

Com es defensen els organismes antàrtics marins? Armes químiques sota el gel

Conxita Àvila, Rafael Martín-Martín, Paula de Castro-Fernández i Carlos Angulo-Preckler

Departament de Biologia Evolutiva, Ecologia i Ciències Ambientals i Institut de Recerca de la Biodiversitat, Universitat de Barcelona

Correspondència: Conxita Àvila. Departament de Biologia Evolutiva, Ecologia i Ciències Ambientals i Institut de Recerca de la Biodiversitat, Universitat de Barcelona. Av. Diagonal, 643. 08028 Barcelona.
Adreça electrònica: conxita.avila@ub.edu.

DOI: 10.2436/20.1501.02.189

ISSN (ed. impresa): 0212-3037

ISSN (ed. digital): 2013-9802

<http://revistes.iec.cat/index.php/TSCB>

Rebut: 11/02/2019

Acceptat: 20/01/2020

Resum

Les regions polars estan patint les taxes d'escalfament més ràpides del planeta, la qual cosa provoca la pèrdua de gel marí i la retirada de les glaceres costaneres i les plataformes de gel. Les espècies marines bentòniques estan exposades a grans reptes a causa dels canvis ambientals: temperatures més altes, acidificació oceànica, augment de la radiació ultraviolada (UV), alteració dels nivells de gel marí, fregament dels icebergs als fons marins... Els productes naturals marins són principalment metabòlits secundaris que regulen la biologia, la convivència i coevolució de les espècies. Els productes naturals tenen un paper important en les interaccions entre depredadors i preses, però també en la simbiosi, la competència, l'*antifouling* (per evitar el creixement d'epibionts), la reproducció, l'assentament larval, etc. En aquest article revisem els resultats més recents en l'ecologia química de macroorganismes marins antàrtics, on s'han trobat nous productes naturals amb activitats diverses, com la repulsió, l'activitat antibacteriana, la citotoxicitat i altres, a partir d'organismes com algues, esponges, cnidaris, briozous, molluscs, equinodermes i tunicats. Conèixer com el canvi global pot estar afectant la producció de compostos naturals i com aquests canvis poden afectar la supervivència de les espècies és un tema de gran interès.

Paraules clau: invertebrats bentònics, macroalgues, productes naturals, ecologia química, bioactivitat.

Introducció

Al llarg de les darreres dècades s'han descrit nombrosos productes naturals nous procedents d'organismes marins (Blunt *et al.*, 2018, i anteriors revisions). Malgrat això, només se n'han investigat un grapat per la seva funció en el medi en què viuen aquests organismes, i això és especialment significatiu en ecosistemes antàrtics (Àvila *et al.*, 2008; Núñez-Pons i Àvila 2015; Principe i Fisher, 2018, Puglisi *et al.*, 2018 i revisions anteriors; Puglisi i Becerro, 2018). De fet, el paper ecològic dels compostos bioactius al medi marí és una de les qüestions encara més desconegudes d'aquests darrers anys. Fins ara, s'han trobat uns sis-cents productes naturals en organismes del bentos marí antàrtic (Lebar *et al.*, 2007; Tian *et al.*, 2017; Soldatou i Baker, 2017), però només d'uns pocs compostos (o extractes crus) en coneixem la funció ecològica (Àvila *et al.*, 2008; McClintock *et al.*, 2010; Núñez-Pons i Àvila, 2015; Àvila,

2016a, Angulo-Preckler *et al.*, 2018; Núñez-Pons *et al.*, 2018; Salm *et al.*, 2018). Els ecosistemes de l'oceà Antàrtic, tanmateix, contenen una enorme biodiversitat, molt més gran del que s'havia pensat anys enrere, amb moltes espècies críptiques que s'estan descrivint actualment i, per això, s'estima que la diversitat química serà també molt elevada (Wilson *et al.*, 2013; Broeyer *et al.*, 2014, Àvila 2016a, b). El bentos marí de l'Antàrtida és, doncs, una font encara força desconeguda de productes naturals per descobrir.

Els productes naturals marins comprenen principalment metabòlits secundaris que regulen la biologia, la coexistència i la coevolució de les espècies, sense participar directament en el seu metabolisme primari (és a dir, creixement, desenvolupament i reproducció; Torssel, 1983). Els productes naturals sovint tenen un paper important en les interaccions depredador-preses, però també en altres interaccions, com

ara simbiosi, competència, *antifouling* (per evitar el creixement d'epibionts), reproducció, assentament larval, i altres (Amsler *et al.*, 2001; Figuerola *et al.*, 2012; Puglisi *et al.*, 2018). Una de les funcions més estudiades dels compostos naturals en comunitats antàrtiques és l'activitat de repulsió contra la depredació. Així, s'han descrit moltes espècies químicament protegides en àrees com el mar de Ross, la península Antàrtica occidental, el mar de Weddell oriental i l'illa de Bouvet (Amsler *et al.*, 2001, 2014; Àvila *et al.*, 2008; McClintock *et al.*, 2010; Taboada *et al.*, 2013; Figuerola *et al.*, 2013; Núñez-Pons i Àvila, 2014a, b). No resulta sorprenent que les zones més estudiades siguin les més properes a les estacions de recerca científica, mentre que encara queden grans àrees geogràfiques, més llunyanes, per investigar. Altres possibles activitats ecològiques de les molècules, conegudes a altres latituds, han estat de moment menys estudiades a l'Antàrtida.

How do Antarctic marine organisms defend themselves? Chemical weapons under the ice

Summary

Polar regions are suffering the fastest warming rates on our planet, causing a loss of sea ice and the retreat of coastal glaciers and ice shelves. Benthic marine species are exposed to major challenges due to environmental changes: higher temperatures, ocean acidification, increasing UV radiation, altered sea ice levels, iceberg scouring, etc. Marine natural products (mainly secondary metabolites) comprise for the most part secondary metabolites regulating the biology, coexistence and coevolution of species. Natural products play important roles in predator-prey interactions as well as in symbiosis, competition, antifouling (to prevent the growth of epibionts), reproduction, larval settlement, etc. We review here the most recent findings regarding the chemical ecology of Antarctic marine macroorganisms, including seaweeds, sponges, cnidarians, bryozoans, molluscs, echinoderms and tunicates, in which a number of new natural products with diverse properties, such as unpalatability, antibacterial activity, cytotoxicity and others, have been reported. How climate change may affect the production of natural compounds and species survival is a very interesting topic for future research.

Keywords: benthic invertebrates, macroalgae, natural products, chemical ecology, bioactivity.

Productes naturals

Una característica dels metabòlits secundaris és la seva distribució filogenètica limitada; mentre que els metabòlits primaris com els aminoàcids comuns, els glúcids i els nucleòsids són químicament idèntics en pràcticament tots els organismes, els metabòlits secundaris, tant els més simples com els més complexos, solen limitar-se a una determinada espècie, gènere o família, o fins i tot s'han determinat quimiotips específics per a diferents espècies (Torsell, 1983; Blunt *et al.*, 2018). Hi ha diverses classes de productes naturals, reconeguts segons el seu origen biosintètic, com els policètids, els terpens, i els alcaloides (Torsell, 1983). En aquest treball revisem breument els estudis químics sobre alguns grups seleccionats d'organismes bentònics de l'Antàrtida, en particular macroalgues, esponges, cnidaris, molluscs, i tunicats, tots ells actors molt rellevants en aquests ecosistemes, tant pel que fa a diversitat i abundància com pel que fa a biomassa (Broyer *et al.*, 2014).

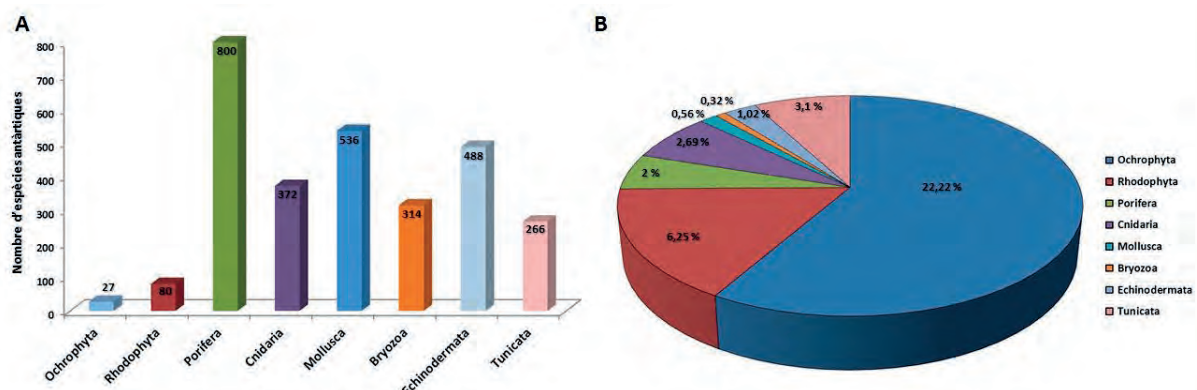
Tot i que el nombre de metabòlits descrits a partir de macroalgues ha augmentat des de mitjans del segle xx, la proporció d'espècies d'algues antàrtiques estudiades en aquest camp és encara menor que en altres àrees geogràfiques (Wiencke i Clayton, 2002; Wiencke *et al.*, 2014; Salm *et al.*, 2018). Les macroalgues antàrtiques posseeixen una diversitat relativament gran de molècules amb diferents funcions (vegeu la figura 1 i la taula 1), que són ecològicament importants perquè són actors clau en els sistemes costaners antàrtics ja que structuren les seves comunitats (Wiencke i Clayton, 2002; Wiencke *et al.*, 2014). Una part important dels metabòlits descrits a partir d'algues són els compostos halogenats, però cada grup (Rhodophyta, Chlorophyta i Ochrophyta) tendeix a

produir els seus propis metabòlits únics. La majoria dels compostos són isoprenoides (terpens, carotenoides, cistones, meroterpenoides, cistodiones i esteroides), però els policètids i els shikimats (principalment productes aromàtics com quinones, hidroquinones prenilades i tanins) també són abundants (Young *et al.*, 2007; Blunt *et al.*, 2018). Fins ara, només s'han descrit disset tàxons d'algues verdes antàrtiques (cloròfits; Wiencke i Clayton, 2002; Amsler i Fairhead, 2006; Wiencke *et al.*, 2014). La majoria de les molècules descrites a partir de cloròfits són terpenoides, però contràriament a altres grups d'algues, com les algues vermelles, en aquest cas no tenen un alt nivell d'halogenació (Blunt *et al.*, 2007; Young *et al.*, 2015; Amsler *et al.*, 2008; Salm *et al.*, 2018; Blunt *et al.*, 2018). La majoria de macroalgues produeixen compostos orgànics volàtils halogenats (VHO) (Laternus *et al.*, 1996), i també alguns pigments protectors dels raigs UV (UVR; Núñez-Pons *et al.*, 2018). Els compostos produïts pels ocròfits de l'Antàrtida inclouen principalment florotanins (polifenols), i també diterpens i acetogenines (Blunt *et al.*, 2007; Amsler *et al.*, 2008; Salm *et al.*, 2018). Les algues vermelles (aproximadament vuitanta espècies) són el grup més divers de macroalgues a les comunitats antàrtiques, tant en nombre d'espècies com en metabòlits descrits, i posseeixen una gran varietat d'estructures químiques (Wiencke i Clayton, 2002; Amsler i Fairhead, 2006; Amsler *et al.*, 2008; Wiencke *et al.*, 2014). Cal destacar que, en contrast amb les algues brunes, no presenten florotanins (Blunt *et al.*, 2018; Núñez-Pons *et al.*, 2018).

Les esponges són components dominants del bentos antàrtic i tenen un paper important en l'estructura i la dinàmica de les comunitats bentòniques (Dayton *et al.*, 1974; McClintock,

1987; Dayton *et al.*, 1989). Fins ara s'han investigat químicament setze espècies d'esponges antàrtiques, pertanyents a catorze gèneres (Àvila *et al.*, 2008). Es van aïllar diversos tipus estructurals i nous metabòlits dels gèneres *Latrunculia* (Ford i Capon, 2000; Furrow *et al.*, 2003; Li *et al.*, 2018), *Isodictya* (Moon *et al.*, 2000; Vankayala *et al.*, 2017), *Crella* (Ma *et al.*, 2009), i diverses esponges hexactinèl·lides (Núñez-Pons *et al.*, 2012a, Carbone *et al.*, 2014), entre d'altres (vegeu la figura 1). Els derivats de suberitans del gènere d'esponja *Suberites* han estat proposats com a compostos amb rellevància taxonòmica (Díaz-Marrero *et al.*, 2003, 2004). Tanmateix, en un estudi recent, es van trobar anàlegs molt propers d'una altra esponja antàrtica, *Phorbas areolatus* (Solanki *et al.*, 2018), la qual cosa indica que encara cal estudiar amb més detall aquest aspecte abans d'emprar-los per a la identificació de les espècies. D'altra banda, l'origen dels compostos en porífers podria tenir relació també amb els microorganismes simbiotes d'aquestes esponges (Papaleo *et al.*, 2012), tot i que això està encara molt poc estudiat.

Els coralls tous són organismes sèssils, sovint sense defenses físiques o de comportament. Això ha conduït a un gran desenvolupament de les seves defenses químiques. Així, la gran majoria de productes naturals descrits a cnidaris són del grup dels Anthozoa (animals flor), la més gran de les quatre classes de cnidaris, i particularment d'Octocorallia, amb més del 80% dels compostos identificats (Harper *et al.*, 2001; Blunt *et al.*, 2018). Aquí, els típics productes químics defensius són terpenoides i esteroides (Paul, 1992; Salm *et al.*, 2014, i revisats a Núñez-Pons i Àvila 2015), encara que també poden incloure toxines potents (Slattery i McClintock, 1995; Jouiaei *et al.*, 2015). En els últims anys,



† Figura 1. a) Nombre total d'espècies antàrtiques descrites per fílum (Broyer *et al.*, 2014). b) Percentatge d'espècies on s'han descrit productes naturals entre els anys 2000 i 2018 respecte al nombre total d'espècies antàrtiques per fílum (segons dades de la revisió d'Angulo-Preckler *et al.*, 2020b).

▼ Taula 1. Activitat ecològica de les molècules aïllades de macroorganismes bentònics marins antàrtics (per fílum) des de l'any 2000 fins a l'any 2018 (d'acord amb la revisió d'Angulo-Preckler *et al.*, 2020b)

Fílum	Bioactivitat							
	Repulsió		Activitat antimicrobiana	Citotoxicitat	Antifouling	Anticongelant	Inhibidor de creixement	Al·leopàtic
	Macrodepredador	Microdepredador						
Ochrophyta	*	*	*	*				
Rhodophyta	*	*	*					*
Porifera	*	*	*	*	*	*	*	*
Cnidaria	*							
Mollusca	*			*				
Echinodermata			*	*				
Tunicata	*			*			*	

s'han aïllat dels octocorals de l'Antàrtida diferents productes naturals nous, principalment terpenoides. S'ha trobat que *Alcyonium antarcticum* (*A. paessleri*) posseeix diversos terpenoides, incloent les paesslerines A i B (Rodríguez Brasco *et al.*, 2001), les alciopterossines (Palermo *et al.*, 2000; Carbone *et al.*, 2009), l'alcioníc i el deacetoxialcionic, i alguns altres sesquiterpens (Manzo *et al.*, 2009). Les alciopterossines són sesquiterpenoides d'iludalans, també descrites per a altres espècies del mateix gènere, com *A. grandis*, *A. haddoni*, *A. paucilobulatum* i *A. roseum* (Núñez-Pons i Àvila, 2015). La gorgònia antàrtica *Dasystenella acanthina* també presenta sesquiterpens (Gavagnin *et al.*, 2003). A més dels terpenoides, també s'han descrit nous esteroides a l'espècie *Anthomastus bathyproctus* (Mellado *et al.*, 2005).

Els tunicats (cordats) són animals exclusivament marins, majoritàriament sèssils en l'etapa adulta, i protegits per una túnica més o menys resistent. Al llarg de l'evolució han desenvolupat una gran varietat de mecanismes defensius per evitar la depredació i el fouling, com ara la protecció física, però sobretot les defenses químiques. Aquestes comprenen l'acumulació de metalls pesants o àcids als seus teixits, i l'ús de compostos bioactius (Núñez-Pons *et al.*, 2012b). Existeixen diferents estratègies, mentre que els ascidis colonials tendeixen a produir compostos antifouling i repel·lents, alguns individus solitaris tendeixen a recobrir-se d'epibionts per ocultar-se dels possibles depredadors mitjançant la cripsi (Stoecker, 1980; Lambert, 2005). Els ascidis majoritàriament contenen compostos nitrogenats, particularment heterocicles aromàtics, com pèptids, alcaloides i metabòlits derivats d'aminoàcids (Blunt *et al.*, 2018). A més, en quantitats més petites, presenten alguns compostos no nitrogenats, com lactones, terpenoides o quinones (Blunt *et al.*, 2018). Els tunicats antàrtics, tant els de fons poc profunds com

els de zones profundes (fins a centenars de metres de fondària), presenten productes naturals bioactius d'estructura diversa, com ara el palmerolide A, diferents ecdisteroides, meridianines, aplicianines i rossinones (Diyabalanage *et al.*, 2006; Miyata *et al.*, 2007; Seldes *et al.*, 2007; Appleton *et al.*, 2009). Sovint no està clar si els tunicats són els veritables productors de les molècules o si els microorganismes associats poden jugar un paper en la seva ecologia química (Núñez-Pons *et al.*, 2012b).

Els productes naturals de molluscs antàrtics han estat revisats recentment per Àvila *et al.* (2018). Molt pocs estudis nous han investigat altres grups d'organismes, com ara els equinoderms o altres grups menors (vegeu la figura 1). En general, els metabòlits secundaris dels organismes marins antàrtics són crítics per a l'estructuració de comunitats bentòniques marines i la supervivència de les espècies que hi viuen (Àvila *et al.*, 2008; Figuerola *et al.*, 2012; Salm *et al.*, 2018). Els productes naturals marins mostren esquelets de carboni i grups funcionals únics a la natura, entre els quals els terpenoides, les acetogenines i els compostos de biosíntesi mixta són les principals classes de compostos que podem trobar. El nombre total de macroorganismes bentònics antàrtics estudiats químicament entre 2000 i 2018 va ser de cinquanta-quatre espècies, de les quals onze eren macroalgues (sis Ochrophyta i cinc Rhodophyta), setze Porifera, deu Cnidaria, tres Mollusca, una Bryozoa, cinc Echinodermata i vuit Tunicata (vegeu la figura 1). El nombre i la diversitat de productes naturals que es troben a mesura que anem estudiant els organismes antàrtics va augmentant ràpidament, i cal que ens plantegem, doncs, la següent pregunta: com funcionen aquests compostos a la natura?

Ecologia química

Les regions polars són més difícils d'estudiar que altres zones del planeta degut a les dificul-

tats per accedir-hi i, per tant, el progrés científic en elles ha estat comparativament més lent. Tanmateix, es pot esperar que els ambients marins extrems i sovint únics que envolten l'Antàrtida, així com les moltes interaccions tròfiques inusuals que trobem a les comunitats marines antàrtiques, afavoreixin el desenvolupament de nous productes naturals i noves funcions biològiques (Amsler *et al.*, 2001; Àvila *et al.*, 2008). S'han descrit diversos metabòlits secundaris nous amb activitats diverses (vegeu la taula 1), com ara repulsió enfront de depredadors, antibacterians, citotòxics i altres, en organismes antàrtics en els anys 2000 a 2018, principalment de macroalgues, esponges, cnidaris, briozous, molluscs, equinoderms, tunicats, microorganismes i simbionts, com per exemple microbis associats a esponges (Papaleo *et al.*, 2012; Núñez-Pons *et al.*, 2012c; Núñez-Pons i Àvila, 2015; Salm *et al.*, 2018). En molts casos, no està encara clar si els compostos es produeixen a través de biosíntesi *de novo* al mateix organisme, o si s'adquireixen a través de la dieta, o bé si procedeixen de simbionts microbians (Àvila *et al.*, 2008; Salm *et al.*, 2018).

Els compostos aïllats a partir de macroalgues antàrtiques són escassos, però els extractes químics de macroalgues han mostrat diverses activitats destacables, incloent repulsió davant d'herbívoros, antibiòtics, i protecció enfront dels raigs UV (McClintock i Karentz, 1997; Schnitzler *et al.*, 2001; Amsler *et al.*, 2005; Fairhead *et al.*, 2005; Erickson *et al.*, 2006; Rhimou *et al.*, 2010; Figuerola *et al.*, 2012). S'ha publicat recentment una revisió específica sobre els compostos que protegeixen els organismes antàrtics dels raigs UV (Núñez-Pons *et al.*, 2018). S'ha descrit també repulsió d'extractes i teixits d'algunes espècies d'algues brunes contra herbívors simpàtrics (Ankisetty *et al.*, 2004; Amsler *et al.*, 2005, 2008, 2009, 2014; Huang *et al.*, 2006), com en el gènere *Desmarestia* (*D. antarctica*, *D. anceps* i *D. menziesii*), així com

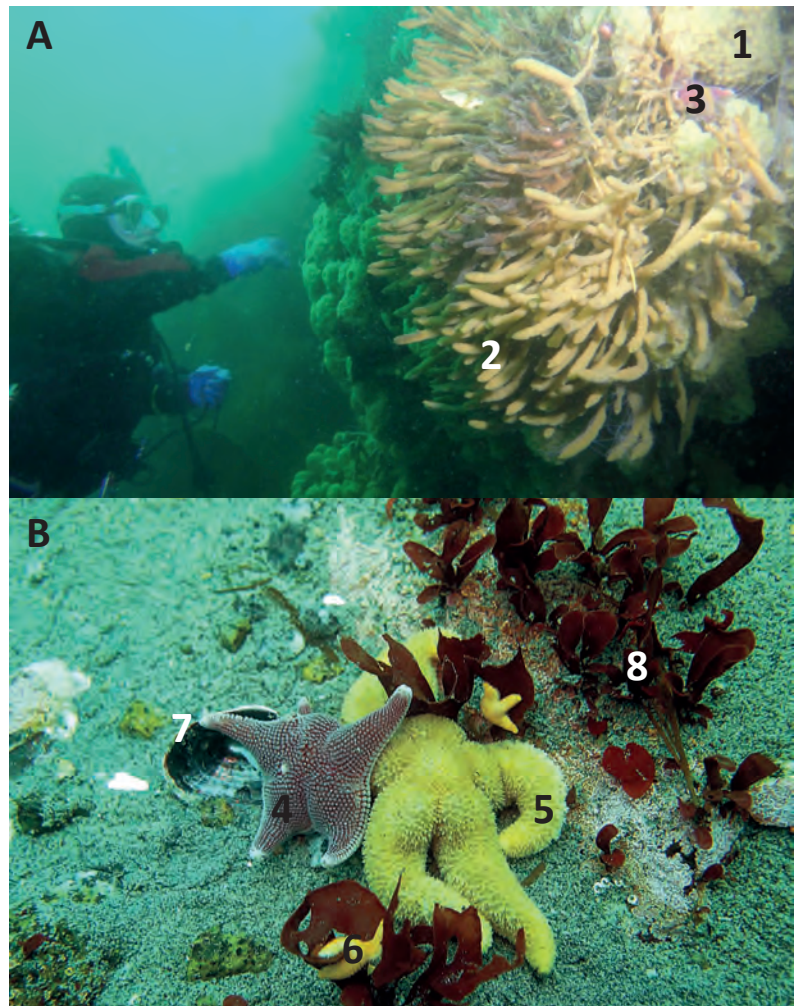
en *Himantothallus grandifolius*, *Cystosphaera jacquinotii* i *Ascoseira mirabilis*. Les algues brunes són molt importants a l'Antàrtida en termes de biomassa, així com en diversitat d'espècies (aproximadament vint-i-set espècies) i grau d'endemisme (dotze espècies) (Wiencke i Clayton, 2002; Amsler i Fairhead, 2006; Wiencke *et al.* 2014). Per tant, aquest grup i les seves interaccions químiques són un component molt destacable de les comunitats bentòniques antàrtiques (Amsler *et al.*, 2009). A més, s'ha descrit un exemple interessant de bioactivitat a *D. menziesii* en què les plastoquinones actuen contra els herbívors, afecten la fertilitat dels eriçons de mar, repelleixen les estrelles de mar i eviten la proliferació d'alguns bacteris (Rivera, 1996; Ankisetty *et al.*, 2004). Alguns exemples de molècules altament actives d'algues vermelles són les furanones halogenades, com ara la pulcralida, el fimbrolide, l'acetoxifimbrolide i l'hidroxifimbrolide, aquests dos últims amb una forta activitat antimicrobiana (Ankisetty *et al.*, 2004). Una de les algues vermelles més conegudes de l'Antàrtida és *Placomium cartilagineum*, que mostra una gran varietat de productes naturals, tant per dissuadir els depredadors com per controlar la proliferació microbiana, com ara epiplocamè, piranoides, i monoterpens halogenats cíclics i acíclics (Fries, 2016; Salm *et al.*, 2018).

Com s'ha esmentat abans, els exemples de relacions ecològiques rellevants controlades mitjançant productes naturals inclouen substàncies repel·lents d'una gamma de macroalgues antàrtiques (Amsler *et al.*, 2005; Aumack *et al.*, 2010) i molècules defensives de diversos invertebrats, com ara les esponges *Latrunculia apicalis* (Furrow *et al.*, 2003), *Rossella* spp. (Núñez-Pons *et al.*, 2012a), *Phorbas areolatus* (Solanki *et al.*, 2018), i altres esponges antàrtiques (Peters *et al.*, 2009; Núñez-Pons *et al.*, 2012a, Angulo-Preckler *et al.*, 2018); els cnidaris *Alcyonium* spp. (Carbone *et al.*, 2009; Núñez-Pons *et al.*, 2013), i altres tres coralls tous (Slattery i McClintock, 1995); el braquiòpode *Liothyrella uva* (McClintock *et al.*, 1993; Mahon *et al.*, 2003); els mol·luscs nudibrànquis *Bathydoris hodgsoni* (Àvila *et al.*, 2000), i *Doris kerguelenensis* (Iken *et al.* 2002); els ascidis *Distaplia cylindrica* (McClintock *et al.*, 2004), *Cnemidocarpa verrucosa* (McClintock *et al.*, 1991), *Aplidium* spp., *Synoicum* spp. (Núñez-Pons *et al.*, 2010, 2012b), i altres ascidis (Koplovitz *et al.*, 2009), així com ous, embrions i larves d'una varietat d'espècies d'invertebrats (McClintock i Baker, 1997; Moles *et al.*, 2017). A més, en diversos estudis amb dife-

rents espècies, es va trobar que moltes contenen fraccions lipòfiles que repel·lien l'estrella de mar *Odontaster validus* i l'amfípode *Cheirimedon femoratus*, macro- i microdepredadors, respectivament (Taboada *et al.*, 2013; Núñez-Pons i Àvila, 2014b; Moles *et al.*, 2015). Un estudi més recent amb vint esponges antàrtiques va avaluar la repulsió contra l'estrella de mar i l'activitat antimicrobiana contra bacteris simpatrics, i va revelar una sorprenent activitat antimicrobiana (100 %) i de repulsió (22 %) (Angulo-Preckler *et al.*, 2018). L'activitat ecològica de les molècules dels molluscs també ha estat revisada recentment (Àvila *et al.*, 2018).

Algunes alciopterossines són repel·lents contra l'estrella de mar omnívora *Odontaster validus* (Carbone *et al.*, 2009). No s'ha descrit

cap activitat ecològica per a la resta de productes naturals d'*Alcyonium* spp., excepte pel que fa a la moderada citotoxicitat de les paesslerines A i B (Rodríguez Brasco *et al.*, 2001). L'ainigmaptilona A, aïllada de la gorgònia *Ainigmaptilon antarcticus*, també mostrava repulsió contra *O. validus*, juntament amb propietats *antifouling*, mentre que l'ainigmaptilona B no va mostrar cap d'aquestes activitats (Iken i Baker, 2003). Els pigments i els derivats pigmentaris també es poden utilitzar amb finalitats defensives. Dos sesquiterpenoides d'*Acanthogorgia laxa* presenten activitat *antifouling* contra una àmplia gamma de microorganismes (Patiño Cano *et al.*, 2018). A més, els set esteroides de l'octocoral *Anthomastus bathyproctus* presenten una lleugera citotoxicitat



↑ Figura 2. Comunitats bentòniques antàrtiques fotografiades a poca fondària a les illes Shetland del Sud (Antàrtida). a) Associacions típiques d'invertebrats sèssils sobre substrats rocósos a l'illa Decepció (16 m de fondària). Dues esponges massives, *Mycale (Oxymycale) acerata* (1) i *Axinella crinita* (2), i l'estrella de mar *Odontaster validus* (3), envoltades de tentacles de poliquets terebèl·lids. Fotografia: Conxita Àvila. b) Fauna vàgil: les estrelles de mar *Odontaster validus* (4), *Diplasterias* sp. (5) i *Granaster nutrix* (6) alimentant-se del mol·lusc patèlid *Nacella concinna* (7), i juvenils de l'alga vermella *Palmaria decipiens* (8) a l'illa Livingston (18 m de fondària). Fotografia: Guillem Molina.

(Mellado *et al.*, 2005). Tot i que encara no s'han identificat els seus compostos, els extractes de moltes altres espècies de cnidaris han demostrat ser també repel·lents per a *O. validus* (Àvila, 2016a). Cal realitzar més estudis químics en el futur per identificar els productes naturals que hi ha darrere d'aquestes activitats ecològiques, que regulen les interaccions en els complexos sistemes antàrtics (vegeu la figura 2).

Cal destacar que s'ha observat *in situ* una forta activitat *antifouling* per a diferents espècies antàrtiques, com ara l'hidroïdeu *Eudendrium sp.*, les esponges *Phorbas glaberrima* i una *Hadromerida* no identificada, i el tunicat *Synoicum adareanum* (Angulo-Preckler *et al.*, 2015). Recentment, a més, s'ha descrit que els extractes de *Mycale tylotornota* (esponja) i *Cornucopina pectogemma* (briozou) eviten *in situ* el *fouling* per part d'organismes eucariotes al mar (Angulo-Peckler *et al.*, 2020a), la qual cosa demostra que els invertebrats també poden modular l'adhesió de les diferents comunitats microbianes, ja sigui mitjançant productes naturals del mateix invertebrat o bé mitjançant productes naturals produïts per la comunitat microbiana, de manera que s'obtenen diferents nivells de *fouling*.

Tot i que la funció ecològica de molts metabòlits de tunicats continua sent desconeguda, se sap que almenys alguns d'ells s'utilitzen com a repel·lents per a depredadors (Núñez-Pons *et al.*, 2010) i també com a compostos

antifouling (Davis i Bremner, 1999). La majoria dels compostos provenen dels gèneres *Aplidium* i *Synoicum*. També s'ha descrit citotoxicitat en aplicianines, rossinones i palmerolide A, mentre que s'ha descrit repulsió per a meridianines, rossinones i ecdisteroides (Angulo-Preckler *et al.*, 2020b).

En general, la majoria dels estudis amb organismes bentònics continuen considerant la repulsió contra herbívors i depredadors com a principal assaig ecològic, encara que en els últims anys s'observa un nombre creixent d'estudis que amplien el seu abast a diferents papers ecològics, com la inhibició antimicrobiana i els efectes citotòxics, per exemple (vegeu la taula 1).

Perspectives de futur

L'Antàrtida juga un paper molt important en el sistema de regulació del clima terrestre, i el coneixement sobre els seus ecosistemes és vital per entendre i predir escenaris futurs. Des d'aquesta perspectiva, la informació sobre com els organismes antàrtics es relacionen entre sí a través dels productes naturals és clau per avançar en la nostra comprensió d'un món climàticament canviant, tot i que encara no tenim dades suficients, tal com s'ha vist en aquest treball. La capacitat de respondre fisiològicament a l'estrès per temperatura ha estat estudiada en molts taxons antàrtics diferents durant molts anys (revisada per Peck, 2018).

Els resultats han mostrat en general poca capacitat de supervivència, però sembla que hi ha alguna variació a nivell d'espècie (Ashton *et al.*, 2017). Pel que fa als productes naturals, encara no sabem si els canvis de temperatura, acidificació, calcificació i altres poden afectar la producció i ús dels compostos naturals a l'Antàrtida. Els metabòlits relacionats amb la repulsió, com ara els monoterpens halogenats (com l'anverè i l'epiplocamè) que defineixen relacions entre macroalgues i herbívors simpàtrics, poden variar segons les condicions ambientals i, per tant, les relacions tròfiques en els ecosistemes antàrtics podrien veure's fortament afectades pel canvi climàtic. Així mateix, la macroalga *Desmarestia menziesii*, per exemple, augmenta la producció de florotanins quan s'exposa a l'acidificació (Schoenrock *et al.*, 2015).

Tot i que s'han produït molts avenços recentment en l'estudi del paper ecològic dels productes naturals en el bentos marí antàrtic, encara queda molt per fer per tal d'aclarir el possible ús dels productes naturals per part dels organismes polars. Tant la biodiversitat com la diversitat química d'aquestes extraordinàries comunitats (vegeu la figura 2) poden veure's greument afectades pel canvi global. Entre altres prioritats, és essencial que s'estudiï la producció dels compostos en relació amb el canvi climàtic i com aquest pot afectar la supervivència de les espècies, abans que sigui massa tard.

Bibliografia

- AMSLER, C. D. [et al.] (2001). «Secondary metabolites from Antarctic marine organisms and their ecological implications». A: McCLINTOCK, J. B.; BAKER, B. J. (ed.). *Marine chemical ecology*. Boca Raton: C.R.C. Press, 267-300.
- (2005). «Comprehensive evaluation of the palatability and chemical defenses of subtidal macroalgae from the Antarctic Peninsula». *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 294: 141-159.
- (2008). «Macroalgal chemical defenses in polar marine communities». A: AMSLER, C. D. (ed.). *Algal chemical ecology*. Berlin: Springer-Verlag, 91-103.
- (2009). «Defenses of polar macroalgae against herbivores and biofoulers». *Bot. Mar.*, 52: 535-545.
- (2014). «Chemical mediation of mutualistic interactions between macroalgae and mesograzers structure unique coastal communities along the western Antarctic Peninsula». *J. Phycol.*, 50: 1-10.
- AMSLER, C. D.; FAIRHEAD V. A. (2005). «Defensive and sensory chemical ecology of brown algae». *Adv. Bot. Res.*, 43: 1-91.
- ANGULO-PRECKLER, C. [et al.] (2015). «Antifouling activity in some benthic Antarctic invertebrates by "in situ" experiments at Deception Island, Antarctica». *Mar. Environ. Res.*, 105: 30-38.
- (2018). «Antibacterial defenses and palatability of shallow-water Antarctic sponges». *Hydrobiologia*, 806: 123-128.
- (2020a). «Chemical control of marine associated microbial communities in sessile Antarctic invertebrates». *Aquatic Microbial Ecology*, 85: 197-210. DOI: <https://doi.org/10.3354/ame01948>.
- (2020b). «Chemical ecology in the Southern Ocean». A: Di PRISCO, G. [et al.] (ed.). *Life in extreme environments: Insights in biological capability*. Cambridge: Cambridge University Press, 251-278.
- ANKISETTY, S. [et al.] (2004). «Chemical investigation of predator-deterred macroalgae from the Antarctic Peninsula». *J. Nat. Prod.*, 67: 1295-1302.
- APPLETON, D. R. [et al.] (2009). «Rossinones A and B, biologically active meroterpenoids from the Antarctic Ascidian, *Aplidium* species». *J. Org. Chem.*, 74: 9195-9198.
- ASHTON, G. [et al.] (2017). «Warming by 1°C drives species and assemblage level responses in Antarctica's marine shallows». *Curr. Biol.*, 27: 2698-2705.
- AUMACK, C. F. [et al.] (2010). «Chemically mediated resistance to meso-herbivory in finely branched macroalgae along the western Antarctic Peninsula». *Eur. J. Phycol.*, 45: 19-26.
- ÀVILA, C. (2016a). «Ecological and pharmacological activities of Antarctic marine natural products». *Planta Med.*, 82: 767-774.
- (2016b). «Biological and chemical diversity in Antarctica: From new species to new natural products». *Biodivers.*, 17: 5-11.
- ÀVILA, C. [et al.] (2000). «Chemical ecology of the Antarctic nudibranch *Bathydoris hodgsoni* Eliot, 1907: Defensive role and origin of its natural products». *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 252: 27-44.
- (2008). «Antarctic marine chemical ecology: What is next?». *Mar. Ecol.*, 29: 1-71.
- BLUNT, J. W. [et al.] (2007). «Marine natural products». *Nat. Prod. Rep.*, 24: 31-86.
- (2018). «Marine natural products». *Nat. Prod. Rep.*, 35: 8-53.
- BOYER, C. de [et al.] (2014). *Biogeographic atlas of the Southern Ocean*. Cambridge: Scientific Committee on Antarctic Research.
- CARBONE, M. [et al.] (2009). «Illudalene sesquiterpenoids of the alcyopteroid series from the Antarctic marine soft-coral *Alcyonium grandis*». *J. Nat. Prod.*, 72: 1357-1360.
- (2014). «Occurrence of a taurine derivative in an Antarctic glass sponge». *Nat. Prod. Comm.*, 9: 469-470.
- DAVIS, A. R.; BREMNER, J. B. (1999). «Potential antifouling natural products from ascidians: A review». A: FINGERMAN, M. [et al.] (ed.). *Recent advances in marine biotechnology*. Vol. III. New Hampshire: Science Publishers, 259-308.
- DAYTON, P. K. (1989). «Interdecadal variation in an Antarctic sponge and its predators from oceanographic climate shifts». *Science*, 245: 1484-1486.
- DAYTON, P. K. [et al.] (1974). «Biological accommodation in the benthic community at McMurdo Sound, Antarctica». *Ecol. Monogr.*, 44: 105-128.
- DÍAZ-MARRERO, A. R. [et al.] (2003). «Caminatal, an aldehyde sesterterpene with a novel carbon skeleton from the Antarctic sponge *Suberites caminatus*». *Tetrahedron Lett.*, 44: 5939-5942.
- (2004). «Suberitane network, a taxonomical marker for Antarctic sponges of the genus *Suberites*? Novel sesterterpenes from *Suberites caminatus*». *Tetrahedron Lett.*, 45: 4707-4710.

- DIYABALANAGE, T. [et al.] (2006). «Palmerolide A, a cytotoxic macrolide from the Antarctic tunicate *Synoicum adareanum*». *J. Am. Chem. Soc.*, 128: 5630-5631.
- ERICKSON, A. A. [et al.] (2006). «Palatability of macroalgae that use different types of chemical defenses». *J. Chem. Ecol.*, 32: 1883-1895.
- FAIRHEAD, V. A. [et al.] (2005). «Within-thallus variation in chemical and physical defenses in two species of ecologically dominant brown macroalgae from the Antarctic Peninsula». *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 322: 1-12.
- FIGUEROA, B. [et al.] (2012). «Chemical interactions in Antarctic marine benthic ecosystems». A: CRUZADO A. (ed.). *Marine ecosystems*. Rijeka: InTech, 105-126.
- (2013). «Feeding repellence in Antarctic bryozoans». *Naturwissenschaften*, 100: 1069-1081.
- FORD, J.; CAPON, R. J. (2000). «Discorhabdin R: A new antibacterial pyrrolimoquinone from two latrunculiid marine sponges, *Latrunculia* sp. and *Negombata* sp.». *J. Nat. Prod.*, 63: 1527-1528.
- FRIES, J. L. (2016). *Chemical investigation of Antarctic marine organisms and their role in modern drug discovery*. Tampa: University of South Florida.
- FURROW, F. B. [et al.] (2003). «Surface sequestration of chemical feeding deterrents in the Antarctic sponge *Latrunculia apicalis* as an optimal defense against sea star spongivory». *Mar. Biol.*, 143: 443-449.
- GAVAGNIN, M. [et al.] (2003). «Austrodoral and austrodoric acid: Nor-sesquiterpenes with a new carbon skeleton from the Antarctic nudibranch *Austrodoris kerguelensis*». *Tetrahedron Lett.*, 44: 1495-1498.
- HARPER, M. K. [et al.] (2001). «Introduction to the chemical ecology of marine natural products». A: McCLINTOCK, J. B.; BAKER, B. J. (ed.). *Marine chemical ecology*. Boca Raton: CRC Press, 3-69.
- HUANG, Y. M. [et al.] (2006). «Feeding rates of common Antarctic gammarid amphipod on ecologically important sympatric macroalgae». *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 329: 55-65.
- IKEN, K. [et al.] (2002). «Chemical ecology and origin of defensive compounds in the Antarctic nudibranch *Austrodoris kerguelensis* (Opisthobranchia: Gastropoda)». *Mar. Biol.*, 141: 101-109.
- IKEN, K. B.; BAKER, B. J. (2003). «Ainigmaptilones, sesquiterpenes from the Antarctic gorgonian coral *Ainigmaptilon antarcticus*». *J. Nat. Prod.*, 66: 888-890.
- JOUIAEI, M. [et al.] (2015). «Ancient venom systems: A review on cnidaria toxins». *Toxins*, 7: 2251-2271.
- KOPLOVITZ, G. [et al.] (2009). «Palatability and chemical anti-predatory defenses in common ascidians from the Antarctic Peninsula». *Aquat. Biol.*, 7: 81-92.
- LAMBERT, G. (2005). «Ecology and natural history of the protochordates». *Can. J. Zool.*, 83: 34-50.
- LATURNUS, F. [et al.] (1996). «Antarctic macroalgae – Sources of volatile halogenated organic compounds». *Mar. Environ. Res.*, 41: 169-181.
- LEBAR, M. D. [et al.] (2007). «Cold-water marine natural products». *Nat. Prod. Rep.*, 24: 774-797.
- LI, F. [et al.] (2018). «Targeted isolation of tsitsikammamines from the Antarctic deep-sea sponge *Latrunculia bififormis* by molecular networking and anticancer activity». *Mar. Drugs*, 16: 268.
- MA, W. S. [et al.] (2009). «Norselic acids A-E, highly oxidized anti-infective steroids that deter mesograzers predation, from the Antarctic sponge *Crella* sp.». *J. Nat. Prod.*, 72: 1842-1846.
- MAHON, A. R. [et al.] (2003). «Tissue-specific palatability and chemical defenses against macropredators and pathogens in the common articulate brachiopod *Liothyrella uva* from the Antarctic Peninsula». *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 290: 197-210.
- MANZO, E. [et al.] (2009). «Terpenoid content of the Antarctic soft coral *Alcyonium antarcticum*». *Nat. Prod. Commun.*, 4: 1615-1619.
- McCLINTOCK, J. B. (1987). «Investigation of the relationship between invertebrate predation and biochemical composition, energy content, spicule armament and toxicity of benthic sponges at McMurdo Sound, Antarctica». *Mar. Biol.*, 94: 479-487.
- McCLINTOCK, J. B. [et al.] (1991). «Biochemical and energetic composition, population biology, and chemical defense of the Antarctic ascidian *Cnemidocarpa verucosa* lesson». *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 147: 163-175.
- (1993). «Energy content and chemical defense of the articulate brachiopod *Liothyrella uva* (Jackson, 1912) from the Antarctic Peninsula». *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 169: 103-116.
- (2004). «Biochemical composition, energy content and chemical antifedant and antifoulant defenses of the colonial Antarctic ascidian *Distaplia cylindrica*». *Mar. Biol.*, 145: 885-894.
- (2010). «Overview of the chemical ecology of benthic marine invertebrates along the western Antarctic Peninsula». *Integr. Comp. Biol.*, 50: 967-980.
- McCLINTOCK, J. B.; BAKER, B. J. (1997). «Palatability and chemical defense of eggs, embryos and larvae of shallow water Antarctic marine invertebrates». *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 154: 121-131.
- McCLINTOCK, J. B.; KARENTZ, D. (1997). «Mycosporine-like amino acids in 38 species of subtidal marine organisms from McMurdo Sound, Antarctica». *Antarct. Sci.*, 9: 392-398.
- MELLADO, G. G. [et al.] (2005). «Steroids from the Antarctic octocoral *Anthomastus bathyproctus*». *J. Nat. Prod.*, 68: 1111-1115.
- MİYATA, Y. [et al.] (2007). «Ecdysteroids from the Antarctic Tunicate *Synoicum adareanum*». *J. Nat. Prod.*, 70: 1859-1864.
- MOLES, J. [et al.] (2015). «Anti-predatory chemical defences in Antarctic benthic fauna». *Mar. Biol.*, 162: 1813-1821.
- (2017). «Giant embryos and hatchlings of Antarctic nudibranchs (Mollusca: Gastropoda: Heterobranchia)». *Mar. Biol.*, 164, núm. art. 114.
- MOON, B. [et al.] (2000). «Structure and bioactivity of erubosinone, a pigment from the Antarctic sponge *Isodictya erinacea*». *Tetrahedron*, 56: 9057-9062.
- NÚÑEZ-PONS, L. [et al.] (2010). «Chemical defenses of tunicates of the genus *Aplidium* from the Weddell Sea (Antarctica)». *Polar Biol.*, 33: 1319-1329.
- (2012a). «Chemo-ecological studies on hexactinellid sponges from the Southern Ocean». *Naturwissenschaften*, 99: 353-368.
- (2012b). «Natural products from Antarctic colonial ascidians of the genera *Aplidium* and *Synoicum*: Variability and defensive role». *Mar. Drugs*, 10: 1741-1764.
- (2012c). «Feeding deterrence in Antarctic marine organisms: Bioassays with the omnivore amphipod *Cheirimedon femoratus*». *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 462: 163-174.
- (2013). «Lipophilic defenses from *Alcyonium* soft corals of Antarctica». *J. Chem. Ecol.*, 39: 675-685.
- (2018). «UV-protective compounds in marine organisms from the Southern Ocean». *Mar. Drugs*, 16: 336.
- NÚÑEZ-PONS, L.; ÀVILA, C. (2014a). «Defensive metabolites from Antarctic invertebrates: Does energetic content interfere with feeding repellence?». *Mar. Drugs*, 12: 3770-3791.
- (2014b). «Deterrent activities in the crude lipophilic fractions of Antarctic benthic organisms: Chemical defences against keystone predators». *Polar Res.*, 33: 21624.
- (2015). «Natural products mediating ecological interactions in Antarctic benthic communities: A mini-review of the known molecules». *Nat. Prod. Rep.*, 32: 1114-1130.
- PALERMO, J. A. [et al.] (2000). «Illudalane sesquiterpenoids from the soft coral *Alcyonium paessleri*: The first natural nitrate esters». *J. Org. Chem.*, 65: 4482-4486.
- PAPALEO, M. C. [et al.] (2012). «Sponge-associated microbial Antarctic communities exhibiting antimicrobial activity against *Burkholderia cepacia* complex bacteria». *Biotechnol. Adv.*, 30: 272-293.
- PATINO CANO, L. P. [et al.] (2018). «Isolation and antifouling activity of azulene derivatives from the Antarctic gorgonian *Acanthogorgia laxa*». *Chem. Biodivers.*, 15: e1700425.
- PAUL, V. J. (1992). *Ecological roles of marine natural products*. Nova York: Comstock Pub. Associates.
- PECK, L. S. (2018). «Antarctic marine biodiversity: Adaptations, environments and responses to change». *Oceanogr. Mar. Biol.*, 56: 105-236.
- PETERS, K. J. [et al.] (2009). «Palatability and chemical defenses of sponges from the western Antarctic Peninsula». *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 385: 77-85.
- PRINCIPE, P. P.; FISHER, W. S. (2018). «Spatial distribution of collections yielding marine natural products». *J. Nat. Prod.*, 81: 2307-2320.
- PUGLISI, M. P. [et al.] (2019). «Marine chemical ecology in benthic environments». *Nat. Prod. Rep.*, 36: 410-429.
- PUGLISI, M. P.; BECERRO, M. A. (ed.) (2018). *Chemical ecology: the ecological impacts of marine natural products*. Boca Raton: CRC Press.
- RHIMOU, B. [et al.] (2010). «Antiviral activity of the extracts of *Rhodophyceae* from Morocco». *Afr. J. Biotechnol.*, 9: 7968-7975.
- RIVERA, P. (1996). «Plastoquinones and a chromene isolated from the Antarctic brown alga *Desmarestia menziesii*». *Bol. Soc. Chil. Quím.*, 41: 103-105.
- RODRIGUEZ BRASCO, M. F. [et al.] (2001). «Paesslerins A and B: Novel tricyclic sesquiterpenoids from the soft coral *Alcyonium paessleri*». *Org. Lett.*, 3: 1415-1417.
- SALM, J. L. von [et al.] (2014). «Shagenes A and B, new tricyclic sesquiterpenes produced by an undescribed Antarctic octocoral». *Org. Lett.*, 16: 2630-2633.
- (2018). «The status of marine chemical ecology in Antarctica. Form and function of unique high-latitude chemistry». A: PUGLISI, M. P.; BECERRO, M. A. (ed.). *Chemical ecology: The ecological impacts of marine natural products*, 27-69. Boca Raton: CRC Press.
- SCHNITZLER, I. [et al.] (2001). «Chemical defense of brown algae (*Dictyopteris* spp.) against the herbivorous amphipod *Ampithoe longimana*». *Oecologia*, 126: 515-521.
- SCHOENROCK, K. M. [et al.] (2015). «Climate change impacts on overstory *Desmarestia* spp. from the western Antarctic Peninsula». *Mar. Biol.*, 162: 377-389.
- SELDES, A. M. [et al.] (2007). «Identification of two meridianins from the crude extract of the tunicate *Aplidium meridianum* by tandem mass spectrometry». *Nat. Prod. Res.*, 21: 555-563.
- SLATTERY, M.; McCLINTOCK, J. B. (1995). «Population structure and feeding deterrence in three shallow-water Antarctic soft corals». *Mar. Biol.*, 122: 461-470.
- SOLANKI, H. [et al.] (2018). «Suberitane sesterterpenoids from the Antarctic sponge *Phorbas areolatus* (Thiele, 1905)». *Tetrahedron Lett.*, 59: 3353-3356.
- SOLDATOU, S.; BAKER, B. J. (2017). «Cold-water marine natural products, 2006 to 2016». *Nat. Prod. Rep.*, 34: 585-626.
- STOECKER, D. (1980). «Chemical defenses of ascidians against predators». *Ecology*, 61: 1327-1334.
- TABOADA, S. [et al.] (2013). «Feeding repellence of Antarctic and sub-Antarctic benthic invertebrates against the omnivorous sea star *Odontaster Validus*». *Polar Biol.*, 36: 13-25.
- TIAN, Y. [et al.] (2017). «Secondary metabolites from polar organisms». *Mar. Drugs*, 15: 28.
- TORSSEL, K. B. G. (1983). *Natural product chemistry: A mechanistic and biosynthetic approach to secondary metabolism*. Nova York: J. Wiley.
- VANKAYALA, S. L. [et al.] (2017). «Elucidating a chemical defense mechanism of Antarctic sponges: A computational study». *J. Mol. Graph Model.*, 71: 104-115.
- WIENCKE, C. [et al.] (2014). «Macroalgae». A: BROYER, C. de [et al.] (ed.). *Biogeographic atlas of the Southern Ocean*. Cambridge: Scientific Committee on Antarctic Research.
- WIENCKE, C.; CLAYTON, M. N. (2002). *Synopsis of the Antarctic benthos*. Vol. 9: Antarctic Seaweeds. Liechtenstein: A. R. G. Gantner Verlag KG Ruggell.
- WILSON, N. G. [et al.] (2013). «A species flock driven by predation? Secondary metabolites support diversification of slugs in Antarctica». *PLoS One*, 8: e80277.
- YOUNG, E. B. [et al.] (2007). «Seasonal variations in nitrate reductase activity and internal N pools in intertidal brown algae are correlated with ambient nitrate concentrations». *Plant Cell Environ.*, 30: 764-774.
- YOUNG, R. M. [et al.] (2015). «Structure and function of macroalgal natural products». A: STENDEL, D.; CONNAN, S. (ed.). *Natural products from marine algae*. Nova York: Humana Press, 39-73. (Methods in Molecular Biology)