

JERZY KĄCZKOWSKI

WARUNKI UPRAWY PSZENICY A JAKOŚĆ GLUTENU

Pszenica wyróżnia się wśród innych zbóż szczególnymi właściwościami wypiekowymi, które pozwalają uzyskać z mąki pieczywo pulchne i wykazujące trwałą porowatą strukturę. Tę specyficzną właściwość mąka pszenna zawdzięcza zawartemu w bielmie (endospermie) tzw. białku wypełniającemu, czyli glutenowi. Białko to uzyskuje się w postaci spoistej, elastycznej i sprężystej masy za pomocą odmywania skrobi i innych składników ciasta pod bieżącą wodą. Wymienione właściwości glutenu pozwalają przy przygotowywaniu ciasta na zatrzymanie znacznej ilości równomiernie rozłożonych w masie mięszu pęcherzyków gazów pochodzących z fermentacji alkoholowej, a następnie przy pieczeniu powodują utrwalenie wytworzonej, porowatej struktury.

Wiadomo z licznych publikacji (5, 6, 48), że mąka z różnych odmian pszenicy, a nawet pszenicy tych samych odmian, ale wyprodukowanej w różnych warunkach klimatycznych czy agrotechnicznych wykazuje wyższą lub niższą wartość technologiczną. Muszą więc w niej występować albo różnice w zawartości glutenu, albo różnice jakościowe związane z budową tego białka. Z drugiej strony wiadomo, że gluten odmywany z różnych prób mąki wykazuje bardzo różnorodne własności reologiczne, a jego podstawowe wskaźniki wykazują pełną zgodność z jakością uzyskanego z danej mąki pieczywa. Należy więc wnioskować, że nie ilość zawartego glutenu, ale jego jakość ma podstawowe znaczenie w technologicznej ocenie wartości mąki.

Producenta zaangażowanego w wytwarzaniu pszenicy posiadającej wysoką wartość technologiczną winny zainteresować zasadnicze elementy struktury białka glutenowego wpływające na jego jakość, a także czynniki agrotechniczne i klimatyczne, które mogą oddziaływać w czasie syntezy na wytwarzanie w ziarnie białek o określonej strukturze. Omówienie tych zagadnień jest tematem niniejszego artykułu.

Budowa glutenu pszennego *Składniki białka pszenicy*

Gluten stanowi wielocząsteczkowy kompleks, zawierający około 90% białek oraz mniejsze i bardziej przypadkowe ilości takich składników,

jak cukry rozpuszczalne, skrobia, fosfolipidy i sole mineralne. Przy frakcjonowaniu z zastosowaniem rozpuszczalników bądź chromatografii czy sączenia molekularnego białko glutenowe daje się rozdzielić na frakcję białek rozpuszczalnych, gliadynę i gluteninę. Białka rozpuszczalne stanowią głównie albuminy i globuliny i są zwykle traktowane jako składniki towarzyszące nie mające istotnego wpływu na właściwości kompleksu glutenowego. Otrzymuje się je zwykle za pomocą ekstrakcji glutenu lub mąki wodą, roztworami soli obojętnych lub buforami (np. pirofosforanowym o pH 7,0).

G l i a d y n a. Frakcja gliadynowa może być ekstrahowana z glutenu 70% etanolem i po usunięciu rozpuszczalnika daje lepka, półpłynną masę nie przypominającą właściwości glutenu. Gliadyna jest białkiem o stosunkowo niskim ciężarze cząsteczkowym około 30 000 i w elektroforezie lub chromatografii jonowymiennej daje aż 8 odrębnych frakcji. 6 z nich to pojedyncze łańcuchy, a 2 pozostałe zbudowane są z podwójnych łańcuchów (76).

G l u t e n i n a. Frakcja gluteniny jest również niejednorodna, składniki jej wykazują jednak znaczne zróżnicowanie w ciężarze cząsteczkowym od 50 000 do 3 mln. Składniki te trudno się rozdzielają (np. w elektroforezie swobodnej glutenina zachowuje się jak jednorodne białko), co dowodzi, że są one ze sobą silnie powiązane (30). Jeżeli gluteninę poddać redukcji, rozpada się ona na jednakowe podjednostki o ciężarze cząsteczkowym 20 000, a więc białko to jest zbudowane z takich podjednostek, połączonych ze sobą w wysokocząsteczkowy twór za pomocą wiązań dwusiarczkowych (45). Również glutenina pozostała po wyekstrahowaniu białek rozpuszczalnych i gliadyny posiada właściwości niepodobne do glutenu jako całości, gdyż nie wykazuje spistości i posiada mniejszą sprężystość. Dowodzi to, że składniki gliadyny i gluteniny dopiero jako ściśle ze sobą zespolony kompleks zachowują charakterystyczne właściwości glutenu, a oddzielnie ztracają je.

Początkowo przypuszczano, że różnice w wartości technologicznej glutenu związane są z różnym składem aminokwasowym. Jednak liczne badania udowodniły, że skład aminokwasowy glutenu z różnych odmian oraz prób pszenicy (13, 64, 77) uzyskanych przy diametralnie różnych warunkach agrotechnicznych (25, 53) nie wykazywały istotnych różnic w zawartości poszczególnych aminokwasów, mimo że różniły się znacznie wartością wypiekową. Również porównanie składu aminokwasowego gluteniny i gliadyny w wielu próbach pszenicy, a także poszczególnych składników tych frakcji wykazało jedynie niewielkie różnice w zawartości niektórych aminokwasów (8, 13, 28). Tak więc właściwości technologiczne glutenu nie mają związku z jego składem aminokwasowym.

Inna sugestia dotyczyła zależności właściwości reologicznych glutenu od stosunku zawartości w nim frakcji białek rozpuszczalnych, gliadyny i gluteniny (8, 34, 36). W istocie liczni badacze dokonujący frakcjonowania białek glutenowych takimi metodami, jak traktowanie rozpuszczalnikami, chromatografia jonowymienna czy sączenie molekularne oraz elektroforeza wykazali, że wybrane próby glutenu różnią się nieraz znacznie zawartością poszczególnych frakcji. Jednak inni badacze (39) uważają, że i to nie stanowi podstawy różnych właściwości glutenu, gdyż „wydajność” uzyskiwanych frakcji zależy w dużej mierze od sposobu frakcjonowania.

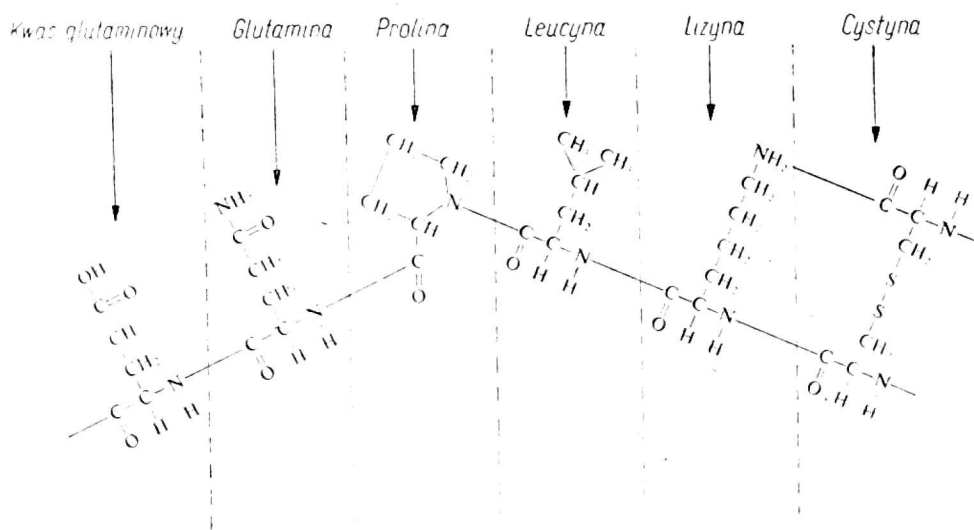
W związku z tymi badaniami postawiono hipotezę, że odrębne właściwości glutenu wynikają w głównej mierze z niejednakowego ułożenia i konformacji dużych, wielołańcuchowych cząsteczek gluteniny i sposobu współdziałania z nimi znacznie mniejszych cząsteczek gliadyny.

Struktura i własności białka glutenowego

Rola poszczególnych aminokwasów. Skład aminokwasowy zarówno gliadyny, jak i gluteniny wyróżnia się bardzo wysoką zawartością kwasu glutaminowego i proliny. Ten ostatni aminokwas powoduje nietypowe zmiany konformacji spirali łańcuchów polipeptydowych, a mianowicie ich wyginanie się, co w sumie daje w białku glutenu przewagę łańcuchów o niespiralnej lub nietypowej strukturze (78). Temu nietypowemu ułożeniu łańcuchów polipeptydowych przypisuje się powiązanie z charakterystyczną sprężystością glutenu (14).

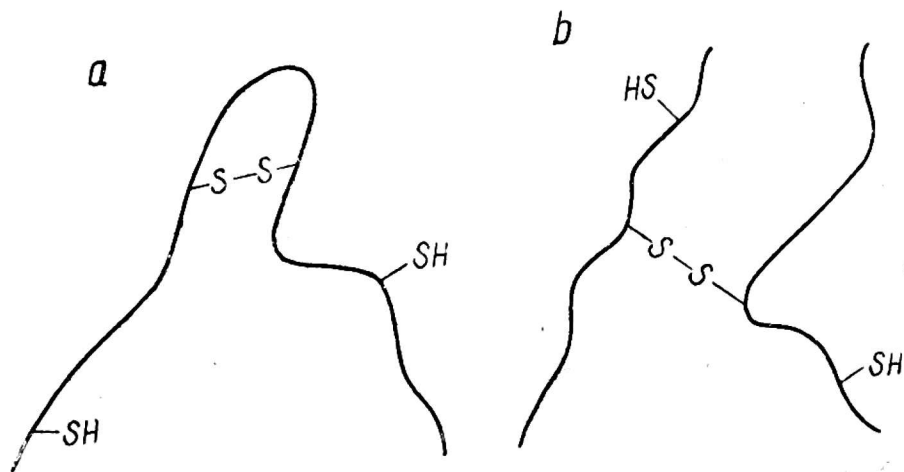
Białka glutenu (zwłaszcza gliadyny) zawierają stosunkowo mało aminokwasów posiadających w łańcuchu grupy funkcyjne zjonizowane, gdyż 95% występującego w dużych ilościach kwasu glutaminowego posiada tylko polarną grupę amidową. W związku z tym białka glutenowe nie są zbyt dobrze rozpuszczalne w obojętnych roztworach wodnych, a wytwarzane pomiędzy ugrupowaniami polarnymi wiązania wodorowe stanowią jeden z ważniejszych elementów utrwalających strukturę glutenu i odpowiedzialnych za jego spoistość. Związana jest z tym stosunkowo znaczna zwartość cząsteczek gliadyny w roztworach wodnych i obojętnych oraz bardziej luźna i mniej ustabilizowana struktura gluteniny w tych warunkach, gdyż występuje tu więcej jednoimiennych grup odpychających się wzajemnie (72, 78). Z drugiej strony znaczna ilość łańcuchów bocznych aminokwasów niepolarnych (np. leucyny, izoleucyny) może wyjaśniać rozpuszczalność niektórych frakcji glutenu w 70% etanolu (gliadyny) oraz zdolność cząsteczek w roztworach wodnych do asocjacji, a tworzenie się między niepolarnymi łańcuchami sił oddziaływujących, zwanych wiązaniami hydrofobowymi, stanowi dodatkowy element spo-

istości glutenu. Rolę niektórych aminokwasów w tworzeniu struktury wtórnej białka przedstawia rys 1.



Rys. 1. Rola niektórych aminokwasów w tworzeniu struktury wtórnej białek glutenu, cyt. za 25, s. 44

Duże znaczenie ma też występowanie w łańcuchach polipeptydowych glutenu reszt cysteiny, zawierających grupy -SH. Grupy te przez utlenienie mogą wytwarzać stosunkowo trwałe wiązania dwusiarczkowe -S-S- i to zarówno w obrębie tego samego łańcucha, jak i międzyłańcuchowe. Wiązania dwusiarczkowe stanowią jeszcze jeden ważny element utrwalający strukturę wewnętrzną poszczególnych łańcuchów polipeptydowych oraz glutenu jako całości, mimo że są stosunkowo nieliczne. Wiązania te grają szczególną rolę przy budowie cząsteczki gluteniny (45). Rolę cysteiny w tworzeniu struktury białka przedstawia rys. 2.



Rys. 2. Rola cysteiny w tworzeniu wtórnej struktury białek glutenu: a — wiązanie -S-S- wewnątrzłańcuchowe, b — wiązanie -S-S- międzyłańcuchowe, cyt. za 25, s. 45

O roli poszczególnych aminokwasowych reszt funkcyjnych oraz wytwarzanych z ich udziałem wiązań przekonano się w licznych doświadczeniach nad wpływem modyfikacji tych grup czy wiązań na własno-

ści reologiczne glutenu czy ciasta (2, 20). Pomijając w tym omówieniu badanie wpływu czynników utleniających i redukujących na własności wypiekowe ciasta należy wspomnieć o niektórych z tych doświadczeń. Wynika z nich, że próby glutenu o różnej jakości technologicznej różnią się między sobą wewnętrzną strukturą, a więc ilością i rozmieszczeniem podstawowych wiązań w obrębie łańcucha i pomiędzy łańcuchami polipeptydowymi. Chodzi tu w pierwszym rzędzie o wiązania wodorowe i dwusiarczkowe, a prawdopodobnie również i hydrofobowe i być może inne.

Z omawianych doświadczeń na uwagę zasługują w pierwszym rzędzie prace Wakara i wsp. (37, 71), w których badano niektóre właściwości strukturalne kilku prób glutenu, różniących się znacznie własnościami reologicznymi oraz wartością technologiczną. Badanie rozpuszczalności w salicylanie sodowym lub innych rozpuszczalnikach wykazało, że im silniejszy gluten, tym trudniej ulega rozproszeniu. Świadczy to o tym, że gluten różnej jakości charakteryzuje się niejednakową siłą wiązań międzycząsteczkowych, występujących w strukturze żelu. W mocniejszym glutenie występują mocniejsze wiązania niż w słabym i dlatego żel trudniej daje się rozproszyć. Wyniki te potwierdziły się w naszych doświadczeniach nad rozpuszczalnością glutenu witalnego suszonego metodą próżniową czy liofilizacyjną w porównaniu z szuszonym metodą rozpyłową (9). W przypadku metody rozpyłowej, wskutek znacznego ciśnienia stosowanego dla przeprowadzenia płynnej zawiesiny glutenu przez dyszę, liczne wiązania uległy mechanicznemu porozrywaniu, co spowodowało znaczny wzrost rozpuszczalności i odpowiednią zmianę innych wskaźników (spadek lepkości i wzrost współczynnika skręcalności światła spolaryzowanego).

Wiązania wodorowe. Bardzo przydatną metodą badania zawartości wiązań wodorowych w białku okazał się pomiar wskaźników hydrodynamicznych jego dyspersji w rozpuszczalniku oraz zmiany tych wskaźników w obecności mocznika i D_2O . Mocznik jest znanym czynnikiem odfałdowującym spiralną strukturę łańcucha polipeptydowego dzięki zdolności rozrywania wiązań wodorowych. Natomiast deuterowanie białka powoduje wymianę wiązań wodorowych na silniejsze wiązania wskaźników w obecności mocznika i D_2O . Mocznik jest znanym czynnikiem w znaczny sposób wpływającym na zmianę wskaźników hydrodynamicznych (lepkość charakterystyczną, objętość hydrodynamiczną oraz stosunek osiowy cząsteczki białkowej) — mocznik powoduje wzrost tych wskaźników, a D_2O — ich zmniejszenie.

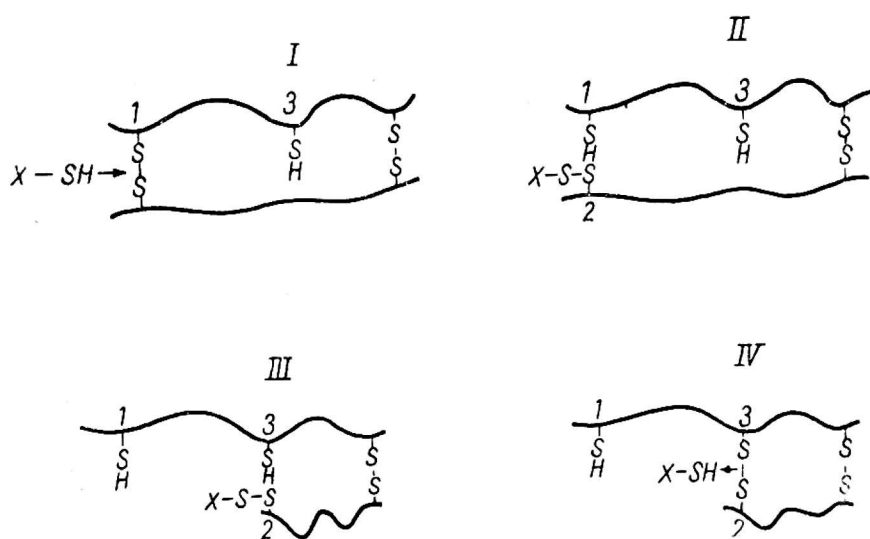
Pomiary lepkości dyspersji glutenu o różnej jakości wykazały, że cząsteczki glutenu silnego odznaczają się w roztworze bardziej zwartą konformacją oraz niższym stopniem asymetrii niż cząsteczki słabego

glutenu. Potraktowanie prób mocznikiem, który powodował porozrywanie wiązań wodorowych wpłynęło na rozluźnienie — rozciągnięcie struktury. W zasadzie jednak różnice jakościowe pomiędzy cząsteczkami różnych prób glutenu zostały zachowane, jakkolwiek w przypadku glutenu silnego działanie rozluźniające mocznika było większe niż w przypadku glutenu słabego. Można stąd wnioskować, że wprawdzie ilość wiązań wodorowych stabilizujących konformację cząsteczki ma proporcjonalny związek z jakością glutenu, ale że nie jest to jedyny czynnik. Na znaczenie wpływu wiązań wodorowych na konformację i jakość glutenu wskazują doświadczenia nad działaniem D_2O na strukturę glutenu w formie żelu (37, 71) i w formie dyspersji (31, 64). W przypadku różnych prób glutenu pod działaniem D_2O uzyskiwano wzmocnienia cech reologicznych żelu oraz wzrost zawartości cząsteczek zdyspergowanych — tym większe, im silniejszy był gluten wyjściowy. Wskazuje to, że im silniejszy gluten, tym więcej wiązań wodorowych ulega wymianie na deuterowe, a więc przypuszczalnie tym ich jest więcej. Jest tak zarówno w białku występującym w formie żelu, jak i w formie zdyspergowanych cząsteczek.

Wiązania dwusiarczkowe. Zawartość wiązań dwusiarczkowych w białku można oznaczyć bezpośrednio, np. metodą amperometryczną (65) względnie kolorymetryczną (16) lub też pośrednio na podstawie zmiany wskaźników hydrodynamicznych w dyspersji glutenu pod działaniem czynnika redukującego (np. siarczynu sodowego). Bezpośrednie oznaczenia amperometryczne zawartości wiązań -S-S-, przeprowadzone na glutenie różnej jakości wykazały, że ilość tzw. wiązań dwusiarczkowych niedostępnych jest tym większa, im obserwuje się cechy mocniejszego glutenu (65). Z kolei traktowanie siarczynem sodowym glutenu różnej jakości prowadzi do powstania mniejszych podjednostek, których własności hydrodynamiczne nie wykazują pomiędzy sobą istotnych różnic. Wynika stąd, że nie struktura podjednostek, ale ich liczba i ilość wiązań dwusiarczkowych łączących te podjednostki w złożony kompleks ma zasadniczy wpływ na jakość technologiczną glutenu (31).

Tak więc ilość współdziałających ze sobą wiązań wodorowych i dwusiarczkowych oraz siły hydrofobowego oddziaływania niepolarnych łańcuchów, z których ostatnie nie zostały bliżej przebadane, przesądza o spoistości i sprężystości glutenu, a więc w głównej mierze o jego sile. Natomiast nie wyjaśniono w pełni wpływu cech struktury na bardzo ważną cechę elastyczności i pewnej płynności glutenu. Wiadomo już od dawna (61), że substancje redukujące powodują przyrost płynności ciasta czy glutenu, a substancje utleniające wywołują efekt odwrotny. Nasunęło to logiczne wyjaśnienie, że płynność czy elastyczność

glutenu zależy od zawartości grup $-SH$. Jednak w rzeczywistości zagadnienie nie wygląda tak prosto — wykazano mianowicie, że zawartość grup $-SH$ wynosi w glutenie zaledwie około 4% w stosunku do całej siarki (41) i że różnice ich zawartości pomiędzy próbami glutenu różnej jakości są bardzo małe, jakkolwiek skorelowane dodatnio z jego elastycznością. Spośród szeregu teorii próbujących wyjaśnić to zagadnienie najbardziej prawdopodobne wydają się założenia Goldsteina (18), oparte na wcześniej prowadzonych badaniach (41, 44). Uważa się mianowicie, że plastyczność glutenu zależy nie od zawartości grup $-SH$, ale od szybkości wymiany siarki pomiędzy nimi a wiązaniami $-S-S-$. Wymianę taką obserwowano niejednokrotnie z zastosowaniem izotopu ^{35}S , a nawet mierzono jej szybkość (41, 44). Z jej udziałem przy pośrednictwie grup $-SH$ (obecnych chociażby w małych ilościach) następuje ustawiczne pękanie wiązań $-S-S-$ w jednych miejscach i równoczesne ich powstawanie w innych. Mechanizm wymiany siarki pomiędzy grupami $-SH$ i wiązaniami $-S-S-$ przedstawia rys. 3 (25 s. 112). Dzięki wy-



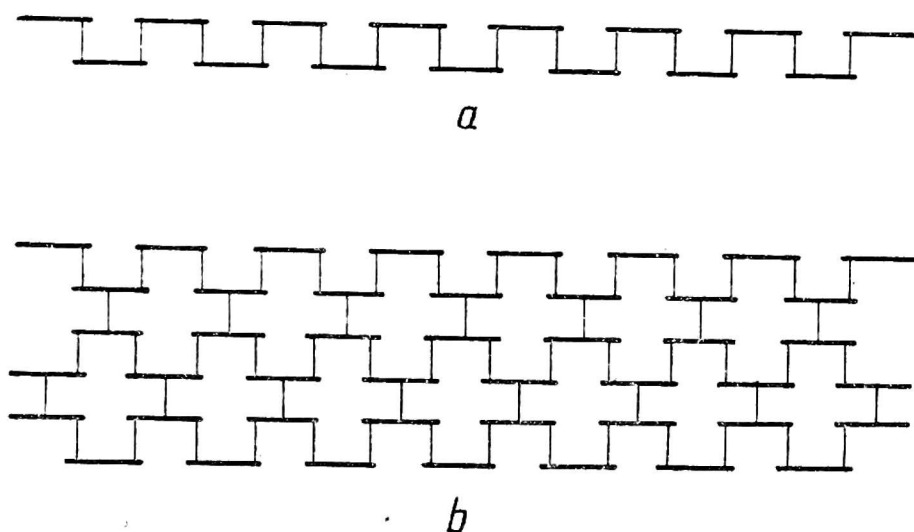
Rys. 3. Mechanizm wymiany siarki pomiędzy grupami $-SH$ i wiązaniami $-S-S-$, cyt. za 25, s. 112

mianie kompleks glutenowy posiada strukturę tylko w pewnym stopniu sztywną, a więc w określonych granicach zdolną do odkształceń. Dlatego też im szybsza jest wymiana siarki pomiędzy grupami $-SH$ i wiązaniami $-S-S-$, tym bardziej plastyczny jest gluten. W tym ujęciu staje się jasne, że nawet niewielka zmiana zawartości grup $-SH$ w glutenie może powodować znaczne zmiany jego plastyczności. W oparciu o te rozważania daje się również wyjaśnić fakt wzrostu plastyczności ciasta wraz ze wzrostem pH (67). Jak wiadomo grupy $-SH$ występują w postaci jonów $R-S^-$, których stopień dysocjacji rośnie wraz ze wzrostem pH. Wraz ze wzrostem dysocjacji natomiast rośnie szybkość wymiany, a więc ciasto staje się bardziej plastyczne. Redman i Ewart (52) przebadali również szybkość wymiany oddzielnie w gluteninie i gliadynie i wyka-

zali, że pierwsza z nich posiada 3-krotnie szybszą wymianę niż druga. Ponieważ glutenina zawiera bardzo dużo międzylańcuchowych wiązań -S-S-, a gliadyna tylko nieliczne, autorzy wnioskują, że wymiana jest znacznie bardziej intensywna w przypadku wiązań międzylańcuchowych niż wewnątrzłańcuchowych.

Opisana teoria pozwala również wyjaśnić niekorzystny wpływ białek rozpuszczalnych (albumin i globulin) na jakość pieczywa. Wiadomo, że białka te zawierają większą ilość grup -SH niż glutenowe i dlatego wyższa ich zawartość w mące działa katalitycznie na szybkość wymiany siarki między grupami -SH i wiązaniami -S-S- w glutenie.

Bardzo interesujące są badania i rozważania Ewarta (14) nad budową i własnościami poszczególnych frakcji gluteniny, która stanowi podstawowy szkielet strukturalny samego glutenu jak i ciasta. Jak wspomniano glutenina zbudowana jest z kilkudziesięciu podjednostek, które są ze sobą połączone wiązaniami -S-S- w ilości średniej 2,3 wiązania na podjednostkę. Zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 4 zespół



Rys. 4. Schemat struktury gluteniny: a — liniowej, b — usieciowanej, trójwymiarowej, wg 14

tych podjednostek może stanowić przestrzenny twór liniowy lub rozgałęziony. Twór liniowy winien być łatwiej rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach, a przy kolejnym rozrywaniu wiązań dwusiarczkowych szybciej winien ulegać depolimeryzacji niż twór rozgałęziony. Wyniki badań Ewarta (13) nad spadkiem polimeryzacji i Olcottta (46) nad spadkiem lepkości glutelin różnych zbóż w porównaniu z ich rozpuszczalnością dowiodły, że glutelina pszenicy (glutenina) w znacznej większości stanowi twór liniowy, stosunkowo łatwo rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach i ulegający szybkiej depolimeryzacji pod wpływem czynników redukujących. Odpowiednie gluteliny żyta, a tym bardziej jęczmienia, zawierają dwu- i trzykrotnie mniej formy liniowej, na-

tomiast trzykrotnie więcej nierozpuszczalnej formy rozgałęzionej. Autor (14) sądzi, że tylko forma liniowa, która w masie ciasta pszennego stanowi około 3% bierze udział w formowaniu elastycznej i sprężystej jego struktury. Stąd wynika wniosek, że im więcej gluteniny nierozpuszczalnej w rozcieńczonych kwasach, tym gorsza wartość technologiczna ziarna, gdyż tym mniej białka przypada na tworzenie struktury ciasta.

W podsumowaniu przedstawionych rozważań należy stwierdzić, że pomiędzy glutenem mocnym i słabym różnice występują głównie w konformacji zwartości kompleksu występującego w postaci żelu, jak i cząsteczek zdolnych do przechodzenia do roztworu. Różnice te są spowodowane różną ilością, rozmieszczeniem i siłą wiązań wewnątrz- i międzycząsteczkowych, a głównie wodorowych i dwusiarczkowych. Również siły przyciągania hydrofobowego i być może inne typy wiązań mogą powodować różnice w konformacji kompleksu glutenowego.

Czynniki wpływające na tworzenie się różnic strukturalnych w glutenie

Dalszym zagadnieniem, które winno być wyjaśnione, jest kwestia czy synteza białka glutenowego o określonej konformacji jest cechą odmianową czy gatunkową, utrwaloną genetycznie, czy też jest elementem bardziej plastycznym, a więc podlegającym wpływowi środowiska zewnętrznego. Na to pytanie nie uzyskano dotychczas jednoznacznej odpowiedzi. Z jednej strony wiadomo, że gluten pszenicy twardej (*Triticum durum*) jest na ogół bardziej zwarty i silniejszy niż przeciętnych odmian *Triticum vulgare*, z drugiej jednak — poszczególne odmiany pszenicy zwykłej wykazują bardzo poważne różnice w konformacji i wartości technologicznej białka, przy czym są tu odmiany przewyższające cechami gluten pszenicy twardej. Wreszcie porównawcze badania jakości glutenu kilku odpowiednio dobranych odmian pszenicy wyprodukowanej w diametralnie różnych warunkach klimatycznych i nawozowych wykazały, że te czynniki mają duży wpływ na jakość, a więc i strukturę wytwarzanego białka. Prowadzone są również badania nad zmianami struktury glutenu w okresie dojrzewania ziarna, co może mieć znaczenie przy określaniu przydatności technologicznej nie w pełni dojrzałego ziarna. Wreszcie bada się wpływ niektórych środków ochrony roślin i tzw. retardantów na jakość pszenicy. Zagadnienia te zostaną obecnie szerzej omówione.

Jakość pszenicy

S k ł a d a m i n o k w a s o w y. Jak wspomniano, zawartość poszczególnych aminokwasów w białku nie jest funkcją jego wartości technologicznej. Liczne badania nad składem aminokwasowym białek różnych

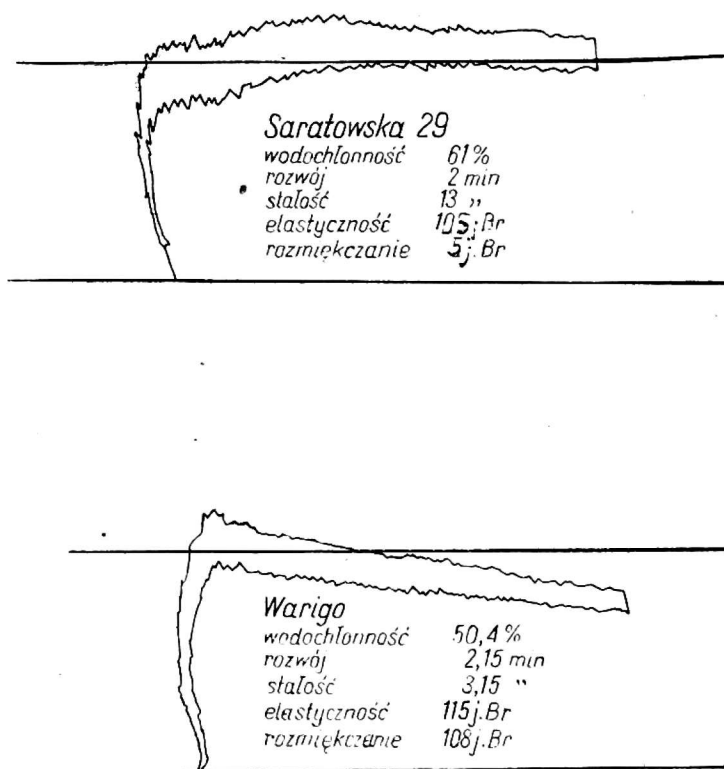
odmian i gatunków pszenicy pochodzącej z różnych rejonów kuli ziemskiej (57, 60) wykazały tylko niewielkie różnice w zawartości niektórych aminokwasów w glutenie, gluteninie i gliadynie. Wykazano natomiast (57) pewne korelacje z zawartością azotu ogólnego, a mianowicie ujemną w przypadku lizyny, argininy, treoniny, glicyny i metioniny, a dodatnią dla kwasu glutaminowego i proliny. Z badań tych wynika więc, że podstawowy skład aminokwasowy głównych białek pszenicy jest cechą utrwaloną genetycznie, a niewielkie różnice mogą być spowodowane różną zawartością poszczególnych frakcji białka bądź mutacjami, bądź wreszcie błędami analiz. Z tego też względu nie mogły rokować sukcesu podejmowane w niektórych krajach próby oddziaływania warunkami zewnętrznymi na pszenicę w celu zwiększenia w ziarnie zawartości niektórych deficytowych aminokwasów (zwłaszcza lizyny).

Zawartość azotu ogólnego. Jeszcze dotychczas panuje wśród rolników niesłuszny pogląd, że wartość wypiekowa mąki jest ściśle związana z zawartością azotu ogólnego oznaczanego np. metodą Kjeldahla. Wysoka zawartość tego składnika świadczy naturalnie o dużej wartości żywieniowej (np. paszowej), jednak dla przemysłu piekarskiego podstawowe znaczenie ma nie ilość białka, a jego zdolność do tworzenia trójwymiarowej siatki utrzymującej porowatą strukturę ciasta. Jak wykazano uprzednio, zdolność tę posiadają tylko niektóre frakcje gluteniny, a więc ich zawartość w mące, a nie ogólnej ilości białka, a tym bardziej nie azotu ogólnego ma zasadnicze znaczenie technologiczne. W naszych badaniach (33) spotkaliśmy się np. z pszenicą jarą odmiany Varigo o znacznej zawartości azotu ogólnego — 3%, a o bardzo niskiej wartości wypiekowej i wskaźnikach farinograficznych ciasta. Natomiast radziecka pszenica stepowa (Saratowska 29) o zawartości azotu ogólnego poniżej 2% wykazywała wskaźniki świadczące o szczególnie wysokiej jakości. Ilustruje to rysunek 5. Mimo tego logicznego ujęcia zagadnienia, za niektórymi badaczami (19) przyjmuje się jeszcze zawartość azotu ogólnego jako wskaźnik wartości technologicznej mąki.

Zawartość poszczególnych składników białkowych

Wartość technologiczną mąki próbowano również określać na podstawie wzajemnego stosunku poszczególnych frakcji uzyskiwanych przez stopniową ekstrakcję mąki kolejnymi rozpuszczalnikami, np. wg postępowania Coatesa i Simmondsa (7) oraz frakcjonowanie białek rozpuszczalnych w wodzie na DEAE-celulozie, a białek rozpuszczalnych w rozcieńczonych kwasach na CM-celulozie (40). W cytowanych badaniach uzyskano wprawdzie pewne różnice pomiędzy badanymi odmianami, natomiast nie udało się stwierdzić korelacji pomiędzy zawartością poszczegól-

nych frakcji a walorami technologicznymi. Ponadto niektórzy autorzy zwracają uwagę na fakt, że w różnych pracowniach uzyskuje się niejednakowe wielkości poszczególnych frakcji białkowych w przypadku podobnych prób pszenicy (zwłaszcza stosunek N gliadynowego do glutelinowego) (60, 66), więc wartości te nie powinny być traktowane jako prawidłowe wskaźniki jakościowe czy odmianowe.



Rys. 5. Porównanie własności reologicznych ciasta z dwóch odmian pszenicy, wg 33

Przytoczone tu uwagi nie przesądzają naturalnie w sposób negatywny sprawy opracowania wskaźników chemicznych pozwalających na określenie jakości pszenicy. Takie próby są ciągle podejmowane i sugeruje się obecnie takie propozycje, jak zdolność dyspergowania glutenu w 3 M moczniku i pomiar w spektrofotometrze (27, 29), wyznaczanie stosunku ekstynkcji roztworu białka przy 280 nm do azotu ogólnego (26) czy wreszcie pomiary lepkości (63) lub skręcalności właściwej roztworu białka (9). Jednak dla pełnego uznania proponowanych wskaźników winny być przeprowadzone szersze badania.

Wpływ warunków wzrostu pszenicy na jakość glutenu

Dotychczas opublikowano tak wiele prac na temat wpływu czynników zewnętrznych na zawartość glutenu w ziarnie, że bliższa charakterystyka tych prac jest niecelowa. Ogólnie da się powiedzieć, że czynniki wpływające na wzrost zawartości białka surowego powodują także podwyższenie zawartości glutenu, jakkolwiek nie wydaje się, aby istnia-

ła tu ścisła proporcjonalność. Tak więc wzrost zawartości glutenu obserwuje się przy wyższej temperaturze i niższej wilgotności gleby czy przy wprowadzeniu do gleby nawozów azotowych lub stosowaniu roślin strączkowych w charakterze przedplonu. Zostały rozpracowane i wdrożone do produkcji liczne sposoby podwyższenia zawartości białka i glutenu przy równoczesnym zachowaniu dostatecznie wysokiego plonu, drogą odpowiedniej uprawy oraz doboru i rejonizacji najbardziej korzystnych odmian.

Znacznie mniej wiadomo na temat wpływu czynników zewnętrznych na jakość glutenu, która — jak podano — nie zawsze idzie w parze z jego zawartością w ziarnie.

W a r u n k i k l i m a t y c z n e. Z nielicznych badań nad wpływem temperatury i wilgotności gleby na jakość glutenu należy zwłaszcza zwrócić uwagę na szereg prac Strelnikowej (59), która wykazała niezależny wpływ wyższej temperatury i niedostatku wilgoci na wzrost zawartości i siły glutenu. Autorka na podstawie swych badań sądzi, że działanie obu tych czynników sprowadza się do znacznego odwodnienia środowiska wytwarzania kompleksu glutenowego, co powoduje bardziej ścisłe łączenie się łańcuchów polipeptydowych i mniejszą asymetrię cząsteczek. Autorka przedstawia też dane wskazujące na pozytywny wpływ nadmiernej wilgotności gleby na jakość glutenu krótkiego i mało elastycznego oraz na współdziałanie obu przebadanych czynników. Przykładowe wyniki tych doświadczeń przedstawiono w tabeli. Z przed-

T a b e l a

Temperatura	Wilgotn. gleby %	Białko w %/0/0	Wyływ z plastometru	Rozciągl. w cm
Niższa	80	20,3	4'38"	20
	45	23,4	5'10"	19
Wyższa	80	18,8	3'47"	23
	45	22,3	4'10"	24

stawionego współdziałania wynika, że im wyższa temperatura, tym mniejsze osłabienie glutenu obserwuje się przy nadmiernej wilgotności. Dlatego pszenica z rejonów gorących i wilgotnych odznacza się znaczną zawartością i „plonem” glutenu o dobrej jakości (np. południowe rejony ZSRR).

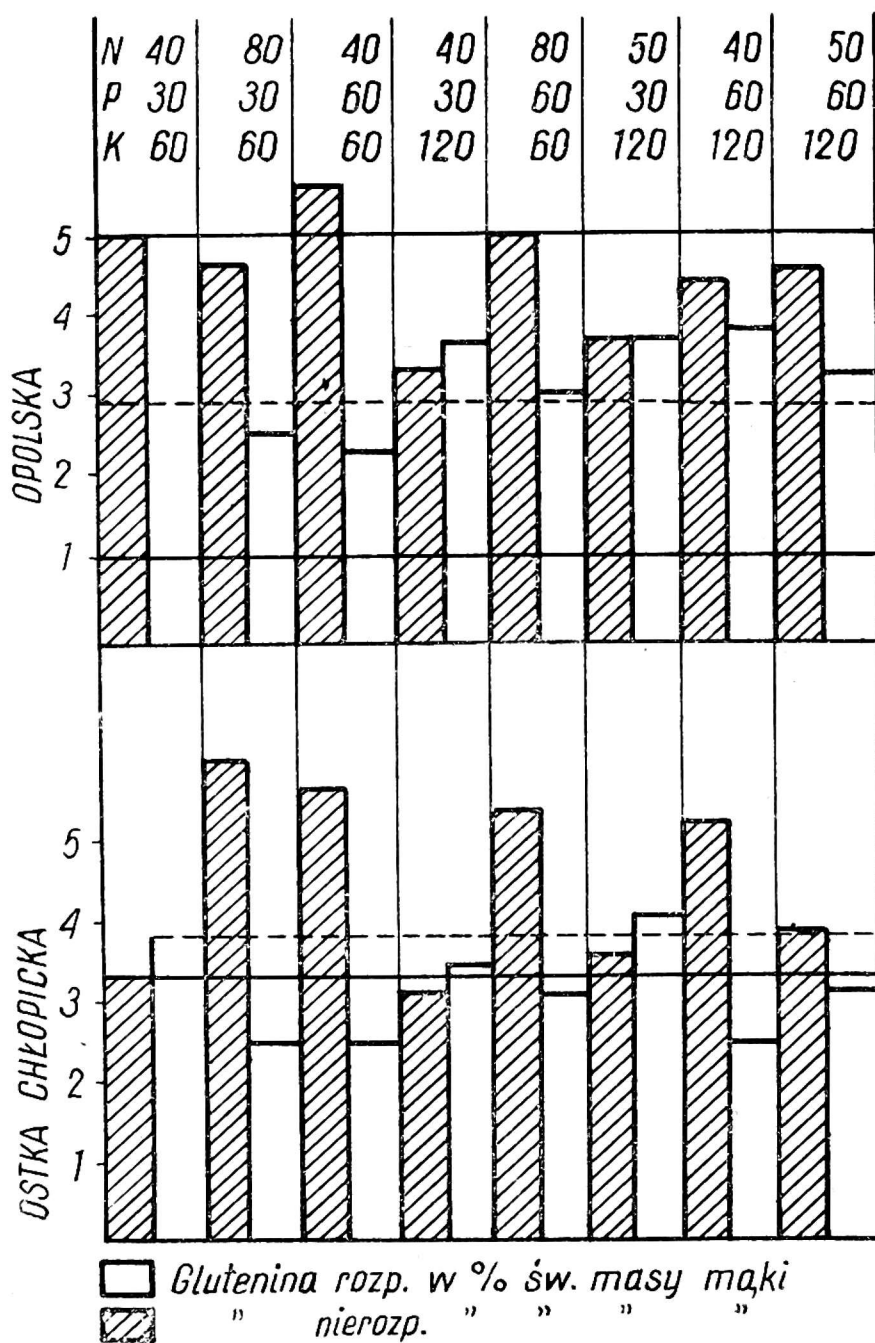
W p ł y w z a s o b n o ś c i g l e b y. Z badań nad wpływem nawożenia na pszenicę najwięcej uwagi poświęcono nawozom azotowym oraz ich wpływowi na zawartość azotu ogólnego, białka lub w najlepszym razie niektórych jego frakcji. Dane te zwykle nie nawiązują jednak do włas-

ności fizyko-chemicznych glutenu ani jego wartości wypiekowej. Natomiast wpływ nawożenia mineralnego na jakość technologiczną glutenu i jego własności są raczej sporadyczne i dotychczas nie pozwalają na sformułowanie bardziej udokumentowanych wniosków.

Badania nad wpływem nawozów azotowych prowadzone były w aspekcie ich dawki oraz terminu stosowania. Większość badaczy dochodzi do konkluzji, że umiarkowane, a nawet często wysokie dawki azotu — do 250 kg N/ha (58), obok zwiększenia plonu ziarna i zawartości w nim białka, powodowały przyrost zawartości w tym białku gliadyny (11, 12, 23, 58), a czasem również gluteniny (17, 51, 73). Szereg z tych wniosków poparto również prostymi badaniami wartości technologicznej, jak wypieki laboratoryjne (12), liczba Berlinera (47) czy próba sedymentacyjna (75). Szczególnie interesujące są ostatnie badania Prugara i Šaška (51), którzy obok nawozów mineralnych stosowali również nawozy organiczne, jak obornik i kompost. Te ostatnie z reguły pozwalały uzyskać wysokie przyrosty zarówno zawartości azotu ogólnego, jak też gliadyny i gluteniny. Przyrosty te przy wysokich nawet dawkach zbilansowanego nawożenia mineralnego były z reguły mniejsze, a azot bez fosforu i potasu dawał jedynie przyrost zawartości frakcji albuminowej i nieznaczny — prolaminowej. Dane te nie były wprawdzie poparte oceną jakościową glutenu, ale pozwalają sądzić o szczególnie korzystnym wpływie na jego jakość nawożenia organicznego i w mniejszym stopniu zbilansowanego mineralnego, a raczej niekorzystnym wpływie (mimo przyrostu zawartości azotu ogólnego) samego nawożenia azotowego. Ci sami autorzy (56) wykazali dodatni wpływ nawożenia azotowego zbilansowanego z innymi składnikami na przyrost zawartości azotu ogólnego, a szczególnie gliadyny i gluteniny oraz tzw. frakcji nierozpuszczalnej, wykazującej znaczne podobieństwo do gluteniny, a pozostającej w mące po ekstrakcji kwasem octowym.

Również w SGGW wykonaliśmy (32) szczegółowe badania nad wpływem wyższych dawek nawozów mineralnych na skład białek pszenicy jarej. Uzyskane wyniki w zasadzie nie w pełni potwierdziły dane literatury na temat przyrostu azotu ogólnego pod wpływem zbilansowanych, wysokich dawek (260 kg/ha NPK) nawozów mineralnych, jakkolwiek takie nawożenie spowodowało pewne zmiany w udziale poszczególnych frakcji białka, które mogą rzutować na wartość technologiczną mąki. Frakcjonowanie białek na albuminy, globuliny, gliadyny oraz gluteninę rozpuszczalną i nierozpuszczalną w CH_3COOH wykazało, że nawożenie azotowe i potasowe powodowało przy niezmiennym poziomie azotu ogólnego przyrost zawartości białek rozpuszczalnych w wodzie (albumin i globulin), z równoczesnym obniżeniem ilości glutenu, co może mieć niekorzystne znaczenie technologiczne. Zmianom ulegała

także zawartość frakcji gluteniny nierozpuszczalnej w CH_3COOH , która jest uważana przez Ewarta (14) za nieprzydatną technologicznie, gdyż posiada silnie usieciowaną trójwymiarową strukturę. Jak wynika z rys. 6, w szczególności wyższe dawki fosforu powodowały znaczny wzrost



Rys. 6. Wpływ nawożenia na zawartość w glutenie gluteniny rozpuszczalnej i nierozpuszczalnej w CH_3COOH , wg 32

zawartości tej frakcji, a nawozy potasowe — jej zmniejszenie. Zmiany te były ujemnie skorelowane z zawartością gluteniny rozpuszczalnej w CH_3COOH , która według Ewarta ma budowę liniową, zdolną do wytwarzania trwałej struktury ciasta. Dlatego stosowanie wyższych dawek fosforu może obniżać wartość technologiczną mąki, a wyższych dawek potasu — wzrost tej wartości, a z uwagi na zwiększoną ilość białek rozpuszczalnych w wodzie, zawierających większe ilości grup $-\text{SH}$ — może nastąpić obniżenie wartościowych cech glutenu.

Wpływ nawożenia innego niż azotowe na jakość glutenu był badany w mniejszym stopniu, choć szereg cytowanych wyżej autorów (17, 47, 51, 58, 75) zajmowało się wpływem fosforu potasu i innych składników. Autorzy ci wykazali, że wysokie dawki azotu są korzystne dla jakości glutenu, zwłaszcza przy dodatkowym stosowaniu umiarkowanych dawek fosforu i potasu. Natomiast podwyższone dawki fosforu w większości przypadków obniżały zawartość białka glutenowego w ziarnie lub jego wartość wypiekową. Wyższe dawki potasu pozostawały bez wpływu na jakość glutenu lub w niektórych doświadczeniach polepszały niektóre jego cechy. Dane te są w zasadzie zgodne z wynikami naszych badań (32). Należy tu zaznaczyć, że stosowane w opisywanych doświadczeniach dawki nawozowe, określane jako wyższe czy niższe, były różne, a ich oddziaływanie na zawartość i jakość glutenu było zależne od zasobności gleby. Dlatego nie wydaje się celowe podawanie w tym omówieniu konkretnych danych liczbowych, gdyż porównywanie tych doświadczeń jest niemożliwe.

Interesującym, a również mało zbadanym zagadnieniem jest wpływ pory stosowania nawożenia mineralnego na jakość glutenu. Z niewielu znanych prac na ten temat warto wspomnieć o badaniach von Bogusławskiego (4), Sadaphala (55), Ewalda (12) i Jahn-Deesbacha (24). Badacze ci stwierdzają, że azot dodany w określonych stadiach rozwoju rośliny jest użytkowany do odrębnych celów i w związku z tym najbardziej celowe jest stosowanie części dawki nawozowej w okresie kwitnienia lub wczesnej fazie nalewania ziarna. Uzyskiwano wtedy nie tylko znaczny przyrost ciężaru 1000 ziarn, plonu i azotu ogólnego, ale także przyrost zawartości frakcji prolaminowej i w znacznie mniejszym stopniu glutelinowej oraz poprawę cech reologicznych i wypiekowych glutenu. Zwracano również uwagę na oczywisty fakt, że stosowanie dawki nawozowej w 2, a nawet 4 dawkach powodowało lepsze wykorzystanie azotu przez roślinę i tym samym lepsze efekty, nie tylko agrotechniczne, ale i technologiczne.

Wpływ chlorku chlorocholiny (CCC). W ostatnich latach wiele uwagi poświęcano w badaniach agrotechnicznych zastosowaniu retardantów wzrostu, mających przeciwdziałać wyleganiu zbóż przy intensywnym nawożeniu. Największe zainteresowanie wzbudził tu chlorek chlorocholiny (CCC). W związku z jego rozpowszechnianiem w produkcji podjęto również badania nad ewentualnym wpływem tego związku na wartość technologiczną ziarna pszenicy. W pierwszym rzędzie wykazano, że CCC nie ma wpływu na skład aminokwasowy białka pszenicy (1) i innych zbóż (38). Ostatnio natomiast, mimo szeregu prac świadczących o negatywnym działaniu CCC, uzyskano szczegółowe dane (56) świadczące, że preparat ten w ilości do 8 kg/ha i stosowany przy

dwóch poziomach nawożenia azotem mineralnym nie wpływał na zawartość azotu ogólnego i poszczególnych frakcji białka (w tym i białek glutenu) ani na wartość technologiczną mąki. Autorzy tłumaczą ten fakt brakiem oddziaływania CCC na systemy związane z biosyntezą białka. Z przytoczonych danych wynika więc, że CCC może być stosowany w agrotechnice bez szkody dla wartości technologicznej pszenicy.

Wpływ stopnia dojrzałości i porostania na jakość glutenu

Zmiany w okresie dojrzewania. Z zagadnień związanych z biosyntezą białek glutenu rolnika zainteresuje w pierwszym rzędzie kolejność wytwarzania poszczególnych frakcji glutenu — zwłaszcza w ostatnich kilku tygodniach dojrzewania ziarna oraz wpływ zmienionego stosunku ilościowego tych frakcji na wartość technologiczną mąki. Zagadnienie jest ważne z uwagi na to, że w zależności od przebiegu warunków pogodowych często zbierane jest nie w pełni dojrzałe ziarno, które posiada nie całkowicie ukształtowaną strukturę kompleksu glutenowego.

Znana jest od lat tendencja postępującego w czasie dojrzewania ziarna spadku zawartości wolnych aminokwasów na rzecz azotu białkowego (22). Jednak skład aminokwasowy białek ulega w tym okresie tylko nieznacznym zmianom (49). Wykazano jedynie niewielki spadek udziału lizyny i wzrost zawartości kwasu glutaminowego i proliny. Ten ostatni fakt świadczy o intensywnym metabolizmie azotu mineralnego również w końcowym okresie wegetacji pszenicy. Opisanym zmianom towarzyszył spadek zawartości białek rozpuszczalnych (15, 21) na rzecz białek glutenowych, a w obrębie tych ostatnich spadał współczynnik absorpcji przy 280 nm w stosunku do azotu oznaczanego metodą biuretową. Może to świadczyć o wzroście ciężaru cząsteczkowego. Przemianom tym towarzyszyła poprawa cech technologicznych mąki, jak objętość bochenka, siła mąki, liczba walorymetru i in. (35).

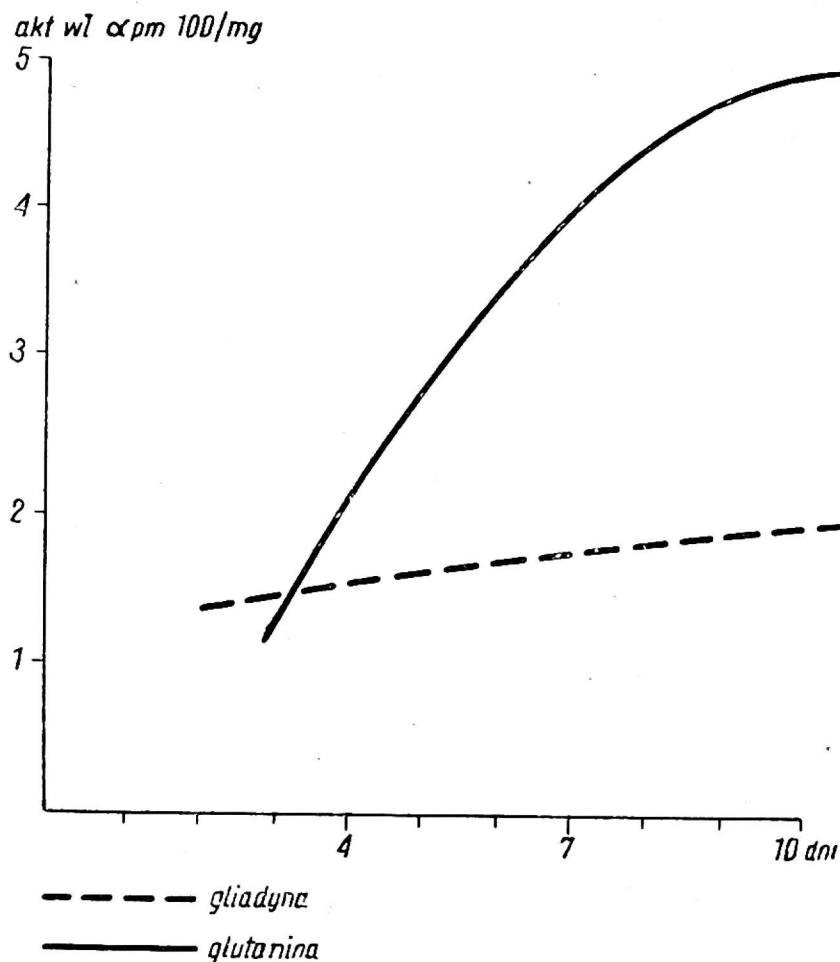
Próby ustalenia czasu i dynamiki tworzenia się gliadyny i gluteniny oraz kondensacji tych składników w kompleks glutenowy w dojrzewającym ziarnie pszenicy pozwoliły tylko częściowo wyjaśnić mechanizm biosyntezy białka glutenowego. Już w 1924 r. (74) ustalono, że gliadyna i glutenina tworzą się w fazie młeczej dojrzałości ziarna i występują w postaci kompleksu, natomiast po zastosowaniu metody frakcjonowania białka wg Hessa Wakar (70) wydzielił gluten już w fazie zielonej dojrzałości przy wilgotności ziarna 72%. Tym samym upadła hipoteza zgodnie z którą gluten miał być efektem zabiegu odmywania z mąki, a jako taki w ziarnie nie występował. Z tych i innych badań wynika natomiast, że gluten tworzy się w postaci kompleksu już we wczesnej fazie formowa-

nia ziarna, jakkolwiek w formie znacznie odbiegającej od glutenu izolowanego z dojrzałego ziarna. Początkowo jakość technologiczna glutenu jest bardzo niska — jest on mało zwięzły, a kruchy i posiada niską zdolność hydratacji. O zmianach zachodzących w glutenie w trakcie dojrzewania świadczy między innymi zawartość grup -SH oraz wiązań -S-S-, zwłaszcza powierzchniowych i trudno dostępnych. Badania takie prowadzili między innymi Wakar i wsp. (69), Rohrllich i Essner (54) oraz Kączkowski (33). Wyniki cytowanych autorów odnośnie zmian zawartości grup -SH są rozbieżne, natomiast wszyscy zgodnie stwierdzają, że zawartość wiązań -S-S- w miarę dojrzewania rośnie — dotyczy to zwłaszcza wiązań powierzchniowych. Dowodzi to ustawicznego wzrostu zaangażowania wiązań -S-S- w budowę kompleksu glutenowego, a więc wzrostu jego ciężaru cząsteczkowego. Wiąże się to niewątpliwie z wykazanim w procesie dojrzewania wzrostem potencjału oksydoredukcyjnego i spadkiem aktywności proteoreduktazy wiązań dwusiarczkowych (50).

Zagadnienie dynamiki tworzenia się gliadyny i gluteniny w dojrzewającym ziarnie pszenicy badano w pierwszym rzędzie metodami izotopowymi (3, 10, 42, 43). W badaniach tych podawano roślinom pszenicy ^{14}C -octan (3), ^{35}S -siarczan, lub ^{32}P -fosforan (42, 43), lub kwas ^{14}C -glutaminowy (10) i badano w różnym czasie aktywności właściwe poszczególne frakcje białek lub niektórych aminokwasów wydzielonych z tych białek. Mimo prawidłowej i przekonującej metodyki, uzyskiwane wyniki nie były jednoznaczne, choć wszyscy badacze są skłonni przyjąć, że białka rozpuszczalne w wodzie (albuminy i globuliny) tworzą się niezależnie od białek endospermy. Grupa Mc Connella (3) dowodzi, że glutenina jest frakcją tworzącą się wcześniej niż gliadyna, co jednak byłoby niezgodne z badaniami innych badaczy wskazującymi na wzrost średniego ciężaru cząsteczkowego białek w miarę dojrzewania ziarna. Natomiast zgodne z tą tendencją są wyniki naszych badań (10) wskazujące na stopniową kondensację mniejszych cząsteczek gliadyny w duże cząsteczki gluteniny, gdyż po karmieniu ^{14}C -glutaminianem aktywność właściwa frakcji gliadynowej pozostawała na względnie stałym poziomie, podczas gdy aktywność właściwa gluteniny silnie rosła. Przedstawiono to na rys. 7. Ten ostatni fakt dotyczył zwłaszcza wysokocząsteczkowej frakcji gluteniny trójwymiarowej (14), wmywanej z CM-celulozy wodorotlenkiem sodowym. Może to świadczyć o postępującej integracji cząsteczek gliadyny w większe twory przy równoczesnej jej syntezie de novo przebiegającej z podobną szybkością.

W podsumowaniu należy stwierdzić, że jakkolwiek dokładny mechanizm i kolejność syntezy poszczególnych frakcji białek pszenicy nie jest w pełni jasny, to dotychczasowe badania wykazują postępujący w czasie dojrzewania ziarna wzrost średniego ciężaru cząsteczkowego

białka, zawartości gluteniny i ogólnie glutenu, a równocześnie poprawę wartości wypiekowej mąki.



Rys. 7. Zmiany aktywności właściwej gliadyny i gluteniny w doświadczeniach izotopowych nad dojrzewaniem pszenicy, wg 10

Wpływ porastania ziarna. Wiadomo, że ziarno porośnięte wskutek nieodpowiednich warunków zbioru czy przechowywania posiada nie tylko obniżoną wartość wypiekową, ale nawet niewielki jego dodatek do normalnego ziarna powoduje znaczne zmniejszenie tej wartości w całej partii. Jest to spowodowane syntezą w kiełkującym ziarnie znacznego stężenia enzymów proteolitycznych, mającą na celu uruchomienie aminokwasów z zapasowych białek endospermy. Wnikliwe badania nad przemianami w obrębie białek pszenicy, zachodzącymi w czasie kiełkowania ziarna, przeprowadził Wakar i wsp. (62, 63, 64, 65). Badania te obejmowały własności reologiczne ciasta i glutenu (62), zmiany składu aminokwasowego (64), własności wiskozymetryczne roztworów glutenu (63) i zmiany zawartości wiązań -S-S- i grup -SH (65). Autorzy wykazali, że w pierwszym okresie kiełkowania ziarna obniża się znacznie potencjał oksydoredukcyjny i wzrasta zawartość grup -SH. W tym czasie gluten i ciasto tracą sprężystość i stają się płynne, mimo że zawartość azotu aminowego nie wzrasta. W tym okresie następuje bowiem rozpad wiązań dwusiarczkowych, a nie peptydowych i skład aminokwa-

sów białek nie ulega zmianie. Jednak sam fakt porozrywania wiązań -S-S- i przyrostu stężenia grup -SH wystarcza dla znacznego pogorszenia własności reologicznych ciasta i glutenu. W dalszym etapie atakowane są już wiązania peptydowe przy udziale peptydaz aktywowanych obecnością wyższego stężenia grup -SH. Powoduje to wzrost zawartości azotu aminowego i następuje stopniowy rozpad białka zapasowego związany z potrzebami rozwijającego się zarodka.

Z omówionych danych wynika, że ziarno znajdujące się po zbiorze i okresie dojrzewania późniwnego w warunkach nadmiernej wilgotności bardzo szybko traci swoje walory wypiekowe i dlatego winno być przed takimi warunkami chronione.

Wnioski

Badania omówione w niniejszym artykule wykazują, że mimo utrwalonych genetycznie podstawowych cech określających skład chemiczny ziarna pszenicy, a zwłaszcza zawartych w nim substancji białkowych mogą one podlegać określonym zmianom pod działaniem środowiska. Zmiany te nie ograniczają się, jak wykazano, do ilości białka ogólnego, lecz ujawniają się w zawartości poszczególnych frakcji, a nawet w strukturze wtórnej cząsteczek, czy kompleksów białkowych. Mogą one więc, jak to przedstawiono w I części artykułu, mieć nieraz zasadniczy wpływ na przydatność technologiczną pszenicy. Dlatego też takie czynniki, jak warunki glebowe i klimatyczne, rejonizacja odmian, zastosowanie nawożenia czy stopień dojrzałości mogą oddziaływać nie tylko na plon ziarna czy nawet na „plon białka”, ale także na jego wartość wypiekową. Wprawdzie z dotychczasowych badań nie wynika możliwość podania rolnikowi gotowych recept na uzyskiwanie pszenicy wysokiej jakości przy zachowaniu dobrej wydajności jej z hektara, ale wiadomo już stosunkowo dużo na temat tych czynników, które mogą jakość technologiczną poprawiać.

LITERATURA

1. Bayzer H., Mayer H. H.: 1966. Z. Lebensmittelunters. u. Forsch. 125, 211.
2. Beckwith A. C., Wall J. S., Dimler R. J.: (1963) Arch. Biochem. Biophys. 103, 319.
3. Biliński E., McConnell W. B.: (1958) Cereal Chem. 35, 66.
4. Bogusławski von E.: (1965) Getreide u. Mehl. 15, 13.
5. Bourdet A.: (1956) Ann. Technol. Agr. 5, 181.
6. Boyd W. J. R., Lee J. W.: (1967) Experientia 23, 332.

7. Coates J. H., Simmonds D. H.: (1961) *Cereal Chem.* 38, 256.
8. Coulson C. B., Sim A. K.: (1964) *Nature (Lond)* 202, 1305.
9. Dałek U., Liss W., Kączkowski J.: (1970) *Bull. Acad. Polon. Sci. ser. sci. biol.* 18, 743.
10. Dąbrowska M., Kączkowski J.: (1968) *Materiały VI Zjazdu PTBioch Olsztyn*, s. 30.
11. Edelstein M. M., Smirnowa G. B.: *Komunikat prywatny*.
12. Ewald E.: (1965) *Z. Pfl. Ernähr. Düng.* 108, 218.
13. Ewart J. A. D.: (1967) *J. Sci. Food Agric.* 18, 111.
14. Ewart J. A. D.: (1968) *J. Sci. Food Agric.* 19, 617.
15. Fisch W. W.: (1968) *Diss. Abstr.* 28b, 4867.
16. Fridowich K., Handler P.: (1957) *Anal. Chem.* 29, 1219.
17. Glukowskij A. B., Polakowa G. D.: (1969) *Agrochimija* nr. 6, 15.
18. Goldstein S.: (1967) *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. (Bern)* 48, 87.
19. Hlynka J. — red. *Wheat — chemistry and technology*. Amer. Assoc. Cereal Chem., St. Paul, Minn. 1964, p. 19—52.
20. Holme J., Briggs D. R.: (1959) *Cereal Chem.* 36, 321.
21. Hosney R. C., Finney K. F., Pomeranz Y.: (1966) *J. Sci. Food Agric.* 17, 233.
22. Hosney R. C., Finney K. F.: (1967) *Crop Sci.* 7, 3.
23. Hyža V., Bezdek V.: (1968) *Rostl. Vyroba* 41, 479.
24. Jahn-Deesbach W., Weipert D.: (1967) *Ztschr. Acker u. Pflanzenbau* 125, 211.
25. Jankiewicz M.: *Białka w technologii zbóż*, WPLiS, Warszawa 1968 s. 80.
26. Jankiewicz M., Jankowski S.: *IV Tagung Intern. Probl. Modern. Getreideverarbeitung u. Chemie 1969*, 47.
27. Jankiewicz M., Pomeranz Y.: (1965) *Cereal Chem.* 42, 37.
28. Jankiewicz M., Pomeranz Y.: (1965) *J. Sci. Food Agric.* 16, 644.
29. Jankiewicz M., Pomeranz Y.: (1965) *J. Sci. Food Agric.* 16, 652.
30. Jones R. W., Babcock G. E., Taylor N. W., Senti F. R.: (1961) *Arch. Biochem. Biophys.* 94, 483.
31. Kączkowski J., Wakar A. B., Demidow W. S., Zabrodina T. M.: (1968) *Bull. Acad. Polon. Sci. ser. sci. biol.* 16, 473.
32. Kączkowski J., Herse J., Jakubiec A.: (1970) *Roczn. Nauk Roln. ser. B*, 96, 15.
33. Kączkowski J.: — dane nieopublikowane.
34. Kelley J. J., Koenig V. L.: (1963) *J. Sci. Food Agric.* 14, 29.
35. Kniaginiczew M. J., Maruszew A. N., Czerniak B. I.: *II Wsesojuznyj Biochim. Sjezd, Taszkent 1969*, 22-I-3.
36. Koenig V. L.: (1963) *J. Sci. Food Agric.* 14, 19.
37. Kretowicz W. L., Wakar A. B.: (1964) *Dokł. Akad. Nauk SSSR* 155, 465.
38. Kühn H., Sadeghian N.: (1970) *Getreide u. Mehl* 20, 25.
39. Lee J. W.: (1968) *J. Sci. Food Agric.* 19, 153.

40. Lee J. W., Wriehley C. W.: (1963) *Austr. J. Exptl. Agr. Animal Husbandry* 3, 85.
41. Lee C. C., Samuels E. R.: (1962) *Cereal Chem.* 39, 482.
42. Lee C. C., Kwok Ming Wan: (1963) *Cereal Chem.* 40, 415.
43. Lee C. C., Reynolds L. M.: (1963) *Cereal Chem.* 40, 487.
44. Mauritzen C. A. N., Stewart P.: (1963) *Nature (Lond.)* 197, 48.
45. Nielsen H. C., Babcock G. E., Senti F. R.: (1962) *Arch. Biochem. Biophys.* 96, 252.
46. Olcott H. S., Sapirstein L. A., Blish M. J.: (1943) *Cereal Chem.* 20, 87.
47. Pfaff C.: (1966) *Getreide u. Mehl* 16, 1.
48. Pomeranz Y.: (1966) *Cereal Sci. Today* 11, 192.
49. Pomeranz Y., Finney K. F., Hosney R. C.: (1966) *J. Sci. Food Agric.* 17, 485.
50. Proskuriakow N. I., Wejnowa N.K.: (1952) *Dokł. Akad. Nauk SSSR* 87, 1039.
51. Prugar J., Šašek A.: (1970) *Getreide u. Mehl* 20, 27.
52. Redman D. G., Ewart J. A. D.: (1967) *J. Sci. Food Agric.* 18, 15.
53. Robinson D. W., Sageman R.: (1968) *J. Sci. Food Agric.* 19, 9.
54. Rohrllich M., Essner W.: (1966) *Brot u. Getreide* 20, 4.
55. Sadaphal M. N., Das N. B.: (1966) *Agron. J.* 58, 137.
56. Šašek A., Prugar J.: (1970) *Getreide u. Mehl* 20, 23.
57. Shoup F. K., Pomeranz Y., Deyoe C. W.: (1966) *J. Food Sci.* 31, 94.
58. Spilau P. A.: (1964) *Getreide u. Mehl* 14, 111.
59. Strelnikowa M. M.: (1959) *Trudy Ukr. Inst. Rast. Selekcji i Genet.* 3, 125.
60. Sullivan B.: (1965) *Cereal Sci. Today* 10, 338, 360.
61. Sullivan B., Hove M., Schmaltz F. D., Astleford G. R.: (1940) *Cereal Chem.* 17, 504.
62. Szorina O. S., Wakar A. B.: (1965) *Izw. Wyssz. Ucz. Zaw. „Piszcz. Tech.”* nr 4, 19.
63. Szorina O. S., Wakar A. B., Kretowicz W. L.: (1966) *Prikl. Biochim. Mikrobiol.* 2, 20.
64. Szorina O. S., Wakar A. B., Kretowicz W. L.: (1966) *Prikl. Biochim. Mikrobiol.* 2, 121.
65. Szorina O. S., Wakar A. B., Kretowicz W. L.: (1967) *Prikl. Biochim. Mikrobiol.* 3, 379.
66. Tracey M. W.: (1967) *Cereal Sci. Today* 12, 193.
67. Tsen C. C.: (1966) *Cereal Chem.* 43, 456.
68. Waggle D., Deyoe C. W., Pomeranz Y.: (1966) *J. Sci. Food Agric.* 17, 269.
69. Wakar A. B.: *Komunikat prywatny.*
70. Wakar A. B., Archipowa E. I.: (1958) *Trudy WNIIZ* 35, 119.
71. Wakar A. B., Pumpianskij A. Ja., Semionowa L.W.: (1965) *Prikl. Biochim. Mikrobiol.* 1, 5.

72. Wall J. S., Beckwith A. C.: (1969) *Cereal Sci. Today* 14, 16.
73. Werti S. A., Szemetow W. E.: (1968) *Agrochimija* nr 7, 17.
74. Woodman H. E., Engledov R. L.: (1924) *J. Agric. Sci.* 14, 563.
75. Woodward R. W.: (1966) *Agron. J.* 58, 65.
76. Woychik J. H., Boundy J. A., Dimler R. J.: (1961) *Arch. Biochem. Biophys.* 94, 477.
77. Woychik J. H., Boundy J. A., Dimler R. J.: (1961) *J. Agric. Food. Chem.* 9, 307.
78. Wu Y. V., Cluskey J. E., Sexson K. R.: (1966) *Biochim. Biophys. Acta* 133, 83.