

З. А. Бадретдинова, А. В. Канарский

ФРУКТАНЫ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР*Ключевые слова: сельскохозяйственные культуры, инулинподобные, леванподобные, фруктаны.**Проведен обзор сельскохозяйственных культур, содержащих инулинподобные фруктаны. Представлены данные по содержанию фруктанов в цикории, топинамбуре и артишоке, а также в злаковых культурах, содержащих леванподобные фруктаны. Рассмотрено содержание фруктанов в сельскохозяйственных культурах луковых, агавовых, спаржевых и амариллисовых.**Key words: crops, inulin-type, levan-type, fructans.**A review of agricultural crops containing inulin-type fructans. There are presented data on the content of fructans in chicory, Jerusalem artichoke and artichoke, and also in cereals which containing levan-type fructans. Consider the content of fructans in onion, agava, asparagus and amaryllidaceae family.***Введение**

Сырьем для производства фруктанов в промышленности являются двудольные, в частности, *Asteraceae* (*Compositaceae*). Это семейство растений в основном содержит инулинподобные фруктаны с $\beta(2\rightarrow1)$ -связью и с различной степенью полимеризации, которая определяется генетическим разнообразием сельскохозяйственных культур. Пребиотики из инулина промышленно производятся и применяются в значительном количестве как добавки к пищевым продуктам, а также широко используются для непивших целей [1].

Однодольные растения, такие как *Poaceae* (зерновые, злаковые), содержат преимущественно фруктаны подобные левану с $\beta(2\rightarrow6)$ -связью и различной разветвленной структурой.

В *Liliaceae*, *Agavaceae*, *Iridaceae* и *Asparagaceae* содержатся сложные по структуре фруктаны с $\beta(2\rightarrow1)$ - и $\beta(2\rightarrow6)$ -связями в одной молекуле [9].

Растения с инулинподобными фруктанами. Инулин в основном обнаружен в соке органов накопления запасных питательных веществ в сложноцветных культур. Например, в корнях одуванчика лекарственного (*Taraxacum officiale* L.), лопуха большого (*Artium lappa* L.) и цикория (*Cichorium intydu* L.), в клубнях георгины (*Dahlia variabilis* L.) и топинамбура (*Helianthus tuberosus* L.), и в цветах и стеблях артишока (*Cynara scolymus* L.) [1].

Инулин встречается в виде белого микрокристаллического порошка, без вкуса и запаха, растворимого в воде и в некоторых органических растворителях, таких как бутиламин, пиридин, фенол, нашатырный спирт, формамид. Однако инулин не растворим в абсолютном и разбавленном этиловом спирте, эфирах, углеводородах. Растворимость инулина зависит от степени полимеризации и возрастает с уменьшением степени полимеризации, повышением кислотности и температуры растворителя [2]. Такие условия способствуют образованию фурфурола.

Инулиназы, в частности, смесь экзо- и эндоинулиназы растений или бактерий, разрушают инулин гораздо быстрее без образования

фурфурола. Поэтому производство фруктоолигосахаридов из фруктанов с высокой степенью полимеризации предпочтительнее с использованием фермента эндоинулиназы [1].

Инулинподобные фруктаны в основном состоят из $\beta(2\rightarrow1)$ соединенных фруктофуранозидных связей с остатком глюкопиранозила. Степень полимеризации инулина зависит от вида растений и условий их вегетации. Среднее значение степени полимеризации для инулина из цикория и георгины от 15 до 30 [2].

Степень полимеризации инулина из артишока достигает 200. Основная роль $\beta(2\rightarrow1)$ гликозидной связи в инулине это образование спиральных структур, подобных $\alpha(1\rightarrow4)$ связи в амилозы крахмала. С возрастанием степени полимеризации такие молекулы склонны к образованию комплексов, для которых отмечается тенденция к медленной ретроградации, если растворение при повышенной температуре в водной среде. Такой осадок представляет устойчивую форму β -инулина, который плохо повторно растворяется в холодной воде, но если нагреть до температуры 80° С повторное растворение происходит немедленно из-за перегруппировки к менее стабильной форме α -инулина, который легко растворим в холодной воде. Стандартные условия хранения способствуют образованию β -инулина и поэтому его растворимость соответственно уменьшается с увеличением срока хранения этого продукта [2].

Цикорий (*Cichorium intydu* L.). Клубни цикория содержат примерно 25 % сухих веществ, 18-20% растворимых углеводов, из которых 14-18 % фруктаны (табл. 1). Листья цикория используются в салатах, а корнеплод как овощи с легким горьким вкусом, который обусловлен присутствием Интибина (Лактукорицин) [3].

Инулин не переваривается в желудочно-кишечном тракте человека и поэтому интересен как нерастворимые пищевые волокна [4]. Возрастающие требования к функциональным и здоровым продуктам питания связывают с использованием в них фруктоолигосахаридов и инулина [5], обладающих пребиотическими свойствами [6]. Относительно несложное выращивание, простой

сбор урожая и возможность переработки сырья по существующей технологии переработки сахарной свеклы объясняет доминирование цикория перед другим инулинсодержащим сельскохозяйственным сырьем в производстве инулина и фруктоолигосахаридов [2]. При этом степень полимеризации фруктанов может контролироваться при выращивании цикория и в период уборки урожая. Однако независимо от вида сельскохозяйственного сырья основными этапами получения инулина является выделение и очистка инулина от солей и горьких веществ [1].

Таблица 1 – Состав сырья инулинподобными фруктанами

Растение	Содержание в свежем сырье (г/100 г)					
	Сухие вещества	Глюкоза	Фруктоза	Сахароза	Общее содержание фруктанов	Степень полимеризации
Цикорий	25	0,02	0,2	1,2	16,2	17,0
Топинамбур	24	0,02	0,2	1,6	15,1	11,8
Артишок Листья	17,3	1,0	0,1	0,9	6,9	21,0
Артишок Соцветие	18,8	0,2	0,3	1,0	9,8	25,5
Артишок Шишка	18,1	0,6	0,2	1,0	8,4	-

Топинамбур (*Helianthus tuberosus* L.).

Термин «Иерусалим» (*Helianthus tuberosus* L.) произошел от исторически неправильного произношения итальянского «girasole» (подсолнечник). Изначально эта сельскохозяйственная культура являлась национальной для северных районов Америки и была привезена в Европу примерно в 1600 году. Топинамбур напоминает подсолнух с пышно растущими листьями, желтыми цветами и стеблем, высота которого достигает 2-4 метра. Достаточно высокий урожай 30-80 т/га представлен клубнями неправильной разветвленной формы, которые требуют дополнительных мер при уборке урожая. Потенциально высокие урожаи топинамбура, позволяют прогнозировать его применение в производстве высокофруктозных сиропов и биотоплива [7].

В зависимости от сорта и вегетационного периода клубни топинамбура содержат от 20-28 % сухих веществ с 70-80 % содержанием углеводов. Эти углеводы обычно состоят на 50-75 % из фруктоолигосахаридов (СП 3-10) и инулина (СП >10). Содержание сахарозы, глюкозы и фруктозы в топинамбуре зависит от сорта, почвы, климата и периода вегетации (Таблица 1) [8]. Кроме того, смесь углеводов содержит 5-12 % нерастворимых пищевых волокон, таких как целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин и пектин. Содержание белка

в топинамбуре колеблется от 1 до 1,5 %, который включает все незаменимые аминокислоты. В качестве ингредиентов в топинамбуре обнаружены витамин С, β-каротин, витамин В (триамин, рибофлавин, ниацин, биотин) и минеральные вещества, включающие K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} (в 3 раза больше содержания в картофеле), Zn^{2+} и Cu^{2+} [7].

По сравнению с цикорием, клубни топинамбура не содержат горьких веществ и могут перерабатываться без дополнительного рафинирования, отделения этих веществ. Как указано выше, фруктоолигосахариды из инулина цикория получают путем кислотного или ферментативного гидролиза. Фруктоолигосахариды топинамбура образуются в процессе вегетации, т.е. «нативные», являются нередуцирующими и содержат концевые остатки глюкопиранозила. Поэтому, эти фруктоолигосахариды не образуют продукты по реакции Майера и не приобретают коричневатой окраски во время обработки. Хотя, ферментативное окисление часто наблюдается при производстве сока, если фенолоксидаза не дезактивирована. Соки, порошки, высушенные и измельченные кусочки топинамбура могут быть использованы для производства хлеба и хлебобулочных изделий [8].

Артишок (*Cynara scolymus* L.). Артишок (*Cynara scolymus* L.) относится к семейству Астровые с единственным трубкой-цветком. Это семейство включает бодяк (*Cirsium u Carduus*), василек (*Centaurea*) чертополох (*Arctium*). Название «артишок» происходит от арабского *al-khurshūf*. Сейчас артишок активно возделывается во Франции, Италии, Румынии, Болгарии и в Калифорнии (США). Растение достигает высоту в среднем 200 см и образует выраженные бутоны, которые употребляются в пищу как овощи. Более 400 лет экстракт корней и листьев артишока известен своим терапевтическим действием, обусловленное содержанием фенольных кислот (цинарин, кофеиновая кислота, хлорогеновая кислота), летеолинов (лутеолин, циранозид, ксолумозид) и горьких веществ сесквитерпенов лактонов (цинаропикрин) [9].

Листья бутонов артишока содержат от 14 до 17 % сухих веществ, цветочная верхушка, которую часто называют «сердцем», немного больше (16-22 %). Содержание растворимых углеводов в листьях в среднем 44-45 % от сухого вещества, с 30-40%-ым содержанием инулина. Содержание растворимых углеводов в «сердце» достигает 66-80% от сухих веществ с 57-64 % содержанием инулина. Содержание углеводов в свежем сырье представлено в таблице 2. 100 г артишока содержит примерно 2 г белков, 50 мг Ca^{2+} , 70 мг PO_4^{3-} , 1 мг Fe^{2+} , 30 мг Na^+ , 310 мг витамина А и 8 мг витамина С. Максимальное содержание витаминов и минеральных веществ в артишоке 10 %. Обработка инулина артишока фруктаназой приводит к образованию олигофруктозанов с высокой степенью полимеризации [10,11].

Сельскохозяйственные культуры с леванподобными фруктанами. Фруктаны из зерна

пшеницы (*Triticum aestivum* L.), ржи (*Secale cereale* L.), овса (*Avena sativa* L.) и ячменя (*Hordeum vulgare* L.), являются леванподобными с $\beta(2\rightarrow6)$ связанных фруктофуранозильных остатков и концевых остатков глюкозила. В период роста корневой системы, листьев и стеблей фруктаны являются запасными метаболитами зерновых (злаковых) и необходимы как запасные полисахариды для глютанов в зернах (зерновке). Их полимеризация начинается в основном из 1-кестозы и незначительно количества 6-кестозы [12].

Фруктаны из пшеницы и ржи в основном имеют незначительную степень полимеризации. При этом доля фруктанов в пшенице и ржи с СП <10 составляет от 50 до 70 %.

С ростом степени полимеризации большая часть фруктанов в пшенице и ржи приобретает разветвленность, образуя смесь фруктанов. В начальной стадии роста зерновка пшеницы содержит 2-4 % фруктанов от сухих веществ, а в созревших зернах пшеницы содержание фруктанов уменьшается примерно до 1,3-2,5 %.

После размола содержание фруктанов в пшеничной муке составляет 1,0-1,3 % и в отрубях около 3 %. Созревшие зерна ржи содержат 4-6 % фруктанов с 2,5-4 % содержанием в муке и 7% содержанием в отрубях после размола [12]. Зерна ячменя содержат 0,5-1,5 %, зерна овса примерно 0,5% фруктанов (табл. 2).

Таблица 2 – Состав сельскохозяйственных культур с леванподобными фруктанами

Растение	Содержание в свежем сырье (г/100г):				
	Сухие вещества	Глюкоза	Фруктоза	Сахароза	Фруктаны
Пшеница	89,1	0,2	0,05	0,8	2,2
Ячмень	89,4	0,1	0,05	0,5	2,7
Рожь	88,9	0,5	0,1	1,3	4,8
Овёс	87,1	0,15	0,03	1,0	0,4

Сельскохозяйственные культуры, содержащие фруктаны с $\beta(2\rightarrow1)$ и $\beta(2\rightarrow6)$ связями.

Луковые. *Liliaceae*, такие как лук репчатый, лук-порей, чеснок и шнитт-лук, больше известны в кулинарии и используются как приправы и вкусовые компоненты в пищевых продуктах. Консервирующие и терапевтические эффекты лука и чеснока, возможно, обусловлены содержанием сернистых веществ. Содержание сухих веществ в репчатом луке колеблется от 9 до 14 % с 60-80 % содержанием водорастворимых углеводов. Растворимые углеводы это в основном фруктоолигосахариды со степенью полимеризации от 3 до 10 [13]. Значительные различия в содержании фруктозы, глюкозы, сахарозы и фруктанов, обнаруженных в разных культурах, варьируется от периода уборки урожая и условий хранения. В частности, концентрация моно- и дисахаридов возрастает в 2-3 раза с одновременным

снижением фруктанов с высокой степенью полимеризации в случае хранения при температуре от комнатной до 2⁰С.

Содержание сухих веществ в шнитт-луке и луке-порей от 10-14 % и соответствует содержанию сухих веществ в луке репчатом и чесноке, с содержанием растворимых углеводов от 60-80 %. Однако, содержание высокомолекулярных фруктанов со СП >10 в шнитт-луке и луке-порей примерно в 3 раза меньше, чем в репчатом луке.

Содержание сухих веществ в свежесобранных чесночных луковицах от 32-45 % с небольшими изменениями в зависимости от условий культивирования и хранения. Содержание фруктанов примерно 22-24 % от свежесобранной массы и, следовательно, примерно в 6 раз больше, чем в репчатом луке. Концентрация моносахаридов (фруктозы и глюкозы) менее 1 %, сахарозы 4-7 %. Углеводный состав чеснока представлено в таблице 3. Средневзвешенное значение степени полимеризации фруктанов в чесноке равно 19. В течение одного вегетационного периода наблюдается значительное возрастание степени полимеризации фруктоолигосахаридов между маем (СП=14) и сентябрем (СП=40). Отмечается предпочтительное образование фруктоолигосахаридов в высокой степени полимеризации в период повышения фотосинтетической активности растения. После 3-х месяцев хранения в луковицах чеснока степень полимеризации снижается до 30, что указывает на деполимеризацию фруктанов для поддержки энергетических процессов в растении при хранении [13].

Таблица 3 – Состав сельскохозяйственные культуры, содержащие фруктаны с $\beta(2\rightarrow1)$ и $\beta(2\rightarrow6)$ связями

Растение	Содержание в свежесобранном сырье (г/100 г)					
	Сухие вещества	Глюкоза	Фруктоза	Сахароза	Общее содержание фруктанов	Степень полимеризации
Лук 1	10,9	0,9	0,85	1,1	3,4	3
Лук 2	13,5	0,8	1,9	2,1	5,3	2,5
Лук-порей	12,0	1,1	1,0	0,5	6,6	-
Шнитт-лук	11,5	0,4	0,2	0,5	6,5	-
Чеснок	32,5	0,1	0,2	1,9	19,1	26
Спаржа	6,5	0,3	0,4	0,1	1,8	-
Листья агавы	19,0	0,2	0,3	0,8	7,3	-
Стол агавы	31,5	-	-	0,2	22,6	-
Банан	25,7	1,2	0,1	4,3	1,4	-

Агавовые. *Agavaceae* произрастают в регионах с теплым климатом и выращиваются на

почвах, содержащих железо и кальций, что обеспечивает оптимальное развитие корневых органелл. Из более 200 известных видов агавовых примерно 120 видов этой культуры произрастают в Мексике, лишь некоторые из них используются как сырье для производства фруктанов и текилы [14].

Восьмилетние стволы агавы *Weber L.* содержат 30-32 % сухих веществ, общее содержание углеводов 22-24 % и содержание фруктанов 20-23 %. Фруктаны состоят на 25-35 % из фруктоолигосахаридов ($3 < \text{СП} > 10$), около 40% фруктанов со средней степенью полимеризации ($1 < \text{СП} > 30$) и около 30% фруктанов со степенью полимеризации от 20 до 100. Выращиваются сорта агавы, содержащие фруктаны со степенью полимеризации до 200 [14].

Содержание моносахаридов и сахарозы очень незначительно (0,5-1,5 %). Это позволяет сделать вывод о том, что агава превосходное техническое сырье для производства фруктанов высокой степени очистки для пищевого и непищевого применения (Таблица 3).

Фруктаны агавы определены как смешанные типы фруктанов с $\beta(2 \rightarrow 1)$ и $\beta(2 \rightarrow 6)$ связями. При этом основная полимерная цепь включает фруктофуранозильные остатков с $\beta\text{-D-}(2 \rightarrow 1)$ -связью, а короткие ветви цепочек с 2-3 остатками фуранозила представлены $\beta\text{-D-}(2 \rightarrow 6)$ -связью. Концевые участки это $\alpha\text{-D-}$ глюкопиранозильные остатки или $\beta(2 \rightarrow 6)$ связь глюкозы фруктофуранозила с нео-кетозным типом [15].

Спаржевые. Стебли вида *Asparagaceae*, особенно спаржа (*Asparagus officinalis L.*), широко известные овощи. Содержание сухих веществ в спарже 40-50 % и зависит от сорта и условий культивирования, содержание глюкозы и фруктозы 10-15 % от сухих веществ, 1-2 % сахарозы. Содержание фруктанов в спарже примерно как в репчатом луке 25-30 % с довольно однородным распределением низко- и высокомолекулярных фруктанов (Таблица 3). При этом в спарже фруктаны смешанного типа, включая нео-кестозы, подобные *Liliaceae*.

Амариллисовые. Из семейства *Amaryllidaceae* самым популярным видом является бананы, в особенности райский банан (*Musaceae paradiiaca L.*) и десертный банан (*Musaceae sapentium L.*). Бананы содержат крахмал, глюкозу,

фруктозу, сахарозу и незначительное количество фруктанов (табл. 3).

Заключение

Рассмотрев различные виды сельскохозяйственных культур, можно сделать вывод о том, что для промышленного производства фруктанов предпочтительнее использовать цикорий и топинамбур, т.к. содержание фруктанов в них наибольшее из всех культур.

Остальные сельскохозяйственные культуры, такие как зерновые, луковые, спаржевые и амариллисовые можно рекомендовать для употребления в пищу в нативном виде.

Литература

1. M. Roberfroid, *British Journal of Nutrition*, **93**, 13-25 (2005)
2. M. Roberfroid, *Inulin-type fructans, Functional food ingredients*, CRC press, Boca Raton (FL) 2005, С. 56-64
3. М.А. Кобахидзе, Г.Р. Папунидзе, Н.И. Куталадзе, Г.Д.Каралидзе, *Пиво и напитки*, **1**, 44-97 (2006)
4. З.А. Бадретдинова, А.В. Канарский, *Вестник Казанского технологического университета*, **9**, 141-142 (2012)
5. З.А. Канарская, Н.В. Демина, *Вестник Казанского технологического университета*, **9**, 145-153 (2012)
6. И.А. Хусаинов, А.В. Канарский, З.А. Канарская, *Вестник Казанского технологического университета*, **6**, 131-136 (2013)
7. Л.А. Решетник, К.С. Ладодо, О.В. Прокопьева, Н.К. Кочнев, *Новые лекарственные препараты*, **12**, 22-25 (2003)
8. Т.П. Арсеньева, Ю.А. Яковлева, В.А. Фещенко, *Процессы и аппараты пищевых производств*, **1**, 8-10 (2011)
9. И.Л. Лунева, *Вестник Воронежского государственного университета*, **2**, 304-305 (2006)
10. Т.В. Орловская, Л.И. Лунева, В.А. Челомбитко, *Химия природных соединений*, **1**, 89-90 (2007)
11. Т.В. Орловская, Л.И. Лунева, В.А. Челомбитко, *Химия природных соединений*, **2**, 197-198 (2007)
12. Р.И. Багаутдинова, Г.П. Федосеева, Т.Ф. Оконешникова, *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения*, **5**, 45-47 (2001)
13. S. Baumgartner, T.G. Dax, W. Praznik, H. Falk, *Carbohydrates*, **328**, 177-190 (2000)
14. N.A. Mancilla-Margalli, M. G. Lopez, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, **50**, 806-812 (2002)
15. M. G. Lopez, N.A. Mancilla-Margalli, G. Mendoza-Diaz, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, **51**, 27, 835-840 (2003)