

JANINA PRZYBYLSKA

Zakład Genetyki Roślin PAN — Poznań

SPECYFICZNE WOLNE AMINOKWASY U RODZAJU *LATHYRUS*

Rodzaj *Lathyrus* stanowi szczególnie ciekawą jednostkę botaniczną z uwagi na występowanie w różnych jego gatunkach nowych niebiałkowych aminokwasów względnie ich pochodnych.

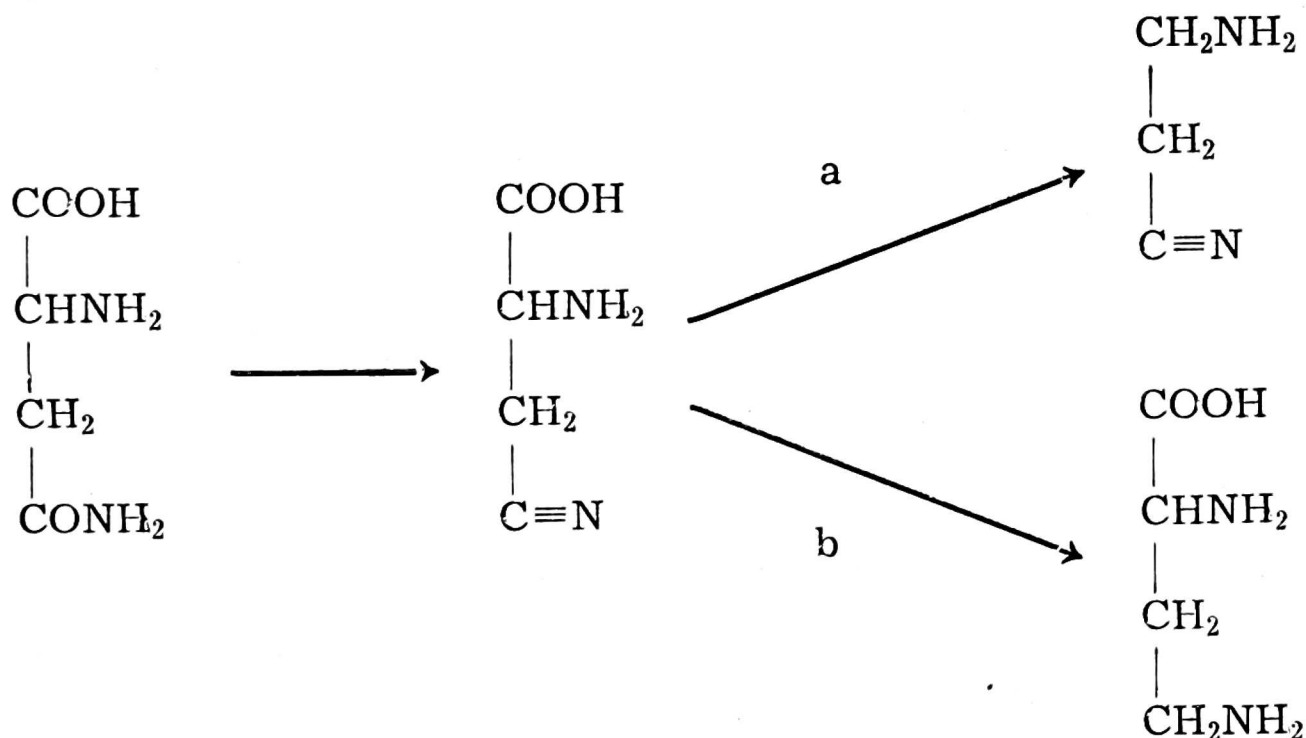
Znaczenie ekonomiczne tego rodzaju jest dość duże. Szereg gatunków, z uwagi na wysoką zawartość białka, stanowi wartościową paszę dla bydła, a kilka wielkonasiennych gatunków uprawia się w okolicach Morza Śródziemnego i w Indiach dla nasion spożywanych przez ludność miejscową. Gospodarczą wartość rodzaju *Lathyrus* znacznie obniża jednak obecność toksycznych substancji. Od dawna już znane było zjawisko masowych zachorowań ludzi przy spożywaniu nadmiernej ilości mączki lędźwianowej. Zespół objawów chorobowych określano mianem lathyryzmu, przyczynę zaś choroby upatrywano w niedoborze któregoś ze składników pokarmowych, względnie w obecności jakiejś toksycznej substancji — charakterystycznego dla całego rodzaju „lathyrus factor”.

W 1954 r. Dupuy i Lee (6) wyizolowali z nasion *Lathyrus pusillus* krystaliczny związek organiczny zawierający azot. Szczury dokarmiane tym związkiem wykazywały te same objawy chorobowe, co po spożyciu dużej ilości nasion: stopniowe zmiany kostne i paraliż mięśniowy. W dwa lata po wyizolowaniu toksycznej substancji Dupuy i Lee (7) podali jej strukturę; jak okazało się, jest to γ -glutamyl- β -aminopropionitryl. W międzyczasie Schilling i Strong (17) wyizolowali ten sam związek z nasion *Lathyrus odoratus*. Ani jednak w nasionach *L. odoratus*, ani w nasionach *L. pusillus* nie stwierdzono β -aminopropionitrylu w stanie wolnym.

Już w trakcie pierwszych badań nad *Lathyrus pusillus* Dupuy i Lee (6) wysuwają przypuszczenie, że nie jedna substancja odpowiedzialna jest za toksyczność różnych gatunków rodzaju *Lathyrus*. Hipotezę tę sugerują im badania Lewisa i współpracowników (8) oraz Schulerta i Lewisa (18) nad *Lathyrus latifolius* i *L. silvestris* Wagneri. Objawy występujące u szczurów przy karmieniu tymi gatunkami są wyraźnie odmienne w stosunku do *L. pusillus*, a toksyczność obecnej w nich substancji zdaje się być znacznie większa. Przypuszczenia te zostały po-

twierdzone z chwilą wyizolowania przez Ressler i współpracowników (16) toksycznego związku z nasion *Lathyrus latifolius* i zidentyfikowania go jako kwasu α, γ -dwuaminomasłowego. Ten sam związek występuje w bardzo dużej ilości (do 1,4% suchej masy) w nasionach *L. silvestris* Wagneri. Doświadczenia przeprowadzone na szczurach wykazały, że kwas α, γ -dwuaminomasłowy jest w pełni odpowiedzialny za toksyczność nasion *L. latifolius* i *L. silvestris* Wagneri (16). Niezwykle wysoki poziom tego aminokwasu w nasionach *L. silvestris* Wagneri wyjaśnia fakt, że już kilka gramów tych nasion jest dla szczura dawką toksyczną. Kwas α, γ -dwuaminomasłowy wywołuje zespół charakterystycznych objawów (nadwrażliwość, drgawki, konwulsje) określanych nazwą neurołatyryzmu, w przeciwieństwie do osteołatyryzmu powodowanego przez β -aminopropionitryl i charakteryzującego się zmianami kostnymi. Ostatnio kwas α, γ -dwuaminomasłowy wykryty został w nasionach 9 gatunków leńdzwianu, a mianowicie: *Lathyrus auriantus*, *L. cirrhosus*, *L. gorgoni*, *L. grandiflora*, *L. heterophyllus*, *L. laevigatus* ssp. *aureus*, *L. luteus*, *L. multiflora* i *L. tuberosus* (4).

Ciekawe są sugestie Ressler i współpracowników (16) odnośnie ewentualnych dróg biosyntezy obu toksycznych związków u rodzaju *Lathyrus*. Na podstawie analogii chemicznych autorzy ci wysuwają przypuszczenie, że z asparaginy powstaje przez utratę cząsteczki wody β -cjanoalanina¹, która z kolei jest bezpośrednim prekursorem β -aminopropionitrylu i kwasu α, γ -dwuaminomasłowego.



Hipotetyczna droga biosyntezy toksycznych substancji w *Lathyrus*: a) *L. odoratus*, b) *L. latifolius* i *L. silvestris* Wagneri, wg Ressler i współpracowników (16)

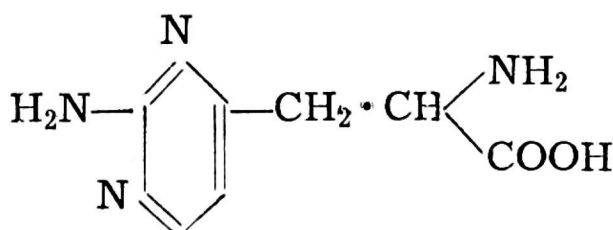
¹ Ressler i Ratzkin (15) przeprowadzili syntezę β -cjanoalaniny stosując jako materiał wyjściowy karbobenzoksy-L-asparaginę.

Na tle opisanych powyżej badań niezwykle ciekawy jest fakt stwierdzenia ostatnio przez Ressler (14) β -cjanoalaniny w nasionach *Vicia sativa* i *V. angustifolia*. Jest to pierwsze doniesienie o naturalnym występowaniu tego silnie neurotoksycznego aminokwasu. Rośliny, w których związek ten został stwierdzony, są blisko spokrewnione z chwastem *Vicia sativa* L. var. *angustifolia*, którego nasiona stanowiły w Indiach stałe zanieczyszczenie nasion *Lathyrus sativus*. Te właśnie domieszki były przyczyną wybuchów lathyryzmu po spożyciu mączki nasion lędźwianu siewnego. „Czyste” nasiona tego gatunku nie wywoływały żadnych objawów chorobowych (1).

Wykrycie β -cjanoalaniny w rodzaju *Vicia* rzuca pewne światło na filogenezę rodzaju *Lathyrus*. Oba te rodzaje są ze sobą blisko spokrewnione, należą do tego samego plemienia *Vicieae*, a szereg gatunków stoi na ich pograniczu. Wykrycie w rodzaju *Vicia* prekursora związków występujących w *Lathyrus* wskazywać może kierunek ewolucyjny tych rodzajów.

Oprócz opisanych wyżej silnie toksycznych substancji, wykryto ostatnio w rodzaju *Lathyrus* jeszcze dwa drobnocząsteczkowe związki azotowe — dwa nowe wolne aminokwasy.

Jeden z nich wyodrębniono w 1961 r. z nasion — wprowadzanego u nas od niedawna do uprawy w mieszankach — lędźwianu afrykańskiego (*Lathyrus tingitanus*). Związek ten wyizolowali równocześnie i niezależnie Bell (2) opisując go pod nazwą „lathyrine” oraz Nowacki i Przybylska (9), sugerując dlań nazwę tingitanina. Rok później Bell i Foster (5) przedstawili strukturę tego aminokwasu.



Tingitanina = lathyryna

Tingitanina jest głównym wolnym aminokwasem w nasionach lędźwianu afrykańskiego, a zawartość jej przekracza 2% suchej masy (11). Poza lędźwianem afrykańskim występuje ona również w szeregu innych jeszcze gatunków lędźwianu (3, 9, 13), jak dotąd jednak nie stwierdzono jej poza tym rodzajem.

Nowacki i współpracownicy (10) badali fizjologiczne właściwości tingitaniny. Doświadczenia przeprowadzone na białych myszach wskazują na stosunkowo niską toksyczność tego aminokwasu. Ciekawy jest wyraźnie szkodliwy wpływ tingitaniny na wzrost izolowanych zarodków łubinu oraz hamujące jej działanie na rozwój specyficznych grzybów.

Jak wynika z prac Przybylskiej (11, 12), tingitanina wykazuje znaczny udział w metabolizmie azotowym lędźwianu afrykańskiego. Przypuszczalnie spełnia ona rolę zastępczą w stosunku do pospolitych amidów kwasowych asparaginy i glutaminy — gromadzi i transportuje azot, a w roślinach etiolowanych „odtruwa amoniak”.

Podobną rolę jak tingitanina odgrywa prawdopodobnie w szeregu gatunków lędźwianu wyizolowana ostatnio przez Bella homoarginina (kwas α -amino- δ -guanidynokapronowy) (4). Bell wyizolował ten związek z nasion *Lathyrus cicera*, a równocześnie stwierdził go w nasionach 35 innych gatunków lędźwianu (3). U szeregu gatunków homoarginina jest głównym wolnym aminokwasem. Wykrycie homoargininy w nasionach różnych gatunków lędźwianu stanowi pierwsze doniesienie o naturalnym występowaniu tego aminokwasu. Jak dotąd, nie przeprowadzono badań nad fizjologicznymi właściwościami homoargininy.

Omawiając wolne aminokwasy w rodzaju *Lathyrus* nie można pominąć dużej liczby występujących tu niezidentyfikowanych jeszcze związków o charakterze aminokwasów.

W 1961 r. Przybylska i Nowacki (13), przeprowadzając analizę wolnych aminokwasów nasion 15 gatunków lędźwianu, zaobserwowali niezwykle nagromadzenie w tej grupie roślin nietypowych, ninhydrynododatnich związków. Obok pospolicie występujących aminokwasów stwierdzono 8 (!) niezidentyfikowanych substancji reagujących dodatnio z ninhydryną. Sześć z nich występowało w znacznych ilościach. Jeden z tych związków (y_1) został następnie wyizolowany i opisany jako tingitanina, drugi (y_2) odpowiada wyizolowanej przez Bella homoargininie, a trzeci (y_3) — kwasowi α , γ -dwuaminomasłowemu wyodrębnionemu przez Ressler i współpracowników (16). Pozostałe związki, jak dotąd, są niezidentyfikowane. Charakterystyczne jest, że rozpowszechnienie tych specyficznych substancji w obrębie rodzaju nie pokrywa się na ogół z opartym o morfologię podziałem systematycznym rodzaju *Lathyrus*.

W roku 1962 Bell (3) przeprowadził analizę nasion 49 gatunków lędźwianu wykrywając kilka jeszcze dodatkowych substancji; związki te również nie są jeszcze zidentyfikowane. Bell zwraca uwagę na występowanie w obrębie rodzaju kilku wyraźnych grup gatunków charakteryzujących się podobnym składem ninhydrynododatnich substancji, przy czym podkreśla przynależność dwóch podgatunków do odrębnych grup. Obserwacja ta potwierdza brak zgodności między występowaniem nowych związków a stanowiskiem systematycznym roślin.

W zakończeniu niniejszego krótkiego przeglądu należy podkreślić znaczenie badań nad wolnymi aminokwasami. Analiza tych związków ma istotne znaczenie teoretyczne; nie tylko przyczynia się do bliższego poznania metabolizmu azotowego roślin, ale również rzucać może światło na

pochodzenie gatunków. Poza tym nie można też pomijać praktycznego aspektu tych badań. Jakkolwiek skład wolnych aminokwasów mniejsze ma znaczenie z punktu widzenia wartości biologicznej białka, to jednak nie należy lekceważyć specyficznych własności niektórych nietypowych niebiałkowych aminokwasów. Obecność ich — a przykładem jest kwas α, γ -dwuaminomasłowy — może obniżyć wartość pasz, a nawet je zdyskwalifikować, a zatem poznanie tych związków i ich własności staje się także celem praktycznego rolnictwa.

LITERATURA

1. Anderson, L. A. P., Howard, A. Simonsen, J. L.: Indian J. Med. Research **12**, 613 (1925).
2. Bell, E. A.: Biochim. Biophys. Acta **47**, 602 (1961).
3. Bell, E. A.: Biochem. J. **83**, 225 (1962).
4. Bell, E. A.: Nature **193**, 1078 (1962).
5. Bell, E. A.: Foster, R. G.: Nature **194**, 91 (1962).
6. Dupuy, H. P., Lee, J. G.: J. Am. Pharm. Assoc. **43**, 61 (1954).
7. Dupuy, H. P., Lee, J. G.: J. Am. Pharm. Assoc. **45**, 237 (1956).
8. Lewis, H. B., Fajans, R. S., Esterer, M. B., Shen, Chao-Wen, Oliphant, M.: Nutrition **36**, 537 (1948).
9. Nowacki, E., Przybylska, J.: Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. biol., **9**, 279 (1961).
10. Nowacki, E., Wężyk, S., Okulicz-Kozaryn, A.: Właściwości fizjologiczne tingitaniny. W druku.
11. Przybylska, J.: Acta Soc. Bot. Polon. **31**, 471 (1962).
12. Przybylska, J.: The Role of Tingitanine in Nitrogen Metabolism of *Lathyrus tingitanus*. W przygotowaniu do druku.
13. Przybylska, J., Nowacki, E.: Genetica Polonica **2**, 39 (1961).
14. Ressler, Ch.: J. Biol. Chem. **237**, 733 (1962).
15. Ressler, Ch., Ratzkin, H.: J. Org. Chem. **26**, 3356 (1961).
16. Ressler, Ch., Redstone, P. A., Erenberg, R. H.: Science **134**, 188 (1961).
17. Schilling, E. D., Strong, F. M.: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2843 (1955).
18. Schulert, A. R., Lewis H. B.: Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. **71**, 440 (1949).