

## Sobre *Melanelia acetabulum* (Neck.) Essl. en la Península Ibérica: caracterización química y distribución

E. Manrique (\*) & A. Crespo (\*\*)

**Resumen:** Manrique, E. & Crespo, A. *Sobre Melanelia acetabulum* (Neck.) Essl. en la Península Ibérica: caracterización química y distribución. *Lazaroa*, 5: 269-275 (1983).

Se estudia la distribución peninsular y la composición en derivados del  $\beta$ -orcínol de *Melanelia acetabulum* (Neck.) Essl. Las muestras mediterráneas analizadas presentan constantemente ácidos connoressticticos y norestictico, careciendo de ácido salacínico y atranorina. Las muestras de la única localidad eurosiberiana estudiada presentan las mismas depsidonas, pero además contienen pequeñas cantidades de atranorina. Se discute, en base a estos resultados, la relación entre *Melanelia acetabulum* y *M. koflerae* (Clauzade & Poelt) Essl.

**Abstract:** Manrique, E. & Crespo, A. *On Melanelia acetabulum* (Neck.) Essl. in the Iberian Peninsula: chemical characterization and distribution. *Lazaroa*, 5: 269-275 (1983).

The Iberian distribution and chemical composition on  $\beta$ -orcínol derivatives in *Melanelia acetabulum* (Neck.) Essl. are studied. The analysed Mediterranean specimens present both Connorstictic and Norstictic acids and lack Salazinic acid and Atranorine. In the specimens of the single Eurosiberian locality both depsidones and Atranorina are present. Based on these results the relationships between *Melanelia acetabulum* and *M. koflerae* (Clauzade & Poelt) Essl. are discussed.

### INTRODUCCION

La abundante literatura existente sobre el género *Parmelia* s.l. permite profundizar en algunos problemas florísticos que, en particular, plantean las especies de la Península Ibérica. Ciertos aspectos de su corología y quimiota-xonomía pensamos pueden ser interesantes para la mejor comprensión de los distintos táxones, además de aportar datos sobre la todavía mal conocida

(\*) Departamento de Biología, Colegio Universitario Integrado Arcos del Jalón, Universidad Complutense de Madrid. C/ Arcos de Jalón, s/n., Madrid-17.

(\*\*) Departamento de Botánica, Facultad de Farmacia, Universidad Complutense, Madrid-3.

flora española. Iniciamos, con la divulgación de algunas noticias sobre *Melanelia acetabulum*, el estudio de las *Parmeliaceae* del género *Melanelia* Essl., por tratarse del único representante por ahora conocido en la Península, del subgénero *Olivascentes* (Harm.) Essl. Aceptamos los criterios nomenclaturales de ESSLINGER (1978). Dentro de este subgénero *Olivascentes*, ESSLINGER (1977, 1978) incluyó además de *M. acetabulum*, *M. koflerae* (Clauzade & Poelt) Essl. por la presencia, en el córtex superior, de un pigmento verde oliváceo oscuro (K y  $\text{NO}_3\text{H}+$  violeta). Por el momento, en la Península Ibérica no tenemos noticias de la presencia de *M. koflerae* y *M. acetabulum* presenta, siendo sólo localmente abundante, una interesante distribución.

*Melanelia koflerae* se distribuye, de forma disyunta, por regiones montañosas del sur de Eurasia, llegando hacia occidente, hasta los Alpes septentrionales del Delfinado (CLAUZADE & POELT, 1961); es decir, queda excluida en las regiones europeas de influencia atlántica. Es considerada por estos autores como un taxon presumiblemente derivado de *M. acetabulum*. El talo se presenta estéril y provisto normalmente de lóbulos isidioides (MAF lich., A. VEZDA: Lichenes Selecti Exsiccati n.º 1.856, U.R.S.S., Armenia, Krasnosirijsk, 2.000 msm). Desde el punto de vista químico es la única especie del género *Melanelia* con ácido salacínico como principal constituyente, además de ácido norestictico, en menor proporción. Ambas sustancias, como es sabido, son depsidonas de la serie del  $\beta$ -orcinol.

*Melanelia acetabulum* es un taxon ampliamente extendido en la región mediterránea europea y norteafricana que penetra hacia la eurosiberiana e incluso se encuentra en varios sectores atlánticos de forma más o menos puntual.

En Gran Bretaña, por ejemplo, se presenta fundamentalmente localizada en el sureste (JAMES, P. W. & al., 1977) y alcanza hacia el norte algunas localidades térmicas de la Península Escandinava y Finlandia (DAHL & KROG, 1973). En todo caso, CLAUZADE & POELT (1961) y ESSLINGER (1977) centran el óptimo de su distribución en Europa media y meridional y norte de Africa, evitando las regiones frías y las altas montañas.

En la Península Ibérica parece estar ausente en las vertientes cantábrica (VÁZQUEZ & CRESPO, 1978), excepto en puntos del País Vasco de influencia mediterránea (*Buxo-Quercion pubescentis*), y atlántica (TAVARES, 1945; CRESPO & al., 1981) tanto en lo que puede considerarse sectores eurosiberianos como en los mediterráneos desde el punto de vista corológico (RIVAS-MARTÍNEZ, 1982). Es decir, según nuestros conocimientos actuales, *Melanelia acetabulum* restringe su área peninsular a los territorios ibero-levantinos, aguas al Mediterráneo, penetrando en la Meseta e incluso en la Paramera a través de las cuencas de esta vertiente. Bioclimáticamente (RIVAS-MARTÍNEZ o.c.) muestra preferencia por los ombroclimas subhúmedos, en particular de los pisos supramediterráneos de vegetación, aunque pueda hallarse en localidades mesomediterráneas siempre de ombroclimas subhúmedos o húmedos. Altitudinalmente, la mayor parte de las estaciones conocidas de la especie se sitúan hacia los 1000 a 1500 msm.

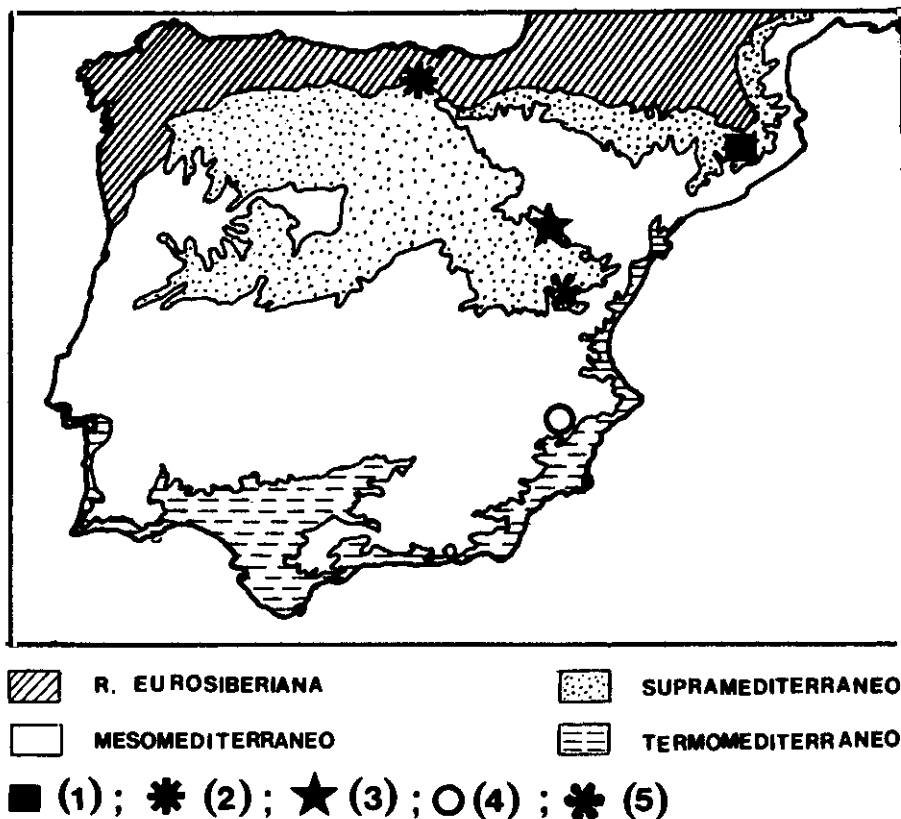


Fig. 1.—Pisos bioclimáticos de la Península Ibérica, RIVAS-MARTINEZ (1982). Localidades de las colecciones de *Melanelia acetabulum* que se han estudiado.

ESSLINGER (1977), tras el análisis de 12 muestras de *M. acetabulum*, sin precisar procedencia de las mismas, concluye que en la especie se encuentra ácido norestíctico en abundancia y comparativamente pequeñas concentraciones o trazas de ácido connorestíctico. Otros autores como CLAUZADE & POELT (1961), CULBERSON (1969, 1970) y CULBERSON & al. (1977) referían además la presencia de atranorina, cloroatranorina y ácidos salacínico, metiletersalacínico y estíctico.

#### MATERIALES Y METODOS

Las muestras que han sido objeto del presente estudio (fig. 1) proceden de MAF lich y corresponden a los siguientes pliegos: 2435. BARCELONA: Montseny, 1200 msm (1); 2241.1. BURGOS: Sierra de la Tesla, 1100 msm (2); 2428. SORIA: Aguilar de Montuenga 900 msm (3); 2201. MURCIA: Sierra del Carche, 1371 msm (4); 2419. TERUEL: Javalambre, 1000 msm (5).

Los análisis se llevaron a cabo por cromatografía en capa fina (TLC), según los métodos desarrollados por CULBERSON & KRISTINSON (1970) y CULBERSON (1972, 1974), con pequeñas modificaciones. Las extracciones se realizaron a partir de fragmentos de talo (30-50 mg, peso seco) finamente troceados y depositados en un pequeño vial, lavando sucesivamente con 0,5 ml de benceno (3 veces) y 0,5 ml de acetona (3 veces). El tiempo de las extracciones fue de 10 minutos, con agitación y a temperatura ambiente. Las muestras, redisueltas en 0,2 ml de acetona, se aplicaron en 3 placas para ser desarrolladas en los siguientes sistemas: A (benceno-dioxano-ácido acético, 180: 45: 5), B (n-hexano-eter etílico-ácido fórmico, 130: 80: 20) y C (tolueno-ácido acético, 200: 30). Las placas a desarrollar en los sistemas B y C se introdujeron en atmósferas saturadas de ácido fórmico al 60 % en agua y ácido acético glacial respectivamente durante 5 minutos. El frente del disolvente se dejó ascender hasta 10 cm a partir de la línea de aplicación (de 20-30 minutos a 18-20°C). Una vez secas las placas, se observaron bajo luz ultravioleta de 254 nm de longitud de onda y se revelaron por pulverización con una solución acuosa de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  al 10 % y posteriormente calentamiento a 110°C durante 15-30 minutos. Alternativamente también se hicieron placas para revelar con KOH al 35 % en agua, hipoclorito sódico o p-fenilendiamina. En los casos en que la intensidad de las manchas era muy ligera, se repitieron las placas con mayor concentración en las aplicaciones. Los valores y clases de Rf se calcularon también de acuerdo con CULBERSON & KRISTINSON (1970). Con el fin de distinguir entre los ácidos salacínico y connoestético, algunas placas se procesaron de acuerdo con el método descrito por O'DONOVAN & al. (1980).

En todos los casos se llevaron paralelamente muestras patrón de atranorina (Sigma), ácido norestético y ácido salacínico como extractos acetónicos de talos de *Melanella acetabulum* y *Parmelia sulcata* Tayl. respectivamente (WALKER & JAMES, 1980).

## RESULTADOS Y DISCUSION

Los análisis por TLC de nuestras muestras de *Melanella acetabulum* delatan la presencia de tres únicas manchas, cuyos datos se resumen en la siguiente tabla:

Mancha n.º	Rf muestra/RfN, RfA			Colocación con $\text{SO}_4\text{H}_2$ , K <sup>o</sup> , Pd <sup>+</sup>	Clase de Rf		
	A	B	C		A	B	C
1	74/44,74	68/25,68	84/31,84	Amarillo*o <sup>+</sup>	7	7	7
2	44/44,74	25/25,68	31/31,84	Amarillo* <sup>+</sup> rojo <sup>o</sup>	4	4	4
3	17/44,74	10/25,68	4/31,84	Amarillo* <sup>+</sup> limón <sup>o</sup>	2	2	2

Las manchas 2 y 3 se presentaron de manera constante en todas las muestras analizadas, de tal forma que la intensidad de la mancha 2 era siempre superior a la de la 3 en cada una de las muestras. La mancha 1, sin embargo, se observó únicamente en la muestra procedente del norte de Burgos (Sierra de la Tesla).

La mancha 1 se ha identificado como atranorina, la 2 como ácido

norestictico y la 3 como ácido connorestictico y no salacínico, de acuerdo con O'DONOVAN & al. (1980), pese a su dificultad de discernimiento con las técnicas de CULBERSON y CULBERSON & KRISTINSON (o.c.).

Nuestro material muestra algunas diferencias con respecto a otros análisis de *Melanelia acetabulum*. Dado que la mayor parte de los autores no especifican la procedencia exacta del material cuyo estudio químico refieren, es muy difícil discutir el valor geobotánico de los datos que aportan las diferencias químicas entre las poblaciones. No obstante, en algunos casos podemos inferir ciertas correlaciones.

Cabe destacar, en primer lugar, la ausencia, en nuestras muestras, de ácido salacínico y la mínima presencia de atranorina que, como hemos advertido, sólo aparece en el material de Burgos y con carácter de traza. Sin embargo, todas las muestras presentaron ácidos norestictico y connorestictico. De acuerdo con la interpretación hecha por KEOGH (1978) y O'DONOVAN & al. (1980) acerca de las posibles rutas biogénicas de estas depsidonas, rutas que podemos esquematizar, recogiendo algunas sugerencias de CULBERSON & HALE (1976) (fig. 2).

La presencia de los ácidos connorestictico (1) y norestictico (2) es comprensible siendo metabolitos de la misma vía de síntesis, uno precursor del otro. Sin embargo, la del ácido salacínico (4) implicaría la existencia de una serie de enzimas que desviarían la ruta hacia la síntesis de este ácido a

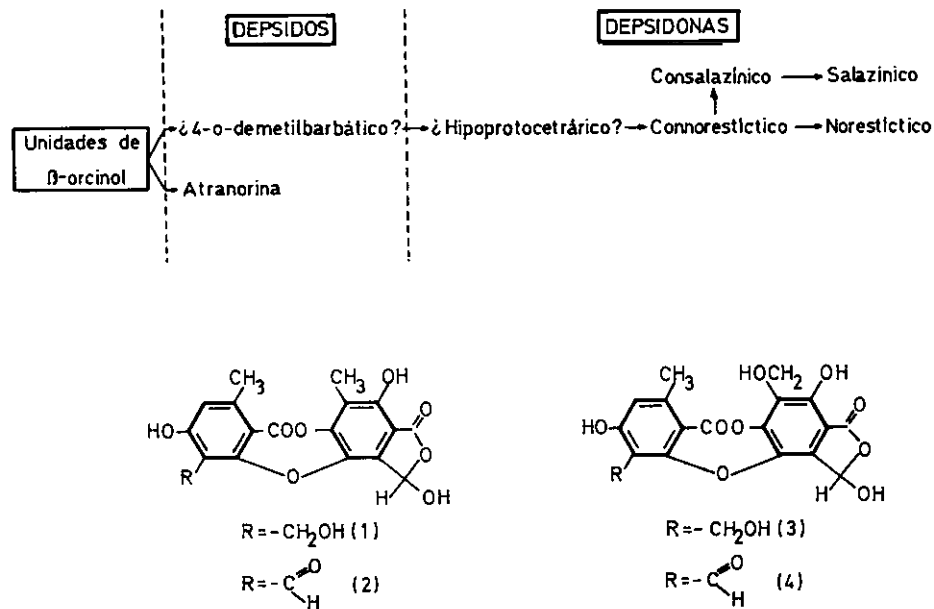


Fig. 2.—Esquematización de las posibles rutas metabólicas que darían lugar a las depsidonas ácido connorestictico (1), ácido norestictico (2), ácido consalacínico (3) y ácido salacínico (4).

partir del ácido connoestético y a través del ácido consalacínico (3) como intermediario. La presencia simultánea de los ácidos noestético y salacínico, junto con la aparición de una serie de cambios morfológicos en el talo, refuerza la consideración de otro taxon a nivel específico, *Melanelia koflerae*, de particular distribución y ecología.

El mismo argumento lógico apoya la sugerencia hecha por CLAUZADE & POELT (1961) de que *M. koflerae* es un taxon derivado con respecto a *M. acetabulum*.

Por otra parte, la existencia de atranorina en *M. acetabulum* referida por CLAUZADE & POELT (1961) y CULBERSON (1969, 1970, 1977) en muestras procedentes de localidades corológicamente eurosiberianas (Alemania) podría relacionarse, a título de hipótesis, con tal área de distribución. Del material estudiado por nosotros es también en la única localidad eurosiberiana (norte de Burgos) donde las muestras presentan atranorina, aunque en concentraciones relativamente bajas con relación a las demás sustancias mencionadas.

#### Agradecimientos

Queremos expresar nuestro reconocimiento a doña D. Díaz Guerra por su colaboración en el trabajo de laboratorio.

#### BIBLIOGRAFIA

- Clauzade, G. & Poelt, J. —1961— *Parmelia koflerae* nova species — *Hova Hedwigia*, 3 (2): 367-373.
- Crespo, A. —1979— Vegetación de líquenes epífitos mediterráneo-ibero-atlánticos (*Pseudoparmelion sorediantis* al. nova) — *Documents phytosociologiques*, N. S., 4: 177-186.
- Crespo, A., Barreno, E., Sancho, L. G. & Bueno, A. G. —1981— Establecimiento de una red de valoración de pureza atmosférica en la provincia de La Coruña (España) mediante bioindicadores liquénicos — *Lazaroa*, 3: 289-311.
- Culberson, C. F. —1969— *Chemical and botanical guide to lichen products* — The University of North Carolina Press.
- Culberson, C. F. —1970— Supplement to «*Chemical and botanical guide to lichen products*» — *Bryologist*, 73: 177-377.
- Culberson, C. F. —1972— Improved conditions and new data for the identification of lichen products by a standard thin-layer chromatographic method — *J. Chromatography*, 72: 133-125.
- Culberson, C. F. —1974— Conditions for the use of Merck silica gel 60 F<sub>254</sub> plates in the standardized thin-layer chromatographic technique for lichen products — *J. Chromatography*, 97: 107-108.
- Culberson, C. F. & Kristinson, H. D. —1970— A standardized method for the identification of lichen products — *J. Chromatography*, 46: 85-93.
- Culberson, C. F., Culberson, W. L. & Johnson, A. —1977— Second supplement to «*Chemical and botanical guide to lichen products*» — St. Louis. American Bryological and lichenological Society.
- Dahl, E. & Krog, H. —1973— *Macrolichens of Denmark, Finland, Norway, and Sweden* — Universitetsforlaget. Oslo.

- Esslinger, T. L. —1977— A chemosystematic revision of the brown Parmelia — J. Hattori Bot. Lab., 42: 1-211.
- Esslinger, T. L. —1978— A new status for the brown Parmeliae Mycotaxon, 7 (1): 45-54.
- James, P. W., Hawksworth, D. L. & Rose, F. —1977— The lichen communities in the British Isles: A preliminary conspectus. In «Lichen ecology», Academic Press.
- Keogh, M. F. —1978— New  $\beta$ -orcinol depsidones from Xanthoparmelia quintaria and a Thelotrema species — Phytochemistry, 17: 1192-1193.
- O'Donovan, D. G., Roberts, G. & Keogh, M. F. —1980— Structure of the  $\beta$ -orcinol depsidones, conorstictic and consalazinic acids — Phytochemistry, 19: 2497-2499.
- Rivas-Martínez, S. —1982— Etages bioclimatiques, secteurs chologiques et séries de végétation de l'Espagne méditerranéenne — Ecología Mediterránea, 8: 275-288.
- Tavares, C. N. —1945— Contribução para o estudo das Parmeliaceas Portuguesas — Port. Act. Biol., 1: 1-210.
- Vázquez, V. M. & Crespo, A. —1978— Catálogo de líquenes de Asturias, I. Epífitos — Acta Botánica Malacitana, 4: 11-16.
- Walker, F. J. & James, P. W. —1980— A revised guide to microchemical techniques for the identification of lichen products — Bull. Brit. Lichen Soc. 46 (Supplement): 13-29.

