

*Krystyna Rybka*

*Zakład Biochemii i Fizjologii Roślin, IHAR Radzików*

## **Struktura i właściwości polisacharydów nieskrobiowych ziarna zbóż**

Nieskrobiowe polisacharydy roślinne — homo- i heteropolimery pentoz, heksoz i kwasów uronowych tworzą zręby strukturalne komórek roślinnych, stanowią materiał zapasowy, warunkują reakcje między komórkami, pełnią rolę receptorów, wreszcie wykazują właściwości regulacyjne, a także po spożyciu oddziałują na metabolizm człowieka i zwierząt.

### **Skład i zmienność gatunkowa polisacharydów nieskrobiowych ziarna zbóż**

---

Zawartość i skład polisacharydów nieskrobiowych zależą od budowy anatomicznej ziarna zbóż, grubości okrywy nasiennej i warstwy aleuronowej, a także grubości ścian komórek bielma, stopnia lignifikacji okrywy nasiennej oraz stosunku wielkości bielma do wielkości zarodka. Grubość ścian komórek bielma waha się od 0,25  $\mu\text{m}$  u ryżu do 1,8  $\mu\text{m}$  u pszenicy i 2,3  $\mu\text{m}$  u jęczmienia. U owsa, ryżu i wielu gatunków jęczmienia — w przeciwieństwie do pszenicy, żyta, kukurydzy i sorga, a także pewnych gatunków jęczmienia, ziarno podczas omłotu pozostaje zamknięte w plewach. W ziarnie pszenicy występuje jedna warstwa aleuronowa, żyta i jęczmienia — trzy, a w ziarnie ryżu — siedem warstw aleuronowych. Różnice te znajdują swoje odbicie w ilości i składzie polisacharydów nieskrobiowych całego ziarna.

Granica między tkankami pochodzenia matcznego i ojcowskiego przebiega wzdłuż zewnętrznej strony warstwy aleuronowej. Zewnętrzne tkanki ziarniaka pochodzenia matcznego są zgrubiałe i zlignifikowane. Zawartość ligniny może dochodzić w nich do 20% [48]. Ponadto heteroksyłany w ścianach tych tkanek zawierają do 9% heksoz i kwasu galakturonowego, w tym kwasu 4-O-metyloglukuronowego, którego zawartość może dochodzić do 90% całkowitej zawartości glukoronianu [20].

Nie zlignifikowane ściany komórek warstwy aleuronowej i bielma składają się głównie z arabinoksyłanów, (1 $\rightarrow$ 3,1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-glukanów oraz niewielkiej ilości celulozy, heteromannanów i zestyfikowanych kwasów fenolowych. Ilości pektyn, ksy-

loglukanów czy bogatych w hydroksyprolinę glikoprotein są znikome. Wyjątek stanowi ziarno ryżu, który zawiera większe ilości tych składników [20, 49].

Należy również podkreślić różnice występujące w ilości i składzie cukrów ekstrahowanych z ziarna zbóż 80-procentowym etanolem: sacharozy, fruktanów oraz fruktozylowych i galaktozylowych pochodnych sacharozy. Oba ostatnie rodzaje polisacharydów występują w ziarnie jęczmienia, żyta i pszenicy. W ziarnach owsa występuje tylko drugi z wymienionych oligomerów. Żyto charakteryzuje się największą zawartością rozpuszczalnych cukrów (około 3%), w tym cukrów o stopniu polimeryzacji  $D.P. > 6$ , wyższym niż w ziarnie innych zbóż [26].

Jakkolwiek podstawowymi składnikami ścian ziarna zbóż są arabinoksylany i  $\beta$ -D-glukany, to wzajemny stosunek ilości tych polimerów jest zależny od gatunku i waha się od znikomych w ziarnie ryżu — do około 10 w ziarnie pszenżyta i pszenicy (tab.1). Różnice te są spowodowane przede wszystkim różną zawartością  $\beta$ -glukanu, która w ziarnie jęczmienia i owsa jest 5 do 6 razy większa niż w ziarnie pszenżyta i pszenicy [13]. Udział kwasów uronowych w ziarnie zbóż waha się od 0,02% w ziarnie pszenicy do 0,4% u jęczmienia [24].

**Tabela 1.** Zawartość arabinoksylianów i  $\beta$ -glukanów w ziarnie zbóż (% suchej masy) [24]

Zboże	Arabinoksylany [%]	$\beta$ -glukany [%]	Arabinoksylany/ $\beta$ -glukany
Jęczmień	5,7	4,4	1,3
Owies	7,6	3,4	2,3
Żyto	8,5	1,2	7,1
Pszenżyto	7,1	0,7	10,1
Pszenica	6,6	1,2	5,5

Zawartość arabinoksylianów, jak i  $\beta$ -glukanów zależy w ogromnej mierze zarówno od genotypu, jak i warunków środowiska [25, 33, 45, 46]. W wielu laboratoriach stwierdzono wysoce znamiennej zależność między zawartością tych polimerów a czynnikami środowiskowymi. I tak w ziarnie jęczmienia zawartość  $\beta$ -D-glukanu wahała się od 3,0% w odmianach skandynawskich do 5,6% w odmianach kanadyjskich [4]. W 23 odmianach badanych przez Alexandra i Fisha [2] zawartość  $\beta$ -D-glukanu wynosiła od 3,0 do 9,0% suchej masy ziarna. U owsa zakres zmienności wynosił 1,5–3,6% [4], a według Bengtssona i Amana [11] wahał się od 3,6 do 8,6%. W ziarnie pszenicy zawartość  $\beta$ -D-glukanu wynosiła 1,4–2,3%, a w ziarnie żyta 1,9–2,3% [17]. Zmienność dotycząca zawartości arabinoksylianów kształtowała się następująco: w ziarnie pszenicy od 6,7% [30] do 8,9% [23] oraz żyta od 7,6% [11] do 11,2% [17].

Drugą podstawową cechą różnicującą ściany komórkowe ziarna zbóż jest, obok ilościowych różnic w składzie polisacharydów, rozpuszczalność w wodzie obu zasadniczych polimerów. Jest to jednocześnie cecha informująca o strukturze polimeru. Zawartość i struktura obu rozpuszczalnych polimerów decydują o właściwościach

biologicznych i technologicznych ziarna, gdyż warunkują lepkość zawiesin i ekstraktów. Czternastokrotny wzrost zawartości rozpuszczalnego  $\beta$ -glukanu prowadzi do zwiększenia lepkości jego roztworu o około 60%. Istniejące rozbieżności w wynikach analitycznych, w tym pomiarów lepkości [1, 51] roztworów polisacharydów nieskrobiowych, wpływają z braku jednolitych metod ekstrakcji (różna temperatura, czas ekstrakcji, udział enzymów). Dlatego też używany w literaturze termin "rozpuszczalność w wodzie" jest nieprecyzyjny [1, 52].

W ziarnie jęczmienia  $\beta$ -glukany rozpuszczalne stanowią 40–70% ogólnej ilości  $\beta$ -D-glukanów, czyli czterokrotnie więcej w porównaniu do rozpuszczalnych arabinoksylianów [24]. W ziarnie pszenicy i żyta ilość rozpuszczalnych  $\beta$ -D-glukanów jest znikoma [20]. W ziarnie owsa procent rozpuszczalnych  $\beta$ -D-glukanów jest w przypadku niektórych odmian porównywalny z wartościami podawanymi dla jęczmienia, jednakże lepkość tych polimerów jest mniejsza ze względu na różnice w masie cząsteczkowej i strukturze tych polimerów [51].

Rozpuszczalność arabinoksylianów ziarna zbóż jest również zróżnicowana w obrębie gatunków. W ziarnie owsa ilość rozpuszczalnych arabinoksylianów stanowi zaledwie 10–15% zawartości tych związków w ziarnie pszenicy i około 5% zawartości znajdującej się w ziarnie żyta [36], w którym ilość rozpuszczalnych arabinoksylianów jest trzykrotnie większa niż w ziarnie jęczmienia.

Lepkość, mierzona porównawczo w ekstraktach wodnych ziarna zbóż, przy przyjęciu lepkości ekstraktu wodnego z ziarna pszenicy jako 1, wynosi odpowiednio dla żyta, pszenżyta i jęczmienia 6,3, 1,8 i 2,4, co dowodzi, że lepkość ekstraktu żytniego jest spowodowana niemal wyłącznie przez arabinoksyliany. Lepkość ekstraktu jęczmienia, wywołana głównie przez rozpuszczalny  $\beta$ -glukan, jest natomiast 2,5-krotnie niższa [Rybka, dane niepublikowane].

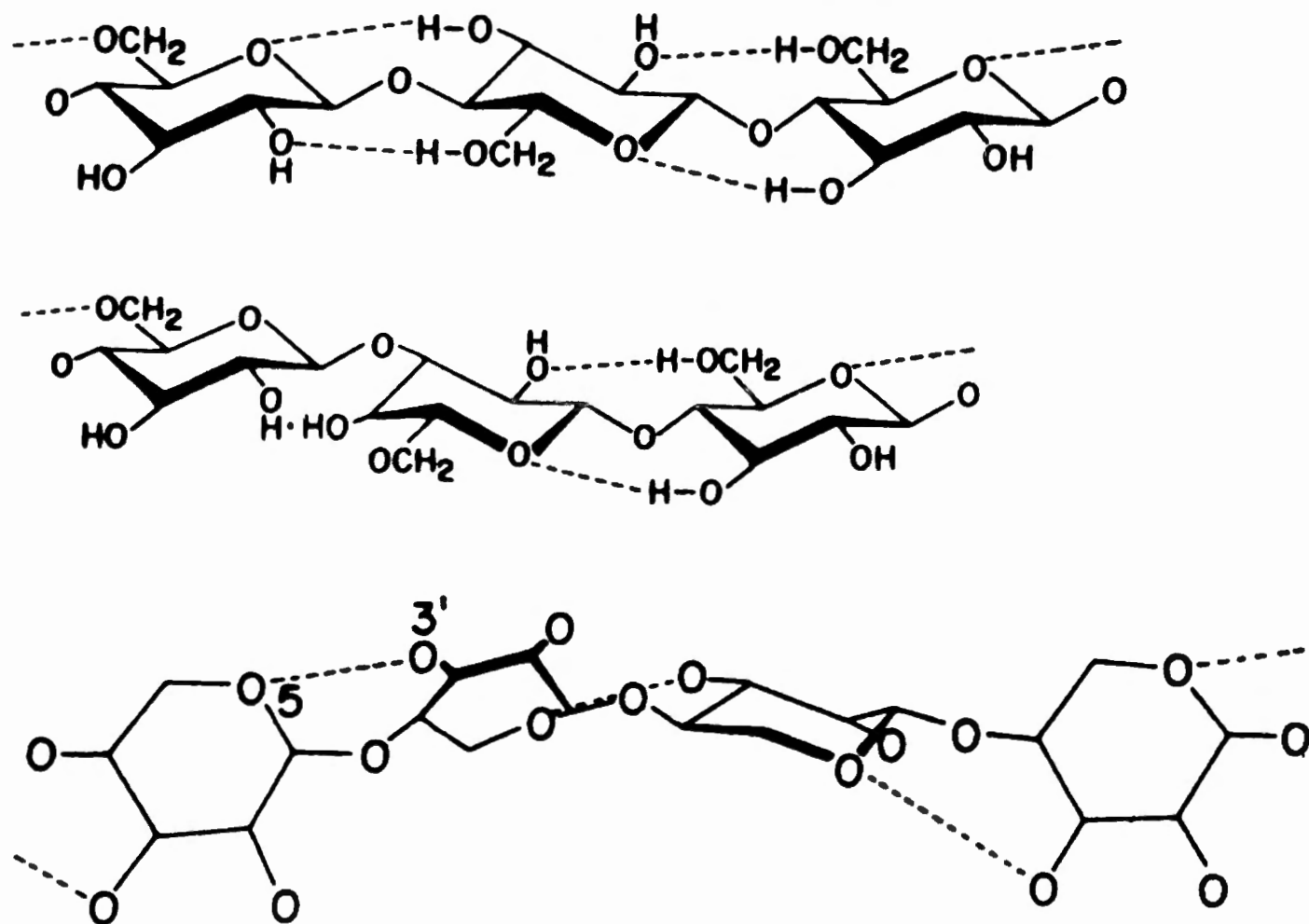
Lepkość rozpuszczalnych w wodzie homopolimerów  $\beta$ -D-glukanu i heteropolimeru — arabinoksylianu — nie wpływa z ładunku elektrycznego tych cząsteczek [20]. Dyskusja toczy się więc wokół odpowiedzi na pytanie, czy i w jakim stopniu rozpuszczalność w wodzie zależy od masy cząsteczkowej, asymetrii cząsteczki (spowodowanej w  $\beta$ -glukanie rozmieszczeniem wiązań 1→3 i 1→4, a w arabinoksylianie podstawników arabinozyliowych), czy też należy rozważyć ogólną konformację cząsteczki i jej międzycząsteczkowe zdolności asocjacyjne. Uzyskanie jednoznacznej odpowiedzi jest trudne, gdyż obydwa polimery występują jako mieszaniny związków o różnej masie i strukturze. Jednakże w ostatnich latach przeważa opinia, że o rozpuszczalności obu polimerów decyduje przede wszystkim układ przestrzenny cząsteczki. Zdaniem Woodwarda i in. [52] rozpuszczalność  $\beta$ -glukanu w wodzie nie jest wyznaczona przez stopień polimeryzacji czy asymetrię cząsteczki, lecz przez małe różnice strukturalne warunkujące trwałą agregację cząsteczek. Również zależność lepkości roztworów  $\beta$ -glukanu, jak i arabinoksylianu od wielkości i struktury cząsteczek nie jest całkowicie poznana. Wiadomo jednak, że lepkość roztworu jest proporcjonalna do wielkości cząsteczek, a lepkość arabinoksylianów jest większa od lepko-

ści  $\beta$ -glukanów. Jednakże podobną lepkość wykazują zarówno arabinoksylany o dużej masie, jak i arabinoksylany o mniejszej masie i mniejszej liczbie rozgałęzień, które w wyniku międzycząsteczkowych wiązań między nie podstawionymi pierścieniami ksylozy tworzą agregaty o dużej lepkości [5].

Zdaniem Perlina [43, 44] oraz Goldschmida i Perlina [22] arabinozylacja łańcucha ksyłanowego sprzyja rozpuszczalności; jednakże gdy stosunek arabinozy do ksylozy zmniejszy się do 1 : 0,5, rozpuszczalność już nie ulega zwiększeniu. Podstawniki arabinozylowe usztywniają łańcuch ksyłanowy, rozciągając helisę ksyłanu [5].

Lewoskrętna helisa ksyłanu o trzech jednostkach ksylozy na jeden skok jest bardziej elastyczna niż helisa celulozy [21, cyt. 20], gdyż występuje w niej tylko wiązanie wodorowe (P(5)--H-O(3')) między sąsiadującymi resztami ksyłozowymi. W łańcuchach celulozy są to dwa wiązania wodorowe między 02'--H-06' i 05'--H-03'. Usunięcie podstawników arabinozylowych powoduje wytrącenie ksyłanu [5]. "Celulozowe" fragmenty cząsteczki w  $\beta$ -glukanie (wiązanie 1→4), rozpuszczalne przez obecność wiązań (1→3), nie poddają się działaniu glukanazy i odszczepione — ulegają wytrąceniu z roztworu [20] (rys. 1).

Jakkolwiek większość badaczy [5, 31, 43, 44] uważa, że rozpuszczalne arabinoksylany charakteryzuje większa liczba arabinozylowych rozgałęzień bocznych, to



**Rysunek 1.** Fragmenty łańcuchów polimerów ścian komórkowych stabilizowanych wiązaniami wodorowymi w kolejności: celuloza, (1→3,1→4)- $\beta$ -glukan oraz arabinoksyłan

wyduje się, że nie liczba tych rozgałęzień, lecz ich rozmieszczenie w łańcuchu ksylanowym odgrywa zasadniczą rolę w ich rozpuszczalności [20]. Być może obserwowaną odwrotną zależność między rozpuszczalnością w wodzie a stopniem rozgałęzienia [6] można traktować jako potwierdzenie faktu, że stosunek arabinozy do ksylozy nie przesądza o rozpuszczalności arabinoksylianów [20, 37, 38].

## **Polidispersyjność i polimorfizm arabinoksylianów ziarna żyta i pszenicy**

---

Charakterystyka arabinoksylianów ziarna zbóż napotyka podstawowe trudności związane z preparatyką i izolacją tych polimerów. Inaktywacja enzymów ziarna przez zagotowanie, zapobiegająca depolimeryzacji, powoduje rozbicie wiązań wodorowych i asocjację cząsteczek arabinoksylianu [38]. Zastosowanie 80-procentowego etanolu w celu inaktywacji enzymów i ekstrakcji związków drobnocząsteczkowych pociąga za sobą koagulację białek i ich asocjację z polimerami cukrowymi, a także zmienia ekstrahowalność wodą skoagulowanych polimerów. Znamienne jest również, że nawet zliofilizowane ekstrakty wodne nie są całkowicie rozpuszczalne lub wymagają wielogodzinnego rozpuszczania [5, 31]. Ekstrakcja alkaliami (1,0–4,5 N NaOH) powoduje rozerwanie wiązań wodorowych, jonizację i w konsekwencji zmiany konformacyjne, które prowadzą do rozerwania wiązań kowalencyjnych [20], np. międzycząsteczkowych wiązań estrowych przez kwas ferulowy, i połączeń z kwasami uronowymi i białkami, co zmienia obraz dyspersyjności, a także skład analizowanych arabinoksylianów.

Próba frakcjonowania polidispersyjnych arabinoksylianów ziarna pszenicy jest analiza odrębnych anatomicznych frakcji ziarna wyodrębnionych w 70-procentowym etanolu ścian zewnętrznej owocni [37], otrąb [15] czy mąki o różnym stopniu przemiału [42, 28]. Żadna jednak z tych frakcji ziarna nie jest jednorodna i zastrzeżeń dotyczące izolacji arabinoksylianów, np. delignifikacji, istnieją nadal [29, 31]. Jeszcze mniej dokładnie jest zdefiniowana frakcja ziarna otrzymywana przez mechaniczne oddzielenie galaretowatej masy (ang. tailing sludge), osiadającej przy rozdzielaniu ekstraktu wodnego [6, 28]. Stąd brak pełnej informacji na temat polidispersyjności arabinoksylianów, tym istotniejszej, że lepkość roztworów rzutuująca na właściwości fizjologiczne i technologiczne zależy między innymi od wielkości cząsteczki. Ostatnio wysunięte przypuszczenie Bengtssona i in. [12], mówiące, że polimery o różnej masie różnią się stopniem i charakterem podstawników (mono- i dwupodstawione reszty ksylanowe), czyni informację na temat polidispersyjności szczególnie ważną.

Rozpiętość masy cząsteczkowej arabinoksylianu Mares i Stone [38] szacowali na dwa rzędy wielkości — od  $8 \cdot 10^4$  do  $5 \cdot 10^5$  Da. Wyniki frakcjonowania arabinoksylianów alkoholem [16, 28], siarczanem amonu [36, 37], czy też frakcjonowanie

metodami chromatograficznymi [27, 28, 32] wskazują na polidispersyjność arabinoksylianów. W poszczególnych wyizolowanych frakcjach wyrażają się one różnym (od 1 : 1 do 1 : 11) stosunkiem arabinozy do ksylozy, a także niesymetrycznym charakterem profilów elucyjnych.

Autorzy są zgodni w twierdzeniu, że średnia masa cząsteczkowa rozpuszczalnych w wodzie arabinoksylianów ziarna żyta jest większa niż pszenicy. Mierzona szybkością sedymentacji przez Podrazky'ego [cyt. 20] wynosi 173 000 Da przy stopniu polimeryzacji (D.P.) 1311, a pszenicy 38 000 Da i D.P. 294. Natomiast masa cząsteczkowa rozpuszczalnych arabinoksylianów, oznaczana metodą osmometryczną, w ziarnie żyta waha się od 120 000 do 133 000 Da, w ziarnie pszenicy od 22 000 do 119 000 Da, przy stopniu polimeryzacji w ziarnie żyta od 909 do 1008 i w ziarnie pszenicy od 167 do 901 [cyt. 20]. Dane są zbliżone do wyników uzyskanych przez Meusera [40] i Hoffmana [28].

Wstępną, porównawczą informację o polimerach ścian komórkowych żyta i pszenicy można uzyskać analizując obrazy mikroskopowe ich ziaren. Analiza za pomocą mikroskopii elektronowej wskazuje, iż ściany komórek bogatej w białko warstwy aleuronowej w ziarniakach żyta ulegają autolizie w stopniu znacznie mniejszym niż ściany analogicznych komórek ziarna pszenicy [47].

Inne jest również rozmieszczenie pentoz w ziarnie żyta i pszenicy. Porównawcze wyniki uzyskane przez Rakowską i in. [47] na temat rozmieszczenia rozpuszczalnych, niestrawnych polisacharydów, których głównym składnikiem są pentozy, wykazały, że we frakcjach wymiałowych ziarna żyta (prócz frakcji  $<85 \mu\text{m}$ ) polisacharydy te rozmieszczone są równomiernie. W ziarnie pszenicy natomiast zawartość rozpuszczalnych, niestrawnych *in vitro* polisacharydów jest około trzykrotnie mniejsza niż w mące o różnych stopniach wymiału i w otrębach [47].

Arabinoksyliany ścian okrywy nasiennej, powiązane z ligninami i białkiem ścian komórkowych, są w większości nierozpuszczalne w wodzie [48]; natomiast rozpuszczalnych w wodzie jest około 30% arabinoksylianów warstwy aleuronowej [9].

---

## Struktura

Badania nad strukturą arabinoksylianów zbóż datują się od wczesnych lat pięćdziesiątych [8, 43, 44]. Od dawna też wiadomo, co zostało wielokrotnie potwierdzone, że cząsteczki ksylozy o konformacji  $\beta$  powiązane wiązaniami 1 $\rightarrow$ 4 w łańcuchu ksylianowym mają konfigurację piranozową, natomiast podstawniki arabinozylowe — furanozową, dzięki czemu są łatwo odszczepiane w środowisku słabego kwasu. Dawno już też stwierdzono, że podstawowym atomem węgla ksylozy łączącym arabinozę jest węgiel 3 [22]. Wykryto również istnienie podstawników arabinozylowych przy węglu 2, a także 2 i 3 tej samej cząsteczki ksylozy [10]. Ulegają one odszczepieniu w środowisku rozcieńczonego kwasu łatwiej niż cząsteczki arabinozy

z monopodstawionymi pierścieniami ksylozy. Obecność pojedynczego podstawnika arabinozyloвого przy drugim atomie węgla ksylozy [5, 20] dotyczy w głównej mierze arabinoksylianów o mniejszej rozpuszczalności w wodzie [27]. Podzielone są zdania na temat częstotliwości występowania krótkich, bocznych łańcuchów arabinozyloowych, zawierających ksylozę, galaktozę oraz kwasy uronowe [16, 20].

Stopień podstawienia i charakter podstawników łańcucha ksylanowego określany jest na podstawie analizy produktów hydrolizy po uprzedniej metylacji, połączonej często z utlenianiem nadjodanem [3]. Analizie poddawany jest wyizolowany arabinoksylian, jego frakcje chromatograficzne lub frakcje wytrącone w różnych stężeniach siarczanu amonu lub etanolu.

W badaniach nad sekwencją podstawników arabinozyloowych analizowane są produkty częściowej hydrolizy kwaśnej lub enzymatycznej. Frakcje arabinoksylianów lub uzyskanych z nich oligosacharydów poddawane są analizie spektroskopowej.

Uzyskanie jednoznacznej, porównywalnej informacji na temat arabinozylacji łańcucha ksylanowego w ziarnie żyta i pszenicy jest trudne, gdyż większość uzyskanych preparatów jest heterogenna i reprezentuje różne populacje arabinoksylianów o różnym składzie i strukturze. Przykładem jest różnorodność arabinoksylianów ekstrahowanych wodą z mąki pszennej, o wysokim wymiale, przez Hoffmana i in. [28]. Autorzy na podstawie wyników analizy metylacyjnej i spektroskopii  $^{13}\text{C}$  NMR grupowali arabinoksyliany na podstawie różnic zarówno w stosunku arabinozy do ksylozy, jak i w stosunku 2,3,4-trój-, 3,4-dwu- i 4-jednopodstawionych ksyloz. Innym interesującym przykładem są wyniki badań Bengtssona i in. [12], którzy wykazali, że stosunek arabinozy do ksylozy w rozpuszczalnym w wodzie arabinoksylianie, z 28 odmian żyta pochodzących z 4 krajów, jest praktycznie taki sam i waha się od 1 : 1,4 do 1 : 1,7. Natomiast stosunek dwóch głównych, wyizolowanych z nich frakcji, różniących się charakterem podstawników (O-3 i O-2 ksylozy), jest bardzo zróżnicowany i waha się od 1,1 do 2,8.

Porównywalną metodę zastosowano w izolacji arabinoksylianów otrąb pszennych [15] i żytnich [18], polegającą na ekstrakcji po uprzednim usunięciu ligniny, skrobi i pektyn. Okazało się, że we frakcji arabinoksylianu z zewnętrznej warstwy owocni ziarna pszenicy (nazwanej przez autorów rozpuszczalną, tj. strąconą z ekstraktu etanolem) 22% łańcucha ksylanowego jest nie podstawione, 37% zawiera jeden podstawnik przy O-2 lub O-3, natomiast 41% ksylozy ma podwójne podstawniki (O-2 i O-3). Arabinoksylian z odpowiadającej frakcji otrąb żytnich zawiera 41% ksylozy nie podstawionej, 33% podstawionej jedną cząsteczką arabinozy i 26% podstawionej dwiema cząsteczkami. Czy różnice te należy przypisywać różnicom rodzajowym, innym składom arabinoksylianów otrąb, czy jest to wynikiem tego, że francuscy badacze stosowali 4-procentowy wodorotlenek sodu, a słowaccy 1-procentowy roztwór wodorotlenku amonu?

Stopień arabinozylacji ksylanu, podawany przez różnych autorów, jest różny; w głównej frakcji arabinoksylianu rozpuszczalnego w wodzie, wyizolowanej z ziarna

żyta, stosunek zawartości arabinozy do ksylozy wynosi 1 : 2,1, przy czym — zdaniem autorów — 50% cząsteczek ksylozy jest nie podstawionych, a tylko 2% ma podwójne podstawniki [11]. Natomiast Fincher i Stone [20] podają, że arabinoksyłany ekstrahowane wodą z komórek aleuronowych charakteryzuje wyższy stopień arabinozylacji wyrażony stosunkiem Ara: Xyl = 1 : 1,4–1,5. Jest on przy tym nieznacznie mniejszy niż w arabinoksyłanach ekstrahowanych alkaliami (Ara : Xyl = 1 : 1,2–1,4) [10]. Stosunek Ara/Xyl arabinoksyłanów bielma pszenicy ekstrahowanych wodą i alkaliami — według Maresa i Stona [37] oraz Finchera [19] — jest bardzo podobny. W obszernym artykule przeglądowym Fincher i Stone [20] podają, że według jednych autorów arabinoksyłany z zewnętrznych, zliżnifikowanych warstw zawierają niewiele podstawników arabinozyłowych, według innych arabinoksyłany z tych samych tkanek są silnie rozgałęzione. Sumując te rozbieżne wyniki, Fincher i Stone [20] podkreślają, że ich zdaniem brak jest zasadniczych różnic w stopniu arabinozylacji ksyłanu pochodzącego z różnych tkanek ziarna. Stąd wypływa wniosek akceptowany przez wielu autorów, że w określaniu struktury łańcucha ksyłanu zasadnicze znaczenie ma sekwencja podstawników w łańcuchu. Informacja na ten temat opiera się na analizie oligosacharydów otrzymanych drogą hydrolizy arabinoksyłanu.

Fragmentacja ksyłanu za pomocą kwasu niesie ryzyko zniekształceń w związku z możliwością hydrolizy łańcuchów bocznych ksyłanu. Zastosowanie hydrolizy enzymatycznej jest uwarunkowane czystością endoksyłanazy i brakiem czynności arabinofuranozydazy, ksylozydazy, a także galaktozydazy [14, 34, 35,]. Ponadto istnieje niebezpieczeństwo transglukozyzacji, na co zwracali uwagę McCleary i Matheson [39].

Do prawidłowego odczytania konstrukcji łańcucha ksyłanowego, na co zwracali uwagę już Goldschmid i Perlin [22], ważna jest znajomość miejsca hydrolizy łańcucha. Zdaniem tych autorów — oczyszczona przez nich endoksyłanaza *Streptomyces* rozrywała wiązanie między podstawnikami arabinozyłowymi tylko wówczas, gdy były one oddzielone od siebie co najmniej dwiema nie rozgałęzionymi jednostkami ksyłanowymi. Najczęściej miejscem wiązania enzymu był 5–6-członowy ksyłan. Te same enzymy z różnych źródeł wykazują różną specyficzność [40]. Przykładem wpływu układu przestrzennego podstawników jest to, że wyizolowana arabinofuranozydaza z *Dichomitus squalens* rozkłada arabinoksyłan owsa w 32%, z otrąb pszennych w 4%, a glukuronoarabinoksyłan słomy pszennej w 42% [16].

Z wyżej wymienionych powodów powodzenie w ustalaniu sekwencji różnego typu podstawników w łańcuchach ksyłanu zależy od dysponowania czystymi enzymami o wysokiej specyficzności substratowej — na wzór enzymów restrykcyjnych, stosowanych w ustalaniu sekwencji zasad w kwasach nukleinowych [7]. Zadanie to jest z pewnością trudniejsze niż w przypadku kwasów nukleinowych. Na uwagę zasługuje przy tym hipoteza ostatnio sformułowana przez Bengtssona i Amana [3, 11, 12], że rozmieszczenie podstawników w kolejnych cząsteczkach ksylozy nie jest przypadkowe, lecz uporządkowane.



Być może modele chemiczne struktury ksylanu z niefizjologicznymi podstawnikami [41] lub symulowane modele komputerowe mogłyby być pomocne w ustaleniu zależności między konformacją arabinoksylanu, a jego właściwościami fizycznymi i fizjologicznymi.

## Podziękowanie

Pani Profesor dr hab. Konstancji Raczyńskiej-Bojanowskiej serdecznie dziękuję za wnikliwą dyskusję problemu.

## Literatura

---

- [1] Aastrup S. 1979. The relationship between the viscosity of an acid lous extract of barley and its  $\beta$ -glucan content. *Carlsberg Res. Commun.* **44**: 381–393.
- [2] Alexander H.P., Fish J. 1984. Total  $\beta$ -glucan content of 23 barley varieties from the 1983 harvest. *J. Inst. Brew.* **90**: 65–66.
- [3] Aman P., Bengtsson S. 1991. Periodate oxidation and degradation studies on the major water soluble arabinoxylan in rye grain. *Carbohydr. Polym.* **15**: 405–414.
- [4] Aman P., Graham J. 1987. Analysis of total and insoluble mixed-linked (1 $\rightarrow$ 3,1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-glucans in barley and in oats. *J. Agric. Food Chem.* **35**: 704–709.
- [5] Andrewartha K.A., Phillips D.R., Stone B.A. 1979. Solution properties of wheat flour arabinoxylans and enzymically modified arabinoxylans. *Carbohydrate Res.* **77**: 191–204.
- [6] Antoniou T., Marquardt R.R., Cansfield P.E. 1981. Isolation, partial characterization and antinutritional activity of a factor (pentosans) in rye grains. *J. Agric. Food. Chem.* **29**: 1240–1247.
- [7] Aspinall G.O. 1987. Chemical modification and selective fragmentation of polysaccharides. *Chemical Research* **20**: 114–120.
- [8] Aspinall G.O., Sturgeon R.J. 1957. The constitution of an arabinoxylan from rye flour. *J. Chem. Soc. Part IV*, 4469–4471.
- [9] Bach Knudsen K.E., Borg Jensen B., Andersen J.O., Hansen J. 1991. Gastrointestinal implications in pigs of wheat and oat fractions. 2. Microbial activity in the gastrointestinal tract. *Brit. J. Nutr.* **65**: 233–248.
- [10] Bacic A., Harris P.J., Stone B.A. 1988. Structure and function of plant cell walls. W: *The Biochemistry of Plants*, t. 14, 297–371, wyd. J. Preiss, Ac. Press Inc. New York.
- [11] Bengtsson S., Aman P. 1990. Isolation and characterization of water-soluble arabinoxylans in rye grain. *Carbohydrate Polymers* **12**: 267–277.
- [12] Bengtsson S., Aman P., Andersson R.E. 1992. Structural studies on water-soluble arabinoxylans in rye grain using enzymatic hydrolysis. *Carbohydrate Polymers* **17**: 277–284.
- [13] Beresford G., Stone B.A. 1983 (1-3) (1-4)- $\beta$ -D-glucans content of Triticum grains. *J. Cereal Sci.* **1**: 111–114.
- [14] Biely P., Kratky Z., Vrsanska M. 1981. Substrate-binding site of endo-1,4- $\beta$ -xylanase of the yeast *Cryptococcus albidus*. *Can J. Biochem.* **129**: 559–564.
- [15] Brillouet J.-M., Joseleau J.-P., Utile J.-P., Lelivere D. 1982. Isolation, purification and characterization of a complex heteroxylan from industrial wheat bran. *J. Agric. Food Chem.* **30**: 488–495.
- [16] Brillouet J.-M., Moulin M. 1985. Production, purification and properties of an  $\alpha$ -arabinofuranosidase from *Dichomitus squalens* *Carbohydr. Res.* **144**: 113–126.

- [17] Delcour, J. A., Vauhamel S., DeGeest C. 1989. Physico-chemical and functional properties of rye nonstarch polysaccharides. I. Colorimetric analysis of pentosans and their relative monosaccharide constitutions in fractionated (milled) rye products. *Cereal Chem.* **66**: 107–111.
- [18] Ebringerova A., Hromadkova Z., Petrakova E., Hricovini M. 1990. Structural studies of a water-soluble L-arabino-D-xylan from rye bran. *Carbohydr. Res.* **207**: 57–56.
- [19] Fincher G.B. 1975. Morphology and chemical composition of barley endosperm cell walls. *J. Inst. Brew.* **81**: 116–122.
- [20] Fincher G.B., Stone B.A. 1986. Cell walls and their components in cereal grain technology. *Adv. Cereal Sci. Technol.* **8**: 207–295.
- [21] Gardner K.H., Blackwell J. 1974. The structure of native cellulose. *Biopolymers* **13**: 1975–2001.
- [22] Goldschmid H.R., Perlin A.S. 1963. Interbranch sequences in the wheat arabino-xylan. Selective enzymolysis studies. *Can. J. Chem.* **41**: 2272–2277.
- [23] Hashimoto S., Sogren M.D., Pomeranz Y. 1987. Cereal pentosans. Their estimation and significance. *Cereal Chem.* **64**: 30–42.
- [24] Henry R.J. 1985. A comparison of the non-starch carbohydrates in cereal grains. *J. Sci. Food Agric.* **36**: 1243–1253.
- [25] Henry R.J. 1986. Genetic and environmental variation in the pentosan and  $\beta$ -glucan contents of barley and their relation to malting quality. *J. Cereal Sci.* **4**: 269–277.
- [26] Henry R.J., Saini H.S. 1989. Characterization of cereal sugars and oligosaccharides. *Cereal Chem.* **66**: 362–365.
- [27] Hoffman R.A., Kamerling J.P., Vliegthart J.F.G. 1992. Structural features of a water-soluble arabinoxylan from the endosperm of wheat. *Carbohydrate Res.* **226**: 303–311.
- [28] Hoffman R.A., Roza M., Maat J., Kamerling J.P., Vliegthart J.F.G. 1991. Structural characteristics of the cold-water-soluble arabinoxylan from the white flour of the soft wheat variety Kadet. *Carbohydrate Polym.* **15**: 415–430.
- [29] Holloway W.D., Grieg R.I. 1984. Water holding capacity of hemicellulose from fruits, vegetables and wheat bran. *J. Food Sci.* **49**: 1632–1633.
- [30] Hong B.H., Rubenthaler G.L., Allan R.E. 1989. Wheat pentosans. II. Estimating kernel hardness and pentosans in water extract by NIR. *Cereal Chem.* **66**: 374–377.
- [31] Hromadkova Z., Ebringerova A., Petrakova E., 1987. Structural features of rye-bran arabinoxylan with a low degree of branching. *Carbohydr. Res.* **163**: 73–79.
- [32] Izydorczyk M., Biliaderis C.G., Bushuk W. 1991. Comparison of the structure and composition of the water-soluble pentosans from different wheat varieties. *Cereal Chem.* **68**: 139–144.
- [33] Karlsson, 1985. Pentosans in rye. Eucarpia Meeting, Rostanga, Szwecja, 11–13 czerwca.
- [34] Konno H., Yamasaki Y., Katoh K. 1987. Purification of an  $\alpha$ -L-arabinofuranosidase from carrot cell cultures and its involvement in arabinose-rich polymer degradation. *Physiol. Plant.* **69**: 405–412.
- [35] Kubackova M., Karacsonyl S., Bilisics L., Toman R. 1979. On the specificity and mode of action of xylanase from *Tra hirsuta* (Wulf) Pilar. *Carbohydr. Res.* **76**: 177–88.
- [36] Macarthur L.A., D'apponia B.L. 1980. Comparison of non-starchy polysaccharides in oats and wheat. *Cereal Chem.* **57**: 39–45.
- [37] Mares D.J., Stone B.A. 1973a. Studies on wheat endosperm. I. Chemical composition and ultrastructure of the cell walls. *Aust. J. Biol. Sci.* **26**: 793–812.
- [38] Mares D.J., Stone B.A. 1973b. Studies on wheat endosperm. II. Properties of the wall component and studies on their organization in the wall. *Aust. J. Biol. Sci.* **26**: 813–830.
- [39] McCleary B. V., Matheson N. K. 1986. Enzymic analysis of polysaccharide structure. *Adv. Carbohydr. Chem.* **44**: 147–165.
- [40] Meuser F., Suckov P., Abdel-Gawad A. 1986. Chemisch-physikalische Charakterisierung von Roggenpentosanen. *Getreide Mehl und Brot* **40**: 198–204.
- [41] Nieduszyński I.A., Marchessault R.H. 1972. Structure of  $\beta$ -D(1 $\rightarrow$ 4')-Xylan Hydrate. *Biopolymers* **10**: 1345–1355.

- [42] Nyman M., Siljestrom M., Pedersen B., Bach-Knudsen K.E., ASP N.G., Johansson C.G., Eggum B.O. 1984. Dietary fiber content and composition in six cereals at different extraction rates. *Cereal Chem.* **61**: 14–19.
- [43] Perlin A.S. 1951a. Isolation and composition of the soluble pentosans of wheat flour. *Cereal Chem.* **27**: 60–66.
- [44] Perlin A.S. 1951b. Structure of the soluble pentosans of wheat flours. *Cereal Chem.* **28**: 370–381.
- [45] Pettersson D., Aman P. 1987. The variation in chemical composition of triticales grown in Sweden. *Acta Agric. Scand.* **37**: 20–26.
- [46] Plaami S., Saastamoinen M., Kumpulainen J., 1989. Effect of variety and environment on dietary fibre content of winter rye in Finland. *J. Cereal Sci.* **10**: 209–215.
- [47] Rakowska M., Raczyńska-Bojanowska K., Macewicz J., Kupiec R., Duma Z. 1989. Non-digestible soluble compounds and grain structure of rye and wheat. *J. Cereal. Sci.* **9**: 159–168.
- [48] Selvendran R.R. 1985. The chemistry of plant cell walls. W: Dietary Fibre, str. 95–147, wyd. G.G. Birch, K.J. Parker, Applied Science Publishers, London.
- [49] Tan Kah-siew, Hosson T., Masuda Y., Kamisaka S. 1992. Involvement of cell-wall bound ferulic acid in light-induced decrease in growth rate and cell-wall extensibility of oryza coleoptile. *Plant Cell Physiol.* **33**: 103–108.
- [50] Wood P.J., Anderson J.W., Braaten J.T., Cave N.A., Scott F.W., Vachon C. 1990. Physiological effects of  $\beta$ -D-glucan rich fractions from oats. *Cereal Foods World* **34**: 878–882.
- [51] Wood P.J., Paton D., Siddiqui I.R. 1977. Determination of  $\beta$ -glucan in oats and barley. *Cereal Chem.* **54**: 524–533.
- [52] Woodward J.R., Philips D.R., Fincher G.B. 1988. Water-soluble (1 $\rightarrow$ 3,1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-glucans from barley (*Hordeum vulgare*) endosperm. Comparison of 40°C and 65°C soluble fractions. *Carbohydr. Polym.* **8**: 85–97.