

IRENA KŁOCZKO I ANTONI RUTKOWSKI
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego — Akademia Rolnicza
w Warszawie

FITYNIANY — POŻYTECZNY CZY SZKODLIWY SKŁADNIK POŻYWIENIA

Niewiele spośród znanych składników pożywienia wzbudziło tyle kontrowersji w poglądach na temat znaczenia żywieniowego, co fityniany. Od czasu ich wykrycia w materiałach roślinnych przez Palladina w 1894 r. wykonano mnóstwo doświadczeń i opublikowano kilkaset prac poświęconych w mniejszym lub większym stopniu ich roli jako składników diety ludzi i zwierząt. Niestety, nie doprowadziło to do ujednoczenia poglądów.

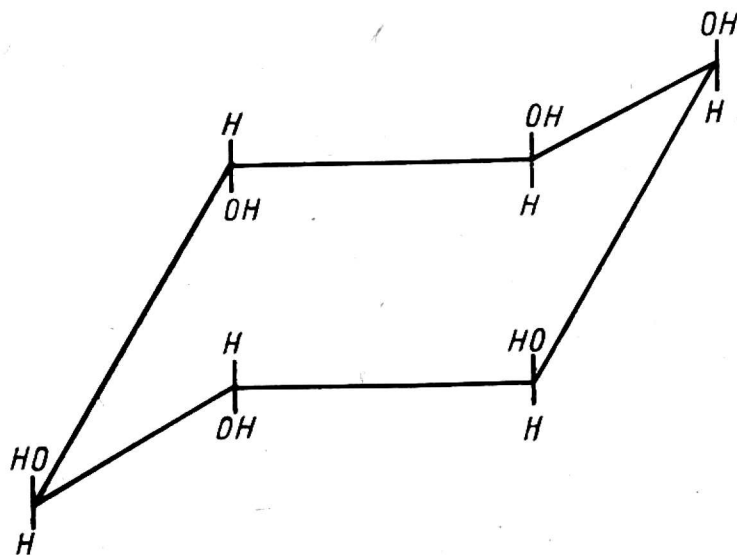
Dlaczego tak trudno wyjaśnić właściwą rolę tej dość pospolitej grupy związków? Dlaczego uzyskiwane przez różnych badaczy wyniki prowadzą do skrajnie przeciwnych wniosków? Chcąc uzyskać przynajmniej częściową odpowiedź na te i tym podobne pytania należy bliżej omówić charakter chemiczny — budowę i podstawowe właściwości oraz wyniki badań mających na celu ocenę wartości żywieniowej fitynianów.

Co to są fityniany?

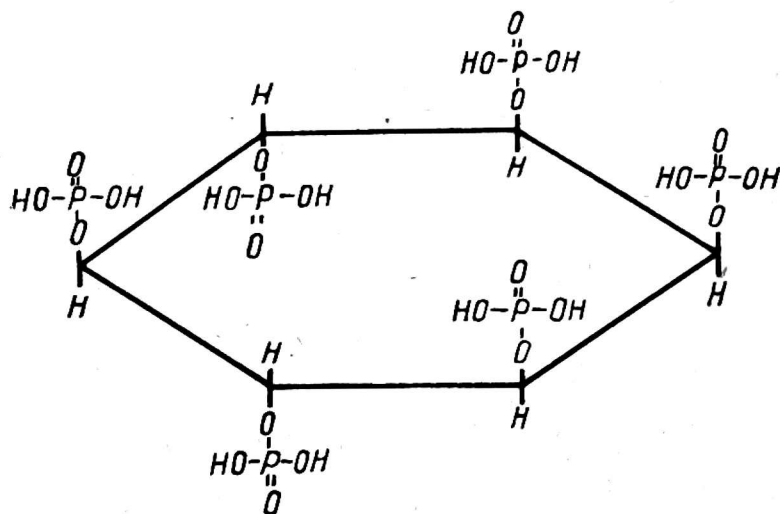
Badania nad strukturą chemiczną fitynianów rozpoczęły się wkrótce po ich odkryciu. Pierwsze informacje opublikował w 1897 r. Winterstein [124]. Badając hydrolityczny rozkład tych związków stwierdził on pojawienie się w mieszaninie reakcyjnej cząsteczek inozytolu oraz kwasu fosforowego. Logicznym wnioskiem było przypuszczenie, że oba te związki mogą wchodzić w skład cząsteczki fitynianu. Prawidłową budowę kwasu fitynowego określili dopiero w 10 lat później Suzuki i wsp. [112]. Potwierdziły ją badania Contardiego [23], który przeprowadził syntezę kwasu fitynowego i porównał właściwości otrzymanego produktu z właściwościami kwasu fitynowego wydzielonego z produktów naturalnych. Ostatecznie sprawę wiązań międzycząsteczkowych wyjaśnił Andersen [3], posługując się badaniem absorpcji w podczerwieni. Z badaczy polskich pierwsze prace nad fitynianami opublikował w 1912 r. Vorbrodt [118].

Jak więc według współczesnego stanu wiedzy zbudowana jest cząsteczka kwasu fitynowego? Sumaryczny wzór cząsteczki ma postać $C_6H_{18}O_{24}P_6$.

Z punktu widzenia budowy i charakteru chemicznego kwas fitynowy jest to sześćofosforan mezo-inozytolu. Wypada przypomnieć, że mezo-inozytol jest jednym z 9 izomerów cyklicznego, nasyconego alkoholu sześciowodorotlenowego — inozytolu. Strukturę tego związku przedstawiono na rys. 1. W związku tym 4 grupy wodorotlenowe znajdują się po jednej stronie, zaś 2 po drugiej stronie pierścienia. W odróżnieniu od innych izomerów mezo-inozytol jest nieczynny optycznie. Kwas fitynowy powstaje z mezo-inozytolu w wyniku estryfikacji kwasem fosforowym wszystkich 6 grup wodorotlenowych. Wzór cząsteczki kwasu fitynowego przedstawiono na rys. 2. Przy każdym z 6 atomów fosforu znajdują się po 2 grupy OH, zawierające wodory kwasowe. Obecność tych grup, ich ilość i charakter, decyduje o właściwościach chemicznych kwasu fitynowego i jest odpowiedzialna za jego zachowanie się zarówno w organizmach roślin, jak i w stanie wyodrębnionym. Należy jednak podkreślić, że znane są również produkty częściowej estryfikacji mezo-inozytolu kwasem



Rys. 1



Rys. 2

fosforowym: pięcio-, cztero-, trzy-, dwu i jednofosforany inozytolu. Posiadają one duże znaczenie w metabolizmie kwasu fitynowego i wszelkich jego przemianach zarówno *in vitro* jak i *in vivo*.

Poprawna, pełna nazwa kwasu fitynowego, zalecana przez IUPAC [50] brzmi: mezo-inozytolo-1,2,3,4,5,6-heksakis-(dwuwodorofosforan) lub, zgodnie z terminologią polską: 1,2,3,4,5,6-sześćcio-(dwuwodorofosforan) mezo-inozytolu. Ta, nieco przydługa nazwa jest jednak bardzo rzadko stosowana, ustępując miejsca powszechnie przyjętej nazwie „kwas fitynowy”.

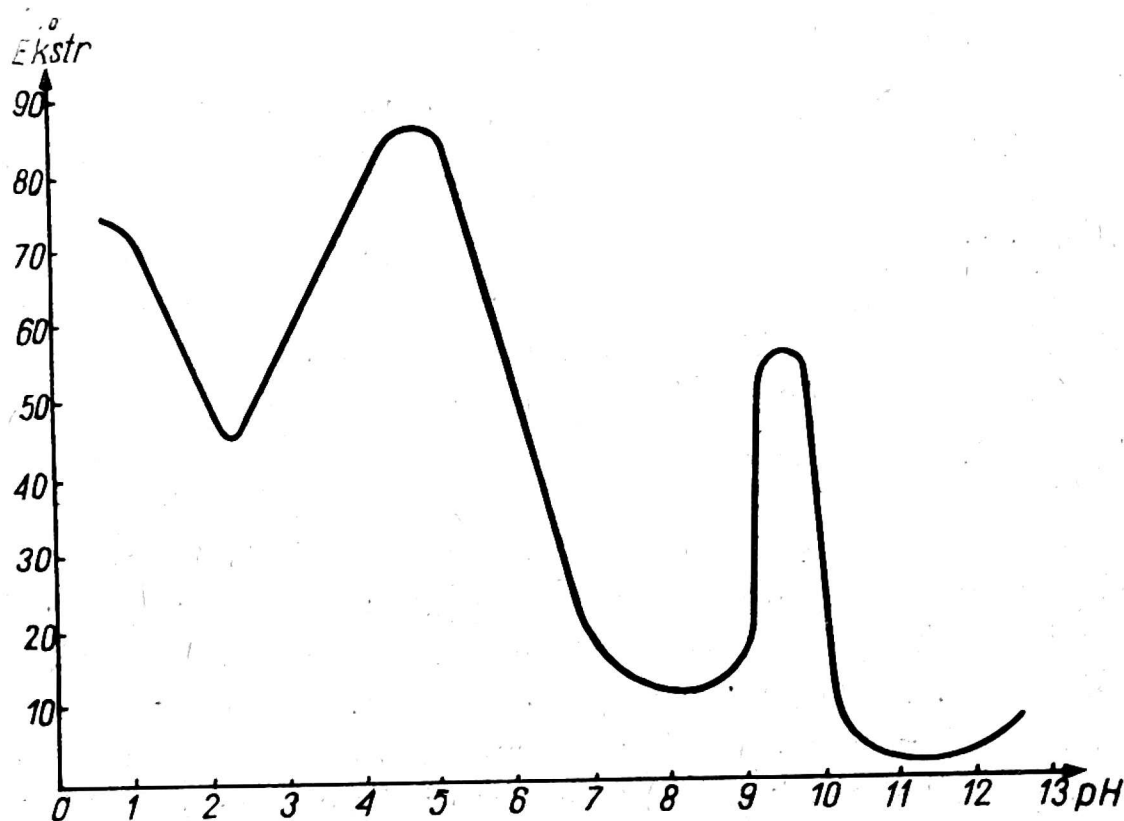
Cząsteczka kwasu fitynowego zawiera aż 12 atomów wodoru kwasowego, zdolnych do odszczepiania w dysocjacji elektrolitycznej i do wymiany na kationy metali. Otrzymane w ten sposób sole noszą nazwę fitynianów. W postaci fitynianów występuje kwas fosforowy w produktach naturalnych. Tak np. fitynian jednomagnezowo-pięciowapniowy znany jest pod nazwą fityny. Należy podkreślić, że związek ten jest pierwszym fitynianem, wykrytym w 1894 r. przez Palladina. Od rodzaju kationów metali wchodzących w skład cząsteczki fitynianu zależą ich właściwości fizyczne i chemiczne. Tak np. fityniany litowców, a także fitynian amonowy, są dość dobrze rozpuszczalne w wodzie. Fityniany pierwiastków wielowartościowych są z reguły trudno rozpuszczalne. Ma to zasadnicze znaczenie dla zachowania się określonych fitynianów w materiałach naturalnych, a w szczególności dla łatwego ich wyodrębniania z tych produktów.

O ile podstawowa struktura cząsteczki kwasu fitynowego została wyjaśniona w sposób nie budzący zastrzeżeń, to w dalszym ciągu bardzo niewiele wiemy o formach jego występowania w przyrodzie. Prowadzone są bardzo intensywne badania nad różnymi postaciami fitynianów naturalnych, nad produktami jego częściowej hydrolizy oraz nad sposobem wiązania fitynianów z innymi substancjami organicznymi. Jednym z ostatnich punktów spornych w poglądach na budowę cząsteczki kwasu fitynowego była sprawa obecności struktur pirofosforanowych między atomami fosforu, leżącymi po tej samej stronie pierścienia [69]. Brak takich struktur udowodnił ostatecznie Asamow [5] na podstawie pomiarów absorpcji w podczerwieni.

Wiele prac poświęcono badaniom hydrolizy kwasu fitynowego i rozdzielaniu otrzymanych produktów częściowej defosforylacji: od pięcio- do jednofosforanu inozytolu. Najlepsze wyniki uzyskuje się rozdzielając produkty hydrolizy metodami chromatograficznymi: bibułową [4, 59], jonowymienną [24, 106], żelową, cienkwarstwową oraz elektroforezą. Najmniej chyba wiadomo do chwili obecnej, mimo szeregu wykonanych prac, o naturze wiązania kwasu fitynowego i fitynianów metali z substancją organiczną roślin.

Okubo i wsp. [78] badali sposób wiązania kwasu fitynowego z glicyniną, główną globuliną soi. Wykazali oni, że siła tego wiązania zależy od pH środowiska oraz od wartości punktu izoelektrycznego białka. Trwałość kompleksu fitynian-glicynina ulegała obniżeniu w obecności kationów Ca^{++} w roztworze. Szczegółowe badania oddziaływań między fitynianami a białkiem w wodnych roztworach ekstraktów z ziarn zbóż i nasion roślin oleistych prowadzili O'Dell i de Boland [32]. Doszli oni do wniosku, że na siłę tych oddziaływań w większym stopniu wpływa rodzaj zawartych w fitynianach kationów metali, niż rodzaj aminokwasów białka. Dużo światła na charakter oddziaływań między fitynianami a białkiem rzuciły badania Gillberga i Tornella [42]. Prowadząc doświadczenia nad otrzymywaniem izolatów białkowych przebadali oni w pełnym zakresie wpływ pH na ekstrakcję fitynianów i białek z mączki rzepakowej. Zależności te przedstawiono na rys. 3. Interpretacja przedstawionego wykresu jest stosunkowo łatwa, mimo złożonego charakteru przedstawionych zależności. Najbardziej korzystne dla ekstrakcji fitynianów z materiału roślinnego są zakresy pH ok. 0—1 oraz pH 3—5, przy wyraźnym minimum przy zakresie pH 2.

Kwas fitynowy może wiązać się z białkiem poprzez mostek wodorowy między cząsteczką kwasu a atomem azotu grupy aminowej białka. Przy bardzo niskich pH, przy dużym stężeniu kationów wodorowych następuje przyłączenie wolnych kationów wodorowych do wolnych par elektronowych przy atomach azotu aminowego. Jednocześnie dysocjacja kwasu



Rys. 3

fitynowego w tych warunkach jest silnie ograniczona. Nie związane cząsteczki kwasu łatwo przechodzą do roztworu wodnego stanowiącego ekstrahent. Z obniżeniem stężenia kationów wodorowych w roztworze, przy pH ok. 2, wiązania wodorowe między kwasem fitynowym a azotem aminowym białka są najsilniejsze, wobec małej jeszcze w tych warunkach podatności kwasu do dysocjacji. Podatność ta, a wraz z nią łatwość ekstrakcji kwasu fitynowego rośnie przy wzroście pH do ok. 4. Gdyby kwas fitynowy występował w roślinach w stanie wolnym, należałoby spodziewać się dalszego wzrostu rozpuszczalności przy zwiększaniu pH. W produktach naturalnych, jak już wspomniano, kwas fitynowy występuje w otoczeniu lub, jak kto woli, w powiązaniu z kationami metali, w szczególności i w znacznej części z kationami metali wielowartościowych, głównie wapnia i magnezu. Przy wzrastającym pH kationy te wiążą się z anionami fitynianowymi, powstającymi w wyniku dysocjacji kwasu fitynowego. Wielowartościowe kationy metali zdolne są do wiązania ze sobą dwóch, a nawet trzech anionów fitynianowych, tworząc układy wielkocząsteczkowe, słabo rozpuszczalne w wodzie. Fityniany wapnia, magnezu itp. są trwałe i trudno rozpuszczalne również w środowisku alkalicznym, stąd nie należałoby spodziewać się wzrostu łatwości ekstrakcji fitynianów przy wzroście pH powyżej 7. W rzeczywistości jednak obserwuje się taki wzrost, przynajmniej przy niektórych rodzajach surowca. Tak np. w przypadku nasion rzepaku obserwuje się zwiększoną ekstrakcję fosforu fitynianowego w zakresie pH 9—11. Fakt ten daje się tłumaczyć obecnością białek zawierających aminokwasy zachowujące ładunek dodatni przy $\text{pH} > 10$, w szczególności argininy ($\text{pK}_a = 10,53$) i lizyny ($\text{pK}_a = 12,48$). W tym zakresie pH zwiększona ekstrakcja fitynianów idzie w parze ze zwiększoną rozpuszczalnością substancji białkowych.

Jakich reakcji chemicznych można spodziewać się po fitynianach na podstawie znajomości ich budowy. Można tu wyróżnić trzy grupy: 1) reakcje wymiany kationów, 2) przemiana fitynianów w kwas fitynowy, 3) całkowita lub częściowa hydroliza, powodująca odszczepienie od 1 do 6 grup fosforanowych. Powstaje pytanie, czy i o ile można przewidzieć zachowanie się fitynianów w określonych warunkach fizycznych i chemicznych. Na to pytanie można odpowiedzieć twierdząco. Możliwość przewidywania zależy w tym przypadku w znacznej mierze od znajomości konkretnej postaci fitynianu oraz środowiska. Spróbujmy krótko omówić podstawowe możliwości reakcji. Wymiana kationów kontrolowana jest w zasadzie dwoma parametrami: iloczynem rozpuszczalności konkretnego fitynianu oraz stężeniem kationów mogących brać udział w wymianie. Dodatkowymi czynnikami może być temperatura oraz obecność innych substancji w środowisku reakcji, w szczególności substancji kompleksu-

jących. Niestety, brak jest dokładnych danych na temat rozpuszczalności fitynianów poszczególnych metali. Przewidywania można więc oprzeć wyłącznie na stwierdzonych ogólnych zależnościach: łatwej rozpuszczalności fitynianów metali jednowartościowych i amonu oraz trudnej rozpuszczalności soli kationów wielowartościowych. Pozwala to jedynie przewidzieć pewne ogólnie znane fakty, np. łatwość otrzymania fitynianu wapniowego lub magnezowego z fitynianu potasowego lub sodowego, podczas gdy proces odwrotny możliwy jest tylko w ograniczonym zakresie, przy użyciu stężonych roztworów soli metali jednowartościowych. Podobne zasady obowiązują przy przeprowadzaniu fitynianów w kwas fitynowy: im trudniej rozpuszczalny jest dany fitynian, tym niższe pH potrzebne jest do otrzymania kwasu fitynowego. Wymianie kationów metali na kation wodorowy sprzyja użycie kwasu tworzącego trudno rozpuszczalną sól z kationem fitynianu, np. działanie kwasem siarkowym na fitynian wapniowy.

O ile omówione dwie grupy reakcji należały do reakcji jonowych, o tyle odszczepienie hydrolityczne grup fosforanowych jest reakcją typową dla nieelektrolitów. Przebiega ona najłatwiej w roztworach alkalicznych. Cechą charakterystyczną hydrolizy kwasu fitynowego do inozytolu jest powolny przebieg, częściowo przyśpieszony podwyższaniem temperatury reakcji. Najważniejszym jednak czynnikiem przyśpieszającym jest użycie specyficznego dla tej reakcji enzymu — fitazy.

Występowanie fitynianów

Naturalne fityniany występują prawie wyłącznie w materiałach roślinnych. Należą one do związków bardzo rozpowszechnionych. Już w 1903 r. Posternak [83] stwierdził, że fityniany są głównym związkiem fosforowym w nasionach roślin. Późniejsze badania wykazały obecność znacznych ilości fitynianów również w łodygach, a także w korzeniach i bulwach roślin [19, 108]. Stwierdzono również obecność fitynianów w glebie [18], gdzie dostały się prawdopodobnie ze szczątkami roślin. W świecie zwierzęcym stwierdzono obecność pewnych ilości fitynianów w erytrocytach ptaków i niektórych żółwi [51, 90]. Zawartość fitynianów w roślinach nie jest stała. Różnice ilościowe związane są z gatunkiem rośliny, jej częścią morfologiczną, stadium wzrostu, oraz warunkami zewnętrznymi. Stwierdzono dla szeregu roślin [26, 52, 109], że zawartość fitynianów w łodygach osiąga maksimum w okresie najbardziej intensywnego wzrostu, później stopniowo maleje w czasie dojrzewania. Inaczej jest w nasionach, gdzie stężenie fitynianów jest największe w stadium pełnej dojrzałości.

Najbogatszym źródłem fitynianów są ziarna zbóż i nasiona roślin oleistych. Zawartość fitynianów w różnych materiałach roślinnych oznaczali m. in. de Boland i wsp. [15]. Niektóre z uzyskanych przez nich wyników przedstawiono w tabeli 1. Szczegółowe badania zawartości fity-

Tabela 1

Stężenie fosforu fitynianowego w ziarnach zbóż i produktach z nasion roślin oleistych (wg de Boland i wsp. [15])

Material	Fosfor fitynianowy %	Kwas fitynowy, obl. %
Kukurydza zwykła	0,25	0,89
Kukurydza wysokolizynowa	0,28	0,99
Pszenica	0,32	1,15
Ryż	0,25	0,89
Mączka sojowa	0,40	1,42
Płatki sojowe, odtł.	0,43	1,52
Białko sojowe	0,43	1,52
Mączka sezamowa, odtł.	1,46	5,18

nianów w ziarnach różnych odmian jęczmienia, owsa, soi i pszenicy przeprowadzili Lolas i wsp. [65]. Zakresy uzyskiwanych przez nich wartości dla 15 odmian soi, 19 odmian owsa, 17 odmian jęczmienia oraz 43 odmian pszenicy przedstawiono w tabeli 2. Podane w tabeli wartości wykazują, że nawet w obrębie ziarn tego samego gatunku zawartość fitynianów mogą wahać się w dość szerokich granicach dla poszczególnych odmian. Należy dodać, że również w danej odmianie obserwuje się znaczne różnice w zależności od rodzaju gleby, warunków klimatycznych oraz stoso-

Tabela 2

*Zawartość kwasu fitynowego w niektórych materiałach roślinnych *)*

Material	Zawartość kwasu fitynowego, %	Stosunek fosforu fitynianowego do fosforu całkowitego
Soja	1,01—1,47	0,514—0,571
Owies	0,82—1,01	0,567—0,654
Jęczmień	0,98—1,08	0,661—0,696
Pszenica	0,62—1,35	0,634—0,790
Otręby pszenne	4,73—5,32	0,854—0,892

*) Wg G.M. Lolasa i wsp. [65]

wanego nawożenia [98, 108]. Rozmieszczenie fitynianów w obrębie danego ziarna nie jest równomierne. Już we wczesnych pracach nad fitynianami zauważono, że największe stężenie tych substancji obserwuje się w zewnętrznych warstwach ziaren oraz w zarodkach. Tanaka i wsp. [113] wydzielili za pomocą różniczkowego wirowania z warstwy aleuronowej subkomórkowe ziarna o wysokiej zawartości fosforu i metali oraz małej zawartości białek. Stosując technikę autoradiograficzną ci sami autorzy potwierdzili akumulację kwasu fitynowego wyłącznie w ziarnach aleuronowych. Do podobnych wniosków doprowadziły prace Petibskiej i wsp. [82], Sobolewy [111] oraz Ogawy i in. [76]. Dynamikę fitynianów w kiełkujących ziarnach roślin badali m. in. Clutterbuck i in. [22]. Dynamika ta wiąże się z rolą fitynianów w fizjologii roślin. Rola ta jest dotychczas stosunkowo słabo poznana, mimo szeregu prób jej wyjaśnienia. Według najczęściej stosowanych poglądów fityniany służą jako źródło fosforu oraz odpowiednich pierwiastków metalicznych, głównie wapnia. Wydaje się to uzasadnione, przynajmniej w odniesieniu do nasion, gdzie fityniany mogą stanowić konieczne i wystarczające źródło fosforu, wapnia, magnezu i ewentualnie innych pierwiastków metalicznych w okresie kiełkowania.

Wydzielanie i oznaczanie fitynianów

Wydzielanie fitynianów z ich naturalnych źródeł posiada ogromne znaczenie zarówno ze względów preparatywnych, jak i analitycznych. Podobnie jak wiele innych zagadnień dotyczących fitynianów również i ten problem jest dość złożony. Wynika to z jednej strony z dużej różnorodności form występowania naturalnych fitynianów (sole różnych metali, częściowa hydroliza), z drugiej zaś z różnych rodzajów białek, z którymi związane są fityniany w materiale roślinnym.

Podobnie jak w większości metod biologicznych dobór odpowiednich substancji i stężeń roztworów ekstrahujących jest typowo empiryczny, czasami nawet dość przypadkowy. Za odpowiedni uważa się taki roztwór, który niezależnie od mechanizmu działania powoduje przejście kwasu fitynowego z badanej substancji organicznej do roztworu. Nieuniknioną wadą tego postępowania jest trudność, czasami nawet niemożliwość ustalenia dokładnej postaci fitynianów w substancji.

Sposób i siła wiązania fitynianów z substancją organiczną wykazuje również duże zróżnicowanie. De Boland i in. [15] przeprowadzili próby ekstrakcji fitynianów wodą na zimno oraz przy 30 min. ogrzewaniu pod ciśnieniem w 115°C. Stwierdzili oni, że o ile fityniany z płatków sojowych czy z zarodków kukurydzy ekstrahują się wodą w ok. 86—97%, to w tych samych warunkach fityniany z białka wydzielonego z soi nie

uległy w ogóle ekstrakcji, zaś fityniany z mączki sezamowej dały się wyekstrahować w 5—13%. Wykazali oni również brak wpływu temperatury na ekstrakcję wodą. O'Dell i de Boland [32] stwierdzili też, że fityniany z mączki sezamowej nie ulegają ekstrakcji w 0,85 M NaCl ani w 0,05 M NaOH. Lolas i Markakis [64] wykazali, że fityniany fasoli są prawie całkowicie rozpuszczalne w wodzie. Znacznie skuteczniejszymi ekstrahentami fitynianów są wodne roztwory zasad i kwasów. Przeważnie prowadzi się ekstrakcję w roztworach kwaśnych, ale czasami stosuje się również wydzielanie w środowisku zasadowym. Metodę tę stosowali m. in. Kwapiński i Sablik [60], którzy otrzymywali fitynian wapniowo-magnezowy po ekstrakcji z pozostałości poolejowej nasion rącznika. Również O'Dell i de Boland [32] stosowali ekstrakcję 0,05 M NaOH po uprzedniej ekstrakcji 0,85 M NaCl. Ogromna większość badaczy stosuje do ekstrakcji fitynianów z produktów naturalnych roztwory kwaśne. Najczęściej stosowane są roztwory kwasu solnego [36, 39, 57, 75], siarkowego [41, 73], azotowego [9, 100] i trójchlorooctowego [90, 103]. Przewaga roztworów kwaśnych jako ekstrahentów nad obojętnymi i alkalicznymi wydaje się być uzasadniona także w świetle badań O'Dell i de Boland [32], a szczególnie Gilberga i Törnella [42]. Wyniki przeprowadzonych przez nich doświadczeń oraz znajomość budowy i charakteru chemicznego fitynianów pozwalają na wyciągnięcie ogólnych wniosków na temat możliwości ich wydzielania. Należy tu przede wszystkim uwzględnić fakt, że na łatwość ekstrakcji fitynianów z materiałów naturalnych wpływają dwa zasadnicze czynniki: rodzaj kationów metali związanych z anionem fitynianowym oraz rodzaj aminokwasów białka, z którym związana jest dana cząsteczka fitynianu. W przypadku, kiedy w materiale biologicznym występuje wolny kwas fitynowy lub łatwo rozpuszczalne fityniany, ekstrakcja przebiega łatwo w roztworach wodnych o różnych pH. Przeprowadzenie trudno rozpuszczalnego fitynianu w postać łatwo rozpuszczalną w wodzie lub w roztworach wodnych wymaga wymiany kationów wielowartościowych tego fitynianu na kationy zapewniające łatwą rozpuszczalność (litowce, NH_4^+ , H^+). Najprostszym, stosowanym skutecznie w praktyce sposobem jest zakwaszenie roztworu. Przy znacznych stężeniach kationów wodorowych fityniany metali, nawet trudno rozpuszczalne, ulegają przemianie w kwas fitynowy, łatwo rozpuszczalny w wodzie. Słuszność tego przypuszczenia potwierdzają wyniki badań dysocjacji kwasu fitynowego [10, 33]. Wykazały one, że spośród 12 kationów wodorowych tego kwasu 6 jest silnie kwasowych ($\text{pK}=1,8$), 2 słabo kwasowe ($\text{pK}=6,3$), oraz 4 bardzo słabo kwasowe ($\text{pK}=9,7$). Ponieważ rozpuszczalność soli kwaśnych jest zawsze większa, niż soli obojętnych należy przypuszczać, że związanie z anionem fitynianowym nawet 6 wodorów kwasowych pozwoli na wyekstrahowanie fitynianu magnezowego i podobnych trudno rozpusz-

czalnych fitynianów z materiału roślinnego. Istnienie słabo kwasowych wodorów w cząsteczce kwasu fitynowego wyjaśnia większą skuteczność kwasów niż soli w roztworach obojętnych lub alkalicznych w ekstrakcji fitynianów w przypadkach, gdy powodem ich słabej ekstrahowalności jest występowanie w postaci trudno rozpuszczalnej soli.

Drugim czynnikiem, wpływającym na łatwość ekstrakcji fitynianów jest siła ich wiązania z cząsteczkami białka. Najprawdopodobniej kompleks fitynian-białko powstaje wskutek wiązania wodorowego między azotem grupy aminowej białka a tlenem grupy fosforanowej fitynianu. Rozerwanie tego wiązania może nastąpić albo przez przyłączenie dodatkowego kationu wodorowego do wolnej pary elektronowej azotu aminowego, albo przez zastąpienie kationu wodorowego, tworzącego wiązanie w tym kompleksie, kationem pierwiastka metalicznego. Łatwość przebiegu obu tych procesów zależy z jednej strony od rodzaju aminokwasów wchodzących w skład danego białka, z drugiej zaś od składu konkretnego fitynianu, jest więc prawie niemożliwa do przewidzenia bez przeprowadzenia odpowiednich doświadczeń.

Fityniany w żywności

Skład chemiczny i budowa fitynianów omówione w poprzednich rozdziałach sugerują, że substancje te powinny być pożyteczne jako składniki pokarmowe. W skład ich wchodzi tak potrzebny organizmom zwierzęcym wapń, fosfor, magnez oraz pewne ilości kationów innych metali. Również mezo-inozytol znany jest jako substancja niezbędna dla prawidłowego funkcjonowania organizmów zwierzęcych. Tymczasem w literaturze spotyka się wiele prac dowodzących szkodliwości fitynianów jako składników diety. Podkreśla się przede wszystkim szkodliwy wpływ fitynianów na przyswajalność pierwiastków metalicznych. Szczególnie wiele prac poświęcono wykazaniu ograniczania przez fityniany przyswajania wapnia [12, 17, 20, 30, 40, 74, 92, 94, 101, 122, 125], cynku [17, 28, 31, 74, 81, 105], żelaza [20, 40, 47], chromu [21] i innych. Łatwo zauważyć, że szkodliwy wpływ fitynianów na przyswajanie kationów metali odnosi się wyłącznie do metali wielowartościowych. W świetle omówionej powyżej chemii kwasu fitynowego jest zupełnie zrozumiałe, że fityniany przeszkadzają w przyswajaniu przez organizmy zwierzęce tych metali, z którymi tworzą one związki trudno rozpuszczalne. Jeśli więc w pożywieniu znajduje się kwas fitynowy w postaci trudno rozpuszczalnych soli, to cały ten kompleks najprawdopodobniej przejdzie przez cały układ pokarmowy w niezmienionej postaci i ulegnie wydaleni. Gorzej jeszcze, jeśli w pożywieniu znajduje się fitynian w postaci rozpuszczalnej (kwas fity-

nowy, kwaśne fityniany lub fityniany litowców), gdyż może on wtedy wiązać kationy pierwiastków wielowartościowych wprowadzone z innymi produktami spożywczymi. Tym daje się wytłumaczyć obserwowany przez wielu badaczy szkodliwy wpływ fitaninów na przyswajanie metali. Kiedy i w jakich przypadkach można ustrzec się tego wpływu? Przede wszystkim wtedy, gdy w stosowanym pożywieniu zawartość danych kationów przekracza możliwości ich związania przez spożywane jednocześnie fityniany. Jest to łatwe do osiągnięcia w przypadku pierwiastków występujących w większych ilościach w produktach żywnościowych, jak wapń czy magnez, znacznie trudniejsze np. w przypadku cynku, żelaza czy manganu. Inną możliwość stanowi wiązanie kationów metali w wodorofityniany, które są dość dobrze rozpuszczalne i nie stanowią przeszkody w przyswajaniu związanych w ten sposób metali. Pogląd ten potwierdzają badania Morrisa i Ellisa [70], którzy wykazali, że o ile fitynian czterożelazowy jest prawie zupełnie bezużyteczny jako źródło żelaza dla szczurów, to fitynian jednożelazowy jest równie dobrze przyswajalny, jak przyjęty za wzorec siarczan żelazawo-amonowy $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \times \times 6\text{H}_2\text{O}$. Należy wreszcie spodziewać się, że przyswajaniu pierwiastków metalicznych nie przeszkadzają fityniany częściowo zhydrolizowane, zawierające mniej niż 6 reszt fosforanowych w cząsteczce. W literaturze brak jest doniesień na ten temat, ale wynika to z budowy i właściwości fosforanów inozytolu i ich soli.

Z hydrolizą fitynianów i kwasu fitynowego wiąże się zagadnienie utylizacji drugiego ważnego ich składnika — fosforu, względnie kwasu fosforowego. Hydroliza kwasu fitynowego może być wywołana czynnikami chemicznymi lub biochemicznymi. Ponieważ wiązanie estrowe kwasu fosforowego z inozytolem jest dość trwałe, rozkład chemiczny kwasu fitynowego w organizmach żywych praktycznie nie przebiega. Z tego względu zadanie udostępniania tkankom organizmów zwierzęcych zarówno fosforu fitynowego, jak i mezo-inozytolu spada całkowicie na czynniki biochemiczne, praktycznie na enzymy.

Enzymem specyficznym dla defosforylacji kwasu fitynowego jest fitaza. W pracach nad fitynianami poświęcono jej wiele uwagi. Yamamoto i wsp. [129] w czasie badań nad fitazą, wydzieloną z *Aspergillus terreus* ustalili, że enzym ten składa się z aminokwasów, mannozy, galaktozy, oraz pewnej ilości inozytolu. Ciężar cząsteczkowy oszacowano na 214 000 zwracając jednak uwagę, że pod wpływem np. mocznika cząsteczka fitazy może ulegać degradacji na mniejsze cząsteczki (monomery?) o ciężarze cząsteczkowym ok. 37 000. Obszerne badania nad fitazą prowadzili Lim i Tate [61, 62]. Posługując się metodami chromatograficznymi rozdzielili oni fitazę, wydzieloną z otrąb pszennych, na dwie frakcje, oznaczone F_1 i F_2 o optimum pH odpowiednio 5,6 i 7,2, o pozornej masie cząsteczkowej

ok. 47 000. Działanie frakcji F_1 jest inhibowane fosforanami nieorganicznymi. Zastosowanie frakcji F_2 do hydrolizy fitynianów pozwoliło na uzyskanie produktów pośrednich hydrolizy: od jedno- do pięciofosforanów mezo-inozytolu.

Wiele ciekawych spostrzeżeń dotyczących warunków działania fitazy dokonali Nagai i Funahashi [72], Mandal i wsp. [67], Hanskrecht [46], Yamamoto [130], oraz Walker [120].

Aczkolwiek fitaza towarzysząca fitynianom występuje głównie w ziarnach zbóż i nasionach roślin oleistych, nie jest to wyłączone źródło tego enzymu. Z punktu widzenia wykorzystania fitynianów ogromne znaczenie ma fakt występowania jej w organizmach zwierzęcych, w szczególności w przewodzie pokarmowym. Bez tego niemożliwe byłoby wykorzystanie fitynianów zawartych w pożywieniu przygotowywanym w warunkach powodujących dezaktywację enzymów (np. obróbka termiczna). Badania aktywności fitazy w śluzówce jelit różnych zwierząt prowadzili m. in. Bitar i Reinhold [13].

Łatwa dostępność fitazy świadczy o istnieniu obiektywnych warunków dla przyswajania przez zwierzęta fosforu fitynianowego zawartego w pożywieniu. Wydawałoby się, że hydrolityczny rozkład kwasu fitynowego powinien również jednoznacznie rozwiązać sprawę jego szkodliwości w przyswajaniu pierwiastków metalicznych. Tymczasem literatura dotycząca fitynianów pełna jest sprzecznych doniesień na ten temat. Tak np. Khazin [56], badając wartość biologiczną różnych źródeł fosforu w pożywieniu brojlerów wykazał, że fosfor z chemicznie czystej fityny jest w zasadzie nieprzyswajalny dla kurcząt. Być może, zdecydował o tym brak dostatecznej ilości fitazy w przewodzie pokarmowym, gdyż uzyskanych przez Khazina wyników nie potwierdziły badania Harmsa i Waldrupa [48] oraz Priszczepa [84]. Wykazali oni, że kwas fosforowy z hydrolizy fitynianów wykorzystywany jest zarówno dla wzrostu jak i dla uwapnienia kości. Stopień i łatwość tego przyswajania zależy od stosunku wapnia do fosforu w diecie.

Aktywność fitazy przewodu pokarmowego wydaje się być różna dla różnych gatunków zwierząt. Badania absorpcji kwasu fitynowego przez świnię [104, 108, 117] wykazały, że wprawdzie fityna z produktów nasion oleistych ulegała w 40—100% rozkładowi w żołądku i jelicie cienkim, to jednak znaczna część tej hydrolizy spowodowana była fitazą obecną w podawanym pożywieniu. Hydroliza nie wystąpiła przy podawaniu pożywienia pozbawionego fitazy.

Odmienne wyniki przyniosły prace nad przyswajalnością fosforu fitynowego przez owce i krowy [45, 79, 123]. Wykazano, że np. owce w pełni przyswajają fosfor fitynowy otrąb zbóż nawet po obróbce cieplnej, dezaktywującej zawartą w nich fitazę. Przy odpowiednim składzie diety

owce tolerują bardzo szeroki zakres stosunku Ca:P w pożywieniu, chociaż w szeregu prac podkreśla się dezaktywujące działanie jonów wapniowych na fitazę.

Samojłowa i Muromcew [102] przeprowadzili mikrobiologiczne badania nad enzymatyczną defosforylacją fitynianów. Spośród 20 szczepów grzybów i bakterii hodowanych na pożywce stałej 11 szczepów rozpuszczało fitynian wapniowo-magnezowy, 6 — fitynian glinowy, zaś 3 — fitynian żelazowy. W środowisku ciekłym fitynian magnezowo-wapniowy hydrolizowały jedynie dwa szczepy *Penicillium* oraz jeden szczep *Bacillus* (*B. megatorium*). Prócz tego jeden szczep *Penicillium* defosforyłował fitynian żelazowy.

Omawiając właściwości żywieniowe fitynianów nie można pominąć znaczenia drugiego stałego produktu hydrolizy tych związków: mezo-inozytolu. Znaczenie tego związku jest tym większe, że tylko niektóre organizmy zwierzęce są zdolne do jego syntezy. Tymczasem już od dawna wiadomo, że inozytol spełnia szereg niezbędnych funkcji biochemicznych w organizmach zwierząt i ludzi. Tak np. przypisuje mu się rolę czynnika wzrostowego [126], przeciwnowotworowego [63], przeciwcukrzycowego oraz przeciwsklerotycznego. Ogólnie znana jest zdolność inozytolu do obniżania stężenia tłuszczów w wątrobie oraz do pobudzania ruchów perystaltycznych żołądka i jelita cienkiego. Ponieważ nie zaobserwowano dotychczas żadnych ujemnych skutków obecności inozytolu w pożywieniu należy przypuszczać, że ten produkt hydrolizy fitynianów jest dla organizmów zwierzęcych korzystny w każdym przypadku.

Powstaje pytanie, czy i w jakim stopniu zawartość fitynianów w pożywieniu zależy od doboru diety oraz warunków sporządzania posiłków. Również tym zagadnieniom poświęcono szereg prac [49, 2, 68, 85, 86, 87, 94, 95, 115, 128]. W większości przypadków prace te potwierdziły jedynie to, czego możnaby spodziewać się po fitynianach na podstawie znajomości ich budowy i właściwości chemicznych. Głównym czynnikiem regulacji zawartości fitynianów w diecie jest odpowiedni jej dobór. W pożywieniu ludzi najwięcej fitynianów dostarcza bez wątpienia chleb, szczególnie z mąki pełnoprzemiałowej (razowiec, graham) i inne rodzaje pieczywa oraz kasze itp. Sposób przygotowania ciast do wypieku chleba wpływa na przyswajalność zawartych w mące fitynianów, gdyż w czasie fermentacji może zachodzić hydroliza kwasu fitynowego. Szybkość tej hydrolizy zależy od rodzaju użytej mąki, dodatku innych produktów zbożowych, czasu fermentacji, obecności drożdży oraz czasu wypieku. Może ona być regulowana niektórymi dodatkami. Tak np. stwierdzono [85, 86], że dodatek koncentratu białka pszenicy obniża szybkość defosforylacji kwasu fitynowego. Podobne działanie wykazywał dodatek soli wapniowych, witamin C i D oraz odtłuszczonego mleka sproszkowanego.

Analiza wyników prac nad wpływem sposobu obróbki na zawartość fitynianów w produktach zbożowych wskazuje, że zależy ona głównie od składu surowcowego użytych materiałów. Modyfikacja tej zawartości możliwa jest prawie wyłącznie w drodze hydrolizy enzymatycznej. Stopień hydrolizy zależy od stężenia fitazy, znajdującej się w użytych produktach oraz od warunków jej działania. Warunkami tymi są przede wszystkim odpowiednie pH oraz temperatura. Oddzielenie fitazy, jej dezaktywacja, względnie wprowadzenie substancji inhibujących hamuje rozkład hydrolityczny fitynianów. Udział procesów czysto chemicznych w hydrolizie fitynianów w czasie pieczenia, gotowania itp. procesów termicznych jest stosunkowo nieznaczący.

Przeprowadzone powyżej rozważania wskazują, że odpowiedź na pytanie postawione w tytule niniejszej pracy nie może być jednoznaczna. Fityniany mogą być zarówno pożytecznym i jak i szkodliwym składnikiem pożywienia. Właściwe wykorzystanie ich przez organizmy zwierzęce warunkowane jest możliwością hydrolizy kwasu fitynowego w przewodzie pokarmowym. Brak warunków umożliwiających hydrolizę może, choć nie musi, wprowadzać pewne zakłócenia w gospodarce składnikami mineralnymi diety. Aby zapobiec ujemnym skutkom spożywania fitynianów trzeba albo stwarzać warunki umożliwiające ich rozkład w przewodzie pokarmowym, albo przynajmniej stosować dietę o zwiększonej zawartości niezbędnych dla organizmu soli metali wielowartościowych.

LITERATURA

1. Abernethy R.H., Paulsen G.M. i in.: *J. Agr. Food Chem.* 21 (2), 282, 1973.
2. Amoa B., Muller H.G.: *Cereal Chem.* 53(3), 365, 1976.
3. Andersen R.: *J. Biol. Chem.* 44, 429, 1920.
4. Andersen G.: *J. Sci. Food Agric.* 7, 437, 1956.
5. Asamow D.K.: *Naucz. Trudy Tazsk. Gos. Univ.* 469, 3, 1975.
6. Arnold P.W.: *Biochim. Biophys. Acta* 19, 552, 1956.
7. Angyal S.J., Russell, A.F.: *Aust. J. Chem.* 22, 383, 1969.
8. Babachodzajewa S.A., Rizajew N.U., Gorochowskaja A.S.: *Chim. Farmaceut. Żurnał* 215, 1968.
9. Babachodzajewa S.A. i in.: *Tr. Tazsk. Politech. Inst.* 119, 70, 1974.
10. Barre R., Courtois J.E., Wormser G.: *Bull. Soc. Chim. Biol.* 36, 455, 1954.
11. Barré R.: *Ann. Pharm. Fr.* 14, 182, 1956.
12. Van den Berg C.J., Hill L.F., Stanbury S.W.: *Clin. Sci.* 43(3), 377, 1972.
13. Bitar K., Reinhold J.C.: *Biochim. Biophys. Acta* 268(2), 442, 1972.
14. Bjorn-Rasmussen E.: *Nutr. Metab.* 16(2), 101, 1974.
15. De Boland A.R., Garner G.B., O'Dell B.L.: *J. Agr. Food Chem.* 23(6), 1186, 1975.
16. Bourdillon J.J.: *J. Biol. Chem.* 189, 65, 1951.
17. Byrd C.A., Matrone G.: *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.* 119(2), 347, 1965.
18. Caldwell A.G., Black C.A.: *Proc. Soil Sci Soc. Am.* 22, 296, 1958.
19. McCance R.A., Widdowson E.M.: *Biochem. J.* 1935, 29, 2694.
20. McCance R.A., Widdowson E.M.: *J. Physiol.* 101, 44, 1942.
21. Chen N.S.C., Tsai A., Dyer I.A.: *J. Nutr.* 103(8), 1182, 1973.
22. Clutterbuck V.J., Briggs D.: *Phytochem.* 13(1), 45, 1974.
23. Contardi A.: *Ath. R. Akad. del Lincei.*
24. Cosgrove D.J.: *Biochem. J.* 89, 172, 1963.
25. Courtois J.E., Barré R.: *Bull. Soc. Chim. Biol.* 35, 913, 1953.
26. Darkanbajew T.B., Baiżygitow K.: *Izw. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser. Biol.* 10(2), 6, 1972.
27. Davies M.I., Motzok I.: *Poult. Sci* 51(2), 494, 1972.
28. Davies N.T., Nithingale R.: *Brit. J. Nutr.* 34(2), 243, 1975.
29. Davis P.N., Norris L.C., Kratzer F.H.: *J. Nutr.* 77, 217, 1961.
30. O'Dell B.L.: *Am. J. Clin. Nutr.* 22, 1315, 1969.
31. O'Dell B.L., Burp C.E., Sawage J.E.: *J. Nutr.* 102, 653, 1972.
32. O'Dell B.L., de Boland A.: *J. Agric. Food Chem.* 24(4), 804, 1976.
33. Desjobert A., Fleurent P.: *Bull. Soc. Chim. Biol.* 36, 475, 1954.
34. Desjobert A., Petek F.: *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)*, 241, 1343, 1955.
35. Eagle H., Agranoff B.W., Snell E.E.: *J. Biol. Chem.* 235, 1891, 1960.
36. Earley E.B.: *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)* 16, 389, 1944.
37. Earley E.B., De Turk E.E.: *J. Am. Soc. Agron.* 36, 803, 1944.
38. Eklund A.: *J. Med. Sci.* 80(1), 5, 1975.
39. Fatchijew F.F.: *Prikl. Biochim. Mikrobiol.* 11(1), 136, 1975.
40. Fox S.M.: *World Rev. of Nutr. Diet.* 12, 208, 1970.
41. Fuji S. i in.: *Pat. Jap.* 73 07, 120.
42. Gillberg L., Tornell B.: *J. Food Sci* 41, 1070, 1976.
43. Gwendalyn W. Pla, Fritz J.C.: *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.* 55(1), 191, 1972.

44. Hanes C.S., Isherwood F.A.: *Nature* 164, 1107, 1949.
45. Hansard S.L., Madsen F.C.: *Tenn. Farm. Home Sci. Prog. Rep.* 93, 2, 1975.
46. Hanskrecht I.: *Biologia (Bratysława)*, 27(12), 961, 1972.
47. Harrison D.C., Mellanby E.: *Biochem. J.* 33, 1660, 1939.
48. Harms R.H., Waldrup P.W.: *Poultry Sci.* 41, 1189, 1962.
49. Hiller A.: *Przemysł Spożywczy* 20(1), 36, 1966.
50. IUPAC-IUB — *European J. Biochem.* 5, 1, 1968.
51. Johnson L.F., Tate M.E.: *Can. J. Chem.* 47, 63, 1969.
52. Johri P.N., Kehar N.D.: *Ann. Biochem. Exptl. Med. (Calcutta)* 22, 225, 1962.
53. Joung L.: *Biochem. J.* 30, 252, 1936.
54. Kazarinow N.A., Puczkowa E.J., Dziuba N.P.: *Chim. Farm. Żurn.* 6(8), 57, 1972.
55. Kerr S.A., Kfoury G.A.: *Arch. Biochem. Biophys.* 96, 347, 1962.
56. Khazin D.A.: *Dokł. Timiriaz. Sielskochoz. Akad.* 178, 75, 1972.
57. Kimura G.: *Pat. Jap.* 75 13, 788.
58. Kon S., Olson A.C., Frederick D.P., Egging S.B., Wagner J.R.: *J. Food Sci.* 1973, 38(2), 215.
59. Kwapniewski Z., Tokarzewski L., Przybyła H.: *Zesz. Nauk. W.S.P. Katowice, Sekcja Chem.* (2), 143, 1960.
60. Kwapniewski Z., Sablik J.: *Zesz. Nauk. W.S.P. Katowice, Sekcja Chem.* 7, 45, 1967.
61. Lim P.E., Tate M.E.: *Biochim. Biophys. Acta* 250(1), 155, 1971.
62. Lim P.E., Tate M.E.: *Biochim. Biophys. Acta* 302(2), 316, 1973.
63. Lasslo D., Leuchtenberger C.: *Science* 97, 515, 1943.
64. Lolas G.M., Markakis P.: *J. Agric. Food Chem.* 23(1) 13, 1975.
65. Lolas G.M., Palamidis N., Markakis P.: *Cereal Chem.* 53(6), 868, 1976.
66. Magrill D.S.: *Anal. Biochem.* 49(2), 522, 1972.
67. Mandal N.C., Burman S., Biswas B.B.: *Phytochem.* 11(2), 495, 1972.
68. Mehdi V., Abral Y.P.: *Bull. Grain Technol.* 10(3), 187, 1972.
69. Mieczyńska-Nowotny A.: *Fizjologia mineralnego żywienia roślin*, PWRL, Warszawa 1976.
70. Morris E.R., Ellis R.: *Bakers Digest* 50(3), 28, 1976.
71. Mrozińska-Kwapniewska T.: *Czas. Tech. M.* (17), 39, 1974.
72. Nagai Y., Funahashi S.: *Agr. Biol. Chem.* 27, 619, 1963.
73. Nakamura H., Yoshiura Y., Morioka M., Nishida T.: *Pat. Jap.* 73 07, 119.
74. Oberleas D., Muhrer M.E., O'Dell B.L.: *J. Nutr.* 90, 56, 1966.
75. Oberleas D.: *Methods of Biochem. Anal.* 20, 87, 1971.
76. Ogawa M., Tanaka K., Kasai Z.: *Agric. Biol. Chem.* 39(3) 695, 1975.
77. Ohnishi K., Seki K., Ito M.: *Tokyo Toritsu Eisei Kenk. Kenkyun Nempo* 24, 703, 1974.
78. Okubo K., Myers D.V., Jacobucci G.A.: *Cereal Chem.* 53(4), 513, 1976.
79. Oto J.: *Jap. J. Vet. Res.* 8, 161, 1960.
80. Pospisil F., Hrubcowa M.: *Biol. Plant.* 17(6), 468, 1975.
81. Pecoud A., Duzel P., Schnellling J.L.: *Clin. Pharmacol. Ther.* 17(4), 469, 1975.
82. Petibskaja W.S., Krasnook N.P.: *Fiziol. Rast.* 20(3), 510, 1973.
83. Posternak S.: *Compt. rend.* 107, 202, 439, 1903.
84. Priszczep M.K.: *Dokł. Timiriaziew. Sielskochoz. Akad.* 174, 157, 1972.
85. Ranhotra G.S.: *J. Food Sci.* 37(1), 12, 1972.

86. Ranhotra G.S.: *Cereal Chem.* 50(3), 353, 1973.
87. Ranhotra C.S., Loewe R.J., Puyat L.W.: *J. Food Sci.* 39(5), 1023, 1974.
88. Ranhotra G.S., Loewe R.J. i in.: *Cereal Chem.* 51(3), 323, 1974.
89. Ranhotra G.S., Loewe R.J.: *J. Food Sci.* 40(5), 940, 1975.
90. Rappoport S.: *J. Biol. Chem.* 135, 403, 1940.
91. Rawate P.D.: Univ. Microfilms, Ann Arbor, Mich. Order No. 73—25, 480.
92. Reinhold J.G., Nasr Kh., Lahimgarzadeh A., Hedayati H.: *Lancet* 1(7798), 283, 1973.
93. Reinhold J.G.: *Nutr., Proc. Int. Congr.* 9-th, 1, 115, 1972.
94. Reinhold J.G.: *J. Am. Diet. Assoc.* 66(1), 38, 1975.
95. Reinhold J.G., Kamal D.: *Symp. Nutr. Health Near East, Proc.* 6th, 325, 1971.
96. Roberts A.H., Youdkin J.: *Nature* 182, 823, 1960.
97. Roberts R.M., Loewus F.: *Plant Physiol.* 43, 1710, 1968.
98. Rutkowska U., Trzebska-Jeske J.: *Rocz. PZH* 24(6), 707, 1973.
99. Saidalchmedow Ū.A., Rizajew N.U. i in.: *Pat. ZSRR* Nr. 427.716.
100. Saidalchmedow U.A., Rizajew N.U., Tadzijew A.K., Adiew M.N., Mirzakarimow R.M.: *Otkrytia, Izobret., Tow. Znaki* 51(18), 14, 1974.
101. Saio K., Koyama E., Watanabe T.: *Agric. Biol. Chem.* 31, 1195, 1967.
102. Samojłowa T.S., Muromcew G.S.: *S.-choz. Bioł.* 10(3), 449, 1975.
103. Samotus B., Schwimmer S.: *Biochim. Biophys. Acta* 57, 389, 1962.
104. Schulz E., Oslage H.J.: *Z. Tierphysiol. Tierernaehr. Futtermittelk.* 30(1), 55, 1972.
105. Schwarz F.J., Kirchgessner M.: *Tierphysiol. Tierernaehr. Futtermittelk.* 35(5), 257, 1975.
106. Smith D.H., Clark F.E.: *Soil Sci. Proc.* 72, 353, 1951.
107. Smith A.K., Rackis J.J.: *J. Am. Chem. Soc.* 79, 633, 1975.
108. Schulz E., Oslage H.J.: *Z. Tierphysiol. Tierernaehr. Futtermittelk.* 30(2), 76, 1972.
109. Siergiejewa K.A., Dusiejawa F.A.: *Fizjol. Biochim. Zimostojk. Drew. Rast.* 33, 1974.
110. Sharpe L.M., Peacock W.C., Cooke R., Harris R.S.: *J. Nutr.* 41, 443, 1950.
111. Sobolewa A.M., Sofonowa N.P., Sofonow W.J., Suworow W.I.: *Tr. Biol.-Poczw. Inst. Dalniewost. Naucz. Centra A. N. SSSR* No. 20, 237, 1973.
112. Suzuki U., Yoshimura K., Takaishi R.: *Chem. Zentr.* 1907, 1637, II.
113. Tanaka K., Yoshida T., Asada K., Kasai Z.: *Arch. Biochem. Biophys.* 155(1), 136, 1973.
114. Tanaka K., Yashida T., Kasai Z.: *Plant Cell Physiol.* 15(1), 147, 1974.
115. Ter-Sarkissjan N., Azar M., Ghavifekr H., Ferguson T., Hedayat H.: *J. Am. Diet. Assoc.* 65(6), 651, 1974.
116. Thomas W.C., Tilden M.T.: *John Hopkins Med. J.* (2), 131, 133, 1972.
117. Vemmer H., Oslage H.J.: *Z. Tierphysiol., Tierernaehr., Futtermittelk.* 31(3), 129, 1973.
118. Vorbrodt W.: *Rocz. Nauk Rolniczych* 6, 1, 1912—1919.
119. Wade H.E., Morgan D.M.: *Biochem. J.* 60, 264, 1955.
120. Walker K.A.: *Planta* 116(2), 91, 1974.
121. Wells W.W., Pittman T.A., Wells H.J.: *Anna. Biochem.* 10, 450, 1965.
122. Wills M.R., Fairney A.: *Lancet* 2(7774), 406, 1972.

123. Wilson W.M.D.: Xerox Univ. Microfilms, Ann Arbor, Mich. Order No. 75—14, 192.
124. Winterstein E.: Ber. 30, 2299, 1897.
125. Wolf W.J., Briggs D.R.: Arch. Biochem. Biophys. 186, 85, 1959.
126. Woolley D.W.: J. Nutrition 28, 305, 1944.
127. Wozenski J., Woodburn M.: Cereal Chem. 52(5), 665, 1975.
128. Zarel J., Khyambashi H., Emami A., Fasivar H. i in.: Acta Biochim. Iran. 9, 74—8, 1972.
129. Yamamoto S., Minoda Y., Yamada K.: Agr. Biol. Chem. 36(12), 2097, 1972.
130. Yamamoto S., Minoda M., Yamada K.: Agr. Biol. Chem. 37(12), 2719, 1973.
131. Yoshida M., Kawamura Y., Fujisawa K., Ogasawara N.: J. Biochem. 80(2), 309, 1976.
132. Yoshida T., Tanaka K., Kasai Z.: Agric. Biol. Chem. 39(1), 289, 1975.