

MIECZYŚLAW JANKIEWICZ, JAN MICHNIEWICZ, NORBERT FLORKIEWICZ
Akademia Rolnicza w Poznaniu

SUBSTANCJE PENTOZANOWE W ZIARNIAKACH ROŚLIN ZBOŻOWYCH

CHARAKTERYSTYKA FIZYKOCHEMICZNA I METODY ANALIZY

Badania roli, jaką pełnią poszczególne składniki ziarna zbóż chlebowych w kształtowaniu jego wartości wypiekowej, zwróciły uwagę na specyficzne właściwości substancji pentozanowych [30, 35, 42, 67, 71]. Podkreśla się zwłaszcza zależność właściwości reologicznych ciast żytnich i pszenno-żytnich od występujących w nich substancji pentozanowych [6, 26, 32, 36, 37, 82]. Również w przypadku ciast pszennych substancje te zmieniają strukturę ciasta i modyfikują jego układ białkowy [35, 38, 42, 63, 71, 79]. Uwzględnia się także wpływ substancji pentozanowych na wartość biologiczną produktów zbożowych w żywieniu ludzi i zwierząt [52]. U podstaw znacznego postępu w badaniach substancji pentozanowych osiągniętego przez chemię zbożową w ostatnich latach, leży kompleksowy charakter prowadzonych badań. Oprócz licznych prac o charakterze technologicznym [6, 33, 37, 42, 79, 83] ukazują się wnikliwe studia fizykochemiczne [11, 24, 43, 53, 64], jak również publikacje analityczne [12, 17, 18, 29, 65, 74, 76].

Powstaje coraz bogatsza literatura na temat tego stosunkowo słabo opracowanego jeszcze przez naukę zagadnienia. Syntetyczne przedstawienie dotychczasowego dorobku badań substancji pentozanowych pod kątem potrzeb technologii zbóż wypełnić powinno lukę spowodowaną znacznym rozproszeniem publikacji i brakiem stosownych opracowań monograficznych.

Substancje pentozanowe należą do podstawowych składników tkanki roślinnej. Jako jeden z elementów ścian i błon komórkowych [2, 4, 72] występują zarówno w łodygach i częściach zielonych roślin [2, 4, 45, 60, 81], jak i w nasionach [1, 13, 42, 53, 71]. Oprócz pełnionych funkcji biologicznych warunkują wytrzymałość i mechaniczne właściwości tkanki [2, 72, 81]. Zawartość substancji pentozanowych w materiale roślinnym waha się w szerokich granicach (tab. 1).

Uważa się [71], że pentozały zawarte w ziarnie zbóż chlebowych tworzą się z substancji pektynopodobnych, których obecność stwierdzono

Tabela 1

Zawartość pentozanów w niektórych roślinach lub produktach ich przerobu

Próba	Ilość pentozanów %	Źródło literat.
Pszenica (ziarno)	5,7— 7,0	21,52
Pszenica (mąka)	1,4— 4,2	37,52
Żyto (ziarno)	6,7— 9,24	52,27
Żyto (mąka)	3,5— 8,6	37,52
Kukurydza (ziarno)	3,8— 4,5	52
Kukurydza (mąka)	3,45	52
Ryż (ziarno)	1,4— 2,1	52
Ryż (mąka)	0,6— 1,0	52
Bób	4,6— 6,5	52
Marchew	8,7— 9,4	52
Drewno świerkowe	10,8—11,3	72
Drewno sosnowe	10,8—11,8	72
Drewno jodłowe	11,1—11,4	72
Drewno topoli białej	21,8—23,8	72

w młodych tkankach. W procesie wykształcenia i dojrzewania ziarna, rośnie w nim zawartość substancji pentozanowych, przy równoczesnym zaniku występowania związków pektynopodobnych. Abou-Guendia i D'Appolonia [1] wiążą wzrost zawartości pentozanów w dojrzewającym ziarnie również ze spadkiem ilości cukrów redukujących i nieredukujących. Proces tworzenia substancji pentozanowych kończy się w fazie dojrzałości woskowej ziarna [84].

Pentozany występujące w ziarnie zbóż nie są równomiernie rozmieszczone we wszystkich częściach anatomicznych ziarna [42, 75]. Największa ich ilość występuje w okrywie owocowo-nasiennej i w warstwie aleuronowej, najmniejsza zaś w wewnętrznej części bielma [9, 27, 33]. Zawartość pentozanów w poszczególnych częściach anatomicznych ziarna zbożowego przedstawiono w tabeli 2.

Substancje pentozanowe występujące w ziarnie i mące, podzielono na dwie zasadnicze grupy: związki rozpuszczalne i nierozpuszczalne, połączone z nierozpuszczalnymi w wodzie składnikami mąki [42, 58, 67, 71]. Typowa mąka pszenna zawiera 2—3% pentozanów, z których około połowa jest rozpuszczalna w wodzie [71]. Inni autorzy [25, 62, 63], podają że ilość pentozanów rozpuszczalnych w stosunku do nierozpuszczalnych jest niższa i wynosi 20—40% sumy pentozanów mąki pszennej.

Pentozany rozpuszczalne jak i nierozpuszczalne są mieszaninami długiłańcuchowych arabinoksylianów i kompleksów polisacharydowo-białkowych [11, 28, 44, 55, 49]. Głównymi składnikami cukrowymi pentozanów są arabinoza i ksyloza [24, 42, 61]. Oprócz wymienionych pięcio-

Zawartość pentozanów w poszczególnych anatomicznych
ziarna żyta, wg Golenkowa (27)

Część ziarna	Zawartość pentozanów (%)
Okrywa owocowo-nasienna	32,7
Warstwa aleuronowa z bielmem	7,0
Bielmo	4,3
Zarodek z tarczką	6,4
Całe ziarno	9,2

cukrów w skład substancji pentozanowych wchodzi mniejsze ilości galaktozy [19, 20, 24, 48, 59] i glukozy [24, 34, 50]. W zależności od zastosowanego postępowania preparatywnego i rodzaju materiału, z którego izoluje się preparaty pentozanów zbożowych, zawierają one różne ilości białek wbudowanych do łańcuchów polisacharydowych [15, 19, 49, 50]. Stwierdzono także, że preparaty pentozanowe zawierają niewielkie ilości kwasów: ferulowego [23, 25, 47, 59, 62], wanilinowego i p-kumarynowego [23, 47]. Dokładne badania budowy chemicznej substancji pentozanowych poważnie komplikuje fakt otrzymywania w procesie izolacji, preparatów zawierających różne ilości składników polisacharydowych i białkowych, nietrwale przyłączonych do pentozanów [21, 37].

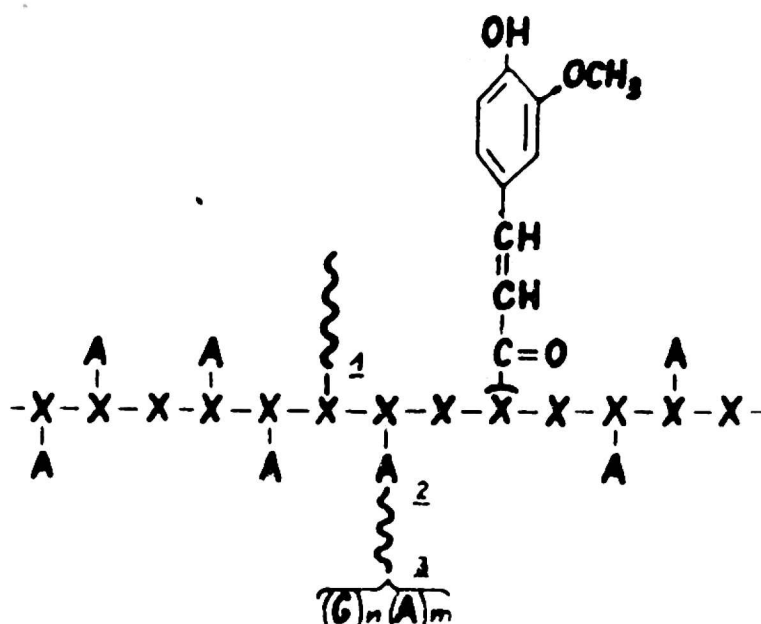
Panuje pogląd [24, 28, 42, 54, 55], że polimer pentozanów zbudowany jest z głównego linearnego łańcucha D-ksylanopiranozowego charakteryzującego się wiązaniami β -1,4. Do łańcucha tego przyłączone są pojedyncze cząstki L-arabinofuranozy w pozycji trzeciego węgla ksylanopiranozy (pojedyncze rozgałęzienie), lub dwie cząsteczki L-arabinofuranozy w pozycjach 2, 3 (podwójne rozgałęzienie). Na każde pięć cząsteczek D-ksylanopiranozy w głównym łańcuchu, trzy są rozgałęzione. Prawie połowa rozgałęzień jest podwójna. Podwójne i pojedyncze rozgałęzienia występują na przemian [55]. W łańcuchu arabinoksylianowym występuje także kwas ferulowy połączony z jedną cząsteczką ksylozy (1 cząsteczka kwasu ferulowego na około 50 reszt arabinoksylianowych, rys. 1).

Na skutek działania enzymów lub słabych kwasów na preparat pentozanowy obserwuje się wytrącenie nierozpuszczalnego ksylanu [63].

Występowanie w substancjach pentozanowych ziarna zbóż zróżnicowanych grup chemicznych umożliwia liczne kombinacje połączeń. Wiązania strukturalne glikoproteidów mąki pszennej są przedmiotem dyskusji w wielu pracach (rys. 2), [24, 50, 62, 63].

Pentozany rozpuszczalne i nierozpuszczalne są podobne pod względem budowy chemicznej [44, 49, 50, 71]. Różnią się one rozpuszczalnością

Rys. 1. Hipotetyczna budowa cząsteczki pentozanowej. X — połączenia beta, D — ksylanopiranozy; A — połączenia alfa, L — arabinofuranozy; G — połączenie galaktozy; 1, 2, 3 — możliwości połączeń węglowodanowo-białkowych wg Neukom i wsp. (62).



w wodzie [30, 42, 71], ciężarem cząsteczkowym (frakcja nierozpuszczalna posiada większy ciężar [54, 58]), stopniem rozgałęzienia łańcucha arabinoksydanowego [54, 55] i niektórymi właściwościami fizykochemicznymi [42, 71, 61]. Pentozały wyizolowane z mąki żytniej posiadają większy ciężar cząsteczkowy niż pentozały mąki pszennej [54]. Stopień rozgałęzienia pentozanów żytnich i pszennych mierzony stosunkiem arabinozy do ksylozy, jest zbliżony do siebie. Pentozały rozpuszczalne w wodzie, pochodzące zarówno z mąki pszennej jak i żytniej, posiadają mniejszy ciężar cząsteczkowy niż pentozały nierozpuszczalne [54, 55, 63] (tab. 3).

Tabela 3

Właściwości pentozanów rozpuszczalnych w wodzie frakcjonowanych przy zastosowaniu DEAE-celulozy wg Medcalf i wsp. [54]

Próba ziarna	Nr frakcji	Wydatność frakcji	Stosunek ara : ksy	Ciężar cząst.
Pszenica Durum (Lakota)	I	13,2	1 : 1,4	—
	II	25,8	1 : 1,0	51000
Pszenica Durum (Leeds)	I	16,6	1 : 1,5	22000
	II	35,9	1 : 1,0	47000
Pszenica HRS (Justin)	I	17,2	1 : 1,8	56000
	II	23,0	1 : 1,3	92000
Pszenica HRS (Thatcher)	I	20,4	1 : 1,8	96000
	II	18,0	1 : 1,2	109000
Pszenica miękka (Nugaines)	I	17,1	1 : 2,0	76000
	II	23,8	1 : 1,8	—
Żyto	I	22,0	1 : 1,7	120000
	II	19,6	1 : 1,2	133000

Medcalf i wsp. [54, 55], do pomiaru ciężaru cząsteczkowego pentozańców stosowali osmometr membranowy. Przy zastosowaniu do pomiaru techniki sączenia molekularnego na kolumnach wypełnionych Biozelem P-150 [65], uzyskano wyniki różniące się między sobą. Ciężary cząsteczkowe pentozańców określone przy zastosowaniu filtracji na Biozelu, zależne są od rodzaju substancji użytej do sporządzania krzywej kalibracji. Stosując do kalibracji kolumn białka globularne, Patil i wsp. [65] otrzymali wyższe wartości niż przy zastosowaniu do kalibracji dekstranów o różnych ciężarach cząsteczkowych (tab. 4).

Tabela 4

Ciężary cząsteczkowe rozpuszczalnych w wodzie pentozańców mąki pszennej frakcjonowanych przy zastosowaniu DEAE-celulozy, określone na drodze filtracji na kolumnach wypełnionych Biozelem P-150 wg Patil i wsp. [65]

Frakcje	Ciężary cząsteczkowe	
	\bar{X}	Y
Oczyszczone pentozańcy	95000	125000
Frakcje z DEAE-celulozy:		
I	72000	110000
IIa	95000	130000
IIb	<1000	<1000
III _{1a}	120000	>150000
III _{1b}	36500	67000
III _{2a}	115000	>150000
III _{2b}	38000	69000
IV _a	115000	140000
IV _b	30500	64000
V _a	107000	140000
V _b	<1000	4500

X — do kalibracji stosowano dekstrany

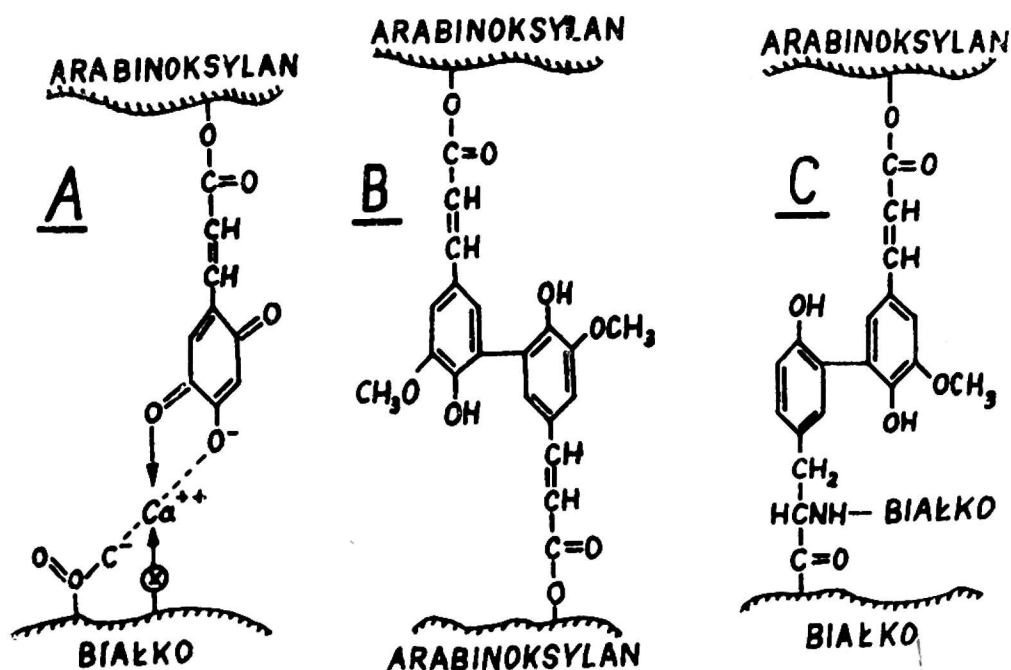
Y — do kalibracji stosowano białka globularne

W celu otrzymania dokładniejszej charakterystyki fizykochemicznej preparatów pentozańcowych, rozdzielono je na kolumnach wypełnionych DEAE-celulozą [10, 14, 15, 32, 34, 64]. W wyniku rozdziału otrzymywano pięć frakcji różniących się między sobą zawartością białek i cukrów.

Pierwszą frakcją stanowi dość czysty arabinoksylian, zawierający jedynie minimalne ilości białka. W następnych frakcjach II-V, obserwuje się wzrost zawartości białek przy jednoczesnym zmniejszaniu się zawar-

tości cukrów [14, 59, 65]. Większość składników polisacharydowych wykryto w I i II frakcji (61,3%), podczas gdy większość białek (72,7%) występuje we frakcji IV i V [65]. Spośród pięciu otrzymanych frakcji, jedynie frakcja II pod wpływem czynników utleniających przechodzi w trwałą, sprężysty żel [43, 63]. Frakcja ta zawiera w swym składzie kwas ferulowy [24, 59]. Morita i wsp. [59], na drodze rechromatografii na kolumnach wypełnionych DEAE-celulozą, rozdzielili frakcję II na cztery główne składniki. Stwierdzili oni, że frakcja IIa, jednorodna chromatograficznie, o ciężarze cząsteczkowym 50—100 tys., zawierająca w swym składzie ksylozę, arabinozę, małe ilości galaktozy i kwas ferulowy, posiada właściwości tworzenia żelu pod wpływem czynników utleniających.

Dane doświadczalne wskazują, że grupy funkcyjne kwasu ferulowego biorą udział w wytwarzaniu żelu dzięki tworzeniu poprzecznych wiązań międzycząsteczkowych przy powolnym utlenianiu [24, 50, 62, 63]. W rozpuszczalnej w wodzie frakcji mąki pszennej wykryto składnik białkowy zawierający jony wapnia [22]. Ponieważ jony wapnia katalizują reakcję wytwarzania żelu pentozanowego, można przyjąć hipotezę, że występują w nim utlenione formy kwasu ferulowego połączone z dwuwartościowym jonem metalu, np. Ca, tworząc międzycząsteczkowe wiązanie poprzeczne [24, 63] (rys. 2).



Rys. 2. Możliwości połączeń występujących w żelu pentozanowym.

- A — międzycząsteczkowe wiązania poprzeczne z udziałem atomu wapnia [62]
- B — połączenie dwóch łańcuchów arabinoksylianowych z udziałem kwasu dwuferulowego [24]
- C — połączenie łańcucha arabinoksylianowego z białkiem przez wiązanie kwasu ferulowego z tyrozyną [50]

Szybkość reakcji tworzenia żelu zależna jest w dużym stopniu od pH środowiska [42, 63, 64]. Przy wartości pH około 9, połowa rozpuszczalnych pentozanów nie przekształca się w żel. Siła żelowania i prędkość jego tworzenia wzrastają gwałtownie w miarę obniżania wartości pH. Przy pH 4—5, tworzenie żelu jest prawie natychmiastowe. Szybkość tej reakcji jest praktycznie niezależna od obecności chlorku sodowego [62]. Reakcja żelowania jest hamowana przez jony metali ciężkich, jak np. miedzi, niklu, żelaza i kobaltu oraz przez substancje organiczne, takie jak fenol, kwas askorbinowy, aminy. Zastosowanie czynnika utleniającego w nadmiarze, hamuje proces żelowania, lub powoduje szybkie rozpyływanie się uformowanego żelu [62]. Część białek posiada tendencje do koncentrowania się w cząsteczkach żelu pentozanowego [63].

D'Appolonia i Gilles [14] oraz Inouye i wsp. [34] charakteryzowali w swych pracach substancje polisacharydowe wbudowane do glutenu wymytego z ciasta pszennego. Stwierdzono [14], że pentozały wyizolowane z glutenu pszennego są podobne w swej budowie do pentozanów rozpuszczalnych w wodzie.

Liczba prac poświęconych pentozanom nierozpuszczalnym ziarna zbóż jest znacznie niższa niż w przypadku pentozanów rozpuszczalnych. Stwierdzono [10, 49], że część z nich jest rozpuszczalna w rozcieńczonych roztworach alkaliów. Geissman [25] wykrył obecność kwasu ferulowego we frakcji pentozanów nierozpuszczalnych w wodzie. Frakcja ta posiada wyższy ciężar cząsteczkowy [54, 58] i większy stopień rozgałęzienia cząsteczki polimeru niż pentozały rozpuszczalne [58, 63].

Dalsze, wszechstronniejsze poznanie struktury i właściwości substancji pentozanowych, wymaga jeszcze wielu badań tych związków chemicznych.

Z uwagi na swoje właściwości fizykochemiczne, substancje pentozanowe wywierają niezaprzeczalny wpływ na właściwości technologiczne ciast pszennych [38, 42, 71], żytnich [82, 83] i mieszanych [36, 37]. Posiadają też istotne znaczenie w innych technologiach opierających się na wykorzystaniu materiału roślinnego.

Oznaczanie pentozanów i towarzyszących im kwasów polifenolowych jest często wykonywane w chemii drewna [70, 72], chemii owoców i warzyw [16, 52], a ostatnio również i w chemii zbóż [29, 47, 50, 66]. Oznaczanie zawartości pentozanów staje się integralną częścią charakterystyki jakościowej ziarna żyta i pszenicy [6, 12, 29, 42, 71].

Oznaczanie ilości pentozanów opiera się na przeprowadzeniu w warunkach reakcji pentoz, wchodzących w skład pentozanów do furfuralu.

Klasyczna metoda opracowana w 1933 roku [68] przewidywała hydrolizę pentozanów i przekształcenie ich w furfural przy pomocy 12% kwasu solnego. Otrzymany w wyniku reakcji furfural wytrącano kwasem barbi-

turowym, a powstały osad suszono i ważono. W podobnych metodach furfural wytrącano z destylatu również przy użyciu floroglucyny oraz 2,4-dwunitrofenylohydrazyny [76, 5]. Ze względu na dużą pracochłonność i zbyt małą czułość, metody te nie są już obecnie szerzej stosowane.

Spośród wszystkich metod ilościowego oznaczania pentozanów, najczęściej stosuje się metody miareczkowe i kolorymetryczne [7, 17, 31, 72]. Amerykańskie Stowarzyszenie Chemików Zbożowych (AACC) opracowało normę na oznaczanie pentozanów miareczkową metodą bromianową [7]. Próbkę zawierającą pentozy ogrzewa się z 12% kwasem solnym. Powstający w wyniku reakcji furfural zbiera się w postaci destylatu i oznacza bromianometrycznie. Hampl i wsp. [29] skrócili czas destylacji przez zastosowanie 20,3% kwasu solnego lub 13,5% HCl z dodatkiem chlorku sodowego. Podczas reakcji, jako wynik przekształcenia heksoz, tworzy się hydroksymetylofurfural. W destylacie nie stwierdzono jednak jego obecności, pomimo 10-krotnego nadmiaru heksoz w stosunku do pentoz w próbce [76]. Cała ilość hydroksymetylofurfuralu znajdowała się w pozostałości po destylacji. Autorzy francuscy [8] proponują zastosowanie do destylacji furfuralu, aparatu specjalnej konstrukcji. Stwierdzono dużą jego przydatność do badań [8, 21, 37]. Wśród dokładniejszych i bardziej czułych metod kolorymetrycznych oznaczania zawartości pentoz należy wymienić metodę Molisha [5, 57], Mejbaum [17, 51] oraz Dubois'a i wsp. [18, 31]. Charakterystykę niektórych metod kolorymetrycznych oznaczania pentozanów przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5

Charakterystyka niektórych metod kolorymetrycznych oznaczania pentozanów

Chromogen	Maksimum absorpcji (nm)	Czułość reakcji (mg) furfuralu	Źródło lit.
Alfa-naftol	550	0,01	57
Fenol + H ₂ SO ₄	480	0,01	18
Orcyna	670	0,01	51
Floroglucyna	610	0,05	76
Octan aniliny	520	0,1	8,76

W metodzie Molisha α -naftol w środowisku stężonego kwasu siarkowego zostaje sprzęgnięty z powstałym furfurałem, dając maksimum absorpcji przy 550 nm. Hydroksymetylofurfural w połączeniu kompleksowym z alfa-naftolem posiada maksimum absorpcji przy 410 i 570 nm. Wyniki oznaczania pentoz tą metodą może zakłócać obecność aldehydów w próbce [57, 76]. Wykonanie oznaczenia metodą Dubois'a i wsp. [18] polega na wytworzeniu barwnego kompleksu fenolu z cukrem w środowi-

sku stężonego kwasu siarkowego. W przypadku obecności cukrów w roztworze badanym, barwi się on kolor żółtopomarańczowy. Pomiaru absorpcji dla pentoz i kwasów uronowych dokonuje się przy 480 nm, dla heksoz natomiast przy 490 nm.

Metody kolorymetryczne mające zastosowanie do oznaczania zawartości pentozanów nie są zbyt wygodne przy stosowaniu ich jako rutynowych metod oznaczania cukrów. Pomijając fakt konieczności wykonywania reakcji w środowisku stężonego kwasu siarkowego, techniki te wymagają ogrzewania naczyń reakcyjnych w łaźni wodnej przez dokładnie określony czas i w ściśle określonej temperaturze. Nie bez znaczenia jest posługiwanie się odpowiednio wykalibrowaną łaźnią. Od jej wielkości bowiem zależy szybkość ogrzewania się roztworów odgrywająca bardzo ważną rolę w procesie tworzenia się barwnych kompleksów [76]. W większości z tych metod pomiar absorpcji winien być dokonany po upływie dokładnie określonego czasu od chwili rozpoczęcia reakcji, bowiem natężenie barwy powstałego kompleksu jest zależne od czasu. Stosunkowo najbardziej wygodną w zastosowaniu jest metoda opublikowana przez Duboisa i wsp. [18]. Przydatność jej do badań potwierdziło wiele wykonanych prac [19, 20, 21, 34, 49, 59, 65]. Z innych chromogenów mogących mieć zastosowanie do oznaczania pentoz i pentozanów wspomnieć można o octanie aniliny i benzydynie. Ich reakcje z pentozami wykorzystuje się przede wszystkim w chromatografii bibułowej i cienkowarstwowej [5, 17, 31].

Coraz częściej w pracach naukowych dotyczących budowy i właściwości pentozanów stosuje się metody spektrofotometryczne i chromatograficzne do oznaczania i identyfikacji tych związków. Wśród metod spektrofotometrycznych należy wspomnieć o wykonywaniu charakterystyki widma pentozanów w zakresie światła UV [24, 66] i w podczerwieni [6, 66, 79]. Wydaje się jednak, że substancje pentozanowe stanowią zbyt skomplikowany układ, aby w sposób jednoznaczny odczytać i zinterpretować te widma.

Wykorzystując naturalną absorpcję światła przez odwodnione roztwory cukrów, opracowano metody ich oznaczania. Stwierdzono, że 16% D-glukoza ogrzewana w 0,06 M HCl posiada maksimum absorpcji przy 285 nm [78], a inne cukry odwadniane kwasem siarkowym posiadają maksimum przy 306 nm [40]. Wykorzystując ten fakt zbudowano detektor do ciągłej rejestracji cukrów wpływających z kolumny chromatograficznej (40).

Dużą rolę, przede wszystkim w analizie jakościowej odgrywają obecnie metody chromatograficzne. Chromatografię bibułową charakteryzuje stosowanie prostej i nieskomplikowanej aparatury, może być także wykorzystana do charakteryzowania jakościowej substancji pentozanowych

[10, 14, 24, 44, 74, 79]. W pierwszej fazie próbę poddaje się hydrolizie za pomocą kwasu siarkowego. Po zneutralizowaniu i podtężeniu hydrolizatów nanosi się je na bibułę chromatograficzną, stosując do rozwijania jeden z wielu roztworów, np.

— octan etylu : pirydyna : woda	— 10 : 4 : 3	(14)
— octan etylu : pirydyna : woda	— 8 : 2 : 1	(44)
— butanol : kwas octowy : woda	— 4 : 1 : 1	(79)
— octan etylu : pirydyna : woda	— 2 : 1 : 1	(10)

Wywoływanie chromatogramów przeprowadza się za pomocą roztworu azotanu srebra [46], szczawianu aniliny [44], lub ftalanu aniliny [24]. Do ilościowego oznaczania pentoz za pomocą chromatografii bibułowej można też stosować metodę Duboisa i wsp. [18, 31].

Zastosowanie chromatografii cienkowarstwowej pozwoliło na otrzymanie bardziej dokładnej charakterystyki składu preparatów pentozanowych. Zastosowanie jej do określania składu węglowodanów jest bardzo szerokie [5, 24, 69, 70, 73, 80]. Dodatkową zaletą wykorzystania chromatografii cienkowarstwowej jest możliwość ilościowej identyfikacji cukrów wchodzących w skład mieszaniny. Do charakterystyki preparatów pentozanowych, jako nośnika najczęściej używa się żelu skrobiowego Kieselgel F-254 w postaci gotowych płyt Merck AG [24, 50]. Najlepsze rezultaty rozdziałów otrzymano stosując jeden z wielu rozwijaczy, np.:

— benzen : dioksan : kwas octowy	— 90 : 25 : 40	[24, 50]
— n-butanol : pirydyna : woda	— 14 : 4 : 5	[24]
— octan etylu : aceton : woda	— 40 : 50 : 10	[70]

Jako substancji wywołujących chromatogramy używano ftalanu aniliny [70], lub mieszaniny aniliny z kwasem siarkowym [24].

Chromatografia jonowymienna i sączenie molekularne są kolejnymi technikami pozwalającymi na charakteryzowanie układu węglowodanowego substancji pentozanowych. W chromatografii jonowymiennej wykorzystuje się zdolność reagowania grup funkcjonalnych węglowodanów z czynnymi grupami wymiennicza jonowego. Preparat pentozanowy podany na kolumnę wypełnioną DEAE-celulozą, ulega silnemu związaniu i do jego wyeluowania należy stosować roztwory o wzrastającym stężeniu lub rosnącym pH. Dobre rezultaty otrzymano stosując do eluowania roztwory $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [14, 32, 70], lub buforę fosforanową [56]. W przypadku eluowania węglowodanów z zastosowaniem gradientu pH zadowalający rozdział uzyskano jeżeli w mieszaninie występowały cukry o charakterze obojętnym [56]. Rozdział wolnych cukrów prowadzono również na wymienniczach jonowych typu Dowex i Amberlit [41], używając jako czynnika eluującego 95% alkoholu etylowego o temperaturze 60°C. Do cha-

rakteryzowania substancji pentozanowych stosowano również sita molekularne typu Sephadex [10, 21, 37], Sepharoza [48] i Biożel P-150 [65].

W ostatnich latach coraz częściej zaczęto stosować chromatografię gazową do ilościowego [12, 50] i jakościowego [12, 34, 54, 77], określania składu preparatów pentozanowych. Cukry przeprowadzano w pochodne eteru dwu-n-butyłowego [12] lub w metyloglikozydowe pochodne 2, 4, 5-trój-O-trójmetylosililu [75], a następnie rozdzielano je na kolumnach wypełnionych 10% FFAP [12], lub 3% OV-17 [77], stosując jako nośnik azot lub hel. Uzyskane wyniki pozwoliły na ilościowe określenie poszczególnych cukrów wchodzących w skład substancji pentozanowych.

Można sądzić, że zastosowanie do badania substancji pentozanowych coraz bardziej doskonałych, nowych metod analitycznych, pozwoli w najbliższym czasie na dokładniejsze poznanie budowy chemicznej, właściwości i mechanizmu oddziaływania pentozanów z innymi składnikami chemicznymi substancji roślinnych.

LITERATURA

1. Abou-Guendia M., D'Appolonia B. L.: Changes in the carbohydrate components during wheat maturation. II. Changes in Sugars, pentosans and starch. *Cereal Chem.*, **50**, 723—734, 1973.
2. Albersheim P.: The walls of growing plant cells. *Sci. American*, **232**, 81—95, 1975.
3. Bolognani L., Coppi G., Zambotti V.: *Experientia*, 1961, **17**, 67. cyt. za Schmieder W., 1973.
4. Bowles D. J., Kauss H.: Carbohydrate-binding proteins from cellular membranes of plant tissues. *Plant Sci. Letters*, **4**, 411—418, 1975.
5. Browne C. A., Zerban F.W.: Physical and chemical methods of sugar analysis. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1941.
6. Casier J. P., Paepe G. de, Brümmer J. M.: Einfluss der wasserunlöslichen Weizen und Roggen-Pentosane auf die Backeigenschaften von Weizenmehlen und anderen Rohstoffen. *Getr. Mehl u. Brot*, **27**, 36—44, 1973.
7. *Cereal Laboratory Methods*. Pentosans-volumetric bromine method, 52—10. AACC, St. Paul, Minnesota, 1965.
8. Cerning J., Guilbot A.: A specific method for the determination of pentosans in cereals and cereal products. *Cereal Chem.*, **50**, 176—184, 1973.
9. Cierniewska A.: wyniki niepublikowane.
10. Cole E. W.: Some physicochemical properties of a wheat flour hemicelluloses in solution. *Cereal Chem.* **46**, 382—391, 1969.
11. Cole E. W.: Isolation and chromatographic fractionation of hemicelluloses from wheat flour. *Cereal Chem.* **44**, 411—416, 1967.
12. Cooper R. M.: The gas chromatographic determination of pentosans. *Perkin-Elmer Analyt. News* **9**, 5—7, 1973.
13. Courtois J. E., Dizet P. Le.: Structures comperées des galactoxylogluca-nes (amyloides) des graines de Capucine de Tamarin. *C. R. Acad. Sc. Paris*, **277 D**, 1957—1959, 1973.
14. D'Appolonia B. L., Gilles K. A.: Pentosans associated with gluten. *Cereal Chem.*, **48**, 427—436, 1971.
15. D'Appolonia B. L., Mac Arthur L. A.: Note on a procedure for the Isolation of the water-insoluble pentosans of wheat flour. *Cereal Chem.*, **52**, 274—278, 1975.
16. Dinsmore H. L., Nagy S.: Improved colorimetric determination of furfural in citrus juices. *J. AOAC*, **57**, 332—335, 1974.
17. Dische Z.: Color reactions of carbohydrates. W: *Methods in carbohydrate chemistry*, t. 1, ed. R. L. Whistler, Acad Press, New York, London, 1962.
18. Dubois M., Gilles K. A., Hamilton J. K., Rebers P. A., Smith F.: Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analyt. Chem.* **26**, 350—356, 1956.
19. Fincer G. B., Stone B. A.: A water-soluble arabinogalactan-pept de from wheat endosperm. *Aust. J. Biol. Sci.*, **27**, 117—132, 1974.

20. Fincher G. B., Sawyer W. H., Stone B. A.: Chemical and physical properties of an arabinogalactan-peptide from wheat endosperm. *Biochem. J.*, **139**, 535—545, 1974.
21. Florke wicz N. — praca doktorska, niepublikowana.
22. Fullington J. G.: A protein from wheat flour that binds calcium and stearyl-2 lactylate ions. *Cereal Chem.*, **51**, 250—261, 1974.
23. Gallus H. P. C., Jenninger A. C.: Phenolic compounds in wheat flour and doughs. *Aust. J. Biol. Sci.*, **24**, 747—753, 1971.
24. Geissmann T.: Untersuchungen über die Oxidative Gelierung von Weizenmehlpentosanen und Phenolcarbonsäureestern von Polysacchariden. Ph. D. Thesis, ETH, Zurich, 4596, 1970.
25. Geissmann T., Neukom H.: A note on ferulic acid as constituent of the water-insoluble pentosans of wheat flour. *Cereal Chem.*, **50**, 414—416, 1973.
26. Golenkow W. F.: O wzajemodziejstwie slizistych wieszcziestw i białkow rzi. *Dokl. Ak. Nauk ZSRR*, **161**, 711—714, 1965.
27. Golenkow W.F., Tołczinskaja E. S., Żilcowa T. E.: Chemiczieskij sostaw produktow pomola rzi. *Trudy WNIIZ-a*, **48**, 65—71, 1963.
28. Haliwell G.: Hemicelluloses. *Methoden Enzym. Anal.* **3**, 1188—1192, 1974.
29. Hampl J., Prihoda J.: Über einige Rheologische Eigenschaften des Klebers Beitrag zur Problematik Pentosanbestimmung. *Berich ü. 2 Tagung Int. Probl. der Modernen Getreideverarbeitung u. Getreide Chem.*, 16—22. V. 186—199, Potsdam, 1965.
30. Hlynka I. (Ed.): *Wheat — chemistry and technology*. AACC, St. Paul, Minnesota, 1964.
31. Hodge J. E., Hofreiter B. T.: Determination of reducing sugars and carbohydrates. W: *Methods in carbohydrate chemistry*, t. 1, ed. R. L. Whistler, Acad Press, N. York, London, 1962.
32. Holas J., Hampl J., Picmanova B.: Über die Hemicellulosen des Roggenkorns. *Getr. Mehl u. Brot*, **26**, 144—148, 1972.
33. Holas J., Hampl J.: Role of pentosans in rye milling. *Sb. Vys. Školy Chem.-Technol. v Praze*, **E38**, 19—51, 1973.
34. Inouye I., Ito T., Nakahara T., Fukuda A., Hirano S., Morishima I.: Isolation and properties of carbohydrate rich fraction of wheat gluten. *Agr. Biol. Chem.*, **38**, 1415—1421, 1974.
35. Jankiewicz M.: *Białka w technologii zbóż*. WPLiS, Warszawa, 1968.
36. Jankiewicz M.: The protein complex of bread dough as an interacting system. *Tagung. Charakterisierung, Bewertung u. Verarbeitung von proteinen für Nahrungszwedcke*, 29. Oct.-1 Nov Eisenach, 1974.
37. Jankiewicz M., Michniewicz J.: The changes of some properties of wheat dough protein complex as affected by addition of rye pentosan preparation. *Roczniki AR Poznań*, praca w druku.
38. Johansson H., Hall O., Sellergren E., Thulin L.: Investigations on the composition of water-soluble pentosans in flour and doughs of wheat and the effect of pentosanases on the machinability during dough development. *Sver. Uts. Tidsk.*, **81**, 282—301, 1971.
39. Kamiński E.: Zależność wartości wypiekowej mąki żytniej od biochemicznych właściwości ziarna. *Roczniki Techn. i Chemii Żywności*, **5**, 69—79, 1960.
40. Katz S., Thacker L. H.: A new sensitive ultrafiolet detection systems for carbohydrates eluted during column chromatography. *J. Chromatogr.*, **64**, 247—252, 1972.

41. Kopriva B., Bretschneider R.: Trennung von Monosacchariden-mischen Mittels Säulenchromatographie. Sb. Vys. Školy Chem.-Technol. v Praze, E38, 79—101, 1973.
42. Koźmina N. P.: *Bichemia technologii pieczywa*. WNT, Warszawa, 1974.
43. Kuendig W., Neukom H., Deuel H.: Untersuchungen über Getreideschleimstoffe. II. Über die Gelierung Wässriger Lösungen von Weizenmehlpentosanen durch Oxidationmittel. *Helv. Chim. Acta*, 44, 969—974, 1961.
44. Kulp K.: Enzymolysis of pentosans of wheat flour. *Cereal Chem.*, 45, 339—350, 1968.
45. Labavith J. M., Ray P. M.: Turnover of cell wall polysaccharides in elongating pea stem segments. *Plant Physiol.*, 53, 669—673, 1974.
46. Linko P., Yu-Yen Cheng, Milner M.: Changes in the soluble carbohydrates during browning of wheat embryos. *Cereal Chem.*, 37, 548—554, 1960.
47. Maga J. A., Lorenz K.: Phenolic acid composition and distribution in wheat flours and various triticale milling fractions. *Lebensmitt.-Wiss. u. Technol.*, 7, 273—278, 1974.
48. Mares D. J., Stone B. A.: Studies on wheat endosperm. III. Galactose-rich polysaccharides. *Aust. J. Biol. Sci.*, 26, 1005—1007, 1973.
49. Mares D. J., Stone B. A.: Studies on wheat endosperm. II. Properties of the wall components and studies on their organization in the wall. *Aust. J. Biol. Sci.*, 26, 813—830, 1973.
50. Markwalder H. U.: Isolierung und Charakterisierung der nicht-stärke-artigen Polysacchariden im Weizenmehl. Ph. D. Thesis, ETH 5497, Zurich, 1975.
51. Mejbaum-Katzenellenbogen W., Mochnacka I.: *Kurs praktyczny z biochemii*. PWN, Warszawa, 1968.
52. Mercier C.: Composition glucidique des végétaux en alimentation humaine: aspects quantitatif et qualitatif. *Rev. Franc. Dietetique*, 17, 27—40, 1973.
53. Mc Neil M., Albersheim P., Taiz L., Jones R. L.: The structure of plant cell walls. VII. Barley aleurone cells. *Plant Physiol.*, 55, 64—68, 1975.
54. Medcalf D. G., D'Appolonia B. L., Gilles K. A.: Comparison of chemical composition and properties between Hard Red Spring and Durum wheat endosperm pentosans. *Cereal Chem.*, 45, 539—550, 1968.
55. Medcalf D. G., Gilles K. A.: Structural characterization of a pentosans from the water-insoluble portion of Durum wheat endosperm. *Cereal Chem.*, 45, 550—556, 1968.
56. Mergenthaler E., Schmolck W.: Beiträge zur Analytik von als Lebensmittel-Zusatzstoffe verwendeten Polysacchariden. III. Fraktionierung von Polysacchariden an DEAE-Cellulose. *Z. Lebensm. Unters.-Forsch.*, 155, 193—202, 1974.
57. Molisch H.: *Ber.dtsch.chem.Ges.*, 1930, 19, 747. Cyt. za Schmieder W. 1973.
58. Montgomery R., Smith F.: A review of carbohydrates of wheat and other cereals. *J. Agr. Fd. Chem.*, 4, 716—720, 1956.
59. Morita Shun-Ihi, Ito Z., Hirano S.: A gel-forming polysaccharide containing ferulic acid in protein-free form present in an aqueous extract of wheat flour. *Int. J. Biochem.*, 5, 201—205, 1974.
60. Morrison J. M.: Changes in the hemicellulosic polysaccharides of rye-grass with increasing maturity. *Carb. Res.*, 36, 45—51, 1974.
61. Neukom H.: Aufbau, Eigenschaften und Funktionen der Kohlenhydrate des Weizenmehles. *Getr. Mehl. u. Brot.*, 26, 299—303, 1972.

62. Neukom H., Providoli L., Gremler H., Hui P. A.: Recent investigations on wheat flour pentosans. *Cereal Chem.*, 1967, **43**, 238—244, 1967.
63. Neukom H., Geissmann T., Painter T. J.: New aspects of the functions and properties of the soluble wheat flour pentosans *Bakers Dig.*, **Oct.**, 52—55, 1967.
64. Painter J., Neukom H.: The mechanism of oxidative gelation of a glycoprotein from wheat flour. Evidence from a model system based on a caffeic acid. *Bioch. Biophys. Acta*, **158**, 363—371, 1968.
65. Patil S. K., Tsen C. C., Lineback D. R.: Water-soluble pentosans of wheat flour. I. Viscosity properties and molecular weight estimated by gel filtration. *Cereal Chem.*, **52**, 44—56, 1975.
66. Patil S. K., Tsen C. C., Lineback D. R.: Water-soluble pentosans of wheat flour. II. Characterization of pentosans and glycoproteins from wheat flour and dough mixed under various conditions. *Cereal Chem.*, **52**, 57—69, 1975.
67. Perlman A.S.: Structure of the soluble pentosans of wheat flour. *Cereal Chem.*, **28**, 382—393, 1951.
68. Peter B., Thaler H., Täufel K. — cyt. za Schmieder W. 1973.
69. Poller S., Unger A.: Qualitative Dünnschichtchromatographie Wichtiger Monosaccharide. *Faserforsch. u. Textiltech.*, **24**, 513—520, 1973.
70. Poller S., Unger A.: Dünnschichtchromatographie von Monosacchariden auf Kieselgelschichten. *Holztechnol.*, **15**, 119—120, 1974.
71. Pomeranz Y.: Relation between chemical composition and breadmaking potentialities of wheat flour. *Adv. Food Res.*, vol. 16, Acad. Press, New York, 1968.
72. Prosiński St.: *Chemia drewna*. PWRiL, Warszawa, 1969.
73. Rapp A., Ziegler Z.: Analysis of phenolcarboxylic acids (hydroxybenzoic, hydroxycinnamic acid) in grape leaves, berries and wine by micropolyamide TLC. *Vitis*, **12**, 226—236, 1973.
74. Reio L.: Fourth Supplement for the paper chromatographic separation and identification of phenol derivatives and related compounds of biochemical interest using a „reference system”. *J. Chromatogr.*, **68**, 183—205, 1972.
75. Saunders L.M., Walker H.G.Jr.: The sugars of wheat bran. *Cereal Chem.*, **46**, 85—92, 1969.
76. Schmieder W.: A colorimetric determination of pentoses and pentosans, using the Specol of VEB Carl Zeiss Jena. *Jena Rev.*, **18**, 131—137, 1973.
77. Schmolck W., Mergenthaler E.: Beiträge zur Analytik von Polysacchariden, die als Lebensmittelzusatzstoffe verwendet werden. II. Gaschromatographischer Nachweis nach Methanolyse und Trimethylsilylierung. *Z. Lebensm. Untersch., Forsch.*, **152**, 263—273, 1973.
78. Taher A.M., Cates D.M.: A spectrophotometric investigation of the yellow color that accompanies the formation of furan derivatives in degraded sugar solutions. *Carb. Res.*, **34**, 249—261, 1974.
79. Tao R. Pi-Chi, Pomeranz Y.: Water-soluble pentosans in flours varying widely in breadmaking potential. *J. Food Sci.*, **32**, 162—168, 1967.
80. Unger A., Poller S.: Quantitative Auswertung von Dünnschichtchromatogrammen wichtiger Monosaccharide. *Faserforsch. u. Textiltech.*, **25**, 268—270, 1974.
81. Valent B.S., Albersheim P.: The structure of plant cell wall. V. On the binding of xyloglucan to cellulose fibers. *Plant Physiol.*, **54**, 100—108, 1974.

82. Weipert D.: Rheologie von Roggenteigen. I. Über die Möglichkeiten der Viskositätsmessungen an Roggenteigen. *Getr. Mehl u. Brot*, 26, 187—191, 1972.
83. Weipert D.: Rheologie von Roggenteigen. II. Der Einfluss der Enzyme Spezifität auf das Verhalten des Teiges. Bericht über Getreidechemiker-Tagung, 20—22 Juni, 1972.
84. Weipert D.: Untersuchungen über den optimalen Erntetermin bei Roggen. *Brot u. Gebäck*, 5 87—92, 1971.