

Hemicelulosas del Endosperma del Trigo

Q. I. JACINTO R. MUXÍ FRECCERO

Realizado en: Laboratorios de Industrias Químicas Walter E. Baethgen S. A.
Presentado en: Sección de Química Agrícola de las IV SESIONES
QUIMICAS RIOPLATENSES

The hemicellulose isolated from different wheat endosperms by pancreatin hydrolysis of starch and purification of the insoluble residue yielded upon hydrolysis xilose, arabinose, glucose and a little percent of an unknown composition product.

The percent of isolated hemicelluloses increases with the rise of the B fraction of wheat starch, and accordingly, the percent of xilose in the hemicellulose composition also increases.

Los polisacáridos se encuentran ampliamente difundidos en el reino vegetal y en el reino animal. Algunos de ellos como el almidón, glicógeno y liquenina constituyen los elementos de reserva de los vegetales y animales, otros como las gomas y los mucílagos no tienen funciones específicas, quedando finalmente un último grupo constituido por la celulosa, hemicelulosas y pectinas a los cuales se les denomina polisacáridos de estructura.

Un grupo de los polisacáridos de estructura lleva el nombre de hemicelulosas, nombre que fué propuesto por Schultze en el año 1892 para una serie de polisacáridos con propiedades diferentes a la celulosa y que forman parte del endosperma de los vegetales. Dicho autor propuso el nombre de hemicelulosas, pues consideraba a dichos polisacáridos como sustancias intermediarias en la formación de la celulosa.

Posteriormente, Norman definió las hemicelulosas como aquellos

polisacáridos constituyentes de las paredes celulares, que se pueden extraer del tejido de las plantas por un tratamiento de los mismos con álcalis diluïdos en frío o en caliente.

Indica además dicho autor que se trata de productos insolubles al agua y que frente a la acción de los ácidos minerales diluïdos a la ebullición, se desdoblán en él o en los monosacáridos que lo constituyen. Si la hidrólisis nos conduce a un solo monosacárido se denomina homopolisacárido; pero si, en cambio, la hidrólisis nos conduce a más de un monosacárido, se denominan heteropolisacáridos.

Como generalmente la fracción soluble en álcali del endosperma de los cereales nos conduce a más de un monosacárido, el grupo de polisacáridos estudiado corresponde a los heteropolisacáridos. Los monosacáridos separados luego de la hidrólisis son generalmente la xilosa, galactosa, arabinosa y glucosa, por lo cual el término propuesto por Schultze no es muy apropiado, a pesar de lo cual se le encuentra comúnmente en la literatura.

Las publicaciones referentes a las hemicelulosas del endosperma del trigo estudian dos tipos diferentes de hemicelulosas:

Hemicelulosas del endosperma del trigo solubles en agua;

Hemicelulosas del endosperma del trigo solubles en álcalis.

Si bien es cierto que las primeras de ellas no encuadran dentro de la definición que da Norman para las hemicelulosas, se utiliza dicho término (aclarando con el adjetivo solubles en agua) por la gran similitud en la composición que tienen ambas.

Así pues encontramos la descripción de las hemicelulosas solubles en agua en los trabajos de Freeman y Gortner ⁽¹⁾ y en los de Perlin ⁽²⁾ y el estudio de la constitución de dichas hemicelulosas en las publicaciones de Montgomery y Smith ⁽³⁾.

Las hemicelulosas solubles en álcalis, también llamadas pentosanas por dar por hidrólisis fundamentalmente pentosas, fueron descritas en varias publicaciones ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾, ⁽⁶⁾ y ⁽⁷⁾, correspondiendo también a Montgomery y Smith una reciente publicación dedicada al estudio de la constitución de dichas sustancias.

Estos autores llegan a la conclusión que dichas hemicelulosas forman un polisacárido altamente ramificado con una estructura similar a la que presentan las hemicelulosas solubles en agua.

En un trabajo anterior titulado "Contribución espectrofotométrica

al estudio de los jarabes de glucosa" (7) estudié las causas que provocan las coloraciones anormales en los jarabes de glucosa comercial obtenidos de la hidrólisis del almidón de trigo.

En dicho trabajo, indicaba que el almidón de trigo procedente del lavado de una masa de harina se halla formado por dos fracciones o tipos de almidones que presentan propiedades e impurezas adsorbidas diferentes.

Una, denominada en dicho trabajo con el nombre de Fracción A del almidón de trigo, decanta rápidamente formando una capa compacta. La otra que decantaba sobre ella, tiene un aspecto mucilaginoso y se le denominó Fracción B del almidón de trigo.

La diferencia fundamental entre dichas fracciones, radica en el tamaño de los gránulos de almidón y las impurezas que él adsorbe. La fracción A se halla formada por gránulos cuyo tamaño oscila entre las 20 y las 45 micras, mientras que la fracción B se halla formada por gránulos que oscilan entre las 5 y las 20 micras. Esta última fracción presenta además un porcentaje relativamente alto en hemicelulosas o pentosanas y sustancias nitrogenadas, mientras que en la fracción A los porcentajes de dichas impurezas son normales cuando se les compara con los que presentan otros almidones.

Los jarabes de glucosa comercial obtenidos por hidrólisis de la fracción A del almidón de trigo, presentan un color similar a los jarabes obtenidos a partir del almidón de maíz. En cambio, los jarabes obtenidos a partir de la fracción B del almidón de trigo son netamente coloreados.

A través de un estudio espectrofotométrico de dichos jarabes, llegué a la conclusión de que el color anormal que presentan los jarabes obtenidos de la fracción B era debido al alto porcentaje en hemicelulosas que acompañan a dicha fracción.

Con la finalidad de conocer la constitución de dicha fracción y poder luego estudiar la influencia que pueden tener los carbohidratos que la constituyen en la formación del color, efectué el trabajo que describo a continuación.

PREPARACION DE LAS HEMICELULOSAS

Para obtener las hemicelulosas del endosperma del trigo, comencé fraccionando la harina en sus dos constituyentes principales: el almi-

dón y el gluten. Dicha separación fué efectuada siguiendo la técnica descrita en mi trabajo anterior ⁽⁷⁾, la cual consiste fundamentalmente en formar una masa con la harina de trigo y agua, para finalmente lavar de ella el almidón.

De la suspensión de almidón en agua separé las dos fracciones del almidón de trigo mediante la filtración por diferentes mallas y en una centrifugación final.

Una vez separada la fracción B del almidón de trigo procedí a extraer de ella las hemicelulosas que la acompañan, para lo cual hidrolicé el almidón con pancreatina. Una vez comprobada la hidrólisis total del almidón (reacción con el yodo negativa), procedí a la purificación del residuo insoluble por disolución del mismo en hidróxido de sodio 0,5 N. Luego acidifiqué con ácido acético para precipitar finalmente las hemicelulosas con etanol.

METODOS ANALITICOS

En las determinaciones de proteínas, celulosa, pentosanas, cenizas, grasa y tamaño de los gránulos de almidón seguí las técnicas analíticas anunciadas en mi trabajo anterior ⁽⁷⁾.

En cuanto a la determinación de los carbohidratos que constituyen dichas hemicelulosas, seguí la técnica indicada por Gilles y Smith ⁽⁸⁾. Los pasos fundamentales de la misma son: hidrólisis y separación cromatográfica de los monosacáridos.

La hidrólisis fué efectuada con ácido sulfúrico normal y en baño de agua hirviendo durante 24 horas. Luego se pasó el hidrolizado por una columna que contenía una resina intercambiadora de cationes (Amberlita IR105) para pasar finalmente por otra columna rellena con una resina intercambiadora de aniones (Duolita A). El licor neutro que efluyó de la última columna se concentró al vacío para preparar con él la solución para la cromatografía (solución en etanol al 50 %).

El cromatograma fué desarrollado usando la técnica descendente con una mezcla de Butanol-Etanol-Agua (4:1:5 v/v) en papel Whatman N.º 1 previamente lavado repetidas veces con agua con la finalidad de eliminar las impurezas solubles en agua que él posee, pues

ellas interfieren con la determinación colorimétrica.

Luego de desarrollado se secó al aire y se reveló la presencia de los diferentes carbohidratos con la ayuda de nitrato de plata amoniacal. Finalmente sobre otra parte del cromatograma se efectuó la determinación cuantitativa de los diferentes azúcares colocando en un vaso con agua destilada la porción correspondiente a cada azúcar, preparando con ella soluciones que finalmente fueron dosificadas siguiendo el método colorimétrico indicado por Dubois y colaboradores (9).

RESULTADOS Y DISCUSION

En la separación de la fracción B del almidón de trigo y en la separación de las hemicelulosas de dicha fracción no observé ninguna dificultad, al efectuar dichas operaciones sobre harinas diferentes.

Tampoco observé ninguna dificultad en la purificación de las hemicelulosas separadas, las cuales se presentaban todas bajo la forma de un polvo blanco amorfo.

El porcentaje de hemicelulosas extraído de diferentes tipos de harinas, osciló entre un 0,5 % y un 1,2 %, apreciándose un porcentaje superior de hemicelulosas en aquellas harinas que tenían un porcentaje mayor de gránulos chicos de almidón.

Para poder apreciar estas diferencias elegí una muestra que identificara a las harinas que poseen un alto porcentaje de gránulos chicos (harina N.º 125), otra muestra que identificara una harina con un alto porcentaje de gránulos grandes (harina N.º 169) y una tercer muestra, la harina N.º 186, que identifica un tipo común de harina.

Si bien es cierto que el rendimiento en hemicelulosa depende del tamaño de los gránulos de almidón que forman la harina (cuadros N.º 2 y N.º 3), no depende del tenor en almidón de la harina. Dicho rendimiento es mayor cuanto mayor es el porcentaje de gránulos chicos presentes.

Los datos anteriores confirman una vez más las características ya descriptas de esta fracción B del almidón de trigo que dice que se compone fundamentalmente de almidón de gránulos chicos embebidos en pentosanas y material proteico, ya que cuanto mayor es el porcentaje de gránulos chicos de almidón en la harina mayor el porcentaje de hemicelulosas extraído.

CUADRO N.º 1

ANALISIS DE LAS HARINAS

	<i>Muestra de Harina N.º</i>		
	125	186	169
Almidón	64.7 %	64.1 %	64.1 %
Proteína	10.8 %	11.0 %	10.9 %
Cenizas	0.5 %	0.52 %	0.52 %
S. Grasa	1.8 %	1.6 %	1.6 %
Celulosa	0.11 %	0.12 %	0.11 %
Pentosanas	2.9 %	2.3 %	2.1 %

CUADRO N.º 2

DIFERENTES TIPOS DE GRANULOS DE ALMIDON
PRESENTES EN DIFERENTES HARINAS

	<i>% de gránulos en las harinas</i>		
	125	186	169
Gránulos grandes mayores de 20 micras ..	5.0	19.0	24.4
" medianos de 10 a 20 micras	40.3	48.4	45.6
" chicos menores de 10 micras	54.7	32.6	30.0

CUADRO N.º 3

PORCENTAJES DE EXTRACCIÓN Y PROPIEDADES
DE LAS HEMICELULOSAS

	<i>Hemicelulosas de la harina N.º</i>		
	125	186	169
Solubilidad en álcalis ..	buena	buena	buena
Desviación luz	levogira	levogira	levogira
Reacción con el yodo ..	negativa	negativa	negativa
% de extracción (1) ...	1.2	0.7	0.56

(1) Calculado sobre harina.

COMPOSICION DE LAS HEMICELULOSAS

En el hidrolizado de las hemicelulosas extraídas se separaron por cromatografía tres azúcares: la xilosa, la arabinosa y la glucosa, quedando en el cromatograma cerca del punto de arranque un compuesto aún no identificado. De dicho producto sólo puedo hasta el momento indicar una movilidad muy baja en el cromatograma y un poder reductor también muy bajo.

El porcentaje de los tres azúcares separados arrojó un valor promedio de:

Xilosa	55 %
Arabinosa	35 %
Glucosa	2 %

al tomar el promedio que de dichos azúcares hay en las hemicelulosas de las harinas analizadas. Los porcentajes extremos en los mismos azúcares los observé en las harinas que poseían valores extremos en el número de gránulos chicos o grandes de almidón. Ver cuadro N.º 4

CUADRO N.º 4

PORCENTAJE DE LOS DIFERENTES AZUCARES EN LAS HEMICELULOSAS DE DIFERENTES HARINAS

	<i>Harina N.º 125</i>	<i>Harina N.º 186</i>	<i>Harina N.º 169</i>
Xilosa	58 %	55 %	53 %
Arabinosa	32 %	35 %	35 %
Glucosa	2 %	2 %	2 %

Se observa también una variación en la composición de las hemicelulosas tendiendo a aumentar el porcentaje de xilosa cuando es mayor el porcentaje de gránulos chicos de almidón presentes en la harina. En cambio se aprecia que el porcentaje de arabinosa disminuye algo en las hemicelulosas de las harinas que tienen también un número o porcentaje grande de gránulos chicos.

CONCLUSIONES

1.º El tenor en hemicelulosas de las harinas aumenta con el aumento del porcentaje de la fracción B del almidón presente en una harina o sea que aumenta con el aumento de los gránulos de menor tamaño, independiente del porcentaje del almidón en la harina. Dicho porcentaje osciló entre un 0,5 y 1,2 %.

2.º Dichas hemicelulosas se hallan formadas fundamentalmente por xilosa, arabinosa y glucosa y un porcentaje menor de un producto aún no identificado.

3.º Los porcentajes que de dichos azúcares hallé en las harinas estudiadas es en promedio el siguiente: xilosa 55, arabinosa 35 y glucosa 2 %.

4.º Cuanto mayor es el porcentaje de la fracción B del almidón presente en una harina mayor el porcentaje de xilosa en las hemicelulosas separadas de la harina.

Jacinto R. Muxí Freccero.

Montevideo, 4 de abril de 1957.

- 1) Freeman M. E. y Gortner, R. A. — Cereal Chem. 9, 506 (1932).
- 2) Perlin, A S. — Cereal Chemistry. 28, 370 (1951).
- 3) Montgomery, R. & Smith, F. — Am. Chem. Soc. 77, 2834 (1955).
- 4) Mac Masters, M. M. & Hilbert, G. E. — Cereal Chem. 21, 548 (1944).
- 5) Sandstedt, C. E.; Jolitz, C. E. & Blish, M. J. — Cereal Chem. 16, 780 (1939).
- 7) Clendening, K. A. & Wright, D. E. — Can. J. Research. 28, 390 (1950).
- 7) Muxí, J. — pR.
- 8) Gilles, K. A. & Smith, F. — Cereal Chem.
- 9) Dubois, N.; Gilles, K.; Hamilton, J. K.; Rebers, A. & Smith, F. — Nature. 168, 167 (1951).