

KAZIMIERZ BLAIM

Laboratorium Biochemiczne IUNG — Puławy

## ZWIĄZKI CYJANOGENNE I OLEJKI GORCZYCZNE ROŚLIN UPRAWNYCH

Wśród roślinnych związków azotowych pochodzenia wtórnego odrębną grupę połączeń stanowią substancje zdolne do wytwarzania HCN oraz substancje wywodzące się z kwasu izotiocyjanowego znane pod nazwą olejków gorczyczych. Wymienione połączenia nie są tak rozpowszechnione jak alkaloidy, tym niemniej występują one wśród niektórych roślin uprawnych i niekiedy ich zawartość wpływa w decydujący sposób na wartość użytkową określonych upraw. Dotyczy to zwłaszcza związków cyjanogennych, które występują między innymi w roślinach pastewnych motylkowych i w trawach. W pewnych warunkach ekologicznych rośliny zdolne do syntezy substancji cyjanogennych mogą wytwarzać niebezpieczne dla inwentarza żywego ilości kwasu pruskiego (HCN).

Olejki gorczyczne spotykane są wśród roślin uprawnych z rodziny *Cruciferae*. Dzięki odpowiedniej zawartości olejków gorczyczych nasiona niektórych roślin krzyżowych znalazły zastosowanie jako surowiec w przemyśle spożywczym do wyrobu musztardy.

Zarówno związki cyjanogenne, jak i olejki gorczyczne, występują w roślinach z reguły w postaci glikozydów i dopiero pod wpływem hydrolizy enzymatycznej następuje rozpad tych połączeń z wytworzeniem HCN, względnie z uwolnieniem olejków. Proces ten może następować bądź jeszcze w samej roślinie, bądź też dopiero w przewodzie pokarmowym zwierzęcia lub człowieka.

Znajomość omawianych glikozydów ma więc znaczenie zarówno dla rolnika, jak i zootechnika oraz technologa przemysłu spożywczego.

### 1. Związki cyjanogenne

Wiele roślin podczas swojego wzrostu posiada w odpowiednich warunkach zdolność wytwarzania kwasu pruskiego. Pierwsze wiadomości dotyczące występowania HCN w roślinach pochodzą jeszcze z 1803 r.

Lista roślin zawierających związki cyjanogenne, podana w 1947 r. przez Q u i s u m b i n e, zawiera już z górną 300 gatunków, należących

do 80 rodzin. Wśród nich na pierwszym miejscu jest rodzina *Rosaceae*, posiadająca 75 gatunków roślin zdolnych do wytwarzania HCN.

Z punktu widzenia gospodarczego największe znaczenie posiada obecność związków cyjanogennych w roślinach z rodziny motylkowych (*Papilionaceae*) i traw (*Gramineae*). Liczba poszczególnych gatunków należących do wymienionych rodzin, zdolnych do wytwarzania HCN, wynosi: u motylkowych — 52, u traw — 25.

Omawiane substancje spotykane są również w rodzinie złożonych (*Compositae*) i mleczwatych (*Euphorbiaceae*). U tak pospolitych u nas roślin, jak koniczyna biała i czerwona (*Trifolium repens* i *Trifolium pratense*), wyka siewna (*Vicia sativa*), lucerna siewna (*Medicago sativa*), manna mielec (*Glyceria aquatica*), manna jadalna (*Glyceria fluitans*), len (*Linum usitatissimum*), rajgras angielski (*Lolium perenne*) i wiele innych, mogą w odpowiednich warunkach tworzyć się niebezpieczne dla inwentarza żywego ilości kwasu pruskiego (HCN).

Powstawanie związków cyjanogennych w roślinach uzależnione jest w dużym stopniu od warunków ekologicznych. Niemniej jednak w wielu przypadkach stwierdzono również zależność genetyczną (np. u koniczyn).

Szczególnie sprzyjającymi warunkami zewnętrznymi do biosyntezy związków cyjanogennych są stanowiska nadmiernie wilgotne oraz zmienne pogoda. Zauważono także, że zawartość kwasu pruskiego w roślinie zwiększa się na skutek porażenia przez niektóre grzybki. Duże znaczenie dla wytwarzania związków cyjanogennych posiada również stopień dojrzałości rośliny. Rośliny młode zawierają z reguły daleko większe ilości HCN w porównaniu do roślin dojrzałych. Według danych G u s y n i a ilość kwasu pruskiego w zielonych częściach wyki wynosiła w procentach:

Wiek rośliny	% HCN
2 tygodnie	0,03726
4 tygodnie	0,00513
12 tygodni	0,00162

Ilość związków cyjanogennych w poszczególnych częściach roślin jest różna. Liście zawierają z reguły więcej HCN, aniżeli łodygi, korzenie i owoce.

Prekursorami kwasu pruskiego w roślinach są glikozydy. Ich charakterystyczną cechą jest obecność w aglikonie azotu w grupie cyjanowej (CN). Glikozydy cyjanogenne można podzielić w zależności od budowy aglikonu na trzy podstawowe grupy.

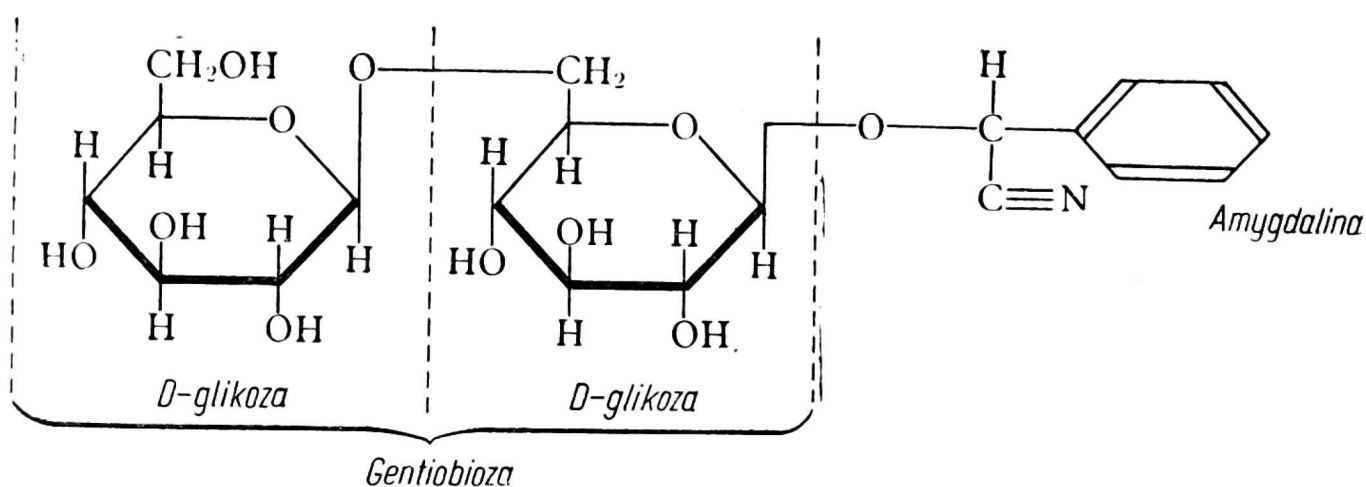
1. Glikozydy zawierające w swym składzie aldehyd benzoesowy lub jego hydroksylową pochodną — aldehyd p-hydroksybenzoesowy.
2. Glikozydy zawierające układ acetonowy.

### 3. Glikozydy zawierające układ flawonowy.

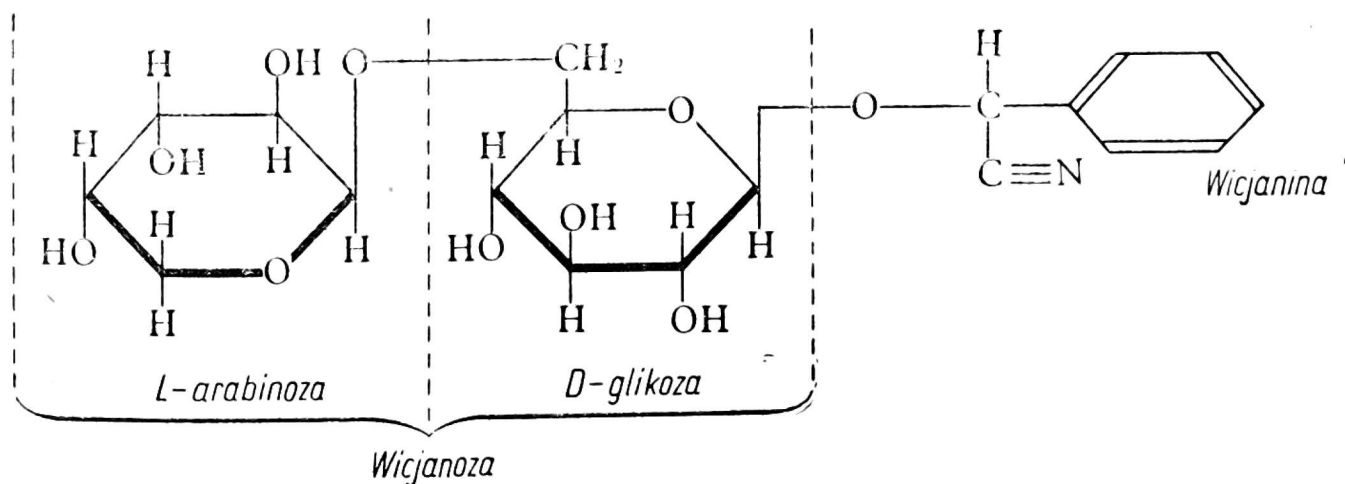
Jako grupę cukrową, glikozydy cyjanogenne posiadają najczęściej glikozę względnie produkty jej kondensacji.

Do najbardziej rozpowszechnionych zaliczyć należy glikozydy zawierające aldehyd benzoesowy. Do kategorii tej należy amygdalina, występująca w roślinach z rodziny *Rosaceae*. Warto podkreślić, że poza tą rodziną obecność amygdaliny nie została dotychczas nigdzie stwierdzona.

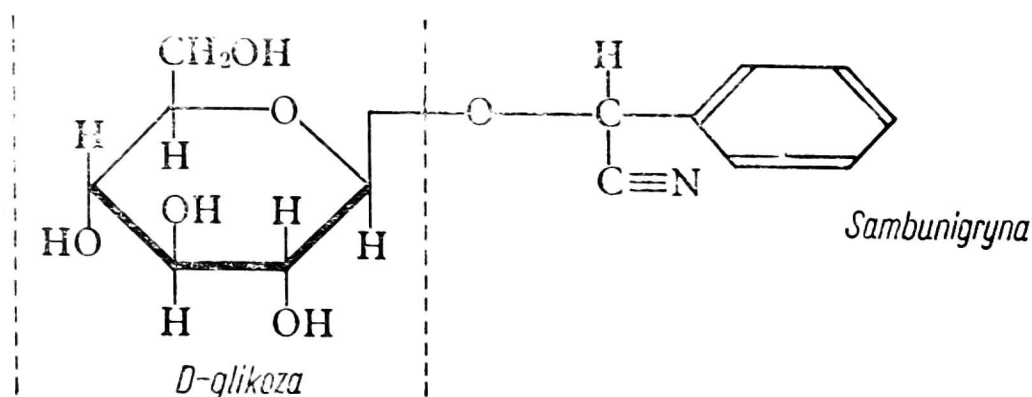
Związek ten zbudowany jest z aldehydu benzoesowego, grupy cyjanowej oraz dwucukru gentiobiozy ( $\beta$ -glikozydo-6- $\beta$ -glikoza) i jego nazwa chemiczna brzmi: L-fenyloglikolonitrylo- $\beta$ -glikozydo-6- $\beta$ -D-glikozyd- $\beta$ .



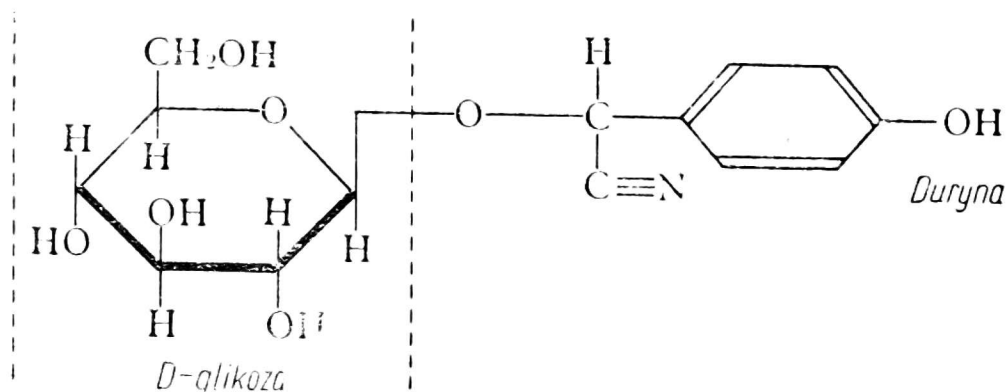
Zbliżonym pod względem budowy chemicznej do amygdaliny jest występujący w gatunku *Vicia* glikozyd wicjanina, posiadający grupę cukrową złożoną z dwucukru wicjanozy ( $\beta$ -L-arabinozydo-6- $\beta$ -D-glikoza). Nazwa chemiczna wicjaniny: L-fenyloglikolonitrylo-L-arabinozydo- $\beta$ -6-D-glikozyd- $\beta$ .



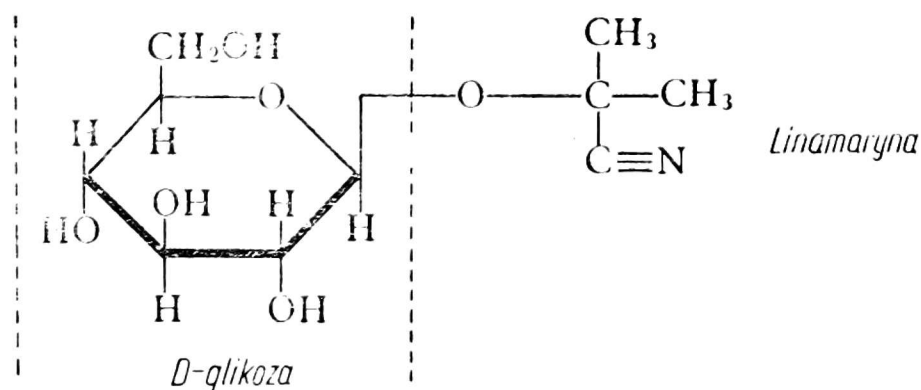
Występujący w *Sambucus nigra* i *Rubus rubrum* glikozyd sambunigryna (D-fenyloglikolonitrylo-D-glikozyd- $\beta$ ) w odróżnieniu od poprzednio wymienionych związków posiada grupę cukrową, złożoną z jednej drobin glikozy.



Glikozydem cyjanogennym zawierającym w swym składzie aldehyd p-hydroksybenzoesowy jest rozpowszechniony u prosowatych (zwłaszcza u sorga) związek — duryna. Istnieją przypuszczenia, że duryna występuje również u traw. Duryna jest p-hydroksyfenyloglikolonitrylo-glikozydem-β i jej budowa przedstawia się następująco:



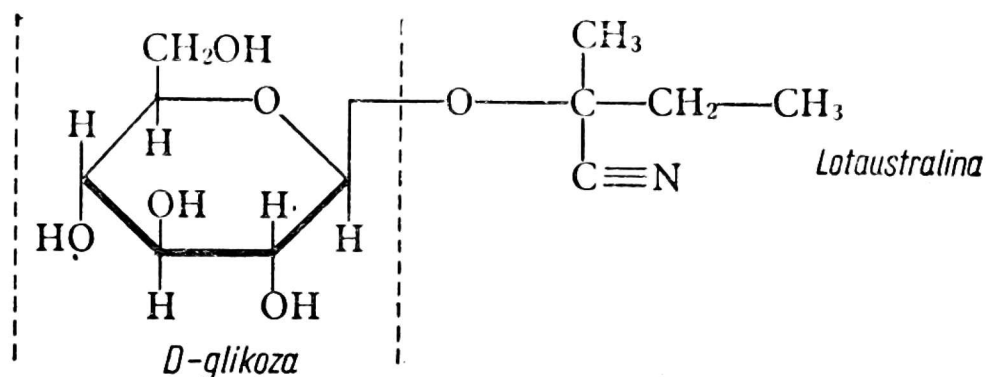
Wśród glikozydów zawierających układ acetonowy, do najbardziej rozpowszechnionych należy linamaryna, znana dawniej pod nazwą fazeolunatyny.



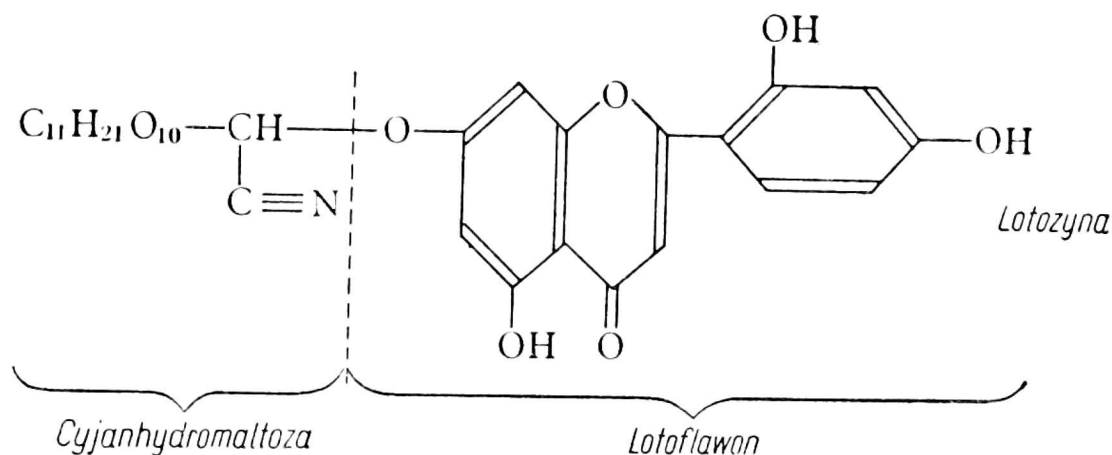
Glikozyd ten występuje w lnie (*Linum usitatissimum*), w koniczynie białej (*Trifolium repens*) i w fasoli indyjskiej (*Phaseolus lunatus*). Obecność linamaryny w fasoli indyjskiej jest o tyle godna uwagi, że występuje ona tylko w nasionach brunatno-fioletowych. Nasiona białe tej rośliny są zupełnie pozbawione glikozydu, jest więc ona uprawiana jako jadalna w okolicach podzwrotnikowych.

Obok linamaryny w koniczynie występuje również inny glikozyd tzw.

lotaustralina. W niektórych odmianach *Trifolium repens* stanowi ona 80% ogólnej ilości glikozydów cyjanogennych.



Do najmniej poznanych glikozydów cyjanogennych należą glikozydy flawonowe. Przedstawicielem tej grupy jest lotozyna będąca lotoflawono-cyjanhydromaltozą.

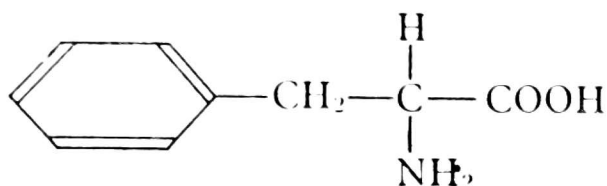


Związek ten wykryty został w *Lotus arabicus*.

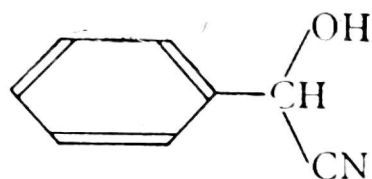
Rośliny, które zawierają glikozydy cyjanogenne, rozporządzają również aparatem enzymatycznym, rozkładającym te połączenia.

W normalnych warunkach w roślinie, enzymy rozkładające te glikozydy są od siebie oddalone przestrzennie, częściowo w różnych komórkach lub nawet w różnych tkankach, częściowo natomiast w tych samych komórkach, ale w różnych warstwach.

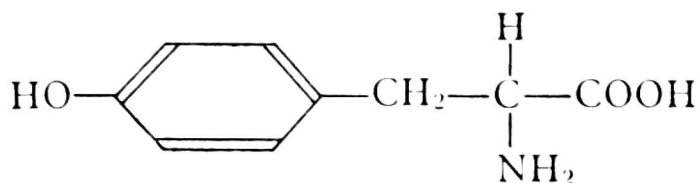
W przeciwieństwie od wielu innych glikozydów oraz związków zawierających azot, glikozydy cyjanogenne mogą ulegać w roślinach intensywnym przemianom. Spostrzeżenie to doprowadziło w swoim czasie do opracowania hipotezy, według której kwas pruski miałby być pierwszym produktem asymilacji azotu przy syntezie substancji białkowych. Hipoteza ta została zarzucona i obecnie uważa się, że związki cyjanogenne powstają na drodze wtórnych przemian azotowych, a szczególnie zaś z przebudową niektórych aminokwasów. Takimi wyjściowymi aminokwasami dla syntezy grup aglikonowych omawianych glikozydów mogłyby być, jak widać z załączonego schematu, fenyloalanina, tyrozyna i walina.



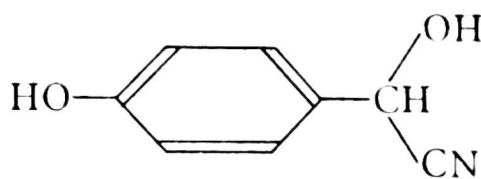
Fenylalanina



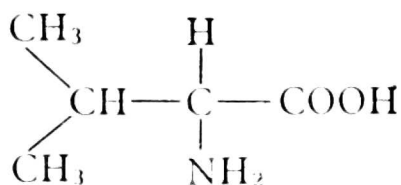
Cyjanhydrobenzoaldehyd



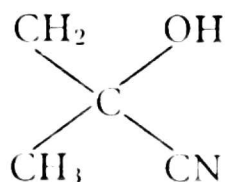
Tyrozyna



Cyjanhydro-p-hydroksybenzoaldehyd



Walina



Acetocyjanhydryna

Interesujące badania z tyrozyną przeprowadzone zostały przez Rosenthalera. Przy pomocy roztworu wspomnianego aminokwasu (w wodnym roztworze węglanu sodu) opryskiwał on *Sorghum nigrum*. Po 5 i 14 dniach przebadano zawartość HCN w roślinach opryskiwanych i kontrolnych. W roślinach opryskiwanych zawartość HCN w mg% wynosiła 9,7, podczas gdy w kontrolnych tylko 2,6. Z tych badań wynikałoby, że prekursorem duryny jest tyrozyna. Można by więc sądzić przez analogię, że powstawanie glikozydów cyjanogennych przebiega podobnie także i u innych roślin.

Na temat ewentualnego znaczenia związków cyjanogennych w życiu organizmów roślinnych nie możemy jeszcze wiele powiedzieć. Nie jest wykluczone, że mogą one spełniać rolę związków zapasowych.

Jak już wspominaliśmy, zawartość glikozydów cyjanogennych w roślinach jest bardzo zmienna. Szczegółowe badania prowadzone w Stanach Zjednoczonych i w Nowej Zelandii wykazały, że niektóre trawy rosnące w warunkach suszy są bardziej toksyczne od traw wyrastających przy umiarkowanej wilgoci. Rośliny z okolic podmokłych (w warunkach dużych ilości wody podskórnej) wykazują również zwiększoną toksyczność.

Procesy cyjanogenne zmieniają się bardzo wyraźnie w ciągu dnia; w przypadku np. sorga wykazano, że wzrastają one od rana do południa, zmniejszają się ku wieczorowi, aby ustać zupełnie w ciągu nocy

Z wpływów środowiska, które mogą wpływać na zwiększanie się ilości glikozydów cyjanogennych, należy wymienić wszystkie narusza-

jące normalny wzrost i rozwój roślin, a więc: ulewne deszcze, gwałtowny upał po deszczu, ochłodzenie, suszę, przymrozki, grad, wydeptywanie. Wszystkie wymienione czynniki powodują niebezpieczeństwo toksyczności roślin zdolnych do wytwarzania HCN.

Za niebezpieczną dawkę HCN dla zwierząt ssących uważa się 1 mg na 1kg żywej wagi. Dla konia o średniej wadze śmiertelna może być dawka czystego HCN w ilości 0,4—0,5 g. Bydło jest mniej wrażliwe na działanie trucizny: śmiertelna dawka jest nieco wyższa aniżeli dawka dla koni; owce giną od 0,1 g HCN.

## 2. Olejki gorczyczne

Olejki gorczyczne stanowią małą ale bardzo charakterystyczną grupę połączeń chemicznych. Można je uważać za estry kwasu izotiocyjanowego:  $\text{H—N=C=S}$ . Większość tych związków posiada charakterystyczny ostry zapach i piekący smak. W roślinach występują one w postaci tzw. tioglikozydów, tj. związków zbudowanych analogicznie do normalnych glikozydów, ale różniących się od nich tym, że wiązanie glikozydowe zachodzi u nich nie poprzez atom tlenu, ale poprzez atom siarki.

Grupą cukrową tych połączeń jest z reguły jedna drobina glikozy. Pod wpływem enzymu mirozynyzy, glikozydy gorczyczne ulegają rozpadowi hydrolitycznemu dając obok glikozy i izotiocyjanianu (olejek gorczyczny) również resztę kwasu siarkowego ( $\text{HSO}_4$ ) najczęściej w postaci kwaśnego siarczanu potasu.

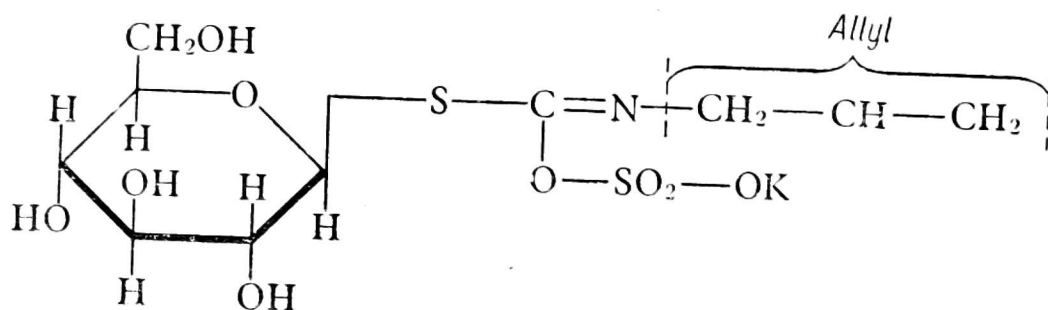
Glikozydy gorczyczne zostały wyodrębnione z roślin po raz pierwszy z górą 100 lat temu ale przez wiele lat jedynymi znanymi reprezentantami tej grupy połączeń były: synalbina i synigryna. Dopiero w latach ostatnich, dzięki zastosowaniu metody chromatografii bibułowej, wyodrębniono i zidentyfikowano cały szereg nieznanych dotąd połączeń, należących do tej grupy glikozydów.

Olejki gorczyczne dzielimy zasadniczo na dwie grupy połączeń, na olejki lotne i olejki nielotne. Do grupy pierwszej należy przede wszystkim izotiocyjanian allylowy, zwany również olejkiem allylogorczycznym,



Ten nienasycony lotny związek został stwierdzony u wielu roślin z rodziny krzyżowych. Wchodzi on w skład synigryny, wyodrębnionej z gorzycy czarnej (*Brassica nigra*) w 1840 r. przez Bussy.

Budowa synigryny przedstawia się następująco:



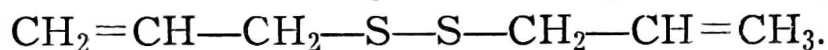
Pochodne allylowe występują często w roślinach w towarzystwie innych izotiocyjanian. Tak np. w nasionach eruki (*Eruca sativa*) i rzodkiewki (*Raphanus sativus*) stwierdzono występowanie izotiocyjanianu 4-metylotiobutyłu:  $\text{CH}_3\text{S CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCS}$ .

Ten lotny z parą wodną związek występuje jako glikozyd glikoerucyna.

W nasionach rzeżuchy (*Lepidium sativum*) stwierdzono występowanie izotiocyjaninu aromatycznego; izotiocyjanianu benzylu w postaci glikozydu glikotropeoliny:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NCS}$ .

Allylowe pochodne siarki wchodzą również w skład tzw. olejków czosnkowych. Czosnek i cebula zawdzięczają właśnie tym związkom swój charakterystyczny ostry zapach i smak.

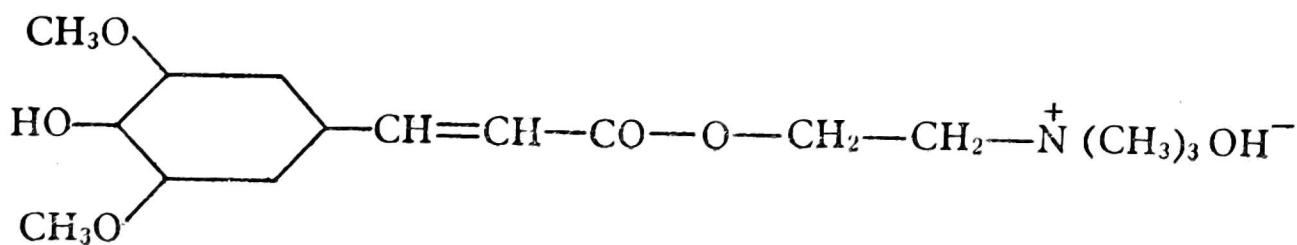
Wspomniane substancje są najczęściej pozbawione azotu i stanowią pod względem chemicznym dwu lub trójsiarczki allylu. Są to przeważnie połączenia o budowie symetrycznej, jak np. dwuallylosiarczek, będący głównym składnikiem olejku cebuli (*Allium cepa*):



Z nielotnych olejków gorczycznych znany jest izotiocyjanian p-hydroksybenzylu: (p) —  $\text{HO C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NCS}$ .

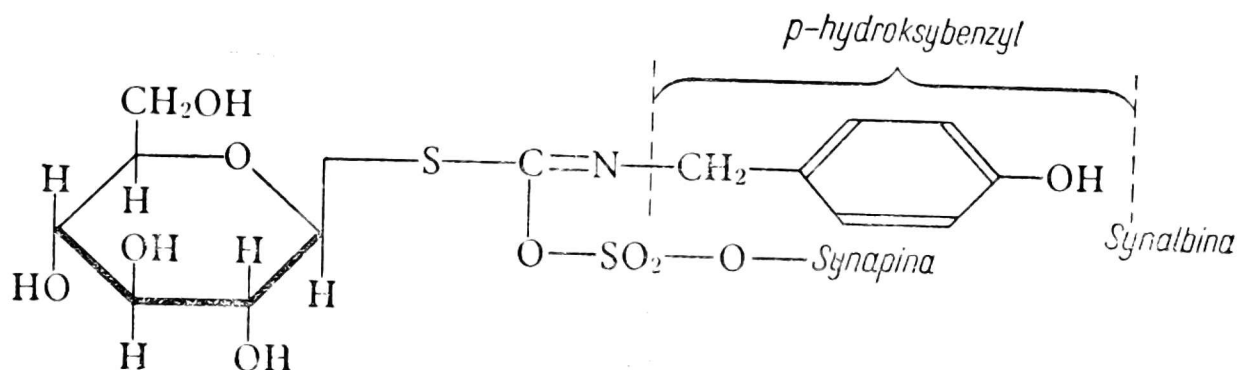
Olejek ten występuje jako część składowa tioglikozydu synalbiny wyodrębnionej po raz pierwszy z nasion gorzycy białej (*Sinapis alba*) przez B o u t r o n i R o b i q u e t w 1831 r. Glikozyd ten, w odróżnieniu od reszty glikozydów gorczycznych otrzymywanych w postaci krystalicznej jako sole potasowe, otrzymuje się jako sól zasady organicznej synapiny.

Synalbina pod wpływem hydrolizy enzymatycznej rozpada się na glikozę, siarczan synapiny i izotiocyjanian p-hydroksy-benzylu. Synapina jest estrem choliny i kwasu synapinowego (kwas 3,4-dwumetyloksy-4-hydroksycynamonowego).





Synapina w postaci wolnej wyodrębniona została w 1949 r. z *Draba nemorosa*. Związek ten występuje prawdopodobnie również w kielkach pszenicy.



Synalbin nie należy do związków rozpowszechnionych w świecie roślinnym. Obecność jej prócz gorzycy białej wykazano jedynie w *Sinapis arvensis* i w *Lepidium campestra*. Jak dotychczas, nie prowadzono systematycznych badań nad występowaniem olejków gorczycznych w poszczególnych częściach roślin. Można jednak ogólnie powiedzieć, że występują one zarówno w nasionach, jak i w częściach wegetatywnych. Jeszcze mniej wiemy na temat biosyntezy i metabolizmu tych związków. Na podstawie ich składu chemicznego wydaje się jednak prawdopodobne, że powstają one w wyniku wtórnych przemian niektórych aminokwasów.

Wspominaliśmy już, że olejki gorczyczne występują przede wszystkim w rodzinie krzyżowych (*Cruciferae*). Wśród roślin uprawnych należących do tej rodziny obecność omawianych związków została stwierdzona w rzepaku (*Brassica napus*), w kapuście (*Brassica oleracea*), w gorzycy białej (*Sinapis alba*), w gorzycy sarepskiej (*Brassica juncea*), gorzycy czarnej (*Brassica nigra*), w rzodkwi (*Raphanus sativus*) i w kilku innych. Praktyczne jednak znaczenie posiada obecność glikozydów gorczycznych jedynie w trzech roślinach uprawnych, a mianowicie w gorzycy białej, sarepskiej i czarnej. W nasionach tych roślin zawartość wspomnianych glikozydów waha się w granicach od 0,5 do 1,3%. Zawartość glikozydów w tych roślinach decyduje o ich wartości technologicznej. Dzięki obecności synigryny w gorzycy czarnej i gorzycy sarepskiej, nasiona tych roślin używane są do wyrobu tzw. musztardy ostrej.

Nasiona gorzycy białej zawierają głównie synalbinę, która w porównaniu do synigryny charakteryzuje się mniej ostrym zapachem i gorzkim smakiem. Dlatego gorzycza biała jest surowcem do wyrobu tzw. musztardy francuskiej (łagodnej).

## LITERATURA

1. Corkill L.: Cyanogenesis in White Clover (*Trifolium repens*). New Zealand J. Sci. Tech., 34, 1—16 (1952).
2. Gusynin I. A.: Toksikologija jadovitych rastienij. Moskva 1951.
3. Kjaer A.: Secondary Organic-Sulfur-Compounds of Plants. Encyclopedia of Plant Physiology, vol. IX, 64—88 (1958).
4. Kjaer A., Conti J., Larsen J.: Iso -Thiocyanates. IV. A Systematic Investigation of the Occurrence and Chemical Nature of Volatile Isothiocyanates in Seeds of Varians. Acta chem. scand. (Copenh.) 7, 1276—1283 (1953).
5. Kung H. P., Huang Wei-Juan: Chemical Investigation of *Draba nemorosa* L., The Isolation of Sinapine Iodide. J. Amer. Chem. Soc., 71, 1836—1842 (1949).
6. Minssen H.: Das Auehnliche Manngras oder des Wasserschwaden (*Glyceria spectabilis*), eine stark blausäurehaltige Grasart. Die landwirt. Versuchs.-Stat. 117, 279—312 (1933).
7. Moon F. E., Raafat M. A.: Some Biochemical Aspects of Brocken Poisoning in the Ruminant Animal. J. Sci. Food and Agric., 2, 327—336 (1951).
8. Möller, Kund O., Stefansson K.: Die Quantitative Bestimmung kleiner Blausäuremengen. Biochem. Ztschr. 290, 44—57 (1937).
9. Paech K.: Biochemie und Physiologie der sekundären Pflanzenstoffe., Springer — Verlag 1950.
10. Power F. B., Salway A. H.: Chemische Untersuchung von Weizenkeimen. Pharmazeut. J., (4); 37, 117—120 (1913).
11. Rogers Ch. F., Frykolm O. C.: Observations on the Variations in Cyanogenetic Power of White Clover Plants. J. Agric. Res., 55, 533—537 (1937).
12. Quisumbine E.: Vegetable Poisons of the Philipines, Philip. J. Forest., 4, 145—171 (1947).
13. Schultz O. E., Gmelin R.: Papierchromatographie der Seufölglucosid — Drogen. Z. Naturforsch. 76, 500—506 (1952).
14. Schultz O. E., Gmelin R.: Papierchromatographie der Seufglucosidhaltiger Pflanzen. Z. Naturforsch. 86, 151—156 (1953).