

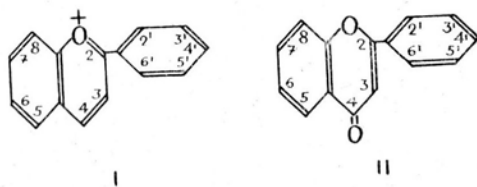
MARIA SOLECKA

OD CZEGO ZALEŻY BARWA KWIATÓW

Rozmaitość barw kwiatów spowodowana jest barwnikami, rozpuszczonymi w soku komórkowym, często w połączeniu z barwnikami plastydów. Czynniki fizyczne mogą również decydować o barwie, np. barwa biała jest wynikiem całkowitego odbicia światła przez wypełnione powietrzem przestwory międzykomórkowe.

Sok komórkowy płatków kwiatów jest zabarwiony głównie przez czerwone, fioletowe lub niebieskie antocyjany oraz pokrewne im żółte i pomarańczowe barwniki flawonowe.

Antocyjany są glikozydami, których część aglukonową stanowią odpowiednie antocyjanidyny. Podstawą struktury chemicznej wszystkich antocyjanidyn jest układ soli flawyliowej (układ 2-fenylobenzopirylium), ryc. 1, I.



Ryc. 1.

Znane są trzy zasadnicze grupy antocyjanidyn, które różnią się liczbą grup hydroksylowych w pierścieniu fenylovym: pelargonidyna posiadająca grupę hydroksylową w pozycji 4', cyjanidyna — posiadająca dwie grupy hydr. w pozycji 3', 4', oraz delfinidyna z trzema grupami hydroksylowymi w pozycji 3', 4', 5'.

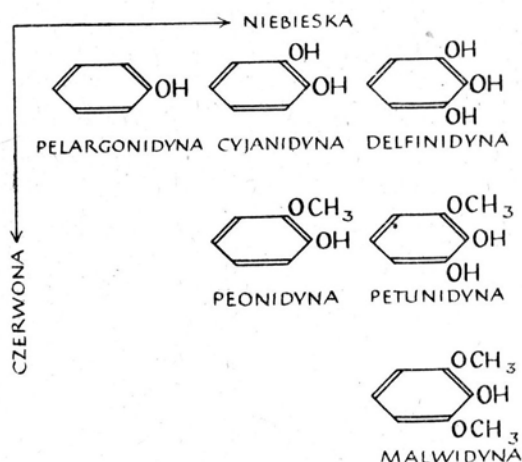
Od liczby atomów tlenu w pierścieniu fenylovym zależy barwa, jaką posiadają wymienione antocyjanidyny. Większa ilość tlenu w postaci grup hydroksylowych pogłębia barwę, np. odcień barwy niebieskiej jest silniejszy u cyjanidyny niż u pelargonidyny, zaś u delfinidyny silniejszy niż u cyjanidyny.

Pelargonidyna i jej pochodne wywołują występowanie barwy szkarłatnej w różnych odcieniach, np. u czerwono kwitnącej pelargonii i w pomarańczowych kwi-

tach dalii. Pochodne cyjanidyny nadają kwiatom barwę czerwoną i magenta, tj. pośrednią między czerwoną i różową, np. u czerwono kwitnących róż i maków. Związki zaś delfinidyny wywołują zabarwienie purpurowe i niebieskie, np. ostróżki, bratki, groszki i goryczki.

Pewne zmiany barwy w kierunku wzmocnienia zabarwienia czerwonego wywołuje metylacja pierścienia fenyłowego. Metylowaniu ulegają tylko grupy hydroksylowe w pozycji 3' i 5' pierścienia fenyłowego. Z tego względu pelargonidyna nie ulega metylacji, natomiast z cyjanidyny powstaje peonidyna, a z delfinidyny powstają petunidyna i malwidyna.

Wpływ metylowania na zmianę barwy podstawowych typów antocyjanidyn przedstawia poniżej podany schemat (ryc. 2).



Ryc. 2.

Głukozydacja antocyjanidyn wpływa również na odcień barwy potęgując odcień niebieski. Dwuglukozydy mają intensywniejszą barwę niebieską niż odpowiednie monoglukozydy.

Wyróżniamy następujące antocyjany:

- 1) 3-monoglukozydy i 3-monogalakozidy, np. kalistefina będąca 3-monoglukozidem pelargonidyny;
- 2) 3-biozydy np. keracyjanina, jest ona 3-ramnoglukozidem cyjanidyny oraz mekocyjanina: 3-gentiobiozyd cyjanidyny;
- 3) 3,5-dwuglukozydy, należy do nich pelargonina, cyjanina i inne.

Znane są jeszcze złożone albo acylowane antocyjany, które są estrami kwasów organicznych. Występują one w wielu kwiatkach. U szafli i monardy występuje acylowana pochodna pelargonidyny, tzw. salwianina względnie monardeina. U bratków występuje wiolanina, a u goryczki gencjanina, które są acylowanymi pochodnymi delfinidyny.

Występowanie w kwiatach oraz skład chemiczny niektórych antocyjanów podaje Tabela I.

Tabela I

Nazwa antocyjanu	Występowanie	Skład chemiczny
Pelargonina	<i>Impatiens balsamina</i> <i>Pelargonium zonale</i> <i>Dahlia variabilis</i> <i>Centaurea cyanus</i>	3,5-dwuglukozyd pelargonidyny
Kalistefina	<i>Callistephus chinensis</i>	3-monoglukozyd pelargonidyny
Salwianina	<i>Monarda didyma</i> <i>Salvia splendens</i> <i>Salvia coccinea</i>	3,5-dwuglukozyd 7-p-hydroksycynamoilo pelargonidyny, w którym cząstka cukru jest acylowana dwoma cząstkami kwasu jabłkowego
Cyjanina	<i>Centaurea cyanus</i> <i>Rosa gallica</i> var. <i>rubra</i> <i>Zinnia elegans</i>	3,5-dwuglukozyd cyjanidyny
Keracyjanina	<i>Tulipa gesneriana</i> <i>Canna generalis</i> <i>Cosmos bipinnatus</i>	3-ramnoglukozyd cyjanidyny
Chryzantemina	<i>Chrysanthemum indicum</i> <i>Callistephus chinensis</i>	3-monoglukozyd cyjanidyny
Makocyjanina	<i>Papaver rhoeas</i> <i>Hibiscus rosa sinensis</i>	3-gentiobiozyd cyjanidyny
Delfina	<i>Verbena hybrida</i>	3,5-dwuglukozyd delfinidyny
Delfinina	<i>Delphinium consolida</i>	3-dwuglukozyd p-hydroksybenzoilo delfinidyny
Wiolanina	<i>Viola tricolor</i>	3-ramnoglukozyd p-kumarylo-delfinidyny
Gencjanina	<i>Gentiana acaulis</i>	3-monoglukozyd p-hydroksybenzoilo delfinidyny
Peonina	<i>Paeonia albiflora</i> var. <i>hortensis</i>	3,5-dwuglukozyd peonidyny
Petunina	<i>Petunia hybrida</i>	3,5-dwuglukozyd petunidyny
Malwina	<i>Malva silvestris</i> <i>Primula viscosa</i> <i>Primula integrifolia</i>	3,5-dwuglukozyd malwidyny

Antocyjany mają własności wskaźników. W roztworze kwaśnym przyjmują zabarwienie czerwone, w obojętnym fioletowe, w słabo zasadowym niebieskie.

U *Hydrangea macrophylla*, w której występuje 3-monoglukozyd delfinidyny, sok komórkowy kwiatów czerwonych ma odczyn bardziej kwaśny od odczynu soku komórkowego kwiatów niebieskich. Trzeba jednak dodać, że kwiaty niebieskie zawierają również większe ilości glinu, pod wpływem którego zachodzi zamiana barwy kwiatów u tej rośliny.

U niektórych roślin odczyn soku komórkowego zmienia się w ciągu doby powodując zmianę w barwie kwiatów. Zjawisko to można obserwować w kwiatach *Ipomea leeri*. Rozwijające się kwiaty mają sok komórkowy o pH około 6, barwa

ich jest wówczas różowa. W ciągu dnia odczyn soku zmienia się do 7,8 i kwiaty zmieniają barwę na niebieską.

Kwasowości soku komórkowego przypisywana jest zazwyczaj zbyt wielka rola, jeżeli chodzi o zmiany barwy danego antocyjanu. Mimo bowiem faktu, że sok komórkowy kwiatów zabarwionych na niebiesko posiada na ogół wyższe pH od soku komórkowego kwiatów czerwonych, różnice w kwasowości są często zbyt minimalne, aby *in vivo* mogła nastąpić zmiana zabarwienia. Np. sok komórkowy niebieskich kwiatów chabrów (*Centaurea cyanus*) posiada pH około 5, kwiaty zaś szalwi łąkowej (*Salvia pratensis*) zachowują barwę niebieską w granicach pH 4—8.

Prawdopodobnie odgrywają tu rolę inne czynniki. Czynnikiem wpływającym na zmianę barwy antocyjanu są między innymi taniny oraz glukozydy flawonowe będące kopigmentami antocyjanów.

U *Fuchsia* wewnętrzne płatki zabarwione na kolor fioletowoniebieski zawierają większe ilości tanin niż płatki zewnętrzne zabarwione na czerwono. Natomiast ciemnoniebieskie zabarwienie kwiatów chabra, których sok komórkowy ma pH 4,9, utrwalone jest nie przez kopigment, lecz przez ksylany i inne polisacharydy występujące tu w stanie koloidalnym. Adsorbcja cyjaniny przez cząstki tych związków powoduje stabilizację ciemnoniebieskiego anionu nawet przy soku komórkowym mającym stosunkowo niskie pH. Adsorbcja i kopigmenty odgrywają prawdopodobnie bardziej zasadniczą rolę w wywoływaniu odpowiedniej barwy antocyjanu niż pH soku komórkowego. Dotyczy to w szczególności ciemnoniebieskiej barwy kwiatów goryczki. Stopniowa zmiana barwy kwiatów jest również spowodowana stopniowym wytwarzaniem kopigmentu w komórkach zawierających dany antocyjan. U *Bauhinia scarlatina* kwiaty rozwijające się mają barwę pomarańczową, później zaś stają się jaskrawoczerwone. Podobnie u *Hibiscus mutabilis* kwiaty rozwijające się mają płatki białej barwy, w miarę zaś przekwitania stopniowo czerwienieją, w końcu mają kolor ciemnoczerwony.

Zawartość barwników w soku komórkowym waha się w bardzo dużych granicach, np. cyjanina w kwiatach chabrów stanowi 0,75% a. s. m. płatków, w ciemnoczerwonych kwiatach niektórych odmian dalii barwnik stanowi 20% a. s. m., zaś zawartość wiolaniny w ciemnoniebieskich kwiatach bratka dochodzi do 30% a. s. m.

Razem z antocyjanami lub samodzielnie występują w kwiatach pokrewne im żółte i pomarańczowe barwniki flawonowe, zwane dawniej antoksyantynami. W roślinach występują one powszechniej od antocyjanów i często w takich organach, w których antocyjany nie występują, np. drewno, kora. Są to związki rozpuszczalne w soku komórkowym, występujące zarówno w postaci glukozydów jak i w formie nie związanej. Podstawowym układem barwników flawonowych jest benzo- γ -piron, związek bezbarwny, który charakteryzuje się obecnością grupy karbonylowej w pozycji 4 i brakiem grupy hydroksylowej w pozycji 3 (Ryc. 1, II); 2-fenylbenzo- γ -piron nosi nazwę flawonu, a 3-hydroksyflawon nazywa się flawonolem.

Grupy hydroksylowe w antocyjanach wzmacniają zabarwienie niebieskie. Odpowiednio w barwnikach flawonowych wywołują one spotęgowanie barwy

żółtej. Hydroksylacja pierścienia benzopironowego w pozycji 3 wywołuje błado-żółte zabarwienie, natomiast hydroksylacja w pozycji 3'4' wytwarza kolor silnie żółty, który może być spotęgowany aż do wystąpienia barwy pomarańczowej, jeżeli jednocześnie występuje hydroksylacja w pozycji 3. Apigenina, która jest 5,7,4'-trójhydroksyflawonem nadaje kwiatom barwę jasnożółtą tzw. barwę kości słoniowej. Luteolina-5,7,3'4'-czterohydroksyflawon posiada odcień ciemniejszy. Kwercetyna, będąca 5,7,3'4'-czterohydroksyflawonolem, daje najsilniejsze zabarwienie.

Nie podstawiony flawon pod nazwą fariny występuje u pewnych gatunków *Primula* jako żółty pył na liściach, łodygach i torebkach nasiennych. Pył ten zawiera około 75% czystego składnika.

Apigenina występuje w formie 7-glukozydu w białych kwiatach kosmei (*Cosmos*) i cynii (*Zinnia elegans*). Występuje ona również w żółtych kwiatach dalii (*Dahlia*), w kwiatach rumianku rzymskiego i zwykłego (*Anthemis nobilis*, *Matricaria chamomilla*), w lwiej paszczy (*Antirrhinum majus*), złocieniu (*Chrysanthemum maximum*), stokrotce (*Bellis perennis*).

Luteolina występuje w kwiatach, łodygach i liściach rezedy (*Reseda luteola*), w janowcu (*Genista tinctoria*), w naparstnicy (*Digitalis purpurea*).

Genisteina, 5,7,4'-trójhydroksyizoflawon, występuje jako glukozyd w liściach i kwiatach janowca.

Kempferol jest 5,7,4'-trójhydroksyflawonolem. Występuje on w kwiatach kasztanowca (*Aesculus hippocastanum*) i oleandra (*Nerium oleander*) jako 3-ramno-glukozyd. Występuje również w kwiatach aksamitki (*Tagetes erectus*) i hortenzji (*Hydrangea macrophylla*) oraz w kwiatach niektórych gatunków *Rosa*, *Delphinium*.

Do flawonoli należy również kwercetyna, barwnik będący odpowiednikiem flawonu luteoliny. Jako glukozyd kwercetyna występuje w korze dębu amerykańskiego (*Quercus tinctoria*), w kwiatach *Bauhinia reticulata*. W żółtych kwiatach bratków (*Viola tricolor*), w makach kalifornijskich (*Escholtzia californica*), w kwiatach magnolii (*Magnolia Kobus*) występuje 3-rutynozyd kwercetyny, tzw. rutyna. Kwercetyna znajduje się również w kwiatach narcyzy (*Narcissus pseudonarcissus*) i leków (*Cheiranthus cheiri*).

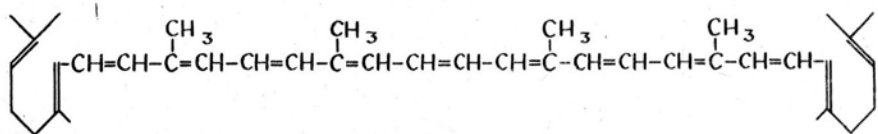
Barwniki flawonowe w połączeniu z antocyjanami nadają kwiatom zabarwienie pomarańczowe w różnych odcieniach w zależności od ilości i intensywności barw obu występujących grup barwników. W pewnych wypadkach barwniki flawonowe w połączeniu z antocyjanami potęgują w sposób jeszcze nie wyjaśniony barwę niebieską, np. u *Streptocarpus* utrata barwnika flawonowego barwy «kości słoniowej» wywołuje czerwoną barwę kwiatów zamiast niebieskiej, u dalii barwę czokoladową zamiast magenta, a u frezji szkarłatną zamiast lila.

Drugą grupę barwników stanowią barwniki plastydowe. Są to czerwono-pomarańczowe karoteny o wzorze sumarycznym $C_{40}H_{56}$ i żółte ksantofile o wzorze $C_{40}H_{56}O_2$. Barwniki te występują w bezbarwnym zrębie chromoplastów jako liczne, drobne krople lub kryształki. W nieobecności antocyjanów one nadają barwę kwiatom i owocom. Mogą one również tworzyć kombinacje z barwnikami flawonoidowymi. Łącznie z antocyjanami zmieniają barwę z różowej, karmazynowej

lub purpurowej na pomarańczową, szkarłatną lub brunatną, np. szkarłatnoczerwony kolor płatków niektórych odmian tulipanów zależy od proporcji glukozydu cyjanidyny i od karotenoidów.

Związki karotenoidowe występują również w liściach i korzeniach. Zawartość ich w roślinie jest na ogół niska. Ilość karotenów w zielonych liściach wynosi w przybliżeniu 0,07—0,2% suchej masy. W niektórych tylko przypadkach zawartość karotenów jest wyższa, np. w pylnikach pewnych gatunków lilii.

Wszystkie naturalnie występujące karotenoidy mogą być rozpatrywane jako pochodne likopenu, który jest łańcuchowym węglowodorem powstałym przez kondensację 9 jednostek izoprenowych (Ryc. 3).



Ryc. 3.

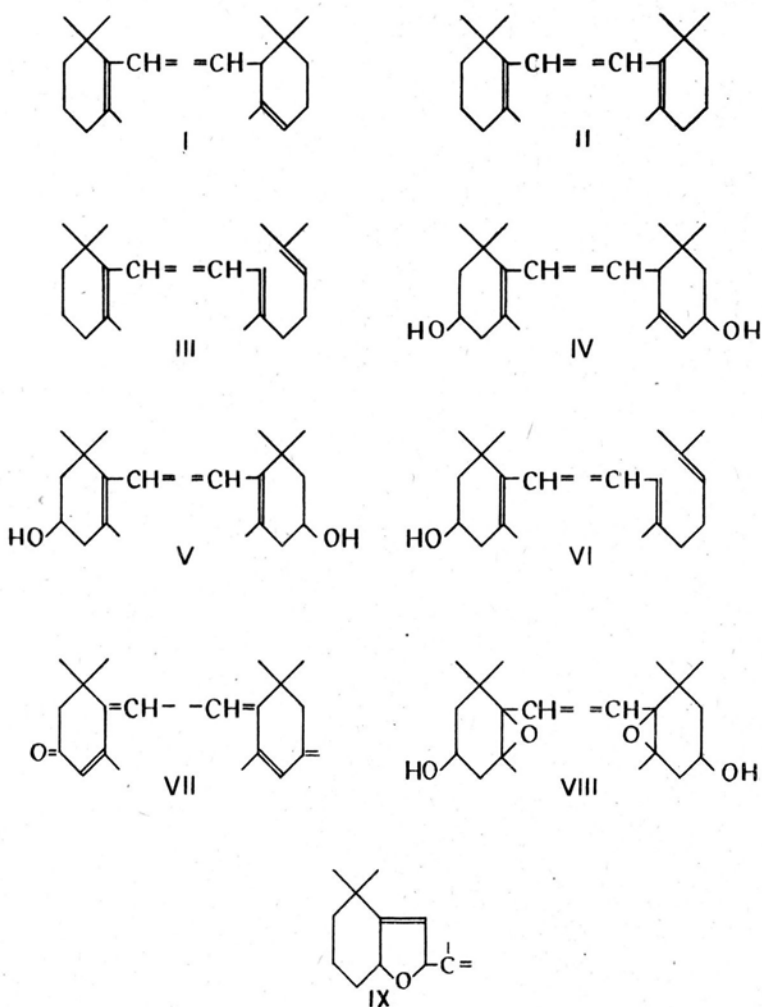
Cechą charakterystyczną tego łańcucha węglowodorowego jest występowanie dużej liczby sprzężonych podwójnych wiązań, którym związki te zawdzięczają swą barwę. Zabarwienie może być spotęgowane przez jednoczesne występowanie grup $=C=O$ i $-COOH$. Znane są karotenoidy, w których liczba podwójnych wiązań waha się od 6 do 15. Barwa tych związków przybiera odpowiednie zabarwienie od żółtego poprzez czerwony do lila. Barwa lila występuje przy dehydrolikopenie zawierającym 15 podwójnych wiązań.

Najprostszym karotenoidem łańcuchowym jest likopen $C_{40}H_{56}$. Jest on charakterystycznym barwnikiem owoców pomidora, występuje także w ciemno zabarwionych płatkach ногietka (*Calendula officinalis*), w bratkach (*Viola tricolor*), w dimorfotece (*Dimorphotheca aurantiaca*).

Częściej spotyka się w świecie roślinnym karoteny odznaczające się obecnością pierścieni jonowych. Do tego typu związków należą karoteny α , β , γ , o wzorze sumarycznym $C_{40}H_{56}$ (Ryc. 4, wzory I, II, III). Karoten α i β występuje w kwiatach ногietka i w owocach konwalii (*Convallaria majalis*), karoten γ w kwiatach mimulusa (*Mimulus longiflorus*).

Większą rolę jako barwniki kwiatów odgrywają tlenowe pochodne karotenów, tzw. ksantofile. Występują one jako wolne alkohole albo jako estry z kwasami tłuszczowymi. Biorąc pod uwagę sposób przyłączenia tlenu wyróżniamy kilka typów ksantofili. Są to: hydroksykaroteny, ketokaroteny, epoksydy karotenów i karoteny furanowe.

Do hydroksykarotenów należy luteinol, który jest 3,3'-dwohydroksy- α -karotenem. Poza ciałkami zieleni luteinol występuje również w płatkach słonecznika (*Helianthus annuus*), aksamitki (*Tagetes erectus*), mniszka lekarskiego (*Taraxacum*



Ryc. 4.

officinale). W płatkach dzielnanu (*Helenium autumnale*), w kwiatkach nasturcji (*Tropaeolum majus*) występuje luteinol jako ester dwupalmitynowy pod nazwą helenienu (Ryc. 4, IV).

Od β karotenu wywodzi się zeaksantol, który jest jego 3,3'-dihydroksypochodną. Zeaksantol jest charakterystycznym barwnikiem ziaren kukurydzy i innych żółto zabarwionych nasion. Występuje on również w kwiatkach jako ester zwany fizalienem (Ryc. 4, V).

W kwiatkach róży rdzawej i róży dzikiej (*Rosa rubiginosa*, *Rosa canina*), w no-gietkach (*Calendula officinalis*) występuje rubiksantol, który jest hydroksypochodną γ -karotenu (Ryc. 4, VI).

Ketoksantofile reprezentowane są przez rodoksanton. Występuje on w owocach cisu (*Taxus baccata*, Ryc. 4, VII).

Trzecią grupę stanowią epoksydy karotenów, charakteryzujące się obecnością dodatkowego tlenu w pierścieniu jononowym. Do epoksydów należy wiolaksantol, barwnik zawarty w płatkach żółtych bratków (*Viola tricolor*, Ryc. 4, VIII).

Do furanowych ksantofili należy flawoksantol, występujący w płatkach kwiatów mniszka (*Taraxacum*, Ryc. 4, IX).

Barwa kwiatów zależy więc od następujących czynników:

- 1) od rodzaju barwników i ich stężenia,
- 2) od odczynu soku komórkowego,
- 3) od jonów nieorganicznych, które występują w soku komórkowym,
- 4) od kopigmentów,
- 5) od koloidów soku komórkowego, które mogą działać jako stabilizatory antocyjanu.

LITERATURA

- Bonner J., 1950. Plant Biochemistry, New York.
- Blank F., 1958. Anthocyanins, flavones, xanthones. Handbuch der Pflanzenphysiologie, X. Berlin.
- Geissman T. A., 1962. The chemistry of flavonoid compounds, Oxford.
- Halevy A. H., Asen S., 1959. Identification of the anthocyanins in petals of tulip varieties Smiling Queen, Pride of Haarlem. Pl. Physiol. 34, 5.
- Heine H., 1957. Einiges über Blütenfarben. Der Deutsche Gartenbau, H. 5.
- Karrer P., 1948. Carotenoid pigments, Endeavour 7, 25.
- Klein G., 1932. Handbuch der Pflanzenanalyse, t. II. Wien.
- Skarżyński B., 1956. Chemia fizjologiczna, Warszawa.