

М. А. Тер-Карпетян, академик АН Армянской ССР, и А. М. Оганджян

Легкорастворимые пентозные олигосахариды растительных тканей

(Представлено 6. III. 1958)

В растительных тканях пентозы в основном входят в состав пектиновых веществ, растворимых в горячей воде, гемицеллюлоз, гидролизуемых разбавленными кислотами, и целлюлозы, расщепляющейся под действием концентрированных кислот (1-3).

Пентозы редко встречаются в свободном виде или в виде олигосахаридов, растворимых в 80% спирте или в холодной воде. Свободные пентозы в малом количестве найдены в листьях свеклы и кукурузы, а также в озимой соломе (4-6).

Пентозные олигосахариды, в частности дисахариды, найдены в растительных тканях и в выделениях (камеди, слизи и др.), в виде весьма устойчивых к действию кислот альдобиноновых соединений (2). Гидролиз последних в разбавленных кислотах (1N H₂SO₄ или HCl) совершается под давлением 1—2 атм в продолжение нескольких часов (7).

В настоящей работе показано существование пентозных олигосахаридов, растворимых в 80% спирте (что равносильно экстракции холодной водой) и гидролизуемых в мягких условиях, то есть в 0,5 N соляной кислоте, при температуре кипящей водяной бани в продолжение 1—2 часов.

Объектом исследования служили початки кукурузы (*zea mais*) в фазах молочной, молочно-восковой, восковой и технической спелости. Отобранные пробы были высушены при 70° и размолоты на лабораторной мельнице. Из каждой пробы отбиралась навеска и в колбе с обратным холодильником экстрагировалась кипящим 80% спиртом в продолжение одного часа. Часть спиртового экстракта подвергалась гидролизу в 0,5 N соляной кислоте на кипящей водяной бане, и через каждые полчаса определялось количество редуцирующих веществ до установления постоянной концентрации. По окончании гидролиза гидролизаты нейтрализовались выпаркой под вакуумом, и спиртовые экстракты до и после гидролиза хроматографировались на бумаге. На исходные точки хроматографической бумаги были нанесены заранее рассчитанные объемы экстрактов, содержащих равные количества редуцирующих веществ. Таким образом, создавалась возможность про-

следить за ходом количественных и качественных изменений моносахаридов спиртовых экстрактов.

Результаты определений углеводных фракций приводятся в табл. 1.

Таблица 1

(В процентах от абсолютно сухого вещества)

Углеводные фракции	Фазы спелости початков			
	молочная	молочно-восковая	восковая	техническая
Моносахариды, экстрагированные спиртом	5,87	10,91	4,64	4,85
Дисахариды и олигосахариды, экстрагированные спиртом	3,99	4,64	5,05	1,00
Крахмалистые полисахариды, экстрагирован. горячей водой	9,99	11,61	13,18	8,15
Гемицеллюлозная фракция	22,73	30,74	37,18	37,37
Целлюлозная фракция	16,26	11,97	9,50	11,40
Сумма углеводов	58,84	69,87	69,55	62,77
Лигнин	7,33	5,14	3,73	6,17
Сумма углеводов и лигнина	66,17	75,01	73,28	69,94

Данные таблицы 1 показывают динамику накопления углеводных фракций в початках в целом при последовательных фазах спелости.

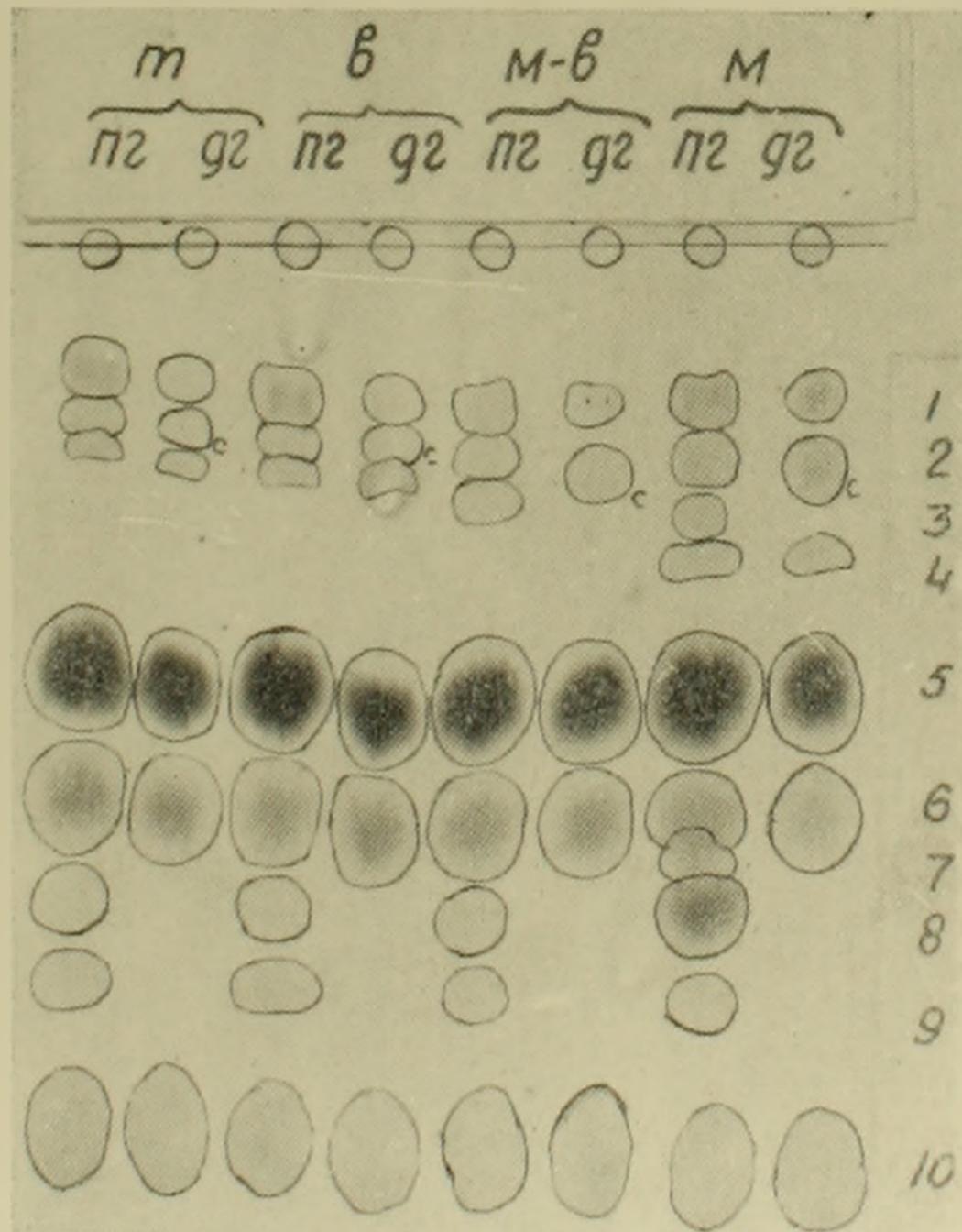
Процентное содержание моносахаридов доходит до своего максимума в молочно-восковой спелости, а ди- и олигосахаридов — в восковой спелости, после чего их содержание уменьшается.

Содержание гемицеллюлоз постепенно увеличивается до фазы полной спелости. Количество целлюлозы максимально в фазе молочной спелости и в последующих трех фазах уменьшается. Количество лигниноподобных веществ низко и не превышает 7%.

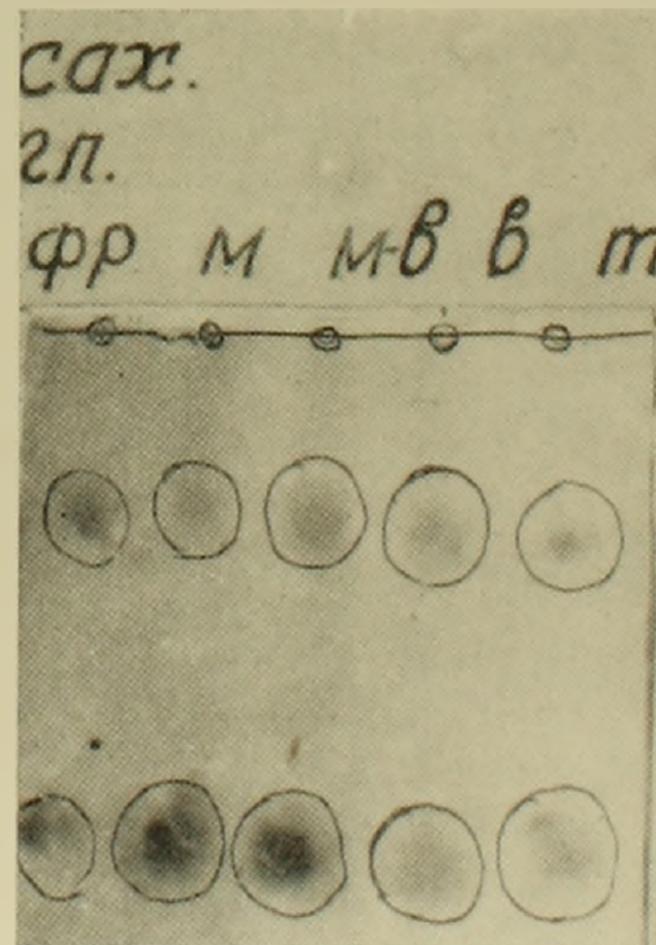
Результаты хроматографического исследования спирторастворимых сахаров даны в табл. 2 и на хроматограммах 1, проявленной фталатом анилина, и 2, проявленной резорцином (для кетоз).

Полученные данные показывают в спиртовых экстрактах початков кукурузы наличие 10 разных сахаров или их производных (уроновые кислоты и др.), из которых идентифицированы сахароза (пятно 2), глюкоза (пятно 5), фруктоза (пятно 6), арабиноза (пятно 7), ксилоза (пятно 8) и рамноза (пятно 9). Пятно 1, вероятно, представляет уруновое соединение.

Основным результатом нашего исследования является установление в спиртовых экстрактах початков кукурузы наличия пентоз: арабинозы, ксилозы и рамнозы, которые проявляются после кратковре-



Хроматограмма 1



Хроматограмма 2.

Таблица 2

№№ пятен	Цвет пятен	Идентификация	Молочная		Молочно-восковая		Восковая		Техническая	
			до	после	до	после	до	после	до	после
1	Светло-коричневый	Не идентифицир.	+	+	+	+	+	+	+	+
2	.	Сахароза	++	-	++	-	++	-	++	-
3	.	Не идентифицир.	-	+	-	+	+	+	+	+
4	Коричневый	.	+	+	-	-	-	-	-	-
5	Темно-коричневый	Глюкоза	+++	++++	+++	++++	+++	++++	+++	++++
6	Светло-коричневый	Фруктоза	+++	+++	+++	+++	++	++	++	++
7	Фиолетовый	Арабиноза	-	++	-	-	-	-	-	-
8	.	Ксилоза	-	++	-	+	-	+	-	+
9	Коричневый	Рамноза	-	+	-	+	-	+	-	+
10	.	Не идентифицир.	следы							

менного гидролиза экстрактов и совершенно отсутствуют в пробах до гидролиза.

Этот факт показывает, что пентозы в спиртовых экстрактах находятся в виде соединений, блокирующих их редуцирующие группы. Основываясь на данных кислотного гидролиза, по которым концентрация редуцирующих групп увеличивается, можно полагать, что наиболее вероятной является связь пентоз в виде дисахаридов и олигосахаридов.

Обнаруженные формы пентозных олигосахаридов значительно отличаются от известных трудногидролизующих альдобиноновых кислот (⁷) и, насколько нам известно, являются до сих пор не описанными соединениями.

Наконец, полученные данные хроматографической идентификации показывают значительные изменения в содержании разных сахаров по фазам спелости початков. Так, содержание сахарозы и фруктозы достигает максимума в фазах молочной и молочно-восковой спелости, а в поздних стадиях их концентрация падает. Арабиноза проявляется только в фазе молочной спелости. Количество ксилозы максимально в фазе молочной спелости, после чего постепенно уменьшается. Следы рамнозы обнаружены во всех фазах спелости початков.

Армянский научно-исследовательский институт животноводства и ветеринарии МСХ Армянской ССР

**Բուսական հյուսվածքների գյուրալուծելի պենտոզային
օլիգոսախարիդները**

Բուսական հյուսվածքներում պենտոզները զլխավորապես մտնում են պեկտինային միացությունների, հեմիցելյուլոզաների և ցելյուլոզայի կազմի մեջ (1—3) և հազվադեպ են հանդիպում ազատ կամ 80 տոկոս ալկոհոլում լուծվող օլիգոսախարիդների վիճակում: Ազատ պենտոզների թիչ քանակություններ հայտնաբերված են ճակնդեղի տերևների, եղիպտացորենի և դարմանի մեջ (4—6): Բուսական հյուսվածքներում օլիգոսախարիդները գտնվում են զժվար հիդրոլիզվող ալդոբիոնային միացությունների ձևով:

Տվյալ աշխատության մեջ ցույց է տրված եղիպտացորենի կողրերի մեջ պենտոզային օլիգոսախարիդների առկայությունը, որոնք լուծվում են 80 տոկոս ալկոհոլում և ի տարբերություն ալդոբիոնային միացությունների, հեշտ են հիդրոլիզվում 0,5 N ազաթթվում 1—2 ժամվա ընթացքում: Հետազոտվել են եղիպտացորենի կաթնային, կաթնամոմային, մոմային և տեխնիկական հասունության կողրերի կծախաջրային ֆրակցիաների որոշման տվյալները բերված են 1 աղյուսակում: Սուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ կողրերի մեջ մոնոսախարիդների պարունակությունը մաքսիմալ է կաթնամոմային, իսկ դի- և օլիգոսախարիդներինը՝ մոմային հասունացման շրջանում:

Հեմիցելյուլոզայի պարունակությունը հասնում է մաքսիմումի լրիվ հասունացման շրջանում, իսկ ցելյուլոզայինը՝ կաթնային հասունության շրջանում, որը սակայն հետազայում պակասում է:

Ալկոհոլում լուծվող շաքարների խրոմատոգրաֆիկ ուսումնասիրության արդյունքները բերված են աղյուսակ 2-ում և 1 և 2 խրոմատոգրամաներում:

Գարգվում է, որ եղիպտացորենի կողրերի սպիրտային քամվածքները պարունակում են 10 տարբեր շաքարներ, որոնց թվում սախարոզա, գլյուկոզա, ֆրուկտոզա, արաբինոզա, քսիլոզա և ուամնոզա: Մեր հետազոտության հիմնական արդյունքը եղիպտացորենի կողրերի սպիրտային քամվածքում պենտոզները՝ քսիլոզայի, արաբինոզայի և ուամնոզայի հայտնաբերումն է: Նշված պենտոզները խրոմատոգրամաներում հայտնաբերվում են միայն սպիրտային քամվածքների հիդրոլիզված նմուշներում և բացակայում են ոչ հիդրոլիզվածներում: Այս արդյունքներից կարելի է եզրակացնել, որ նրանք գտնվում են միացությունների ձևով: Հիմնվելով հիդրոլիզի տվյալների վրա հավանական է, որ նրանք գտնվում են դիսախարիդների և օլիգոսախարիդների ձևով, որոնք տարբերվում են զժվար հիդրոլիզվող ալդոբիոնային թթուներից (7), և մեր կարծիքով, մինչև այժմ չնկարագրված միացություններ են:

Վերջապես խրոմատոգրաֆիկ անալիզները ցույց են տալիս շաքարների վերափոխումները եղիպտացորենի կողրերում բոտանիկական հասունացման շրջանների, այսպես՝ սախարոզայի և ֆրուկտոզայի քանակությունը հասնում է գագաթնային կաթնային և կաթնամոմային հասունացման շրջանում, իսկ քսիլոզայինը՝ կաթնային հասունացման շրջանում, որից հետո նվազում է: Արաբինոզա հայտնաբերված է միայն կաթնային հասունացման բոլոր շրջաններում:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1 Н. Н. Никитин, Химия древесины, М., 1951. 2 З. А. Роговин и Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, М., 1953. 3 А. G. Norman, The Biochemistry of cellulose, The Poryuronides and Lignin, Oxford, 1937. 4 Дейвис, Дейви, Соупер, J. Agric. Science, 6, 406, 1914. 5 Гельст, Петерсон, Фред, J. Agric. Research 23, 655, 1923. 6 В. Г. Панасюк и Г. Ф. Халаджи, Журнал прикладной химии, т. 11, № 2, 1938. 7 R. Whistler and Ch. Smart, Polysaccharide Chemistry, New-York, 1953.