

PENETAPAN STRUKTUR TURUNAN HIDROKSIPROPIL GLUKOSA BUKAN PEREDUKSI DENGAN CARA ^1H -NMR

Oleh :
Haryadi^{*})

Abstrak

Fraksinasi terhadap hidrolisat asam dari pati hidroksipropil dengan HPLC menggunakan kolom μ Poracil semi-preparatif menghasilkan tiga fraksi *bukan pereduksi* yang tertahan dalam waktu lebih pendek daripada dua fraksi *pereduksi* yang lebih banyak jumlahnya.

Tiga fraksi *bukan pereduksi* diuji dengan spektrometri ^1N -NMR dalam bentuk turunan perasetat. Hasilnya menunjukkan bahwa turunan perasetat tersebut adalah 1,2-0-[1,2-(R)-propilen]- α -D-glukofuranosa tri-asetat bercampur dengan sedikit diastereoisomer (S), campuran diastereoisomer (R) dan (S) 1,2-0-(1,2-propilen)- α -D-glukopiranosida tri-asetat, dan campuran 1,2-0-propilen-D-glukosa tri-asetat.

I. Pendahuluan

Pati hidroksipropil makin banyak digunakan dalam industri pangan sebagai pengental, pengisi, pengikat dan stabiliser (Leegwater, 1973).

Sifat fisik dan kimiawi pati hidroksi-propil sangat ditentukan oleh tingkat substitusinya dan mungkin juga oleh letak pengikatan gugus substituen (Wooton *et. al.*, 1985). Oleh sebab itu cara-cara analisis bersangkutan dikembangkan.

Cara analisis yang umum adalah meliputi pengujian terhadap hasil hidrolisis pati menggunakan asam. TLC telah digunakan oleh Leegwater (1973) untuk

^{*}) Staf pengajar pada Jurusan Teknologi Pengolahan Hasil Pertanian Fakultas Teknologi Pertanian, Universitas Gadjah Mada.

melakukan fraksinasi terhadap komponen-komponen hidrolisat pati hidroksipropil dan cara NMR (60 MHz) digunakan untuk penentuan strukturnya dalam bentuk perasetat.

Pemisahan dengan HPLC diharapkan menghasilkan fraksi yang lebih murni dan dalam waktu yang lebih singkat, dan kemajuan dalam spektrometri NMR memungkinkan kajian struktur dapat dilakukan lebih mendalam.

Analisis dengan HPLC terhadap hidrolisat menggunakan kolom semi-preparatif menghasilkan enam fraksi: empat fraksi di antaranya tahan terhadap reduksi borohidrida, oleh sebab itu dalam hal ini disebut fraksi *bukan pereduksi* (Haryadi, 1987).

Tulisan ini menyajikan hasil penetapan struktur tiga komponen *bukan pereduksi* dari hidrolisat pati hidroksipropil hasil fraksinasi menggunakan HPLC, dengan spektrometri ^1H -NMR (300 MHz).

II. Bahan dan Cara Penelitian

1. Bahan

Pati hidroksipropil dibuat sendiri dalam laboratorium.

Senyawa acuan digunakan α -D-glukopiranosida, β -D-glukopiranosida dan 1,2-0-isopropiliden- α -D-glukofuranosa.

1. Hidrolisis pati hidroksipropil

Hidrolisis 10 g pati dengan 1000 ml asam sulfat (0,75 M) selama 4 jam dalam bak air mendidih. Setelah didinginkan hidrolisat dinetralkan dengan bubuk Ba(OH)₂, disaring dengan membran YM5 dan kemudian dikeringkan dengan pengering beku.

2. Fraksinasi hidrolisat pati hidroksipropil

Hidrolisat pati hidroksipropil dilarutkan ke dalam air sehingga terbentuk larutan 5%. Komponen hidrolisat dipisahkan dengan HPLC menggunakan kolom μ Poracil yang sudah diperlakukan dengan SAM I (Silica Amine modifier I Waters Associates). Fase bergerak terdiri atas asetonitril/Air 80:20 dengan tambahan SAM I 0,1%. Instrumen yang digunakan berupa Model 201 Liquid Chromatography dilengkapi dengan pengindra indeks bias Model 401.

Tiga fraksi, yaitu A, B dan C diperoleh, dipisahkan dengan penguap hampa berputar, kemudian dikeringkan dengan pengering beku. Fraksi bukan *pereduksi* lainnya diperoleh terlalu sedikit, yang tidak cukup untuk penetapan strukturnya.

3. Asetilasi

Kurang lebih 20 mg fraksi-fraksi A, B dan C dan juga senyawa-senyawa acuan masing-masing dilarutkan ke dalam 1 ml asam asetat anhidrida/piridin (1:1) dan dibiarkan pada suhu kamar selama 24 jam. Etanol (2 ml) ditambahkan dan campuran reaksi dibiarkan semalam. Kemudian ke dalam campuran tersebut ditambahkan 5 ml kloroform dan 5 ml asam sulfat 2M dan digojog kuat-kuat. Lapisan cairan dibagian bawah dipisahkan dan dicuci dengan 5% natrium bikarbonat. Ekstrak dicuci dengan melewati pada kolom gel silika. Kloroform diuapkan

dalam oven pada suhu 45° C untuk mendapatkan hidroksipropil glukosa perasetat.

4. Analisis ¹H-NMR

Instrumen yang digunakan ialah spektrometer Bruker CXP-300 dengan kondisi sebagai berikut :

Pelarut	: deuteriokloroform
Diameter tabung sampel	: 5 mm
Kepekatan sampel	: 100 — 200 mg/ml
Standar internal	: tetrametilsilan
Frekuensi	: 300 MHz
Luas pulsa	: 6 μ s (90° C)
Waktu pelepasan	: 0,2 jam
Suhu sampel	: 27° C

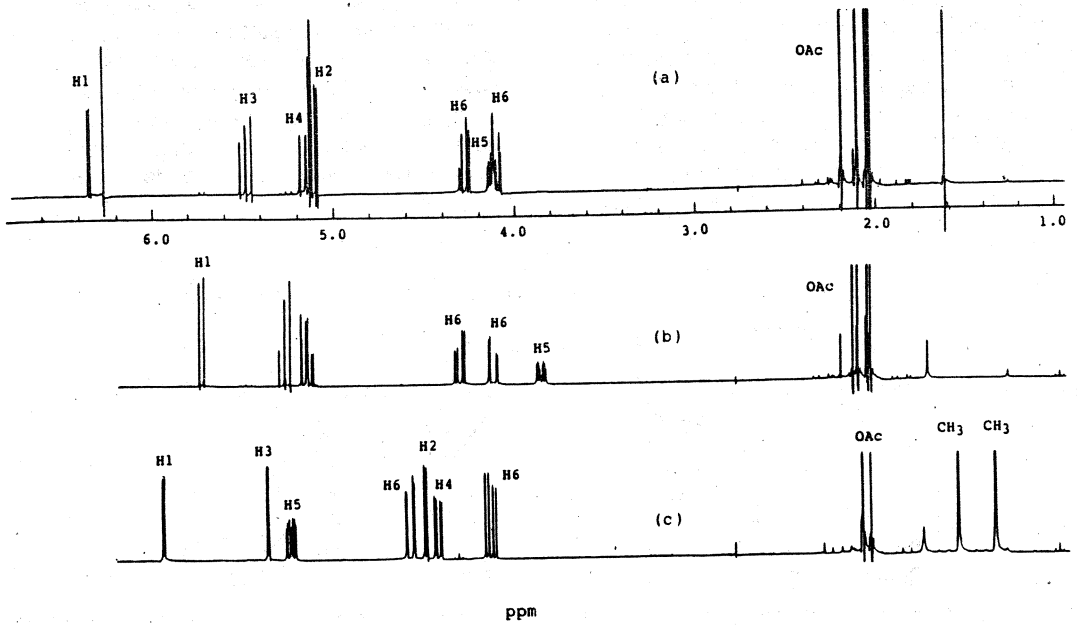
Untuk menentukan jenis proton yang saling melakukan coupling untuk mengukur *chemical shift* suatu isyarat proton yang tertutup oleh resonansi lain, spektrum disederhanakan dengan cara *spin-spin decoupling*.

III. Hasil dan Pembahasan

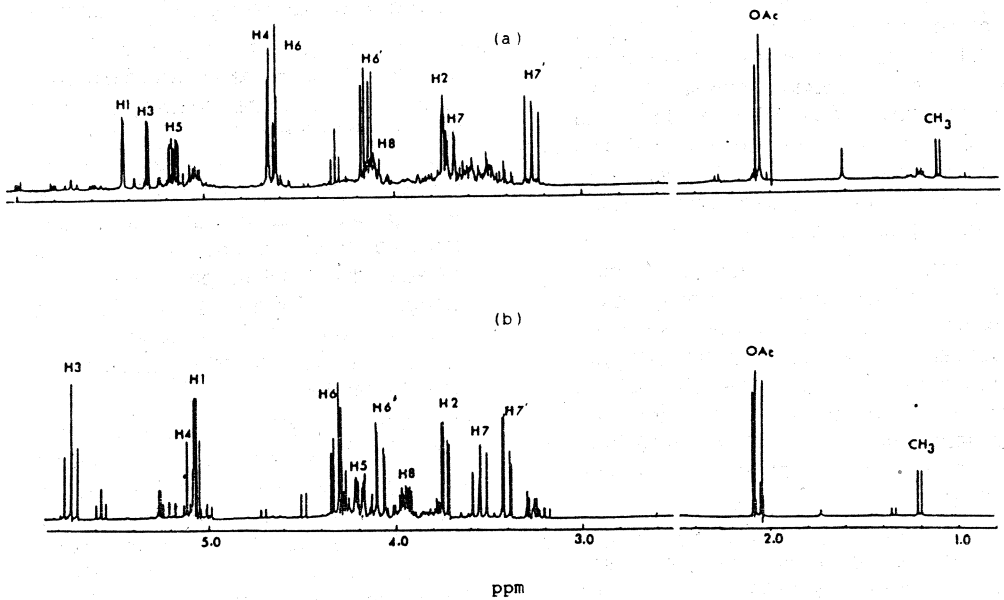
Pengujian spektran ¹H-NMR menyangkut *chemical shift*, kegandaan dan *coupling constant* resonansi proton yang menunjukkan jumlah proton tetangganya dan posisi steriokimianya.

Spektra penyerapan α dan β -D-glukopiranosida pentaasetat (α GP-Ac dan β Gp — Ac) dan 1,2-O-isopropiliden- α -D-glukofuranosa (IPGf-Ac) adalah seperti tampak pada Gambar 1. Letak isyarat-isyarat hidrogen ditafsirkan menurut cara yang telah dilaporkan sebelumnya (Abraham dkk., 1962; Lemieux dan Stevens, 1971) ditambah data yang diperoleh dari pengujian.

Proton-proton yang ditunjukkan oleh isyarat-isyarat pada 1,10 ppm pada Gambar 2, ditafsirkan sebagai hidrogen-hidrogen metil pada gugus propilin berdasar kemiripannya dengan isyarat-isyarat proton pada metil pada gugus pro-

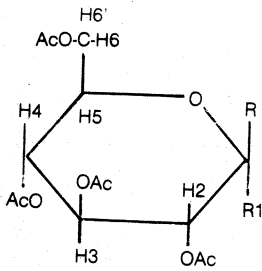


Gambar 1. Spektra (a) α -D-glukopiranos a penta-asetat dan (b) β -D-glukopiranos a penta-asetat dan (c) 1,2-D-isopropiliden- α -D-glukofuranosa.



Gambar 2. Spektra (a) turunan asetat dari Fraksi A dan (b) turunan asetat dari fraksi B.

pidilen pada 1,2-O-isopropiliden- α -D-glukofuranosa tri-asetat yang terletak pada daerah 1,34 – 1,45 ppm seperti nampak pada Gambar 2. Penafsiran ini dikuatkan dengan perubahan multiplet pada 4,15 ppm pada saat dilakukan irradiasi pada multiplet pada 1,1 ppm pada spektrum A-Ac. Isyarat pada 1,1 ppm



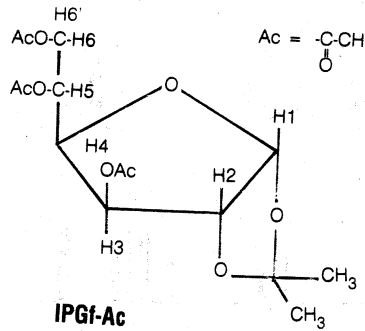
Gp-Ac R = H, R1 = OAc
IPGf-Ac R = OAc, R1 = H

Irradiasi pada 3,26 ppm pada spektrum A-Ac menyebabkan dua doublet pada 3,7 ppm menjadi satu doublet, dan merubah multiplet pada 4,15 ppm yang telah ditetapkan sebagai H8. Multiplet pada 3,7 ppm dan pada 3,26 ppm dengan demikian adalah menunjukkan masing-masing letak H7 dan H₇, yang adalah proton-proton metilen pada bagian propilen.

Irradiasi isyarat pada 5,42 ppm dengan celah 2,1 Hz menyebabkan multiplet pada 3,73 ppm berubah menjadi satu doublet. Isyarat pada 3,73 ppm pasti timbul dari H2 karena menunjukkan satu-satunya proton yang terdekat terhadap isyarat proton pada 5,42 ppm yang dengan demikian ditafsirkan sebagai H1.

Multiplet pada 5,30 ppm adalah pasti penyerapan oleh H3, dengan alasan bahwa irradiasi multiplet ini menyebabkan multiplet H2 pada 3,73 ppm menjadi doublet dengan celah 2,1 Hz, dan

pasti timbul dari metil pada gugus propilin karena hanya terdiri atas satu isyarat proton, yang menunjukkan bahwa hanya satu proton dipengaruhi oleh spin-spin decoupling. Isyarat pada 4,15 ppm sehingga dengan demikian dapat ditentukan sebagai proton metien pada bagian propilen (H8).



IPGf-Ac

menyebabkan multiplet pada 4,62 ppm yang dijati-dirikan sebagai H4 berubah.

Oktet yang memusat pada 5,17 ppm pasti timbul dari H5 pada bagian glukosa, karena kegandaan dan coupling constant (9,6, 2,4 dan 5,6 Hz) menunjukkan tiga proton yang berdekatan; yaitu H4, H6 dan H6'. Oktet yang menunjukkan isyarat H5 juga dapat diamati pada spektra dari senyawa acuan. Isyarat yang nampak sebagai dua doublet pada 4,62 ppm (dengan celah 2,4 dan 12,5 Hz) dan dua doublet pada 4,16 ppm (dengan celah 2,4, 5,6 dan 12,5 Hz) adalah pasti isyarat dari H6 dan H6'.

Celah sempit dari isyarat H1 dari A-Ac ($J_{1,2} = 2,1$ Hz) menunjukkan bahwa ini berasal dari α -anomer. Isyarat dari H1 dan H2 dari A-Ac adalah 0,75 ppm dan 1,69 ppm lebih besar dari pada isyarat-isyarat H1 dan H2 dari α -D-glukopiranososa penta-asetat (Gambar 1 dan Tabel 1). Lebih lanjut, tiga isyarat pada daerah 2,0 – 2,1 ppm dicirikan se-

bagai isyarat metil pada gugus asetil yang mana sesuai dengan isyarat-isyarat hidrogen pada senyawa-senyawa acuan, yang menunjukkan bahwa gugus asetil pada atom-atom C1 dan C2 pada A-Ac sudah diganti oleh eter. Maka dengan demikian A-Ac adalah 1,2-0-propilen-D-glukosa tri-asetat.

Pada spektrum A-Ac, isyarat H5 tampak di daerah lebih rendah daripada isyarat H4. Pada spektrum glukopiranosasetat, isyarat H5 adalah lebih besar daripada isyarat H4. Perbedaan ini nampaknya berkaitan dengan perbedaan bentuk cincin.

Tabel 1. **Chemical shift ^1H dan coupling constant 1,2-0-isopropiliden- α -D-glukofuranosa asetat (IPGf-Ac) dan komponen A (A-Ac).**

	IPGF—Ac	A—Ac
Chemical shift (ppm)		
Bagian glukosa		
H1	5.94	5.42
H2	4.40	3.73
H3	5.36	5.30
H4	4.42	4.62
H5	5.21	5.17
H6	4.60	4.62
H6'	4.14	4.16
Bagian propilen		
H7		3.70
H7'		3.27
H8		4.13
CH ₃		1.10
Coupling constant (Hz)		
Bagian glukosa		
J1,2	3.6	2.3
J2,3	Sangat kecil	1.1
J3,4	3.0	3.4
J4,5	9.0	9.6
J5,6	2.0	2.4
J5,6'	6.0	5.6
J6,6'	12.2	12.5
Bagian propilen		
J7,7'		11.8
J7,8		2.5
J7,8'		10.0
JCH ₃ ,8		6.5

Maka dengan demikian bagian glukosa pada A-Ac adalah dalam bentuk ring furanosa, yang dalam hal ini C1 dan C4 dihubungkan oleh oksigen. Jadi A ditetapkan sebagai 1,2-0-(2,1-propipilen)- α -D-glukofuranosa tri-asetat.

Chemical shift dan coupling constant sebagian besar hidrogen bagian glukosa pada A-Ac dan pada bagian propilen adalah sangat mirip dengan chemical shift dan coupling constant pada furanosa asetat yang bersangkutan seperti ditunjukkan pada Tabel 2. Perbedaan isyarat H1 dan H2 pada kedua senyawa disebabkan oleh perbedaan akibat penggeseran yang disebabkan oleh cincin-cincin 1,3-diaksolan dan 1,4-dioksan (Leegwater dkk. 1973). Dengan demikian maka A-Ac adalah 1,2-0-(2,1-propipilen)- α -D-glukofuranosa tri-asetat.

Penetapan beberapa proton pada spektrum B-Ac adalah selaras dengan penjati-dirian A-Ac. Irradiasi pada isyarat proton yang sudah diidentifikasi sebagai isyarat metil pada bagian propilen yaitu pada 1,2 ppm menyebabkan perubahan isyarat multiplet pada 3,95 ppm yang dengan demikian pasti timbul dari H8, yaitu proton-proton metien pada bagian propilen.

Oktet yang memusat pada 4,20 ppm ditafsirkan sebagai isyarat H5 yang sangat mirip dengan isyarat hidrogen pada spektra senyawa acuan pada Gambar 1. Irradiasi isyarat H5 meruntuhkan multiplet pada 5,10 ppm yang dengan demikian ditafsirkan sebagai isyarat H4.

Multiplet pada 5,72 ppm pasti timbul dari penyerapan H3, karena decoupling isyarat pada 5,72 ppm dan pada 4,20 ppm merubah multiplet H4 pada 5,10 ppm.

Kwartet pada 4,35 ppm dan pada 4,12 ppm ditafsirkan masing-masing sebagai isyarat H6 dan H6' pada bagian

Tabel 2. **Chemical Shift dan Coupling Constant α -D-Glukopiranosida penta-asetat (α Gp-Ac) dan komponen B-Ac**

	α Gp-Ac	B-Ac	B'-Ac
Chemical shift (ppm)			
Bagian glukosa			
H1	6,34	5,07	5,27
H2	5,08	3,74	3,77
H3	5,49	5,74	5,58
H4	5,13	5,12	5,00
H5	4,12	4,20	tdt*)
H6	4,28	4,35	tdt
H6'	4,15	4,12	tdt
Bagian propilen			
H7		3,55	4,04
H7'		3,30	3,28
H8		3,95	4,30
Ch ₃		1,20	1,35
Coupling Constant (Hz)			
Bagian glukosa			
J1,2	4,0	3,6	3,4
J2,3	10,0	9,8	7,4
J3,4	10,0	10,0	7,8
J4,5	9,0	10,0	9,0
J5,6	4,0	4,0	tdt
J5,6'	2,2	2,5	tdt
J6,6'	12,0	12,5	tdt
Bagian propilen			
J7,7'		12,0	12,0
J7,8		10,6	3,2
J7',8		3,1	3,8
JCH ₃ ,8		6,1	6,4

*) tdt = tidak ditetapkan

glukosa, karena kesamaan coupling constant ($J_{5,6} = 4,0$ Hz, $J_{5,6'} = 2,5$ Hz dan $J_{6,6'} = 12,5$ Hz). Dengan cara pengujian yang selaras dengan interaksi coupling, kuartet pada 3,55 ppm dan 3,30 ppm ditafsirkan sebagai isyarat H7 dan H7' ($J_{7,7'} = 12,0$ Hz, $J_{7,8} = 1,6$ dan $J_{7',8} = 3,1$ Hz). Isyarat pada 5,07 ppm dengan celah sebesar 3,4 Hz dan kuartet pada 3,74 dengan celah sebesar 3,6 Hz ($J_{1,2}$) dan 9,8 Hz ($J_{2,3}$) adalah masing-masing berasal dari H1 dan H2.

Coupling constant yang kecil pada isyarat H1 (3,6 Hz) menunjukkan bahwa

ini adalah berhubungan dengan -anomer yang selaras dengan coupling constant pada senyawa acuan yang berkaitan. Isyarat H1 dan H2 menunjukkan lebih besar 1,27 — 1,34 ppm terhadap isyarat proton-proton pada α -D-glukopiranosida penta-asetat (Gambar 1 dan Tabel 2). Tambahan pula, ketiga isyarat metil pada gugus asetat pada daerah 2,0 — 2,1 ppm menunjukkan bahwa gugus asetil pada C1 dan C2 pada B-Ac sudah diganti oleh eter. Jadi B-Ac dapat ditetapkan sebagai 1,2-O-(propilen)- α -D-glukosa tri-asetat.

Nilai chemical shift dan coupling constant sebagian besar hidrogen pada bagian glukosa pada B-Ac adalah sangat mirip dengan nilai-nilai pada α -D-glukopiranosida tri-asetat seperti tampak pada Tabel 2, dengan demikian B-Ac dijati-dirikan sebagai 1,2-O-(2,1-propilen)- α -D-glukopiranosida tri-asetat.

Pada spektrum B-Ac tampak komponen yang relatif sedikit, dinamakan B'Ac. Irradiasi isyarat pada 4,30 ppm menyebabkan doublet pada 1,35 ppm runtuh, dan multiplet pada 3,28 ppm menjadi satu doublet, dan juga multiplet pada 4,04 ppm menjadi satu doublet.

Doublet pada 1,35 ppm dijati-dirikan sebagai isyarat CH_3 berdasar kemiripan nilai-nilai chemical shift dan pemencaran penyerapan dengan isyarat CH_3 pada spektrum B-Ac. Isyarat pada 4,30 ppm adalah dengan demikian ditetapkan sebagai isyarat H'8 dan pada 3,28 ppm dan 4,04 ppm pasti berasal dari penyerapan H'7' dan H'7.

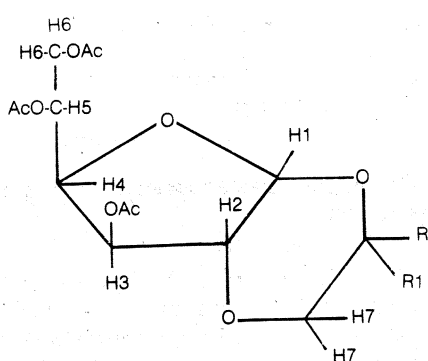
Decoupling isyarat pada 5,27 ppm mengakibatkan multiplet pada 3,77 ppm runtuh menjadi satu doublet. Isyarat pada 5,27 ppm dengan celah of 3,4 Hz ditetapkan sebagai isyarat H'1. Multiplet pada 3,77 ppm dengan celah of 3,4 Hz (= $J_{1',2'}$) dan 7,4 Hz (= $J_{2',3'}$) dengan

demikian adalah isyarat H'2. Isyarat yang tampak sebagai triplet memusat pada 5,58 ppm pasti timbul dari resonansi H'3, berdasar kenyataan bahwa nilai chemical shift dan kegandaan isyarat hidrogen sangat mirip dengan isyarat yang bersangkutan pada spektrum B-Ac, dan coupling constant 7,4 Hz pasti hasil pemencaran H'2.

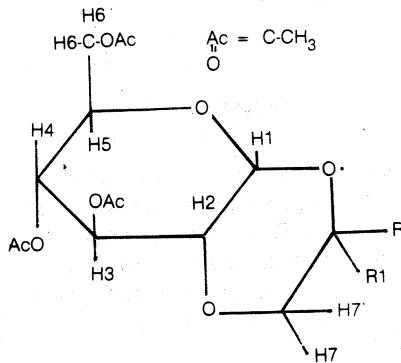
Irradiasi isyarat H'3 pada 5,58 ppm mengakibatkan multiplet pada 5,10 ppm berubah. Karena salah satu coupling constant multiplet (7,8 Hz) adalah bersesuaian dengan $J_{3',4'}$, multiplet tersebut pasti karena penyerapan H'4.

Chemical shift isyarat H1 dan H2 berada pada letak yang lebih tinggi daripada chemical shift hidrogen yang bersesuaian pada α -D-glukopiranosida penta-asetat α Gp-Ac (Tabel 2). Hal ini pasti karena pengaruh penggeseran oleh gugus ether. Jadi B'Ac ditetapkan sebagai 1,2-O-propilen- α -D-glukosa tri-asetat.

Nilai-nilai chemical shift dan coupling constant sebagian besar hidrogen glukosa pada B'Ac adalah bersesuaian dengan nilai-nilai pada piranosida aasetat α Gp-Ac seperti tampak pada Tabel 2. Jadi B'Ac adalah 2-O-(2,1-propilen)-O-D-glukopiranosida tri-asetat.



R-PGF-Ac R = H, R1 = CH_3
S-PGF-Ac R = CH_3 , R1 = H

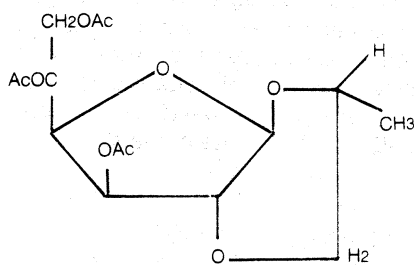


R-PGf-Ac R = H, R1 = CH_3
S-PGf-Ac R = CH_3 , R1 = H

Table 3. ^1H -chemical shift dan coupling constant Bagian propilen pada A-Ac, B-Ac, dan B'-Ac

	A-Ac	B-Ac	B'-Ac
Chemical shift (ppm)			
H7	3,70	3,55	4,04
H7'	3,27	3,30	3,28
H8	4,13	3,95	4,30
CH_3	1,10	1,20	1,35
Coupling constant (Hz)			
$J_{7,7'}$	11,8	12,0	12,0
$J_{7,8}$	2,5	10,6	3,2
$J_{7',8}$	10,0	3,1	3,8
$J_{\text{CH}_3,8}$	6,5	6,1	6,4

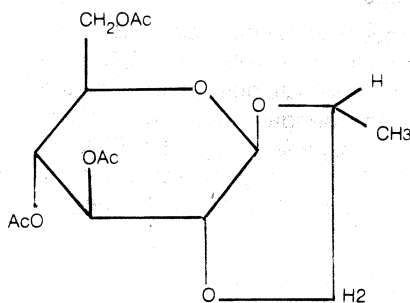
A-Ac, B-Ac dan B'-Ac dengan demikian adalah 1,2—0—[1,2—(R)—propilen]— α —D—glucofuranose tri-asetat (**R-PGf-Ac**), 1,2—0—[1,2—(R)—propilen]— α —D—glucopyranose tri-asetat (**R-PGp-Ac**) dan 1,2—0—[1,2—(S)—propilen]— α —D—glucopiranososa tri-asetat (**S-PGf-Ac**).



R-PGf-Ac

Nilai-nilai chemical shift dan coupling constant hidrogen-hidrogen pada spektra A-Ac, B-Ac dan B'-Ac cocok dengan nilai-nilai yang dilaporkan oleh Leegwater *et al.* (1973) untuk senyawa yang dijati-dirikan sebagai **R-PGf-Ac**, **R-PGp-Ac** dan **S-PGp-Ac**.

Keberadaan isyarat kecil pada spektrum A-Ac mungkin menunjukkan



P- β -PGp-Ac

keberadaan diastereoisomer bentuk **S (S-PGf-Ac)**.

Spektrum ^1H -NMR C-Ac adalah sangat rumit. Meskipun demikian, dengan membandingkan terhadap spektra of B'-Ac, A-Ac dan B-Ac, dapat disimpulkan bahwa isyarat di daerah 3,20 — 5,80 ppm adalah disebabkan oleh

penyerapan proton bagian glukosa bersama-sama dengan proton-proton pada metien dan metin pada bagian propilen. Multiplet memusat pada kira-kira 1,20 ppm pasti timbul dari gugus metil. Dengan demikian C-Ac adalah sangat mungkin adalah campuran beberapa turunan hidroksipropil glukosa. Penjati-dirian berdasar sifat-sifat kimiawi dan dengan menggunakan senyawa acuan menunjukkan bahwa C adalah 1,2-0-propilen-D-glukosa (Haryadi, 1987). Mungkin C mengandung β anomer (**P- β Gf-Ac dan/atau P-B-Gp-Ac**), karena Leegwater *et al.* (1973) melaporkan bahwa analisis GLC terhadap satu sampel hasil fermentasi hidrolisat pati hidroksipropil menunjukkan keberadaan beberapa komponen yang sedikit, dan hasil pengujian $^1\text{H-NMR}$ fraksi tidak murni menunjukkan bahwa sebagian besar komponen tersebut terdiri atas **P- β Gf-Ac dan/atau P- β Gp-Ac**.

IV. Kesimpulan

Turunan asetil fraksi *bukan pereduksi*, dari hasil hidrolisis pati hidroksipropil, adalah 1,2-0-[1,2-(R)-propilen]- α -D-glukofuranosa tri-asetat bercampur dengan sedikit diastereoisomer (S), campuran diastereoisomer (R) dan (S) 1,2-0-(1,2-propilen)- α -D-glukopiranososa tri-asetat, dan campuran 1,2-0-propilen-D-glukosa tri-asetat. Satu fraksi *bukan pereduksi* lainnya kemungkinan adalah campuran yang mengandung 1,2-0-propilen-B-glukosa.

Ucapan terimakasih

Terima kasih disampaikan kepada Prof. J.D. Stevens, School of Chemistry, The University of New South Wales yang telah banyak membantu dalam penelitian ini.

Daftar Pustaka

- Abraham, R.J., Hall, L.D., Hough, L. & McLauchlan, K.A. A proton resonance study of the conformations of carbohydrates in Solution. Part I, Derivatives of 1,2-0-Isopropylidene-0-D-xylo-hexofuranose. *J. Chem. Soc. London* 1962: 369-705.
- Haryadi, 1987. Identification of hydroxypropyl starch hydrolysates. PhD Thesis, The University of New South Wales, Australia.
- Leegwater, D.C., Marsman, J.W. & Mackor, A. Analysis of an acid hydrolysate of low substituted hydroxypropyl starch. *Starch* 25(4): 142-5 1973.
- Lemieux, R.U. & Steven, J.D. Substitutional and configurational on chemical shift in pyranoid carbohydrate derivatives. *Can. J. Chem.* 43: 2059-2070; 1965.
- Wootton, M., Kesavamoorthy, S. and Azemi, B.M.N.M., 1985. Analysis of hydroxypropyl starch hydrolysates by high performance liquid chromatography. *Starch* 37 (8): 276 - 279.