

## REVISIÓN

# Acumulación de aminoácidos tipo micosporina (MAAs): biosíntesis, fotocontrol y funciones ecofisiológicas

Accumulation of mycosporine-like amino acids (MAAs): biosynthesis, photocontrol and ecophysiological functions

NATHALIE KORBEE\*, FÉLIX L. FIGUEROA & JOSÉ AGUILERA

Departamento de Ecología, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus Universitario de Teatinos s/n, 29071, Málaga, España;

\*e-mail para correspondencia: nkorbee@uma.es

### RESUMEN

Los efectos nocivos que inducen la radiación UV en organismos acuáticos pueden ser aminorados a través de varios mecanismos de fotoprotección entre los que se encuentran la acumulación de sustancias que absorben radiación UV (fotoprotectores) y activación de sistemas antioxidantes. Entre los fotoprotectores descritos se encuentran los aminoácidos tipo micosporina (MAAs). En esta revisión se enfatiza sobre la capacidad fotoprotectora y antioxidante de estas sustancias. La función fotoprotectora de los MAAs puede deducirse de las características fotofísicas de estos compuestos. Es sabido que actúan como pantalla pasiva disipando térmicamente la energía UV absorbida. La acumulación de MAAs se induce tanto por radiación UV (UV-A y UV-B) como por luz azul dentro de la banda de la radiación activa fotosintética (PAR). Por otro lado, hay algunas referencias que indican otras funciones fisiológicas de los MAAs, incluyendo la actividad antioxidante, la regulación osmótica y la reproductora. Siendo los MAAs sustancias nitrogenadas, recientemente se ha comenzado a estudiar la influencia de la disponibilidad de nitrógeno en la acumulación de estos, en combinación con UV y/o alta irradiancia de PAR. El amonio se moviliza hacia los MAAs relativamente rápido, por lo que se ha propuesto también a los MAAs como reservorio de nitrógeno.

**Palabras clave:** aminoácidos tipo micosporina, fotoprotección, nitrógeno, radiación fotosintética, radiación UV.

### ABSTRACT

The negative effects of UV radiation on aquatic organisms can be diminished by several photo-protective mechanisms such as the accumulation of UV absorbing substances (photoprotectors) and the activation of antioxidant systems. The mycosporine-like amino acids (MAAs) are one of the most known photoprotectors. In this review their photoprotective and antioxidant capabilities are described. The UV screening function of MAAs can be inferred from their photophysical characteristics. It is known that MAAs act as passive screen dissipating the UV energy absorbed as thermal form. The accumulation of MAAs is induced by both UV radiation (UV-A and UV-B) and by blue light in the photosynthetic active radiation part of the spectrum (PAR). On the other hand, there are several reports indicating other physiological functions of the MAAs, antioxidant activity, osmotic regulation and reproduction. Since MAAs are nitrogenous compounds, recently the influence of inorganic nitrogen in combination to UV radiation and/or high irradiance of PAR is being investigated. The ammonium is rapidly mobilized to MAAs, and hence they maybe regarded as a nitrogen reservoir.

**Key words:** mycosporine-like amino acids, nitrogen, photoprotection, photosynthetic active radiation (PAR), UV radiation.

## INTRODUCCIÓN

La radiación solar no llega en su totalidad a la superficie de la Tierra, ciertas longitudes de onda son absorbidas total o parcialmente antes de alcanzarla por moléculas como oxígeno atómico y ozono. La radiación UV-B (280-315 nm) representa solo una pequeña proporción del total de la radiación solar y menos de un 1 % del flujo solar total que alcanza la superficie terrestre, pero se trata de un rango de radiación altamente activa en términos biológicos, ya que los fotones de estas longitudes de onda presentan una alta energía efectiva biológica, es decir, son absorbidos por numerosos componentes celulares. La disminución del ozono estratosférico ha causado un incremento del flujo de radiación UV-B sobre la superficie terrestre (Kerr & McElroy 1993) y los sistemas acuáticos (Villafañe et al. 2003). La radiación UV-A (315-400 nm) puede ejercer un efecto nocivo en el proceso fotosintético (Cullen et al. 1992), sin embargo, se han observado beneficios de esta banda en la fisiología del alga, induciendo procesos fotobiológicos como la actividad fotoliasa para reparar el daño en el ADN (Buma et al. 1997) o estimulando la actividad nitrato reductasa (Viñegla 2000).

Entre los componentes celulares de organismos fotosintéticos marinos que son dañados por la radiación UV-B se pueden citar proteínas, ADN, ARN y membranas (Buma et al. 1995, 1997, Bischof et al. 2000, Vincent & Neale 2000, Helbling et al. 2001), además algunos procesos biológicos como la fotosíntesis (Cordi et al. 1997, Figueroa et al. 1997), enzimas como Rubisco (Bischof et al. 2002) o nitrato reductasa (Gómez et al. 1998, Figueroa & Viñegla 2001), crecimiento (Grobe & Murphy 1994, Altamirano et al. 2000) o la germinación de esporas (Wiencke et al. 2000, Altamirano et al. 2003). A escalas mayores tales efectos pueden configurar cambios en la estructura de las comunidades de macroalgas en los sistemas acuáticos (Bischof et al. 1998, Wiencke et al. 2000).

La sensibilidad frente a la radiación UV-B varía según las especies y según los estadios de vida afectados (Dring et al. 1996). Sin embargo, existen mecanismos de protección y reparación frente a la radiación UV. Contra el daño fotoquímico, la fotorreactivación de ADN (mediada por radiación PAR y UV-A), la

reparación de la escisión nucleotídica y la recombinación del ADN (Mitchell & Karentz 1993, Van de Poll et al. 2001), la acumulación de antioxidantes lipo- e hidrosolubles y la actividad de enzimas antioxidantes (Cockell & Knowland 1999). Otro mecanismo fisicoquímico contra los efectos dañinos de la radiación UV, es la biosíntesis y acumulación de moléculas pantalla. Entre estas sustancias con papel potencial como pantalla de la radiación UV en organismos acuáticos se encuentran los carotenoides, las ficobiliproteínas, los fenoles, las cumarinas y los aminoácidos tipo micosporina (MAAs).

Esta revisión tiene por objetivo analizar de forma crítica la información disponible en la literatura más relevante sobre los MAAs. Su papel fotoprotector será analizado en detalle y se propondrá un posible papel como reservorio de nitrógeno, puesto que recientemente se ha observado una relación del contenido de MAAs con la disponibilidad de nitrógeno inorgánico.

*Descubrimiento de los MAAs*

En 1961 Tsujino & Saito descubrieron sustancias que absorbían la radiación UV en algas rojas: se les denominó "sustancia 334". Sin embargo, las micosporinas fueron caracterizadas por primera vez en el hongo *Ascochyta pisi* de ahí su nombre y se las relacionó con la inducción lumínica de la esporulación (Leach 1965). Favre-Bonvin et al. (1976) fueron los primeros en describir la estructura química de una micosporina en el hongo *Stereum hirsutum* y fue denominada micosporina-310.

En los últimos años, se han aislado de cianobacterias, algas y otros organismos una serie de derivados de la micosporina-310. Se trata de derivados imino-carbonil del cromóforo de ciclohexenona de las micosporinas, y se denominan aminoácidos tipo micosporina (MAAs). Tanto las micosporinas como los MAAs tienen conjugado en el anillo sustituyentes nitrogenados (amino), aminoácidos o sus amino-alcoholes correspondientes: la glicina es el aminoácido más común presente en los MAAs. En cuanto a su localización, los MAAs se pueden acumular intracelularmente (García-Pichel & Castenholz 1993), o extracelularmente, como ha sido descrito en cianobacterias (Böhm et al. 1995). Estos autores

describieron en *Nostoc commune* MAAs unidos a oligosacáridos (se denominaron OMAAs) de la cubierta extracelular donde formaban complejos de alto peso molecular unidos a dicha cubierta mediante interacciones no covalentes (Hill et al. 1994).

En organismos marinos hay descritos 23 MAAs: mycosporine-glicina y asterina-330 (Gleason 1993), shinorine (Tsuji et al. 1980), porphyra-334 y palythine (Takano et al. 1978a), palythanol (Dunlap et al. 1986), palythene (Takano et al. 1978b), mycosporine-aurina y mycosporine-2-glicina (Stochaj et al. 1994), ácido palythenico, mycosporine-glicina-valina (Karentz et al. 1991b), mycosporine-glicina-treonina, mycosporine-glicina-serina, mycosporine-glicina-Asp (Grant et al. 1985), mycosporine-metilamina-treonina (Wu Won et al. 1995), palythine-serina, palythine-treonina-sulfato y palythine-serina-sulfato (Wu Won et al. 1997), mycosporine-NMA:serina, mycosporine-NMA:treonina; mycosporine-Glu-glicina, mycosporine-Glu y usujirene (Bandaranayake et al. 1996) (Fig. 1).

#### *Biosíntesis de los MAAs*

La biosíntesis de las micosporinas fue estudiada por primera vez en el hongo *Trichothecium roseum* (Favre-Bonvin et al. 1987). Mediante la incorporación de moléculas marcadas con  $^{14}\text{C}$  se concluyó que el anillo de ciclohexenona se origina en la primera parte de la ruta del ácido shikímico, siendo el 6-deoxygadusol el precursor de estos anillos (más evidencias en Bandaranayake & Rocher 1999, Shick et al. 1999, Portwich & García-Pichel 2003). Las micosporinas se sintetizan, por lo tanto, en los plástidos y en el citosol. Las cadenas de los MAAs proceden entonces de los correspondientes aminoácidos que se incorporan al anillo en un paso posterior de condensación (Fig. 2).

La ruta del ácido shikímico está presente en bacterias, hongos y plantas (Bentley 1990, Haslam 1993), mientras que la presencia de MAAs en algunos animales hay que atribuirla a la dieta (por consumo de micro o macroalgas que contienen MAAs) (evidencias experimentales en Carroll & Shick 1996, Carefoot et al. 2000, Newman et al. 2000, Shick et al. 2002). Una vez incorporado los

MAAs al organismo pueden sufrir una serie de reacciones de bioconversión (Dunlap & Shick 1998).

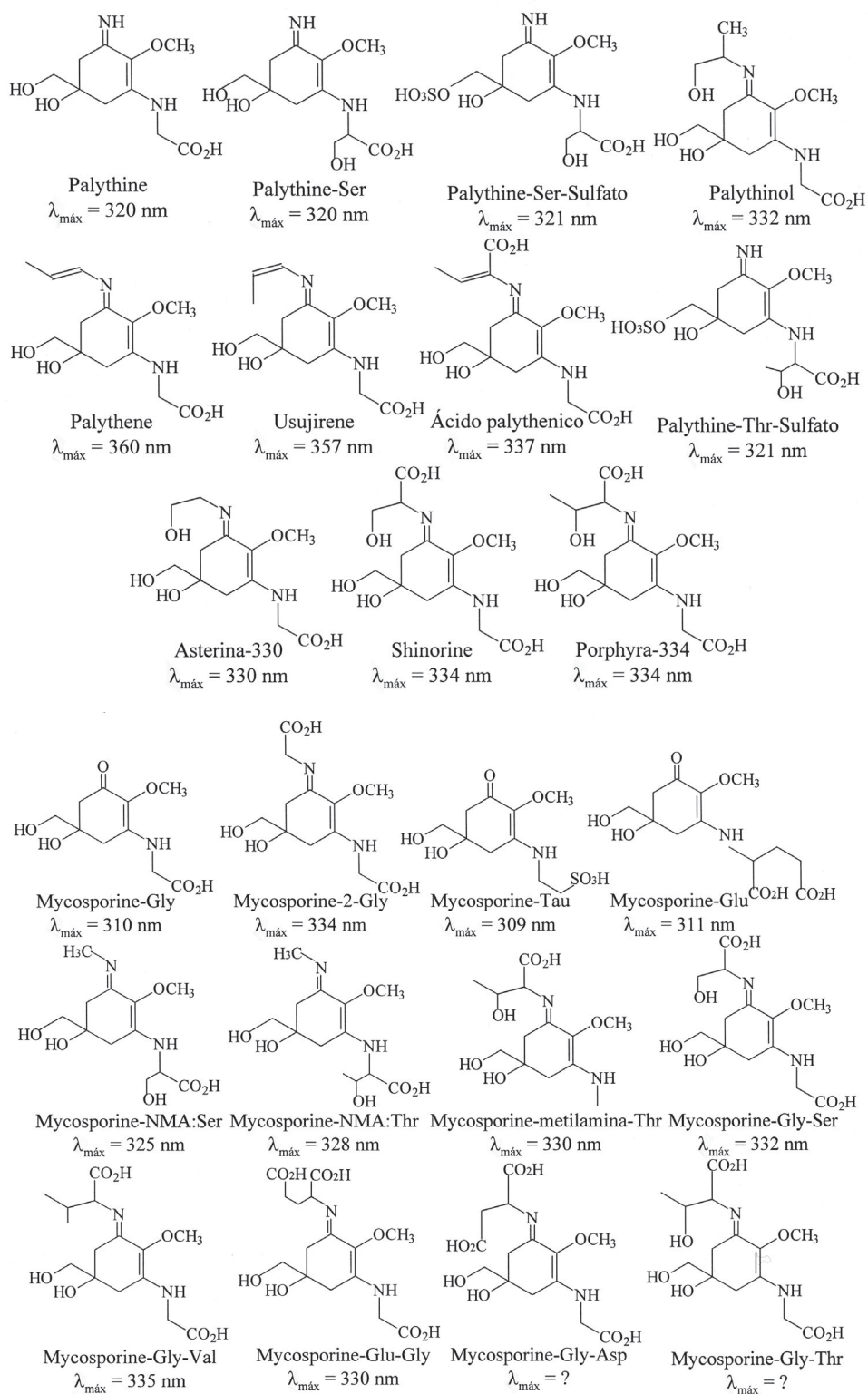
La ruta del ácido shikímico es vital para el metabolismo intermediario y está unida funcionalmente a la fotosíntesis (Bentley 1990). Por ello se pensó que incrementos en las tasas fotosintéticas podrían incrementar el flujo de hidratos de carbono a través de esta ruta y consecuentemente incrementar la producción de MAAs (Carreto et al. 1990, Glynn et al. 1993, Lesser et al. 1994). Sin embargo, la dependencia no es completa, ya que una alta tasa de biosíntesis de MAAs no siempre estaría asociada a altas tasas de fotosíntesis (Neale et al. 1998). Por ejemplo, en el alga roja *Chondrus crispus*, la síntesis de MAAs puede aún ocurrir en ausencia de radiación PAR (Karsten et al. 1998a). Por lo tanto, se deduce que la regulación de MAAs no necesariamente está acoplada a la asimilación de carbono fotosintético, sino que la regulación de la síntesis de MAAs es parte de una serie de respuestas a factores ambientales, por ejemplo altas irradiancias (Moisan & Mitchell 2001), o de procesos fotomorfogénicos (Korbee et al. 2004, 2005).

#### *Propiedades físico-químicas de los MAAs*

Los MAAs poseen características de compuestos iónicos (son anfolitos) con una temperatura de desnaturalización alta y una alta solubilidad en agua. Los pesos moleculares rondan los 330 Da. Los máximos de absorción se encuentran en el intervalo de 310-360 nm y sus espectros se caracterizan por mostrar solo un máximo de absorción con un ancho de banda de aproximadamente 20 nm (Karentz 1994, Carroll & Shick 1996). Los MAAs poseen una alta fotoestabilidad (Conde et al. 2000) y una baja emisión de fluorescencia (Conde et al. 2000, Shick et al. 2000, Inoue et al. 2002, Misonou et al. 2003); estas últimas propiedades apoyan el papel fotoprotector que les atribuyen algunos autores a los MAAs.

#### *Funciones de los MAAs*

(1) Osmorregulación: en comunidades de cianobacterias halofílicas se ha observado que los MAAs actúan como osmolitos orgánicos y solutos compatibles (Oren 1997). En



*Fig.1:* Estructuras químicas y máximos de absorción de los 23 MAAs identificados en organismos acuáticos (referencias en el texto).

Chemical structures and absorption maxima of the 23 MAAs identified in aquatic organisms (references in the text)

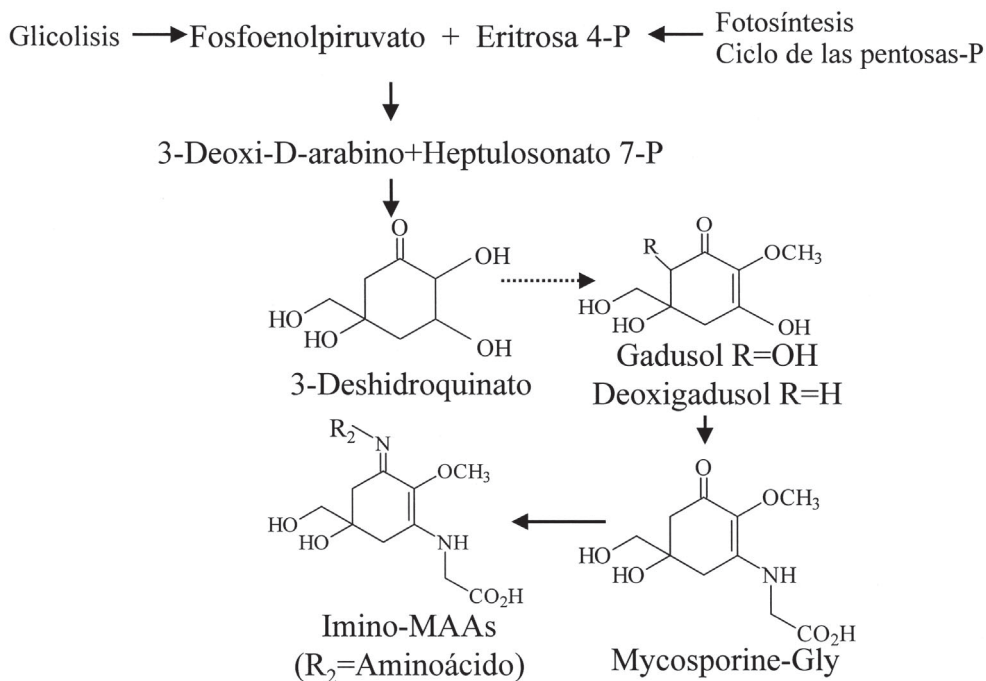


Fig. 2: Posible ruta biosintética de los MAAs a partir de un intermediario de la ruta del ácido shikimico. Modificado de: Portwich & García-Pichel (2003), Carreto et al. (2005).

Possible MAAs biosynthetic pathway from an intermediate of the shikimic acid pathway. Modified from: Portwich & García-Pichel (2003), Carreto et al. (2005).

*Chlorogloeopsis* sp. la síntesis de mycosporine-glicina se produce por acción osmótica y además, existe sinergismo con la radiación UV-B (Portwich & García-Pichel 1999). Sin embargo, este resultado fue discutido en un estudio posterior (Shick & Dunlap 2002), ya que esta cianobacteria tolera concentraciones salinas próximas al 70 % del agua de mar normal, y los MAAs representaban menos del 5 % del total de osmolitos, por lo tanto, bajo esas condiciones el papel fisiológico de los MAAs no parecía ser el de regulación osmótica.

(2) Posible papel en procesos reproductivos: debido a que en los huevos de algunos invertebrados marinos se ha determinado altas concentraciones de MAAs alrededor del periodo de desove se ha sugerido un posible rol en algunos eventos reproductivos (Grant et al. 1985, Post & Larkum 1993, Adams & Shick 1996, Bandaranayake et al. 1996, 1997, Bandaranayake & Rocher 1999). De este modo, la concentración de MAAs y su sincronización podría emplearse como un

indicador de la maduración de los ovarios (Shick & Dunlap 2002). Quedaría por demostrar si los factores medioambientales y fisiológicos que regulan el desarrollo de los ovarios también controlan el secuestro y el metabolismo de los MAAs.

(3) Antioxidación: se demostró que mycosporine-glicina poseía actividad antioxidante *in vitro* (Dunlap & Yamamoto 1995). Recientemente se ha determinado la capacidad que posee esta molécula de proteger sistemas biológicos capturando los radicales de oxígeno generados por estrés oxidativo en *Escherichia coli* (Suh et al. 2003). Esta propiedad podría estar relacionada con la capacidad de los MAAs de bloquear la producción de fotodímeros de timina, como el 6-4 y 5-6, como ha sido reportado para *Porphyra yezoensis* (Misonou et al. 2003). Se ha propuesto un amortiguamiento del estado de excitación de las moléculas de timina mediante un proceso de transferencia energética directa a los MAAs, relajándose posteriormente estas y disipando calor (Misonou et al. 2003). En este sentido, se ha publicado una patente en la que

se propone emplear los MAAs en cosméticos contra el envejecimiento prematuro de la piel, gracias a su capacidad antioxidante (Schmid et al. 2004).

(4) Pigmento accesorio: la idea que los MAAs actúan como pigmentos ha sido recurrente en la literatura y van desde una función como precursores de algunos pigmentos (Price & Forrest 1969, Shibata 1969) hasta un rol fotosintético: debido a que la emisión de fluorescencia de los MAAs a 430-450 nm podría permitir a la clorofila del sistema fotosintético aprovechar la energía de la luz absorbida en la región del UV, se ha pensado que los MAAs estarían actuando como pigmentos accesorios (Price & Forrest 1969, Maragos 1972, Sivalingam et al. 1976a, 1976b, Logan et al. 1990). Sin embargo, en un estudio reciente en la microalga *Phaeocystis antarctica* se ha demostrado que los MAAs no transfieren la energía de la radiación UV (directamente o por fluorescencia) a la clorofila *a*, y por lo tanto, no participarían en la fotosíntesis (Moisan & Mitchell 2001). Es más, del estudio in vitro de las propiedades fotofísicas de algunos MAAs, como shinorine y porphyra-334 (Conde et al. 2000, 2004, Shick et al. 2000) se desprende que su rendimiento de transferencia de energía a otras moléculas es muy bajo. La disipación térmica sería el mecanismo por el que liberan la energía de la radiación UV absorbida, sin producir residuos de la fotólisis de las moléculas.

#### *Función fotoprotectora*

En general, gran parte de la evidencia experimental apoya la idea que una de las principales funciones de los MAAs es de fotoprotección, especialmente por su capacidad para absorber a longitudes de onda corta. Esto unido a su alta fotoestabilidad in vitro (Conde et al. 2000, 2004) e in vivo (Adams & Shick 2001) los convierten en efectivos agentes protectores frente a la radiación UV. Diversos tipos de organismos acuáticos han sido utilizados para estudiar las propiedades y funciones de los MAAs.

(1) Microalgas y cianobacterias: en microalgas eucarióticas y cianobacterias la acumulación de MAAs en presencia de radiación UV (solar o artificial) es especie-dependiente y depende del tipo de MAA,

estaría controlada por la calidad espectral de la radiación incidente (Carreto et al. 1990, García-Pichel et al. 1993, Lesser 1996, Helbling et al. 1996, Riegger & Robinson 1997, Wängberg et al. 1997, Hannach & Sigleo 1998, Klisch & Häder 2000, Sinha et al. 2003). Se ha atribuido la absorción en el rango de radiación UV en aguas oceánicas a los MAAs presentes en el fitoplancton (Vernet et al. 1989, Helbling et al. 1996). En el dinoflagelado *Lingulodinium polyedrum*, la radiación UV provoca un descenso de la concentración de MAAs dentro de la célula y un incremento en la absorción de radiación UV en el medio circundante (Vernet & Whitehead 1996). En los últimos años se ha confirmado este hecho, demostrándose que los MAAs son un componente de la MOD (materia orgánica disuelta) que aun estando presente en bajas concentraciones, contribuyen a la absorción de la radiación UV (Whitehead & Vernet 2000).

Respecto a la capacidad de fotoprotección de los MAAs, las células de fitoplancton de gran tamaño y esféricas, con bajo autosombreado, se beneficiarían más de la inversión en la síntesis de productos pantalla. A esta conclusión se llegó empleando modelos ópticos y asumiendo que los MAAs se distribuían de manera homogénea en la célula (García-Pichel 1994, 1996). En este sentido, los MAAs serían eficientes protectores de la radiación UV únicamente en los afloramientos o en las grandes colonias de fitoplancton antártico (Bracher & Wiencke 2000). En el dinoflagelado *Gymnodinium sanguineum* los MAAs protegen al menos en un 80 % de daños provocados por la radiación UV en la actividad fotosintética (Neale et al. 1998). Sin embargo, el papel fotoprotector de los MAAs no queda demostrado en la forma colonial de la Prymnesiofita antártica *Phaeocystis Antarctica*, ya que pese a acumular MAAs, su crecimiento se mantiene susceptible a la radiación UV-B (Karentz & Spero 1995). Por otro lado, algunas especies de diatomeas antárticas no acumulan MAAs y sobreviven mejor a la radiación UV-B que *P. antarctica* (Davidson et al. 1994).

Algunos autores han sugerido que en cianobacterias, los MAAs actúan como un importante mecanismo de protección frente al daño producido por la radiación UV (Karentz et al. 1991a, 1991b, Ehling-Schulz et al. 1997, Quesada et al. 1999). Sin embargo, esta

protección depende de la localización de estos pigmentos y de la especie en cuestión. Asumiendo una localización citoplasmática de los MAAs, la protección que brindarían a las cianobacterias estaría entre un 10 y un 30 % (García-Pichel & Castenholz 1993). Sin embargo, la capacidad de fotoprotección sería superior cuando se trata de comunidades o colonias de cianobacterias (Castenholz 1997).

(2) Macroalgas: diversos estudios apuntan hacia el papel fotoprotector de los MAAs en macroalgas. Las especies de zonas templadas expuestas a altas dosis de radiación solar presentan una concentración intracelular de MAAs más alta que otras especies de altas latitudes y algas de aguas profundas. Los MAAs están presentes en algas rojas, mientras que algas verdes y pardas no tienen MAAs o bien solo contienen trazas de ellos (Karentz et al. 1991b, Karentz 1994, Molina & Montecino 1996, Karsten et al. 1998b, Hoyer et al. 2001, Huovinen et al. 2004, Korbee-Peinado 2004). En general, la concentración de MAAs en macroalgas depende de varios factores: (a) se ha determinado una dependencia de la cantidad de radiación recibida, tanto tras exponer en aguas someras ejemplares de algas rojas de aguas profundas, como tras analizar la dependencia estacional en la acumulación (Post & Larkum 1993, Karsten et al. 1999, Karsten & West 2000), (b) en varias especies, existe una acumulación diferencial a lo largo del talo. Por ejemplo, los ápices de las especies árticas *Devaleraea ramentacea* y *Palmaria palmata* contienen cinco veces más MAAs que la base (Karsten & Wiencke 1999, Karsten et al. 1999), (c) se ha sugerido que mayores niveles de MAAs podrían conferir ventajas ecológicas, como ha sido reportado en el alga roja *Mastocarpus stellatus*, cuyo mayor contenido de MAAs podría ser la causa de la mayor resistencia y competitividad frente a otra alga roja como es *Chondrus crispus* (Bischof et al. 2000), (d) los contenidos de MAAs podrían ser regulados por factores intrínsecos. En el alga roja *Porphyra umbilicalis* no se estimulaba la acumulación de MAAs ni con radiación PAR ni con UV (A y B), quizá debido a que los niveles de MAAs se mantenían altos (en saturación) desde el inicio del experimento (Gröniger et al. 1999). Tampoco se ha detectado una inducción de la síntesis de

MAAs en el alga roja *Gracilaria cornea* (Sinha et al. 2000). Y mientras que en *D. ramentacea* se encontró una correlación positiva entre el incremento de la concentración de MAAs y la resistencia fotosintética frente a la radiación UV; en *P. palmata* aun caracterizándose por una concentración de MAAs similar, no se encontró tal relación (Karsten et al. 2003). Aparentemente, es posible distinguir tres tipos de macroalgas en relación con su contenido de MAAs: (i) especies que no pueden sintetizar MAAs, (ii) especies que poseen una concentración basal de MAAs que puede variar según la radiación recibida, y (iii) especies con una concentración interna constitutivamente alta que se mantiene constante independientemente de las condiciones ambientales (Hoyer et al. 2001).

(3) Animales marinos: especies de zooplancton de la Patagonia argentina (*Daphnia menucoensis* y *Metacyclops mendocinus*) acumulan MAAs que parecen contribuir en su adaptación a las elevadas dosis de radiación UV recibidas en su hábitat natural (Gonçalves et al. 2002). Se han identificado MAAs en corales (Dunlap & Chalker 1986), los cuales podrían actuar como moléculas fotoprotectoras ya que el contenido interno disminuye logarítmicamente conforme se incrementa la profundidad (Dunlap et al. 1986). Y aunque en otros trabajos no se ha encontrado tal variación (Shick et al. 1991), los corales poseen una gran plasticidad en su capacidad de absorber la radiación UV (Gleason & Wellington 1993, Muszynski et al. 1998), según las especies (Teai et al. 1997) o incluso entre dos morfologías de distinto color dentro de una misma especie (Gleason 1993). Actualmente existen diversos trabajos en los que se ha observado que la producción y acumulación de MAAs en corales se induce en presencia de radiación UV (Jokiel & York 1982, Dunlap & Shick 1998, Lesser 2000). En ovarios y huevos del erizo marino *Strongylocentrotus droebachiensis* se ha demostrado la protección que brindan los MAAs frente al estrés oxidativo provocado por la radiación UV (Adams & Shick 1996). Y en *Holothuria atra* se observó que algunos MAAs poseían papel fotoprotector (Bandaranayake & Rocher 1999). Sin embargo otros factores tales como el movimiento del

agua, pueden modificar la capacidad de acumulación de MAAs en corales (Jokiel et al. 1997, Banaszak et al. 1998).

Además del papel fotoprotector de los MAAs en los organismos que los acumulan, la acumulación de MAAs puede proteger a algas endosimbióticas de algunos animales marinos (Dunlap & Shick 1998). De hecho, la presencia de MAAs en la superficie de la túnica de una ascidia colonial protege a sus simbioses fotoautótrofos del daño producido por la radiación UV (Dionisio-Sese et al. 1997). Concretamente en la almeja gigante *Tridacna crocea*, los MAAs absorben el 87 % de la radiación de 310 nm y un 90 % la de 320 nm antes de que esta radiación alcanza una profundidad de 0,2 mm en el manto sifonal (Ishikura et al. 1997). Sin embargo, existen resultados que no apoyan el papel de los MAAs como barrera frente al daño en sus algas simbioses; en el coral Hawaiano *Montipora verrucosa*, a pesar de que se producía un incremento en la concentración de MAAs, la fotosíntesis de sus algas simbioses decrecía tras la exposición a radiación UV (Kinzie 1993).

Tomando en cuenta que los MAAs se encuentran ampliamente distribuidos, es posible argumentar que estos compuestos han tenido un rol fundamental en la evolución de las características fotobiológicas de los organismos marinos. Ya que la vida se originó bajo condiciones de ausencia de ozono y, por tanto, en escenarios de alta radiación UV-B, la protección frente a la exposición a la radiación UV ha debido ser un importante carácter en la evolución de los primeros eucariotas y, por lo tanto, en el proceso de selección natural. Aunque no hay evidencias del origen filogenético de los MAAs ni de los patrones de distribución en los distintos grupos taxonómicos, son posibles diversas afinidades entre grupos de organismos: por ejemplo, las rutas de síntesis de MAAs son muy similares en hongos y cianobacterias. Los pigmentos fósiles presentes en los sedimentos de lagos boreales pueden emplearse para documentar cambios de radiación UV a lo largo de la historia, estos pigmentos son principalmente escitoneminas, compuestos producidos por las algas bentónicas con espectros de absorción muy similares a los de los MAAs (Leavitt et al. 1997).

### Otras posibles funciones

Recientemente se ha determinado que no solo la calidad y cantidad de energía recibida influyen en la síntesis y acumulación de MAAs, sino que también influye la disponibilidad de nitrógeno en el medio de cultivo (Litchman et al. 2002, Korbee et al. 2004, 2005). En dinoflagelados se ha observado que la concentración de MAAs es inferior cuando en el medio de cultivo hay menos nitrato, lo cual estaría asociado a un incremento de la sensibilidad de la fotosíntesis ante la inhibición por la radiación UV. Debido a una menor eficiencia de reparación, como principal mecanismo, aunque también podría estar asociado a un menor tamaño celular y a una menor concentración de MAAs (Litchman et al. 2002). En *Porphyra columbina* a mayor concentración de amonio en el medio de cultivo, mayor acumulación de MAAs, lo cual está en función de la radiación incidente, siendo más efectiva la radiación UV-A (Korbee et al. 2004). La acumulación de MAAs en alta disponibilidad de nitrógeno se ha observado en otras especies como *Porphyra umbilicalis*, *P. leucosticta* y *Grateloupia lanceola* (Tabla 1). Los MAAs podrían por lo tanto actuar no solo como sustancias fotoprotectoras con cierta capacidad antioxidante, sino también ser reservorio de nitrógeno pudiendo removilizarse en periodos de baja concentración de nutrientes. Este posible rol como reservorio de nitrógeno podría ser análogo al rol sugerido para otros pigmentos tales como las biliproteínas que pueden actuar como un pigmento accesorio pero además como fuente de proteínas de reserva (Algarra & Rüdiger 1993, Tandeau de Marsac & Houmard 1993, Talarico & Maranzana 2000).

En los últimos años se ha evaluado la capacidad fotoprotectora de los MAAs en organismos acuáticos, tanto de aguas polares como templadas y tropicales y se ha avanzado en el conocimiento sobre la biosíntesis y fotoregulación de estos compuestos, pero los trabajos recientes sobre el papel del nitrógeno inorgánico amplían aún más la funcionalidad de estas sustancias en la aclimatación frente a los cambios ambientales. La capacidad fotoprotectora se une a otras como la capacidad antioxidante, osmorregulación, posible reservorio de nitrógeno, etc. Es decir, los MAAs



TABLA 1

Concentraciones iniciales de aminoácidos tipo micosporina (MAAs) e incrementos temporales, expresados en mg g<sup>-1</sup> PS, en las algas rojas *Porphyra umbilicalis*, *P. leucosticta*, *P. columbina* y *Grateloupia lanceola*, bajo diferentes concentraciones de amonio (0, 50/100 y 300 µM). Fuentes: <sup>1</sup>Korbee et al. (2005), <sup>2</sup>Korbee et al. (2004), <sup>3</sup>Huovinen, Matos, Sousa-Pinto & Figueroa (resultados no publicados)

Initial concentrations of mycosporine-like amino acids (MAAs) and temporal increments, expressed as mg g<sup>-1</sup> DW in the red algae *Porphyra umbilicalis*, *P. leucosticta*, *P. columbina* and *Grateloupia lanceola*, under different ammonium concentrations (0, 50/100 and 300 µM). Sources: <sup>1</sup>Korbee et al. (2005), <sup>2</sup>Korbee et al. (2004), <sup>3</sup>Huovinen, Matos, Sousa-Pinto & Figueroa (unpublished results)

Días de cultivo	Concentración de amonio (µM)	<i>P. umbilicalis</i> <sup>1</sup>	<i>P. leucosticta</i> <sup>1</sup>	<i>P. columbina</i> <sup>2</sup>	<i>Grateloupia lanceola</i> <sup>3</sup>
Inicial		9,23 ± 1,40	6,99 ± 1,62	5,49 ± 0,99	3,25 ± 0,75
Tres	50/100	0,12	0,27	0,78	0,8
	300	0,36	0,51	2,28	1,3
Seis/siete	50/100	1,85	0,91	1,24	
	300	2,9	5,39	5,14	

parecen sustancias multifuncionales como otros metabolitos secundarios, por ejemplo, las sustancias fenólicas de algas pardas.

#### CONCLUSIONES

Desde que se detectó la presencia del agujero de ozono antártico se ha invertido mucho esfuerzo en determinar cuáles son los efectos que provoca el incremento de la radiación UV sobre la superficie terrestre y ecosistemas acuáticos. Los antecedentes citados en esta revisión indican que los MAAs se encuentran en multitud de organismos marinos donde cumplen un rol fotoprotector ante la radiación UV. La gran cantidad de datos existentes apuntan a una relación entre el contenido interno de MAAs y la cantidad de radiación UV recibida ya sea por distinta localización batimétrica o latitudinal. Aunque no existen muchas evidencias experimentales que lo demuestren, en general se ha concluido que los MAAs protegen solo parcialmente a los componentes celulares y procesos fisiológicos (Wood 1989, García-Pichel et al. 1993, Post & Larkum 1993, Lesser 1996, Neale et al. 1998, Franklin et al. 1999, Sinha et al. 2000, Yakovleva & Titlyanov 2001).

Las perspectivas de estudios futuros en el campo de los MAAs son promisorias. Para evaluar con más profundidad la función

fotoprotectora de los MAAs se debe realizar un estudio pormenorizado de cuestiones que quedan aún por resolver, como la localización, la regulación de la biosíntesis, los mecanismos de regulación a nivel de transcripción o transducción que intervienen como respuesta a la radiación UV y/o disponibilidad de nitrógeno inorgánico. La respuesta a estas preguntas ayudaría a una mejor interpretación de los resultados obtenidos en los estudios de la acumulación de MAAs en función a la calidad y cantidad de radiación y a la disponibilidad de amonio.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia de España (Proyecto DEPUSIAL AGL 2001-1888-C03-02 y beca de investigación de N.K.P.).

#### LITERATURA CITADA

- ADAMS NL & JM SHICK (1996) Mycosporine-like amino acids provide protection against ultraviolet radiation in eggs of the green sea urchin *Strongylocentrotus droebachiensis*. *Photochemistry and Photobiology* 64: 149-158.
- ADAMS NL & JM SHICK (2001) Mycosporine-like amino acids prevent UVB-induced abnormalities during early development of the green sea urchin *Strongylocentrotus droebachiensis*. *Marine Biology* 138: 267-280.

- ALGARRA P & W RÜDIGER (1993) Acclimation processes in the light harvesting complex red alga *Porphyridium purpureum* (Bory) Drew et Ross according to irradiance and nutrient availability. *Plant Cell & Environment* 16: 149-159.
- ALTAMIRANO M, A FLORES-MOYA & FL FIGUEROA (2000) Long-term effect of natural sunlight under various ultraviolet conditions on growth and photosynthesis of intertidal *Ulva rigida* (Chlorophyceae) cultured in situ. *Botanica Marina* 43: 119-126.
- ALTAMIRANO M, A FLORES-MOYA & FL FIGUEROA (2003) Effects of UV radiation and temperature on growth germlings of three species of *Fucus* (Phaeophyceae). *Aquatic Botany* 75: 9-20.
- BANASZAK AT, MP LESSER, IB KUFFNER & M ONDRUSEK (1998) Relationship between ultraviolet light (UV) radiation and Mycosporine-like amino acids (MAAs) in marine organisms. *Bulletin of Marine Science* 63: 617-628.
- BANDARANAYAKE WM & A DES ROCHER (1999) Role of secondary metabolites and pigments in epidermal tissues, ripe ovaries, viscera, gut contents and diet of the sea cucumber *Holothuria atra*. *Marine Biology* 133: 163-169.
- BANDARANAYAKE WM, JE BEMIS & DJ BOURNE (1996) Ultraviolet absorbing pigments from the marine sponge *Dysidea herbacea*: isolation and structure of a new mycosporine. *Comparative Biochemistry Physiology C* 115: 281-286.
- BANDARANAYAKE WM, DJ BOURNE & RG SIM (1997) Chemical composition during maturing and spawning of the sponge *Dysidea herbacea* (Porifera: Demospongiae). *Comparative Biochemistry Physiology C* 118: 851-859.
- BENTLEY R (1990) The shikimate pathway - a metabolic tree with many branches. *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology* 25: 307-384.
- BISCHOF K, D HANELT & C WIENCKE (1998) UV-radiation can affect depth-zonation of Antarctic macroalgae. *Marine Biology* 131: 597-605.
- BISCHOF K, G KRÄBS, D HANELT & C WIENCKE (2000) Photosynthetic characteristics and mycosporine-like amino acids under UV radiation: a competitive advantage of *Mastocarpus stellatus* over *Chondrus crispus* at the Helgoland shoreline? *Helgoland Marine Research* 54: 47-52.
- BISCHOF K, G KRABS, C WIENCKE & D HANELT (2002) Solar ultraviolet radiation affects the activity of ribulose-1, 5-bisphosphate carboxylase-oxygenase and the composition of photosynthetic and xanthophyll cycle pigments in the intertidal green alga *Ulva lactuca*. *Planta* 215: 502-509.
- BÖHM GA, W PFLEIDERER, P BÖGER & S SCHERER (1995) Structure of a novel oligosaccharide-mycosporine-amino acid ultraviolet A/B sunscreen pigment from the terrestrial cyanobacterium *Nostoc commune*. *Journal of Biological Chemistry* 270: 8536-8539.
- BRACHER AU & C WIENCKE (2000) Simulation of the effects of naturally enhanced UV radiation on photosynthesis of Antarctic phytoplankton. *Marine Ecology Progress Series* 196: 127-141.
- BUMA AGJ, EJ VAN HANNEN, L VAN, MJ ROZA, W VELDHUIS & WWC GIESKES (1995) Monitoring ultraviolet B-induced DNA damage in individual diatom cells by immunofluorescent thymine dimer detection. *Journal of Phycology* 31: 314-321.
- BUMA AGJ, AH ENGELEN & WWC GIESKES (1997) Wavelength-dependent induction of thymine dimers and growth rate reduction in the marine diatom *Cyclotella* sp. exposed to ultraviolet radiation. *Marine Ecology Progress Series* 153: 91-97.
- CAREFOOT TH, D KARENTZ, SC PENNING & CL YOUNG (2000) Distribution of mycosporine-like amino acids in the sea hare *Aplysia dactylomela*: effect of diet on amounts and types sequestered over time in tissues and spawn. *Comparative Biochemistry and Physiology C* 126: 91-104.
- CARRETO JI, MO CARIGNAN, D DALEO, & SG DE MARCO (1990) Occurrence of mycosporine-like amino acids in the red-tide dinoflagellate *Alexandrium excavantum*: UV-protoprotective compounds? *Journal of Plankton Research* 12: 909-922.
- CARRETO JI, MO CARIGNAN & NG MONTOYA (2005) A high-resolution reverse-phase liquid chromatography method for the analysis of mycosporine-like amino acids (MAAs) in marine organisms. *Marine Biology* 146: 237-252.
- CARROLL AK & JM SHICK (1996) Dietary accumulation of UV-absorbing mycosporine-like amino acids (MAAs) by the green sea urchin (*Strongylocentrotus droebachiensis*). *Marine Biology* 124: 561-569.
- CASTENHOLZ RW (1997) Multiple strategies for UV tolerance in cyanobacteria. *The Spectrum* 10: 10-16.
- COCKELL CS & J KNOWLAND (1999) Ultraviolet radiation screening compounds. *Biological Reviews* 74: 311-345.
- CONDE FR, MS CHURIO & CM PREVITALI (2000) The photoprotector mechanism of mycosporine-like amino acids. Excited-state properties and photostability of porphyra-334 in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology* 56: 139-144.
- CONDE FR, MS CHURIO & CM PREVITALI (2004) The deactivation pathways of the excited-states of the mycosporine-like amino acids shinorine and porphyra-334 in aqueous solution. *Photochemical and Photobiological Sciences* 3: 960-967.
- CORDI B, MH DEPLEDGE, DN PRICE, LF SALTER, & ME DONKIN (1997) Evaluation of chlorophyll fluorescence, in vivo spectrophotometric pigment absorption and ion leakage as biomarkers of UV-B exposure in marine macroalgae. *Marine Biology* 130: 41-49.
- CULLEN JJ, PJ NEALE & MP LESSER (1992) Biological weighting function for the inhibition of phytoplankton photosynthesis by ultraviolet radiation. *Science* 258: 646-650.
- DAVIDSON AT, D BRAMICH, HJ MARCHANT & A MCMINN (1994) Effects of UVB irradiation on growth and survival of Antarctic marine diatoms. *Marine Biology* 119: 507-515.
- DIONISIO-SESE ML, M ISHIKURA, T MARUYAMA & S MIYACHI (1997) UV absorbing substances in the tunic of a colonial ascidian protect its symbiont, *Prochloron* sp., from damage by UV-B radiation. *Marine Biology* 128: 455-461.
- DRING MJ, V MAKAROV, E SCHOSCHINA, M LORENZ & K LÜNING (1996) Influence of ultraviolet-radiation on chlorophyll fluorescence and growth in different life-history stages of three species of *Laminaria* (Phaeophyta). *Marine Biology* 126: 183-191.
- DUNLAP WC & BE CHALKER (1986) Identification and quantification of near-UV absorbing compounds (S-320) in a hermatypic scleractinian. *Coral Reefs* 5: 155-159.

- DUNLAP WC & Y YAMAMOTO (1995) Small-molecule antioxidants in marine organisms-antioxidant activity of mycosporine-glycine. *Comparative Biochemistry Physiology B* 112: 105-114.
- DUNLAP WC & JM SHICK (1998) UV radiation absorbing mycosporine-like amino acids in coral reef organisms: a biochemical and environmental perspective. *Journal of Phycology* 34: 418-430.
- DUNLAP WC, BE CHALKER & JK OLIVER (1986) Bathymetric adaptations of reef-building corals at Davies Reef, Australia. III. UV-B absorbing compounds. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 104: 239-248.
- EHLING-SCHULZ M, W BILGER & S SCHERER (1997) UV-B-induced synthesis of photoprotective pigments and extracellular polysaccharides in the terrestrial cyanobacterium *Nostoc commune*. *Journal of Bacteriology* 179: 1940-1945.
- FAVRE-BONVIN J, N ARPIN & C BREVARD (1976) Structure de la mycosporine (P-310). *Canadian Journal of Chemical* 54: 1105-1113.
- FAVRE-BONVIN J, J BERNILLON, N SALIN & N ARPIN (1987) Biosynthesis of mycosporine: mycosporine-glutaminol in *Trichothecium roseum*. *Phytochemistry* 26: 2509-2514.
- FIGUEROA, FL & B VIÑEGLA (2001) effects of solar UV radiation on photosynthesis and enzyme activities (carbonic anhydrase and nitrate reductase) in marine macroalgae from Southern Spain. *Revista Chilena de Historia Natural* 74: 237-249.
- FIGUEROA FL, S SALLES, J AGUILERA, C JIMÉNEZ, J MERCADO, B VIÑEGLA, A FLORES-MOYA & M ALTAMIRANO (1997) Effects of solar radiation on photoinhibition and pigmentation in the red alga *Porphyra leucosticta*. *Marine Ecology Progress Series* 151: 81-90.
- FRANKLIN LA, I YAKOVLEVA, U KARSTEN & K LÜNING (1999) Synthesis of mycosporine-like amino acids in *Chondrus crispus* (Florideophyceae) and the consequences for sensitivity to ultraviolet B radiation. *Journal of Phycology* 35: 682-693.
- GARCÍA-PICHEL F (1994) A model for internal self-shading in planktonic organism and its implications for the usefulness of ultraviolet sunscreens. *Limnology and Oceanography* 39: 1704-1717.
- GARCÍA-PICHEL F (1996) The absorption of ultraviolet radiation by microalgae: simple optics and photobiological implications. *Scientia Marina* 60: 73-79.
- GARCÍA-PICHEL F & RW CASTENHOLZ (1993) Occurrence of UV-absorbing mycosporine-like compounds among cyanobacterial isolates and an estimate of their screening capacity. *Applied and Environmental Microbiology* 59: 163-169.
- GARCÍA-PICHEL F, CE WINGARD & RW CASTENHOLZ (1993) Evidence regarding the UV sunscreen role of a mycosporine-like compound in the Cyanobacterium *Gloeocapsa* sp. *Applied and Environmental Microbiology* 59: 170-176.
- GLEASON DF (1993) Differential effects of ultraviolet radiation on green and brown morphs of the Caribbean coral *Porites astreoides*. *Limnology and Oceanography* 38: 1452-1463.
- GLEASON DF & GM WELLINGTON (1993) Ultraviolet radiation and coral bleaching. *Nature* 365: 836-838.
- GLYNN PW, R IMAI, K SAKAI, Y NAKANO & K YAMAZATO (1993) Experimental responses of Okinawan (Ryukyu Islands, Japan) reef corals to high sea temperature and UV radiation. Proceedings of the 7th International Coral Reef Symposium University of Guam Press, Guam, USA 1: 27-37.
- GÓMEZ I, E PÉREZ-RODRÍGUEZ, B VIÑEGLA, FL FIGUEROA & U KARSTEN (1998) Effects of solar radiation on photosynthesis, UV-absorbing compounds and enzyme activities of the green alga *Dasycladus vermicularis* from southern Spain. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 47: 46-57.
- GONÇALVES RJ, VE VILLAFANE & EW HELBLING (2002) Photorepair activity and protective compounds in two freshwater zooplankton species (*Daphnia menucoensis* and *Metacyclops mendocinus*) from Patagonia, Argentina. *Photochemical and Photobiological Sciences* 1: 996-1000.
- GRANT PT, C MIDDLETON, PA PLANCK & RH THOMSON (1985) The isolation of four aminocyclohexanimines (mycosporines) and a structurally related derivative of cyclohexane-1,3-dione (gadolol) from the brine shrimp *Artemia*. *Comparative Biochemistry and Physiology B* 80: 755-759.
- GROBE CW & TM MURPHY (1994) Inhibition of growth of *Ulva expansa* (Chlorophyta) by ultraviolet-B radiation. *Journal of Phycology* 30: 783-790.
- GRÖNIGER A, C HALLIER & DH HÄDER (1999) Influence of UV radiation and visible light on *Porphyra umbilicalis*: Photoinhibition and MAA concentration. *Journal of Applied Phycology* 11: 437-445.
- HANNACH G & AC SIGLEO (1998) Photoinduction of UV-absorbing compounds in six species of marine phytoplankton. *Marine Ecology Progress Series* 174: 207-222.
- HASLAM E (1993) Shikimic acid: metabolism and metabolites. Wiley & Sons, New York, New York, USA. 387 pp.
- HELBLING EW, BE CHALKER, WC DUNLAP, O HOLM-HANSEN & VE VILLAFANE (1996) Photoacclimation of Antarctic marine diatoms to solar ultraviolet radiation. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 204: 85-101.
- HELBLING EW, VE VILLAFANE, AGJ BUMA, M ANDRADE & F ZARATTI (2001) DNA damage and photosynthetic inhibition induced by solar ultraviolet radiation in tropical phytoplankton (Lake Titicaca, Bolivia). *European Journal of Phycology* 36: 157-166.
- HILL DR, SL HLADUN, S SCHERER & M POTTS (1994) Water stress proteins of *Nostoc commune* (Cyanobacteria) are secreted with UV-A/B-absorbing pigments and associate with 1,4-b-D-xylanxylanohydrolase activity. *Journal of Biological Chemistry* 269: 7726-7734.
- HOYER K, U KARSTEN, T SAWALL & C WIENCKE (2001) Photoprotective substances in Antarctic macroalgae and their variation with respect to depth distribution, different tissues and developmental stages. *Marine Ecology Progress Series* 211: 117-129.
- HUOVINEN P, I GÓMEZ, FL FIGUEROA, N ULLOA, V MORALES & C LOVENGREEN (2004) Ultraviolet-absorbing mycosporine-like amino acids in red macroalgae from Chile. *Botanica Marina* 47: 21-29.
- INOUE Y, H HORI, T SAKURAI, Y TOKITOMO, J SAITO & T MISONOU (2002) Measurement of fluorescence quantum yield of ultraviolet-absorbing substance extracted from red alga: *Porphyra yezoensis* and its photothermal spectroscopy. *Optical Review* 9: 75-80.

- ISHIKURA M, C KATO & T MARUYAMA (1997) UV-absorbing substances in zooxanthellate and azooxanthellate clams. *Marine Biology* 128: 649.
- JOKIEL PL & RH YORK (1982) Solar ultraviolet photobiology of the reef coral *Pocillopora damicornis* and symbiotic zooxanthellae. *Bulletin of Marine Science* 32: 301-315.
- JOKIEL PL, MP LESSER & ME ONDRUSEK (1997) UV-absorbing compounds in the coral *Pocillopora damicornis*: interactive effects of UV radiation, photosynthetically active radiation and water flow. *Limnology and Oceanography* 42: 1468-1473.
- KARENTZ D (1994) Ultraviolet tolerance mechanisms in Antarctic marine organisms. *Antarctic Research Series* 62: 93-110.
- KARENTZ D & HJ SPERO (1995) Response of natural *Phaeocystis* population to ambient fluctuations of UVB radiation caused by Antarctic ozone depletion. *Journal of Plankton Research* 17: 1771-1789.
- KARENTZ D, J CLEAVER & DL MITCHELL (1991a) Cell survival characteristics and molecular responses of Antarctic phytoplankton to ultraviolet-B radiation. *Journal of Phycology* 27: 326-341.
- KARENTZ D, FS MCEUEN, MC LAND & WC DUNLAP (1991b) Survey of mycosporine-like amino acids in Antarctic marine organisms: potential protection from ultraviolet exposure. *Marine Biology* 108: 157-166.
- KARSTEN U & C WIENCKE (1999) Factors controlling the formation of UV-absorbing mycosporine-like amino acids in the marine red alga *Palmaria palmata* from Spitsbergen (Norway). *Journal of Plant Physiology* 155: 407-415.
- KARSTEN U & JA WEST (2000) Living in the intertidal zone-seasonal effects on heterosides and sun-screen compounds in the red alga *Bangia atropurpurea* (Bangiales). *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 254: 221-234.
- KARSTEN U, LA FRANKLIN, K LÜNING & C WIENCKE (1998a) Natural ultraviolet and photosynthetic active radiation induce formation of mycosporine-like amino acids in the marine macroalga *Chondrus crispus* (Rhodophyta). *Planta* 205: 257-262.
- KARSTEN U, T SAWALL, D HANELT, K BISCHOF, FL FIGUEROA, A FLORES-MOYA & C WIENCKE (1998b) An inventory of UV-absorbing mycosporine-like amino acids in macroalgae from polar to warm-temperate regions. *Botanica Marina* 41: 443-453.
- KARSTEN U, K BISCHOF, D HANELT, H TÜG & C WIENCKE (1999) The effect of ultraviolet radiation on photosynthesis and ultraviolet-absorbing substances in the endemic Arctic macroalga *Devaleraea ramentacea* (Rhodophyta). *Physiologia Plantarum* 105: 58-66.
- KARSTEN U, A DUMMERMUTH, K HOYER & C WIENCKE (2003) Interactive effects of ultraviolet radiation and salinity on the ecophysiology of two Arctic red algae from shallow waters. *Polar Biology* 26: 249-258.
- KERR JB & CT MCELROY (1993) Evidence for large upward trends of ultraviolet-B radiation linked to ozone depletion. *Science* 262: 1032-1034.
- KINZIE RAIH (1993) Effects of ambient levels of solar ultraviolet radiation on zooxanthellae and photosynthesis of the reef coral *Montipora verrucosa*. *Marine Biology* 116: 319-327.
- KLISCH M & DP HÄDER (2000) Mycosporine-like amino acids in the marine dinoflagellate *Gyrodinium dorsum*: induction by ultraviolet irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology B* 55: 178-182.
- KORBEE-PEINADO N (2004) Fotorregulación y efecto del nitrógeno inorgánico en la acumulación de aminoácidos tipo micospolina en algas rojas. Tesis Doctoral, Servicio de Publicaciones, Universidad de Málaga, Málaga, España. 279 pp.
- KORBEE PEINADO N, RT ABDALA-DÍAZ, FL FIGUEROA & EW HELBLING (2004) Ammonium and UV radiation stimulate the accumulation of mycosporine-like amino acids in *Porphyra columbina* (Rhodophyta) from Patagonia, Argentina. *Journal of Phycology* 40: 248-259.
- KORBEE N, P HUOVINEN, FL FIGUEROA, J AGUILERA, U KARSTEN (2005) Availability of ammonium influences the photosynthesis and the accumulation of MAAs in two *Porphyra* species (Bangiales, Rhodophyta) from different latitudes. *Marine Biology* 146: 645-654.
- LEACH CM (1965) Ultraviolet-absorbing substances associated with light-induced sporulation in fungi. *Canadian Journal of Botany* 43: 185-200.
- LEAVITT PR, RD VINEBROOKE, DB DONALD, JP SMOL, DW SCHINDLER (1997) Past ultraviolet radiation environments in lakes derived from fossil pigments. *Nature* 388: 457-459.
- LESSER MP (1996) Elevated temperature and ultraviolet radiation cause oxidative stress and inhibit photosynthesis in symbiotic dinoflagellates. *Limnology and Oceanography* 41: 271-283.
- LESSER MP (2000) Depth-dependent photoacclimatization to solar ultraviolet radiation in the Caribbean coral *Montastraea faveolata*. *Marine Ecology Progress Series* 192: 137-151.
- LESSER MP, VM WEIS, MR PATTERSON & PL JOKIEL (1994) Effects of water motion on carbon delivery and productivity in the reef coral, *Pocillopora damicornis* (Linnaeus): diffusion barriers, inorganic carbon limitation, and biochemical plasticity. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 178: 153-179.
- LITCHMAN E, PJ NEALE & AT BANASZAK (2002) Increased sensitivity to ultraviolet radiation in nitrogen-limited dinoflagellates: photoprotection and repair. *Limnology and Oceanography* 47: 86-94.
- LOGAN A, K HALCROW & T TOMASCIK (1990) UV excitation-fluorescence in polyp tissue of certain scleractinian corals from Barbados and Bermuda. *Bulletin of Marine Science* 46: 807-813.
- MARAGOS JE (1972) A study of the ecology of Hawaiian reef corals. Tesis Doctoral, Oceanography Department, Universidad de Hawaii, Honolulu, Hawaii, USA. 290 pp.
- MISONOU T, J SAITOH, S OSHIBA, Y TOKITOMO, M MAEGAWA, Y INOUE, H HORI & T SAKURAI (2003) UV-absorbing substance in the red alga *Porphyra yezoensis* (Bangiales, Rhodophyta) block thymine photodimer production. *Marine Biotechnology* 5: 194-200.
- MITCHELL DL & D KARENTZ (1993) The induction and repair of DNA photodamage in the environment. En: Young AR, LO Björn, J Moan & W Nultsch (eds) *Environmental UV photobiology*: 345-377. Plenum Press, New York, New York, USA.
- MOISAN TA & BG MITCHELL (2001) UV absorption by mycosporine-like amino acids in *Phaeocystis Antarctica* Karsten induced by photosynthetically available radiation. *Marine Biology* 138: 217-227.

- MOLINA X & V MONTECINO (1996) Acclimation to UV irradiance in *Gracilaria chilensis* bird, McLachlan & Oliveira (Gigartinales, Rhodophyta). *Hydrobiologia* 326/327: 415-420.
- MUSZYNSKI FZ, A BRUCKNER, RA ARMSTRONG, JM MORELL & JE CORREDOR (1998) Within-colony variations of UV absorption in a reef building coral. *Bulletin of Marine Science* 63: 589-594.
- NEALE PJ, AT BANASZAK & CR JARRIEL (1998) Ultraviolet sunscreens in *Gymnodinium sanguineum* (Dinophyceae): mycosporine-like amino acids protect against inhibition of photosynthesis. *Journal of Phycology* 34: 928-938.
- NEWMAN ST, WC DUNLAP, S NICOL & D RITZ (2000) Antarctic krill (*Euphausia superba*) acquires a UV-absorbing mycosporine-like amino acid from dietary algae. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 255: 93-110.
- OREN A (1997) Mycosporine-like amino acids as osmotic solutes in a community of halophilic cyanobacteria. *Geomicrobiology Journal* 14: 231-240.
- PORTWICH A & F GARCÍA-PICHEL (1999) Ultraviolet and osmotic stresses induce and regulate the synthesis of mycosporines in the cyanobacterium *Chlorogloeopsis* PCC 6912. *Archives of Microbiology* 172: 187-192.
- PORTWICH A & F GARCÍA-PICHEL (2003) Biosynthetic pathway of mycosporines (mycosporine-like amino acids) in the cyanobacterium *Chlorogloeopsis* sp. Strain PCC 6912. *Phycologia* 42: 384-392.
- POST A & AWD LARKUM (1993) UV-absorbing pigments, photosynthesis and UV-exposure in Antarctica: comparison of terrestrial and marine algae. *Aquatic Botany* 45: 231-243.
- PRICE JH & HS FORREST (1969) 310 nm absorbance in *Physalia physalis*: distribution of the absorbance and isolation of a 310 nm absorbing compound. *Comparative Biochemistry Physiology* 30: 879-888.
- QUESADA A, WF VINCENT & DRS LEAN (1999) Community and pigment structure of Arctic cyanobacterial assemblages: the occurrence and distribution of UV-absorbing compounds. *FEMS Microbiology Ecology* 28: 315-323.
- RIEGGER L & D ROBINSON (1997) Photoinduction of UV-absorbing compounds in Antarctic diatoms and *Phaeocystis antarctica*. *Marine Ecology Progress Series* 160: 13-25.
- SCHMID D, C SCHUERCH & F ZUELLI (2004) Harmless, natural cosmetic skin treatment compositions, for protecting against UV-A induced lipid oxidation and premature aging, containing mycosporine-like aminoacids. Patent number: EP1473028-A1, Zurich, Suiza. 13 pp.
- SHIBATA K (1969) Pigments and a UV-absorbing substance in corals and a blue-green alga living in the Great Barrier Reef. *Plant & Cell Physiology* 10: 325-335.
- SHICK JM & WC DUNLAP (2002) Mycosporine-like amino acids and related gadusols: Biosynthesis, accumulation and UV-protective functions in aquatic organisms. *Annual Review of Physiology* 64: 223-262.
- SHICK JM, MP LESSER & WR STOCHAJ (1991) Ultraviolet radiation and photooxidative stress in zooxanthellate Anthozoa: the sea anemone *Phyllodiscus semoni* and the octocoral *Clavularia* sp. *Symbiosis* 10: 145-173.
- SHICK JM, SD ROMAINE-LIOUD, C FERRIER-PAGES & JP GATTUSO (1999) Ultraviolet-B radiation stimulates shikimate pathway-dependent accumulation of mycosporine-like amino acids in the coral *Strylaphora pistillata* despite decreases in its population of symbiotic dinoflagellates. *Limnology and Oceanography* 44: 1667-1682.
- SHICK JM, WC DUNLAP & GR BUETTNER (2000) Ultraviolet (UV) protection in marine organisms II. Biosynthesis, accumulation, and suncreening function of mycosporine-like amino acids. En: Yoshikawa S, S Toyokuni, Y Yamamoto & Y Naito (eds) *Free radicals in chemistry, biology and medicine*: 215-228. OICA International, London, United Kingdom.
- SHICK JM, WC DUNLAP, JS PEARSE & VB PEARSE (2002) Mycosporine-like amino acid content in four species of sea anemones in the genus *Anthopleura* reflects phylogenetic but not environmental or symbiotic relationships. *Biological Bulletin* 203: 315-330.
- SINHA RP, M KLISCH, A GRÖNIGER & DP HÄDER (2000) Mycosporine-like amino acids in the marine red alga *Gracilaria cornea*-effects of UV and heat. *Environmental and Experimental Botany* 43: 33-43.
- SINHA RP, NK AMBASHT, JP SINHA & DP HÄDER (2003) Wavelength-dependent induction of a mycosporine-like amino acid in a rice-field cyanobacterium, *Nostoc commune*: role of inhibitors and salt stress. *Photochemical & Photobiological Science* 2: 171-176.
- SIVALINGAM PM, T IKAWA & K NISIZAWA (1976a) Isolation and physico-chemical properties of a substance 334 from the red alga, *Porphyra yezoensis* Ueda. *Botanica Marina* 19: 1-7.
- SIVALINGAM PM, T IKAWA & K NISIZAWA (1976b) Physiological roles of a substance 334 in algae. *Botanica Marina* 19: 9-21.
- STOCHAJ WR, WC DUNLAP & JM SHICK (1994) Two new UV-absorbing mycosporine-like amino acids from the sea anemone *Anthopleura elegantissima* and the effects of spectral irradiance on chemical composition and content. *Marine Biology* 118: 149-156.
- SUH HJ, HW LEE & J JUNG (2003) Mycosporine glycine protects biological systems against photodynamic damage by quenching singlet oxygen with a high efficiency. *Photochemistry and Photobiology* 78: 109-113.
- TAKANO S, D UEMURA & Y HIRATA (1978a) Isolation and structure of a new amino acid, palythine, from the zoanthid *Palythoa tuberculosa*. *Tetrahedron Letters* 26: 2299-2300.
- TAKANO S, D UEMURA & Y HIRATA (1978b) Isolation and structure of two new amino acids, palythanol and palythene, from the zoanthid *Palythoa tuberculosa*. *Tetrahedron Letters* 26: 4909-4912.
- TALARICO L & G MARANZANA (2000) Light and adaptive responses in red macroalgae; an overview. *Journal of Photochemistry Photobiology B: Biology* 56: 1-11.
- TANDEAU DE MARSAC N & J HOUMARDD (1993) Adaptation of cyanobacteria to environmental stimuli: new steps towards molecular mechanisms. *FEMS Microbiology Reviews* 104: 119-190.
- TEAI T, JH DROLLET, JP BIANCHINI, A CAMBON & PMV MARTIN (1997) Widespread occurrence of mycosporine-like amino acid compounds in scleractinians from French Polynesia. *Coral Reefs* 16: 169-176.
- TSUJINO I & T SAITO (1961) Studies on the compounds specific for each group of marine alga. I. Presence

- of characteristic ultraviolet absorbing material in Rhodophyceae. Bulletin of the Faculty of Fish, Hokkaido University (Japón) 12: 49-58.
- TSUJINO I, K YABE & I SEKEKAWA (1980) Isolation and structure of a new amino acid, shinorine, from the red alga *Chondrus yendoi* Yamada et Mikami. Botanica Marina 23: 65-68.
- VAN DE POLL WH, A EGGERT, AGJ BUMA, AM BREEMAN (2001) Effects of UV-B-induced DNA damage and photoinhibition on growth of temperate marine red macrophytes: habitat-related differences in UV-B tolerance. Journal of Phycology 37: 30-37.
- VERNET M & K WHITEHEAD (1996) Release of ultraviolet-absorbing compounds by the red-tide dinoflagellate *Lingulodinium polyedrum*. Marine Biology 127: 35-44.
- VERNET M, A NEORI & FT HAXO (1989) Spectral properties and photosynthetic action in red-tide populations of *Proocentrum micans* and *Gonyaulax polyhedra*. Marine Biology 103: 365-371.
- VILLAFANE V, C SUNFBÄCK, FL FIGUEROA & WE HELBLING (2003) Photosynthesis in the aquatic environment as affected by ultraviolet radiation. En: Helbling EW & H Zagarese (eds) UV effects in aquatic and Ecosystems: 357-397. European Society for Photobiology, Comprehensive Series in Photosciences, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom.
- VINCENT WF & PJ NEALE (2000) Mechanisms of UV damage to aquatic organisms. En: de Mora SJ, S Demers & M Vernet (eds) The effects of UV radiation in the marine environment: 149-176. Cambridge University Press, New York, USA.
- VIÑEGLA B (2000) Efecto de la radiación ultravioleta sobre actividades enzimáticas relacionadas con el metabolismo del carbono y nitrógeno en macroalgas y fanerógamas marinas. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Málaga, España. 404 pp.
- WÄNGBERG SA, A PERSSON & B KARLSON (1997) Effects of UV-B radiation on synthesis of mycosporine-like amino acid and growth in *Heterocapsa triquetra* (Dinophyceae). Journal of Photochemistry and Photobiology 37: 141-146.
- WHITEHEAD K & M VERNET (2000) Influence of mycosporine-like amino acids (MAAs) on UV absorption by particulate and dissolved organic matter in La Jolla Bay. Limnology and Oceanography 45: 1788-1796.
- WIENCKE C, I GÓMEZ, H PAKKER, A FLORES-MOYA, M ALTAMIRANO, D HANELT, K BISCHOF & FL FIGUEROA (2000) Impact of UV radiation on viability, photosynthetic characteristics and DNA on algal zoospores: implications for depth zonation. Marine Ecology Progress Series 197: 217-219.
- WOOD WF (1989) Photoadaptive responses of the tropical red alga *Eucheuma striatum* Schmitz (Gigartinales) to ultraviolet radiation. Aquatic Botany 33: 41-51.
- WU WON JJ, JA RIDEOUT & BE CHALKER (1995) Isolation and structure of a novel mycosporine-like amino acid from the reef-building corals *Pocillopora damicornis* and *Stylophora pistillata*. Tetrahedron Letters 36: 5255-5256.
- WU WON JJ, BE CHALKER & JA RIDEOUT (1997) Two new UV-absorbing compounds from *Stylophora pistillata*: sulfate esters of mycosporine-like amino acids. Tetrahedron Letters 38: 2525-2526.
- YAKOVLEVA IM & EA TITLYANOV (2001) Effect of high visible and UV irradiance on subtidal *Chondrus crispus*: stress, photoinhibition and protective mechanisms. Aquatic Botany 71: 47-61.

Editor Asociado: Iván Gómez

Recibido el 24 de enero de 2005; aceptado el 18 de marzo de 2005