

ELS PRODUCTES

per Jaume Mercader i Jordi Civit

14 (710) Volum 2 / desembre 1982

ciència 22

Els productes secundaris de les plantes presenten importants propietats fisiològiques i ecològiques en la planta i des d'antic es coneix la seva utilitat per a l'home. En aquest treball s'exposen les principals característiques dels diferents grups de productes secundaris i els coneixements actuals sobre les seves funcions.

Jaume Mercader i Casanova (Barcelona, 1957) és llicenciat en biologia i professor de fisiologia vegetal de la Universitat Autònoma de Barcelona. Jordi Civit i Garcès (Barcelona, 1950) és llicenciat en biologia i professor de fisiologia vegetal de la Universitat Autònoma de Barcelona. El seu camp de recerca és l'estudi dels efectes dels flavonoides sobre el creixement i el metabolisme vegetals.

Les substàncies químiques que participen els processos metabòlics i els regulen, se les ha denominat productes o metabòlits primaris. A més d'aquests productes primaris, a les plantes se sintetitzen altres substàncies, en molts casos característiques de famílies o gèneres, les quals generalment es considera que no estan involucrades en les vies metabòliques primàries; aquestes substàncies reben el nom de productes secundaris de les plantes, car les seves funcions s'han considerat accessòries en els processos fisiològics dels vegetals. Tanmateix, actualment certes dades apunten en el sentit que alguns d'aquests compostos secundaris intervenen en el control de vies biosintètiques i degradatives, són intermediaris en la síntesi de certs metabòlits primaris, etc.

PRINCIPALS GRUPS DE PRODUCTES SECUNDARIS

El recent millorament dels mètodes per a la ràpida elucidació d'estructures químiques i el desenvolupament de la quimio-

taxonomia han estimulat la recerca de nous productes secundaris en les plantes, de manera que en els darrers anys s'ha incrementat considerablement el nombre de substàncies conegudes.

Tenint en compte el seu caràcter químic i certes consideracions sobre la seva funció i el seu origen biosintètic, s'han distingit diversos tipus dins dels metabòlits secundaris: alcaloides, isoprenoides, productes fenòlics, aminoàcids lliures, amines, glicosids cianogènics, glicosinols, betalaines, àcids orgànics i alguns carbohidrats i lípids. De tots aquests productes, en descriurem les característiques, la funció i les aplicacions dels principals tipus.

ALCALOIDES

Els alcaloides formen un vast grup de productes secundaris de les plantes difícil de definir a causa de la seva gran varietat estructural. Tanmateix, presenten característiques comunes: són compostos aminats, de reacció més o menys bàsica, de naturalesa complexa; com a propietat comuna tenen la presència de nitrogen (generalment inclòs en un cicle), hidrogen i carboni en tots ells; en canvi, l'oxigen no es troba en tots, si bé sí que és present en la majoria, per exemple: morfina ($C_{17}H_{19}NO$), cocaïna ($C_{17}H_{21}NO$), etc.; alguns presenten altres elements: així, la psilocibina conté fòsfor ($C_{11}H_{17}O_4NP$), etc.

L'estructura química dels alcaloides varia des de la relativament senzilla, com la de l'atropina, fins a la més complexa, com la de l'estricnina. Malgrat aquesta elevada complexitat estructural sembla que la majoria d'alcaloides s'originen biosintèticament a partir d'aminoàcids, sovint aro-

màtics. Alguns autors consideren, tanmateix, que l'origen dels alcaloides és més un final de la degradació de glúcids, terpens, etc., que no pas un procés anabòlic.

Actualment es coneixen més de dos mil alcaloides, pertanyents principalment a determinades famílies: estan escassament distribuïts en pteridòfits i gimnospermes, i en angiospermes la seva presència és irregular, mentre primordialment es troben en solanàcies, centrospermes, magnoliàcies, ranunculàcies, papaveràcies, lleguminoses i rutàcies; en monocotiledònies són escassos, menys en gramínees i liliàcies. Són també abundants en determinades espècies de fongs (*Amanita* sp., *Claviceps purpurea*, *Psilocybe* sp., etc.).

El contingut en alcaloides d'una planta depèn de diferents factors: generalment és característic, essent diferent en les diverses races i varietats d'una mateixa espècie. En una mateixa planta el seu contingut pot variar segons les condicions de creixement: exposició al sol o a l'ombra, edat, etc.

Els alcaloides, que són metabòlicament molt estables, solen acumular-se com a productes finals del metabolisme; es troben en els vacuols, d'on són expulsats a l'exterior a través dels teixits secretors. Generalment, els òrgans més rics en alcaloides són els que estan en formació o en creixement.

Els alcaloides es classifiquen, segons el seu origen biosintètic, en:

1. *Alcaloides derivats de l'ornitina, lisina i àcid nicotínic*: entre ells trobem potser els més importants, com els del tabac (nicotina), els alcaloides tropànics (hiosciamina, hioscina, atropina, cocaïna, etc.), i altres.

2. *Alcaloides derivats de la fenilalanina i*

SECUNDARIS DE LES PLANTES

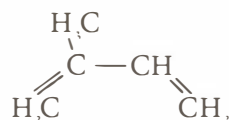


biològic dels alcaloides en les plantes no és clar. Alguns autors apunten que protegrien les plantes dels predadors; Goodwin proposa diverses funcions diferents pels alcaloides:

- 1) Serien productes d'excreció nitrogenats, comparables a la urea i l'àcid úric en els animals.
- 2) Serien una reserva de nitrogen, quan hi hagués deficiència d'aquest element.
- 3) Actuarien com a reguladors del creixement, possiblement inhibint la germinació; s'ha trobat que la delcosina, de *Delphinium ajacis*, té una estructura similar a la de l'àcid giberèl·lic, que és una coneguda hormona del creixement.
- 4) Ajudarien a mantenir l'equilibri iònic.

ISOPRENOIDES

Els isoprenoides són un grup de productes dels vegetals tots ells procedents d'una unitat de cinc carbonis, l'isoprè (C_5H_8):



Aquest grup inclou diverses substàncies com els olis essencials i les resines, els esteroides, els carotenoides i les gomes; tots aquests materials són constituïts per la unió de dues o més unitats d'isoprè, formant cadenes obertes o sistemes cíclics d'un o més anells.

A causa de la gran diversitat d'alteracions químiques que poden tenir, es coneix un gran nombre d'isoprenoides i derivats com a productes naturals de les plantes. Els més importants són els olis essencials o terpenoides; són produïts per moltes espècies vegetals, principalment de les famílies pinàcies, umbel·líferes, miràcies, lauràcies, rutàcies, labiades i compostes. Comunament, l'oli es forma en cèl·lules o grups de cèl·lules especialitzats (principalment en pèls i cèl·lules glandulars); pot restar contingut en les cèl·lules o ser excretat per canals o conductes esquizògens.

S'han identificat més de cinc-cents compostos diferents dins dels olis essencials;

tirosina, com els del teix (*taxina*), els opiàcs (*morfina*, *codeïna*), la *colquicina*, etc.

3. *Alcaloides derivats del triptòfan i àcid antranílic*, com la *psilocibina*, els derivats de l'àcid lisèrgic i l'*estricnina*.

4. *Alcaloides derivats de la histidina i altres precursors*; són poc importants.

Molts alcaloides estan dotats de poderoses propietats farmacodinàmiques i al·lucinògenes a baixes concentracions, mentre que a concentracions més elevades són potents verins.

Sembla possible que l'acció al·lucinògena de molts alcaloides (l'opi, el *jusquiam*, la *mandràgora*, etc.) sigui deguda a la seva

semblança amb substàncies pròpies del sistema nerviós, les quals es col·locarien en els seus llocs de treball substituint-les: així, la *hioscina* i l'*atropina* del *jusquiam* (*Hyoscyamus niger*) tenen una acció antagonica i reversible respecte a l'acetilcolina; aquesta acció seria deguda probablement a algun antagonisme molecular entre els dos alcaloides i l'acetilcolina. S'han citat també efectes similars d'antagonisme entre la *bufotenina*, alcaloide d'*Amanita muscaria*, i la *serotonina*, que és un transmissor neuroquímic.

Així com hi ha nombrosos estudis sobre les accions dels alcaloides sobre el sistema nerviós i glandular humà, el sentit

des del punt de vista químic, es classifica els terpenoides segons el nombre de molècules d'isoprè que químicament estan implicades dins de la seva molècula, com s'indica en el quadre adjunt.

Tal com es pot veure, alguns derivats terpènics tenen funcions de gran importància en les plantes: així, l'àcid abscísic i les giberel·lines són hormones vegetals que controlen, respectivament, processos de senescència o envelliment i abscisió, i de creixement i floració; el fitol és un alcohol derivat del geraniol que es troba en les clorofil·les; l'esqualè és la base de síntesi per als esteroides (molts dels quals són precursors d'hormones animals, d'alcaloides, etc.); els carotenoides són pigments auxiliars de la fotosíntesi, etc.

Per la seva importància, cal citar més detingudament els esteroides: aquests són triterpens, és a dir, que són formats per sis unitats d'isoprè. Els més coneguts són els esterols, que es localitzen en la membrana cel·lular; es creu que la seva missió principal està relacionada amb el control de la permeabilitat membranar. És interessant remarcar que els estrògens i els andrògens (substàncies hormonals dels mamífers) són esteroides, i es troben també en plantes.

SUBSTÀNCIES FENÒLIQUES

Els compostos fenòlics constitueixen un grup molt ampli de substàncies amb un o més anells aromàtics, que poden estar hidroxilats. La classificació dels productes fenòlics es basa, precisament, en el nombre d'àtoms de carboni continguts en l'esquelet bàsic i en les substitucions que conté aquest esquelet; les substitucions, principalment les de grups hidroxils, modifiquen considerablement les propietats de la substància.

Entre tots els derivats fenòlics destaquen, per la seva abundància i importància, els àcids fenòlics i els flavonoides.

Donarem només una breu referència sobre les característiques de cada grup; per

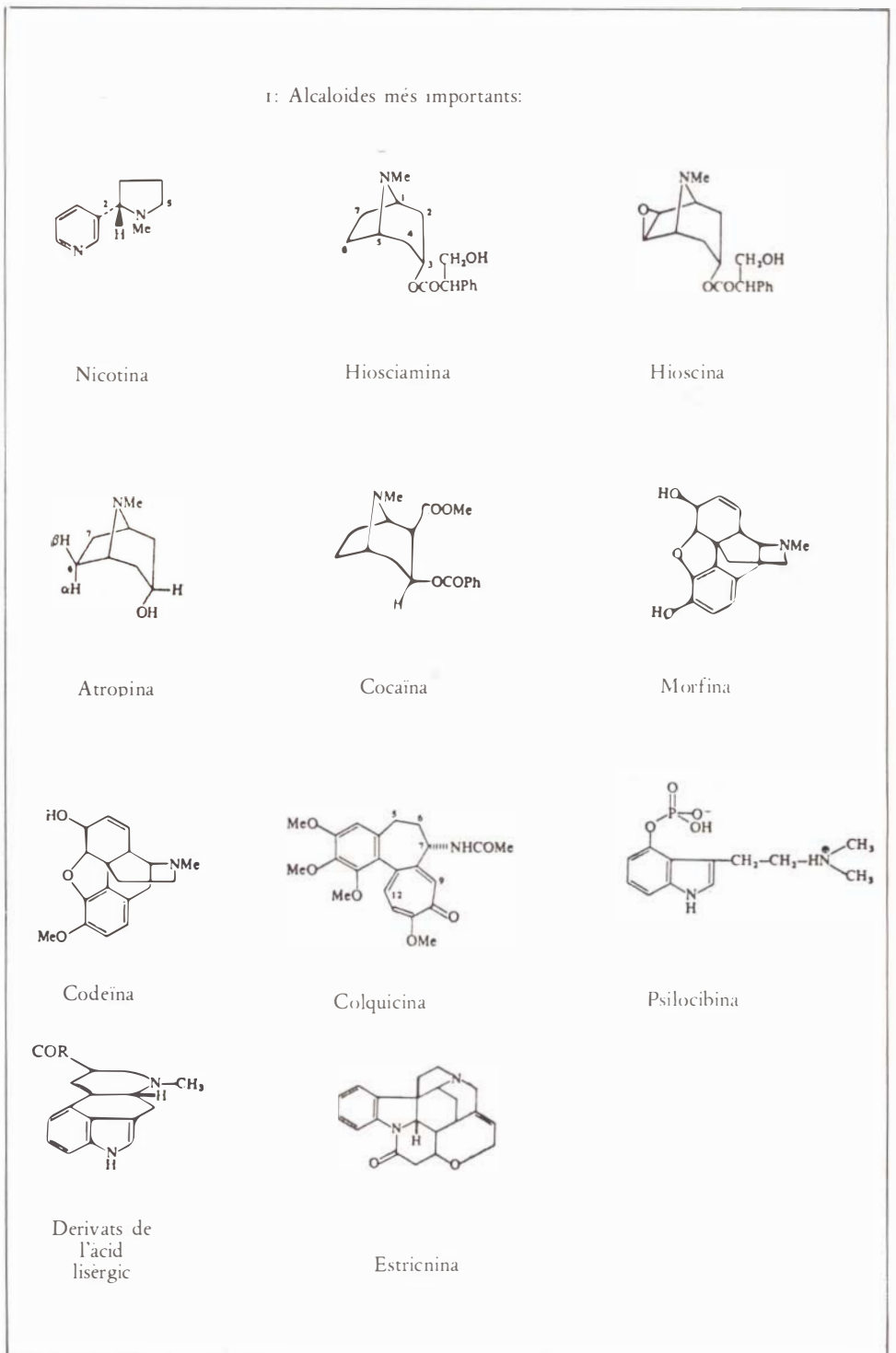


Fig 2: Classificació dels terpenoides

Molècules isoprè	1	2	3	4	6	8	500 a 5000
	Terpens superiors						
Nom genèric	Hemi-terpens	Mono-terpens	Sesqui-terpens	Diterpens	Triterpens	Quadri-terpens	Politerpens
Exemples	Isoprè	Geraniol	Ac. abscísic	Fitol Giberel·lines	Esqualè	Carotenoides	Cautxú

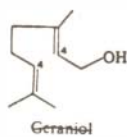
a més detall, podeu consultar l'obra de Harbone (1980).

Els àcids fenòlics tenen una estructura C_6-C_1 o C_6-C_3 , i estan universalment distribuïts en les plantes; els principals són els àcids benzoics (àcid vanílic i àcid siríngic) i els cinàmics (àcid hidroxicinàmic o p-cumàric i àcid cafeic). Dintre d'aquest grup es poden incloure també altres derivats fenòlics, quantitativament no tan importants, com les cumarines, alguns aminoàcids fenòlics (tirosina, fe-

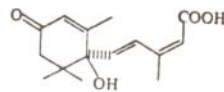
nilalanina, etc.).

Els flavonoides són el grup més ampli de substàncies fenòliques; tots ells tenen un nucli bàsic $C_6-C_3-C_6$. Estan universalment distribuïts en les plantes superiors, però són rars en criptògames; generalment es troben dissolts en vacuols situats per tota la planta o en orgànuls especialitzats, els cromoplasts. En la majoria dels casos no es troben lliures, sinó en forma de glicòsids per combinació amb oligosacàrids com glucosa, galactosa, xi-

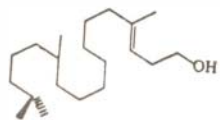
Fig. 3: Isoprenoides més importants



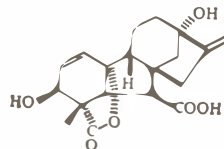
Geraniol



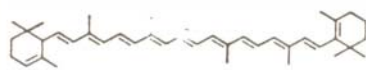
Acid abscísic



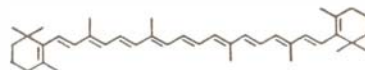
Fitol



Acid giberèl·lic



α -Carotè



β -Carotè

desembre 1982/Volum 2/713 17

protegirien els pigments de la radiació ultraviolada, que és fortament absorbida per les substàncies fenòliques.

Les funcions ecològiques dels fenols són més difícils d'estudiar. La més coneguda és, com hem indicat abans, la de pigments, que poden servir per atreure els insectes o les aus pol·linitzadores. Altres funcions han estat observades més recentment: s'ha vist que poden tenir efectes al·lelopàtics, és a dir, que substàncies fenòliques excretades per la planta són tòxiques o afecten el creixement d'altres plantes del medi; se sap també que alguns flavonoides i tanins protegeixen la planta de la seva ingestió pels animals, a causa del seu gust desagradable. Finalment, una altra funció important d'algunes classes de productes fenòlics és la seva actuació com a agents microbians, fent resistent la planta a algunes infeccions fúngiques, bacterianes i víriques. S'han citat també flavonoides i àcids fenòlics amb utilitat mèdica i farmacèutica.

ALTRES GRUPS DE PRODUCTES SECUNDARIS

Encara que no tan importants quantitativament, és interessant fer una petita referència a alguns dels altres grups de metabòlits secundaris, que ja hem citat abans. Així, en les plantes es troben també aminoàcids lliures, que no formen part de proteïnes; entre els més abundants es troben alguns derivats de la fenilalanina. Es creu que la missió d'aquests aminoàcids està relacionada amb la defensa de la planta davant la predació, a causa de les seves propietats tòxiques.

Els glicòsids cianogènics són substàncies que contenen un grup HCN (originari dels cianurs) i que tenen funcions tant ecològiques (defensa de la planta a causa de la seva toxicitat) com fisiològiques, i intervenen possiblement en el metabolisme primari. Alguns d'ells, com l'amigdalina, tenen aplicacions mèdiques.

losa, etc. Les formes lliures o aglicones són, tanmateix, fisiològicament més actives que els glicòsids.

Els flavonoides es divideixen en diferents classes: Antocianidines, que generalment es presenten en forma de glicòsids i s'anomenen antocianines; les principals són la pelargonidina, la cianidina i la delfinidina. Flavonols, àmpliament distribuïts en angiospermes, com el kaempferol i la quercetina. Flavones, que es troben principalment en plantes herbàcies, com l'apigenina, la luteolina, et. Altres tipus de flavonoides, com les flavanones, isoflavones, catequines i leucoantocianidines, tenen una distribució més limitada, però tanmateix tenen un especial interès per a la quimiotaxonomia.

És interessant remarcar que per addició d'unitats fenòliques apareixen tres importants grups de substàncies, les lignines, les melanines i els tanins, de gran importància en les plantes.

Les lignines són polímers tridimensionals complexos formats per unitats C₆-C₃. Es troben incrustant la paret cel·lular cel·lulòsica de plantes superiors, i contribueixen a donar-li la seva fermesa i rigidesa característiques.

Els tanins són un grup heterogeni de polifenols que tenen com a característica comuna la capacitat de combinar-se amb les proteïnes de l'escorça i la fan resistent a la putrefacció. Es troben principalment en plantes llenyoses.

Com veiem, les substàncies fenòliques són potser el grup més variat de metabòlits secundaris dels vegetals, i el seu paper en la vida d'aquests és encara objecte de conjectures; l'única funció indiscutible dels productes fenòlics, principalment dels flavonoides, és la seva actuació com a pigments, contribuint al color de flors i de fruits.

El paper dels productes fenòlics en la fisiologia de la planta és estudiat actualment, i és objecte de disputa. S'ha vist que alguns compostos fenòlics, aplicats a concentracions fisiològiques, tenen efectes significatius sobre el creixement de la planta, malgrat que es creu que no actuen com a hormones (tanmateix, s'ha vist que l'àcid lunulàric substitueix l'abscísic en *Lunularia cruciata*). Actualment es creu que la majoria de les substàncies fenòliques no són pròpiament hormones, sinó que afecten el creixement de la planta per interacció amb unes o altres hormones. S'han vist així efectes de flavonoides i d'àcids fenòlics sobre les auxines; un altre punt de control hormonal a través dels fenols es dona en la biosíntesi d'etilè; els productes fenòlics actuen també sobre les giberel·lines. Altres processos fisiològics afectats per les substàncies fenòliques són la síntesi d'ATP en els mitocondris, el transport d'auxines, algunes activitats enzimàtiques, etc.; a més, es troben en els cloroplasts, i es creu que poden estar relacionats amb la fotosíntesi a causa que

Entre els lípids considerats com a metabòlits secundaris es troben alguns greixos que són els constituents majoritaris de la cutícula epidèrmica de moltes plantes. La cutina i la suberina són polímers de derivats lipídics que es diferencien entre si en les proporcions dels constituents; la importància de les dues és força coneguda quant a integrants dels processos de cutinització i suberificació dels vegetals.

RECAPITULACIÓ I UTILITAT

Hem vist que els productes secundaris són un grup molt variat de substàncies sense cap relació estructural, funcional, etc. entre si.

La seva presència en les plantes és coneguda des d'antic, i fins fa poc temps es creia que eren productes finals del metabolisme, sense cap missió important. Actualment, com hem vist, aquest punt de vista està variant, i es comença a conèixer la seva important actuació en diferents processos vitals de la planta. Aquest és potser un dels camps de la fisiologia vegetal en què actualment es donen més avenços, i sembla que en el futur un millor coneixement d'aquests metabòlits i les seves funcions fisiològiques ajudarà a comprendre millor els fenòmens biològics que tenen lloc en els vegetals.

Avui dia, d'altra banda, gran nombre d'estudis quimiotaxonòmics i evolutius dels vegetals es basen en la composició de les diferents espècies quant als seus productes secundaris.

Hem vist també que molts d'aquests metabòlits tenen un clar significat ecològic, generalment de pigmentació o de defensa de la planta, en relació amb les seves propietats cromàtiques o irritants, tòxiques i de tast desagradable.

Per altra part, com també hem apuntat, molts metabòlits secundaris tenen propietats que estan en relació directa amb l'ús que els dona l'home. Diversos alcaloides tenen propietats medicinals con-

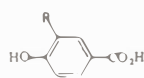
gudes des d'antic (derivats opiacis, nicotina, colquicina, etc.); altres són tòxics, etc. També hi ha isoprenoides amb propietats medicinals, com els esteroides, i són molt importants les aplicacions industrials del cautxú. Quant als derivats fenòlics, a ells es deu el gust i el color de molts fruits, del vi i derivats, etc.; n'hi ha també amb importància farmacèutica i mèdica, etc.

És d'esperar que el millor coneixement del funcionament dels productes secundaris de les plantes serveixi per poder estudiar millor la seva utilització per l'home i així poder obtenir un major rendiment i un millor aprofitament de les seves característiques i propietats.

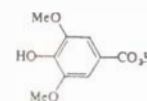
(J. Mercader i J. Civit)

Fig. 4: Substàncies fenòliques més importants

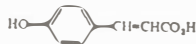
Acids fenòlics



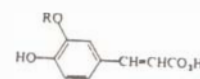
Acid vanílic
(R = MeO)



Acid siringic

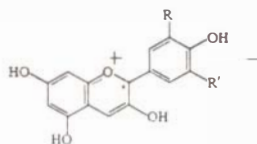


Acid p-cumàric
o
p-hidroxicinàmic

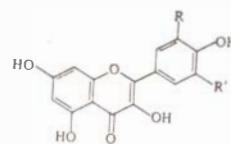


Acid cafeic
(R = H)

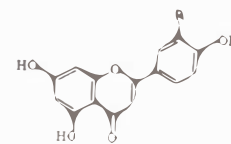
Flavonoides



Pelargonidina. R = R' = H
Cianidina. R = OH. R' = H
Delfinidina. R = R' = OH



Kaempferol. R = R' = H
Quercetina. R = OH. R' = H



Apiegenina. R = H
Luteolina. R = OH

Materials de lectura

D.V. Banthorpe i altres: *The terpenoids*, dins: Bell i altres (Ed.): *Encyclopedia of Plant Physiology*, New Series, Vol. 8 (Secondary Plant Products). Berlín, Springer-Verlag, 1980.

J. Bonner i altres: *Plant Biochemistry*. Londres, Academic Press, 1969.

P. Font i Quer: *Plantas medicinales (El Dioscórides renovado)*, 4.^a ed., Barcelona, Labor, 1978.

T.W. Goodwin i altres: *Introduction to Plant Biochemistry*. Oxford, Pergamon Press, 1974.

J.B. Harbone: *Introduction to ecological biochemistry*. Londres, Academic Press, 1977.

J.B. Harbone: *Plant Phenolics*. Dins: Bell i altres (Ed.): *Encyclopedia of Plant Physiology*, New Series, Vol. 8 (Secondary Plant Products). Berlín, Springer-Verlag, 1980.

E. Leete i altres: *The alkaloids*. Dins: Bell i altres (Ed.): *Encyclopedia of Plant Physiology*, New Series, Vol. 8 (secondary Plant Products). Berlín, Springer-Verlag, 1980.

H. E. Street i altres: *Plant Metabolism*, 2.^a ed., Oxford, Pergamon Press, 1972.

J.R.L. Walker: *The Biology of Plant Phenolics*. "Studies in Biology" n.º 54. Londres, E. Arnold Ltd., 1975.