## VARIEDADES FITOQUÍMICAS EN PLANTAS AROMÁTICAS ARGENTINAS 1

## GUSTAVO A. FESTER

en colaboración con E. Martinuzzi, J. Retamar, A. Ricciardi, L. Romero Fonseca y A. Cassano

ZUSAMMENFASSUNG. - Die phytochemischen Variationen bei einer bestimmten Art argentinischer wildwachsender oder kultiviertes Pflanzen sind bi-

scher nur sehr wenig untersucht worden.

In dem vorliegenden Artikel werden folgende Spezies hinsichtlich der erheblichen Abarten in der Zusammensetzung ihrer ätherischen Öle behandelt: Acantholippia seriphioides (A. Gray) Mold., Mentha piperita L., Mentha spicata Huds., Mentha rotundifolia L., Lippia alba (MILL.) N. E. Br. u. Satureja odora (Gris.) Epl., von denen drei auch in der Flora von Mendoza vertreten sind.

Die beobachteten Variationen warden wahrscheinlich durch mesologische Umstände bedingt, was ein weites Feld für fernere phytochemische Untersuchungen eröffnet.

Las variaciones fitoquímicas, en sentido estricto las diferencias en la composición química de las esencias volátiles, hasta ahora han sido estudiadas muy poco en plantas silvestres, lo que se explica por el hecho de que los centros de mayor intensidad de investigación en Europa y Estados Unidos, quedan casi siempre lejos de las zonas de vegetación, recibiendo tan sólo las esencias elaboradas y por lo general del comercio, sin ninguna indicación precisa sobre la situación detallada de las plantas productoras <sup>2</sup>.

En cambio, en este país tuvimos la oportunidad de observar que dentro de la misma especie botánica típica, pueden producirse las más grandes variaciones fitoquímicas —aún a distancias muy peque-

2 Una excepción son los trabajos del Prof. R. SALGUES de Brignoles, quien

estudió las variaciones fitoquímicas en plantas de la zona mediterránea.

<sup>1</sup> Por la bibliografía compárese las indicaciones detalladas en la pequeña obra G. A. Fester, E. A. Martinuzzi, J. A. Retamer y A. I. Ricciardi, "Aceites esenciales de la R. Argentina", Academia N. de Ciencias, Córdoba 1961. Asimismo, el estudio sintético (en colaboración con A. Cassano) en Rev. Fac. Ing. Quím. S. Fe. 29, 21-44 (1960).

ñas— similares a aquellas diferencias que son bien conocidas y am-

pliamente estudiadas en las plantas cultivadas.

Ya hace varios años, el Dr. Ruiz Leal nos llamó la atención sobre una marcada diferencia en el aroma de dos tipos de la verbenácea Acantholippia seriphioides (A. Gray) Mold., el "tomillo andino" de la zona subcordillerana. El uno, del cual recibimos muestras procedentes de Punta de Agua, Dpto. Las Heras en la Precordillera<sup>3</sup>, tiene un aroma nítidamente timoláceo y encontramos en la esencia una ley elevada de timol con carvacrol.

Otra muestra de la planta típica provenía del Llano Blanco, al sur del Río Grande, donde crece en sociedad con un subtipo de aroma pronunciado a geraniol o citral, en el cual comprobamos la presencia de este último aldehido, al lado de una ley relativamente pequeña en fenoles. La gente de la zona, hasta el Neuquen, conoce bien esta cualidad y llama la planta "tomillo macho", utilizándola con la yerba en el mate. En contraposición a los otros casos, que vamos a discutir más adelante, esta vez el Dr. Ruiz Leal observó diferencias morfológicas entre los dos tipos, que lo indujeron a proponer el reconocimiento de una nueva especie o variedad, provisionalmente considerada como Acantholippia sp.

Un tercer tipo, aparentemente sin diferencia morfológica con el primero, lo recibimos de La Rioja, bajo la denominación de "tomillo hembra" <sup>4</sup>. La esencia contiene timol pero en un porcentaje bajo, puesto que la rotación óptica es relativamente elevada.

En todos los otros casos estudiados, según la opinión de los botánicos consultados, no hay ningún indicio de que se trate de variedades verdaderas, es decir, de diferencias de índole morfológica.

Por lo pronto citamos algunos ejemplos de plantas cultivadas del género Mentha, que muestran cierta anomalía en la composición de su esencia. Así, en una muestra de un aceite de Mentha piperita, recibida de Mendoza, relativamente poco levógiro y con una ley no muy elevada en mentol, encontramos el mentofurano y su producto de oxidación, una hidroxilactona <sup>5</sup>, asimismo la d-isomentona, todos conocidos como constituyentes anormales de esencias de Mentha en otros países.

Más pronunciada todavía es la diferenciación de la esencia de

<sup>3</sup> Otra muestra de una esencia destilada en Mendoza agradecemos al Ing. Jorge Ivanissevich.

<sup>4</sup> La pequeña muestra de la planta agradecemos al Dr. Alberto Caste-Llanos: la determinación al Dr. F. B. Verwoorst.

<sup>5</sup> Dejamos constancia de que en la esencia de peperina Minthostachys verticillata (GRISEB.) EPPL. existen cantidades perceptibles de la hidroxilactona, pero nada de mentofurano, siendo negativa la prueba de Naves, ejecutada por J. W. CLEARY en Estados Unidos. La hidroxilactona, en el año 1947, fue encontrada por H. SCHMIDT en esencias de distintas procedencias.

Mentha spicata Huds., cultivada en Misiones, en comparación con las esencias norteamericanas o europeas, puesto que el producto argentino es dextrógiro y contiene pulegona; los otros son levógiros y contienen carvona. Según el Dr. Murray en Kalamazoo (Michigan) se trata posiblemente de una autofecundación o de una hibridación con otros tipos.

De Mentha rotundifolia L., la "yerba buena", no existen más cultivos en el país, pero la especie crece en estado silvestre <sup>6</sup> en muchas partes de Córdoba y San Luis. En la esencia de esta especie encontramos la carvona como constituyente principal, mientras que, en la planta cultivada en Marruecos prevalece la pulegona, en la norteamericana y japonesa existe la lippiona, epoxicetona nueva, descubierta primeramente por nosotros en la esencia del poleo, de la verbenácea Lippia turbinata GRISEB.

Aparentemente las verbenáceas, aun en estado silvestre, tienen mucha tendencia a tales variaciones fitoquímicas. Nosotros nos dedicamos en particular al estudio de la "salvia morada" Lippia alba (MILL.) N. E. Br., anteriormente llamada L. geminata H. B. K., por ser casi la única planta aromática ampliamente generalizada y fácilmente accesible en el litoral. No obstante las considerables variaciones en la composición de la esencia, según el juicio de la Sra. N. Troncoso de Burkart, no hay ninguna diferencia morfológica entre las plantas de distintas procedencias, que permita la admisión de una variedad botánica.

Según nuestras observaciones, los factores más importantes en el engendramiento de las diferencias fitoquímicas, son la subdivisión de la zona en "células" por el Río Paraná y sus múltiples ramificaciones, como también el cambio de clima con la latitud geográfica y la variación en la composición química del suelo.

Así en el caso de nuestra Lippia alba distinguimos tres tipos fitoquímicos principales, uno santafesino, uno entrerriano y uno norteño, debiéndose las diferencias más bien cualitativas entre los primeros en gran parte a la barrera infranqueable del brazo principal del Río Paraná. En cada tipo observamos varios subtipos con diferencias en primer lugar cuantitativas, es decir en las proporciones de los distintos constituyentes de la esencia. Los sitios de estos subtipos pueden distar pocos centenares de metros, particularmente del lado santafesino, cuando hay separación por los pequeños brazos fluviales, que ya mencionamos anteriormente. Pero aún dentro de la "célula", en el mismo arbusto pueden notarse diferencias de aroma en los distintos ramos, uno alcanforado, otro limonáceo (citral) u otro a alcaravea (dihidro-carvona).

<sup>6</sup> La especie silvestre original existe en Portugal, donde se examinó la esencia encontrándose tan sólo una mínima proporción de cetonas.

En el tipo santafesino, es decir en la esencia de plantas recogidas en la zona isleña al norte inmediato del puerto de la capital (Alto Verde y Colastiné) se encontró el d-∞-pineno, algo de citral, un mayor porcentaje de l-alcanfor y particularmente la l-dihidrocarvona. Por el espectro infrarrojo solamente se verificó la presencia del linalol y de muy poca carvona. Una esencia destilada con plantas de la cercanía de Cayastá (unos 60 km al noreste de Santa Fe) representa un subtipo, conteniendo cualitativamente los mismos constituyentes que las anteriores, pero con limoneno en vez del pineno. Por otra parte, cuando más nos alejamos en dirección hacia el norte, tanto más crece la ley del citral, como lo verificamos con una esencia obtenida con material de Santa Ana en el Chaco santafesino, lo que significa ya una transición al tipo norteño.

El tipo enterriano es bien distinto del santafesino, caracterizándose particularmente por una ley elevada en lippiona, lo que comprobamos en esencias destiladas con material recogido en las orillas de los Ríos Uruguay y Paraná. En este último caso, la planta crece en la playa al pie de la barranca y parece posible que cierto riego por aguas calcíferas de los estratos superyacentes haya tenido una influencia en la formación de dicho compuesto. Además hay un porcentaje considerable de d-limonero y algo de l-piperitona.

En cambio, en una subvariante de la esencia entrerriana, obtenida de un arbusto cultivado en una plaza pública de la ciudad de Paraná, la piperitona fue la cetona princpial, con un fuerte aumento de la ley en limoneno, sin que fuese posible descubrir cantidades perceptibles de la lippiona. La razón de la formación de esta suvariante es al parecer, un riego artificial fuerte en esta plaza y la falta de calcio en la alimentación.

Examinamos por una prueba del aroma, también el material de las últimas islas santafesinas sobre el brazo principal del río, encontrando siempre el olor característico de la dihidrocarvona. En cambio, la esencia obtenida con material de la Isla Puente <sup>7</sup>, frente al puerto de Paraná, es algo distinta, aunque debe considerarse más bien como subvariante del tipo santafesino y no del entrerriano, por la elevada ley en dihidrocarvona, faltando la lippiona por completo, apoyándose así nuestra hipótesis de que este último compuesto necesita aguas calcíferas para su formación. Además hay algo de linalol, poco alcanfor y citral, pero una proporción bastante grande de cineol.

Este último caracteriza particularmente al tipo norteño, al lado de una elevada ley en citral, mientras que el contenido en alcanfor ha bajado muchísimo. Esta composición comprobamos especialmente en una esencia destilada por el Ing. L. ROMERO FONSECA, con mate-

<sup>7</sup> Compárese el estudio de G. FESTER, J. RETAMAR, A. RICCIARDI y A. CASSANO en Rev. Fac. Ing. Quím. S. Fe 30, 5 (1961).

rial recogido en la orilla del Paraná, cerca de Puente Pezoa <sup>8</sup>, a poca distancia de la ciudad de Corrientes. Quizás la flora local de la Isla Puente está constituida por un subtipo fitoquímico de la planta santafesina "hibridado" por material norteño, que fue acarreado por el río en época de creciente.

Lippia alba alcanza hasta el Paraguay y el sur del Brasil, donde la denominación vernácula de "herva cidreira" ya revela la presencia de constituyentes de aroma refrescante.

Finalmente mencionamos cierta variación en la composición de la esencia de Satureja odora <sup>9</sup> (GRISEB.) EPL., recogida en la zona de La Paz (Córdoba). Mientras que la esencia normal contenía en primer lugar la pulegona con poca lipipona, el material recogido al final del verano 1958/59, suministró una esencia constituida principalmente por lippiona y poca dihidrolipipona, sin que fuese posible comprobar la presencia de la pulegona. Además, las hojitas del subarbusto se habían achicado mucho, aunque esto, según la opinión de la Sra. T. DE BURKART, no justifica en nada la admisión de una variante morfológica. Sin ninguna duda, la causa del cambio fue la lluvia excesiva de ese verano y el achicamiento de las hojas significaba un aumento de la superficie relativa, produciéndose la oxidación de la pulegona a la lippiona.

## RESUMEN

Las investigaciones fitoquímicas sobre plantas silvestres o cultivadas de Argentina desde el punto de vista de sus variaciones para una misma especie, es decir, de sus diferencias en la composición química de las mismas, han sido hasta ahora muy poco estudiadas.

En el presente trabajo se pasan en revista siete especies en la composición química de cuyas esencias volátiles se ha encontrado notables variaciones. Dichas especies son Acantholippia seriphioides (A. GRAY) MOLD., Mentha piperita L., Mentha spicata HUDS., Mentha rotundifolia L., Lippia alba (MILL.) N. E. Br. y Satureja odora (GRIS.) EPL., de las cuales tres se hallan representadas en la flora mendocina.

Parecería que las variaciones registradas fueran debidas a factores mesológicos lo que abriría un vasto campo a nuevas investigaciones fitoquímicas.

<sup>8</sup> Compárese el segundo estudio en la Revista citada en nota (7), en el cual participaron L. Romero Fonseca y J. Burgos.

<sup>9</sup> También con la esencia de Satureja parvifolia (Phil.) Epl. observamos cierta variación local, prevaleciendo en el subtipo riojano la dihidrolippiona, en el jujeño la lippiona.