



Märkmeid saponiinidest.

Ettekanne Eesti Rohuteaduse Seltsi
peakoosolekul 11. oktoobril 1935. a.

Dr. Karl Rähesoo.

Märkmeid saponiinidest.

Ette kantud Eesti Rohuteaduse Seltsi peakoosolekul 11. oktoobril 1935. a.

Dr. Karl Rähesoo.

Kuna paljude droogide raviv toime sõltub saponiinidest ehk „seebiainest“, nagu neid nimetas *Hermstädt* (1715), kes pidas „seebiainet“ tähtsaimaks ravimaineaks, siis on küllalt põhjendatud see huvi, mida pühendatakse viimaseil aastail saponiindroogidele ning saponiinidele. Sel alal avaldatud uuemate tööde autoritest nimetatagu siinkohal *L. Kofler*'i ja *G. Steidl*'i¹⁾, *W. Martius*'t²⁾, *R. Fischer*'i ja *L. Berthold*'i³⁾ ja *A. Tomingas*'t⁵⁾.

Teadupärast toimivad saponiinid üksikult võetuna farmakoloogiliselt väga mitmekesiselt, nii näiteks tarvitatakse saponiindrooge ekspektoransina, diuretikumina, lahtistajana, ussirohuna sooltenugiliste tõrjeks jne. Vahutekitajana kasustati saponiindroogi juba vanal ajastul pesemisevahendina, sest antiikajal ei tuntud seepi, millest esmakorda mainis *Plinius*, kui leiutisest hilisemast ajast. Ka tänapäev tarvitatakse saponiindrooge mõningate riidesortide pesemiseks ning puhastamiseks. Niivõrd kui nad pole mürgised, leiavad saponiinid kasutamist kunstlike karastavate ja teiste vahutavate jookide tootmisel. Samuti on neid võetud tarvitusele kosmeetiliste, nagu hambapastade, juuksevete j. t., preparaatide valmistamisel ja taimekaitsevahendina lehetäide ning muude taimekahjurite tõrjeks. On teada, et näiteks mitmesugused *Verbascum*'i-liigid juba vanal ajastul etendasid suurt osa kalapüügi-taimedena. *) Juba *Aristoteles* tähendas oma *Historia Animalium*'is, et kalad surid *Verbascum sinuatum*'i toimel ja *Plinius* nimetas *Euphorbium*'i, *Struthion*'i ja *Cyclominos*'t kalu uimastavaiks taimeiks.

Paljud saponiinid on ägedad protoplasma-mürgid, mis toimivad surmavalt nii üksikrakkudele kui ka piirde, tunde ja mootorsete erkudele ning lihastele. Mürgiste saponiinide loomulikuks antitoksiiniks on vereseerumi kolesteriin, sest saponiini-seosed kolesteriiniga ei oma mürgist toimet. Järelikult võib kolesteriini abil teha mürgise saponiini kahjutuks; sedasama saavutatakse ka kuuma baariumilehelisega. Igatahes ei tunne aga maailmakirjandus juhtumit, kus saponiini tarvitamine oleks ohvriks nõudnud inimelu (*Kofler*).

Mitmesuguste saponiinide farmakoloogiline toime sõltub eelkõige tarvitamisviisist ja päritolutaimest. On teada, et suur osa saponiine antuna per os ja teatud piirides ei oma kahjulikku toimet, sest paljud saponiindroogid on teraapias võetud tarvitusele, kui võrdlemisi süütud vahendid. Mitmesugused aedviljad — muuhulgas ka pinat¹⁷⁾ — sisaldavad rikkalikult saponiine, ent toiduks tarvitamisel ei avalda nad teadupärast hämolüüsivat toimet, küll aga soodustavad nad ainetevahetust ning näärmete tegevust. Samad saponiinid võivad aga avaldada väga mürgist toimet, kui neid tarvitada süstitult vereringvoolu, kuna siis pääseb mõjule nende hämolüüsiv toime. Nii avaldab näit., india kastani saponiin kassile veenisisesi süstitult mürgist toimet juba 4 mg tarvitamisel 1 kg peale, ja pinati saponiini dosis letalis valgele hiirele on 0,2 mg 1 g hiirele arvatud. Saponiini erinev toime per os ja per enteri põhineb sellel, et esimesel juhul saponiin resorbitakse ainult siis, kui maolainahka kuidagi viisi vigastatakse, näit. suured saponiini annused, kalomeli lisandus

*) Teadupärast ei oma sellast toimet ainuüksi saponiindroogid, vaid ka need, mis sisaldavad teatud laktoone, nagu pikrotoksiini, kumariini, pistsidiini j. t.

jne. Sattunud aga vereringvoolu, lahustavad saponiinid vereliblede rakkudest välja lipoiide ja eriti kolesteriini, mille tulemusel kolesteriini hulk vereseerumis suureneb. Kolesteriin toimib antihämölüütiliselt: Kui süstida katsejänesele enne saponiini süstimist kolesteriini, siis osutub saponiin mürgituks, sest hämolüüsi ei teki. Kolesteriini antihämölüütiline toime on aga preventiivne, sest see ei avaldu, kui hämolüüs on juba korra alanud. ⁶⁾

Elavates taimedes on saponiinid rakumahas lahustatud, ent droogides esinevad nad amorfsete, vormitute tükkidena. Nad on peamiselt lahustatud parenhüüm-rakkude mahlas ja harva idioplastides. Saponiinide tekkimiskohaks peetakse lehti.

Bioloogiliselt osutuvad saponiinid taimetele kaitsevahendeiks, ent samuti ka reservaineiks. Kogunedes talvekuudel taime maa-aluseisse organeisse, võiks neile vaadata kui süsivesikute laduainete rakkudes (Tschirch). Alul oldi arvamusel, et saponiintaimes esineb vaid üks ja seesama saponiin, ent siis näitas Kobert (1887), et isegi ühes taimes leidub sageli mitu erinevat saponiini.

Missugused taimeriigi päritoluga droogid sisaldavad saponiine?

Võrdlemisi kaugeleulatuva vastuse sellele küsimusele leiame L. Kofler'i ja G. Steidl'i töödes, kes vereželatiin-meetodiga, mille juurde tuleme hiljem tagasi, määrasid saponiine paljusid ofitsiaalselt või rahvarohuna tuntud drooges.

Uuritud 52-st lehedroogist sisaldasid saponiine *Folia Digitalis*, *Trifolii fibrini*, *Theae* ja *Betulae*.

Negatiivselt reageerisid määramisel *Folia Althaeae*, *Adianti*, *Belladonnae*, *Bucco*, *Boldo*, *Eucalypti*, *Coca*, *Castanaeae*, *Caricae*, *Carobae*, *Cheken*, *Coriariae*, *Eriodictyonis*, *Farfarae*, *Faham*, *Gymnema*, *Jaborandi*, *Juglandis*, *Hamamelidis*, *Hennae*, *Hyoscyami*, *Laurocerasi*, *Malvae*, *Melissae*, *Menthae piperitae* ja *crispae*, *Myrtilli*, *Mate*, *Matico*, *Nerii*, *Nicotianae*, *Uvae ursi*, *Orthosiphonis*, *Patchouly*, *Psidii*, *Rosmarini*, *Rutae*, *Rubi fructicosi*, *Rubi idaei*, *Ribis nigri*, *Rhododendri*, *Ledi palustris*, *Salviae*, *Sennae*, *Scopoliae*, *Stramonii*, *Taraxaci* ja *Turnerae*.

Viljadroogest ei sisaldanud 44-st droogist ükski saponiini, ja nimelt: *Fructus Anethi*, *Anisi stellati* ja *vulgaris*, *Anacardii*, *Aurantii immaturi*, *Belae indicae*, *Cannabis*, *Capsici*, *Cardamomi*, *Caricae*, *Carvi*, *Cassiae fistulae*, *Cerasi*, *Ceratoniae*, *Cocculi*, *Colocynthidis*, *Conii*, *Coriandri*, *Cubebae*, *Gumini*, *Cynosbati*, *Foeniculi*, *Illicii religiosi*, *Juniperi*, *Lauri*, *Myrtilli*, *Papaveris immatuuri*, *Pericarpium Aurantii*, *Pericarpium Citri*, *Phaseoli sine sem.*, *Phellandri*, *Petroselini*, *Pimentae*, *Piperis albi*, *Piperis longi*, *Piperis nigri*, *Rhamni cartharticae*, *Secalis*, *Sennae*, *Syzygii jambolani*, *Tamarindi*, *Tritici*, *Vanillae*.

30-est uuritud kooredroogist sisaldasid saponiini *Cort. Quillajae*, *Hippocastani*, *Mimusops*, *Musennae* ja *Guajaci*.

Saponiini ei leitud järgmises drooges: *Cortex Angosturae*, *Cascarillae*, *Chinae*, *Cinnamomi chinens.* ja *ceyl.*, *Condurango*, *Coto*, *Duboisiae*, *Eugeniae*, *Evonymi*, *Frangulae*, *Granati*, *Gossypii*, *Mezerei*, *Piscidiae*, *Quebracho*, *Quercus*, *Rhamni Purshiani*, *Rhois aromatica*, *Salicis*, *Sambuci*, *Sassafras*, *Simarubae*, *Vanillae*, *Viburni*.

Puudrooges leiti saponiini ainult guajakipuus.

Negatiivset reaktsiooni näitasid *Lignum Haematoxyli*, *Juniperi*, *Nijmo*, *Pichi-Pichi*, *Quassiae*, *Rhodii*, *Santali*, *Sassafras* ja *Sideroxyli*.

Saponiini määrati veel 71 mitmesuguses juures ja juurikas. Neist sisaldasid saponiini *Rad. Asparagi*, *Convallariae*, *Ebuli*, *Ginseng*, *Hellebori*, *Ipecacuanhae*, *Jalapae*, *Liquiritiae*, *Primulae*, *Saponariae*, *Saponariae alba*, *Sarsaparillae*, *Senegae* ja *Violae odoratae*.

Vereželatiinile reageerisid negatiivselt *Rad. Adonidis*, *Angelicae*, *Arnicae*, *Artemisiae*, *Armoraciae*, *Acteae*, *Althaeae*, *Asari*, *Alkannae*, *Apocyni*, *Aristolochiae*, *Bardanae*, *Bistortae*, *Berberidis*, *Belladonnae*, *Calami*, *Calumbae*, *Carlinae*, *Caricis*, *Curcumae*, *Cimicifugae*, *Chinae*, *Gelsemii*, *Geranii*, *Galangae*, *Gentianae*, *Filicis maris*,

Graminis, Hydrastidis, Iwarancusae, Iridis, Imperatoriae, Kava-Kava, Mandragorae, Ononidis, Petroselini, Peucedani, Pimpinellae, Polygonati, Podophylli, Pyrethri, Ratanhia, Rhei, Scammoniae, Salep, Saniculi, Sassafras, Sanguinariae, Scopoliae, Spigeliae, Turpethi, Thapsiae, Tormentillae, Valerianae, Veratri, Zedoariae, Zingiberis.

Proovitud õiedroogest sisaldavad saponiini vaid Flores Verbasci, Convallariae, Calendulae ja Primulae. Kahtlaseks osutus Flores Viola.

Saponiini ei sisaldanud Flores Acaciae, Adonidis, Arnicae, Aurantii, Cacti, Calcatrippae, Caryophylli, Carthami, Cassiae, Chamomillae romanae ja vulgaris, Cinae, Croci, Cyani, Farfarae, Koso, Lamii albi, Lavandulae, Malvae, Malvae arborescae, Millefolii, Pyrethri, Rhoeados, Rosae, Sambuce, Spiraeae, Stoechados ja Tanacetii.

Kuigi saponiintaimede resp. droogide raviv toime ja muud omadused olid vähem-rohkem tuntud juba vanal ajastul, omasid nimetatute tegelikud toimeained — saponiinid — veel XIX sajandil umbes sama mõiste, mis meie päevil ekstraktaine. Sel ajastul valmistasid Schrader ja Bucholz esimesi selletaolisi aineid, mis enamuses lahustusid vees ja olid lahustumatud külmas alkoholis; muuseas eraldasid mõlemad vastnimetatud uurijad seda ainet ka punasest seebijuurikast. Sassaaparil last eraldas saponiinitaolise aine 1824. a. Pallotta.

Saponiini nimetust kasustas Gmelin (1819) oma teoreetilise keemia käsi-raamatus ja hiljem (1833) Bussy, kes esimesena sai kätte puhta saponiini. Overbeck, kes lähemalt saponiini uuris, avastas temas glükosiidi omadused.⁷⁾

Tänapäev mõistetakse saponiinide nimetuse all glükosiidilisi aineid, mis ei sisalda lämmastikku, on enamasti neutraalsed ja lahustuvad peamiselt vees ning lahjendatud alkoholis, ent ei lahustu eetris, petrooleetris ja kloroformis. Saponiinide iseloomustavamaks omaduseks on nende tugevasti vahutavad vesilahused, mis annavad loksutamisel kauapüsivat vahtu, — nende kleepivad, emulsioonitaolised kontsentritud lahused, mis hoiavad vees lahustumatud aineid peenimas suspensioonis, — nende ärritavalt ilanahale toimiv tolm, kestvalt kratsiv järelmaik ja hämolüütiline toime.

Kuna saponiinid on kolloidaalse iseloomuga, amorfseid ja raskesti dialüüsivad, siis on nende puhtal kujul eraldamine seotud teatud raskusiga.

Müügil esinev saponiin, valge amorfne pulber, saadakse peamiselt kvillaajakoorest. Selleks keedetakse kvillaajakoort 3—4 korda veega, vesiväljatõmbed aurutatakse kuivaks ja keedetakse siis kuiva jääki korduvalt 80% alkoholiga püstjahu-tiga varustatud kolvis. Jahtunud alkoholilahusest väljasadestunud n.-n. toorsaponiin lahustatakse puhastamiseks 90% keevas alkoholis, lastakse uuesti jahtuda jne., kuni sade muutub täiesti valgeks. Saponiini toodetakse veel pulbristatud seebijuurikast või selle kuivast vesiekstraktist, millest saponiin eraldatakse kuuma alkoholiga ja siis kuumalt filtritakse. Jahtumisel sadestub saponiin pulbrina välja, mida puhastamiseks lahustatakse vees, ja sadestatakse siis bariitveega. (Bariitvee ülikülluses sade ei lahustu, küll aga puhtas vees.) Vesilahusest sadestatakse CO₂ abil baarium, ja pärast filtraadi koondamist väljaaurutamisel kontsentritud lahuseks, sadestatakse saponiin alkoholi ja eetri lisandamisega.

Tähendatagu, et müügil olev saponiin pole täiesti puhas (Kobert), vaid koosneb, näit., peale kvillaajasaponiini, mis on mürgitu, veel mürgisest sapatoksiinist kvillaajahappest ning ühest süsivesikust (tõenäolikt laktosiinist).⁸⁾

Suuremalt jaolt pole seni uuritud saponiine korda läinud täiesti puhastada ja seepärast kirjeldatakse neid sageli kollaka amorfse pulbrina. Puhta saponiini tootmise raskuse põhjustab saponiinide omadus tekitada lisähendeid ning asjaolu, et mitmesugused ained saponiine adsorbivad. Saponiin võib vees kergesti lahustuda, ent ühe- või kahekordsel ekstraktimisel veega laseb ta end ikkagi vaid osaliselt eraldada taimmaterjalist. Suurimat raskust valmistab anorgaaniliste ja orgaaniliste saastainete kõrvaldamine.⁹⁾

Saponiini keemiliseks uurimiseks on aga vaja puhast ja võimalikult kristallilist ainet püsikestva sulamistapiga. Ei saavutata käsitatava meetodiga eeltähendatud omadustega saponiini, osutuvad uurimistulemused sulamistäpi ja suhkrute, aglükooni samuti kui ka süsiniku ja vesiniku protsendi ning hämolüütilise indeksi suhtes ligikaudseks. Literatuurandmete arvukad üksteisele vastukäivad väited ning selgusetused on tingitud puhta ühtlase, püsikestva koostisega aine valmistamise raskusest. Toodud põhjusil loobutakse sageli saponiinide konstitutsiooni uurimisel puhta saponiini valmistamisest ja püütakse kätte saada kergemini puhastatavaid ja kristalluvaid saponiinide laguprodukte — sapogeniine.¹⁰⁾

Kristallidena on eraldatud vastavaist droogest näit. parilliin, sarsaponiin, tsüklamiin, diostiin ja digitoniin. Need on vees peagu lahustumatud; sedasamat võib märkida ka jukkasaponiini, hionantiini ja randiosaponiini kohta.

Neutraalsed saponiinid sadestuvad tinaäädika ja bariitvee toimel, kuna saponiinhapeteks nimetatavad saponiinid sadestuvad tinaatsetaadi või ammooniumsulfaadiga. Vesilahusest, nagu juba tähendatud, võib neid veel sadestada alkoholi või eetriga.

Flückiger'i järgi on saponiinide enamuse üldvalemiks $C_nH_{2n-10}O_{18}$. Viimast muutis Kobert: $C_nH_{2n-8}O_{10}$ ning andis ülevaate terve rea saponiinide keemiliste valemite kohta, mis seni aga pole veel kõik tõestatud (Tschirch). Nimetatud empiirilistest valemitest olgu toodud näitena:

$n=15$ ($C_{15}H_{22}O_{10}$)₃, entadasaponiin B (Entada scand. seemneis)

$n=16$ $C_{16}H_{24}O_{10}$, äskulussaponiin (Aesculus Hippocastan. seemneis)

$n=17$ ($C_{17}H_{26}O_{10}$)₄, sapindussapotoksiin (Sapindus Saponaria viljas).

Teise rühmituse moodustab üldvalem $C_nH_{2n-16}O_{28}$. Siia kuulub, näit., entadasaponiin $C_{52}H_{88}O_{28}$ (Entada scandens'i seemneis).

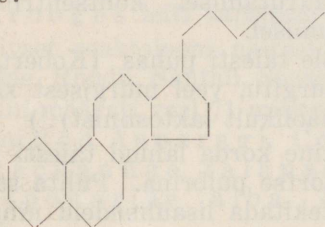
Kolmandamasse ritta kuuluvad sekundäärsed glükosiidid 7-me hapniku-aatomiga, nagu paridiin $C_{16}H_{28}O_7$ (Paris quadrifolia).

Järgmise jaotuse moodustavad n.-n. lõpesapogeniinid (Endsapogenine), kuhu kuuluvad sapogenoolid üldvalemiga $C_nH_{2n-6}O_2$, näit. saponalbiini lõpesapogeniin $C_{12}H_{18}O_2$ (Rad. saponar. alb.) ja saporubiini lõpesapogeniin $C_{14}H_{22}O_2$ (Rad. saponar. rubr.).

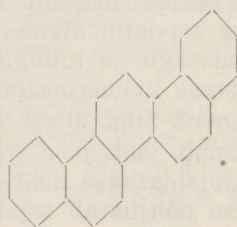
Lõpesapogeniinide hulka kuuluvad ka oksisapogenoolid $C_nH_{2n-6}O_3$, nagu sarsapogeniin-sapogenool ($C_{14}H_{22}O_3$)₂ (Rad. sarsaparillae). Siia võib liita veel dulkamariini $C_{22}H_{34}O_{10}$ (Stipit. Dulcamarae) j. t.

Saponiinide hüdrolyüsil saadakse glükoonidena glükoos, galaktoos, pentoos ja metüülpentoos ja sealjuures alul sageli sekundäärsed glükosiide ehk n.-n. algsapogeniine, mis laguproduktidena annavad suhkrut ning aglükooni ja viimased — lõpesapogeniine.

Viimase aja uurimused on näidanud, et sapogeniinide ehk saponiinide suhkruvaba laguproduktide keemiline struktuur osutub väga lähedaseks steriinidele ja seega ühtlasi ka saphappeile.¹¹⁾ Nimetatud kolme ainet rühmituse arvatav keemiline ehitus oleks:



Kolesteriini ja saphapete kett.



Sapogeniini-kett
(hederageniin).

L. Ruzicka ja A. G. van Veen dehüdreerisid seleeniga mitmesuguseid sapogeniine, nagu güposogeniini, guajaksapogeniini, kvillaajasapogeniini j. t. ja said

igal juhul — väljaarvatud sarsapogeniin — nagu amüriinide ($C_{30}H_{50}O$) dehüdreerimiselgi, betuliini ($C_{30}H_{50}O_2$), ursoolhapet, bosvelliinhapet, elemoolhapet (kõikide valem $C_{30}H_{48}O_3$), sumaresinoolhapet, siaresinoolhapet (mõlemad $C_{30}H_{48}O_4$), sapolaliini $C_{13}H_{14}$, mis L. Ruzicka ja E. Späth'i teimimiste järgi on 1, 2, 7-trimeetüül-naftaliin. Seejuures saadi alati 1, 2, 5, 7-tetrametüül-naftaliini ja samuti ka triterpeeni $C_{23}H_{20}$. L. Ruzicka järeldab, et triterpeen moodustab sapogeniini tuuma, olles nagu teisedki terpeenid üles ehitatud isopreen-molekulidest. Täheenda-tagu veel, et sama autor steriinide dehüdreerimisel on saanud hrüseeni, pitseeni ja neile sarnanevaid ühendeid. Nii erineksid üksikud sapogeniinid üksteisest mitmesuguste kõrvalkettide ja hapnikuaatomite funktsioonide läbi, mis võivad olla seoses hüdroksüül-, ketoon-, karboksüül-, eeter- ehk esterhapnikuga. ¹²⁾

*

Mis puutub saponiinide resp. saponiindroogide tõestamisesse ja väärtuse määramisesse, siis pole sel alal seni keemilisi meetodeid välja töötatud, ja paljud autorid asuvad seisukohal, et keemilise meetodi abil on ligikaudnegi saponiinide määramine harva teostatav. L. Kofler'i ¹³⁾ järgi tuleks keemilise meetodi käsitamisel saponiindroogide uurimisel välja töötada iga droogi jaoks omaette erimeetod või jälle tuntud meetodit kohandada vastavalt uuritava droogi saponiini keemilisele j. t. omadusile.

Viimaseil aastail on saponiindroogide kvaliteedi määramisel peamiselt tarvitu- tusele võetud bioloogilised meetodid ja eriti need, mis põhinevad saponiinide hämo- lüüsival toimel. Seejuures määratakse kindlaks saponiindroogi n.-n. „hämoluütiline indeks“. Viimast võib toimida kahel viisil: kas määratakse kindlaks vähim hulk uuritavat ainet, mille juures hämolüüs on veel nähtav, s. o. tekib lahuses punane värvus, või jälle määratakse kindlaks see hulk ainet, mis kutsub esile teatud hulga punaste vereliblede täieliku, totaalse, hämolüüsi, nii et sademesse ei jää ühtki punast vereliblet kui niisugust. Kuna hämolüütilise indeksile mõjub määratava droogi väljatõmbe või dekokti reaktsioon, siis kasustatakse võrreldavate määramis- tulemuste saamiseks droogi ekstraktimisel ja veresuspensiooni valmistamisel puhverlahust. Testobjektina aga tarvitatakse veresuspensiooni mõjuvuse kontrolli- miseks tuntud kontsentratsiooniga saponiinilahust. Lähema ülevaate saamiseks kõne all oleva määramisviisi kohta, juhita- gu siinkohal tähelepanu L. Kofleri ja Ph. A. Adami ¹⁴⁾, samuti kui ka teiste varem tähendatud autorite töödele.

Võrdlemisi elavat tähelepanu on leidnud saponiinide määramisel ka n.-n. vere- želatiin-meetod, mida R. Fischer'i ja L. Berthold'i ³⁾ poolt viimistletult toi- mitakse järgmiselt: Mikroskoobi alusklaasile asetatakse 4 katteklaasi-kildu nii, et need moodustavad umbes 18 mm kandipikkused. Nende keskele pannakse veise- verest ja želatiinist ettenähtud viisil valmistatud vedelat vereželatiini nõnda palju, et pärast katteklaasi (18×18 mm) pealepanemist vaheruum katte- ja alusklaasi va- hel oleks napilt vereželatiiniga täidetud ja asetatakse siis veega jahutatavale plaadile. Pärast vereželatiini angumist valitakse luubi abil välja see katteklaasi kant, kus želatiin on jaotatud kõige ühtlasemalt ja pannakse tähendatud kandi juure, alus- klaasile uuritavast droogist valmistatud vedelikku, näit. dekokti, ja kaetakse siis teise katteklaasiga nii kinni, et üks pool sellest katab vedeliku ning teine poolt esi- mese katteklaasi. Uuritav vedelik valgub teise katteklaasi all laiali ja puutub kokku vereželatiiniga, kutsudes esile hämolüüsi, kui uuritav vedelik sisaldab saponiini.

Hämoluüsi jälgimist toimetatakse mikroskoobi abil, määrates okulaarmikro- meetriga kindlaks hämolüüsi pindala suuruse mm-tes 10-minutiliste vaheaegade järele. Tavaliselt toimetatakse hämolüüsi jälgimist 1½ tunni kestes, märkides saadud andmed üles, näit., kurve näol, mis annab teatud võrdleva väärtusega pilt- liku ülevaate uuritava materjali saponiini sisaldusest.

Et saada saponiinide määramisel võrdlevaid kvantitatiivseid andmeid, kasus- tasid Fischer ja Berthold kindla kontsentratsiooniga saponiinilahusega imbu- tatud ja seejärel kuivatatud filterpaberi ribasid. Nende toimel tekkinud hämo-

lüüsitulemusist vereželatiinis koostati kurved ja võrreldi viimaseid saponiintaimede üksikute organite toimel esile kutsutud hämolüüsitulemustega.

Saponiini määramisel vereželatiin-meetodiga juhtub sageli, et uuritav taim, saponiinilahus või-väljatõmme sisaldab peale saponiini veel teisi hämolüüsiva omadusega aineid. Siia kuuluvad, näit., destillitud vesi, eeterlikud õlid ja alkohol.

Mis puutub destillitud veesse, siis kasustatakse teda antud põhjusel saponiinide määramisel füsioloogilise kloornaatriumilahusena. On aga taimed enne lõigete valmistamist leotatud destillitud vees, siis kuivatatakse need enne määramist hoolikalt filterpaberiga.

Eeterlikest õlidest omavad hämolüüsiva toime Ol. Cinnamomi, Eucalypti, Caryophyllorum, Sinapis aether., samuti ka Citral, Eulmen ja Thymol, kuna Carvon, Cymol, Fenchon, Heliotropin, Vanillin, Ol. Anisi, Menthae, Camphorae ja Absynthi seda toimet ei oma (Fischer ja Berthold). Eeterlike õlide kõrvaldamiseks uurimismaterjalist käsitatakse seda eetriga, mis teadupärast lahustab eeterlikud õlid, ent ei lahusta saponiine.

Alkohol ei avalda kuni 10%-lises kontsentratsioonis olulist toimet vereželatiinile, ent suuremas kontsentratsioonis toimib ta hämolüüsivalt, ja seepärast on alkoholi eemaldamine määratavast taimmaterjalist ilmtingimata tarvilik, kui teda on kasustatud uuritava taime ekstraktimisel.

Hämolüüsivat toimet avaldab Fischer ja Bertholdi uurimuste järgi ka seebilahus vereželatiinile. Kui uuritav vesilahus vahutab, siis sisaldab ta kas saponiini või seepi. Saponiini jäljed on Kofler, Fischer ja Nevesely¹⁵⁾ järgi tõestatavad kapillaaranalüüsi teel, kusjuures riputatakse uuritavasse lahusesse kolesteriinibarjääriga ettenähtud filterpabeririba ja kapillariseeritakse. Saponiini seob end kolesteriiniga ja tõestatakse vereželatiinis pärast seose lagundamist keetmisel ksülooliga. Tähtis on seejuures, et filterpabeririba enne ksülooliga keetmist saab hästi destillitud veega pestud, asetades teda mitmeks tunniks destillitud vette rippuma, ja siis vesivannil kuivatatud. Seejärel lõigatakse ära alumine osa, s. o. kolesteriinibarjäär, ja keedetakse seda saponiini taastekkimiseks umbes 1 tunni kestes ksülooliga. Sellele järgneb põhjalik, korduv pesemine eetriga ja alles pärast eetri eemaldamist (uuriklaasis vesivannil väljaaurutamisel) võib filterpaberiribakest — kolesteriinitõket — asetada vereželatiini, sest nii ksülool kui ka eeter toimivad hämolüüsivalt ja tulevad seetõttu uurimismaterjalist täiesti kõrvaldada.

Saponiinide kvantitatiivseks määramiseks on tarvitatud peale eelpoolkirjeldatud meetode ka teisi määramisviise. Nii kasustas H. Hager sarsaparilladroogi väärtuse määramiseks esimesena meetodit, mis põhineb saponiini vahutamisevõimel. Seda määramisviisi on hiljem mitmed autorid viimistelnud ning uurinud, ent „vahuarvu“ määramine pole leidnud suuremat poolehoidu, sest on pandud tähele, et saponiini vahutamisevõime pole igal juhul võrdeline uuritava materjali saponiinisisaldusele.⁹⁾

S. de Luca, R. Kobert, H. Schlenz j. t. on kasustanud saponiinide kvantitatiivsel määramisel kalu, määrates kindlaks, missuguses kontsentratsioonis saponiin teatud aja — 1 tunni — kestes toimib kaladele surmavalt — „kalaindeks“. Samaks otstarbeks F. Neufeld ja S. Prowazek tarvitasid trüpanosoomi. Kuna saponiin toimib eraldatud konnasüdamele digitaalsele sarnaselt, on mõned uurijad (N. Tufanow j. t.) kasustanud konnasüdat ka saponiinide määramiseks.¹²⁾

Huvi pakuvad sel alal ka F. Ulzer'i¹⁶⁾ tähelepanekud. Lähtudes seisukohalt, et saponiinid glükosiididena sisaldavad mitmesuguseid taandavaid suhkruid, võttis tähendatud autor tunnusarvuna tarvitusele nende suhkrukomponentide taandamisvõime. Selleks keedeti saponiine teatud tingimustel soolhappega ja määrati siis kindlaks taandamisvõime Fehlingi lahusele. Vabanenud suhkru taandamisjõu nimetab autor „suhkruarvuks“ ja mõistab selle all d-glükoosi hulka grammides, mis võrdub 100 g-ist saadud suhkrukomponendi taandamisjõule (-võimele).

Nii oli saponaaria-saponiini keskmine suhkruarv 58,9, priimulasaponiini suhkruarv oli 49,5 ja toor-saponaariasaponiini 41,3.

Iseloomustavaks peab U l z e r saponiinidele ka „h ü d r o k s ü l a r v u“, mõistes selle all kaaliumhüdroksüüdi hulka milligrammides, mis kulub 1 g saponiiniga seosesse astunud atsetüülgrupi neutraalimiseks. Keskmiseks hüdroksüülarvuks priimulasaponiinile osutus 530, saponaariasaponiinile 675, toorsaponaariasaponiinile 680.

Analoogiliselt rasvadele määras sama autor saponiinides veel h a p p e - ja s e e b i s t u m i s a r v u : saponaariasaponiini keskmine happearv oli 10 ja seebistumisarv 38, priimulasaponiini happearv oli 50 ja seebistumisarv 90. Esiälgu tuleb aga eeltoodud saponiinide tunnusarvused identsuse suhtes võtta teatava reservatsiooniga, kuna uurimused sel alal jätkuvad, olles seega veel katsete ajajärgus.

Järgnevalt peatatagu saponiinide tõestamise juures karastavais jookides. H. S c h m i d t - H e b b e l 'i⁶⁾ poolt viimistletud K. B r u n n e r 'i meetodi kohaselt toimetatakse seda järgmiselt:

100 cm³ alkoholivabata jooki neutraalitakse eelkõige magneesiumkarbonaadiga ja lisandatakse eralduvast söehappest tekkinud vahu kõrvaldamiseks pisut alkoholi ja siis 20 g ammooniumsulfaati. Nii saadud selge vedelik loksutatakse vähemalt kaks korda fenoolilahusega (10 osa kristallilist fenooli sulatatakse madalal temperatuuril ja lisandatakse 1 osa destillitud vett), kasustades seda mõlemal korral 10 g. Kuna kihtide eraldumine toimub pikaldaselt, jäetakse segu jagamiselehtis järgmise päevani seisma. Ühendatud fenooli-väljatõmbed loksutatakse siis 50 cm³ vee ja 100 cm³ eetriga, lisandades vahu kõrvaldamiseks veel pisut alkoholi. Seejuures läheb fenool ühes teiste ainetega eetrisse üle, kuna saponiin jääb vesilahusesse. Niipea kui viimane on eraldunud ning selgunud, viiakse ta portselankausikesse üle ja aurutatakse traatvõrgul, väikese tule peal pikkamisi kuni vähese jäägini välja. Siis asetatakse kauss kuivatiskappi, kus jääk 30° juures kuivatatakse. Kuiva jääki tarvatakse seejärel saponiini tõestamiseks.

Teine saponiinide isoleerimisviis jookidest seisab selles, et joogile lisandatakse nõnda palju soolhapet, et vedeliku HCl sisaldus ulatub ligemalt 2,5%. Pärast soendamist vesivannil, vedelik filtritakse, lastakse jahtuda ja loksutatakse siis äädikeetriga välja. Seejärel pestakse äädikeetrit seni veega, kuni kaob soolhappereaktsioon, aurutatakse siis välja ja kasustatakse jääk saponiini teimimiseks. Ölle uuri-misel tuleb eelkõige kõrvaldada dekstriin. Selleks kuumutatakse ölu alkoholiga püst-jahutiga varustatud kolvis ja sadesunud dekstriin eemaldatakse filtrimisel.

Ühel või teisel viisil eraldatud saponiin teimitakse tavaliselt kahel viisil: 1) ühele osale jäägist lisandatakse kanget väävelhapet, kusjuures saponiin peab andma punase värvuse, mis muutub violettpunaseks; 2) teisele osale lisandatakse Fröhde reaktiivi (100 cm³ konts. H₂SO₄ + 1 g ammooniummolübdiaati), mis saponiiniga annab sinikasvioleti värvuse.

S c h m i d t - H e b b e l i tähelepanekute järgi on aga antud värvireaktsioonidega saponiine raske tõestada, sest eraldatud jääk pole küllalt puhas ja sisaldab saastaineid, mis värvuvad kontsentritud väävelhappes pruuniks ning kõrvaldavad seega teiste värvuste tekkimise. Sama nähe esinevat sageli ka siis veel, kui jääki atsetooniga veel kord puhastada, nagu seda soovitab B r u n n e r. Autor soovitab seepärast saponiini teimimisel jääki jagada kahte ossa, kusjuures väiksem osa lahustatakse vees ja siis tugevasti loksutatakse, tarbekorral lahust enne loksutamist filtrides. Tekib loksutamisel püsiv vaht, siis sisaldab teimitav vedelik tõenäolikkult saponiini. Teine osa jäägist lahustatakse füsioloogilises kloornaatriumilahuses (8,5‰) ja lisandatakse sellele mõni tilk umbes 10% punaste vereliblede suspensiooni füsioloogilises kloornaatriumilahuses. Järgneb vedeliku loksutamisel hämolüüs, s. o. muutub loksutav vedelik punaseks ning läbipaistvaks, siis tõestab see saponiini juuresolekut.

Jahus võib Schmidt-Hebbeli järgi saponiine määrata ka ilma erilise puhastamisprotsessita, kusjuures eetriga rasvast vabastatud jahu pärast kuivatamist loksutatakse füsioloogilise kloornatriumilahusega ja tsentrifuugitud väljatõmbele juurde lisatakse vereliblede-suspensiooni.

*

Kirjandus.

- 1) L. Kofler und G. Steidl: Archiv der Pharmacie 1932, lhk. 398—402.
- 2) W. Martius: I. Beiträge zur Kenntnis von Baccharis genistelloides Pers. 1933. (Baseli ülikooli väitek.).
- 3) R. Fischer und L. Berthold: Sonderabdruck aus der „Pharmazeut. Presse“, Oktober 1933.
- 4) L. Kofler und G. Steidl: Archiv der Pharmacie 1934, lhk. 300—312.
- 5) A. Tomingas: Pharmacia nr. 8, 1934, lhk. 197—211.
- 6) H. Schmidt-Hebbel: Pharmazeut. Zentralh. 1935, lhk. 333—335.
- 7) A. Tschirch: Handbuch der Pharmakognosie Bd. II, 1917, lhk. 1497.
- 8) Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis, Bd. II, 1930, lhk. 659.
- 9) R. Wasicky: Oesterr. Chemiker-Ztg. 1931, 34, lhk. 44.
- 10) L. Kofleri järgi: G. Kleins Handbuch d. Pflanzenanalyse 1932, lhk. 1107.
- 11) Z. Kitasato und Ch. Sone: Acta phytochim. 1933, 7, 1.
- 12) O. Dafert: Sonderabdruck aus „Scientia Pharmaceutica“ 1934, lhk. 2 j. t.
- 13) L. Kofler: Die Saponine, Wien 1927, lhk. 80 j. t.
- 14) L. Kofler und Ph. A. Adam: Archiv der Pharmacie 1927, 624.
- 15) L. Kofler, R. Fischer und H. Newesely: Archiv der Pharmacie 1929, 398.
- 16) F. Ulzer: Pharmazeutische Zentralh. 1935, lhk. 119.
- 17) M. Bauer: Sonderabdruck aus „Scientia Pharmaceutica“ 1934, lhk. 22—35.

B

20989
i 204500527

Kirjasto

- 1) L. Koller und G. St. (3): Lehrb. der Pharmazie 1904, 124, 201-202.
- 2) W. Kollmann & Hartog: zur Kenntnis der Reaktion piperidinischer Amin. (1904) Monat. chem.
- 3) E. Fischer und J. Fawcett: Abhandlung zur der Pharmazie (1904) Monat. chem.
- 4) L. Koller und G. St. (3): Lehrb. der Pharmazie 1904, 124, 201-202.
- 5) A. Fischer: Pharmazie, 1904, 124, 201-202.
- 6) A. Fischer: Pharmazie, 1904, 124, 201-202.
- 7) H. Fischer: Pharmazie, 1904, 124, 201-202.
- 8) A. Fischer: Pharmazie, 1904, 124, 201-202.
- 9) L. Koller: Pharmazie, 1904, 124, 201-202.
- 10) L. Koller: Pharmazie, 1904, 124, 201-202.
- 11) L. Koller: Pharmazie, 1904, 124, 201-202.
- 12) L. Koller: Pharmazie, 1904, 124, 201-202.
- 13) L. Koller: Pharmazie, 1904, 124, 201-202.
- 14) L. Koller: Pharmazie, 1904, 124, 201-202.
- 15) L. Koller: Pharmazie, 1904, 124, 201-202.
- 16) L. Koller: Pharmazie, 1904, 124, 201-202.
- 17) L. Koller: Pharmazie, 1904, 124, 201-202.