УДК 577.1

О СТРОЕНИИ ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ КЛЕТОЧНЫХ СТЕНОК ПЛОДООВОЩНОГО СЫРЬЯ

© М.А. Царева

Всероссийский научно-исследовательский институт технологии консервирования – филиал ФГБНУ Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН, ул. Школьная, 78, Видное, 142703 (Россия), e-mail: tsareva@vniitek.ru

Биохимические характеристики растительного сырья могут сильно варьировать в зависимости от таксономической принадлежности, конкретного органа и типа тканей и даже условий произрастания, и зависимость их от различных факторов и закономерности их развития открывают обширное поле для исследований. Результатами подобных исследований может быть не только получение фундаментальных сведений о закономерностях биохимического развития растений, но и установление потенциала растительного сырья определенного вида для получения биологически активных добавок. Входящие в состав клеточной стенки нейтральные олиго- и полисахариды класса гемицеллюлоз имеют разное строение в составе разных тканей растения, а также в составе растений разной видовой принадлежности. Полисахариды, извлекаемые из растительного сырья, чаще всего используются в пищевой технологии в качестве загустителей и сорбентов (пектин, камеди), поэтому установление их строения для отдельных видов растительного сырья способно помочь в определении технологического потенциала исследуемой растительной ткани как сырья для получения подобных пищевых добавок. В статье представлен обзор исследований отдельных соединений гемицеллюлоз и всего гемицеллюлозного комплекса в целом для разных видов плодово-ягодного сырья с целью выявления возможности использования рассмотренных видов сырья как источников пищевых добавок. Проанализированные источники позволяют сделать вывод об отсутствии видимой закономерности в гемицеллюлозном составе рассмотренных видов плодоовощного сырья, потенциальным источником полисахаридов могут являться все изученные виды, кроме черной смородины из-за высокого содержания олигосахаридов, так как студнеобразующие свойства соединения начинают проявлять только в полимерной форме, а также сахарной свеклы в связи с невысоким содержанием гемицеллюлоз.

Ключевые слова: гемицеллюлозы, углеводы, ксиланы, маннаны, арабинаны, галактаны.

Список сокращений и аббревиатур: Xyl – ксилоза; Man – манноза; Ara – арабиноза; Gal – галактоза; Glu – глюкоза; GalA – галактуроновая кислота; GluA – глюкуроновая кислота; Et – функциональные группы этанола; C-1 – C-6 – атомы углерода, пронумерованные в соответствии с порядком в составе цикла; AUA – уроновые кислоты; D-, L- – конформации моносахаридов; α, β – конформации связи моносахаридных звеньев в составе полисахарида.

Введение

Состав клеточной стенки в тканях растительного сырья проявляет большое разнообразие в части молекулярной структуры углеводной его составляющей. Несмотря на то, что структура основного полисахарида клеточной стенки – целлюлозы – хорошо изучена, многие другие полисахариды оставляют широкое поле для исследований. Одним из типов таких углеводов являются нейтральные полисахариды гемицеллюлозы. Основные типы их строения установлены [1, 2], но имеет смысл более подробно рассматривать строение гемицеллюлозного комплекса в зависимости от таксономической принадлежности и типа ткани растительного сырья. Подобные работы могут иметь смысл как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Открытие закономерностей молекулярного строения полисахаридов клеточной стенки может помочь в составлении подробного описания биохимических свойств растительной ткани, а также в понимании ее потенциала к трансформации в биологически активные добавки. С этой точки зрения полисахариды представляют интерес как потенциальные загустители и сорбенты. Молекулярные характеристики отдельных соединений могут говорить об их сорбционных и студнеобразующих свойствах.

Царева Мария Александровна – аспирант, старший научный сотрудник, e-mail: tsareva@vniitek.ru

Так, моносахаридный состав гемицеллюлоз, конфигурация полимера – линейная или разветвленная, молекулярная масса, степень этерификации, типы связей между мономерами и стереоизомерия самих мономеров оказывают влияние на физикохимические свойства полисахаридов, соответственно, данные исследований о том, какие типы полисахаридов входят в состав гемицеллюлозного комплекса, могут дать понимание потенциала исследуемой растительной ткани как сырья для производства биологически активных добавок.

Существует множество методик исследования углеводного состава растительного сырья и его свойств [3], в данной работе представлен литературный обзор последних исследований в этой области для плодоовощного сырья.

Цель данной работы – выявление видов плодоовощного растительного сырья, оптимальных для извлечения биологически активных добавок биотехнологическим способом. В качестве потенциального биологически активного вещества для извлечения, потенциально обладающего гидроколлоидными свойствами, был рассмотрен гемицеллюлозный комплекс. Для составления классификации строения гемицеллюлоз при оценке целесообразности использования плодово-ягодного сырья, произрастающего на территории России, было проведено аналитическое исследование имеющихся работ зарубежных авторов в этом направлении.

Для оценки выбраны следующие виды сырья: косточковые – абрикосы, персики, вишня; семечковые – айва, груша, яблоки; ягоды – смородина черная и смородина красная; бахчевые – тыква, баклажан, арбуз; корнеплоды – морковь, сахарная свекла; перец.

Гемицеллюлозы косточковых культур

В клеточных стенках абрикоса (Prunus armeniaca L.; Rosaceae sect.) обнаружен арабиноглюкуроноксилан, содержащий D-ксилозу, L-арабинозу и D-глюкуроновую кислоту в соотношении 10/0.8-1.1/0.8-1.2 соответственно [4, 5]. Глюкуроновая кислота имеет метоксилирование в положении С-4 через простую эфирную связь. Кроме того, обнаружен галактоглюкоманнан, содержание в нем остатков маннозы составляет 2.1% [6, 7]. В большей степени исследован глюкоманнан, представленный на рисунке 1: маннозы основной цепи связаны большей частью (1→3)-гликозидными связями, на каждые две таких связи приходится одна $(1 \rightarrow 4)$ гликозидная связь. В построении основной цепи участвует глюкуроновая кислота, нередуцирующий конец цепи содержит остатки глюкозы и глюкуроновой кислоты, соединенной с остатком маннозы (1→3)-гликозидной связью. Степень полимеризации молекулы около 40, молекулярная масса 79.5-458 Да, имеется карбоксилирование и метоксилирование. В положении С-4 остатков маннозы расположены звенья глюкозы. Молярное соотношение D-маннозы, D-глюкозы и D-глюкуроновой кислоты в этом случае 4.1/2.9/1. Остатки маннозы в молекуле присутствуют в α- и β-конфигурациях, остатки глюкуроновой кислоты – только в α-конфигурациях, для остатков глюкозы свойственна только β-конфигурация. Метоксилирование и ацетилирование осуществляется при помощи простых эфирных связей, молярное значение от общей молекулы каждого типа этерифицированных звеньев известно: 1,5-О-ацетил-2,3,4,6-Ометил-глюцитол – 1.78; 1,3,5-О-ацетил-2,4,6-О-метил-маннозитол – 9.81; 1,4,5-О-ацетил-2,3,6-О-метилманнозитол – 4; 1,4,5-О-ацетил-2,3,6-О-метил-глюцитол – 5.19; 1,3,4,5-О-ацетил-2,6-метил-маннозитол – 2; 1,4,5,6-О-ацетил-2,3-О-метил-глюцитол – 3.08 [8, 9].

Кроме перечисленных молекул были найдены гомогалактуронан и ксилоглюкан [10, 11].

Плоды персика (Prunus persica L.; Rosaceae sect.) в гемицеллюлозном составе содержат преимущественно ксилоглюкан, который разрушается по мере созревания [12]. Автор [13] предполагает наличие в плодах персика химических связей между пектином и гемицеллюлозами, пектином и целлюлозой, собственно между пектиновыми веществами, исключая возможность ионных связей. Авторы [14] утверждают наличие ксилоглюканов с небольшим содержанием остатков фукозы в составе плодов персика сорта «Belle of Georgia», а также предполагают наличие в нем глюкоманнанов и галактоманнанов, имеющих связи с пектиновыми полисахаридами, но без ковалентных связей в своем составе. В том числе было доказано присутствие арабиноксиланов и ксиланов. Предположительно, ксиланы имеют боковые цепи арабинозы. Авторы [14] подтверждают наличие ксилоглюканов в составе гемицеллюлозного комплекса персиков данного сорта и отмечают присутствие в его составе фукозы в качестве боковых звеньев. Доказано присутствие глюкуроноарабиноксилана, имеющего боковые ответвления из остатков арабинозы, и арабиногалактана [15], то же доказано и для китайского персика сорта «Медовый» [16]. Гемицеллюлозы группы A примерно на 70% состоят из ксилоглюканов. Глюкуроноарабиноксилан представлен в меньшем количестве, еще меньше глюкоманнана и галактоманнана. По данным источника [17], для мякоти плодов персиков и нектаринов установлено точное строение соединений ксилоглюкана, глюкоманнана и ксилана, а также гомогалактуронановой составляющей пектина. Однако по данным того же источника, строение ксилоглюкана сильно зависит от степени зрелости плода и генетических данных растения. Молекула ксилоглюкана в среднем имеет следующее строение: в составе основной цепи имеет β -D-глюкопиранозные остатки, соединенные (1→4)-гликозидными связями, ответвления α -D-ксилопиранозильных остатков в положении О-6, которые могут продолжаться β -D-галактопиранозильными остатками и заканчиваться α -L-фукопиранозильными остатками, или другими комбинациями, которые в том числе могут включать α -L-арабинопиранозильные остатки, при том между собой все звенья ответвлений соединены (1→2)-гликозидными [18]. Строение представлено на рисунке 2.

Глюкоманнан не имеет ответвлений и состоит из β-D-глюкопиранозных и β-D-маннопиранозных остатков, соединенных (1→4)-гликозидными связями. Его строение представлено на рисунке 3.

Молекулы ксилана тоже не имеют ответвлений и состоят из β -D-ксилопиранозильных звеньев, соединенных (1 \rightarrow 4)-гликозидными связями, и звеньев α -D-глюкуроновой кислоты, имеющей пиранозное строение и соединенной при помощи (1 \rightarrow 2)-гликозидных связей, его строение приведено на рисунке 4.

Наиболее распространены формы ксилоглюкана XXFGal1, XLFGal1, XXXG. Приведенная знаковая система указывает на соотношение звеньев ксилозы, глюкозы, фукозы, галактозы и арабинозы (X – ксилоза, L – арабиноза, G – глюкоза, Gal – галактоза), а цифра в конце – на количество звеньев такого типа. Меньшее количество показали соединения XLXG, XXFGal2, XLFGal2 ксилоглюкан и глюкоманнан. В наименьшем количестве представлены соединения ксилана. В персиках наиболее распространена форма XLXGal1, в сочных сортах нектаринов – XXFGal и XLFGal. Персики сортов Jalousia и Fantasia содержат моноацетилированные последовательности XLFGal1 и XXFGal1, и диацетилированные последовательности XLFGal2 и XXFGal2.

В плодах вишни сортов (*Prunus avium L.; Rosaceae sect.*) «Регина» и «Санберст» было установлено наличие таких полисахаридных структур, как ксилоглюканы, глюкоманнаны, арабиногалактаны, арабинаны, галактоглюкоманнаны и маннаны [19]. Те же авторы указывают на строение боковых цепей пектиновых веществ этих сортов вишни, состоящих преимущественно из остатков арабинозы, но также включающих в свой состав остатки рамнозы.

Гемицеллюлозы семечковых культур

В составе айвы (*Cydonia oblonga Mill.; Rosaceae sect.*) был обнаружен 4-О-метил-Dглюкуроноксилан [20]. По основной цепи молекулы монозы имеют β -связи, каждая вторая из них ацетилирована через атом кислорода в положении C-2 и C-3. Звенья ксилозы метоксилированы через атом кислорода в положении C-2, C-3, C-4; C-2, C-3 и C-3; соотношение звеньев трех этих типов равно 1/3/3.3, звенья глюкозы метоксилированы в положении C-2, C-3, C-4 и тоже через атом кислорода. Молекула состоит из звеньев D-ксилозы, 4-O-метил-D-глюкуроновой кислоты и D-глюкуроновой кислоты в соотношении их друг к другу 1/0.4/0.1. Боковые ответвления сформированы из 4-O-метил- α -D-глюкопиранозилуроновых и α -D-глюкопиранозилуроновых остатков, присоединенных в положении C-2 через каждые два звена, причем 4-O-метил- α -D-глюкопиранозилуроновые остатки с 8-го по 20-й остаток присоединены через атом кислорода [21, 22] (рис. 5).

3)-[(1αD-Man4)-(1αD-Man3)-(1βD-Man3)]40-(1βD-Glu)-(αD-GluA) (4βD-Glu)	1)-[$\beta(4 \text{ D-Glup 1})$] _n -[$\beta(4 \text{ D-Manp 1})$] _n - $\beta(4$
Рис. 1. Глюкоманнан абрикоса	Рис. 2. Ксилоглюкан персика
1)-[β(4 D-Glup1)]n-β(4 [α(6 D-Xylp1)]n-[β(2D-Galp1)]n-[α(2L-Fucp1)]n-[α(2L-Arap1)]n	1)-[β (4 D-Xyl p 1)] _n -[α (2 D-GluA p 1)] _n -(2
Рис. 3. Глюкоманнан персика	Рис. 4. Ксилан персика

Из ксиланов обнаружен β -(1→4)-D-ксилопиранан [23, 24]. Есть информация о содержании арабинофуранана, α-галатуронана [23, 24], β -арабиногалактана [25, 26], β -(1→4)-D-галатопиранана, 4-O-метилα-(1→2)-D-глюкопиранана, α-(1→4)-D-глюкопиранана [23, 24] и 1,6-ангидро-D-глюкопиранана [25, 26]. Есть более подробные сведения о содержании и строении галактоксилоглюкана. Молекула содержит звенья α-галактопиранозы, α-маннопиранозы, α-арабинопиранозы и β -ксилопиранозы. Молекулярная масса его 3900 Да. Моносахариды арабинозу, галактозу, глюкозу, ксилозу, маннозу полисахарид содержит в соотношении 1/3.2/1.8/0.6/0.2. Боковые звенья присоединены к остаткам ксилозы через простые эфирные связи в положении C-3 и C-2, в их состав входит (1→3,4)-арабинопираноза, (1→2,3)-галактопираноза, (1→4)-маннопираноза, (1→3,6)-глюкопираноза, концевые остатки представлены нередуцирующими звеньями глюкопиранозы и галактопиранозы [27, 28]. Есть некоторые сведения о строении лигнина в составе айвы. Лигнин химически связан с гемицеллюлозами и пектином, среди этих связей присутствуют β -O-4связь, β - β и β -5 [4, 5].

Груша обыкновенная (*Pyrus communis L.; Rosaceae sect.*) содержит глюкуроноксилан, изображенный на рисунке 6. Степень его полимеризации 115. Полимер заканчивается нередуцирующим остатком Dглюкуроновой кислоты и содержит 97% D-ксилозы. Имеет ответвления в положении C-3. Рамногалактуронан имеет степень этерификации 13% [29, 30]. Звенья D-галактуроновой кислоты соединены соединены β -(1→4) гликозидными связями, L-рамноза соединена α -(1→2)-гликозидными связями, D-галактоза – β -(1→6)-гликозидными связями.

Для гемицеллюлозного состава плодов груши сорта «Конференц» на данный момент установлено строение только одного из ксиланов, изображенное на рисунке 6 [31–34]. Соединение имеет молекулярную массу примерно 17500 Да и степень полимеризации 110–115, две ветви, соединенные ближе к концу, и всего одно звено глюкуроновой кислоты, присоединенное в положении С-3 в конце соединения. Остатки D-ксилозы внутри полисахарида соединены α -(1→4)-связями. Количество звеньев, метоксилированных в положениях С-2 и С-3, составляет 96.2–96.5%, в положениях С-2, С-3 и С-4 – 1.8–1.9%, только в положении С-2 – 1.6–1.8% [35, 36]. Исследованная молекула имеет две нередуцирующие концевые группы и одну редуцирующую.

В других исследованиях авторы предполагают наличие линейных молекул ксиланов и маннанов в составе груши сорта «Конференц», соотношение которых в общей массе гемицеллюлоз равно 21% и 1%, соответственно [36–39]. Другие исследователи отмечают меньшую степень разветвления молекул гемицеллюлоз груши сорта «Конференц» по сравнению с сортом «Ксения» [40, 41]. Те же авторы заметили возможное наличие в составе матрикса клеточной стенки арабиноксиланов. Наличие молекулы идентичного строения доказано для груши сорта «Гера» [36, 37]. Для груши сорта «De Cloche» было выдвинуто предположение о наличии фукогалактоксилоглюкана, объясняющего наличие фукозы в составе гемицеллюлозной фракции [36, 37]. Высокое содержание арабиноксиланов выявлено в составе плодов груши сорта «Бартлет» [40, 41]. Содержание моносахаридов, извлеченных различными типами растворителей из груши сорта «Бланвилла», в моль% представлено в таблице 1 [40, 41].

Те же данные для груши сорта «De Cloche», полученные для мякоти плодов, в мг/г, представлены в таблице 2 [38, 39].

β-Xyl-β-Xyl	
23	1)- $[\alpha(4 \text{ D-Xv} p1)-(3\text{GluA})]110-115$
00	1)- $\alpha(4 \text{ D-Xyln1})-\alpha(4$
Et Et	

Рис. 5. Глюкуроноксилан айвы

Рис. 6. Ксилан груши сорта «Конференц»

Таблица 1. Содержание моносахаридов в груше сорта «Бланвилла»

Экстрагент	Rha	Fuc	Ara	Xvl	Man	Gal	Glu	AUA
КОН 1М	3	2	20	29	3	8	21	14
КОН 4М	1	2	3	45	4	6	17	23

Экстрагент	Rha	Fuc	Ara	Xyl	Man	Gal	Glu	AUA
Оксалат аммония 0.05 М	4	1	339	13	-	50	4	146
Карбонат натрия 0.05 М	12	1	115	14	-	43	-	543
Гидроксид натрия 1 М	9	18	91	140	7	85	141	20
Гидроксид натрия 4 М	4	7	43	49	7	39	60	14

Таблица 2. Содержание моносахаридов в груше сорта «De Cloche»

Некоторые сведения присутствуют и по гемицеллюлозному составу плодов домашней яблони (Malus domestica Borgh.; Rosaceae sect.). Яблоко сорта «Свежее» имеет рамногалактуронан, в составе которого вставки из 72-100 звеньев галактуроновой кислоты между звеньями рамнозы. Галактуроновая кислота и рамноза в разветвленных частях молекулы соотносятся как 4.8. Степень этерификации составляет 71%. Такие же структуры в своем составе имеют яблоки сортов «Голден делишес», «Ред делишес», «Гренни Смит», «Гала». Яблоки сорта «Гала» имеют в своем составе, кроме того, глюкуроноксилан молекулярной массой 35 кДа. Галактоглюкоманнан в их составе имеет молекулярную массу 20-30 кДа, соотношение звеньев галактозы маннозы и глюкозы в его составе обычно равно 1/1.5/1.4 соответственно, или 1/4.3/1.4 [42, 44]. Арабиноксилан имеет в своей структуре гликозидную связь (1-2) между остатками арабинозы и ксилозы [43, 45]. Очень сложную структуру имеют арабинаны яблок сорта «Гала». В них арабинопираноза I и арабинофураноза II имеют α-связи для положения С-3 и С-4. В положении С-1 полимер присоединяет глюкозу II, в положении С-3 α-арабинофураноза III присоединяет β-арабинопиранозу IV, которая, в свою очередь, соединена с остатками арабиноз III и I в положении C-1 и C-3 соответственно. Три арабинозных остатка и один глюкозный образуют циклическую форму, в которой арабинозные остатки связаны в положении С-4. Остатки арабинозы могут быть связаны в положении С-1, С-2, С-5, а также C-3 [46, 47]. В составе яблок сорта «Гала» найден такой редкий полисахарид, как фукогалактоксилоглюкан. На 75% он состоит из D-глюкопиранозы, соединенной α-(1→4)-гликозидными связями. В состав входят D-ксилопираноза, к ней α-(1->2)-гликозидной связью присоединена β-D-галактопираноза, α-Lфукопираноза, присоединенная β-(1→2)-связью к D-галактопиранозе, которая в свою очередь присоединена к D-ксилопиранозе через α-(1→2)-связь [44, 45]. Глюканы в составе яблок сорта «Гала» в своей основной цепи имеют D-глюкопиранозы, соединенные α-(1→4)-связями. Ответвления представлены звеньями галактозы, двойными и одинарными, присоединенными простыми эфирными связями в положении С-6. Ксилоглюкан этого вида сырья может иметь молекулярную массу 156 и 200 кДа [47, 48]. Основная цепь арабиноглюкана состоит из D-глюкопираноз II, соединенных в положении C-2 и C-3, остатки арабинозы I присоединены в положении С-4, а арабинозы III – в положении С-1 [44, 46].

Гемицеллюлозы ягодных культур

В составе красной смородины (*Ribes rubrum L.; Grossulariaceae sect.*) пектиновые вещества имеют 61.53% этерификации, в том числе 0.51% ацетилирования и 17.2% метоксилирования [40, 41]. В черной смородине (*Ribes nigrum L.; Grossulariaceae sect.*) найден галактоманнан, арабиноксилан и ксилоглюкан. Пектин содержится в количестве 29.4*103 г/моль⁻¹– 109.6*103 г/моль⁻¹ [40, 41]. Один из полимеров состоит из D-глюкуроновой кислоты, соединенной α-связями и метоксилированной в положении C-4 [40, 41].

Моносахаридный состав черной смородины в моль% приведен в таблице 3.

Высокое содержание маннозы говорит о наличии маннанов в качестве основного вида моносахаридов в семенах плодов черной смородины [49, 50]. Об этом же сообщают и другие авторы [42, 51, 54, 55], они же утверждают наличие $1 \rightarrow 4$ гликозидной связи в составе маннанов, тем не менее не дают более подробной структуры молекул. Ксиланы и глюканы также представлены в основном линейными молекулами с гликозидными связями $1 \rightarrow 4$ между звеньями [52, 53]. Основными типами гемицеллюлоз черной смородины являются ксилоглюкан, ксилан и галактоманнан. Арабинаны составляют боковые цепи пектиновых веществ, связанные между собой $1 \rightarrow 5$ гликозидными связями и присоединенные к цепям галактанов простой эфирной связью в положении С-6. Ксилоглюканы обладают $1 \rightarrow 4$,6 гликозидной связью. Ксилоглюкан представляет собой олигомер, состоящий из четырех звеньев глюкозы и содержащий три боковые цепи, содержащие в своем составе остатки ксилозы, галактозы и фукозы и имеет структуру XLFG, представленную на рисунке 7.

(2Gal1) (2Gal1)

Рис. 7. Олигомер ксилоглюкана черной смородины

 β (Glc1)- β (4Glc1)- β (4Glc1)- β (4Glc)

(6Xyl1)(6Xyl1)(6Xyl1)

(2Fuc1)

Рис. 9. Галактоксилоглюкан баклажана

Таблица 3. Моносахаридный состав черной смородины

Группа гемицеллюлоз	Rha	Fuc	Ara	Xyl	Man	Gal	Glu	AUA
Б	3	-	19	1	-	17	1	60
А	1	2	6	37	16	8	23	8

В том числе в составе черной смородины встречаются ксилоглюканы форм XXG, XXXG, XXFG, XLXG, XLFG, XLLG и XLLG в соотношении 4/63/53/4/71/2/2 соответственно. Уроновые кислоты представлены небольшим количеством и, возможно, присутствующую глюкуроновую кислоту можно отнести к наличию глюкуроноарабиноксилана в составе или к пектину. Ацетилирование обнаружено только у олигомеров, имеющих в своем составе галактозу. На два галактозных звена олигомеров могут иметь по одной ацетильной группе, двойное ацетилирование для одного галактозного остатка в данном случае не наблюдалось. Структура ацетилированного ксилоглюкана XXFG представлена на рисунке 8.

Степень метоксилирования ягод черной смородины по одним источникам составляет 55–60% [49, 56], по другим – 50% [51, 54]. Содержание пищевых волокон в пересчете на сухую массу составляет 66.8% [52, 55].

Гемицеллюлозы бахчевых культур

Баклажан (Solanum melongena L.; Solanaceae sect.) содержит галактоксилоглюкан, представленный на рисунке 9, основная цепь которого состоит из глюкозы, связанной (1-4) гликозидными связями. 60% звеньев глюкозы основной цепи имеют ответвления из ксилозы в положении С-6, треть этих ответвлений, возможно, имеет галактозные звенья на концах, присоединенные в положении С-2 [18].

Арабиноксилоглюкан представлен на рисунке 10, является трисахаридом, состоящим из арабинофуранозы, ксилопиранозы и глюкопиранозы. Остатки арабинозы и ксилозы связаны $1 \rightarrow 2$ гликозидной связью, ксилозы и глюкозы – $1 \rightarrow 6$ гликозидной связью [18].

Ксилоглюкан, представленный на рисунке 11 [57], имеет в составе 10% маннозы, связанной 1→4 гликозидными связями, и 3% маннозы, связанной 1→4,6 гликозидными связями. Иногда в его составе находят арабинозу и фукозу, всегда в нем присутствует галактоза [18]. Метоксилирование происходит в положении С-5, в молекуле присутствуют следующие варианты метоксилированных звеньев в следующем соотношении: 2,6-О-метил-глюкоза (1.3 моль/%), 3,6-О-метил-глюкоза (1.4 моль/%), 2,4,6-О-метилгалактоза и 2,3-О-метил-1,4,5,6-О-ацетил-галактоза (5.3 моль/%), 2,3-О-метил-глюкоза [18].

Другая ксилоглюкановая структура изображена на рисунке 12 и тоже имеет в своем составе галактозу, фукозу и иногда арабинозу. Звенья ксилопиранозы присоединены к основной цепи в положении С-6, к ним, в свою очередь, в положении С-2 присоединены звенья арабинофуранозы, галактопиранозы и фукопиранозы [18].

Рис. 8. Ацетилированный ксилоглюкан

(Araf1)-(2Xylp1)-(6Glup)

Рис. 10. Арабиноксилоглюкан баклажана

1)-[(4Glu1).	-(4Man1)]]	0%-[(4Glu1)-(6	Man1)]3%-(6Glu1)-(4	-[(Xylp1)-(6Glu1)]n- (2Araf)
1)-[(+OIu1)·	-(+wiani)]i	070-[(+O1u1)-(0	(001u1)-(4	(2/11/11)
2Me	6Me	3Me	5Ac	(2Galp)
				(2Fucp)

Рис. 11. Ксилоглюкан баклажана

Рис. 12. Ксилоглюкан баклажана

Современными исследованиями в составе баклажана обнаружен арабиноксилан, но его строение не отражено [18]. Глюкуроноарабиноксилан, изображенный на рисунке 13, имеет в строении основной цепи остатки ксилозы, соединенные (1-2,4) гликозидными связями. Также в его составе находятся (1-2,4)-рамноза и (1-2,5)-арабиноза. Кроме того, были обнаружены ксилан, арабинан [57], маннан, причем в составе маннана наблюдается метоксилирование с образованием звеньев 2,3,6-О-метил-маннозы [18].

Гомогалактуронаны и рамногалактуронаны в составе гемицеллюлозной части матрикса клеточной стенки [57] имеет 1→4 гликозидные связи остатков галактозы и α-галактуроновой кислоты [58], ксилоза связана 1→2,4 гликозидными связями. Между галактуроновой кислотой и рамнозой находится 1→2 гликозидная связь [18]. Рамногалактуронан имеет ответвления из остатков галактозы [57], в положении С-4 рамнозы его молекулы находятся ответвления из остатков арабиноз [58], С-3 – остатки фукоз [58]. Метоксилирование занимает 69% молекулы и характеризуется следующими схемами расположения метоксильных групп: 2,3,5-метил-арабиноза, 2,3-метил-арабиноза, 2-метил-арабиноза, 3-метил-ксилоза, 3,4-метилрамноза, 3-метил-рамноза, 1,2,3,4-метил-арабиноза, 2,3,5-метил-арабиноза, 2,3-метил-арабиноза, 3,5метил-арабиноза, 2-метил-арабиноза, 2,3,4-метил-ксилоза, 3-метил-ксилоза, 1,2,3,5,6-метил-галактоза, 2,3,4,6-метил-галактоза, 2,3,4-метил-галактоза, 2,3,6-метил-галактоза, 2,3-метил-галактоза, 3,6-метилгалактоза, 2-метил-гексоза, 3-метил-гексоза [18], 1,2,6-галактуроновая кислота [57]. Ксилогалактуронан гемицеллюлозного комплекса содержит целлюлозу преимущественно на концевых группах [58]. Арабиногалактан, изображенный на рисунке 14, имеет преимущественно 1→4 гликозидные связи, иногда 1→3,4 [18]. Звенья L-рамнопиранозы в нем связаны 1→2 гликозидными связями или α-(1→2,4)гликозидными связями, звенья арабинозы – α -(1 \rightarrow 5)-гликозидными связями [59]. Его молекулярная масса 40-55 кДа. В положении С-4 рамнозы присоединены боковые звенья арабинофуранозы и галактопиранозы, причем арабинофураноза превалирует [58]. К звеньям галактозы в положении С-3 присоединяются единичные мономеры ксилозных остатков [59], в положениях С-2 и С-3 α-связями присоединены остатки арабиноз, остатки галактоз присоединены по атомам С-4 β-гликозидными связями, L-рамнопираноза присоединена α-(1->2,4)-гликозидными связями, L-арабинофуранозы могут быть связаны α-(1->5)-, α- $(1\rightarrow 2,5)$ -, α - $(1\rightarrow 3,5)$ -гликозидными связями. D-галактопираноза соединена β - $(1\rightarrow 3)$ -, β - $(1\rightarrow 6)$ -, β - $(1\rightarrow 4)$ - и β -(1 \rightarrow 3,6)-гликозидными связями [60], звенья фукозы в основном соединены 1 \rightarrow 3 гликозидными связями, глюкопиранозы – 1→4 гликозидными связями [58], L-рамнопираноза связана α-(1→2,4)-гликозидными связями, ксилопираноза – 1→4 гликозидными связями [59]. Полимер содержит 60% α-D-галактуроновой кислоты, 15% α-(1->5)-L-арабинофураноз и 10% β-(1->3,6)-галактопираноз. β-D-галактопираноза и рамнопираноза содержатся в соотношении 1/1 [59].

Тыквенные (*Cucurbita pepo L.; Cucurbitaceae sect.*) семена содержат 31.48% пищевых волокон в пересчете на сухую массу, а тыквенная кожура – 14.83% [61]. Из мякоти тыквы был выделен галактоглюкофукоманнан [62]. Соединение имеет концевые группы фукозы и глюкозы. В состав соединения входит 2,3,4-Ометилфукоза, 2,3,4-О-метилгалактоза, 3,4-О-метилгалактоза, 3,6-О-метилгалактоза, 3,4-О-метилманноза и 2,3,4,6-О-метилглюкоза. В водных растворах молекула принимает сферическую форму [63].

	5)-[α(1Araf5)]159	%-α(1L-Rhap2)-[α(1D-GalA)]60%-(1
1)-[(Glu1)-(2Xyl1)-(4Xyl1)-(4Rha1)-(5Ara1)] _n -(2	$\alpha(4Arat)$	$[\beta(4D-Galp)]10\%$
	(3Xylp)	

Рис. 13. Глюкуроноарабиноксилан баклажана

Рис. 14. Арабиногалактан баклажана

В составе гемицеллюлозного комплекса арбуза (*Citrullis lanatus Thunb.; Cucurbitaceae sect.*) обнаружены молекулы гомогалактуронана и ксилогалактуронана. В основной цепи гомогалактуронана звенья связаны между собой 1→3,4 гликозидными связями. Полимер содержит 23.2% ксилозы и 59.8% галактуроновой кислоты, а также некоторое количество рамнозы. Степень его полимеризации равна 65–70. Через каждые два звена в положении С-3 присоединены атомы ксилозы. Метоксилирование происходит с образованием 2,3,4-О-метил-ксилозы, 2,6-О-метил-галактозы и 2,3,6-О-метил-галактозы. Ксилогалактуронан состоит всего из пяти звеньев галатуроновой кислоты и двух звеньев ксилозы. Ксилоза всегда находится в β-положении [10, 11]. Соответственно, галактуроновая кислота и ксилоза находятся в соотношении 3-3.5/1.

Гемицеллюлозы корнеплодов

В структуре матрикса клеточных стенок моркови (*Daucus carota Hoffm.; Umbelliferae sect.*) обнаружен ксилан, имеющий $1 \rightarrow 4$ гликозидные связи и изображенный на рисунке 15. В качестве боковых ответвлений представлены единичные звенья 4-О-метил-альфа-D-глюкопиранозилуроновой кислоты. Метоксилирование мономеров происходит в положении C-2, C-3, C-4 [64].

Галактоглюкоманнан имеет 1→4 гликозидные связи, среди его метоксилированных звеньев 4.5% 2,3,6-метилированных и 1% 2,3-метилированных, а также он содержит 2,3,6-О-метил-глюкитол [64]. Ксилоглюкан среди этерифицированных звеньев содержит 8.7% 2,3,6-метилированных, остальные метилированные звенья представлены 2,3,4,6-метилированными, 2,3,4-метилированными, 2,4,6-метилированными, 2,3-метилированными, 2,6-метилированными, 3,6-метилированными. В молекуле рамнана метилированные звенья представлены в 1.3% случаев 2,4-метилированными, в 1.7% – 3-метилированные, в остальных случаях – 4-метилированные [64]. Арабинан содержит 2,3,5-метоксилированные звенья и 2метоксилированные, остальные этерифицированные звенья имеют метилирование в следующих пропорциях: 2,3,5-метилированные – 23.4%, 2,3-метилированные – 22.8%, 2,5-метилированные – 3.8%; 2метилированные – 13.5% [64]. Арабиногалактан состоит из галактозильных остатков, соединенных $1 \rightarrow 6$ и $1 \rightarrow 3,6$ гликозидными связями, и арабинозильных остатков, соединенных $1 \rightarrow 3$ гликозидными связями. Он имеет 1% 2,3,4,6-метилированных звеньев, 5.5% 2,3,4-метилированных, 9.6% 2,3,6-метилированных, 0.5% 2,3-метилированных, а также 2,4,6-метилированные, 2,4- и 2,6-метилированные. Второй тип арабиногалактана моркови состоит из звеньев галактуроновой кислоты, связанной 1→4 гликозидными связями, арабинофураноз, соединенных $1 \rightarrow 5$ гликозидными связями и ксилопираноз, соединенных $1 \rightarrow 4$ гликозидной связью. Рамногалактуронан содержит рамнозу, соединенную 1→2 гликозидными связями и замещенную в позиции 3 и 4. Остатки галактуроновой кислоты и рамнозы он содержит в соотношении 1/1 [64]. Многие вещества удобно анализировать, связывая различные структурные характеристики с различной степенью растворимости в растворителях. Разные по своему строению типы пектина моркови описаны для экстракции его разными растворителями. Водорастворимые пектиновые вещества имеют 71% метоксилирования [10], содержат в своем составе 19.9% галактозных остатков, 16% арабинозных, 18.3% рамнозных, 66% галактуроновой кислоты, 42% уроновых кислот, 0.8% рибозы, 0.1% ксилозы, 1.2% глюкозы [64]. Растворимые в карбонате натрия пектиновые вещества имеют 54% метоксилирования, растворимые в спирте — 67% метоксилирования [65]. Кислоторастворимая фракция имеет 12.5% ацетилирования и 62.9% метоксилирования. В своем составе он имеет 8.3% галактозных остатков, 11.7% арабинозных, 3.8% рамнозных, 66% галактуроновой кислоты, 54.7% уроновых кислот, 0.2% рибозы, 0.2% ксилозы, 1.2% глюкозы. 8.2% боковых ветвей представлено рамнозильными остатками [39]. Щелочерастворимая фракция имеет в составе основной цепи галактозные остатки, связанные 1→4 гликозидной связью, и арабинозные остатки, связанные 1 \rightarrow 5 гликозидной связью, а среди них 69% рамнозильных остатков, соединенных 1 \rightarrow 2 и 1 \rightarrow 2,4 гликозидными связями. Он содержит 4.1% галактозных остатков, 3% арабинозных остатков, 18.4% рамнозных остатков, 66% галактуроновой кислоты, 42% уроновых кислот, 0.8% рибозных остатков, 0.1% ксилозы, 1.2% глюкозы [64].

В корнеплодах моркови доказано наличие глюкоманнана, ксилоглюкана, глюкуроноарабиноксилана [66], из которых молекула глюкоманнана располагает гликозидными связями $1 \rightarrow 4$ между остатками, в молекуле ксилоглюкана остатки ксилозы и галактозы связаны $1 \rightarrow 2$ гликозидными связями, а глюкозы $1 \rightarrow 4$ и $1 \rightarrow 4,6$ гликозидными связями, что изображено на рисунке 16, а в молекуле глюкуроноарабиноксилана остатки ксилозы связаны $1 \rightarrow 4, 1 \rightarrow 2,4$ и $1 \rightarrow 3,4$ гликозидными связями.

Рис. 15. Ксилан корнеплодов моркови

Рис. 16. Ксилоглюкан корнеплодов моркови

Эти полисахариды составляют 34% от общего содержания углеводов в клеточных стенках сырья. По данным [67], суммарное содержание пищевых волокон в тканях корнеплода моркови 14.3 г/100 г, из которых глюкозы 3.9 г, ксилозы 0.4 г, галактозы/рамнозы 2.2 г, арабинозы 1.6 г, маннозы 0.3 г, галактуроновой кислоты 5.2 г. Исследования [68] показывают наличие в моркови сорта «Nantaise» галактана с $1 \rightarrow 4$ гликозидными связями, арабинана с $1 \rightarrow 5$ связями, ксилана с $1 \rightarrow 4$ гликозидными связями, маннана с $1 \rightarrow 4$ гликозидными связями и ксилоглюкана. Ксиланы имеют в основном линейное строение, изображенное на рисунке 17.

25% маннанов имеет боковые ответвления галактозильных групп в положении С-6, степень полимеризации всей молекулы составляет 50–100. Также в состав основной цепи могут входить глюкозильные звенья, связанные 1→4 гликозидными связями, что представлено на рисунке 18.

Основные цепи арабинанов могут быть слегка разветвлены, но большей частью они являются боковыми ответвлениями рамногалактуронанов пектиновых веществ. К тем же результатам пришли авторы [65]. В составе глюканов количество неметоксилированных звеньев в среднем составляет 3.5, количество звеньев с метоксилированием в положении С-2, С-3, С-4, С-6 составляет 5.6; в положении С-2, С-3, С-6 – 293.9; в положении C-2 и C-3 – 10.1; в положении C-2, C-6 – 1.1; C-3 и C-6 – 4.8. Галактаны имеют в своем составе в среднем 1.3 неметоксилированных остатков, 6 звеньев 2,3,4,6-метоксил-галактоз, 29.3 звена 2,3,6-метоксил-галактоз, 1.5 звена 2,4,6-метоксил-галактоз, 3.8 звена 2,3-метоксил-галактоз и 1.2 звена 2,6-метоксил-галактоз. В молекулах арабинанов в среднем 1 звено неметоксилировано, 10.9 звеньев 2,3,5метоксил-арабинозы, 25 звеньев 2,3-метоксил-арабинозы, 3.6 звеньев 2,5-метоксил-арабинозы, 1.3 звена 2метоксил-арабинозы, 0.5 звеньев 3-метоксил-арабинозы. Ксиланы метоксилированы по всем звеньям цепи, из которых в среднем 3 звена 2,3,4-метоксил-ксилозы, 15.3 звена 2,3-метоксил-ксилозы, 3.3 звена 2метоксил-ксилозы, 1.1 звено 3-метоксил-ксилозы. Маннаны тоже метоксилированы полностью и содержат различные звенья в соотношении 1.5 звеньев 2,3,4,6-метоксил-маннозы, 20.9 звеньев 2,3,6-метоксилманнозы, 8.5 звеньев 2,3-метоксил-маннозы, 1.8 звеньев 2,6-маннозы. В молекулах рамнозы около 0.5 звеньев неметоксилированы, примерно 2.1 имеют метоксилирование в положении С-3 и С-4, 0.2 звена метоксилированы в положении С-2, 2.2 звена – в положении С-3 и 0.8 – С-4.

В составе гемицеллюлозного комплекса сахарной свеклы (Beta vulgaris L.; Chenopodioideae sect.) обнаружено два абсолютно линейных полисахарида, состоящих из ксилозных, глюкозных и маннозных остатков, соединенных между собой 1→4 гликозидными связями. Молекулы арабинана, напротив, сильно разветвлены, и соединены α-гликозидными связями 1→3, 1→5, и 1→3,5. Его молекулярная масса 5700-10000 кДа. В состав включен арабиногалактан I и II, галактозные остатки в их составе соединены $1 \rightarrow 3$, 1→4 и 1→6 гликозидными связями, а также имеют химическую связь с феруловой кислотой. Гомогалактуронан сахарной свеклы имеет 69.1% метоксилирования и 60.8% ацетилирования [69]. Рамногалактуронан имеет вставки из 72-100 звеньев галактуроновой кислоты между звеньями рамнозы. Его степень этерификации равно 55% [70]. Клеточные стенки сахарной свеклы, на удивление, почти лишены таких структур, как ксилоглюканы, маннаны и ксиланы. Они находятся в количестве, не превышающем 1/6 от массы целлюлозы. Показатели моносахаридов в составе матрикса клеточных стенок следующие: рамноза -16 мг/г, фукоза – 2 мг/г, арабиноза – 165 мг/г, галактоза – 55 мг/г, глюкоза, включая целлюлозу – 266 мг/г, галактуроновая кислота – 197 мг/г. Такие показатели позволяют судить о низком содержании гемицеллюлоз [71]. Фукогалактоксилоглюканы являются минорными компонентами – не более 10% от полисахаридов, выделенных при помощи экстракции 4 М гидроксидом калия, глюкоманнаны можно обнаружить только в виде следов [70]. В последующих исследованиях те же авторы сообщают, что не могут с уверенностью утверждать, является ли исследованное соединение глюкоманнаном или представлено отдельными соединениями глюканов и маннанов, но однозначно называют тип связей этого соединения – 1 – 4 связь между остатками [70]. Ксилоглюкан, предположительно, покрывает микрофибриллы целлюлозы одним слоем, что можно вывести из его соотношения с глюкозой 1/2. Его звенья соединены 1→2 связями [70]. Здесь он может быть представлен олигомерами, имеющими структуру XXG, XXXG, XXFG, XLFG. Условные обозначения здесь означают: X – α-ксилопираноза, соединенная 1→6 связью с β-глюкопиранозой (α-Хуlp(1 \rightarrow 6)β-Glup), F – α -фукопираноза, соединенная 1 \rightarrow 2 связью с β-галактопиранозой, которая соединена 1 \rightarrow 2 связью с α -ксилопиранозой, а она, в свою очередь, связана 1 \rightarrow 6 связью с β -глюкопиранозой (α -Fucp- $(1 \rightarrow 2)$ -β-Galp- $(1 \rightarrow 2)$ -α-Xylp- $(1 \rightarrow 6)$ -β-Glup), L – β-галактопираноза, соединенная 1 $\rightarrow 2$ связью с αксилопиранозой, которая соединена 1→6 связью с β-глюкопиранозой (β-Galp-(1→2)-α-Хуlp-(1→6)-β-Glup), G – β-глюкопираноза. Три из четырех глюкопиранозных остатков имеют боковые цепи [70]. Боковые цепи представлены звеньями α-D-ксилопиранозных остатков, присоединенных простой эфирной связью в положении С-6, либо галактопиранозных и фукопиранозных в положении С-2. Молярная масса ксилоглюкана сахарной свеклы равна примерно 143 кДа [72]. Наиболее в составе растительной ткани распространены соединения арабинанов. В составе клеточных стенок они могут быть линейными с основной цепью, состоящей из α-(1→5)-связанных арабинофуранозных звеньев, могут быть очень сильно разветвлены в положении С-3 через β-гликозидные связи [73], а также могут иметь двойные или одинарные ответвления по α-(1→3) и α-(1→2) связям у каждого звена [70]. Их основная цепь состоит из L-арабинофуранозных остатков [73], соединенных α -(1 \rightarrow 5)-гликозидными связями. По типу строения эти арабинаны можно разделить на две основные группы: соединения первой группы имеют одинарные ответвления арабинозных остатков по α -(1 \rightarrow 3)-гликозидным связям, а вторая группа включает соединения с двойными ответвлениями по α-(1-2,3,5)-гликозидным связям, как представлено на рисунке 19. Длина боковых цепей может варьироваться от одного до 50 остатков [74].

Олигомеры принимают различную конфигурацию. Все арабинозные остатки в них соединены простыми эфирными связями. На данный момент установлено точное строение димеров, тримеров, тетрамеров, пентамеров, гексамеров, гептамеров и октомеров. Тримеры имеют простое линейное строение, тетрамеры состоят из трех линейно расположенных остатков арабинозы и одного бокового ответвления у среднего остатка, который может быть присоединен в положении С-2 или С-3, как изображено на рисунке 20.

Основная цепь пентамеров может быть представлена либо тремя звеньями арабинозных остатков, либо их может быть четыре. В первом случае к среднему звену присоединяются еще два звена в положении С-2 и С-3, во втором у третьего звена есть ответвление в положении С-3, как изображено на рисунках 21 и 22.

У гексамеров основная цепь состоит из четырех звеньев, боковые ответвления содержат два средних звена в положении С-3, что показывает рисунок 23.

Рис. 17. Ксилан корнеплодов моркови

Рис. 19. Арабинан сахарной свеклы

α

1)-[(4Man1)]50-100-(4 | [(6Glu1)-(4Glu1)]n

Рис. 18. Глюкоманнан корнеплодов моркови

 $\alpha(\text{Araf1})-\alpha(5\text{Araf1})-\alpha(5\text{Araf1})$ α (3Araf)

Рис. 20. Тетрамер арабинана сахарной свеклы

$$\alpha(2\operatorname{Araf}) \alpha(3\operatorname{Araf})$$

 $|$ |
 $\alpha(\operatorname{Araf1}) \cdot \alpha(5\operatorname{Araf1}) \cdot \alpha(5\operatorname{Araf1})$

Рис. 21. Пентамер арабинина сахарной свеклы, первый вариант структурной формулы

$$\alpha(\text{Araf1}) \cdot \alpha(5\text{Araf1}) \cdot \alpha(5\text{Araf1}) \cdot \alpha(5\text{Araf1})$$

|
 $\alpha(3\text{Araf})$

Рис. 22. Пентамер арабинана сахарной свеклы, второй вариант структурной формулы

 $1)-[(4Xyl1)]_{n}-(4$

Гептамеры состоят из пяти звеньев с боковыми ответвлениями у второго и четвертого звена в положении С-3, как представлено на рисунке 24.

Октамеры тоже состоят из пяти звеньев, но имеют два ответвления у второго звена в положении C-2 и C-3 и одно у третьего звена в положении C-3, это приведено на рисунке 25 [75].

По данным [76], лигнин составляет 5.85% от сухой массы сырья. В тех же исследованиях приводится количественное содержание гемицеллюлоз до и после делигнификации при использовании различных концентраций щелочей: 21.34% от сухой массы сырья до делигнификации и 19.09% после делигнификации. Содержание моносахаридов в двух фракциях, полученных двумя разными растворителями, приведено в таблице 4 (относительные %).

Таблица 4 показывает преобладание в моносахаридном составе гемицеллюлоз арабинозы, глюкозы, галактозы и ксилозы, в то время как рамноза, манноза и уроновые кислоты являются минорными компонентами. Авторы также предполагают наличие прочной химической связи между лигнином и целлюлозой. Показатели молекулярной массы извлеченных гемицеллюлозных фракций не зависят от типа щелочи, используемой для экстрагирования, а вот при повышении концентрации показатель молекулярной массы экстрагированных соединений снижается в 4-4.5 раза (с 91330 Да до 21620 Да), что может указывать на фрагментирование полисахаридов в щелочах высоких концентраций [76]. Данные по моносахаридному составу гемицеллюлозной части матрикса клеточных стенок сахарной свеклы здесь не совпадают с данными другого автора [77], согласно которого минорным компонентом помимо маннозы является ксилоза, а рамноза, галактоза и глюкоза преобладают. По данным того же автора о средней молекулярной массе полисахаридов, извлеченных при разной длительности экстракции, продолжительность экстракции тоже оказывает влияние на молекулярную массу полисахаридов – от 184900 Да при 30 мин экстракции до 38400 Да при 5 ч экстракции. В составе комплекса полисахаридов с лигнином сахарной свеклы были обнаружены простые эфирные связи, которые могут относиться к связям между лигнином и полисахаридами. В гемицеллюлозном составе сахарной свеклы доказано наличие арабинанов и галактанов в качестве самостоятельных молекул [78]. В составе гемицеллюлоз группы А доминируют остатки ксилозы, маннозы и глюкозы, а гемицеллюлоз группы Б – арабинозы, глюкозы и галактозы [79]. Роль пластификатора между жесткими фибриллами целлюлозы здесь играют пектиновые вещества. Подобный механизм помогает избежать образования конгломератов целлюлозы [79].

$$\begin{array}{cccc} \alpha(\operatorname{Araf1}) & \alpha(\operatorname{5Araf1}) & \alpha(\operatorname{5Araf1})$$

Рис. 23. Гексамер арабинана сахарной свеклы

$$\begin{array}{c|c} \alpha(2Araf) \alpha(3Araf) & \alpha(3Araf) \\ | & | & | \\ \alpha(Araf1) \cdot \alpha(5Araf1) \cdot \alpha(5$$

Рис. 25. Октамер арабинана сахарной свеклы

T ~ 1	0					
$120\pi \mu \mu 2$	1 OTED WALLE	моцосахарилор	D COCTADE VC	NUPHIANO	Cavanuou	CDEVILL
таолица т.	Содоржание	мопосаларидов	b cocrabe Ru	JUNCHIJULUD	саларной	CDURJIDI

Название моносахарида	10% KOH	7.5% NaOH
Рамноза	9.77	9.59
Арабиноза	25.72	22.99
Ксилоза	13.34	13.1
Манноза	9.04	8.19
Глюкоза	23.95	31.99
Галактоза	18.19	14.14
Уроновые кислоты	5.5	5.62

Гемицеллюлозы перца

Что касается химического состава перца, то литературные источники освещают только состав зеленого перца (Capsicum annuum L.; Piperaceae sect.). Арабиногалактуронан содержит остатки арабинозы, галактозы, ксилозы и маннозы. Гомогалактуронан состоит из остатков D-галактуроновой кислоты, соединенных α-гликозидными связями. На 85% он этерифицирован метоксильными группами в положении С-1 и С-5, и на 5% ацетильными, а также иногда в положении С-6 имеет карбоксильные группы [80]. Арабиногалактан I состоит из α-L-арабинофуранозы и β-D-галактопиранозы, соединенных 1-4 гликозидными связями. Арабиногалактан II содержит звенья D-галактопиранозы, присоединенные простыми эфирными связями в положении С-6 β-связями. Также в составе присутствует рамногалактуронан II. Все три названных полимера включают в свой состав L-рамнопиранозу, соединенную α-связями, (1→2)- и (1→2,4)рамнопиранозу, $(1 \rightarrow 4)$ -галактуроновую кислоту, звенья L-арабинофуранозы, присоединяемые к основной цепи в положении C-1 и C-5 α -связями, (1 \rightarrow 6)-, (1 \rightarrow 3)-, (1 \rightarrow 4,6)-, (1 \rightarrow 3,6)-, (1 \rightarrow 3,4,6)галактопираноза, а также глюкоза [69]. Из пектиновых веществ в составе зеленого перца известен полимер капсикуман. Его основная цепь представляет собой гомогалактуронан, в составе которого 74% Dгалактуроновой кислоты, 1.6% рамнозы, 2.6% арабинозы и 2.4% галактозы. Капсикуман имеет этерификацию в виде метоксилирования и ацетилирования, причем метоксилирование занимает 50% боковых групп [68], стебель черного перца содержит 36.91% глюканов, 13.96% ксиланов и 32.01% лигнина.

Все рассмотренные виды сырья можно классифицировать по типам обнаруженных в них гемицеллюлозных структур, как представлено в таблице 5. На основе этой классификации можно установить типы гемицеллюлозных структур, которые можно извлечь из разных видов сырья, и предположить способы технологического воздействия на них разными способами. Самым оптимальным методом биоконверсии растительного сырья на данный момент признано воздействие при помощи комплекса гомоферментных препаратов, методики которого активно разрабатываются по отношению к разным видам отходов растительного происхождения [81].

Наименование	Типы полисахаридов гемицеллюлоз								
сырья	Ксиланы	Маннаны	Арабинаны	Галактаны	Глюканы				
Абрикос	+	+	•••		+				
Персик	+	+		+	+				
Вишня		+	+	+	+				
Айва	+		+	+	+				
Груша	+	+			+				
Яблоко			+		+				
Смородина черная	+	+	+		+				
Арбуз	+								
Баклажан	+			+	+				
Морковь	+	+	+	+	+				
Перец				+					
Свекла	+	+	+	+	+				
Тыква		+		•••					

Таблица 5. Типы гемицеллюлозных структур в составе плодово-ягодного сырья

Выводы

Проведенный обзор литературных данных отражает разнообразие структур гемицеллюлоз, составляющих клеточные стенки фруктового сырья. Почти в каждом из рассмотренных видов сырья доминируют соединения ксилозы, в составе черной смородины важное место занимают также арабинаны, ткани сахарной свеклы богаты арабинозой. Но в целом строение гемицеллюлозного комплекса плодово-ягодного сырья не проявляет выраженной закономерности.

Все приведенные материалы дают представление об уникальности и неповторимости молекулярных структур для каждого отдельного представителя растительного царства. Составленный обзор может быть использован для оценки перспективности каждого из рассмотренных видов сырья как источника биологически активных добавок с точки зрения строения отдельных полисахаридов и возможных их физикохимических свойств, а также количественного их содержания. Способы извлечения целевых компонентов и их биоконверсии также могут быть смоделированы на основе их молекулярных свойств и типов связи в матриксе клеточных стенок. Таким образом, на основе полученных данных может быть составлена технология получения углеводов гемицеллюлозной природы как отдельных компонентов биологически активной добавки – пищевых волокон – из разных типов сырья.

Список литературы

- 1. Дудкин М.С., Громов В.С., Ведерников Н.А., Каткевич Р.Г., Черно Н.К. Гемицеллюлозы. Рига, 1991. 488 с.
- Царева М.А. О составе гемицеллюлозного комплекса различных видов плодоовощного сырья // Материалы XIII Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Перспективные исследования и новые подходы к производству и переработке сельскохозяйственного сырья и продуктов питания». 2020. С. 363–368.
- Кондратенко В.В., Царева М.А., Рачкова В.П., Королев А.А., Давыдова А.Ю. Сравнительный анализ методик определения углеводного состава и разработка дополнительного этапа методики // Пищевая промышленность. 2020. №11. С. 80–85.
- Odonmazig P., Ebringerov A., Badga D., Eek F.S.J. Carbohydrate Components of Mongolian Apricot Fruit (Armeniaca sibirica L.). Fractional Extraction and General Characteristics // Journal of Science Food Agriculture. 1985. Vol. 36. Pp. 575–582.
- Hamauzu Y., Kume C., Yasui H., Fujita T. Reddish coloration of Chinese quince (*Pseudocydonia sinensis*) procyanidins during heat treatment and effect on antioxidant and antiinfluenza viral activities // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2007. Vol. 55. Pp. 1221–1226. DOI: 10.1021/jf061836+.
- Lahaye M., Falourd X., Quemener B., Devaux M.-F., Audergon J.-M. Histological and cell wall polysaccharide chemical variability among apricot varieties // LWT-Food Science and Technology. 2014. Vol. 58. Pp. 486–496. DOI: 10.1016/j.lwt.2014.04.009.
- 7. Southgate D.A.T. Determination of food carbohydrates. Elsevier, 1991. 241 p.
- Banerjee P.N., Bhatt S. Structural studies of a new acidic polysaccharide of apricot seeds // Natural Product Research. 2007. Vol. 6. Pp. 507–521. DOI: 10.1080/14786410601130455.
- De Freitas R.A., Busato A.P., Mitchell D.A., Silveira J.L.M. Degalatosylation of xyloglucan: effect on aggregation and conformation, as determined by time dependent static light scattering, HPSEC-MALLS and viscosimetry // Carbohydrate Polymers. 2011. Vol. 83. Pp. 1636–1642. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.10.021.
- 10. Yu. L. Partial structural characterization of a pectin extracted from watermelon cell walls by mild alkali: diss. ... Master Chem. Hangzhou, 1986. 81 p.
- Rodrigez-Carvajal M.A., Tejero-Mateo P., Espartero J.L., Ruiz-Sainz J.E., Buendia-Claveria A.M., Ollero F.J., Yang S.S., Gil-Serrano A.M. Determination of the chemical structure of the capsular polysaccharide of strain B33, a fast-growing soya bean-nodulating bacterium isolated from an arid region of China // Biochem. J. 2001. Vol. 357 (2). Pp. 505–511. DOI: 10.1042/bj3570505.
- Videcoq P., Barbacci A., Assor C., Magnenet V., Arnould O., Le Gall S., Lahaye M. Examining the contribution of cell wall polysaccharides to the mechanical properties of apple parenchyma tissue using exogenous enzymes // Journal of Experimental Botany. 2017. Vol. 18. Pp. 5137–5146. DOI: 10.1093/jxb/erx329.
- Basanta M.F., de Escalada Plá M.F., Stortz C.A., Rojas A.M. Chemical and functional properties of cell wall polymers from two cherry varieties at two developmental stages // Carbohydrate Polymers. 2013. Vol. 92. Pp. 830–841. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.09.091.
- Muramatsu N., Tanaka K., Asakura T., Haji T. Changes in cell wall polysaccharides and physical properties of peach (*Prunus persica Batsch*) fruit during ripening // J. Japan. Soc. Hort. Sci. 2004. Vol. 73. Pp. 534–540.
- Rosik J., Kubala J., Kardosova A., Kovacik V. Isolation and identification of 4-O-B-D-xylopyranosyl-Larabinopyranose from the peach gum polysaccharide // Chem. Zvesti. 1973. Vol. 27. Pp. 688–691.
- Hegde S., Maness N.O. Changes in apparent molecular mass of pectin and hemicellulose extracts during peach softening // J. Amer. Soc. Hort. Sci. 1998. Vol. 123. Pp. 445–456.
- Brummel D.A., Cin V.D., Crisosto C.H., Labavitch J.M. Cell wall metabolism during maturation, ripening and senescence of peach fruit // Journal of Experimental Botany. 2004. Vol. 405. Pp. 2029–2039. DOI: 10.1093/jxb/erh227.
- Kan J., Liu J., Jin Ch.H. Changes in cell walls during fruit ripening in Chinese 'Honey' peach // Journal of Horticultural Science & Biotechnology. 2013. Vol. 88. Pp. 37–46. DOI: 10.1080/14620316.2013.11512933.
- Vigouroux J., Quémener B., Bonnin E., Lahaye M. Novel and diverse fine structures in LiCl-DMSO extracted apple hemicelluloses // Carbohydrate Polymers. 2014. Vol. 108. Pp. 46–57. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.03.017.
- Lindberg B., Mosihuzzaman M., Nahar N., Abeysekera R.M., Brown R.G., Willison J.H.M. An unusual (4-O-methyl-o-glucurono)-o-xylan isolated from the mucilage of seeds of the quince tree (*Cydonia oblonga*) // Carbohydrate Research. 1990. Vol. 207. Pp. 307–310.
- Liu H.-M., Li Y.-R., Wu M., Yin H.-S., Wang X.-D. Two-step isolation of hemicelluloses from Chinese quince fruit: Effect of hydrothermal treatment on structural features // Industrial Crops & Products. 2018. Vol. 111. Pp. 615–624. DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.11.035.
- Andersson R., Hoffman J., Nahar N., Scholander E. An n.m.r. study of the products of oxidation of cellulose and (1→4)-β-d-xylan with sodium nitrite in orthophosphoric acid // Carbohydr. Res. 1990. Vol. 206. Pp. 340–346.

- Ritzoulis C., Marini E., Aslanidou A., Georgiadis N., Karayannakidis P.D., Koukiotis Ch., Filotheou A., Lousinian S., Tzimpilis E. Hydrocolloids from quince seed: Extraction, characterization, and study of their emulsifying/stabilizing capacity // Food Hydrocolloids. 2014. Vol. 42. Pp. 178–186. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2014.03.031.
- Guo J., Guo X., Wang S., Yin Y. Effects of ultrasonic treatment during acid hydrolysis on the yield, particle size and structure of cellulose nanocrystals // Carbohydr. Polym. 2016. Vol. 135. Pp. 248–255. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.08.068.
- 25. Vignon M.R., Gey C. Isolation, ¹H and ¹³C NMR studies of (4-O-methyl-d-glucurono)-d-xylans from luffa fruit fibres, jute bast fibres and mucilage of quince tree seeds // Carbohydrate Research. 1998. Vol. 307. Pp. 107–111.
- Carvalho M., Silva B.M., Silva R., Valentão P., Andrade P.B., Bastos M.L. First report on *Cydonia oblonga Miller* anticancer potential: differential anti-proliferative effect against human kidney and colon cancer cells // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2010. Vol. 58. Pp. 3366–3370. DOI: 10.1021/jf903836k.
- Wang L., Liu H-M., Qin G-Y. Structure characterization and antioxidant activity of polysaccharides from Chinese quince seed meal // Food Chemistry. 2017. Vol. 234. Pp. 314–322. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.05.002.
- Debeire P., Priem B., Strecker G., Vignon M. Purification and properties of an endo-1,4-xylanase excreted by a hydrolytic thermophilic anaerobe, *Clostridium thermolacticum* // Eur. J. Biochem. 1990. Vol. 187. Pp. 573–580. DOI: 10.1111/j.1432-1033.1990.tb15339.x
- Zdunek A., Kozioł A., Pieczywek P.M., Cybulska J. Evaluation of the Nanostructure of Pectin, Hemicellulose and Cellulose in the Cell Walls of Pears of Different Texture and Firmness // Food Bioprocess Technol. 2014. Vol. 7. Pp. 3525–3535. DOI: 10.1007/s11947-014-1365-z.
- Eklof J.M., Brumer H. The XTH gene family: an update on enzyme structure, function, and phylogeny in xyloglucan remodeling // Plant Physiology. 2010. Vol. 153. Pp. 456–466. DOI: 10.1104/pp.110.156844.
- Hirst E.L., Isherwood F.A., Jermyn M.A., Jones J.K.N. Pear Cell-wall Cellulose // Journal of the Chemical Society. 1949. Vol. 0. Pp. 182–184.
- 32. Dong Y., Zhang Sh., Wang Y. Compositional changes in cell wall polyuronides and enzyme activities associated with melting/mealy textural property during ripening following long-term storage of 'Comice' and 'd'Anjou' pears // Postharvest Biology and Technology. 2018. Vol. 135. Pp. 131–140. DOI: 10.1016/j.postharvbio.2017.09.010.
- 33. An, Iinhua. Ph. D. Thesis. Oklahoma State University, 1991.
- 34. Albersheim P., Darvill A., Roberts K., Sederoff R., Staehelin A. Plant Cell Walls. Garland Science, 2010. 430 p.
- Chanda S.K., Hirst E.L., Percival E.G.V. The Constitution of a Pear Cell-wall Xylan // Journal of the Chemical Society. 1951. Pp. 1240–1246.
- Pan T.-T., Pu H., Sun D.-W. Insights into the changes in chemical compositions of the cell wall of pear fruit infected by *Alternaria alternata* with confocal Raman microspectroscopy // Postharvest Biology and Technology. 2017. Vol. 132. Pp. 119–129. DOI: 10.1016/j.postharvbio.2017.05.012.
- Brahem M. Caracterization of non-covalent interactions between cell wall and procyanidins during ripening of pears: Ph. D. thesis, Tech. Sciences and technics of agriculture. Université d'Avignon, 2017.
- Chen P.M., Spotts R.A. Changes in ripening behaviors of 1-MCP-treated 'd'Anjou' pears after storage // Int. J. Fruit Sci. 2005. Vol. 5. Pp. 3–18. DOI: 10.1300/J492v05n03_02.
- Chundawat S.P.S., Donohoe B.S., Sousa L.D., Elder T., Agarwal U.P., Lu F.C., Ralph J., Himmel M.E., Balan V., Dale B.E. Multi-scale visualization and characterization of lignocellulosic plant cell wall deconstruction during thermochemical pretreatment // Energy Environ. Sci. 2011. Vol. 4. Pp. 973–984. DOI: 10.1039/C0EE00574F.
- Schols H.A., Vierhuis E., Bakx E.J., Voragen A.G.J. Different populations of pectic hairy regions occur in apple cell walls // Carbohydr. Res. 1995. Vol. 275. Pp. 343–360. DOI: 10.1016/0008-6215(95)00155-M.
- Ahmed A.E., Labavitch J.M. Cell Wall Metabolism in Ripening Fruit I. Cell wall changes in ripening Bartlett pears. // Plant Physiology. 1980. Vol. 65. Pp. 1009–1013. DOI: 10.1104/pp.65.5.1009.
- Kosmala M., Kolodziejczyk K., Markowski J., Mieszczakowska M., Ginies Ch., Renard C.M.G.C. Co-products of black-currant and apple juice production: Hydration properties and polysaccharide composition // Food Science and Technology. 2010. Vol. 43. Pp. 173–180. DOI: 10.1016/j.lwt.2009.06.016.
- Wawer I., Wolniak M., Paradowska K. Solid state NMR study of dietary fiber powders from aronia, bilberry, black currant and apple // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. 2006. Vol. 30. Pp. 106–113. DOI: 10.1016/j.ssnmr.2006.05.001.
- Cosgrove D.J., Jarvis M.C. Comparative structure and biomechanics of plant primary and secondary cell walls // Front Plant Sci. 2012. Vol. 3. 204. DOI: 10.3389/fpls.2012.00204.
- 45. Krol B., Galazka-Czarnecka I., Grzelak K. Jakosciowy i ilosciowy sklad beta-fruktooligosacharydow w preparatach prebiotycznych roznego pochodzenia // Żywienie Człowieka i Metabolizm. 2005. Vol. 32. Pp. 214–221.
- Szymanska-Charlot M., Chylinska M., Pieczywek P.M., Rosch P., Shmitt M., Popp J., Zdunek A. Raman imaging of changes in the polysaccharides distribution in the cell wall during apple development and senescence // Planta. 2016. Vol. 243. Pp. 935–945. DOI: 10.1007/s00425-015-2456-4.
- 47. Walia M., Sharma U., Bhushan Sh., Kumar N., Singh B. Arabinan-type polysaccharides from industrial apple pomace waste // Chemistry of Natural Compounds. 2013. Vol. 5.
- Vendruscolo F., Albuquerque P.M., Streit F., Esposito E., Ninow J.L. Apple Pomace: A Versatile Substratefor Biotechnological Applications // Crit. Rev. Biotechnol. 2008. Vol. 28. Pp. 1–12. DOI: 10.1080/07388550801913840.
- Hilz H. Characterisation of Cell Wall Polysaccharides in Bilberries and Black Currants: Ph.D. thesis, Chem. The Netherlands, Wageningen University, 2007. 158 p.

- Vidal S., Williams P., O'Neill M.A., Pellerin P. Polysaccharides from grape berry cell walls. Part I: tissue distribution and structural characterization of the pectic polysaccharides // Carbohydr. Polym. 2001. Vol. 45. Pp. 315–323. DOI: 10.1016/S0144-8617(00)00285-X.
- Hilz H., Bakx E.J., Schols H.A., Voragen A.G.J. Cell wall polysaccharides in black currants and bilberriescharacterisation in berries, juice, and press cake // Carbohydrate Polymers. 2005. Vol. 59. Pp. 477–488. DOI: 10.1016/j.carbpol.2004.11.002.
- Hilz H., de Jong L.E., Kabel M.A., Schols H.A., Voragen A.G.J. A comparison of liquid chromatography, capillary electrophoresis, and mass spectrometry methods to determine xyloglucan structures in black currants // Journal of Chromatography A. 2006. Vol. 1133. Pp. 275–286. DOI: 10.1016/j.chroma.2006.08.024.
- 53. Alvarez E.E., Sanchez P.G. Dietary fibre // Nutritión Hospitalaria. 2004. Vol. 21. Pp. 60-71.
- Ishii T., Matsunaga T. Pectic polysaccharide rhamnogalacturonan II is covalently linked to homogalacturonan // Phytochemistry. 2001. Vol. 57. Pp. 674–696.
- Jenkins D.J.A., Marchie A., Augustin M., Ros E., Kendall C.W.C. Viscous dietary fibre and metabolic effects // Clinical Nutrition Supplements. 2004. Vol. 1. Pp. 39–49. DOI: 10.1016/j.clnu.2004.09.007.
- Bagger-Jorgensen R., Meyer A.S. Effects of different enzymatic pre-press maceration treatments on the release of phenols into blackcurrant juice // European Food Research and Technology. 2004. Vol. 219. Pp. 620–629. DOI: 10.1007/s00217-004-1006-2.
- Lahaye M., Falourd X., Quemener B., Ralet M.Ch., Howard W., Dirlewanger E., Arú P. Cell Wall Polysaccharide Chemistry of Peach Genotypes with Contrasted Textures and Other Fruit Traits // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2012. Vol. 60. Pp. 6594–6605. DOI: 10.1021/jf301494j.
- Cornuault V., Pose S., Knox J.P. Extraction, texture analysis and polysaccharide epitope mapping data of sequential extracts of strawberry, apple, tomato and aubergine fruit parenchyma // Data in Brief. 2018. Vol. 17. Pp. 314–320. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.11.025.
- Abo-Donia F.M. Chemical composition, degradability and nutritive values of eggplant bushes hay as sheep diet // Egyptian J. Nutrition and Feeds. 2008. Vol. 11. Pp. 511–522.
- Barry J.H., Selvendran S. The Isolation and Analysis of Cell Wall Material from the Alcohol-insoluble Residue of Cabbage (*Brassica oleracea var. capitata*) // J. Sci. Food Agric. 1980. Vol. 31. Pp. 1257–1267.
- 61. Timbault J.-F., Renard C.M.G.C., Guillon F. Physical and Chemical Analysis of Dietary Fibres in Sugar Beet and Vegetables // Modern Methods of Plant Analysis. 1985. Vol. 16. P. 33.
- Zykwinska A., Rondeau-Mouro C., Garnier C., Thibault J.-F., Marie-Christine Ralet M.-Ch. Alkaline extractability of pectic arabinan and galactan and their mobility in sugar beet and potato cell walls // Carbohydrate Polymers. 2005. Vol. 65. Pp. 510–520. DOI: 10.1016/j.carbpol.2006.02.012.
- Wang L., Liu F., Wang A., Yu Z., Xu Y., Yang Y. Purification, characterization and bioactivity determination of a novel polysaccharide from pumpkin (*Cucurbita moschata*) seeds // Food Hydrocolloids. 2016. Pp. 1–8. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2016.12.003.
- Smith B.G., Harris P.J., Melton L.D., Newman R.H. The range of mobility of the non-cellulosic polysaccharides is similar in primary cell walls with different polysaccharide compositions // Physiol. Plant. 1998. Vol. 103. Pp. 233–246.
- Yasufuku H., Azuma J.-I., Kido Sh., Koshijima T. Water-Soluble Glycoconjugates of Vegetables I. Isolation and Properties of Arabinogalactan-Proteins from Cabbage // Agric. Biol. Chem. 1985. Vol. 49. Pp. 3429–3435.
- Jolie R.P., Fraeye I., Van Loey A.M., Hendrickx M.E. Comparative study of the cell wall composition of broccoli, carrot, and tomato: Structural characterization of the extractable pectins and hemicelluloses // Carbohydrate Research. 2011. Vol. 346. Pp. 1105–1111. DOI: 10.1016/j.carres.2011.04.014.
- 67. Faeghe J., Faramarz K., Hossein K., Saeid H.S. Pectin from carrot pomace: Optimization of extraction and physicochemical properties // Carbohydrate Polymers. 2017. Vol. 157. Pp. 1315–1322. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.11.013.
- Massiot P., Rouau X., Thibault J.-F. Characterisation of the extractable pectins hemicelluloses of the cell wall of carrot // Carbohydrate Research. 1988. Vol. 172. Pp. 229–242.
- Broxterman S.E., Picouet P., Schols H.A. Acetylated pectins in raw and heat processed carrots // Carbohydrate Polymers. 2017. Vol. 177. Pp. 58–66. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.08.118.
- Ornelas-Paz J.J., Ruiz-Cruz S., Zamudio-Flores P.B., Cervantes-Paz B., Gardea-Béjar A.A., Pérez-Martínez J.D., Ibarra-Junquera V., Reyes-Hernández J. Effect of ripening and heat processing on the physicochemical and rheological properties of pepper pectins // Carbohydrate Polymers. 2015. Vol. 115. Pp. 112–121. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.08.062.
- 71. Norulfairuz D., Zaidel A. Kinetics of Enzyme-catalyzed Cross-linking of Feruloylated Arabinan Oligosaccharides from Sugar Beet. Graduate Schools Yearbook, 2011.
- Bertin Ch., Rouau X., Thibault J.-F. Structure and Properties of Sugar Beet Fibres // J. Sci. Food Agric. 1988. Vol. 44. Pp. 15–29.
- 73. Catherine M.G.C., Jarvis R. Cross-Polarization, Magic-Angle-Spinning, C-Nuclear-Magnetic-Resonance Study of Polysaccharides in Sugar Beet Cell Walls // Plant Physiology. 1999. Vol. 119. Pp. 1315–1322.
- Kacurakova M., Capek P., Sasinkova V., Wellner N., Ebringerova A. FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses // Carbohydrate Polymers. 2000. Vol. 43. Pp. 195–203.
- Levigne S.V., Ralet M.-Ch.J., Quéméner B.C., Pollet B.N.-L., Lapierre C., Jean-François J., Thibault J.-F.J. Isolation from Sugar Beet Cell Walls of Arabinan Oligosaccharides Esterified by Two Ferulic Acid Monomers // Plant Physiology. 2004. Pp. 1173–1180. DOI: 10.1104/pp.103.035311.

- Westphal Y., Kühnel S., de Waard P., Hinz S.W.A., Schols H.A., Voragen A.G.J. Harry Gruppen. Branched arabinooligosaccharides isolated from sugar beet arabinan // Carbohydrate Research. 2010. Vol. 345. Pp. 1180–1189.
- Colquhoun I.J., Ralet M.-Ch., Faulds J.-F.C.B., Williamson G. Structure identification of feruloylated oligosaccharides from sugar-beet pulp by NMR spectroscopy // Carbohydrate Research. 1994. Vol. 263. Pp. 243–256.
- Sun R., Hughes S. Fractional extraction and physico-chemical characterization of hemicelluloses and cellulose from sugar beet pulp // Carbohydrate Polymers. 1998. Vol. 36. Pp. 293–299.
- 79. Sun R., Hughes S. Fractional isolation and physico-chemical characterization of alkali-soluble polysaccharides from sugar beet pulp // Carbohydrate Polymers. 1999. Vol. 38. Pp. 273–281.
- Villanueva M.J., Rodriguez M.D. High-performance liquid chromatographic determination dietary fibre in raw and processed carrots // Journal of Chromatography A. 1994. Vol. 677. Pp. 273–278.
- Vitol I.S., Igoryanova N.A., Meleshkina E.P. Bioconversion of secondary products of processing of grain cereals crops // Food systems. 2019. Vol. 2(4). Pp. 18–24. DOI: 10.21323/2618-9771-2019-2-4-18-24.

Поступила в редакцию 25 марта 2021 г.

После переработки 8 ноября 2021 г.

Принята к публикации 9 ноября 2021 г.

Для цитирования: Царева М.А. О строении гемицеллюлозной составляющей клеточных стенок плодоовощного сырья // Химия растительного сырья. 2022. №1. С. 35–52. DOI: 10.14258/jcprm.2022019366.

Tsareva M.A. ON THE FRUIT AND VEGETABLES PLANT CELL WALL HEMICELLULOSE COMPOUND STRUCTURE

All-Russian Researching Institute of Canning Technology — the branch of Federal State Budgetary Science Institution «V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems» of Russian Academy of Sciences, ul. Shkol`naya, 78, Vidnoe, 142703 (Russia), e-mail: tsareva@vniitek.ru

Plant raw material biochemical characteristics may vary depending on it's species, organ and tissue type and even cultivation facilities, and this dependence may discover a great field of interest for researches. These researches may result not only in fundamental information on plant biochemical development regularity, but in determination of plant potential as a raw material for biological active additives obtaining. The neutral oligo- and polysachharides of cell wall belonging to hemicelluloses have different structure depending on plant tissue type and plant species. The polysachharides isolating from plant raw material can be used in food technology as thickeners and sorbents (pectin, gums), so the structure determinating for different plant species can be useful in technological potential determination of studying plant raw material for food additives obtaining. The article presents the review on hemicelluloses structures and hemicelluloses complex researches for different types of fruit and berries raw material in purchase to estimate the availability of the raw plant material as a food additives source. Analyzed resources allows us to conclude that there is no visible regularity in hemicellulose complex of studied fruit and berry species, and all of these species can be a used as a sourse of polysachharides, excepts black currant because of high level of oligosachharides and sugar beet because of low hemicellulose yields. Gelling ability appears only in polysachharides.

Keywords: hemicelluloses, carbohydrates, xylans, mannans, arabinans, galactans.

Referenses

- Dudkin M.S., Gromov V.S., Vedernikov N.A., Katkevich R.G., Cherno N.K. *Gemitsellyulozy*. [Hemicelluloses]. Riga, 1991, 488 p. (in Russ.).
- Tsareva M.A. Materialy XIII Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii molodykh uchenykh i spetsialistov «Perspektivnyye issledovaniya i novyye podkhody k proizvodstvu i pererabotke sel'skokhozyaystvennogo syr'ya i produktov pitaniya». [Proceedings of the XIII International Scientific and Practical Conference of Young Scientists and Specialists "Perspective Research and New Approaches to the Production and Processing of Agricultural Raw Materials and Food Products"]. 2020, pp. 363–368. (in Russ.).
- Kondratenko V.V., Tsareva M.A., Rachkova V.P., Korolev A.A., Davydova A.Yu. *Pishchevaya promyshlennost'*, 2020, no. 11, pp. 80–85. (in Russ.).
- 4. Odonmazig P., Ebringerov A., Badga D., Eek F.S.J. Journal of Science Food Agriculture, 1985, vol. 36, pp. 575–582.
- 5. Hamauzu Y., Kume C., Yasui H., Fujita T. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, vol. 55, pp. 1221–1226. DOI: 10.1021/jf061836+.
- Lahaye M., Falourd X., Quemener B., Devaux M.-F., Audergon J.-M. LWT-Food Science and Technology, 2014, vol. 58, pp. 486–496. DOI: 10.1016/j.lwt.2014.04.009.
- 7. Southgate D.A.T. Determination of food carbohydrates, Elsevier, 1991, 241 p.

- 8. Banerjee P.N., Bhatt S. Natural Product Research, 2007, vol. 6, pp. 507–521. DOI: 10.1080/14786410601130455.
- 9. De Freitas R.A., Busato A.P., Mitchell D.A., Silveira J.L.M. *Carbohydrate Polymers*, 2011, vol. 83, pp. 1636–1642. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.10.021.
- 10. Yu. L. Partial structural characterization of a pectin extracted from watermelon cell walls by mild alkali: diss. ... Master Chem. Hangzhou, 1986, 81 p.
- Rodrigez-Carvajal M.A., Tejero-Mateo P., Espartero J.L., Ruiz-Sainz J.E., Buendia-Claveria A.M., Ollero F.J., Yang S.S., Gil-Serrano A.M. *Biochem. J.*, 2001, vol. 357 (2), pp. 505–511. DOI: 10.1042/bj3570505.
- 12. Videcoq P., Barbacci A., Assor C., Magnenet V., Arnould O., Le Gall S., Lahaye M. Journal of Experimental Botany, 2017, vol. 18, pp. 5137–5146. DOI: 10.1093/jxb/erx329.
- Basanta M.F., de Escalada Plá M.F., Stortz C.A., Rojas A.M. Carbohydrate Polymers, 2013, vol. 92, pp. 830–841. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.09.091.
- 14. Muramatsu N., Tanaka K., Asakura T., Haji T. J. Japan. Soc. Hort. Sci., 2004, vol. 73, pp. 534–540.
- 15. Rosik J., Kubala J., Kardosova A., Kovacik V. Chem. Zvesti., 1973, vol. 27, pp. 688-691.
- 16. Hegde S., Maness N.O. J. Amer. Soc. Hort. Sci., 1998, vol. 123, pp. 445-456.
- Brummel D.A., Cin V.D., Crisosto C.H., Labavitch J.M. Journal of Experimental Botany, 2004, vol. 405, pp. 2029– 2039. DOI: 10.1093/jxb/erh227.
- Kan J., Liu J., Jin Ch.H. Journal of Horticultural Science & Biotechnology, 2013, vol. 88, pp. 37–46. DOI: 10.1080/14620316.2013.11512933.
- Vigouroux J., Quémener B., Bonnin E., Lahaye M. Carbohydrate Polymers, 2014, vol. 108, pp. 46–57. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.03.017.
- Lindberg B., Mosihuzzaman M., Nahar N., Abeysekera R.M., Brown R.G., Willison J.H.M. Carbohydrate Research, 1990, vol. 207, pp. 307–310.
- 21. Liu H.-M., Li Y.-R., Wu M., Yin H.-S., Wang X.-D. Industrial Crops & Products, 2018, vol. 111, pp. 615–624. DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.11.035.
- 22. Andersson R., Hoffman J., Nahar N., Scholander E. Carbohydr. Res., 1990, vol. 206, pp. 340-346.
- 23. Ritzoulis C., Marini E., Aslanidou A., Georgiadis N., Karayannakidis P.D., Koukiotis Ch., Filotheou A., Lousinian S., Tzimpilis E. *Food Hydrocolloids*, 2014, vol. 42, pp. 178–186. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2014.03.031.
- 24. Guo J., Guo X., Wang S., Yin Y. *Carbohydr. Polym.*, 2016, vol. 135, pp. 248–255. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.08.068.
- 25. Vignon M.R., Gey C. Carbohydrate Research, 1998, vol. 307, pp. 107–111.
- Carvalho M., Silva B.M., Silva R., Valentão P., Andrade P.B., Bastos M.L. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, vol. 58, pp. 3366–3370. DOI: 10.1021/jf903836k.
- 27. Wang L., Liu H-M., Qin G-Y. Food Chemistry, 2017, vol. 234, pp. 314–322. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.05.002.
- 28. Debeire P., Priem B., Strecker G., Vignon M. *Eur. J. Biochem.*, 1990, vol. 187, pp. 573–580. DOI: 10.1111/j.1432-1033.1990.tb15339.x.
- Zdunek A., Kozioł A., Pieczywek P.M., Cybulska J. Food Bioprocess Technol., 2014, vol. 7, pp. 3525–3535. DOI: 10.1007/s11947-014-1365-z.
- 30. Eklof J.M., Brumer H. Plant Physiology, 2010, vol. 153, pp. 456–466. DOI: 10.1104/pp.110.156844.
- 31. Hirst E.L., Isherwood F.A., Jermyn M.A., Jones J.K.N. Journal of the Chemical Society, 1949, vol. 0, pp. 182–184.
- 32. Dong Y., Zhang Sh., Wang Y. Postharvest Biology and Technology, 2018, vol. 135, pp. 131–140. DOI: 10.1016/j.postharvbio.2017.09.010.
- 33. An, Iinhua. Ph. D. Thesis. Oklahoma State University, 1991.
- 34. Albersheim P., Darvill A., Roberts K., Sederoff R., Staehelin A. Plant Cell Walls, Garland Science, 2010, 430 p.
- 35. Chanda S.K., Hirst E.L., Percival E.G.V. Journal of the Chemical Society, 1951, pp. 1240–1246.
- 36. Pan T.-T., Pu H., Sun D.-W. Postharvest Biology and Technology, 2017, vol. 132, pp. 119–129. DOI: 10.1016/j.postharvbio.2017.05.012.
- 37. Brahem M. Caracterization of non-covalent interactions between cell wall and procyanidins during ripening of pears: Ph. D. thesis, Tech. Sciences and technics of agriculture. Université d'Avignon, 2017.
- 38. Chen P.M., Spotts R.A. Int. J. Fruit Sci., 2005, vol. 5, pp. 3-18. DOI: 10.1300/J492v05n03_02.
- Chundawat S.P.S., Donohoe B.S., Sousa L.D., Elder T., Agarwal U.P., Lu F.C., Ralph J., Himmel M.E., Balan V., Dale B.E. *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, pp. 973–984. DOI: 10.1039/C0EE00574F.
- 40. Schols H.A., Vierhuis E., Bakx E.J., Voragen A.G.J. *Carbohydr. Res.*, 1995, vol. 275, pp. 343–360. DOI: 10.1016/0008-6215(95)00155-M.
- 41. Ahmed A.E., Labavitch J.M. Plant Physiology, 1980, vol. 65, pp. 1009–1013. DOI: 10.1104/pp.65.5.1009.
- 42. Kosmala M., Kolodziejczyk K., Markowski J., Mieszczakowska M., Ginies Ch., Renard C.M.G.C. Food Science and Technology, 2010, vol. 43, pp. 173–180. DOI: 10.1016/j.lwt.2009.06.016.
- 43. Wawer I., Wolniak M., Paradowska K. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 2006, vol. 30, pp. 106–113. DOI: 10.1016/j.ssnmr.2006.05.001.
- 44. Cosgrove D.J., Jarvis M.C. Front Plant Sci., 2012, vol. 3, 204. DOI: 10.3389/fpls.2012.00204.
- 45. Krol B., Galazka-Czarnecka I., Grzelak K. Żywienie Człowieka i Metabolizm, 2005, vol. 32, pp. 214–221.
- Szymanska-Charlot M., Chylinska M., Pieczywek P.M., Rosch P., Shmitt M., Popp J., Zdunek A. *Planta*, 2016, vol. 243, pp. 935–945. DOI: 10.1007/s00425-015-2456-4.
- 47. Walia M., Sharma U., Bhushan Sh., Kumar N., Singh B. Chemistry of Natural Compounds, 2013, vol. 5.

- Vendruscolo F., Albuquerque P.M., Streit F., Esposito E., Ninow J.L. Crit. Rev. Biotechnol., 2008, vol. 28, pp. 1–12. DOI: 10.1080/07388550801913840.
- 49. Hilz H. Characterisation of Cell Wall Polysaccharides in Bilberries and Black Currants: Ph.D. thesis, Chem. The Netherlands, Wageningen University, 2007, 158 p.
- 50. Vidal S., Williams P., O'Neill M.A., Pellerin P. *Carbohydr. Polym.*, 2001, vol. 45, pp. 315–323. DOI: 10.1016/S0144-8617(00)00285-X.
- 51. Hilz H., Bakx E.J., Schols H.A., Voragen A.G.J. *Carbohydrate Polymers*, 2005, vol. 59, pp. 477–488. DOI: 10.1016/j.carbpol.2004.11.002.
- 52. Hilz H., de Jong L.E., Kabel M.A., Schols H.A., Voragen A.G.J. *Journal of Chromatography A*, 2006, vol. 1133, pp. 275–286. DOI: 10.1016/j.chroma.2006.08.024.
- 53. Alvarez E.E., Sanchez P.G. Nutritión Hospitalaria, 2004, vol. 21, pp. 60-71.
- 54. Ishii T., Matsunaga T. Phytochemistry, 2001, vol. 57, pp. 674-696.
- 55. Jenkins D.J.A., Marchie A., Augustin M., Ros E., Kendall C.W.C. *Clinical Nutrition Supplements*, 2004, vol. 1, pp. 39–49. DOI: 10.1016/j.clnu.2004.09.007.
- 56. Bagger-Jorgensen R., Meyer A.S. *European Food Research and Technology*, 2004, vol. 219, pp. 620–629. DOI: 10.1007/s00217-004-1006-2.
- Lahaye M., Falourd X., Quemener B., Ralet M.Ch., Howard W., Dirlewanger E., Arú P. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, vol. 60, pp. 6594–6605. DOI: 10.1021/jf301494j.
- 58. Cornuault V., Pose S., Knox J.P. Data in Brief, 2018, vol. 17, pp. 314–320. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.11.025.
- 59. Abo-Donia F.M. Egyptian J. Nutrition and Feeds, 2008, vol. 11, pp. 511–522.
- 60. Barry J.H., Selvendran S. J. Sci. Food Agric., 1980, vol. 31, pp. 1257–1267.
- 61. Timbault J.-F., Renard C.M.G.C., Guillon F. Modern Methods of Plant Analysis, 1985, vol. 16, p. 33.
- 62. Zykwinska A., Rondeau-Mouro C., Garnier C., Thibault J.-F., Marie-Christine Ralet M.-Ch. *Carbohydrate Polymers*, 2005, vol. 65, pp. 510–520. DOI: 10.1016/j.carbpol.2006.02.012.
- 63. Wang L., Liu F., Wang A., Yu Z., Xu Y., Yang Y. Food Hydrocolloids, 2016, pp. 1–8. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2016.12.003.
- 64. Smith B.G., Harris P.J., Melton L.D., Newman R.H. Physiol. Plant., 1998, vol. 103, pp. 233-246.
- 65. Yasufuku H., Azuma J.-I., Kido Sh., Koshijima T. Agric. Biol. Chem., 1985, vol. 49, pp. 3429–3435.
- 66. Jolie R.P., Fraeye I., Van Loey A.M., Hendrickx M.E. *Carbohydrate Research*, 2011, vol. 346, pp. 1105–1111. DOI: 10.1016/j.carres.2011.04.014.
- 67. Faeghe J., Faramarz K., Hossein K., Saeid H.S. *Carbohydrate Polymers*, 2017, vol. 157, pp. 1315–1322. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.11.013.
- 68. Massiot P., Rouau X., Thibault J.-F. Carbohydrate Research, 1988, vol. 172, pp. 229-242.
- 69. Broxterman S.E., Picouet P., Schols H.A. *Carbohydrate Polymers*, 2017, vol. 177, pp. 58–66. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.08.118.
- Ornelas-Paz J.J., Ruiz-Cruz S., Zamudio-Flores P.B., Cervantes-Paz B., Gardea-Béjar A.A., Pérez-Martínez J.D., Ibarra-Junquera V., Reyes-Hernández J. *Carbohydrate Polymers*, 2015, vol. 115, pp. 112–121. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.08.062.
- 71. Norulfairuz D., Zaidel A. Kinetics of Enzyme-catalyzed Cross-linking of Feruloylated Arabinan Oligosaccharides from Sugar Beet. Graduate Schools Yearbook, 2011.
- 72. Bertin Ch., Rouau X., Thibault J.-F. J. Sci. Food Agric., 1988, vol. 44, pp. 15–29.
- 73. Catherine M.G.C., Jarvis R. Plant Physiology, 1999, vol. 119, pp. 1315–1322.
- 74. Kacurakova M., Capek P., Sasinkova V., Wellner N., Ebringerova A. Carbohydrate Polymers, 2000, vol. 43, pp. 195–203.
- Levigne S.V., Ralet M.-Ch.J., Quéméner B.C., Pollet B.N.-L., Lapierre C., Jean-François J., Thibault J.-F.J. *Plant Physiology*, 2004, pp. 1173–1180. DOI: 10.1104/pp.103.035311.
- Westphal Y., Kühnel S., de Waard P., Hinz S.W.A., Schols H.A., Voragen A.G.J. *Carbohydrate Research*, 2010, vol. 345, pp. 1180–1189.
- 77. Colquhoun I.J., Ralet M.-Ch., Faulds J.-F.C.B., Williamson G. Carbohydrate Research, 1994, vol. 263, pp. 243–256.
- 78. Sun R., Hughes S. Carbohydrate Polymers, 1998, vol. 36, pp. 293–299.
- 79. Sun R., Hughes S. Carbohydrate Polymers, 1999, vol. 38, pp. 273-281.
- 80. Villanueva M.J., Rodriguez M.D. Journal of Chromatography A, 1994, vol. 677, pp. 273-278.
- Vitol I.S., Igoryanova N.A., Meleshkina E.P. Food systems, 2019, vol. 2(4), pp. 18–24. DOI: 10.21323/2618-9771-2019-2-4-18-24.

Received March 25, 2021

Revised November 8, 2021

Accepted November 9, 2021