

# Dawne roślinne źródła jodu i naturalne preparaty jodowe

Jacek Drobnik

Katedra i Zakład Botaniki Farmaceutycznej i Zielarstwa, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach

Adres do korespondencji: Jacek Drobnik, Katedra i Zakład Botaniki Farmaceutycznej i Zielarstwa, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, ul. Ostrogórska 30, 41-200 Sosnowiec, e-mail: drobnik@onet.pl

## Former plant sources of iodine and natural iodine preparations

Several species of plants, mainly seaweeds and marine flowering plants, were used as sources of iodine (discovered there in 1811) for pharmaceutical purposes. Irrespectively, many a preparation of marine organisms (algae, sponges, crabs) has been accurately and successfully used in curing the goitre not later than since 17th century, without relationship of their medicinal action to the iodine content. This paper focuses on the list of iodine-supplying plant species in use since its discovery until the end of 19<sup>th</sup> century.

**Keywords:** iodine, goitre, materia medica, history of herbal medicines.

© Farm Pol, 2010, 66(7): 488-494

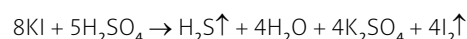
## Wstęp

Pierwiastek jod odkryto podczas wytwarzania sody z glonów. W celu jej otrzymania spalano te rośliny morskie, a ich popioły moczo w wodzie. Powstały tak roztwór cedzono i odparowywano gotując [1]. Tę metodę stosowano nie później niż w II połowie XVII w. Jej XIX-wieczna modyfikacja polegała na obgotowywaniu w wodzie popiołu [2] i odciedzeniu odwaru.

We Francji przerabiano w ten sposób popioły glonów atlantyckich. Uniezależniło to gospdarkę francuską od dostaw sody z Hiszpanii i innych krajów śródziemnomorskich, gdzie pozyskiwano ów strategiczny naówczas surowiec z popiołów różnych nadmorskich i solniskowych roślin kwiatowych [3]. We Francji glony zbierano wzdłuż oceanicznych wybrzeży Bretanii i zachodnich wybrzeży Normandii. Otrzymana z nich soda niewiele tylko ustępowała sodzie śródziemnomorskiej [4]. Sodę normandzką nazywano *varec*, która to nazwa weszła przejściowo do XIX-w. farmacji [5] (od fr. *varec* i *varech* – wodorost); niem. *Varech* [6], pol. *warek* [7].

## Odkrycie i początki badań jodu

Fabrykacją sody z glonów zajmował się w Paryżu farmaceuta Bernard Courtois (1777–1838). W 1811 [6], a wg niektórych źródeł w 1812 r. [8, 9], podczas czyszczenia urządzeń służących do jej wyrobu, zauważył, że resztki i zabrudzenia zawierające sodę potraktowane stężonym kwasem siarkowym wydzielają fioletowe opary. Dziś wiemy, że zachodzi wówczas reakcja zgodna z równaniem:



Courtois stwierdził, że opary resublimują na zimnych ściankach naczyń laboratoryjnych, tworząc ciemnobrunatne potyskujące kryształki [3]. Samo zjawisko resublimacji było już znane chemikom i farmaceutom, gdyż podobnie zachowują się opary siarki tworząc tzw. kwiat siarczany (*flos sulphuris*) oraz pewne wydzieliny roślinne: żywica o nazwie anime, która w czasie długiego przechowywania w temperaturze pokojowej tworzy samorzutnie nalot o nazwie recepturowej *flos anime* – kwiat anime, a także *flos benzoini* – jest to resublimat żywicy benzoosowej, powstały po jej ostrożnym podgrzewaniu [10].

Fioletową substancję od roku 1813 badali francuscy chemicy, m.in. Gay-Lussac [8], i ustalili, że jest to pierwiastek chemiczny, i że jego własności są analogiczne do chloru. Początkowo nadano mu nazwę *substantia x*, następnie *gas violaceus* – łac. fioletowy gaz, aż wreszcie *iodum* (od gr. *ion* – fiołek lub gr. *iodes* – fioletowy, fiołkowy) [6] w związku z barwą oparów. W farmacji przyjęły się dla jodu początkowo aż trzy nazwy: *iodium*, *iodum* i *iodina* [11].

Metodą Courtoisa otrzymywał następnie jod angielski chemik Humphry Davy i w 1814 r. wykrył bądź potwierdził go w następujących gatunkach glonów

(w dalszej części pracy w nawiasach kwadratowych zamieszczam stare nazwy gatunkowe podane w cytowanych źródłach) [12]:

- nieustalony takson o wieloznacznej nazwie [= *Fucus filiformis*],
- *Dictyopteris polypodioides* (DC.) Lamour. [= *Fucus membranaceus* Stackh.],
- *Padina pavonica* (L.) Lamour. [= *Ulva pavonia* (L.) L.; *Fucus pavonicus* L.],
- *Phycodrys rubens* (L.) Batters [= *Fucus rubens* L.],
- *Plocamium cartilagineum* (L.) P. S. Dixon [= *Fucus cartilagineus* L.],
- *Ulva linza* L.

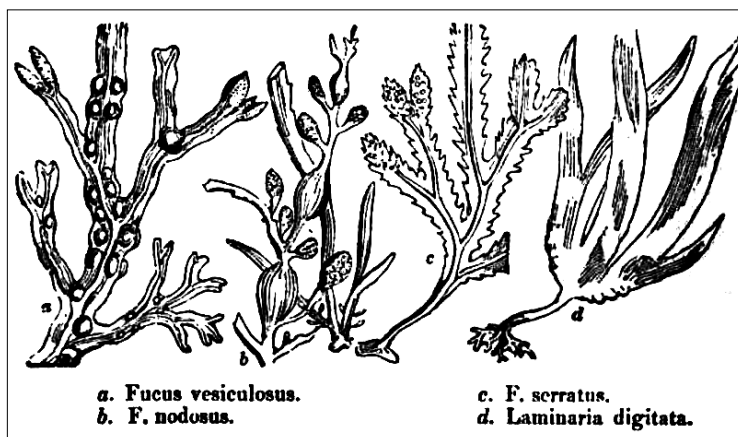
Poszukiwania jodu w roślinach morskich kontynuował angielski chemik Fyfe i stwierdził go w:

- *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jol. [= *Fucus nodosus* L.] (**rycina 1b**),
- morskczyn piłkowany *Fucus serratus* L. (**rycina 1c**),
- listownica palczasta *Laminaria digitata* (Huds.) Lamour. [= *Fucus digitatus* Huds.] (**rycina 1d**),
- *Porphyra umbilicalis* Kützinger [= *Ulva umbilicalis* L.],
- *Rhodymenia palmata* (L.) Grev. [= *Fucus palmatus* L.]
- oraz w *Conferva* sp. [12] (z taksonu tego wyodrębniono już w XIX szereg węższych rodzajów).

Były to badania jakościowe, jednakże dostarczyły Fyfe'owi pierwszych obserwacji ilościowych: z niektórych bowiem substratów z trudem, z innych wcale nie dało się wydzielić jodu tą metodą. Ustalił, że spośród wymienionych glonów najwięcej jodu zawiera plecha listownicy palczastej *Laminaria digitata*. Natomiast warto podkreślić, że badanie plechy morskczynu pęcherzykowatego *Fucus vesiculosus* L. na obecność jodu zakończyło się niepowodzeniem, czym potwierdził podobne nieudane próby znalezienia go w tym gatunku prowadzone niezależnie przez innych badaczy w latach 1815–1816.

Następnie Fyfe poszukiwał jodu w kilku roślinach nadmorskich (wydmowych) – podobnie bez rezultatu. Dziś wiemy, że podana reakcja wydzielania jodu z popiołu kwasem siarkowym jest mało czuła. Ówczesni chemicy wykrywali dzięki niej jod tylko organoleptycznie – poprzez stwierdzenie barwy oparów, a gdy to zawodziło, starali się wyczuć jego charakterystyczny duszący zapach. Podobnie mało czuła (w przypadku badania organizmów żywych) jest reakcja jodu ze skrobią – także opiera się na obserwacji barwy, która może być maskowana przez barwniki zwierzęce bądź roślinne zawarte w badanych obiektach lub produktach ich przetworzenia.

Podanym sposobem Fyfe nie wykazał jodu także w zwierzętach morskich (ostrygach, koralowcach), ani nawet w stężonej wodzie morskiej. Jedynie popiół z gąbek dał pozytywną reakcję, co następnie Fyfe'a dało podstawę uważać gąbki za morskie rośliny. Obecność jodu w gąbkach była głosem w sporze



Rycina 1. Niektóre glony jododajne na litografii z 1839 r. [52]

o zaliczenie tych słabo naówczas poznanych organizmów do Linneuszowskiego królestwa roślin – *Regnum Vegetabile*.

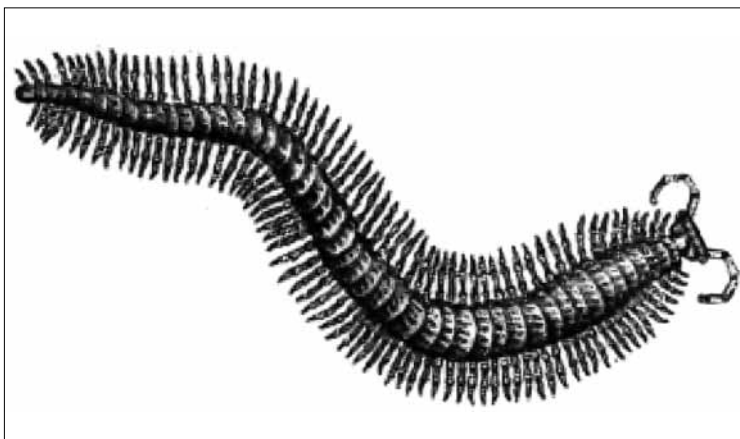
Fyfe badał nie tylko popioły tkanek, ale także wykrył jod w zagęszczonych odwarach z plechy morskczynu piłkowanego *F. serratus* i w odwarze z kauloidów (łodygokształtnych części plech) listownicy [12].

Badacz ten nie zdawał sobie jeszcze sprawy z dwóch zjawisk biologicznych znanych nam dzisiaj:

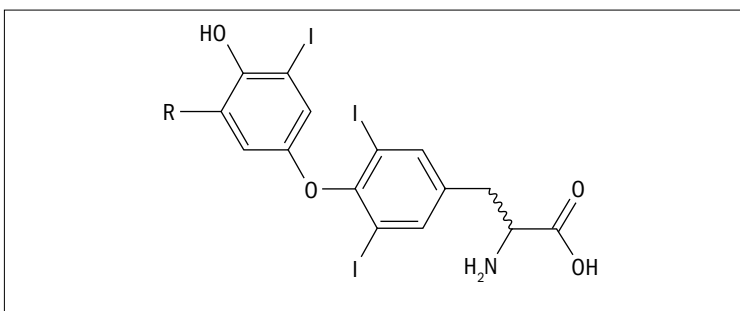
- wszystkie mikroelementy wykrywalne w ciałach organizmów morskich, w tym jod, zostały przez nie pobrane ze środowiska zewnętrznego, np. wody morskiej, i występują w komórkach w stężeniu znacznie większym niż w otoczeniu;
- zawartość jodu, jak i innych pierwiastków, w tkankach jest specyficzna gatunkowo – jedne organizmy kumulują więcej, inne mniej danego mikroelementu.

Rozporządzając prostymi metodami próbowano poszukiwać tego pierwiastka, kierując się innymi przestankami: barwą lub zapachem świeżych bądź wysuszonych roślin. Na przykład na temat lądowego porostu z gatunku *Pygmaea pumila* (Huds.) Kuntze [= *Fucus pygmaeus* Lightfoot], rosnącego też na skałach nadmorskich i uważanego początkowo za glon, Geiger [13] jeszcze w 1830 r. pisał: „jod powinien występować w tej roślinie w dużej ilości. Zapach tej rośliny jest duszący, bardzo przypominający zapach jodu. Mają go też porosty (...). Podejrzewam, że musi go zawierać gatunek *Physcia caesia* (Hoffm.) Hampe ex Fűrnr. [= *Lichen caesius* Hoffm.]”. Geiger uważał, że jod występuje też w plezje porostu *Rocella tinctoria* DC. [= *Lichen roccella* L.], a to na podstawie jej liliowo-fioletowej barwy. W obu przypadkach pomylił się; stwierdzono mianowicie, że

Pierwiastek jod odkryto podczas wytwarzania sody z glonów. W celu jej otrzymania spalano te rośliny morskie, a ich popioły moczo w wodzie. Powstały tak roztwór cedzono i odparowywano gotując. Tę metodę stosowano nie później niż w II połowie XVII w. Jej XIX-wieczna modyfikacja polegała na obgotowywaniu w wodzie popiołu i odcedzeniu odwaru.



Rycina 2. *Julus foetidissimus* Savi, litografia z monografii autorstwa Saviego [51]



Rycina 3. Trójiodotyronina (R=H) i tyroksyna (R=I)

lilowe zabarwienie tego ostatniego porostu nie jest powodowane przez jod, lecz rozpuszczalny w wodzie i zdolny do rekrytalizacji barwnik o dawnej nazwie polskiej *orselka* [7] (łac. *orchilla*), natomiast za zapach i kolor porostów odpowiada cała gama specyficznych dla nich metabolitów wtórnych nazywanych łącznie kwasami porostowymi.

Spośród porostów jod wykryto np. w plechach tarczownicy islandzkiej *Cetraria islandica* (L.) Ach. [6].

### Jod w ciałach zwierząt

Fakt występowania jodu w organicznym szkielecie gąbek morskich był znany już od czasu prac Fyfe'a [14].

Wspomniana reakcja barwna jodu ze skrobią przyniosła ciekawe odkrycie w roku 1827 – wykryto jod w ciele lądowego wija z gatunku *Julus foetidissimus* Savi (rycina 2) następującym sposobem: żółty cuchnący płyn, jaki to zwierzę wydziela z ciała zaniepokojone, zabarwił skrobię na granatowo [8, 15]. Odkrycie to odbiło się szerokim echem – wzmiankę tę przedrukowano obficie w wielu ówczesnych europejskich rocznikach chemii i farmacji. Wysokie stężenie jodu wykazano tu bowiem w ciele zwierzęcia żyjącego

z dala od morza. Pierwsze doniesienia o jodzie wykrytym w ciałach bezkręgowców morskich pochodzą najprawdopodobniej dopiero z lat 40. XIX w. [16].

W połowie XIX w. wykryto jod w wątrobach ryb morskich i w tranie (*Oleum jecoris*) [9] oraz w surowcu leczniczym o nazwie chrzęsto, czyli mech irlandzki (*muscus irlandicus*) – czyli plesze glonu *Chondrus crispus* Stackh. [2]. Skutkiem tego stwierdzano dalej jod jako zanieczyszczenie pozyskanego żeń karageenu (*carrageen*) [17].

Związki jodu w tarczycy odkrył w 1895 r. niemiecki chemik Eugen Baumann (1846–1896) [3]. Strukturę chemiczną jej hormonów poznano znacznie później. Tyroksyna została odkryta i zidentyfikowana w 1919 r. [18], zaś trójiodotyroninę opisano dopiero w 1951 r. [19]. Część cząsteczki trójiodotyroniny ( $T_3$ ) zawiera 3, a tyroksyny ( $T_4$ ) – 4 atomy jodu (rycina 3).

### Rozwój wiedzy o występowaniu jodu w roślinach

Do około 1850 r. zdołano czulszymi już metodami wykryć jod także w coraz większej liczbie organizmów lądowych, zaś jedną z pierwszych roślin kwiatowych, w której stwierdzono ten mikroelement w ilości, która pozwalałaby traktować tę roślinę jako jego potencjalne źródło, była zbadana w 1844 r. cebula morska *Drimia maritima* (L.) Stearn [= *Scilla maritima* L.] [20]. Wcześniej Fyfe bezskutecznie badał pod tym kątem 6 gatunków roślin i 1 gatunek grzyba z wydm nadmorskich. Na początku lat 40. XIX w. doniesiono też o jodzie w plesze glonu *Chondracanthus acicularis* (Roth) Fredericq [= *Fucus acicularis* Wulfen] i w roślinie kwiatowej z gatunku sodówka nadmorska *Suaeda maritima* (L.) Dumort. [= *Salsola maritima* M. Bieb.] [16].

W latach 30. XIX w. wykrywano jod w wodach mineralnych Austrii i Bawarii [15]. Wreszcie około roku 1850 doniesiono, że jod w ilościach zaledwie wykrywalnych zawiera sama woda morska [1], czego nie udawało się dowieść Fyfe'owi.

A zatem do połowy XIX w. źródłem jodu dla celów chemicznych i farmaceutycznych były wyłącznie organizmy żywe. W 1855 roku odkryto, że związki jodu towarzyszą obficie pokładom saletry chilijskiej ( $\text{NaNO}_3$ ), występującym pod pustynią Atacama w Chile, skutkiem czego pozyskiwanie jodu z roślin zostało niemal zarzucone [3]. Ponownie glony, jako źródło jodu, zaczęto eksploatować w Japonii i w ZSRR w połowie XX w. [3] z surowca o nazwie kelp, opisanego niżej.

### Gatunki roślin dostarczające jodu

Literatura XIX-wieczna wymienia liczne gatunki roślin, w których wykryto obecność jodu. Doniesienia o obecności związków jodu w danym gatunku rośliny

Związki jodu w tarczycy odkrył w 1895 r. niemiecki chemik Eugen Baumann (1846–1896). Strukturę chemiczną jej hormonów poznano znacznie później.

Tyroksyna została odkryta i zidentyfikowana w 1919 r., zaś trójiodotyroninę opisano dopiero w 1951 r. [19]. Część cząsteczki trójiodotyroniny ( $T_3$ ) zawiera 3, a tyroksyny ( $T_4$ ) – 4 atomy jodu.

są bardzo liczne w literaturze z lat 1815–1900. Nie należy ich jednak utożsamiać z informacjami o stosowaniu danego gatunku jako surowca jodowego w praktyce farmaceutycznej. Sam pierwiastek wzbudzał w I połowie XIX w. żywe zainteresowanie dzięki łatwości otrzymywania (można było go wydzielić w znacznych ilościach z nie najtrudniej dostępnych surowców roślinnych, stosując sprzęt znajdujący się w każdej ówczesnej aptece) i dzięki licznym, łatwo obserwowalnym efektom farmakologicznym, jakie jod i jego związki wywierał podany zarówno zewnętrznie, jak i wewnętrznie.

W latach 20. XIX w. otrzymywano jod w aptece wg następującego przepisu farmakopealnego: sodę z morskich zalewano nadmiarem stężonego kwasu siarkowego. Mieszaninę gotowano w retortie szklanej, na której szyjce otrzymywano kryształy w formie igieł lub łusek. Zebrane kryształy przemycano w małej ilości wody źródłanej i suszono w cieple [11]. Dzięki temu przekonano się jednak, że tylko niektóre rośliny były optycznymi źródłami jodu dla farmacji i dla syntezy chemicznej.

Już od lat 30. XIX w. datuje się szersze wprowadzanie jodu do terapii i, jak to zwykle bywa, jego zastosowanie było zgoła inne od ludowego (przeciw woli – patrz dalej). W 1837 r. Dierbach [15] nadal pisał o nim *nowy środek leczniczy*, ale już Weinberger w roku 1855 wymienia liczne preparaty: nalewkę jodową *Tinct. jodi*, z zastosowań zewnętrznych kąpiele jodowe, maści i plastry (naskórnice, drażniące), wewnętrznie proszki i pigułki, a nawet papierosy jodowe, mające leczyć drogi oddechowe (gruźlica) [21].

Jodu dostarczały w praktyce laboratoryjnej i aptecznej dość liczne gatunki roślin (i ani jedno zwierzę). Najważniejsze z nich to glony (niektóre przedstawia **rycina 1**), prócz tego kilka roślin kwiatowych. Rodzaj surowca możemy w każdym przypadku przyjąć jako ziele *herba*, zaś u glonów jest nim plecha. Poniższy wykaz jest próbą zestawienia roślin surowcowych na podstawie jednoznacznych wzmianek w źródłach, że dany gatunek bądź surowiec *dostarczał jodu*, a nie tylko go *zawierał*.

#### A. Glony morskie:

- *Halidrys siliquosa* (L.) Lyngbye [= *Cystoseira siliquosa* (L.) Agardh, *Fucus siliquosus* L.],
- *Fucus ceranoides* L.,
- *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jol. [= *Fucus nodosus* L.; *Ozothallia nodosa* (L.) Decaisne et Thuret],
- morskich piłkowany *Fucus serratus* L. [7, 22, 23],
- morskich pęcherzykowaty *Fucus vesiculosus* L. (np. [24] – **rycina 1a**). Większość dzieł farmaceutycznych, w tym liczne farmakopee, od II poł. XIX w. wymienia tylko ten gatunek, wcale nie najważniejszy w jod. Najwięcej jodu spośród morskich zawiera *F. serratus* [7] (por. **tabela 1**),

**Tabela 1.** Względna zawartość jodu w plechach brunatnic morskich [6]

Gatunki	zawartość jodu względem <i>L. digitata</i>
<i>Laminaria digitata</i> (Huds.) Lamour.	100
<i>Saccorhiza polyschides</i> (Lightfoot) Batters [= <i>F. bulbosus</i> Huds.]	65
<i>Saccharina latissima</i> (L.) C. E. Lane et al. [= <i>F. saccharinus</i> L.]	35
<i>Fucus serratus</i> L.	15–20
<i>Ascophyllum nodosum</i> (L.) Le Jol. [= <i>F. nodosus</i> L.]	15–20
<i>Fucus vesiculosus</i> L.	15–20

- gronorość pływający *Sargassum natans* (L.) Gailon [= *S. bacciferum* (Turner) Agardh] oraz
- gronorość z gatunku *S. vulgare* Agardh [7, 22, 23],
- *Alaria esculenta* (L.) Grev. [= *Fucus esculentus* L.] [25],
- *Himanthalia lorea* (L.) Lyngbye – „daje wiele jodu” [7].

Surowcem pochodzenia glonowego jest też **kelp**. Stanowi go mieszanina plech makroskopowych brunatnic (glonów), w której występują liczne gatunki macierzyste:

- listownica japońska *Laminaria japonica* Areschoug [= *Saccharina japonica* (Areschoug) Lane, Mayes, Druehl et Saunders],
- listownica palczasta *L. digitata* (Huds.) Lamour.,
- wielkomorszcz gruszkonośny *Macrocystis pyrifera* (L.) Agardh, rzadziej i inne:
- *Padina pavonica* (L.) Thivy [= *Zonaria pavonia* Agardh],
- ulwa sałatowa *Ulva lactuca* L.,
- *Fucus pygmaeus* Lightfoot,
- *Phyllostylus membranifolius* (Goodenough et Woodward) Kützing [26],
- morskich pęcherzykowaty *Fucus vesiculosus* L. [27]

i zapewne jakieś dalsze (domieszki) nieidentyfikowane do gatunków. Już w XIX w. słowo *kelp* oznaczało surowiec, którym były przeznaczone do spalania pechy brunatnic [12]. Nazywano tak też sam popiół jako produkt ich spalania. Stopniowo wprowadzano dalsze brunatnice jako źródło kelpu; z tego powodu dawna ang. nazwa morskich pęcherzykowatego *Fucus vesiculosus* brzmi *kelpware* [28]. W języku angielskim nazwa *kelp* rozszerzyła przejściowo swe znaczenie z glonów na surowce z dwóch roślin kwiatowych: ziele sodówki nadmorskiej *Suaeda maritima* A. Gray oraz ziele solanki kolczystej *Salsola kali* L. – z ich popiołów pozyskiwano jednak zasadniczo sodę [29, 30]. W farmacji amerykańskiej *kelp* nazywano też z japońska

W 1855 roku odkryto, że związki jodu towarzyszą obficie pokładom saletry chilijskiej (NaNO<sub>3</sub>), występującym pod pustynią Atacama w Chile, skutkiem czego pozyskiwanie jodu z roślin zostało niemal zarzucone. Ponownie glony, jako źródło jodu, zaczęto eksploatować w Japonii i w ZSRR w połowie XX w. z surowca o nazwie *kelp*.

kombu (w języku japońskim kombu i konbu jest elementem nazw jadalnych plech kilku gatunków glonów z rodzaju listownica *Laminaria* Lamour.) [31].

## B. Mszaki

Wymienia się następujące wątrobowce jododajne:

- *Diplophyllum albicans* (L.) Dumort [= *Jungermannia alba* L.; *J. albicans* L.] [6, 26] i
- *Aneura pinguis* (L.) Dumort [= *J. pinguis* L.] [26].

Informacja nader osobliwa, gdyż są to drobne rośliny, w dodatku stosunkowo rzadko występujące, trudne do odszukania i rosnące zwykle w matych skupieniach (darniach). Do Linneuszowskiego, szerokiego dawniej, rodzaju *Jungermannia* L. zaliczano początkowo jednak znaczną ilość wątrobowców liściastych.

## C. Rośliny kwiatowe

- surowiec o nazwie **pilae marinae** – łac. ‘piłki morskie’. Sama nazwa *pilae marinae* pada najdawniej w dziele Fabera z 1692 r. [32]. Surowcem tym było zasadniczo ziele zostery morskiej *Zostera marina* L. [33, 34]. *Zostera* to słonowodna roślina kwiatowa występująca także w Bałtyku (jej ziele w Polsce nazywane jest potocznie *trawą morską*). Rzadziej

rozpoznawano w tym surowcu części dalszych pokrewnych gatunków: *Posidonia oceanica* (L.) Delile [= *Z. oceanica* L.], [24, 27] i *Cymodocea aequorea* Koen. et Sims. [= *Z. mediterranea* DC.], [7, 26]; są to rośliny zachodnio- i południowo-europejskie. Surowiec o nazwie *pilae marinae* stanowią w sensie morfologicznym korzenie i włókniste pozostałości ulistnionych pędów wyrzucane przez fale morskie w czasie sztormów i toczone po plaży przez wodę i wiatr. Pod wpływem tych oddziaływań ziele przyjmuje w sprzyjających okolicznościach postać kul o średnicy do 20 cm. Stąd identyczne znaczeniowo nazwy surowca w języku niemieckim: *Meerbälle* i *Seebälle* [34]. Niewykluczone, że w surowcu znajdowała się również czasami rzadka, nieodróżniana pokrewna zostera *Nolta Z. noltii* Hornem. Trommsdorff (1809) opisał je następująco: *Żółte, żółtobrzęzowe, bardzo lekkie okrągłe lub podłużnie-okrągłe [jajowate] piłki bez zapachu i smaku. Znajduje się je nad dużymi morzami i na brzegach Bałtyku. Składają się prawdopodobnie z włókien wodorostów, zostery [niem. Meerriemen] i innych roślin morskich [35].* Czerwiakowski tak opisuje piłki morskie: *szczytki liści szczecinowate, pozbijane batwanami morskimi w bryły lekkie, cisawo-pltowe, niekiedy wielkości pięści, stanowią tak zwane gałki morskie – pilae marinae (...), tyle przedtem zalecane we*

wolu, zotzach i wyrzutach skórnych, a to z powodu, że zawierają w sobie dość znaczną ilość jodu i bromu [7], wskazując gatunki macierzyste: *Z. marina*, *C. aequorea* i *P. oceanica*. Cisawo-pltowe zabarwienie przyjmował ten surowiec pod wpływem wysuszenia się na słońcu (rozkład chlorofilu) i gnicia.

- ziele (czy także kłącza?) patki wąskolistnej *Typha angustifolia* L. [= *T. elatior* Boen.] (i prawdopodobnie także częstszej od niej patki szerokolistnej *T. latifolia* L.), a także patki drobnej *T. minima* Funck ex Hoppe [26].
- ziele sodówki nadmorskiej *Suaeda maritima* A. Gray i solanki kolczystej *Salsola kali* L. podane wyżej pod hasłem *kelp*.

Znamienne jest, że niektóre dzieła farmaceutyczne oraz opracowania popularne i podręczniki farmacji wymieniają jako źródło jodu morskich pęcherzykowatych *Fucus vesiculosus* (**rycina 1a**), a jest to jedno z najuboższych jego źródeł. Zawartość jodu w glonach dość dobrze oszacowano już w połowie XIX w. [6]. Względną jego zawartość w odniesieniu do plech listownicy zestawia **tabela 1**.

## Ludowe zastosowanie surowców bogatych w jod i ich porzucenie

Morskizyny nie były wykorzystywane leczniczo w Europie przed I połową XVIII w. Opis morskizyny jako surowca leczniczego i preparatów zeń sporządzonych – zwęglonych plech (*Aethiops vegetabilis*) i galaretowatego odwaru (dziś pod nazwą *decoctum Fuci*) – podał Russel w rozprawie pt. *De take glandulari* wydanej w 1750 r. Preparat o nazwie *Aethiops vegetabilis* (dosł. ‘Murzyn roślinny’ z powodu ciemnej barwy) otrzymywano przez długotrwałe prażenie glonów w zamkniętym naczyniu. Otrzymywany w ten sposób popiół stosowano jako czarny barwnik, a jeszcze w I poł. XIX w. wewnątrznie w chorobach płuc [27]. Sporządzano go też z piłek morskich [27]. Znacznie wcześniej stosowano jednak analogiczny zwęglony preparat z gąbek. Popiół z prażonych gąbek morskich wprowadził do lecznictwa europejskiego Arnaud de Villeneuve pod koniec XIII w. [36].

Wole tarczycowe nazywano początkowo w medycynie *botium*, *scrofula*, *bronchocoele* i *struma*, stabo odróżniając je od guzów na szyi innego pochodzenia; obecnie medycyna stosuje nazwę *struma* lub rzadko *gutteria*. Związki jodu, jakkolwiek długo nierozpoznawane w surowcach leczniczych, były trafnie stosowane w tej chorobie tarczycy. Zdradza to skład, nazewnictwo i przeznaczenie pewnych złożonych preparatów leczniczych (*composita*), jakie odnajdujemy w dawnych źródłach. Na przykład *Dispensatorium wiedeńskie* z 1729 r. wymienia *Pulvis strumalis* – proszek przeciw woli o następującym składzie [37]:

Rp. *Spongiae combustae* gąbki morskie spopielone  
*Pilae marinae tostae* piłki morskie spalone

W latach 20. XIX w. otrzymywano jod w aptece wg następującego przepisu farmakopealnego: sodę z morskizynów zalewano nadmiarem stężonego kwasu siarkowego. Mieszankę gotowano w retortie szklanej, na której szyjce otrzymywano kryształy w formie igieł lub tusek. Zebrane kryształy przemywano w małej ilości wody źródlanej i suszono w ciepłe. Dzięki temu przekonano się jednak, że tylko niektóre rośliny były optymalnymi źródłami jodu dla farmacji i dla syntezy chemicznej.

*Ossa sepiae* „kości” mątwy [tj. wapienny pancerz mątwy]

*Piperis longi* pieprz dtugi

*Piperis nigri* pieprz czarny

*Zinziberis* imbir

*Cinnamomi* cynamon

*Salis gemmae* sól rodzima

*Radicis pyrethri* korzeń bertramu

*Gallarum* galasy

*Lapidis spongiae* pumeks

*ana unciam unam* po jednej uncji (**rycina 4**).

Składniki te proszkowano, mieszano i zalecano przeciw wolu i skrofułom na szyi. Jak widzimy, trzy pierwsze składniki to surowce z morza. Zawiera je większość przepisów cytowanych w źródłach XVII- i XVIII-wiecznych.

Schenfelder w komentarzu do *Farmakopei Augustiańskiej*, wydanym w roku 1678, tak pisze o tym preparacie: *Botium reprimat, ac incipientes collis scrophas non tamen malignas discutit: ad strumas insuper abolendas reiterata saepius ejus assumptione, feliciter exhibetur drachma semis in pane sicco luna decrescente per 14 dies.* – Powstrzymuje wole, a także powstające obrzęki szyi, jednak nie usuwa złośliwych: przy wolu ponadto ma niszczyć ponowne [nawracające wole] przy częstszym jego przyjmowaniu, pomyślnie ma być podawane pół drachmy, w suchym chlebie, przy księżycu malejącym [podczas ostatniej kwadry] przez 14 dni [38].

Czasem spotykamy nazwę *Pulvis ad strumas* – proszek na wole, np. w bawarskiej *Farmakopei królewskiej* Zwelfera z 1668 r. [39]. Nieco zmieniony, już XVIII-w. preparat, *Pulvis ad strumas Argentoratensium* – proszek na wole strasburczyków zawierał jeszcze czwarty interesujący surowiec: *cortices cancrorum* – pancerze raków [40], być może zatem morskich homarów albo krabów (łac. *cancer* znaczy zarówno krab, jak i rak). Natomiast receptura *pulvis ad strumas* w dyspensatorium Lewisa [41] z 1778 r. zawiera prócz spalonej gąbki składnik o ang. nazwie *coralline* – prawdopodobnie morski glon z gatunku *Corallina officinalis* L., zwany też *mchem koralowym* – łac. *muscus corallinus*. Uchodził za skuteczny [41].

Skład innego preparatu, do stosowania zewnętrznego – *emplastrum ad strumas* – plaster na wole, podany we wspomnianym *Dispensatorium wiedeńskim* [37] pokazuje jednak, że nie zawsze pamiętano o tym, który składnik odpowiada za oczekiwane działanie lecznicze. Ów plaster nie zawiera bowiem surowców z żadnego organizmu morskiego.

W XIX w. pisano, że popiół gąbek używano przeciw wolu „w dawnych czasach”, więc ich stosowanie było już całkowicie zarzucone. Co prawda, farmakopea holenderska z 1824 r. wspomina jeszcze spopielone piłki morskie jako lek na wole [33], lecz o tym samym surowcu wybitni farmakogności swoich czasów – Tromsdorff (już w 1806 r.) i Dierbach (w 1819 r.) pisali, że

## PULVIS STRUMALIS.

℞. Spongiæ combustæ

Pilæ marinæ tostæ

Offis sepiaë

Piperis longi

Nigri

Zinziberis

Cinnamomi

Salis gemmæ

Radicis pyrethri

Gallarum

Lapidis spongiæ ana unciam

unam,

Pulverisentur, & exactè misceantur.

*Ad strumas & scrophulas abigendas iteratus usus conducit.*

Rycina 4. Receptura proszku przeciw wolu z 1729 r. [37]

jest przestarzały [35, 42]: *Niegdyś używano ich w stanie spalonym przeciw wolu, a teraz stały się całkowicie zapomniane* [35]. Spadek zainteresowania tymi specyfikami można by tłumaczyć coraz szerszym wykorzystaniem samego jodu i jego związków w terapii różnych chorób, dzięki czemu zapadalność na wole tarczycowe musiała spadać. Ziele zostery stosowano nadal już tylko do krycia dachów i jako dobry nawóz [43] – wzmiankę taką znajdujemy już w 1803 r.

Jednak mimo wprowadzenia jodu do XIX-w. terapii, nie wiązano dostarczenia go organizmowi z leczeniem wola. Świadczy o tym utrzymywanie się przepisów na *pulvis strumalis* w wielu farmakopeach i innych dziełach farmaceutycznych jeszcze do schyłku XIX w., np. [33, 44, 45, 46, 47]. Preparaty te występują także pod synonimicznymi nazwami: *pulvis antistrumalis*, *pulvis ad botium*, *pulvis ad strumam* [48]. Ich głównym składnikiem pozostawał popiół z gąbek, który czasem stosowano nawet jako samodzielny preparat prosty pod nazwą *spongia usta* – gąbka spalona [49] (dzieło to wydano w 1892 r.!) lub *spongiae ustio* [50]. Jak się jednak wielokrotnie przekonujemy z historii leku, samo powtarzanie receptur w kolejnych dziełach nie jest wcale dowodem na korzystanie z nich w danym okresie.

Poza medycyną europejską znamy jeszcze starsze leki na wole. Terapia ta sięga czasów starożytnych. Jak pisze Fuge [18], „endemiczne wole znano w starożytnych Chinach. Tamtejsze źródła z IV w. n.e. zalecają w jego leczeniu plechy listownic *Laminaria* i sargasu (gronorostu) *Sargassum*. Spalone gąbki morskie i wodorosty stosowano tam na wole jeszcze wcześniej, bo ok. 2700 r. p.n.e.” [18]. Endemizm występowania wola tarczycowego wynika z niedostępności w diecie jodu u ludności zamieszkującej z dala od wybrzeży morskich.

Otrzymano: 2010.01.15 · Zaakceptowano: 2010.03.15

## Piśmiennictwo

1. Schleiden M. J., Schmid E. E.: Encyclopädie der gesammten theoretischen Naturwissenschaften. Friedrich Viewegh und Sohn, Braunschweig 1850.
2. *Materia medica und Pharmacie*. [w:] Neumeister H. W. Allgemeines Repetitorium des gesammten deutschen medicinisch-chirurgischen Journalistik. 1843, 17 (5): 161–184
3. Eichstaedt I. *Księga pierwiastków*. Wyd. 3., Wiedza Powszechna, Warszawa 1973.
4. Scoville W. C.: Capitalism and French glassmaking, 1640–1789. University of California Publications in Economics, vol. 15; Berkeley and Los Angeles, University of California Press, 1950.
5. Richardson T., Watts H.: *Chemical Technology*. Baillière Brothers, New York; J. B. Baillière & Fils, Paris; F. F. Baillière, Melbourne, Bailly Baillière, Madrid 1863.
6. Dorvault P.: *Jodognosie oder chemisch-medicinisch Monographie des Jods und seiner wichtigsten Verbindungen, namentlich des Jodkaliums*. Verlag-Comptoirs, Grimma, Leipzig 1852.
7. Czerwiakowski R. I.: *Opisanie roślin skrytoptciowych lekarskich i przemysłowych. Botaniki szczególnej część 1*. W drukarni Uniwersytetu, Kraków 1849.
8. Gmelin L.: *Hand-book of chemistry*. Vol. 2.: Non-metallic elements. Transl. H. Watts, Cavendish Society, London 1849.
9. Süskind E.: *Natur- und Menschenwelt*. Hoffmanns'sche Verlags Buchhandlung, Stuttgart 1858.
10. Hahnemann S.: *Apothekerlexikon*. Siegfried Lebrecht Crusius, Leipzig 1793, 1795, 1798, 1799.
11. *Pharmacopoea universalis oder Uebersicht der Pharmacopöen*. Verl. des Grosch, Sachs. pr. Landes-Industrie-Comptoirs, 1: A–H, Weimar, 1829, 2: I–Z Weimar 1830.
12. Fyfe A.: Account of some experiments made with the view of ascertaining the different substances from which iodine can be procured. *Edinb. Philos. J.* 1819, 1: 254–258.
13. Geiger P. L.: Die neusten Leistungen im Umfange der Pharmakologie, und besonders den medicinischen Botanik. *Mag. Pharm.* 1830, 8(32): 172–222.
14. Moleschott J.: *Physiologie des Stoffwechsels in Pflanzen und Thieren*. Verlag von F. Enke, Erlangen 1851.
15. Dierbach J. H.: *Neuesten entdeckungen in der materia medica*. 2. Aufg., Band 1. Karl Groos, Hedelberg & Leipzig 1837.
16. Dierbach J. H.: *Neuesten entdeckungen in der materia medica*. 2. Aufg., Band 2. Karl Groos, Hedelberg & Leipzig 1843.
17. Posner L., Simon C. E.: *Handbuch der speciellen Arznei-Verordnungslehre* 1855.
18. Fuge R.: Iodine deficiency an ancient problem in a modern world. *J. Human Environ.* 2007; 36(1): 70–72.
19. Evered D.: Rosalind Venetia Pitt-Rivers (1907–1990). Milestones in European thyroidology, 2009. [http://www.eurothyroid.com/met/rosalind\\_pitt\\_rivers.html](http://www.eurothyroid.com/met/rosalind_pitt_rivers.html), dostęp grudzień 2009.
20. Urban F.: Jodgehalt in der Meerzwiebel. *Jahrbücher der in- ind ausländische gesammten Medizin* 1845, 47(1): 27.
21. Weinberger R.: *Compendium der Arzneimittellehre*. Carl Gerold und Sohn, Wien 1855.
22. Dobel K. F. *Synonymisches Wörterbuch der in der Arzneikunde und im Handel vorkommenden Gewächse*. Tob. Danheimer, Kempten 1830.
23. Wittstein G. C.: *Repertorium für die Pharmacie*. Buchner'schen Repertoriums für die Pharmacie, Commission der J. Palm'schen Hofbuchhandlung, München 1848.
24. Schroff K. D.: *Das Pharmacologische Institut der Wiener Universität, aus anlass der 500-jährigen Jubelfeier dieser Universität*. W. Braumüller, Wien 1865.
25. Dragendorff G.: *Die Heilpflanzen der verschiedenen Völker und Zeiten*. F. Enke, Stuttgart 1898.
26. Rosenthal D. A.: *Synopsis plantarum diaphoricarum*. Systematische Übersicht der Heil-, Nutz- und Giftpflanzen aller Länder. Verlag von F. Enke, Erlangen 1862.
27. Gray S. F.: *A supplement to the pharmacopoeia being a treatise of pharmacology in general*. Thomas & George Underwood, London 1821.
28. Pereira J.: *The Elements of Materia Medica and Therapeutics*. 3rd American ed. Blanchard & Lea, Philadelphia 1854.
29. Whitering W.: *A botanical arrangement of all the vegetables naturally growing in Great Britain*. M. Swinney, Birmingham 1776.
30. van Voorst J.: *Contributions towards a fauna and flora of the county of Cork*. J. van Voorst, London; G. Purcell & Co., Cork, 1845.
31. Madlener J. C.: *The savegetable book*. C. N. Potter & Crown Publishers, New York 1977.
32. Faber I. M.: *Pilae marinae anatomicae botanologicae*. Norbergae 1692.
33. *Pharmacopoea Batava*. Ed. J. F. Niemann, Mediolani 1824.
34. Trommsdorff J. B.: *Handbuch der pharmazeutischen Waarenkunde*. 3. Aufl. Hennings'sche Buchhandlung, Gotha 1822.
35. Trommsdorff J. B.: *Die Apothekerkunst in ihrem ganzen Umfange nach alphabetischer Ordnung*. Hennings'schen Buchhandlung, Erfurt 1806–1813.
36. Maisch J. M.: *Fucus vesiculosus and allied species*. *Amer. J. Pharm.* 48(9): 186–188, przedruk za: *Year Book of Pharmacy, from July 1, 1876 to June 30, 1877*. J. A. Churchill, London 1876.
37. *Dispensatorium pharmaceuticum Austriaco-Viennense*. Collegium Pharmaceuticum Viennense, Typis J. J. Kümer, Viennae Austriae 1729.
38. Schenfelder P. J.: *Synopsis medica super Pharmacopoeiam Augustianam jurjurandum*. Typis Joannis Philippi Zinck, Typog. Acad., Ingolstadtii 1678.
39. Zwelfer J.: *Pharmacopoeia regia seu dispensatorium novum locupletatum et absolutum*. M. & J. F. Endter, Norbergae 1668.
40. Fuller T.: *Pharmacopoeia extemporanea*. Apud Franciscum ex Nicolao Pezzana, Venetiis 1783.
41. Lewis W.: *The new dispensatory*. Ed. 4. J. Potts, Dublin 1778.
42. Dierbach J. H.: *Handbuch der medicinisch-pharmaceutischen Botanik*. Neue Akademische Buchhandlung von Karl Groos, Heidelberg 1819.
43. Schkuhr C.: *Botanisches Handbuch der mehresten theils in Deutschland wild wachsenden theils ausländischen in Deutschland unter freyem Himmel ausdauernden Gewächse, tom 3*. auf Kosten des Verfassers, Wittenberg 1803.
44. von Schlayer J.: *Pharmakopöe für das Königreich Württemberg*. Schweizerbart, Stuttgart 1847.
45. Diegelmann A.: *Tabellarische Uebersicht der Arzneimittel*. 4. Aufl., Verlag von Tendler & Comp., Wien 1854.
46. Hager H.: *Handbuch der pharmaceutischen Praxis: für Apotheker, Ärzte, drogisten und medicinalbeamte*, Tom 2. Springer Verlag, Jena 1883.
47. Hirsch B.: *Universal-Pharmakopöe: eine vergleichende Zusammenstellung der zur Zeit in Europa, Nordamerika und Japan gültigen Pharmakopöen*. Vandenhoeck & Ruprecht's Verlag, Göttingen 1888.
48. Geiger P. L., Mohr C. F.: *Pharmacopoea universalis*. Composita et preparata. Chr. Fr. Winter, Heidelbergae 1845.
49. Husemann T. G.: *Handbuch der Arzneimittellehre: mit besonderer Rücksichtnahme auf die neuesten Pharmakopöen für Studierende und Aerzte*. Verl. G. Springer, Berlin 1892.
50. *Pharmacopoea Hispana*. Ed. 4., M. Repullés, Matriti 1817.
51. Savi P.: *Osservazioni su'll Julus foetidissimus* Nob. *Opusc. scient.* 1819; 3: 52–64.
52. Pereira J.: *The elements of materia medica, Part 1*. Longmann, Orme, Brown, Green, and Longmans, London 1839.