Oksydacyjno-redukcyjny system barwny w aerobowym oddychaniu komórek roślinnych

(*Many-coloured oxidation-reduction system in the aerobic respiration
of plant cells*).

ANTONI KOZŁOWSKI

(wpl. 7. I. 50).

Aerobowe oddychanie roślin wyższych i niższych uwarunkowane jest przez aktywowanie wolnego tlenu przez specyficzne enzymy, które podtrzymują długi szereg szarmonizowanych odwracalnych procesów utleniania i redukcji, przy współudziale rozmaitych związków bądź to bezbarwnych takich np., jak cysteina, niektóre związki karbonylowe i nienasycone kwasy bądź też barwnych jak chalkony, flawony, flawonole, chinony, pochodne indoksyli, cytochrom *Keilina*, flawiny wzgl. żółty enzym *Warburga* i liczne inne, nazwane ogólnikowo przez *Palladina* jako „barwiki *respiracyjne*“. Proces ów da się śledzić przez pomiar absorpcji tlenu, zużycie pewnych substancyj w komórkach oraz przez zmianę barwy pewnych składników komórki. Takim wskaźnikiem jest w naturze poniżej opisany chromogen.

Część doświadczalna.

Świeże, zielone liście krwawnika (*Achillea millefolium*) wrzucano do wrzącej wody i ogrzewanie natychmiast przerwano, gdy temperatura płynu przekroczyła 72° C. Po upływie około pół godziny płyn przesączono. Próbką żółtawego przesączu dawała silną reakcję fenoli lecz nie wykazywała obecności w nim ani flawonów ani flawonoli ani też antocjanu.

Ekstrakt zadano sproszkowanym kwaśnym węglanem sodu do reakcji słabo alkalicznej, około $\text{pH} = 7, 4\text{--}8$, po czym energicznie wstrząsano z powietrzem. Po chwili zaczęła się pojawiać przemijająca barwa ciemno-zielona, która zniknęła, gdy płyn pozostawiono w spokoju; tylko powierzchnia płynu mniej lub więcej zatrzymywała barwę niebieskawą. Dopiero, gdy po dłuższym wstrząsaniu płyn pozostawiono w otwartym naczyniu, barwa ciemno-zielona była już trwała a po zakwaszeniu przeszła w czerwoną.

Próba wydzielenia niebieskiego barwika.

Zobojętniony kwasem mlekowym płyn niebieski zadano małą ilością roztworu octanu ołowiu. Wypadł obfity osad kłaczkowaty. Ten przesączono, przepłukano wodą i rozłożyło rozcieńczonym kwasem solnym i przesączono. Czerwono zabarwiony filtrat zawierał barwik przeważnie w postaci glukozydu, który uległ hydrolizie przez ogrzewanie przez 2—3 godziny w kąpeli wodnej po uprzednim dodaniu do filtratu kwasu solnego w ilości około 17%. Aglukon wypadł w postaci czarnego proszku. Był rozpuszczalny w alkoholu n-butylo-owym, a nierozpuszczał się w chloroformie.

D y s k u s j a.

W powyższym doświadczeniu barwik ciemno-zielony pojawiał się, jakkolwiek powoli i przemijająco, już przy obojętnej reakcji ekstraktu, a o wiele szybciej po zalkalizowaniu płynu, co spowodowało destrukcję silnie redukujących, labilnych składników ekstraktu. Początkowo reakcji przebiegała według następującego równania:

Zachodzi tu aktywowanie tlenu, który odczepia wodór z drobin żółtawego chromogenu $\text{X} \cdot \text{H}$, który wskutek tego przechodzi w niebieski barwik X . Ten zaś w obecności silnie redukujących substancyj ekstraktu odbiera od nich wodór i z powrotem przechodzi w żółtawy chromogen $\text{X} \cdot \text{H}$.

Mechanizm owego procesu będzie dokładnie wyjaśniony tylko po uprzednim określeniu budowy drobin zarówno owych silnie redukujących składników bezbarwnych, jak i chromogenu i powstałego z niego barwika czerwonego.

Barwik ów jest stosunkowo mniej trwały, niż dotychczas poznane antocyjany, pod działaniem zarówno kwasów, jak i alkaliów. Pod tym względem przypomina barwik buraka ćwikłowego. W naturze występuje czasem w liściach jesienią i ma odcień buraczkowo-fioletkowy w ogonkach liściowych i w kłęczach. Takie same odcienie występują też przy utlenianiu w powyższy sposób chromogenów w ekstraktach z odpowiednich organów. Nierozpuszczalność aglukonu barwika czerwonego w chloroformie pozwala przypuszczać, że nie pochodzi od tak pospolitego w roślinach indykanu. Ale też nie należy do żadnej z trzech już nieco lepiej poznanych grup antocyjanów a mianowicie pelargonidyny, cyanidyny i delfinidyny. Zbliża się bardziej do związków indygoidowych.

Nadmienić też tu należy, że podobne barwiki dadzą się w powyższy sposób otrzymać przez utlenianie ekstraktów z liści i kwiatów niektórych innych roślin produkujących chromogeny z grupy fotoksanu ** a mianowicie: *Taraxacum officinale*, *Lactuca sativa*, *Solidago* sp., *Senecio* sp., *Sonchus* sp., *Sanguisorba officinalis*, *Convolvulus* sp., oraz ze śliwek takich odmian, które w okresie dojrzewania produkują barwik żółtawy, zanim wystąpi w nich bliżej jeszcze nieokreślony antocyjan p r u n i c y a n i n a.

S U M M A R Y.

Extracts from the leaves and flowers of certain plants contain a yellow chromogen which is readily oxidised in a slightly alkaline reaction, $\text{pH} = 7.4-8$, to a green pigment. It turns red on acidifying it with hydrochloric acid. Its aglukon is soluble in n-butanol but insoluble in chloroform. The pigment may serve as a natural indicator in the studies of substances taking part in oxidation-reduction systems.

** Kozłowski A. Fotoksan, żółty chromogen, wytwarzany w niektórych roślinach w korelacji z antocjanem pod wpływem światła i chlorofilu. (Photoxan, a yellow chromogen which is produced in certain plants in correlation with anthocyanins under influence of light and chlorophyll). Acta Soc. Bot. Poloniae 15. 1—13, 1938.