

JADWIGA SZYNAL  
*Akademia Rolnicza, Lublin*

## WYSTĘPOWANIE I ROLA SUBSTANCJI PEKTYNOWYCH W LIŚCIACH TYTONIU

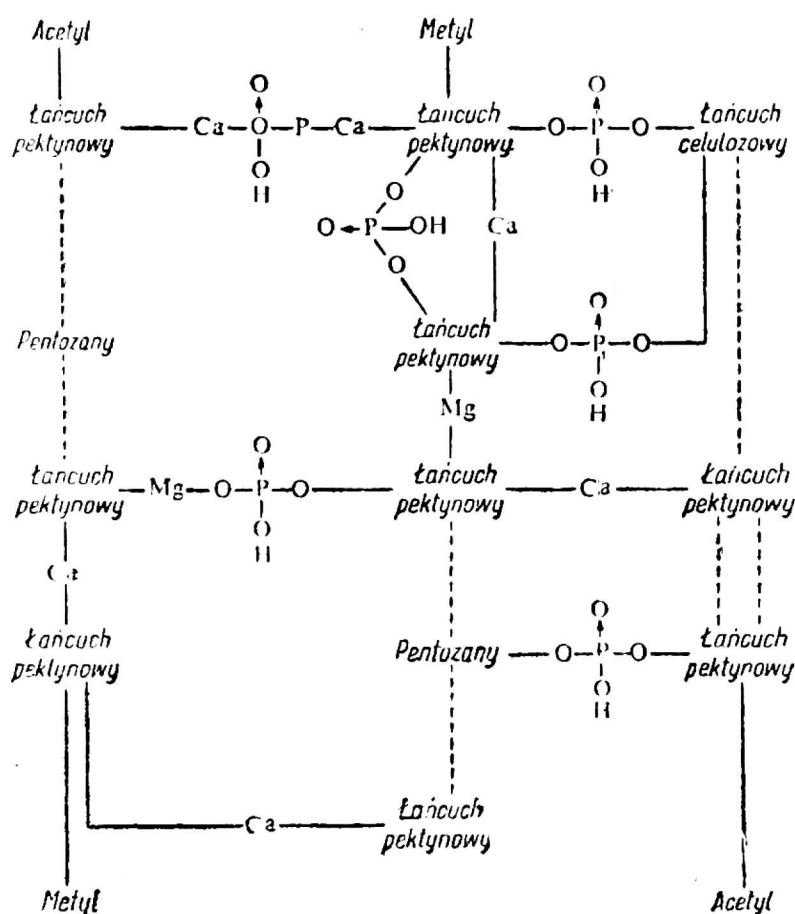
Związki pektynowe należą do swoistych połączeń świata roślinnego. Nie stwierdzono ich obecności w organizmach zwierzęcych.

Z chemicznego punktu widzenia substancje pektynowe zalicza się do wielocukrów kwaśnych, których cegiełką strukturalną jest kwas  $\alpha$ -D-galakturonowy. Związki te stanowią dużą grupę połączeń, różniących się między sobą zarówno właściwościami chemicznymi jak i fizycznymi. Podawana w literaturze terminologia substancji pektynowych jest zawiła i niejednokrotnie niezrozumiała. Wśród połączeń zwanych substancjami pektynowymi wyróżnia się protopektyny, pektyny i kwasy pektynowe. Podział ten jest bardzo ogólny, nie uwzględnia bowiem stopnia zmetylowania pektyn, jak również w ogólnej grupie kwasów pektynowych nie podaje stopnia zestyfikowania tych związków. Bardziej szczegółowa, uwzględniająca wyżej wymienione momenty wydaje się klasyfikacja podana przez Hengleina (25) zgodnie z którą, należące do tej grupy związki można podzielić następująco:

- 1) kwasy pektynowe, stanowiące nierozgałęziony łańcuch zbudowany z ok. 100 jednostek kwasu D-galakturonowego wolnego od estrowych grup metylowych,
- 2) pektaty — sole kwasów pektynowych,
- 3) pektyny — całkowicie lub częściowo zestyfikowane metanolem kwasy poligalakturonowe. Związki te są rozpuszczalne w wodzie, tworzą galarety i są wolne od celulozy,
- 4) pektyniany — sole pektyn,
- 5) protopektyny — nierozpuszczalne w wodzie związki, zbudowane z sieci łańcuchów pektynowych utworzonych przez połączenia wolnych grup karboksylowych pektyn z jonami wapnia (związanych bądź to bezpośrednio z wolnymi grupami karboksylowymi, bądź też poprzez reszty kwasu fosforowego),
- 6) substancje pektynowe — mieszanina wszystkich wyżej wymienionych form i substancji towarzyszących.

Spośród wyżej wymienionych związków najbardziej skomplikowaną i najmniej poznaną budowę posiadają protopektyny. Obecnie można podać jedynie przybliżony model budowy drobiny protopektyny w oparciu o częś-

ciowo już wyjaśnione wiązania pomiędzy oddzielnymi fragmentami wchodzącymi w jej skład. Henglein (25) proponuje następujący schemat budowy cząsteczki protopektyny:



Rys. Schemat budowy protopektyny  
(według Hengleina, 1960)

Prace ostatnich lat dotyczące budowy i składu chemicznego substancji pektynowych niektórych roślin pozwalają sądzić, że związki te nie są czystymi poliuronidami. W ich skład oprócz kwasu D-galakturonowego wchodzi także niektóre cukry neutralne. Prowadzone były również badania nad składem jakościowym substancji pektynowych w liściach i łodygach tytoniu (27, 39). Stwierdzono przy tym, że związki te oprócz kwasu galakturonowego zawierały galaktozę, glukozę, arabinozę, ramnozę oraz niewielkie ilości ksylozy i rybozy.

Z dotychczasowych danych w literaturze wynika, że zawartość związków pektynowych w liściach tytoniu może wahać się w szerokich granicach w zależności zarówno od odmiany, jak i warunków środowiskowych i wynosi od 5 do 20%. Zawartość tych związków jest bardzo labilna i już od dawna jest przedmiotem dyskusji ich rola w jakości surowca tytoniowego. Obecność związków pektynowych w liściach tytoniu jest według większości autorów zjawiskiem negatywnym z punktu widzenia ich wartości tech-

nologicznej (17). Niektórzy autorzy są jednak zdania, że pektyny nie wywierają wyraźnego wpływu ani na smak, na zapach tytoniu w czasie palenia (38). Według Döro (19) wpływ związków pektynowych na jakość tytoniu zależy przede wszystkim od wielkości ich cząsteczek, co z kolei jest uzależnione od sposobu przygotowywania surowca. Autor ten dochodzi do przekonania, że tylko w liściach o pełnej dojrzałości zachodzi w czasie ich suszenia intensywny rozkład substancji pektynowych. Tytonie papierosowe, których zbiór odbywa się przy pełnej dojrzałości zawierają przeważnie pektyny drobnocząsteczkowe w przeciwieństwie do tytoni cygarowych, których zbiór odbywa się przed okresem pełnej dojrzałości. Tytonie te charakteryzują się związkami pektynowymi o dużym ciężarze cząsteczkowym.

Obecność substancji pektynowych w liściach tytoniu odgrywa duże znaczenie w przemyśle tytoniowym. W przemyśle tym spotykamy się z całym szeregiem momentów zmieniających wilgotność i pojemność wodną surowca tytoniowego. U podstaw wszystkich procesów surowcowej i technologicznej obróbki tytoniu leżą jego wodno-fizyczne właściwości. Surowiec tytoniowy zanim zostanie poddany dalszym procesom technologicznym musi być uprzednio wysuszony, a następnie odpowiednio nawilżony. Tytoń niedowilżony łatwo się kruszy, co pociąga za sobą znaczne straty, zbyt mokry ulega zlepianiu i jest trudny do rozpulchnienia (20). Przypuszcza się, że wodno-fizyczne właściwości tytoniu, a więc „pęcznienie“, zdolność do zatrzymywania i oddawania wody i związana z tym trwałość liścia, znajdują się w ścisłej zależności z obecnością w ich tkankach kompleksu koloidalnego. Z zawartych w tytoniu połączeń właściwości koloidalne posiadają białka, celuloza, dekstryny, substancje pektynowe oraz inne związki o charakterze węglowodanów. Wśród związków wchodzących w skład tego kompleksu substancje pektynowe zajmują centralne miejsce zarówno ze względu na ilość jak i szczególnie wyraźnie zaznaczone cechy koloidalne.

Rola substancji pektynowych u roślin nie jest jeszcze dokładnie wyjaśniona, wydaje się jednak, że jest ona bardzo różnorodna. Niewątpliwie związki te należą do najważniejszych połączeń wchodzących w skład ścian komórkowych (2, 3). Substancje pektynowe występują głównie w blaszce środkowej, która jest elementem cementującym poszczególne komórki oraz w ścianie pierwotnej. W budowie ścian komórkowych niemałą rolę odgrywają również jony metali dwuwartościowych, zwłaszcza zaś jony wapnia. Zgodnie z niektórymi danymi (37) ilość wapnia wbudowanego w ściany komórkowe liści tytoniu stanowi ponad 50% ogólnej jego zawartości w roślinie, zaś w pomidorach 40% tego pierwiastka przypada na połączenia pektynowe (16). Jony tych metali wiążąc łańcuchy poligalakturonowe wzmacniają cały układ szkieletowy rośliny i zapewniają jej odporność na zginanie, rozciąganie czy też zgniatanie. Im więcej jonów wapnia zawiera protopek-

tyna, tym układ ten jest mocniejszy a tym samym wzrasta odporność roślin na czynniki mechaniczne (11, 12). Wiąże się z tym zjawisko znane pod nazwą „kruchości” liści tytoniu. Termin ten jest używany w przemyśle tytoniowym na określenie liści, które w procesach technologicznych łatwo ulegają kruszeniu. Andersen (4) uważa, że przyczyną tego zjawiska są zmiany jakie zachodzą w strukturze protopektyn blaszki środkowej. Z badań Rasmussena wynika, że istnieje ścisła współzależność pomiędzy odpornością liści tytoniu na kruszenie, a zawartością wapnia związanego w postaci pektynianu (35). Wspomniany autor stwierdził, że w liściach tytoniu kruchego w porównaniu z liśćmi tytoniu normalnego występuje o wiele mniej wapnia i prawdopodobnie również pektynianu wapnia. Jednocześnie wykazał, że liście tytoniu kruchego są bogatsze w sód. Rasmussen sądzi, że sód konkuruje z wapniem o grupy karboksylowe w łańcuchu pektynowym i w wyniku powstawania pektynianu sodu następuje osłabienie struktury liścia. Stwierdzono również, że liście tytoniu pochodzące z gleby bogatej w jony wapnia i strontu były bardziej wytrzymałe na czynniki mechaniczne w porównaniu z liśćmi roślin kontrolnych (34).

Z budową i obecnością substancji pektynowych w roślinach wiąże się również zagadnienie odporności na nie sprzyjające czynniki klimatyczne. W literaturze można spotkać się z poglądami, że związki te, a zwłaszcza protopektyny wykazujące silne właściwości koloidalne pełnią w roślinie rolę buforu termicznego. Zwiększają więc odporność roślin na suszę oraz na działanie niskich temperatur.

Badania mające na celu wyjaśnienie funkcji biologicznej substancji pektynowych pozwalają wnioskować, że odgrywają one dużą rolę w rozciągliwości ścian komórkowych, a więc w pewnym stopniu pełnią rolę regulatorów wzrostu roślin (1, 6, 23, 26, 28, 29, 32). Zgodnie z koncepcją Bennet-Clarka plastyczne i elastyczne rozciąganie ścian komórkowych umożliwiają przede wszystkim grupy karboksylowe substancji pektynowych (10). Jeżeli poszczególne polimeryczne łańcuchy galakturonowe łączą się ze sobą w jedną siatkę poprzez grupy karboksylowe za pomocą kationów dwuwartościowych, np.  $Ca^{++}$ , to rozciąganie ścian będzie minimalne. Jeżeli jednak te łańcuchy związane są za pomocą mostków wodorowych tworzących się między grupami hydroksylowymi jednego łańcucha, a karboksylowymi drugiego, to rozciągliwość takiej siatki podwyższy się w sposób wyraźny. I wreszcie jeżeli duża część grup karboksylowych substancji pektynowych jest zmetylowana, obserwujemy maksymalną rozciągliwość oraz plastyczność ścian komórkowych. Przyczyną tego zjawiska jest zastąpienie wiązań wodorowych przez jeszcze słabsze siły Van der Waalsa. Zgodnie więc z poglądami Bennet-Clarka w procesach wzrostu roślin duże znaczenie posiada nie tylko obecność związków pektynowych, ale również ich stopień

metylacji. Wydaje się, że stymulujące działanie auksyn na wzrost roślin polega nie tylko na wzmożonej syntezie substancji pektynowych lecz także na metylacji wolnych grup karboksylowych tych związków (15, 33). Jest również interesujące, że preparat CCC wpływa na zmiany zawartości substancji pektynowych. Wykazano, że zwiększonej zawartości tych związków pod wpływem CCC towarzyszy wzrost zawartości jonów wapnia (13, 14). Sole wapniowe pektyn powodują zmniejszenie plastyczności i elastyczności ścian komórkowych co w konsekwencji prowadzi do zahamowania wzrostu niektórych roślin.

Zawartość i charakter substancji pektynowych ulega zmianom w czasie rozwoju ontogenetycznego rośliny. Badania prowadzone w tym kierunku wykazały, że w miarę starzenia się liści tytoniu następują procesy demetylacji substancji pektynowych z równoczesnym wzrostem zawartości wapnia związanego (39). Zjawisko demetylacji, jak się wydaje, ma charakter bardziej ogólny. Na podstawie danych literatury wiadomo bowiem, że w miarę starzenia się liści tytoniu zachodzą również procesy demetylacji nikotyny do nornikotyny (31).

Obserwacje dotyczące przemian biochemicznych substancji pektynowych w czasie suszenia i fermentacji liści tytoniu mogą mieć pewne znaczenie praktyczne. Wyniki badań pozwalają przypuszczać, że przemiany tych związków — demetylacja i odbudowa odbywają się przede wszystkim w okresie suszenia (39). Wydaje się więc, że regulowanie tych procesów powinno odbywać się w tej fazie obróbki technologicznej surowca tytoniowego.

Z zagadnieniem występowania substancji pektynowych w roślinach wiąże się również ich odporność na niektóre choroby. W wielu pracach wykazano, że rośliny ulegają porażeniu przez te drobnoustroje, które wytwarzają enzymy pektolityczne (22, 7, 8, 24). Stwierdzono przy tym, że istnieje zależność między szybkością zakażenia rośliny, a aktywnością tych enzymów (5). Duże znaczenie w odporności na fitopatogeny ma zdolność komórek roślinnych do przeciwstawienia się rozwojowi procesów hydrolitycznych wywołanych przez enzymy tych parazytów (36). Obrona rośliny polega między innymi na zniszczeniu tych enzymów przez toksyny występujące w ścianie komórkowej, aktywowaniu procesów syntezy (w szczególności związków azotowych) i wreszcie na takich zmianach w budowie pektyn, które chroniłyby je przed działaniem enzymów pektolitycznych. Niektóre prace wskazują, że roślina rozwijająca się w środowisku z niedoborem wapnia jest bardziej podatna na działanie fitopatogenów, a wzrost zawartości tego pierwiastka w glebie prowadzi do zwiększenia odporności roślin na choroby (21). Istnieją przypuszczenia, że wapń wpływa na odporność roślin poprzez kierowanie przemianą pektyn w pektynach wapnia. Zapobiega to rozszczepianiu istniejących w nich wiązań glikozydowych przez poligalaktu-

ronazę — enzym, którego aktywność hamowana jest przez jony wapnia (9), 8, 18, 30). Prowadzone były również badania nad zawartością i charakterem substancji pektynowych liści tytoniu pochodzących z odmian odpornych i wrażliwych na grzyb *Peronospora tabacina*. Stwierdzono, że protopektyny liści tytoniu odmian odpornych na tę chorobę są w mniejszym stopniu zmetylowane, a co za tym idzie wykazują większą możliwość wiązania jonów wapnia przez wolne grupy karboksylowe tych związków (39). Wydaje się, że zjawisko to jest jedną z przyczyn zwiększonej odporności niektórych odmian tytoniu na mączniaka rzekomego, ponieważ, jak wiadomo, pektyniany wapnia są mniej wrażliwe na hydrolityczne działanie enzymów pektolitycznych wytwarzanych przez niektóre patogeny grzybowe.

Z przeprowadzonych rozważań wynika, że w hodowli jakościowej należałoby zwrócić uwagę na uzyskanie odmian tytoniu, których liście zawierałyby połączenia pektynowe o niższym stopniu metylacji i większej zawartości jonów wapnia. W wyniku tego rośliny takie powinny odznaczać się zwiększoną odpornością na niektóre choroby, mniejszą ilością toksycznych reszt alkoholu metylowego oraz większą elastycznością liści co poprawiłoby technologiczną wartość tytoniu jako surowca przemysłowego.

#### LITERATURA

1. Albersheim P., Mühlethaler K., Frey-Wyssling A.: J. Biophys. and Biochem. Cytol., 8, 501, 1960.
2. Albersheim P., Killas U.: Am. J. Botany, 50, 732, 1963.
3. Aleksandrow W. G.: Anatomia rastienij, s. 67, 1966.
4. Andesen P. J.: Tender Tobacco. Cigar Manufacturers Ass., 1963.
5. Baker K. R., Walker J. C.: Phytopathology, 53, 119, 1962.
6. Barret A. J., Northcote D. H.: Biochem. J., 94, 617, 1965.
7. Bateman D. F.: Phytopathology, 54, 438, 1963.
8. Bateman D. F.: Phytopathology, 54, 438, 1964.
9. Bateman D. F., Lumsden R. D.: Phytopathology, 55, 734, 1965.
10. Bennet-Clark T. A.: Salt Accumulation and the Mode of Action of Auxin: A Preliminary Hypothesis, w „The Chemistry and Mode of Action of Plant Growth Substances”. Praca zbiorowa pod redakcją Wain N. L., Wightaman F., Butterworth Sci. Publ., 1956.
11. Blaim K.: Post. Nauk Roln., 2, 81, 1968.
12. Blaim K.: Post. Nauk Roln., 6, 51, 1968.
13. Blaim K., Szynal J.: Bull. Acad. Polon. Sc., ser. biol., 2, 63, 1968.
14. Blaim K., Szynal J.: Bull. Acad. Polon. Sci., ser. biol. 12, 735, 1968.
15. Bonner J.: Plant Growth Regulation, The Iowa State Univ. Press, 1961.
16. Bowen H. J., Cawse P. A., Thick J.: Exper. J. Bot., 13, 257, 1962.
17. Brückner H.: Die Biochemie des Tabaks und der Tabakvorbereitung. S. 59, 1936.
18. Corden M. R.: Phytopathology, 55, 222, 1965.
19. Döro W.: Südd. Tabakztg., 3 i 14, 59, 1949.

20. Echt M.: Biul. CLPT, 1, 86, 1964.
21. Edgington L. V., Corden M. E., Dimond A. E.: Phytopathology, 51, 179, 1961.
22. Gaponienkow T. K., Procenko Z. J.: Bot. Żurnał, 47, 1488, 1962.
23. Gould S. E. B., Rees D. A., Richardson N. J., Steele I. W.: Nature, 208, 876, 1965.
24. Hancock J. R., Millar R. L., Lorbeer J. W.: Phytopathology, 54,
25. Henglein F. A.: Biochimiczeskije metody analiza rastienij. Izd. Innostrannoj Literatury, 1964.
26. Hirst E. L., Rees D. A., Richardson N. J.: Biochem. J., 95, 453, 1965.
27. Jacin R., Moshy R. J., Fiore J. V.: J. Agr. and Food Chem., 15, 1057, 1967,.
28. Jansen E. F., Jang R., Albersheim P., Bonner J.: Plant Physiol., 35, 87 1960.
29. Letham D. S.: Exptl. Cell Res., 27, 352, 1962.
30. Moore L. D., Couch H. B.: Phytopathology, 58, 833, 1968.
31. Mothes K., Schütte H. R.: Biosynthese der Alkaloide, VEB, Deuts. Verlag der Wissen., Berlin 1969.
32. Ordian L., Cleland R., Bonner J.: Plant Physiol., 32, 216, 1957.
33. Polewoj W. W., Leonowa L. A.: Regulatory rosta i rost rastienij, 1964.
34. Rasmussen H. P., Wright W. H.: Bull. Inf. CORESTA, 4, 3139, 1966.
35. Rasmussen H. P.: Bot. Gaz., 128, 219, 1967.
36. Rubin B. A., Arcichowskaja E. W.: Biochimija i fizjologija immuniteta rastienij, Izd. Akad. Nauk SSSR, 1960.
37. Smith M. A.: J. Exp. Biol. and Med. Sci., 22, 257, 1944.
38. Sz muk A. A.: Chimija tabaka i machorki. Piszczepromizdat. Moskwa, 1948.
39. Szynal J.: Substancje pektynowe w liściach roślin rodzaju *Nicotiana*. Dyss. dokt. WSR Lublin, 1971.