

BARBARA WOJCIECHOWSKA, ALEKSANDRA PAŚCIAK

## GLIKOALKALOIDY RODZINY PSIANKOWATYCH — *Solanaceae*

### CZĘŚĆ I

Chemizmem gatunków z rodziny psiankowatych zajmowano się od dawna, biorąc pod uwagę właściwości lecznicze i trujące licznych przedstawicieli tej grupy roślin. Przedmiot zainteresowania biochemików i farmaceutów stanowiły głównie alkaloidy tropanowe i nikotynowe.

W latach pięćdziesiątych rozpoczęto intensywne badania nad alkaloidami sterolowymi (glikoalkaloidy). Okazało się bowiem, że niektóre glikoalkaloidy i produkty ich hydrolitycznego rozpadu mogą znaleźć zastosowanie przy produkcji hormonów kortykowych. Wykazują też właściwości antybiotyczne, fungistatyczne, onkostatyczne i inne.

Alkaloidy sterolowe są policyklicznymi aminoalkoholami i ich glikozydami. W budowie wyróżnia się układ sterolowy oraz dodatkowy układ cykliczny, zawierający atom azotu. Związki te dzielimy na alkaloidy grupy solanidyny (ryc. 1, I) i solasodyny (ryc. 1, II). Tomatydyna o budowie podobnej do solasodyny różni się położeniem podwójnego wiązania w pozycji 5, 6 (Boit 1961, Jerzmanowska 1967)<sup>1</sup>.

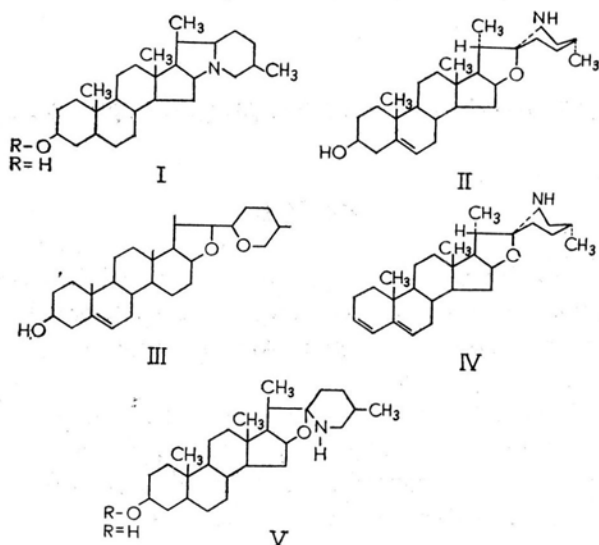
Alkaloidom sterolowym często towarzyszą saponiny i sapogeniny typu spirostanolu, które można uważać za azotowe analogi solasodyny (Černý 1959, Wiluhn 1966).

Hegnauer (1964) zalicza alkaloidy sterolowe do pseudoalkaloidów a Schreiber (1968) nazywa je „zasadowymi” steroidami.

Dane odnośnie budowy glikoalkaloidów występujących w rodzinie *Solanaceae* oraz metodyki izolacji i identyfikacji podaje szereg wydawnictw o charakterze podręcznikowym, oraz autorzy prac eksperymentalnych (Czapek 1921, Briggs 1937, Henry 1949, Manske i Holmes 1950, Prelog i Jeger 1953, 1960, Hais i Macek 1958, Borkowski 1959, Linskens 1959). O chemizmie tych związków wielokrotnie wspomina Hegi (1926).

\* Literatura ukaże się w drugiej części artykułu w zeszycie 2/1973 Wiad. Bot.

Pierwszym zidentyfikowanym związkiem była solanina ( $C_{45}H_{73}O_{15}N$ ) wykryta przez Desfasses w 1821 r. w jagodach dwóch psianek: czarnej i słodkogórza. W dziesięć lat później solaninę znaleziono też w ziemniakach i w pomidorach. W r. 1912 Colombano zauważył, że solaniny z kielków ziemniaka i psianki czarnej są identyczne. Zwenger i Kind stwierdziwszy glikozydowy charakter związku, wydzielili aglikon nazwany solanidyną. Jej sumaryczny wzór ( $C_{40}H_{61}NO_2$ ) ustalił Firbas. Po częściowej hydrolizie solaniny, Firbas otrzymał amorficzną solaneinę ( $C_{52}H_{83}NO_{13}$ ). Aglikon solanidynę wykryto też w liściach i w młodych kielkach *Solanum dulcamara* w stanie



Ryc. 1. Różne związki alkaloidów. I — solanidyna (wg Blaima 1965); II — solasodyna (wg Waclaw-Rozkrutowej 1965); III — diosgenina (wg Gal 1966); IV —  $\Delta^{3:5}$  solasodien (wg Waclaw-Rozkrutowej 1965); V — tomatydyna (wg Blaima 1965)

wolnym (cyt. za Czapkiem 1921). Znacznie później solanidynę znaleziono w kielkach ziemniaków uprawnych (Blaim 1963). Wielu badaczy interesowała powszechność występowania solaniny w rodzinie psiankowatych. Na przykład według Kochsa (1913, cyt. za Czapkiem 1921) dojrzałe nasiona pomidorów zawierają śladowe ilości solaniny podczas gdy dziesięciodniowe kielki już około 0,35% suchej masy. Rentelen (cyt. jak wyżej) nie stwierdził obecności solaniny u psianki czarnej i u miechanki (*Physalis alkekengi*) natomiast znalazł ją u Lulecznicy kraińskiej (*Scopolia carnolica*). W 1900 r. Albo (cyt. jak wyżej) wykrył solaninę w bardzo młodych siewkach gatunków z rodzaju *Solanum* i *Capsicum*.

Wg Maja (1960) zawartość solaniny w świeżym soku z kielków ziemniaka waha się w znacznych granicach i wynosi od 0,2—1,6% suchej masy.

Solanina występująca w ziemniakach uprawnych stanowi mieszaninę sześciu różnych połączeń glikozydowych, a mianowicie  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  solaniny oraz  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  chakoniny (Kuhn i Löw 1955, Blaim 1963). Głównym alkaloidem ziemniaków jest  $\alpha$ -solanina i  $\alpha$ -chakonina. Pozostałe solaniny są prawdopodobnie produktem pośrednim w procesie syntezy lub rozkładu alkaloidów głównych.

Chakoninę od solaniny różni brak galaktozy. Jeżeli uwzględnić komponenty cukrowe, to związki omówione przez Boita (1961) można ustawić za Blaimem (1963) w następujący sposób:

- $\gamma$ -chakonina zawiera obok aglykonu solanidyny glukozę (t. t. 243—4°C)
- $\beta$ -chakonina zawiera glukozę+ramnozę (t. t. 255°C)
- $\gamma$ -chakonina zawiera glukozę+2 ramnozy (t. t. 243°C)
- $\beta$ -solanina zawiera galaktozę (t. t. 250°C)
- $\beta$ -solanina zawiera galaktozę+glukozę (t. t. 290°C)
- $\alpha$ -solanina zawiera galaktozę+glukozę+ramnozę (t. t. 286°C)

Przy enzymatycznym rozkładzie  $\alpha$ -solaniny produktami pośrednimi są  $\beta$  i  $\gamma$ -solanina, natomiast przy rozkładzie  $\alpha$ -chakoniny do solanidyny dochodzi się przez  $\beta$ -chakoninę. Budowa  $\alpha$ -chakoniny była przedmiotem badań Kuhna i Löwa (1955). Celem rozdziału mieszaniny solaniny i chakoniny Paquin i Lepage (1963) zastosowali 80% etanol. Zasady rozdzielono chromatograficznie na tlenku glinu. Do oznaczenia solaniny użyto wymiennicze jonowe (Patt i Winkler 1960).

Solanina krystalizuje w spirytusie winnym w postaci małych, błyszczących, białoperlistych czworokątnych pryzmatów, jest prawie nierozpuszczalna w benzynie. Rozpuszcza się w wodzie, rozcieńczonym alkoholu i gorącym alkoholu amylovym. Temperatura topnienia solaniny wynosi 285° (wg Henry'ego 1949). Wyniki reakcji histochemicznych i *in vitro* zostaną omówione dalej.

Solanidyna jako aglikon solaniny, chakoniny i solacauliny ( $C_{43}H_{69}O_{14}N$ ) występuje pospolicie szczególnie w rodzaju *Solanum* (np. *S. tuberosum*, *S. chacoense*, *S. acaule*, *S. punae*, *S. schreiteri*, itd.). Temperatura topnienia solanidyny wynosi (wg Henry'ego 1949) 219°C. Dla solanidyny wyekstrahowanej z kiełkujących ziemniaków Schreiber (1963) uzyskał t. t. równą 215 — 17°C i 216 — 18°C w mieszaninie ze wzorcem. Z alkoholu solanidyna krystalizuje w postaci igieł. Cholesterol solanidyny o t. t. 345°C (z rozkładem) ma postać rombów przym. W trakcie jego ogrzewania wydziela się mol  $H_2O$  i powstaje solaniden (solantren) o t. t. 167°C lub 170°C. Chemizm tego związku został szczegółowo omówiony przez Henry'ego (1949). Solanidynę można wydzielić z surowej frakcji glikoalkaloidowej za pomocą acetonu (Paquin i Lepage 1963).

Z kiełków ziemniaka rosnących w ciemności obok solanidyny Schreiber (1963) uzyskał w niewielkich ilościach tomatyd 5-en- $\beta$ -ol oraz steroidową sapogeninę — jamogeninę. T. t. jamogeny podana przez Sandera (1963) wynosi 187 — 192°C. Gal (1966, 1967) w korzeniach i nasionach pieprzowca wykryła dwie sapogeny. Jedna z nich posiada strukturę diosgeniny. Surowce diosgeninowe budzą zainteresowanie wielu badaczy. Okazało się bowiem, że diosgenina (ryc. 1, III) jest przydatniejsza od solasodiny i tomatydyny do produkcji hormonów korytykowych, ze względu na większą wydajność i łatwiejszą syntezę.

Solasodyna (solanidyna S) o wzorze  $C_{27}H_{43}O_2N$ , występuje związana glikozydowo lub w postaci wolnej, głównie w rodzaju *Solanum* (*S. villosum*, *S. laciniatum*, *S. aviculare*, *S. nigrum*, *S. luteum*, *S. sodomeum*, *S. marginatum*, *S. tomentosum*, *S. gracile* itd.).

Schreiber (1963) prowadząc badania nad częstością występowania glikozydów w tym rodzaju podał 67 gatunków solasodynowych. Najbogatszym źródłem solasodyny są dojrzałe owoce *Solanum Rhasianum* var. *Chatterjeeanum* Sengupta, z których wyodrębniono ten aglikon z wydajnością 5,4% (Maiti i inni 1965).

Alkaloidy typu solasodynowego syntetyzuje kosmopolityczny gatunek psianki czarnej *S. nigrum*. Według Schreibera (1958) zawartość glikoalkaloidów wynosi 1,1%. Wacław-Rozkrutowa (1968) po przebadaniu 12 odmian tego gatunku uzyskała pozytywny wynik dla 9 prób. Najbogatsze w solasodynę okazały się nie-dojrzałe owoce. Solasodyna wykryta u *S. nigrum* występuje w powiązaniu z trzema cukrami z glukozą i z dwoma cząsteczkami ramnozy jako aglikon solamarginy, solasoniny oraz prawdopodobnie jednej z solanigrzyn.

Wśród roślin z gatunku *S. dulcamara*—psianka słodkogórz znaleziono trzy formy chemiczne. Tylko jedna z form syntetyzuje solasodynę (Willuhn 1966, oraz Rozumek i Sander 1967). Obok niej występuje diosgenina. W dwóch innych formach soladulcydynie towarzyszy tigogenina a tomatidenolowi jamogenina. Wcześniej Sander i Willuhn (1961) z generatywnych organów tego gatunku wyodrębnili tigogeninę obok saladulcydyny. Zróżnicowanie chemiczne u *S. dulcamara* jest w dalszym ciągu obiektem badań Willuhna (1967, 1968, 1969).

Odnosnie temperatury topnienia solasodyny w literaturze można spotkać różne dane.

Jak podają Boit (1961) i Seelkopf (1968) temperatura topnienia tego związku wynosi 200—201°, wg Henry'ego (1949) 197—198°, wg Sander (1963) 196—199°. Perez-Medina (1964) po krystalizacji z wody i metanolu otrzymał solasodynę o t. t. równej 227—229°. Temperatura topnienia solasodyny wykrystalizowanej z metanolu przez Willuhna wynosiła 202—204°, a krystalizowana z benzolu 198—200° (Tomowa 1962). Według Henry'ego (1949) solasodyna uzyskana z rozcieńczonego alkoholu lub dioxanu ma postać perlowych łusek. Chlorowodorek solasodyny o t. t. 309—313° występuje w postaci płytkowatych, słabo żółtych kryształków. Maiti i inni (1965) zwrócili uwagę na nikłą rozpuszczalność tego chlorowodoru w wodzie, co może powodować duże straty w wydajności końcowej substratu.

Po kwaśnej hydrolizie surowej frakcji glikoalkaloidów, obok solasodyny, w wyniku dehydratacji powstaje produkt uboczny  $\Delta^{3,5}$  solasodien (ryc. 1, IV). Szczegółowe dane podaje Wacław-Rozkrutowa (1965).

Do glikoalkaloidów o aglikonie solasodynowym należy solasonina i solamargina. Solamargina o wzorze sumarycznym  $C_{45}H_{73}O_{15}N$  topi się w temperaturze 301°. Komponenty cukrowe stanowią 1 mol glukozy i dwa ramnozy. Perez-Medina (1964) do krystalizacji tego związku użył uwodniony n-propanol.  $\beta$ -solamarginę Tomowa (1964) krystalizowała z metanolu i wody uzyskując kryształki w postaci igieł o t. t. 209—211°. 1 g  $\beta$ -solamarginy daje 500 mg cukrów przeliczonych na glukozę.

Solasonina (solanina S) o wzorze  $C_{45}H_{72}O_{16}N$  topi się w temperaturze 300—301°. W części cukrowej zawiera glukozę, galaktozę i ramnozę. Według Henry'ego t. t. związku, przy krystalizacji z alkoholu etylowego, waha się w granicach 276—280°. Temperatura topnienia pikrynianu solasoniny wynosi 199—201°.

Ferency (1961) wprowadził metodę mikrobiologiczną, z której wnioskuje o ilości solasodyny na podstawie fungistatycznej aktywności solasoniny.

Tomatyna została wyizolowana z ziela dzikich pomidorów *Lycopersicon pimpinellifolium* Jud. et Mill. (Fontaine i współpr. 1949, 1951, Kuhn i Löw 1948). Związek ten występuje we wszystkich częściach rośliny z wyjątkiem nasion. Najbogatsze źródło tomatyny stanowią drobnoowocowe dzikie gatunki pomidorów. Pomidory hodowane zawierają około 0,087% tomatyny w owocach zielonych i prawie połowę niższą zawartość w owocach żółkniejących. Nieomal zupełnie są pozbawione tomatyny owoce pozostawione po zacerwienieniu na krzaku na okres 2—3 dni (Kajderowicz-Jarosińska 1965). Według Schreibera (1963) tomatyna różni się od demissyny tylko budową aglikonu. W badaniach chromatograficznych obydwa związki dają jednakowe R<sub>f</sub>, identyczne też są ich właściwości fizyczne. Tomatyna topi się z rozkładem w temp. 263—267°C (Paech, Tracey 1955). Wykazuje właściwości hemolizujące. Wskaźnik hemolityczny tomatyny oznaczono metodą Borkowskiego i uzyskano następujące wartości: dla tomatyny wyosobnionej z owoców zielonych Wh = 22500 a dla tomatyny wyosobnionej z owoców dojrzałych Wh = 16200 (Jarosińska, Czuchajowski 1968). Surową tomatynę oczyszczono przez krystalizację z metanolu lub chromatograficznie na proszku celulozowym i tlenku glinu (Bognar i in. 1962).

Aglikonem tomatyny jest tomatydyna C<sub>24</sub>H<sub>45</sub>O<sub>2</sub>N (ryc. 1, V), II rzędowa amina o szkielecie sterydowym w układzie przestrzennym allo (5 $\alpha$ ). Resztę cukrową stanowi ksyloza, galaktoza i 2 cząsteczki glikozy. Temperatura topnienia tomatydyny wynosi 205—207° (Schreiber 1963). Po hydrolizie z kwasem solnym uzyskuje się nierozpuszczalny w wodzie chlorowoderek tomatydyny i wyżej wymienione komponenty cukrowe. Do przekrystalizowania chlorowodoru należy używać 70% gorącego alkoholu. Uwalniając wolną zasadę stężonym amoniakiem do krystalizacji najlepiej użyć 85% etanol.

Po ochłodzeniu z roztworu wypadają kryształki w postaci płaskich płytek. Do ekstrakcji tomatydyny używano też silnie rozcieńczonego kwasu azotowego. W celu rozbicia ugrupowania estrowego acetylotomatydyny posługiwano się sproszkowanym wodorotlenkiem wapnia. Metodykę wyodrębnienia tomatyny i tomatydyny podają Kajderowicz-Jarosińska (1965a, b) oraz Jarosińska i Czuchajowski (1968) cytuje je Jerzmanowska (1967), w literaturze obcej Sander i inni (1961), Sander (1956a i b), Cygan i Willuhn (1967).

Pospolicie występującym związkiem jest solanocapsyna (C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) o t. t. 222° (Schreiber 1959). Solanocapsyna krystalizuje z alkoholu, kwasu solnego i siarkowego w postaci płaskich pryzm, półpryzm i igieł. Pikrynian solanocapsyny topi się w temperaturze 194°C.

Wprowadzenie udoskonalonych metod badawczych umożliwiło wykrycie nowych alkaloidów spiroalanowych w surowcu o znanym od dawna chemizmie. Wg Rönscha i Schreibera (1966a) w korzeniu *S. dulcamara* L. obok soladulcidenu, solasodyny i tomatydenolu występują cztery inne alkaloidy steroidowe a mianowicie: 15 $\alpha$ -hydroxy soladulcidyna, 15 $\alpha$ -hydroxy solasodyna, 15 $\alpha$ -hydroxy tomatydyna i 15 $\alpha$ -hydroxy tomatydenol.

Chemizmem gatunku *S. paniculatum* zajmują się Schreiber i inni (1965). Pipperger, Budzikiewicz i Schreiber (1967) donieśli o wyizolowaniu z *S. paniculatum* L. paniculiny i paniculidyny oraz jurubiny w postaci krystalicznej. Na drodze kwaśnej hydrolizy uzyskano 1 mol glukozy i steroidową alkaminę jurubidynę i wyjaśniono strukturę tych związków. Paniculidyna o wzorze sumarycznym  $C_{26}H_{43}O_3N$  wyodrębniona z korzeni *Solanum paniculatum* L. przez Meyera i Bernoulliego (1961) jest pierwszorzędową aminą i daje pochodne jednoacetylowe.

W niniejszym referacie przedstawiono kilka glikoalkaloidów i aglikonów. Szczegółowe zestawienie alkaloidów sterolowych, podział tych związków na podstawie budowy aglikonów, dane dotyczące t. t., skręcalności, pochodnych itd. podają Henry (1949) i Boit (1961).

Glikoalkaloidy i aglikony dają szereg reakcji barwnych i osadowych, które mogą służyć do identyfikacji związków w szkle lub bezpośrednio w tkankach. Problemy te częściowo omawia literatura starsza (Schaatschmidt 1884, Czapek 1921, Molisch 1921, Wattiez i Sternon 1942, Henry 1949 i inni).

Według Oddo i Colombano (cyt. za Czapakiem 1921) w celu wykrycia solaniny należy pobrać kilka kropli badanego roztworu, doparować, zalać 1—2 kroplami rozcieńczonego chlorku platyny i podgrzać do 65—70°C. W przypadku obecności solaniny uzyskuje się zabarwienie czerwone przechodzące w fioletowe. Wohtschall (1888) jako dobry wskaźnik na solaninę poleca anadynian amonu i kwas siarkowy (zabarwienie czerwone). Natomiast Bauer (1899 cyt. jak wyżej) celem wykrycia śladowych ilości solaniny zaleca kwas telurowy w kwasie siarkowym dający po podgrzaniu zabarwienie malinowoczerwone.

Według Dadleza i współpracowników (1954) przy identyfikacji solaniny uzyskuje się z odczynnikiem Marquisa (formalina w stężonym kwasie siarkowym) zabarwienie niebieskofioletowe.

Wojciechowska i Dombrowicz (1966) stwierdziły, że czysta solanina daje: zabarwienie czerwone, przechodzące w fioletowe z p-dwumetyloaminobenzaldehydem w stężonym kwasie siarkowym, żółtopomarańczowe przechodzące w czerwone i słabnące do sinofioletowego z odczynnikami Fröhde'go, brunatne przechodzące w niebieskie lub fioletowe z furfurolem w stężonym kwasie siarkowym oraz zgodnie z Wattiezem i Sternonem (1942) brak zabarwienia po zastosowaniu stężonego kwasu azotowego. Typowy dla solaniny odczynnik Mandelina daje zabarwienie łososiowe, pomarańczowe przechodzące w róż i cyklamen, oraz czerwone z odcieniem różowym, czerwone i bordo z odczynnikiem Marquisa.

Krystaliczna solanina rozpuszcza się w podgrzanej mieszaninie stężonego kwasu siarkowego i alkoholu użytych w stosunku objętościowym 1:1 a następnie barwi się jasnozielono, po czasie różowo. Według Molischa (1921) preparaty zawierające solaninę barwią się po zadziałaniu stężonym kwasem siarkowym najpierw na jasnożółto, później jasnoczerwono, ciemnofioletowo-zielono i w końcu odbarwiają się.

Patt i Winkler (1960) donoszą, że paraformaldehyd w stężonym kwasie fosforowym (0,2%) daje z solaniną, solanidyną  $\alpha$ -chakoniną stalowoniebieski kolor. W 1943 r. Rooke, Bushill, Lampitt i Jackson również opublikowali metodę

oznaczania solaniny. Schreiber i Aurich (1964) donieśli o możliwości zastosowania reakcji Liebermanna Burcharda do wykrywania steroidów solaninowych.

Niektóre związki można rozdzielić *in vitro* na zasadzie barwnej fluorescencji ze stężonym kwasem siarkowym w gorącym alkoholu. Odczynnik ten nie jest charakterystyczny dla solaniny i solanidyny, natomiast solasodyna i solanosodyna dają fluorescencję żółtozieloną.

Dla wykazania obecności solasodiny opracowano następujące mikroanalizy *in vitro*. 2—3 mg domniemanej solasodiny należy rozpuścić w 1 ml kwasu octowego i ostrożnie przenieść do 1 ml stężonego kwasu siarkowego. Dodając: wanilinę — uzyskuje się zabarwienie zielone, niebieskofioletowe; aldehyd anyżowy — zabarwienie czerwone, fioletowe; odczynnik Wasicky'ego — zabarwienie różowe; rezorcynę — zabarwienie żółte, brązowe, niebieskofioletowe do czerwono-fioletowego.

Valovies (1964) opracował czułą metodę miareczkową do oznaczania 1—2 mg solasodiny. Uzyskany ekstrakt chloroformowy solasodiny należy miareczkować 0,05 n chloroformowym roztworu kwasu *p*-toluenosulfonowego w obecności żółcieni dwumetylowej jako indykatora.

W badaniach histochemicznych z powodzeniem można też używać odczynniki stosowane w analizie mikrochemicznej. Odczynniki: Marquisa, Mandelina, Wasicky'ego reagują barwnie z tkankami roślinnymi. Pod wpływem odczynnika Lugola, Mayera, 5% roztworu taniny itd., uzyskuje się niejednokrotnie charakterystyczne strąty dobrze widoczne w polu mikroskopu. Mikroskop fluorescencyjny umożliwia zidentyfikowanie solaniny i solasodiny, dzięki ich właściwościom fluorescencyjnym. Według Radleya (1954) solanidyna wykazuje fluorescencję zieloną, a solanina słaboniebieską. Wspomniany Radley uważa, że zmniejszenie intensywności fluorescencji jest paralelne ze zmniejszeniem toksyczności ciał czynnych zawartych w surowcu.

Podczas gdy głównym ośrodkiem biosyntezy alkaloidów tropanowych i nikotyny jest korzeń, to jak to wykazały liczne badania, między innymi Prokoszewa i innych (1952) system korzeniowy ma nie wywierać żadnego wpływu na przebieg syntezy takich glikoalkaloidów, jak: tomatyna, solanina, demissyna. Jednak Nowiński (1957) podaje, że w liściach i kawałkach łodyg odciętych od korzeni synteza tych związków się nie odbywa. Pojawiają się one dopiero po wytworzeniu korzeni przybyszowych. Zgodnie z panującym poglądem główna część glikoalkaloidów powstaje w pędzie, a ich procentowa zawartość podlega wahaniom w okresie wegetacji roślin (Kühn, Löw, Gauhe 1950). Od miejsca syntezy związki te migrują do różnych organów (James 1953). Stwierdzono (Seka 1933, Sander 1956, Briggs i Cambie 1958, Briggs 1959, Waclaw-Rozkrutowa 1968 i inni), że szczególnie duże ilości gromadzą się w organach generatywnych. Szczegółowe badania nad dynamiką gromadzenia glikoalkaloidów u pomidorów przeprowadził Sander (1956). W okresie wegetacji zauważono przyrost zawartości tomatyny po wykształceniu organów generatywnych (dający na wykresach wyraźny pik) i lekki spadek pod koniec okresu wegetacji. Podobny przebieg ma biosynteza solaniny. Korzystny wpływ na ten proces wywiera światło i ciepło (Sander 1956).

Tomatynę i solaninę wykryto w stożkach wzrostu pędu i korzenia u pomidora i ziemniaka (Moskalewa, Gonczarowa 1963). Kumulacja glikoalkaloidów steroidowych jest związana ze wzrostem, a więc i z powiększeniem się suchej masy roślin (Sander i inni 1961). W nasionach spoczynkowych związki te występują w bielmie i w niektórych warstwach łupiny nasiennej. W czasie kiełkowania obficie gromadzą się w zawiązkach bocznych korzeni i w rosnących częściach liścieni (Wojciechowska, Dombrowicz 1966). Sander, Hauser, Hänsel (1961) stwierdzili, że etiolowane kiełki pomidorów dają w wyciągu 5 aglikonów. Dwa otrzymano z grupy zasadowych steroidów a trzy z grupy steroidów obojętnych.

W owocach ilość związków alkaloidowych maleje w miarę dojrzewania. Na przykład Saber i inni (1965) w niedojrzałych owocach *Solanum atropurpureum* wykazali obecność solasoniny i solamarginy w ilości 3,3%, a w owocach *Solanum nigrum* zawartość waha się od 6,35% do 0,8% malejąc w miarę dojrzewania (Wacław-Rozkrutowa 1968).

Szczególnie bogate w glikoalkaloidy o aglikonie solasodynowym okazały się 2 gatunki z rodzaju *Solanum*: *S. aviculare*, *S. laciniatum*. Nad ich wprowadzeniem do szerokiej uprawy w Europie pracuje szereg ośrodków na Węgrzech, w Bułgarii, w Czechosłowacji i w Związku Radzieckim (Gerasimenko i in. 1958, Perepeczko 1959, Stary, Storchowa-Burianowa 1962, Földesi, Mathe, Tetenyi 1962, Tetenyi 1966, Baylis 1966). Okazało się bowiem, że wydajność ciał czynnych z upraw w krajach europejskich jest znaczna i waha się od 1—4%.

Prace hodowlane w Polsce mają na celu introdukcję kilku gatunków psianek, między innymi obydwu wyżej wymienionych. Badania prowadzi Ośrodek Krakowski (Wacław-Rozkrutowa 1965a, b) oraz Zakłady Instytutu Przemysłu Zielarskiego w Plewiskach (Golcz 1964a, b, Balzar-Skrzydłowska, Załęcka 1964a, b, Czabajka 1965, Czabajka, Uramowa 1965 i in.). Wyniki pierwszych doświadczeń wykonanych przez Czabajką wskazywały, że w rejonie uprawy Wielkopolski psianka wrębna raczej się nie zaaklimatyzuje. Procesy generatywne bowiem nie przebiegały normalnie w pierwszym roku wegetacji. Według Borkowskiego i in. (1961), którzy prowadzili obserwację nad jedenastu gatunkami psianek uprawianych w Plewiskach — łącznie z *Solanum aviculare* Forst. — można będzie wprowadzić na plantacje. Szereg problemów związanych z biosyntezą glikoalkaloidów solaninowych rozwiązano dzięki pracom agrotechnicznym. Golcz (1964b) analizując wpływ niektórych czynników edaficznych na wysokość plonu psianki wrębnej zauważył, że szczególnie korzystne okazało się zwiększone, pełne nawożenie mineralne (w dawkach potrójnych). Najaktywniejszym nawozem mineralnym był azot. Golcz nie stwierdził wyraźnej korelacji między kombinacjami nawożenia a procentową zawartością solasodyny. Badano też wpływ czynników klimatycznych na zawartość ciał czynnych. W próbach dobowych nie zauważono regularnych wahań (Balzar-Skrzydłowska, Załęcka 1964b, Varadi i inni 1967). Prace kierowane przez Czabajką (1965, Czabajka, Uramowa 1965 itd.) rozwiązują problemy biologii kwitnienia i owocowania. Dotyczą takich zagadnień, jak: selekcja roślin pod kątem skrócenia okresu wegetacji, badanie siły i energii kiełkowania i wpływu częstotliwości zbioru surowca na plon liści i zawartość solasodyny.



Liście należą do tych organów, w których występują znaczne różnice w procentowej zawartości glikoalkaloidów w okresie wegetacji. Szczegółowe badania z tego zakresu w Polsce przeprowadziły Balzar-Skrzydłewska i Załęcka (1964a, b), Golcz (1964a) i in. Wyniki badań Gusiewej i in. (1965) wskazują, że w miarę opóźniania zbioru liści wzrasta w nich zawartość sumy glikoalkaloidów oraz solamarginy i solasoniny.

W wyniku prac agrotechnicznych nad psianką wrębną także Uramowa (1965) wykazała, że w Wielkopolsce najekonomiczniejszy jest jednorazowy zbiór liści pod koniec okresu wegetacji roślin. W tych warunkach zawartość glikoalkaloidów wynosi średnio 2,8% suchej masy przy wydajności solasodyny równej 1,3% (Czabajska, Uramowa 1965).

Natomiast Gerasimenko i in. (1958) uważają, że u psianki wrębną maksimum zawartości glikoalkaloidów przypada na okres kwitnienia kwiatów I i II rzędu, aż do początków owocowania, które rozpoczyna się w okresie rozwijania kwiatów III rzędu.

Czabajska, Uramowa (1965) skoncentrowały uwagę na hodowli wysokowartościowych rodów psianki ptasiej. Okazało się, że badany materiał jest wyraźnie heterozygotyczny, a różnice chemiczne między poszczególnymi osobnikami są większe niż między biotypami. Zastosowanie nowszych metod mikroanalizy fitochemicznej pojedynczych roślin umożliwiło wykrycie ras chemicznych. Szczegółowe badania z tego zakresu dla *Solanum dulcamara* przeprowadzili Schreiber, Rönsch (1965) i Willuhn (1966). Willuhn stwierdził (1966), że u roślin hodowanych rasy chemiczne są genetycznie stałe. Istnieją bowiem rośliny kumulujące solasodynę, soladulcydynę albo tomatidenol. Natomiast rośliny zebrane z kilkunastu stanowisk naturalnych zawierają alkaloidy sterolowe występujące u różnych ras chemicznych.

Miejsce syntezy translokacji i akumulacji glikoalkaloidów w znacznej mierze poznano dzięki szczepieniom wegetatywnym (Prokoszew i in. 1952, James 1950, Jordan 1952, Kuźdowicz 1954, 1955). Jako podkładki i zrazy używano najczęściej: ziemniak, pomidor, bieleń, tytoń, pokrzyk, psiankę czarną, miechunę, pieprzowiec roczny itd., a więc rośliny kumulujące alkaloidy tropanowe i sterolowe.

Wyniki badań często były niezgodne, co należy tłumaczyć przeliczeniem ich na sumę alkaloidów bądź tylko na alkaloidy tropinowe lub nikotynę.

Niedawno Hegnauer (1963) zauważył też, że przeliczenie wyników w odniesieniu do suchej masy nie jest właściwe i należy brać pod uwagę mniej zmienne wartości, jak na przykład: zawartość błonnika, powierzchnię liścia itd.

W celu wyjaśnienia miejsca syntezy i kumulacji omawianych przez nas związków zastosowano metodę hodowli *in vitro*.

Na przykład Rao i Narayanswami (1968) obserwowali rozwój wycinków pobranych z korzeni i łodygi *Solanum xanthocarpum*. Badano wpływ niektórych składników pożywki i współdziałanie między 2,4 D, mezoinozytolem i anksyną.

Wiele interesujących danych odnośnie biosyntezy i fizjologii glikoalkaloidów w piśmiennictwie krajowym podał Nowiński (1957) i Kaczmarek, który w 1957 roku zrelacjonował wyniki obrad Niemieckiej Akademii Nauk poświęconych wspomnianej problematyce.

Przedstawiony przegląd literatury z zakresu chemizmu, biogenezy i właściwości farmakologicznych glikoalkaloidów solaninowych nie wyczerpuje całości zagadnienia.

Metody izolacji związków z surowca, ich identyfikacji na drodze histochemicznej i chromatograficznej (bibułowa i cienkwarstwowa), badania kolorymetryczne, spektrofotometryczne itd. zostaną omówione w drugiej części referatu.