

## Badania nad karotenoidami u grzybów III. Owocniki niektórych gatunków z rodzaju *Suillus*

BAZYLI CZECZUGA

Zakład Biologii Ogólnej, Akademia Medyczna w Białymstoku

Czczuga B.: (Laboratory of General Biology, Medical Academy, Kilińskiego 1, 15-230 Białystok, Poland). *Investigations of carotenoids in fungi. III. Fructifications of some species from the genus Suillus*, Acta Mycol. 13 (2): 257-261, 1977.

Using column and thin-layer chromatography the occurrence of carotenoids and their content was determined in fructifications of 5 species from the genus *Suillus*. 21 carotenoids were found, among them 3 which had not hitherto been detected in fungi (auroxanthin, 3,4-dihydroxy-*a*-carotene and myxoxantophyll). Moreover quantitative and qualitative differences were found in the content of carotenoids in fructifications of *Boletus luteus* which may be of importance in their taxonomy.

Wśród grzybów kapeluszowych należących do gatunków jadalnych pokaźne miejsce zajmują owocniki z rodzaju *Suillus*. Ze względu na wartości odżywcze, a także szerokie rozpowszechnienie, grzyby te w niektórych latach stanowią poważny składnik pozyskiwanego runa leśnego.

Biorąc powyższe pod uwagę, zainteresowało nas zagadnienie zawartości poszczególnych karotenoidów jako źródła witaminy A w owocnikach niektórych gatunków, co może być pomocne w dociekaniach taksonomicznych.

### MATERIAŁ I METODY

Badaniami objęto owocniki *Suillus bovinus* (L. ex Fr.) Kuntze, *S. granulatus* (L. ex Fr.) Kuntze, *S. grevillei* (Klotzsch) Sing, *S. luteus* (L. ex Fr.), S. F. Gray oraz *S. variegatus* (Swartz ex Fr.) Kuntze, które zebrano w latach 1972-1973 w Puszczy Knyszyńsko-Białostockiej.

Zebrany materiał zalewano 95% acetonem w butelkach z ciemnego

szkła i do chwili analizy przechowywano w lodówce w atmosferze azotu. Rozdziału poszczególnych barwników karotenoidowych dokonano metodą chromatografii kolumnowej i cienkowarstwowej. Przedtem materiał poddano hydrolizie w atmosferze azotu w temperaturze pokojowej w ciągu 24 godzin. Po hydrolizie ekstrakt puszczało na kolumnę wypełnioną  $Al_2O_3$ . Długość kolumn wahała się od 15 do 25 cm. Poszczególne frakcje eluowano używając do tego różnych układów rozpuszczalników (Czeczuga 1972). Następnie eluent odparowywano, a pozostałość po odparowaniu rozpuszczano w odpowiednim rozpuszczalniku, celem wykreślenia krzywej absorpcji, której maksyma służyły między innymi do identyfikowania poszczególnych karotenoidów. Dla  $\beta$ -karotenu,  $\zeta$ -karotenu i izozeaksantyny użyto wzorców firmy F Hoffman—La Roche, Basle. Maksyma absorpcji oznaczano posługując się Spektrofotometrem Unicam oraz Specol.

Niezależnie od chromatografii kolumnowej, uzyskany ekstrakt acetonowy rozdzielano na poszczególne pasma za pomocą chromatografii cienkowarstwowej. W tym celu posługiwano się płytkami szklanymi o wymiarach  $15 \times 40$  cm, które pokrywano silikazalem, następnie specjalną mikropipetą наносzono ekstrakt acetonowy na linię startu, używając przy tym również różnych układów rozpuszczalników (Czeczuga 1972). Następnie ustalano wartość  $R_f$  według powszechnie przyjętych zasad.

Identyfikację poszczególnych karotenoidów przeprowadzono opierając się na maksimach absorpcji poszczególnych frakcji, na wartościach  $R_f$ , na teście epoksydowym, a także na uzyskanych stosunkach epifazy i hipofazy (Czeczuga 1974b). Stosunki ilościowe poszczególnych karotenoidów oznaczano według metody Davies (Czeczuga 1974b).

#### WYNIKI I DYSKUSJA

Zidentyfikowane karotenoidy w badanym materiale zestawiono w tabeli 1, w której podano jednocześnie maksyma absorpcji w różnych rozpuszczalnikach, a także współczynniki epi- i hipofazy. Natomiast stosunki ilościowe poszczególnych karotenoidów w owocnikach badanych gatunków zestawiono w tabeli 2.

Ogólna zawartość karotenoidów w owocnikach badanych gatunków *Suillus* wahała się w granicach 0,304–0,411  $\mu\text{g/g}$  świeżej masy owocników. Najmniejszą ilość wykazywały owocniki *S. variegatus*, największą — owocniki *S. granulatus*.

Jeśli chodzi o wykryte w badanych owocnikach karotenoidy, to większość z nich była już wykazana u wielu innych gatunków grzybów (Wolf 1973; Czeczuga 1974a, 1975). Porównując uzyskane wyniki

Tabela 1 — Table 1

Maksyma absorpcji i współczynniki epi- i hipofazy wykrytych karotenoidów w owocnikach *Suillus*  
 Maxima of absorption and coefficients of epi- and hypophase of carotenoids found in *Suillus* fructifications

Nazwa karotenoidu Carotenoid	Rozpuszczalnik — Solvent					Współczynnik epi- i hipofazy Coefficient of epi- and hypophase
	eter naftowy naphyl ether	heksan hexane	etanol ethanol	benzen benzene		
Auroksantyna	469	380, 400, 425 467	380, 402, 428			0:100
Kantaksantyna						56:44
Kapsantyna						4:96
$\beta$ -karoten	421, 451, 478			458, 482, 515		100:0
$\xi$ -karoten	376, 398, 420	425, 452, 480				100:0
Kryptoksantyna						86:14
3,4-dihydroksy- $\alpha$ -karo- ten	424, 445, 470		400, 421, 448			0:100
Flawoksantyna	446, 475	451, 479	451, 479			20:80
Izozeaksantyna	447, 475, 505		446, 474, 503			72:28
Likoksantyna			448, 471, 505			0:100
Miksoksantofil			458, 486, 515			16:84
Pлектаниаксантины ester	458, 486, 513		14:86			68:32
Rodopin- 13 ol	442, 464, 493					25:75
Rodowibrin	455, 485, 515					86:14
Saprokksantyna	445, 470, 500					
Spirilloksantyna	460, 489, 525					
1,2-1',2'-tetrahydro-1,1- dihydroksylikopen			445, 470, 500	458, 485, 520		5:95
Torularodin			465, 493, 530			50:50
$\beta$ -zeakaroten	406, 427, 454	424, 450, 478	425, 451, 482	440, 463, 494		96:4
Zeaksantyna			455, 505, 525			12:88
Nr 2						16:84

Tabela 2 — Table 2

Zawartość poszczególnych karotenoidów w owocnikach badanych gatunków *Suillus* (w %)The content of specific carotenoids in the fructifications of the *Suillus* species under investigation (in percentages)

Nazwa karotenoidu Carotenoid	<i>Suillus</i>				
	<i>bovinus</i>	<i>granu- latus</i>	<i>grevillei</i>	<i>luteus</i>	<i>variegatus</i>
Auroksantyna		8,8	13,7	4,2	4,2
Kantaksantyna	3,3				12,7
Kapsantyna		17,9			
β-karoten				11,9	
ξ-karoten		21,4	1,4		
Kryptoksantyna				10,9	4,7
3,4-dihydroksy-α-karoten	8,3				
Flawoksantyna	17,9			2,3	
Izozeaksantyna	14,5	9,2	10,3	8,2	15,7
Likoksantyna					9,9
Miksoksantofil		10,1			
Plektaniaksantyny ester				1,3	4,4
Rodopin- 13 ol		2,6		8,8	
Rodowibrin			2,4		
Saproksantyna				1,1	
Spirilloksantyna	22,4		8,3		6,6
1,2-1'2'-tetrahydro-1,1'-di- hydroksylikopen	3,2			18,8	
Torularodin			17,4		
β-zeakaroten		6,9			
Zeaksantyna			17,2	30,6	
Nieokreślony — unknown Nr 2	30,4	23,1	29,3	1,9	21,7 20,1
Ogólna zawartość karote- noidów w µg/g surowej masy Total carotenoid content in µg/g of crude weight	0,344	0,411	0,357	0,354	0,304

z danymi dla owocników z rodzaju *Amanita* (Czczuga 1975) należy podkreślić, że w owocnikach badanych gatunków *Suillus* wykryto auroksantynę, ζ-karoten, 3,4-dihydroksy-α-karoten, miksoksantofil, i spirilloksantynę, które nie występowały w owocnikach z rodzaju *Amanita*. O ile ζ-karoten i spirilloksantyna były już dotychczas wykazywane u innych gatunków grzybów (Haxo 1949; Liaaen-Jensen 1965; Bonaly 1968), to pozostałe karotenoidy (auroksantyna, 3,4-dihydroksy-α-karoten, miksoksantofil) nie były dotychczas wykazywane u grzybów.

Jeśli chodzi o auroksantynę, to wg Foppen (1971) i Isler (1971) jest to karotenoid pochodny  $\beta$ -karotenu, stanowiąc 3,3-dihydroksy-5,8,5'8'-diepoksy- $\beta$ -karoten, a miksoksantofil wg tych samych autorów jest pochodną  $\gamma$ -karotenu, będąc 1,3-dihydroksy-1'2'-dihydro-3',4'-didehydro-2-0-rhamnosyl- $\gamma$ -karotenem. Jak wiadomo (Wolf 1973; Czeczuga 1974a) zarówno  $\beta$ -karoten, jak również  $\gamma$ -karoten stosunkowo często występują u grzybów.

Porównując występowanie poszczególnych karotenoidów w owocnikach badanych gatunków grzybów dostrzegamy duże różnice zarówno pod względem jakościowym, jak również ilościowym. Jedynie izozeaksantyna stwierdzona została we wszystkich badanych owocnikach; w owocnikach wszystkich gatunków, z wyjątkiem *S. bovinus*, stwierdzono również auroksantynę. Różne również okazały się dominujące karotenoidy u badanych gatunków. O ile w owocnikach *S. bovinus* dominującym karotenoidem okazała się spirilloksantyna, to u *S. granulatus* —  $\zeta$ -karoten. Natomiast w owocnikach *S. grevillei* dominującymi karotenoidami okazały się torularodyn oraz zeaksantyna, a w owocnikach *S. variegatus* — izozeaksantyna.

## LITERATURA

- Bonaly R., 1968, Biosynthèse des carotenoids cycliques de levures du genre *Rhodotorula*. Nancy. pp. 74.
- Czeczuga B., 1972, Carotenid pigments in the *Bryum ventricosum* Dicks 1785 from the Pletvicki Lakes (Yugoslavia). *Planta* 103: 87-90, Berlin.
- Czeczuga B., 1974a, Badania nad karotenoidami u grzybów. *Wiad. Bot.* 18: 87-90, Kraków.
- Czeczuga B., 1974b, Carotenoids in *Euglena rubida* Mainx. *Comp. Biochem. Physiol.* 48 B: 349-354, London.
- Czeczuga B., 1976, Badania nad karotenoidami u grzybów. II. Przedstawiciele rodzaju *Amanita*. *Acta Mycol.* 12 (2): 265-272.
- Foppen F. H., 1971, Tables for the identification of carotenoid pigments. *Chromatogr. Rev.* 14: 133-298.
- Haxo F., 1949, Studies on the carotenoid pigments of *Neurospora*. I Composition of the pigment. *Arch. Biochem.* 20: 400-421.
- Isler O., 1971, Carotenoids. Basel-Stuttgart. pp. 932.
- Liaaen-Jensen S., 1965, On fungal carotenoids and the natural distribution of spirilloxanthin. *Phytochemistry* 4: 925-931, London.
- Wolf F. A., 1973, Synthesis of various products especially pigments by fungi. *J. E. Mitchel. Sci.* 89: 184-205.