

EKOLOGICZNA ROLA WTÓRNYCH METABOLITÓW POROSTOWYCH

The ecological role of secondary lichen products

Magdalena OPANOWICZ

Summary. Substances produced by many lichens are assumed to have significant ecological roles. Considerable evidence supporting this hypothesis was found by many investigators. The ecological role of lichen products are considered in four aspects: allelopaty, antiherbivory, light-screening and chemical weathering.

Key words: lichens, lichen substances, secondary metabolites, ecological role.

Mgr Magdalena Opanowicz, Zakład Systematyki i Fitosocjologii, Instytut Biologii Roślin, Uniwersytet Wrocławski, pl. Makska Bornia 9, 50–204 Wrocław; e-mail: opanowm@culex.biol.uni.wroc.pl

WSTĘP

Większość substancji chemicznych występujących w plechach porostów zalicza się do wtórnych metabolitów, powszechnie występujących w świecie roślin i grzybów. Są one obiektem badań od ponad stu lat [10, 17, 24, 56, 59]. Wtórne metabolity porostowe są w większości przypadków właściwe dla porostów; spośród ponad 630 związków zidentyfikowanych w ich plechach, tylko około 60 można spotkać również u roślin i grzybów nielichenizujących [3, 44]. Związki te występują na powierzchni strzępek miąższu, w soraliach, otoczkach lub epihymenium owocników, rzadziej w warstwie korowej [9].

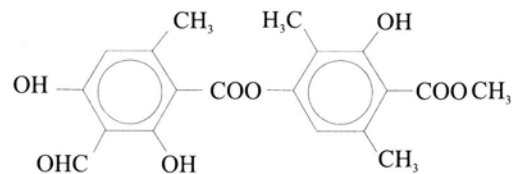
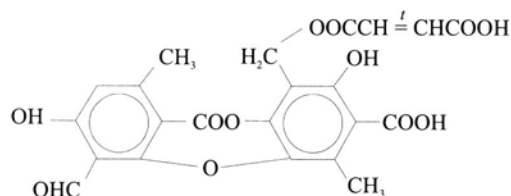
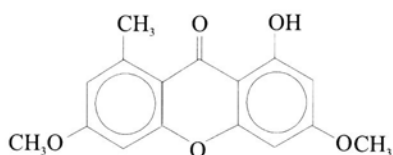
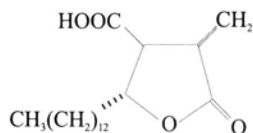
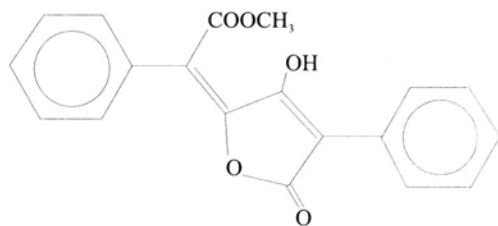
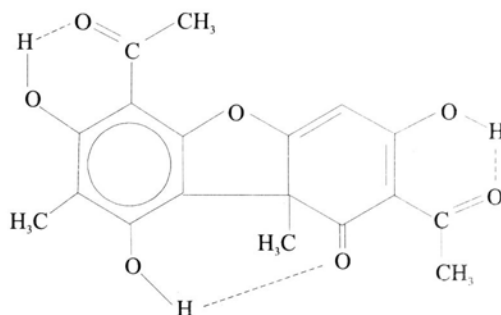
Substancje porostowe powstają w wyniku specyficznej symbiozy jaka zachodzi między miko – i fykobiontem. Proces powstawania tych związków jest skomplikowany i przebiega wieloetapowo. Fotosyntetyzujące komórki fykobionta produkują węglowodany (cyjanobakterie – glukozę, zielenice – ribitol, erytrytol bądź sorbitol), które następnie są transportowane do komórek grzyba. Tam, w licznych szlakach metabolicznych (szlak octanowo-polimalonianowy,

szlak kwasu szikimowego i szlak kwasu mewanonianowego) węglowodany przekształcane są we wtórne metabolity [44].

Występujące w porostach wtórne metabolity są aktywne biochemicznie i pełnią wieloraką rolę ekologiczną: wykazują właściwości antybakteryjne, grzybobójcze i antywirusowe, stanowią filtr chroniący plechę przed nadmiernym promieniowaniem słonecznym (w tym szkodliwym promieniowaniem UV) oraz są ważnym czynnikiem w allelopatii [28, 38, 39, 58].

BUDOWA CHEMICZNA WTÓRNYCH METABOLITÓW POROSTOWYCH

Pod względem struktury i właściwości wtórne metabolity porostowe stanowią zróżnicowaną grupę związków chemicznych (Ryc. 1). Można wśród nich wyróżnić alifatyczne i acykliczne substancje bezbarwne, pochodne fenoli, para- i trójterpeny i inne (Tab. 1). Są to w większości przypadków związki nierozpuszczalne w wodzie, chociaż w niewielkich ilościach mogą być wypłukiwane z plech porostu przez wodę de-

atranoryna (*atranorin*)kwas fumaroprotocetrariowy (*fumarprotocetraric acid*)licheksanton (*lichexanthone*)(+)- kwas protolichesterynowy ((+) - *protolichesterinic acid*)kwas wulpinowy (*vulpinic acid*)(-) - kwas usninowy ((-) - *usnic acid*)

Ryc. 1. Wzory strukturalne wybranych wtórnych metabolitów porostowych (wg [10], zmienione).

Fig. 1. Structural formulas of some secondary lichen products (after [10], modified).

szczową. Łatwo natomiast ekstrahuje się je z plech za pomocą rozpuszczalników organicznych, takich jak aceton, chloroform czy etanol. Mają wysokie punkty topnienia, najczęściej w granicach od 120°C do 140°C. Większość wtórnych metabolitów porostowych to substancje bezbarwne. Niektóre z nich są żółte lub cytrynowopomarańczowe (kwasy: usninowy, pinastriowy, wulpinowy), a nieliczne są krwistoczerwone, np. kwas rodokladoniowy, występujący w epihymenium owocników u chrobotków [9, 44].

Wtórne metabolity porostowe zalicza się do trzech podstawowych grup [17]: octanowo-poli-

malonianowej, mewalonianowej i szikimianowej.

Związki należące do grupy octanowo-poli-malonianowej to głównie związki aromatyczne zbudowane z jednego lub dwóch (rzadziej trzech) pierścieni fenolowych, np: depsydy, tri-depsydy, depsydony, dibenzofurany i depsony (pochodne kwasu pikrolichenowego). Do tej grupy zaliczane są m.in. kwas lekanorowy, kwas usninowy i kwas gyroforowy, a także wyższe kwasy tłuszczowe, takie jak kwas (+)-protolichesterynowy i kwas rocellowy [10, 44].

Grupa mewalonianowa jest reprezentowana przez związki chemiczne powszechnie występu-

Tabela 1. Podstawowe grupy wtórnych metabolitów porostowych.

Table 1. Basic groups of lichen secondary metabolites.

GRUPA <i>Group</i>	ZWIĄZKI CHEMICZNE <i>Chemical compounds</i>
OCTANOWO-POLIMALONIANOWA <i>Acetate-polymalonate group</i>	Wyższe kwasy tłuszczowe – higher aliphatic acids, aromatyczne poliketydy – aromatic polyketides, depsydy – depsides, depsydony – depsidones, dibenzochinony – dibenzoquinones, chromony – chromones, ksantony – xanthones
MEWALONIANOWA <i>Mevalonate group</i>	Monoterpeny – monoterpenes, dwuterpeny – diterpenes, trójtterpeny – triterpenes, steroidy – steroides, karotenoidy – carotenoides
SZIKIMIANOWA <i>Shikimate group</i>	Pochodne kwasu fulwinowego – pulvinic acid derivatives, terpenylochinony – terpenylquinones, diketopiperazyny – diketopiperazines

ją u roślin i grzybów. Należą do nich terpeny (monoterepeny, seskwiterpeny, diterpeny i triterpeny) oraz steroidy i karoteny. Z tej grupy u porostów występujące m.in.: leukotyлина, zeoryna i (-)-16 α -hydroksykauryna [10, 44].

W obrębie grupy szikimianowej znajdują się przede wszystkim związki aromatyczne złożone głównie z dwóch pierścieni fenolowych. Wy różnić tu można pochodne kwasu fulwinowego, takie jak kwas wulpinowy czy kalicyna [10, 44].

FUNKCJE WTÓRNYCH METABOLITÓW POROSTOWYCH

ODDZIAŁYWANIA ALLELOPATYCZNE

Termin allelopatia został wprowadzony w 1937 r. przez Molischa [42] i oznaczał chemiczną interakcję między wszystkimi roślinami, w tym również mikroorganizmami. Współcześnie pod pojęciem allelopatii rozumie się każdy pośredni lub bezpośredni, hamujący lub stymulujący, wpływ jednego organizmu na drugi wskutek wydzielania przez nie do środowiska różnych związków chemicznych, organicznych i nieorganicznych (lotnych, płynnych bądź stałych). Mogą to być substancje różnego pochodzenia, a więc na przykład związki, które zostały wytworzone w wyniku przemiany materii, czyli metabolity, lub też powstały wskutek rozkładu martwych szczątków roślin [13, 14, 21, 29, 34].

Wtórne metabolity mogą oddziaływać na inne organizmy w dwojaki sposób – hamujący i

stymulujący. Organizmy, na które mają wpływ te związki, stanowią zróżnicowaną grupę – są to przede wszystkim takie organizmy, jak: bakterie i wirusy, mszaki, grzyby, rośliny naczyniowe, a także same porosty.

Najliczniejszą grupą organizmów, na którą mają wpływ wtórne metabolity porostowe są bakterie. Substancje porostowe występujące w plechach posiadają właściwości bakteriostatyczne i antybiotyczne, dzięki którym chronią porost przed atakiem wielu patogenów [34, 35].

Antybiotyczną aktywność wtórnych metabolitów porostowych wykazano po raz pierwszy w 1944 r. Największy rozwój badań nad antybakteryjnymi właściwościami wtórnych metabolitów przypadł na lata 50. i 60. Opierając się na wykonanych wcześniej eksperymentach można dzisiaj stwierdzić, że w plechach co najmniej 50% gatunków porostów znajdują się substancje o właściwościach antybiotycznych, a najbardziej aktywne z nich to kwas usninowy, pochodne kwasu fulwinowego (np. kwas wulpinowy), depsydy i depsydony grupy orcynowej oraz kwasy alifatyczne. Ponadto wiadomo, że wtórne metabolity porostowe działają na szeroką grupę organizmów, jednak najaktywniejsze są w stosunku do bakterii gramododatnich i grzybów [31, 34, 35, 59]. Ostatnie badania wykazują, że istnieją również szczepy bakterii gramujemnych wrażliwe na działanie metabolitów porostowych. Należy tu chorobotwórczy dla człowieka *Helicobacter pylori*, a związkiem, który na niego oddziałuje jest kwas protolichesteryno-

wy występujący w pleśle *Cetraria islandica* [25]. Mechanizm aktywności antybiotycznej metabolitów porostowych nie jest do końca jasny. Uważa się, że związki te mogą ingerować w podziały komórkowe poprzez hamowanie aktywności enzymu DNA-azy lub poprzez niedopuszczanie do fosforylacji oksydatywnej w komórkach bakteryjnych [34].

Właściwości antybiotyczne porostów od dawna wykorzystywane są w medycynie tradycyjnej. Pierwsze wzmianki dotyczące ich zastosowania w medycynie datowane są na okres wczesnej cywilizacji chińskiej i egipskiej. W roku 1846 zamieszczono w „Pharmacopeia Universalis” listę porostów mających właściwości lecznicze, w której na pierwszym miejscu wymieniono *Cetraria islandica*, *Flavocetraria nivalis* i *Usnea plicata*. Do dnia dzisiejszego plemiona Maorysów zamieszkujące Nową Zelandię wykorzystują porosty z rodzaju *Usnea* do opatrunków i okładów na rany [47, 59].

Badano także wpływ wyplukiwanych wraz z opadami atmosferycznymi związków porostowych na mikroflorę glebową. Stwierdzono wyraźny spadek liczby bakterii glebowych znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie plechy porostu. Zdolność do hamowania wzrostu mikroorganizmów glebowych dowodzi, iż substancje te mogą być regulatorami rozkładu materii organicznej w glebie i brać udział w procesach glebotwórczych [22, 34].

Omawiane związki mają również działanie antywirusowe. Badania przeprowadzone nad wirusem mozaiki tytoniu wykazały, że ekstrakt z *Cetraria islandica* wybitnie osłabia rozwój wirusa w liściach tytoniu *Nicotiana glutinosa*, zwłaszcza, jeżeli jest on stosowany przed zakażeniem. Działanie inhibitora słabnie po dłuższym czasie od zakażenia [43]. Prowadzono także eksperymenty na wirusach zwierzęcych, np. wirusie PV 1, HSV i HIV-1. Okazało się, że porostowe depsydy i depsydony mogą hamować aktywność kluczowego enzymu wirusa HIV. Ponadto rozwój wirusów PV 1 i HSV może być skutecznie hamowany przez kwas usninowy [45].

Ostatnie badania nad interakcjami chemicznymi pomiędzy grzybami a porostami dowodzą,

że grzyby, które pasożytują na porostach wykazują właściwości pozwalające im na ominięcie porostowej „obrony chemicznej”. Grzyb z rodzaju *Fusarium* pasożytujący na pleśle porostu *Lasallia papulosa* produkuje enzym esterazę, który rozkłada występujący w pleśle w dużym stężeniu kwas gyroforowy. Degradacja wtórnych metabolitów przez *Fusarium* stwarza dogodne warunki do zasiedlania tych plech przez inne grzyby, takie jak np. *Marchandiomyces corralinus*. Ten ostatni, rośnie na pleśle *L. papulosa* tylko w obecności *Fusarium*, wykorzystując w ten sposób brak niekorzystnych dla jego wzrostu substancji, zdegradowanych uprzednio przez *Fusarium* [36, 37].

W przypadku roślin naczyniowych oceniano głównie wpływ wtórnych metabolitów porostowych na kiełkowanie nasion. Brown i Mikola [8] wykazali, że ekstrakt z *Cladonia stellaris*, zawierający między innymi kwas usninowy i perlatowy, w znaczny sposób hamuje kiełkowanie nasion sosny *Pinus sylvestris*. Zjawisko to tłumaczy się grzybobójczymi właściwościami wtórnych metabolitów porostowych, a co za tym idzie – ich negatywnym wpływem na rozwój grzybów mikoryzowych, takich jak *Cenococcum graniforme* i *Paxillus involutus* [54]. Silną inhibicję grzybów mikoryzowych zaobserwowano również w przypadku użycia ekstraktu z *Hypogymnia physodes*, porostu zawierającego w pleśle kwas fizodowy i fizodalowy [40, 56].

Jednak niektóre wtórne metabolity mogą pobudzać kiełkowanie nasion drzew. Stwierdzono np., że na kiełkowanie nasion kanadyjskiego gatunku świerka *Picea mariana* stymulująco wpływają substancje porostowe występujące w *Trapeliopsis granulosa* [16].

Inhibujący wpływ wtórnych metabolitów porostowych na kiełkowanie i wzrost roślin naczyniowych wykazano także w przypadku niektórych roślin torfowisk wysokich w Kanadzie. Wykorzystano wodne ekstrakty z trzech gatunków porostów: *Cladonia stellaris*, *C. multiformis* oraz *Peltigera aphthosa*. Roślinami testowymi były: *Chamaedaphne calyculata*, *Eriophorum spissum* i *Carex paupercula*, a do kontroli użyto *Triticum vulgare*. Zaobserwowano, że wodne ekstrakty z plech porostów mogą

opóźnić pierwszą fazę kiełkowania *Eriophorum* nawet do czterech dni, natomiast średnie opóźnienie wynosi półtora dnia. U *Ch. calyculata* i *C. paupercula* najintensywniejsze działanie inhibujące kiełkowanie nasion miał wyciąg z *C. multiformis*, u *E. spissum* – z *Cladonia stellaris*, natomiast u *Triticum vulgare* – wyciąg z *Peltigera aphthosa*. Dalsze obserwacje wykazały, że ekstrakty wodne z poszczególnych gatunków porostów wpływały hamująco na wzrost korzeni i liści roślin użytych w doświadczeniu, ale inhibicja korzeni była zdecydowanie wyraźniejsza niż liści [12].

Zainteresowanie wtórnymi metabolitami zawocowało licznymi badaniami nad wpływem tych związków na rośliny uprawne. Eksperymenty dotyczyły głównie wpływu tych substancji na proces kiełkowania nasion i tempo wzrostu siewek [23, 30, 46]. W przypadku grochu *Pisum sativum* zaobserwowano, że ekstrakty wodne z plech porostów wyraźnie hamują kiełkowanie nasion, jak również obniżają tempo wzrostu siewek [56]. Badania nad wpływem kwasu usninowego na proces transpiracji i pobierania CO₂ u kalafiora *Brassica oleracea* var. *botrytis* i kukurydzy *Zea mays* wykazały, że kwas usninowy wpływa hamująco na te procesy, ponadto powoduje karłowatość roślin i zmiany w systemie korzeniowym. Wykazano również inhibujący wpływ kwasu usninowego na wymianę tlenu w komórkach mezofilu u *Commelia communis* [23, 46, 60].

Przeprowadzono również badania nad wpływem wtórnych metabolitów porostowych na mchy i wątrobowce. Udowodniono, że wiele substancji porostowych hamuje kiełkowanie zarodników mchu *Funaria hygrometrica*. Związki takie jak atranoryna oraz kwasy: usninowy, stiktowy, fumaroprotocetrariowy i psoromowy, użyte w czterech różnych stężeniach (przy pH w granicach 5–8), wykazywały różne oddziaływanie. Stwierdzono, że na inhibicję kiełkowania zarodników mogą mieć wpływ, oprócz odpowiedniego stężenia określonego związku, inne czynniki, np. odczyn podłoża. Kwas fumaroprotocetrariowy ma największe działanie hamujące przy niskim pH, podczas gdy kwas usninowy jest efektywny przy pH wysokim [18, 34].

Interesujące jest zjawisko chemicznych interakcji pomiędzy różnymi gatunkami porostów. Zaobserwowano, że niektóre taksony z rodzaju *Lepraria* mogą występować w sposób nieprzypadkowy na dwóch morfologicznie podobnych, ale różnych pod względem składu chemicznego gatunkach z rodzaju *Neofuscelia*, co może sugerować efekt allelopatyczny. Gatunki z rodzaju *Lepraria* bardzo często występują na plesze *Neofuscelia verruculifera*, która produkuje dużą ilość kwasu diwarikatowego, natomiast bardzo rzadko pojawiają się na plechach *N. loxodes* zawierającej głównie kwas glomeliferowy [11]. Wtórne metabolity mogą ponadto hamować kiełkowanie zarodników wytwarzanych przez porosty. Ekstrakty wodne z porostów wyraźnie inhibowały rozwój spor takich gatunków, jak *Xanthoria parietina* i *Pertusaria pertusa* [49]. Badania prowadzone nad *Cladonia cristatella* i nielichenizowanym grzybie *Sordaria fimicola* również wykazały hamujący wpływ na kiełkowanie askospor. W doświadczeniu użyto czystych związków, takich jak kwas wulpinowy, kwas ewerniowy i kwas stiktowy, a pH podłoża wahało się w granicach od 4 do 7. Po 24 godzinach inkubacji kiełkowanie spor *C. cristatella* było wyraźnie hamowane przez kwas wulpinowy; kwas ewerniowy i stiktowy nie wykazywały takiego działania. W przypadku spor *Sordaria* efekt inhibujący wywoływały kwasy wulpinowy i ewerniowy [61].

Wskazanie wszystkich czynników mających w warunkach naturalnych wpływ na działanie związków występujących w porostach jest trudne. Obecnie wiadomo już, że o aktywności wtórnych metabolitów decyduje zarówno ich stężenie w plesze, jak i odczyn podłoża, na którym dany porost występuje.

WTÓRNE METABOLITY POROSTOWE JAKO FILTR ŚWIETLNY

Jedną z funkcji, jakie spełniają wtórne metabolity porostowe jest ochrona plechy, a w szczególności warstwy fotobionta, przed nadmiernym promieniowaniem słonecznym [17, 56].

Lokalizacja i stężenie tych związków w plesze porostu są różne i zdeterminowane przez

warunki świetlne, w jakich porosty żyją. Wtórne metabolity występują w warstwie korowej górnej i dolnej plech, rzadziej – w warstwie miąższowej. Zawartość procentowa wtórnych metabolitów waha się w suchej pleśze od 0,1 do 10%, a nawet do 30% [17, 55].

Wiadomo, że wtórne metabolity występujące u porostów rozpraszają część promieniowania świetlnego docierającego na powierzchnię plechy, dzięki czemu do komórek fotosyntetyzujących dochodzi optymalna dawka światła. Jednym ze związków pełniących rolę filtra świetlnego jest kwas usninowy (żółty barwnik korowy), substancja najczęściej spotykana w plechach różnych gatunków porostów. W wyniku badań prowadzonych nad *Cladonia subtenuis*, gatunkiem rosnącym m.in. w Północnej Karolinie (USA), odkryto wyraźną korelację pomiędzy stężeniem kwasu usninowego a intensywnością światła, na jaką plechy są wystawione. Stwierdzono, że osobniki tego gatunku wystawione na działanie intensywnego promieniowania mają większą zawartość kwasu usninowego, a ich plechy mają wyraźnie żółty kolor; natomiast u tego samego gatunku zasiedlającego miejsca zacienione plechy są zielonoszare, a stężenie kwasu usninowego jest niższe [56].

Odmianą funkcję pełni atranoryna, inna substancja występująca w warstwie korowej. Ten bezbarwny związek posiada właściwości fluorescencyjne, dzięki którym może oddziaływać jako dodatkowy absorbent, rekompensujący porostom zasiedlającym środowiska zacienione zbyt niskie natężenie światła [51, 56].

Niektóre wtórne metabolity porostowe, m.in. pochodne kwasu fulwinowego i antrachinony, mają zdolność do adsorbowania szkodliwego promieniowania UVA i UVB. Jest to istotne w przypadku gatunków porostów zasiedlających np. wysokie partie gór. Związkami, które pełnią funkcje ochronną są również kwas wulpinowy i kalicyna. Pierwszy z wymienionych związków nadaje jasną barwę pleśze takich taksjonów, jak *Letharia vulpina*, *L. columbiana* i *Vulpicida pinastri*. Drugi występuje w plechach wielu gatunków porostów naskalnych, np.: *Buellia rhodesiaca*, *Psilolechia lucida* i *Pseudocyphellaria crocata* [10, 48, 50, 52, 55].

WTÓRNE METABOLITY POROSTOWE JAKO SUBSTANCJE ODSTRASZAJĄCE ROŚLINOŻERCÓW

Mimo że wartość odżywcza porostów jest niska, stanowią one źródło pokarmu dla wielu bezkręgowców i nielicznych kręgowców. Zwierzęta zazwyczaj zjadają całe fragmenty plech, ale trawią zwykle tylko jeden z symbiotycznych składników (fyko- lub mikobionta), podczas gdy drugi jest wydalany w postaci prawie nienaruszonej [41].

Wpływ wtórnych metabolitów porostowych na bezkręgowce interesował wielu badaczy. W licznych publikacjach, jakie powstały na ten temat, związki te uważa się za główny czynnik chroniący porosty przed zniszczeniem przez zwierzęta bezkręgowce, m.in. owady i ślimaki [20, 34, 56].

Owadem, którego larwy były poddawane działaniu metabolitów porostowych jest *Spodoptera ornithogalli* (Noctuidae – sówkwate), motyl występujący na obszarze Stanów Zjednoczonych, Meksyku i w zachodnich Indiach. Larwy tego motyla żerują na uprawach rolniczych, żywiąc się młodymi liśćmi roślin – ogórków, brokułów, bawełny, kukurydzy i kapusty. Eksperyment polegał na podaniu młodym larwom liści brokułów nasączonych atranoryną i kwasem wulpinowym. Larwy unikały liści nasączonych kwasem wulpinowym, a zjadały liście z atranoryną. Ponadto zauważono, że atranoryna, chociaż chętniej zjadana przez larwy, wyraźnie hamuje ich wzrost. Kwas wulpinowy natomiast funkcjonuje jako substancja odstrasżająca lichenofagi prawdopodobnie ze względu na nieprzyjemny dla nich smak [34].

Interesujące są wyniki szczegółowych badań przeprowadzone nad ślimakiem *Pallifera varia*, żerującym na niektórych gatunkach porostów. Na ich podstawie wysunięto dwie hipotezy dotyczące konsumowania porostów przez te zwierzęta. Pierwsza, tzw. hipoteza preferencyjna zakłada, że lichenofagi najczęściej spożywają takie gatunki porostów, które są bogatym źródłem substancji odżywczych. Dla jej poparcia przeprowadzono pomiary stężenia istotnych pierwiastków, występujących w plechach porostów bardziej lub mniej preferowanych przez ślimaki. Jeżeli hipoteza preferencyjna byłaby słuszna, to

wyberane gatunki porostów powinny zawierać najwyższe stężenia tych pierwiastków, szczególnie azotu i fosforu. W rzeczywistości jednak porosty chętniej spożywane (*Aspicilia gibbosa* i *Lasallia papulosa*) mają najniższe stężenie azotu i fosforu, natomiast plechy unikanych przez ślimaki gatunków (*Pseudoparmelia baltimorensis* i *Xanthoparmelia cumberlandia*) cechuje najwyższa koncentracja wymienionych makroelementów. Alternatywnym wyjaśnieniem nieprzypadkowej konsumpcji porostów przez ślimaki jest hipoteza unikania. Według niej ślimaki zjadają porosty w sposób mniej lub bardziej przypadkowy i unikają tych gatunków, które produkują substancje ochronne. Doświadczenie mające wspierać tą hipotezę polegało na nasączeniu papierowych krążków substancjami wyekstrahowanymi z poszczególnych gatunków porostów i podawanie tych krążków ślimakom. Wyraźnie częściej wybierały one krążki z ekstraktami gatunków chętnie spożywanych (*Aspicilia gibbosa* i *Lasallia papulosa*) niż z ekstraktami gatunków zdecydowanie unikanych (*Pseudoparmelia baltimorensis* i *Xanthoparmelia cumberlandia*). Wydaje się, że substancją, której ślimaki nie unikały była aspicilina, natomiast związki unikane przez te zwierzęta to głównie kwasy stiktowy i protocetrariowy [32, 33, 34, 35].

Dodatkowych dowodów świadczących o zależności preferencji żywieniowych ślimaków od chemizmu plech porostów dostarczyły badania prowadzone nad żyjącymi na skałach ślimakami lądowymi: *Balea perversa* i *Chondrina clienta*. Porosty naskalne, którymi żywiły się te ślimaki, były przez nie selektywnie wybierane. O wyborze pokarmu decydował między innymi skład chemiczny plech poszczególnych gatunków porostów. Na przykład, *Tephromela atra* – porost naskalny zawierający w pleśze atranorynę oraz kwas kolatolowy – był chętnie zjadany przez *Balea perversa* i unikany przez *Chondrina clienta*. Inny porost – *Aspicilia calcarea*, gatunek powszechnie występujący na wapieniach i betonach, zawiera aspicilinę i jest częstym miejscem żerowania *Balea perversa*. Zawartość aspiciliny w pleśce działa odstraszaście na *Chondrina clienta* [15].

Kręgowce żywią się porostami sporadycznie, głównie w sezonie zimowym, czasem są one dodatkiem do diety roślinnej. Salamandry na przykład, uzupełniają swoje zasoby pokarmowe zjadając z porostu tylko część zawierającą strzępki grzyba. Świstaki konsumują porosty z rodzaju *Cladonia*, wiewiórki zjadają plechy nadrzewnego gatunku *Ramalina fraxinea*, a lemingi – plechy *Flavocetraria nivalis*, *F. cucullata* i *Cetraria islandica* [41, 53]. Do kręgowców, których głównym pokarmem zimowym są porosty – doskonałe źródło węglowodanów, zalicza się renifery i karibu. W zimie porosty stanowią 80–95% pokarmu reniferów. Są to głównie gatunki naziemne z rodzaju *Cladonia*, *Cetraria* i *Alectoria* [56]. Pewne gatunki porostów są jednak zjadane przez renifery częściej niż inne. Na przykład *Cladonia stellaris* i *C. rangiferina* są częściej zjadane niż *C. arbuscula*. Spowodowane jest to obecnością w pleśce *C. arbuscula* dużej ilości kwasu fumaroprotocetrariowego, który nadaje jej gorzki smak. Podobne obserwacje odnoszą się do kanadyjskich karibu, które wyjątkowo rzadko konsumują takie porosty jak *Parmelia sulcata*, *Alectoria ochroleuca*, *Hypogymnia physodes* i *Parmelia taractica*, zawierające dużo kwasu fumaroprotocetrariowego. Produkcja dużych ilości tego kwasu spowodowana jest prawdopodobnie presją środowiska naturalnego (zjadaniem plech porostu przez zwierzęta) i stanowi ochronę porostu przed zniszczeniem [36, 56].

WTÓRNE METABOLITY POROSTOWE JAKO CZYNNIKI EROZJI CHEMICZNEJ SKAŁ

Już na przełomie XIX i XX wieku zwrócono uwagę na to, że porosty żyjące na skałach (epility) mogą przyczyniać się ich erozji [2, 4]. W procesie zasiedlania skał wtórne metabolity znajdujące się w plechach porostów odgrywają istotną rolę. Wyniki licznych eksperymentów dowodzą, że substancje zawarte w porostach mogą bezpośrednio wpływać na różne typy skał [1, 2, 7, 19]. Przez wiele lat uważano, że wtórne metabolity porostowe ze względu na niską rozpuszczalność w wodzie nie mogą być przyczyną chemicznej erozji podłoża skalnego. Okazało się jednak, że niektóre z nich są silnymi związ-

kami chelatującymi, które posiadają zdolność do selektywnego usuwania z podłoża skalnego pewnych jonów metali, takich jak np. Ca^{2+} czy Mg^{2+} . Chelator otacza dookoła pierwiastek, umożliwiając w ten sposób łączenie się z nim wielokrotnie. Tego rodzaju wiązania ujmują atom metalu podobnie jak kleszcze. Powstaje więc struktura wielopierscieniowa, która stabilizuje całą drobinę. W wyniku chelatującego działania wtórnych metabolitów porostowych zostaje naruszona struktura skały, dzięki czemu plecha porostu może penetrować jej powierzchniowe warstwy [5, 6, 19, 56, 57].

Badania laboratoryjne potwierdzają fakt, że metabolity porostowe mogą być przyczyną erozji skał. Związki chemiczne wyizolowane z plech takich gatunków porostów, jak *Xanthoparmelia conspersa*, *Umbilicaria arctica* i *Xanthoria elegans* wymieszano w roztworze wodnym wraz z minerałami: granitem, miką i marglem. Dwie mieszaniny związków z gatunków porostów naskalnych wykazywały zdolność do „reagowania” z granitem. Były to wtórne metabolity *X. conspersa* i *U. arctica*. Z miką również dobrze „reagowały” substancje wyizolowane z *X. conspersa*. Wtórne metabolity *X. elegans*, pomimo iż jest to gatunek typowo naskalny, „nie reagowały” z żadnym z trzech minerałów [4, 26, 27].

Stopień zmian zachodzących w skałach i minerałach pod wpływem porostów próbowano początkowo określać przy użyciu promieniowania X, atomowej absorpcji spektrofotometrycznej i fotometrii płomieniowej. Znacznie lepsze wyniki daje zastosowanie elektronowego mikroskopu transmisyjnego. Za pomocą takiego mikroskopu można było ocenić zmiany morfologiczne struktury granitu, z którego została zebrana *Xanthoparmelia conspersa*. Wydaje się, że występujący w plesze tego porostu kwas fumaroprotocetrariowy, będący silnym związkiem chelatującym, jest odpowiedzialny za zmiany w strukturze minerałów. Aby określić właściwości chelatujące wtórnych metabolitów porostowych przeprowadzono eksperymenty, w których użyto substancji wyizolowanych z *X. conspersa*, takich jak atranoryna, kwas norstiktowy, kwas stiktowy oraz kwas usninowy.

Stwierdzono, że po zmieszaniu z krzemianami substancje te wykazują zróżnicowaną zdolność do tworzenia kompleksów z jonami metali. Najbardziej aktywny okazał się kwas stiktowy natomiast najniższą zdolność do tworzenia kompleksów z jonami metali wykazał kwas norstiktowy. Wpływ na aktywność chelatującą tych substancji miał również odczyn mieszaniny: im niższy – tym większa aktywność badanych związków [4].

UWAGI KOŃCOWE

Wtórne metabolity porostowe do niedawna nazywane były przez wielu naukowców „kwasami porostowymi”. Wnikliwe studia prowadzone nad tymi związkami zweryfikowały nazwę „kwasy porostowe”, dowodząc, że związki te nie są zaliczane tylko do kwasów, ale stanowią specyficzną i zróżnicowaną chemicznie i funkcjonalnie grupę związków organicznych. Wtórne metabolity porostowe od dawna były przedmiotem badań – interesowano się ich budową, warunkami powstawania, funkcją, jaką pełnią w plesze porostów, a także rolą w ekosystemie. Szereg z tych związków znalazło zastosowanie w życiu człowieka. Dzięki antybiotycznemu działaniu porosty wykorzystuje się w medycynie tradycyjnej i współczesnej. Liczne walory smakowe powodują, że porosty stanowią atrakcyjny dodatek do wielu potraw, a substancje barwne znalazły zastosowanie w przemyśle włókienniczym.

LITERATURA

- [1] ADAMO P., VIOLANTE P. 1991. Weathering of volcanic rocks from Mt. Vesuvius associated with the lichen *Stereocaulon vesuvianum*. *Pedobiologia* **35**: 209–217.
- [2] ADAMO P., MARCHETTILO A., VIOLANTE P. 1993. The weathering of mafic rocks by lichens. *Lichenologist* **25**(3): 285–297.
- [3] AHMADJIAN V. 1993. The lichen symbiosis. John Wiley & Sons, INC, New York.
- [4] ASCASO C., GALVAN J. 1976. Studies on the pedogenetic action of lichen acids. *Pedobiologia* **16**: 321–331.
- [5] ASCASO C., GALVAN J., RODRIGUEZ-PASCAL C. I. 1982. The weathering of calcareous rocks by lichens. *Pedobiologia* **24**: 219–229.
- [6] ASCASO C., WIERZCHOS J. 1994. Structural aspect of the

- lichen rock interface using back-scattered electron imaging. *Bot. Acta* **107**: 251–256.
- [7] BACHMANN E. 1904. Die beziehung der kieselflechten zu ihren substrat. *Ber. Deutsch. Bot. Ges.* **22**: 101–104.
- [8] BROWN R. T., MIKOLA P. 1974. The influence of fruticose soil lichen upon the mycorrhizae and seedling growth of forest trees. *Acta Forest. Fenn.* **141**: 1–23.
- [9] BYSTREK J. 1997. Podstawy lichenologii. Wydawnictwo UMCS, Lublin.
- [10] CULBERSON C. F. 1979. Chemical and botanical guide to lichen products. The University of North Carolina Press, Chapel Hill.
- [11] CULBERSON W. J., JOHNSON A. 1977. Nonrandom distribution of an epiphytic *Lepraria* on two species of *Parmelia*. *Bryologist* **80**: 201–203.
- [12] FABISZEWSKI J. 1975. East Canadian peat bog ecosystem and biological role of their lichens. *Phytocoenosis* **4**(1): 67–85.
- [13] FALIŃSKA K. 1996. Ekologia roślin. PWN, Warszawa.
- [14] FALIŃSKA K. 1998. Plant population biology and vegetation processes. Szafer Institute of Botany, Polish Academy of Science, Kraków.
- [15] FRÖBERG L., BAUR A., BAUR B. 1993. Differential herbivore damage to calcicolous lichens by snails. *Lichenologist* **25**(1): 83–95.
- [16] GAGNON J. D. 1966. Le lichen *Lecidea granulosa* constitue un milieu favorable a la germination l epinette noire. *Naturaliste Canad.* **93**: 89–98.
- [17] GALUN M., SHOMER-ILAN A. 1988. Secondary metabolic products. CRC Handbook of lichenology vol. 3. CRC Press, INC, Boca Raton, Florida.
- [18] GARDNER C. R., MUELLER D. M. J. 1981. Factors affecting the toxicity of several lichen acids: effect of pH and lichen acid concentration. *Am. J. Bot.* **93**: 87–95.
- [19] GEHRMANN C., KRUBIEN W. E., PETERSEN K. 1983. Lichen weathering activities on mineral and rocks surfaces. *Stud. Geobot.* **8**: 33–45.
- [20] GERSON U., SEAWARD M. R. D. 1977. Lichen-invertebrate association. W: M. R. D. SEAWARD, *Lichen ecology*. Academic Press, London, New York, San Francisco, s. 69–121.
- [21] HARBORNE J. B. 1997. Ekologia biochemiczna. PWN, Warszawa.
- [22] HARDER R., ÜBELESSER E. 1958. Über die beeinflussung niederer Erolphymyceten durch Flechten. *Arch. Microbiol.* **31**: 83–86.
- [23] HERRERO-YUDEGO P., MARTIN-PEDROSA M., NORATO J., VINCENTE C. 1989. Some features about usnic acid accumulation and its movement between the symbionts of the lichen *Evernia prunastri*. *J. Plant Physiol.* **135**: 170–174.
- [24] HUNECK S., YOSHIMURA J. 1996. Identification of lichen substances. Springer/Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- [25] INGOLFSDÓTTIR K., HJALMARSÓTTIR M. A., SIGURDSSON A., GUDJÓNSDÓTTIR G. A., BRYNJÓLFSDÓTTIR A., STEINGRIMSSON O. 1997. In vitro susceptibility of *Helicobacter pylori* to protolichesternic acid from lichen *Cetraria islandica*. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* **41**(1): 215–217.
- [26] ISKANDAR I. K., SYERS J. K. 1972. Metal complex formation by lichen compounds. *J. Soli. Sci.* **23**: 255–265.
- [27] JONES D. 1988. Lichen and pedogenesis. CRC Handbook of lichenology. Vol. 3. CRC Press, INC, Boca Raton, Florida.
- [28] KANTVILAS G., ELIX J. A. 1999. Studies on the lichen genus *Cladia* Nyl. in Tasmania: the *C. aggregata* complex. *Muelleria* **12**(2): 135–162.
- [29] KREBB K. 1979. Ekofizjologia. PWN, Warszawa.
- [30] LASCÈVE G., GAUGAIN F. 1990. Effects of usnic acid on sunflower and maize plantlets. *J. Plant. Physiol.* **135**: 170–174.
- [31] LAUTERWEIN M., OETHINGER M., BELSNER K., PETERS T., MARRE R. 1995. *In vitro* activities of the lichen secondary metabolites vulpinic acid, (+)-usnic acid, and (–)-usnic acid against aerobic and anaerobic microorganisms. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* **39**(11): 2541–2543.
- [32] LAWREY J. D. 1980. Correlations between lichen secondary chemistry and grazing activity by *Pallifera varia*. *Bryologist* **92**(3): 326–328.
- [33] LAWREY J. D. 1983. Lichen herbivore preference: a test of two hypotheses. *Am. J. Bot.* **70**: 1188–1194.
- [34] LAWREY J. D. 1986. Biological role of lichen substances. *Bryologist* **89**(2): 111–122.
- [35] LAWREY J. D. 1989. Lichen secondary compounds: evidence for correspondence between antitherbivore and antimicrobial function. *Bryologist* **92**(3): 326–328.
- [36] LAWREY J. D., TORZILLI A. P., CHANDHOKE V. 1999. Destruction of lichen chemical defenses by a fungal pathogen. *Am. J. Bot.* **86**(2): 184–189.
- [37] LAWREY J. D. 2000. Chemical interaction between two lichen-degrading fungi. *J. Chem. Ecol.* **26**: 1921–1831.
- [38] LOUWHOFF S. H. J. J., ELIX J. A. 2000. Five new species in the lichen family *Parmeliaceae* (Ascomycotina) from Grande Terre, New Caledonia. *Mycotaxon* **125**: 195–203.
- [39] LOUWHOFF S. H. J. J., ELIX J. A. 2000. The lichen of Rarotonga, Cook Islands, south Pacific Ocean II: *Parmeliaceae*. *Lichenologist* **32**(1): 49–55.
- [40] LUNDSTROM H., HENNINGSON B. 1973. The effect of ten lichens on the growth of woody-destroying fungi. *Materiel und Organismen* **8**: 233–246.
- [41] MIĄDLIKOWSKA J. 1990. Czy zwierzęta „lubią” porosty? *Wiad. Ekol.* **36**(4): 33–45.
- [42] MOLISCH H. 1937. Der einfluss einer Pflanze auf die andere. Allelopathie. Fischer, Jena.
- [43] MOVCHO W., GUBAŃSKI M., RENNERT A. 1959. Wyciąg z porostu *Cetraria islandica* inhibitorem wirusa mozajki tytoniowej. *Acta Soc. Bot. Pol.* **28**(1): 185–193.
- [44] NASH III T. H. 1996. Lichen biology. Cambridge University Press, Cambridge.
- [45] NEAMATI N., HONG H., MAZUMDER A., WANG S., SUNDER S., NICKLAUS M. C., MILNE G. W. A., PROKSA B., POMMIER Y. 1997. Depsides and depsidones as inhibitor of HIV-1 integrase: discovery of novel inhibitors through 3D database searching. *J. Med. Chem.* **40**: 942–951.
- [46] NISHITOBA Y., NISHIMURA H., MISHIYAMA T., MIZUTA-

- NI J. 1987. Lichen acids, plant growth inhibitors from *Usnea longissima*. *Phytochemistry* **26**: 3181–3185.
- [47] PERRY N. B., BENN M. H., BRENNAN N. J., BURGESS E. J., ELLIS G., GALLOWAY D. J., LORIMER S. D., TANGNEY R. S. 1999. Antimicrobial, antiviral and cytotoxic activity of New Zealand lichens. *Lichenologist* **31**(6): 627–636.
- [48] POELT J., LEUCKERT C. 1993. Substitution and supplementary addition of secondary products in the evolution of lichenized Ascomycotina. *Bibl. Lichenol.* **53**: 201–215.
- [49] PYATT F. B. 1973. Lichen propagules. W: V. AHMADJIAN, M. E. Hale Jr. (red.), *The lichens*. Academic Press, New York, s. 117–145.
- [50] QUILHOT W., FERNANDEZ E., HIDALGO M. E. 1994. Photoprotection mechanisms in lichens against UV radiation. *Bull. Brit. Lichen Soc.* **75**: 1–5.
- [51] RAO N. D., LE BLANC F. 1965. A possible role of atranorin in the lichen thallus. *The Bryologist* **68**: 284–289.
- [52] RAVEN J. A. 1993. Energy and nutrient acquisition by autotrophic symbioses and their asymbiotic ancestor. *Symbiosis* **14**: 33–60.
- [53] RICHARDSON D. H. S., COLIN M. Jr. 1977. Lichens and vertebrates. W: M. R. D. Seaward, *Lichen ecology*. Academic Press, London, New York, San Francisco, s. 121–145.
- [54] RICHARDSON D. H. S. 1988. Medical and other economic aspects of lichens. CRC Handbook of lichenology. vol. 3. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.
- [55] RIKKINEN J. 1995. What's behind the pretty colours? A study on the photobiology of lichens. *Bryobrothera* **4**: 8–227.
- [56] RUNDEL P. W. 1978. The ecological role of secondary lichen substances. *Biochem. Syst. Ecol.* **6**: 157–170.
- [57] SANDERS W. B., ASCASO C., WIERZCHOS J. 1994. Physical interactions of two rhizomorph-forming lichens with their rock substrate. *Bot. Acta* **107**: 251–256.
- [58] STACE C. A. 1993. Taksonomia roślin i biosystematyka. PWN, Warszawa.
- [59] VARTIA K. O. 1973. Antibiotics in lichens. The lichens. Academic Press, New York.
- [60] VAVSSEUR A., GAUTIER H., THIBAUD M. C., LACEVE G. 1991. Effects of usnic acid on the oxygen exchange properties of mesophyll cell protoplast from *Commelia communis* L. *J. Plant. Physiol.* **139**: 90–94.
- [61] WHITON J. C., LAWREY J. D. 1982. Inhibition of *Cladonia cristatella* and *Sordaria fimicola* ascospore germination by lichen acids. *Bryologist* **85**(2): 222–226.