

## DETECCIÓN DE SUBSTANCIAS LIQUÉNICAS EN ESPECIES DEL GÉNERO *PERTUSARIA* DC.

M. BARBERO<sup>1</sup>, J. BARBOSA<sup>2</sup>, N. HLADUN<sup>1</sup>, M. LANZA<sup>2</sup> & X. LLIMONA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dpto. Biología Vegetal, Botánica, Fac. Biología, Univ. Barcelona. Barcelona, España; <sup>2</sup>Dpto. Química Analítica, Fac. Química, Univ. Barcelona. Barcelona, España.

**RESUMEN:** Se ha llevado a cabo un estudio quimiotaxonómico de diferentes especies del género *Pertusaria* DC. utilizando las técnicas cromatográficas TLC y HPLC en fase inversa además de la espectrometría de masas, estableciéndose los quimiotipos correspondientes.

**Palabras clave:** *Pertusaria* DC., Quimiotaxonomía, TLC, HPLC.

**SUMMARY:** A chemotaxonomic survey of some species of genus *Pertusaria* DC. has been undertaken, using TLC, reverse face HPLC and mass spectrometry. The results are the determination of the respective chemotypes.

**Keywords:** *Pertusaria* DC., chemotaxonomy, TLC, HPLC.

### INTRODUCCIÓN

El trabajo que presentamos queda enmarcado en un estudio quimiotaxonómico y florístico sobre los líquenes silicícolas de la comarca del Maresme (Barcelona, Cataluña).

El estudio quimiotaxonómico se ha llevado a cabo utilizando cromatografía en capa fina (TLC), cromatografía líquida de alta resolución en fase inversa (HPLC) y espectrometría de masas. Existen dos trabajos básicos sobre la aplicación de la composición química a la taxonomía del género *Pertusaria* DC. Son los de DIBBEN (1980) y HANKO (1983).

En este trabajo se muestran los datos cromatográficos obtenidos para las especies del género *Pertusaria* DC. con el fin de establecer los quimiotipos correspondientes. Las especies objeto de nuestro estudio son: *Pertusaria amara* (Ach.) Nyl., *P. amara* v. *flotowiana* (Flörke) Erichsen, *P. coccodes* (Ach.) Nyl. v. *petraea* Erichsen, *P. excludens* Nyl., *P. pseudocorallina* (Liljeblad) Arnold, *P. rupicola* (Fr.) Harm. y *Pertusaria* sp.

## MATERIAL Y MÉTODOS

El material analizado ha sido recolectado por nosotros sobre rocas silíceas en diversas localidades de la comarca del Maresme (Cataluña). Testigos de las muestras quedan depositados en el herbario BCC-Lich.

Los estudios realizados por cromatografía en capa fina están basados en el método de CULBERSON & KRISTINSSON (1970) y CULBERSON (1972, 1974), mientras que hemos establecido un método analítico por HPLC en fase inversa en la línea del propuesto por HUOVINEN *et al.* (1985).

La identificación de las sustancias liquénicas hasta el momento detectadas en nuestros estudios por HPLC en fase inversa, se realiza además de en base a los tiempos de retención obtenidos, teniendo en cuenta sus espectros de absorción en el UV, índices de retención, cromatogramas por TLC y, en algunos casos, los espectros de masas.

Substancias liquénicas empleadas como referencia, índices de retención (R.I.) y origen: Atranorina (0.82), Sigma chemical Co.; ác. conestíctico (0.04), *Xanthoparmelia conspersa*, BCC-Lich. 200; ác. connoestíctico (0.10), *Pleurosticta acetabulum*, MBC-Lich. C-4; ác. criptoestíctico (0.16), *Parmelia coniocarpa*, MBC-Lich. C-II; ác. estíctico (0.20), *Xanthoparmelia conspersa*, BCC-Lich. 200; ác. girofórico (0.65) *Neofuscelia glabrans*, MBC-Lich. 423; ác. lecanórico (0.41), *Melanelia glabrata*, MBC-Lich. 568; ác. noestíctico (0.33), *Pleurosticta acetabulum*, MBC-Lich. C-4; ác. picroliquénico (0.65), *Pertusaria amara*, BCC-Lich. 826; ác. protocetrárico (0.37), *Flavoparmelia caperata*, MBC-Lich. C-12; ác. salacínico (0.14), *Parmelia saxatilis*, MBC-Lich. C-9 y ác. tiofanínico (0.82), Universidad libre de Berlín, Leuckert.

## RESULTADOS

A continuación, exponemos un resumen de la composición obtenida por TLC y HPLC de las especies estudiadas.

***Pertusaria amara* (Ach.) Nyl. v. *flotowiana* (Flörke) Erichsen, MBC-Lich. 56.**

TLC y HPLC: ác. picroliquénico y ác. protocetrárico.

***Pertusaria amara* (Ach.) Nyl. v. *flotowiana* (Flörke) Erichsen, MBC-Lich. 416.**

TLC: ác. protocetrárico.

HPLC: ác. protocetrárico y ác. picroliquénico.

***Pertusaria coccodes* (Ach.) Nyl. v. *petraea* Erichsen, MBC-Lich. 424.**

TLC y HPLC. atranorina, ác. noestíctico y ác. connoestíctico.

***Pertusaria excludens* Nyl. MBC-Lich. 574.**

TLC: atranorina, ác. noestíctico y ác. connoestíctico.

HPLC: atranorina, ác. connoestíctico, ác. estíctico, ác. girofórico, ác. lecanórico, ác. noestíctico, ác. protocetrárico y ác. salacínico y ác. orselínico.

***Pertusaria pseudocorallina*** (Liljeblad) Arnold, MBC-Lich. 361.

TLC: atranorina, ác. connoestético y ác. norestético.

HPLC: atranorina, ác. connoestético, ác. norestético y ác. protocetrárico.

***Pertusaria rupicola*** (Fr.) Harm., MBC-Lich. 585.

TLC: ác. criptoestético, ác. estético, ác. norestético y ác. tiofanínico. HPLC: ác. criptoestético, ác. estético, ác. girofórico, ác. norestético, ác. protocetrárico y ác. tiofanínico.

***Pertusaria* sp.**, MBC-Lich. 610.

TLC: ác. girofórico, ác. lecanórico y ác. orselínico.

HPLC: ác. connoestético, ác. estético, ác. girofórico, ác. lecanórico, ác. norestético, ác. tiofanínico y ác. orselínico.

## CONCLUSIONES

La elevada sensibilidad y resolución del método analítico por HPLC en fase inversa que se ha establecido en este trabajo nos permite detectar sustancias líquénicas que se encuentran en las muestras estudiadas, en concentraciones traza y que no se perciben o bien dan una señal próxima al límite de detección al utilizar TLC.

Así se han detectado sustancias líquénicas que no habían sido previamente descritas en el estudio quimiotaxonómico del género *Pertusaria* DC. tal como el ác. criptoestético en *P. rupicola*. Asimismo, se completan con la identificación de nuevas sustancias los quimiotipos establecidos por HANKO (*op. cit.*) por TLC. Este es el caso del ác. protocetrárico para *P. pseudocorallina*.

Por otra parte, los resultados obtenidos por HPLC ponen de manifiesto que los datos de TLC no son totalmente discriminantes al establecer los quimiotipos, como indica la detección por HPLC del ác. picroliquénico, además del ác. protocetrárico en *P. amara* v. *flotowiana*, MBC-Lich. 416, por lo que quedaría incluida en el quimiotipo 18 en lugar del 11, al que es asignada en base a los datos de TLC. Es decir, mientras que por TLC no existe duda en la asignación de las especies a los quimiotipos establecidos por HANKO (*op. cit.*), cuando aplicamos HPLC la presencia de sustancias líquénicas en concentraciones bajas nos hace dudar y en ocasiones cambiar el quimiotipo que previamente habíamos establecido por TLC.

## BIBLIOGRAFÍA

- CULBERSON, C.F. & H. KRISTINSSON (1970): A standardized method for the identification of lichen products. *J. Chromatogr.* 46: 85-93.
- CULBERSON, C.F. (1972): Improved conditions and new data for the identification of lichen products by a standardized thin-layer chromatographic method. *J. Chromatogr.* 72: 113-125.

- CULBERSON, C.F. (1974): Conditions for the use of Merck silica gel 60 F254 plates in the standardized thin-layer technique for the lichen products. *J. Chromatogr.* 97: 107-108.
- DIBBEN, M. (1980): The chemosystematics of the lichen genus *Pertusaria* in North America North of Mexico. *Milwaukee Public Museum, Publ. Biol. Geol.* 5: 1-162.
- HANKO, B. (1983): Die chemotype der Flechtengattung *Pertusaria* in Europe. *Bibl. Lichenol.* 19: 1-297.
- HUOVINEN, K., R. HILTUNEN & M. VON SCHANTZ (1985): A high performance liquid chromatographic method for the analysis of compounds from the genera *Cladina* and *Cladonia*. *Acta Pharm. Fenn.* 94: 99-112.

(Aceptado para su publicación el 15.Abril.1994)