

MAREK SALEK

*Centralne Laboratorium Technologii Przetwórstwa
i Przechowalnictwa Zbóż w Warszawie*

WYSTĘPOWANIE 5-ALKILOREZORCYN W ZIARNACH ZBÓŻ

Dużo roślin uprawnych przeznaczonych na pokarm dla ludzi lub zwierząt, zawiera toksyczne składniki obniżające ich wartość odżywczą a tym samym i gospodarczą. Przykładem może być obecność solaniny w ziemniakach, fazyny w fasoli, glikonapiny w rzepaku, fagopiryny w gryce, lupaniny i sparteiny w łubinie, czy też dikumarolu w nostrzyku i lotoaustraliny w koniczynie [2].

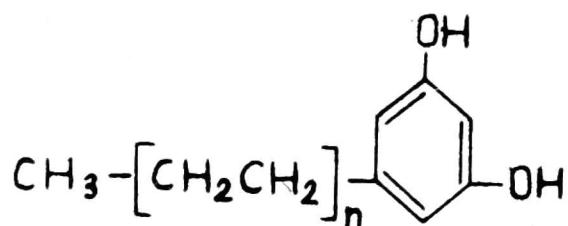
Znany jest również fakt, że skarmianie zwierząt żytem jest mniej korzystne aniżeli jęczmieniem, kukurydzą lub pszenicą, pomimo podobnej zawartości i jakości podstawowych składników odżywczych w tych zbożach [10, 18, 20, 28].

Nadmierny udział ziarna żyta w żywieniu trzody chlewnej i drobiu, może powodować zwłaszcza u młodych osobników gorsze wykorzystanie paszy, obniżenie tempa wzrostu, zakłócenia w trawieniu i występowanie czerwonych plam na skórze [14, 26, 28, 38]. Z uwagi na to, zawartość żyta w diecie nie powinna przekraczać 10—60% w zależności od gatunku i wieku zwierzęcia oraz sposobu przygotowania paszy [7, 9, 30, 39].

Poszukiwania substancji decydującej o szkodliwości ziarna żyta, wykazały jej obecność w tłuszczu pochodzącym z otręb żytnich. W badaniach żywieniowych przeprowadzonych na białych szczurach, stwierdzono hamujący wpływ tłuszczu żytniego na wzrost zwierząt oraz zupełną nieszkodliwość tłuszczu jęczmiennego i kukurydzianego [38]. Wyizolowaną z ziarna żyta toksyczną substancję, zidentyfikowano jako homologiczną mieszaninę 5-alkilorezorcyn, zawierających w łańcuchu alkilowym nieparzystą liczbę od 15 do 25 atomów węgla [39]. Udział poszczególnych składników mieszaniny różniących się długością łańcucha wynosił odpowiednio 2, 27, 37, 24, 7 i 3%. Tego samego typu związki wykryto wcześniej w otrębach pszennych i ustalono ich budowę chemiczną (rys. 1), stwierdzając obecność pięciu 5-alkilorezorcyn (posiadających w łańcuchu od 17 do 25 atomów C), których zawartość w mieszaninie wynosiła 4, 34, 48, 9 i 5% [37]. Nowsze badania nad 5-alkilorezorcynami żyta, potwierdziły ich budowę chemiczną oraz występowanie kilku ho-

mologicznych składników o masach atomowych 320, 348, 376, 404 i 432 [22], a także toksyczność tych substancji dla kurcząt [26].

W celu wyodrębnienia 5-alkilorezorcyn z ziarna żyta, ekstrahowano je zwykle z ziarna acetonem, a następnie oddzielano od innych składników ekstraktu metodami chromatografii kolumnowej, zmydlania roztworami Na_2CO_3 i NaOH , wytrącania z roztworów metanolu oraz oczyszczano preparat ostatecznie w procesie destylacji — sublimacji próżniowej [19, 22, 29, 37, 39]. Rozdział mieszaniny 5-alkilorezorcyn przeprowadzano metodą chromatografii gazowej, po uprzedniej metylacji lub acetylacji próbki [37, 39]. Należy tu podkreślić, że dotychczasowe ustalenia



$$n = 7, 8, 9, 10, 11, 12$$

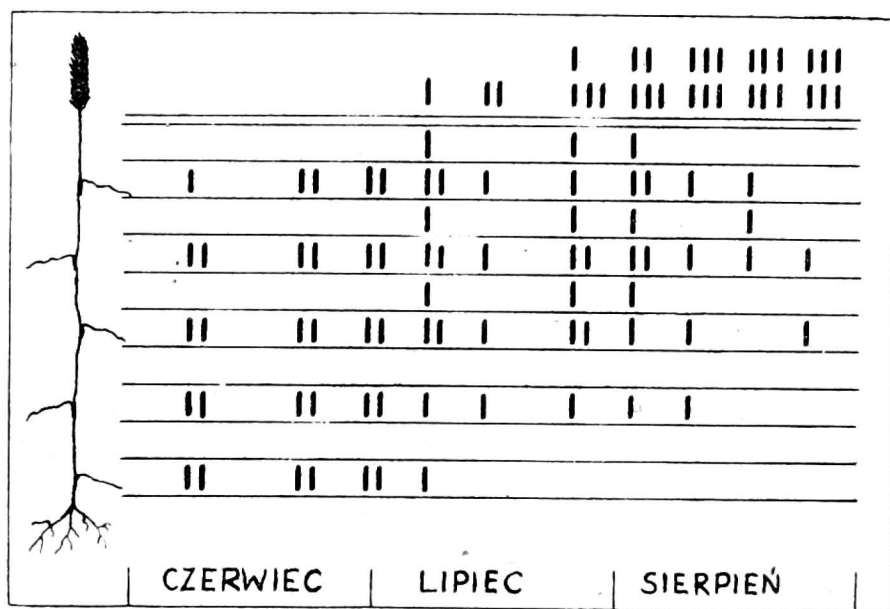
Rys. 1. Wzór strukturalny 5-alkilorezorcyn [37]

składu ilościowego (a częściowo i jakościowego) mieszaniny 5-alkilorezorcyn występujących w ziarnie żyta i pszenicy, mają tylko charakter orientacyjny i nie odzwierciedlają faktycznego stanu istniejącego w badanych zbożach. Przyczyną tego są prawdopodobnie różnice w rozpuszczalności i lotności poszczególnych 5-alkilorezorcyn (wynikające z różnej długości łańcucha alkilowego), powodujące w procesie wyodrębniania i rozdzielania tych substancji zmiany ich stosunków ilościowych [39].

Właściwości fizyczne wyizolowanych z ziarna żyta 5-alkilorezorcyn kształtowane są w znacznym stopniu przez rodnik alkilowy. Stanowią one sypki biały proszek o temperaturze topnienia ok. 67°C , nierozpuszczalny w wodzie, łatwo rozpuszczalny w eterze etylowym, acetonie i eterze naftowym [22, 29, 39]. Natomiast o właściwościach chemicznych 5-alkilorezorcyn, charakterystycznych dla fenoli, decyduje głównie rodnik aromatyczny oraz dwie grupy hydroksylowe w pozycji meta. W związku z tym 5-alkilorezorcyny sprzęgają się z solami dwuazoniowymi amin aromatycznych tworząc barwne związki azowe, reagują z roztworem waniliny w kwasie ortofosforowym dając czerwone zabarwienie, pod wpływem promieniowania o długości fali $\lambda = 420 \text{ nm}$ wykazują fluorescencję o $\lambda = 525 \text{ nm}$ [22, 39]. Wymienione reakcje zostały wykorzystane w metodach wykrywania obecności 5-alkilorezorcyn oraz

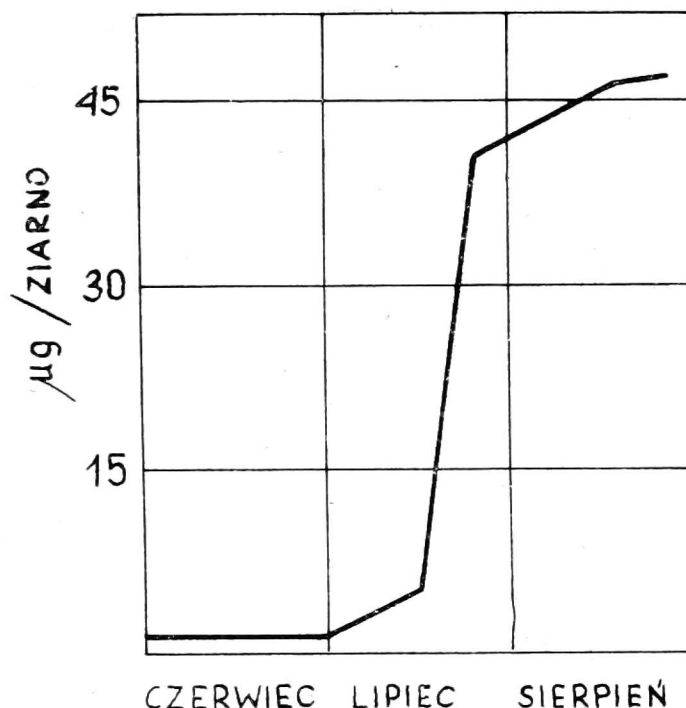
ilościowego ich oznaczania w ziarnie i przetworach zbożowych [6, 19, 21, 23, 29, 31, 39]. Do oznaczeń ilościowych używa się najczęściej metody fluorymetrycznej, opartej o test — Guareschi specyficzny dla 4- i 5-alkilo — 1,3 — dwuhydroksybenzenu [6, 39, 40] oraz metody kolorymetrycznej, wykorzystującej zdolność tworzenia barwnika azowego przez 5-alkilorezorcyny z solami dwuazoniowymi p-nitroaniliny [19, 29, 31, 35].

Obecność 5-alkilorezorcyn stwierdzono w ziarnie żyta, *Triticale*, pszenicy i jęczmienia, w perzu, wydmuchrzycach i kozienicach, nie wykryto natomiast tych substancji w ziarnie owsa i kukurydzy [1]. Ziarno żyta zawiera najczęściej od 0,12 do 0,22% 5-alkilorezorcyn, *Triticale* 0,08—0,10% pszenica 0,06—0,08%, jęczmień i proso ok. 0,01% [6, 24, 29, 35, 40]. Znacznie większa ilość toksycznej substancji w życie aniżeli w pozostałych zbożach, powodującej obniżenie jego wartości paszowej dla niektórych zwierząt, była przyczyną podejmowania prac głównie nad znalezieniem lub też wyselekcjonowaniem odmian żyta, charakteryzujących się niską zawartością 5-alkilorezorcyn w ziarnie [1, 6, 22].



Rys. 2. Rozmieszczenie 5-alkilorezorcyn w roślinie żyta [22]

W wyniku przeprowadzonych badań wykazano i określono zależność między ilością 5-alkilorezorcyn a ciężarem 1000 ziarn [31], spowodowaną rozmieszczeniem tych związków tylko w okrywie owocowo-nasiennej [22]. Stwierdzono, że zawartość 5-alkilorezorcyn dla żyta jednolitego genetycznie, jest wielkością stałą dla jednostki powierzchni ziarna i może stanowić cechę pomocniczą przy identyfikacji odmian [13]. Stąd przypuszcza się, że jest to cecha uwarunkowana genetycznie, stała dla każdej odmiany i tylko w niewielkim stopniu uzależniona od warunków środowiskowych [13, 27]. Przykładem może być brak wyraźnej zależ-



Rys. 3. Przyrost zawartości 5-alkilorezorcyń w ziarnie żyta [22]

ności między zawartością 5-alkilorezorcyń w ziarnie żyta i poziomem nawożenia azotem [1].

Wykazano też, że zawartość 5-alkilorezorcyń w ziarnie żyta nie zależy od stanu genów modyfikujących, jak również od temperatury w okresie kwitnienia i dojrzewania ziarna. Istnieje natomiast zależność zawartości 5-alkilorezorcyń w ziarnie żyta od stopnia samoniezdgodności warunkowanego mutacją genów S i Z na ich allele o charakterze recesywnym. Przypuszcza się, że geny kontrolujące biosyntezę 5-alkilorezorcyń znajdują się w pobliżu genów S i Z [27].

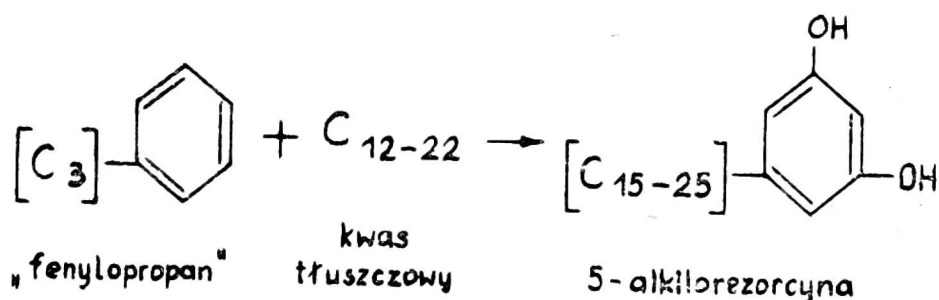
W ziarnie żyta 5-alkilorezorcyń pojawiają się w niewielkich ilościach w połowie lipca, osiągając maksymalny poziom w sierpniu przy jednoczesnym zaniku tych substancji w obumarłych fragmentach rośliny (rys. 2 i 3) [22].

Według innych autorów [25], 5-alkilorezorcyń powstają w ziarnie, natomiast nie ma ich w młodych siewkach oraz w dojrzewającej roślinie i liściach żyta.

Badania zmian zawartości 5-alkilorezorcyń w ziarnie żyta i *Triticale* w okresie dojrzewania zniwnego, wykazały najwyższą ilość tych związków w ziarnie posiadającym 45—60% wody. W miarę dojrzewania ziarna co wyrażało się zmniejszaniem jego wilgotności do 12—20%, zawartość 5-alkilorezorcyń w przeliczeniu na suchą masę malała, przy czym ubytek ten w *Triticale* był większy aniżeli w życie [40]. Stabilizacja zawartości 5-alkilorezorcyń w dojrzewającym ziarnie pszenicy, *Triticale* i żyta, następowała wraz z ustaleniem się ciężaru 1000 ziarn tych zbóż [36]. Można przypuszczać, że jest to spowodowane procesem wypełniania się

ziarna skrobią i białkiem podczas jego dojrzewania w sytuacji, gdy biosynteza 5-alkilorezorcyn została zakończona wcześniej w okresie formowania się okrywy owocowo-nasiennej ziarna.

Proces biosyntezy 5-alkilorezorcyn w zbożach nie został jeszcze dokładnie zbadany. Prekursorem związków aromatycznych syntetyzowanych przez rośliny jest kwas szykimowy powstający prawdopodobnie w wyniku połączenia erytrozo-4-fosforanu z kwasem pirogronowym [16], lub przez cyklizację sedoheptulozo-1,7-dwufosforanu [2]. Zarówno sedoheptuloza jak i erytroza, powstają w cyklu pentozofosforanowym utleniania glukozy [16]. Kwas szykimowy ulega dalszym przemianom prowadzącym do powstania kwasu fenylopirogronowego, charakteryzującego się układem fenylopropanowym, będącym podstawą do syntezy różnicowanej grupy związków aromatycznych [2, 16]. Sądzi się [25], że 5-alkilorezorcyny powstają w zbożach w wyniku redukującej kondensacji układu fenylopropanu i kwasu tłuszczowego zawierającego od 12 do 22 atomów węgla (rys. 4).



Rys. 4. Schemat powstawania 5-alkilorezorcyn w zbożach

Rola 5-alkilorezorcyn w zbożach nie jest jeszcze dostatecznie poznana i wyjaśniona, jednak niektóre fakty pozwalają widzieć w nich naturalny składnik ziarna, chroniący je przed drobnoustrojami i szkodnikami. Ziarno zbóż jest często atakowane przez bakterie, grzyby i promienowce [4, 32], przy czym infekcja bielma następuje zwykle w miejscu uszkodzenia okrywy owocowo-nasiennej lub przez zarodek [11, 32], a więc tam gdzie 5-alkilorezorcyny nie występują [22]. Należy zaznaczyć, że niektóre grzyby mogą przedostawać się do wnętrza ziarna również przez okrywę owocowo-nasienną [4], co świadczyłoby o ich odporności na działanie 5-alkilorezorcyn. Może to być jedną z przyczyn, że większość chorób zbóż wywoływana jest przez różne gatunki grzybów [3, 14]. Natomiast wysoka zawartość 5-alkilorezorcyn w ziarnie żyta prawdopodobnie powoduje, że jest ono stosunkowo odporne na choroby i najmniej atakowane przez szkodniki. Badania porównawcze wykazały,

że rozwój szkodników w przechowywanym ziarnie żyta jest mniejszy niż w przypadku pszenicy [33].

Przynależność 5-alkilorezorcyn do grupy fenoli, pozwala przypuszczać, że substancje te posiadają właściwości antyseptyczne, podobnie jak większość związków fenolowych [8]. Przykładem może być fakt, że z hodowli szczepu *Pseudomonas B-9004* wyizolowano substancję (zarejestrowaną jako antybiotyk DB-2073) o charakterze alkilorezorcyn, działającą hamująco na rozwój bakterii Gram (+) oraz grzybów [15]. Badania nad strukturą chemiczną tej substancji pozwoliły określić ją jako 2-n-hexylo-5-n-propylrezorcynę [17]. Doświadczenia prowadzone nad alkilowymi pochodnymi rezorcyny w celu otrzymania silnych środków bakteriobójczych, pozwoliły wprowadzić do lecznictwa heksylrezorcynę jako środek o charakterze ogólnie dezynfekującym, stwierdzono przy tym, że właściwości bakteriobójcze alkilorezorcyn, zwłaszcza w stosunku do bakterii Gram (+) zwiększają się w miarę przyrostu ilości atomów węgla w łańcuchu alkilowym, którego położenie natomiast jest mało istotne [8]. Również badania żywieniowe wskazują na zależność między toksycznością 5-alkilorezorcyn a długością ich łańcucha alkilowego, ponieważ stwierdzono, że 5-pentadecylrezorcyna (5-alkilorezorcyna o najkrótszym łańcuchu alkilowym, występująca w życie) posiadała

Tabela

Zawartość 5-alkilorezorcyn w ziarnie i produktach przemiału żyta

Rodzaj produktu	Liczba próbek n	Średnia zawartość popiołu ‰	Wysokość wymiatu ‰	Średnia zawartość 5-alkilorezorcyn mg/100 g	Odchylenie standardowe od średniej zawartości 5-alkilorezorcyn ± mg/100 g	Współczynnik zmienności ‰
Ziarno żyta	37	1,68	—	166,2	17,4	10,5
Mąka żytnia typ 2000	34	1,65	99,7	148,7	14,7	9,9
Mąka żytnia typ 1850	6	1,59	98,0	131,6	9,2	7,0
Mąka żytnia typ 1400	3	1,27	89,8	93,8	6,4	6,8
Mąka żytnia typ 800	67	0,77	74,5	31,0	7,1	22,8
Mąka żytnia typ 580	45	0,57	58,1	18,6	4,3	23,9
Otręby żytnie	36	4,26	—	471,9	77,1	16,9

toksyczność o 40—50% niższą od mieszaniny wszystkich 5-alkilorezorcyn otrzymanych z żyta [39].

Zgodnie z obecnymi poglądami na działanie mechanizmów odpornościowych w świecie roślinnym [12], można przypisać 5-alkilorezorcynom rolę inhibitorów konstytutywnych w ziarnie zbóż i zaliczyć do grupy związków nazwanych ogólnie fitoncydami.

Obecność 5-alkilorezorcyn w życie, *Triticale* i pszenicy wpływa także na ich występowanie w produktach przemiału ziarna. Lokalizacja tych substancji w zewnętrznych warstwach ziarna powoduje, że przechodzą one w procesie przemiału głównie do otrąb, gdzie ich ilość jest kilkakrotnie większa niż w ziarnie [35]. W mąkach, zawartość 5-alkilorezorcyn uzależniona jest od stopnia wymiału ziarna (tab. 1) i wysoko skorelowana ($r = 0,998$) z ilością popiołu [29].

Duża zawartość toksycznych substancji w mące razowej, może budzić obawy przed nadmiernym spożywaniem pieczywa razowego żytniego, tym bardziej, że proces wypieku powoduje tylko częściowe zmniejszenie ilości 5-alkilorezorcyn, przy czym ich poziom kształtuje się podobnie zarówno w miększku jak i skórce chleba [40]. Ubytek 5-alkilorezorcyn w pieczywie, powodowany procesem fermentacji ciasta i działaniem temperatury jest korzystny ze względów zdrowotnych, ale należy tu uwzględnić fakt, że niektóre produkty daleko posuniętego rozkładu związków fenolowych, mogą być niekiedy bardziej toksyczne od wyjściowego fenolu [34].

Warto również nadmienić, że w zalecanych przez dietetyków otrębach pszennych, znaleziono 0,3—0,4% 5-alkilorezorcyn [35], co powinno być brane pod uwagę obok takich aspektów higienicznych związanych z produkcją i konsumpcją otrąb, jak obecność szkodliwej mikroflory, pestycydów, benzopirenu i metali ciężkich [5].

Przypuszcza się też, że toksyczne działanie 5-alkilorezorcyn jest jedną z przyczyn rozbieżności, stwierdzonych między wynikami chemicznej i biologicznej metody oceny wartości odżywczej białka ziarna żyta [18].

Reasumując całość omawianej problematyki, należy podkreślić szkodliwe działanie 5-alkilorezorcyn występujących w ziarnie zbóż (głównie żyta) na młode organizmy zwierzęce oraz potrzebę prowadzenia dalszych badań, które pozwoliłyby:

- ustalić stopień toksyczności 5-alkilorezorcyn oraz wielkość ich dopuszczalnych dawek dla człowieka,
- poznać bliżej mechanizm biosyntezy i rolę 5-alkilorezorcyn w ziarnie zbóż,

— wyhodować odmiany żyta o niskiej zawartości 5-alkilorezorcyn w ziarnie.

Wysoka produkcja żyta w naszym kraju, stanowiąca 25—30% produkcji światowej, uzasadnia celowość podejmowania takich prac.

LITERATURA

1. Anioł A.: Prace Zespołu Badawczego Hodowli Żyta w 1973 r. 22—25, IHAR, Radzików 1974.
2. Blaim K.: Swoiste substancje roślin uprawnych. PWRiL, Warszawa 1965.
3. Bojarczuk M.: Hodowla Roślin, Aklimatyzacja i Nasiennictwo. 18, 4, 257—272, 1974.
4. Chrzanowska H.: Kształtowanie się mikroflory bakteryjnej i grzybowej ziarna żyta w zależności od warunków zbioru i przechowywania. Praca doktorska. Katedra Technologii Rolnej w Poznaniu, 1963.
5. Chrzanowska H.: Przegląd Zbożowo Młynarski. 8/9, 7—9, 1976.
6. Evans L., Dedio W., Hill R. D.: Can. J. of Plant Sci. 53, 485—488, 1973.
7. Fernandez R., Kim S. M.: Poultry Sci. 52, 6, 2244—2252, 1973.
8. Fieser L. F., Fieser M.: Chemia Organiczna (tłum. z ang.). PWN, Warszawa 1958.
9. Friend D. W., Mac Intyre T. M.: Can. J. of Animal Sci. 49, 3, 375—381, 1969.
10. Friend D. W.: Can. J. of Animal Sci. 50, 2, 345—348, 1970.
11. Grzesiuk S.: Fizjologia nasion. PWRiL, Warszawa 1967.
12. Horubała A.: Podstawy przechowalnictwa żywności. PWN, Warszawa 1975.
13. Jakubowski S., Stuczyńska J.: Prace Zespołu Badawczego Hodowli Żyta w 1974 r. 21—26, IHAR, Radzików 1975.
14. Jelinowski S., Mazurek J., Ruszkowski M.: Żyto, PWRiL, Warszawa 1972.
15. Kanda N., Ishizaki N., Inoue N., Oshima M., Handa A., Kitahara T.: J. of Antibiotics. 28, 12, 935—942, 1975.
16. Karlson P.: Zarys biochemii. PWN, Warszawa 1976.

17. Kitahara T., Kanda N.: Of Antibiotics. 28, 12, 943—946, 1975.
18. Kubiczek R.: Badania nad przydatnością przepiórki japońskiej (*Coturnix coturnix japonica*) do oceny białka w małych próbkach ziarniaków zbóż. Praca doktorska. Wydział Technologii Żywności Akademii Rolniczej w Warszawie, 1975.
19. Mejsbaum-Katzenellenbogen W., Tłuścik F., Kozubek A., Sikorski A., Maresz Z.: Acta Soc. Bot. Pol. XLIV, 4, 479—489, 1975.
20. Munck L.: Hereditas. 72, 1—128, 1972.
21. Musehold J.: Z. Pflanzenzüchtung. 69, 102—106, 1973.
22. Musehold J.: Grundlagen für die Züchtung eines 5-Alkyl — Resorcin — freien oder — armen Roggens. Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades des Fachbereichs: Biologie der Universität, Hamburg 1974.
23. Musehold J.: Pflanzenzüchtung. 71, 124—129, 1974.
24. Musehold J.: Hodowla Roślin, Aklimatyzacja i Nasiennictwo. 19, 5/6, 603—604, 1975.
25. Nowacki E., Anioł A.: Hodowla Roślin, Aklimatyzacja i Nasiennictwo. 19, 5/6, 609—616, 1975.
26. Pawlik J.: Wpływ alkilorezorcynoli żyta na wzrost i rozwój kurcząt. Praca doktorska. Instytut Biochemii. Uniwersytet Wrocławski, 1977.
27. Ruebenbauer T., Kaleta S.: Hodowla Roślin Aklimatyzacja i Nasiennictwo. 21, 1, 15—22, 1977.
28. Ruszczyk Z.: Żywnienie zwierząt i paszoznawstwo, PWRiL, Warszawa 1974.
29. Sałek M.: Roczniki P.Z.H. XXIX, 2, 205—212, 1978.
30. Smith R. E., Mac Intyre T. M.: C. J. Sci. 40, 2, 107—113, 1960.
31. Stuczyński E., Jakubowski S., Stuczyńska J.: Hodowla Roślin, Aklimatyzacja i Nasiennictwo, 18, 4, 287—299, 1974.
32. Triswiatski L. A.: Chranienje ziarna. „Kołos”, Moskwa, 1966.
33. Triswiatski L. A.: Referaty Międzynarodowej Konferencji Żytniej. 3, XV/1—12, Poznań 1965.
34. Weldre I. A., Kirso U. E.: Gigiena i Sanitarija. 1, 20—22, 1976.
35. Weipert D., El Bayâ A. W.: Getreide Mehl und Brot. 31, 9, 225—229, 1977.
36. Weipert D., Nierle W., Meyer D., El Bayâ A. W.: Bericht über die 28. Getreidechemiker — Tagung 1977. 89—102, Granum — Verlag, Detmold 1977.
37. Wenkert E., Loeser E. M., Mahapatra S. N., Schenker F., Wilson E. M.: J. Organic Chem. 29, 435—439, 1964.

38. Wieringa G. W., Pol G.: Referaty Międzynarodowej Konferencji Żytniej. 2, VII/1—12, Poznań 1965.
39. Wieringa G. W.: On the occurrence of growth inhibiting substances in rye. H. Veenman en Zonen N.V., Wageningen 1967.
40. Verdeal K., Lorenz K.: Cereal Chem. 54, 3, 475—483, 1977.