

EWA CIEŚLIK

GLIKOALKALOIDY - SUBSTANCJE TOKSYCZNE ROŚLIN WYŻSZYCH

Streszczenie

W pracy przedstawiono przegląd najnowszego piśmiennictwa krajowego i zagranicznego dotyczącego struktury chemicznej, toksyczności i zaleceń oraz występowania glikoalkaloidów w organach roślin wyższych.

Wstęp

Wśród substancji toksycznych, występujących w roślinach wyższych, wyróżnić można wiele grup[11]:

- 1) alkaloidy,
- 2) niektóre typy glikozydów - jak glikozydy cyjanogenne, nasercowe, saponiny, glikozynolany, antrazwiązki i kumaryny,
- 3) toksalbuminy,
- 4) niektóre olejki,
- 5) niektóre żywice,
- 6) związki uczulające na światło.

Alkaloidy są związkami występującymi wyłącznie w świecie roślinnym. Są to organiczne zasady zawierające w cząsteczce azot (zwykle w pierścieniu heterocyklicznym) i wykazujące na ogół silne działanie fizjologiczne. Hegnauer [cyt. za 11] proponował podział związków typu alkaloidowego na 3 grupy:

- protoalkaloidy, czyli aminy biogenne o stosunkowo prostej budowie, powstałe przez dekarboksylację aminokwasów; do związków tych zaliczają się np. dwu- i trójmetyloamina, cholina, acetylocholina, muskaryna, galegina, tryptamina i inne;
- alkaloidy właściwe – zawierające azot w pierścieniu heterocyklicznym; wywodzą się one również od odpowiednich aminokwasów, ich budowa jest jednak bardziej skomplikowana i do utworzenia cząsteczki potrzebne są także inne bezazotowe związki;

- pseudoalkaloidy – są to substancje zasadowe, których szkielet węglowy wykazuje podobieństwo do bezazotowych roślinnych substancji wtórnych, jak steroidy, terpeny czy puryny, atom azotu znajduje się często w łańcuchu bocznym; do tej grupy należą m. in. efedryna, kapsaicyna, solanidyna i tomatydyna.

Te dwa ostatnie alkaloidy (solanidyna i tomatydyna) połączone z 1–4 cząsteczkami cukru, tworzą tzw. glikoalkaloidy. Do tego typu związków należą α -solanina, α -czakonina i tomatyna, występujące w roślinach z rodziny Psiankowate (*Solanaceae*). Pierwsze dwa znajdują się w ziemniaku (*Solanum tuberosum* L.), natomiast tomatyna w pomidorze (*Lycopersicon esculentum* L.).

Struktura chemiczna glikoalkaloidów

Głównymi glikoalkaloidami występującymi w ziemniaku są α -solanina (40%) i α -czakonina (60%), zawierające pochodny triterpenu aglikon – solanidynę [17, 25, 33, 38, 39].

Cząsteczka solanidyny (rys.1) – składa się podobnie jak cholesterol z 27 węgla, posiada nienasycone wiązanie pomiędzy węglami 5 i 6, a atom azotu wbudowany jest między 16, 22 i 26 atomami węgla. Solanina i czakonina różnią się komponentami cukrowymi. W solaninie (rys. 1) komponentem cukrowym jest solatrioza składająca się z glukozy, galaktozy i ramnozy, połączona z solanidyną poprzez galaktozę, zaś w czakoninie (rys. 1) – czakotrioza składająca się z 2 cząsteczek ramnozy i glukozy, poprzez którą połączona jest z solanidyną. Oprócz tych form w ziemniakach stwierdzono ok 5% pochodnych solaniny i czakoniny posiadających mniej cząsteczek cukrów. Są to: β_1 , β_2 , i γ -solanina oraz β_1 , β_2 , i γ -czakonina.

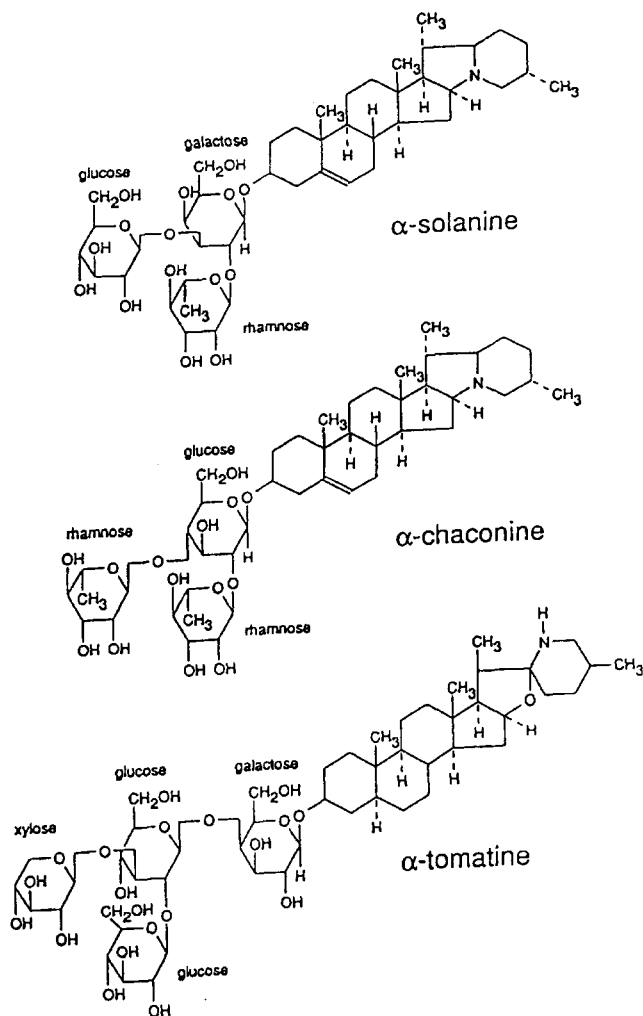
Glikoalkaloidem występującym we wszystkich organach pomidora jest tomatyna (rys. 1), którego aglikonem jest tomatydyna-alkamina o budowie steroidowej [4, 39].

Występowanie glikoalkaloidów w roślinie

Główną biologiczną funkcją alkaloidów w tkance ziemniaka jest prawdopodobnie ich rola ochronna, o czym świadczy chociażby ich wzmożona synteza w pobliżu uszkodzonej czy zakażonej tkanki [29, 38]. Uważa się wręcz, że czynnikami indukującymi syntezę tych związków w dojrzałych bulwach po zbiorze są światło i mechaniczne uszkodzenia [17, 34, 36]. W małych ilościach mogą być m. in. komponentami smakowymi i zapachowymi bulwy ziemniaka [2, 25].

Z danych dotyczących rozmieszczenia glikoalkaloidów w poszczególnych częściach rośliny ziemniaka wynika, że największe ilości tych związków znajdują się w owocu, gdzie ich poziom dochodzi do 1,0% (tab. 1). Obecność glikoalkaloidów stwierdzono w liściach, łodydze, kwiatach, bulwach i kiełkach. Te ostatnie zawierają aż 17-

krotnie więcej tych związków niż całe bulwy, z czego 60% przypada na czakoninę [17, 18]. Większość glikoalkaloidów zlokalizowana jest w skórce lub tuż pod nią [18, 41]. W dojrzałych fizjologicznie bulwach ziemniaka obserwuje się na ogół niewielką zawartość glikoalkaloidów, ich poziom waha się w granicach 1,8–13 mg/100 g. Natomiast w małych, niedojrzałych bulwach zawartość glikoalkaloidów jest znacznie wyższa niż w bulwach dojrzałych i waha się w zakresie 13–20 mg/100 g, powodując gorzki smak pogarszający ich wartość konsumpcyjną.



Rys. 1. Struktura chemiczna glikoalkaloidów z ziemniaków (α -solanina i α -czakonina) i pomidorów (α -tomatyna).

Tabela 1

Zawartość glikoalkaloidów w różnych częściach roślinnych ziemniaka i pomidora [14]

Część rośliny		Ziemniaki mg/kg	Pomidory mg/kg
kielki		2000–10000	–
kwiaty		3000–5000	930–2200
łodygi		30–450	80
liście		400–1450	200–5100
korzenie		850	160
bulwy	cała	20–80	–
	skórka	150–500	–
	miąższ	0–20	–
owoce	zielone	–	22
	żółte	–	4
	czerwone	–	3

Zawartość tomatyny w młodych rosnących pędach pomidorów jest bardzo wysoka i może dochodzić do 7%. Jej zawartość zależy od odmiany i wieku pędu [4]. Wysokie poziomy tomatyny stwierdzono również w organach generatywnych, kwiatach i młodych owocach. Wraz ze wzrostem rośliny i dojrzewaniem owoców tomatyna ulega enzymatycznej hydrolizie, w wyniku której jej zawartość obniża się. W młodych owocach o masie do 10 g znajduje się od 300 do 700 mg/kg. Natomiast w owocach zielonych, ale wyrosniętych stwierdza się tylko do 30–40 mg/kg. W dojrzałych czerwonych pomidorach stwierdza się śladowe ilości tego alkaloidu [4].

Czynniki wpływające na poziom glikoalkaloidów w bulwach ziemniaka

Dotychczasowe badania wykazały, że zawartość glikoalkaloidów w ziemniakach zależy od odmiany i miejsca uprawy [21, 30, 31], stopnia dojrzałości [5, 9, 20, 37, 42] i wielkości bulw [31, 40], nawożenia [1, 19, 22–24], uszkodzenia mechanicznego lub zakażenia tkanki [13, 15, 18] oraz warunków przechowywania [2, 7, 18].

W bulwach małych, których wielkość nie przekracza 50 [31] i 40 g [40] stwierdzano poziom glikoalkaloidów powyżej 20 mg/100 g świeżej masy.

Kilkuletnie badania dotyczące zawartości glikoalkaloidów w ziemniakach czterech odmian bardzo wczesnych wykazały zależność poziomu tych związków od roku i

terminu zbioru [5]. Poziom glikoalkaloidów kształtował się od 0,8 do 17,8 mg/100 g świeżej masy bulw i był najniższy w bulwach dojrzałych (tab. 2).

Tabela 2

Zawartość glikoalkaloidów w bulwach ziemniaków uprawianych w 1991-1993 r. (w mg/100g świeżej masy) [5]

Odmiana	Terminy zbioru (dzień wegetacji)				Wartość średnia
	60	70	80	120	
1991					
Aster		2.2	12.5	1.0	5.2
Drop		4.2	2.0	1.1	2.4
Malwa		1.0	2.1	0.9	1.3
Orlik		1.1	0.8	0.9	0.9
Średnia		2.1	4.3	1.0	2.5
1992					
Aster		4.9	2.7	1.0	2.9
Drop		4.9	1.7	1.2	2.9
Malwa		5.3	4.5	1.8	3.8
Orlik		1.8	5.6	2.2	3.2
Średnia		4.2	3.6	2.1	3.3
1993					
Aster	2.7	3.7	5.4	0.7	3.1
Drop	3.7	6.6	4.6	2.1	4.2
Malwa	3.1	4.3	3.4	1.6	3.1
Orlik	4.7	7.1	17.8	0.8	7.6
Średnia	3.6	5.4	7.8	1.3	4.5

Doświadczenia nawozowe wykazały, że niedobór potasu przy jednocześnie dużej ilości azotu powoduje gromadzenie się nie tylko azotanów (V), ale także glikoalkaloidów [1]. Stwierdzono także, że dodatek molibdenianu sodu [24] i selenu [23] przed sadzeniem ziemniaków powodował obniżenie zawartości glikoalkaloidów w bulwach.

Leja [15] wykazała, że podczas krótkotrwałego (2 dni) przechowywania małych, niedojrzałych bulw następuje gwałtowne gromadzenie się glikoalkaloidów.

Ze względu na fakt, że większość glikoalkaloidów zlokalizowana jest w skórce lub tuż pod nią, usunięcie skórki może obniżyć ich zawartość w bulwie [37], nawet o 90% [35].

Toksyczność glikoalkaloidów

Ziemniaki zagrożone przez choroby lub uszkodzone mechanicznie (stłuczenie), albo ekspozowane na światło, wytwarzają znacznie wyższy poziom glikoalkaloidów (powyżej 40 mg w 200 g porcji) i wówczas mogą być groźne dla zdrowia [27].

Toksyczność glikoalkaloidów występujących w ziemniaku jest ciągle badana, α -czakonina w porównaniu z α -solaniną wydaje się być bardziej trująca [32, 33]. W badaniach toksykologicznych prowadzonych na embrionie żaby stwierdzono jej działanie embriotoksyczne i teratogenne [3]. Natomiast solanina charakteryzuje się aktywnością kardiotoniczną i teratogenną [27]. Glikoalkaloidy w badaniach *in vitro* hemolizują krwinki czerwone, a wyciągi różnych gatunków *Solanum* hamują czynność estera cholinowego [8].

Stwierdzono, że glikoalkaloidy ziemniaka atakują centralny system nerwowy i pokarmowy, powodując mdłości, wymioty z kolką i biegunką, zapalenie wątroby i krwiotoczne zapalenie nerek, zaburzenia krążenia i oddechu oraz zmiany w mózgu [16, 26, 28]. Objawy te mogą wystąpić już wtedy, gdy zawartość tych związków przekracza 20 mg/100 g ziemniaków (0,02%).

Doświadczenia toksykologiczne na zwierzętach wykazały, że dawka śmiertelna dla zarodków kurzych wynosi 19–20 mg/kg masy ciała a wartość LD_{50} dla szczurów - 590 mg/kg masy ciała [6]. Dawka ok 2,8 mg/kg masy ciała wywoływała u człowieka ciężkie objawy zatrucia [28].

Zatrucia glikoalkaloidami w wyniku spożycia kiełkujących, zepsutych lub niedojrzałych ziemniaków zdarzają się na ogół rzadko. Zatrucia przewlekłe spotykano dość często u zwierząt, gdyż toksyczność różnych gatunków *Solanum* nie zanika na skutek działania temperatury [25, 27, 37, 38].

Tomatyna wykazuje działanie toksyczne zbliżone do solaniny, jednakże jest mniej trująca. W badaniach przeprowadzonych na zwierzętach (myszy, szczury, króliki) wykazano dawkę śmiertelną tomatyny na poziomie 1000 mg/kg masy ciała. Niedojrzałe pomidory mogą spowodować zatrucia u ludzi i dlatego do produkcji mieszanek warzywnych, konfitur i kwaszenia zielonych pomidorów powinny być używane tylko pomidory w fazie „owoców zielonych wyrośniętych”.

Zalecenia

Na wokandzie Komitetu Ekspertów ds. Dodatków do żywności FAO/WHO w 1992 roku omawiano wprowadzenie ADI dla glikoalkaloidów, jednakże nie osiągnięto porozumienia [12]. Ustalono natomiast maksymalne dopuszczalne ilości glikoalkaloidów w ziemniakach jadalnych i przeznaczonych do produkcji wyrobów uszlachetnionych na poziomie 1–10 mg/100 g świeżej masy bulw. Najbardziej ostre zalecenia

wprowadzono w Wielkiej Brytanii. National Institute of Agriculture Botany (NIAB) w Cambridge zalecił hodowcom ziemniaka wprowadzenie odmian o zawartości glikoalkaloidów nie przekraczającej 6 mg/100g świeżej masy bulw [cyt. za 31]. Także w Szwecji ustalono maksymalny poziom glikoalkaloidów na poziomie 10 mg/100 g świeżej masy bulw [10].

W naszym kraju do tej pory nie ustalono maksymalnego dopuszczalnego poziomu glikoalkaloidów w bulwach ziemniaka.

LITERATURA

- [1] Ahmed S.S., Müller K.: Seasonal changes and the effect of nitrogen- and potash fertilization on the solanine and α -chaconine content in various parts of the potato plant. *Z. Pfl. Ernähr. Bodenkd.*, **142**, 1979, 275-279.
- [2] Ahmed S.S., Müller K.: Einfluss von Lagerzeit, Licht und Temperatur auf den Solanin- und α -Chaconingehalt mit und ohne Keimhemnungsmittel behandelter Kartoffeln. *Potato Res.*, **24**, 1981, 93-99.
- [3] Blankemeyer J.T., Atherton R., Friedman M.: Effect of potato Glycoalkaloids α -chaconine and α -solanine on sodium active transport in frog skin. *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 1995, 636-639.
- [4] Bushway R.J., Perkins L.B., Paradis L.R., Vaderpan S.: High-Performance Liquid Chromatographic determination of the tomato glycoalkaloid, tomatine, in Green and red tomatoes. *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 1994, 2824-2829.
- [5] Cieślak E.: Zawartość związków azotowych w bulwach ziemniaka w aspekcie żywieniowym i toksykologicznym. *Zeszyty Naukowe AR w Krakowie, ser. Rozprawy nr 203*, 1995.
- [6] Dalvi R.R., Bowie W.C.: Toxicology of solanine. *Vet. Hum. Toxicol.* **25**, 1, 1983, 13-15.
- [7] Dao L., Friedman M.: Chlorophyll, chlorogenic acid, glycoalkaloid, and protease inhibitor content of fresh and green potatoes. *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 1994, 633-639.
- [8] Friedman M., Henika P.R.: Absence of genotoxicity of potato alkaloids alpha-chaconine, alpha-solanine and solanidine in the Ames Salmonella and adult and foetal erythrocyte micronucleus assays. *Food and Chemical Toxicology*, **30**, 1993, 689-694.
- [9] Hellenäs K. E., Branzell C., Johnsson H., Slanina P. Glycoalkaloid content of early potato varieties. *J. Sci. Food Agric.*, **42**, 1994, 1-8.
- [10] Hellenäs K.E., Cekan E., Slanina P., Bergman K.: Studies of embryotoxicity and the incidence of external malformations after continuous intravenous infusion of α -chaconine in pregnant rats. *Pharmacology and Toxicology*, **70**, 1992, 381-383.
- [11] Hennenberger M., Skrzydlewska E.: *Zatrucia roślinami wyższymi i grzybami*. PZWL, Warszawa, 1984.
- [12] JECFA. Summary and conclusions from the thirty-ninth meeting in Rome, 3-1February 1992. Joint FAO/WHO expert committee on food additives, Rome.
- [13] Kahl G.: Metabolism in plant storage tissue slices. *Bot. Rev.*, **40**, 1974, 263-314.
- [14] Keukens E.A.J.: The molecular mechanism of sterolmediated membrane disruption induced by glycoalkaloids. *Rozprawa habilitacyjna*. Uniwersytet Utrecht, Holandia 1995.
- [15] Leja M.: Wpływ czynników stresowych na skład chemiczny bulwy ziemniaka. *Zesz. Nauk. AR w Krakowie, ser. Rozprawa habilitacyjna 112*, 1987.
- [16] Macholz R., Lewerenz H.J.: *Lebensmitteltoxikologie*. Springer Verlag, Berlin, 1989.
- [17] Maga J.: Potato glycoalkaloids. *Food Sci. Nutr.*, **12**, 1980, 371-405.

- [18] Maga J.: Total and individual glycoalkaloid composition of stored potato slices. *Food Process. Preserv.*, **5**, 1984, 123-139.
- [19] Mazur T., Wojtas A.: Influence of nitrogen fertilization on nitrogen utilization and quality of potato tubers. *Agrochimija*, **5**, 1992, 11-17.
- [20] Mazurczyk A., Zgórřka K., Mazurczyk W.: Azotany i glikoalkaloidy w bulwach ziemniaków młodych. *Z prac Instytutu Ziemniaka, Bonin* 1995, 29-33.
- [21] Mazurczyk W.: Zmiany zawartości glikoalkaloidów w dojrzałych bulwach ziemniaka, zależne od odmiany oraz wybranych czynników agrotechnicznych. *Ziemniak*, 1988, 29-41.
- [22] Mondy N.I., Munshi C.B.: Effect on nitrogen fertilization on glycoalkaloid and nitrate content of potatoes. *J. Agricult. Food Chem.*, **38**, 1990, 565-567.
- [23] Mondy N.I., Munshi C.B.: Effect of selenium fertilization on the glycoalkaloid and nitrate-nitrogen content of potatoes. *J. Food Quality*, **13**, 1990, 343-350.
- [24] Munshi C.B., Mondy N.I.: Effect of soil applications of molybdenum on the biochemical composition of Katahdin potatoes: nitratenitrogen and total glycoalkaloids. *J. Agricult. Food Chem.*, **36**, 1988, 688-690.
- [25] Müller K. Glycoalkaloide in Kartoffeln in nativen und verarbeiteten Zustand. *Der Kartoffelbau*, **43**, 1983, 310-312.
- [26] Morris S.C., Lee T.H.: The toxicity and teratogenicity of Solanaceae glycoalkaloids, particularly those of the potato. *Food Technol.*, **36**, 1984, 118-124.
- [27] Nabrzyski M., Ganowiak Z.: Problem obecności w żywności powstających naturalnie oraz tworzących się w czasie procesów technologicznych związków rakotwórczych. *Rocz. PZH*, **3-4**, 1992, 223-233.
- [28] Nikonorow M., Urbanek-Karłowska B. Toksykologia żywności. PZWL, Warszawa, 1987.
- [29] Osman S.F.: Potato glycoalkaloids. *Food Chem.*, **11**, 1983, 235-247.
- [30] Pannampalam R., Mondy N.I. Effect of foliar application of indoleacetic acid on the total glycoalkaloids and nitrate nitrogen content of potatoes. *J. Agricult. Food Chem.*, **34**, 1986, 668-688.
- [31] Panovska Z., Hajslova J., Kotal F., Kosinkova P.: Glycoalkaloids of potato. *Mater. Inter. Euro. Food Tox IV Confer. „Bioactive substances in food of plant origin”*, Olsztyn, 22-24.09.1994.
- [32] Rayburn J.K., Bantle J.A., Friedman M.: Role of carbohydrate side chains of potato glycoalkaloids in developmental toxicity. *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 1994, 1511-1515.
- [33] Sanford L.L., Deahl K.L., Sinden S.L., Ladd T.L.: Glycoalkaloid contents in tubers from *Solanum tuberosum* populations selected for potato leafhopper resistance. *Am. Potato J.*, **69**, 1993, 693-703.
- [34] Salunke D.K., Wu M.T.: Control of post-harvest glycoalkaloid formation in potato tubers. *J. Food Sci.*, **42**, 1979, 519-525.
- [35] Schwardt E.: Changes in glycoalkaloid content in industrial treatment processed for potatoes. *Kartoffelforsch.*, **4**, 1982, 48-53.
- [36] Sinden S.L., Sanford L.L., Webb R.L.: Genetic and environment control of potato glycoalkaloids. *Am. Potato J.*, **61**, 1984, 141-156.
- [37] Sizer C., Maga J., Given C. Total glycoalkaloids in potatoes and potato chips. *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 1980, 578-579.
- [38] Stapleton A., Allen P.V., Friedman M., Belknap W.R.: Purification and characterization of solanidine glycosyltransferase from the potato (*Solanum tuberosum*). *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 1991, 1187-1193.
- [39] Stanker L.H., Kamps-Holtzaple C., Friedman M. Development and characterization of monoclonal antibodies that differentiate between potato and tomato glycoalkaloids and aglycons. *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 1994, 2360-2366.

- [40] Verbist J.F., Monet R. Solanine content of new small potato (*Solanum tuberosum L.*) tubers. Potato Res., **22**, 1979, 239-247.
- [41] Zhao J., Camire M.E., Bushway R.J., Bushway A.A.: Glycoalkaloid content and in vitro glycoalkaloid solubility of extruded potato peels. J. Agric. Food Chem., **42**, 1994, 2570-2573.
- [42] Zitnak A., Jahson G.R.: Glycoalkaloid content of B 5141-6 potatoes. Am. Potato J., **47**, 1970, 257-260.

GLYCOALKALOIDS - TOXICITY SUBSTANCE ON THE HEIGH PLANT

S u m m a r y

In this study is presented a review of Polish and foreign papers on the chemical structure, toxicology, and distribution of glycoalkaloids in the heigh plant. ☒