

Zakład Botaniki Farmaceutycznej. Instytut Analizy i Technologii Farmaceutycznej
Akademii Medycznej w Lublinie
Kierownik: doc. dr hab. Tadeusz Szywał

T a d e u s z K R Z A C Z E K

Badania farmakobotaniczne podgatunków *Viscum album* L.

IV. Kwasy i aminy

Фармакологические исследования подвидов *Viscum album* L. IV. Кислоты
и амины

Pharmacobotanical Research of the Sub-Species *Viscum album* L. IV. Acids and
Amines

W dotychczas przeprowadzonych badaniach składu chemicznego *Viscum album* L. stosunkowo dokładnie poznano aminokwasy. Samuelson (1959a, 1959b, 1961) podczas studiów nad wiskotoksyną wydzielił z surowca aptecznego argininę i kwas γ -aminomasłowy oraz ustalił, że w skład wiskotoksyny wchodzi następujące aminokwasy: alanina, arginina, kwas asparaginowy, cysteina, kwas glutaminowy, glicyna, histydyna, leucyna lub izoleucyna, lizyna, prolina, fenyloalanina, seryna, treonina, tyrozyna i walina. Stwierdził on również, że skład wiskotoksyny zależy od żywiciela jemioli, np. wiskotoksyna pochodząca z *ssp. album* pasożytującego na *Tilia cordata* Mill. nie zawiera histydyny, fenyloalaniny i waliny, a dodatkowo w jej skład wchodzi amoniak.

Analizę wolnych aminokwasów w *ssp. album* pasożytującym na *Malus sp.* przeprowadzili Vester i Mai (1960). Wydzielili oni 4,3 mg wolnych aminokwasów na 1 g świeżej masy liści jemioli, wśród których wykryto: argininę (40,2%), kwas asparaginowy (10,28%), prolinę (10,22%), leucynę (6,11%), lizynę (5,27%), serynę (4,83%), alaninę (4,25%), walinę (4,09%), fenyloalaninę (2,92%), izoleucynę (2,49%), treoninę (2,64%), kwas glutaminowy (1,96%), tyrozynę (1,64%), glicynę (1,21%), metioninę (1,04%), kwas cysteinowy (około 12%), hydroksylizynę (około 0,5%), kynureninę (około 0,5%). Jak z tego wynika, większość aminokwasów występuje zarówno w stanie wolnym, jak i związanym. Jedynie zawsze jako związane występują cysteina i histydyna — składniki wiskotoksyny oraz kwas α -aminomasłowy — składnik frakcji czynnej kanцерostatycznie (Vester i inni 1968), natomiast kwas γ -aminomasłowy, metionina, kwas cysteinowy, hydroksylizyna i kynurenina tylko w stanie wolnym.

Ewentualny wpływ żywiciela i podgatunków na skład wolnych i związanych aminokwasów jest nadal otwarty, zwłaszcza że dotychczas wykonane prace dotyczą tylko *ssp. album*. Jednakże Greenham i Leonard (1965) przeprowadzili dokładne badania składu wolnych i związanych aminokwasów w amerykańskich jemiolach: *Phoradendron serotinus* (Raf.) M. C. Johnst., *Arcanthobium campylopodum* Engelm. f. *abietinum* (Engelm.) Gill i *Arcanthobium campylopodum* Engelm. f. *campylopodum* (Engelm.) Gill i ich żywicielach. Badacze ci zastosowali znakowanie niektórych aminokwasów w żywicielach jemioli. Wyniki ich badań wykazują wyraźną

zależność składu aminokwasów badanych jemiół od składu aminokwasów ich żywicieli. Jemiół mają niekiedy większe ilości aminokwasów charakterystycznych tylko dla nich, co dotyczy zwłaszcza kwasu γ -aminomasłowego, asparaginy i wolnej hydroksyproliny. Jednakże zależności te nie są charakterystyczne dla jednostek taksonomicznych jemiół. W związku z tym nie analizowano składu aminokwasów w podgatunkach *Viscum album* L.

Lotne kwasy tłuszczowe w podgatunkach *Viscum album* L. zbadali Krzaczek i Markowski (msk). Potwierdzili oni występowanie kwasu octowego (Müller 1932) oraz wykryli następujące kwasy: propionowy, n-masłowy, izowalerianowy, n-walerianowy, kapronowy, enantowy, kaprylowy, pelargonowy i kaprynowy. Wyniki tej pracy wskazują na wyraźną zależność składu ilościowego i jakościowego kwasów od żywicieli jemiół, np. w podgatunkach pasożytujących na drzewach iglastych brak jest kwasów izowalerianowego i kaprynowego. Natomiast wyższe kwasy tłuszczowe i aromatyczne są słabo poznane. O wykryciu kwasu stearynowego w hydrolizatach z jemiół donosi Swein (1963), a Bate-Smith (1963) stwierdza obecność kwasów synapinowego i kawowego w kwaśnych hydrolizatach z liści *Viscum album* L.

W poszukiwaniu różnic pomiędzy podgatunkami *Viscum album* L. Singer (1958) badał pH soku wyciśniętego z liści i łodyg *spp. album, abietis i austriacum*. Stwierdził on, że dla poszczególnych podgatunków pH soku wynosi odpowiednio: 5,50—5,65, 5,80, 5,60—5,90.

W odróżnieniu od kwasów aminy jemiół jako składnik frakcji czynnej hipotensyjnie były przedmiotem licznych opracowań farmakologicznych i chemicznych (Hegnauer 1966). W *Viscum album* L. stwierdzono cholinę, acetylocholinę (Winterfeld, Dörle, 1942, Winterfeld, Kronenthaler, 1942), tyraminę (Crawford, Watanabe, 1916), histaminę (Sajner-Věříš, 1957, 1958) oraz β -fenyloaminę, jeżeli jest słuszne przypuszczenie White'a (1944), że izolowana przez Leprince'a (1907) zasada — $C_8H_{11}N$ jest identyczna z β -fenyloetyloaminą. Broda i Andrzejewska (1966) stwierdzili zależność ilości choliny w jemiółie od okresu wegetacyjnego. Według badań Winterfelda i wsp. (l.c.) w jemiółie możliwe jest też występowanie propiocholiny.

Z cytowanych powyżej prac wynika, że dotychczas dotyczyły one przeważnie *spp. album*. Uważano więc za celowe podjęcie analizy kwasów tłuszczowych, aromatycznych i amin w europejskich podgatunkach *Viscum album* L. oraz ustalenie ich składu i ewentualnych zależności od taksonu jemióły i jej żywicieli.

MATERIAŁ I METODA BADAŃ

1. 1. Miejsce i czas zbioru surowca podano w I części pracy (Krzaczek, 1976), zaś sposób przygotowania materiału do badań, ekstrakcję eterem naftowym i etylowym oraz tok rozdziału tych ekstraktów — w części III (Krzaczek, 1977).

1. 1. 2. Podczas wydzielania kwasów żywicznych z frakcji (C) nierozpuszczalnej w acetonie uzyskano estry metylowe kwasów tłuszczowych frakcji fosfatydowej (M_1), a z frakcji (B) rozpuszczalnej w acetonie estry metylowe (M_2) Cz. III, schem. 1). Analogicznie przeprowadzono metylowanie frakcji Ktł₃ (Cz. III, schem. 2), a uzyskane estry połączone z M_2 . Estry metylowe do czasu analizy metodą chromatografii gazowej przechowywano w chłodni w zatopionych ampułkach.

1. 1. 3. Warunki rozdziału estrów metylowych kwasów tłuszczowych: Chromatograf PYE Unicam, seria 104; kolumna szklana o długości 2,7 m, średnica wewnętrzna 4 mm. Wypełnienie 10% BDS na Chromosorbie Q 100/120 mesh. Temperatura kolumny 215°C, odparowywacza 225°C i detektora 250°C, detektor płomieniowo-jonizacyjny

(FID). Gaz nośny argon, 40 cm³/min; gaz palny — wodór, 40 cm³/min, powietrze 600 cm³/min. Sygnały detektora rejestrowano za pomocą kompensatora samorejestrującego firmy Philips o skali 1 mV, przesuw taśmy rejestratora 5 mm/min. Objętość nanoszonej próby średnio 0,4 µl.

Interpretację jakościową przeprowadzono przez porównanie czasu retencji estrów metylowych badanych prób z wzorcami jakościowymi firmy Applied Science Laboratory (USA). Zawartość procentową poszczególnych kwasów wyznaczono z powierzchni pików, które obliczono przybliżoną metodą geometryczną mierząc wysokość i szerokość w połowie wysokości geodezyjnym nanośnikiem szczegółów. Wyniki rozdziału przedstawiono na ryc. 1, a skład procentowy kwasów tłuszczowych zestawiono w tab. 1.

1. 2. 1. Część wolnych kwasów aromatycznych (Ka) wydzielono z ekstraktu eteru etylowego (schem. 2, cz. III). Przeważająca jednak ich ilość znalazła się w ekstrakcie metanolowym, uzyskanym przez ekstrakcję metanolem w aparacie Soxhleta surowca uprzednio kolejno wymytego eterem naftowym i etylowym (Cz. III). Celem wydzielenia kwasów aromatycznych ekstrakt metanolowy zagęszczono w wyparce próżniowej, a następnie wymyło eterem etylowym. Frakcję eterową częściowo zagęszczono i wymyło 5% wodnym roztworem NaHCO₃. Otrzymaną warstwę węglanową zakwaszono 10% HCl i ponownie wymyło eterem etylowym. Warstwę eterową wysuszone (bezwodny Na₂SO₄) i odparowano eter. Uzyskano na wpół krystaliczną pozostałość, którą po wstępnej chromatografii połączono z Ka, następnie rozpuszczono w 5 cm³ etanolu i użyto do PC (chromatografii bibułowej) dwukierunkowej.

1. 2. 2. Związane kwasy aromatyczne wydzielono metodą Bate-Smitha (1962) z próbek po 50 cm³ zagęszczonych ekstraktów metanolowych.

1. 2. 3. Kwasy cykliczne nierozpuszczalne w eterze wydzielono z części ekstraktu metanolowego metodą ołowiawą (Jerzmanowska, 1967). Kompleks ołowiawy rozkładano H₂S, sączono, przesącz po zagęszczeniu użyto do PC.

1. 2. 4. PC dwukierunkową wykonano na arkuszach bibuły Whatman 1 (29×29) w układach rozwijających (Griffiths, 1957, Smith 1958): I kierunek, benzen-kwas octowy-woda (6:7:3), II kierunek, mrówczan sodowy—kwas mrówkowy—woda (10:1:200). Chromatogramy oglądano w świetle UV (około 366 nm) przed i po działaniu NH₃, oraz dziennym po wywołaniu następującymi odczynnikami: zdwuazowanym kwasem sulfanilowym w 10% roztworze Na₂CO₃ (Linskens, 1959), zdwuazowaną p-nitroaniliną (Randerath, 1962) i 2% wodnym roztworem FeCl₃. Plamy identyfikowano na podstawie jednocześnie wykonanego chromatogramu dwukierunkowego dla mieszaniny odpowiednich wzorców i identycznych z nimi R_f (ryc. 2) fluorescencji i reakcji barwnych z odczynnikami wywołującymi (tab. 2).

1. 2. 5. PC kwasów nierozpuszczalnych w eterze przeprowadzono na bibule Whatman 1 (Borkowski 1970) techniką wstępującą w układzie a) toluen-n-butanol-kwas octowy-woda (10:15:5:3) i zstępującą w układzie b) n-butanol-octan butylu-kwas octowy-woda (9:28:47:16). Jako wywoławca użyto odczynnika Cartwrigha i Roberta (Borkowski l.c.). Wykryto kwasy: chinowy (R_f w układach a — 0,11; b — 0,20) i szikimowy (R_f w układach a — 0,28; b — 0,35). Występowanie kwasów cyklicznych w podgatunkach *Viscum album* L. w zależności od żywicieli zestawiono w tab. 3.

2. Z przesączu po oddzieleniu kompleksu ołowiawego kwasów (1.2.3) i innych związków strącalnych octanem ołowiu usunięto H₂S nadmiar jonów ołowiu oraz odsączono powstały PbS. Następnie z tak oczyszczonego ekstraktu strącono aminy kwasem fosforowolframowym (Jerzmanowska 1970). Po rozłożeniu HCl kom-

Tab. 1. Zawartość kwasów tłuszczowych we frakcji tłuszczowej i fosfolipidowej

Podgatunek Żywiciel	Kwasy tłuszczowe, procent wagowy					
	C ₁₂ :0	C ₁₄ :0	C ₁₆ :0	C ₁₆ :1	C ₁₈ :0	C ₁₈ :1
<i>ssp. album</i>						
<i>Populus nigra</i> L.	śląd	śląd	29,31	1,98	3,71	18,89
<i>Salix fragilis</i> L.	0,44	0,44	37,03	1,54	4,72	23,79
<i>Pyrus communis</i> L.	0,44	śląd	40,32	1,59	4,72	24,56
<i>Malus domestica</i> B o r b.	0,31	śląd	34,08	1,31	3,84	24,37
C*	śląd	śląd	34,80	1,94	4,15	18,90
<i>Tilia cordata</i> Mill.	0,35	0,45	33,36	1,68	3,38	20,15
<i>Acer negundo</i> L.	0,78	śląd	33,38	1,12	4,77	22,11
<i>Fraxinus excelsior</i> L.	śląd	śląd	29,79	2,13	3,57	23,04
<i>ssp. abietis</i> (Wiesb.) A b r o m.						
<i>Abies alba</i> Mill.	śląd	śląd	33,27	1,88	3,82	27,51
C*	śląd	0,32	39,78	1,69	4,67	22,92
<i>ssp. austriacum</i> (Wiesb.) V o l l m.						
<i>Pinus sylvestris</i> L.	0,22	śląd	14,79	2,42	2,41	21,39
C*	0,20	0,21	25,44	1,81	2,28	19,32

* Frakcja fosfolipidowa — strącalna acetonem (Schem. 1, Cz. III).

pleksu amin uzyskano roztwór chlorowodorków amin, którego użyto do badań chromatograficznych.

2. 1. PC amin wykonano na bibule Schleicher Schull Nr 2043b Mgl., w układach rozwijających: 1) butanol III rzędowy-pirydyna-woda (10:3:4) technika zstępująca; 2) n-butanol-etanol-woda (4:1:5), technika wstępująca (Brant, 1949 za Jerzmanowską l.c.).

2. 1. 2. W analizie amin posłużono się również chromatografią cienkowarstwową na żelu krzemionkowym G (Merck). Płytki powlekano warstwą żelu 0,25 mm grubości, aktywowano 1 godz. w temp. 130°C, a rozwijano w układach: 3) fenol-woda (8:3), 4) alkohol etylowy 95° — amoniak 25% (4:1), technika wstępująca (Teichert, Mutschler i Rochelmeyer, 1960, cyt. za Jerzmanowską (l.c.)). Plamy amin uwidaczniiano przez spryskiwanie chromatogramów alkoholowym roztworem jodu, kwaśnym butanolowym roztworem ninhydryny, zmodyfikowanym odczynnikiem Dragendorfa i odczynnikiem Paulego (Jerzmanowska 1970). Identyfikację plam badanych amin oparto na zgodności Rf (tab. 4) i reakcji barwnych z plamami wzorcowymi amin.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Frakcja związanych kwasów tłuszczowych *Viscum album* L. zawiera 13 kwasów tłuszczowych (tab. 1). Niemniej podobnie jak u innych roślin tylko nieliczne z nich występują w większej ilości. Tak więc na podstawie głównych kwasów można zaliczyć jemiolę za Hilditchem (1956)

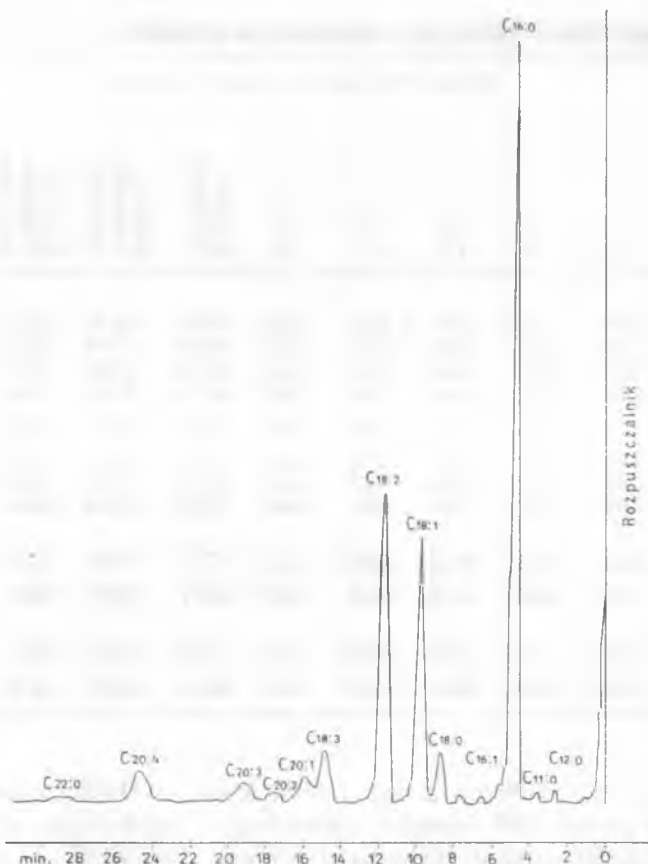
(C) w podgatunkach *Viscum album* L. w zależności od żywiciela

Kwasy tłuszczowe, procent wagowy

$C_{18}:2$	$C_{18}:3$	$C_{20}:1$	$C_{20}:2$	$C_{20}:3$	$C_{20}:4$	$C_{22}:0$	łącznie nasycone	łącznie jednonie-nasycone	łącznie wielonie-nasycone	łącznie nienasycone	zawartość w suchej masie
26,05	8,44	3,61	1,12	2,67	4,21	ślad	33,02	24,48	42,49	66,97	1,6
21,63	3,09	2,40	ślad	ślad	4,91	ślad	42,63	27,73	29,63	57,36	1,2
22,26	4,60	1,51	ślad	ślad	ślad	ślad	45,48	27,66	26,86	54,52	2,0
19,08	10,35	2,55	1,71	2,40	ślad	ślad	38,23	28,23	33,54	62,77	1,4
27,58	9,93	1,28	ślad	ślad	1,42	ślad	38,95	22,12	38,93	61,05	0,13
25,03	5,30	2,98	1,07	2,84	3,41	ślad	37,54	24,81	37,65	62,46	0,8
24,86	3,78	3,49	ślad	1,32	4,37	ślad	38,93	26,72	34,33	61,05	1,0
26,85	8,86	3,02	1,43	1,31	ślad	ślad	33,36	28,19	38,45	66,64	1,3
26,07	6,65	0,81	ślad	ślad	ślad	ślad	37,09	30,20	32,72	62,92	0,9
21,16	7,76	1,61	ślad	ślad	ślad	ślad	44,77	26,22	28,92	55,14	0,34
43,39	8,47	3,69	1,35	1,87	ślad	ślad	17,42	27,51	55,08	82,59	1,8
37,15	12,48	1,11	ślad	ślad	ślad	ślad	28,13	22,24	49,63	71,87	0,26

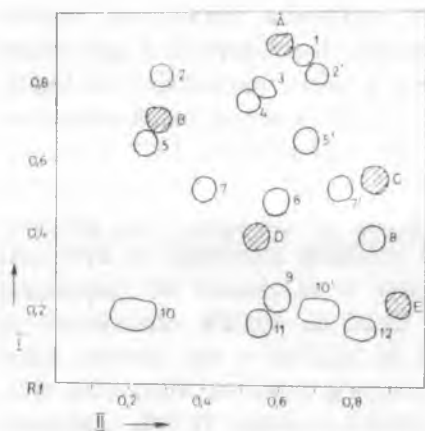
i Trzebnym (1969) do grupy roślin, które w tłuszczu swym zawierają zwykle ponad 65% kwasów oleinowego i linolowego, a pozostałość w znacznej części stanowi kwas palmitynowy. Do grupy tej należą przeważnie krzewy i rośliny zielne strefy tropikalnej. Możliwość zaliczenia tutaj *Viscum album* L. niejako potwierdza jej przynależność do rodziny *Loranthaceae*, której olbrzymia większość przedstawicieli zamieszkuje obszary tropikalne.

W dotychczasowych badaniach roślin, zwłaszcza uprawnych, stwierdzono zależność pomiędzy zawartością kwasów tłuszczowych a gatunkami roślin, ich geograficznym rozmieszczeniem, a także warunkami ekologicznymi, w jakich występują (Trzebny i.c.). Z podobną zależnością spotykamy się też u zwierząt (Jaworski, Budzłowski, 1973, Jaworski, Budzłowska, 1973) oraz u ludzi (Smoczyński, Sosak, Pawlicki, Jaworski, 1975). U jemioly w związku z jej półpasżytniczym trybem życia występuje dość wyraźna zależność od żywicieli. U *ssp. album* zawartość głównych kwasów w zależności od gospodarzy waha się dla kwasu palmitynowego od 29,31 do 40,32%, oleinowego od 18,89 do 24,56% i dla linolowego od 19,8 do 26,85%; w *ssp. abietis*, który w naszych warunkach geograficznych występuje tylko na *Abies alba* Mill., stwierdzono następujące ilości kwasów: palmitynowego 33,27%, oleinowe-



Ryc. 1. Chromatogram gazowy frakcji kwaśnej Kt_2 z ziela *Viscum album* L. ssp. *album* z *Tilia cordata* Mill.

A Gas chromatogram of the acid fraction Kt_2 from the greenery of *Viscum album* L. ssp. *album* from *Tilia cordata* Mill.



Ryc. 2. Dwukierunkowy chromatogram bi-łukowy frakcji kwasów aromatycznych z ziela *Viscum album* L. Numerację i zabarwienie plam podano w tab. 2. Pole zakreskowane — plamy nie zidentyfikowane.

Izomery cis oznaczono apostrofem. Bidirectional paper chromatogram of the aromatic acids fraction from the greenery of *Viscum album* L. The numbering and colour of stains are given in Tab. 2. The lined area — unidentified stains. Cis isomers are marked with an apostrophe.

Tab. 2. Plamy kwasów cyklicznych w świetle nadfioletowym i po spryskaniu różnymi odczynnikami

Nr plamy	Kwasy zidentyfikowane	Zabarwienie plam					
		UV	UV + NH ₃	2% FeCl ₃	KS	pN	C.R.
1	salicylowy	n	n	f	z	p	z
2	ferulowy	n	n	b	f	n	jb
3	wanilinowy	—	—	jb	p	f	z
4	syryngowy	—	f	cb	fcz	n	fb
5	synapinowy	n	nz	r	f	z	jb
6	p-hydroksybenzoesowy	—	—	z	z	cz	—
7	p-kumarowy	—	f	jb	cz	n	zb
8	p-hydroksyfenylooctowy	—	—	—	nr	f	—
9	2,6-dwuhydroksybenzoesowy	a	a	n	zb	b	b
10	kawowy	n	n	bz	b	b	b
11	protokatechowy	—	a	bn	b	fb	czb
12	homoprotokatechowy	—	—	n	r	b	—
13	chinowy	—	—	—	—	—	z
14	szikimowy	—	—	—	—	—	z
A	—	—	—	—	r	zb	—
B	—	—	—	f	z	p	—
C	—	—	—	—	p	—	—
D	—	—	—	—	z	—	—
E	—	—	f	—	b	—	—

Objaśnienia skrótów: a — absorbcyjne, b — brązowe, bn — brązowoniebieskie, bz — brązowoniebieskie, cb — ciemnobrunatne, cz — czerwone, czb — czerwobrunatne, f — fioletowe, fb — fioletowobrunatne, fcz — fioletowoczerwone, jb — jasnobrunatne, n — niebieskie, nr — niebieskoróżowe, nz — niebieskozielone, p — pomarańczowe, r — różowe, z — żółte, zb — żółtobrunatne, KS — zdwuazowany kwas sulfanilowy, pN — zdwuazowana p-nitroanilina, C.R. — odczynnik Cartwrighta i Roberta.

go 27,51% i linolowego 26,07%, a w *ssp. austriacum* z *Pinus sylvestris* L. palmitynowego 14,79%, oleinowego 31,39% i linolowego 43,39%. Wynika z tego, że głównym kwasem dla *ssp. album* i *abietis* jest kwas palmitynowy, natomiast dla *ssp. austriacum* — linolowy. Prawdopodobnie jest to wynik wpływu żywiciela na kierunek syntezy, ponieważ w *Pinus sylvestris* L. głównymi składnikami tłuszczu są kwasy: linolowy i oleinowy (Trzebny l.c.). Co prawda brak jest tak wyraźnej zależności między żywicielami jemioli, np. *Oleaceae* (główny kwas oleinowy), *Rosaceae* (oleinowy i linolowy), *Tiliaceae* (linolowy i oleinowy), a *ssp. album* pasożytującym na przedstawicielach tych rodzin (kwas palmitynowy oraz w mniejszych ilościach kwas oleinowy i linolowy).

Jest dowiedzione, że nawet u tych samych gatunków roślin uprawianych w klimacie chłodnym wyraźnie wzrasta zawartość kwasów nienasyconych, a w szczególności wielonienasyconych w porównaniu z uprawianymi w klimacie ciepłym (Trzebny l.c.). Nie jest więc wykluczone,

Tab. 3. Występowanie kwasów cyklicznych

Podgatunek	Kwasy cykliczne									
	1		2		3		4		5	
Żywiciel	W	Z	W	Z	W	Z	W	Z	W	Z
<i>ssp. album</i>										
<i>Populus nigra</i> L.			+	+	+	+	+	+		+
<i>Salix fragilis</i> L.			+	+	+	+	+	+		+
<i>Pyrus communis</i> L.			+	+	+	+	+	+	+	+
<i>Malus domestica</i> Borb.			+	+	+	+	+	+		+
<i>Tilia cordata</i> Mill.			+	+	+	+	+	+		+
<i>Acer negundo</i> L.				+		+		+		+
<i>Fraxinus excelsior</i> L.			+	+		+		+		+
<i>ssp. abietis</i> (Wiesb.) A brom.										
<i>Abies alba</i> Mill.	+	+		+	+	+	+	+		+
<i>ssp. austriacum</i> (Wiesb.) Vollm.										
<i>Pinus sylvestris</i> L.	+	+		+	+	+	+	+		+

Objaśnienie: nazwy kwasów podano w tab. 3a; W — kwasy wolne, Z — kwasy

ze sosna, która według badań Iwanowa fotosyntetyzuje w temperaturze do -20°C (Szennikow, 1952), sprzyja czynnościom fizjologicznym jemiędzy w niskiej temperaturze, w której podgatunki jemiędzy pasyżujące na drzewach liściastych i jodle (fotosyntetyzujących wyłącznie w dodatniej temperaturze) przypuszczalnie nie wykazują czynności fizjologicznych. W związku z wydłużeniem okresu asymilacji w niskiej temperaturze mogłaby wzrosnąć ilość kwasów nienasyconych, a zwłaszcza wielonienasyconych, co istotnie w przypadku *ssp. austriacum* ma miejsce (tab. 1). Udział kwasów wielonienasyconych sięga 55,08% w tłuszczu i 49,63% we frakcji fosfolipidowej *ssp. austriacum*, jest zatem wyraźnie wyższy niż w podgatunkach z innych żywicieli niż sosna. W związku z tym na podstawie procentowej zawartości głównych składników frakcji tłuszczowej można wyróżnić dwie rasy chemiczne: „jemięda oleinowa” (= *ssp. austriacum* (Wiesb.) Vollm.) — cecha wyróżniająca ponad 40% kwasu oleinowego i „jemięda palmitynowa” (= *ssp. album* i *ssp. abietis* (Wiesb.) Vollm.) — cecha wyróżniająca od 29 do 40% kwasu palmitynowego przy wyraźnie niższej zawartości innych kwasów tłuszczowych.

Większość kwasów aromatycznych, ze względu na prawie powszechne

Tab. 4. Wartości R_f amin

Amina	Wartości R_f w układach			
	1	2	3	4
β -fenyloetyloamina	0,90	0,83	0,93	0,63
Tyramina	0,77	0,47	0,66	0,59
Propiocholina	0,50	0,30	0,54	hydr.
Acetylocholina	0,40	0,20	0,24	hydr.
Histamina	0,49	0,24	0,30	0,39
Cholina	0,16	0,08	0,04	0,07

w podgatunkach *Viscum album* L. w zależności od żywiciela

Kwasy cykliczne																													
6		7		8		9		10		11		12		13		14		A		B		C		D		E			
W	Z	W	Z	W	Z	W	Z	W	Z	W	Z	W	Z	W	Z	W	Z	W	Z	W	Z	W	Z	W	Z	W	Z	W	Z
+	+	+	+	+	+	+		+	+	+		+	+	+		+						+		+		+			
+	+	+	+	+	+			+	+	+		+		+		+		+						+		+			
+	+	+	+	+	+			+	+	+	+	+	+		+					+									
+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+		+						+								
+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+		+		+	+	+								
		+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+		+												
+	+	+	+				+	+	+	+	+	+	+	+	+		+		+								+		
+	+	+	+		+		+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+					+						

związane; + — stwierdzona obecność kwasu.

występowanie w roślinach, nie ma znaczenia chemotaksonomicznego. Nie warunkują one też wyraźnego terapeutycznego działania rośliny, chociaż często są czynnikami wspomagającymi to działanie. W podgatunkach *Viscum album* L. potwierdzono występowanie kwasów synapinowego i kawowego oraz wykryto ponadto 17 kwasów, z czego 12 zidentyfikowano. Wykazano, że kwas synapinowy w jemioli występuje głównie jako związany, podczas gdy inne składniki z tej grupy mogą występować w postaci wolnej i związanej. Stwierdzono występowanie (niezależnie od żywicieli i podgatunków) następujących kwasów cyklicznych: ferulowego, wanilinowego, syringowego, synapinowego, p-hydroksybenzoesowego, p-kumarowego, p-hydroksyfenylooctowego, kawowego, protokatechowego, homoprotokatechowego, chinowego i szikimowego. Jedynie kwas salicynowy występuje tylko w podgatunkach pasożytniczych na drzewach iglastych, a kwas D w przedstawicielach *ssp. album* pasożytniczych na drzewach z rodziny *Salicaceae*. Występowanie innych kwasów nie zidentyfikowanych, na ryc. 2 i tab. 2, 3 oznaczonych literami A, B, C, E, oraz kwasu 2,6-dwuhydroksybenzoesowego wykazuje zależność tylko od żywicieli jemioli.

Metodą PC i chromatografii cienkowarstwowej potwierdzono w *ssp. album* oraz stwierdzono w *ssp. austriacum* i *abietis* niezależnie od gatunku żywicieli obecność β -fenyloetyloaminy, tyraminy, histaminy, acetylocholiny, propiocholiny i choliny. Wydaje się, iż obecność tyraminy jest charakterystyczna dla rodziny *Loranthaceae*, ponieważ wykryto ją we wszystkich badanych pod tym względem gatunkach tej rodziny.

PIŚMIENNICTWO

1. Bate-Smith E. C.: J. Linn. Soc. (Botany) 58, 95—173, 1962.
2. Borkowski B.: Zarys farmakognozji, PZWL, Warszawa 1970, 45—48.

3. Broda B., Andrzejewska E.: Farm. Pol. **22**, 181—184, 1966.
 4. Crawford A. C., Watanabe W. K.: J. Biol. Chem. **25**, 169, 1916.
 5. Grenham C. G., Leonard O. A. T.: Amer. Jour. Bot. **52**, 41—47, 1965.
 6. Griffiths L. A.: Nature **180**, 286, 1957.
 7. Hegnauer R.: Chemotaksonomie der Pflanzen. Bd. IV. Birkhuser Verlag, 429—438, Basel und Stuttgart 1966.
 8. Hilditch T. P.: The Chemical Constitution of Natural Fats, London 1964, 168—196.
 9. Jaworski J., Budśławska H.: Zesz. Nauk. ART Olsztyn Technologia Żywności. **1**, 155—166, 1973.
 10. Jaworski J., Budśławski J.: Zesz. Nauk. ART. Olsztyn Technologia Żywności. **1**, 197—206, 1973.
 11. Jerzmanowska Z.: Substancje roślinne, metody wyodrębniania, PWN, Warszawa 1967, 32—278.
 12. Jerzmanowska Z.: Substancje roślinne, metody wyodrębniania, PWN, Warszawa 1970, 131—163.
 13. Krzaczek T.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, sect. D., **31**, 257—272, 1976.
 14. Krzaczek T.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, sect. D, **32**, 125—134, 1977.
 15. Krzaczek T., Markowski W.: Lotne kwasy tłuszczowe w podgatunkach *Viscum album* L. Msk.
 16. Leprince M.: C. R. Acad. Sci. Paris **145**, 940, 1907.
 17. Linskens H. F.: Papierchromatographie in der Botanik. Springer Verlag, Berlin—Göttingen —Heidelberg 1959, 330—337.
 18. Müller J. A.: Arch. Pharmaz. **270**, 449, 1932.
 19. Randerath K.: Dünnschicht-Chromatographie, Weinheim 1962, 2—130.
 20. Samuelsson G.: Svensk Farm. Tidskr. **63**, 415—425, 1959a.
 21. Samuelsson G.: Svensk Farm. Tidskr. **63**, 545—553, 1959b.
 22. Samuelsson G.: Svensk Farm. Tidskr. **65**, 418—494, 1961.
 23. Sajner J., Věříš O.: Pharmazie **12**, 84, 1957.
 24. Sajner J., Věříš O.: Pharmazie **13**, 170, 1958.
 25. Singer O.: Pharmazie **13**, 781—783, 1958.
 26. Smith J.: Chromatographic Techniques, London—New York 1958, 5—256.
 27. Smoczyński S., Sosak J., Pawlicki L., Jaworski J.: Problemy lekarskie, **14**, 33—41, 1975.
 28. Swein T.: Chemical Plant Taxonomy. Academic Press, London—New York 1963, 220—224.
 29. Szennikow A.: Ekologia roślin, PWRiL, Warszawa 1952, 68—89.
 30. Trzebny W.: Biochemia tłuszczów roślinnych, PWRiL, Warszawa 1969, 24—54.
 31. Vester F., Mai W.: Moppe-Sylers Zeit. Physiol. Chemie **322**, 273—277, 1960.
 32. Vester F., Seel A., Stoll M., Müller J. M.: Hoppe-Seylers Zeit. Physiol. Chemie **349**, 125—147, 1968.
 33. Winterfeld K., Dörle E.: Arch. Pharm. **280**, 23—32, 1942.
 34. Winterfeld K., Kronenthaler A.: Arch. Pharm. **280**, 103, 1942.
- Otrzymano 9 IX 1976.

РЕЗЮМЕ

Исследовались жирные и циклические кислоты, а также амины, содержащиеся в подвидах *Viscum album* L. При помощи метода газовой хроматографии в жирной фракции были обнаружены следующие кислоты: C_{12:0}, C_{14:0}, C_{16:0}.

C_{18:3}, C_{20:1}, C_{20:2}, C_{16:1}, C_{18:1}, C_{18:2}, C_{20:3}, C_{20:4}, C_{22:0}. Кроме того, определялось процентное содержание этих фракций. Содержание изучаемых кислот зависит от растения-хозяина. В *Viscum album* L. в основном содержатся следующие кислоты: пальмитиновая, олеиновая и линолевая, которые составляют обычно около 80% фракции жирных кислот. На основе содержания главных кислот жирной фракции различаются „олеиновая омела“ (=ssp. *austriacum* (Wiesb.) Vollm.) отличающим признаком которой является свыше 40%-ое содержание олеиновой кислоты, и „пальмитиновая омела“ (=ssp. *album* et ssp. *abietis* (Wiesb.) Abrom.). Отличающим признаком последней является 29—40%-ое содержание пальмитиновой кислоты. При этом содержание других жирных кислот отчетливо низкое.

Методом двунаправленной бумажной хроматографии подтверждалось содержание в подвидах *Viscum album* L. синапиновой и кофейной кислот. Кроме того, было обнаружено 17 циклических кислот, из которых удалось идентифицировать 12. Установлено присутствие следующих кислот (независимо от хозяина и подвидов): феруловой, ванилиновой, сиринговой, синапиновой, p-гидроксibenзойной, p-кумариновой, p-гидроксифенилуксусной, кофейной, протокатеховой, хинной и шикимовой. Салициловая кислота выступает только в подвидах, паразитирующих на хвойных деревьях. В то же время содержание неидентифицированных кислот (А, В, С, D, Е и 2,6-дигидроксibenзойной (зависит от хозяина омелы)).

Методом бумажной и тонкослойной хроматографии в ssp. *album* подтверждалось, а в ssp. *austriacum* и *abietis* устанавливалось (независимо от видов хозяев) присутствие β-фенилэтиламина, тирамина, гистамина, ацетилхолина, пропιοхолина и холина.

SUMMARY

The research was concerned with fatty acids, cyclical acids and amines in the sub-species of *Viscum album* L. By using the gas chromatographical method the following acids were identified in the fatty fraction: C_{12:0}, C_{14:0}, C_{16:0}, C_{16:1}, C_{18:1}, C_{18:2}, C_{18:3}, C_{20:1}, C_{20:2}, C_{20:3}, C_{20:4}, C_{22:0}, and the percentage content of each was also determined. These acids occur in a variable amount and depend on the host. The main *Viscum album* L. acids are: palmitic, oleic, linoleic, which usually constitute about 80% of the fatty acids fraction. On the basis of the content of main acids of the fatty fraction two chemical varieties were distinguished: "oleic mistletoe" (=ssp. *austriacum* (Wiesb.) Vollm.) — the distinguishing feature — over 40% of oleic acid and "palmitic mistletoe" (=ssp. *album* and ssp. *abietis* (Wiesb.) Abrom.) — distinguishing feature — from 29 to 40% of palmitic acid., at the same time there was a distinctly lower content of other fatty acids.

The bidirectional paper chromatography method confirmed the occurrence of sinapinic and coffee acids in the sub-species of *Viscum album* L., and furthermore 17 cyclic acids were discovered from which 12 were identified. The occurrence of (independent of host and sub-species) the following acids was ascertained: ferulic, vanilic, sirinic, sinapinic, p — hydroxybenzoic, p — coumaric, p — hydroxyphenylacetic, coffee, protocatechuic, quinic and shikimic. Solely salicylic acid occurs only in the sub-species which parasitize on coniferous trees. While the occurrence of unidentified acids: A, B, C, D and E, and 2,6-dihydroxybenzoic acid indicate a dependence on the mistletoe host.

By applying the paper and thin layer chromatography method it was confirmed in sub-species *album* and ascertained in sub-species *austriacum* and *abietis* that independent of the variety of the host the following were present: β-phenylethylamine, tyramine, histamine, acetylquinic, propioquinic and quinic.

