

УДК 633.161 + 547.458:543.21

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВОДОРАСТВОРИМЫХ β-ГЛЮКАНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ ЭКСТРАКЦИИ ИЗ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ЯЧМЕНЯ

© М.Ф. Ростовская^{1*}, А.Е. Журавлева¹, В.В. Орлова¹, Е.П. Караулова²

¹ Дальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский,
Владивосток, 690922, Россия, rostovskaya.mf@dvfu.ru

² Тихоокеанский филиал ВНИРО (ТИНРО), пер. Шевченко, 4, Владивосток,
690091, Россия

Статья посвящена исследованию дальневосточного ячменя в качестве источника водорастворимых β-глюканов. Определено содержание этих углеводов в 8 сортах дальневосточного ярового ячменя (*Hordeum vulgare* L.), показано, что ряд сортов имеет высокое содержание водорастворимых β-глюканов (>7%) и может быть использован для получения пищевых продуктов, обогащенных пищевыми волокнами, или для выделения β-глюканов с целью получения биологически активных добавок. Проведен сравнительный анализ гравиметрического метода количественного определения β-глюканов в зерне, не требующего специальных наборов реактивов, со стандартным спектрофотометрическим методом. Из сорта ячменя Восточный, имеющего высокое содержание β-глюканов, выделены водорастворимые β-глюканы тремя различными способами: щелочной экстракцией, экстракцией карбонатом натрия и экстракцией с использованием ультразвука. Проведен сравнительный анализ полученных образцов полимеров методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, методом гелепроникающей хроматографии определена их молекулярная масса. Показано, что β-глюканы, выделенные разными способами, отличаются по содержанию примесей и молекулярной массе.

Ключевые слова: ячмень, β-глюканы, экстракция, ИК-спектроскопия, спектроскопия ЯМР, молекулярная масса.

Для цитирования: Ростовская М.Ф., Журавлева А.Е., Орлова В.В., Караулова Е.П. Сравнительная характеристика водорастворимых β-глюканов, полученных различными методами экстракции из дальневосточного ячменя // Химия растительного сырья. 2025. №4. С. 132–141. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250416139>.

Введение

β-Глюканы – это обобщенный термин, обозначающий высокомолекулярные полимеры D-глюкозы, образованные в основном за счет β-1,3 гликозидных связей с различным количеством и β-1,4 и/или β-1,6 гликозидных связей. β-Глюканы являются основными компонентами грибов, водорослей, клеточных стенок дрожжей, также могут быть выделены из бактерий, овса и ячменя. В зависимости от источника получения они образуют две группы – зерновые и незерновые, которые отличаются структурой, молекулярной массой, физическими свойствами и биологической активностью [1–3].

β-Глюканы, полученные из злаков или зерна, имеют линейную структуру и содержат только β-1,3 и β-1,4-гликозидные связи. Это волокнистые структуры, располагающиеся в алейронах, в субалейроновом слое и клеточной стенке эндосперма зерна овса, ячменя, пшеницы и риса. Незерновые β-глюканы представляют собой волокнистые структуры, обнаруженные в дрожжах, грибах, бактериях и водорослях. Они имеют разветвленное строение, в основе которого лежат линейные 1,3-остовы с 1,6-связями в точках разветвлений [1].

β-Глюканы являются пищевой клетчаткой, поскольку бета-конфигурация не переваривается ферментами желудочно-кишечного тракта в организме человека. Биологические функции β-глюканов зависят от строения молекулы. Показано, что зерновые β-глюканы (неразветвленные) способны снижать уровень холестерина, а также регулировать уровень глюкозы в крови после приема пищи [4]. Незерновые (разветвленные) β-глюканы обладают более выраженными иммуномодулирующими функциями и находятся в центре внимания иммуномодуляционных и противораковых исследований [5].

* Автор, с которым следует вести переписку.

По растворимости в воде различают растворимые и нерастворимые β -глюканы. Растворимость этих полимеров зависит от молекулярной массы и структуры, но факторы, влияющие на относительную растворимость глюканов, до конца не определены [6]. Отмечается [7], что молекулярная масса растворимых β -глюканов больше, чем у нерастворимых, при этом на растворимость влияет соотношение 1,3- и 1,4- β -гликозидных связей. Одновременное присутствие 1,3- и 1,4- β связей в молекулах вносит нарушение в структуру цепей β -глюканов, что предотвращает сильные межмолекулярные ассоциации, но позволяет образовывать водородные связи с водой, повышая растворимость этих соединений [6]. Наибольший интерес для исследования представляют водорастворимые β -глюканы, поскольку они способны образовывать вязкие растворы, что вызывает проблемы в пивоварении, при этом положительное влияние β -глюканов на уровень холестерина и глюкозы в сыворотке крови связывают с повышением вязкости содержимого кишечника [8].

Среди зерновых самый высокий уровень водорастворимых β -глюканов имеют ячмень и овес. Высокое содержание этих углеводов в зерне ячменя имеет двойственный характер. β -Глюканы оказывают положительное воздействие на здоровье человека при употреблении в пищу, способствуя снижению уровней холестерина и глюкозы в крови, а также повышая биодоступность минеральных веществ и витаминов [9]. В то же время повышенное количество β -глюканов в ячмене создает большие проблемы в пивоваренной и комбикормовой промышленности. Высокое содержание β -глюканов в зерне способствует образованию очень вязких растворов, что отрицательно влияет на экстрактивность солода, приводит к снижению скорости фильтрации сусла и образованию помутнений в пиве. Также β -глюканы являются антипитательными веществами в кормах для животных, поскольку они ухудшают пищеварение и замедляют рост. Таким образом, информация о содержании β -глюканов в ячмене представляет несомненный интерес для прогнозирования физиологических и технологических свойств зерна.

В настоящее время за рубежом разрабатываются методы селекции, направленные на получение сортов ячменя с высоким или низким содержанием β -глюканов [10]. В зарубежной литературе содержатся многочисленные данные о содержании водорастворимых β -глюканов в различных сортах ячменя, в ряде работ представлены выборки по 150–300 генотипам ячменя Японии [11], США [12], Китая и Австралии [9], в то же время в отечественной литературе такие данные крайне ограничены. Имеются лишь сведения о содержании β -глюканов в ячмене, выращенном в Восточной Сибири [13].

Цель исследования – определение содержания водорастворимых β -глюканов в дальневосточных сортах ячменя, экстракция водорастворимых глюканов различными способами и характеристика полученных полимеров методом ИК-, ЯМР спектроскопии и методом гелепроникающей хроматографии.

Экспериментальная часть

Для исследования использовали 8 сортов ярового ячменя (*Hordeum vulgare* L.) дальневосточной селекции урожая 2022 г. Все образцы выращивались в одном и том же месте и в одних и тех же условиях. Все сорта были получены в ФГБНУ ФНЦ агробиотехнологий Дальнего Востока им. А.К. Чайки г. Уссурийск.

Анализ зерна проводили по стандартным методикам, определяя массу 1000 зерен (ГОСТ 10842-89), содержание влаги (ГОСТ 13586.5-2015. Массовую долю β -глюканов измеряли гравиметрическим [14] и спектрофотометрическим (ЕВС 4.16.3) методами. Для спектрофотометрического метода использовали набор Enzytec™ Color GlucaTest® (E3500), компании NovaBiotec, пробоподготовку для спектрофотометрического метода проводили согласно методике ЕВС 4.5.1, анализ фильтрата проводили при длине волны 550 нм с использованием спектрофотометра UV-1800 Shimadzu. Массовую долю азотистых веществ измеряли по методу Кельдаля (ГОСТ 10846-91).

Для выделения β -глюканов использовали сорт Восточный. Экстракцию глюканов проводили тремя методами: щелочным, при помощи 1М NaOH [15], водным с использованием 5% карбоната натрия [16] и водным с применением ультразвука [17].

ИК-спектры были записаны на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C высокого разрешения были записаны в диметилсульфоксиде (DMCO-d6) на ЯМР-спектрометре Avance 400 МГц (Bruker) при 500.13 и 125.78 МГц соответственно. Химические сдвиги при 2.50 м.д. в спектре ^1H и 39.85 м.д. в спектре ^{13}C были отнесены к DMCO-d6.

Для определения молекулярной массы исследуемых образцов использовали метод геля проникающей хроматографии высокого давления (Agilent Technologies 1260 Infinity) с двумя детекторами: ультрафиолетовый DAD, с поглощением при 280, 230, 210 нм и рефрактометрический RID, колонка TSKgel G

3000PWL, 7.8 мм I.D. × 30 см, скорость потока – 0.3 мл/мин, элюэнт – 10 mM фосфатный буфер, pH 6.9. Колонку калибровали стандартами декстрана с известными значениями молекулярной массы: 25, 50, 80, 150, 500 кДа. Образцы растворяли в 10 mM фосфатном буфере, pH 6.9, нагревая до 60 °C в течение 10 мин при постоянном перемешивании. Затем образцы центрифугировали при 10 тыс. об./мин в течение 5 мин для удаления нерастворимого осадка. Подвижную фазу и исследуемые образцы фильтровали через мембранные фильтры Whatman с размером пор 0.2 мкм. Молекулярную массу рассчитывали по времени удерживания максимума хроматографического пика.

Обсуждение результатов

Согласно литературным данным, содержание водорастворимых β-глюканов в ячмене находится в пределах от 3 до 8.5% [9, 12]. Мы исследовали на содержание β-глюканов 8 сортов ярового ячменя, селекционированного и выращенного в Приморском крае.

Измерение проводили двумя методами: гравиметрическим и спектрофотометрическим. Гравиметрический метод основан на щелочном выделении водорастворимых β-глюканов с последующим осаждением спиртом. Данный метод успешно использовался для количественного определения глюканов в зерне овса [14]. Преимущество метода в том, что он не нуждается в дорогих реактивах и требует только стандартного лабораторного оборудования. Спектрофотометрический метод опирается на специфическое связывание красителя с β-глюканами ячменя, что приводит к образованию окрашенного комплекса, детектируемого на спектрофотометре [18], при этом метод требует специального набора реактивов. Полученные данные представлены в таблице 1.

Согласно полученным результатам, использование данной модификации гравиметрического метода для определения β-глюканов в ячмене привело к заниженным результатам. Предложенный в работе [14] гравиметрический метод основан на щелочной экстракции водорастворимых бета-глюканов из зерна. При этом в литературе отмечается [19], что извлечение β-глюканов из зерновых щелочным методом сталкивается с рядом трудностей.

Процесс выделения глюканов включает три основных стадии: инактивацию эндогенных ферментов, экстракцию β-глюканов щелочью и стадию осаждения. Трудности возникали на этапе нейтрализации щелочного раствора после проведения экстракции. Добавление кислоты приводило к образованию очень вязкого раствора, вследствие чего оказывалось невозможным эффективное перемешивание и использование pH-метра, что усложняло получение необходимого значения pH. При этом любое отклонение от значения pH=7 приводило к неполному осаждению β-глюканов. Следует отметить, что в предложенной методике [14] при экстракции использовали соотношения реагентов, отличные от общепринятых [15, 20].

Содержание водорастворимых глюканов, определенных колориметрическим методом, находилось в пределах 4.7–7.85%. В литературе отмечается, что содержание β-глюканов в ячмене и овсе сильно зависит от генотипа и факторов окружающей среды [9, 13, 21]. Поскольку все сорта выращивались в одном регионе, в один и тот же год, различное содержание β-глюкана в исследованных образцах в основном обусловлено сортовыми факторами и в меньшей степени – влиянием окружающей среды [22].

Из таблицы 1 следует, что сорт Приморский 187 имел самое низкое содержание водорастворимых β-глюканов – 4.7%, остальные сорта – достаточно высокое, сорта Восточный, Приморец, Тихоокеанский, Приморский 230 имели содержание водорастворимых β-глюканов выше 7%, что делает эти сорта перспективными для получения продуктов, обогащенных пищевыми волокнами [23] или для выделения β-глюканов с целью получения биологически активных добавок [24].

Для выделения β-глюканов использовали сорт Восточный. Экстракцию проводили тремя методами: щелочным – при помощи 1M NaOH [15], водным – с использованием 5% карбоната натрия [16] и водным – с применением ультразвука [17]. Выход β-глюканов приведен в таблице 2. Как следует из таблицы, самый высокий выход получился при экстракции щелочью, наименьший – при использовании ультразвука.

Согласно данным спектральных и хроматографических методов исследования, образцы глюканов, полученные различными способами, отличались степенью чистоты и молекулярной массой.

Таблица 1. Показатели зерна ячменя

Сорт	Влажность, %	Масса 1000 зерен, г СВ*	Массовая доля β-глюканов, % СВ* спектрометрический метод	Массовая доля β-глюканов, % СВ* гравиметрический метод
Восточный	8.3±0.1	39.09±0.05	7.46±0.31	5.73±1.11
Приморец	7.9±0.1	36.06±0.12	7.85±0.09	3.53±0.99
Приморский 89	9.0±0.2	37.70±0.18	6.21±0.04	2.67±0.16
Приморский 98	8.9±0.2	37.51±0.12	6.27±0.11	3.04±1.29
Приморский 100	9.8±0.1	32.13±0.10	6.07±0.20	4.70±0.85
Приморский 187	8.2±0.1	34.68±0.15	4.70±0.28	3.23±0.48
Приморский 230	9.7±0.1	34.66±0.13	7.04±0.31	2.31±0.40
Тихоокеанский	8.8±0.2	34.19±0.13	7.22±0.11	3.21±0.49

СВ* – сухое вещество.

Таблица 2. Выход β-глюканов и содержание азотистых веществ в полученных образцах в зависимости от метода экстракции

Показатель \ Экстрагент	NaOH	Na ₂ CO ₃	Ультразвук
Выход, %	6.5±0.3	5.53±0.5	2.40±0.1
Содержание азотистых веществ, %	4.59±0.04	3.63±0.09	2.97±0.13

В ИК-спектрах всех соединений отмечены типичные сигналы полисахаридов глюкозы (рис. 1), но отмечаются различия в интенсивности полос поглощения, а также смещение положений максимумов некоторых из них. Во всех спектрах присутствует широкая полоса 3300–3340 см⁻¹, что свидетельствует о наличии гидроксильной группы, и ряд полос в интервале 1200–800 см⁻¹. В этой области проявляются связи С-О и С-О-С, и эту область иногда называют «отпечатком пальцев полисахаридов», поскольку положение полос позволяет идентифицировать тип связей в цепях полисахаридов [17]. Во всех спектрах присутствует полоса в интервале 1030–1075 см⁻¹, отвечающая колебаниям С-О связи спиртовых групп [25, 26]. Полосы в области 1175–1140 см⁻¹ относятся к гликозидным связям в полисахаридах. В ИК-спектре соединения 1 (NaOH) наблюдается полоса поглощения 1153 см⁻¹. Согласно литературным данным [26, 27], полосы поглощения в интервале 1152–1165 см⁻¹ относятся к β-гликозидным связям в глюканах. Ахмад и др. [26] полагают, что полосы при 1074 и 1156 см⁻¹ указывают на линейную структуру β-D-глюкана с 1-3β-гликозидными связями. В соединении 1 эти полосы присутствуют, в спектрах соединений 2 (Na₂CO₃) и 3 (ультразвук) полоса 1153 см⁻¹ оказывается перекрыта широкой полосой, относящейся к колебанию связи С-О гидроксильных групп. В спектре соединения 2 имеется полоса 820 см⁻¹, отсутствующая в других спектрах. По некоторым данным, этот пик может свидетельствовать о наличии α-глюканов [28], но данные спектра ЯМР ¹³C это не подтвердили. Во всех спектрах присутствуют полосы в интервале 1510–1565 см⁻¹ (N-H амид II) и 1651–1658 см⁻¹ (C=O амид I), что может свидетельствовать о загрязненности образцов белком. Наличие белка в образцах подтверждено анализом на азот (табл. 2).

Спектры ЯМР ¹³C всех образцов были достаточно похожи. Во всех спектрах отмечены сигналы при 109.9; 83.6 ; 79.6; 79.1; 73.6; 72.3; 71.9; 60.8; 59.1 м.д.

Распределение сигналов в спектрах ЯМР ¹³C сопоставимо с литературными данными [29, 30].

В слабом поле во всех спектрах присутствует сигнал при 109.9 м.д., что соответствует сигналу β-аномерного атома углерода C1 (рис. 2). Пик при 83.6 м.д. принадлежит атому углерода C3', связанному гликозидной связью, сигнал при 79.6 м.д. отнесен к атому C4, связанному гликозидной связью. Пик в области 79.1 м.д. принадлежит атому C5, сигналы в области 73.6–71.9 м.д. – атому C2 и атомам C3, C4', не связанным гликозидными связями. Сигнал атома C6 наблюдается в более сильном поле в виде 2 пиков – 60.8 и 59.2 м.д. Согласно литературным данным, это связано с разными связями в остатке глюкозы. Там, где присутствует 1-3 связь, сигнал проявляется в более слабом поле, в кольце с 1-4 связью он слегка сдвинут в сильное поле [29].

Результаты определения молекулярной массы (ММ), полученные с использованием метода гелепроникающей хроматографии высокого давления с двумя детекторами: ультрафиолетовым (DAD), с поглощением при 280 нм и рефрактометрическим (RID), представлены в таблице 3.

Использование гелехроматографии показало, что способ экстракции влияет на молекулярную массу (МВ) β-глюканов. Также вероятно, что в состав полученных соединений входят либо белки, либо комплексы белок-глюкан, что подтверждается различиями в хроматографических профилях полученных на DAD и RID.

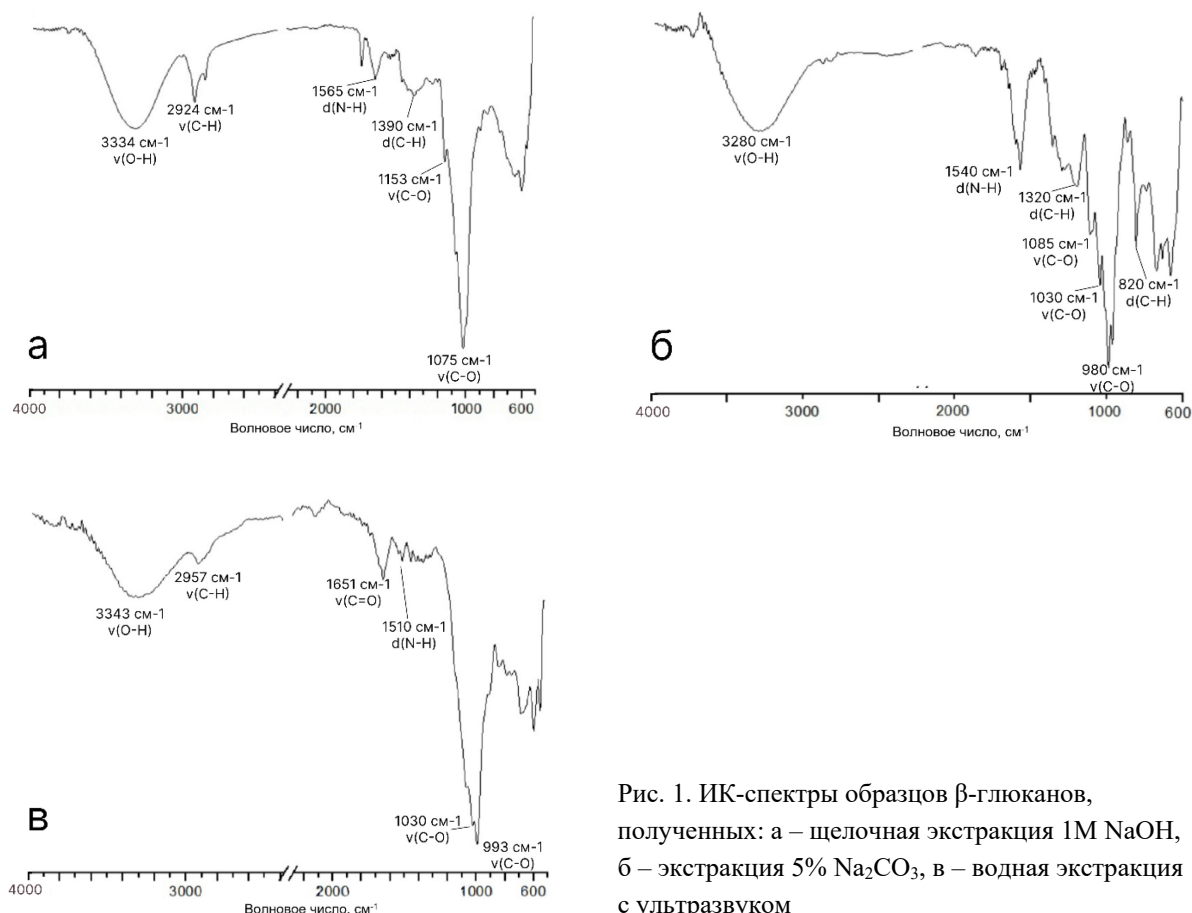


Рис. 1. ИК-спектры образцов β-глюканов, полученных: а – щелочная экстракция 1М NaOH, б – экстракция 5% Na₂CO₃, в – водная экстракция с ультразвуком

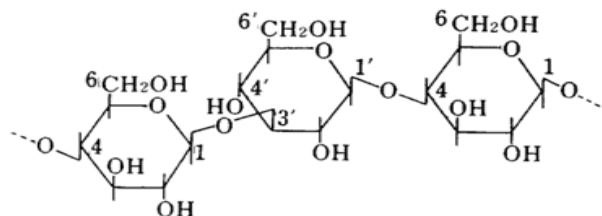


Рис. 2. Формула зернового β-глюкана

При щелочной экстракции доля высокомолекулярных веществ с ММ 480–500 кДа составляет 11.3 (RID) и 16.04 (DAD) % от всех водорастворимых компонентов. Далее, при увеличении времени удерживания (ВУ), элюируются вещества с ММ 170 и 21 кДа, относительное содержание которых составляет 2.67 и 4.91% соответственно (RID). На хроматографическом профиле с DAD (280 нм) видно, что пики, регистрируемые на RID при ВУ=21–27 мин, соответствуют пикам на DAD, в этом же диапазоне ВУ. По всей видимости, в это время элюируются белки, а также комплексы белок-глюкан. При увеличении ВУ до 31 мин и выше на DAD фиксируются небольшие пики, относительная доля которых составляет 4.17%. Относительное содержание веществ, регистрируемых RID при этих же значениях ВУ составляет 70.36%. Можно предполагать, что это глюканы без примеси белковых компонентов, масса этих компонентов составляет менее 20 кДа.

При экстракции карбонатом натрия данные, полученные с RID, свидетельствуют о наличии двух групп веществ. ММ первой группы соответствует диапазону 21–315 кДа, где основными компонентами являются глюканы с ММ 170 и 32 кДа, относительная доля которых составляет 10 и 16% соответственно. Вторая группа содержит низкомолекулярные компоненты (ММ ≤18 кДа), доля которых составляет 57.16%. Сопоставление с хроматографическим профилем DAD позволяет предположить, что глюканы, не содержащие белковые примеси, элюируются при ВУ=20–22 мин, что соответствует ММ=67–315 кДа и при ВУ ≥26 мин, что соответствует ММ ≤18 кДа.

Таблица 3. Молекулярно-массовое распределение компонентов экстрактов глюканов ячменя

DAD, 280 нм			RID		
ВУ*, мин	ММ**, кДа	%	ВУ, мин	МВ, кДа	%
образец 1 (щелочная экстракция)					
21.349	480	16.04	21.008	>500	11.30
24.661	27.5	9.32	21.695	170	2.67
24.855	24.3	11.46	25.611	21	4.91
27.379	≤20	59.0	27.087	<20	10.76
31.129	<20	1.97	28.642	<20	21.37
32.001	<20	0.24	31.457	<20	23.09
32.695	<20	0.64	31.790	<20	10.96
34.867	<20	1.32	32.956	<20	9.48
			33.379	<20	5.46
образец 2 (экстракция карбонатом натрия)					
23.196	34.48	72.55	20.110	315.25	5.57
25.211	22.69	26.34	21.521	170.43	10.67
31.461	6.3	0.69	22.680	67.45	4.71
51.222	<1	0.42	23.551	32.4	16.52
			25.438	21.36	5.37
			26.013	18.00	3.57
			26.877	12.94	3.77
			31.740	5.94	24.47
			33.118	4.17	15.89
			42.955	<1	0.61
			52.899	<1	8.85
образец 3 (ультразвуковая экстракция)					
25.95	18.37	95.87	20.65	260.0	8.34
51.61	<1	1.11	21.31	192.08	14.87
53.63	<1	3.03	22.67	67.93	8.94
			24.35	27.73	58.22
			31.96	5.66	7.55
			53.63	<1	1.13
			57.67	<1	0.95

*Время удерживания, ** Молекулярная масса.

При ультразвуковой обработке разница в хроматографических профилях между RID и DAD существенна. Так, на DAD определяется один максимум, относительная доля которого составляет 95.87%, ВУ соответствует ММ=18.37 кДа. На RID регистрируется сложный сигнал, включающий четыре максимума, которым соответствуют ММ от 27 до 260 кДа. Основным компонентом, доля которого составляет 58.22%, является вещество с ММ=27.73 кДа. Суммарная доля высокомолекулярных компонентов составляет 23.21%. Сопоставляя ВУ хроматографических профилей DAD и RID, можно сделать предположение, что при обработке ультразвуком выделяются глюканы с ММ≥27 кДа (диапазон 27–260 кДа), не содержащие белковые примеси. По всей видимости, под действием ультразвука меняется конформация белка, разрушаются водородные связи, уменьшается размер частиц белковых агрегатов с выделением короткоцепочечных пептидов [31].

Таким образом, показано, что способ экстракции влияет на молекулярно-массовое распределение получаемых глюканов. При щелочной экстракции выделяется более 70% низкомолекулярных компонентов с массой менее 20 кДа. При экстракции карбонатом натрия доля низкомолекулярных глюканов с ММ ниже 21 кДа составляет около 50%. При экстракции с помощью ультразвука доля компонентов с ММ выше 27 кДа достигает 90%, а доля веществ с МВ 192–260 кДа составляет 23%. При этом в данном исследовании мы получили водорастворимые β-глюканы с более низкой молекулярной массой, по сравнению с литературными данными [32, 33].

Проведенный анализ выявил, что сорта Приморского ячменя Восточный, Приморец, Приморский 230, Тихоокеанский имеют высокое содержание β-глюканов (>7%) и могут быть использованы для получения продуктов, обогащенных пищевыми волокнами или для выделения β-глюканов с целью получения биологически активных добавок.

Из сорта ячменя Восточный, имеющего высокое содержание β-глюканов, выделены водорастворимые β-глюканы тремя различными способами: щелочной экстракцией, экстракцией карбонатом натрия и экстракцией с использованием ультразвука. Проведен сравнительный анализ полученных образцов методом

ИК- и ЯМР-спектроскопии, методом геляпроникающей хроматографии определена их молекулярная масса. Показано, что β -глюканы, выделенные разными способами, отличаются по содержанию примесей и молекулярной массе.

Финансирование

Работа выполнена в рамках реализации стратегического проекта «Науки о жизни: Биомедицина» программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030», инициативная тематика №24-01-3.04-0003, проект «Биофармацевтические технологии для персонализированной медицины и здоровьесбережения».

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Nakashima A., Yamada K., Iwata O. β -Glucan in Foods and its Physiological Functions // Journal of Nutrition and Scintific Vitaminology. 2018. Vol. 64. Pp. 8–17. <https://doi.org/10.3177/jnsv.64.8>.
2. Zhu F., Du B., Xu B. A critical review on production and industrial applications of beta-glucans // Food Hydrocolloids. 2016. Vol. 52, no. 1. Pp. 275–288. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.07.003>.
3. Kaur R., Sharma M., Ji D., Xu M., Agyei D. Structural features, modification, and functionalities of beta glucan // Fibers. 2019. Vol. 8, no. 1. <https://doi.org/10.3390/fib8010001>.
4. Maheshwari G., Sowrirajan S., Joseph B. Extraction and isolation of β -glucan from grain sources – A review // Food Science. 2017. Vol. 82, no. 7. Pp. 1535–1545. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.13765>.
5. Murphy E.J., Rezoagli E., Major I., Rowan N.J., Laffey J.G. β -Glucan metabolic and immunomodulatory properties and potential for clinical application // Journal of Fungi. 2020. Vol. 6, no. 4. Pp. 356–392. <https://doi.org/10.3390/jof6040356>.
6. Lee Y.-T., Bamforth C.W. Variations in solubility of barley β -glucan during malting and impact on levels of β -glucan in wort and beer // J. Am. Soc. Brew. Chem. 2009. Vol. 67, no. 2. Pp. 67–71. <https://doi.org/10.1094/ASBCJ-2009-0226-01>.
7. Gajdos'ova' A., Petrula'kova' Z., Havrlentova' M., C'ervena' V., Hozova' B., S'turdi'k E., Kogan G. The content of water-soluble and water-insoluble b-D-glucans in selected oats and barley varieties // Carbohydrate Polymers. 2007. Vol. 70, no. 1. Pp. 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.03.001>.
8. Virkki L., Johansson L., Ylinen M., Maunu S., Ekholm P. Structural characterization of water-insoluble nonstarchy polysaccharides of oats and barley // Carbohydrate Polymers. 2005. Vol. 59, no. 3. Pp. 357–366. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.10.006>.
9. Zhang G., Wang J., Chen J. Analysis of β -glucan content in barley cultivars from different locations of China // Food Chem. 2002. Vol. 79, no. 2. Pp. 251–254. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00127-9](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00127-9).
10. Walling J.G., Sallam A.H., Steffenson B.J., Henson C., Vinje M.A., Mahalingam R. Quantitative trait loci impacting grain β -glucan content in wild barley (*Hordeum vulgare* ssp. *spontaneum*) reveals genes associated with cell wall modification and carbohydrate metabolism // Crop Science. 2022. Vol. 62, no. 3. Pp. 1213–1227. <https://doi.org/10.1002/csc2.20734>.
11. Kato T., Sasaki A., Taleda G. Genetic Variation of β -glucan contents and β -glucanase activities in barley, and their relationships to malting quality // Japanese J. Breeding. 1995. Vol. 45, no. 4. Pp. 471–477. <https://doi.org/10.1270/jsbbs1951.45.471>.
12. Han F., Ullrich S.E., Chirat S., Menteur S., Jestin L., Sarrafi A., Hayes P.M., Jones B., Blake T.K., Wesenberg D.M., Kleinhofs A., Kilian A. Mapping of β -glucan content and β -glucanase activity loci in barley grain and malt // Theor. Appl. Genet. 1995. Vol. 91, no. 6-7. Pp. 921–927. <https://doi.org/10.1007/BF00223901>.
13. Полонский В.И., Сурин Н.А., Герасимов С.А., Липшин А.Г., Сумина А.В., Зюте С.А. Оценка образцов ячменя на содержание β -глюканов в зерне и другие ценные признаки в условиях Восточной Сибири // Труды по прикладной ботанике, генетике и селекции. 2021. Т. 182, №1. С. 48–57. <https://doi.org/10.30901/2227-8834-2021-1-48-58>.
14. Попов В.С., Перчук И.Н., Хорева В.И. Гравиметрический метод количественного определения растворимых бета-глюканов в зерне овса // Биотехнология и селекция растений. 2021. Т. 4, №1. С. 5–12. <https://doi.org/10.30901/2658-6266-2021-1-o1>.
15. Ahmad A., Anjum F.M., Zahoor T., Nawaz H., Din A. Physicochemical and functional properties of barley b-glucan as affected by different extraction procedures // International Journal of Food Science and Technology. 2009. Vol. 44. Pp. 181–187. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2008.01721>.
16. Beer M., Arrigoni E. Extraction of oat gum from oat bran: effects of process on yield, molecular weight distribution, viscosity and (1 \rightarrow 3)(1 \rightarrow 4)- β -D-glucan content of the gum // Cereal Chemistry. 1996. Vol. 73. Pp. 58–62.

17. Sourki A., Koochehi A., Elahi M. Ultrasound-assisted extraction of β -d-glucan from hull-less barley: Assessment of physicochemical and functional properties // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2017. Vol. 95. Pp. 462–475. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.10.111>.
18. Freijee F.J.M. Determination of the high molecular weight β -glucan content of malt wort by a spectrophotometric method – Determination of the accuracy, repeatability and reproducibility // *J. Inst. Brew.* 2005. Vol. 111, no. 3. Pp. 341–343. <https://doi.org/10.1002/j.2050-0416.2005.tb00694.x>
19. Brennan C.S., Cleary L.J. The potential use of cereal (1-3,1-4)- β -D-glucans as functional food ingredients // *Journal of Cereal Science*. 2005. Vol. 42, no. 1. Pp. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2005.01.002>.
20. Bhatti R.S. Laboratory and pilot plant extraction and purification of b-glucans from hull-less barley and oat bran // *Journal of Cereal Science*. 1995. Vol. 22. Pp. 163–170. [https://doi.org/10.1016/0733-5210\(95\)90046-2](https://doi.org/10.1016/0733-5210(95)90046-2).
21. Perez-Vendrell A.M., Brufau J., Molina-Cano J.L., Francesch M., Guasch J. Effects of cultivar and environment on (1/3), (1/4)- β -glucan content and acid extract viscosity of Spanish barleys // *Journal of Cereal Science*. 1996. Vol. 23. Pp. 285–292. <https://doi.org/10.1006/jcs.1996.0029>.
22. Miller S.S., Vincent D.J., Weisz J., Fulcher R.G. Oat β -glucans. An evaluation of eastern Canadian cultivars and un-registered lines // *Canadian Journal of Plant Science*. 1993. Vol. 73, no. 2. Pp. 429–436.
23. Cavallero A., Empilli S., Brigheni F., Stanca A.M. High (1-3,1-4)- β -glucan barley fractions in bread making and their effects on human glycemic response // *Journal of Cereal Science*. 2002. Vol. 36, no. 1. Pp. 59–66.
24. Venkatachalam G., Arumugam S., Doble M. Industrial production and applications of α/β linear and branched glucans // *Indian Chemical Engineer*. 2021. Vol. 63, no. 5. Pp. 533–547. <https://doi.org/10.1080/00194506.2020.1798820>.
25. Limberger-Bayer V.M., Francisco A., Chan A., Oro T., Ogliari P.J., Barreto P.L.M. Barley β -glucans extraction and partial characterization // *Food Chemistry*. 2014. Vol. 154. Pp. 84–89. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.12.104>.
26. Ahmad A., Anjum F.M., Zahoor T., Nawaz H., Ahmed Z. Extraction and characterization of β -glucan from oat for industrial utilization. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2010. Vol. 46, no. 3. Pp. 304–309. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2010.01.002>.
27. Seefeldt H.F., Blennow A., Jespersen B.M., Wollenweber B., Engelsen S.B. Accumulation of mixed linkage (1 \rightarrow 3) (1 \rightarrow 4)- β -D-glucan during grain filling in barley: A vibrational spectroscopy study // *Journal of Cereal Science*. 2009. Vol. 49, no. 1. Pp. 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2008.06.012>.
28. Zhang P., Zhang L., Cheng S. Chemical Structure and Molecular Weights of α -(1 \rightarrow 3)-D-Glucan from *Lentinus edodes* // *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*. 1999. Vol. 63, no. 7. Pp. 1197–1202. <https://doi.org/10.1271/bbb.63.1197>.
29. Ghotra B.S., Vasanthan T., Temelli F. Structural characterization of barley b-glucan extracted using a novel fractionation technique // *Food Research International*. 2008. Vol. 41. Pp. 957–969. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2008.07.008>.
30. Zhao L., Lin S., Lin J., Wu J., Chen H. Effect of acid hydrolysis on the structural and antioxidant characteristics of β -glucan extracted from Qingke (Tibetan hulless barley) // *Front Nutr*. 2022. Vol. 9. 1052901. <https://doi.org/10.3389/fnut.2022.1052901>.
31. Tawalbeh D., Ahmad W.A.N.W., Sarbon N.M. Effect of ultrasound pretreatment on the functional and bioactive properties of legumes protein hydrolysates and peptides: A comprehensive review // *Food Reviews International*. 2023. Vol. 39, no. 8. Pp. 5423–5445. <https://doi.org/10.1080/87559129.2022.2069258>.
32. Rimsten L., Stenberg T., Andersson R., Andersson A., Åman P. Determination of β -glucan molecular weight using SEC with calcofluor detection in cereal extracts // *Cereal Chem*. 2003. Vol. 80, no. 4. Pp. 485–490. <https://doi.org/10.1094/cchem.2003.80.4.485>.
33. Mikkelsen M.S., Jespersen B.M., Larsen F.H., Blennow A., Engelsen S.B. Molecular structure of large-scale extracted b-glucan from barley and oat: Identification of a significantly changed block structure in a high b-glucan barley mutant // *Food Chemistry*. 2013. Vol. 136, no. 1. Pp. 130–138.

Поступила в редакцию 8 ноября 2024 г.

После переработки 14 января 2025 г.

Принята к публикации 13 февраля 2025 г.

Rostovskaya M.F.^{1*}, Zhuravleva A.Ye.¹, Orlova V.V.¹, Karaulova Ye.P.² COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF WATER-SOLUBLE β -GLUCANS OBTAINED FROM FAR EASTERN BARLEY BY VARIOUS EXTRACTION METHODS

¹ Far Eastern Federal University, Ayaks, 10, Russky Island, Vladivostok, 690922, Russia, rostovskaya.mf@dvfu.ru

² Pacific Branch of VNIRO (TINRO), Shevchenko Lane, 4, Vladivostok, 690091, Russia

This article examines Far Eastern barley as a source of water-soluble β -glucans. The content of these carbohydrates in eight Far Eastern spring barley (*Hordeum vulgare* L.) varieties was determined. It was shown that a number of varieties have high content of water-soluble β -glucans (>7%) and can be used to produce food products enriched with dietary fiber or to isolate β -glucans for the production of biologically active supplements. A comparative analysis of a gravimetric method for the quantitative determination of β -glucans in grain, which does not require special reagent kits, was conducted with a standard spectrophotometric method. Water-soluble β -glucans were isolated from the Vostochny barley variety, which has a high β -glucan content, using three different methods: alkaline extraction, sodium carbonate extraction, and ultrasound-assisted extraction. A comparative analysis of the obtained polymer samples was conducted using IR and NMR spectroscopy, and their molecular weight was determined using gel permeation chromatography. It was shown that β -glucans isolated by different methods differ in impurity content and molecular weight.

Keywords: barley, β -glucans, extraction, IR spectroscopy, NMR spectroscopy, molecular weight.

For citing: Rostovskaya M.F., Zhuravleva A.Ye., Orlova V.V., Karaulova Ye.P. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2025, no. 4, C. 132–141. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250416139>.

References

1. Nakashima A., Yamada K., Iwata O. *Journal of Nutrition and Scientific Vitaminology*, 2018, vol. 64, pp. 8–17. <https://doi.org/10.3177/jnsv.64.8>.
2. Zhu F., Du B., Xu B. *Food Hydrocolloids*, 2016, vol. 52, no. 1, pp. 275–288. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.07.003>.
3. Kaur R., Sharma M., Ji D., Xu M., Agyei D. *Fibers*, 2019, vol. 8, no. 1. <https://doi.org/10.3390/fib8010001>.
4. Maheshwari G., Sowrirajan S., Joseph B. *Food Science*, 2017, vol. 82, no. 7, pp. 1535–1545. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.13765>.
5. Murphy E.J., Rezoagli E., Major I., Rowan N.J., Laffey J.G. *Journal of Fungi*, 2020, vol. 6, no. 4, pp. 356–392. <https://doi.org/10.3390/jof6040356>.
6. Lee Y.-T., Bamforth C.W. *J. Am. Soc. Brew. Chem.*, 2009, vol. 67, no. 2, pp. 67–71. <https://doi.org/10.1094/ASBCJ-2009-0226-01>.
7. Gajdos'ova' A., Petrula'kova' Z., Havrlentova' M., C'ervena' V., Hozova' B., S'turdi'k E., Kogan G. *Carbohydrate Polymers*, 2007, vol. 70, no. 1, pp. 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.03.001>.
8. Virkki L., Johansson L., Ylinen M., Maunu S., Ekholm P. *Carbohydrate Polymers*, 2005, vol. 59, no. 3, pp. 357–366. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.10.006>.
9. Zhang G., Wang J., Chen J. *Food Chem.*, 2002, vol. 79, no. 2, pp. 251–254. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00127-9](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00127-9).
10. Walling J.G., Sallam A.H., Steffenson B.J., Henson C., Vinje M.A., Mahalingam R. *Crop Science*, 2022, vol. 62, no. 3, pp. 1213–1227. <https://doi.org/10.1002/csc2.20734>.
11. Kato T., Sasaki A., Taleda G. *Japanese J. Breeding*, 1995, vol. 45, no. 4, pp. 471–477. <https://doi.org/10.1270/jsbbs1951.45.471>.
12. Han F., Ullrich S.E., Chirat S., Menteur S., Jestin L., Sarrafi A., Hayes P.M., Jones B., Blake T.K., Wesenberg D.M., Kleinhofs A., Kilian A. *Theor. Appl. Genet.*, 1995, vol. 91, no. 6-7, pp. 921–927. <https://doi.org/10.1007/BF00223901>.
13. Polonskiy V.I., Surin N.A., Gerasimov S.A., Lipshin A.G., Sumina A.V., Zyute S.A. *Trudy po prikladnoy botanike, genetike i seleksii*, 2021, vol. 182, no. 1, pp. 48–57. <https://doi.org/10.30901/2227-8834-2021-1-48-58>. (in Russ.).
14. Popov V.S., Perchuk I.N., Khoreva V.I. *Biotehnologiya i seleksiya rasteniy*, 2021, vol. 4, no. 1, pp. 5–12. <https://doi.org/10.30901/2658-6266-2021-1-o1>. (in Russ.).
15. Ahmad A., Anjum F.M., Zahoor T., Nawaz H., Din A. *International Journal of Food Science and Technology*, 2009, vol. 44, pp. 181–187. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2008.01721>.
16. Beer M., Arrigoni E. *Cereal Chemistry*, 1996, vol. 73, pp. 58–62.
17. Sourki A., Koocheki A., Elahi M. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, vol. 95, pp. 462–475. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.10.111>.
18. Freijee F.J.M. *J. Inst. Brew.*, 2005, vol. 111, no. 3, pp. 341–343. <https://doi.org/10.1002/j.2050-0416.2005.tb00694.x>.
19. Brennan C.S., Cleary L.J. *Journal of Cereal Science*, 2005, vol. 42, no. 1, pp. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2005.01.002>.
20. Bhatta R.S. *Journal of Cereal Science*, 1995, vol. 22, pp. 163–170. [https://doi.org/10.1016/0733-5210\(95\)90046-2](https://doi.org/10.1016/0733-5210(95)90046-2).
21. Perez-Vendrell A.M., Brufau J., Molina-Cano J.L., Francesch M., Guasch J. *Journal of Cereal Science*, 1996, vol. 23, pp. 285–292. <https://doi.org/10.1006/jcrs.1996.0029>.
22. Miller S.S., Vincent D.J., Weisz J., Fulcher R.G. *Canadian Journal of Plant Science*, 1993, vol. 73, no. 2, pp. 429–436.
23. Cavallero A., Empilli S., Brigheni F., Stanca A.M. *Journal of Cereal Science*, 2002, vol. 36, no. 1, pp. 59–66.

* Corresponding author.

24. Venkatachalam G., Arumugam S., Doble M. *Indian Chemical Engineer*, 2021, vol. 63, no. 5, pp. 533–547. <https://doi.org/10.1080/00194506.2020.1798820>.
25. Limberger-Bayer V.M., Francisco A., Chan A., Oro T., Ogliari P.J., Barreto P.L.M. *Food Chemistry*, 2014, vol. 154, pp. 84–89. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.12.104>.
26. Ahmad A., Anjum F.M., Zahoor T., Nawaz H., Ahmed Z. *Journal of Biological Macromolecules*, 2010, vol. 46, no. 3, pp. 304–309. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2010.01.002>.
27. Seefeldt H.F., Blennow A., Jespersen B.M., Wollenweber B., Engelsen S.B. *Journal of Cereal Science*, 2009, vol. 49, no. 1, pp. 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2008.06.012>.
28. Zhang P., Zhang L., Cheng S. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 1999, vol. 63, no. 7, pp. 1197–1202. <https://doi.org/10.1271/bbb.63.1197>.
29. Ghotra B.S., Vasanthan T., Temelli F. *Food Research International*, 2008, vol. 41, pp. 957–969. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2008.07.008>.
30. Zhao L., Lin S., Lin J., Wu J., Chen H. *Front Nutr.*, 2022, vol. 9, 1052901. <https://doi.org/10.3389/fnut.2022.1052901>.
31. Tawalbeh D., Ahmad W.A.N.W., Sarbon N.M. *Food Reviews International*, 2023, vol. 39, no. 8, pp. 5423–5445. <https://doi.org/10.1080/87559129.2022.2069258>.
32. Rimsten L., Stenberg T., Andersson R., Andersson A., Åman P. *Cereal Chem.*, 2003, vol. 80, no. 4, pp. 485–490. <https://doi.org/10.1094/cchem.2003.80.4.485>.
33. Mikkelsen M.S., Jespersen B.M., Larsen F.H., Blennow A., Engelsen S.B. *Food Chemistry*, 2013, vol. 136, no. 1, pp. 130–138.

Received November 8, 2024

Revised January 14, 2025

Accepted February 13, 2025

Сведения об авторах

Ростовская Марина Феликсовна – кандидат химических наук, доцент кафедры продуктов питания из растительного сырья, rost-mf@mail.ru; rostovskaya.mf@dvfu.ru

Журавлева Анна Евгеньевна – студент магистратуры, zhuravleva.ae@dvfu.ru

Орлова Владислава Васильевна – студент магистратуры, orlova.vv@dvfu.ru

Караулова Екатерина Павловна – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, доцент, karaulova.ep@dvfu.ru

Information about authors

Rostovskaya Marina Felixovna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Plant-Based Food Products, rost-mf@mail.ru; rostovskaya.mf@dvfu.ru

Zhuravleva Anna Evgenievna – student, zhuravleva.ae@dvfu.ru

Orlova Vladislava Vasilievna – student, orlova.vv@dvfu.ru

Karaulova Ekaterina Pavlovna – Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher, Associate Professor, karaulova.ep@dvfu.ru