry of nonstarch Polysaccharides // *Encyclopedia of grain science*. Oxford: Elsevier Academic Press., 2004. Pp. 206–222.
45. Ragaee S.M., Campbell G.L., Scoles G.J., McLeod J.G., Tyler R.T. Studies on rye (*Secale cereale* L.) lines exhibiting a range of extract viscosities. I. Composition, molecular weight distribution of water extracts, and biochemical characteristics of purified water-extractable arabinoxylan // *J. Agric. Food Chem*. 2001. Vol. 49. N5. Pp. 2437–2445. DOI: 10.1021/jf001227g.
46. Krahl M., Müller S., Zarnkow M., Back W., Becker T. Arabinoxylan and fructan in the malting and brewing process // *Qual. Assur. Safety Crops Foods*. 2009. Vol. 1. N4. Pp. 246–255. DOI: 10.1111/j.1757-837X.2009.00035.x.
47. Dornez E., Cuyvers S., Gebruers K., Delcour J.A., Courtin C.M. Contribution of wheat endogenous and wheat kernel associated microbial endoxylanases to changes in the arabinoxylan population during breadmaking // *J. Agric. Food Chem*. 2008. Vol. 56. N6. Pp. 2246–2253. DOI: 10.1021/jf073097i.
48. Delcour J.A., Vanhamel S., De Geest C. Physico-chemical and functional properties of rye nonstarch polysaccharides. I. Colorimetric analysis of pentosans and their relative monosaccharide compositions in fractionated (milled) rye products // *J. Cereal Chem*. 1989. Vol. 66. N2. Pp. 107–111.
49. Hansen H.B., Rasmussen C.V., Bach Knudsen K.E., Hansen Å. Effects of genotype and harvest year on content and composition of dietary fibre in rye (*Secale cereale* L) grain // *J. Sci. Food Agriculture*. 2003. Vol. 83. N1. Pp. 76–85. DOI: 10.1002/jsfa.1284.
50. Nilsson M., Andersson R., Andersson R.E., Autio K., Åman P. Heterogeneity in a water-extractable rye arabinoxylan with a low degree of disubstitution // *Carbohydr. Polymers*. 2000. Vol. 41. N4. Pp. 397–405. DOI: 10.1016/S0144-8617(99)00100-9.
51. Delcour J.A., Van Win H., Grobet P.J. Distribution and structural variation of arabinoxylans in common wheat mill streams // *J. Agric. Food Chem*. 1999. Vol. 47. N1. Pp. 271–275. DOI: 10.1021/jf9805294.
52. Пономарева М.Л., Пономарев С.Н. Оптимизация параметров качества зерна для селекции озимой ржи // *Вавиловский журнал генетики и селекции*. 2019. Т. 23. №3. С. 320–327. DOI: 10.18699/VJ19.496.
53. Nilsson M., Saulnier L., Andersson R., Åman P. Water unextractable polysaccharides from three milling fractions of rye grain // *Carbohydr. Polymers*. 1996. Vol. 30. N4. Pp. 229–237. DOI: 10.1016/S0144-8617(96)00071-9.
54. Zhou S., Liu X., Guo Y.Q., Wang Q., Peng D., Cao L.M. Comparison of the immunological activities of arabinoxylans from wheat bran with alkali and xylanase-aided extraction // *Carbohydrate Polymers*. 2010. Vol. 81. N4. Pp. 784–789. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.03.040.

55. Faurot A., Saulnier L., Bérot S., Popineau Y., Petit M., Rouau X., Thibault J.D. Large scale isolation of water-soluble and water-insoluble pentosans from wheat flour // *LWT – Food Science and Technology*. 1995. Vol. 28. N4. Pp. 436–441. DOI: 10.1016/0023-6438(95)90028-4.
56. Delcour J.A., Rouseu N., Vanhaesendonck I.P. Pilot scale isolation of water-extractable arabinoxylans from rye // *Cereal Chem.* 1999. Vol. 76. Pp. 1–2. DOI: 10.1094/CCHEM.1999.76.1.1.
57. Cleemput G., Roels S.P., Van Oort M., Grobet P.J., Delcour J.A. Heterogeneity in the structure of water-soluble arabinoxylans in European wheat flours of variable breadmaking quality // *Cereal Chem.* 1993. Vol. 70. Pp. 324–329.
58. Rattan O., Izydorczyk M.S., Biliaderis C.G. Structure and rheological behavior of arabinoxylans from Canadian bread wheat flours // *LWT-Food Science and Technology*. 1994. Vol. 27. N6. Pp. 550–555. DOI: 10.1006/food.1994.1108.
59. Loosveld A.M.A., Grobet P.J., Delcour J.A. Contents and structural features of water-extractable arabinogalactan in wheat flour fractions // *J. Agric. Food Chem.* 1997. Vol. 45. N6. Pp. 1998–2002. DOI: 10.1021/jf960901k.
60. Buksa K., Ziobro R., Nowotna A., Praznik W., Gambuś H. Isolation, modification and characterization of soluble arabinoxylan fractions from rye grain // *Eur. Food Res. Technol.* 2012. Vol. 235. Pp. 385–395. DOI: 10.1007/s00217-012-1765-0.
61. Morales-Ortega A., Carvajal-Millan E., López-Franco Y., Rascón-Chu A., Lizardi-Mendoza J., Torres-Chavez P., Campa-Mada A. Characterization of water extractable arabinoxylans from a spring wheat flour: rheological properties and microstructure // *Molecules*. 2013. Vol. 18. N7. Pp. 8417–8428. DOI: 10.3390/molecules18078417.
62. Xu F., Liu C.F., Geng Z.C., Sun J.X., Sun R.C., Hei B.H., Lin L., Wu S.B., Je J. Characterization of degraded organo-solv hemicelluloses from wheat straw // *Polymer Degradation and Stability*. 2006. Vol. 91. N8. Pp. 1880–1886. DOI: 10.1016/j.polydegradstab.2005.11.002.
63. Hashimoto S., Shogren M.D., Pomeranaz Y. Cereal pentosans: Their estimation and significance. I. Pentosans in wheat and milled wheat product // *Cereal Chemistry*. 1987. Vol. 64. Pp. 30–34.
64. Gruppen H., Hamer R.J., Voragen A.G.J. Barium hydroxide as a tool to extract pure arabinoxylans from water-insoluble cell wall material of wheat flour // *Journal of Cereal Science*. 1991. Vol. 13. N3. Pp. 275–290. DOI: 10.1016/S0733-5210(09)80006-4.
65. Gruppen H., Hamer R.J., Voragen A.G.J. Water-unextractable cell wall material from wheat flour. I. Extraction of polymers with alkali // *Journal of Cereal Science*. 1992. Vol. 16. N1. Pp. 41–51. DOI: 10.1016/S0733-5210(09)80078-7.
66. Nilsson M., Andersson R., Åman P. Arabinoxylan fractionation on DEAE-cellulose chromatography influenced by protease pre-treatment // *Carbohydrate polymers*. 1999. Vol. 39. N4. Pp. 321–326. DOI: 10.1016/S0144-8617(99)00023-5.
67. Bataillon M., Mathaly P., Cardinali A.N., Duchiron F.L. Extraction and purification of arabinoxylan from destarched wheat bran in a pilot scale // *Industrial crops and products*. 1998. Vol. 8. N1. Pp. 37–43. DOI: 10.1016/S0926-6690(97)10002-4.
68. Broekaert W.F., Courtin C.M., Verbeke K., Van d. Wiele T., Verstraete W., Delcour J.A. Prebiotic and other health-related effects of cereal-derived arabinoxylans, arabinoxylan-oligosaccharides, and xylooligosaccharides // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2011. Vol. 51. N2. Pp. 178–194. DOI: 10.1080/10408390903044768.
69. Beaugrand J., Croner D., Debeire P., Chabbert B. Arabinoxylan and Hydroxycinnamate Content of Wheat Bran in Relation to Endoxylanase Susceptibility // *Journal of Cereal Science*. 2004. Vol. 40. N3. Pp. 223–230. DOI: 10.1016/j.jcs.2004.05.003.
70. Escarnot E., Aguedo M., Paquot M. Enzymatic hydrolysis of arabinoxylans from spelt bran and hull // *Journal of Cereal Science*. 2012. Vol. 55. N2. Pp. 243–253. DOI: 10.1016/j.jcs.2011.12.009.
71. Henrissat B. A classification of glycosyl hydrolases based on amino acid sequence similarities // *Biochem J*. 1991. Vol. 280. N2. Pp. 309–316. DOI: 10.1042/bj2800309.
72. Benamrouche S., Crônier D., Debeire P., Chabbert B. A chemical and histological study on the effect of (1→4)- β -endoxylanase treatment on wheat bran // *Journal of Cereal Science*. 2002. Vol. 36. N2. Pp. 253–260. DOI: 10.1006/jjcs.2001.0427.
73. Dornez E., Gebruers K., Delcour J.A., Courtin C.M. Grain-associated xylanases: occurrence, variability, and implications for cereal processing // *Trends in food science & technology*. 2009. Vol. 20. N11–12. Pp. 495–510. DOI: 10.1016/j.tifs.2009.05.004.
74. Petit-Benvegnen M.D., Saulnier L., Rouau X. Solubilization of arabinoxylans from isolated water-unextractable pentosans and wheat flour doughs by cell-wall-degrading enzymes // *Cereal chemistry*. 1998. Vol. 75. N4. Pp. 551–556. DOI: 10.1094/CCHEM.1998.75.4.551.
75. Courtin C.M., Delcour J.A. Arabinoxylans and endoxylanases in wheat flour bread-making // *Journal of cereal science*. 2002. Vol. 35. N3. Pp. 225–243. DOI: 10.1006/jjcs.2001.0433.
76. Hong B.H., Rubenthaler G.L., Allan R.E. Wheat pentosans. I. Cultivar variation and relationship to kernel hardness // *Cereal Chem.* 1989. Vol. 66. N5. Pp. 369–373.
77. Høije A., Gröndahl M., Tømmeraas K., Gatenholm P. Isolation and characterization of physicochemical and material properties of arabinoxylans from barley husks // *Carbohydrate Polymers*. 2005. Vol. 61. N3. Pp. 266–275. DOI: 10.1016/j.carbpol.2005.02.009.
78. Wang J., Sun B., Liu Y., Zhang H. Optimisation of ultrasound-assisted enzymatic extraction of arabinoxylan from wheat bran // *Food chemistry*. 2014. Vol. 150. Pp. 482–488. DOI: 10.1016/j.foodchem.2013.10.121.
79. Alonso J.L., Domínguez H., Garrote G., Parajó J.C., Vázquez M.J. Xylooligosaccharides: properties and production technologies // *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*. 2003. Vol. 2. N1. Pp. 230–232.

80. Köhnke T., Östlund Å., Brelid H. Adsorption of arabinoxylan on cellulosic surfaces: influence of degree of substitution and substitution pattern on adsorption characteristics // *Biomacromolecules*. 2011. Vol. 12. N7. Pp. 2633–2641. DOI: 10.1021/bm200437m.
81. Hromadkova Z., Kováčiková J., Ebringerová A. Study of the classical and ultrasound-assisted extraction of the corn cob xylan // *Industrial Crops and Products*. 1999. Vol. 9. Pp. 101–109. DOI: 10.1016/S0926-6690(98)00020-X.
82. Ebringerova A., Hromadkova Z. Effect of ultrasound on the extractibility of corn bran hemicelluloses // *Ultrason Sonochem*. 2002. Vol. 9. N4. Pp. 225–229. DOI: 10.1016/s1350-4177(01)00124-9.
83. Rose D.J., Inglett G.E. Production of feruloylated arabinoxylo-oligosaccharides from maize (*Zea mays*) bran by microwave-assisted autohydrolysis // *Food Chemistry*. 2010. Vol. 119. N4. Pp. 1613–1618. DOI: 10.1016/j.foodchem.2009.09.053.
84. Yoshida T., Tsubaki S., Teramoto Y., Azuma J. Optimization of microwave assisted extraction of carbohydrates from industrial wastes of corn starch production using response surface methodology // *Bioresource Technology*. 2010. Vol. 101. N20. Pp. 7820–7826. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.05.011.
85. Cara C., Ruiz E., Ballesteros I., Negro M., Castro E. Enhanced enzymatic hydrolysis of olive tree wood by steam explosion and alkaline peroxide delignification // *Process Biochemistry*. 2006. Vol. 41. N2. Pp. 423–429. DOI: 10.1016/j.procbio.2005.07.007.
86. Zeitoun R., Pontalier P.Y., Marechal P., Rigal L. Twin-screw extrusion for hemicellulose recovery: Influence on extract purity and purification performance // *Bioresource technology*. 2010. Vol. 101. N23. Pp. 9348–9354. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.07.022.
87. Duus J.Ø., Gottfredsen C.H., Bock K. Carbohydrate structural determination by NMR spectroscopy: modern methods and limitations // *Chemical Reviews*. 2000. Vol. 100. N12. Pp. 4589–4614. DOI: 10.1002/chin.200109300.
88. Pastell H., Virkki L., Harju E., Tuomainen P., Tenkanen M. Presence of 1→3-linked 2-O-β-d-xylopyranosyl-α-l-arabinofuranosyl side chains in cereal arabinoxylans // *Carbohydrate research*. 2009. Vol. 344. N18. Pp. 2480–2488. DOI: 10.1016/j.carres.2009.09.035.
89. Ciucanu I. Per-O-methylation reaction for structural analysis of carbohydrates by mass spectrometry // *Analytica chimica acta*. 2006. Vol. 576. N2. Pp. 147–155. DOI: 10.1016/j.aca.2006.06.009.
90. Mischnick P. Mass spectrometric characterization of oligo- and polysaccharides and their derivatives // *Mass Spectrometry of Polymers—New Techniques*. Springer, Berlin; Heidelberg, 2011. Pp. 105–174. DOI: 10.1007/12_2011_134.
91. Everest-Dass A.V., Kolarich D., Campbell M.P., Packer N.H. Tandem mass spectra of glycan substructures enable the multistage mass spectrometric identification of determinants on oligosaccharides // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2013. Vol. 27. N9. Pp. 931–939. DOI: 10.1002/rcm.6527.
92. Liu J., Kisonen V., Willför S., Xu C., Vilaplana F. Profiling the substitution pattern of xyloglucan derivatives by integrated enzymatic hydrolysis, hydrophilic-interaction liquid chromatography and mass spectrometry // *Journal of Chromatography A*. 2016. Vol. 1463. Pp. 110–120. DOI: 10.1016/j.chroma.2016.08.016.
93. Houben R., De Ruijter C.F., Brunt K. Determination of the pentosan content of wheat products by hydrolysis, glucose oxidase treatment and analysis by HPAEC/PAD // *Journal of cereal science*. 1997. Vol. 26. N1. Pp. 37–46. DOI: 10.1006/jcrs.1996.0110.
94. Shiiba K., Yamada H., Hara H., Okada K., Nagao S. Purification and characterization of two arabinoxylans from wheat bran // *Cereal chemistry*. 1993. Vol. 70. N2. Pp. 209–214.
95. Izidorczyk M., Biliaderis C.G., Bushuk W. Comparison of the structure and composition of water-soluble pentosans from different wheat varieties // *Cereal Chem*. 1991. Vol. 68. N2. Pp. 139–144.
96. Hartmann G., Piber M., Koehler P. Isolation and chemical characterisation of water-extractable arabinoxylans from wheat and rye during breadmaking // *European Food Research and Technology*. 2005. Vol. 221. N3–4. Pp. 487–492. DOI: 10.1007/s00217-005-1154-z.
97. Carvajal-Millan E., Rascón-Chu A., Márquez-Escalante J.A., Micard V., de León N.P., Gardea A. Maize bran gum: Extraction, characterization and functional properties // *Carbohydrate polymers*. 2007. Vol. 69. N2. Pp. 280–285. DOI: 10.1016/j.carbpol.2006.10.006.
98. Courtin C.M., Delcour J.A. Physicochemical and bread-making properties of low molecular weight wheat-derived arabinoxylans // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1998. Vol. 46. N10. Pp. 4066–4073.
99. Liu X., Luyao M.A., Wang L., Wang X., Nie S., Xie M., Yin J. Monosaccharide composition analysis of arabinoxylan by high performance anion exchange chromatography with pulsed amperometric detection // *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. 2017. Vol. 45. N3. Pp. 416–422.
100. Englyst H.N., Cummings J.H. Simplified method for the measurement of total non-starch polysaccharides by gas-liquid chromatography of constituent sugars as alditol acetates // *Analyst*. 1984. Vol. 109. N7. Pp. 937–942. DOI: 10.1039/AN9840900937.
101. Vinkx C.J.A., Reynaert H.R., Grobet P.J., Delcour J.A. Physicochemical and functional properties of rye nonstarch polysaccharides. V. Variability in the structure of water-soluble arabinoxylans // *Cereal chemistry*. 1993. Vol. 70. N3. Pp. 311–317.
102. Rouau X., El-Hayek M.L., Moreau D. Effect of an enzyme preparation containing pentosanases on the bread-making quality of flours in relation to changes in pentosan properties // *Journal of Cereal Science*. 1994. Vol. 19. N3. Pp. 259–272.
103. Figueroa-Espinoza M.C., Poulsen C., Borch Søb J., Zargahi M.R., Rouau X. Enzymatic solubilization of arabinoxylans from native, extruded, and high-shear-treated rye bran by different endo-xylanases and other hydrolyzing enzymes // *Journal of agricultural and food chemistry*. 2004. Vol. 52. N13. Pp. 4240–4249. DOI: 10.1021/jf034809h.

104. Douglas S.G. A rapid method for the determination of pentosans in wheat flour // *FoodChem*. 1981. Vol. 7. Pp. 139–145.
105. Finnie S.M., Bettge A.D., Morris C.F. Influence of cultivar and environment on water-soluble and water-insoluble arabinoxylans in soft wheat // *Cereal Chem*. 2006. Vol. 83. Pp. 617–623. DOI: 10.1094/cc-83-0617.
106. Biliaderis C.G., Izydorczyk M.S., Rattan O. Effect of arabinoxylans on bread-making quality of wheat flours // *Food Chem*. 1995. Vol. 53. Pp. 165–171. DOI: 10.1016/0308-8146(95)90783-4.
107. Bettge A.D., Morris C.F. Relationships among grain hardness, pentosan fractions, and end-use quality of wheat // *Cereal Chem*. 2000. Vol. 77. Pp. 241–247. DOI: 10.1094/CCHEM.2000.77.2.241.
108. Bettge A.D., Morris C.F. Oxidative gelation measurement and influence on soft wheat batter viscosity and end-use quality // *Cereal Chem*. 2007. Vol. 84. Pp. 237–242. DOI: 10.1094/CCHEM-84-3-0237.
109. Li S., Morris C.F., Bettge A.D. Genotype and environment variation for arabinoxylans in hard winter and spring wheats of the U.S. Pacific Northwest // *Cereal Chem*. 2009. Vol. 86. Pp. 88–95. DOI: 10.1094/CCHEM-86-1-0088.
110. Ramseyer D.D., Bettge A.D., Morris C.F. Endogenous and enhanced oxidative cross-linking in wheat flour mill streams // *Cereal Chem*. 2011. Vol. 88. Pp. 217–222. DOI: 10.1094/CCHEM-11-10-0158.
111. Kiszonas A.M., Courtin C.M., Morris C.F. A critical assessment of the quantification of wheat grain arabinoxylans using a phloroglucinol colorimetric assay // *Cereal Chemistry*. 2012. Vol. 89. Pp. 143–150. DOI: 10.1094/CCHEM-02-12-0016-R.

Поступила в редакцию 27 апреля 2020 г.

После переработки 28 мая 2020 г.

Принята к публикации 3 декабря 2020 г.

Для цитирования: Гильмуллина Л.Ф., Пономарева М.Л., Пономарев С.Н., Маннапова Г.С. Методы качественного и количественного определения арабиноксиланов в зерне злаков (обзор) // *Химия растительного сырья*. 2021. №1. С. 27–43. DOI: 10.14258/jcprm.2021017713.

*Gilmullina L.F.**, *Ponomareva M.L.*, *Ponomarev S.N.*, *Mannapova G.S.* METHODS OF QUANTITATIVE AND QUALITATIVE DETERMINATION OF ARABINOXYLANS IN CEREALS (REVIEW)

Tatar Research Institute of Agriculture, FRC Kazan Scientific Center of RAS, Orenburgskiy trakt, 48, Kazan, (Russia), e-mail: lilya-muslima@mail.ru

Arabinoxylans (AXs) – non-starch polysaccharides (NSPs) is one of the most discussed main components contained in all parts of cereal plants. AXs combine bioactive and technological functions. As dietary fibres, they have physiologically beneficial properties for human health. AXs are water-soluble and insoluble in water. The structure, structure, quantity and properties of AXs depend on which part of the grain or cereal plant is extracted and which method of isolation is used. There are many different methods of preliminary and deep impact aimed at extraction of AXs from plant raw materials. The use of a simple method or complex treatment for quantitative and qualitative determination of AXs depends on objectives and possibilities. The overview provides data on AXs content of different crops, depending on the extraction method. The main classical methods of AXs extraction, their advantages, disadvantages, and possible limitations of use are described. The variants of calculation of the quantitative AXs content used by different authors are separately considered.

Keywords: arabinoxylans, non-starch polysaccharides, dietary fibers, cereals, extraction methods, quantification.

* Corresponding author.

References

1. Izydorczyk M.S., Biliaderis C.G. *Developments in Food Science*, 2000, vol. 41, pp. 361–384.
2. Ragaei S.M., Campbell G.L., Scoles G.J. *J. Agric. Food Chem.*, 2001, vol. 49, no. 5, pp. 2437–2445. DOI: 10.1021/jf001227g.
3. Mendis M., Simsek S. *Food Hydrocoll.*, 2014, vol. 42 (2), pp. 239–243. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2013.07.022
4. Krasil'nikov V.N. *Agrarnaya Rossiya*, 2015, no. 11, pp. 36–42. DOI: 10.30906/1999-5636-2015-11-36-42. (in Russ.).
5. Jonsson K., Andersson R., Knudsen K.E.B., Hallmans G., Hanhineva K., Katina K., Lærke H.N. *Trends in Food Science & Technology*, 2018, vol. 79, pp. 78–87. DOI: 10.1016/j.tifs.2018.06.018.
6. Ward J.L., Poutanen K., Gebruers K., Piironen V., Lampi A.M., Nystrom L., Andersson A.A., Aman P., Boros D., Rakszegi M., Bedo Z., Shewry P.R. *J. Agric. Food Chem.*, 2008, vol. 56, pp. 9699–9709. DOI: 10.1021/jf8009574.
7. Saura-Calixto F., Perez-Jimenez J., Goni I. *J. Cereal Sci.*, 2009, vol. 50, pp. 291–294. DOI: 10.1016/j.jcs.2009.04.008.
8. Liu R.H. *J. Cereal Sci.*, 2007, vol. 46, pp. 207–219. DOI: 10.1016/j.jcs.2007.06.010.
9. Shewry P.R. *Nutr. Bull.*, 2009, vol. 34, pp. 225–231. DOI: 10.1111 / j.1467-3010.2009.01747.x.
10. Jones J.M., Engleson J. *Annu. Rev. Food Sci. Technol.*, 2010, vol. 1, pp. 19–40. DOI: 10.1146/anurev.food.112408.132746.
11. Slavin J. *Proc. Nutr. Soc.*, 2003, vol. 62, pp. 129–134. DOI: 10.1079/PNS2002221.
12. Camire M.E. *Cereal Food World*, 2004, vol. 49, pp. 20–22.
13. Mansberger A., D'Amico S., Novalin S., Schmidt J., Tömösközi S., Berghofer E., Schoenlechner R. *Food Hydrocolloids*, 2014, vol. 35, pp. 606–612. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2013.08.010.
14. Ponomareva M.L., Ponomarev S.N., Gil'mullina L.F., Mannapova G.S. *Dostizheniya nauki i tekhniki*, 2015, vol. 29, no. 11, pp. 32–35. (in Russ.).
15. Ponomareva M.L., Ponomarev S.N., Tagirov M.Sh., Gilmullina L.F., Mannapova G.S. *Sel'skokhozyaistvennaya biologiya (Agricultural Biology)*, 2017, vol. 52, no. 5, pp. 1041–1048. DOI: 10.15389/agrobiology.2017.5.1041eng.
16. Goncharenko, A.A., Ermakov, S.A., Makarov, A.V., Semenova T.V., Tochilin V.N., Osipova A.V., Lazareva E.N., Krahmaleva O.A., Jashina N.A. *Russian agricultural sciences*, 2016, vol. 42, no. 5, pp. 289–294. DOI: 10.3103/S1068367416050074.
17. Wang P., Tao H., Jin Z., Xu X. *Food Chemistry*, 2016, vol. 200, pp. 117–124. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.01.027.
18. Guo R., Xu Z., Wu S., Li X., Li J., Hu H., Wu Y., Ai L. *Carbohydrate Polymers*, 2019, vol. 218, pp. 250–260. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.04.093.
19. Wang J., Bai J., Fan M., Li T., Li Y., Qian H., Wang L., Zhang H., Qi X., Rao Z. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, vol. 96, pp. 157–165. DOI: 10.1016/j.tifs.2019.12.016.
20. Vinkx C.J.A., Delcour J.A. *J. of Cereal Science*, 1996, vol. 24, pp. 1–14.
21. Laidig F., Piepho H.P., Rentel D., Drobek T., Meyer U., Huesken A. *Theoretical and Applied Genetics*, 2017, vol. 130, no. 5, pp. 981–998. DOI: 10.1007/s00122-017-2865-9.
22. Kobylansky V.D., Kuznetsova L.I., Solodukhina O.V., Lavrentyeva N.S., Timina M.A. *Russ. Agricult. Sci.*, 2019, vol. 45, pp. 1–4. DOI: 10.3103/S1068367419010063.
23. Knudsen K.E.B., Lærke H.N. *Cereal chemistry*, 2010, vol. 87, no. 4, pp. 353–362. DOI: 10.1094/CCHEM-87-4-0353.
24. Bastos R., Coelho E., Coimbra M.A. *Sustainable Recovery and Reutilization of Cereal Processing By-Products*, Woodhead Publishing, Elsevier, 2018, pp. 227–251. DOI: 10.1016/b978-0-08-102162-0.00008-3.
25. Wrigley C.W. *Whole Grains*, CRC Press, 2019, pp. 173–196.
26. Andreyev N.R., Miroshnikov A.A. *Vestnik RASKHN*, 2004, no. 1, p. 34. (in Russ.).
27. Ciccoritti R., Scalfati G., Cammerata A., Sgrulletta D. *Int. J. Mol. Sci.*, 2011, vol. 12, pp. 4536–4549. DOI: 10.3390/ijms12074536.
28. Boros D., Fraś A., Gołębiewska K., Gołębiewski D., Paczkowska O., Wiśniewska M. *Wartość odżywcza i właściwości prozdrowotne ziarna odmian zbóż i nasion rzepaku zalecanych do uprawy w Polsce*, Radzików, 2015, 120 p.
29. Jurgens H.-U., Jansen G., Wegener C.B. *J. of Agricultural Science*, 2012, vol. 4, no. 5, pp. 1–12. DOI: 10.5539/jas.v4n5p1.
30. Döring C., Jekle M., Becker T. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2016, vol. 56, no. 6, pp. 999–1011. DOI: 10.1080/10408398.2012.749207.
31. Izydorczyk M., Biliaderis C. *Functional Food Carbohydrates*, Boca Raton, 2007, pp. 249–290.
32. Zhang Z., Smith C., Li W. *Food Research International*, 2014, vol. 65(C), pp. 423–436. DOI: 10.1016/j.foodres.2014.05.068.
33. Niño-Medina G., Carvajal-Millan E., Lizardi-Mendoza J., Rascon A., Gardea A. *Handbook of carbohydrate polymers: Development, properties, and applications*, New York, 2011, pp. 711–725.
34. Rudjito R.C., Ruthes A.C., Jiménez-Quero A., Vilaplana F. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, vol. 7, no. 15, pp. 13167–13177. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b02329.
35. Goncharenko A.A. *Aktual'nyye voprosy seleksii ozimoy rzhi*. [Topical issues of winter rye breeding]. Moscow, 2014, 372 p. (in Russ.).
36. Cyran M.R., Ceglińska A. *J. Sci. Food Agric.*, 2011, vol. 91, no. 3, pp. 469–479. DOI: 10.1002/jsfa.4208.
37. Vinkx C.J., Stevens I., Gruppen H., Grobet P.J., Delcour J.A. *Cereal Chemistry*, 1995, vol. 72, no. 4, pp. 411–418.
38. Hollmann J., Elbegzaya N., Pawelzik E., Lindhauer M. *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods*, 2009, vol. 1, pp. 231–239. DOI: 10.1111/j.1757-837X.2009.00039.x.
39. Mendis M., Simsek S. *Food Hydrocolloids*, 2014, vol. 42, pp. 239–243. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2013.07.022.

40. Saulnier L., Sado P., Branlard G., Charmet G., Guillon F. *Journal of Cereal Science*, 2007, vol. 46, no. 3, pp. 261–281. DOI: 10.1016/j.jcs.2007.06.014.
41. Aguedo M., Fougnes C., Dermience M., Richel A. *Carbohydrate Polymers*, 2014, vol. 105, pp. 317–324. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.01.096.
42. Hashimoto S., Shogren M.D., Bolte L.C., Pomeranz Y. *Cereal Chemistry*, 1987, vol. 64, no. 1, pp. 39–41.
43. Lempereur I., Rouau X. et al. *J. Cereal Sci.*, 1997, vol. 25, no. 2, pp. 103–110. DOI: 10.1006/jcrs.1996.0090.
44. Fincher G.B., Stone B.A. *Encyclopedia of grain science*, Oxford: Elsevier Academic Press., 2004, pp. 206–222.
45. Ragaee S.M., Campbell G.L., Scoles G.J., McLeod J.G., Tyler R.T. *J. Agric. Food Chem.*, 2001, vol. 49, no. 5, pp. 2437–2445. DOI: 10.1021/jf001227g.
46. Krahl M., Müller S., Zarnkow M., Back W., Becker T. *Qual. Assur. Safety Crops Foods*, 2009, vol. 1, no. 4, pp. 246–255. DOI: 10.1111/j.1757-837X.2009.00035.x.
47. Dornez E., Cuyvers S., Gebruers K., Delcour J.A., Courtin C.M. *J. Agric. Food Chem.*, 2008, vol. 56, no. 6, pp. 2246–2253. DOI: 10.1021/jf073097i.
48. Delcour J.A., Vanhamel S., De Geest C. *J. Cereal Chem.*, 1989, vol. 66, no. 2, pp. 107–111.
49. Hansen H.B., Rasmussen C.V., Bach Knudsen K.E., Hansen Å. *J. Sci. Food Agriculture*, 2003, vol. 83, no. 1, pp. 76–85. DOI: 10.1002/jsfa.1284.
50. Nilsson M., Andersson R., Andersson R.E., Autio K., Åman P. *Carbohydr. Polymers*, 2000, vol. 41, no. 4, pp. 397–405. DOI: 10.1016/S0144-8617(99)00100-9.
51. Delcour J.A., Van Win H., Grobet P.J. *J. Agric. Food Chem.*, 1999, vol. 47, no. 1, pp. 271–275. DOI: 10.1021/jf9805294.
52. Ponomareva M.L., Ponomarev S.N. *Vavilovskiy zhurnal genetiki i seleksii*, 2019, vol. 23, no. 3, pp. 320–327. DOI: 10.18699/VJ19.496. (in Russ.).
53. Nilsson M., Saulnier L., Andersson R., Åman P. *Carbohydr. Polymers*, 1996, vol. 30, no. 4, pp. 229–237. DOI: 10.1016/S0144-8617(96)00071-9.
54. Zhou S., Liu X., Guo Y.Q., Wang Q., Peng D., Cao L.M. *Carbohydrate Polymers*, 2010, vol. 81, no. 4, pp. 784–789. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.03.040.
55. Faurot A., Saulnier L., Bérot S., Popineau Y., Petit M., Rouau X., Thibault J.D. *LWT – Food Science and Technology*, 1995, vol. 28, no. 4, pp. 436–441. DOI: 10.1016/0023-6438(95)90028-4.
56. Delcour J.A., Rouseu N., Vanhaesendonck I.P. *Cereal Chem.*, 1999, vol. 76, pp. 1–2. DOI: 10.1094/CCHEM.1999.76.1.1.
57. Cleemput G., Roels S.P., Van Oort M., Grobet P.J., Delcour J.A. *Cereal Chem.*, 1993, vol. 70, pp. 324–329.
58. Rattan O., Izydorczyk M.S., Biliaderis C.G. *LWT-Food Science and Technology*, 1994, vol. 27, no. 6, pp. 550–555. DOI: 10.1006/fstl.1994.1108.
59. Loosveld A.M.A., Grobet P.J., Delcour J.A. *J. Agric. Food Chem.*, 1997, vol. 45, no. 6, pp. 1998–2002. DOI: 10.1021/jf960901k.
60. Buksa K., Ziobro R., Nowotna A., Praznik W., Gambús H. *Eur. Food Res. Technol.*, 2012, vol. 235, pp. 385–395. DOI: 10.1007/s00217-012-1765-0.
61. Morales-Ortega A., Carvajal-Millan E., López-Franco Y., Rascón-Chu A., Lizardi-Mendoza J., Torres-Chavez P., Campa-Mada A. *Molecules*, 2013, vol. 18, no. 7, pp. 8417–8428. DOI: 10.3390/molecules18078417.
62. Xu F., Liu C.F., Geng Z.C., Sun J.X., Sun R.C., Hei B.H., Lin L., Wu S.B., Je J. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, vol. 91, no. 8, pp. 1880–1886. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.11.002.
63. Hashimoto S., Shogren M.D., Pomeranz Y. *Cereal Chemistry*, 1987, vol. 64, pp. 30–34.
64. Gruppen H., Hamer R.J., Voragen A.G.J. *Journal of Cereal Science*, 1991, vol. 13, no. 3, pp. 275–290. DOI: 10.1016/S0733-5210(09)80006-4.
65. Gruppen H., Hamer R.J., Voragen A.G.J. *Journal of Cereal Science*, 1992, vol. 16, no. 1, pp. 41–51. DOI: 10.1016/S0733-5210(09)80078-7.
66. Nilsson M., Andersson R., Åman P. *Carbohydrate polymers*, 1999, vol. 39, no. 4, pp. 321–326. DOI: 10.1016/S0144-8617(99)00023-5.
67. Bataillon M., Mathaly P., Cardinali A.N., Duchiron F.L. Extraction and purification of arabinoxylan from destarched wheat bran in a pilot scale // *Industrial crops and products*. 1998. Vol. 8. N1. Pp. 37–43. DOI: 10.1016/S0926-6690(97)10002-4.
68. Broekaert W.F., Courtin C.M., Verbeke K., Van d. Wiele T., Verstraete W., Delcour J.A. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2011, vol. 51, no. 2, pp. 178–194. DOI: 10.1080/10408390903044768.
69. Beaugrand J., Croner D., Debeire P., Chabbert B. *Journal of Cereal Science*, 2004, vol. 40, no. 3, pp. 223–230. DOI: 10.1016/j.jcs.2004.05.003.
70. Escarnot E., Aguedo M., Paquot M. *Journal of Cereal Science*, 2012, vol. 55, no. 2, pp. 243–253. DOI: 10.1016/j.jcs.2011.12.009.
71. Henrissat B. *Biochem J.*, 1991, vol. 280, no. 2, pp. 309–316. DOI: 10.1042/bj2800309.
72. Benamrouche S., Crônier D., Debeire P., Chabbert B. *Journal of Cereal Science*, 2002, vol. 36, no. 2, pp. 253–260. DOI: 10.1006/jcrs.2001.0427.
73. Dornez E., Gebruers K., Delcour J.A., Courtin C.M. *Trends in food science & technology*, 2009, vol. 20, no. 11–12, pp. 495–510. DOI: 10.1016/j.tifs.2009.05.004.
74. Petit-Benvegnen M.D., Saulnier L., Rouau X. *Cereal chemistry*, 1998, vol. 75, no. 4, pp. 551–556. DOI: 10.1094/CCHEM.1998.75.4.551.
75. Courtin C.M., Delcour J.A. *Journal of cereal science*, 2002, vol. 35, no. 3, pp. 225–243. DOI: 10.1006/jcrs.2001.0433.

76. Hong B.H., Rubenthaler G.L., Allan R.E. *Cereal Chem.*, 1989, vol. 66, no. 5, pp. 369–373.
77. Höije A., Gröndahl M., Tømmergaas K., Gatenholm P. *Carbohydrate Polymers*, 2005, vol. 61, no. 3, pp. 266–275. DOI: 10.1016/j.carbpol.2005.02.009.
78. Wang J., Sun B., Liu Y., Zhang H. *Food chemistry*, 2014, vol. 150, pp. 482–488. DOI: 10.1016/j.foodchem.2013.10.121.
79. Alonso J.L., Domínguez H., Garrote G., Parajó J.C., Vázquez M.J. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 2003, vol. 2, no. 1, pp. 230–232.
80. Köhnke T., Östlund Å., Brelid H. *Biomacromolecules*, 2011, vol. 12, no. 7, pp. 2633–2641. DOI: 10.1021/bm200437m.
81. Hromadkova Z., Kováčiková J., Ebringerová A. *Industrial Crops and Products*, 1999, vol. 9, pp. 101–109. DOI: 10.1016/S0926-6690(98)00020-X.
82. Ebringerova A., Hromadkova Z. *Ultrason Sonochem.*, 2002, vol. 9, no. 4, pp. 225–229. DOI: 10.1016/s1350-4177(01)00124-9.
83. Rose D.J., Inglett G.E. *Food Chemistry*, 2010, vol. 119, no. 4, pp. 1613–1618. DOI: 10.1016/j.foodchem.2009.09.053.
84. Yoshida T., Tsubaki S., Teramoto Y., Azuma J. *Bioresource Technology*, 2010, vol. 101, no. 20, pp. 7820–7826. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.05.011.
85. Cara C., Ruiz E., Ballesteros I., Negro M., Castro E. *Process Biochemistry*, 2006, vol. 41, no. 2, pp. 423–429. DOI: 10.1016/j.procbio.2005.07.007.
86. Zeitoun R., Pontalier P.Y., Marechal P., Rigal L. *Bioresource technology*, 2010, vol. 101, no. 23, pp. 9348–9354. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.07.022.
87. Duus J.Ø., Gøtfredsen C.H., Bock K. *Chemical Reviews*, 2000, vol. 100, no. 12, pp. 4589–4614. DOI: 10.1002/chin.200109300.
88. Pastell H., Virkki L., Harju E., Tuomainen P., Tenkanen M. *Carbohydrate research*, 2009, vol. 344, no. 18, pp. 2480–2488. DOI: 10.1016/j.carres.2009.09.035.
89. Ciucanu I. *Analytica chimica acta*, 2006, vol. 576, no. 2, pp. 147–155. DOI: 10.1016/j.aca.2006.06.009.
90. Mischnick P. *Mass Spectrometry of Polymers – New Techniques*. Springer, Berlin; Heidelberg, 2011, pp. 105–174. DOI: 10.1007/12_2011_134.
91. Everest-Dass A.V., Kolarich D., Campbell M.P., Packer N.H. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2013, vol. 27, no. 9, pp. 931–939. DOI: 10.1002/rcm.6527.
92. Liu J., Kisonen V., Willför S., Xu C., Vilaplana F. *Journal of Chromatography A*, 2016, vol. 1463, pp. 110–120. DOI: 10.1016/j.chroma.2016.08.016.
93. Houben R., De Ruijter C.F., Brunt K. *Journal of cereal science*, 1997, vol. 26, no. 1, pp. 37–46. DOI: 10.1006/jcrs.1996.0110.
94. Shiiba K., Yamada H., Hara H., Okada K., Nagao S. *Cereal chemistry*, 1993, vol. 70, no. 2, pp. 209–214.
95. Izydorczyk M., Biliaderis C.G., Bushuk W. *Cereal Chem.*, 1991, vol. 68, no. 2, pp. 139–144.
96. Hartmann G., Piber M., Koehler P. *European Food Research and Technology*, 2005, vol. 221, no. 3–4, pp. 487–492. DOI: 10.1007/s00217-005-1154-z.
97. Carvajal-Millan E., Rascón-Chu A., Márquez-Escalante J.A., Micard V., de León N.P., Gardea A. *Carbohydrate polymers*, 2007, vol. 69, no. 2, pp. 280–285. DOI: 10.1016/j.carbpol.2006.10.006.
98. Courtin C.M., Delcour J.A. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1998, vol. 46, no. 10, pp. 4066–4073.
99. Liu X., Luyao M.A., Wang L., Wang X., Nie S., Xie M., Yin J. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, vol. 45, no. 3, pp. 416–422.
100. Englyst H.N., Cummings J.H. *Analyst.*, 1984, vol. 109, no. 7, pp. 937–942. DOI: 10.1039 / AN9840900937.
101. Vinkx C.J.A., Reynaert H.R., Grobet P.J., Delcour J.A. *Cereal chemistry*, 1993, vol. 70, no. 3, pp. 311–317.
102. Rouau X., El-Hayek M.L., Moreau D. *Journal of Cereal Science*, 1994, vol. 19, no. 3, pp. 259–272.
103. Figueroa-Espinoza M.C., Poulsen C., Borch Søb J., Zargahi M.R., Rouau X. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2004, vol. 52, no. 13, pp. 4240–4249. DOI: 10.1021/jf034809h.
104. Douglas S.G. *Food Chem.*, 1981, vol. 7, pp. 139–145.
105. Finnie S.M., Bettge A.D., Morris C.F. *Cereal Chem.*, 2006, vol. 83, pp. 617–623. DOI: 10.1094/cc-83-0617.
106. Biliaderis C.G., Izydorczyk M.S., Rattan O. *Food Chem.*, 1995, vol. 53, pp. 165–171. DOI: 10.1016/0308-8146(95)90783-4.
107. Bettge A.D., Morris C.F. *Cereal Chem.*, 2000, vol. 77, pp. 241–247. DOI: 10.1094/CCHEM.2000.77.2.241.
108. Bettge A.D., Morris C.F. *Cereal Chem.*, 2007, vol. 84, pp. 237–242. DOI: 10.1094/CCHEM-84-3-0237.
109. Li S., Morris C.F., Bettge A.D. *Cereal Chem.*, 2009, vol. 86, pp. 88–95. DOI: 10.1094/CCHEM-86-1-0088.
110. Ramseyer D.D., Bettge A.D., Morris C.F. *Cereal Chem.*, 2011, vol. 88, pp. 217–222. DOI: 10.1094/CCHEM-11-10-0158.
111. Kiszonas A.M., Courtin C.M., Morris C.F. *Cereal Chemistry*, 2012, vol. 89, pp. 143–150. DOI: 10.1094/CCHEM-02-12-0016-R.

Received April 27, 2020

Revised May 28, 2020

Accepted December 3, 2020

For citing: Gilmullina L.F., Ponomareva M.L., Ponomarev S.N., Mannapova G.S. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2021, no. 1, pp. 27–43. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2021017713.

