Fotoksan, żółty chromogen, wytwarzany w niektórych roślinach w korelacji z antocyjanem pod wpływem światła i chlorofilu

Photoxan, a yellow chromogen which is produced in certain plants in a correlation with anthocyanin under influence of light and chlorophyll

Napisał

Antoni Kozłowski

(Wpłynęło do redakcji 26 V 1938. — Received for publication May 26, 1938)

WSTĘP

Dalsze badania nad żółtym chromogenem respiracyjnym, wykrytym przez autora (1935, 1937 a) w nasionach grochu, wykazały, że barwik ten jest dość pospolity w świecie roślinnym, jakkolwiek ograniczony do takich tylko organów wzgl. tkanek, które w naturze są wystawione na działanie światła słonecznego, zawierają chlorofil jako taki lub jego najbliższy prekursor, a nadto są w pewnych warunkach zdolne do produkcji antocyjanu w tych samych wzgl. w blisko pokrewnych odmianach. Jest to jeden z nielicznych składników rośliny, których powstawanie zależy od bezpośredniego wpływu energii świetlnej; dla zaznaczenia przeto zarówno jego fotochemicznej syntezy, jak i jego barwy, nazwał go tu autor fotoksanem.

Fotoksan wykazuje następujące własności fizyczno-chemiczne: trudno krystalizuje; tworzy żółty proszek, łatwo rozpuszczalny w wodzie, metanolu i etanolu, nierozpuszczalny zaś w chloroformie, benzolu, eterze etylowym i naftowym. Z wodnego roztworu nie da się strącić przez obojętny, lecz przez zasadowy octan ołowiu. Ma własności słabego kwasu; w roślinach występuje w postaci glukozydu. Jest bardzo nietrwały i łatwo ulega utlenieniu na barwik brunatny przy reakcji alkalicznej, na barwik zaś czerwony przy reakcji kwaśnej. Nie barwi się od soli żelaza.

Chemiczna budowa fotoksanu będzie osobno rozpatrywana; poniżej podane są tylko sposoby jego utleniania na barwik czerwony oraz metody wykazania jego obecności w roślinach.

Część doświadczalna

A. Materiał do badań fotoksanu

W niniejszej pracy badano przeważnie uprawne rośliny nie tyle ze względu na łatwe zdobycie dostatecznej ilości materiału, jak raczej dlatego, że w grupie tej często spotyka się odmiany tego samego gatunku różniące się charakterystycznym zabarwieniem liści, które służy jako wskaźnik pewnej modyfikacji w mechanizmie przemiany materii w takich samych tkankach roślin blisko sobie pokrewnych; i tak np. sałata ogrodowa (*Lactuca sativa*), kapusta głowiasta (*Brassica oleracea* var. *capitata*), jarmuż (*Br. ol.* var. *acephala* subv. *Sabellica*) i burak (*Beta vulgaris*) tworzą odmiany o liściach zielonych, zielonożółtych i czerwonych; podobne też urozmaicenie wykazują owoce różnych odmian jabłoni (*Pirus Malus*). W tych i tym podobnych przypadkach barwa żółtawa powodowana jest częściowo przez karotynoidy, czasem też przez flawony, a częściowo też przez fotoksan, barwa zaś czerwona przez antocyjan. Ilość tego ostatniego jest tu rozmaita, zależnie od stopnia insolacji, od temperatury otaczającego powietrza i od wzajemnego ustosunkowania pewnych pierwiastków odżywczych w podłożu (Reinhold i Koch 1935; Gassner i Straib 1937). Antocyjan może w powyższych warunkach pojawiać się w liściach także odmian takich, które go normalnie nie wytwarzają, jak np. w liściach zielonej i żółtej odmiany sałaty, przy obniżeniu temperatury w pobliżu 0° lub też przy zbyt silnej insolacji, z drugiej zaś strony może czasem nie występować nawet w odmianach zwykle go produkujących, jak np. w liściach czerwonej odmiany sałaty i w skórce różnych odmian jabłek przy niedostatecznej insolacji, przy nadmiarze odżywczych związków azotowych a niedostatku potasu i fosforu w glebie. W powyższych wielu przypadkach zauważył autor, że w miarę pojawiania się antocyjanu znika fotoksan. To wskazuje, że w produkcji owych barwików zachodzi pewna korelacja; istota jednak jej jest trudno uchwytna i może być wyjaśniona dopiero po uprzednim zbadaniu chemicznej budowy fotoksanu i po przeprowadzeniu odpowiednich doświadczeń.

W łączności z powyższym zagadnieniem nasuwa się też pytanie czy obecność fotoksanu w warzywach i owocach ma jakiś wpływ na wartość odżywczą owych roślin dla organizmu ludzkiego,

fotoksan bowiem jest bardzo czynny w procesach oksydacyjno-redukcyjnych, dzięki czemu może też brać poważny udział w metabolizmie nie tylko roślin, lecz także roślinożernych zwierząt.

Autor, mając na uwadze powyższe dwa zagadnienia, rozpatrzył przede wszystkim występowanie fotoksanu w roślinach ogrodowych.

B. Sporządzenie ekstraktów, w celu wykazania w nich obecności fotoksanu¹

Świeże tkanki względnie uprzednio napęczniałe nasiona wrzucono do wrzącej wody i podtrzymano w naczyniu temperaturę 85°—95° przez 5—10 minut, po czym pozostawiono materiał w temperaturze pokojowej przez kilka godzin. Następnie ekstrakt, odlany i ewentualnie przefiltrowany, badano na obecność w nim fotoksanu niżej podanymi metodami. Jeśli przy tym wyniki były niewyraźne, bądź to z powodu małej zawartości fotoksanu bądź też wskutek nadmiaru zanieczyszczeń przeszkadzających reakcji, przeprowadzono usunięcie tych ostatnich przez dodanie nieco roztworu obojętnego octanu ołowiu, który strąca białka, garbniki, antocyjany i niektóre inne substancje, a pozostawia fotoksan w roztworze; filtrat po osadzie ołowiowym zobojętniono wodorotlenkiem baru, wytworzony przy tym osad odsączono, a przesącz zadano niedużą ilością roztworu zasadowego octanu ołowiu; osad, przezeń wytworzony, odsączono i rozłożyło 25% kwasem siarkowym; filtrat po siarczeniu ołowiu badano w sposób niżej podany. Takie oczyszczanie było niezbędne zwłaszcza w tych przypadkach, gdzie ekstrakt był czerwono zabarwiony antocyjanem, względnie jeśli próbka bezbarwnego płynu przybierała barwę czerwoną natychmiast po dodaniu nieco kwasu mineralnego, tj. jeśli zawierała bezbarwną pseudozasadę antocyjanu.

Ponieważ fotoksan ulega mniej lub więcej rozkładowi podczas sporządzania ekstraktu, wskutek czego łatwo może być przeoczony, zwłaszcza przy małej jego zawartości w badanym materiale, w wątpliwych przypadkach wyciągano badany materiał nie wodą czystą lecz 0.1%-owym, gorącym roztworem kwasu cytrynowego, który chroni fotoksan przed rozkładem.

Wykazanie obecności fotoksanu w ekstraktach

Proces ten przeprowadzano na drodze utleniania fotoksanu na barwik czerwony przy reakcji kwaśnej (a) wzgl. zasadowej (b).

a) Utlenianie fotoksanu przy reakcji kwaśnej.

Badany płyn zawierał 1—2% kwasu siarkowego lub solnego i był wolny od antocyjanu; w razie obecności w nim fotoksanu, występowała barwa czerwona w następujących warunkach:

- 1) w ciągu 24—48 godzin w temperaturze pokojowej, (jeśli zamiast kwasów mineralnych użyto kwasu organicznego, jak np. octowego lub cytrynowego, barwa czerwona pojawiała się dopiero w ciągu 5—10 dni);
- 2) w ciągu 1—2 godzin, jeśli płyn gotowano;
- 3) momentalnie zaś, jeśli uprzednio dodano kroplę 0.05% roztworu chlorku żelaza i płyn gotowano przez jedną sekundę;

¹ Por. pracę autora (1937 b).

- 4) momentalnie, jeśli plyn zadano kroplą 0·05% roztworu dwuchromianu potasu przy temperaturze pokojowej;
- 5) momentalnie przy ostrożnym dodawaniu po kropli 1—2% wody utlenionej;
- 6) momentalnie przy ostrożnym wpuszczaniu po kropli wody bromowej;
- 7) momentalnie przy bardzo ostrożnym dodawaniu po kropli rozcieńzonego roztworu nadmanganianu potasu.

Już nieznaczny nadmiar któregośkolwiek z odczynników, wymienionych pod 3—7, powodował dalsze i nieodwracalne utlenienie wytworzonego przez nie czerwonego barwika na związek bezbarwny. Utlenianie fotoksanu jest katalitycznie przyspieszane nie tylko przez sole żelaza, lecz także przez sole rtęci i ołowiu w odpowiednich warunkach, a hamowane przez sole miedzi. Kwas azotowy rozkłada fotoksan.

b) Utlenianie fotoksanu przy reakcji alkalicznej.

1. Jeśli wodny roztwór fotoksanu, słabo zalkalizowany węglanem sodu, zadawano po kropli rozcieńczonym roztworem alkoholowym jodu aż do utrzymania się trwałego, jakkolwiek bardzo słabego zabarwienia żółtego, a następnie zakwaszono kwasem siarkowym i lekko ogrzano, występowała natychmiast barwa czerwona.

2. Jeśli wodny roztwór fotoksanu zalkalizowano ługiem potasowym i zadano kilku kryształami nadsiarczanu amonu, plyn przybrał w ciągu kilkunastu minut barwę brunatną, a po następnym zakwaszeniu kwasem siarkowym barwę czerwoną.

W niniejszych badaniach posługiwano się przede wszystkim reakcją opisaną pod a) 3; w tym celu około 10 cm³ badanego płynu zadano 6—10 kroplami 50% kwasu siarkowego i podzielono na dwie równe porcje; do jednej z nich dodano kroplę 0·05% roztworu chlorku żelaza i obie ogrzewano równocześnie w probówkach nad płomieniem gazowym; jeśli wówczas plyn, zawierający żelazo, przybrał barwę czerwoną, a próbka kontrolna (bez żelaza) pozostała bezbarwna, obecność fotoksanu była stwierdzona ponad wszelką wątpliwość. Następnie przeprowadzano niektóre inne z wyżej wymienionych reakcyj.

C. Mechanizm utleniania fotoksanu i niektóre własności wytworzonego z niego barwika czerwonego

Przechodzenie fotoksanu w barwik czerwony pod działaniem jodu lub bromu wskazuje, że powyższe reakcje jego utleniania polegają na odczepieniu pewnej ilości atomów wodoru od drobiny fotoksanu. Tak wytworzony barwik czerwony da się z powrotem uwodornić na bezbarwny leukozwiązek, który na powietrzu odzyskuje barwę czerwoną; redukcja taka zachodzi przy działaniu wodoru *in statu nascendi*, wywiązywanego przez cynk z kwasu solnego oraz w przypadkach, jeśli sól ołowiową fotoksanu rozkładamy siarkowodorem; wówczas filtrat po siarczku ołowiu jest początkowo bez-

barwny lecz przybiera na powietrzu stopniowo, w miarę znikania siarkowodoru barwę czerwoną, która przy alkalicznej reakcji przejdzie w cytrynowożółtą, a powróci po następnym zakwaszeniu płynu. Barwik czerwony jest dość trwały, utrzymuje się bez dostrzegalnej zmiany w kwaśnym roztworze przez kilka tygodni. Jeśli fotoksan znajdował się w badanym płynie w postaci glukozydu, także barwik czerwony, wytworzony z niego metodami a) 3—7 i b) 1—2, zachował własności glukozydu. Łatwo się można o tym przekonać w sposób następujący: jeśli wodny, kwaśny roztwór barwika czerwonego wstrząsamy z alkoholem amyłowym, barwik czerwony przejdzie w warstwę tego ostatniego tylko wówczas, gdy uprzednio zaszła hydroliza owego glukozydu, w przeciwnym zaś razie pozostanie w warstwie wodnej. Pod tym względem zachodzi tu analogia do roztworów antocyjanidyny wzgl. antocyjaniny. Hydroliza glukozydu fotoksanu następuje bądź to pod wpływem specyficznego enzymu (glukozydazy), zawartego w nasionach takich, które produkują fotoksan, bądź też przy działaniu kwasów mineralnych na wodny roztwór glukozydu w temperaturze wrzenia.

D. Wyniki badań

Przy pomocy wyżej opisanych metod stwierdzono brak fotoksanu w bakteriach, w grzybach i glonach słodkowodnych; znaleziono go natomiast w licznych, jakkolwiek nie we wszystkich, roślinach wyższych, jak to podają tabele I i II.

TABELA I

Rośliny, w których stwierdzono obecność fotoksanu

Plants in which photoxan has been found

Gatunek wzgl. odmiana Species and variety resp.	organ wzgl. tkanka organ and tissue resp.	obecność (+) abundant brak (—), none mało fotoks. (±) scarce photox.
<i>Acer</i> sp. (klon); <i>A. ginnala</i> , <i>A. pseudoplatanus</i> , <i>A. tataricum</i>	liście	+
<i>Ageratum mexicanum</i> , <i>pumilum</i>	liście	+
<i>Allium cepa</i> (cebula)	liście	—
	korzenie	—
odmiana żółta	łuski mięsiste	+
odmiana czerwona	białe łuski mięsiste	+
	czerwone „ „	—

Gatunek wzgl. odmiana Species and variety resp.	organ wzgl. tkanka organ and tissue resp.	obecność (+) abundant brak (—) none mało fotoks. (±) starce photox.
<i>Allium Porrum</i> (pory)	liście	+
	nóżka	±
<i>Althaea officinalis</i> (prawoślaz)	liście	+
	kwiaty	—
	korzenie	—
<i>Amarantus caudatus</i> (szarłat)	liście	++
	korzenie	—
<i>Apium graveolens</i> (selery)	liście	++
	korzenie	—
<i>Beta vulgaris</i> subsp. <i>esculenta</i> (burak czerwony)	liście	+
	korzeń	—
<i>Beta vulgaris</i> subsp. <i>Rapa</i> (burak pastewny)	liście	+
	korzeń	—
<i>Brassica oleracea</i> var. <i>acephala</i> subv. <i>Sabellica</i> (jarmuż zielony kędzierzawy niski)	liście	+++
	korzenie	—
<i>Br. oler. botrytis</i> v. <i>cauliflora</i> (kalfior)	liście	++
	róża	—
<i>Br. oler. bullata gemmifera</i> (kapusta brukselska)	liście	+
<i>Br. oler. capitata</i> (kapusta głowiasta) odmiana biała	liście	+
	korzenie	—
odmiana czerwona	liście	—
<i>Br. oler. var. gongylodes</i> (kalarepa)	liście	+
	kłoby: skórka	+
	„ mięksiz	—
<i>Cichorium Intybus</i> (cykoria)	liście	+
	kwiaty	—
	korzenie	—
<i>Clematis vitalba</i> (powojnik pnący)	liście	+
<i>Cucurbita Pepo</i> (dynia)	liście	—
	skórka owocu	+
	mięksiz „	—
<i>Lactuca sativa capitata</i> (sałata głowiasta)	liście zielone	++
	„ etiolowane	—
<i>Lupinus</i> sp. (lubin); <i>L. albus</i> , <i>L. angustifolius</i> , <i>L. hirsutus</i> ,	liście	—
<i>L. luteus</i>	strąki	—
	nasiona niedojrzałe	—
	„ dojrzałe	+++

Gatunek wzgl. odmiana Species and variety resp.	organ wzgl. tkanka organ and tissue resp.	obecność (+) abundant brak. (—) none mało fotoks. (+) scarce photox.
<i>Malva silvestris</i> (ślaz dziki)	liście	+
	kwiaty czerwone	—
	korzenie	—
<i>Phaseolus vulgaris</i> (fasola pie- sza) różne odmiany	liście	±
	strąki	—
	nasiona zielone	—
	„ dojrzałe	+
<i>Phaseolus coccineus</i> (fasola wielo- kwiatowa) różne odmiany	liście	±
	strąki	—
	nasiona zielone	—
	„ dojrzałe	+
<i>Pelargonium zonale</i> (pelargonia)	liście	+
	kwiaty czerwone	—
<i>Petroselinum sativum</i> (pietru- szka)	liście	++
	korzenie	—
<i>Pirus Malus</i> (jabłoń) różne od- miany, Piękne z Boskoop, Królowa Renet, Reneta Baumana, R. Kaselska, R. Landsberska	liście	±
	owoce	
	skórka żółta	++
	„ czerwona	—
<i>Pisum sativum</i> (groch polny)	liście	—
	przylistki	+
	strąki	+
	nasiona zielone	—
	„ dojrzałe	+++
<i>Populus tremula</i> (osika)	liście	±
<i>Raphanus sativus</i> var. <i>niger</i> (rzodkiew)	liście	+
	kłoby: skórka	+
	miękkisz	—
<i>Ribes sanguineum</i> (porzeczka)	liście	±
<i>Robinia pseudacacia</i> (akacja)	liście	—
	nasiona dojrzałe	++
<i>Secale cereale</i> (żyto)	liście	+
	ziarniaki dojrzałe	—
	korzenie	—
<i>Spinacia oleracea</i> (szpinak)	liście	+++
	korzenie	—
<i>Viola tricolor</i> (bratek ogrodowy)	liście	±

Gatunek wzgl. odmiana Species and variety resp.	organ wzgl. tkanka organ and tissue resp.	obecność (+) abundant brak (—) none mało fotoks. (±) scarce photox.
<i>Viola tricolor</i> (bratek ogrodowy)	kwiaty	—
<i>Zea mays</i> (kukurydza)	liście	±
	ziarniaki dojrzałe	—

TABELA II

Rośliny, w których nie znaleziono fotoksanu
Plants in which photoxan has not been found

Gatunek wzgl. odmiana Species and variety resp.	organ wzgl. tkanka organ and tissue resp.	brak (—) fotoksanu, lack of photox.
<i>Aesculus hippocastanum</i> (ka- sztanowiec)	liście kwiaty owocnia nasiona	— — — —
<i>Allium Cepa</i> (cebula) odmiana biała	liście łuski mięsiste korzenie	— — —
<i>Allium sativum</i> (czosnek)	liście ząbki	— —
<i>Allium schoenoprasum</i> (szczy- piórek)	liście liście	— —
<i>Amygdalus nana</i> (karlik)	liście	—
<i>Asparagus officinalis</i> (szparag)	pędy zielone „ etiolowane	— —
<i>Avena sativa</i> (owies)	liście	—
<i>Beta vulgaris</i> var. <i>saccharifera</i> (burak cukrowy)	liście korzeń	— —
<i>Brassica oleracea</i> v. <i>acephala</i> subv. <i>Sabellica</i> (jarmuż czerwony)	liście	—
<i>Capsicum annuum</i> (papryka)	owoce	—
<i>Daucus carota</i> (marchew)	liście korzeń	— —
<i>Iris pseudacorus</i> (kosaciec)	liście kwiaty	— —
<i>Juglans regia</i> (orzech włoski)	liście	—
<i>Pirus communis</i> (grusza)	liście kwiaty owoce	— — —

Gatunek wzgl. odmiana Species and variety resp.	organ wzgl. tkanka organ and tissue resp.	brak (—) fotoksanu. lack of photox.
<i>Pirus Malus</i> (jabłoń), odmiana:		
Biała Kalwila Zimowa	owoce	—
<i>Populus pyramidalis</i> (topola włoska)	liście	—
<i>Prunus Padus</i> (czeremcha)	liście	—
	kwiaty	—
<i>Quercus pedunculata</i> (dąb szypulkowy)	liście	—
<i>Ribes grossularia</i> (agrest)	liście	—
	owoce zielone	—
<i>Rheum undulatum</i> (rabarbar)	liście zielone	—
	„ etiolowane	—
<i>Rhus cotinus</i> (sumak)	liście	—
<i>Salix amygdalina</i> (łoza)	liście	—
<i>Sambucus nigra</i> (bez dziki)	liście	—
	kwiaty	—
<i>Soja hispida</i> (soja)	liście	—
	nasiona dojrzałe	—
<i>Solanum lycopersicum</i> (pomidor)		
odmiany: Golden Queen	owoce żółte	—
Condine Red	„ czerwone	—
<i>Solanum tuberosum</i> (ziemniak)	liście	—
	bulwa	—
<i>Syringa vulgaris</i> (lilak)	liście	—
	kwiaty białe	—
	„ lila-czerwone	—
<i>Triticum vulgare</i> (pszenica)	liście	—
	nasiona	—
<i>Tussilago farfara</i> (podbiał)	liście	—
<i>Valerianella olitoria</i> (roszponka)	liście	—
<i>Vicia faba</i> (bób)	liście	—
	nasiona	—

Dyskusja

Wyniki powyższych badań uwydatniają już na wstępie zaznaczone określenie warunków występowania fotoksanu w roślinach, wykazują bowiem z jednej strony brak owej substancji w organach wolnych od chlorofilu, jak np. w korzeniach lub płatkach kwiatów,

w organach zdolnych do produkcji chlorofilu lecz nienaświetlonych, jak np. w liściach etiolowanych, z drugiej zaś strony obecność jej w liściach naświetlonych normalnych lub w przylistkach, łuskach cebuli, w owocach, liścieniach nasion itp., ale tylko w takich przypadkach, gdzie wprawdzie zachodzi możliwość syntezy antocyjanu, lecz zanim ten barwik zostanie wytworzony; skoro bowiem ten się pojawi, znika fotoksan. Wskutek tego nie znaleziono fotoksanu w zielonych liściach, zawierających już antocyjan jako taki, lub też w postaci bezbarwnej pseudozasady, jak to się często spotyka w liściach różnych odmian ziemniaka. Owa korelacja w genezie fotoksanu i antocyjanu występuje bardzo wyraźnie, jeśli porównamy takie same organy pokrewnych odmian lub takie same tkanki tych samych organów. Można to zilustrować na następujących przykładach: 1) strąki i przylistki u jednych odmian grochu zawierają fotoksan, a u innych antocyjan; 2) liście zielonych odmian kapusty i jarmużu zawierają fotoksan, którego brak w liściach czerwonych odmian owych gatunków; 3) mięsiste łuski żółtej odmiany i także bezbarwne łuski czerwonej odmiany cebuli zawierają fotoksan, którego nie znaleziono w czerwonych łuskach ani też w łuskach białej odmiany cebuli, która w ogóle nie jest zdolna do produkcji antocyjanu; 4) jabłka o stałe zielonej skórce takich odmian, jak np. Biała Kalwila Zimowa, nie zawierają fotoksanu ani też nie wytwarzają antocyjanu. Liczne natomiast inne odmiany, jak np. Boskoop, Reneta Baumana, R. Kasselska, R. Landsberska i Królowa Renet, zawierają wprawdzie fotoksan, ale tylko w tej części skórki, która jest jeszcze żółto zabarwiona, podczas gdy w reszcie skórki, czerwono już zabarwionej, jego miejsce zajmuje antocyjan; 5) środkowe, etiolowane liście główki salaty są wolne od fotoksanu, podczas gdy zewnętrzne, zielone zawierają go dość obficie, a w pewnych warunkach tworzą też nieco antocyjanu.

W powyższych przypadkach występowania fotoksanu da się często zauważyć pewną analogia do genezy antocyjanu w liściach przed rozwojem i po zaniku funkcji chlorofilu. Noack (1922) tłumaczył to ostatnie zjawisko tym, że przed pojawieniem się chlorofilu flawonole zostają zredukowane na antocyjan, który następnie, po wytworzeniu się chlorofilu, zostaje z powrotem utleniony (odwodorniony) na flawonole, a te znów po rozkładzie chlorofilu ulegają redukcji na barwnik czerwony. Interpretacja jednak ta nie wytrzymuje krytyki przy bliższym wniknięciu w procesy oksydacyjno-redukcyjne, rozgrywające się w liściach i tym podobnych organach. Wprawdzie nie ulega najmniejszej wątpliwości, że zarówno fotoksan

jak i antocyjan względnie flawonole są ściśle włączone w owe procesy oksydacyjno-redukcyjne, na to bowiem wskazuje już możliwość redukcji antocyjanu w anaerobijnych warunkach przez komórki drożdży lub wątroby na bezbarwny leuko-związek, ulegający na powietrzu z powrotem utlenieniu na barwik czerwony (Reichel 1937) — lecz owa przemiana przebiega w kierunku wręcz przeciwnym, niż ten, jaki podał Noack. Związki owe mogą przy tym brać czynny udział w procesach oksydacyjno-redukcyjnych, obejmujących metabolizm cukrów, analogicznie jak to prawdopodobnie czynią flawonole (Czimmer 1936), czym też można tłumaczyć wyraźny wpływ tych ostatnich także na procesy fizjologiczne, zachodzące w organizmie zwierzęcym (Fukuda 1932; Joney i Czimmer 1936; Bensáth, Rusznyák i Szent-Györgyi 1936; Mahal 1937). Nie są to jednak czynniki oksydacyjno-redukcyjne w znaczeniu związków uniwersalnych w fitosferze, gdyż mogą być pod tym względem zastąpione w innych roślinach przez takie substancje, jak hydrochinon u gruszy, juglon u orzecha włoskiego, glutation w tkankach merystematycznych bardzo wielu roślin oraz liczne inne, mogące służyć jako dawcy (donatory) i odbiorcy (akceptory) czynnego wodoru.

Zaznaczyć też tu należy, że również prekursorzy fotoksanu, antocyjanu i flawonoli mogą mieć dla rośliny nie tylko pewne znaczenie biochemiczne, lecz także biologiczne, a mianowicie mogą zwiększać jej odporność przeciw atakom pasożytów, jak np. kwas protokatechusowy i pirokatechina, występujące obok fotoksanu, flawonoli (kwercytyny, Perkin i Hummel 1896) i antocyjanu w łuskach żółtej i czerwonej odmiany cebuli, przyczyniają się do ochrony owych odmian przeciw inwazji grzyba *Colletotrichum circinans*, któremu natomiast łatwo ulega biała odmiana cebuli, nie produkująca owych substancji dość zresztą pospolitych w świecie roślinnym.

Już powyższe krótkie wzmianki wskazują, że fotoksan zasługuje na szczególną uwagę zarówno w fizjologii roślin jak i w fizjologii roślinożernych zwierząt.

Streszczenie

W niektórych roślinach wyższych powstaje pod działaniem światła słonecznego barwik żółty, który autor nazwał fotoksanem dla zaznaczenia zarówno jego fotochemicznej syntezy jak i barwy. Związek ten nie łatwo da się otrzymać w stanie krystalicznym; tworzy proszek bezpostaciowy o barwie żółtej; łatwo rozpuszcza się w wodzie i metanolu, nieco trudniej w etanolu; nie rozpuszcza

się w benzolu, chloroformie, eterze etylowym i naftowym. Z wodnego roztworu nie da się strącić przez obojętny lecz przez zasadowy octan ołowiu. Jest bardzo nietrwały i łatwo ulega utlenieniu w odpowiednich warunkach na barwik czerwony, a mianowicie przy reakcji kwaśnej pod wpływem bromu, dwuchromianu potasu, nadmanganianu potasu lub wody utlenionej; żelazo katalitycznie przyspiesza, miedź zaś hamuje ową reakcję.

Fotoksan ma własności słabego kwasu; w roślinach znajduje się przeważnie w postaci glukozydu, a mianowicie tylko w takich organach względnie tkankach, które są zdolne do produkcji nie tylko chlorofilu lecz i antocyjanu w tej samej roślinie względnie, w odmianach blisko spokrewnionych. Stosunkowo duże jego ilości spotyka się w liściach salaty, szpinaku, zielonego jarmużu, w nasionach grochu i lubinu oraz w skórce owoców niektórych odmian jabłoni. Fotoksan, dzięki swym silnym własnościom oksydacyjno-redukcyjnym, odgrywa prawdopodobnie ważną rolę w metabolizmie zarówno roślin jak i zwierząt roślinożernych. Nie jest jednak czynnikiem uniwersalnym, gdyż w niektórych roślinach może być zastąpiony przez liczne inne substancje, działające jako dawcy i odbiorcy czynnego wodoru, jak np. glutation, hydrochinon (u gruszy), juglon (u orzecha włoskiego) itp. (zob. tabelę II). Chromogen ten zasługuje na szczególną uwagę fizjologa ze względu na jego stosunek korelacyjny do genezy antocyjanu oraz jego prawdopodobne znaczenie w odżywianiu zwierząt.

Z Zakładu Ogrodnictwa Uniwersytetu Poznańskiego w Poznaniu.

Literatura

- Bentsáth, Rusznyák and Szent-Györgyi (1936), *Nature*, **138**, 798.
 Czimmer (1936), *Arch. exper. Path. Pharm.*, **183**, 587.
 Fukuda (1932), *Chem. Zentrbl.*, **1**, 3199.
 Gassner und Straib (1937), *Angew. Botan.*, **19**, 225.
 Joney and Czimmer (1936), *Arch. exper. Path. Pharm.*, **183**, 571.
 Kozłowski (1935), *Acta Soc. Bot. Pol.*, **12**, 275; (1937 a) **14**, 49; (1937 b) **14**, zes. 4 (w druku).
 Link, Angelli and Walker (1929), *J. biol. chem.*, **81**, 369; **84**, 719; (1933) **100**, 379.
 Mahal (1937), *Proc. Indian Acad. Sc.*, **5 B**, 186.
 Noack (1922), *Ztschr. f. Botan.*, **14**, 1.
 Perkin and Hummel (1896), *J. Chem. Soc.*, **69**, 1295.
 Reichel (1937), *Naturwissensch.*, **25**, 318.
 Reinhold und Koch (1935), *Ztschr. f. Pfl.-Ern., Düng. u. Bodke*, **39**, 198.

Summary

There is produced in certain higher plants, under influence of sun light, a yellow chromogen which was called by author a photoxan to indicate its photochemic origin and its colour as well. It is insoluble in benzene, chloroform and benzine, but readily soluble in water, metanol and ethanol. It can be precipitated from its solution in water by means of basic lead acetate. It is very labile and is readily oxidized to a red pigment in an acid solution under influence of bromine, hydrogen peroxide, potassium dichromate and potassium permanganate; that reaction is catalytically accelerated by traces of iron but inhibited by copper.

Photoxan shows some properties of a weak acid; it occurs in plants mostly in form of a glucoside and namely in such organs and tissues respectively which are able to produce, besides chrophyll, some anthocyanin in the same or in closely related species and varieties. Comparatively large quantities of photoxan have been found in the leaves of lettuce, spinach and curled green dwarf kale, in the seeds of pea and lupine, and in the skin of apples which are able to produce anthocyanin. Because of its strong oxidizing-reducing properties it may play an important part not only in plants but also in animals. Its abundance in certain vegetables deserves a special attention in the studies on the nutrition of man.