

УДК 547.455.526, 544.478

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ β-ГЛЮКАНОВ ИЗ СЕЛЕКЦИОННОГО ВОСТОЧНО-СИБИРСКОГО ЯЧМЕНЯ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ БЕСКИСЛОТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

© Ю.Н. Маляр^{1,2}, В.С. Боровкова^{1,2*}, С.А. Герасимов³, М.И. Глазырина^{1,2}, А.Г. Липшин³

¹ Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036, Россия, yumalyar@gmail.com

² Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79/4, Красноярск,
660041, Россия

³ Красноярский научно-исследовательский институт сельского хозяйства,
ФИЦ КНЦ СО РАН, пр. Свободный, 66, 660041, Россия

Настоящее исследование направлено на изучение структурных особенностей β-глюканов как биологических макромолекул с огромным потенциалом, а также оценку их антиоксидантной активности. В результате работы было установлено, что на содержание β-глюканов в зерне наибольшее влияние оказывает именно генотип, составляя 78.0% значимости. В процессе исследований по содержанию β-глюканов в зерне выявлено достоверное преимущество почти всех изученных сортов по сравнению со стандартом Такмак. Для изучения структурных характеристик β-глюканов был получен твердый продукт из зерна ярового ячменя сорта Ача. Методом гель-проникающей хроматографии установлено, что вне зависимости от способа высушивания реакционной смеси (термическое/лиофилизация) получены образцы с высокой чистотой и однородной структурой. При этом молекулярные массы образцов β-глюкана, полученных после термической сушки и после лиофилизации, составляют 2836 и 2846 г/моль соответственно. Кроме того, оценка антиоксидантной активности показала, что полученные образцы обладают достаточно эффективной способностью к ингибированию свободных радикалов, достигая максимума до 40.56±0.46% при концентрации 5 мг/мл. Таким образом, определение содержания β-глюканов с учетом сортовых особенностей, условий выращивания ячменя, а также разработка эффективных способов их извлечения, несомненно, обеспечит получение продукта с высокой степенью чистоты, который может быть использован в различных сферах.

Ключевые слова: ячмень, β-глюкан, бескислотная экстракция, гель-проникающая хроматография, антиоксидантная активность.

Для цитирования: Маляр Ю.Н., Боровкова В.С., Герасимов С.А., Глазырина М.И., Липшин А.Г. Структурные особенности и антиоксидантная активность β-глюканов из селекционного восточно-сибирского ячменя, полученных с помощью бескислотной экстракции // Химия растительного сырья. 2025. №4. С. 142–150. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250418190>.

Введение

В последнее время важность зерен ячменя (*Hordeum vulgare* L.) возросла из-за их высокого содержания растворимой клетчатки, особенно как богатого источника β-глюкана. Ячмень считается наиболее подходящим зерном в рационе человека благодаря своим питательным свойствам и химическому составу, в частности, высокому содержанию пищевых волокон и высокой доли растворимых вязких пищевых волокон [1, 2]. β-глюкан (БГ) – это водорастворимый, вязкий полисахарид с линейной структурой, который состоит из D-глюкозы с β-(1→3) и β-(1→4) гликозидными связями (рис. 1), присутствующий в эндоспермических клеточных стенках овса, ячменя, ржи и других злаков [3, 4]. Наряду с целлюлозой и гемицеллюлозами БГ входят в группу пищевых волокон, которые играют ключевую роль в улучшении липидного профиля крови, снижении уровня холестерина и глюкозы в крови, а также нормализации артериального давления. Фундаментальное свойство β-глюканов, обуславливающее их физиологическое действие, это устойчивость к перевариванию в верхних отделах желудочно-кишечного тракта [5].

* Автор, с которым следует вести переписку.

Достигая кишечника, они действуют как специфические паттерны, распознаваемые рецепторами иммунной системы. Регулярное потребление β -глюканов в количестве 25–35 г/сутки ассоциировано со снижением риска развития ишемической болезни сердца, инсульта и диабета [6, 7]. Помимо пользы для здоровья, они ценятся в пищевой промышленности за свои функциональные свойства, такие как способность эмульгировать, загущать и удерживать воду [5, 8].

Структурное разнообразие БГ, определяемое типом связей (β -(1,3), β -(1,4) или β -(1,6)) и степенью разветвленности, напрямую влияет не только на их биологическую активность, но и на методы выделения [9]. Именно сложность клеточной матрицы, в которую встроены эти полисахариды – крахмал и белки в злаках, хитин и маннаны в дрожжах и грибах – делает процесс экстракции и очистки критически важным этапом, определяющим конечное качество и функциональные свойства полисахарида [1]. Для выделения β -глюкана можно использовать различные способы, такие как сухой помол, мокрый помол, просеивание, воздушная сепарация и экстракция растворителем [10]. Очищенный полисахарид можно получить мокрыми способами, основанными на водной экстракции, обработке амилазами и протеазами, осаждении кислотой, щелочью или спиртом и отделении растворимого β -глюкана центрифугированием [11]. Другой метод очистки БГ заключается в его выделении из матрицы путем ограниченного ферментативного гидролиза (с активностью β -глюканазы), экстракции водой и отделения растворимого БГ центрифугированием [12]. β -глюканы также обладают антиоксидантной активностью, связывая радикалы и снижая окислительный стресс, и могут быть использованы в качестве перспективного антиоксиданта для пищевой и фармацевтической промышленности [13, 14].

Селекционный отбор и выведение новых сортов ячменя, особенно в условиях Восточной Сибири, являются приоритетными для развития аграрной индустрии и создания новой продовольственной и фармацевтической базы. Проведенная предварительная оценка некоторых сортов ячменя по показателям качества зерна и урожайности позволила выделить перспективный исходный материал, наиболее соответствующий возможностям излечения ценных β -глюканов [15, 16]. Таким образом, в развитие данного направления, целью работы является оценка содержания β -глюканов в селекционных сортах ячменя, возделываемых в Восточной Сибири, а также разработка методики экстракции β -глюканов и оценка их антиоксидантной активности.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования использовали образцы зерна 12 сортов ячменя сибирской селекции урожая 2022 г. Стандартом для сравнения являлся сорт Такмак. Сорта ячменя выращивали на опытных полях Красноярского НИИСХ ФИЦ КНЦ СО РАН, расположенных в открытой лесостепной зоне Емельяновского района Красноярского края на трех контрастных по уровню продуктивности фонах:

Фон 1 (обеспеченный) – содержание в почве: гумус (по Тюрину) – 7.02%, N-NO₃ (ионометрический экспресс-метод) – 6.8 мг/кг почвы, P₂O₅ (по Чирикову) – 17.5 мг/100 г почвы, K₂O (по Чирикову) – 12.3 мг/100 г. почвы, реакция почвенного раствора в водной вытяжке – нейтральная (pH – 6.1). Предшественник – чистый пар.

Фон 2 (средний) – содержание в почве: гумус (по Тюрину) – 8.24%, N-NO₃ (ионометрический экспресс-метод) – 5.5 мг/кг почвы, P₂O₅ (по Чирикову) – 22.0 мг/100 г почвы, K₂O (по Чирикову) – 13.5 мг/100 г. почвы, реакция почвенного раствора в водной вытяжке – нейтральная (pH – 6.3). Предшественник – чистый пар.

Фон 3 (низкообеспеченный) – содержание в почве: гумус (по Тюрину) – 3.29%, N-NO₃ (ионометрический экспресс-метод) – 1.7 мг/кг почвы, P₂O₅ (по Чирикову) – 22.0 мг/100 г почвы, K₂O (по Чирикову) – 12.0 мг/100 г. почвы, реакция почвенного раствора в водной вытяжке – нейтральная (pH – 6.3). Предшественник – зерновые культуры.

Вегетационный период 2022 года исследований характеризовался недостатком влаги. Особенно засушливыми были май и июль, количество осадков было на 17.1 и 31.3 мм ниже среднегодовой нормы. Показатель гидротермического коэффициента увлажнения (ГТК) варьировался значительно от 0.0 во второй декаде мая до 2.76 во второй декаде августа, что свидетельствует о неравномерном выпадении осадков.

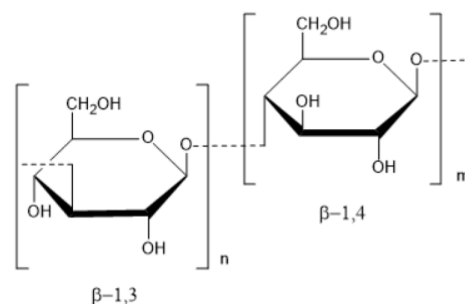


Рис. 1. Структурная формула β -глюкана

В целом, несмотря на дефицит осадков в критическую фазу развития в третьей декаде июля (выпало 9.9 мм осадков при среднемноголетней норме 34.0 мм или на 70.9% меньше) растения не испытывали депрессии из-за запасов влаги в почве, о чем свидетельствует высокий уровень урожайности. В среднем ГТК за вегетационный период составил 1.36 (достаточное увлажнение) и находился на уровне среднемноголетней нормы ГТК – 1.17 (достаточное увлажнение).

Определение содержания β -глюканов в образцах ячменя. Измерение содержания глюканов проводилось в соответствии с процедурами, разработанными для наборов образцов «Mixed-linkage. Beta-glucan» K-BGLU 07/11 (www.megazyme.com). Метод основан на ферментативном гидролизе глюкана и β -глюкана в специализированной пищевой продукции микробиологического происхождения с использованием высокоочищенных ферментных препаратов глюкан-1,3- β -глюкозидазы/ β -глюкозидазы и глюкан-1,4- α -глюкозидазы/ α -глюкозидазы, соответственно, до глюкозы. Массовую долю (1 \rightarrow 3)(1 \rightarrow 6)- β -D-глюкана определяют по разнице между показателями, полученными колориметрическим методом по степени окраски молекул глюкозы, после ферментативного гидролиза глюкана глюкозооксидазным реагентом (ГОСТ Р 57513-2017).

Получение твердого продукта β -глюкана. Зерно ярового ячменя сорта Ача с высоким содержанием β -глюкана измельчали с использованием лабораторной мельницы ЛЗМ-1 до размера частиц 1–2 мм. Во избежание получения более крупной фракции измельченное зерно просеивали. Полученную таким образом ячменную муку заливали 80% раствором этилового спирта в соотношении 1 : 10 и кипятили в течение 6 ч в колбе с обратным холодильником. По истечении времени к полученной смеси добавляли 1 М раствор гидроксида натрия, превышающим массу исследуемой муки в 7 раз. Полученную смесь выдерживали в течение 1.5 ч при температуре 45 °С при постоянном перемешивании с использованием магнитной мешалки. Для этого использовали магнитную мешалку. Затем смесь разливали в центрифужные пробирки и центрифугировали при температуре 20 °С и частоте вращения 15000 мин⁻¹ в течение 20 мин. Полученную надосадочную жидкость сливали и с помощью лимонной кислоты доводили ее значение pH до 3.5. Изменение pH способствовало помутнению смеси, обусловленному коагуляцией. Смесь вновь центрифугировали при температуре 4 °С и частоте вращения 15000 мин⁻¹ в течение 20 мин. К надосадочной жидкости приливали двукратный объем 80% этилового спирта. Полученную смесь выдерживали в течение 15 мин. Затем смесь центрифугировали при температуре 4 °С и частоте вращения 15000 мин⁻¹ в течение 20 мин. Надосадочную жидкость сливали и высушивали двумя способами (термическая сушка/лиофилизация). Полученные таким образом β -глюканы подвергали дальнейшему исследованию. Технологическая схема кислотной экстракции β -глюкана наглядно представлена на рисунке 2.

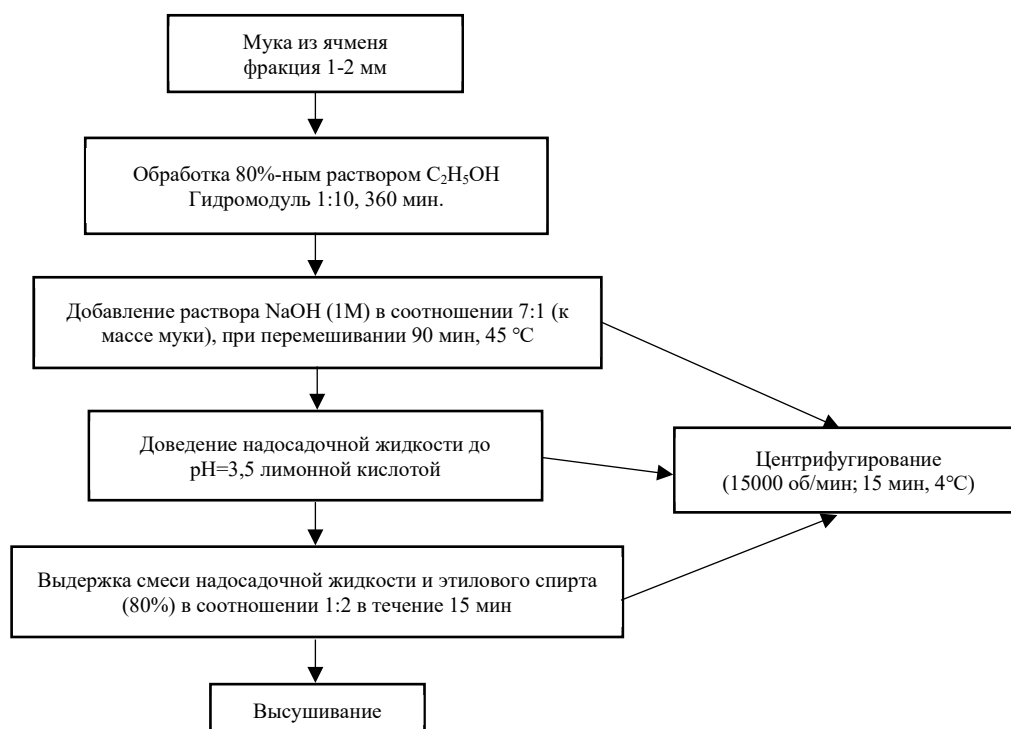


Рис. 2. Технологическая схема бескислотной экстракции β -глюкана

Молекулярно-массовое распределение. Молекулярно-массовые характеристики β -глюканов определяли методом гель-проникающей хроматографии на хроматографе Agilent 1260 Infinity II Multi-Detector GPC/SEC System (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) с рефрактометром в качестве основного детектора. Разделение проводили на комбинированных колонках PL Aquagel-OH-30 и PL Aquagel-OH Mixed-M с использованием водного раствора 0.1 М NaNO_3 /250 ppm NaN_3 в качестве подвижной фазы. Колонку калибровали с использованием полидисперсных стандартов полиэтиленгликоля (Agilent Technologies, Санта-Клара, Калифорния, США). Скорость потока элюента составляла 1 мл/мин. Сбор и обработка данных выполнялись с помощью программного обеспечения Agilent GPC/SEC MDS версии 2.2.

Оценка антиоксидантной активности. Активность образцов БГ по удалению 2,2-дифенил-1-пикрил-гидразил (ДФПГ) радикалов определяли в соответствии с ранее описанным и разработанным методом [17, 18]. Вкратце, образцы в различных концентрациях (0.1–5 мг/мл) смешивали с 0.2 мМ раствором ДФПГ и инкубировали при 25 °С в темноте в течение 30 мин. Затем измеряли поглощение при длине волны 517 нм с помощью спектрофотометра Ecoview UV 6900 (Shanghai Mapada Instruments Co. Ltd., Шанхай, Китай). Активность по удалению радикалов DPPH была рассчитана аналогично работам [15, 17].

Статистическая обработка. Статистическую обработку данных проводили стандартными методами с помощью программы Statistica 10.0.

Результаты и обсуждения

В исследованиях отечественных и зарубежных авторов показана зависимость содержания β -глюканов или так называемых специфических полисахаридов в зерне злаковых культур как от сортовых особенностей, так и от условий выращивания, и совместного влияния обоих факторов [15, 19–21].

Результаты двухфакторного дисперсионного анализа приведены на рисунке 3. Из них следует, что на содержание β -глюканов в зерне значимое влияние оказывал генотип – 78.0%, при существенно меньшем вкладе взаимодействия обоих факторов – 14.0% и незначительным – фона или условий выращивания – 5.0%. Случайные факторы составили 3.0% (рис. 3). Существенная зависимость этого биохимического показателя от генотипа свидетельствует о реальной возможности селекционного улучшения данного признака.

В процессе исследований по содержанию β -глюканов в зерне выявлено достоверное преимущество почти всех изученных сортов по сравнению со стандартом Такмак, кроме шестирядных ячменей – Красноярский 91 и Емеля (табл. 1). Среди них по наибольшему содержанию полисахарида предпочтительны сорта Ача и Оленек, новый сорт Оплот. Стабильным показателем, который незначительно изменялся под влиянием условий выращивания на трех фонах ($C_v = 1.24$ – 1.98%), характеризовались сорта Ача, Красноярский 80, Буян. В наших опытах выход сухого вещества β -глюканов с одного гектара варьировал значительно, что обусловлено большими колебаниями урожайности каждого сорта по фонам (в 3 раза). Результатами показано, что наибольший выход сухого вещества β -глюканов с одного гектара со всех фонов выращивания (0.1547–0.1600 т/га) обеспечили те же сорта с высокой концентрацией полисахарида в зерне.

Таким образом, культивирование выделенных сортов позволит получить зерно с более высоким содержанием β -глюканов в нем и наибольшим сбором сырья с единицы площади выращивания.

Для установления характеристик β -глюканов из наиболее перспективных сортов ячменя была проведена последовательная бескислотная экстракция, позволяющая получить твердый продукт. На последнем этапе высушивание продукта проводилось двумя методами – лиофилизацией (β -глюкан лиоф) и термическим высушиванием (β -глюкан терм) высушиванием, что позволило получить 2 вида образцов β -глюканов и исследовать их. Установлено, что оба образца состоят из мономеров глюкозы (около 99%) с незначительными остатками глюкуроновой кислоты, что позволяет говорить о выделении чистого продукта.

Исследование β -глюканов методом гель-проникающей хроматографии. Важнейшими параметрами полисахаридов, к которым относится и β -глюкан, являются их молекулярно-массовые характеристики. Данные пиковой (M_p), средневесовой (M_w) и среднечисловой (M_n) молекулярных масс, индексы полидисперсности (PD) образцов обобщены в таблице 2. Кривые молекулярно-массового распределения, полученные методом гель-проникающей хроматографии, показаны на рисунке 4.



Рис. 3. Влияние сорта и условий выращивания на содержание β -глюканов в зерне ячменя, 2022 г.

*Влияние факторов существенно при $p \leq 0.05$

Таблица 1. Содержание и выход сухого вещества β -глюканов в зерне в зависимости от сорта, среднее по трем фонам

| Сорт | Содержание β -глюканов (г/100 г), % | | | Выход сухого вещества β -глюканов, т/га | | |
|-----------------|---|---------------|-----------|---|---------------|-----------|
| | \bar{x} | % к стандарту | C_v , % | \bar{x} | % к стандарту | C_v , % |
| Такмак стандарт | 3.3887 | 100.00 | 5.68 | 0.1326 | 100.00 | 57.19 |
| Ача | 4.4212* | 130.47 | 1.24 | 0.1600 | 120.70 | 66.20 |
| Оплот | 4.3547* | 128.51 | 5.24 | 0.1547 | 116.69 | 57.78 |
| Красноярский 80 | 3.7042* | 109.31 | 1.98 | 0.1440 | 108.57 | 48.15 |
| Кедр | 3.8050* | 112.28 | 4.81 | 0.1233 | 92.97 | 37.79 |
| Красноярский 91 | 3.4569 | 102.01 | 6.92 | 0.1200 | 90.46 | 36.57 |
| Емеля | 3.4183 | 100.87 | 4.04 | 0.1322 | 99.68 | 54.58 |
| В-56-6885 | 3.9534* | 116.66 | 2.43 | 0.1567 | 118.16 | 50.09 |
| Биом | 3.9486* | 116.52 | 4.81 | 0.1408 | 106.21 | 58.18 |
| Оленек | 4.3438* | 128.18 | 10.79 | 0.1570 | 118.37 | 36.38 |
| Абалак | 4.0512* | 119.55 | 6.09 | 0.1468 | 110.70 | 49.22 |
| Буян | 3.8534* | 113.71 | 1.50 | 0.1463 | 110.33 | 42.84 |

* Значения существенно отличаются от стандарта при $p \leq 0.05$.

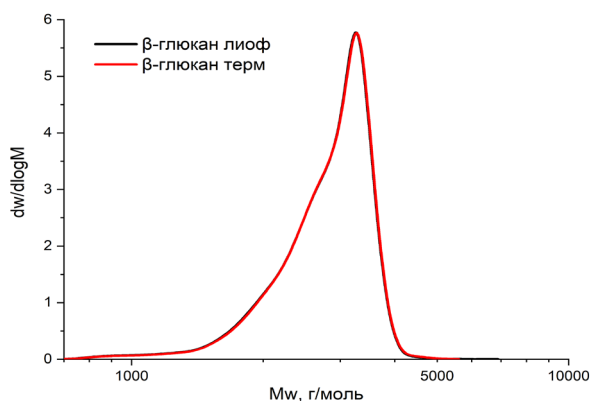
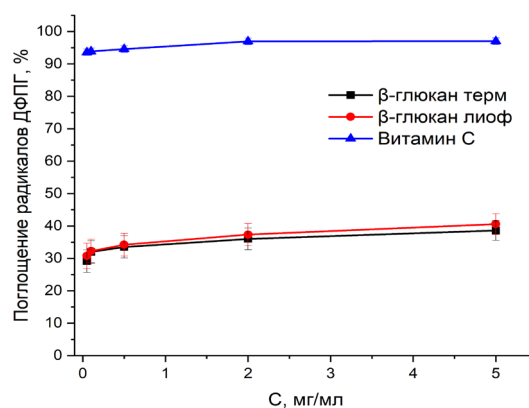
Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики образцов β -глюканов

| Образцы | M_p (г/моль) | M_n (г/моль) | M_w (г/моль) | PD |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|-------|
| β -глюкан терм | 3248 | 2666 | 2846 | 1.070 |
| β -глюкан лиоф | 3248 | 2652 | 2836 | 1.067 |

Согласно полученным данным, оба образца β -глюкана, вне зависимости от типа высушивания, практически идентичны и представляют собой однородный образец с узким мономодальным молекулярно-массовым распределением и молекулярной массой $M_w \sim 2800$ г/моль. Стоит отметить, что фракции β -глюкана представлены в узком диапазоне молекулярных масс от 1500 до 4000 г/моль и характеризуются низкой полидисперсностью ~ 1.07 , что в совокупности свидетельствует о высокой однородности полученных образцов. Чистота продукта также может быть подтверждена отсутствием на кривых молекулярно-массового распределения минорных пиков и фракций с высокой молекулярной массой, которые могут являться остатками других гетерополисахаридов ячменя.

В целом, полученные данные согласуются с литературными, в которых молекулярная масса β -глюканов составляет около 2700 г/моль [13, 22]. Такая сравнительно невысокая молекулярная масса полисахарида обуславливает его хорошую растворимость в воде, а следовательно, и биодоступность. Также считается, что маленький размер молекул β -глюканов оказывает положительное влияние на их способность связывать радикалы – выступать антиоксидантом.

Была проведена оценка антиоксидантной активности β -глюканов на способность ингибировать свободные радикалы с помощью широко используемого метода на основе модельного соединения ДФПГ [17, 18]. Антиоксидантный механизм удаления радикалов ДФПГ обуславливается захватом радикалов неспаренными электронами, что изменяет цвет ДФПГ с фиолетового на бесцветный. Установлено, что полученные в ходе работы образцы β -глюканов оказывают достаточно активное ингибирование ДФПГ радикалов, проявляя при этом дозозависимый характер в диапазоне концентраций от 0.1 до 5 мг/мл (рис. 5).

Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение образцов β -глюкановРис. 5. Активность поглощения ДФПГ радикалов образцами β -глюканов и витамином С (положительный контроль)

При этом вне зависимости от способа высушивания максимальная активность улавливания свободных радикалов достигает до $40.56 \pm 0.46\%$ при концентрации 5 мг/мл, что является многообещающим результатом, согласующимся с аналогичными исследованиями [18].

Заключение

Проведенные исследования позволили оценить потенциал селекционных сортов ячменя Восточной Сибири как ценного источника β -глюканов. Установлено, что генетический фактор является определяющим в накоплении β -глюкана в зерне, что открывает широкие возможности для селекционной работы. Были идентифицированы высокопродуктивные сорта, в частности, Ача, Оленек и Оплот, которые достоверно превосходят стандартный сорт Такмак как по концентрации целевого полисахарида, так и по его валовому сбору с единицы площади.

Для наиболее перспективного сорта Ача была успешно разработана и апробирована методика бескислотной экстракции, позволившая получить высокоочищенный твердый продукт. Комплексный анализ методом гель-проникающей хроматографии подтвердил, что образцы β -глюкана являются однородными, характеризуются узким молекулярно-массовым распределением и низкой молекулярной массой (~ 2800 г/моль), что обуславливает их хорошую биодоступность и функциональные свойства. Экспериментально доказана антиоксидантная активность выделенных β -глюканов, проявляющаяся в дозозависимой способности ингибировать стабильный свободный радикал ДФПГ, при этом максимальная активность составила 40.56%.

Таким образом, результаты работы имеют существенное практическое значение. Выделенные сорта ячменя рекомендуются к применению в качестве сырья для производства β -глюканов в пищевой и фармацевтической промышленности и могут быть использованы для создания функциональных продуктов и биологически активных препаратов. Разработанная эффективная методика экстракции и последующая характеристика полученного β -глюкана закладывают научно-техническую основу для создания новых технологий переработки зерна ячменя в продукты с высокой добавленной стоимостью.

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES-2021-0012) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

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. Ahmad A., Anjum F.M., Zahoor T., Nawaz H., Din A. Physicochemical and functional properties of barley β -glucan as affected by different extraction procedures // International journal of food science & technology. 2009. Vol. 44, no. 1. Pp. 181–187. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2008.01721.x>.
2. Лоскутов И.Г., Полонский В.И. Селекция на содержание β -глюканов в зерне овса как перспективное направление для получения продуктов здорового питания, сырья и фуража (обзор) // Сельскохозяйственная биология. 2017. Т. 52, №4. С. 646–657. <https://doi.org/10.15389/agrobiol.2017.4.646rus>.
3. Poppitt S.D., Drunen J.D.V., McGill A.T., Mulvey T.B., Leahy F.E. Supplementation of a High-Carbohydrate Breakfast with Barley β -Glucan Improves Postprandial Glycaemic Response for Meals but not Beverages // Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition. 2007. Vol. 16(1). Pp. 16–24. <https://doi.org/10.6133/apjcn.2007.16.1.03>.
4. Özen S., Ünlü A., Özbek H.N., Göğüş F. β -glucan extraction from hull-less barley by a novel approach: Microwave-assisted pressurized $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ // Food and Bioprocess Technology. 2024. Vol. 17, no. 12. Pp. 4781–4793. <https://doi.org/10.1007/s11947-024-03420-1>.
5. Mio K., Goto, Y., Matsuoka T., Komatsu M., Ishii C., Yang J., Fukuda S. Barley β -glucan consumption improves glucose tolerance by increasing intestinal succinate concentrations // Science of Food. 2024. Vol. 8, no. 1. 69. <https://doi.org/10.1038/s41538-024-00311-9>.
6. Wang Y., Ames N.P., Tun H.M., Tosh S.M., Jones P.J., Khafipour E. High molecular weight barley β -glucan alters gut microbiota toward reduced cardiovascular disease risk // Frontiers in microbiology. 2016. Vol. 7. 129. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.00129>.

7. Bai J., Wang J., Fan M., Li Y., Huang L., Wang L. In vitro fermentation reveals an interplay relationship between oat β -glucan and human gut Bacteroides and their potential role in regulating gut cytokines // *Food & Function*. 2024. Vol. 15. Pp. 7794–7811. <https://doi.org/10.1039/d4fo00775a>.
8. Aoe S., Mio K., Yamanaka C., Kuge T. Low Molecular Weight Barley β -Glucan Affects Glucose and Lipid Metabolism by Prebiotic Effects // *Nutrients*. 2020. Vol. 13, no. 1. 130. <https://doi.org/10.3390/nu13010130>.
9. Zhu F., Du B., Xu B. A critical review on production and industrial applications of beta-glucans // *Food Hydrocolloids*. 2016. Vol. 52. Pp. 275–288. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.07.003>.
10. Чугунова О.В. и др. Ферментативное получение концентратов β -глюканов из вторичных пищевых ресурсов // *Вестник КрасГАУ*. 2023. №8. С. 184–193. <https://doi.org/10.36718/1819-4036-2023-8-184-193>.
11. Попов В.С., Конарев А.В., Ковалева О.Н., Конькова Н.Г., Хорева В.И. Весовой метод определения растворимых β -глюканов в зерне ячменя // *Труды по прикладной ботанике, генетике и селекции*. 2024. Т. 184, №4. С. 45–52. <https://doi.org/10.30901/2227-8834-2023-4-45-52>.
12. Aktas-Akyildiz E., Sibakov J., Nappa M., Hytönen E., Koksel H.A.M.I.T., Poutanen K. Extraction of soluble β -glucan from oat and barley fractions: Process efficiency and dispersion stability // *Journal of Cereal Science*. 2018. Vol. 81. Pp. 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2018.03.007>.
13. Ahmad M., Gani A., Shah A., Gani A., Masoodi F.A. Germination and microwave processing of barley (*Hordeum vulgare* L) changes the structural and physicochemical properties of β -d-glucan & enhances its antioxidant potential // *Carbohydrate polymers*. 2016. Vol. 153. Pp. 696–702. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.022>.
14. Chen L., Cui C., Wang Z., Che F., Chen Z., Feng S. Structural Characterization and Antioxidant Activity of β -Glucans from Highland Barley Obtained with Ultrasonic-Microwave-Assisted Extraction // *Molecules*. 2024. Vol. 29. 684. <https://doi.org/10.3390/molecules29030684>.
15. Полонский В.И., Сурин Н.А., Герасимов С.А. и др. 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. 48–58. <https://doi.org/10.30901/2227-8834-2021-1-48-58>.
16. Сурин Н.А., Ляхова Н.Е., Герасимов С.А., Липшин А.Г. Оценка коллекционных образцов ярового ячменя в селекции на продуктивность и качество зерна в условиях Восточной Сибири // *Достижения науки и техники АПК*. 2018. Т. 32, №5. С. 41–44. <https://doi.org/10.24411/0235-2451-2018-10510>.
17. Borovkova V.S., Malyar Y.N., Sudakova I.G. et al. Molecular Characteristics and Antioxidant Activity of Spruce (*Picea abies*) Hemicelluloses Isolated by Catalytic Oxidative Delignification // *Molecules*. 2022. Vol. 27. 266. <https://doi.org/10.3390/molecules27010266>.
18. Borovkova V.S., Malyar Y.N., Sudakova I.G. et al. Composition and Structure of Aspen (*Pópulus trémula*) Hemicelluloses Obtained by Oxidative Delignification // *Polymers*. 2022. Vol. 14. 4521. <https://doi.org/10.3390/polym14214521>.
19. Герасимов С.А., Полонский В.И., Сумина А.В. и др. Влияние генотипа и условий выращивания овса на содержание биологически активных компонентов в зерне // *Химия растительного сырья*. 2020. №2. С. 65–71. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020025515>.
20. Hang A., Obert D., Gironella A.I.N., Burton C.S. Barley amylase and β -glucan: their relationships to protein, agronomic traits, and environmental factors // *Crop. Science*. 2007. Vol. 47, no. 4. Pp. 1754–1760. <https://doi.org/10.2135/cropsci2006.06.0429>.
21. Rey J.I., Hayes P.M., Petrie S.E., Corey A. et al. Production of dryland barley for human food: quality and agronomic performance // *Crop. Science*. 2009. Vol. 49(1). Pp. 347–355. <https://doi.org/10.2135/cropsci2008.03.0184>.
22. Li Q., Liu J., Zhai H., Zhang Z., Xie R., Xiao F., Pan Z. Extraction and characterization of waxy and normal barley β -glucans and their effects on waxy and normal barley starch pasting and degradation properties and mash filtration rate // *Carbohydrate Polymers*. 2023. Vol. 302. 120405. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120405>.

Поступила в редакцию 12 ноября 2025 г.

После переработки 3 декабря 2025 г.

Принята к публикации 5 декабря 2025 г.

Malyar Yu.N.^{1,2*}, Borovkova V.S.^{1,2}, Gerasimov S.A.³, Glazyrina M.I.^{1,2}, Lipshin A.G.³ STRUCTURAL FEATURES AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF β -GLUCANS FROM SELECTED EAST SIBERIAN BARLEY OBTAINED BY ACID-FREE EXTRACTION

¹ Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Akademgorodok, 50/24, Krasnoyarsk, 660036, Russia, yumalyar@gmail.com

² Siberian Federal University, ave. Svobodny, 79/4, Krasnoyarsk, 660041, Russia

³ Krasnoyarsk Research Institute of Agriculture, KSC SB RAS, ave. Svobodny, 66, 660041, Russia

This study aims to elucidate the structural properties of β -glucans, biological macromolecules with enormous potential, and to evaluate their antioxidant activity. The study found that genotype exerts the greatest influence on β -glucan content in grain, accounting for 78.0% of the significance. During the studies on β -glucan content in grain revealed a significant advantage for almost all studied varieties compared to the Takmak standard. To study the structural characteristics of β -glucans, a solid grain product was obtained from the Acha spring barley species. Using gel permeation chromatography method, it was determined that, regardless of the drying method of the reaction mixture (thermal/lyophilization), the samples characterized by high purity and homogeneous structure were obtained. Meanwhile, the molecular weights of the β -glucan samples obtained after the oven drying and lyophilization were 2836 and 2846 g/mol, accordingly. Furthermore, the evaluated antioxidant activity for the obtained samples revealed the significantly efficient free radical scavenging capacity, with reaching its maximum value - 40.56 \pm 0.46% with 5 mg/ml sample concentration. Thus, the determination of the β -glucan content depended of the varying characteristics of barley species, the conditions of growth development of efficient methods for isolation, to undoubtedly ensure the production of derivative characterized by high purity that possibly could be applied in various fields.

Keywords: barley, β -glucan, acid-free extraction, gel permeation chromatography, antioxidant activity.

For citing: Malyar Yu.N., Borovkova V.S., Gerasimov S.A., Glazyrina M.I., Lipshin A.G. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2025, no. 4, pp. 142–150. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250418190>.

References

- Ahmad A., Anjum F.M., Zahoor T., Nawaz H., Din A. *International journal of food science & technology*, 2009, vol. 44, no. 1, pp. 181–187. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2008.01721.x>.
- Loskutov I.G., Polonskiy V.I. *Sel'skokhozyaystvennaya biologiya*, 2017, vol. 52, no. 4, pp. 646–657. <https://doi.org/10.15389/agrobiologiya.2017.4.646rus>. (in Russ.).
- Poppitt S.D., Drunen J.D.V., McGill A.T., Mulvey T.B., Leahy F.E. *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*, 2007, vol. 16(1), pp. 16–24. <https://doi.org/10.6133/apjcn.2007.16.1.03>.
- Özen S., Ünlü A., Özbek H.N., Göğüş F. *Food and Bioprocess Technology*, 2024, vol. 17, no. 12, pp. 4781–4793. <https://doi.org/10.1007/s11947-024-03420-1>.
- Mio K., Goto, Y., Matsuoka T., Komatsu M., Ishii C., Yang J., Fukuda S. *Science of Food*, 2024, vol. 8, no. 1, 69. <https://doi.org/10.1038/s41538-024-00311-9>.
- Wang Y., Ames N.P., Tun H.M., Tosh S.M., Jones P.J., Khafipour E. *Frontiers in microbiology*, 2016, vol. 7, 129. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.00129>.
- Bai J., Wang J., Fan M., Li Y., Huang L., Wang L. *Food & Function*, 2024, vol. 15, pp. 7794–7811. <https://doi.org/10.1039/d4fo00775a>.
- Aoe S., Mio K., Yamanaka C., Kuge T. *Nutrients*, 2020, vol. 13, no. 1, 130. <https://doi.org/10.3390/nu13010130>.
- Zhu F., Du B., Xu B. *Food Hydrocolloids*, 2016, vol. 52, pp. 275–288. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.07.003>.
- Chugunova O.V. i dr. *Vestnik KrasGAU*, 2023, no. 8, pp. 184–193. <https://doi.org/10.36718/1819-4036-2023-8-184-193>. (in Russ.).
- Popov V.S., Konarev A.V., Kovaleva O.N., Kon'kova N.G., Khoreva V.I. *Trudy po prikladnoy botanike, genetike i selektsii*, 2024, vol. 184, no. 4, pp. 45–52. <https://doi.org/10.30901/2227-8834-2023-4-45-52>. (in Russ.).
- Aktas-Akyildiz E., Sibakov J., Nappa M., Hytönen E., Koksel H.A.M.I.T., Poutanen K. *Journal of Cereal Science*, 2018, vol. 81, pp. 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2018.03.007>.
- Ahmad M., Gani A., Shah A., Gani A., Masoodi F.A. *Carbohydrate polymers*, 2016, vol. 153, pp. 696–702. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.022>.
- Chen L., Cui C., Wang Z., Che F., Chen Z., Feng S. *Molecules*, 2024, vol. 29, 684. <https://doi.org/10.3390/molecules29030684>.
- Polonskiy V.I., Surin N.A., Gerasimov S.A. i dr. *Trudy po prikladnoy botanike, genetike i selektsii*, 2021, vol. 182, no. 1, pp. 48–58. <https://doi.org/10.30901/2227-8834-2021-1-48-58>. (in Russ.).
- Surin N.A., Lyakhova N.Ye., Gerasimov S.A., Lipshin A.G. *Dostizheniya nauki i tekhniki APK*, 2018, vol. 32, no. 5, pp. 41–44. <https://doi.org/10.24411/0235-2451-2018-10510>. (in Russ.).
- Borovkova V.S., Malyar Y.N., Sudakova I.G. et al. *Molecules*, 2022, vol. 27, 266. <https://doi.org/10.3390/molecules27010266>.
- Borovkova V.S., Malyar Y.N., Sudakova I.G. et al. *Polymers*, 2022, vol. 14, 4521. <https://doi.org/10.3390/polym14214521>.
- Gerasimov S.A., Polonskiy V.I., Sumina A.V. i dr. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2020, no. 2, pp. 65–71. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020025515>. (in Russ.).

* Corresponding author.

20. Hang A., Obert D., Gironella A.I.N., Burton C.S. *Crop. Science*, 2007, vol. 47, no. 4, pp. 1754–1760. <https://doi.org/10.2135/cropsci2006.06.0429>.
21. Rey J.I., Hayes P.M., Petrie S.E., Corey A. et al. *Crop. Science*, 2009, vol. 49(1), pp. 347–355. <https://doi.org/10.2135/cropsci2008.03.0184>.
22. Li Q., Liu J., Zhai H., Zhang Z., Xie R., Xiao F., Pan Z. *Carbohydrate Polymers*, 2023, vol. 302, 120405. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120405>.

Received November 12, 2025

Revised December 3, 2025

Accepted December 5, 2025

Сведения об авторах

Маляр Юрий Николаевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, доцент, yumalyar@gmail.com

Боровкова Валентина Сергеевна – кандидат химических наук, научный сотрудник, bing0015@mail.ru

Герасимов Сергей Александрович – доктор сельскохозяйственных наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией, g-s-a2009@yandex.ru

Глазырина Маргарита Ивановна – инженер, margo.glazyr@mail.ru

Липшин Алексей Геннадьевич – директор, кандидат сельскохозяйственных наук, ведущий научный сотрудник, alipshin@mail.ru

Information about authors

Maliar Yuri Nikolaevich – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, yumalyar@gmail.com

Borovkova Valentina Sergeevna – Candidate of Chemical Sciences, Researcher, bing0015@mail.ru

Gerasimov Sergey Aleksandrovich – Doctor of Agricultural Sciences, Leading Researcher, Head of Laboratory, g-s-a2009@yandex.ru

Glazyrina Margarita Ivanovna – Engineer, margo.glazyr@mail.ru

Lipshin Alexey Gennadievich – Director, Candidate of Agricultural Sciences, Leading Researcher, alipshin@mail.ru