

УДК 577.1

# Исследование влияние предварительной обработки жома сахарной свёклы (*Beta vulgaris* L.) на молекулярную структуру лигнина

<sup>1</sup> Всероссийский научно-исследовательский институт технологии консервирования – филиал ФГБНУ «Всероссийский научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН

<sup>2</sup> Московский государственный университет пищевых производств

## КОРРЕСПОНДЕНЦИЯ:

142703, Россия, Московская область, Ленинский городской округ, г. Видное, ул. Школьная, д.78.

Электронная почта: nauka@vniitek.ru

**ЗАЯВЛЕНИЕ О ДОСТУПНОСТИ ДАННЫХ:**  
данные текущего исследования доступны по запросу у корреспондирующего автора.

## ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:

Царёва, М. А., Казанце, Е. В., Протункевич, И. В., & Горячева, Е. Д. (2022). Исследование влияние предварительной обработки жома сахарной свёклы (*Beta vulgaris* L.) на молекулярную структуру лигнина. *Хранение и переработка сельскохозяйственной продукции*, (3). <https://doi.org/10.36107/spfp.2022.364>

ПОСТУПИЛА: 05.08.2022

ПРИНЯТА: 12.09.2022

ОПУБЛИКОВАНА: 30.09.2022

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ:

авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.



М. А. Царёва<sup>1</sup>, Е. В. Казанцев<sup>1</sup>, И. В. Протункевич<sup>1</sup>, Е. Д. Горячева<sup>2</sup>

## АННОТАЦИЯ

**Введение.** Лигнин представляет собой разветвлённый биополимер полифенольной природы сетчатого строения, который входит в состав матрикса клеточной стенки всех высших растений. Наиболее изучена молекулярная структура и потребительские свойства лигнинов, получаемых из продуктов переработки древесины. В силу «рафинированности» структуры потребительские свойства древесного лигнина как такового ограничены. Большой потенциал как лигнин-содержащего сырья имеет жом сахарной свёклы. Однако молекулярная структура, вид химических связей с компонентами матрикса клеточных ещё недостаточно изучен, так же, как и влияние условий извлечения на свойства получаемого лигнина. Таким образом, исследование особенностей связи лигнина в растительной ткани и влияния условий извлечения на состав функциональных групп и связей является весьма актуальным.

**Цель.** Изучить влияние условий извлечения на состав функциональных групп и химических связей лигнина из свекловичного жома с учётом потенциала связи с пектиновыми и гемицеллюлозными компонентами матрикса клеточных стенок сырья.

**Материалы и методы.** Объектами исследований были образцы лигнина, выделенные из жома сахарной свёклы. В основу метода положен сравнительный анализ ИК-спектром образцов лигнина, полученных с использованием ацетона и ДМСО в качестве растворителей из двух вариантов лигнин-содержащих препаратов: один вариант был выделен после этапа предварительного удаления из жома пектиновых веществ, второй препарат был выделен после предварительного удаления пектиновых веществ и гемицеллюлоз.

**Результаты.** Установлено, что как по составу, так и по выраженности пиков, соответствующих функциональным группам и химическим связям в составе молекул, в ИК-спектрах исследованные образцы лигнина идентичны, вследствие чего этап предварительного удаления гемицеллюлоз практической значимости не имеет. Экспериментально определена принадлежность лигнина жома сахарной свёклы к гваяцил-сирингильному типу. В структуре образцов лигнина установлено наличие пектиновых остатков и молекулярно-связанной воды, что указывает на исключительную прочность связей в клеточной стенке между лигнином и пектином. Связь посредством эфира с феруловой кислотой оказалась прочнее, чем отдельные внутри- и межмолекулярные связи, гидролитически расщепляемые на этапе удаления пектина из сырья.

**Выводы.** Отсутствие значимого влияния этапа предварительного удаления гемицеллюлоз имеет потенциал уменьшение его себестоимости производства лигнина. Присутствие в составе молекулярной структуры свекловичного лигнина пектиновых остатков может, потенциально, существенно расширить как спектр его потребительских свойств (предположительно, образования пространственной структуры, избирательной сорбции и активного влияния на вязкость), так и сфер применения (в пищевой промышленности: за счёт возможного увеличения гидрофильности функциональный или антимикробный компонент). Это делает весьма актуальным продолжение исследований в данном направлении.

## КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

лигнин, ИК-спектроскопия, жом сахарной свёклы, гваяцилпропановые мономеры, сирингилпропановые мономеры, гваяцил-сирингильный тип, пектин, феруловая кислота

# Study on the Effect of Sugar Beet Pulp Pretreatment (*Beta Vulgaris L.*) on the Molecular Structure of Lignin

<sup>1</sup> Russian Research Institute of Canning Technology – branch of Gorbato Research Center for Food Systems

<sup>2</sup> Moscow State University of Food Production

Maria A. Tsareva<sup>1</sup>, Egor V. Kazantsev<sup>1</sup>, Irina V. Protunkevich<sup>1</sup>, Elena D. Goryacheva<sup>2</sup>

## CORRESPONDENCE:

78 Scholnaya Str., Vidnoye, Moscow region, 142703, Russia  
E-mail: nauka@vniitek.ru

## FOR CITATIONS:

Tsareva, M. A., Kazantsev, E. V., Protunkevich, I. V., & Goryacheva, E. D. (2022). Study on the effect of sugar beet pulp pretreatment (*Beta Vulgaris L.*) on the molecular structure of Lignin. *Storage and Processing of Farm Products*, (3). <https://doi.org/10.36107/spfp.2022.364>

RECEIVED: 05.08.2022

ACCEPTED: 12.09.2022

PUBLISHED: 30.09.2022

## DECLARATION OF COMPETING

INTEREST: none declared.



## ABSTRACT

**Introduction.** Lignin is a branched biopolymer of a polyphenolic nature with a network structure, which is part of the cell wall matrix of all higher plants. The molecular structure and consumer properties of lignins obtained from wood processing products have been studied the most. Due to the “refined” structure, the consumer properties of wood lignin as such are limited. Sugar beet pulp has great potential as a lignin-containing raw material. However, the molecular structure, the type of chemical bonds with the components of the cellular matrix is still not well understood, as well as the effect of extraction conditions on the properties of the resulting lignin. Thus, the study of the features of the lignin bond in plant tissue and the effect of extraction conditions on the composition of functional groups and bonds is very relevant.

**Purpose.** Study the influence of extraction conditions on the composition of functional groups and chemical bonds of lignin from beet pulp with regard to bond potential with pectin and hemicellulosic components of raw material cell wall matrix.

**Materials and Methods.** The lignin samples isolated from sugar beet pulp were the objects of research. The method is based on a comparative analysis of IR spectra of lignin samples obtained using acetone and DMSO as solvents from two versions of lignin-containing preparations: one variant was isolated after the preliminary removal of pectin substances from the pulp, the second preparation was isolated after the preliminary removal of pectin substances and hemicelluloses.

**Results.** It has been established that both the composition and the intensity of the peaks corresponding to functional groups and chemical bonds in the composition of molecules in the IR spectra of the studied lignin samples are identical, as a result of which the stage of preliminary removal of hemicelluloses has no practical significance. The belonging of sugar beet pulp lignin to the guaiacyl-syringyl type was experimentally determined. The presence of pectin residues and molecularly bound water was found in the structure of lignin samples, which indicates the exceptional strength of bonds in the cell wall between lignin and pectin. The connection via ether with ferulic acid turned out to be stronger than individual intra- and intermolecular bonds, hydrolytically cleaved at the stage of removing pectin from raw materials.

**Conclusions.** The lack of significant impact of the preliminary hemicelluloses removal step has the potential to reduce its cost of lignin production. The presence of pectin residues in the molecular structure of beet lignin can, potentially, significantly expand both the range of its consumer properties (presumably, formation of spatial structure, selective sorption and active influence on viscosity) and areas of application (in the food industry: by possibly increasing the hydrophilicity – as the functional or antimicrobial component). This makes it highly relevant to continue research in this direction.

## KEYWORDS

lignin, infrared spectroscopy, sugar beet pulp, guaiacylpropane monomers, syringylpropane monomers, guaiacyl-syringyl type, pectin, ferulic acid

## ВВЕДЕНИЕ

Лигнины представляют собой полифенольные соединения разветвлённого сетчатого строения, входящие в состав клеточных стенок всех высших растений. В состав молекулы входят три основных вида структурных звеньев — гваяцил-, сингил- и *п*-оксифенилпропановые, главное различие между которыми состоит в степени метоксилирования. Нативные антиоксидантные и антимикробные свойства лигнинов определяют их высокий потенциал практического применения в разных сферах человеческой деятельности. Не в последнюю очередь таковой потенциал имеет место в отношении пищевой и перерабатывающей промышленности (Sarkanen et al., 1971; Adler & Marton, 1959; Chang et al., 1975).

Выделенные из растительного сырья препараты лигнина находят широкое применение в различных отраслях хозяйственной деятельности как в конечном виде, так и в качестве полуфабриката для последующего органического синтеза. При выделении щелочным гидролизом, получаемый лигнин может находить применение также в качестве энтеросорбента и детоксиканта. В качестве полуфабриката лигнин активно используют для промышленного производства ванилина, в свою очередь находящего широкое применение в парфюмерной и кондитерской промышленности в качестве ароматизатора. Кроме того производные лигнина применяют в составе покрытия для светочувствительных копировальных бумаг, пластиков и солнцезащитных мазей, в фармацевтической промышленности и химическом анализе (Sarkanen et al., 1971; Шорыгина и соавт., 1976; Тарабанько и соавт., 1998).

Не смотря на это, широкий нативный потенциал практического применения как лигнина, так и его производных, в настоящее время ещё крайне далёк от полноценной реализации в силу ряда причин. Среди таковых не последнюю роль занимает несовершенство технологических решений, лежащих в основе существующих технологий извлечения лигнина из растительного сырья. В свою очередь, основная причина этому — крайняя недостаточность непротиворечивой информации о молекулярной структуре лигнина, типах и выраженности химических связей с другими компонентами матрикса клеточных стенок в составе тканей растительных организмов в зависимости от их таксономической принадлежности.

В настоящее время установлено наличие прочных химических связей лигниновых структур в составе растительной ткани с соединениями углеводной природы (Грушников и соавт., 1973). Это могут быть эфирные связи (простые и сложные), углерод-углеродные, координированные к разным атомам углерода, а также — гликозидные (Карпунин и соавт., 1973). В отдельных работах (Дудкин и соавт., 1991) показано, что лигнины могут нативно иметь химические связи с нейтральными структурами матрикса клеточных стенок — гемицеллюлозами. При этом исследования по установлению типов лигноуглеводных связей разных видов растительного сырья, приводимые разными авторами, имеют противоречивый результат (Грушников и соавт., 1973). Вероятнее всего это связано с тем, что как состав и структура лигнина в составе растительной ткани, так и ассортимент и выраженности видов химических связей в составе клеточных стенок в значительной степени определяются таксономической принадлежностью растительного организма-продуцента сырья для выделения лигнина.

В настоящее время основным промышленным источником лигнина являются продукты первичной переработки древесины в силу высокого нативного содержанием лигнина в одревесневших тканях, что стимулирует наиболее активное изучение лигнинов именно этой группы сырья (Adler & Marton, 1959; Chang et al., 1975; Chua et al., 1982; Fengel & Wegener, 2011; Eriksson et al., 1980; Gellerstedt et al., 1975; Fergus et al., 1969; Hatakeyama & Kubota, 1972; Koshijima et al., 1989; Lai & Sarkanen, 1971; Lin & Detroit, 1981). Однако, лигнины из древесного сырья довольно «рафинированы» — весьма однородны по спектру составляющих полимерную сеть звеньев — фенольных веществ. В этой связи и потенциальный спектр такого лигнина ограничен его природой. Но и сама химическая структура древесины тоже довольно однообразна.

В противовес этому, в настоящее время существует ряд видов растительного сырья, имеющих потенциал исследований в качестве источников лигнин-содержащих продуктов и полуфабрикатов, обладающих более широким спектром практического применения в силу более высокой неоднородности компонентов матрикса клеточных стенок, сопутствующих лигнину в процессе биогенеза. Одним из таких перспективных в смысле лигнинового производства является жом сахарной свё-

клы. Являясь вторичным продуктом переработки при производстве сахара, объёмы ежегодного производства свекловичного жома достигают 50 млн. тонн, из которых промышленную утилизацию в настоящее время находит чуть более половина. Однако степень исследованности структуры и свойств свекловичного лигнина, а также влияния условий извлечения на его потенциальную применимость в том или ином направлении ещё недостаточно изучены. При этом направление увеличения антиоксидантных свойств пищевых продуктов, увеличение их антимикробной устойчивости в процессе хранения, в том числе и за счёт введения в пищевые продукты компонентов-продуктов глубокой технологической и/или биотехнологической переработки вызывает всё больший интерес как среди исследователей, так и в промышленности (Oganesyants et al., 2019; Кондратенко и соавт., 2018; Царёва, 2017; Кондратенко и соавт., 2016; Puchkova et al., 2019; Posokina et al., 2019; Krikunova et al., 2018). Все изложенные выше положения делают актуальными исследования влияния условий его извлечения на молекулярную структуру и свойства лигнина.

Цель работы — изучить влияние условий извлечения лигнина из свекловичного жома на состав функциональных групп и химических связей с учётом потенциала связи с пектиновыми и гемицеллюлозами компонентами матрикса клеточных стенок сырья.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### Материалы

Объектом исследования был препарат лигнина, извлечённый из жома сахарной свёклы (*Beta vulgaris* L.) производства АО «Успенский сахарник» (Краснодарский край, Россия).

### Методы

В исследовании использован подход, основанный на извлечении лигнина из жома сахарной свёклы в двух вариантах — с предварительным последовательным удалением только пектиновых веществ, либо пектиновых веществ и гемицеллюлоз — и последующем сравнительном анализе ИК-спектров поглощения.

### Процедура исследования и инструменты

Подготовку сырья проводили в 4 этапа по модифицированной методике (Оленников & Танхаева, 2006). На первом этапе удаляли сахара. Для этого к навеске 20 г воздушно сухого жома сахарной свёклы прибавляли 400 см<sup>3</sup> 80 % об. этилового спирта и тщательно перемешивали. Смесь выдерживали при температуре 100 °С в течение 1 часа, после чего экстракт отфильтровывали через складчатый фильтр. К остатку прибавляли новую порцию экстрагента. Экстрагирование повторяли трижды. На втором этапе удаляли водорастворимые компоненты навески. Для этого к остатку прибавляли 400 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды и тщательно перемешивали. Смесь выдерживали при температуре 100 °С в течение 1 часа, после чего экстракт отфильтровывали через складчатый фильтр. К остатку прибавляли новую порцию бидистиллированной воды. Экстрагирование повторяли трижды. На третьем этапе удаляли пектиновые вещества. Для этого к остатку прибавляли 400 см<sup>3</sup> смеси 0,5 % водных растворов щавелевой кислоты и оксалата аммония в соотношении 1 : 1 и тщательно перемешивали. Смесь выдерживали при температуре 100 °С в течение 1,5 часа, после чего экстракт отфильтровывали через складчатый фильтр. К остатку прибавляли новую порцию экстрагента. Экстрагирование повторяли трижды. На четвёртом этапе проводили удаление гемицеллюлоз. Для этого к остатку прибавляли 400 см<sup>3</sup> 5 % водного раствора КОН и тщательно перемешивали. Смесь выдерживали при температуре 20 °С в течение 4 часов, после чего экстракт отфильтровывали через складчатый фильтр. К остатку прибавляли новую порцию экстрагента. Экстрагирование повторяли трижды.

Для проведения исследования связей компонентов матрикса клеточных стенок жома сахарной свёклы и их влияния на молекулярные свойства выделяемого лигнина, применяли два варианта подготовки сырья: с использованием только трёх этапов (с удалением только пектиновых веществ) и всех четырёх этапов (с удалением как пектиновых веществ, так и гемицеллюлоз).

Из каждого варианта предварительно подготовленного сырья затем извлекали лигнин-содержащий препарат. Извлечение лигнина проводили по модифицированной методике (Сакович и соавт., 2008). К остатку сырья прибавляли 100 см<sup>3</sup> 2 % водного



раствора NaOH, тщательно перемешивали. Смесь выдерживали при температуре 100 °С в течение 3 часов. Экстракт отфильтровывали горячим через стеклянный фильтр ПОР №100 под вакуумом. Осадок на фильтре промывали 1 % водным раствором NaOH. Остаток на фильтре высушивали в сушильном шкафу при 60 °С до воздушно-сухого состояния. Лигнин-содержащий экстракт концентрировали выпариванием в 10 раз на роторно-плёночном испарителе. Выпавший лигнин-содержащий осадок отделяли фильтрованием через стеклянный фильтр ПОР №100 под вакуумом, высушивали в сушильном шкафу при 60 °С до воздушно-сухого состояния, качественно переносили в фарфоровую ступку и измельчали. Порошок лигнин-содержащего препарата хранили в стеклянном бюксе при температуре  $+4 \pm 2$  °С.

Для получения ИК-спектров из каждого варианта лигнин-содержащего препарата были приготовлены по две вытяжки — концентрированным ацетоном и диметилсульфоксидом (ДМСО). В каждом из вариантов к навеске препарата массой 0,4 г прибавляли 20 см<sup>3</sup> растворителя. Смесь выдерживали при температуре 20 °С 1 часа, после чего полученный раствор фильтровали через складчатый бумажный фильтр «красная лента».

ИК-спектры исследуемых образцов получали на ИК-спектрометре IR Affinity-1, («Shimadzu», Япония) в среднем диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup>. Для получения каждого спектра выполняли 20-кратное сканирование. Обработку спектров проводили с оригинального программного обеспечения Essential FTIR, использованием поставляемого со спектрометром.

## Анализ данных

Идентификацию элементов молекулярной структуры лигнина из полученных лигнин-содержащих препаратов осуществляли путём сравнительного анализа с существующими базами данных соответствия пиков ИК-спектров функциональным группам и молекулярным связям органических веществ.

Для уменьшения статистической погрешности эксперименты проводили в трёхкратной повторности.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектры исследованных образцов лигнина в диапазоне от 700 до 1850 см<sup>-1</sup>, модифицированные в формат спектра поглощения, представлены на Рисунке 1. Анализ спектров показывает на присутствие пиков высокого разрешения в диапазоне от 1150 до 1825 см<sup>-1</sup>, характерных для лигнина (El Mansouri et al., 2011; Rashid et al., 2016; Lin & Dence, 1992; Tetsuo & Takashi, 2003). Наличие пиков при 1092 см<sup>-1</sup>, предположительно, свидетельствует о присутствии в составе исследованных образцов примесей пектиновых веществ (C—O, C—C связи циклических звеньев пектиновых молекул), а при 1559 см<sup>-1</sup> — о присутствии хиноновых примесей в растворе (Chylińska et al., 2016).

Чёрный и красный и спектры Рисунка 1 принадлежат образцам лигнина препаратов, выделенных, соответственно, после предварительного удаления только пектиновых веществ и после предварительного удаления как пектиновых веществ, так и гемицеллюлоз. Оба спектра были получены в среде ацетона. Сравнительный анализ количества и расположения пиков на спектрах показывает, что результаты обоих вариантов предварительной подготовки сырья перед извлечением лигнин-содержащих препаратов практически идентичны. Результат анализа позволяет сделать первичный

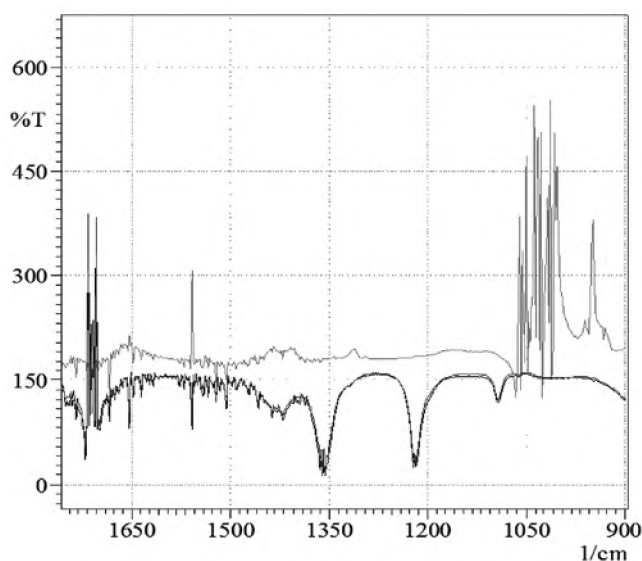


Рисунок 1  
ИК-спектр вытяжек лигнина

вывод об отсутствии значимого влияния предварительного извлечения из сырья гемицеллюлоз на качественные характеристики лигнина. Третий (зелёный) спектр соответствует образцам лигнина в среде диметилсульфоксида (ДМСО). Спектры образцов по вариантам предварительной подготовки также совпадают, что подтверждает сделанный вывод. Спектр имеет все те же пики, что и спектр образцов лигнина в среде ацетона, но многие из них менее выражены, что связано, вероятно, с влиянием среды. При этом имеют место пики в диапазоне 1702–1714 см<sup>-1</sup>, характерные одновременно как для С=О групп лигнина, так и для ацетона.

Совокупность идентифицированных пиков ИК-спектров образцов лигнина, а также их коэффи-

циенты поглощения и идентифицированные соответствия функциональным группам и молекулярным связям, представлены в Таблице 1. Сведения о принадлежности пиков определённым функциональным группам лигнина приведены согласно (El Mansouri et al., 2011; Rashid et al., 2016; Lin & Dence, 1992). Поглощение в диапазоне 1707–1710 см<sup>-1</sup> среде ацетона выражено более явно, чем в среде ДМСО. Данный диапазон может соответствовать двойной С=О связи как лигнина, так и ацетона. В этой связи выраженность пиков в среде ацетона может быть обусловлена растворителем, а не высокой концентрацией соответствующих групп и связей образцов лигнина.

**Таблица 1.**

Соответствие идентифицированных пиков ИК-спектров лигнина сахарной свёклы функциональным группам и молекулярным связям

Длина волны, см <sup>-1</sup>	Коэффициент поглощения	Соответствие функциональным группам и молекулярным связям
1092	122	Функциональные группы пектина
1217	30	С=О – группа гваяцилпропановых единиц
1220	23	
1363	25	Алифатическая С–Н связь метоксильных групп
1457	119	С–Н метоксильных групп
1473	132	С–Н связь ароматических колец
1507	122	С–Н группы циклических соединений
1511	144	С–О связь карбоновых кислот (феруловая кислота)
1521	119	С–Н группы циклических соединений
1559	120	Хиноновые соединения
1604	154	С=С связь ароматического кольца феруловой кислоты
1608	152	
1624	143	Вода
1647	130	Соединение карбонильных групп с ароматическим кольцом
1670	132	Сложноэфирная связь
1676	123	С=О связь
1690	119	С–Н связь карбоновых кислот (феруловая кислота)
1697	82	Связанная вода
1702	77	Карбонильные группы, связанные с ароматическим кольцом
1707	87	
1710	113	
1714	80	
1720	54	Карбонильные группы лигнина
1734	108	Ацетильные группы
2970	156	С–Н метильных групп

Диапазон 1720–1734 см<sup>-1</sup> явно указывает на карбонильные группы лигнина, а пик 1647 см<sup>-1</sup> и диапазон 1702–1714 см<sup>-1</sup> — на их связь с ароматическим кольцом лигнина. Пики волн 1457 и 2970 см<sup>-1</sup> соответствуют метоксильным группам, в том числе входящим в состав лигнина, что указывает на достаточную степень метоксилирования исследуемых образцов и, следовательно, — о преимущественном содержании в них метоксилированных структурных единиц, таких как гваяцилпропановые и сиригилпропановые. Такой состав выделенных образцов лигнина подтверждается присутствием пиков поглощения в диапазоне 1217–1220 см<sup>-1</sup>, характерные для С–Н групп гваяцил- и сиригилпропановых структурных единиц. Однако на фоне ДМСО пики в этом диапазоне отсутствуют, что может быть связано с особенностями влияния растворителя. Идентифицировать преобладание конкретных типов звеньев по полученным данным, к сожалению, не представляется возможным, поскольку отдельные пики названных типов звеньев на полученном спектре не разделены. При этом пики 1473, 1507 и 1521 см<sup>-1</sup> однозначно принадлежат С–Н группам ароматических циклов лигнина. Пик 1363 см<sup>-1</sup> явно указывает на наличие в растворе алифатической С–Н связи метоксильных групп лигнина.

В составе матрикса клеточных стенок растительной ткани лигнин достаточно слабо связан со структурами гемицеллюлоз (Дудкин и др., 1991), что подтверждается отсутствием пиков, характерных для этого семейства биогенных олиго- и полимеров в исследованных образцах лигнина. Комплексный анализ экспериментальных данных даёт основание определить принадлежность лигнина жома сахарной свёклы к гваяцил-сиригильному типу, что соответствует лигнинам двудольных растений. Такие особенности свекловичного лигнина определяют его потенциал в качестве возобновляемого и дешёвого сырья для синтеза ванилина и сиреневого альдегида (Sarkanen & Ludwig, 1971; Шорыгина и соавт., 1976; Lin & Dence, 1992; Tetsuo & Takashi, 2003).

Однако, кроме типично «лигниновых» пиков, в ИК-спектрах исследованных образцов присутствуют полосы поглощения, характерные для пектина и связанной воды, но совсем нехарактерные для выбранных видов растворителя и способов извлечения лигнина. Соответственно, пики связанной воды могут принадлежать молекулам воды

в соединении с пектиновыми остатками, входящими в молекулярную структуру образцов лигнина. Сами же пектиновые остатки могут быть нативно соединены с лигнином только через феруловую кислоту (Голубев & Шелухина, 1995). В то же время пики феруловой кислоты в составе образцов выражены слабо. Можно говорить о наличии пиков двойной С=Н-связи (1690 см<sup>-1</sup>), двойной С=С связи ароматического кольца (1604, 1608 см<sup>-1</sup>) и одинарной С–О-связи (1511 см<sup>-1</sup>) (Sajjadi et al., 2012). Отдельные пики поглощения, характерные для функциональных групп С–ОН феруловой кислоты (3450 см<sup>-1</sup>), идентифицированы не были, что может указывать на участие гидроксильных групп феруловой кислоты в связях с лигнином и пектином. Действительно, анализ спектра показывает наличие в соединении сложноэфирных связей (1670 см<sup>-1</sup>) (Карпунин и др., 2013), которые могут быть образованы гидроксильными группами феруловой кислоты с лигнином и пектиновыми остатками. Отмеченные выше пики поглощения метоксильных групп могут также в равной мере принадлежать как феруловой кислоте, так и метоксилированным карбоксильным группам остатков галактуроновой кислоты пектиновых молекул. Таким образом, можно сделать вывод о наличии в составе клеточных стенок тканей сахарной свёклы (*B. vulgaris*) связей между пектиновыми молекулами и лигнином посредством остатков феруловой кислоты. При этом стоит констатировать факт, что прочность этих связей к гидролитическому расщеплению активными агентами гораздо выше, чем таковая между пектином и гемицеллюлозами, а также — между отдельными видами внутримолекулярных связей пектина. При этом пектиновые фрагменты, остающиеся в процессе предварительной обработки и последующего выделения в составе извлекаемого лигнинового препарата имеют потенциал увеличения целевых потребительских свойств свекловичных лигнинов за счёт уменьшения их гидрофобности (что само по себе ценно, так как может увеличить прикладную сферу применения лигнина), а также проявления типично «пектиновых» свойств — образования пространственной структуры, избирательной сорбции и активного влияния на вязкость.

## ВЫВОДЫ

В результате проведённых исследований было установлено отсутствие значимого влияния этапа предварительного удаления гемицеллюлоз перед извлечением лигнин-содержащих препаратов их тканей жома сахарной свёклы на молекулярную структуру извлекаемого лигнина, само по себе уже имеет потенциал удешевления промышленного производства свекловичного лигнина за счёт уменьшения количества технологических операций. Предположительно это подтверждает нативное отсутствие связей между лигнином и гемицеллюлозами в составе матрикса клеточных стенок свекловичного жома. В то же время установлено, что между нативным пектином и лигнином имеют место исключительно прочные связи посредством феруловой кислоты, не поддающиеся гидролизу даже в условиях молекулярной деградации самого пектинового комплекса растительной ткани. Благодаря этим связям, в процессе извлечения лигнина из свекловичного жома в состав конечного препарата переходит не чистый лигнин а его комплекс с остатками пектиновых молекул, что при сохранении исходного спектра чисто лигниновых потребительских свойств, потенциально может добавлять

также и некоторую часть свойств пектина, в том числе и уменьшая гидрофобность. В комплексе это может приводить к расширению как спектра потребительских свойств свекловичного лигнина, так и — сфер практического применения за счёт увеличения гидрофильности (например, в пищевой промышленности в качестве функционального компонента в пищевых продуктах или в составе полимерных плёнок как антимикробный агент). Открываемые перспективы предполагают необходимость дальнейшего расширения и углубления исследований в данном направлении.

## АВТОРСКИЙ ВКЛАД

**Царёва М. А.:** концептуализация, методология, проведение исследования, создание рукописи и ее редактирование.

**Казанцев Е. В.:** проведение исследования.

**Протункевич И. В.:** проведение исследования; визуализация; создание черновика рукописи.

**Горячева Е. Д.:** верификация данных.

## ЛИТЕРАТУРА

- Голубев, В. Н., & Шелухина, Н. П. (1995). *Пектин: Химия, технология, применение*. М.: Академии технологических наук.
- Грушников, О. П., & Елкин, В. В. (1973). *Достижения и проблемы химии лигнина*. М.: Наука.
- Дудкин, М. С., Громов, В. С., Ведерников, Н. А., Каткевич, Р. Г., & Черно, Н. К. (1991). *Гемицеллюлозы*. Рига: Зинагте.
- Карпунин, И. И., Кузьмич, В. В., & Козлов, Н. Г. (2013). О природе связи лигноуглеводного комплекса еловой древесины. *Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук*, (1), 115–120.
- Кондратенко, В. В., Синицын, А. П., Кондратенко, Т. Ю., Киселёва, Л. В., Алабина, Н. М., Царёва, М. А., & Костылёв, А. С. (2016). Влияние режимов обработки на некоторые свойства полигликанов свекловичного жома. В *Инновационные пищевые технологии в области хранения и переработки сельскохозяйственного сырья: фундаментальные и прикладные аспекты: Материалы VI Международной научно-практической конференции* (с. 42–46). Воронеж: Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК — продукты здорового питания.
- Кондратенко, В. В., Царёва, М. А., Кондратенко, Т. Ю., Давыдова, А. Ю., & Алабина, Н. М. (2018). О декатионизации пектинсодержащего сырья на примере свекловичного жома. *Научные труды Северо-Кавказского Федерального научного центра садоводства, виноградарства, виноделия*, (21), 42–48.
- Оленников, Д. Н., & Танхаева, Л. М. (2006). Методика количественного определения группового состава углеводного комплекса растительных объектов. *Химия растительного сырья*, (4), 29–33.
- Сакович, Г. В., Ильясов, С. Г., Василишин, М. С., Будаева, В. В., & Егоров, В. Ю. (2008). Результаты комплексной переработки биомассы. *Ползуновский вестник*, (3), 259–266.
- Тарабанько, В. Е., Кудрашев, А. В., Первышина, Е. П., Кузнецов, Б. Н., & Коропачинская, Н. В. (1998). Новые процессы разделения ванилина и сиреневого альдегида. *Химия растительного сырья*, (3), 93–97.
- Царёва, М. А. (2017). Разработка научно обоснованных параметров декатионизации свекловичного жома перед ступенчатым ферментированием. В *Пищевые системы: Теория, методология, практика: Сборник на-*



- учных трудов XI Международной научно-практической конференции молодых учёных и специалистов отделения сельскохозяйственных наук Российской академии наук (с. 354–354). М.: ВНИИХ.
- Шорыгина, Н. Н., Резников, В. М., & Елкин, В. В. (1976). *Реакционная способность лигнина*. М.: Наука.
- Adler, E., & Marton, J. (1959). Carbonyl groups in lignin. *Acta Chemica Scandinavica*, 13(2), 75–96. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.13-0075>
- Chang, H., Cowling, E. B., & Brown, W. (1975). Comparative studies on cellulolytic enzyme lignin and milled wood lignin of sweetgum and spruce [Comparative studies on cellulolytic enzyme lignin and milled wood lignin of sweetgum and spruce]. *Mitteilungen zur Chemie, Physik, Biologie und Technologie des Holzes*, 29(5), 153–159. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1975.29.5.153>
- Chua, M. G. S., Chen, Ch.-L., Chang, H.-M., & Kirk, T. K. (1982). C NMR spectroscopic study of spruce lignin degraded phanerochaete chrysosporium. *Holzforschung*, 36(4), 165–172. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1982.36.4.165>
- Chylińska, M., Szymańska-Chargot, M., Kruk, B., & Zdunek, A. (2016). Study on dietary fibre by Fourier transform-infrared spectroscopy and chemometric methods. *Food Chemistry*, (196), 114–122. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.09.029>
- El Mansouri, N.-E., Yuan, Q., & Huang, F. (2011). Characterization of alkaline lignins for use in phenol-formaldehyde and epoxy resins. *BioResources*, 6(3), 2647–2662.
- Eriksson, Ö., Goring, D. A. I., & Lindgren, B. O. (1980). Structural studies on the chemical bonds between lignins and carbohydrates in spruce wood. *Wood Science and Technology*, (14), 267–279. <https://doi.org/10.1007/BF00383454>
- Fengel, D., & Wegener, G. (Eds.). (2011). *Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions*. Berlin: Walter de Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110839654>
- Fergus, B. J., Procter, A. R., Scott, J. A. N., & Goring, D. A. I. (1969). The distribution of lignin in sprucewood as determined by ultraviolet microscopy. *Wood Science and Technology*, (3), 117–138. <https://doi.org/10.1007/BF00639636>
- Gellerstedt, G., & Pettersson E.-L. (1975). Light-induced oxidation of lignin. The behaviour of structural units containing a ring-conjugated double bond. *Acta Chemica Scandinavica. Series B: Organic chemistry and biochemistry*, (29), 1005–1010. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.29b-1005>
- Hatakeyama, H., & Kubota, K. (1972). Thermal analysis of lignin by differential scanning calorimetry. *Cellulose Chemistry and Technology*, 6(5), 521–529.
- Koshijima, T., Watanabe, T., & Yaku, F. (1989). Structure and properties of the lignin-carbohydrate complex polymer as an amphipathic substance. In W. Glasser & S. Sarkanen (Eds.). *Lignin: Properties and material* (vol. 397, pp. 11–28). <https://doi.org/10.1021/bk-1989-0397.ch002>
- Krikunova, L. N., Obodeeva, O. N., Zakharov, M. A., & Danilyan, A. V. (2018). Development of technological parameters of the two-stage method of dried Jerusalem artichoke preparation for distillation. *Food Systems*, 1(1), 24–34. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2018-1-1-24-34>
- Lai, Y.-Z., & Sarkanen, K.V. (1971). Isolation and structural studies. In K. Sarkanen & C. Ludwig (Eds.), *Lignins. Occurrence, formation, structure and reactions* (pp. 165–189). New York: Wiley-Interscience.
- Lin, S. Y., & Dence, C. W. (1992). *Methods in lignin chemistry*. Berlin: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-74065-7>
- Lin, S. Y., & Detroit, W. (1981). Chemical heterogeneity of technical lignins: Its significance in lignin utilization. In *Proceedings of the 1st International Symposium on Wood and Pulping Chemistry* (pp. 44–52). Stockholm: Ekman-Days.
- Oganesyants, L. A., Panasyuk, A. L., & Kuzmina, E. I. (2019). Rational use of the secondary resources of the vineyard and winebranding industry. *Food Systems*, 2(2), 20–26. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2019-2-2-20-26>
- Posokina, N. E., Alabina, N. M., & Davydova, A. Y. (2019). Development of functional beverages from plant raw materials. *Food Systems*, 2(2), 44–47. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2019-2-2-44-47>
- Puchkova, T. S., Pikhalo, D. M., & Karasyova, O. M. (2019). About the universal technology of processing Jerusalem artichoke and chicory for inulin. *Food Systems*, 2(2), 36–43. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2019-2-2-36-43>
- Rashid, T., Kait, Ch. F., & Murugesan, Th. (2016). A “Fourier Transformed Infrared” compound study of lignin recovered from a formic acid process. *Procedia Engineering*, (148), 1312–1319. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.547>
- Sajjadi, S. E., Shokoohinia, Y., & Moayedi, N. S. (2012). Isolation and identification of ferulic acid from aerial parts of *kelussia odoratissima* mozaff. *Jundishapur Journal of Natural Pharmaceutical Products*, 7(4), 159–62.
- Sarkanen, K. V., & Ludwig, C. H. (1971). *Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions*. New York: Wiley-Interscience.
- Tetsuo, K., & Takashi, W. (2003). *Association between lignin and carbohydrates in wood and other plant tissues*. Berlin: Springer-Verlag. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-05191-7>

## REFERENCES

- Golubev, V. N., & Shelukhina, N. P. (1995). *Pektin: Khimiya, tekhnologiya, primeneniye* [Pectin: Chemistry, technology, application]. Moscow: Akademii tekhnologicheskikh nauk.
- Grushnikov, O. P., & Elkin, V. V. (1973). *Dostizheniya i problemy khimii lignina* [Achievements and problems of lignin chemistry]. Moscow: Nauka.
- Dudkin, M. S., Gromov, V. S., Vedernikov, N. A., Katkevich, R. G., & Chernov, N. K. (1991). *Gemitsellyulozy* [Hemicelluloses]. Riga: Zinatne.
- Karpunin, I. I., Kuz'mich, V. V., & Kozlov, N. G. (2013). O prirode svyazi lignouglevodnogo kompleksa elovoi drevesiny [On the nature of the connection of the ligno-carbon complex of spruce wood]. *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [News of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Sciences Series], (1), 115–120.
- Kondratenko, V. V., Sinitsyn, A. P., Kondratenko, T. Yu., Kiseleva, L. V., Alabina, N. M., Tsareva, M. A., & Kostylev, A. S. (2016). Vliyaniye rezhimov obrabotki na nekotorye svoystva poliglikanov sveklovichnogo zhoma [Influence of processing modes on some properties of beet pulp polyglycans]. In *Innovatsionnye pishchevye tekhnologii v oblasti khraneniya i pererabotki sel'skokhozyaystvennogo syr'ya: fundamental'nye i prikladnye aspekty: Materialy 6th Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Innovative food technologies in the field of storage and processing of agricultural raw materials: fundamental and applied aspects: Materials of the 6<sup>th</sup> International Scientific and Practical Conference] (pp. 42–46). Voronezh: Tekhnologii pishchevoi i pererabatyvayushchei promyshlennosti APK – produkty zdorovogo pitaniya.
- Kondratenko, V. V., Tsareva, M. A., Kondratenko, T. Yu., Davydova, A. Yu., & Alabina, N. M. (2018). O dekarbonizatsii pektinsoderzhashchego syr'ya na primere sveklovichnogo zhoma [On decarbonization of pectin-containing raw materials on the example of beet pulp]. *Nauchnye trudy Severo-Kavkazskogo Federal'nogo nauchnogo tsentra sadovodstva, vinogradarstva, vinodeliya* [Scientific works of the North Caucasus Federal Scientific Center of Horticulture, Viticulture, Winemaking], (21), 42–48.
- Olennikov, D. N., & Tankhaeva, L. M. (2006). Metodika kolichestvennogo opredeleniya gruppovogo sostava uglevodnogo kompleksa rastitel'nykh ob'ektov [Method of quantitative determination of the group composition of the carbohydrate complex of plant objects]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of Plant Raw Materials], (4), 29–33.
- Sakovich, G. V., Il'yasov, S. G., Vasilishin, M. S., Budaeva, V. V., & Egorov, V. Yu. (2008). Rezul'taty kompleksnoi pererabotki biomassy [Results of complex processing of biomass]. *Polzunovskii vestnik* [Polzunovsky Bulletin], (3), 259–266.
- Taraban'ko, V. E., Kudrashev, A. V., Pervyshina, E. P., Kuznetsov, B. N., & Koropachinskaya, N. V. (1998). Novye protsessy razdeleniya vanilina i sirenevoogo al'degida [New processes of separation of vanillin and lilac aldehyde]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], (3), 93–97.
- Tsareva, M. A. (2017). Razrabotka nauchno obosnovannykh parametrov dekarbonizatsii sveklovichnogo zhoma pered stupenchatym fermentirovaniem [Development of scientifically based parameters of decarbonization of beet pulp before stepwise fermentation]. In *Pishchevye sistemy: Teoriya, metodologiya, praktika: Sbornik nauchnykh trudov 11th Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii molodykh uchenykh i spetsialistov otdeleniya sel'skokhozyaystvennykh nauk Rossiiskoi akademii nauk* [Food systems: Theory, methodology, practice: Collection of scientific papers of the 11th International Scientific and Practical Conference of Young Scientists and specialists of the Department of Agricultural Sciences of the Russian Academy of Sciences] (pp. 354–354). Moscow: VNIKhI.
- Shorygina, N. N., Reznikov, V. M., & Elkin, V. V. (1976). *Reaktivnaya sposobnost' lignina* [Reactivity of lignin]. Moscow: Nauka.
- Adler, E., & Marton, J. (1959). Carbonyl groups in lignin. I. *Acta Chemica Scandinavica*, 13(2), 75–96. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.13-0075>
- Chang, H., Cowling, E. B., & Brown, W. (1975). Comparative studies on cellulolytic enzyme lignin and milled wood lignin of sweetgum and spruce. *Mitteilungen zur Chemie, Physik, Biologie und Technologie des Holzes* [Notes on the Chemistry, Physics, Biology and Technology Of Wood], 29(5), 153–159. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1975.29.5.153>
- Chua, M. G. S., Chen, Ch.-L., Chang, H.-M., & Kirk, T. K. (1982). C NMR spectroscopic study of spruce lignin degraded phanerochaete chrysosporium. *Holzforschung* [Oegh], 36(4), 165–172. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1982.36.4.165>
- Chylińska, M., Szymańska-Chargot, M., Kruk, B., & Zdunek, A. (2016). Study on dietary fibre by Fourier transform-infrared spectroscopy and chemometric methods. *Food Chemistry*, (196), 114–122. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.09.029>
- El Mansouri, N.-E., Yuan, Q., & Huang, F. (2011). Characterization of alkaline lignins for use in phenol-formaldehyde and epoxy resins. *BioResources*, 6(3), 2647–2662.
- Eriksson, Ö., Goring, D. A. I., & Lindgren, B. O. (1980). Structural studies on the chemical bonds between lignins and carbohydrates in spruce wood. *Wood Science and Technology*, (14), 267–279. <https://doi.org/10.1007/BF00383454>
- Fengel, D., & Wegener, G. (Eds.). (2011). *Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions*. Berlin: Walter de Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110839654>
- Fergus, B. J., Procter, A. R., Scott, J. A. N., & Goring, D. A. I. (1969). The distribution of lignin in spruce wood as determined by ultraviolet microscopy. *Wood Science and Technology*, (3), 117–138. <https://doi.org/10.1007/BF00639636>
- Gellerstedt, G., & Pettersson E.-L. (1975). Light-induced oxidation of lignin. The behaviour of structural units con-

- taining a ring-conjugated double bond. *Acta Chemica Scandinavica. Series B: Organic chemistry and biochemistry*, (29), 1005–1010. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.29b-1005>
- Hatakeyama, H., & Kubota, K. (1972). Thermal analysis of lignin by differential scanning calorimetry. *Cellulose Chemistry and Technology*, 6(5), 521–529.
- Koshijima, T., Watanabe, T., & Yaku, F. (1989). Structure and properties of the lignin-carbohydrate complex polymer as an amphipathic substance. In W. Glasser, S. Sarkanen (Eds.). *Lignin: Properties and material* (vol. 397, pp. 11–28). <https://doi.org/10.1021/bk-1989-0397.ch002>
- Krikunova, L. N., Obodeeva, O. N., Zakharov, M. A., & Danilyan, A. V. (2018). Development of technological parameters of the two-stage method of dried Jerusalem artichoke preparation for distillation. *Food Systems*, 1(1), 24–34. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2018-1-1-24-34>
- Lai, Y.-Z., & Sarkanen, K.V. (1971). Isolation and structural studies. In K. Sarkanen & C. Ludwig (Eds.), *Lignins. Occurrence, formation, structure and reactions* (pp. 165–189). New York: Wiley-Interscience.
- Lin, S. Y., & Dence, C. W. (1992). *Methods in lignin chemistry*. Berlin: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-74065-7>
- Lin, S. Y., & Detroit, W. (1981). Chemical heterogeneity of technical lignins: Its significance in lignin utilization. In *Proceedings of the 1st International Symposium on Wood and Pulping Chemistry* (pp. 44–52). Stockholm: Ekman-Days.
- Oganesyants, L. A., Panasyuk, A. L., & Kuzmina, E. I. (2019). Rational use of the secondary resources of the vineyard and winebranding industry. *Food Systems*, 2(2), 20–26. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2019-2-2-20-26>
- Posokina, N. E., Alabina, N. M., & Davydova, A. Y. (2019). Development of functional beverages from plant raw materials. *Food Systems*, 2(2), 44–47. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2019-2-2-44-47>
- Puchkova, T. S., Pikhalo, D. M., & Karasyova, O. M. (2019). About the universal technology of processing Jerusalem artichoke and chicory for inulin. *Food Systems*, 2(2), 36–43. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2019-2-2-36-43>
- Rashid, T., Kait, Ch. F., & Murugesan, Th. (2016). A “Fourier Transformed Infrared” compound study of lignin recovered from a formic acid process. *Procedia Engineering*, (148), 1312–1319. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.547>
- Sajjadi, S. E., Shokoohinia, Y., & Moayedi, N. S. (2012). Isolation and identification of ferulic acid from aerial parts of *kelussia odoratissima* mozaff. *Jundishapur Journal of Natural Pharmaceutical Products*, 7(4), 159–62.
- Sarkanen, K. V., & Ludwig, C. H. (1971). *Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions*. New York: Wiley-Interscience.
- Tetsuo, K., & Takashi, W. (2003). *Association between lignin and carbohydrates in wood and other plant tissues*. Berlin: Springer-Verlag. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-05191-7>