

## Streszczenie

Roślinna ściana komórkowa jest wysoko zorganizowaną strukturą, której głównymi składnikami są polisacharydy, takie jak celuloza, hemicelulozy i pektyny. Stanowi ona integralny element budowy komórek roślinnych, nadający im kształt i pełniący wiele kluczowych funkcji, w tym zapewnienie wytrzymałości mechanicznej, zdolności do rozciągania oraz transportu wody i składników odżywczych. Roślinna ściana komórkowa jest dynamicznym układem, który ulega modyfikacjom odpowiednio do fazy rozwoju rośliny, warunkując również właściwości mechaniczne tkanek owoców. Za kluczowy czynnik wpływający na zmiany tych właściwości, w tym utratę jędrności owoców, uznawana jest degradacja pektyn. Nadal jednak brakuje doniesień literaturowych dotyczących roli hemiceluloz w tym procesie.

W roślinnej ścianie komórkowej zachodzą oddziaływania pomiędzy jej komponentami, które warunkują powyższe funkcje makroskopowe. Wiadomo, że hemicelulozy, pektyny, glikoproteiny i celuloza są w bliskim kontakcie w ścianie, jednakże badania nad tymi oddziaływaniami wciąż nie są wysyczone.

Wiadomo, że natywne hemicelulozy są acetylowane, co wpływa na ich właściwości fizykochemiczne. Z kolei pektyny mogą być zarówno metylowane, jak i acetylowane. Oba podstawniki stanowią istotny element struktury polisacharydów niecelulozowych i mogą wpływać na oddziaływania z celulozą. Zgodnie z tym, że liniowe łańcuchy hemiceluloz, bogate w grupy hydroksylowe, wykazują wysokie powinowactwo do celulozy, postawiono hipotezę badawczą, że **acetylacja polisacharydów niecelulozowych utrudnia ich oddziaływania z mikrofibrilami celulozy, a tym samym zmniejsza integralność ściany komórkowej i tkanki roślinnej**. Powyższa hipoteza została zweryfikowana badaniami owoców dwóch odmian jabłoni w różnych terminach dojrzałości przedzbiorowej i pozbiorczego przechowywania. Głównym celem rozprawy doktorskiej było **określenie wpływu stopnia acetylacji polisacharydów niecelulozowych (hemiceluloz, pektyn) na właściwości mechaniczne i mikrostrukturę tkanki roślinnej**.

Rozprawa doktorska obejmuje trzy główne etapy badawcze. Pierwszy, dotyczy badań ilościowych, przeglądu zmian składu monosacharydowego, stopnia acetylacji frakcji pektyn i hemiceluloz izolowanych ze ściany komórkowej jabłek odmiany Idared i Pinova oraz korelacji tych zmian z utratą jędrności podczas przechowywania owoców.

Drugi, obejmuje badania jakościowe zmian zachodzących w strukturze polisacharydów, z wykorzystaniem spektroskopii FT-IR i Ramana. Badania mikroskopii Ramana ujawniają lokalizację polisacharydów w ścianie komórkowej, z rozróżnieniem hemiceluloz acetylowanych i deacetylowanych oraz pektyn nisko- i wysokoestryfikowanych. Trzeci, to modelowe badania adsorpcyjne, które mają na celu wykazanie oddziaływań pomiędzy hemicelulozami/pektynami a celulozą oraz określenie wpływu acetylacji polisacharydów niecelulozowych na te oddziaływania.

Badania wykazały, że jabłka odmiany Idared i Pinova miały podobną jędrność w okresie dojrzałości przedzbiorowej oraz w terminie zbioru, natomiast podczas trzymiesięcznego przechowywania jabłka odmiany Idared znacznie zmiękły. Jabłka odmiany Pinova zawierały więcej pektyn rozgałęzionych, natomiast odmiany Idared obfitowały w liniowe homogalakturnony. Stopień acetylacji hemiceluloz frakcyjropuszczalnych w LiCl-DMSO wzrósł w badanych terminach dla jabłek obu odmian. Oprócz korelacji składu i cech strukturalnych pektyn, wykazano negatywną korelację acetylowanych hemiceluloz z jędrnością jabłek. Badania spektroskopii FT-IR i Ramana oraz analiza PCA potwierdziły zmiany w strukturze pektyn i hemiceluloz. Uwydatniły znaczenie zmian stopnia acetylacji hemiceluloz, a szczególnie acetylowanego glukomannanu, zachodzących podczas przebudowy ściany komórkowej w badanych okresach. Za pomocą mapowania ramanowskiego w połączeniu z analizą obrazu zlokalizowano polisacharydy ściany komórkowej. Pektyny niskoestryfikowane wykazywały tendencję do gromadzenia się w narożnikach połączeń komórkowych, a wysokoestryfikowane były rozłożone równomierne w ścianie. Z powodzeniem rozróżniono hemicelulozy acetylowane i deacetylowane w ścianie komórkowej. Po trzech miesiącach przechowywania acetylowane hemicelulozy dominowały w ścianie komórkowej jabłek, szczególnie odmiany Idared. Hemicelulozy nie wykazały specyficznych skupisk, jednakże bardziej równomierne rozłożenie w ścianie zaobserwowano dla acetylowanych hemiceluloz. Modelowe badania adsorpcyjne wykazały jedynie adsorpcję hemiceluloz: ksylanu, ksyloglukanu, glukomannanu i  $\beta$ -Dglukanu na celulozie mikrofibrylarnej. Największą adsorpcję odnotowano dla glukomannanu. Acetylacja hemiceluloz nie wpłynęła na kinetykę adsorpcji na celulozie, natomiast dla ksyloglukanu i glukomannanu spowodowała wzrost adsorpcji. Wynika to z niskiego stopnia podstawienia grupami acetylowymi hemicelulozy, które nie stanowią przeszkody sterycznej w oddziaływaniach z celulozą, lecz mogą zmniejszać samoasocjację łańcuchów polimerowych, która jest konkurencyjnym procesem tych oddziaływań. Ponadto podstawniki acetylowe mogą sprzyjać oddziaływaniom hydrofobowym z celulozą.

**Słowa kluczowe:** acetylacja, hemicelulozy, pektyny, roślinna ściana komórkowa, jędrność, jabłka, spektroskopia FT-IR, spektroskopia Ramana, obrazowanie Ramana, adsorpcja.