

## METABOLIZM ALKALOIDÓW

E. NOWACKI, M. DUDZIŃSKA, A. FENRYCHOWA

### 1. Przegląd wstępnych wiadomości

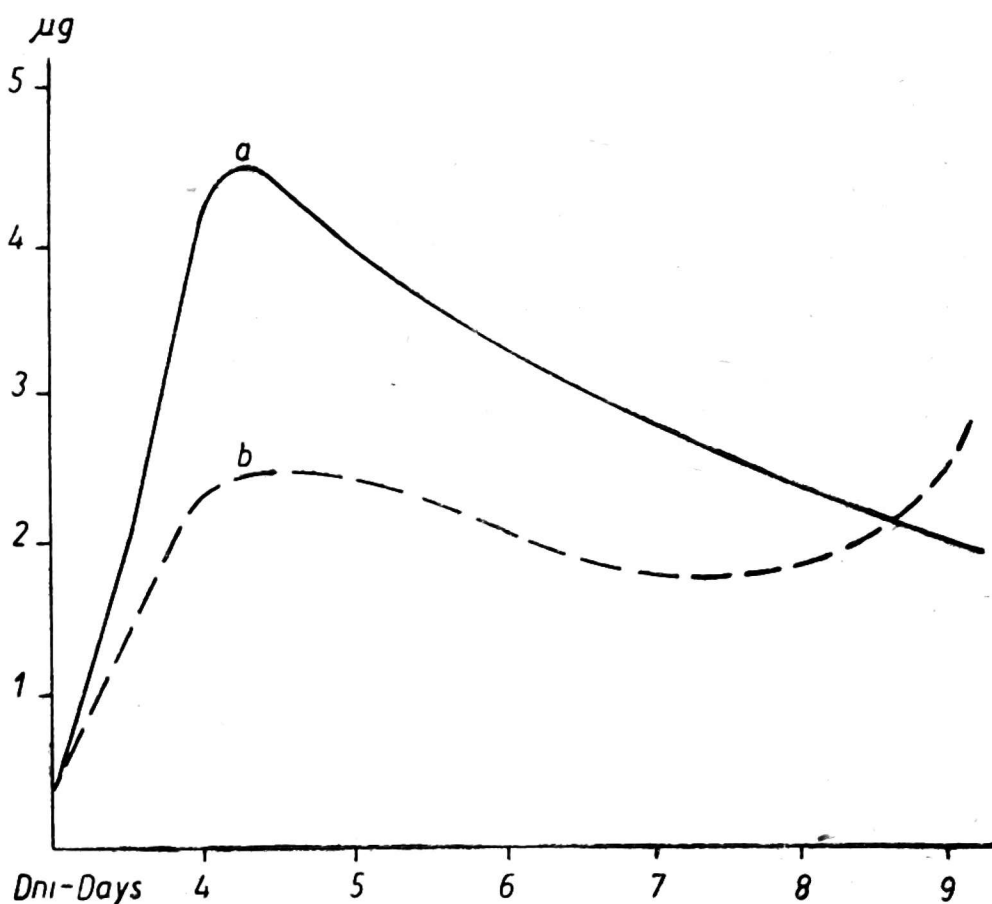
Ogólnie przyjętym poglądem na rolę alkaloidów w roślinie to zdanie, że są one substancjami wtórnymi i ubocznymi w metabolizmie. Wg większości autorów synteza alkaloidów jest ściśle związana z przemianami białkowymi (Pictet 30, Trier 30, Winterstein 30, Marion 15). Chemiczne pokrewieństwo niektórych aminokwasów i amin z alkaloidami zdaje się potwierdzać tę hipotezę. Marion (15) wykazał, że alkaloidy mogą powstawać przy jednoczesnej dekarboksylacji i częściowej desaminacji zasadowych aminokwasów. Dunstan wykrył związek między przemianą węglowodanów i produkcją alkaloidów, co potwierdzają doświadczenia Mothesa i Kretschmar'a. Ilin stwierdził, że stosunek białka i alkaloidów (nikotyny) w dojrzewających i kiełkujących nasionach *Nicotiana tabacum* jest odwrotnie proporcjonalny, to znaczy wzrostowi zawartości białka towarzyszy spadek zawartości alkaloidów i odwrotnie, gdy białka ubywa ilość alkaloidów rośnie. Ilin uważa nikotynę za formę rezerwy azotowej tak jak asparaginę.

Problem powstawania alkaloidów próbowano rozwiązać na drodze dokarmiania aminokwasami (Schmidt 30, Klein 30, Linsner 30, Marion 15, 16, Reifer 27) z dość różnymi efektami. Funkcja fizjologiczna alkaloidów jest tłumaczona w różny sposób. Errera i Clautrion przyjmują, że są one substancjami chroniącymi roślinę przed zwierzętami. Heckel twierdzi, że alkaloidy są substancjami zapasowymi. Tschirsch uważa je za produkty uboczne rozpadu białka. Dawson, Ciamician i Rowenna uważają alkaloidy za substancje hormonalne. Żadna z tych hipotez nie została w zupełności potwierdzona.

Wiele prac nad alkaloidami wykazywało, że miejscem ich syntezy są części nadziemne, późniejsze badania wykazały, że miejsce syntezy i miejsce nagromadzenia się alkaloidów nie u wszystkich roślin jest identyczne. Schmidt (30) na podstawie bilansu azotowego i nikotynowego stwierdził, że korzeń jest najprawdopodobniej jedynym miejscem syntezy niko-

tyny. Kuźdowicz (11) uważa, że synteza alkaloidów tropinowych może odbywać się także w liściach, lecz w znacznie mniejszym stopniu. Mothes (17) twierdzi, że alkaloidy łubinu powstają przede wszystkim w korzeniu. Sengbusch natomiast uważa części zielone za właściwe miejsce syntezy alkaloidów łubinowych. Prace Mothes'a (18) nad przemianą alkaloidów wykazały, że nikotyna nie jest rozkładana nawet w warunkach głodzenia rośliny, natomiast Chose stwierdził, że w kiełkujących na zwilżonej bibule nasionach tytoniu po ukończeniu wzrostu następuje zanik nikotyny.

Badania Schmidt'a (30) wykazały, że w produkcji nikotyny istnieją dwie fazy. W pierwszej zarodek odżywia się heterotroficznie, około 6 dnia następuje zużycie zapasowego białka. Faza ta charakteryzuje się dużym wzrostem ilości nikotyny. Nasiona kiełkujące na wodzie lub w ciemności wykazywały w tym okresie maksimum nikotyny. Brak azotu lub światła



Wykres 1. Zawartość nikotyny w czasie kiełkowania według H. Schmidt

Nicotine content during germination after H. Schmidt

a — w ciemności — in the darkness

b — na świetle — in light

hamował dalszą jej produkcję, zawartość nikotyny spadała. Nasiona kiełkujące w ciemności wykazywały wyższą zawartość nikotyny, niż na świetle (wykres). Schmidt stara się to wytłumaczyć intensywniejszym

zużywaniem białka. Rośliny kiełkujące na świetle przechodzą na fazę autotroficzną.

Schmidt wykazał również, za pomocą zdjęć fluorescencyjnych, że nikotyna występuje wszędzie tam, gdzie następuje wzrost. Równolegle do wzrostu ilości nikotyny następuje zanik ziarn aleuronowych. Wg Schmidta pogląd dawniejszych autorów, że alkaloidy są produktem ubocznym przemiany białkowej jest słuszny. Zagadnienie czy nikotyna jest produktem ubocznym syntezy białka, czy jego rozpadu tłumaczy on w ten sposób, że początkowo alkaloid występuje jako produkt uboczny w rozkładzie białka i dopiero w warunkach głodzenia następuje zanik syntezy nikotyny. Wielu autorów stwierdziło, że podobnie jak nikotyna zachowują się inne alkaloidy. Między innymi alkaloidy niektórych gatunków łubinu (Nowacki 23).

Barbacki (1) podaje, że na zawartość alkaloidów w łubinie dość silnie wpływają warunki środowiska. Do podobnych wniosków doszli Malarski i Sypniewski (2, 1) oraz Byszewski (2).

Jak z powyższego wynika pogląd na rolę alkaloidów w metabolizmie oraz na drogi i mechanizm syntezy jest w większości prac różny. Sprzeczność tę można wytłumaczyć tylko w następujący sposób. Pojęcie alkaloidów, które mimo że ostatnio jest już dobrze zdefiniowane jest pojęciem zbiorowym i alkaloidy nie tylko różnią się budową chemiczną, ale na pewno powstają na sobie tylko właściwych drogach syntezy oraz spełniają najprzeróżniejsze funkcje. Przenoszenie wyników otrzymanych w pracach nad alkaloidami jednego rodzaju roślin na inne jest obarczone dużymi błędami, nawet wtedy gdy rodzaje te posiadają zbliżone alkaloidy. Cóż dopiero gdy alkaloidy należą do różnych grup chemicznych. Większość dotychczasowych prac nad metabolizmem alkaloidów dotyczy kilku zaledwie rodzajów należących do *Solanaceae* i *Papaveraceae*. Natomiast metabolizm alkaloidów u *Leguminosae*, mimo że ich struktura chemiczna i rozpowszechnienie zostało zbadane, jest jeszcze bardzo słabo poznany. Tłumaczy się to przede wszystkim brakiem zastosowania w praktyce (lecznictwo) alkaloidów roślin motylkowych.

Ponieważ w ostatnich latach natrafiano na trudności, przy hodowli nisko-alkaloidowych łubinów, które zdaniem wielu są spowodowane zachwianiem równowagi fizjologicznej, przez niezdolność tych roślin do syntezy normalnej ilości alkaloidów, wydało się konieczne stwierdzić, czy tak jest w rzeczywistości. Następna kwestia. Alkaloidy o bardzo zbliżonej budowie chemicznej czasem mają różne działanie farmakodynamiczne. Znając przemianę alkaloidów w roślinie i poza nią można by było tak pokierować z jednej strony hodowlą, a z drugiej strony zastosować taką obróbkę roślin, że pasza łubinowa zawierałaby jak najmniejsze ilości i jak najmniej toksycznych alkaloidów.

Przytoczone powyżej przyczyny spowodowały, że w ostatnich latach poza opracowaniem coraz to lepszych jakościowych i ilościowych metod analizy, pojawiają się prace, zresztą nie do pomyślenia bez rozwoju prac pierwszej grupy, które próbują rozwiązać zagadnienie związane z metabolizmem alkaloidów. Jedną z prac tego typu ma być niniejsza.

## 2. Funkcja alkaloidów w roślinie

Alkaloidom łubinowym przypisuje się różne funkcje w roślinie od biernych nie związanych z metabolizmem jak ochrona rośliny przed szkodnikami i chorobami aż do twierdzeń, że alkaloidy biorą żywy udział w przemianie materii, że stanowią swoiste hormony roślin alkaloidowych. W dużej ilości prac próbuje się dowodzić, że alkaloidy nie odgrywają prawie żadnej roli w życiu rośliny. Nasze zdanie udokumentowane już w pracach Nowackiego (22), (23) jest następujące: rola alkaloidów jest minimalna i nie decyduje o rozwoju rośliny, same alkaloidy natomiast ulegają jak zresztą słusznie przypuszczał Górski (9) różnym przypadko-

Tabela 1

Wpływ alkaloidów na kiełkowanie nasion *L. angustifolius* odmiany Murzynek  
Alkaloid influence on seed germination of *L. angustifolius* variety Murzynek

Roztwór alkaloidów Alkaloid solution	Alkaloid	po 24 godz. After 24 h.	po 48 godz. After 48 h.	po 72 godz. After 72 h.	Różnica Difference
1—10 000	Lupinina	16,5	50,1	70,7	0
	Sparteina	14,4	55,8	69,6	—1,1
	Lupanina — laktam	2,7	42,2	60,9	—9,8
	Lupanina iminokwas	22,0	62,1	77,2	+6,5
	Lupanine iminoacid	15,4	48,6	64,6	—6,1
	Hydroksylupanina	3,6	36,1	68,0	—2,7
	Wyciąg chloroformowy z <i>L. mutabilis</i>				
	Chloroformextract of <i>L. mutabilis</i>				
	Chinina	14,5	53,3	65,6	—5,1
	Quinine				
	Kontrola Control	20,2	56,3	70,7	—
1—100 000	Lupinina	16,7	50,6	66,0	—4,7
	Sparteina	18,3	57,3	68,8	—1,9
	Lupanina iminokwas	23,1	55,0	69,4	—1,3
	Lupanine iminoacid	21,6	64,0	73,7	+3,0
	Hydroksylupanina				

Wynik jest średnią z 6 powtórzeń po 100 nasion dla każdej kombinacji.

wym reakcjom enzymatycznym jak metylacja, oksydacja, dehydrogenacja itp. Aby udokumentować nasze stanowisko przeprowadziliśmy szereg doświadczeń z kiełkowaniem nasion o różnej zawartości alkaloidów w roztworach wodnych alkaloidów, jak też badaliśmy intensywność nalotu mszyc na rośliny o różnej zawartości alkaloidów.

Jak wynika z załączonej tabeli, rola alkaloidów jest rzeczywiście bardzo nieznaczna. Ciekawy jest jednak fakt, że w doświadczeniach Majsuriana (19) wyciąg wodny z gorzkich nasion działał stymulująco na rozwój nisko-alkaloidowych roślin. W naszych doświadczeniach używaliśmy chemicznie czystych alkaloidów. Pozytywny wynik Majsuriana spowodowany jest najprawdopodobniej innymi rozpuszczalnymi substancjami obecnymi w nasionach gorzkiego łubinu.

### 3. Geneza alkaloidów

Jest teoretycznie możliwe a dla wielu gatunków roślin udowodnione doświadczalnie, że synteza alkaloidów jest bardzo blisko powiązana z gospodarką azotową rośliny. Prace z dodawaniem pewnych aminokwasów z radiowęglem wykazują, że węgiel ten bardzo szybko odnajduje się w alkaloidach (10), (15), (16). Także prace związane ze ścisłym bilansem

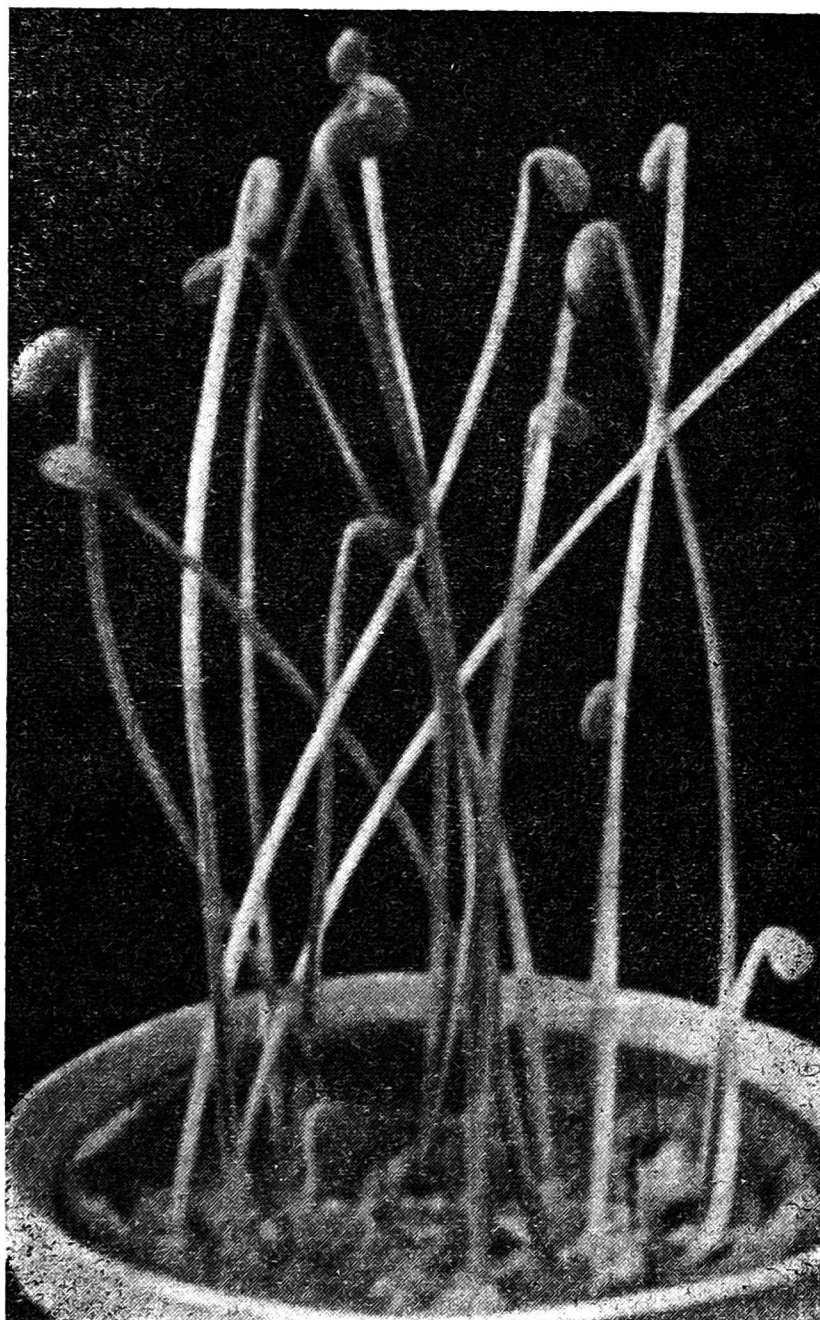
Tabela 2

Formy azotu w *L. mutabilis* w procentach azotu ogólnego  
Forms of nitrogen in *L. mutabilis* in per cent of total N

	Suche nasiona Dry seeds	Po 20 dniach etiolacji After 20 days of starvation
Białko Protein	83	41
Aminokwasy wolne Free amino-acids	6,6	30
Alkaloidy Alkaloids	2,2	2

azotu niealkaloidowego i alkaloidowego dowodzą, że alkaloidy powstają z aminokwasowych prekursorów. Nie znaleźliśmy dotychczas pracy wykonanej jedną z powyższych metod na materiale z rodzaju *Lupinus*. Brak aminokwasów z radiowęglem, jak i prymitywne wyposażenie pracowni czyniło pierwszą metodę niemożliwą do zastosowania. Druga chociaż o wiele trudniejsza i mniej efektowna była możliwa do wykonania. Dudzińska w swojej niepublikowanej pracy zastosowała głodzenie młodych roślin. Wyniki były ciekawe, dlatego postanowiliśmy powtórzyć je jeszcze raz (tab. 2). Jak wynika z analiz w czasie głodzenia mimo

przemiany różnych substancji zawierających azot ilość alkaloidów nie wzrastała, pokrywałoby to się z poprzednimi wynikami Nowackiego (23).

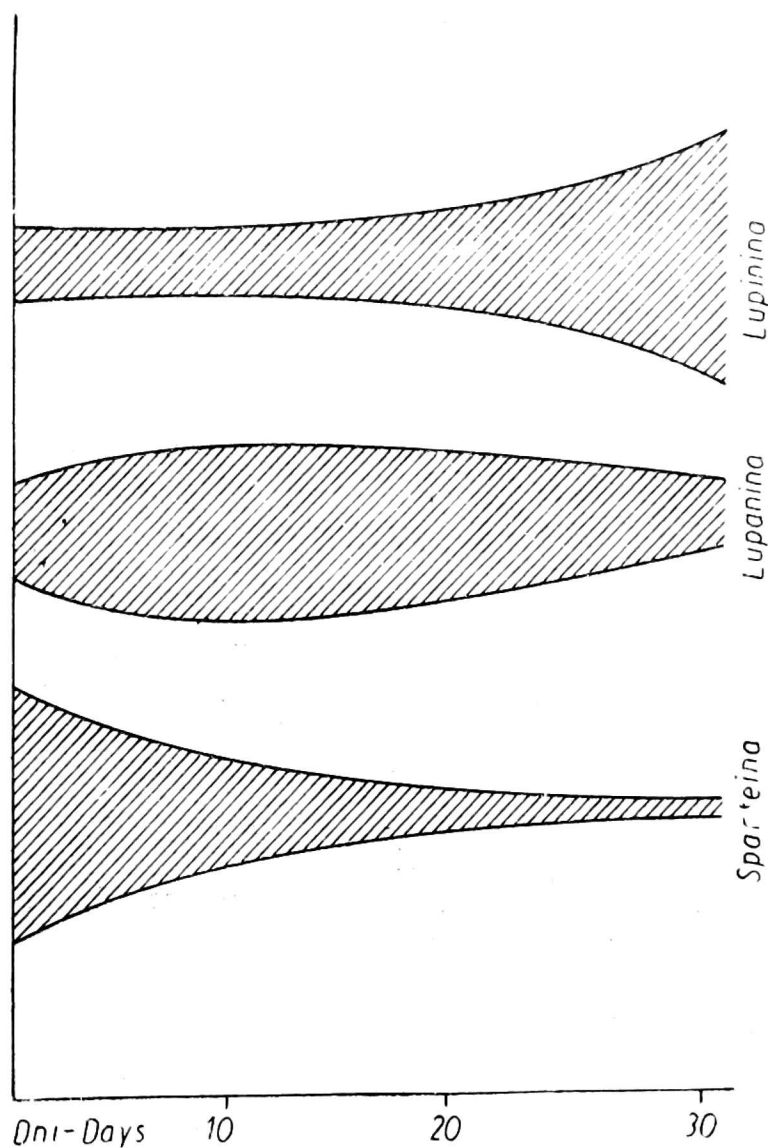


Fot. 1. Etiolowany *L. douglasi*  
Etiolated *L. douglasi*

#### 4. Przekształcanie się alkaloidów

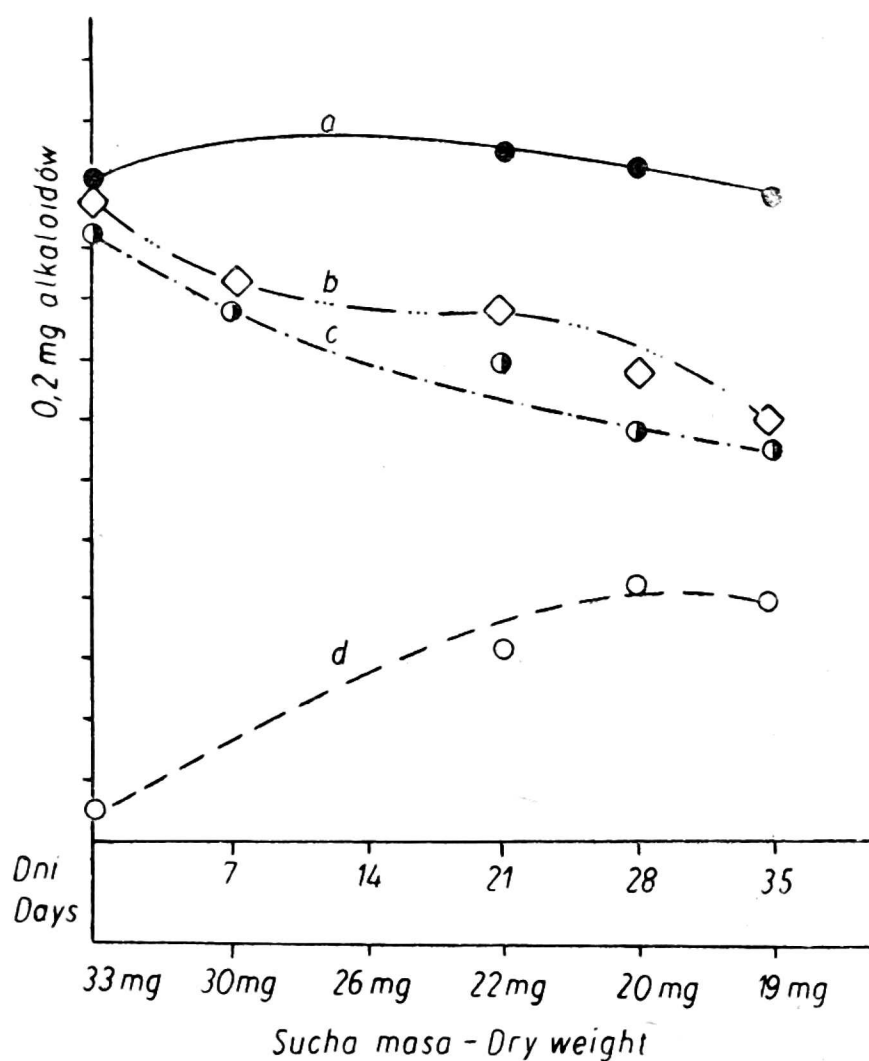
Wychodząc znowu z nieopublikowanej pracy Dudzińskiej powtórzyliśmy jej doświadczenia. Suma alkaloidów w czasie etiolacji *L. mutabilis* i *L. douglasi*, badana metodą testową Wiewiórowskiego (35) silnie malała. Chromatogramy wskazywały na pewne zmiany w składzie ilościowym, dokładne wycenienie było jednak bardzo trudne. Próby wyceny podajemy na załączonym wykresie 2. Zauważyliśmy charakterystyczny wynik. Analizy przeprowadzone metodą Reifer-Możejko (28) wykazywały wraz z przedłużaniem się okresu etiolacji coraz większe różnice wyników

przeprowadzonych dwoma sposobami tej metody. Jeden z nich daje sumę wszystkich alkaloidów, drugi nie wykazuje obecności lupininy, ponieważ w obecności nasyconego roztworu chlorku sodu kompleksy jodo-rtęciowe lupininy są rozpuszczalne i można je usunąć. Powtórzenie wyników przeprowadzonych na *L. mutabilis* i *douglasi* w zupełności potwierdziło poprzednie wyniki, jednocześnie wytłumaczyło silny spadek sumy alkaloidów otrzymany metodą testową Wiewiórowskiego. Spadek



Wykres 2. Wycena ilości alkaloidów w czasie etiolacji u *L. mutabilis*  
 Estimation of alkaloid content during starvation in *L. mutabilis*

ten dla pewnej grupy łubinów tłumaczy się tym, że poza stosunkowo słabym rzeczywistym rozkładem alkaloidów następuje przekształcenie się silnie reagujących z odczynnikiem Dragendorff'a czterocyklicznych alkaloidów grupy sparteiny na lupininę, której reakcja barwna z wymienionym odczynnikiem jest o wiele słabsza (tab. 3). Jednocześnie analizy



Wykres 3. Zmiany alkaloidów w czasie etiolacji u *L. douglasi* w mg na roślinę

Changes in alkaloid content during etiolation in *L. douglasi* in mg pro plant

a — Suma metodą Reifera i Możejko — Sum in Reifer-Możejko method

b — Suma testową metodą Wiewiórowskiego — Sum in Wiewiórowski test method

c — Sparteina i lupanina — Sparteine and lupanine

d — Lupinina — Lupinine

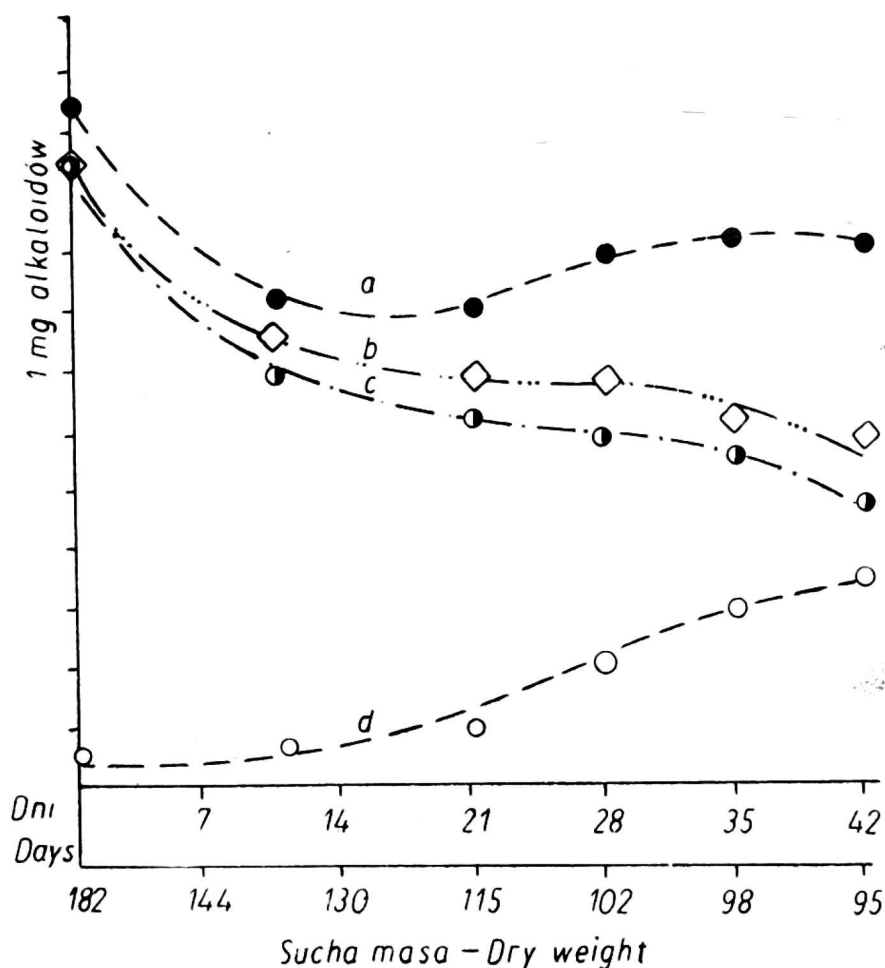
Tabela 3

Reakcja alkaloidów łubinowych z odczynnikiem Dragendorff'a wg J. Skolika  
Lupin alkaloids reaction using Dragendorff reagent after J. Skolik

Alkaloid	Intensywność barwnej reakcji jednego mola alkaloidu z odczynnikiem, przyjmując reakcję sparteiny równą 1 Intensity of colour test of 1 mole alkaloid + reagent when sparteine reaction = 1	Stosunek wagowy alkaloidów potrzebnych do równie intensywnej reakcji Wight relation of alkaloids used for obtaining a reaction of equal intensity
Sparteina	1	15
Lupanina	0,59	26
Hydroksylupanina	0,24	69
Angustifolina	0,45	32
Lupinina	0,23	46



chromatograficzne nie dają powodu do przypuszczenia, że rozpad alkaloidów czteropierścieniowych zachodzi na innej drodze, a lupinina powstaje w wyniku syntezy de novo (schemat 1). Wyniki te są prawie



Wykres 4. Zmiany składu alkaloidów w czasie etiolacji u *L. mutabilis* w mg na roślinę

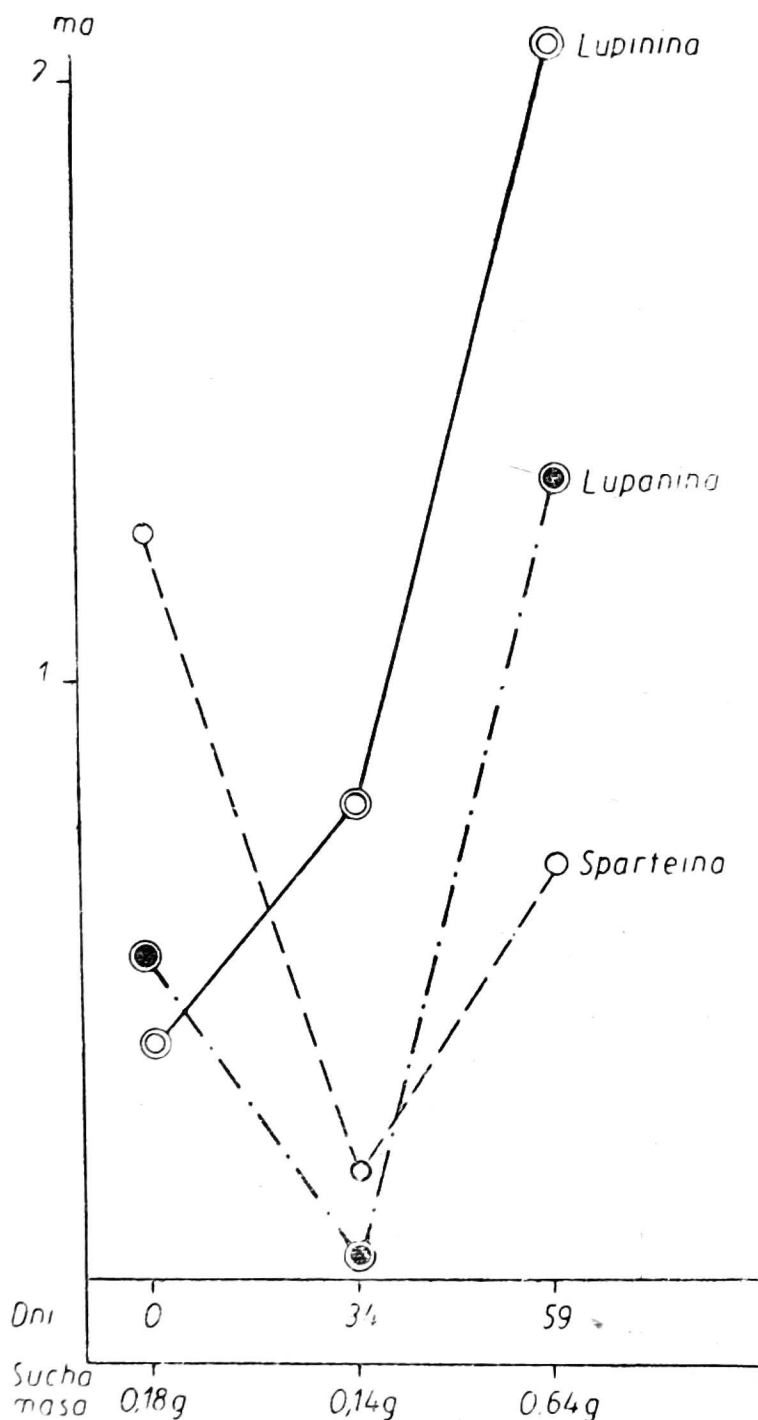
Changes in alkaloid content during etiolation in *L. mutabilis* in mg pro plant

- a — Suma metodą Reifera i Mozejko — Sum in Reifer-Mozejko method
- b — Suma testowa metodą Wiewiórowskiego — Sum in Wiewiórowski test method
- c — Sparteina i lupinina — Sparteine and lupanine
- d — Lupinina ← Lupinine

że jednoznaczne z wynikami A. v. Kuy'a (13) (wykres 5) i potwierdzają hipotezę Hegnauer'a (8).

Jak wynika z prac prowadzonych na innych gatunkach roślin przy użyciu różnych alkaloidów innym autorom udało się otrzymać pochodne wprowadzanych alkaloidów. Udało się także pośrednio wykazać, że alkaloidy ulegają w roślinie przemianom (26). Postanowiliśmy wyjaśnić mechanizm przemiany alkaloidów. Zastosowaliśmy kilka metod. Jedną z nich opisana w pracy Piechowskiego i Nowackiego (25) polegała na enzymatycznym utlenianiu sparteiny *in vitro*, przy czym otrzymano pierwszy

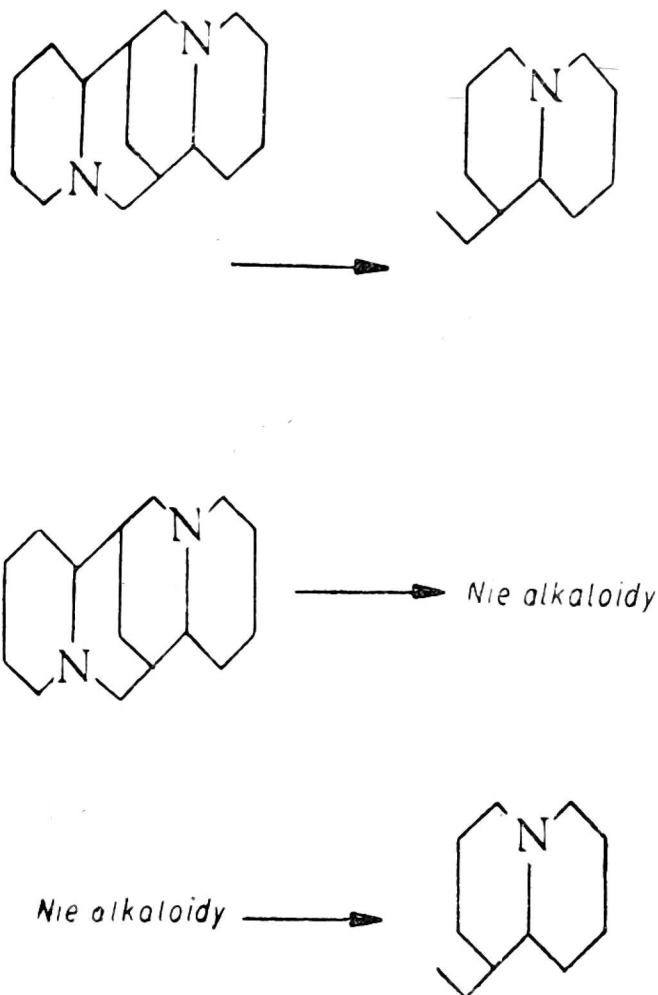
produkt utlenienia najprawdopodobniej dehydrosparteinę nazwaną tymczasowo NN. Dodawaliśmy także czystych alkaloidów do pożywek dla kultur pleśniaków takich jak *Aspergillus niger*, *A. terreus*, *A. fumigatus* oraz *Penicillium notatum*. Analizy po paru tygodniowej hodowli wykazały zmiany alkaloidów (schemat 2). W wyniku działania pleśniaków



Wykres 5. Zawartość alkaloidów w kiełkującym *L. mutabilis* według A. v. Kuy'a  
Alkaloid content in germinating seeds after  
A. v. Kuy

otrzymaliśmy między innymi pochodne, których stałe Rf w dwóch fazach zgadzały się z alkaloidami łubinowymi o budowie chemicznej podobnej do alkaloidu wyjściowego, np. otrzymaliśmy obok pewnych ilości alkaloidu NN „lupaninę” z wprowadzonej sparteiny. Chemicznego dowodu,

że nowa „lupanina” jest nią rzeczywiście nie przeprowadziliśmy, bowiem wydawało się nam niecelowe produkowanie większych ilości nowej „lupaniny”, gdyż nawet gdyby się okazała rzeczywiście lupaniną wobec



Schemat 1. Schematy prawdopodobnych reakcji zachodzących w czasie etiolacji  
 Diagrame of reactions possibly occurring during starvation

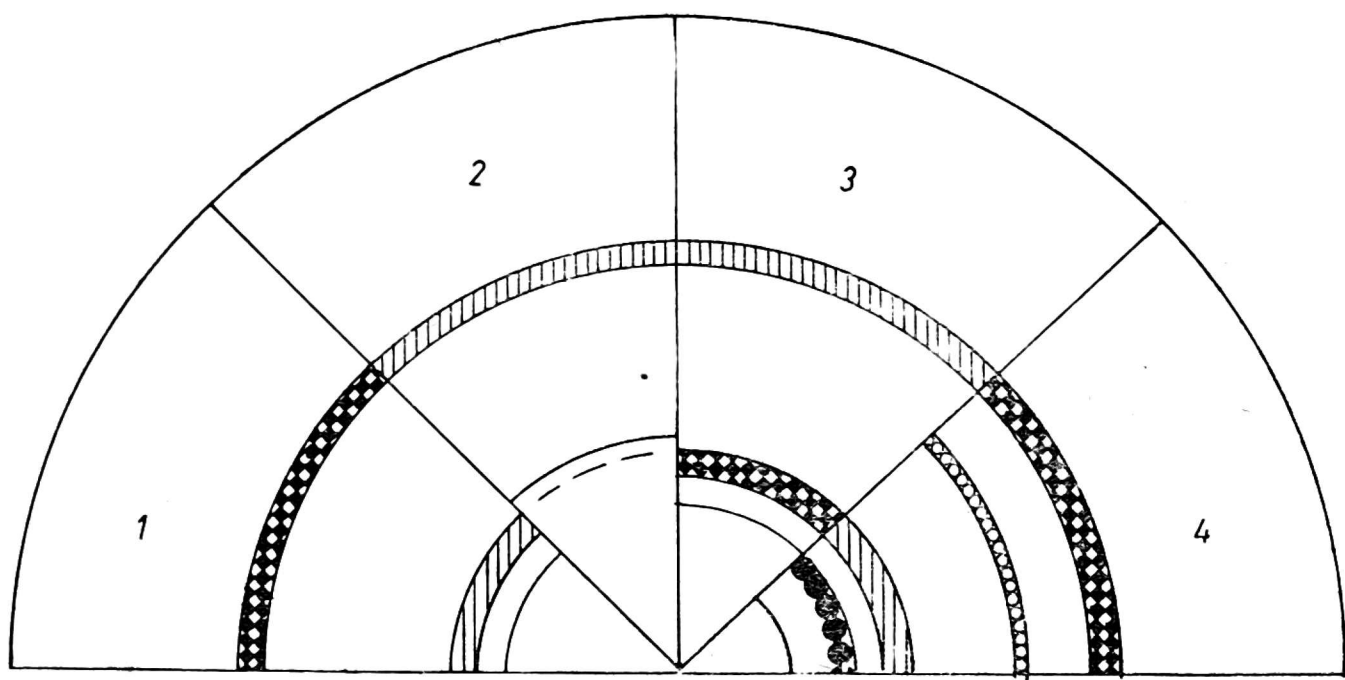
różności kompletu enzymów grzyba i łubinu nie byłoby to dowodem, że w łubinie zachodzi taka sama reakcja. W doświadczeniach z kulturami pleśniaków otrzymano także pewne wyniki wskazujące na możliwość kondensacji lupininy do alkaloidów czteropierścieniowych.

Alkaloidy infiltrowane w łodygi roślin bezalkaloidowych ulegają zmianom, i tak sparteina w *Vicia faba minor* przekształca się na alkaloid o  $R_f = R_f$  alkaloidu  $N^{4/5}$ , w pędzie łubinu wąskolistnego na lupaninę a w *Phaseolus vulgaris* na substancję oznaczoną przez nas A4, prawdopodobnie identyczną z jednym z alkaloidów *Lupinus pilosus*.

W etiolowanych roślinach *L. albus* i *L. angustifolius* pojawiają się alkaloidy niespotykane w roślinie żyjącej na świetle.

## 5. Zakończenie

Podsumowując nasze bardzo różnorodne i jednocześnie fragmentaryczne badania możemy stwierdzić, że:



Schemat 2. Przekształcanie alkaloidów z biologicznymi metodami  
Alkaloid conversion by biological methods

- 1 — Wprowadzono sparteinę, otrzymano lupaninę i NN w *Lupinus sp.* i *Aspergillus sp.*  
Sparteine was introduced, lupanine and NN obtained in *Lupinus sp.* and *Aspergillus sp.*
- 2 — Wprowadzono lupaninę, otrzymano hydroxylupaninę i sparteinę w *Lupinus sp.* i *Aspergillus sp.*  
Lupanine was introduced, hydroxylupanine and sparteine obtained in *Lupinus sp.* and *Aspergillus sp.*
- 3 — Wprowadzono lupaninę, otrzymano dwa nieznanne alkaloidy w *Lupinus sp.* i *Aspergillus sp.*  
Lupanine was introduced, two unknown alkaloids obtained in *Lupinus sp.* and *Aspergillus sp.*
- 4 — Wprowadzono sparteinę, otrzymano cztery nieznanne alkaloidy w *Laburnum anagyroides*  
Sparteine was introduced, four unknown alkaloids obtained in *Laburnum anagyroides*

1. Alkaloidy łubinowe nie odgrywają większej roli w życiu rośliny, nie chronią przed szkodnikami zwierzęcymi ani przed atakiem chorób grzybowych. Tegoroczne obserwacje wykazują, że niektóre niskoalkaloidowe odmiany są o wiele mniej wrażliwe od gorzkich (tabela 4).

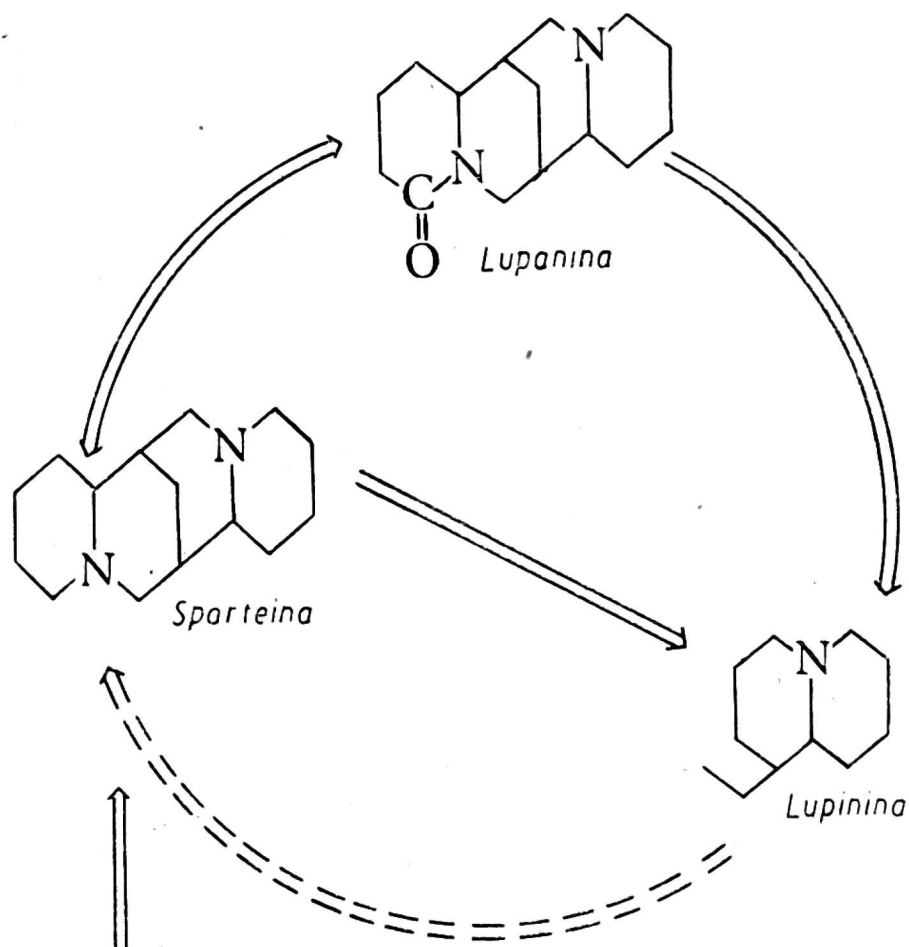
Tabela 4

*Fusarium* infection — Sołacz 1958  
Porażenie przez *Fusarium* — Sołacz 1958

Odmiana Variety	Procent roślin porażonych Per cent infected plants	Zawartość alkaloidów Alkaloid content
<i>L. albus</i> gorzki — bitter	100	1,40
<i>L. albus</i> III	98	0,06
<i>L. albus</i> II	1	0,09
<i>L. pilosus</i>	9	1,00
<i>L. angustifolius</i> gorzki — bitter	85	1,20
<i>L. angustifolius</i> pastewny — fodder	83	0,05
<i>L. luteus</i> „Popularny”	3	0,09
<i>L. mutabilis</i>	0,1	0,95

Prace Virtanen'a (33) wykazują, że w wielu gatunkach roślin istnieją antybiotyki powodujące większą rezystencję. Są to prawie zawsze substancje bezazotowe, a więc nie alkaloidy.

2. Stwierdzono, że synteza alkaloidów w izolowanych częściach rośliny odbywa się jednocześnie z fotosyntezą. Szczepienie roślin bezalkaloidowych z alkaloidowymi daje wyniki pokrywające się z wynikami Sengbusch'a.



Schemat 3. Hipotetyczny cykl przemian alkaloidów  
Hypothetical metabolic pathway of alkaloids

3. Stwierdzono dodając alkaloidy do kultur pleśniaków i infiltrując je w łodygi bezalkaloidowych roślin, że hipoteza o przypadkowych i bezkierunkowych reakcjach, jakim ulegają alkaloidy jest prawdziwa. Wyniki otrzymane z głodzonych roślin *L. mutabilis* i *L. douglasi* wskazują, że reakcje te wykazują jednak pewną kierunkowość. Nie przytoczono w powyższej pracy wyników analiz robionych w czasie wegetacji, gdyż okazuje się, że w takich warunkach wobec równowagi zachodzących jednocześnie procesów syntezy i dysymilacji stosunki pomiędzy poszczególnymi alkaloidami w roślinie są w przybliżeniu stałe. Przybywa tylko ogólna suma alkaloidów dość proporcjonalnie do przyrostu suchej masy. Pozostaje jeszcze ostatni fakt. Nasiona z krzyżówki niskoalkaloidowej rośliny *L. albus* ♀ z wysokoalkaloidową rośliną ♂ są faktycznie niskoalkaloidowe, lecz genetycznie gorzkie. W momencie rozpoczęcia przez

roślinę  $F_1$  własnej asymilacji pojawiają się kolejno bardzo szybko po sobie alkaloidy: sparteina, NN, lupanina. Co w połączeniu z innymi przytoczonymi już wynikami skłania nas do przyjęcia hipotetycznego schematu przemian alkaloidów (schemat 3), który w dalszych pracach stosując nowe i udoskonalone metody będziemy się starali udowodnić lub obalić.

## LITERATURA

1. Barbacki S.: Łubin, Warszawa, 1952.
2. Byszewski Wł.: Alkaloidy łubinowe, Hodowla i Aklimatyzacja Roślin, t. 1, z. 3, 1957.
3. Crown W. D.: Quinolizidine alkaloids,
4. Dawson R. F.: Nicotine synthesis in excised tobacco root, Am. Journ. Bot. 29, 813, 1942.
5. Dawson R. F.: Accumulation of nicotine in reciprocal grafts of tomato and tobacco, Am. Journ. Bot., 29, 66, 1942.
6. Dawson R. F.: Alkaloid biogenesis, Adv. in Enzym. 8, 203, 1948.
7. Dudzińska M.: nie publikowane, UJ Kraków.
8. Hegnauer R.: Die systematische Bedeutung des Alkaloidmerkmals. Planta Medica, 6, 1, 1958.
9. Górski F.: Zarys fizjologii roślin, cz. II, 86, 1957.
10. Kasprzykówna Z.: Biosynteza alkaloidów, Hodowla i Aklimatyzacja Roślin, t. 1, z. 3, 1957.
11. Kuźdowicz A.: Wpływ szczepień na syntezę alkaloidów tropinowych, Acta Soc. Bot. Pol., 29, 3, 1955.
12. Leete E., Kirkwood S., Marion L.: The formation of hordeine a. metyltyramine from tyramine in barley. Can. Journ. Chem., 30, 749, 1952.
13. v. Kuy A.: Bijdrage tot de kennis van alkaloidvorming bij enkele species van het genus *Lupinus*, S'Gravenhagen, 1956.
14. Manske R. H. F., Holmes H. L.: The alkaloids, vol. III, New York, 1953.
15. Marion L.: La biogenese des alkaloids, Bull. Soc. Chim. Franc., 1, 109, 1958.
16. Marion L., Thomas A. F.: A further observation on the biosynthesis of hyoscamine, Can. Journ. Chem., 33, 1853, 1954.
17. Mothes K.: Physiology of alkaloids, Ann. Rev. Plant Phys., vol. 6, 1955.
18. Mothes K., Romeike A.: Über die Anhäufung von Alkaloiden in Organen der Speicherung u. Reproduktion, Biol. Zentralb. 70, 97, 1951.
19. Majsurian N. A.: K woprosu o roli alkaloidów u rastienij, Dok. Ak. Nauk Armeńskiej SSSR, t. XXII, 2, 1956.
20. Nowotny-Mieczyska A., Zientkiewicz J.: Wstępne badania nad rolą alkaloidów w łubinach, RNR, 72, S. A, 1, 1955.
21. Norris D. O.: Pea mosaic on *Lupinus varius* L. a. other species in western Australia, C. S. I. R., Bull. 170, 1943.
22. Nowacki E.: Investigation on the *in vivo* metabolism on sparteine group of alkaloids, Bull. Pol. Ac., 1958.
23. Nowacki E.: Badania nad syntezą alkaloidów w łubinie, RNR, t. 79, A 2, 1958.
24. Nowacki E.: Zagadnienie roli alkaloidów w łubinie, RNR, t. 79, A 1, 1958.

25. Piechowski M., Nowacki E.: Enzymatic oxidation of sparteine, Bull. Pol. Ac. 1959.
26. Pöhm M.: Cytizin u. metyl-cytizin in *Cytisus laburnum*, Bioch. u. Physiol. der Alkaloide, Berlin, 1957.
27. Reifer I., Kleczkowska D.: Badania nad biosyntezą alkaloidów w łubinie wąskolistnym, Acta Bioch. Pol. T. IV, 2, 1957.
28. Reifer I., Możejko M.: Mikrometoda oznaczania alkaloidów, Acta Bioch. Pol., t. I, 3—4, 1954.
29. Schwanitz F., Peters L., Sengbush R.: Über die Entstehung, Entstehungsort u. Leitung der Alkaloide bei Lupinen. Die Kulturpflanze, Bd. 1, 1956.
30. Schmidt H.: Über Nicotinbildung in der Tabakpflanze, Ber. Schweiz. Bot. Ges., 58, 5, 1948.
31. Solt M. L.: Nicotine Production a. Growth of Tobacco Scions on Tomato Rootstock, Plat Physiology, 32, 484, 1957.
32. Troll H. J.: Erbgänge des Alkaloidgehalts und Beobachtungen über Heterosiewirkung bei *L. albus*, Ztsch. f. Pflanzenzücht., 39, 35, 1958.
33. Virtanen A. I.: Antimikrobiell wirksame Substanzen in Kulturpflanzen. Angew. Chem. 70, 544, 1958.
34. Wiehler G., Marion L.: The introduced biogenesis of stahydrine, Journ. of Biol. Chem., 231, 800, 1958.
35. Wiewiórowski M., Bratek M., Drzewiecka E.: Nowa mikrometoda oznaczania sumy alkaloidów, RNR, 79, A 2, 531, 1958.
36. Wiewiórowski M., Bratek M.: Die qualitative Zusammensetzung der Lupinenalkaloide im Lichte chromatografischer Untersuchungen, Bioch. u. Physiol. der Alkaloide, Berlin, 1957.
37. Birecka H.: doniesienie (nie publik.).
38. Dawson R. F.: doniesienie (nie publik.).

#### UWAGI DO PRACY NAD METABOLIZMEM ALKALOIDÓW

1. Opis sposobu infiltracji pędów alkaloidami, skład pożywek do kultur pleśniaków i izolowanych zarodków znajduje się w Rocznikach Nauk Roln. T. 79-A-2, s. 505, 1958.

2. Do metody Reifer—Możejko zastosowano sposób ekstrakcji różniący się od pierwotnego tym, że zastosowano alkoholowy roztwór KOH zamiast bezwodnego węgla sodu i że wyciągi oczyszczano tylko jeden raz.

3. Powołano się także na nie publikowane wyniki doświadczenia T. Kazimierskiego i E. Nowackiego dotyczące szczepień nisko- i wysokoalkaloidowych łubinów.

Autorzy pragną podziękować mgr J. Skolikowi z Zakładu Hodowli Roślin PAN w Poznaniu, Pracownia Biochemiczna za udostępnienie nie publikowanych wyników dotyczących intensywności reakcji alkaloidów z odczynnikami Dragendorffa;

mgr T. Kazimierskiemu — za materiał z mieszańców gorzkich i niskoalkaloidowych łubinów;

doc. dr M. Wiewiórowskiemu — za odstąpienie czystych alkaloidów;

prof. dr R. F. Dawsonowi z Columbia University — za informacje o przekształcaniu alkaloidów w *Nicotiana* i *Papaver*;

p. K. Szarkowej za bardzo wydajną pomoc przy wykonywaniu analiz.

## ALKALOID METABOLISM

E. Nowacki, M. Dudzińska, A. Fenrychowa

## Summary

One of the commonest views on alkaloid metabolism in the plant is that alkaloids are secondary and subsidiary products which do not play a more important role in metabolism. This view is partially correct since plants hardly react to the addition of alkaloids. When higher doses are used, necrosis is the most frequent symptom.

According to our experiment however, alkaloids are not completely unchanging and can undergo various transformations in the plant eg. Sparteine, when introduced into *Lupinus angustifolius*, is converted into lupanine and when introduced into *Vicia faba minor* it is converted into an alkaloid Vf<sup>4/5</sup> (Wiewiórowski's N<sup>4/5</sup>?). Lupanine introduced into *Vicia faba* or *Phaseolus vulgaris* becomes converted — into A4. (probably identical to the A4 alkaloid of *L. pilosus*). During germination or etiolation many alkaloids undergo transformations, new alkaloids are formed and so the alkaloid, frequently found in *Lupinus albus* and in *L. angustifolius* is probably also the same as the A4 of *L. pilosus*. During etiolation there is a change in the percentage content of 4 and 2-ring alkaloids, there is a shift towards an increase in amount of the 2-ring substances. This would seem to indicate decomposition of the 4-ring compounds to 2-ring compounds. The total alkaloids content decreases markedly in all species during etiolation. On the basis of our results and data from the literature it seems that the most feasible view on the role and metabolism of alkaloids would be Górski's "Zarys Fizjologii Roślin" vol. 2, which presents the hypothesis that alkaloids arise as products of a side reaction during metabolism, they then participate in various chance enzymatic reactions undergoing oxidation, methylation or dehydrogenation.

## МЕТАБОЛИЗМ АЛКАЛОИДОВ

Э. Новацки, М. Дудзиньска, А. Фенрихова

## Содержание

Самым общим воззрением на роль алкалоидов в растении является взгляд, что это субстанции вторичные, посторонние, и что они не принимают живого участия в обмене веществ. Этот взгляд частично правильный, так как действительно растения почти не реагируют на



прибавку алкалоидов собственных или других видов. При больших дозах чаще всего появляются некрозы.

По нашим опытам, однако, алкалоиды не являются неизменяемыми, в растении они могут подлежать разного рода переменам, а именно: спартеин введенный в растения *L. angustifolius* подлжит превращению в лупанин, введенный в *Vicia faba minor* — превращению в  $V_f^{4/5} = = (N3/5$  Вевуровского). Лупанин в растениях *Vicia faba* и *Faseolus vulgaris* подлжит превращению в  $A_4$  (по всей вероятности идентичный с алкалоидом  $A_4$  *L. pilosus*). В период прорастания и этиоляции многие алкалоиды подлежат превращению, возникают новые, нпр. у *L. albus* и *L. angustifolius* встречается алкалоид, вероятно индентичный с  $A_4$  *L. pilosus*. Во время этиоляции изменяются также процентные соотношения алкалоидов 2 и 4 циклических. Происходит передвижение в направлении увеличения количества алкалоидов бициклических. Это свидетельствует о распаде алкалоидов 4-циклических на 2-циклические. У всех видов сумма алкалоидов уменьшается во время продолжительной этиоляции. Как показывают наши опыты и литературные данные, можно принять как самый вероятный гипотез на роль и обмен алкалоидов (Гурски, Общий курс физиологии растений), по которому главный алкалоид возникает как продукт вторичной реакции во время обмена веществ, затем он подвергается разного рода случайным энзиматическим реакциям, а именно: окислению, метиляции, дегидрогенации и другим.