

LIQUENES Y SUSTANCIAS LIQUENICAS

Juana Robles C., Patricia Morales B., Ana Pastor de Abram*

LIQUENES

Los líquenes son plantas perennes que son interesantes por su naturaleza única. Son tratados como plantas y separados en géneros y especies, pero en realidad son la asociación simbiótica entre un hongo y un alga. Cada componente individual no posee ninguna de las características mostradas por la combinación.

El componente alga es usualmente alguna de las algas verdes simples o raramente una azul verdosa, y puede vivir bien por sí sola, libre, sobre las rocas o en los troncos de los árboles; en cambio los hongos pierden la facultad de vivir independientemente.

Inquestionablemente el hongo se beneficia de la presencia del alga, ya que ésta realiza el proceso de fotosíntesis, en tanto que el alga se beneficia por la asociación con el hongo, ya que éste la protege suministrándole humedad. La forma del cuerpo del líquen o talo es muy diversa, así como la variedad de colores: verde grisáceo, blanco, naranja, amarillo, amarillo-verdoso, marrón y negro, siendo su aspecto más atractivo cuando están húmedos. Según su aspecto y la forma en que se adhieren a su soporte, se distinguen tres biotipos principales: fruticosos o fruticulosos, foliáceos, y crustáceos [1-3].

* Pontificia Universidad Católica del Perú

Una de las formas por las que se reproducen los líquenes es por medio de **soredios**, éstos son trozos diminutos del talo, formados sobre la superficie, y compuestos de una o más de las células en división del alga, los cuales llegan a liberarse del talo y se fijan de nuevo por medio de filamentos fúngicos rizoidales [1,3].

Existen alrededor de 15 000 especies que son halladas cerca de cualquier lugar donde la civilización no los haya matado. Son comunes sobre las rocas, desde la orilla del mar, donde alcanzan salpicaduras del oleaje, hasta las más elevadas regiones montañosas, sobre cortezas de árboles y algunos tipos de suelos. Algunos son capaces de resistir bajas temperaturas y largos períodos de sequedad; los líquenes pueden permanecer secos durante meses sin resultar perjudicados, y son capaces de absorber agua higroscópicamente a partir del vapor de agua del aire [1]. La tabla 1 muestra algunos ejemplos.

TABLA 1: Habitat de algunos líquenes [4]

| Líquén | Sustrato |
|---------------------------------|--|
| | Suelos |
| <i>Peltigera aphthosa</i> | ladera de montaña, Canadá |
| <i>Pseudoparmelia texana</i> | andes venezolanos |
| <i>Stereocaulon vesuvianum</i> | antigua corriente de lava del Etna, Italia |
| <i>Stereocaulon curtatum</i> | monte Hohken-dake, Japón |
| <i>Cladonia rangiferina</i> | tundras árticas |
| | Rocas |
| <i>Lobodirina cerebriformes</i> | costa ribereña, Chile |
| <i>Lecania brialmontii</i> | marítimas, Antártica |
| <i>Lobaria scrobiculata</i> | pared sombreada, Escocia |
| <i>Alectoria scrobiculata</i> | sierra norte, Perú |
| | Arboles |
| <i>Erioderma chilense</i> | <i>Baccharis magellanica</i> , Chile |
| <i>Psoroma pulchrum</i> | <i>Nothofagus ssp.</i> , Chile |
| <i>Cornicularia epiphorella</i> | <i>Araucaria araucana</i> , Chile |
| <i>Protusnea malacea</i> | <i>Nothofagus pumilio</i> , Chile |
| <i>Parmelia livida</i> | raíces de roble, EE.UU. |
| <i>Lobaria amplissima</i> | corteza de roble, Francia |
| <i>Protusnea magellanica</i> | <i>Nothofagus obliqua</i> , Chile |
| <i>Physcia aegialita</i> | <i>Quercus virginiana</i> , EE.UU. |
| <i>Parmelia furfuracea</i> | <i>Pinus pinea</i> , Italia |
| <i>Usnea longissima</i> | <i>Taxus; Picea</i> , Japón |
| <i>Evernia prunastri</i> | corteza de maples, Francia |

Los líquenes son excepcionales dentro del reino vegetal por producir y almacenar compuestos fenólicos en alta concentración. Se han hecho estudios con diferentes especies y con extractos en diferentes solventes, probándolos contra ciertas bacterias gram-positivas, gram-negativas, hongos y levaduras, observando que los compuestos más polares presentan fuerte actividad antibacteriana [5]. Se ha podido observar que la actividad biológica de las moléculas se ve afectada por la naturaleza de los sustituyentes y su posición. Es importante, en términos de actividad, el número de grupos metilo unidos a los anillos bencénicos y a los oxígenos fenólicos [6]. En las tablas 2 y 3 se muestran aplicaciones por sustancias y especies.

TABLA 2 : Aplicación de algunas sustancias líquénicas [4]

| Sustancia | Aplicación |
|-------------------------------------|---|
| metil β -orcinolcarboxilato | fuerte actividad antifúngica |
| ác. 4-0-metilorselínico | actividad inhibitoria del crecimiento de plantas superiores |
| ác. barbático | “ “ “ “ “ “ |
| ác. evérnico | “ “ “ “ “ “ |
| ác. difractaico | “ “ “ “ “ “ |
| ác. β -orcinolcarboxílico | “ “ “ “ “ “ |
| ác. 4-0-demetilbarbático | “ “ “ “ “ “ |
| ác. orselínico | “ “ “ “ “ “ |
| ác. lecanórico | “ “ “ “ “ “ |
| ác. 3- α -hidroxidifractaico | “ “ “ “ “ “ |
| ác. psorómico | “ “ “ “ “ “ |
| ác. girofórico | “ “ “ “ “ “ |
| ác. rocellico | estimula el crecimiento de plantas |
| ác. úsnico | activo contra gérmenes gram-positivos, tiene actividad antibiótica; en síntesis de productos quimioterapéuticos (Usno : actividad antibiótica; Binan : actividad antimicrobial); inhibe el crecimiento de plantas superiores |
| atranol | fuerte antibacterial |
| atranorina | actividad antituberculosa |
| lactona ác. pulvínico | actividad cardiotónica |
| ác. polipórico | actividad antitumoral |
| ác. didímico | activo contra <i>Staphylococcus aureus</i> y <i>M tuberculosis</i> |
| 3-aminodibenzofurano | activo contra <i>Escherichia coli</i> |
| 3-hidroxidibenzofurano | activo contra <i>Escherichia coli</i> |

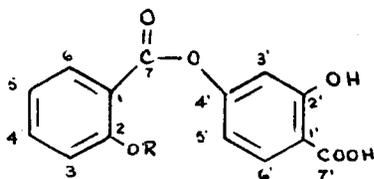
TABLA 3: Aplicación de algunas especies de líquenes [4]

| Líquén | Aplicación |
|--------------------------------|---|
| <i>Cladonia rangiferina</i> | “musgo reno”, alimento de renos, también para humanos, previo tratamiento |
| <i>Cetraria islandica</i> | “musgo islandés”, consumo humano, previo tratamiento |
| <i>Gyrophora hyperborea</i> | comestible por viajeros del ártico, previo tratamiento |
| <i>Lecanora esculenta</i> | posible maná , en oriente alimento de nativos |
| <i>Cladonia alpestris</i> | ornamental |
| <i>Letharia vulpina</i> | venenosa |
| <i>Usnea longissima</i> | inhibidor crecimiento de plantas (pinos) |
| <i>Parmelia furfuracea</i> | base material de perfumes con “mousse de chène” |
| <i>Evernia prunastri</i> | base material de perfumes con “mousse de chène” |
| <i>Parmelia furfuracea</i> | activo contra bacterias y hongos |
| <i>Parmelia saxatilis</i> | base material de tintes empleados en Escocia |
| <i>Parmelia omphalodes</i> | base tintes en Escocia |
| <i>Lecanora tartarea</i> | preparación papel indicador litmus |
| <i>Stereocaulon vesuvianum</i> | activo contra bacterias y hongos |

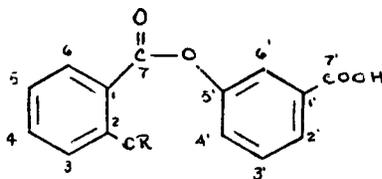
SUSTANCIAS LIQUENICAS

Las sustancias líquénicas son aquéllas sintetizadas única y exclusivamente por los líquenes y que corresponden a compuestos bien determinados, cuya estructura y numeración es la siguiente [7]:

Dépsidos

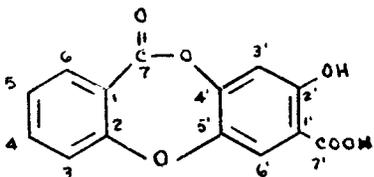


para-dépsido

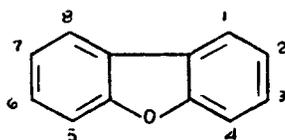


meta-dépsido

Depsidonas



Dibenzofuranos



Los líquenes son notables por sus peculiares constituyentes aromáticos cristalinos que acumulan sobre la superficie externa de las hifas. Los taxonomistas consideran la presencia o ausencia de sustancias del córtex, como una característica taxonómica significativa. La distribución de sustancias conforme a un patrón, encontrada en muchos géneros o grupos de especies de líquenes foliosos y fruticosos, es que cada especie contiene un dépsido o una depsidona en la médula, y ya sea ácido úsnico o atranorina en el córtex. El patrón de variación química más común entre especies estrechamente relacionadas, es el reemplazo de la sustancia medular por un dépsido o una depsidona diferente. Los cambios de las sustancias del córtex parecen no tener relación con las variaciones de los compuestos medulares.

Los rendimientos se ven ampliamente influenciados por las condiciones climáticas, el sustrato al que se adhieren, y la intensidad de iluminación recibida. Así, por ejemplo, en el medio antártico, los rendimientos son en general, menores a los obtenidos en líquenes de otras áreas geográficas, o para un mismo talo, pueden existir zonas verdes, correspondientes a partes sombreadas por un obstáculo natural, y partes no verdes, correspondientes a las zonas del talo directamente expuestas a la luz solar.

Los éteres difenólicos constituyen un grupo relativamente raro de metabolitos liquénicos, habiéndose reportado sólo diez de ellos [8]; en la tabla 4

se muestra la ocurrencia de algunos de los metabolitos más frecuentes en algunos de los géneros líquénicos reportados.

TABLA 4: Presencia de metabolitos más frecuentes en algunos géneros [4]

| Sustancia | <i>Cornicularia</i> | <i>Erioderma</i> | <i>Evernia</i> | <i>Lobaria</i> | <i>Parmelia</i> | <i>Protusnea</i> | <i>Pseudoparmelia</i> | <i>Psoroma</i> | <i>Stereocaulon</i> | <i>Usnea</i> |
|-----------------------------------|---------------------|------------------|----------------|----------------|-----------------|------------------|-----------------------|----------------|---------------------|--------------|
| ác. difractínico | | | | | | + | | | | + |
| ác. divaricático | | | + | | | + | + | | | |
| ác. estíctico | | | | + | | | | | | |
| ác. evérnico | | | + | | | | | | | + |
| ác. norstíctico | | | | + | | | | + | | |
| ác. úsnico | | + | + | + | | + | | + | | + |
| atranorina | + | | + | | + | | | + | + | |
| cloroatranorina | | | + | | + | | | | | |
| leprolomina | | | | | | | | + | | |
| metil β -orcinolcarboxilato | | | | | + | | | | + | |
| pannarina | | | | | | | | + | | |
| vicanicina | | + | | | | | | + | | |

La extracción de las sustancias puede efectuarse manteniendo el talo íntegro o triturándolo; por simple lavado con el solvente, o mediante extracción en soxhlet entre 10 - 24 horas. Los solventes más empleados, así como el tipo de sustancias líquénicas que éstos pueden extraer, según lo reportado, se muestran en la tabla 5.

Comparativamente la presencia de metabolitos secundarios en los líquenes resulta mayor que aquélla que se presenta en algunas de las plantas superiores.

La caracterización de grupos funcionales es relativamente fácil, las reacciones de coloración proporcionan una buena información. Para reconocer los ácidos fenólicos se emplea $FeCl_3$ en disolución acuosa al 1% o en disolución etanólica o acetónica entre 1 - 3%.

TABLA 5: Extracción de sustancias liquénicas [4]

| Sustancia | C ₆ H ₆ | CHCl ₃ | (CH ₃) ₂ CO | Et ₂ O | n-C ₆ H ₁₂ |
|----------------|-------------------------------|-------------------|------------------------------------|-------------------|----------------------------------|
| ác. úsnico | + | | + | + | |
| dépsidos | + | + | + | + | |
| depsidonas | | | + | + | |
| difeniléteres | | + | | | |
| deriv. orcinol | | + | | | |
| triterpenos | | | | | + |

Con una disolución acuosa saturada de Ca(OCl)₂ se puede reconocer la presencia de sustancias liquénicas que posean en uno de sus anillos, dos grupos hidroxilo en posición meta (2-4 ó 2-6).

La presencia de depsidonas es detectable empleando una disolución acuosa de KOH entre 5 - 10%. Su acción se basa en la ruptura del enlace éster mediante hidrólisis alcalina, conduciendo a la formación de un compuesto difenólico con un enlace éter. Esta reacción no se puede considerar específica de las depsidonas, porque el enlace éster de los dépsidos también puede hidrolizarse por álcalis. La tabla 6 muestra algunas reacciones de coloración.

TABLA 6 : Reacciones de coloración de algunas sustancias liquénicas [4]

| Reactivo | Color | Sustancia liquénica |
|-------------------|--------------|---|
| FeCl ₃ | rojo-pardo | pseudocifelarina A eriodermina compuestos "J" y "G" ác. úsnico |
| | azul | estrepicilina escrobiculina |
| | azul-violeta | ác. 4-O-metilfísódico pseudocifelarina B |
| | violeta | ác. picroliquénico |

Tabla 6 (continuación)

| | | |
|--------------------------|-------------|---|
| Ca(OCl) ₂ | rojo sangre | escrobiculina ác. lecanórico |
| NaOCl | rojo | ác. lecanórico ác. olivetórico |
| | púrpura | ác. meroclorofaeico ác. criptoclorofaeico |
| | verde | ác. porfirílico estrepcilina |
| KOH | amarillo | pseudocifelarina A ác. estíctico atranorina escrobiculina compuesto "J" ác. úsnico |
| | rojo vino | ác. criptoclorofaeico ác. meroclorofaeico |
| | rojo | ác. norstíctico |
| KOH+Ca(OCl) ₂ | rojo vino | ác. 4-O-metilfisódico escrobiculina |
| KOH+NaOCl | amarillo | ác. úsnico |
| | rojo | ác. fisódico ác. lobárico |
| | azul | estrepcilina |
| p-feniléndiamina | amarillo | pseudocifelarina A ác. norstíctico |
| | naranja | eriodermina ác. estíctico |
| | rojo | ác. protocetrárico ác. fisódico |

La microcristalización es un método que se basa en la capacidad de las sustancias líquénicas para reaccionar con ciertos productos químicos, dando formas cristalinas características, fácilmente observables al microscopio. Se usan reactivos químicos con las siguientes siglas internacionales [9]:

| | | | | | |
|------|---|-----------|---|----------------------|---------------|
| GE | = | glicerina | : | ácido acético | (1:3 v/v) |
| GAW | = | glicerina | : | etanol : agua | (1:1:1 v/v) |
| GAoT | = | glicerina | : | etanol : o-toluidina | (2:2:1 v/v) |
| GWPY | = | glicerina | : | agua : piridina | (1:3:1 v/v) |
| GAQ | = | glicerina | : | etanol : quinolina | (2:2:1 v/v) |
| GAAn | = | glicerina | : | etanol : anilina | (2:2:1 v/v) |

En la tabla 7 se proporciona la descripción de las formas cristalinas de algunas sustancias líquénicas [9,10]

TABLA 7: Microcristalización de algunas sustancias líquénicas

| Compuesto | Reactivo | Forma de cristalización |
|--------------------|----------|--|
| Dépsidos | | |
| ác. confluentínico | GE | racimos densos de agujas finas |
| | GAW | agujas pequeñas que se forman con dificultad |
| | GAoT | agujas largas, finas e incoloras |
| | GAPy | agujas largas, radiales, posteriormente paralelepípedos de caras irregulares |
| | GAAn | racimos de agujas largas, radiales e incoloras |
| ác. divaricático | GE | agujas entramadas |
| | GAW | cristales incoloros, ramificados casi perpendicularmente |
| ác. evérnico | GE | racimos espesos de agujas incoloras más o menos curvadas |
| ác. imbricárico | GE | agujas sencillas muy finas |
| | GAW | agujas delgadas |
| | GAoT | agujas finas, curvadas |

Tabla 7 (continuación)

| | | |
|-----------------------|-------|--|
| ác. lecanórico | GE | racimos espesos de agujas curvadas e incoloras |
| | GAW | racimos espesos de agujas curvadas e incoloras |
| ác. olivetórico | GE | agujas curvadas, largas y finas |
| ác. perlatórico | GE | agujas ramificadas en abanico |
| | GAW | agujas delgadas |
| | GAQ | agujas radiales en haces |
| ác. criptoclorofaeico | GE | agujas incoloras, largas y curvadas |
| | GAW | agujas incoloras, largas y curvadas |
| escrobiculina | GE | agujas rectas, apareciendo luego formas curvadas y ramificadas |
| | GAW | agujas muy pequeñas, rectas o levemente curvadas |
| | GAoT | agujas incoloras, rectas o levemente curvadas |
| ác. girofórico | GE | gránulos incoloros |
| | GAQ | placas rectangulares |
| atranorina | GE | agujas rómbicas cortas, o pequeños prismas rómbicos incoloros |
| | GAoT | agujas curvadas amarillas |
| | GAAAn | placas hexagonales amarillo pálido |
| ác. baemicésico | GAoT | grumos |
| | GAQ | placas romboédricas amarillo pálidas |
| ác. barbático | GE | prismas o láminas incoloras |
| | GAoT | láminas largas, incoloras |
| cloroatranorina | GE | prismas rómbicos |
| | GAW | paralelepípedos incoloros |
| | GAoT | agujas agrupadas en masas compactas, ligeramente curvas |
| | GAAAn | agujas en grupos, o cristales amarillos hexagonales |

Tabla 7 (continuación)

| | | |
|-------------------------|-------|--|
| ác. escumático | GE | prismas cortos, incoloros, solitarios o agregados |
| | GAAAn | prismas cortos, incoloros, solitarios o agregados |
| ác. tamnólico | GAAAn | agujas finas amarillas |
| Depsidonas | | |
| ác. alectorónico | GE | láminas largas, coloreadas |
| | GAW | láminas largas, en abanico |
| ác. fisodálico | GE | prismas en racimos |
| ác. fisódico | GAW | agujas cortas, curvadas, algo planas e incoloras |
| ác. lobárico | GE | racimos dendríticos de finas agujas rómbicas e incoloras |
| ác. 4-0-metilfisódico | GE | prismas finos |
| | GAQ | prismas irregulares |
| ác. estíctico | GAAoT | láminas hexagonales incoloras, láminas hexagonales amarillo pálidas |
| ác. fumarprotocetrárico | GAAoT | haces de agujas cortas incoloras |
| ác. hipoprotocetrárico | GAAoT | grupos de finas agujas filiformes |
| ác. norstíctico | GAAoT | láminas amarillo pálidas de cuatro ángulos |
| ác. protocetrárico | GAAoT | gránulos amarillos pequeños, o agujas pequeñas agrupadas en grumos esféricos amarillos |
| ác. psorómico | GE | agujas en haces, curvadas e incoloras |
| ác. salacínico | GAAoT | láminas fusiformes amarillentas |
| Dibenzofuranos | | |
| ác. didímico | GAW | racimos pequeños, o agujas rómbicas incoloras |
| ác. úsnico | GE | agujas rectas amarillas |

Continuará.

BIBLIOGRAFIA

1. Strasburger, E., Noll, F., Schenck, H. y Schimper, A. F. W. (1965) **Tratado de Botánica**. Editorial Marín S.A. Barcelona - España.
2. Fuller, H. J., Carothers, Z. B. (1965) **The Plant World** Holt, Rinehart and Winston Inc., USA.
3. Roquero, A. y Córdova, C. (1981) **Manual de Tintes de Origen Natural para Lana**, Ediciones del Serbal, España.
4. Robles C., J. Estudio Fitoquímico del Líquen *Alectoria scrobiculata*, Tesis de Bachiller en Química, PUCP, 1990.
5. Caccamese, S., Toscano, R. M., Bellesia F. y Pinetti, A. (1985) *Journal of Natural Products*, **48**: 1, 157.
6. Nishitoba, Y., Nishimura, H., Nishiyama, T. y Mizutani, J. (1987) *Phytochemistry*, **26**: 12, 3181.
7. Huneck, S. (1968) Lichen Substances, en: **Progress in Phytochemistry** Vol. 1. Editado por Interscience Publishers, John Wiley & Sons, London p 223 - 346
8. Fiedler, P., Gambaro, V., Garbarino J. A. y Quilhot, W. (1986) *Phytochemistry*, **25**, 461.
9. Vicente Córdoba, C. (1975) **Fisiología de las Sustancias Liquénicas**. Editorial Alhambra S. A., Madrid - España.
10. Culberson, Ch. F. (1963) *Phytochemistry*, **2**, 335