

Chemizmus lišajníkov

Košuthová Alica

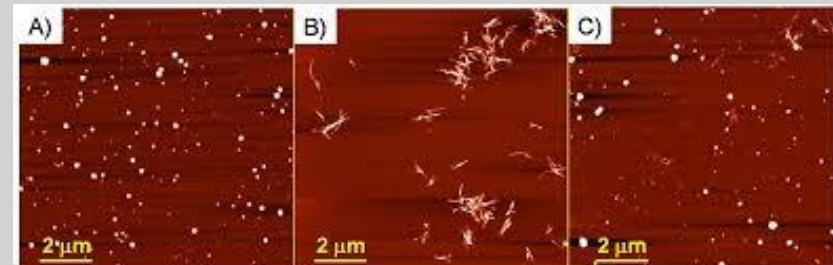
Intracelulární vs. extracelulární látky v lišejníku Dvě základní skupiny sloučenin v lišejníku:

- primární metabolity – intracelulární
- sekundární metabolity – extracelulární

1. Primární metabolity → produkuje všichni zúčastnění partneři! (mykobiont i fotobiont(i)) → zajišťují základní životní děje → proteiny, aminokyseliny, polysacharidy, karotenoidy, vitamíny atd. → v protoplastu, popř. v buněčné stěně → často rozpustné ve vodě

produkty fotosyntézy dodávané fotobiontem mykobiontovi:
→ sinice – glukóza → zelené řasy – tzv. polyoly (cukerné alkoholy) – ribitol, erythritol, sorbitol → mykobiont je přetvoří tak, že jsou pro fotobionta dále nepoužitelné

2. Sekundární metabolity → produkovány mykobiontem → nezajišťují základní životní děje → většinou na povrchu hyf → nerozpustné ve vodě

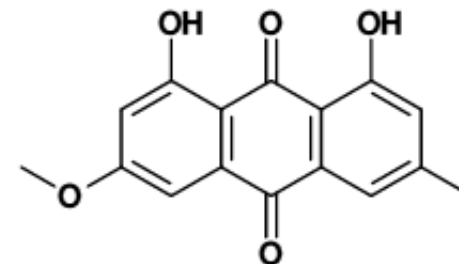


Interaktívna konferencia mladých vedcov,
Zborník Preveda, 2010

Sekundární metabolity:

→ v současnosti známých ca. 1050 sekundárních metabolitů

→ většina látek produkována výhradně v lichenizované stélce; ca. 50-60 látek i jinými organismy - např. antrachinon parietin i v nelichenizovaných houbách (např. *Aspergillus*, *Penicillium*) a rostlinách (např. *Rheum*, *Rumex*)



Parietin

→ Culberson 1969: Basidilišejníky neprodukují sekundární metabolity – nedostatek dat, ale ukazuje se, že nějaké sekundární metabolity také produkují

→ u některých lišejníků mohou být sek. metabolity přítomny např. pouze v apothéciu, sorálech, v kůře či naopak dřeni

→ některé druhy lišejníků mohou produkovat až 20 různých látek, u jiných nebyla prokázána produkce žádných sek. metabolit

Stélkové reakce:

- rychlé, jednoduché – na rozdíl od ostatních metod se dají použít v terénu
- vhodné spíše na předběžné určení – konkrétní látku vhodné dále potvrdit citlivější metodou
- používá se např. v terénu, kde je nemožné sbírat materiál – stěny kostelů, náhrobky
- pomáhají detekovat nejen přítomnost studovaných látek (resp. skupin látek), ale i jejich konkrétní umístění ve stélce
- vhodné také k odlišení blízce si příbuzných druhů lišících se přítomností určité látky



parietin přítomný ve stélce (*Xanthoria parietina*) reaguje s K (K+ red)

Mikrokrystalizace:

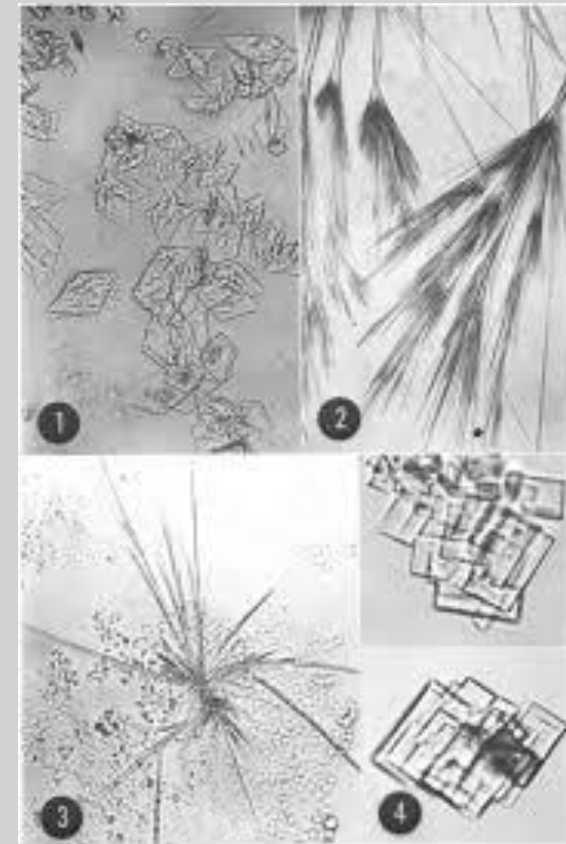
→ metoda založena na charakteristickém tvaru krystalů lišejníkových látek

→ tato technika vyvinuta Asahinou umožnila rutinní určování jednotlivých sek. metabolitů

- extrakce lišejníkové stélky v acetonu
- přenesení extraktu na podložní sklíčko
- přidání vhodného rozpouštědla
- zahřátí (odpaření rozpouštědla)
- pozorování krystalů (porovnávání s literaturou)

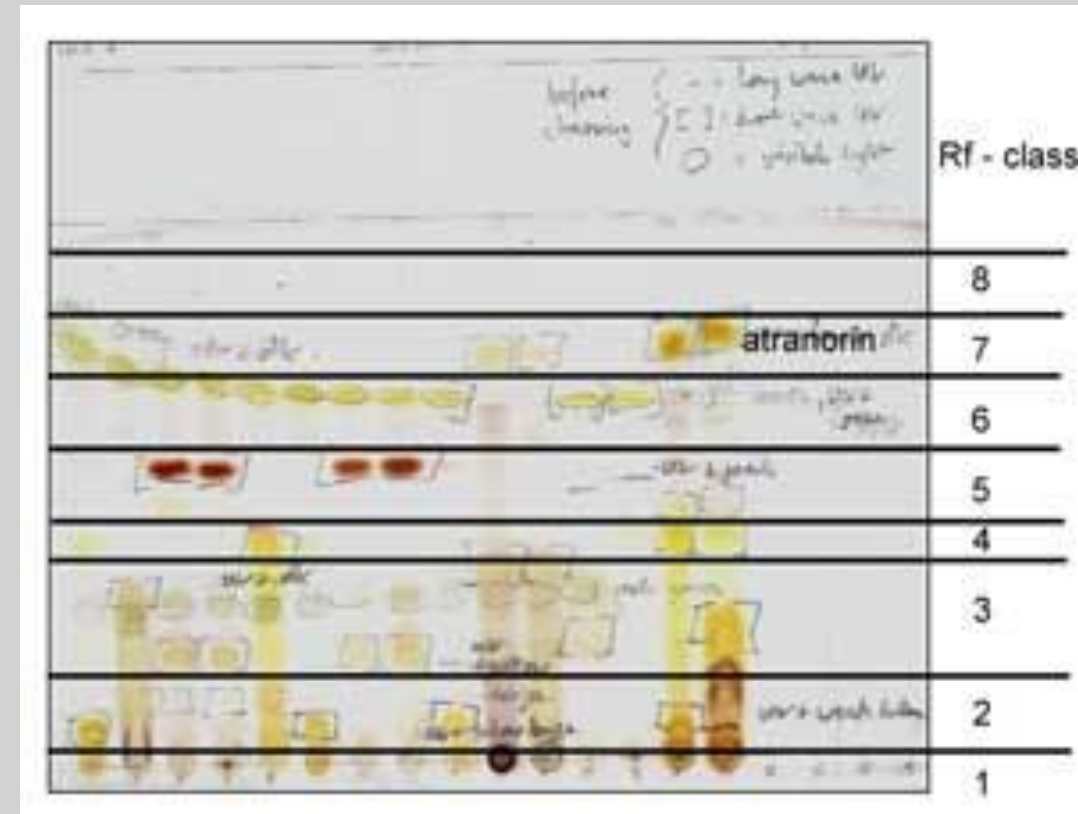
→ v současnosti spíše opomíjená metoda

→ nahrazena citlivějšími chromatografickými technikami



Tenkovrstevná chromatografie (TLC):

- extrakce lišejníkové stélky v acetonu (včetně standardů)
- nanesení na silikagelovou vrstvu TLC desky (aceton se vypaří)
- deska se postaví spodním okrajem do solventu
- látky jsou unášeny nahoru společně s rozpouštědlem
- po vyjmutí a usušení: namočení vodou (detekce mastných kyselin)
- aplikace kys. sírové a zahřátí („vyvolání“ skvrn)
- pozorování skvrn (denní světlo, UV) a porovnávání s literaturou



- barva skvrny na denním světle
- barva skvrny pod UV zářením
- poloha skvrny = důležité vlastnosti pro určení sek. metabolit

Další metody:

- **Fluorescence sekundárních metabolitů pod UV zářením** → používá se dlouhovlnné UV záření (350 nm) → celá stélka se umístí pod zdroj UV záření → (tato vlastnost sekundárních metabolitů je využívána i při TLC, při vizualizaci skvrn pod UV)
- **Vysokoučinná kapalinová chromatografie (HPLC)**
- **Plynová chromatografie (GC)**
- **Polarizované světlo** → krystaly a granule v apothéciích některých rodů (např. *Lecanora*, *Perthusaria*) → zkoumá se přítomnost/absence krystalů, jejich umístění, velikost, rozpustnost



- Kyselina squamatová UV light blue, napr. u *Cladonia portentosa*, *Cladonia straminea* (syn. *metacorallifera*), *Cladonia crispata*

Význam sekundárních metabolitů:

- produkce sekundárních metabolitů je energeticky náročná (sek. metabolity až 30% hmotnosti lišejníku) – mají pravděpodobně adaptivní význam
- rozdílné názory na význam jednotlivých metabolitů (často i rozporující si názory)
- izolované houbové kultury neprodukují sek. metabolity (či jiné než v lichenizované stélce) – mají tedy pravděpodobně význam pro soužití partnerů
- ochrana před nadměrným slunečním zářením (především UV složkou, ale i PAR) → ochrana proti herbivorii
- pomáhají zvyšovat toleranci vůči kovům (inhibují jejich toxické působení)
- allelopatické účinky
- antimikrobiální účinky
- obrana proti parazitům
- hydrofobní látky ve dřeni napomáhají zachovávat optimální podmínky pro fotosyntézu i ve vlhku
- upevňování vazby mezi jednotlivými mykobiontem a fotobiontem

Sluneční záření:

- parietin
- atranorin
- kyselina usnová
- melanic compounds

sloučeniny vyskytující se v kůře lišejníku většina lišejníků má pouze jednu z těchto látek

- v otevřených habitatech je výskyt těchto látek pravděpodobně nezbytnou podmínkou (ochrana před nadměrným ozářením)
- koncentrace těchto látek se liší v prostoru – v závislosti na expozici slunečnímu záření – osluněné stélky obsahují vyšší množství látek → koncentrace těchto látek se liší v čase – sezónní výkyvy – v létě vyšší koncentrace než v zimě
- ochrana proti UV záření a proti příliš vysokým hodnotám PAR (fotosynteticky aktivní záření)
- Trebouxia (jeden z nejhojnějších fotobiontů) fotosyntetizuje nejefektivněji při relativně nízkém osvětlení

Ochrana proti herbivorii:

→ sek. metabolity umístěné ve dřeni – jsou pod vrstvou s fotobiontem – neslouží tedy jistě jako ochrana proti slunečnímu záření → tyto látky mají pravděpodobně antiherbivorní, abtimikrobiální či antimykotický význam → lišejníky rostou velmi pomalu – musí se tedy dobře chránit před spásači

→ stélky bez sekundárních metabolitů (přirozeně či po extrakci acetonem) a se sekundárními metabolity nabízeny plžům – ti preferují stélky bez lišejníkových látek → sekundární metabolity mohou být pro spásače přímo toxické anebo pouze hořké

Využití ve farmakologii a medicíně:

→ lišejníky využívány v tradiční čínské medicíně, indiány i v Evropě – nejčastěji zástupci rodu *Usnea*, dále pukléřka islandská (zápaly plic a záněty průdušek), *Peltigera canina* užívána v Indii k léčbě onemocnění jater (vysoký obsah aminokyseliny methioninu?)

→ usnová kyselina: spasmolytické, antivirové, antimikrobiální účinky – ve formě masti účinnější na vnější zranění než penicilin

→ prokázány antitumorové účinky některých lišejníkových látek → produkce látek, které mírní projevy Alzheimerovy choroby (*C. macilenta*)



„Škodlivé“ účinky sekundárních metabolitů

- v severní Evropě tradičně užívaná *Letharia vulpina* k trávení lišek a vlků (účinná na všechny masožravce) – toxin kyselina vulpinová – toxická i vůči hmyzu a měkkýšům, ale myši a králíci jsou rezistentní
- dermatitidy, alergické reakce, podráždění (dřevorubci v S Americe) – mohou způsobovat např. kyselina usnová, evernová, fumarprotocetrarová, stiktová a atranorin
- atranorin a kys. stiktová mohou způsobovat také fotosenzitivaci kůže → v Severní Americe umírají sobi – pokud jsou nuceni opustit svůj obvyklý areál a dostanou se do nižších nadmořských výšek – začnou jíst *Xanthoparmelia chlorochroa*, kterou jinak nespásají (kyselina salazinová)



Sekundární metabolity lišejníků v parfémcech

→ *Evernia prunastri* (oakmoss) a *Pseudevernia furfuracea* (treemoss) → sbírány ve velkém množství v J Evropě – Francie, Itálie, Balkán → ročně se vytěží 8000 – 10000 tun stélek

→ extrakt stélky (včetně borky stromu) v organickém rozpouštědle + ethanol

→ vznikne roztok s obsahem esenciálních olejů a derivátů depsidů → tento roztok má sladkou „mechovou“ vůni

→ používám k fixaci vůně (aby parfém nevyprchal rychle z pokožky)



Barvení pomocí lišejníků a jiné využití:

- barvení pomocí lišejníků již za antického Řecka (možná i dříve)
- *Rocella montagnei* – červené, purpurové barvivo v Mediteránu
- „fermentace“ lišejníku (*Rocella*, *Parmotrema tinctorum*...) s roztokem čpavku – červené barvivo se vyvinulo po ca. 1 týdnu
- Skotsko – barvení vlny: Harris tweed – různé lišejníky (např. *Parmelia omhalodes*) → dobře se barví vlna, hedvábí (proteiny), hůř bavlna (polysacharidy)

