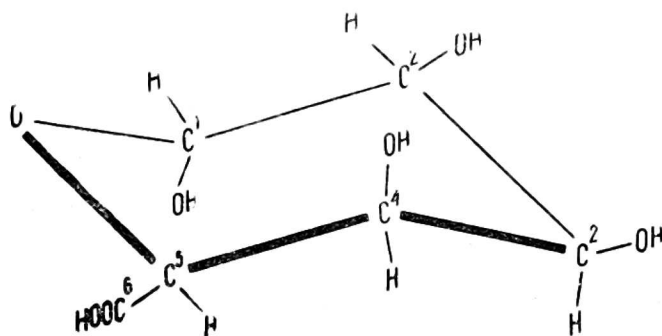


KAZIMIERZ BLAIM

SUBSTANCJE PEKTYNOWE I ICH ZNACZENIE BIOLOGICZNE

1. Ogólna charakterystyka

Substancje pektynowe należą do swoistych połączeń świata roślinnego. Obecność ich w organizmach zwierzęcych nie została jak dotąd nigdzie stwierdzona. Z chemicznego punktu widzenia związki te należą do cukrowców i podobnie jak wszystkie polisacharydy są one polimerami typu kondensacyjnego. Jednostką strukturalną substancji pektynowych jest kwas galaktouranowy, który powstaje z galaktozy w wyniku utleniania przy szóstym węglu grupy alkoholowej do grupy karboksylowej. Poszczególne reszty kwasu galaktouronowego są połączone podobnie jak reszty glukozy w amylozie wiązaniem glikozydowym α -1,4; podobnie natomiast jak glukoza w celulozie występuje ona w konformacyjnej postaci krzesłkowej pierścienia pyranozowego.



Kwas galaktouronowy

Substancje pektynowe są niewątpliwie najważniejszymi połączeniami poliuronoidowymi świata roślinnego. Pierwsze prace dotyczące wykrycia i wyodrębnienia tych związków opublikowane przeszło 140 lat temu (Payen 1824, Braconnot 1825) wzbudziły od razu żywe zainteresowanie zarówno chemików jak i biologów. Mimo to poznanie natury chemicznej tych połączeń, jak i ich roli w życiu rośliny następowało powoli. Duży postęp w tej dziedzinie obserwować można dopiero w latach ostatnich.

Substancje pektynowe występują w roślinach w postaci rozpuszczalnej i nierozpuszczalnej w wodzie.

Forma rozpuszczalna w wodzie została nazwana przez A. Tschircha (1907) pektyną (od *pectys* — galareta), zaś forma nierozpuszczalna w wodzie — protopektyną.

W 1895 r. Tromp de Haas i Tollens badając skład jakościowy i ilościowy związków pektynowych wykazali w niej obecność grup karboksylowych. Suares był natomiast jednym z pierwszych, który wykrył w roślinach kwas D-galaktouronowy, zaś Erich (1929) stwierdził, że wchodzi on w skład drobin połączeń pektynowych.

Mejer i Mark (1935) wykazali następnie, że podstawową jednostką budulcową tych związków są kwasy poligalaktouronowe. Henglein i Schneider (1936) na podstawie swych badań doszli do stwierdzenia, że substancje pektynowe są wysokomolekularnymi połączeniami organicznymi składającymi się z reszt kwasu D-galaktouronowego o strukturze łańcuchowej. Na końcu łańcucha poligalaktouronowego znajduje się grupa aldehydowa warunkująca własności redukcyjne drobin.

W 1918 r. Fellenberg jako pierwszy odkrył i oznaczył ilościowo grupy metoksyłowe (od 6 do 12%). Następnie w składzie substancji pektynowych stwierdzono szereg składników popielnych takich jak wapń, magnez i żelazo.

Grupy karboksylowe kwasów poligalaktouronowych mogą być częściowo estryfikowane, częściowo zaś połączone w postaci soli z kationami wielowartościowymi. Pewna ilość grup karboksylowych pozostaje swobodna warunkując kwasowe własności związków pektynowych.

Obecnie wyróżnia się cztery podstawowe frakcje omawianych połączeń; kwasy pektynowe i ich sole, kwasy pektynikowe i ich sole, pektynę rozpuszczalną oraz protopektyny.

Do najprostszych połączeń należą kwasy pektynowe. Czysty kwas pektynowy wydaje się być nierozgałęzionym łańcuchem zbudowanym wyłącznie z jednostek kwasu D-galaktouronowego, wolnego zasadniczo od estrowych grup metylowych. Związki te są zdolne do tworzenia z wodą roztworów koloidalnych, z metalami zaś tworzą sole zwane pektanami. Większość kwasów pektynowych wydaje się być zbudowana z około stu jednostek. Najmniejszą poznaną drobiną jest polimer składający się z 5 reszt kwasu galaktouronowego.

Kwasy pektynikowe i ich sole pektyniany są poligalaktouronoidami, w których od 20 do 90% grup karboksylowych występuje w postaci estrów metylowych. Omawiane związki składają się ze 100 do 200 jednostek, które połączone są ze sobą w sposób analogiczny jak w kwasach pektynowych. Stopień metylacji kwasów pektynikowych jest trudny do stwierdzenia, ponieważ wiązania estrowe są zwykle rozrywane już w czasie ekstrakcji.

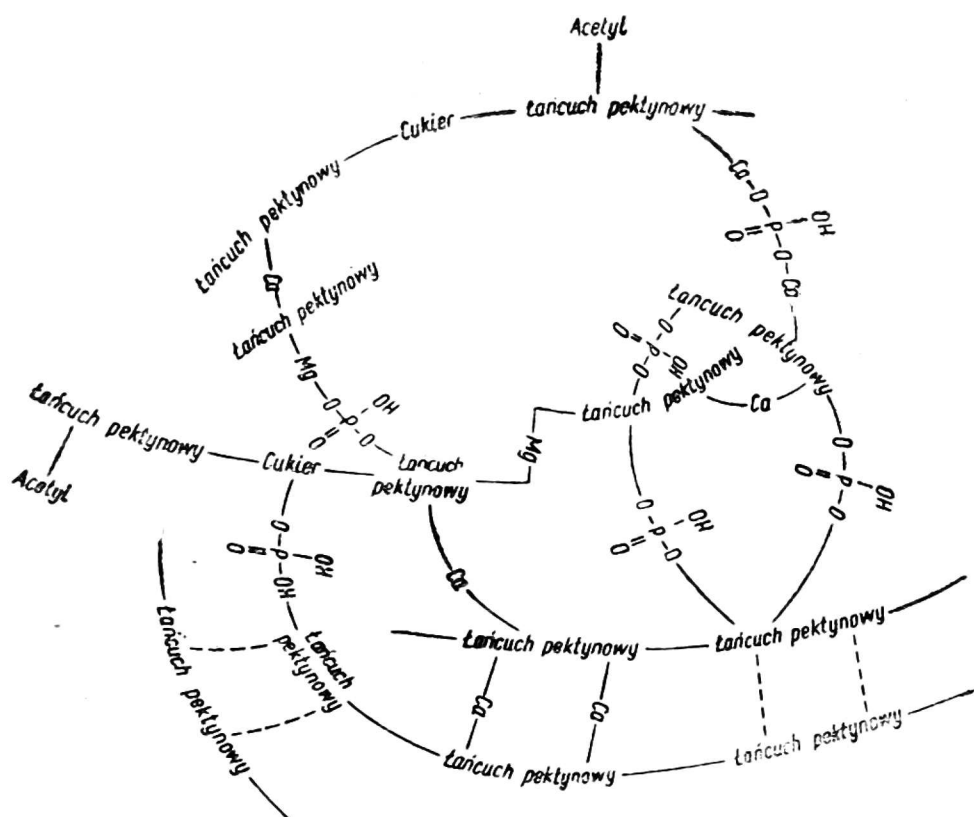
Dostępne dane wskazują, że kwasy pektynikowe z różnych roślin charakteryzują się różnym stopniem metylacji i że nie ma kwasów pektynikowych całkowicie metylowanych. Metylacja wpływa na trwałość i rozpuszczalność polimerów. Podczas gdy kwasy pektynikowe są względnie trwałe, kwasy pektynowe łatwo ulegają depolimeryzacji w warunkach alkalicznych, neutralnych a nawet słabo kwaśnych.

Pod pojęciem pektyny rozpuszczalnej rozumiemy częściowo zestryfikowane kwasy pektynikowe charakteryzujące się zdolnością do tworzenia żelu. Według tej terminologii uważa się, że wszystkie pektyny są kwasami pektynikowymi, ale nie wszystkie kwasy pektynikowe są pektynami. Tylko w tym wypadku, kiedy kwasy pektynikowe zdolne są do tworzenia żelu z cukrami i kwasami, określamy je mianem pektyn (Kartesz 1951).

Protopektynami nazywamy wszystkie nierozpuszczalne w wodzie substancje pektynowe. Struktura protopektyn nie jest jeszcze całkowicie wyjaśniona. Wydaje się, że są one ściśle związane z celulozą w strukturach ścian komórkowych przy pomocy wiązań atomowych. Sądzi się, że protopektyna składa się z szeregu łańcuchów kwasu pektynikowego powiązanych ze sobą przy pomocy wapnia. Usunięcie wapnia prowadzi bowiem do rozpuszczalności protopektyn. Analiza czystego preparatu protopektyny wykazuje, że jest ona zbudowana z kwasu D-galaktouronowego, alkoholu metylowego, kwasu fosforowego i octowego, celulozy, pentozanów — arabanu lub ksylanu, heksoz oraz składników popielnych: wapnia, magnezu i żelaza. Obecnie można jedynie podać przybliżony model budowy drobin protopektyny w oparciu o częściowo już wyjaśnione wiązania pomiędzy oddzielnymi fragmentami wchodzącymi w jej skład. Z całą pewnością można jedynie stwierdzić, że ciężar drobinowy protopektyn jest o wiele wyższy od ciężarów drobinowych pozostałych frakcji połączeń pektynowych.

Ogólną cechą wszystkich połączeń pektynowych jest to, że mają własności koloidalne. Rozpuszczalność ich zależy od stopnia polimeryzacji i estryfikacji. Rozpuszczalność w wodzie zwiększa się wraz ze stopniem estryfikacji metanolem, zaś zmniejsza się wraz ze zwiększeniem wielkości drobin. Kwasy pektynowe pozbawione całkowicie grup metoksyloowych nawet przy niewielkim ciężarze drobinowym są w wodzie całkowicie nierozpuszczalne.

Z dwu połączeń pektynowych o różnym ciężarze drobinowym łatwiej rozpuszcza się ta, która charakteryzuje się mniejszą długością łańcucha ale większą ilością posiadanych grup metoksyloowych. Substancje pektynowe nie rozpuszczają się w alkoholu i innych rozpuszczalnikach organicznych. 1% wodny roztwór czystej pektyny rozpuszczalnej zawierający 8—11% grup metoksyloowych wykazuje pH od 3 do 4. Schneider



Schemat budowy protopektyny (według Hengleina, 1955)

i współpracownicy stwierdzili, że ciężar drobinowy substancji pektynowych waha się w granicach od 50 000 do 200 000. Pektyny o ciężarze drobinowym od 150 000 do 200 000 charakteryzują się dużą zdolnością do tworzenia żeli. Pektyny o małym ciężarze drobinowym jak np. pektyny buraka cukrowego (ciężar drobinowy 20 000—25 000) nie wykazują zdolności do tworzenia żelu. Innym czynnikiem wpływającym na własności żelatujące, jest ilość grup metoksyłowych w drobinie. Wydaje się, że fizykochemiczne własności substancji pektynowych zmieniają się w zależności od pochodzenia jak i od fazy wzrostu i rozwoju rośliny.

2. Występowanie substancji pektynowych i ich rola w budowie ścian komórkowych

Substancje pektynowe należą do połączeń szeroko rozpowszechnionych wśród roślin i wchodzi zarówno w skład organów części nadziemnych jak i części podziemnych organizmów roślinnych. Zawartość tych związków w jednej i tej samej części rośliny waha się w bardzo szerokich granicach w zależności od wzrostu oraz warunków wzrostu rośliny. Substancje pektynowe powstają i nagromadzają się w roślinach przede wszystkim w młodych rosnących tkankach. W komórkach i tkankach zdrewniałych połączenia pektynowe albo nie występują albo znajdują się jedynie w ilościach śladowych. Omawiane związki, jak to już wyka-

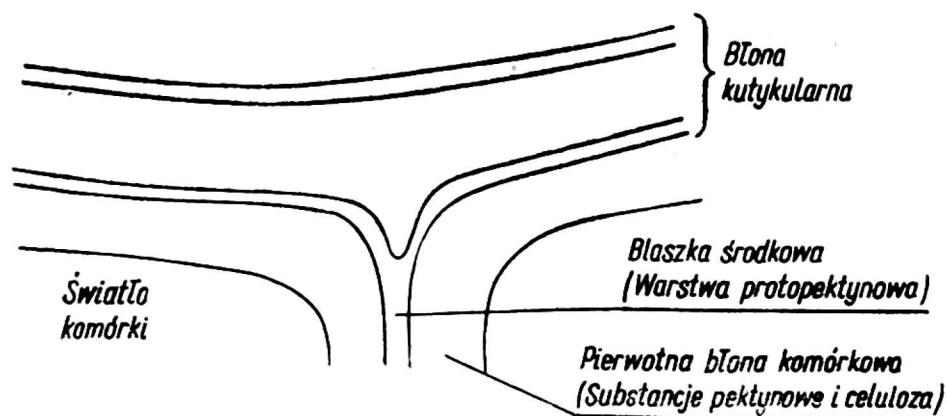
zał G. Mulder (1838) inkrustują ścianki komórek i wchodzi w skład substancji międzykomórkowych; były one następnie wykazane w składzie soku komórkowego. U większości mięsistych (soczystych) tkanek roślinnych, całkowita zawartość substancji pektynowych w przeliczeniu na świeżą masę wynosi średnio 0,5—1,0%, ale w niektórych tkankach, takich jak skórki owoców cytrusowych dochodzić może do 3—4%. W owocach niedojrzałych, większość substancji pektynowych znajduje się w postaci protopektyny i w czasie wzrostu i dojrzewania, przechodzą one stopniowo aczkolwiek nie zawsze regularnie w rozpuszczalny w wodzie kwas pektynowy. U wielu owoców takich jak jabłka, brzoskwinie, pomidory i śliwki, przemianom substancji pektynowych towarzyszy zmiękczenie tkanek. Zauważono, że powstające substancje pektynowe nagromadzają się nierównomiernie w poszczególnych częściach rośliny jak i w tym samym organie. Stwierdzono na przykład, że w owocach kawonu zawartość połączeń pektynowych, zwiększa się w kierunku od centrum do peryferii (Arasimowicz i Rajk 1958).

Jak już wspomniano, zawartość substancji pektynowych uzależniona jest od warunków wzrostu rośliny. Przy optymalnej wilgotności stwierdzono w korzeniach buraka cukrowego mniejsze nagromadzenie się tych związków aniżeli w warunkach niesprzyjających (Gaponienko 1940). W warunkach suszy zwiększa się zdolność u roślin do biosyntezy substancji pektynowych (Barinowa 1944).

Rola substancji pektynowych u roślin nie jest jeszcze dokładnie poznana, wydaje się jednak że jest ona bardzo różnorodna. Niewątpliwie związki te należą do liczby najważniejszych połączeń wchodzących w skład błon komórkowych. Na podstawie badań histochemicznych stwierdzono, że blaszka środkowa nie zawiera celulozy, ale zbudowana jest z substancji pektynowych. Wykazano następnie, że jest ona zbudowana z protopektyny lub kompleksu białkowo-pektynowego (Bonner 1946, Kertesz 1951). Błona komórkowa zawiera również protopektynę, która stanowi większość substancji pektynowych błony. Nie mamy jednak danych świadczących o tym, że ta protopektyna jest w jakiś sposób związana molekularnie zarówno z błonnikiem ścian komórkowych, jak i pektynianami blaszki środkowej.

3. Znaczenie substancji pektynowych w procesie wzrostu komórek

Istnieje wiele danych świadczących o tym, że połączenia pektynowe spełniają doniosłą rolę w procesie wzrostu komórek roślinnych. Wynika to przede wszystkim z prac dotyczących wyjaśnienia mechanizmu działania substancji wzrostowych.



Przekrój przez ścianę zewnętrzną obu skutenizowanych komórek w miejscu ich łączenia się (wg C.A. Stace 1959)

Wielu badaczy jest zdania, że substancje wzrostowe typu auksyn zwiększają plastyczność pierwotnych błon komórkowych we wczesnej fazie wzrostu komórek. Zmiany te wywołane są przemianami związków pektynowych. Wykazano na przykład stymulujące działanie 2,4—D na aktywność pektynometylosterazy (PME) i wysunięto pogląd, że auksyny zwiększając aktywność tego enzymu, powodują rozpad protopektyn. Proces ten wywołuje zmniejszenie siły spoistości młodych błon pierwotnych komórek i dzięki temu następuje ich rozciąganie pod wpływem ciśnienia wywołanego przez turgor. Również Kerr wysunął hipotezę według której początkowe zmiany zachodzące w czasie wzrostu obejmują raczej łatwiej ulegające hydrolizie substancje pektynowe aniżeli celulozę. Podobny pogląd wyrażają Wilson i Skoog. Stwierdzili oni mianowicie wyraźne zmiany w zawartości substancji pektynowych w okresie szybkiego powiększania się komórek pod wpływem kwasu β -indoliloctowego (KJO). Bryan i Newcomb (1954) w pracy swej nad stymulacją PME przez KJO stwierdzili również we wczesnej fazie powiększania się komórek, zmiany zachodzące w substancjach pektynowych pod wpływem auksyny. Są dane (Jansen i Mac Dounell, Kertesz), mówiące o tym, że poligalaktouronaza, która aktywuje hydrolityczny rozpad połączeń pektynowych do wolnych kwasów galaktouronowych, działa energiczniej na łańcuchy zdemetylowane aniżeli na łańcuchy połączeń pektynowych częściowo metylowanych.

Wydaje się, że estryfikacja swobodnych grup karboksylowych w połączeniach pektynowych, jest właśnie tą reakcją, na którą działają auksyny stymulujące wzrost ścian komórkowych. Wykazano mianowicie, że KJO zwiększa metylację niektórych form substancji pektynowych. Polewoj i Leonowa (1964) stwierdzili, że pod wpływem KJO aktywuje się metylacja oraz włączenie ^{45}Ca do frakcji pektyn kwasorozpuszczalnych. Inne prace wykazały, że aktywność PME regulowana jest działaniem auksyn. Auksyny wywołują stymulację w przenoszeniu grup metylowych

z metioniny na substancje pektynowe ścianek komórek u koleoptile owsa i kukurydzy (Ordin 1955, 1957).

Z przeprowadzonych przez Albersheima i Bonnera (1959) badań wynika, że KJO aktywuje włączenie się glukozy do reszt kwasu galaktouronowego rozpuszczalnej w wodzie frakcji pektyn. Wpływ ten jest równoległy z wpływem tej auksyny na włączanie się grup metylowych w wiązania estrowe pektyn.

Jest również interesujące, że CCC (chlorek chlorocholiny) wywołujący zahamowanie wzrostu roślin na długość, wpływa również na zmiany w zawartości związków pektynowych. Jak stwierdziliśmy bowiem w jednej z naszych prac, CCC zwiększa zawartość substancji pektynowych w źdźbłach pszenicy.

Wydaje się, że zwiększenie to jest wynikiem zwolnionego rozkładu pektyn. Rozkład związków pektynowych w miarę wzrostu pszenicy przebiega wolniej u roślin poddanych działaniu CCC. Zwiększoną zawartość substancji pektynowych obserwować można również w kolenchymatycznych komórkach łodygi pomidora traktowanego chlorkiem chlorocholiny.

4. Znaczenie substancji pektynowych w procesach dojrzewania i przechowywania owoców

Przemiany substancji pektynowych zachodzące pod wpływem pektolitycznych enzymów odgrywają dużą rolę w formowaniu owoców, tempie ich dojrzewania oraz w zdolności do ich przechowywania. Istnieje w literaturze pogląd, że związki pektynowe powstają w owocach w pierwszych fazach ich rozwoju, a następnie przejście protopektyn w pektyny rozpuszczalne. Proces ten związany jest na ogół ze zmianą konsystencji owoców. Na szeregu obiektów stwierdzono, że z chwilą zawiązywania owoców i aż do dojrzewania następuje powstawanie związków pektynowych. Przemiany poszczególnych frakcji pektyn, zwiększenie zawartości pektyn rozpuszczalnych lub protopektyn są charakterystyczną cechą poszczególnych gatunków owoców. Zwiększenie się udziału protopektyn w ogólnej zawartości substancji pektynowych zaznacza się przy dojrzewaniu wiśni, czereśni i porzeczek. Procesowi temu towarzyszy wzrost ilości substancji pektynowych. U większości gatunków jabłek, gruszek, moreli i innych owoców obserwuje się natomiast powstawanie pektyny rozpuszczalnej przy jednoczesnym zmniejszeniu się ilości protopektyn.

W okresie dojrzewania owoców zachodzą nie tylko przemiany poszczególnych frakcji związków pektynowych i zmiany w zawartości, ale również następują zmiany ich własności fizykochemicznych. Zmianom ulegają takie własności jak zdolność pektyn do tworzenia żeli, liczba metoksylowa, sposób wiązania się poszczególnych frakcji z innymi składnikami

tkanki owocu. Sądzi się, że protopektyny niedojrzałych twardych owoców odróżniają się od protopektyn dojrzałych i soczystych (np. u wiśni i czereśni) w taki sposób, w jaki odróżniają się protopektyny pierwotnych błon komórkowych od protopektyn blaszki środkowej. Trwałość owoców w okresie ich przechowywania związana jest przede wszystkim z przemianami substancji pektynowych. U jabłek odmian odpornych na przechowywanie obserwuje się zwolnioną przemianę protopektyn w pektynę rozpuszczalną. U odmian nietrwałych przemiana ta następuje szybko i w związku z tym miękisz owocu spulchnia się i rozpada.

Warto tutaj przypomnieć, że takie czynniki jak etylen, które przyspieszają dojrzewanie owoców, stymulują przemianę substancji pektynowych.

5. *Znaczenie substancji pektynowych w odporności roślin na czynniki zewnętrzne*

Wyniki badań dotyczących znaczenia substancji pektynowych w odporności roślin na czynniki zewnętrzne zdają się wskazywać na duże możliwości praktycznego wykorzystania tego zjawiska. Odporność roślin na zginanie, ciągnięcie czy ciśnienie przypisuje się odpowiedniej budowie błon komórkowych niektórych ich tkanek. Duże znaczenie w tej budowie jako substancjom szkieletowym przypada związkom pektynowym. Uważa się, że blaszka środkowa nie tylko spełnia rolę cementu ścian międzykomórkowych, ale ma również doniosłe znaczenie w usztywnianiu tkanek w okresie ich intensywnego wzrostu. Przewaga substancji pektynowych jako związków strukturalnych nad celulozą i ligniną polega na tym, że te ostatnie raz już powstałe w roślinie nie ulegają większym zmianom. Związki pektynowe, wzmacniając tkanki w okresie ich wzrostu, ulegają następnie dalszym przemianom. Ta ruchliwość metaboliczna substancji pektynowych w porównaniu do pozostałych połączeń szkieletowych stwarza, jak się wydaje, pewne perspektywy dla prac prowadzonych nad zagadnieniem podniesienia odporności na wyleganie niektórych roślin uprawnych.

Na znaczenie substancji pektynowych jako koloidów ochronnych — regulatorów wydzielania wody przez roślinę — zwracano już od dawna uwagę. Mejer i Mark (1934) przypisują na przykład protopektynie rolę nosiciela wody zapasowej w roślinie. Według tychże autorów, protopektyna spełnia u roślin funkcję odpowiadającą funkcji hydrofilnych białek u zwierząt. Protopektyna zaopatruje w wodę młode, rosnące jeszcze tkanki.

Henglein (1950, 1955, 1958) stwierdza, że funkcja fizjologiczna protopektyn w tkankach młodych jest inna aniżeli w tkankach starych, co jest

wynikiem występowania u nich jonów metali oraz grup metoksylowych i wyraża się stosunkiem:

$$\frac{\text{ilość jonów metali}}{\text{zawartość grup metoksylowych}}$$

W protopektynie blaszki środkowej zawartość jonów metali jest stosunkowo wyższa od ilości grup metoksylowych i w wyniku tego substancje pektynowe odgrywają tutaj przede wszystkim rolę układu szkieletowego tkanki.

W protopektynie ścian komórek występuje wysoka ilość grup metoksylowych przy niewielkiej zawartości składników popielnych; takie substancje pektynowe łatwo pęcznieją i mogą zatrzymywać stosunkowo duże ilości wody. Wydaje się w związku z tym, że protopektyna należy do jednych z czynników zabezpieczających roślinę przed wędnięciem. Innymi słowy substancjom pektynowym można przypisać rolę jednego z czynników zwiększających odporność roślin na suszę.

W literaturze spotkać się można z poglądami według których protopektyna spełnia rolę buforu termicznego (Alekszejew, 1948). Być może, omawiane połączenia zwiększają również odporność roślin na działanie niskich temperatur (R. Newton i W. M. Martin 1930).

Zagadnienie występowania substancji pektynowych w roślinach wiąże się także z ich odpornością na choroby. Z tego punktu widzenia zasługują na uwagę prace S. A. Barinowej (1946) i N. A. Sziszelowej (1951). Wykazano w nich, że rośliny ulegają porażeniu przez te drobnoustroje, które produkują enzymy rozkładające połączenia pektynowe. W czasie zamierania roślin i przedostawania się ich do gleby, ulegają one tym szybciej rozkładowi, im więcej w glebie znajdować się będzie mikroorganizmów wytwarzających enzymy pektolityczne.

Należy również tutaj podkreślić, że substancje pektynowe roślin odgrywają niemałą rolę w procesach humifikacji i powstawania struktury glebowej. Chemiczna analiza korzeni jedno i wieloletnich roślin motylkowych oraz zbóż przeprowadzona przez Gaponienkova, Muchortowa i Stanisławską (1958) wykazała, że korzenie roślin motylkowych zawierają znaczne ilości substancji pektynowych (do 12%), zaś w korzeniach zbóż występują one jedynie w ilościach śladowych. Jak wiadomo masa korzeniowa roślin motylkowych ulega szybszemu rozkładowi w porównaniu do masy korzeniowej zbóż. Uważa się (Kertesz 1951), że dzięki znacznej zawartości substancji pektynowych w tkankach roślin wieloletnich i szybkiemu ich rozkładowi pod wpływem enzymów pektolitycznych, nie następuje nagromadzenie się tych tkanek w dużych ilościach przy ich zamieraniu.

LITERATURA

1. Albersheim P., Bonner J.: *J. Biol. Chem.*, 234, 12, 1959.
2. Alekszejew A. M.: *Wodnyj rieżim rastienij i wlijanije na niego zasuchi*, M., 1948.
3. Arasimowicz W. W., Rajk S. J.: *Izw. Mołdawsk. fill A. N. SSSR*, 5, (50), 1958.
4. Arasimowicz W. W.: *Biochimija płodow i owoszczej*, sb. 4, 1958.
5. Barinowa S. A.: *Mikrobiologija* 14, 4, 1946.
6. Blaim K., Przeszlakowska M.: *Bull. Acad. Polon. Sc. biol.*, 15, 445, 1967.
7. Bonner J.: *Bot. Rev.*, 12, 535, 1946.
8. Braconnot M. H.: *Ann. chim. et. phys.*, 28, 173, 1825.
9. Bryan W. H.: *Newcomb H.: Physiol. plantarum* 7, 290, 1954.
10. Barinowa S. A.: *Izw. A. N. SSSR, ser. biol.*, 1, 1937.
11. Barinowa S. A.: *Izw. A. N. SSSR, ser. biol.* 1, 1944.
12. Ehrich P., Schubert P.: *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 62, 1974, 1929.
13. Ehrlich F.: *Chem. Zentralbl.* 1, 1930.
14. Fellenberg T.: *Biochem.* 2, 85, 45, 1918.
15. Gaponienkow T. K.: *Zapiski Woroneżk. Sielskoch. Inst.* 18, 2, 1940.
16. Gaponienkow T. K., Muchortow J. N., Stanisławska T. K.: *Ziemledielie* 1, 1958.
17. Gaponienkow T. K., Procenko Z. N.: *Bot. Żurnał.* 47, 1488, 1962.
18. Henglein F. A., Schneider G.: *Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch.* 69, 309, 1936.
19. Henglein F. A., Hann M.: *Angew. Chem.* 62, 27, 1950.
20. Henglein F. A.: *Moderne Methoden der Pflanzenanalyse*, s. 226, 1955.
21. Henglein F. A.: *Handbuch der Pflanzenphysiologie*, Bd. 6, s. 405, 1958.
22. Kertesz J.: *The Pectic Substances*, N. Y. 1951.
23. Kerr T.: *Plant Growth Substances*, Madison, 1951.
24. Mejer K., Mark G.: *Strojenje wysokoprolimernih organiczieskich estie-stwiennych sojedinienij*, M. 1934.
25. Newton R., Martin W. M.: *Cand. J. Research*, 3, 336, 1930.
26. Ordin L., Cleland E., Bonner J.: *Plant Physiol.*, 32, 3, 1957.
27. Payen A.: *Ann. Chim. phys.*, 26, 329, 1824.
28. Polewoj W. W., Leonowa L. A.: *Regulativity rosta i rost rastienij* M., 1964.
29. Sapożnikowa E. W.: *Pektynowyje wieszczestwa płodow*, M., 1965.
30. Schneider G.: *Chem. Z.*, 60. 861, 1936.
31. Schneider G., Bock R.: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 70, 161, 1937.
32. Suarez M. L.: *Chem. Z.*, 41, 87, 1917.
33. Stace C. A.: *Botanika submikroskopowa*, PWRIŁ, 1965.
34. Sziszelow a N. A.: *Mikrobiologija* 20, 5, 1951.
35. Smoleński K., Włostowska W.: *Roczn. chem.*, 7, 591, 1927.
36. Wilson L., Skoog F.: *Physiol. Plant.* 7, 1954.
37. Tromp de Haas R. W., Tollens B.: *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 286, 1895.
38. Tschirch A.: *Ber. Dtsch. Pharm. Ges.*, 17. 237, 1907.