

## ALKALOIDY U *LUPINUS ALBUS* (ICH WYSTĘPOWANIE I PRZEMIANY W ONTOGENEZIE ROŚLIN)

H. BIRECKA

(Badania przeprowadzono przy udziale H. Rybickiej, Ś. Ścibor,  
E. Nalborczyka, T. Sebyły, A. Mazan)

W ramach prowadzonych prac nad alkaloidami u łubinów przebadano pod względem jakościowym i ilościowym zawartość tych związków w różnych organach łubinu białego pastewnego, średnio-wczesnego (hodowli prof. Barbackiego) oraz gorzkiego (Czechnickiego) w różnych fazach rozwoju.

W związku z tymi badaniami wystąpiła konieczność dostosowania istniejących metod do ilościowego oznaczania poszczególnych alkaloidów występujących u tego gatunku. Za podstawę do modyfikacji przyjęto metodę Reifera i Niziołka. Modyfikacja ta polega na:

1) zmianie sposobu postępowania z ekstraktem chloroformowym, polegającym na uniknięciu częściowego rozkładu alkaloidów (chloroform oddestylowuje się w vacuum w temp. pokojowej bez dodawania kwasu),

2) wprowadzeniu rozdzału chromatograficznego alkaloidów przed kolorymetrycznym ich oznaczaniem,

3) oddestylowaniu ilościowym sparteiny, a w wypadku dużych jej ilości przed nanoszeniem badanego roztworu na chromatogram.

W przebadanych populacjach stwierdzono obecność lupaniny, hydroksylupaniny, sparteiny i związku  $A_x$  o  $R_1$  (w stosunku do lupaniny na fazie butanol: 0,1 HCl — 0,35 (What. 1). Nie znaleziono natomiast ani lupaniny ani też  $n_{4/5}$ . Obecność angustifoliny stwierdzono tylko w dwóch wypadkach i jedynie u łubinu pastewnego. Ponadto w organach wegetatywnych znajduje się związek  $a_y$  o  $R_1$  0,32—0,35 łatwo rozpuszczalny w chloroformie. W łubinie gorzkim we wszystkich badanych fazach rozwoju roślin sparteina występowała w bardzo małych ilościach 2—5% ogólnej zawartości alkaloidów. Dominującym alkaloidem u tych roślin była lupanina.

W łubinie pastewnym ilość sparteiny była stosunkowo większa i wahała się od 12—35% ogólnej zawartości alkaloidów. Jednakże również

i u tej formy dominującą ilościowo zasadą jest lupanina. Szczegółowe badania poszczególnych organów łubinu pastewnego wskazują na to, że:

1. Najbardziej intensywne gromadzenie alkaloidów w części nadziemnej występuje w okresie butonizacji, kwitnienia i początkach zawiązywania strąków. W fazach późniejszych zawartość tych związków ulega niewielkim zmianom.

2. Łodygi i korzenie są na ogół uboższe w alkaloidy niż liście.

3. W poszczególnych organach roślin, a szczególnie w liściach występują duże różnice w zawartości alkaloidów w zależności od ich wieku.

4. Młode liście młodych rozwojowo roślin wykazują niską zawartość alkaloidów, która zwiększa się w miarę starzenia. Natomiast młode liście starych rozwojowo roślin zawierają stosunkowo większą ilość alkaloidów, która w miarę ich starzenia się ulega zmianom.

5. W liściach i korzeniach zarówno — w okresie ich intensywnego wzrostu, jak i starzenia oraz obumierania ilość alkaloidów znacznie wzrasta.

6. Dynamika gromadzenia się sparteiny w roślinie jest na ogół inna niż pozostałych alkaloidów. Najwięcej jej jest w częściach nadziemnych na początku zawiązywania strąków, w fazach późniejszych zawartość jej nie ulega zwiększeniu, a raczej maleje, podczas gdy ilość pozostałych alkaloidów wzrasta. Wprowadzona do roślin łubinu pastewnego sparteina w postaci soli siarczanowej ulega przemianom na inne alkaloidy w głównej mierze na lupaninę (u roślin pozbawionych korzeni), a częściowo również na hydroksylupaninę (u roślin z korzeniami).

Jednocześnie zwiększa się ilość związków:  $a_x$  i  $a_y$ . Przeprowadzono również wstępne badania z radioaktywnym węglem  $C^{14}$  w celu wyjaśnienia roli systemu korzeniowego w biosyntezie alkaloidów u łubinu białego gorzkiego.

## LUPINUS ALBUS ALKALOIDS (THEIR OCCURENCE AND TRANSFORMATION IN PLANT ONTOGENESIS)

H. Birecka

(Co-workers — H. Rybicka, A. Ścibor, E. Nalborczyk, T. Sebyła, A. Mazan)

### S u m m a r y

Investigations on lupin alkaloids, included quantitative and qualitative assessments of the content of these compounds in various organs at different developmental stages of the fodder, medium-early (prof. Barbacki's production) and bitter (the czechnicki one) forms of *L. albus*.

The investigations required an adaptation of existing methods to quantitative determinations of particular alkaloids which occur in this species. The Reifer and Niziołek method was taken as a basis to certain modifications.

These modifications included:

1. A change in the treatment of the chloroform extract, which avoids a partial decomposition of the alkaloids (the chloroform is distilled off at room temperature, under vacuum, without the addition of acid).

2. Chromatographic separation of alkaloids before their colorimetric determination.

3. Distilling off sparteine quantitatively — (if it was present in large amounts) before the investigated solution was run on to a chromatogram

In the populations studied the presence of lupanine, hydroxylupanine, sparteine and the compound  $a_xOR_1$  (in relation to lupanine in the phase butanol : 0,1 HCL — 0,53 (What. 1), was established. Lupanine and  $n_{4/5}$  were not found. The presence of angustifolin was established in only two cases and only in fodder lupin.

Vegetative organs were found to contain the compound —  $a_y o R_1$  0,32—0,35, which was easily soluble in chloroform.

In all the studied developmental stages of bitter lupin sparteine was present in very small quantities 2—5% of the total alkaloid content. Lupanin was the chief alkaloid in these plants.

In fodder lupin the quantity of sparteine was some what greater and varied from 12—35% of the total alkaloid content. Even in this form however, lupanine is the quantitatively dominant compound. Detailed investigations on particular fodder lupin organs show that.

1. The most intensive accumulation of alkaloids occurs at the stages of bud initiation, flowering and the beginning of pod setting. In later stages the content of these compounds changes little.

2. Stems and roots are poorer in alkaloids than leaves.

3. Large differences arise in the alkaloid content of individual plant organs, especially leaves, depending on their age.

4. Young leaves of plants which are developmentally young have a low alkaloid content which increases as they become older, Young leaves of plants which are developmentally older have a comparatively larger alkaloid content which does not change as they age.

5. The alkaloid content of roots and leaves increases markedly during the period of their intensive growth as well as at the time of ageing and dying off.

6. The dynamics of sparteine storage in the plant are different than in the case of other alkaloids. It is present in greatest quantities in the

aerial portions of the plant at pod initiation, decreasing in the later developmental stages, while the content of the remaining alkaloids rises.

Sparteine introduced into fodder lupin plants in the form of a sulphur salt is converted to other alkaloids chiefly lupanine (in plants without roots) and partially also to hydroxylupanine (in plants with roots). At the same time the quantity of  $a_x$  and  $a_y$  compounds increases.

Preliminary investigations with radioactive  $C^{14}$  have been started in an attempt to clarify the role of the root system in the biosynthesis of alkaloids in the bitter form of *L. albus*.

## АЛКАЛОИДЫ *LUPINUS ALBUS*

Е. Бирецка

(Исследования были проведены с соучастием: Г. Рыбицкой, С. Сцибор, Э. Нальборчика, Т. Себылы и А. Мазан)

### Содержание

В пределах веденных нами работ по люпиновым алкалоидам, исследовано в разных фазах развития в количественном и качественном отношении содержание этих веществ в разных органах белого кормового среднераннего люпина (селекции Проф. Барбацкого) и высокоалкалоидного белого люпина (чехницкого).

В связи с этими исследованиями появилась необходимость приспособления существующих методов к количественному определению отдельных алкалоидов существующих у этого вида. Как основу к модификации приняли метод Райфера и Низёлка. Модификация эта состоит в:

1. Изменении способа действия с хлороформовым экстрактом, благодаря чему избегаем частичного распада алкалоидов (хлороформ отгоняется в вакууме в комнатной температуре без прибавки кислоты).

2. Введении хроматографического распределения алкалоидов перед колориметрическим их обозначением.

3. количественном отделении спартеина — в случае бóльшего его количества до нанесения исследуемого раствора на хроматограмм.

В исследованных популяциях установлено присутствие лупанина, гидроксилупанина, спартеина и вещества  $a_x$  с  $R_f$  (в отношении к лупанину на фазе бутанол: 0,1 HCl — 0,53 (Ват. I). Вместо того не найдено ни лупанина ни  $p_{4/5}$ . Присутствие ангутифалина констатировано только в двух случаях и только у кормового люпина. Кроме того в вегетативных органах находится вещество  $a_y$  с  $R_f$  0,32—0,35 легко рас-

творяющееся в хлороформе. У высокоалкалоидного люпина во всех исследованных фазах развития растений спартеин появлялся в очень малом количестве и составлял 2—5% от общего содержания алкалоидов. Доминирующим алкалоидом у этих растений был лупанин.

Количество спартеина в кормовом люпине было пропорционально выше и колебалось в пределах 12—35% от общего содержания алкалоидов. Все таки и у этой формы доминирующим количеством щелочей является лупанин. Подробные исследования отдельных органов кормового люпина указывают на то, что:

1. Самое интенсивное накопление алкалоидов в наземных органах имеет место в период бутанизации, цветения и начале завязывания бобов. В последующих фазах развития содержание этих веществ под-лежит небольшим изменениям.

2. В общем корни и побеги содержат меньше алкалоидов, чем листья.

3. В отдельных органах растений, особенно в листьях, в зависимости от их возраста, существуют большие различия по содержанию алкалоидов.

4. Молодые листочки молодых по возрасту растений, показывают низкое содержание алкалоидов, которое увеличивается по мере старения. Молодые листочки старых по возрасту растений, содержат относительно большое количество алкалоидов, которое по мере старения изменяется.

5. В корнях и листьях как в период интенсивного роста так старения и замирания, количество алкалоидов значительно возрастает.

6. В общем, картина динамики накапливания в растении спартеина другая, чем остальных алкалоидов. Самое большое количество находится в надземных частях растения в начале завязывания бобов, в следующих фазах содержание его не увеличивается, скорее уменьшается, вместо того количество остальных алкалоидов увеличивается. Спартеин, вводимый в растения кормового люпина в виде сернокислой соли, подвергается обмену на другие алкалоиды, главным образом лупанин (у растений лишенных корней), частично переходит в гидроксилупанин (у растений с корнями).

Одновременно увеличивается количество веществ  $a_x$  и  $a_y$ .

Проводились также исследования с радиоактивным углем  $C^{14}$  целью выяснения роли, какую играет корневая система в биосинтезе алкалоидов у белого высокоалкалоидного люпина.