

STANISŁAW KOHLMÜNZER, JAN GRZYBEK

CHARAKTERYSTYCZNE SKŁADNIKI CHEMICZNE GRZYBÓW WIELKOOWOCNIKOWYCH («*macromycetes*»)

CZ. II. SKŁADNIKI BEZAZOTOWE

Szybki rozwój badań fitochemicznych w latach pięćdziesiątych i sześćdziesiątych naszego stulecia dostarczył wielu nowych danych dotyczących substancji roślinnych, głównie ich występowania, struktury, własności oraz metabolizmu. Znaczna ilość tych wiadomości przypada na związki występujące w świecie grzybów.

Nagromadzone dotychczas wyniki fitochemicznych poszukiwań wśród grzybów pozwalają na formułowanie uogólnień mających praktyczne znaczenie m. in. w ich systematyce. I tak np. francuski mikolog K. Maire na podstawie ilościowego oznaczenia rubidu u przedstawicieli rodzaju *Tricholoma*, wyodrębnił z niego nowy rodzaj, o nazwie *Rhodopaxillus* (cyt. Nespiaak 1969). Jednak w świetle stwierdzonych faktów występowania zmienności chemicznej u grzybów (Hegnauer 1962, Turowska, Kohlmünzer, Molik-Węgiel 1967, Sziwrina *et al.* 1969) badania chemotaksonomiczne należy opierać na obszernym materiale dowodowym.

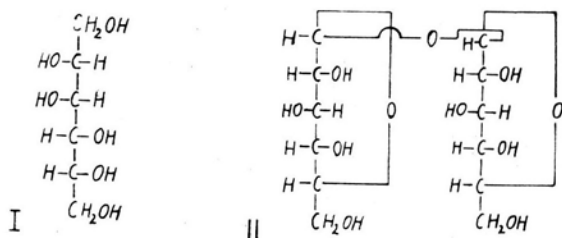
Omówienie w I części pracy związków azotowych (Kohlmünzer, Grzybek 1971), a w niniejszej związków bezazotowych, występujących w grzybach wielkoowocnikowych, jest próbą zebrania wiadomości dotyczących ważniejszych składników chemicznych tych organizmów, które swą budową i metabolizmem nawiązują zarówno do świata roślinnego, jak i zwierzęcego i budzą tym większe zainteresowanie nauk biologicznych.

Większość bezazotowych związków grzybowych charakteryzuje się małą toksycznością lub jej brakiem. Natomiast niektóre z nich, np. związki fenolowe, izoprenoidowe oraz polisacharydy posiadają własności lecznicze, co zostanie podkreślone przy charakterystyce poszczególnych substancji. Szersze omówienie niektórych własności leczniczych wybranych związków występujących u grzybów wielkoowocnikowych można znaleźć w pracy referatowej Kohlmünzera i Grzybka z 1967 r.

Węglowodany

Wolne cukry. Do najpospolitszych cukrów występujących u „*macromycetes*“ należą mannitol i trehaloza (Hegnauer 1962). Znajdują się nie tylko w owocnikach, ale także w grzybniach i sklerocjach. Wg Parisa *et al.* (1957), w. w. cukry występują u 90% grzybów wielkoowocnikowych.

Mannitol(I)— po raz pierwszy u grzybów został znaleziony w *Russula integra* (= *Agaricus integer*) (Thörner 1878). W niektórych gatunkach rodzaju *Craterellus* jego zawartość dochodzi do 22%* (Pontillon 1934). Frerejacque (1939) po zbadaniu 70 gatunków grzybów rosnących we Francji ustalił, że najbogatsze w ten składnik są rodzaje: *Russula* (15—23,2%) oraz *Lactarius* (14—18%).



Ryc. 1. Węglowodany. I-mannitol, II-trehaloza

W *Hericium* (= *Hydnum*) *erinaceum* znaleziono 17% mannitolu (Monceaux 1964). Są to przykłady najwyższej zawartości mannitolu u „*macromycetes*“. Mniejsze ilości stwierdzono w następujących gatunkach: *Cantharellus infundibuliformis* i *Gomphus floccoccus* — 8%, *Gomphus kaufmanii* — 9,6% (Henry, Sullivan 1969), *Calvatia aurea* — 7,7%, *Amanita phalloides* — 3,5%, *Lycoperdon pyriforme* — 1,2% (Monceaux 1964).

Dla 87 gatunków grzybów rosnących w Japonii, Inagaki (1934) Inagaki i Toki (1944) podają zawartość mannitolu wahającą się w granicach 0,06—8,85%. W *Scleroderma citrinum* (= *S. aurantium*) Nikonorow *et al.* (1967) znaleźli 1,8% tego alkoholocukru.

W niektórych gatunkach brak jest mannitolu, występują natomiast inne alkoholocukry, a mianowicie:

Wolemitol — po raz pierwszy wyizolowany z *Lactarius volemus* przez Bourquelota w 1890 r. (Fischer 1895).

Sorbitol — w *Suillus* (= *Boletus*) *bovinus* (Hegnauer 1962).

Erytritrol — w hodowli myceliarnej *Armillariella mellea* (Birkinshaw *et al.* 1948).

Arabitol — m. in. w *Fistulina hepatica*, *Suillus* (= *Boletus*) *bovinus* (Frerejacque 1939, 1943).

Inozytol — w *Ramariopsis crocea* (Sziwrina 1969).

Ksylitol — w *Agaricus campestris* (Kratzl *et al.* 1963).

* Wszystkie procentowe wartości składników wymienione w niniejszej pracy, jeżeli nie zaznaczono inaczej, podane są w przeliczeniu na masę suchego surowca.

Do pospolitszych cukrów występujących u grzybów w stanie wolnym należą także:

Trehaloza (II) — jedyny dotychczas znaleziony disacharyd występujący u grzybów w stanie wolnym. Po raz pierwszy została wyizolowana ze sporyszu w 1832 r. przez Wiggera. Bonnet (1959) chromatograficznie stwierdził wysoką zawartość trehalozy u przedstawicieli rodzajów *Boletus*, *Suillus* (= *Ixocomus*) oraz *Cortinarius*. Savada (1965) w *Sparassis crispa* oznaczył 11,04%, natomiast w gatunkach rodzaju *Tricholoma* do 9,7% omawianego cukru. Młodecki *et al.* ustalili chromatograficznie obecność trehalozy w *Boletus edulis*, *Xerocomus badius*, *Gyromitra esculenta* i *Suillus bovinus*.

Glukoza — pierwsze dane na temat jej występowania u grzybów przynoszą prace Marzelusa z 1883 r. (Karrer 1958) i Zellnera (1907). Bonnet (1959) metodą chromatografii bibułowej stwierdził obecność glukozy w 32 gatunkach spośród 91 zbadanych grzybów należących do rzędów: *Aphyllorphorales* i *Agaricales*. W rodzajach *Russula* i *Cortinarius* glukozy nie wykryto. Wakita (1962) natomiast oznaczył zawartość glukozy w 59 gatunkach grzybów rosnących w Japonii. Ilość jej wahała się w granicach 0,04—2,16%. Penantes *et al.* (1959) metodą chromatograficzną wykryli obecność glukozy w *Craterellus cornucopioides*.

Sedoheptuloza — została znaleziona w gatunkach rodzaju *Inocybe* (Benedict *et al.* 1961).

Mannozę, galaktozę, fruktozę — wyizolowano z *Craterellus cornucopioides* (Penantes *et al.* 1959).

Węglowodany złożone. Główna ilość węglowodanów występuje u grzybów w formie polisacharydów o różnym stopniu polimeryzacji i kondensacji. Większość z nich stanowią glukany. Nowsze badania wykazują, że natura polisacharydów jest bardzo zmienna (Björndal, Lindberg 1969a, b). Prócz glukanów występują także mannany, galaktany, ksylany i arabany o różnym stopniu rozgałęzienia cząsteczki oraz o różnych typach wiązań glikozydowych.

Klawicepsyna — dwuglikozyd mannitolu, jest pierwszym z poznanych glikozydów grzybowych. Występuje w sporyszu, w ilości 1—2,5% (Marino-Zuco, Pasquero 1911).

Glikogen — przypomina własnościami amylopektynę. Różni się od niej większą masą cząsteczkową oraz bardziej rozgałęzionym łańcuchem. Poddany kwaśnej hydrolizie rozpada się na cząsteczki glukozy. Przeważająca większość wiązań pomiędzy resztami glukozowymi należy do 1,4'- α -glikozydowych. Po raz pierwszy u grzybów został wyizolowany z gatunków rodzaju *Boletus* (Bourquet 1889, 1892).

Pachyman — został wydzielony z *Poria cocos* (Warsi, Whelan 1957). Jest polimerem glukozy o wiązaniach 1,3'- β -glikozydowych. Produkt utlenienia, redukcji i hydrolizy pachymanu uzyskany przez Chicharę *et al.* (1970) hamuje rozwój mięsaka 180 u myszy.

Lentinon — otrzymany z *Lentinus edodes* posiada podobne własności farmakologiczne (Chichara *et al.* 1969). Jest wysokocząsteczkowym glukanem o ciężarze

cząsteczkowym dochodzącym do 1000000. Z owocników *Meripilus* (= *Polyporus*) *giganteus*, Bhavandan *et al.* (1964) wyizolowali heteropolisacharyd dający po hydrolizie: galaktozę, mannozę, fukozę i ślady ksylozy. Wenner (1964) w hodowlach myceliarnych *Trametes* (= *Coriolus* = *Polistyctus*) *versicolor* i *Amanita strobiliformis* stwierdził obecność polisacharydu związanego z RNA. Fakt ten częściowo tłumaczy antytumoralną aktywność polisacharydów. W wyniku alkalicznej hydrolizy w. w. heteropolisacharydu uzyskano: galaktozę, glukozę, mannozę, ksylozę i fukozę, małe ilości pentoz, kwasy aldonowe, uronowe i aminocukry. W hydrolizatach polisacharydów otrzymanych z niektórych gatunków grzybów wielkowocnikowych (Penantes *et al.* 1959, Sziwrina *et al.* 1969, Młodecki *et al.* 1968b), ujawniono obecność m. in. rybozy, ksylozy, ramnozy, fruktozy, glukozy, mannozy i galaktozy.

Węglowodany błon komórkowych. Do składników błon komórkowych grzybów zalicza się celulozę, hemicelulozę, chitynę, glukany, mannany oraz inne polisacharydy, a ze składników niewęglowodanowych — ligninę, białka, składniki mineralne i rzadko występujące lipidy.

Celuloza — jest wysokocząsteczkowym polimerem glukozy o nierozgałęzionym łańcuchu. Wg Sziwriny *et al.* (1969) stanowi znaczną część procentowego składu błon komórkowych u grzybów.

Hemiceluloza — była dawniej uważana za polisacharyd występujący w świecie roślinnym, ulegający łatwo hydrolizie pod wpływem 2% kwasu solnego. Wg obecnych poglądów w skład hemicelulozy wchodzi szereg złożonych polisacharydów typu ksylianów, mannanów i galaktanów (Sziwrina *et al.* 1969).

Węglowodany śluzów grzybowych. Śluzowate wydzieliny grzybów mają odczyn kwaśny lub obojętny. Collin i Quellet (1932) podają, że śluz owocników *Phallus impudicus* składa się z poliuronidu przypominającego właściwościami pektynę. Quellet (1940) nazwał ten związek falliną. Ten sam autor, w pracy z 1942 r. stwierdza, iż śluz owocników *Auricularia mesenterica* daje po hydrolizie 13—18% kwasu uronowego, 12—15% arabinozy i 57—75% mannozy, natomiast ze śluzu *Tremella mesenterica* w tych samych warunkach uzyskuje się 13% kwasu uronowego, 21% pentoz i 65% mannozy.

Lipidy i wolne kwasy tłuszczowe

Lipidy. Tłuszcze obok białek i węglowodanów są głównym materiałem zapasowym grzybów. Występują w stosunkowo dużych ilościach zarówno w przetrwalnikach, jak i zarodnikach, a także w grzybniach i owocnikach. Tłuszcze grzybów przypominają swoim składem oleje nasion roślin kwiatowych (Sziwrina *et al.* 1969).

Autorzy rosyjscy zaliczają do lipidów wszystkie związki rozpuszczalne w eterze etylowym lub naftowym. W tak szerokim ujęciu należą tutaj: tłuszcze właściwe, karotenoidy, woski, kwasy tłuszczowe itp.

Szczególnie duże ilości lipidów występują u niektórych przedstawicieli rzędu

Agaricales i rodziny *Polyporaceae*. I tak np. owocniki *Amanita phalloides* zawierają 17% lipidów, *Oudemansiella mucida* — 25%, *Laricifomes officinalis* — 55,79% (Sziwrina 1969).

Kwasy tłuszczowe występujące w zarodnikach grzybów posiadają znaczenie taksonomiczne (Tulloch, Ledinghan 1960). Badania nad występowaniem kwasów tłuszczowych w kulturach myceliarnych wykazały, że zarówno ich skład jakościowy, jak i ilościowy zmieniają się w procesie rozwoju grzybni (Sziwrina *et al.* 1969).

Kwas stearynowy — (= kwas laktarowy), występuje w mlecznej wydzielinie przedstawicieli rodzaju *Lactarius*, w ilościach 0,9—3% (Bougault, Charaux 1912), u *Russula delica* i *R. queletii* 0,5—0,6% (Hegnauer 1962), u *Amanita muscaria* — 0,5% (Tabbot, Vining 1963). Z *Lentinus* (= *Armillaria*) *edodes* uzyskano kwas oksystearynowy, a z *Boletus satanas* — dwuoksystearynowy (Zellner, Bard 1923, Sasaki 1939).

Kwas 6-ketostearynowy (= kwas laktarynowy) — jest również charakterystycznym składnikiem dla gatunków należących do rodzaju *Lactarius*. Występuje w ilościach 1,8—2,9% (Bougault, Charaux 1911, 1912).

Kwas palmitynowy — w stanie wolnym jest częstym składnikiem przedstawicieli „*macromycetes*“. Został znaleziony m. in. w *Amanita muscaria*, *Ramaria stricta*, *Clitocybe nebularis* i *C. rivulosa* (Hegnauer 1962, Sziwrina *et al.* 1969).

Kwas linolowy — zidentyfikowano m. in. w *Amanita muscaria*, *Clitocybe illudens*. W owocnikach *Langermannia* (= *Lasiosphaera* = *Calvatia*) *gigantea* stanowi 75% występujących tam lipidów (Bentley *et al.* 1964).

Kwas laurynowy — znaleziono w owocnikach *Suillus variegatus* i *Clitocybe rivulosa* (Bonnet 1959). Tobbot i Vinnig (1963) w *Amanita muscaria* wykryli następujące kwasy: mirystycynowy, pentadekanowy, oleinowy i linolowy.

Kwasy alifatyczne, alicykliczne i aromatyczne

Na podstawie dotychczasowych wyników badań można przyjąć, że u grzybów występują wszystkie kwasy organiczne wchodzące w skład cyklu Krebsa.

Kwasy alifatyczne i ich pochodne

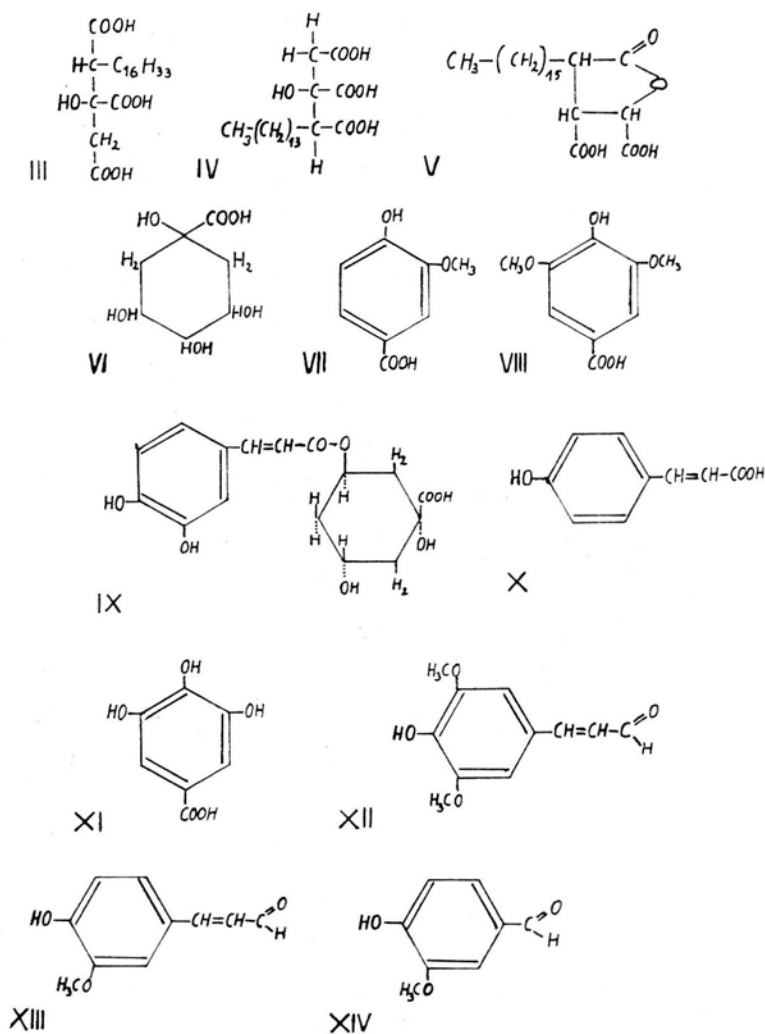
Kwas mrówkowy — w większych ilościach występuje w *Lactarius vellereus*, *Inonotus obliquus* oraz w gatunkach rodzaju *Polyporus* (Zellner 1907, Naraynamutri *et al.* 1952, Łowjagina 1959b).

Kwas octowy — m. in. w *Boletus edulis* i *Inonotus obliquus* (Zellner 1907, Łowjagina 1959b).

Kwas propionowy — w *Amanita muscaria* (Zellner 1907).

Kwas masłowy — w *Fomitopsis pinicola* (Hartmann, Zellner 1928, Łowjagina 1959).

Kwas glikolowy — w *Laetiporus sulphureus* (Lamberton 1956, Touze-Soulet,



Ryc. 2. Kwasy alifatyczne, alicykliczne, aromatyczne i aldehydy. III — kwas agarycynowy, IV — kwas norkaperatowy, V — kwas ungułinowy, VI — kwas kordycepsowy, VII — kwas wanilinowy, VIII — kwas syringowy, IX — kwas chlorogenowy, X — kwas p-kumarowy, XI — kwas galusowy, XII — aldehyd sinapinowy, XIII — aldehyd koniferyłowy, XIV — wanilina

Montant 1957). Ma zastosowanie w przemyśle włókienniczym i garbarskim. Kwas szczawiowy — występuje często i w dużych ilościach w grzybach nadrzewnych. Podobnie jak u roślin wyższych tworzy sole wapniowe lub kwaśne sole potasowe. Powstaje w wyniku enzymatycznego rozkładu celulozy. U niektórych gatunków grzybów nadrzewnych występuje w ilości 0,1—2,8% (Sziwrina *et al.* 1959). Do bogatszych gatunków w ten składnik należą: *Trametes hirsuta* (= *Coriolus hirsutus*), *Daedalea quercina*, *Inonotus hispidus*, *Pleurotus griseus* (Lamberton 1956, Touze-Soulet, Montant 1957). Kwas

szczawiowy tworzy się także w kulturach myceliarnych. *Pleurotus ostreatus* wytwarza w warunkach sztucznej hodowli znaczne ilości kwasu szczawiowego (Tsu-Ning-Tsao 1963).

Kwas jabłkowy — został znaleziony m. in. w *Trametes hirsuta* (= *Coriolus hirsutus*), *Daedalea quercina*, *Inonotus hispidus*, *Pleurotus griseus* (Lamberton 1956, Touze-Soulet, Montant 1957), a także w *Agaricus campestris* i *Cantharellus cibarius* (Wiesner 1928, Le Roux 1961).

Kwas cytrynowy — w gatunkach j. w.

Kwas winowy — w gatunkach j. w.

Kwas bursztynowy — w gatunkach j. w.

Kwas glutarowy — w gatunkach j. w.

Kwas fumarowy (= kwas helwelowy) — m. in. w *Gyromitra esculenta* (List 1967, List, Luft 1968), w *Cantharellus cibarius* (Wiesner 1928), oraz w gatunkach rodzajów *Amanita*, *Agaricus*, *Morchella* (Karrer 1958).

Kwas agarycynowy (III) — wyizolowany po raz pierwszy z *Laricifomes* (= *Fomes officinalis*), był stosowany przez pewien czas jako środek zmniejszający wydzielanie potu (*antyhypnoticum*) (Thoms, Vogelsang 1907).

Kwas norkaperatowy (IV) — podobnie jak kwas agarycynowy jest pochodną kwasu cytrynowego. Wyizolowano go m. in. z *Gomphus floccoccus* (= *Cantharellus floccoccus*), *Gomphus kaufmanii* i *Pycnoporellus* (= *Polyporus*) *fibrillosus* (Miata et al. 1966, Cameno, Malana 1967, Sullivan 1968, Henry, Sullivan 1969, Sullivan, Allbers 1969).

W metabolitach kultur myceliarnych znaleziono także ketokwasy, m. in.:

Kwas α -ketoglutarynowy — w *Pycnoporus* (= *Coriolus*) *sanguineus* (= *Trametes sanguinea*) (Fukuzumi et al. 1959).

Kwas acetoctowy — w *Lentinus lepideus* (Sprecher 1961).

Wg Fukuzumi et al. (1959) oba w. w. kwasy są produktami przemiany kwasu benzooesowego.

Kwasy alicykliczne

Kwas unguinowy (V) — wykryto w kulturze myceliarnej *Ischnoderma benzoinum* (= *Polyporus benzoinus*) (Birkinshaw et al. 1952). W stanie naturalnym występuje w postaci 3 form izomerycznych.

Kwas kordycepsowy (VI) — jest izomerem kwasu chinowego, produkowanym w dużych ilościach przez *Cordyceps sinensis* (Chatterjee et al. 1957). Grzyb ten pasożytujący na owadach produkuje kwas kordycepsowy z wydajnością 7%, który przez chińską medycynę stosowany jest jako środek ogólnie wzmacniający (*tonicum*).

Kwasy aromatyczne i ich pochodne

Prawie wszystkie niżej wymienione kwasy aromatyczne posiadają znaczną aktywność fizjologiczną, działając w zależności od stężenia, albo jako inhibitory lub jako stymulatory wzrostu roślin (Mayer, Evenari 1953, Nizkowskaja, Miłowa 1961).

Po raz pierwszy obecność kwasów aromatycznych stwierdził w grzybach Zellner w 1915 r.

Kwas benzoesowy — występuje m. in. w *Leccinum aurantiacum* (= *Boletus versipellis*), *Hydnellum ferrugineum*, *Sarcodon imbricatus* (Zellner 1915). W. w. kwas i jego pochodne zidentyfikowano w wielu gatunkach grzybów niszczących drewno, np. w *Trametes* (= *Coriolus*) *versicolor* i *Phellinus pini* (Hendersson 1955, 1963).

Kwas wanilinowy (VII) — m. in. w gatunkach j. w.

Kwas syringowy (VIII) — m. in. w gatunkach j. w.

Kwas chlorogenowy (IX) — bierze udział w procesach oddechowych komórek roślinnych. Występuje m. in. w *Fistulina hepatica*, *Amanita citrina*, *Cantharellus cibarius* (Paris *et al.* 1960).

Kwas 4-oksy-fenylpirogronowy — znaleziono w *Poria subacida* (Fukuzumi 1959, 1960).

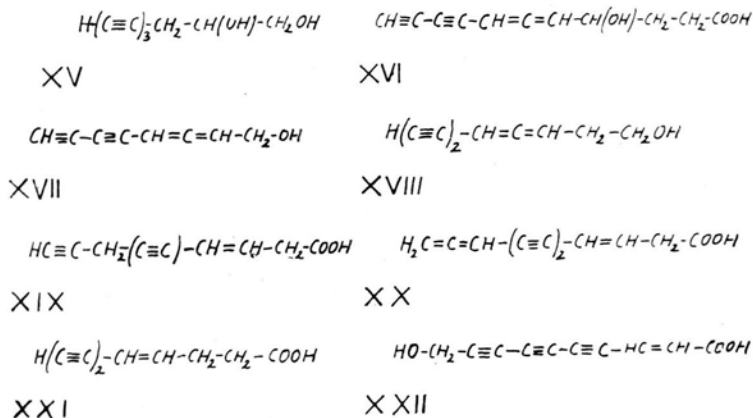
Kwas fenylloctowy i jego pochodne — wykryto w kulturach myceliarnych *Polyporus tumulosus* (Ralph, Robertson 1950, Moir, Ralph 1954, Crowden Ralph 1961).

Kwas p-kumarowy (X) i jego pochodne — zidentyfikowano w kulturach myceliarnych *Lentinus lepideus* (Eberhard, Nord 1955, Shimazono, Nord 1958, Shimazono 1959).

Kwas czagowy — wyizolowano z formy sterylnej *Inonotus obliquus*. Po jego hydrolizie otrzymano następujące związki: kwas syringowy, wanilinowy, hydroksybenzoesowy, galusowy (XI), pochodne aldehydów: sinapinowego (XII), koniferylowego (XIII), i wanilinę (XIV). Kwas czagowy posiada antytumoralną aktywność (Ishikawa *et al.* 1963, Sziwrina 1969).

Związki poliacetylenowe

Podobnie jak przedstawiciele roślin nasiennych, głównie z rodzin *Umbelliferae* i *Compositae*, grzyby syntetyzują wiele poliacetylenów. Związki te występują zasadniczo tylko w klasie *Basidiomycetes* (Herout 1968). Do 1950 r. znano 7 naturalnych poliacetylenów wyizolowanych z roślin wyższych i grzybów, a do roku 1966 liczba ich wzrosła do ponad 300 (Jones 1966). Powstają już w stadium myceliarnym. Wiele z nich posiada własności przeciwbakteryjne i przeciwgrzybowe, jednak wskutek dużej toksyczności oraz znacznej labilności nie znalazły zastosowania w lecznictwie.

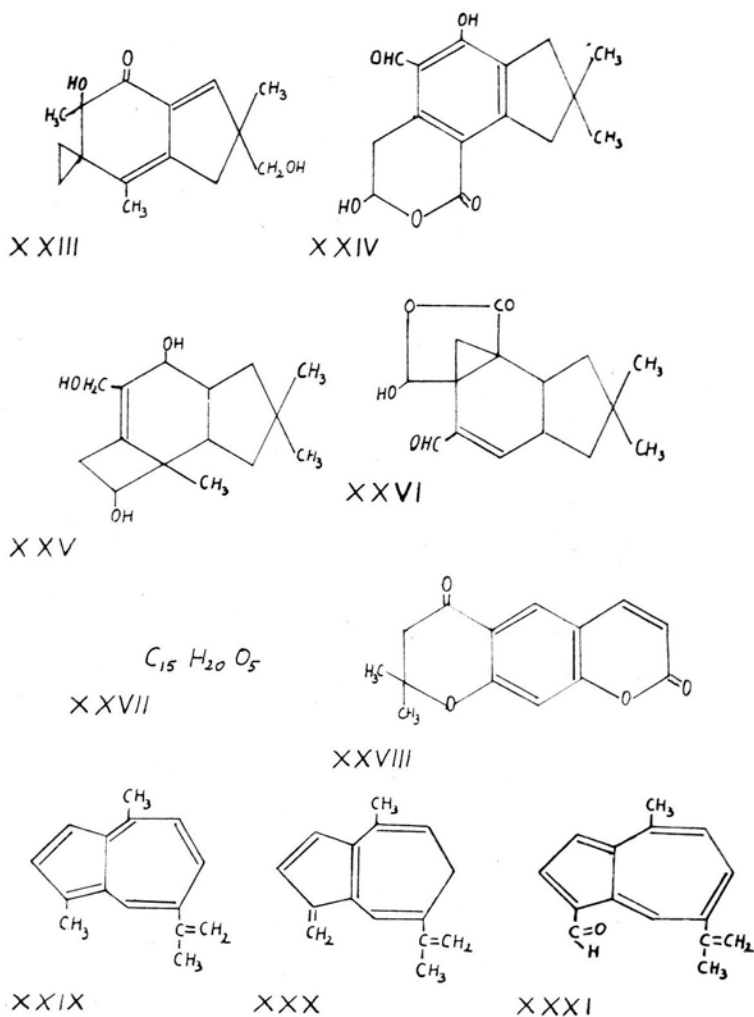


Ryc. 3. Związki poliacyetylenowe. XV — biformina, XVI — kwas nemotynowy, XVII — kortynelina, XVIII — marazyna, XIX — drozofilina C, XX — drozofilina D, XXI — drozofilina E, XXII — diatretyna 3

Biformina (XV) — została wyizolowana z *Coprinus quadrididus* (Jones 1963). Już w stężeniu 0,5 µg/ml całkowicie hamuje *in vitro* wzrost patogennego grzyba *Trichophyton mentagrophytes*. Jest także antybiotykiem o znacznej aktywności. Kwas nemotynowy (XVI) — należy do bardzo nietrwałych połączeń. Występuje w *Poria tenuis* i *P. corticola* (Cambie *et al.* 1963), a jego ester metylowy w *P. subacida* (Bew *et al.* 1966). Kortynelina (XVII) — ma zbliżoną budowę do kwasu nemotynowego. Izolowano ją z *Lentinus edodes* (= *Cortinellus shiitake* = *C. berkleyanus*) (Bew *et al.* 1966). Marazyna (XVIII) — znaleziona m. in. w *Cortinellus berkleyanus* (Bew *et al.* 1966) i *Marasmiellus* (= *Marasmius*) *ramealis* (Bendz 1959). Drozofilina C (XIX) i D (XX) — zostały znalezione w *Psathyrella conopilea* (Anchel 1951, Jones *et al.* 1960). Drozofilina E (XXI) — występuje w *Psathyrella conopilea* (Anchel 1954) i *Aleurodiscus roseus* (Cambie *et al.* 1963). Drozofilina A (związek fenolowy) i drozofilina B (diterpen) zostaną omówione w odpowiednich grupach chemicznych. Diatretyna 3 (XXII) — m. in. w gatunkach rodzaju *Clitocybe* oraz w *Lepista nudata*, *Lyophyllum ulmarium* (= *Pleurotus ulmarius*) (Jones 1960, Anchel *et al.* 1962, McWhorter, Anchel 1965).

Związki izoprenoidowe

Z tej grupy związków jedynie monoterpny nie zostały dotychczas znalezione u grzybów. Natomiast do pospolitszych składników zaliczane są seskwiterpny, trójterpny i steroidy, a w niektórych gatunkach także karotenoidy.



Ryc. 4. Związki izoprenoidowe. XXIII — iludyna S (= lampterol), XXIV — kwas iludalowy, XXV — iludol, XXVI — kwas marazmowy, XXVII — koriolyna, XXVIII — fomanozyna, XXIX — laktaroazulen, XXX — laktarofulwen, XXXI — laktarowiolina

Seskwiterpeny

Iludyna S (XXIII) (= Lampterol) — została wyizolowana z *Clitocybe illudens* (Anchel *et al.* 1950, 1952). Jest identyczna z lampterolem wydzielonym z *Lampteromyces japonicus* (Nakanishi *et al.* 1963, 1965, Matsumoto *et al.* 1965, McMorris, Anchel 1965). Posiada własności antybiotyczne, działa również hamująco na rozwój raka Ehrlicha u myszy, w dawce 120 mg/kg. Do lecznictwa nie została wprowadzona z powodu znacznej toksyczności.

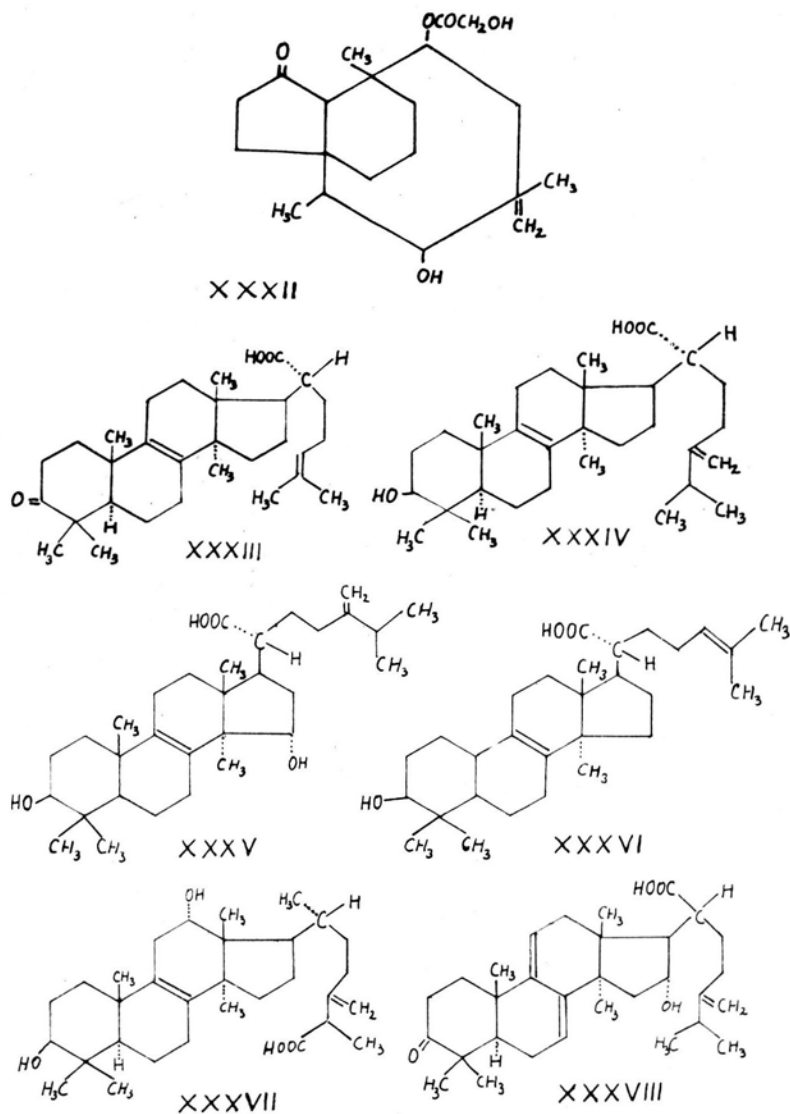
- Iludyna S wyizolowana z kultury myceliarnej *Lampteromyces japonicus* wykazywała zjawisko bioluminescencji (Endo *et al.* 1970).
- Kwas iludalowy (XXIV) — wydzielono z *Clitocybe illudens* (McWhorter, Anchel 1965, Nair *et al.* 1969).
- Iludol (XXV) — jest alkoholem seskwiterpenowym otrzymanym z *Clitocybe illudens* (McMorris *et al.* 1967).
- Welerol i izowelerol — wyizolowane z *Lactarius vellereus* (List 1969) są izomerycznymi alkoholami seskwiterpenowymi o piekącym smaku.
- Kwas marazmowy (XXVI) — otrzymany z *Marasmius oreades* i *M. conigens*, posiada własności antybiotyczne (Dugan *et al.* 1965).
- Koriolyna (XXVII) — wyizolowana z *Coriolus consors* (Takeuchi *et al.* 1969) należy do antybiotyków działających na rozwój bakterii Gram (+) i niektórych Gram (—), a także hamuje rozwój mięsaka Yoshidy oraz procesy życiowe pierwotniaka *Trichomonas vaginalis* (Takeuchi *et al.* 1969).
- Fomanozyna (XXVIII) — jest pierwszym naturalnym seskwiterpenem posiadającym pierścień izobutylenowy. Została wyizolowana z *Heterobasidion* (= *Fomes*) *annosus* (Kepler *et al.* 1967). Posiada własności antybiotyczne.
- Azuleny. Są genetycznie związane z seskwiterpenami. Posiadają szkielet zbudowany z pierścienia cyklopentenowego i cykloheptenowego.
- Laktarozulen (XXIX) — uzyskano z *Lactarius deliciosus* (Benešova *et al.* 1955).
- Laktarofulwen (XXX) — wyizolowano także z *Lactarius deliciosus* (Bartelli, Crabtree 1968).
- Vokač *et al.* (1964) uważają, że dwa w. w. związki są artefaktami powstałymi wtórnie po zebraniu surowca.
- Laktarowiolina (XXXI) — podobnie jak dwa poprzednie związki, została otrzymana z *Lactarius deliciosus*. (Plattner *et al.* 1954). Wykazuje własności antybiotyczne. Turowska, Kohlmünzer, Molik-Węgiel (1969) wykazali chromatograficznie w *Lactarius rufus*, *L. vellereus* i *L. torminosus* obecność substancji o charakterze proazulenogenów nie podawanych w dotychczasowym piśmiennictwie.

Dwuterpeny

- Pleuromutyliina (XXXII) — występuje m. in. w *Clitopilus cretatus* (= *Pleurotus mutilus*) i *Clitopilus* (= *Pleurotus*) *passeckerianus* (Kavanagh *et al.* 1951, Anchel 1952a, Arigoni 1962, Birch *et al.* 1963). W 1952 r. Kavanagh *et al.* z kultury myceliarnej *Psathyrella subatrata* (= *Drosophila subatrata*) wydzielili substancję i nazwali ją drozofiliną B. Po zbadaniu jej struktury i własności chemicznych okazało się, że jest identyczna z pleuromutyliną. Oba otrzymane związki posiadają antybiotyczne własności oraz hamują rozwój wirusa grypy PR₈.

Trójtterpeny

- Dotychczas poznane trójtterpeny występujące w świecie grzybów posiadają tetracykliczną strukturę z następującymi grupami funkcyjnymi: kwasową, alkoholową, aldehydową i ketonową.



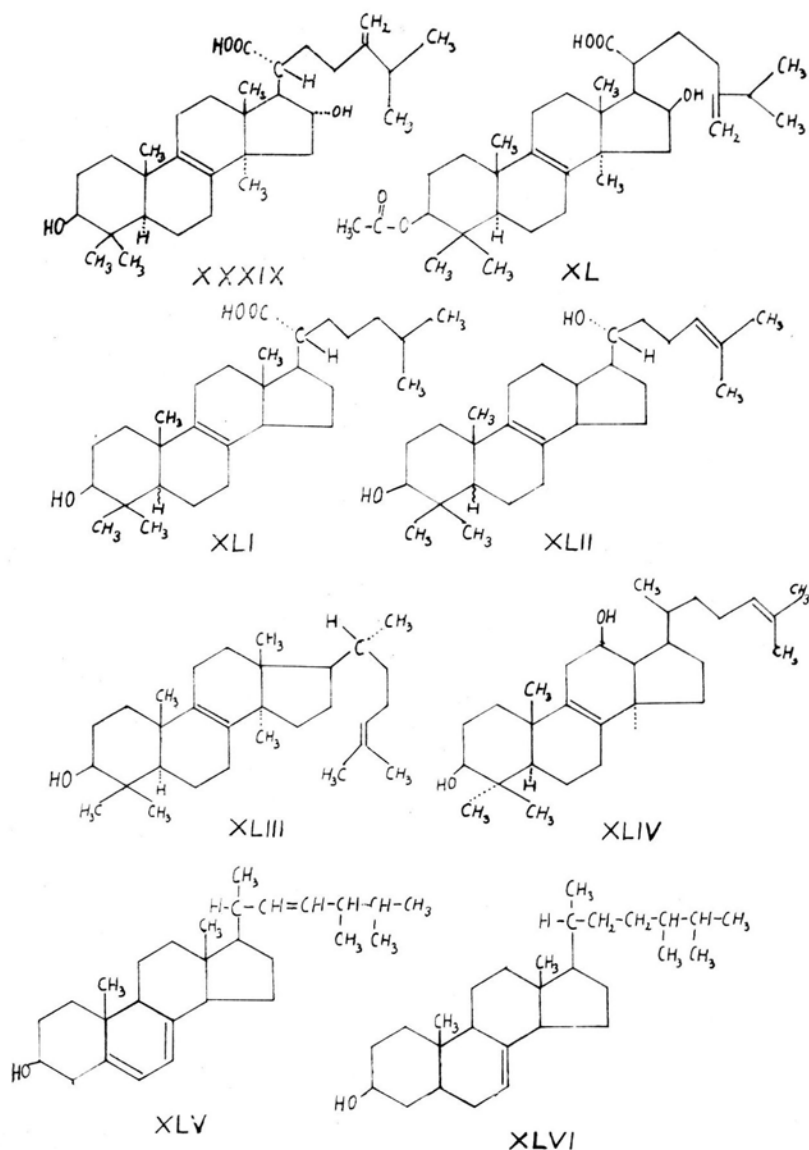
Ryc. 5. Związki izoprenoidowe (c. d.). XXXII — pleuromutylna (= drozofilina B), XXXIII — kwas pinikolowy A, XXXIV — kwas eburikolowy, XXXV — kwas sulfurenowy, XXXVI — kwas trametenolowy B, XXXVII — kwas polyporenowy A, XXXVIII — kwas polyporenowy C

Kwas pinikolowy A (XXXIII) — wydzielono z *Fomitopsis* (= *Polyporus*) *pinicola* (Fröshl, Zellner 1929, Hegnauer 1962, Mattison *et al.* 1966).

Kwasy eburikolowy (XXXIV) i dehydroeburikolowy — zostały wyizolowane z przetrwalników *Poria cocos* zwanych *Pachyma hoelen* (Iseda, Yagishita 1956, Shibata *et al.* 1958).

Kwas sulfurenowy (XXXV) — jest hydroksypochodną kwasu eburikolowego. Po raz pierwszy uzyskano go z *Laricifomes* (= *Fomitopsis*) *officinalis* (Karione,

- Kurano 1940), a następnie z kultury myceliarnej *Laetiporus sulphureus* (Paris *et al.* 1960, Fried *et al.* 1964).
- Kwas agarikolowy — dawniej zwany agarikolem, został wyizolowany z *Laricifomes* (= *Polyporus* = *Fomes*) *officinalis* (Valentin, Knütter 1957).
- Kwasy trametenolowe A, B (XXXVI), C — są pochodnymi lanosterolu występującymi w grzybie nadrzewnym *Glyphyllum odoratum* (= *Anisomyces odoratus* = *Osmoporus odoratus*) (Gruber, Proske 1950, Halsall *et al.* 1959).
- Kwasy polyporenowe A (XXXVII), B, C (XXXVIII) — wyizolowano z nadrzewnego grzyba *Piptoporus betulinus* (Cross *et al.* 1940, Curtis *et al.* 1953).
- Kwas polyporenowy A działa bakteriostatycznie na bakterie beztlenowe (anaeroby) m. in. na *Clostridium butyricum*, *Streptococcus putridis* (Locquin *et al.* 1948), oraz *Bacterium mycoides* (Jefimienko 1960). W działaniu przeciwpalnym nie ustępuje kortyzonowi, odznacza się małą toksycznością i nie kumuluje się w organizmie. Jest stymulatorem wzrostu niektórych przedstawicieli workowców (*Ascomycetes*) (Sziwrina 1965). Kwas polyporenowy B, jak wykazały badania jego struktury (Guider *et al.* 1954a, 1954b) jest mieszaniną kwasów: tumuluzowego (XXXIX) i dehydrotumuluzowego.
- Kwas polyporenowy C (XXXVII) — wydzielono także z *Pycnoporus* (= *Coriolus*) *sanguineus* (Cambie *et al.* 1963) oraz z kultury myceliarnej *Ischnoderma benzoinum* (= *Polyporus benzoinus*) (Birkinshaw *et al.* 1952). Hamuje wzrost *Mycobacterium tuberculosis*, *M. phlei* i *M. smegmatis* (Locquin *et al.* 1948, Marcus 1952).
- Kwas tumuluzowy (XXXIX) — uzyskano z grzybów nadrzewnych *Piptoporus betulinus*, *Polyporus tumulosus*, *P. australiensis*, *Poria cocos* (Cross *et al.* 1940).
- Kwas pachymowy (LX) — jest kwasem aceto-tumuluzowym. Został znaleziony przez Shibatę *et al.* (1958) w *Poria cocos*.
- Kwas oblikwinowy (XLI) — wydzielły Łowjagina i Sziwrina (1962) z *Inonotus obliquus*.
- Kwas inonotowy (XLII) — z tego samego gatunku wyizolowały Kempaska *et al.* (1962) oraz Łowjagina, Sziwrina (1962).
- Lanosterol (XLIII) — po raz pierwszy z grzybów uzyskały Ludwiczak i Wrzecziono (1960) z gatunku *In obliquus*.
- Inotodiol (XLIV) — jest pochodną lanosterolu, znaną po raz pierwszy w świecie grzybów w *Inonotus obliquus* przez w. w. autorki. Posiada własności antyblastyczne, działa hamująco na rozwój mięsaka Krokera i raka Ehrlicha u myszy. Wydzielono go również z *Fomitopsis pinicola* i *Phellinus igniarius* (Sziwrina *et al.* 1964).
- Sterole występują bardzo powszechnie u grzybów. Po raz pierwszy obecność steroli u w. w. organizmów stwierdził Smieder (1887). Typowe sterole grzybów wyróżniają się dużym stopniem nienasyceń.
- Ergosterol (XLV) — jest u grzybów najbardziej znanym i pospolitym steroidem. Występuje u wszystkich przedstawicieli *Basidiomycetes*. W grzybach rozkładających drewno jego zawartość wynosi 0,18—0,69% (Płatonowa, Sziwrina 1965, Sziwrina *et al.* 1968). Spośród bardziej znanych gatunków grzybów



Ryc. 6. Związki izoprenoidowe (c. d.). XXXIX — kwas tumulozowy, XL — kwas pachymowy, XLI — kwas oblikwinowy, XLII — kwas inotonowy, XLIII — lanosterol, XLIV — inotodiol, XLV — ergosterol, XLVI — fungisterol

ergosterol występuje w następujących ilościach: w *Amanita muscaria* — 0,14%, *Cantharellus cibarius* — 0,32%, *Armillariella mellea* 0,29%, w gatunkach *Lactarius* — 0,07—0,36%, *Cortinarius* — 0,09—0,46%, *Paxillus involutus* — 0,36%, *Sarcodon imbricatus* — 0,29%. Prócz w. w. gatunków jego obecność stwierdzono m. in. w *Boletus edulis*, *Inonotus obliquus*, *Scleroderma citrinum* (= *Sclero-*

derma aurantium) (Kocór *et al.* 1960, Cambie, Le Quesn 1966, Płatonowa 1966, Nikonorow *et al.* 1967).

Ergosterol po naświetleniu promieniami ultrafioletowymi (UV) ulega przemianie na witaminę D₂. Stanowi także produkt wyjściowy do syntezy kortizonu, który jest hormonem kory nadnerczy o działaniu przeciwzapalnym i przeciwreumatycznym.

Obok ergosterolu w grzybach występują często dihydroergosterol i izoergosterol (Kocór *et al.* 1960, Singh, Rangaswami 1966).

Fungisterol (XLVI) — znaleziono m. in. w *Hydnum repandum*, *Hydnellum ferrugineum*, *Sarcodon imbricatus*, *Amanita phalloides*, *Fomitopsis pinicola*, *Phellinus igniarius* (Zellner 1908, 1915, Wieland, Coutelle 1941, Arthur *et al.* 1958, Halsall *et al.* 1959, Sziwrina *et al.* 1969).

Anasterol — wydzielono z *Fomitopsis pinicola* (Halsall, Sayer 1959), a następnie z *Fomes fomentarius* (Arthur *et al.* 1958).

Karatenoidy

γ-karoten — pospolity w rodzaju *Cantharellus*, a także w *Lactarius torminosus* (Turian 1960, Jayko *et al.* 1962).

γ-karoten — występuje w *Clitocybe venutissima* (Jayko *et al.* 1962).

Neurosporen — znaleziono w gatunkach rodzaju *Cantharellus* (Turian 1960).

Ksantoksantyna — została wyizolowana z *Cantharellus cinnabarinus* (Tyler, Stunz 1962).

Kauczuk jest cis-poliizoprenem. Wytwarzają go m. in. gatunki rodzaju *Peziza* oraz *Lactarius* (Stewart *et al.* 1955). Kurichara *et al.* (1963) z mlecznej wydzieliny *Lactarius volemus* wyizolowali substancję, której identyczność z kauczukiem ustalili na podstawie analizy spektralnej.

Niektóre gatunki rodzaju *Lactarius* zawierają także związki, które swymi właściwościami przypominają kauczuk (Anderson *et al.* 1961, Kurichara *et al.* 1963).

Uwaga. Wykaz literatury zostanie podany w Cz. III, która ukaże się w jednym z następnych numerów niniejszego czasopisma.