

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

QUÍMICA ORGÁNICA



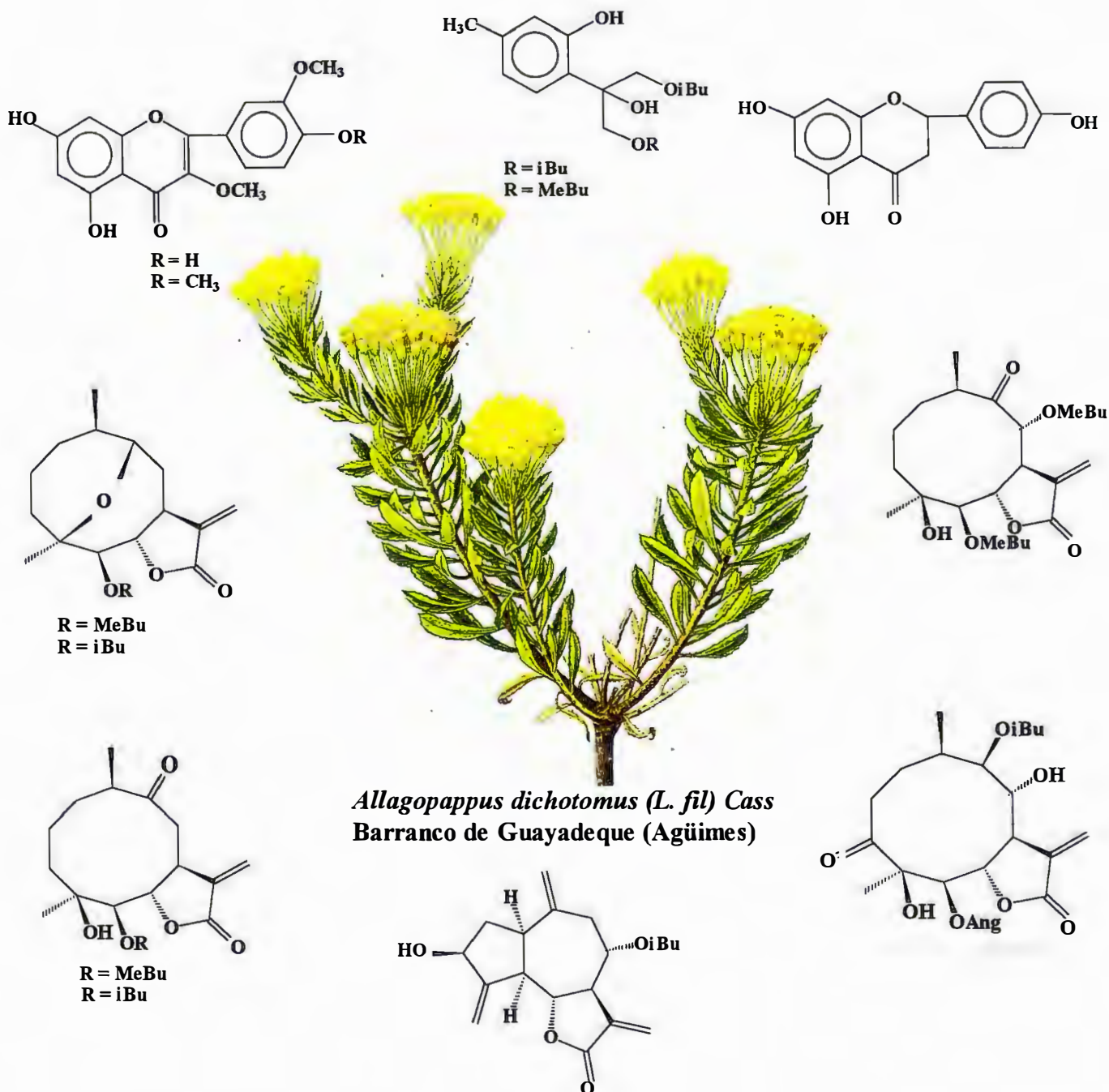
PROGRAMA DE DOCTORADO: Química y Medio Ambiente.

Apuntes de Ecología Química: Interacciones

José Luis A. Eiroa Martínez

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



Apuntes de Ecología Química: Interacciones.

José Luis Eiroa Martínez

Este libro está inscrito en el Registro de la Propiedad Intelectual

Universidad de Las Palmas de Gran Canaria
Ejemplar impreso en el Servicio de Reprografía
y Encuadernación.
Depósito Legal: GC-987-1998
ISBN 84-8416-734-8

	<i><u>Páginas</u></i>
■ Introducción	I
■ Aspectos generales de las Interacciones Químicas en la Naturaleza	6
■ Concepto de Alelopatía	10
■ Tipos de sustancias implicadas en procesos alelopáticos	19
■ Interacciones	29
Interacciones Planta-animal	29
Interacciones Planta-planta	88
Defensas químicas en el reino animal	97
Las Feromonas	114
■ Aplicaciones de las Interacciones-Alelopatía	120
■ Métodos de estudio de las Interacciones	131
■ Bibliografía	135

La **Ecología** la podemos definir como una ciencia cuya misión sería el estudio de las relaciones entre los organismos vivientes y el medio en el que se desarrollan. Así, teniendo en cuenta que el proceso evolutivo de los seres vivos va seleccionando aquellos caracteres adaptativos más adecuados como consecuencia de la competencia en la lucha darwiniana, desembocando en la supervivencia de los mejor adaptados, bien por un mejor aprovechamiento de los recursos disponibles o por algún tipo de ventaja frente a los competidores. En este proceso intervienen muchas sustancias químicas que elaboran los seres vivos y por ello, es lógico pensar que los compuestos químicos presentes tanto en animales como plantas puedan jugar un papel importante en esa lucha por la supervivencia, siendo por lo tanto un carácter más a considerar en sus implicaciones tanto ecológicas como evolutivas.

En consecuencia la **Ecología Química** la podemos considerar como la ciencia que estudia el papel de las interacciones entre los seres vivos producida por medio de compuestos químicos, tanto entre animales como entre plantas o entre plantas y animales, así como la interacciones entre los seres vivos y el ambiente. Esta ciencia incluye entre sus objetivos tanto el estudio de las adaptaciones bioquímicas de los seres vivos al clima y al suelo, como los efectos del color, olor o sabor de las partes florales en la polinización hasta los efectos tóxicos o atractivos de plantas sobre animales, interacciones hormonales planta-animal, feromonas animales y otros tipos de interacciones.

Aunque algunos autores (Whittaker y Feeny) han propuesto el término *efectos aleloquímicos* para referirse a toda relación química entre diferentes especies, actualmente su utilización resulta más restringida, y de hecho entre la mayoría de los investigadores el término **alelopatía** se limita a las interacciones químicas entre vegetales.

Si tenemos en cuenta que durante siglos el hombre ha explotado la naturaleza a su antojo en función de sus necesidades sin tener ninguna consideración con las implicaciones que se derivarían de su explotación sin control, hasta llegar a la actualidad en la que la demanda de materias primas, así como satisfacer las necesidades de nutrición de la superpoblación mundial, han llegado a tal extremo que se han transformado grandes extensiones del planeta, en algunos casos, para cubrir las necesidades de población y en general acabando por agotarlas y cubrirlas de desechos

industriales. El resultado de esta explotación de la naturaleza por parte del hombre, sin tener en cuenta las leyes que rigen estas interacciones, han provocado una serie de perjuicios, muchas veces irreversibles. Es el caso de la desecación del mar de Aral o la contaminación del Mediterráneo.

Los organismos se distribuyen por las diferentes regiones de la Tierra como consecuencia de las diferentes condiciones del medio en que se desarrollan, fundamentalmente de las condiciones climáticas. Pero además pueden intervenir otros factores, como son las transformaciones geológicas que ha sufrido la superficie de nuestro planeta, en el transcurso de las diferentes etapas por las que ha pasado en su evolución geológica, que fueron separando los distintos continentes, haciendo surgir cadenas montañosas como consecuencia de los desplazamientos de las placas continentales, que se convierten en barreras físicas, para los diferentes organismos, dando lugar al establecimiento de una fauna y flora endémica, o bien, aislando mares por el surgimiento de un istmo, incluso la evolución en el tiempo de esa flora y fauna que han confinado en ciertas regiones a algunas especies, las cuales podrían haberse desarrollado igualmente en otros lugares pero que por esas barreras físicas que se han ido desarrollando no han podido desplazarse. Otras veces ha sido la propia mano del hombre introduciendo especies en otros medios donde no existían, las cuales a veces se podían extinguir si el medio les era adverso, pero que cuando se encontraban en condiciones favorables, provocaban una alteración de ese medio. Es el caso del conejo doméstico introducido en Australia, que se ha reproducido de manera incontrolada, llegando incluso a alterar el medio de otras especies, poniéndolas en serio peligro. Otro caso es el del escarabajo de la patata que constituye una plaga en la Península, pero que al no existir dicho insecto en las Islas Canarias, impide la comercialización de la patata peninsular en las islas por el riesgo que supondría que por accidente llegase el insecto.

Por todo ello pongamos nuestro interés en el estudio de una especie determinada y dentro de ella escogemos un individuo y lo aislamos del resto del mundo viviente y lo sometemos a la acción del medio físico y químico que lo rodea. Como consecuencia el individuo va a estar sometido a una serie de factores denominados **abióticos**, es decir, de carácter no viviente, como son los factores climáticos, esto es, temperatura, humedad, luz, viento, erosión, etc. De hecho podemos decir que estos son los principales factores que condicionan la distribución geográfica de las especies. Además

en el caso de la planta, fundamentalmente y como consecuencia en los animales terrestres, juega un papel importante los componentes físicos y químicos del suelo, estos factores se denominan **edáficos**. Por el contrario, en los organismos acuáticos, estos factores apenas repercuten ya que en estos casos vienen determinados por los factores físico-químicos del agua, en consecuencia factores **hidrográficos**.

Si ahora consideramos el objeto de nuestro estudio no ya de forma aislada, sino formando parte de una población en la cual va a interactuar con otros individuos, lo cual lleva consigo que su entorno cambia (reproducción), el estudio de estas interacciones dentro de la población es competencia de la **demografía**, que es la ciencia que se encarga del estudio de las poblaciones.

El estudio de los factores abióticos y demográficos (los cuales a veces se suelen denominar factores intraespecíficos, porque sólo actúan en el conjunto de una sola especie) constituye la materia de la ciencia denominada **Autoecología**. Por último, la **Sinecología** estudia las interacciones entre las distintas poblaciones que habitan en el mismo medio (relaciones de predación, parasitismo, competición, etc.) que constituyen los denominados factores interespecíficos.

Todas estas interacciones en esencia tienen por objeto la supervivencia de la especie, más que la necesidad de vivir mejor y la situación actual es el resultado de las necesidades despiadadas de adaptación de las distintas especies a las condiciones variables del medio, y todo ello se puede resumir en el concepto de **Evolución**, que consiste en la adaptación progresiva de las especies al medio que las rodea.

“Prodigando el tiempo, todo lo posible llega” (Herodoto).

“Prodigando el tiempo, sólo lo probable llega” (Kahane, 1973).

“Prodigando el tiempo, sólo lo necesario sobrevive” (Barbier, 1976).

La ecología química se encarga en consecuencia, de las relaciones inter o intraespecíficas, ahora bien, la interacción química no se limita, sin embargo, a la transmisión de mensajes cifrados; en el transcurso de la evolución la especie utilizan armas químicas para fines defensivos u ofensivos. El propio ser humano ha tenido que ir aprendiendo a su costa, que animales y vegetales eran venenosos o no, de hecho todavía

se escuchan o se leen noticias de personas que se han intoxicado o incluso que han muerto por ingerir setas venenosas que han recogido en una tarde de campo.

La complejidad de estas relaciones ha llevado a una serie de conceptos y clasificaciones establecidos por Whittaker y Feeny, que vamos a considerar:

EFFECTOS QUÍMICOS INTERESPECÍFICOS (EFFECTOS ALELOPÁTICOS).

1.- **Alomonas** : acciones que ofrecen una ventaja adaptativa para el organismo productor del agente químico. Entre los diferentes tipos de efectos tenemos:

- Repulsivos (malos olores como es el caso de la mofeta, apupu o tabobo, etc.).
- Sustancias de huida (tinta en los cefalópodos,)
- Supresores (antibióticos, agentes alelopáticos, etc.). Estos agente suponen además un detrimento o desventaja adaptativa para el organismo receptor.
- Venenos (predación, parásitos, patógenos). También implican detrimento o desventaja adaptativa para el organismo receptor.
- Inductores (producción de agallas en los arboles, tumores en los animales, micorrizas,.....).
- Antídotos (protegen o neutralizan venenos).
- Atrayentes, los podemos dividir en dos grupos:
 - ❖ Señuelos o cebos químicos para presas.
 - ❖ Sustancias atrayentes de polinización.

2.- **Kairomonas**: acciones que suponen una ventaja adaptativa para el organismo receptor.

- Sustancias atrayentes de los alimentos.
 - ❖ La comida es un ser vivo.
 - ❖ Polinización de las plantas (ventaja adaptativa para los dos organismos).
 - ❖ La comida es un ser muerto
- Inductores que estimulan el proceso de adaptación del receptor (factor de desarrollo de las espinas en las rotíferas).
- Señales de advertencia de peligro o toxicidad en beneficio del receptor.

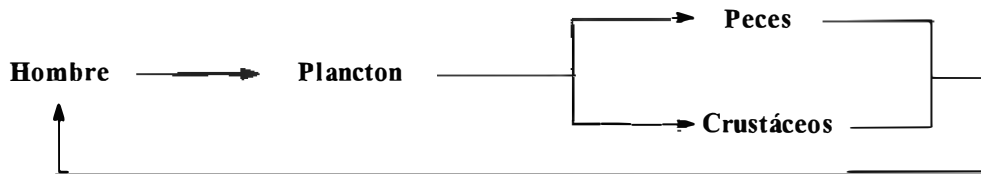
- Estimulantes (factores de crecimiento, hormonas,...).

3.- **Depresores** : Es la producción de sustancias que inhiben o envenenan al receptor sin provecho para el emisor. Desechos, etc.

EFFECTOS INTRAESPECÍFICOS.

1.- **Autotoxinas**: Son desechos tóxicos para el que las produce, sin provecho para los de otras especies receptoras.

Aquí se pueden incluir también los efectos contaminantes del hombre, como es el caso del mercurio vertido en las aguas por efecto de la actividad humana.



2.- **Autoinhibidores de adaptación** : Efectos que limitan la población a un nivel de equilibrio con el medio ambiente.

3.- **Feromonas** : Son sustancias emitidas por un organismo que provocan una reacción específica en un individuo de la misma especie que actúa como receptor.

- Feromonas sexuales, que son las reguladoras de la conducta reproductora.
- Feromonas de reconocimiento y regulación social.
- Feromonas de alarma y defensa.
- Feromonas de delimitación territorial y marcado de pistas.
- Feromonas de control de la diferenciación de castas.
- Feromonas de localización de comida.

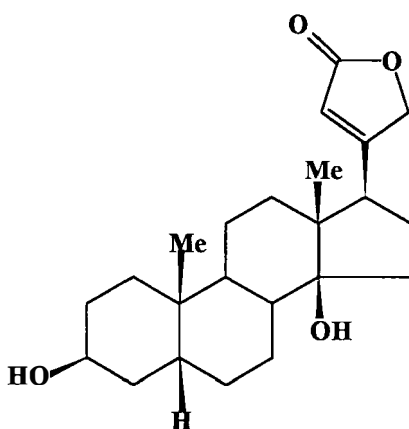
Todas estas interacciones que afectan a la Ecología Química tienen por objeto preservar las especies, es decir, las razones de estas interacciones son promovidas por la necesidad de conservación y el impulso de las entidades vivientes. Sólo hay una excepción en el estudio de las interacciones y es la que se refiere a las provocadas por el

hombre sobre su medio. El estudio de los productos (y sus estructuras) que provocan estas interacciones constituyen un parte importante de la química de los Productos Naturales.

Su estudio implica una estrecha colaboración entre biólogos y químicos, y el resultado de esta colaboración es el amplio conjunto de sustancias conocidas que poseen una actividad biológica de aplicación farmacológica (antibióticos, antitumorales, etc.) y aún con todo ello el campo de investigación es una fuente permanente de carácter casi ilimitado de la capacidad que tiene la Madre Naturaleza de proveer.

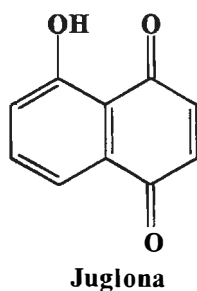
ASPECTOS GENERALES DE LAS INTERACCIONES QUÍMICAS EN LA NATURALEZA.

El escritor Thomas Mann, en su novela "*La montaña mágica*" narra las desventuras que sufre un viajero que se dispuso a dormir debajo del follaje de la *Antiaris toxicaria*, ocasionándole graves inconvenientes; ello es consecuencia de que las hojas de estos grandes arboles excretan finas gotitas que forman un aerosol tóxico. En el caso de este árbol concreto, es debido a unos glicósidos de esteroides cardiotóxicos.

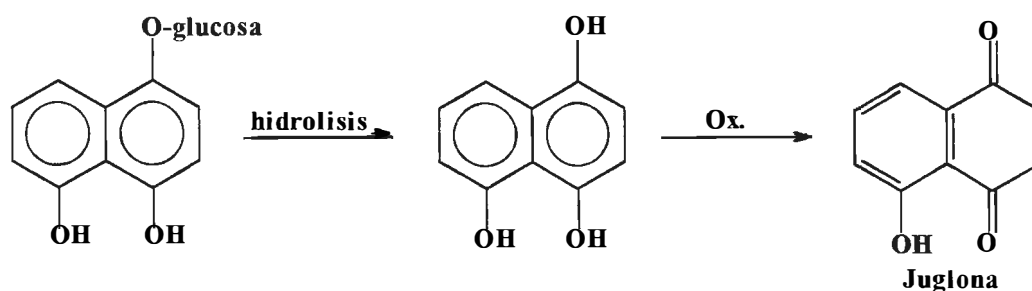


Digitoxigenina (Aglicona principal)

Ya Plinio el Viejo comenta que la sombra del nogal envenenaba las plantas cubiertas por su sombra. Hoy en día se ha descubierto que la acción fitotóxica del nogal es debido a la **juglona** (5-hidroxi-1,4-naftoquinona)



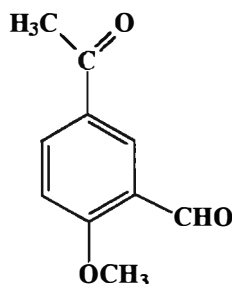
Esta sustancia que se encuentra en las hojas, por efecto de las lluvias pasa al suelo atacando a plantas del grupo de las gramíneas, tomates, patatas, etc. Esta sustancia además, no sólo ataca a otras plantas, sino que también tiene acción sobre pequeños animales en los que produce un efecto sedante, asimismo actúa sobre el crecimiento de hongos y bacterias. Se ha encontrado en altas concentraciones en las raíces y también en las hojas donde no se encuentra en forma de juglona, sino como **1-glicosiloxi-4,5-dihidroxinaftaleno**, que es un glicósido lábil que libera el 1,4,5-trihidroxinaftaleno que se oxida fácilmente a juglona:



Proebsting y Gilmore estudiaron la relación entre la dificultad del establecimiento de melocotoneros en viejos huertos dedicados al cultivo de dicha especie con la presencia de sustancias tóxicas en el suelo, tras eliminar otras posibles causas del fenómeno tales como las deficiencias nutricionales u organismos patógenos, también se encontró toxicidad en suelos a los que se añadían extractos alcohólicos de

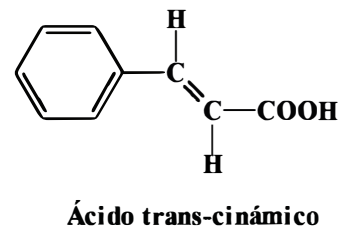
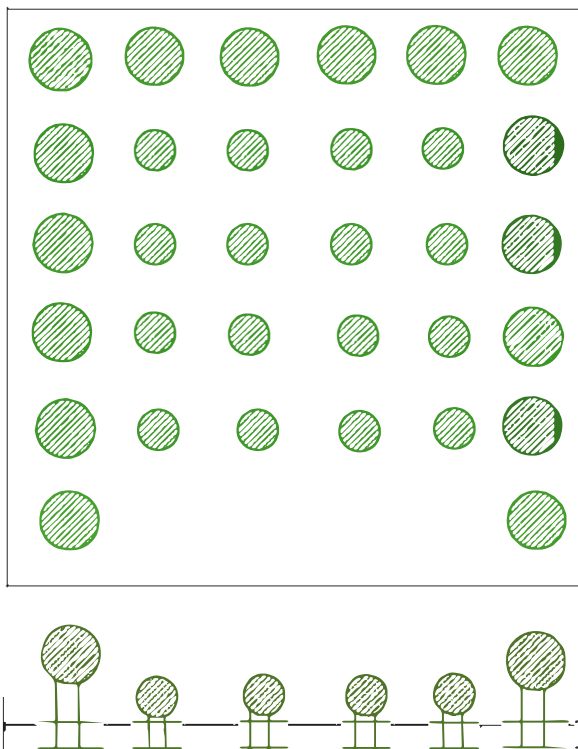
raíces o directamente raíces o corteza de raíz, impidiendo el crecimiento de las plántulas.

Posteriormente Went investigó las relaciones entre arbustos y ciertas plantas anuales del área de California, encontrando que estas presentaban en casos asociaciones positivas, en otros negativas y en otros neutras frente a la presencia de diversos arbustos, en particular la *Encephalia farinosa*, achacando la ausencia de determinadas especies herbáceas bajo esta planta a productos tóxicos que eran excretados por sus raíces. Fueron Gray y Bonner quienes encontraron una sustancia tóxica (3-acetil-6-metoxibenzaldehído) en la hoja de *E. farinosa*.



3-acetil-6-metoxi-benzaldehído

Bonner y Galston observaron una mayor altura en los bordes que en el centro de una plantación de *Parthenium argentatum* en California, a pesar de suministrar un mayor riego o fertilización mineral; por otra parte, raíces de plantas adyacentes no se entrecruzan, y raramente aparecen plántulas creciendo bajo *P. argentatum* adultos y sí bajo otro tipo de arbustos; además, lavados de tiestos con esta especie inhibieron el crecimiento de plántulas de la misma especie, mientras que por el contrario no mostraron ningún efecto sobre plántulas de tomate.



Se asocio la actividad alelopática al ácido trans-cinámico, el cual era exudado por las raíces del *P. argentatum*, inhibiendo el desarrollo de las otras.

Mencionar finalmente el trabajo desarrollado por Muller y colaboradores, que ha trabajado fundamentalmente sobre arbustos de la zona desértica de California haciendo consideraciones tanto ecológicas como evolutivas, en el ecosistema denominado *Chaparral*.

En California, la asociación vegetal conocida como “*soft chaparral*”, entre cuyas especies se encuentran, *Salvia leucophylla* y *Artemisia californica*, los principales agentes químicos que se emiten en gran cantidad son terpenos volátiles, los cuales se fijan al suelo durante los periodos de sequía por adsorción del estado gaseoso, lo cual determina que alrededor de estas poblaciones se formen zonas peladas de varios metros, debido fundamentalmente a que estos terpenos actúan sobre las gramíneas.

La otra forma de agrupamiento conocida como “*hard chaparral*”, esta constituida fundamentalmente por *Adenostoma fasciculatum*, *Arctostaphylos glauca* y *A. glandulosa*, las cuales excretan unos productos fenólicos que al ser solubilizados por las lluvias pasan al suelo impidiendo el desarrollo de las hierbas.

Este efecto se ha comprobado, ya que cuando se producen incendios se queman este tipo de terpenos, con lo cual limpia el suelo de posibles agentes alelopáticos, permite que puedan volver a desarrollarse las gramíneas y otras plantas herbáceas. Pero a medida que empieza a desarrollarse el chaparral se vuelve a poner en marcha el proceso alelopático.

CONCEPTO DE ALELOPATIA.

El primero en utilizar el término alelopatía fue Molisch, quién lo definió como *“las interacciones bioquímicas entre todo tipo de plantas, incluyendo microorganismo”*. Los microorganismos se tienen en cuenta pues son los encargados de alterar la composición de las sustancias presentes en el suelo, ya que poseen la capacidad de metabolizar los productos alelopáticos, sintetizando otros cuya acción puede ser muy diferente a la de las sustancias originales. De hecho se puede decir que la acción de los microorganismos, junto a los factores meteorológicos, es el principal agente liberador de las sustancias fitotóxicas de la hojarasca, si bien toman parte también en su inactivación.

Posteriormente Rice se desvía ligeramente de esta definición, refiriéndose el término a cualquier daño directo o indirecto producido por una planta sobre otra a través de compuestos químicos excretados al medio ambiente, eliminando todo efecto positivo o estimulante. Pero como el efecto de un compuesto determinado puede ser de inhibición o de estimulación según su concentración en el medio, pueden también ser efectos sinérgicos o antagónicos, etc., el propio Rice retoma la definición dada por Molisch y enuncia la alelopatía como *“todo efecto directo o indirecto que una planta produce sobre otra, incluyendo a microorganismos, a través de compuestos químicos liberados al medio ambiente”*.

Esta definición es la más comúnmente aceptada por la mayoría de los investigadores. Otros autores amplían el significado del término alelopatía a otras interacciones bioquímicas, incluyendo animales; en cambio otros lo recortan al suprimir los efectos intraespecíficos, que sí se hallan contemplados(y cada vez más en la práctica) en la definición de Rice. A los compuestos químicos responsables de los

fenómenos alelopáticos se les conoce como toxinas, fitotoxinas, agentes aleloquímicos o agentes alelopáticos o incluso, antibióticos o venenos.

Etimológicamente la palabra **alelopatía** significa “dañar a otro”, por esta razón se suelen asimilar los efectos alelopáticos con la competición, por lo cual se podría considerar a la alelopatía como un fenómeno competitivo más. Los fenómenos de competición se pueden subdividir en dos clases:

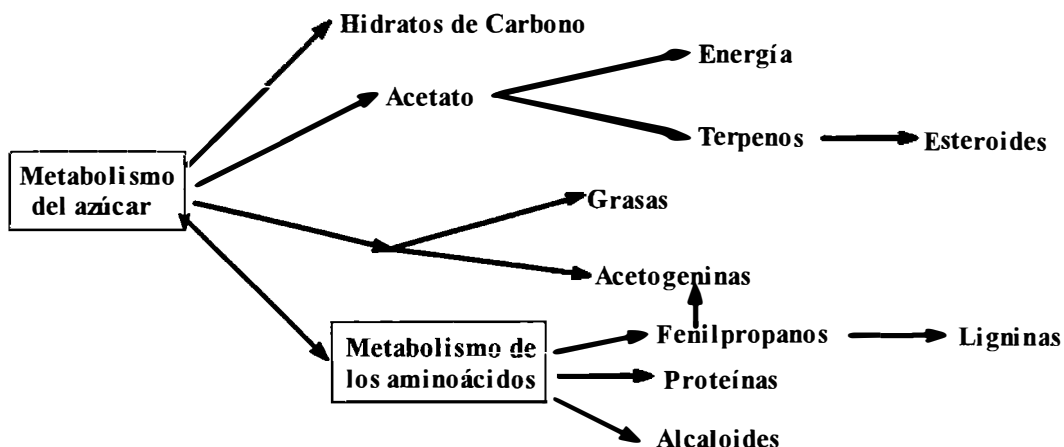
- *Competición de explotación.*- Es la habilidad para captar los recursos limitados.
- *Competición por interferencia.*- El resto.

Los fenómenos competitivos producidos por medio de efectos sobre otros seres vivos a través de sustancias químicas liberadas al medio ambiente pertenecen claramente a este segundo tipo. En consecuencia se puede considerar la alelopatía como un tipo de competencia por interferencia de carácter pasivo.

Las interacciones entre muchas plantas y agentes infecciosos han sido investigadas para conocer los mecanismos de síntesis y acumulación de fitoalexinas, así como el papel que estas puedan jugar como inhibidoras del crecimiento y desarrollo de agentes infecciosos. Así, Muller y Chou definen las fitoalexinas como antibióticos producidos como resultado de la interacción de dos sistemas metabólicos diferentes, el huésped y el parásito, y que inhiben el crecimiento de los microorganismos patógenos de las plantas. Han sido precisamente este tipo de investigaciones las que han puesto de manifiesto la importancia de los compuestos de naturaleza fenólica.

Significado Ecológico y Evolutivo de la Alelopatía.

El papel que desempeñan numerosos metabolitos secundarios presentes en las plantas permanece aún sin esclarecer, lo cual es motivo de interés tanto para ecólogos como para fisiólogos vegetales. Los metabolitos más frecuentes en las plantas se pueden observar en la siguiente figura:



Sobre las numerosas sustancias metabólicas secundarias de utilidad desconocida para la planta existen dos puntos de vista principales:

- Los que consideran que son simplemente sustancias de desecho sin función alguna.
- Los que consideran que cumplen funciones aún no conocidas, pero que no es justificable el esfuerzo metabólico que realizan las plantas para producirlas como para considerarlas sustancias sin utilidad.

Algunos investigadores como Swain plantean que si los agentes fitotóxicos fueran desechos metabólicos secundarios de otras vías, serían relativamente simples, serían estables, tendrían bajas tasas de renovación y serían probablemente uniformes en la mayoría de las plantas y poco cambiantes en el curso de la evolución. Por otro lado Stowe y Kil teniendo en cuenta la formación de fenoles y terpenos, que como veremos son los compuestos que más se caracterizan por ser fitotóxicos, llegan a la conclusión de que no parecen productos intermedios, sino productos finales que requieren un importante gasto metabólico en diversas vías metabólicas, así que las plantas que los excretan efectúan un importante trabajo para producirlos.

En lo que respecta a la alelopatía ambas tendencias son contempladas. En todo caso, las sustancias con capacidad alelopática, sean metabolitos sin utilidad o con algún uso originariamente positivo para la planta como mecanismo de defensa frente a herbívoros y fitófagos o como resistencia frente a enfermedades, son productos que muestran toxicidad elevada para la propia planta.

La planta ha de evitar la autotoxicidad que podrían producirle las sustancias que ella misma sintetiza. Para ello existen una serie de mecanismos, incluyendo procesos de

compartimentalización, de inactivación o de liberación. De esta manera, algunos compuestos tóxicos se acumulan en las vacuolas, evitando de esta manera dañar los contenidos citoplasmáticos. En otros casos se forman polímeros no tóxicos, como ligninas, resinas y gomas o incluso cristales, los cuales se liberarían al morir la planta. También se pueden presentar en forma de glucósidos y su acumulación en pelos glandulares.

Finalmente, también se pueden eliminar los productos autotóxicos por envío al medio mediante lavado, exudación, volatilización, etc., o situándose en órganos caedizos. En esta última circunstancia es de señalar la gran cantidad de sustancias fenólicas que existen en las hojas que han caído de forma natural, así como la acumulación de fitotoxinas que a menudo aparecen en pétalos caedizos. También es de destacar la diferencia en cuanto a composición química, entre órganos escindidos manualmente y órganos caídos.

Como consecuencia de estos procesos, los productos tóxicos se liberan en el medio ambiente, donde ejercerán su acción. Es fácil comprender, que así puede ejercerse una acción alelopática sobre otros vegetales y, aún con el propósito originario de evitar la autotoxicidad, obtener de esta manera una ventaja adaptativa frente a las plantas competidoras (que podrían resultar más dañadas por los metabolitos de la planta productora que ella misma), como participar en otros procesos ecológicos no competitivos, favoreciendo una determinada rizosfera o el crecimiento de plantas simbióticas, etc.

Así pues, según Muller, la acción primordial de la liberación de agentes alelopáticos al medio sería evitar la autotoxicidad y de forma secundaria la planta emisora conseguiría una ventaja adaptativa. De acuerdo con este planteamiento, se podrá comprender que plantas que han evolucionado conjuntamente sean resistentes a los compuestos potencialmente fitotóxicos, mientras que plantas que sean originarias de diferentes ecosistemas sean más susceptibles unas a las fitotoxinas que producen las otras.

Por otra parte, es un hecho generalmente reconocido que las regiones áridas y semiáridas contienen una inusual proporción de plantas altamente aromáticas, que producen intermediarios metabólicos de naturaleza terpenoide. Inversamente, los climas húmedos soportan vegetaciones ricas en especies cuyos metabolitos secundarios poseen

naturaleza fenólica. Esto favorece la eliminación de los tóxicos, ya que los terpenos se volatilizan rápidamente en una atmósfera seca y caliente y los fenoles son muy hidrosolubles. Hay algunas excepciones a este modelo, como son los casos de terpenos aislados en las resinas de coníferas en climas húmedos, y la de fenoles en órganos caedizos de leguminosas de zonas áridas. Ejemplo de esto lo tenemos en el caso del *Eucalytus globulus* árbol proveniente de zonas húmedas en que se han detectado fenoles fácilmente solubles, y el caso del *Eucalytus camaldulensis*, que procedente de zonas áridas, produce compuestos fenólicos que no son lavables y sólo se liberan cuando las hojas caen al suelo.

Teniendo en cuenta todos estos factores podríamos considerar que la alelopatía ha de desempeñar un papel importante en la evolución vegetal, así como en la estructura y dinámica de las comunidades, con profundas implicaciones en la sucesión, especialmente de especies arbóreas sobre las especies de menor porte de su sotobosque, con lo que se consigue a veces una distribución en mosaico, con distintas comunidades asociadas a las especies arbóreas dominantes, aun cuando estas suministren iguales cantidades de luz, agua o nutrientes.

Características de la Alelopatía.

De acuerdo con las consideraciones que hemos expuesto, la alelopatía debe ser un fenómeno ampliamente extendido, pero no debe ser un fenómeno de carácter universal, ya que cabe esperar que plantas que hayan evolucionado conjuntamente se hayan adaptado a sus correspondientes emisiones de metabolitos.

Por otro lado, existe una enorme variedad de formas de emitir las toxinas, entre las que se incluyen:

- Exudación de compuestos por la raíz.
- Lixiviación de partes aéreas.
- Descomposición de restos vegetales.
- Liberación de compuestos volátiles y de compuestos orgánicos a través de semillas y frutos.

Todos estos factores están influenciados en gran medida por distintos parámetros medioambientales y la acción de los microorganismo.

Asimismo, los agentes alelopáticos hasta ahora encontrados pertenecen a distintos grupos según su naturaleza química, todos ellos considerados en general como metabolitos intermediarios o subproductos.

Además se ha encontrado una gran variedad de efectos fisiológicos o modos de acción de las toxinas, como cabría esperar dada su variedad en cuanto a naturaleza química.

Otra característica es que se puede intentar extrapolar el significado de la alelopatía en las comunidades vegetales. Puede considerarse en general como un complemento de otras capacidades competitivas, teniendo en cuenta que no siempre actúa en el sentido de competición, así Carnahan y Hull por un lado y Speer y Turner por otro creen que una combinación del proceso alelopático y la competencia de otro tipo pueden causar un efecto sinérgico que exceda del de cada uno por sí solo. También conviene señalar que una pequeña reducción en algunos procesos fisiológicos por medio de un agente alelopático puede colocar a una determinada planta en desventaja frente a plantas con la que ya podría haber entrado en competencia por otros caminos.

En este sentido es interesante el hecho de que la producción de fitotoxinas se incrementa siempre que la planta se encuentra sometida algún tipo de tensión. También puede jugar un papel importante en la delicada fase de establecimiento de las plántulas, cuando estas son más vulnerables. Por ello, resultarán más frecuentes los efectos sobre anuales o en la regeneración de plantas perennes que sobre plantas perennes adultas.

Como ya se ha señalado, la competencia alelopática es un fenómeno de interferencia de carácter pasivo y, como todos los fenómenos de interferencia, tiende a producir una selección, además de que siempre existe el problema de la posible autoinhibición.

Otro aspecto es que la respuesta de las plantas receptoras de los agentes aleloquímicos es selectiva, es decir, no todas reaccionan de la misma manera, pudiendo resultar estimulante para una determinada especie, lo que para otra es dañino.

Como consecuencia la alelopatía influirá en los patrones de distribución de las especies. Este efecto será tanto más acusado cuanto más dominante sea la planta, y si esta es una especie arbórea (que llevará un cortejo de especies asociadas) provocará un modelo de distribución en mosaico de elevada complejidad. En este sentido Muller señala que dos especies arbóreas dominantes que dejen pasar igual porcentaje de luz y

suministren condiciones similares de humedad, temperatura y demás condiciones ambientales en su sotobosque pueden, por las diferentes sustancias químicas que liberen al medio, llevar asociados dos conjuntos de especies acompañantes totalmente diferentes. Esto puede llevar a una elevación de la diversidad. Según Whittaker la alelopatía puede influir en la diversidad en dos sentidos: en el caso de favorecer un incremento de dominancia con vigorosos efectos alelopáticos, disminuye la diversidad; por el contrario, la variedad de las adaptaciones químicas parte de la base de la elevación de la diversidad.

Considerando lo dicho anteriormente, se puede comprender que la alelopatía puede influenciar la sucesión, tanto variando la velocidad como acelerando la invasión de una planta dominante y saturando su reemplazamiento, o incluso cambiando la misma dirección de dicha sucesión.

Por último, como ya hemos señalado, la alelopatía es un factor evolutivo más, y por lo tanto juega un papel importante en los procesos de evolución conjunta. De hecho, se puede decir que la evolución de las poblaciones debe estudiarse sobre la base de la consideración de la complejidad de las interacciones que conducen a equilibrios.

De todos es conocida la acción de los *Eucaliptos* sobre otras especies vegetales, inhibiendo su crecimiento y llegando incluso a evitar su desarrollo. Sin embargo, en Australia se ha comprobado que no sucede así, lo cual indica de alguna manera las posibilidades de adaptación de las especies.

Otro caso que ilustra de alguna manera la complejidad de las interacciones es el caso de la *Hyoseris scabra* que es una especie de la familia de las compuestas, la cual puede crecer en presencia de la cebolla *Allium chamaemoly*, pero para ello requiere la presencia de una tercera especie, *Bellis annua*.

VIAS DE LIBERACIÓN DE LOS COMPUESTOS ALELOPÁTICOS.

Los metabolitos implicados en los procesos alelopáticos, se liberan al medio por los siguientes procedimientos:

➤ **Exudación de compuestos liberados por la raíz**

Se consideran como exudados a los productos liberados al medio por raíces de plantas sanas e intactas. La influencia de los exudados en los fenómenos alelopáticos puede ser muy importante, ya sea mediante la actuación sobre los microorganismos edáficos o por su influencia directa sobre otras plantas. Entre los compuestos orgánicos encontrados en los exudados tenemos: carbohidratos, aminoácidos, ácidos orgánicos, nucleótidos, flavonas, enzimas y vitaminas.

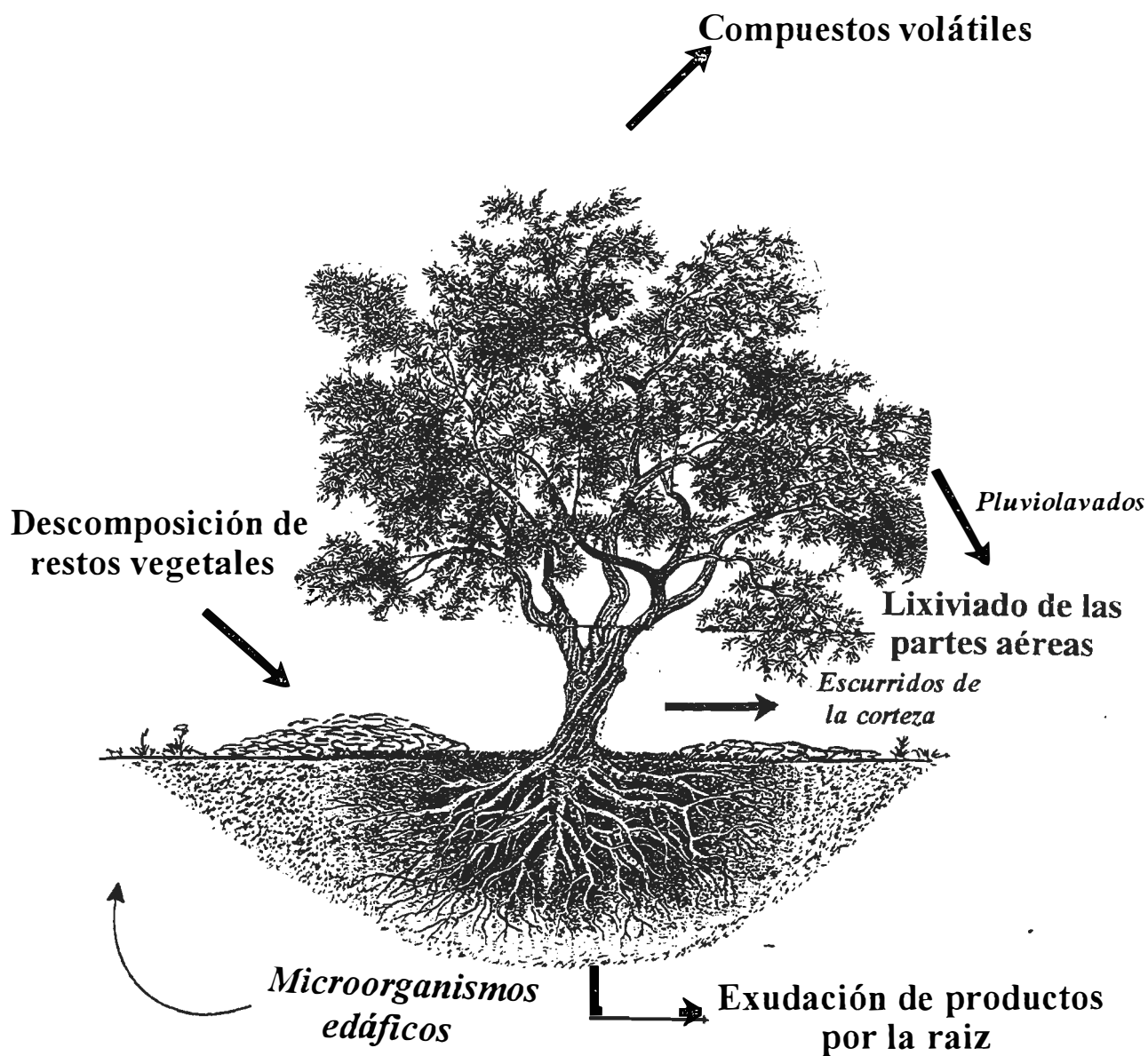
La exudación a través de la raíz depende de la actividad de crecimiento o desarrollo de la misma, que a su vez esta condicionada por la edad de la planta, temperatura ambiental, disponibilidad hídrica y fase del ciclo biológico en que se encuentra.

➤ **Lixiviación de partes aéreas.**

Consiste en la pérdida de sustancias en la parte aérea de una planta debida fundamentalmente a la acción de la lluvia, rocío y la niebla. Los lugares donde se produce esta pérdida por lavado son: hidatodos, plasmodesmos, ectodesmos, orificios, cutículas, neumatodos, etc. A su vez los principales productos que se obtiene en la lixiviación son: iones inorgánicos, polialcoholes, ácidos orgánicos y compuestos pécticos.

La cantidad y la calidad de las sustancias lixiviadas vienen determinadas por factores internos y externos. Entre los factores internos tenemos el tipo y naturaleza de las plantas, características de las hojas, edad fisiológica de los tejidos foliares, estado nutricional de la planta y desordenes fisiológicos. Entre los factores externos están la temperatura, la luz, duración del periodo de lavado, intensidad y cantidad de la precipitación, heridas y nutrición en el medio vascular.

La tasa de sustancias lixiviadas de las plantas es función del tiempo de lavado más que de la intensidad de la lluvia, de tal forma que una lluvia muy suave puede eluir más cantidad de sustancia que una lluvia de gran intensidad que descargue en un intervalo de tiempo más corto (algunos autores como Turner y Quarterman encuentran que lluvias escasas son suficientes para lixiviar inhibidores en concentraciones efectivas).



Vías de liberación de agentes aleloquímicos

La cantidad de sustancias que una precipitación puede lixiviar esta a su vez influenciada por los periodos anteriores de lavado, en el sentido de que periodos de sequedad permiten acumular toxinas fácilmente lavables por la primera lluvia, mientras que por el contrario, periodos de lavado anteriores disminuyen la efectividad del lavado.

➤ **Descomposición de restos vegetales.**

Los residuos de plantas constituyen un importante componente del suelo ya que en el proceso de su descomposición se pueden liberar o sintetizar sustancias fitotóxicas, de forma que se ha llegado a postular como la mayor fuente, en general, de sustancias alelopáticas efectivas.

La toxicidad de estas sustancias existentes en el suelo va a depender de la naturaleza del mismo y de las condiciones (por encharcamiento o aireación) en que se realiza el proceso de descomposición, resultando generalmente una toxicidad mayor en condiciones de anaerobiosis.

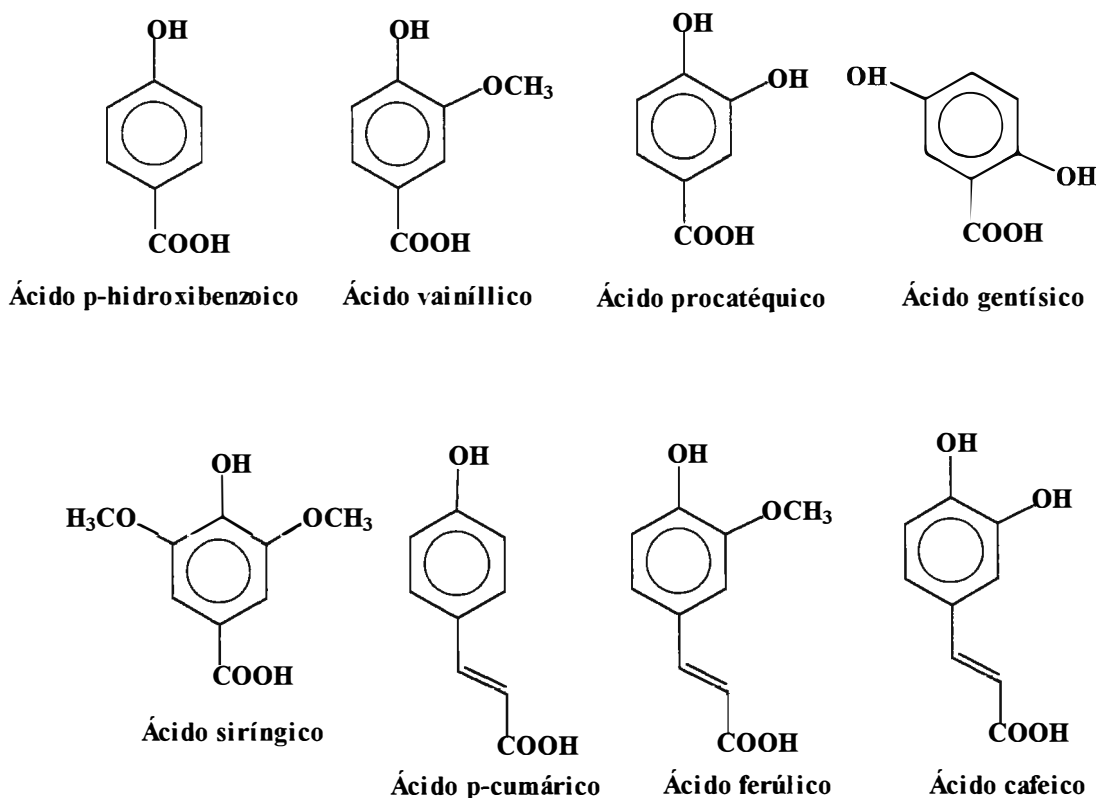
➤ **Liberación de compuestos volátiles.**

Las plantas liberan sustancias volátiles tales como CO₂, etileno y terpenos, mediante los cuales actúan de manera importante en el crecimiento y desarrollo de las plantas de su entorno próximo. Los compuestos volátiles se liberan principalmente por las hojas y el rocío o la lluvia pueden condensarlos, por lo que también aparecen en el suelo y permanecer allí durante largos periodos de tiempo.

TIPOS DE SUSTANCIAS IMPLICADAS EN PROCESOS ALELOPÁTICOS.

Se puede considerar que los compuestos fenólicos son uno de los grupos con capacidad alelopáticas mejor estudiados y de los que se pueden encontrar ejemplos claros, de hecho, han sido identificados más a menudo como responsables de efectos fitotóxicos que cualquier otro tipo de sustancias. La importancia de este grupo no debe ser exagerada por el hecho de que a menudo hayan sido los primeros e incluso los únicos metabolitos secundarios encontrados por el ecólogo químico o el fisiólogo vegetal que investiga alelopatía. Estos fenoles se suelen encontrar siempre que se analiza una planta o un suelo. Así, por ejemplo, los ácidos gentísico y p-

hidroxibenzoico han aparecido en el 97% de las especies ensayadas, y también aparecen muy frecuentemente los ácidos p-cumárico, protocatéquico, ferúlico y cafeico. Por otro lado los ácidos vanílico y sirínico están presentes universalmente en las plantas con lignina.



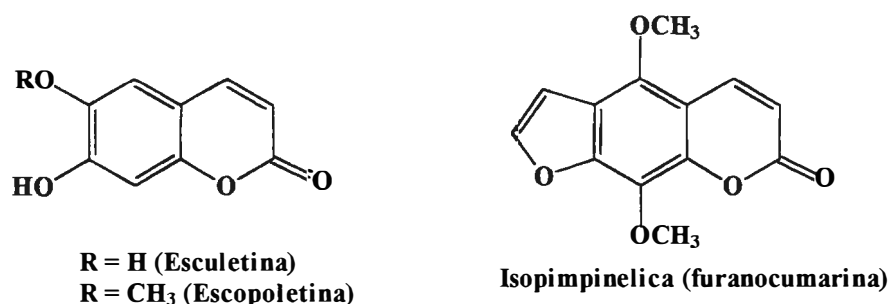
Los fenoles suelen cumplir una serie de funciones en la planta, tales como regulación hormonal, resistencia a patógenos o detención de herbívoros, y servir como precursores de otros compuestos. En general estas sustancias no suelen ser tóxicas para las plantas que las producen y esto puede ser debido a que existen en las plantas no como tales sustancias tóxicas sino como precursores glicosídicos, que se acumulan en las vacuolas o en la corteza. No obstante, se han detectado algunos casos de autointoxicación por sus propios productos en algunas poblaciones.

La concentración de compuestos fenólicos en las plantas está determinada por diversos factores. Así, parece ser que todas aquellas circunstancias que provocan una situación de tensión en la planta hacen incrementar la producción de compuestos fenólicos, lo cual lleva consigo que una planta en situación de competencia producirá

más compuestos fenólicos y los liberara al medio, para de esta manera adquirir cierta ventaja sobre sus competidores.

Los fenoles son hidrosolubles y se han encontrado efectos alelopáticos a través de pluviolavados incluso por rocío. También pueden aparecer en el suelo por descomposición microbiana de residuos vegetales. Estos tipos de fenoles a su vez también pueden ser metabolizados por bacterias del suelo y transformados en quinonas, productos que como hemos señalado son muy reactivos frente a ciertos constituyentes de las células como es el caso de los grupos amino de las proteínas. Asimismo se encuentran numerosos casos de presencia en plantas superiores de polifenoles con incidencia alelopática.

También se citan como productos que presentan capacidad alelopática las cumarinas, como son la esculetina y la escopoletina. Así, la escopoletina se presenta en una amplia variedad de plantas, como es el caso de la avena acumulándose en sus raíces y que inhibe el crecimiento del girasol.



Este tipo de compuestos son particularmente abundantes en las *Umbelíferas* y las *Rutáceas* en las cuales se encuentran las estructuras más complejas. Se ha encontrado que este tipo de compuestos tienen propiedades antifúngicas, ya que actúan inhibiendo el crecimiento de los hongos y además pueden actuar como fitoalexinas. Asimismo tanto las cumarinas como las furanocumarinas suelen ser unos potentes inhibidores de la germinación, así por ejemplo, tres furanocumarinas del *Thamnosma montana* (Rutaceae) son responsables de la supresión del crecimiento y toxicidad de las semillas de tomate.

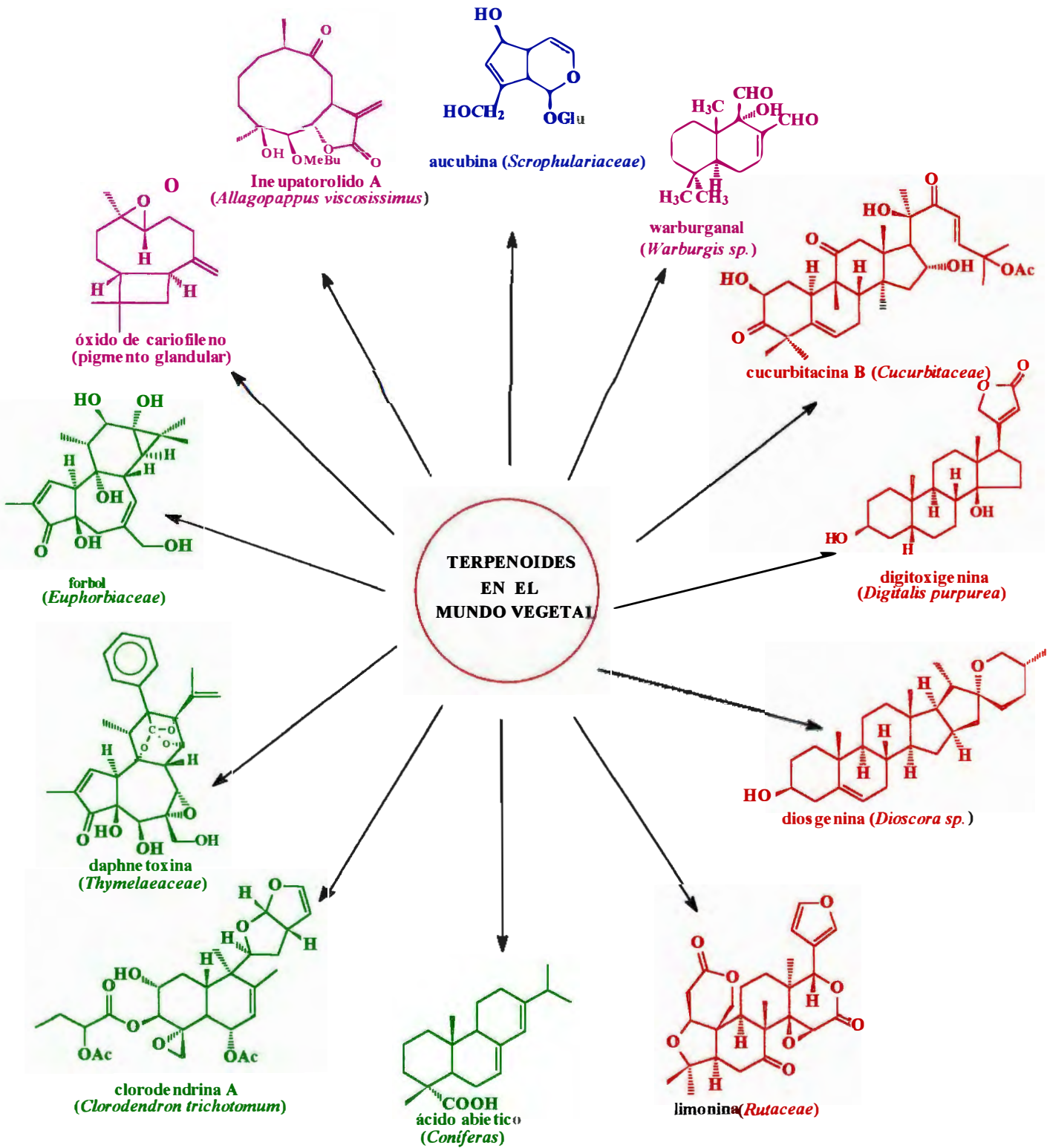
Otro grupo de sustancias responsable de numerosos fenómenos de interacción alelopática son los terpenoides. La distribución de los terpenoides que juegan un papel destacado en las plantas como defensa contra herbívoros, la podemos resumir en la siguiente tabla:

Principales clases de terpenoides que desempeñan un papel importante en la defensa contra herbívoros.

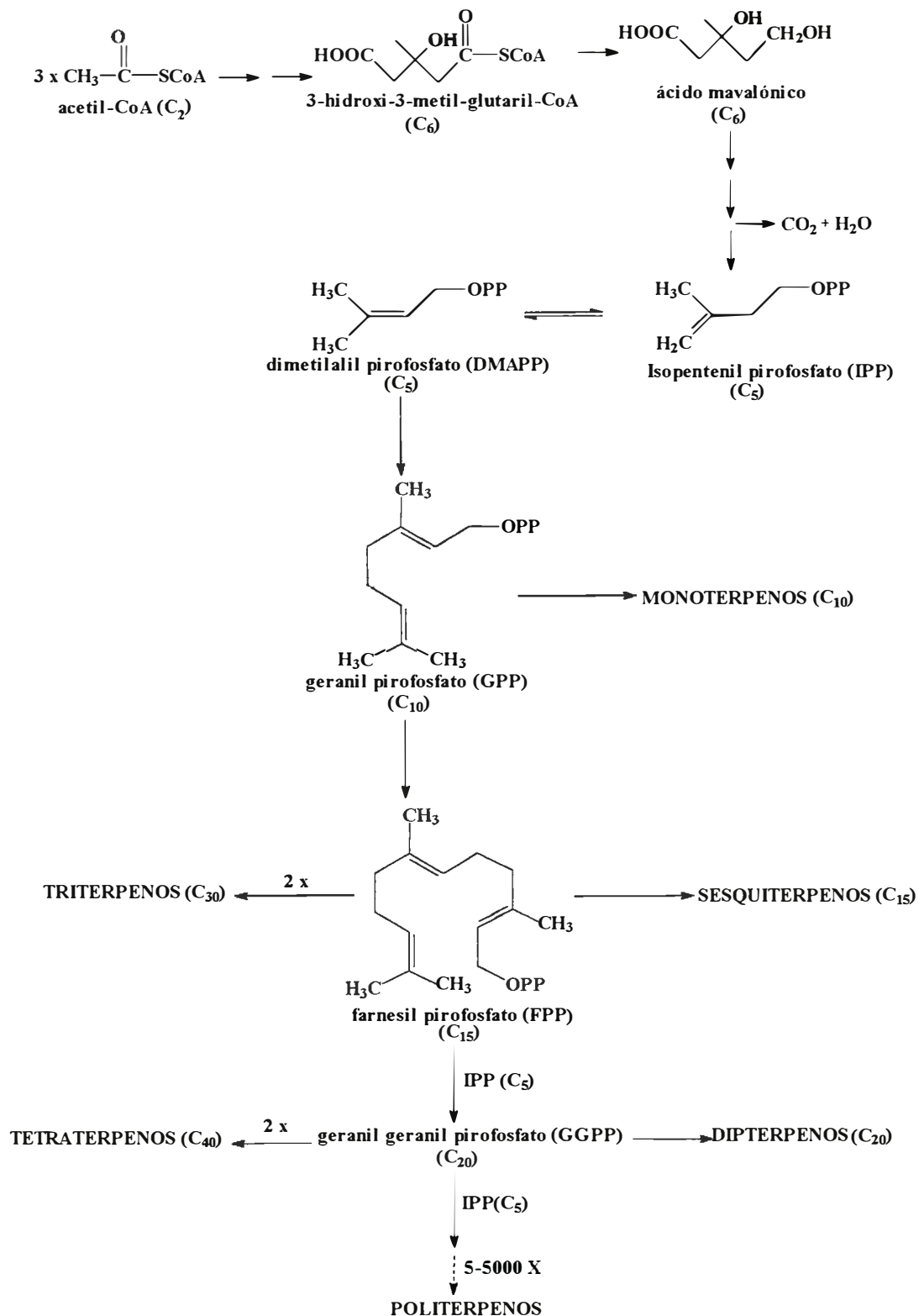
Compuestos	Tipo	Número estructuras conocidas	Distribución en Plantas vasculares
Iridoides	Monoterpenos	300	Angiospermas, Rubiaceae, Gentianaceae, Scrophulariaceae
Otros	Monoterpenos	700	Coníferas, Rutaceae, Lamiaceae, Asteraceae.
Lactonas sesquiterpénicas	Sesquiterpenos	3.500	Predominantes en Asteraceae.
Otros	Sesquiterpenos	3.000	Ampliamente distribuido
Clerodanos	Diterpenos	400	Predominan en Lamiaceae, Verbenaceae, Asteraceae
Tiglicianos y dafnanos	Diterpenos	100	Euphorbiaceae y Thymelaceae
Otros	Diterpenos	2.500	Ampliamente distribuido.
Cardenolidos	Triterpenos	150	Dispersos en Angiospermas y bien conocidos en Apocynaceae, Asclepiaceae, Scrophulariaceae.
Cucurbitacinos	Triterpenos	20	Predominantemente en Cucurbitaceae
Limonoides	Triterpenos	300	Cneoraceae, Meliaceae, Rutaceae.
Quasinoides	Triterpenos	200	Simaroubaceae
Fitoecdisteroides	Triterpenos	70	Amplia distribución en Angiospermas, gimnospermas.
Saponinas esteroidales y tripterpenicas	Triterpenos	1.200	Ampliamente distribuidas en Angiospermas y bien conocidas en Cariofilaceae, Fabaceae, Sapindaceae, Liliaceae, Dioscoraceae.
Otros	Triterpenos	1500	Ampliamente distribuidos.

Los terpenoides se clasifican en función de las unidades básica de cinco carbonos (isopreno) presentes en su estructura. Los terpenoides de 10 carbonos correspondientes a dos unidades de C_5 se denominan *monoterpenos*, mientras que los terpenoides de 15 carbonos (3 unidades C_5) son los *sesquiterpenos*, y los de 20 unidades (4 unidades C_5) son los *diterpenos*. Los terpenoides con más carbonos son los *triterpenos* (30 carbonos), *tetraterpenos* (40 carbonos) y en general *politerpenos* [$(C_5)_n$ átomos de carbono donde $n > 8$].

Leyenda: **Monoterpenos**
Sesquiterpenos
Diterpenos
Triterpenos

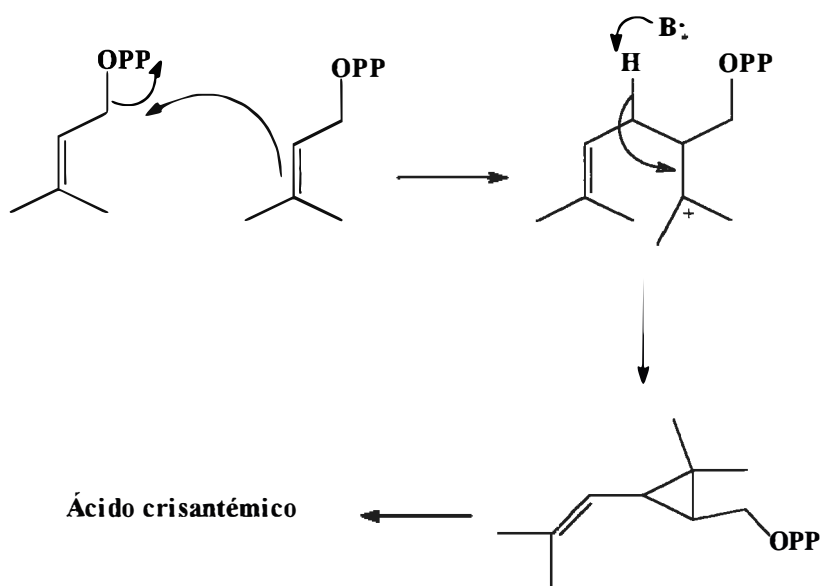


La unidad de cinco carbonos de los terpenoides son sintetizadas por la *vía sintética del ácido mevalónico*. En este proceso reaccionan tres moléculas de acetil coenzima A (acetil-CoA) a partir del cual se obtienen los diferentes tipos de terpenoides, como se observa en la siguiente esquema:



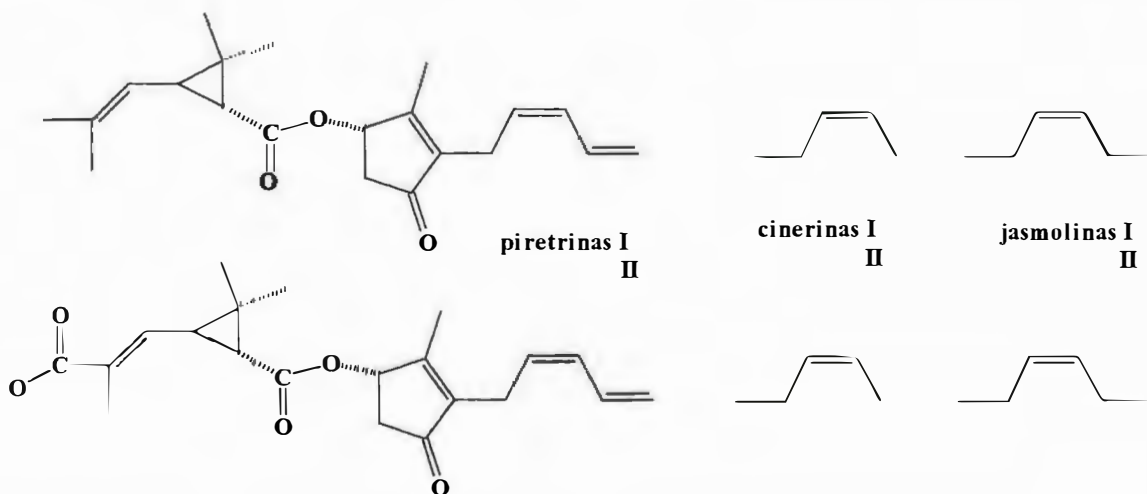
Se ha demostrado que los monoterpenos actúan como toxinas, repelentes fagocitarios y repelentes a la puesta de huevos de una amplia variedad de insectos, por lo cual juegan un papel importante en los mecanismos de protección de las plantas frente al ataque de los insectos. Dentro de las toxinas más conocidas entre los monoterpenos están los piretroides o piretrinoides, que son un grupo de ésteres de monoterpenos que se encuentran en las hojas y las flores de ciertas especies de *Chrysanthemum*.

Los piretroides son neurotóxicos cuyo primer objetivo es el canal de sodio de las proteínas de las membranas nerviosas. Los piretroides actúan provocando una actividad repetitiva en los nervios en lugar de los simples impulsos que se producen normalmente, de esta manera originan una alteración total del sistema nervioso, ocasionando hiperactividad, descoordinación de movimientos y parálisis. Fotoinestables, estos insecticidas no se pueden almacenar durante periodos prolongados y su eficacia esta limitada en el tiempo. Son tóxicas para animales de sangre fría como peces, batracios, insectos. Así en el caso de los insectos les provoca un aturdimiento muy rápido, cayendo al suelo, fulminado. Estos productos son metabolizados por los insectos y pierden su toxicidad por oxidación. Esencialmente son ésteres del ácido crisantémico (pelitres), cuya utilización ya era conocida en la antigüedad como es el caso del pelitre del Cáucaso (*Chrysanthemum coccineum* y *C. marshalii*) que se utilizaba contra los piojos. Estas sustancias se originan simplemente por la adición de dos moléculas de DMAPP según el siguiente esquema:



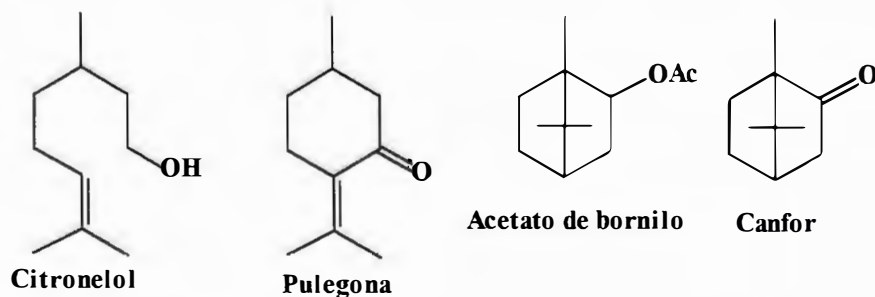
Para el hombre y animales domésticos, su toxicidad aguda es despreciable y su labilidad excluye la posibilidad de efectos acumulativos.

El término piretrinas designa generalmente una mezcla de seis ésteres:



Para limitar la reversibilidad del efecto de estos productos, las piretrinas se utilizan asociadas con moléculas llamadas *sinérgicas*, como el butóxido de piperonilo.

Otro monoterpeno que ha mostrado ser tóxico para los insectos, es el acetato de bornilo obtenido del Abeto de Douglas (*Pseudotsuga menziesii*), el cual reduce el crecimiento y la vida de las larvas de la oruga de los brotes de la picea occidental (*Christoneura occidentalis*, *Lepidoptera: Tortricidae*). Entre los muchos monoterpenos que actúan como repelentes fagocitarios de insectos está la pulegona de la menta poleo de Marruecos (*Mentha pulegium*). Como repelentes de la puesta de huevos tenemos el citronelol, obtenido de la esencia del geranio (*Pelargonium sp.*), el cual suprime la puesta de huevos de la cigarra *Amrasca devastans* (*Homoptera: Cicadellidae*).



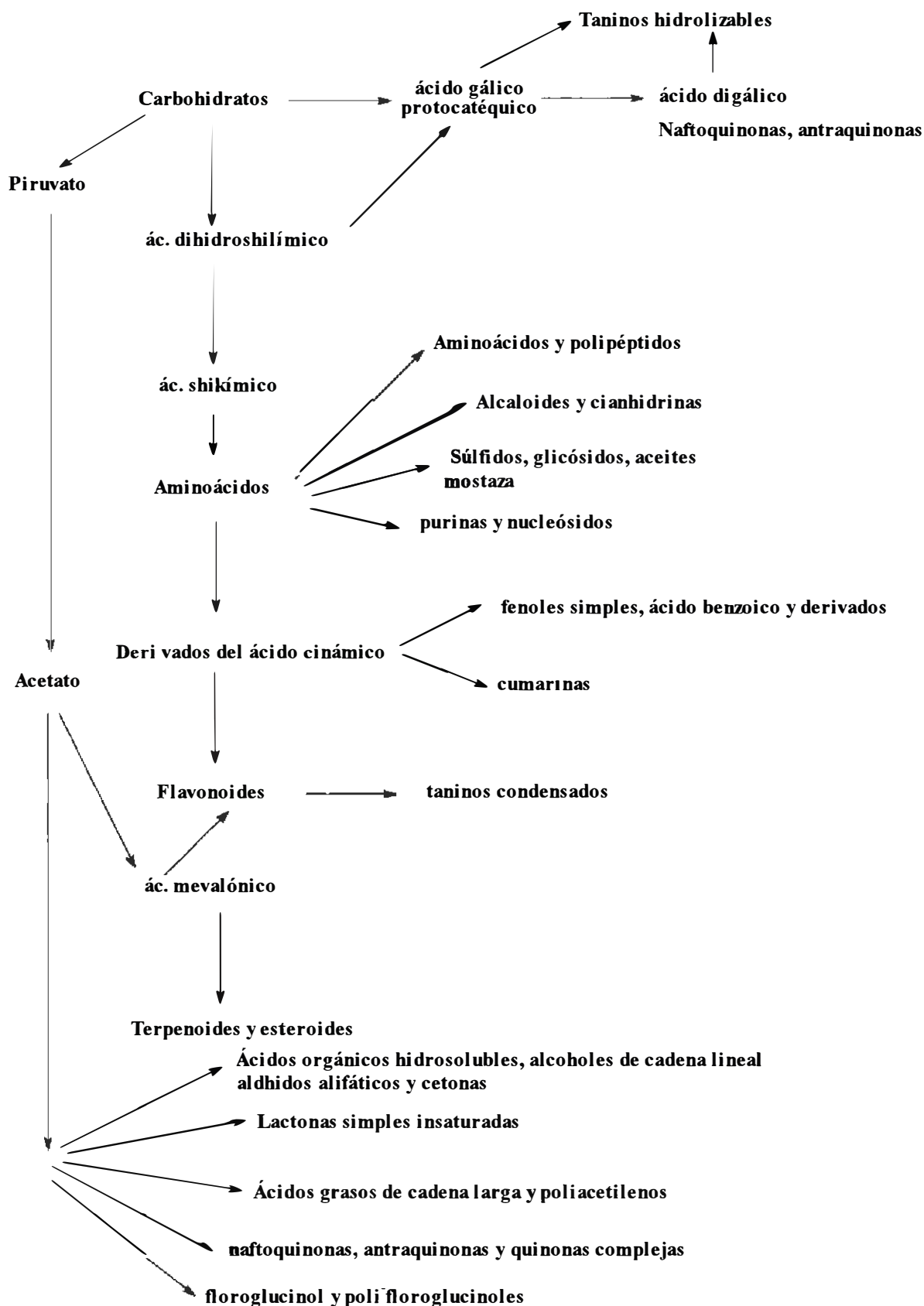
Muchos insectos poseen mecanismos metabólicos para destoxificar monoterpenos que le permiten comer partes de la planta que contienen estos compuestos sin sufrir aparentemente enfermedad. Los insectos herbívoros que se han especializado en unas determinadas especies de plantas a menudo emplean los terpenoides de sus plantas huésped con una ayuda para localizarlas. Los terpenoides actúan como señales distintivas para reconocer las plantas huésped, debido fundamentalmente a que muchas de estas sustancias presentan una distribución muy restringida entre las especies de plantas.

Otro tipo de compuestos dentro del grupo de los sesquiterpenos es el de las ***lactonas sesquiterpénicas*** las cuales se encuentran fundamentalmente en la familia de las Compuestas (*Asteraceae*) y que fueron conocidos como “principios amargos”. La característica más significativa de este tipo de compuestos es el sistema α -metilen- γ -lactona, por medio del cual el anillo lactónico puede experimentar reacciones de adición con grupos fenoles o aminos de proteínas, o bien ácidos nucleicos y enzimas, lo que le proporciona el carácter tóxico característico de la actividad biológica de estas sustancias. Asimismo se ha observado que dichas lactonas actúan como controladoras del crecimiento de otras especies y en mecanismo de defensa contra insectos y herbívoros.

En general podemos decir que han sido numerosos los compuestos identificados de plantas que parecen influenciar el desarrollo de otras: aminoácidos, azúcares, complejos enzimáticos, compuestos fenólicos, terpenos, cumarinas, flavonoides, compuestos gaseosos como etileno, anhídrido carbónico, etc.

Por último, hay muchos otros fenómenos alelopáticos de los cuales no se conoce cual es el agente químico que origina la interacción, aunque es de esperar que con el desarrollo de mejores técnicas de análisis se pueda mejorar el conocimiento de este campo, de forma que se puedan complementar los estudios actuales con métodos que permitan determinar las vías y tasas de salida al medio ambiente, las cantidades presentes en cada momento en el suelo, las tasas de absorción por parte de los organismos afectados y los métodos y tasas de descomposición e inactivación.

Rice propone la siguiente clasificación de los agentes aleloquímicos:



INTERACCIONES.

La Interacción insecto-planta es una consecuencia de las necesidades de la adaptación; la superposición de las atracciones y de las repulsiones, de lo posible y de lo prohibido, ha conducido a un agrupamiento de equilibrios complejos. Los ritmos condicionan la vida. Así, un retraso de una semana en la aparición de una especie vegetal puede llegar a ser un factor limitativo para el desarrollo de los insectos que de ella dependen. La necesidad de coincidencia espacial entre el huésped y el parásito conduce a veces a nuevas adaptaciones, por ejemplo, en el lepidóptero *Grapholita molesta*, las larvas de la primera generación viven sobre los brotes jóvenes de las rosáceas, pero las generaciones siguientes se desarrollarán sobre los frutos. La planta nutriente que a menudo sirve de lugar de puesta es al mismo tiempo punto de encuentro de los sexos. En algunas especies, la planta acelera la producción de feromonas sexuales en las hembras.

Interacción Planta-animal.

Aunque los aminoácidos son productos de los cuales se conoce principalmente su acción estructural constituyendo los pilares básicos de las proteínas animales y vegetales, se ha encontrado que ciertas plantas poseen aminoácidos no proteicos, los cuales emplean con fines defensivos contra los insectos y otros animales, así como contra el propio hombre. De hecho, aunque se conocen cerca de 300 aminoácidos naturales en los vegetales superiores, solamente una veintena son constituyentes normales de las proteínas. Así, en las leguminosas se conocen hasta cerca de 60 compuestos de este tipo no ligados a proteínas, muchos de los cuales pueden ser utilizados con fines defensivos contra los depredadores. En los hongos, estos aminoácidos a veces se unen en pequeños polipéptidos.

Dichos aminoácidos tóxicos suelen estar principalmente contenidos en las semillas. La razón de ello es una consecuencia de la lucha de la especie contra sus posibles enemigos (insectos, otros animales, hombre,...) de ahí que se presenten los medios defensivos en las formas de continuación de la especie. El modo de actuación de estas toxinas vegetales es muy similar para todas ellas. En esencia se trata de compuestos que tienen una estructura muy similar a los aminoácidos proteicos y que el

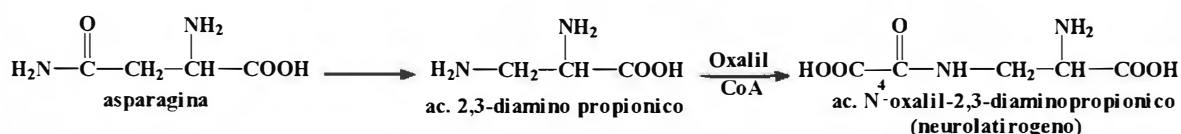
depredador confunde en su propio proceso de síntesis proteica. Como consecuencia, en el organismo del depredador se produce la aparición de proteínas anormales en el seno de los tejidos con un grado de funcionalidad estructural o metabólica considerablemente mermado frente al de las proteínas originales. En numerosos casos participan en el mantenimiento y en la supervivencia de la especie, actuando como inhibidores de la germinación de un polen extraño.

Entre dicho tipo de aminoácidos podemos destacar los llamados aminoácidos *latirógenos*, la mayor parte de los cuales están presentes en el género *Lathyrus*. Dichos aminoácidos se hallan estrechamente vinculados a la enfermedad conocida con el nombre de **neurolatirismo**, la cual ha causado estragos sobre todo en la cuenca mediterránea y en Asia Menor y que continúa siendo endémico en ciertas regiones de la India, en las que al no disponer de un surtido nutricional apropiado ha obligado a la ingestión desorbitada de leguminosas como base fundamental en su nutrición. Así en el caso de la Península, y sobre todo después de la guerra, la ingestión de altramuces (chochos) constituyó la principal fuente alimenticia para muchas personas.

En el hombre, el latirismo puede provocar la pérdida de la coordinación muscular, posteriormente parálisis progresiva de los miembros inferiores y, en algunos casos, la muerte. Este conjunto de lesiones está ligado a una lesión medular. En los animales, lo que se puede observar es un **osterolatirismo**, determinado por un conjunto de deformaciones de las intersecciones óseas, disyunciones ligamentosas, deformaciones del esqueleto, etc., conjunto de manifestaciones consecuentes a una alteración bioquímica de los constituyentes del colágeno, con una falta de cohesión entre la matriz del cartilago y las placas epifisarias.

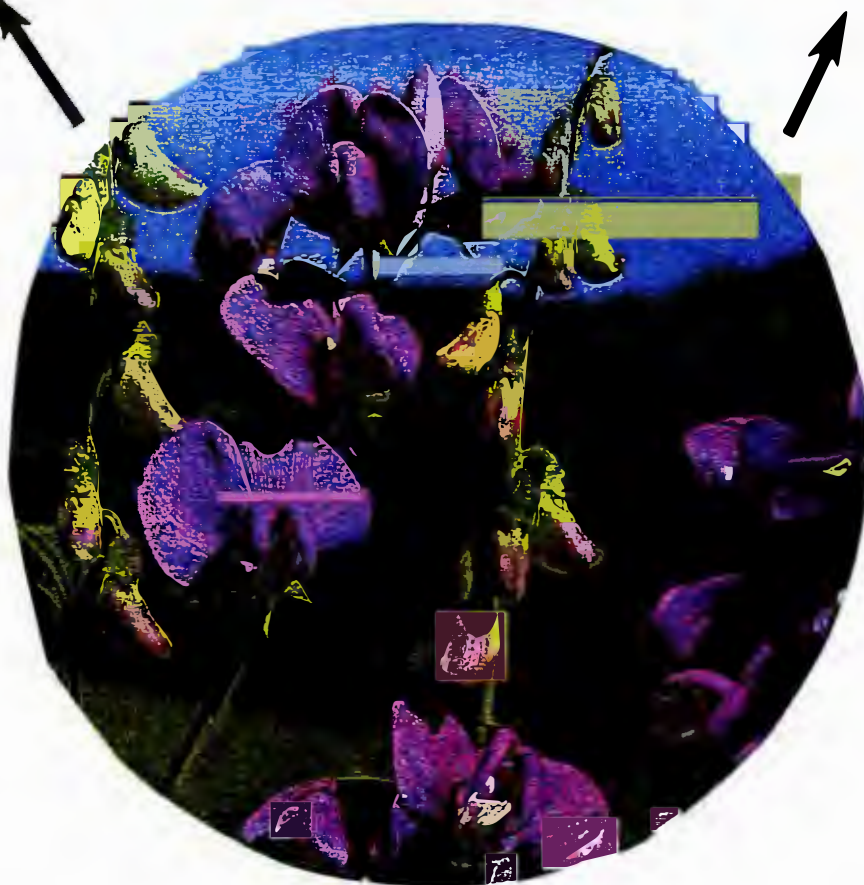
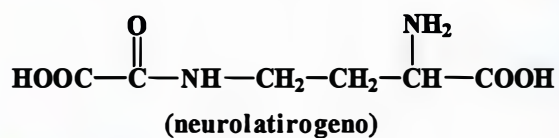
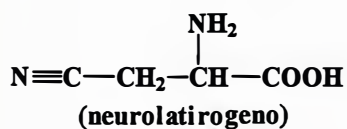
Entre las especies que provocan la aparición del latirismo tenemos: *Lathyrus sativus* L. (guisante indio), *L. cicera* L. (cicércula), *L. odoratus* L. (guisante de olor, que se utiliza como planta ornamental en jardines y cuyas semillas son ricas en aminoácidos nocivos).

Los aminoácidos latirogénicos más destacables son:

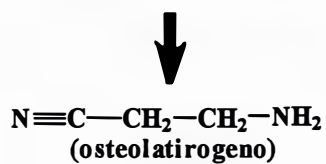
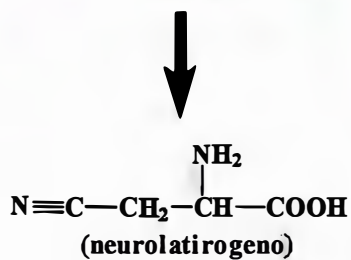


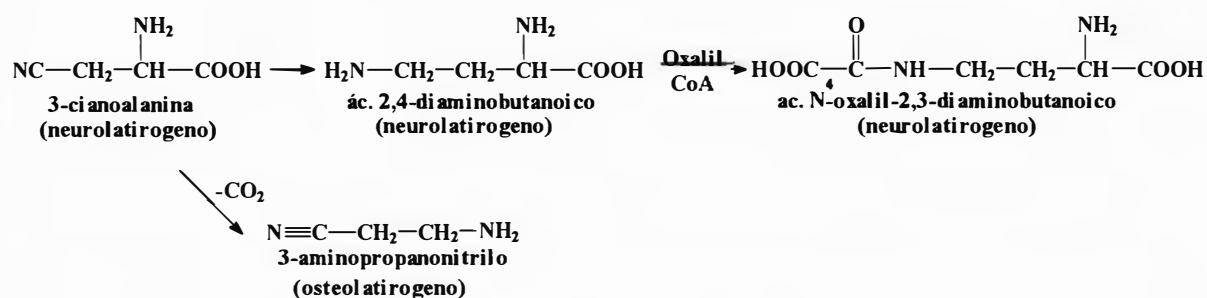


↑
Hidrolisis



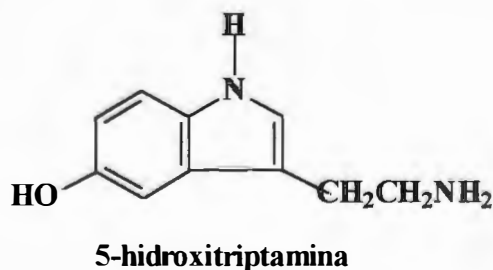
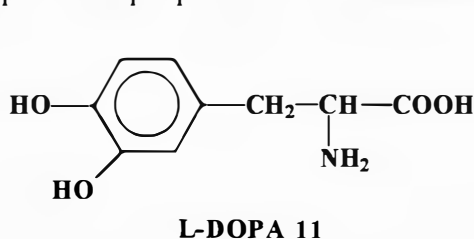
Lathyrus tuberosus





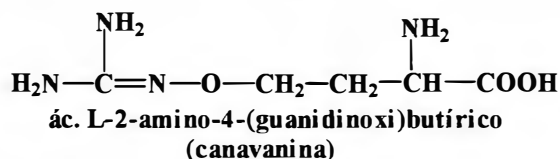
El ácido N³-oxalil-2,3-diamino propanoico (α-amino-β-oxalil aminopropanoico) es un compuesto altamente neurotóxico ya provoca una excitación de las neuronas espinales y células cerebrales, pudiendo provocar parálisis de las extremidades posteriores. El ácido 2,4-diaminobutanoico es un análogo estructural de la **ornitina** (ácido 2,5-diaminopentanoico) que es un compuesto muy importante en el metabolismo nitrogenado, y que se halla localizado a nivel del ciclo de la urea, por lo que actúa como inhibidor de la ornitina transcarbamilasa, enzima de dicho ciclo.

En otros géneros de leguminosas encontramos también ejemplos singulares de aminoácidos altamente tóxicos. Así, la **L-DOPA** (3,4-dihidroxifenilalanina) presente en las semillas del género *Mucuna* es un aminoácido extraordinariamente tóxico para todo tipo de insectos, siendo, sin embargo, inocuo para animales superiores e incluso esencial para personas que padecen la enfermedad de Parkinson.



En los insectos, dicho compuesto interfiere en la actividad de la tirosinasa, que es una enzima clave para el endurecimiento y oscurecimiento de la cutícula. Las semillas de la *Griffonia simplifolia* contienen **5-hidroxitriptamina**, compuesto que puede resultar tóxico dada su condición de amina biogénica. Sin embargo, las hojas de esta planta son utilizadas de forma periódica por indígenas de Africa Occidental, al cual se le atribuyen propiedades afrodisiacas y antisépticas. La **canavanina** es un análogo estructural de la arginina, que se encuentra presente en la mayor parte de las especies de las *Lotoidáceas* (*Papilionaceae* y *Fabaceae*) que constituye una subfamilia de las Leguminosae y por lo tanto tóxica dada su incorporación a proteínas de depredadores.

Mientras la canavanina puede proporcionar una defensa natural contra el ataque de los insectos, siempre cabe la posibilidad de que alguno en particular supere la barrera mediante técnicas de destoxificación o por cualquier otro proceso. Así, la larvas del escarabajo *Caryedes brasiliensis* de Costa Rica se alimentan exclusivamente de las semillas de *Dioclea megacarpa* que contiene grandes cantidades de este aminoácido.

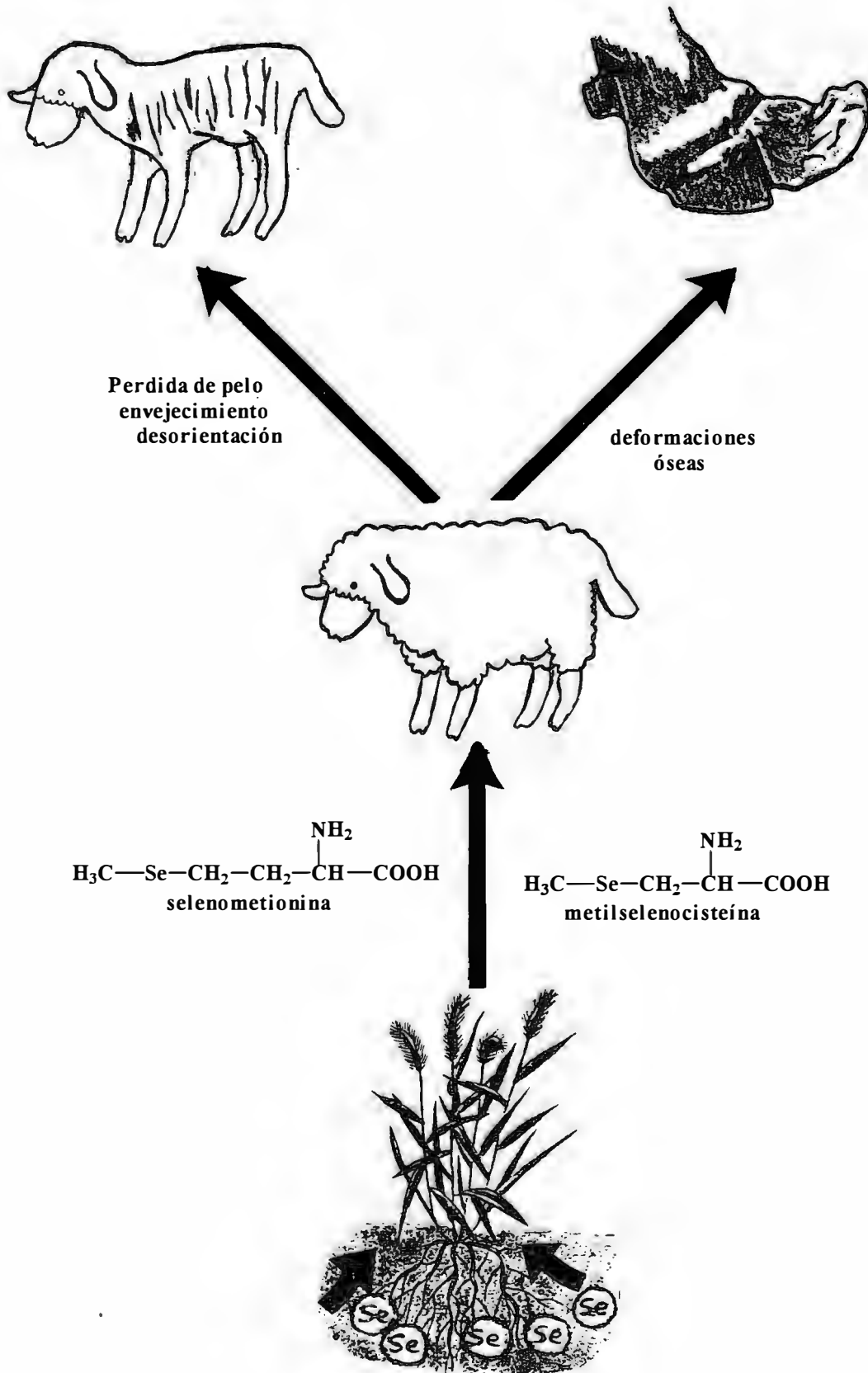


Estudios bioquímicos han demostrado que estos escarabajos tienen una doble protección frente a esta toxina. En primer lugar, disponen de un mecanismo que impide la incorporación del aminoácido tóxico a las proteínas. Por otro lado sus larvas tienen una gran actividad de la enzima ureasa y arginasa las cuales, vía el ciclo de la urea, degradan el aminoácido y permiten su eliminación.

Otro caso es el de las semillas del guisante (o arveja) común, *Vicia sativa*, las cuales contienen **3-cianoalanina**, un aminoácido que provoca una inhibición en la acción de la vitamina B₆, lo cual puede llevar consigo grandes convulsiones e incluso la muerte.

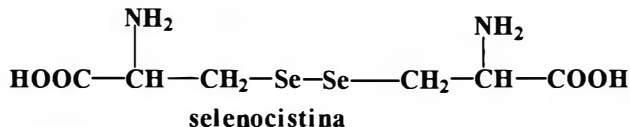
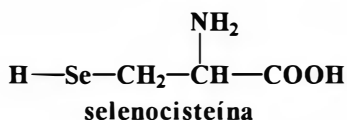
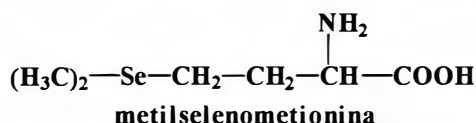
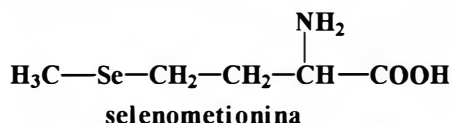
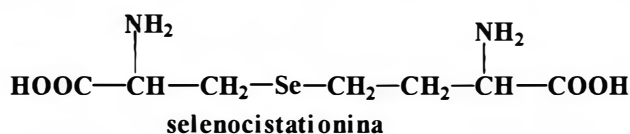
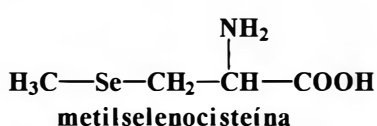
Otra forma de defensa de las plantas consiste en aprovechar elementos del suelo donde se desarrollan para producir productos de ataque químico contra depredadores. Es el caso de algunas plantas que habitan suelos ricos en selenio, principalmente del grupo de las leguminosas del género *Astragalus*, presente en zonas de Asia Central, Australia y América del Norte, que integran dicho elemento en su estructura en forma de selenioaminoácidos. Dichos compuestos no son incorporados a las proteínas de la planta, sino que son almacenados como aminoácidos libres en las hojas en forma de metilselenocisteína y la selenohomocisteína.

El envenenamiento mediante la ingestión de plantas que han incorporado selenio puede producir hemorragias múltiples y fibrosis de órganos vitales en los animales que las ingieren. En algunos casos, pueden llegar a producir efectos de carácter crónico que se conocen con el nombre de *enfermedad alcalina* y *asombro cegador* y que suelen estar asociados con la ingestión de estos selenioaminoácidos y que se suele manifestar



con la pérdida del sentido de la orientación, debilidad de los miembros, pérdida del pelo, envejecimiento prematuro, caída y deformación de las pezuñas.

La presencia de selenio es las tierras donde crece el pasto y cereales de forraje, y la ingestión de hojas de estas plantas por parte del ganado, especialmente de las ovejas, puede provocar la caída de la lana, y a la larga la muerte del animal. En el caso del hombre la fuerte toxicidad de los aminoácidos que contienen selenio esta documentada en el caso de ingestión del llamado coco de mono (*Lecythis ollaria*), donde se han apreciado cantidades considerables de selenocistationina.

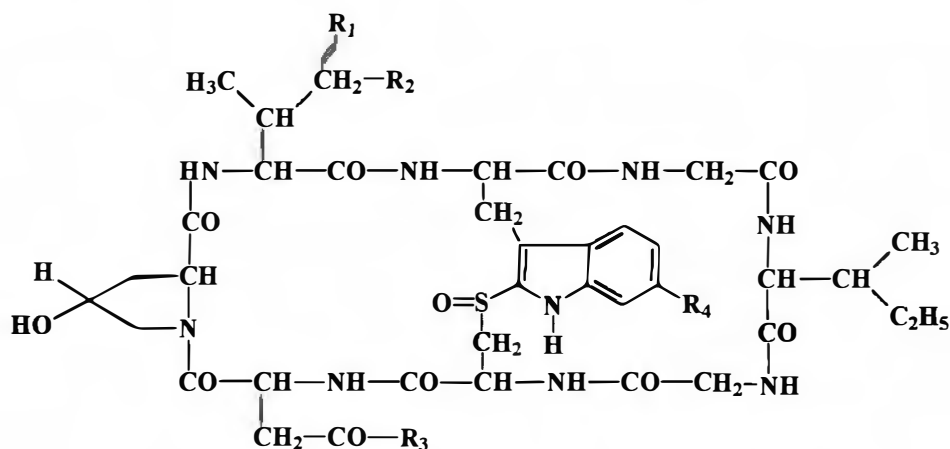


La incorporación del selenio a estos aminoácidos es una consecuencia de la similitud atómica que existe entre este elemento y el azufre, que es el elemento constitutivo diferenciador de la cisteína, homocisteína, metionina y otros aminoácidos sulfurados.

De esta forma mediante este mecanismo las plantas que habitan este tipo de suelos adquieren un sistema de defensa que no les perjudica y que les permite mantener a raya algunos de sus depredadores naturales, incluido el hombre.

También ciertos péptidos y proteínas pueden ser utilizados por algunas plantas como un mecanismo de defensa. Así, las semillas de la soja (*Glycine max*) contienen una proteína inhibidora de la acción de la **tripsina**. Esta es una enzima pancreática muy importante en el proceso de digestión intestinal y aprovechamiento metabólico ulterior de las proteínas de la dieta, y la inhibición de la misma puede significar algún tipo de merma alimentaria para el animal que ingiere estas semillas.

La conocida *Amanita phalloides*, que es una seta mortífera para el hombre, contiene un péptido, la **amanitina** que es extraordinariamente tóxica. Las fitohemaglutininas, que son proteínas que se utilizan con frecuencia para la identificación de ciertos grupos sanguíneos en las clínicas, están ampliamente distribuidas en las leguminosas (así, son muy abundantes en las alubias y otras plantas).

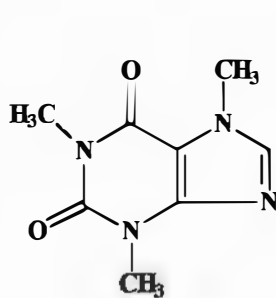


	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
α-amanitina	OH	OH	NH ₂	OH
β-amanitina	OH	OH	OH	OH
γ-amanitina	OH	H	NH ₂	OH
ε-amanitina	OH	H	OH	OH

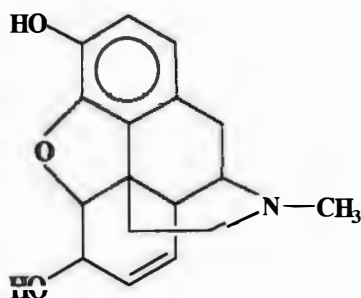
Sin embargo, desde el punto de vista ecológico la aplicación más importante que se les atribuye es la de constituir un mecanismo de defensa contra los insectos.

Desde el punto de vista de la variedad, el tipo de toxina más abundante en las plantas lo constituyen los alcaloides. Se trata de un grupo de compuestos químicos que están presentes en el 20% de las fanerógamas, lo que significa una amplia distribución en el mundo vegetal, conociéndose unas 5.600 variedades diferentes.

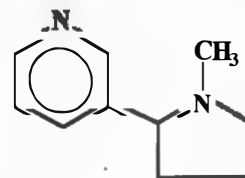
Este tipo de productos se caracteriza por provocar alteraciones a nivel del sistema nervioso central y dentro de ellas merecen especial atención la nicotina, cafeína, coniina, quinina, estricnina, morfina y ácido lisérgico.



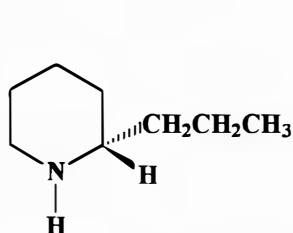
Cafeína



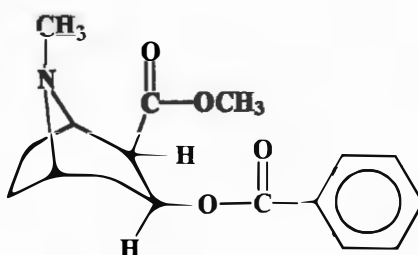
Morfina



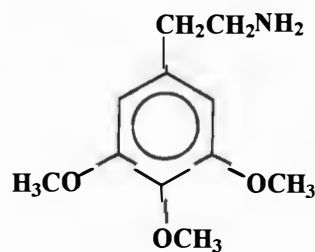
Nicotina



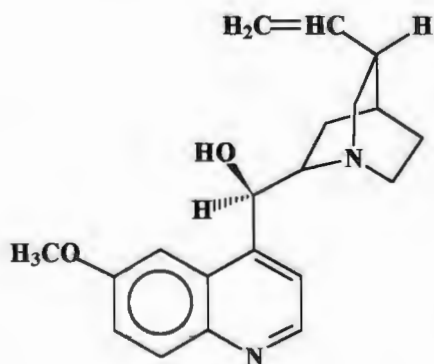
(S)-coniina



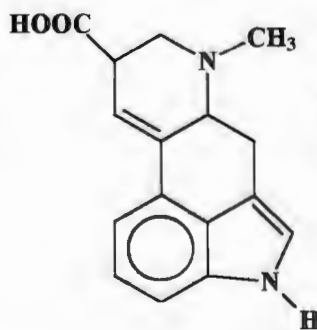
cocaína



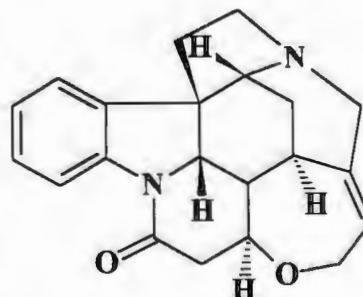
mescalina



quinina



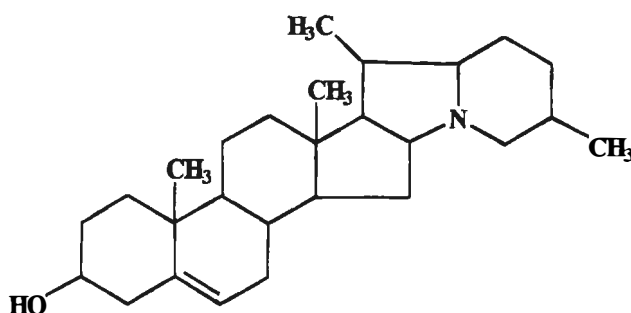
ácido lisérgico



estricnina

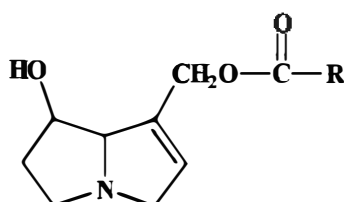
Su variada estructura química que va desde compuestos monocíclicos hasta compuestos heptacíclicos, conteniendo todos ellos nitrógeno como elemento común, nos indica la evolución del antagonismo de la planta hacia sus enemigos. En algunos casos los alcaloides se pueden presentar en alimentos de consumo diario. Así, la exposición a la luz solar de las papas provoca un enverdecimiento de las capas más externas de este tubérculo. El color verde se debe fundamentalmente a la síntesis de la clorofila; sin embargo, paralelamente tiene lugar la síntesis del alcaloide conocido como **solanina**, el cual puede provocar malformaciones esqueléticas, especialmente en la fase de

crecimiento, conocidas con el nombre de espalda bífida. Así, se recomienda que las mujeres que están embarazadas no abusen del consumo de papas, especialmente de papas expuestas a largos intervalos de luz, ya que la solanina puede llegar al feto y provocar malformaciones en este.



solanidina (aglucona de la solanina)

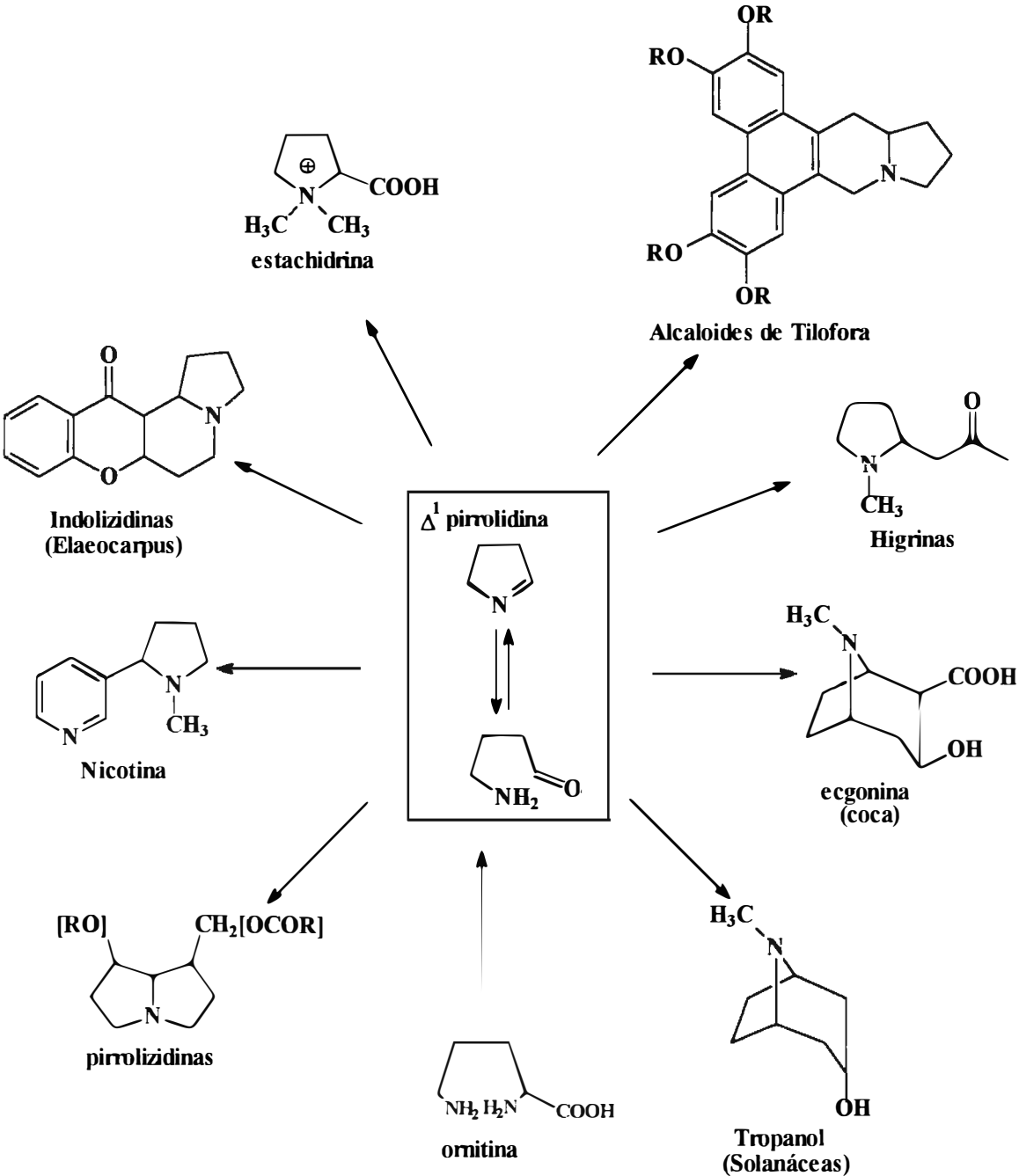
Un grupo altamente tóxico es el de los alcaloides del grupo de la pirrolizidina, conocidos como principios tóxicos de plantas venenosas para el ganado y para el hombre, como es el caso de compuestos obtenidos del género *Senecio*.



anillo de Pirrolizidina

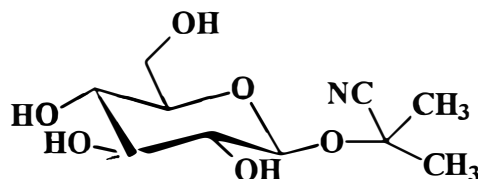
Recientemente se han aislado este tipo de alcaloides de una planta considerada como inofensiva, la *Consuelda mayor* (*Symphytum officinalis*) y que incluso era utilizada medicinalmente y era recomendada por los naturistas como un producto muy apropiado para la dieta de todo vegetariano. En este caso la toxicidad de estos alcaloides es debida más que al producto en sí, a su metabolismo. Lo que sucede es que en el proceso de destoxicación de dichos elementos por parte del hígado, se forman los verdaderos tóxicos que dan lugar a lesiones hepáticas si estas son consumidas regularmente en la dieta como pueden ser necrosis hemorrágicas y otras. En otros casos se ha observado que ciertos alcaloides de pirrolizidina pueden inducir tumores en animales durante su

desarrollo. Este tipo de productos pertenece al grupo de alcaloides que derivan de la ornitina.

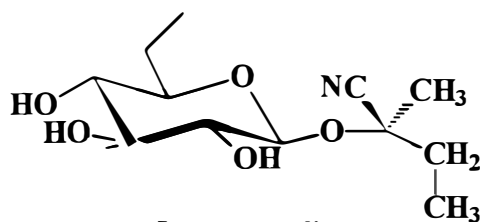


Alcaloides derivados de la ornitina

Otro tipo de toxina vegetal nitrogenada es la constituida por los glucósidos cianogénicos. Son esencialmente glúcidos portadores de una función nitrilo, los cuales por acción de una glucosidasa específica, pueden liberar ácido cianhídrico (HCN) que es un compuesto muy venenoso, puesto que se trata de un inhibidor de la respiración mitocondrial y lleva a la muerte celular. Así, una de las especies de corazoncillo, el *Lotus corniculatus*, contiene dos glucósidos, la **linamarina** y la **lotoaustralina**.



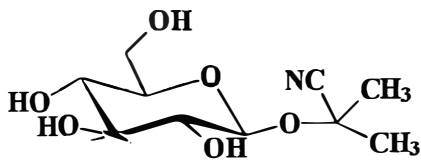
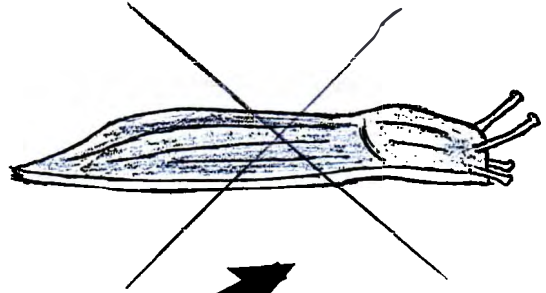
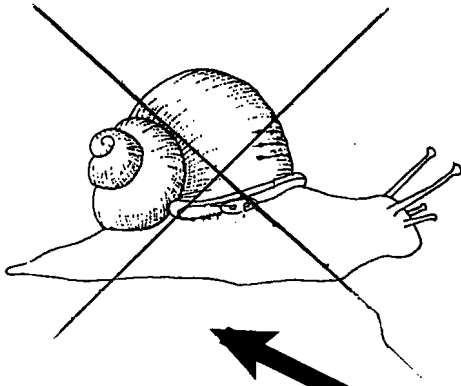
Linamarina



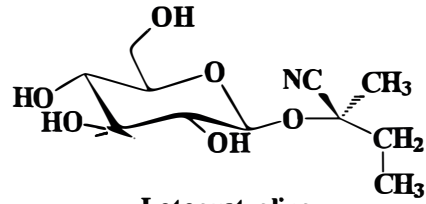
Lotoaustralina

Estos compuestos protegen a la planta del ataque por parte de caracoles y babosas. Asimismo se ha observado una estrecha relación entre la cianogénesis (producción de HCN) para una determinada especie de corazoncillo y la isoterma de invierno en aquella situación geográfica. Así, en poblaciones británicas se observa que cuando la isoterma de enero es superior a 5°C, es decir, cuando pueden actuar sus depredadores, la cianogénesis sube del 70 al 95%, mientras que en otro extremo, en Rusia Central, con temperaturas invernales muy bajas, las poblaciones no son cianogénicas. Las poblaciones de Europa Central son intermedias con frecuencias del 25 al 50 %. De esta forma se observa una estrecha adaptación ecológica de la planta frente a su depredadores, en esta caso caracoles y babosas.

De hecho consisten en cianhidrinas que derivan de azúcares o bien son derivados de aminoácidos como la fenilalanina y la tirosina. Así, por ejemplo, las semillas de miembros de la familia de las *Rosáceas* tales como, albaricoques, manzanas, melocotones, etc., contienen amigdalina, que es un glicósido cianogénico derivado de la fenilalanina que es capaz de liberar HCN, benzaldehído y glucosa. Estos glicósidos cianogénicos son intermediarios polares y solubles en agua que frecuentemente se acumulan en las vacuolas de las células de las plantas.



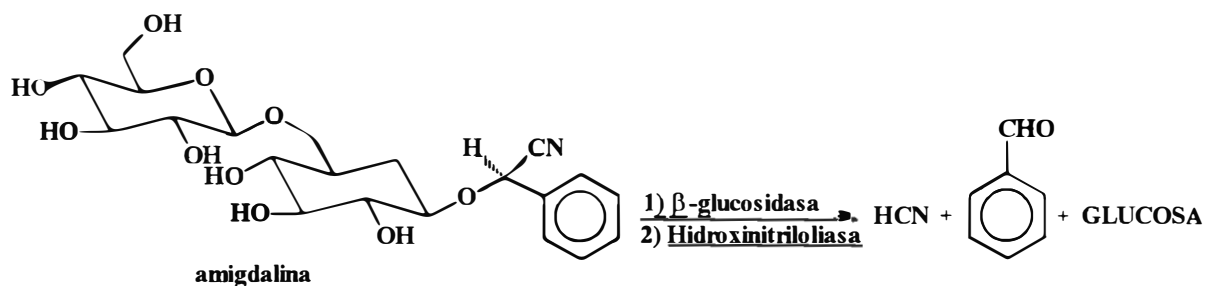
Linamarina



Lotoaustralina

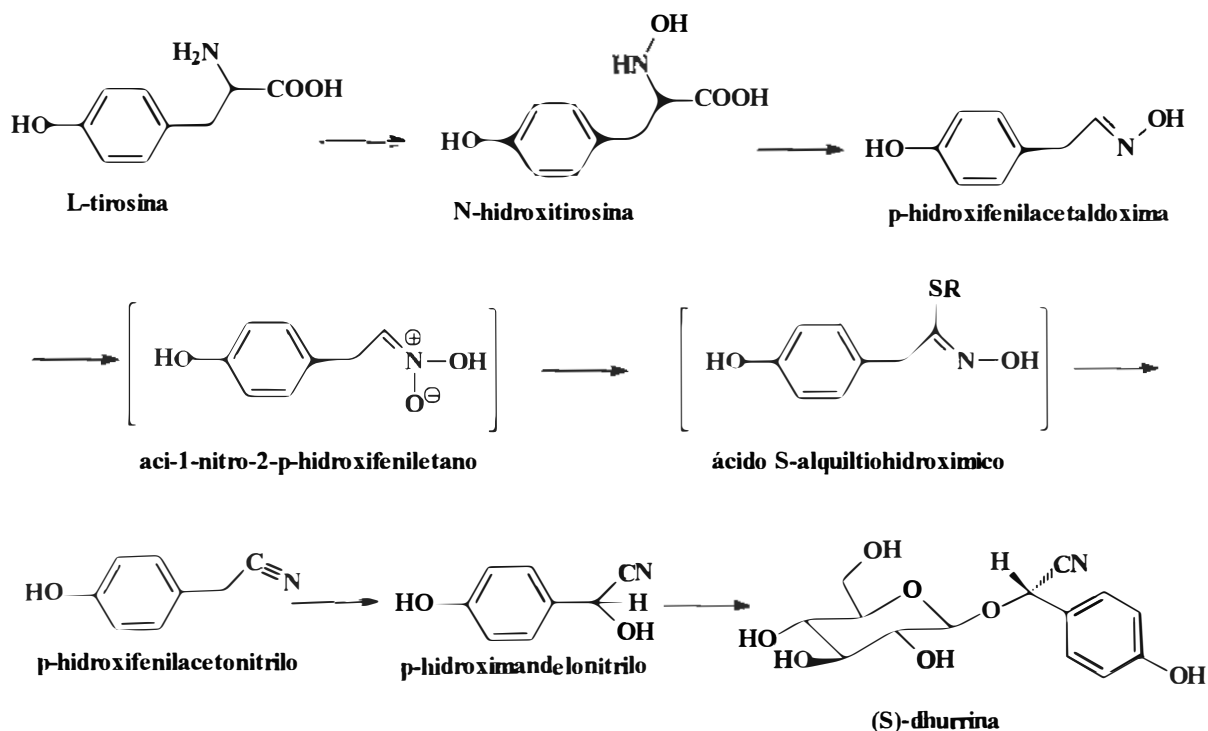


Lotus corniculatus



Hidrolisis enzimática de la amigdalina

A partir de los glicósidos cianogénicos, que en si mismo parece ser que no son tóxicos para muchos organismos, se puede obtener HCN y otros compuestos por un proceso de hidrólisis, los cuales aparecen para disuadir del ataque a los herbívoros y otros agentes patógenos.



Biosíntesis de la dhurrina

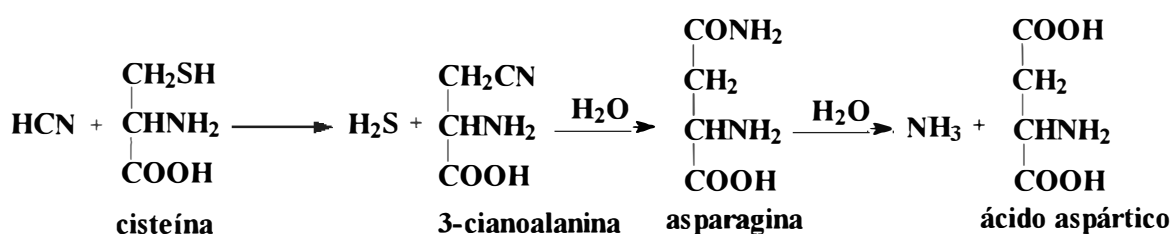
El hombre también puede estar sujeto al envenenamiento por HCN procedente de glucósidos cianogénicos. Así, ciertas tribus de Africa Occidental consumen las raíces de la mandioca como fuente nutricional fundamental. Se ha estimado en 35 mg de HCN

la dosis diaria recibida por las personas que se alimentan de la mandioca, lo cual representa la mitad de la dosis letal. Dichos individuos han desarrollado un sistema enzimático que les permite hacer frente a esta elevada dosis de este ácido. Mediante la enzima hepática conocida como rodanasa, se produce la transformación de dicho ácido en tiocianato, mediante este proceso estos individuos se ven protegidos del potente efecto inhibidor de aquel sobre la cadena respiratoria celular.



Sin embargo, el tiocianato, aún no siendo tóxico, tiene potentes propiedades bociogénicas (produce hipertrofia de la glándula tiroides), por lo que a la larga, la alimentación con mandioca como producto básico puede llevar a una muerte prematura.

Aunque los glicósidos cianogénicos están considerados como sustancias defensivas efectivas, muchos animales tienen la habilidad de destoxificar pequeñas cantidades de cianuro. La dosis letal de cianuro implica que todo el cianuro se consuma de una sola vez. Algunos herbívoros especializados (como las orugas de ciertas polillas nocturnas de la familia de los zigaenidos, que son mariposas de la familia de los heliconiidos o el lemur dorado del bambú) pueden soportar cantidades más grandes de cianuro o compuestos cianogénicos que destoxifican. Se ha encontrado que muchos insectos poseen contenidos importantes de 3-cianoalanina sintetasa que es una enzima capaz de convertir HCN en cisteína.



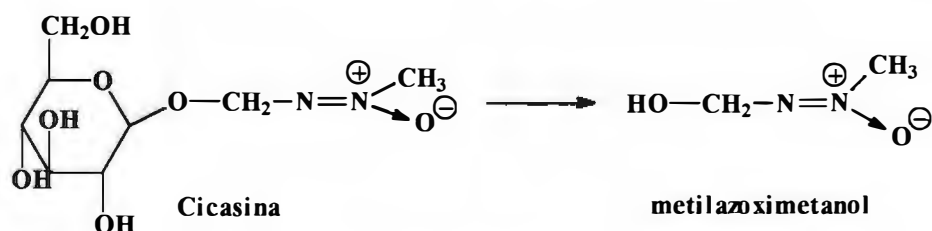
destoxificación de cianuro por 3-cianoalanina sintetasa

Este proceso también lo suelen utilizar las plantas para convertir HCN en 3-cianoalanina (que es una neurotoxina) y asparagina por medio de las enzimas 3-cianoalanina sintetasa y 3-cianoalanina hidrolasa. La presencia de 3-cianoalanina sintetasa ha sido detectada en muchas plantas y se ha localizado dicha enzima en todos

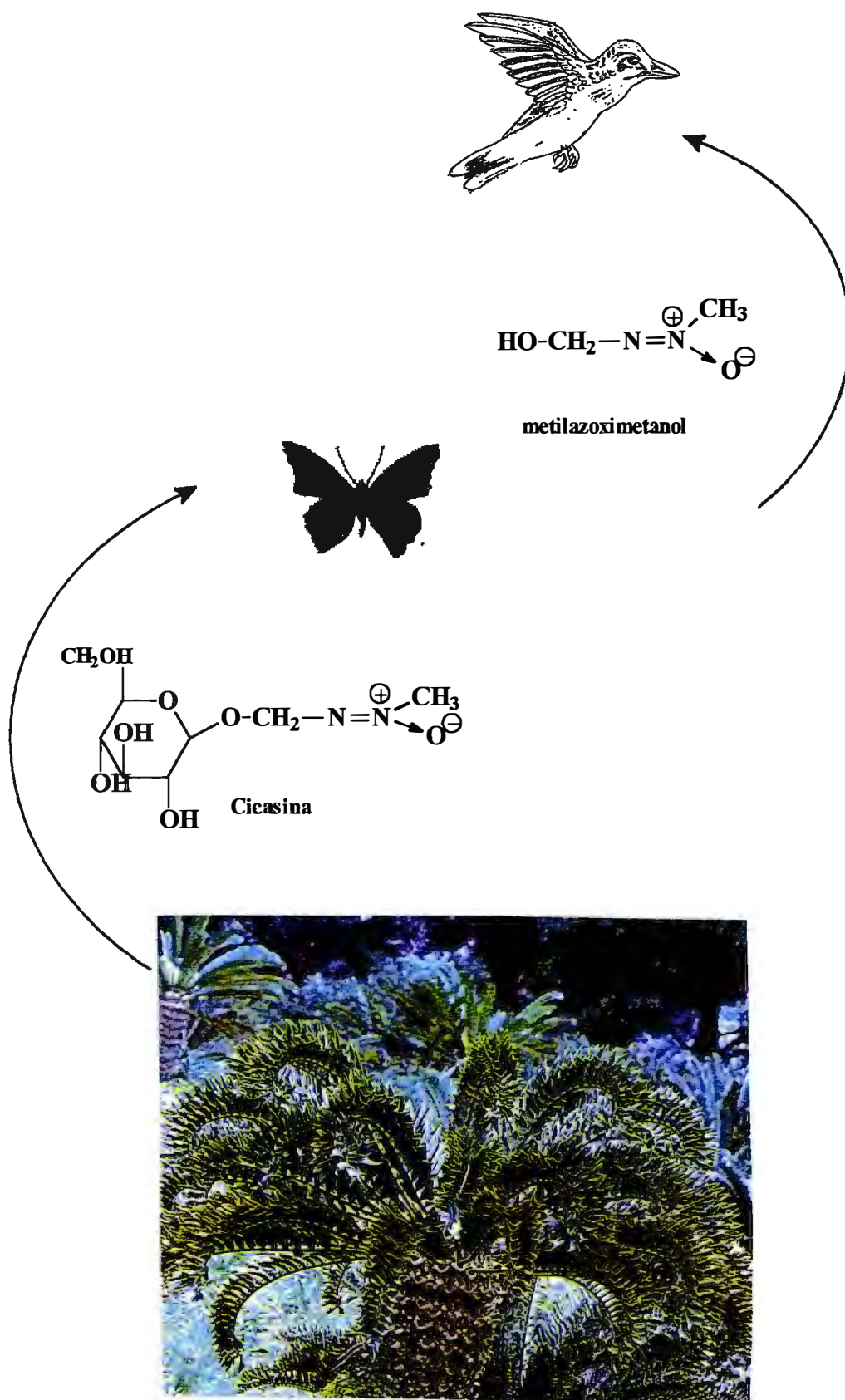
los tejidos de plantas como la cebada, el sorgo, *Pisum sativum*, *Zea mays* y *Allium porrum* que sugieren que este enzima juega un papel importante en el metabolismo de estas plantas.

La fama del cianuro como sustancia tóxica es bien conocida, y a esta capacidad que tiene algunas plantas de liberar HCN se le conoce con el nombre de “**Cianogenia**”, pero la efectividad del cianuro contra los herbívoros debe ser examinada con más rigor considerando la presencia de otros compuestos secundarios de la planta (incluyendo aquellos que produce y acumula la planta, así como las agliconas producidas por hidrólisis de compuestos cianogénicos), tensiones bióticas y abióticas que afectan a plantas y herbívoros así como otros factores ecológicos.

Las *Cycadaceae*, que constituyen un primitivo grupo de plantas gimnospermas, están caracterizadas por su habilidad para sintetizar y acumular glicósidos de *metilazoximetanol* (MAM) que es además de una potente toxina, un carcinógeno. Cuando la planta es ingerida por animales vertebrados, la toxina se libera del glicósido por hidrólisis del enlace glicósidico, originando metilazoximetanol, que es un agente alcoholante análogo a las nitrosaminas. Las larvas amarilla y roja de la brillante mariposa de la familia de las *Lycaenidas*, la *Eumaeus atala*, se alimentan de las hojas jóvenes de la cicadal *Zamia floridana*.



El estudio de estas especies ha planteado importantes dificultades debido fundamentalmente a que se hicieron tan raras que no podía justificarse su sacrificio en aras de la investigación, incluso se llegó a pensar que estaban extinguidas. Fue redescubierta en 1959 y se hizo repentinamente abundante en unas pocas y localizadas colonias en el condado de Dade (Florida). De hecho, hoy en día su supervivencia está amenazada por el desarrollo urbano. Un estudio de la asimilación de cicasina (β -D-glucósido del MAM) por parte de las mariposas *E. atala* compara la concentración de



Cycadaceae

cicasina encontrada en las hojas de la *Z. floridana* y la que se encontró en la *E. atala* en sus diferentes estados de desarrollo y en diferentes órganos del animal adulto.

Concentración de cicasina en hojas de *Zamia floridana*

Estado de las hojas	% Peso en fresco	% Peso hoja seca
Hojas nuevas	0,044	0,21
Hojas maduras	0,0026	0,008

La concentración de cicasina en los diferentes estados de desarrollo de la mariposa *E. atala* se señala en la siguiente tabla.

Concentraciones de cicasina en *Eumaeus atala*.

Estado insecto	Peso (mg)	Peso cicasina(mg)	% cicasina
Larva 1	52	no se detecto	0
Larva 2	51	0,014	0,027
Larva 3	93,5	0,013	0,014
Pupa 1	207	1,42	0,69
Pupa 2	262	0,89	0,34
Pupa 3	147	1,31	0,89
Adulto 1	62	0,83	1,3
Adulto 2	54	0,96	1,8
Adulto 3	16	0,16	1,0

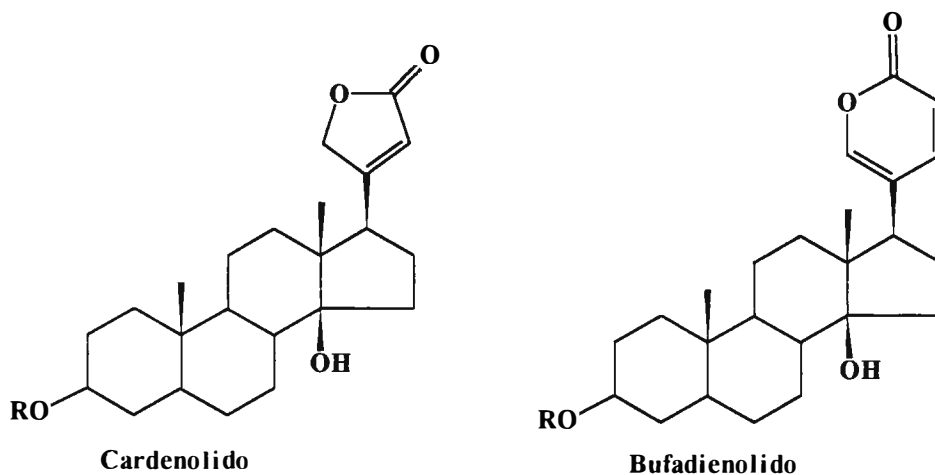
Como se puede observar la concentración de cicasina en el imago y en la pupa es sorprendentemente alta si se compara con las cantidades de toxinas de metabolitos secundarios de origen natural encontrados en otras especies aposematicas. Así, por ejemplo, el imago de la monarca (*Danaus plexippus*) con un peso de 450 mg aproximadamente contiene 0,1 mg de cardenolidos, mientras que la pupa de la *Zerynthia* (270 mg) contiene 0,15 mg de ácido aristolóquico.

Desde la fase de oruga, la *E. atala* sólo come las hojas más tiernas del follaje, esto significa que de acuerdo con la tabla anterior contienen más toxina que las hojas más maduras. Es también interesante que la cicasina se distribuye de forma uniforme entre las alas y el cuerpo mientras que en el caso de la monarca, las mariposas más grandes, los glicósidos cardiacos están concentrados en las alas y especialmente en las escamas de las alas.

Otra especie de Lepidópteros, como es la mariposa tigre (polilla nocturna *Seirarctia echo*) también se alimenta de la *Z. floridana* y se han encontrado en sus intestinos cantidades de β -glucosidasa, por lo que se supone que evita la intoxicación por MAM mediante glucosidación o reglucosidación del MAM liberado de la cicasina, la cual es almacenada por la larva en la hemolinfa.

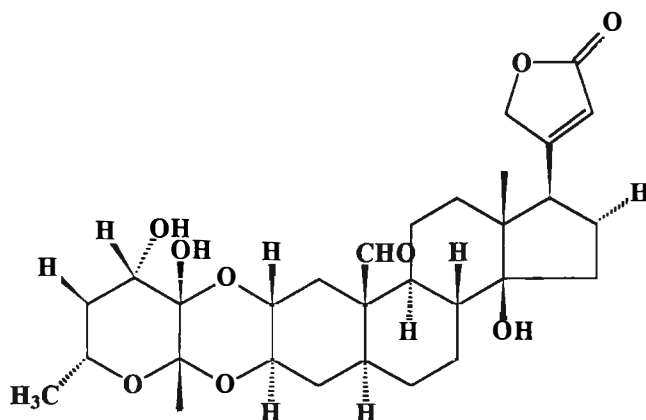
Además de estas toxinas nitrogenadas las plantas presentan una amplia gama de compuestos que carecen de este elemento y que pueden ser utilizados con una clara función defensiva. En este sentido los **terpenoides** abarcan una amplia variedad de compuestos, entre los que cabe destacar ciertas resinas de Coníferas y plantas tropicales, así como los glucósidos cardíacos (cardenólidos) compuestos que además de servir a la planta contra animales, proporcionar a otros, normalmente Lepidópteros, un tipo de defensa que luego podrán utilizar contra sus propios predadores.

Los glicósidos cardíacos incluyen dos grupos de esteroides cardioactivos, denominados *cardenolidos* y *bufadienolidos*. Los bufadienolidos han sido obtenidos de 21 especies pertenecientes a 9 géneros de 6 familias de plantas y en las secreciones de la piel de sapos venenosos. Los cardenolidos tienen una más amplia distribución entre 202 especies de plantas distribuidas en 55 géneros y 12 familias de las Angiospermas.



R = H en las geninas, o uno o más azúcares en glicósidos

La calotropina es un glicósido cardenolido que es frecuente en especies del género *Calotropis* y *Asclepias* (*Asclepiadaceae*). Colectivamente, estas especies son conocidas como hierbas lechosas porque casi todas ellas producen un látex lechoso rico en cardenolidos cuando son dañadas.



Calotropina

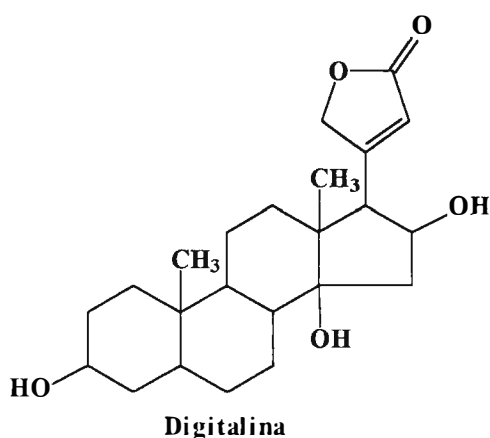
El interés por los cardenolidos tiene dos orientaciones. La primera, y la más antigua, recuerda los primeros esfuerzos de los griegos por racionalizar la naturaleza y aprovechamiento de las drogas presentes en la naturaleza para usos terapéuticos. Por ejemplo, “digitalis”, una mezcla de los primeros cardenolidos obtenidos de la dedalera, *Digitalis purpurea*, ha sido utilizada de forma terapéutica durante siglos. De igual forma el *Meddygon myddmai*, una farmacopea desarrollada en el País de Gales alrededor de año 1200, menciona el uso de la dedalera. Los bufadienolidos presentes en la *Urginea maritima* fue usada anteriormente por los Egipcios y los romanos.

El valor medicinal de los cardenolidos se fundamenta en la larga tradición de apreciación cultural de que plantas comunes en las familias de *Scrophulariaceae*, *Apocynaceae*, y *Asclepiadaceae* son fuentes importantes de cardenolidos utilizados en remedios para el corazón humano, y también como eméticos (vomitivos), diuréticos y purgativos. Por añadidura, las dosis superiores a los valores terapéuticos pueden ser extremadamente venenosas para lo vertebrados, cualidad que ha sido aprovechada durante siglos por los cazadores de Africa que han tratado sus flechas con extractos de plantas ricos en cardenolidos.

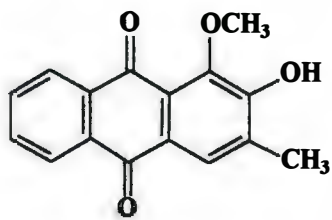
La segunda y mucho más reciente es que el interés en los cardenolidos debe su origen al entusiasmo post-darwiniano de finales del siglo XIX para poder explicar las interacciones naturales. Así, Stahl (1888) fue el primero en sugerir que los productos tóxicos de origen vegetal eran utilizados por las plantas como una defensa contra los herbívoros. Once años antes, Slater y Meldola (1877) sugerían que los insectos

aposemáticos debían sus colores brillantes a que incorporaban las toxinas químicas de plantas venenosas que eran utilizadas como alimentos por sus larvas y que estos productos químicos eran las bases de su defensa contra depredadores, como es el caso de la mariposa monarca *Danaus plexippus*, cuyas larvas se alimenta de las plantas tóxicas de la familia *Asclepiadaceae*. Rothschild y colaboradores establecieron que las larvas de la monarca, toman los cardenolidos de las plantas huésped y que estos productos son empleados como una poderosa defensa contra los pájaros depredadores.

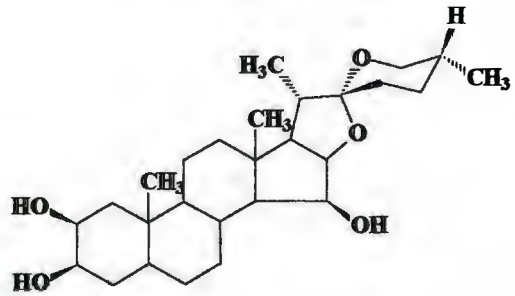
Estos compuestos pueden alterar la tasa cardíaca, producir vómitos, diuresis y espasmos musculares. Sus efectos se centran principalmente a nivel del sistema nervioso central. Parecer ser que actúan alterando la actividad de la ATPasas (Adenosín Trifosfatasa) de la membrana, provocando como consecuencia, cambios en la permeabilidad de las mismas. Algunos de estos compuestos puede tener aplicación en el campo de la medicina como es el caso de la digitalina obtenida en plantas del género *Digitalis* (entre nosotros es conocida la *Digitalis purpurea* vulgarmente conocida por *dedalera*). Esta sustancia se utiliza en el tratamiento de pacientes con afecciones cardíacas. Otro ejemplo es el de la ouabaína, que es un glucósido cardíaco obtenido a partir de la *Acokanthera ouabaio*, la cual es utilizada por algunas tribus de indios de Sudamérica como veneno para las puntas de flecha.



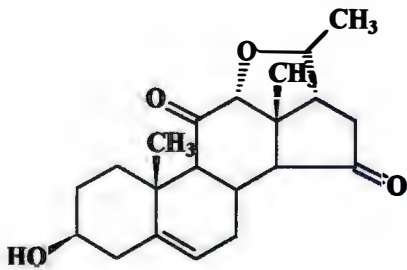
El género *Digitalis* comprende una veintena de especies, esencialmente europeas y herbáceas. Las formas arbustivas del mismo, generalmente se encuentran clasificadas en un género aparte, *Isoplexis*, el cual está presente en las Islas Canarias con tres especies *I. canariensis* (cresta de gallo), *I. chalcantha* y *I. isabelliana*, estas dos últimas presentes únicamente en la isla de Gran Canaria y la *canariensis* en Tenerife y rara en



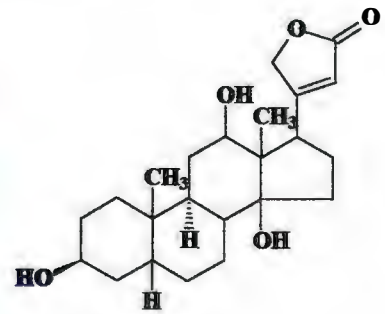
digitohuteína



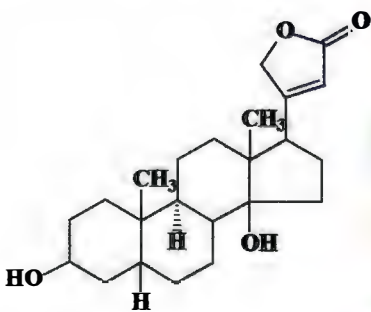
digitogenina



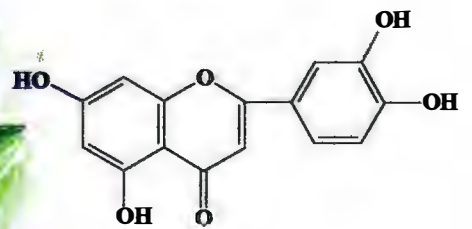
diginigenina



digoxigenina



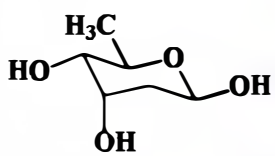
digitoxigenina



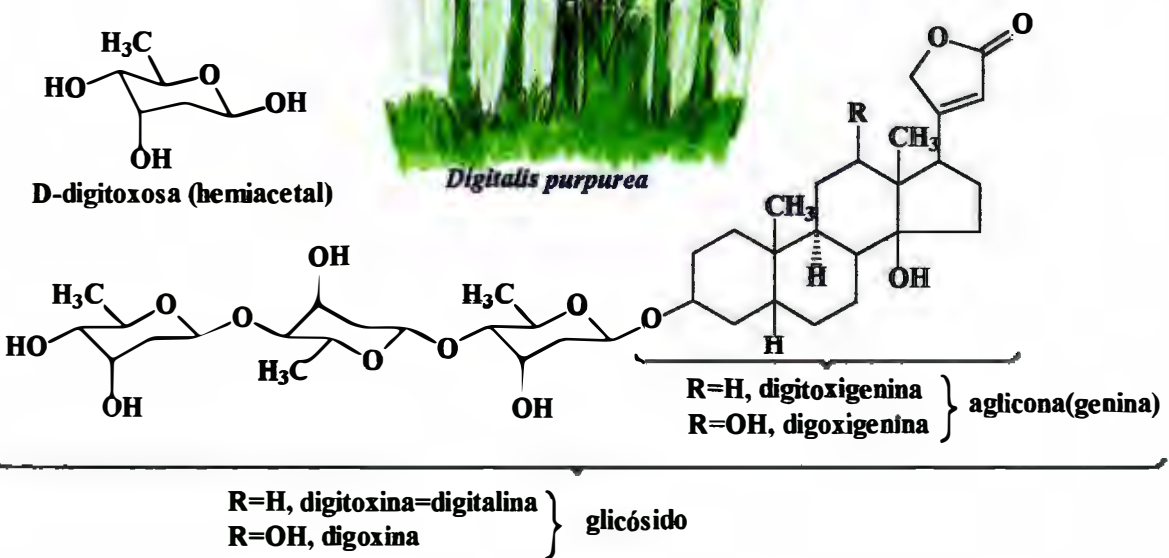
Luteolina



Digitalis purpurea



D-digitoxosa (hemiacetal)

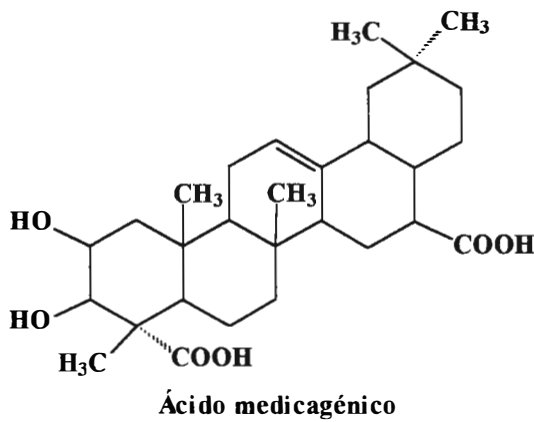


R=H, digitoxigenina
R=OH, digoxigenina } aglicona(genina)

R=H, digitoxina=digitalina
R=OH, digoxina } glicósido

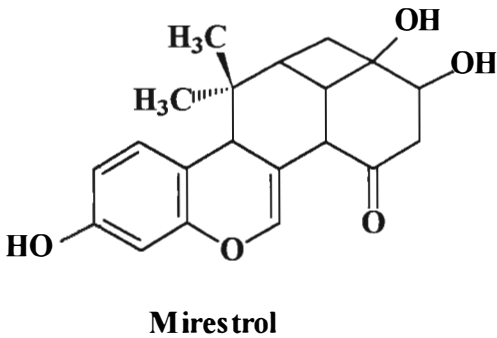
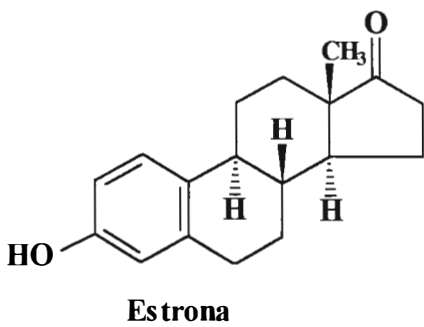
La Palma. En América las plantas con gran contenido de cardenolidos se agrupan en el género *Asclepia*.

Otro tipo de terpenoides que se pueden encontrar en ciertas plantas son las **saponinas** (saponósidos), como es el caso de la alfalfa (*Medicago sativa*) de donde se obtiene el **ácido medicagénico**. Estos productos son tóxicos para los animales por su carácter hemolítico, al actuar sobre la permeabilidad de las membranas. Estos compuestos se caracterizan principalmente por sus propiedades tensoactivas, es decir, se disuelven en agua formando disoluciones espumantes, aumentan la permeabilidad de las paredes celulares y destruyen los hematíes por hemolisis.

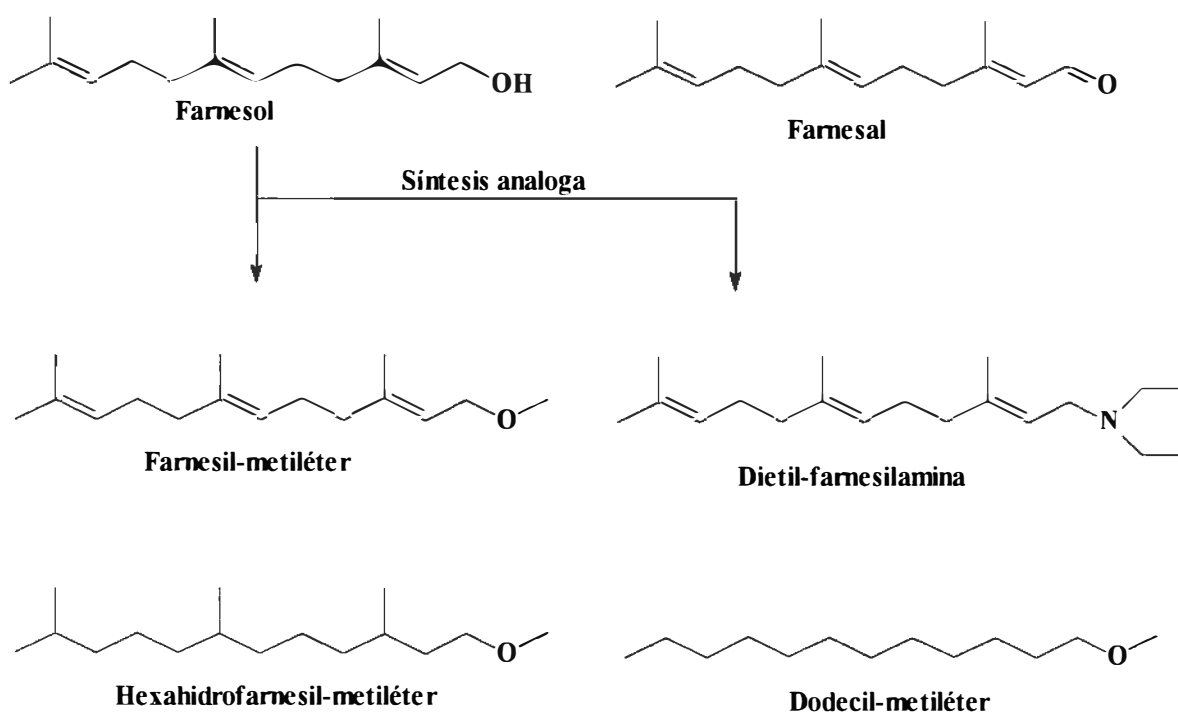


También son terpenoides ciertos esteroides con estructura química parecida, e incluso idéntica, a la de ciertas hormonas animales, como por ejemplo los estrógenos.

Los animales que ingieren las plantas que contienen este tipo de compuestos pueden sufrir alteraciones en su ciclo sexual y/o reproductor. Así, en Tailandia se utiliza como abortivo un extracto de raíces de *Pueraria mirifica* la cual contiene **mirestrol** que es un análogo de la estrona.



En otros casos el mecanismo que utilizan las plantas es elaborar sustancias que mimetizan las hormonas de los insectos, como consecuencia, si las larvas de estos insectos se nutren de estas plantas pueden sufrir trastornos en su metamorfosis. Este es el caso de la **Juvaniona** que se ha aislado de la madera de un abeto (*Abies balsamea*) y que es en esencia un producto análogo al de unas hormonas juveniles de insectos y que actúan en el proceso de la metamorfosis de larva a estado adulto en algunas especies de insectos. La principal actividad de dichos compuestos es interferir en el desarrollo de los insectos impidiendo el desarrollo a insectos adultos. La actividad biológica de los juvenoides es muy poco específica y comienza con los terpenos como el farnesol.

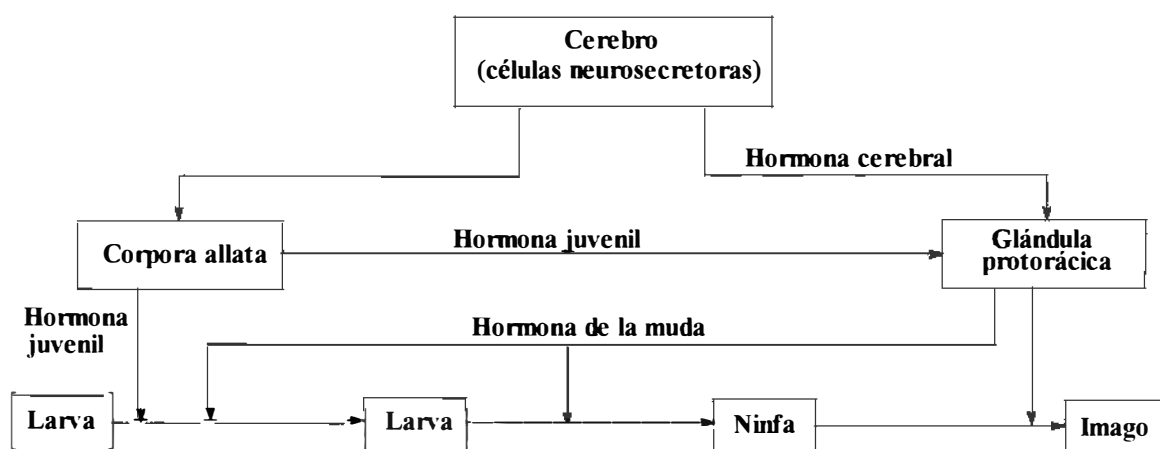


En los insectos dos sistemas hormonales antagonistas son los que controlan el desarrollo del insecto y son:

- La **hormona juvenil** (HJ) que asegura la permanencia del insecto en el estado de larva promoviendo la diferenciación de estructuras larvarias en detrimento de la estructura de imago. Por otra parte, en el imago es a menudo indispensable para una reproducción normal.
- La **hormona de la muda** (ecdisona) se encarga de desencadenar las mudas y, actuando en solitario al final de la vida de la larva, da lugar al desarrollo completo de la estructura de imago. A su vez la denominada **hormona**

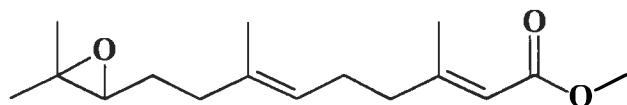
cerebral (ecdisiotropina) estimula la puesta en circulación de la hormona de la muda, es decir, su liberación en la glándula protorácica.

El centro de control de la metamorfosis se encuentra en la cabeza del insecto y eventualmente en el *corpora allata* (CA) el cual se puede considerar como el órgano endocrino responsable de la segregación de la hormona juvenil (HJ). Esta hormona juvenil controla la evolución de la metamorfosis en los insectos en función de que se encuentre o no durante los estados inmaduros. Aunque la metamorfosis tiene lugar cuando esta presente la HJ, como un proceso decisivo de morfogénesis gradual durante la fase de crecimiento y desarrollo de la fase inmadura, la amplia reorganización de células y tejidos que se produce durante el proceso de maduración debe tener lugar en la ausencia relativa de HJ.

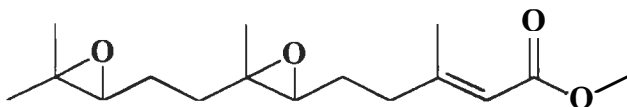


El abdomen del macho adulto del gusano de seda (*Cecropia*) proporcionó el primer extracto de hormona juvenil natural. El alcohol sesquiterpénico **farnesol** y su aldehído, el **farnesal** extraídos de la levadura, se encontró que mostraban actividad significativa como HJ y como consecuencia de este hecho se desarrollaron procesos al objeto de obtener análogos más activos como **metil farnesil éter** y **dietil farnesil amina**. Otros estudios mostraron que modificaciones adecuadas del farnesol podrían llevarse a cabo con retención de actividad HJ tales como la hidrogenación de los dobles enlaces como en el **hexahidrofarnesil metil éter** o bien mediante eliminación del radical terpenoide en el **dodecil metil éter**. Sin embargo, ninguno de estos derivados fueron idénticos a la hormona juvenil natural. A pesar de ello, y tomando el esqueleto sesquiterpenoide del farnesol como modelo, estudios sintéticos permitieron obtener el

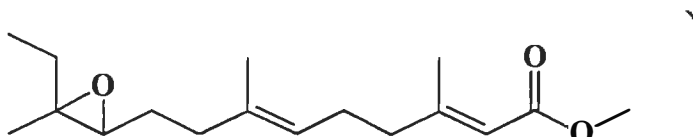
compuesto **trans,trans-10,11-epoxi metilfarnesenato**. Mediante pruebas biológicas se comprobó que este compuesto poseía la actividad del sustrato de la *Cecropia*. Posteriormente se identificó este compuesto como **HJ-III**. Como resultado de estas experiencias se aislaron e identificaron una serie de hormonas en los *Lepidópteros*. Más recientemente se ha aislado un bis-epóxido como HJ de la *Drosophila* (moscas).



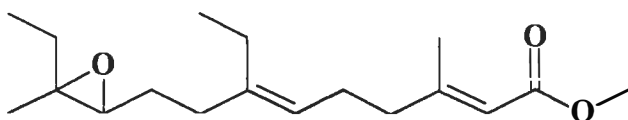
Hormona juvenil III (común a todos los insectos)



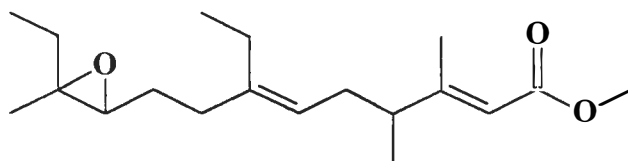
Hormona juvenil B₃ (de *Drosophila*)



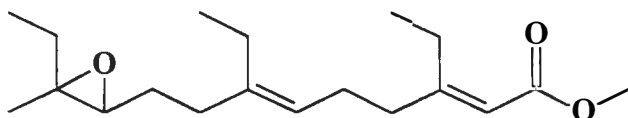
Hormona juvenil II



Hormona juvenil I



4-metil hormona juvenil I

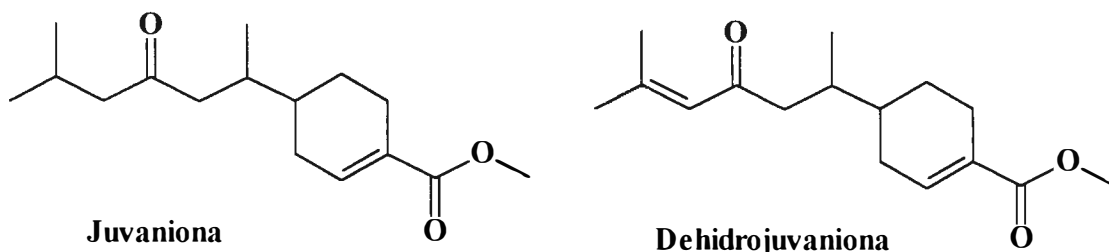


Hormona juvenil 0

**Hormonas juveniles
de
*Lepidópteros***

En estudios realizados con el *Pyrrhocoris apterus*, un insecto del tilo, se observó que presentaba anomalías en su desarrollo cuando ingería el papel de las toallitas que se utilizaban en los botes donde se criaban, como si hubiesen sido tratados con HJ. Las

investigaciones realizadas permitieron descubrir que dichas toallitas de papel se obtenían del *Abies balsamea*, un abeto que se utiliza como fuente de pulpa de papel y se supuso que debería contener una sustancia con actividad de HJ, la cual fue aislada e identificada como un sesquiterpeno monocíclico que contenía un grupo cetona y que se denominó **juvaniona**.

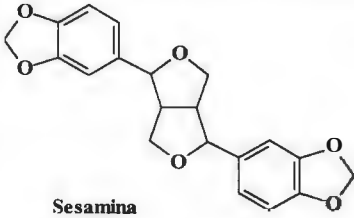
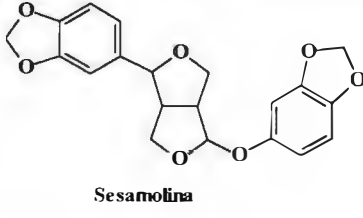
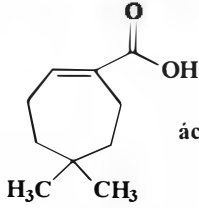
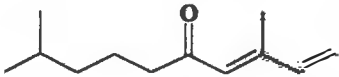
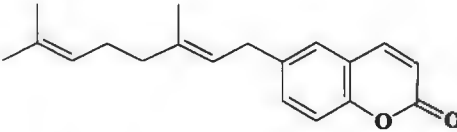
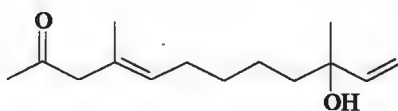
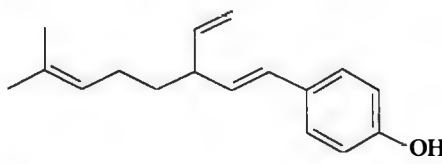
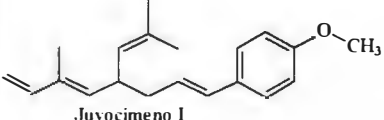
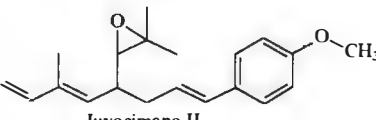
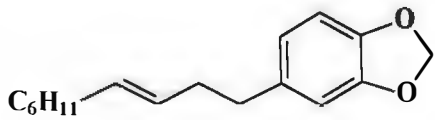


Su relación estructural con la hormona juvenil III es aparente, y esa misma estructura revela que un componente cíclico de seis miembros puede ser acomodado por el receptor de la hormona juvenil del sistema del insecto. Una amplia evaluación biológica de este compuesto revela que es especialmente activo contra insectos de la familia *Pyrrhocoridae*, la cual incluye las chinches del algodón, así como las orugas de los tilos, aunque se ha encontrado que posee escasa actividad contra otras especies. Esta diferencia de actividad entre los insectos fue la primera indicación de que un compuesto hormonal podría ser descubierto y/o elaborado con acción selectiva contra las plagas de una especie en particular. Un segundo compuesto análogo, algo menos activo, fue aislado de un abeto de Checoslovaquia y se denominó **dehidrojuvaniona**.

Teniendo en cuenta la abundancia de los terpenos como metabolitos secundarios de las plantas, algunos investigadores (Williams) especularon sobre la posibilidad de que las plantas podrían desarrollar defensas contra aquellos insectos que las atacan, desarrollando productos que interrumpan aquellos procesos que tienen lugar vía endocrina tales como la metamorfosis y la reproducción. También señalaron que los métodos hormonales de control de insectos evolucionarían desde estos descubrimientos y sugirió que el desarrollo de productos análogos a las hormonas como procedimiento para el control de insectos se convertiría en la tercera generación de pesticidas.

Todos estos descubrimientos incentivaron la investigación, lo cual llevó a la obtención de numerosos fitojuvenoides que son compuestos que introducen anillos

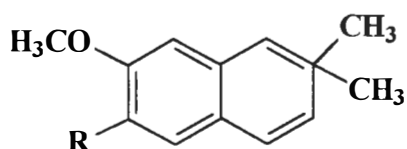
aromáticos, los cuales van desde poca a elevada actividad y que fueron aislados de varias familias de plantas.

Compuesto químico	Familia
 Sesamina  Sesamolina	<i>Pedaliaceae</i>
 ácido tujico	<i>Cupressaceae</i>
 Tagetona	<i>Compositae</i>
 Ostrutrina	<i>Apiaceae</i>
 Echinolona	<i>Compositae</i>
 ácido estercúlico	<i>Sterculiaceae</i>
 Bakuchiol	<i>Fabaceae</i>
 Juvocimeno I  Juvocimeno II	<i>Labiatae</i>
 Juvadeceno	<i>Piperaceae</i>

El descubrimiento de fitojuvenoides extremadamente activos, denominados **Juvocimenos**, en la albahaca dulce (*Ocimum basilicum*) puso de manifiesto la capacidad de las plantas para desarrollar sustancias capaces de interrumpir los procesos hormonales de los insectos. Estas sustancias son mucho más activas que la **HJ-I** y provocan la formación de intermedios ninfa-adulto como en el caso de la chinche del algodón.

Esta amplia variedad de productos con actividad HJ es un ejemplo de la importancia de un tipo de estrategia desarrollada por las plantas y basada en su acción sobre procesos endocrinos. Por motivos similares, se pensó, que un sistema defensivo que utilizase hormonas con actividad anti-HJ podría ser igualmente útil como sistema de defensa impidiendo que el insecto alcance la fase de adulto. Como resultado de estos planteamientos se incentivó la investigación de las plantas como una fuente potencial de sustancias que podrían de alguna manera impedir la secreción de HJ o bien interferir con su acción sobre el insecto en fase inmadura. Para ello se realizaron ensayos biológicos en los que se trataba a los insectos con extractos de diferentes plantas con el objeto de provocar una maduración precoz que originaba insectos con malformaciones o estériles.

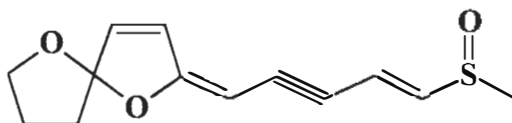
De esta forma se descubrieron en el *Ageratum houstonianum* dos productos que presentaban actividad anti-HJ y que como provocaban una metamorfosis precoz y a su vez estaban relacionados químicamente con los crómenos, se les denominó **precocenos**.



R = H (Precoceno 1)

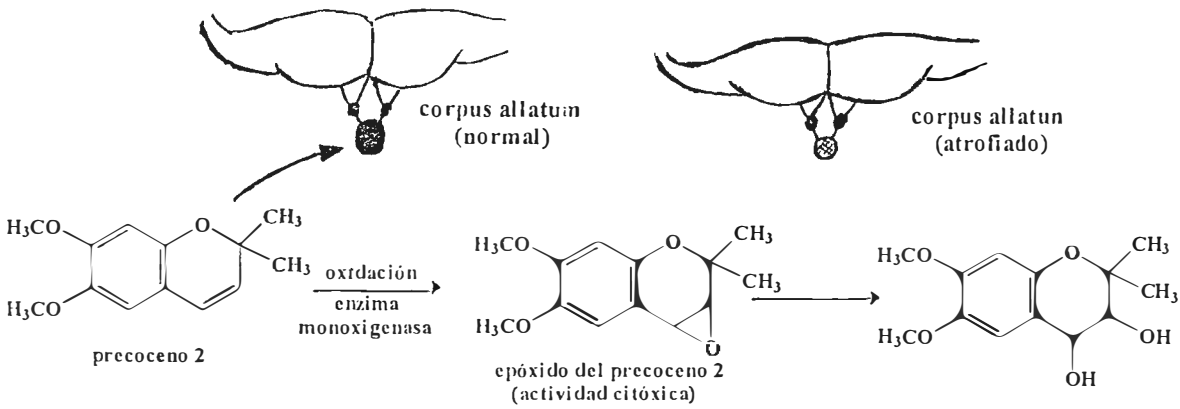
R = OCH₃ (Precoceno 2)

Posteriormente se aisló del *Chrysanthemum coronarium* un sulfóxido poliacetilénico que poseía actividad anti-HJ, el cual ya había sido identificado pero se desconocía su actividad biológica.



Mediante estudios realizados sobre el efecto de los precocenos sobre el *corpore allata* de los insectos, parece ser que actúan como un citotóxico específico para dicho órgano. Así, se comprobó que cuando una joven hembra adulta se trata con precoceno disminuye drásticamente su deseo de aparearse y su tratamiento inmediato después de la copulación previene el desarrollo de los ovarios y la ovoposición. En la eclosión, el *corpore allata* esta presente como un minúsculo órgano sin desarrollar. A medida que el insecto va madurando la glándula se desarrolla alcanzando su máximo tamaño entre las 120-144 horas.

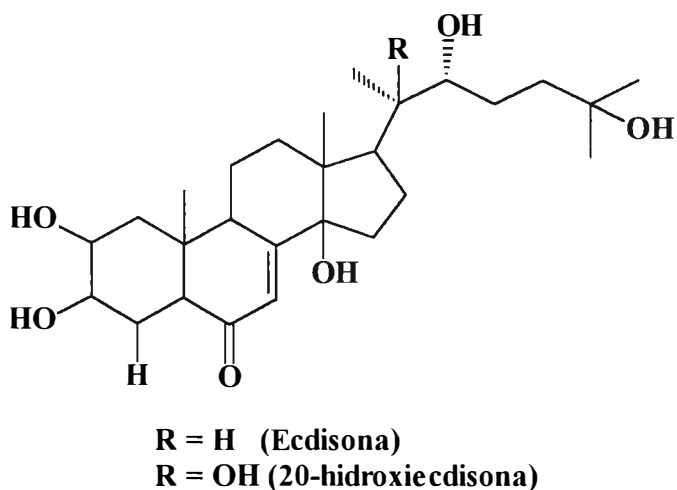
Cuando se someten las hembras a la acción del precoceno, su *corpore allata* permanece sin desarrollar y son estériles. Las hembras esterilizadas pueden, sin embargo, se inducidas a aparearse y reproducirse después de un tratamiento exógeno con HJ, pero a pesar de ello su *corpore allata* permanece sin desarrollarse. También se observa que el tratamiento con precoceno de hembras reproductoras, en las que el *corpore allata* esta completamente desarrollado, provoca que la glándula disminuya progresivamente su tamaño, llegando incluso a desaparecer.



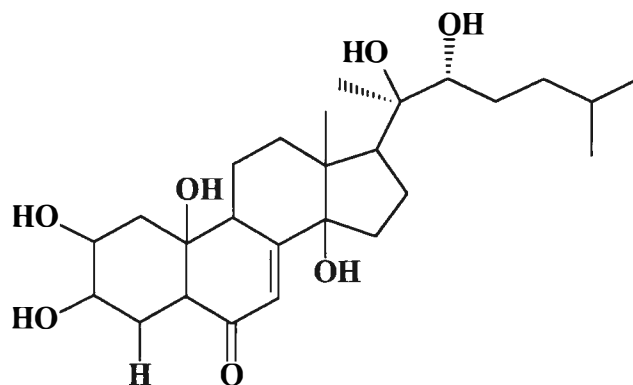
Parece ser que la actividad citotóxica es debida a un epóxido intermedio del precoceno, el cual es altamente reactivo y que se forma como consecuencia de la oxidación/reducción por la enzima monooxygenasa presente en el *corpore allata* que es

el responsable de la biosíntesis de la HJ, lo cual explicaría la selectividad de la sustancia anti-HJ por el *corpore allata*.

En un estudio realizado sobre el gusano de la seda (*Bombix mori*) se describe una glándula denominada *protorácica* donde se producía una hormona que inducía la muda. Estudios realizados sobre este órgano permitieron aislar dos hormonas que iniciaban el desarrollo de la pupa y a las que se denominó **ecdisonas 1 y 2**. Posteriormente se han aislado más de 30 ecdisteroides diferentes de una amplia variedad de artrópodos, pero la **20-hidroxiecdisona** es la hormona que se presenta más frecuentemente.

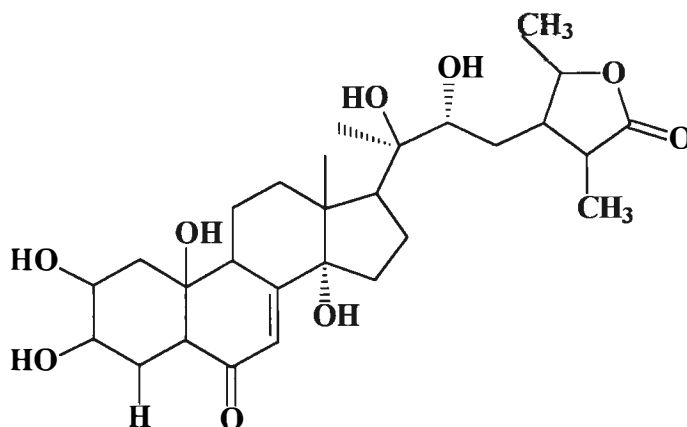


Durante una investigación en la que se trataba de comprobar la actividad antitumoral de compuestos obtenidos de plantas, se aisló un compuesto de las hojas de la *Podocarpus nakaii* el cual presentaba como única diferencia con respecto a la ecdisona, la presencia de un grupo hidroxilo en el C-20 en lugar del C-25 y se le llamó **ponasterona A** y al comprobar su actividad biológica trajo consigo el desarrollo de una investigación que tenía por objeto la búsqueda de plantas con compuestos análogos a la hormona de la muda y el resultado fue el aislamiento de más de 70 fitoecdisteroides en más de 100 familias de plantas.



Ponasterona A

En las cicadaceas que constituyen una de las familias de gimnospermas más antiguas, con caracteres intermedios entre helechos y palmeras, se han aislado de las especies del género *Cycas* ecdisonas mucho más activas que las **ecdisonas 1 y 2**, como la **cycasterona**

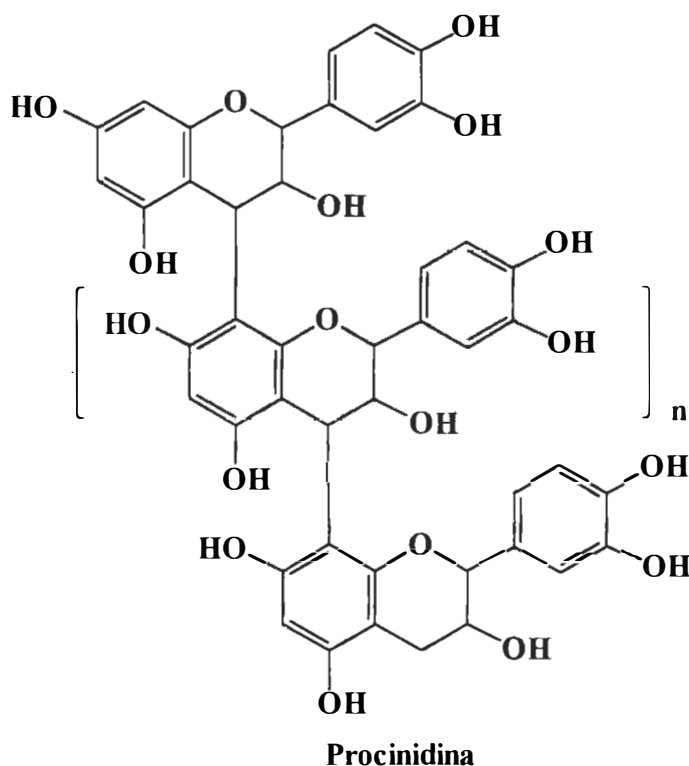


Cycasterona

Como ya hemos visto los fenoles son otro tipo de sustancias que utilizan las plantas con una función repelente, siendo los taninos los principales responsables del sabor astringente y amargo de dichas plantas. Se pueden considerar los taninos como

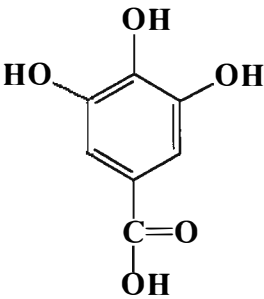
compuestos fenólicos hidrosolubles que tienen un peso molecular elevado, que presentan además de las reacciones características de los fenoles, la propiedad de precipitar alcaloides, gelatina y otras proteínas. Los taninos se pueden dividir en dos grupos, que son los taninos condensados y los taninos hidrosolubles, distinguiéndose entre sí por su estructura y por su origen biogenético.

Los taninos condensados (también denominados proantocianidoles, por contener como unidades monómericas al pigmento antocianidina) son polímero de unidades flavánicas, la mayoría de las veces ligadas entre sí por enlaces entre C-4 y C-8. Se caracterizan por ser resistentes a la hidrólisis.

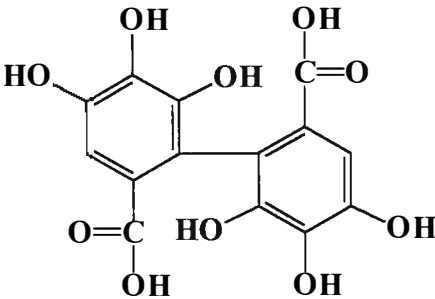


Los taninos hidrolizables (normalmente hidrolizan en medio ácido o alcalino, o bien por vía enzimática) son ésteres de un poliol, generalmente D-glucosa y de ácidos fenoles como son el ácido gálico (taninos gálicos) o el ácido hexahidroxidifénico y sus derivados (taninos elágicos). Los taninos hidrolizables son característicos de las

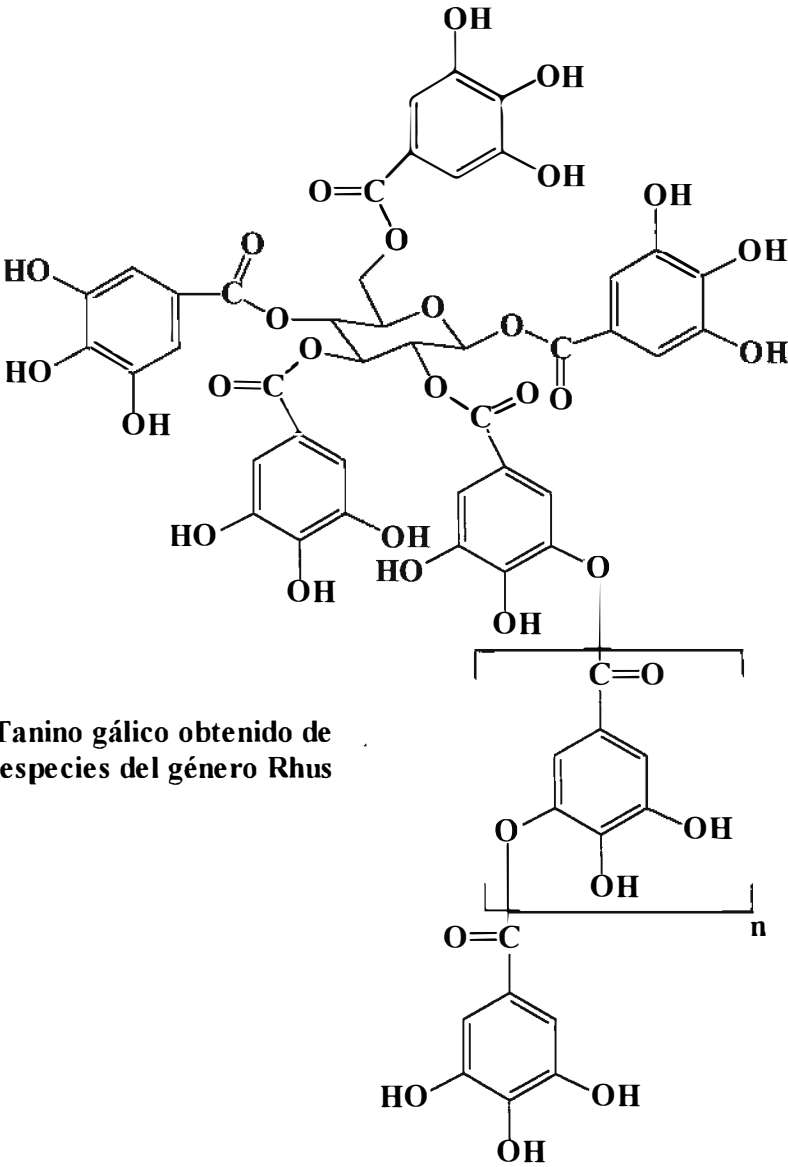
Dicotiledóneas, mientras que los taninos condensados se encuentran también en los Helechos y en las Gimnospermas.



ácido gálico



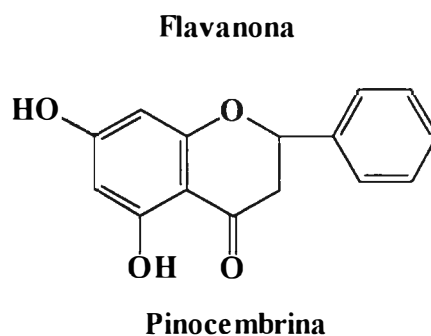
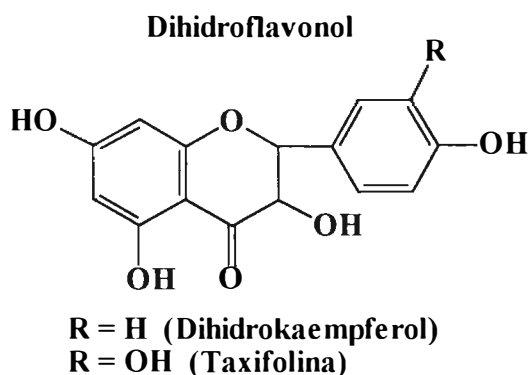
ácido hexahidroxidifénico



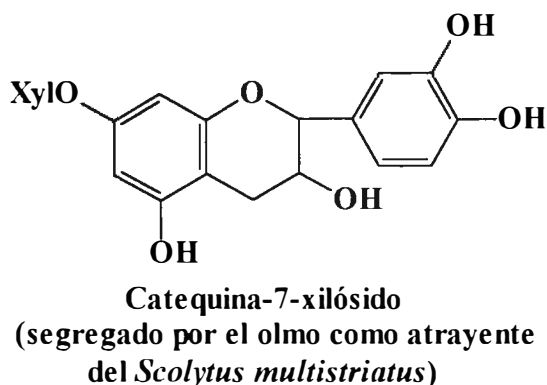
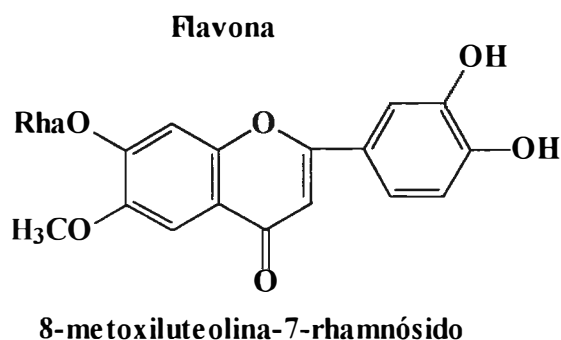
Tanino gálico obtenido de especies del género *Rhus*

Los taninos actúan sobre los herbívoros provocando una respuesta negativa cuando son consumidos, presumiblemente porque al consumir la planta experimenta inmediatamente una sensación desagradable seguido de efectos tóxicos. Se cree que la astringencia en la cavidad oral es causada por la coagulación de mucoproteínas. Se ha comprobado que en algunos casos cuando el herbívoro se está alimentando de las hojas de un árbol, este aumenta su secreción de taninos llegando a provocar la muerte del animal.

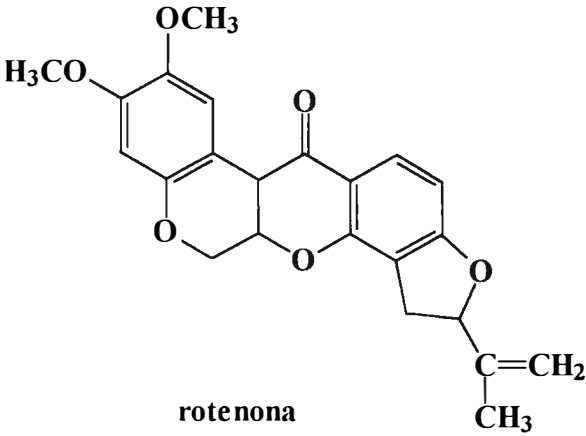
Otro conjunto de compuestos fenólicos son los flavonoides, los cuales se dividen en 14 tipos de acuerdo con el nivel de oxidación del anillo central de pirano. Suelen jugar un papel ecológico siendo responsables de los colores atractivos de las flores al objeto de promover la polinización y dispersión de frutos y semillas. Algunos flavonoides actúan como fagoestimuladores de algunos insectos. Así, tenemos algunos ejemplos de flavonoides que actúan como atrayentes de insectos (escarabajos de la familia *Scolytus*) en árboles frutales.



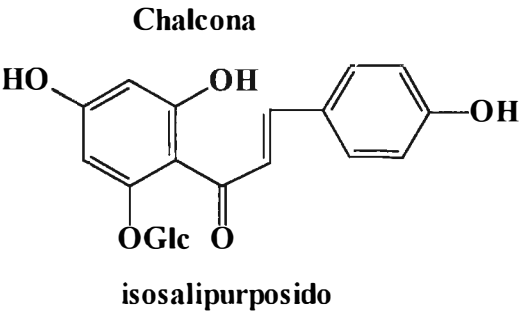
Otros flavonoides que actúan como fagoestimulantes son:



El único grupo de flavonoides que presentan un carácter marcadamente tóxico para muchos insectos son los isoflavonoides y dentro de ellos el grupo de los rotenoides, como es el caso de la rotenona, que es una sustancia tóxica para insectos y peces, dado que es un potente inhibidor de la respiración mitocondrial y que se ha aislado de las raíces del *Lonchocarpus nicoii* y del *Derris elliptica*.



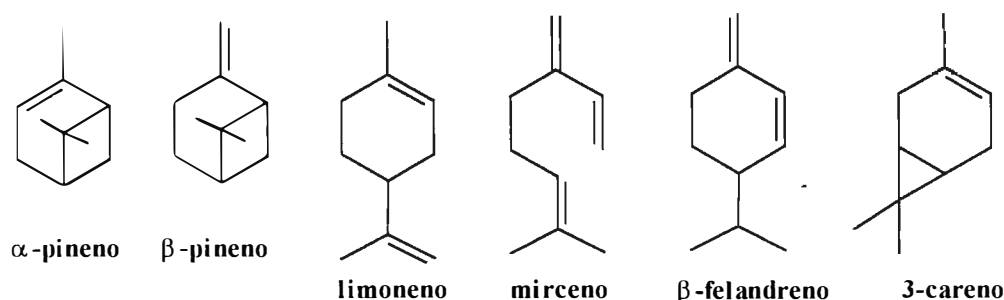
Otro grupo de flavonoides son las *chalconas* que actúan como pigmentos que dan el color amarillo a las flores de un gran número de plantas especialmente de la familia de las *Compuestas*, provocando la atracción en los insectos.



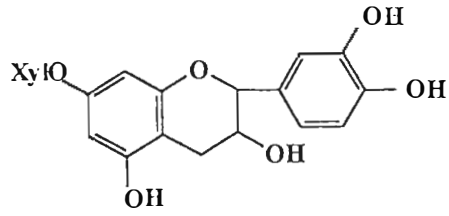
Algunas especies de escarabajos de la corteza colonizan árboles muertos o moribundos, mientras que otros, pertenecientes al género *Dendroctonus*, *Ips*, y *Scolytus*, atacan árboles vivos y son una de las principales causas de muertes de coníferas, sobre todo en Norteamérica. Para las especies de estos escarabajos que atacan árboles vivos, la muerte del árbol es a menudo un prerequisite para un desarrollo adecuado de las larvas. Con este fin, los escarabajos adultos frecuentemente provocan ataques en masa sobre árboles individuales. La necesidad de una planta huésped muerta antes de

completar satisfactoriamente el ciclo vital de herbívoros es inusual en las interacciones planta-herbívoro y podría haber localizado presiones selectivas especialmente fuertes sobre coníferas para el desarrollo de adaptaciones defensivas contra el ataque de estos escarabajos.

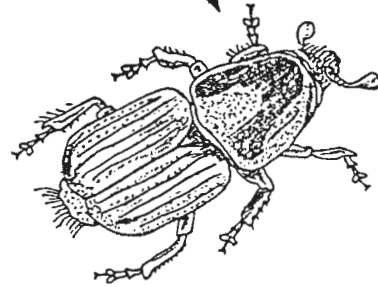
La resinas de coníferas son mezclas de monoterpenos, sesquiterpenos, ácidos diterpénicos, y compuestos fenólicos que se encuentran en cavidades especiales o conductos de casi todas las partes del árbol. Los escarabajos de la corteza se encuentran con la resina cuando ellos perforan en el tronco y cortan estos tejidos especializados. La resina de las coníferas y los monoterpenos individuales de la resina presentan actividad para repeler el ataque de los escarabajos y además ser tóxicos para huevos, larvas y adultos. Este efecto repelente podría depender de las características físicas de la resina en conjunto y de la naturaleza química de los componentes individuales. Los principales monoterpenos que constituyen la resina de las coníferas son:



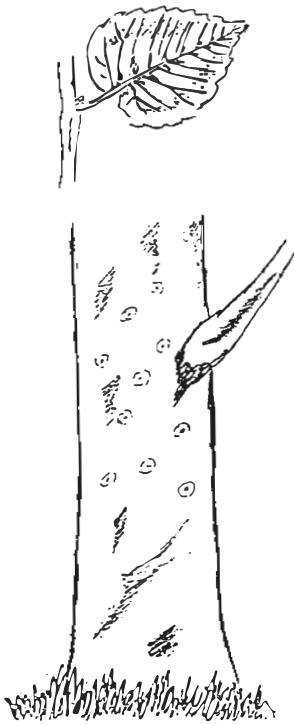
Las coníferas responden a la plaga de escarabajos acumulando resina adicional en un área localizada alrededor del lugar de ataque. En algunas especies, la resina adicional parece ser que es sintetizada *in situ* como respuesta al ataque, mientras que en otras especies podría ser trasladada desde otro lugar de la planta. Se observa a menudo, que la resina recién sintetizada tiene una composición diferente de monoterpenos que la resina producida normalmente y podría contener un mayor porcentaje de compuestos que son tóxicos y repelentes para los escarabajos. La magnitud de la acumulación de la resina inducida depende del estado de los árboles, así los árboles que crecen bajo condiciones favorables, generalmente sintetizan más cantidades de resina inducida y son por eso,



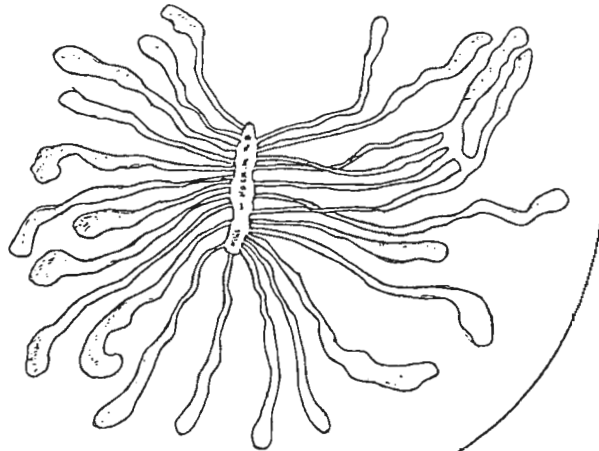
sustancia atrayente del
escarabajo escolítico



Scolytus multistriatus
portador del hongo *Ophiostoma ulmi*
que ataca al olmo desecándolo



Ulmus minor

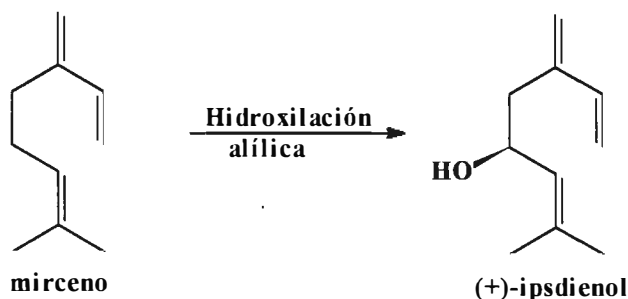


sistema de galerías excavadas por
los escarabajos escolíticos

más resistentes al ataque de los escarabajos que los árboles que crecen bajo condiciones medio ambientales desfavorables.

Los escarabajos de la corteza frecuentemente llevan esporas de ciertas especies de hongos sobre sus cuerpos que ellos introducen en el árbol durante el ataque. Se piensa que el ataque fungicida favorece el ataque de los escarabajos mediante el debilitamiento del árbol y así acelerar su muerte. Los monoterpenos podrían actuar como defensa contra los escarabajos y los hongos con ellos asociados. De hecho, se ha demostrado que la inducción de la producción de resina es una respuesta directa a la inoculación de hongos en ausencia de escarabajos.

Otro tipo de interacción intraespecífica, entre los escarabajos y el árbol huésped, es que los escarabajos son atraídos inicialmente hacia el árbol por los monoterpenos volátiles que emanan del árbol. En muchas especies de escarabajos de la corteza, cuando los primeros individuos empiezan a taladrar el árbol un conjunto de feromonas volátiles son liberadas de forma que atraigan otros escarabajos produciéndose un ataque en masa. Este conjunto de feromonas son productos que resultan de la oxidación alílica de los monoterpenos del huésped. Así, por ejemplo, una de las feromonas de varias especies de *Ips* es el **(+)-ipsdienol**, que es un derivado alílicamente hidroxilado del mirceno.



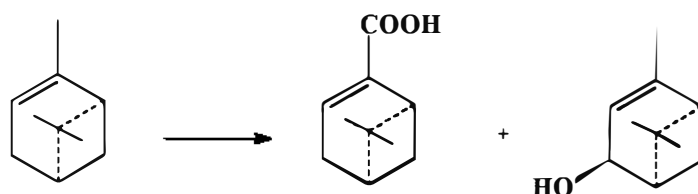
El uso de los productos de la oxidación de los monoterpenos en las coníferas como feromonas proporciona un ejemplo de **alomonas** de plantas (o alomonas modificadas) siendo adecuado a la evolución por especies de herbívoros especialistas en su propio beneficio. En este contexto, la selección por medio de la reducción de la concentración de estos monoterpenos que sirven como precursores de las feromonas

podría, teóricamente, incrementar la resistencia de las coníferas a ciertas especies de escarabajos de la corteza. En general podemos decir que la supervivencia de una conífera al ataque por escarabajos de la corteza depende de muchos factores, incluyendo la cantidad de resina presente, sus propiedades físicas y composición de monoterpenos, la cantidad de resina inducida producida en respuesta al ataque, el vigor fisiológico del árbol, el número de escarabajos atacantes, y el tipo y número de hongos introducidos en la herida.

Al contrario de lo que sucede con los insectos, los monoterpenos generalmente no presentan toxicidad para los herbívoros mamíferos a las concentraciones habitualmente encontradas en las plantas, aunque hay algunas excepciones dignas de mención. No obstante, los monoterpenos suelen servir como fagorrepeles para varias especies de mamíferos en condiciones naturales.

En el caso concreto de los monoterpenos oxigenados, estos han demostrado tener un significado carácter fagorrepele para los mamíferos. Por ejemplo, el canfor, una cetona monoterpenoide bicíclica que ha sido encontrada en altas concentraciones en el follaje juvenil del abeto blanco (*Picea glauca*) ha demostrado ser un fagorrepele para algunas liebres (*Lepus americanus*).

Por otro lado, para un cierto número de mamíferos herbívoros, el follaje rico en monoterpenos es una parte principal de su dieta. Por ejemplo, varios marsupiales australianos como el koala (*Phascolarctos cinereus*), la ardilla voladora gigante (*Petauroides volans*) y el falangero zorro, un falso oposum de Australia (*Trichosurus vulpecula*) comen de forma abundante hojas de eucalipto. Para el ciervo mulo (*Odocoileus hemionus*) y el conejo enano (*Brachylagus idahoensis*), las especies de *Artemisia* constituyen el componente principal de su dieta. La habilidad de estos animales para ingerir follaje rico en monoterpenos sin sufrir envenenamiento podría ser debido a la relativamente baja toxicidad de los monoterpenos para los mamíferos o, más probablemente, al desarrollo de eficientes mecanismos para metabolizar y excretar los monoterpenos. La transformación oxidativa de monoterpenos y la formación de ácido glucoronico de forma conjugada están bien documentadas en los mamíferos. Así, en el caso del oposum cola de cepillo, mediante una oxidación alílica transforma el α -pineno en un ácido y un alcohol derivado:



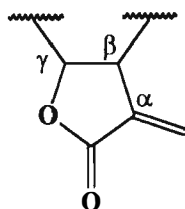
En los comienzos de los años 60 una serie de estudios mostraban que varios monoterpenos puros y otros que estaban presentes en los aceites esenciales del Abeto de Douglas, enebro, y otras plantas producían inhibición del crecimiento de microorganismos de ciervos y ovejas, cuando eran cultivados in vitro. Estos resultados sugieren que la dieta alimenticia de monoterpenos podría ser tóxica para los rumiantes mediante la supresión de la actividad de sus microorganismos digestivos

Sesquiterpenos.

Los sesquiterpenos constituyen la clase más amplia de terpenoides, formado por sustancias con un esqueleto de C_{15} y sus derivados, los cuales resultan de la unión de tres unidades isoprenoides de C_5 . Dentro de este amplio grupo las lactonas sesquiterpénicas constituyen el grupo más amplio de sesquiterpenos presentes en las plantas, con casi 3.500 estructuras diferentes identificadas.

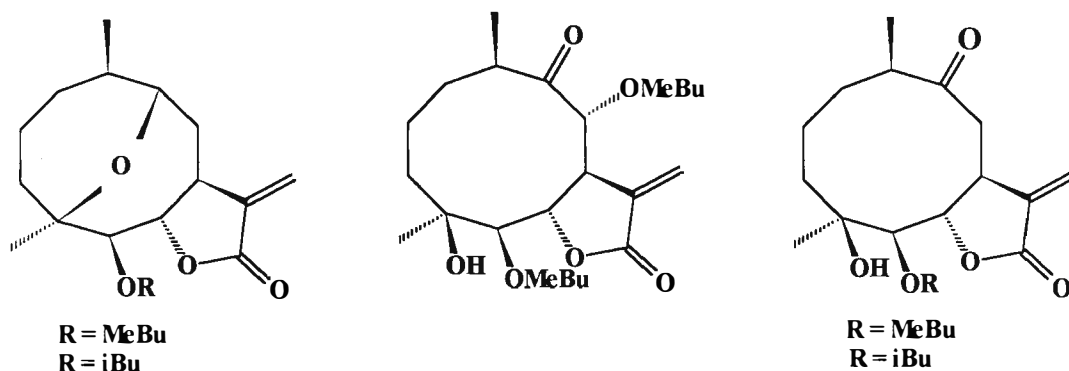
Estas sustancias se caracterizan por una γ -lactona (una anillo lactónico de 5 miembros) α,β -insaturada, a través de un grupo metileno exocíclico. La amplia mayoría de las lactonas sesquiterpénicas están presentes en especies de la familia de las *Compuestas* (*Asteraceae*) donde suelen estar localizadas en los vellos glandulares o en los conductos del látex.

La toxicidad de las lactonas sesquiterpénicas para los herbívoros esta bien documentada. Así, estudios sobre los insectos ha mostrado que estas sustancias son venenosas para varios lepidópteros, escarabajos de la harina y saltamontes. La toxicidad sobre los mamíferos ha sido demostrada en estudios con ratones campestres y animales domésticos.



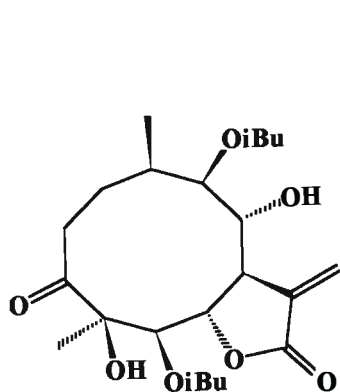
Las lactonas sesquiterpénicas constituyen el principio tóxico de gran número de plantas venenosas para el ganado. La actividad de estas sustancias como fagorrepelentes para herbívoros esta ampliamente documentada.

Entre los insectos, estas sustancias inhiben, la alimentación de escarabajos, gorgojos, y lepidópteros, mientras que estudios con mamíferos muestran acción repelente en conejos, ciervos y ratones campestres. El *Allagopappus dichotomus* (perteneciente al género *Allagopappus*, endémico de las Islas Canarias del cual sólo se conocen dos especies, una de ellas endémica de la isla de Gran Canaria) es utilizado por los campesinos del Barranco de Guayadeque (Aguimes) para repelentes de las pulgas en el ganado. Entre las lactonas sesquiterpénicas encontradas en esta planta tenemos las siguientes:

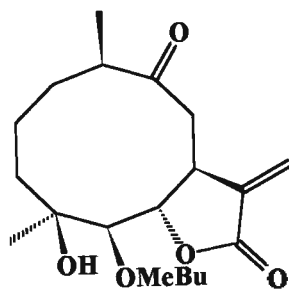


Asimismo, se aislaron junto con estas lactonas algunos derivados del timol y flavonoides.

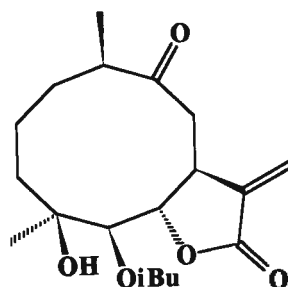
Aunque las lactonas sesquiterpénicas parecen actuar como sistemas defensivos efectivos contra muchos herbívoros, se conocen sin embargo, algunas excepciones. Las larvas de la polilla nocturna del girasol (*Homoesoma electellum* del grupo *Pyralidae* de los lepidópteros), se alimentan de esta planta, siendo capaz de comer aquellas partes de la flor que contienen cantidades apreciables de lactonas sesquiterpénicas.



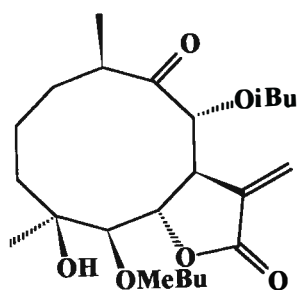
Incaspitolido D



Ineupatorolido A



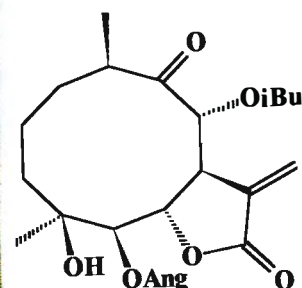
Ineupatorolido C



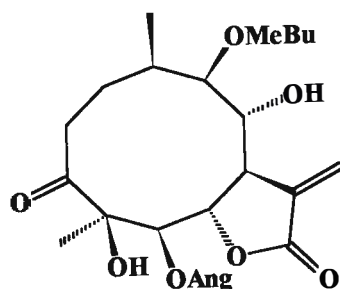
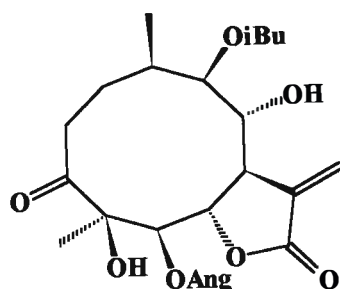
Incaspitolido C



Allagopappus viscosissimus
Barranco de Mogán (Mogán)



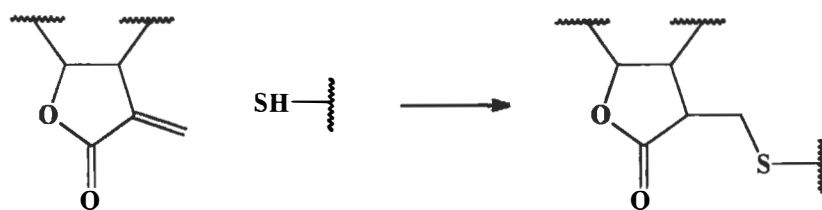
Incaspitolido A



Lactonas sesquiterpénicas del *A. viscosissimus*

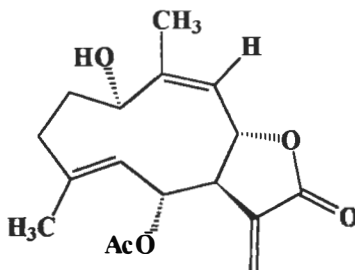
Se ha observado que esta especie parece ser resistente a la toxicidad de dichos compuestos, concretamente durante el estadio más avanzado de la larva, ya que las larvas jóvenes de esta mariposa nocturna parecen evitar comer de aquellos tejidos de la planta en los que las cantidades de lactonas sesquiterpénicas presentes son significativas.

El mecanismo de la toxicidad producida por las lactonas sesquiterpénicas no es aún bien conocido. Se piensa que dichos compuestos actúan biológicamente mediante una alquilación nucleófila (donde se incluyen los grupos sulfidrilo y amino de las proteínas) vía reacciones de Michael sobre los sistemas celulares, de tejidos y órganos de los mamíferos. Concretamente se cree que el lugar principal donde tiene lugar el proceso de reacción es en el grupo γ -metilén exocíclico del anillo lactónico, en particular con los grupos sulfidrilo de las proteínas.



Un dato a favor del papel que desempeña la alquilación en la toxicidad de las lactonas sesquiterpénicas, es la observación de que los reactivos con grupos sulfidrilo como la cisteína, evitan el envenenamiento por lactonas sesquiterpénicas si son administrados inmediatamente después del envenenamiento.

En la familia de las Magnoliaceae, concretamente en las hojas del *Liriodendron tulipifera* L. se ha aislado una lactona sesquiterpénica de la familia de los germacranos, el tulirinol, el cual actúa como fagorrepelente de las larvas de la mariposa nocturna conocida como gitana (*Lymantria dispar* L.).



Tulirinol (*Liriodendron tulipifera*)

En la siguiente tabla se señalan algunas lactonas sesquiterpénicas presentes en especies de la familia de las compuestas y que tienen actividad tóxica sobre animales.

Planta	Lactona sesquiterpénica	Especie afectada
<i>Baccharis cardifolia</i> <i>Tanacetum vulgare</i>	aceite de baccharis	Ovejas y ganado vacuno en general
<i>Eupatorium urticifolium</i>	Eupatorina	Ganado vacuno, ovejas y cabras
Género <i>Geigeria</i> (especies)	Geigerina, Vermeerina	Ovejas
<i>Hymenoxys odorata</i>	Hymenolido, Hymenoxina, Odoratina, Paucina, Vermeerina y Hymenovina	Ovejas y ganado vacuno
<i>Hymenoxys richardsonii</i>	Vermeerina, Psilotropina	Ovejas y ganado vacuno
<i>Helenium autumnale</i>	Helenalina, Mexicanina-E, Bigelovina, Tenulina e Isotenulina	
<i>Centaurea solstitialis</i>	Cinaropicrina	Ganado caballar
<i>Lactuca virosa</i>	Lactucina	Ganado vacuno

Evolución ecológica de las Cumarinas.

Las interacciones entre plantas que contienen cumarinas y sus insectos herbívoros proporciona uno de los ejemplos mejor estudiados de interacciones insecto-planta a nivel popular. Ehrlich y Raven proponen que la presión de la selección debida a los insectos herbívoros es en gran medida responsable de la diversidad química de los angiospermas, la cual a su vez es responsable de la diversidad evolutiva en los insectos herbívoros. Estos investigadores sugieren un desarrollo en cinco etapas:

- 1.- Las plantas, por mutación o recombinación, desarrollan compuestos bioquímicos novedosos.
- 2.- Estos compuestos proporcionan protección a estas plantas contra depredadores generalizados que atacan aquellas plantas que no poseen estos compuestos.

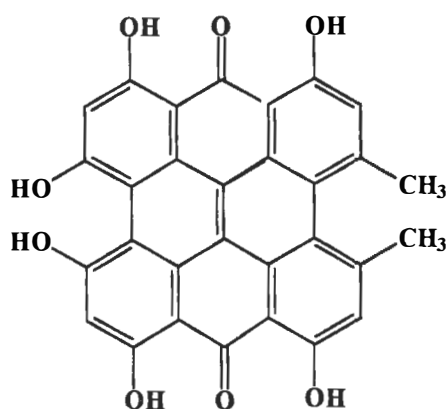
- 3.- Liberadas del acoso de los herbívoros, las plantas que poseen estas defensas novedosas, desarrollan un proceso adaptativo.
- 4.- Los insectos herbívoros, por mutación o recombinación, desarrollan una resistencia contra las anteriores toxinas.
- 5.- Ganando acceso a recursos hasta ahora sin explotar, los insectos resistentes desarrollan su propio proceso adaptativo, a menudo utilizando las anteriores toxinas como señal para reconocer al huésped o aislando los compuestos defensivos.

Este proceso de adaptaciones evolutivas recíprocas constituía de hecho una doble coevolución. Berenbaum intentó aplicar este esquema de cinco etapas a interacciones entre familias de plantas que contenían cumarinas y familias de insectos herbívoros especializados en alimentarse de esas plantas. Ehrlich y Raven sugieren que la evolución de una nueva defensa bioquímica convertiría a la planta que la desarrolla en no adecuada para ser comida de los insectos con los que estaba relacionada. Este es el caso de las cumarinas; las 7-hidroxycumarinas sencillas, incapaces de cicloadición al DNA, son menos tóxicas para la mayoría de los herbívoros mientras que los derivados de las furocumarinas, y furocumarinas angulares son más tóxicas para herbívoros especializados de lo que lo son las furocumarinas lineales (Berenbaum y Feeny).

Ehrlich y Raven argumentan que la protección contra los herbívoros iniciaría un proceso adaptativo de las plantas que contienen la novedad defensiva. De acuerdo con esta propuesta, Berenbaum comparó la especificidad de los géneros que contenían hidroxycumarinas, furocumarinas lineales, y furocumarinas angulares en las Umbelíferas y encontró un incremento significativo a lo largo de la serie señalada. En apoyo de la propuesta de Ehrlich y Raven en el sentido de que los insectos que desarrollan una resistencia a los nuevos productos bioquímicos experimentan en sí mismo una adaptación evolutiva, Berenbaum señala que, en dos familias del género Lepidóptera especializados en plantas que contienen furocumarinas están más adaptados que aquellos que están especializados en plantas que contienen hidroxycumarinas.

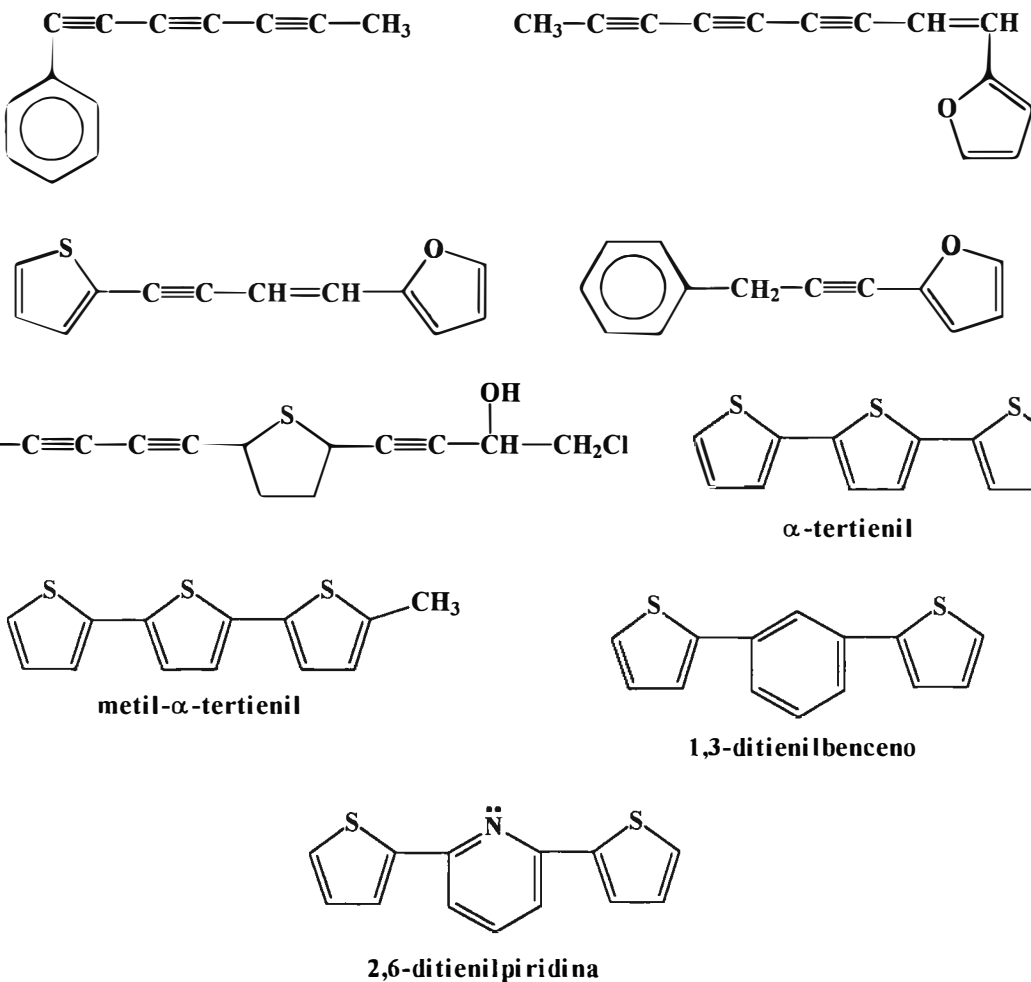
Otro procedimiento que utilizan las plantas como sistema defensivo contra plagas, tanto de hongos, como gusanos e insectos, es mediante la elaboración de unas toxinas vegetales que pueden provocar fotosensibilización en los animales domésticos.

Así, la hipericina, que es una quinona que se obtiene de la llamada hierba de San Juan (*Hypericum perforatum*), es un ejemplo de compuesto fotodinámico que puede ser absorbido por animales penetrando en su circulación periférica. Cuando el animal se expone a la luz solar, es susceptible de padecer quemaduras, pudiendo llegar a darse, en algunas ocasiones, necrosis cutáneas.



Hipericina

Estos compuestos se denominan **fototóxicos**, destacando dentro de ellos los compuestos poliacetilénicos y los tiofenos, los cuales están dotados de una alta capacidad insecticida. Este tipos de compuestos que se activan por acción de la luz, son producidos por diversos tipos de plantas entre las que desatacan las *Asteraceae* y que su acción consiste en la captura de fotones para producir radicales muy energéticos de oxígeno altamente perjudiciales para las células de los animales agresores. Así, la ninfa de la oruga del tabaco (*Manduca sexta*) por ingestión de α -tertienil y posterior exposición a la luz ultravioleta muere de forma rápida. A continuación se indican algunos de los compuestos **fototóxicos** que presentan buenas condiciones para ser utilizados como insecticidas.



Incluso en ausencia de luz, estos compuestos presentan alguna capacidad de repulsión sobre los insectos.

Algunos insectos han desarrollado unos sistemas con el fin de adaptarse a las plantas capaces de producir estas sustancias fototóxicas como es el caso de la polilla *Ostrinia nubilalis* mediante la excavación de galerías en el interior de la propia planta con lo cual escaparía a la acción de la luz o bien mediante la elaboración de un capullo de seda.

Otras moléculas con estructuras más sencillas pero al mismo tiempo con una gran capacidad tóxica es el fluoroacetato, que se encuentra presente en la *Dichapetalum cymosum*, una planta originaria de Sudáfrica. Este compuesto es un poderoso inhibidor del ciclo de los ácidos tricarboxílicos, en particular de la coenzima **aconitasa**, ya que en el primer eslabón de dicho ciclo en el que interviene la citratosintetasa se produce

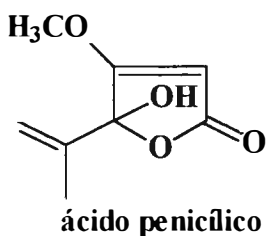
fluorocitrato compuesto que la enzima confunde con su sustrato natural, el Acetil Coenzima A (Acetil-CoA). Debido a la elevada toxicidad para animales superiores que presenta este fluoroacetato, ha sido utilizado como raticida. Otro ejemplo de compuesto tóxico que actúa interfiriendo en las enzimas del ciclo de Krebs es el ácido oxálico, que se encuentra presente en algunas plantas en forma de sales oxálicas (oxalatos), siendo abundante en plantas como la espinaca y el ruibarbo, las cuales pueden llegar a poseer un 10% de su peso en este tipo de compuestos.

Una consideración aparte merecen los productos que desarrollan los hongos y sus interrelaciones con el hombre y los animales. En la naturaleza se encuentran una serie de sustancias tóxicas obtenidas a partir de los diferentes tipos de hongos y que vamos a agrupar en tres grandes grupos:

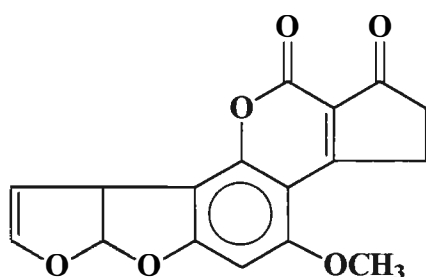
- **Micotoxinas**
- **Fitotoxinas**
- **Antibióticos**

Las *micotoxinas* son aquellas sustancias que elaboran los hongos y ya eran conocidas desde la antigüedad como consecuencia de sus efectos sobre el hombre y los animales. Así, el *ergotismo*, también conocido como ***Fuego de San Antón*** era provocado por los alcaloides presentes en el cornezuelo del centeno (*Claviceps purpurea*) y que en siglos pasados llegó a ser una verdadera epidemia, provocando la muerte de personas como sucedió en algunas comarcas de Ourense (Galicia) en el año 1856. El suceso tuvo lugar como consecuencia del consumo de harinas de centeno contaminado por el cornezuelo que contiene alcaloides como ergotamina y otros péptidos derivados del ácido lisérgico.

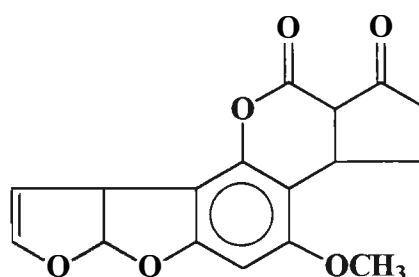
El descubrimiento de otro tipo de sustancias denominadas **aflatoxinas** en numerosos derivados del cacahuete (semillas, mantequilla, aceite) y su incidencia en la formación del cáncer de hígado en los animales o el hombre, ha vuelto a despertar el interés por el estudio de las micotoxinas, como es el caso del ácido penicílico que presenta actividad carcinogénica



Con el desarrollo de la producción de antibióticos se pudo constatar la capacidad de los hongos para sintetizar una gran variedad de productos de carácter tóxico. Estas sustancias denominadas aflatoxinas tienen una estructura que se relaciona con la aflatoxina B o la aflatoxina G, las cuales se aislaron de los hongos de los géneros *Aspergillum* y *Penicillium*. Así, se han encontrado aflatoxinas en los cacahuates que se venden para el consumo humano. Los *Aspergillum* pueden desarrollarse en diversos granos como el arroz o la soja durante su proceso de almacenamiento. También se han detectado aflatoxinas en los alimentos compuestos para el ganado, así como en preparaciones deshidratadas para el consumo humano.

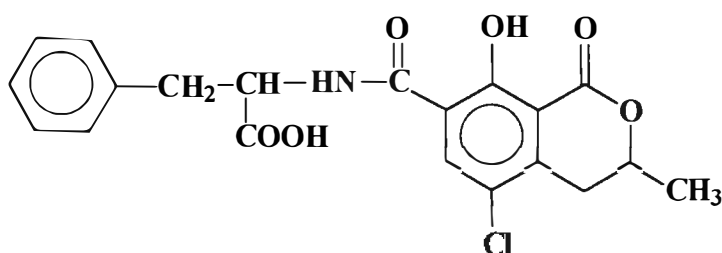


aflatoxina B

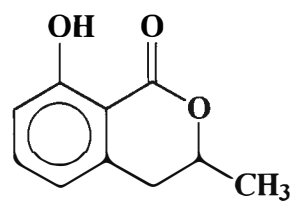


aflatoxina G

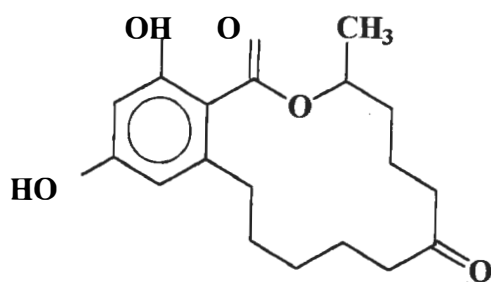
El número de estas micotoxinas que se han aislado a partir de los diferentes tipos de hongos, ha ido aumentando de forma progresiva. Así, del *Aspergillus ochraceus* se ha obtenido la ocratoxina A, la cual provoca la necrosis del hígado en animales que ingieren cereales y cacahuates infectados por este hongo, además, también se han aislado el ácido penicílico y la meleina. El estroginismo del cerdo se debe a la presencia del hongo *Fusarium graminearum* en su alimentación el cual segrega una micotoxina, la zearalenona, que provoca que los machos jóvenes se afeminen y las hembras sufran abortos con frecuencia.



ocratoxina A



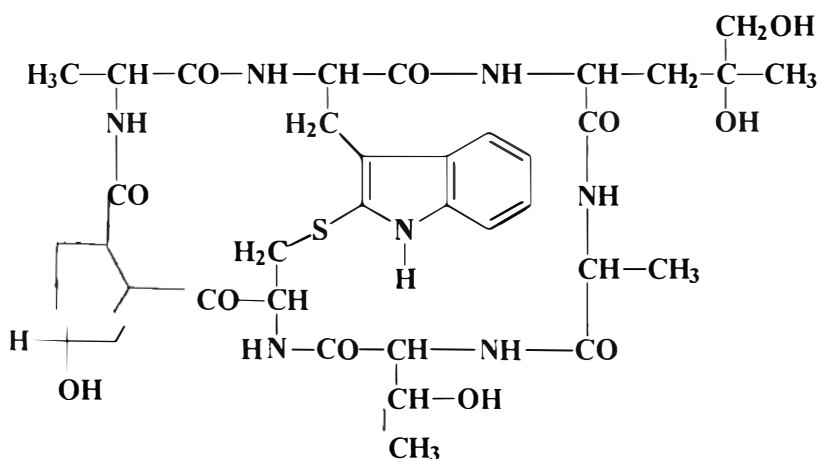
meleina



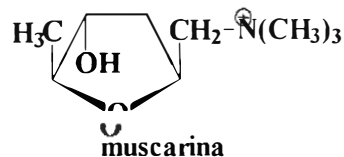
zearalenona

Del género *Penicillium* se han aislado una serie de hidroxiquinonas como la regulosina y la luteosquirina que son sustancias tóxicas que atacan al hígado.

En lo que se refiere a los hongos superiores, más vulgarmente conocidos como setas, es de todos conocido el carácter altamente tóxico, en algunos casos mortal que presentan algunos de ellos cuando son ingeridos. La denominada oronja verde (*Amanita phalloides*) es una de las más venenosas y su efecto se debe a las graves lesiones que provocan en el hígado y los riñones. De las amanitas se han aislado dos tipos diferentes de toxinas, las **falotoxinas**, como la faloidina y las **amatoxinas** como la α -amanitina. Otra toxina aislada de estos tipos de hongos es la muscarina

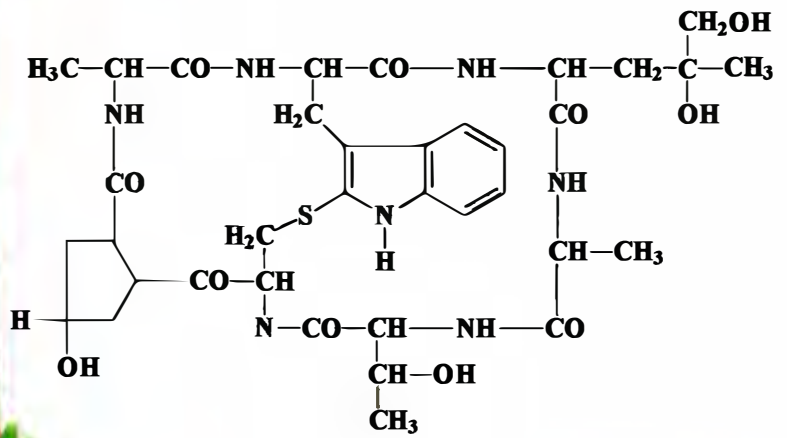


faloidina

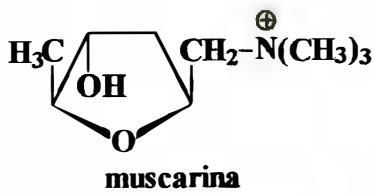


muscarina

Con el nombre de **fitotoxinas** se conocen una series de productos producidos por los hongos o bacterias fitopatógenas. La importancias de este tipo de sustancias estriba en su influencia sobre los recursos alimenticios como consecuencia de la invasión de los mismos por microorganismos fitopatógenos que son los que las producen, de ahí la

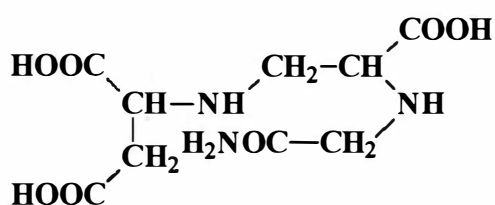


Faloidina

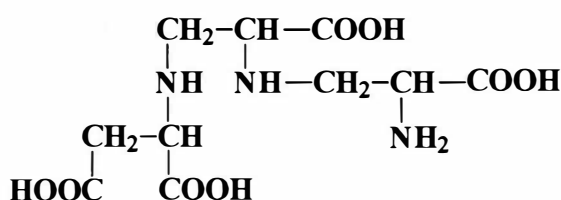


Toxinas de los hongos

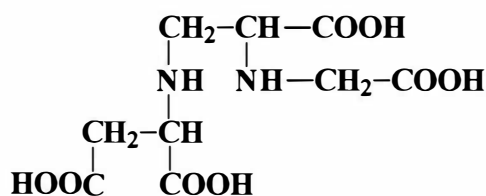
importancia que tiene su conocimiento y estudio, así como la correspondiente investigación con el objetivo de diseñar las estrategias que permitan combatirlos. Parece ser que la toxicidad de estas fitotoxinas es consecuencia de la superposición de varios efectos tóxicos. Así, en los *Fusarium* se han aislado la licomarasmina, aspergilomarasmina A y B, la novarubina y el ácido fusárico que es el responsable del color amarillento de las hojas marchitas como consecuencia de la infección.



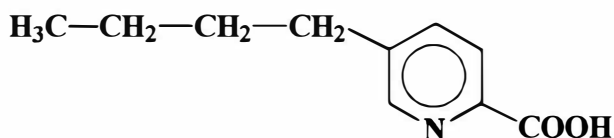
licomarasmina



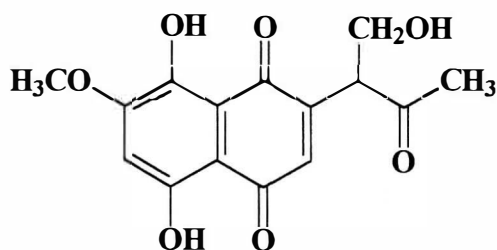
aspergilomarasmina A



aspergilomarasmina B

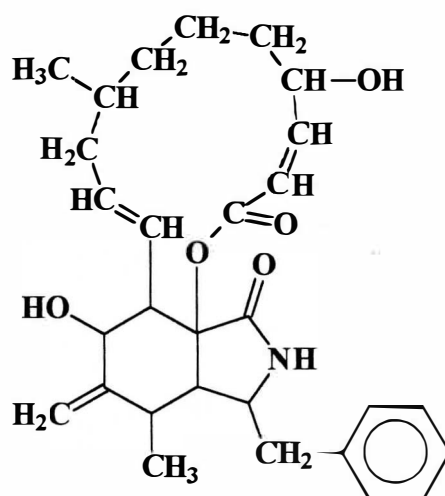


ácido fusárico



novarubina

Otro grupo de fitotoxinas son las citocalasinas, las cuales se han obtenidos a partir de los hongos del género *Phoma* y consisten en lactonas macrocíclicas.



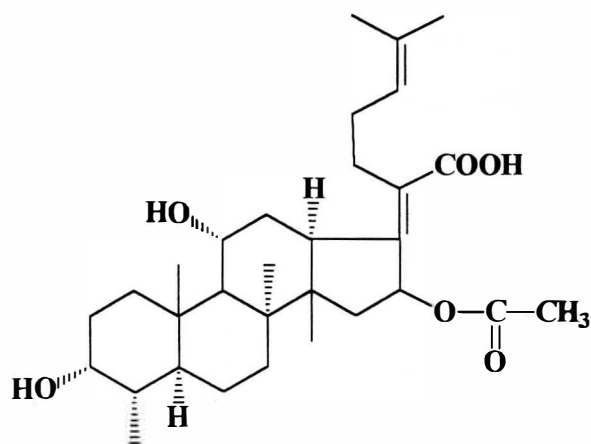
citolacasin B

La actividad fitopatógica de las bacterias suele ser de orden fisicoquímico, que provocan entre otros daños que las hojas sufran procesos de marchitamiento como consecuencia de la obstrucción de la circulación de la savia.

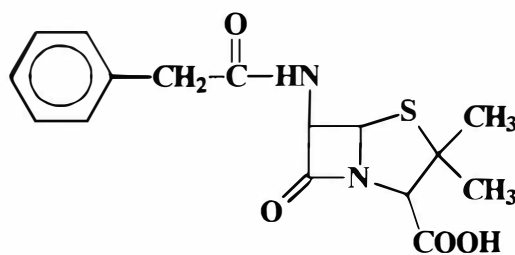
La razón de por qué se producen las micotoxinas y fitotoxinas en estos organismos no está bien determinada, ya que si bien los hongos superiores (setas) desarrollan las sustancias tóxicas para defenderse del hombre y animales, en el caso de las fitotoxinas esta finalidad no está bien clara, ya que normalmente la elaboración de estas sustancias suele conducir a la muerte del organismo hospedador, con lo cual no se justifica una ventaja adaptativa para este organismo, sino que más bien podría considerarse una desventaja adaptativa.

Cuando la planta recibe el ataque de los hongos empieza a sintetizar sustancias con actividad antifúngica. Se debe a Vuillemin (1889) la definición del término *antibiosis* para referirse a las interacciones tóxicas entre organismos vivos y hubo que esperar a que Fleming observase la acción de los *Penicillium* sobre las bacterias y que más tarde se pudiesen aislar las primeras penicilinas y se hiciese común el término **antibiótico**. En esencia, se pueden considerar los antibióticos como aquellas sustancias que son sintetizadas por microorganismos y se actúan oponiéndose al desarrollo de otros microorganismos diferentes. De acuerdo con esto, los antibióticos podríamos considerarlos como un ejemplo de interacción aleloquímica que representan una ventaja adaptativa del organismo productor y se piensa que actúan inhibiendo la biosíntesis de proteínas.

Los antibióticos se pueden dividir en diferentes grupos según la naturaleza de su estructura, así, entre los de naturaleza terpénica tenemos el ácido fusídico que es sintetizado por el *Fussidium coccideum*. Otro grupo de compuestos son las penicilinas, que reciben este nombre del género *Penicillium*, como es el caso de la penicilina G.

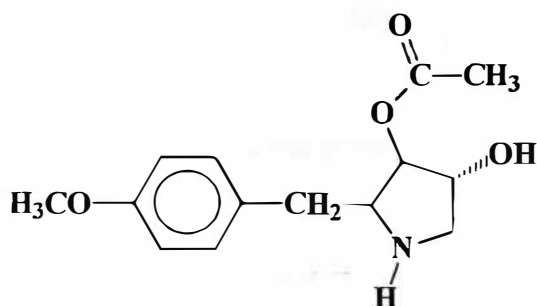


ácido fusídico

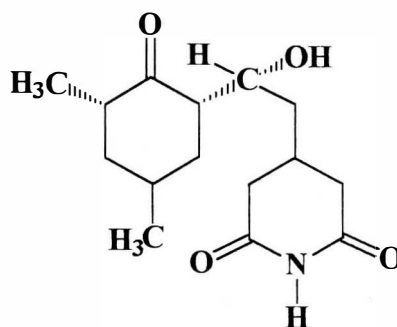


Penicilina G

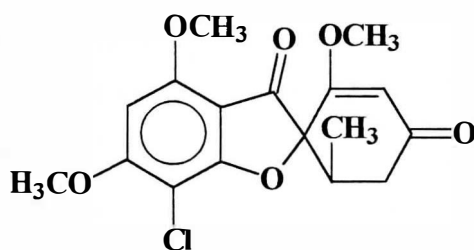
Otros antibióticos obtenidos de *Streptomyces* son la anisomicina y la cicloheximida la cual es muy tóxica para el ser humano, pero es de hecho la sustancia más repelente para los roedores. Del *Penicillium* se ha aislado la griseofulvina.



anisomicina

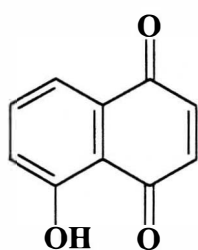


cicloheximida

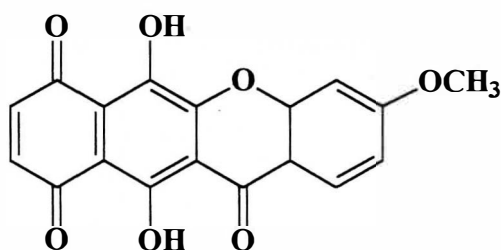


griseofulvina

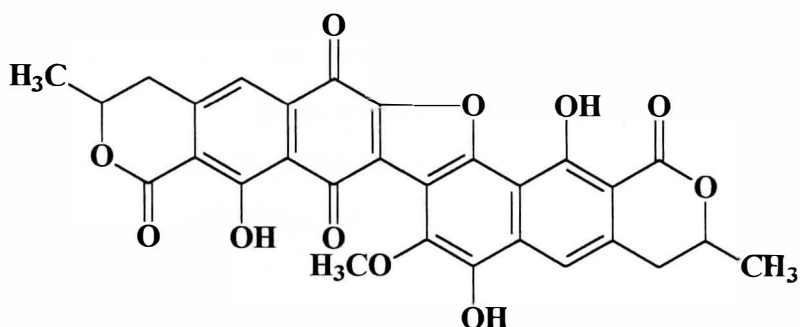
Otro tipo de sustancias producidas por los hongos y que afectan al desarrollo de otras especies son las **naftoquinonas**. Estos compuestos están ampliamente distribuidos en la naturaleza y se encuentran tanto en plantas superiores como en hongos. Su principal interés se centra en su acción biológica como sustancias fitotóxicas, insecticidas, antibacterianas y fungicidas. Las naftoquinonas aisladas de los hongos presentan un grado de complejidad química amplio, como muestra basta comparar la más simple de ellas, la juglona con la bicaverina o una naftoquinona dimérica.



juglona



bicaverina (*Fusarium, Verticillium, Gibberella*)

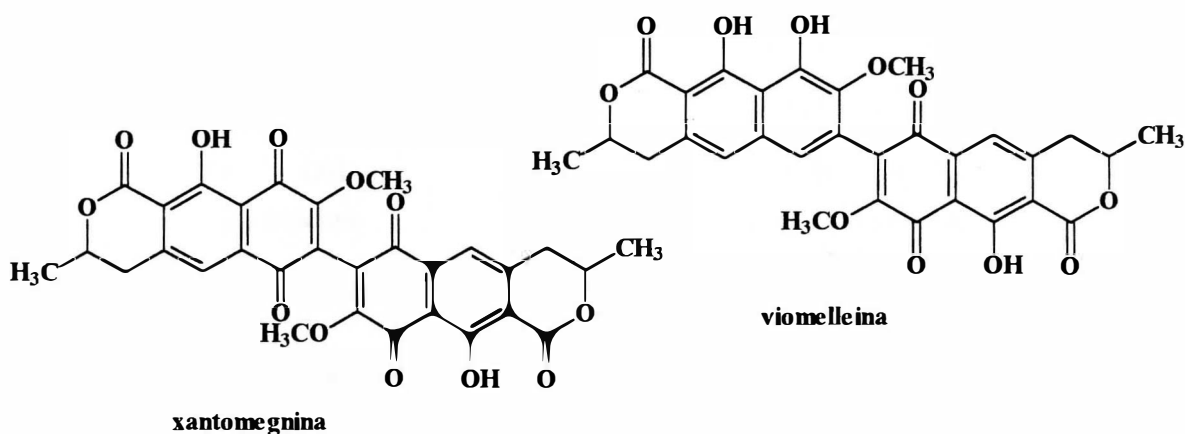


viopurpurina (*Penicillium, Trichophyton, y Aspergillus*)

En lo que respecta a su actividad biológica como ya hemos indicado presenta actividad contra bacterias, levaduras, hongos e insectos como el *Calliphora erythrocephala*; también se ha detectado actividad contra la leucemia en ratones. En combinación con antibióticos y tóxicos activos, presenta propiedades mutagénicas y carcinógenas.

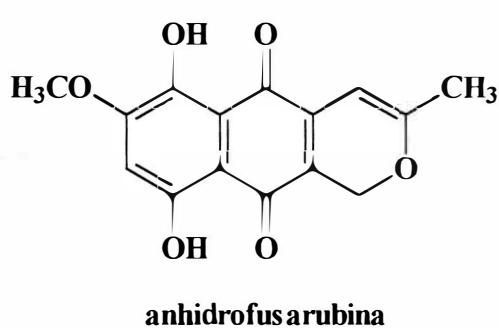
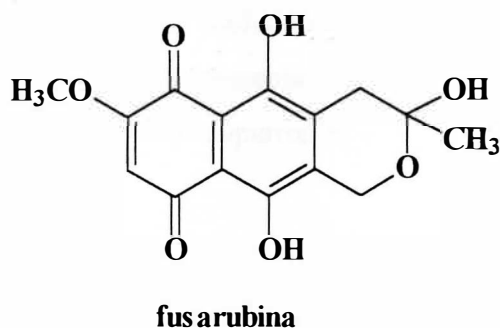
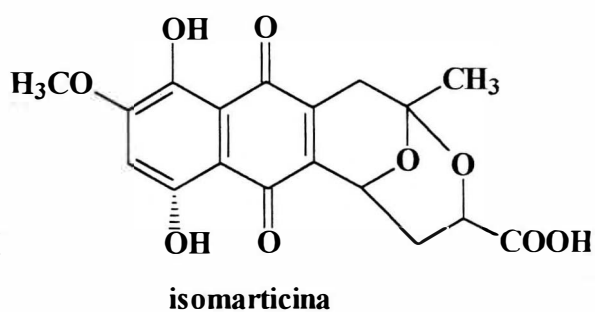
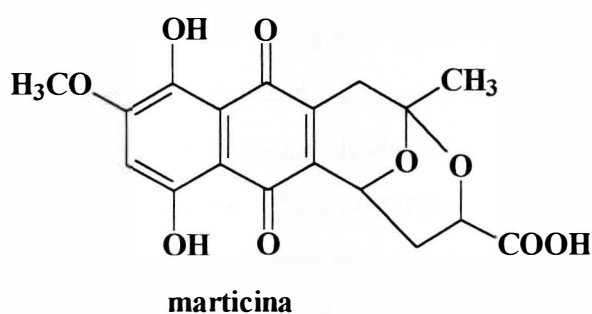
Las naftoquinonas presentan una actividad antibiótica de carácter selectivo contra las bacterias Gram-positiva, lo cual parece ser debido a las propiedades lipofílicas de dichos compuestos. Desde un punto de vista biológico y médico tienen particular interés las naftoquinonas dimeras, que además presentan propiedades de las micotoxinas como es el caso de la xantomegnina y viomelleina, obtenidas de los

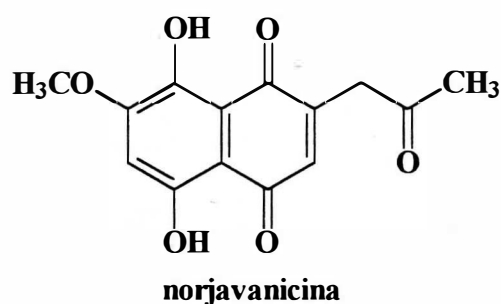
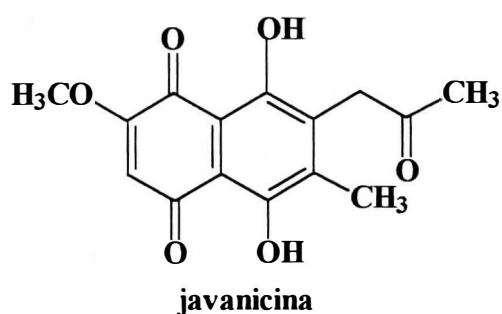
hongos *Penicillium*, *Aspergillus*, *Microsporium* y *Trichophyton*, ejerciendo su acción sobre el hígado y los riñones.



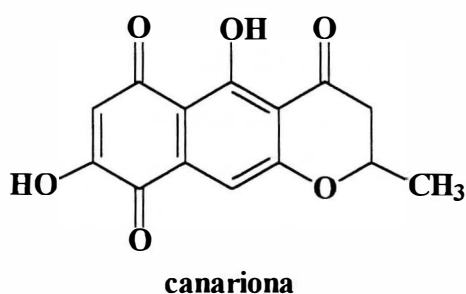
También pueden inhibir el crecimiento de las raíces del rábano, limonero y la lechuga; suprime el crecimiento de los tomates (*Licopersicon esculentum*) y ralentiza la germinación del polen del pino (*Pino thumbergii*).

La actividad fitotóxica así como los efectos antibióticos dependen de la estructura de la naftoquinona; así la marticina e isomarticina presentaban una mayor actividad tóxica para guisantes y limoneros, que la que presentaban otras como la fusarubina, javanicina, norjavanicina y anhidrofusarubina.

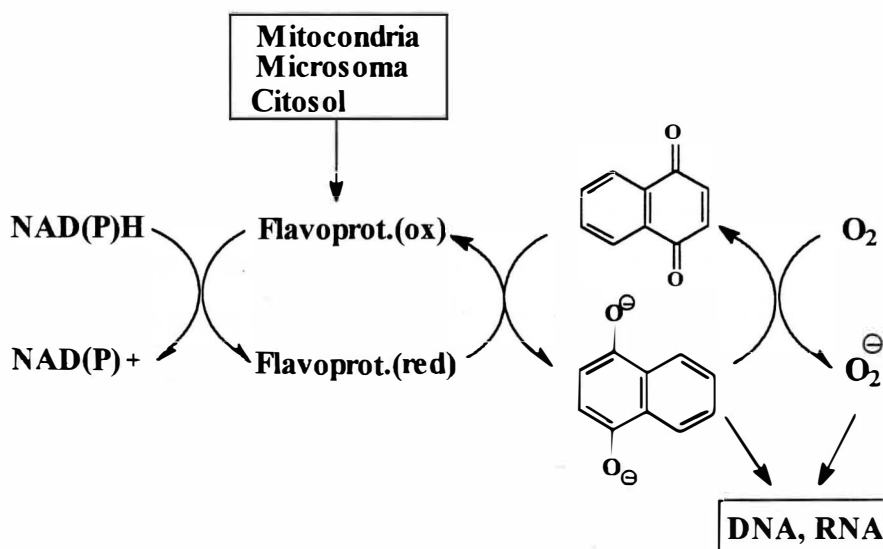




También se han aislado naftoquinonas de algunos líquenes como es el caso de la canariona obtenida del líquen *Usnea canariensis* y *Usnea nookeri*.

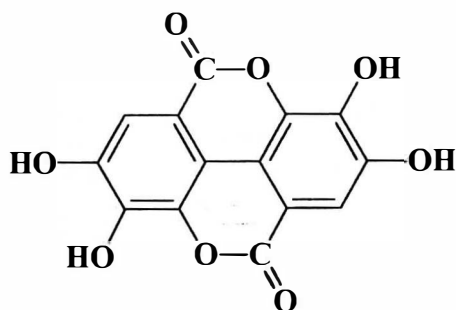


El mecanismo de la acción citotóxica de las naftoquinonas de hongos se basa en la interacción de estos compuestos con la mitocondria, microsomas y proteínas citosólicas, actuando como portador de radicales libres. De esta manera aumentan el flujo de electrones desde el NAD(P)H al oxígeno molecular. Esta reacción está catalizada por flavoproteínas y produce un radical libre tipo pigmento como intermediario. Estos pigmentos, al actuar como radicales libres y debido a su alta afinidad y selectiva fijación a los ácidos nucleicos, tienen la capacidad de ser un lugar específico para radicales libres, que de esta manera se fijan al DNA o al RNA y reaccionan directamente o bien generan radicales libres oxígeno dependientes como es el caso del radical superóxido o el radical hidroxílico que son los que provocan la acción citotóxica.



Un proceso singular de interacción planta-insecto es el que se presenta en la familia de los *Cinípidos* que se caracterizan por la formación de agallas donde se incuban las larvas del insecto. La formación de una agalla lleva consigo el desarrollo de nuevos tejidos sobre el vegetal que se cree que son producido por la hipertrofia de los tejidos de la planta y el crecimiento de tumores de formas especiales y que tienen unas características determinadas dependiendo de cada especie de insectos.

Se cree que la formación de la agalla se produce como consecuencia de la excitación de los tejidos de la planta en respuesta a la picadura del insecto o bien por la acción de un líquido que inocula la hembra del insecto cuando realiza la incisión en la planta. El proceso de formación de las agallas no esta perfectamente establecido ya que en algunos casos se observa una relación entre el crecimiento del huevo y la formación de la misma. Se ha estudiado la composición de las agallas del roble (*Quercus robur*) en cuya composición intervienen ácidos gálicos y elágicos libres, almidón y un porcentaje bastantes elevado de una tanino gálico bastante heterogéneo.

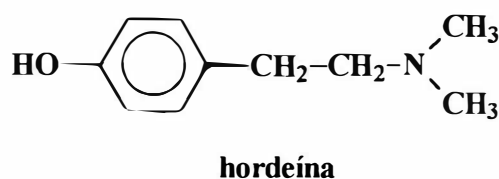
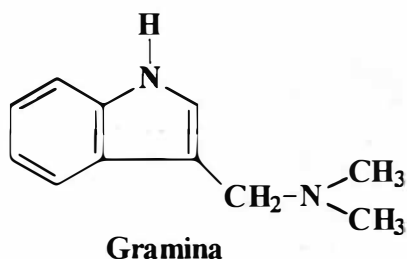


ácido elágico

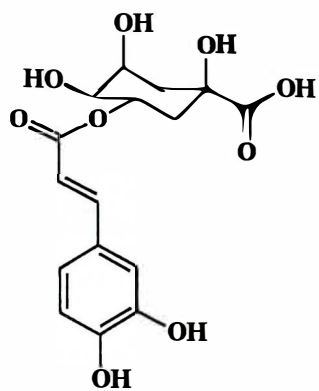
INTERACCIONES PLANTA-PLANTA.

Las plantas además de poseer un amplio grupos de sustancias defensivas contra los animales como ya hemos visto, disponen también de sistemas defensivos contra otras plantas. En tales casos no se tiene que producir una agresión propiamente dicha de una planta contra otra sino que más bien se trata de estrategias destinadas a marcar territorios, evitando el desarrollo de otras especies que de alguna manera podrían competir por el territorio, la luz o los nutrientes con lo que impedirían el desarrollo de la planta productos de las fitotoxinas. La liberación de esos compuestos con esa finalidad es lo que se denomina *Alelopatía*.

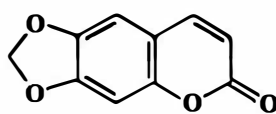
Así, se podrá observar que no suele crecer ningún tipo de hierba debajo de un eucalipto o que no suelen crecer malas hierbas en una plantación de cebada. En el caso de la cebada, *Hordeum sativum*, este efecto es debido a que la cebada libera una secreción por las raíces que contiene los alcaloides **gramina** y **hordeína**, que son unos poderosos inhibidores del crecimiento de otras plantas.



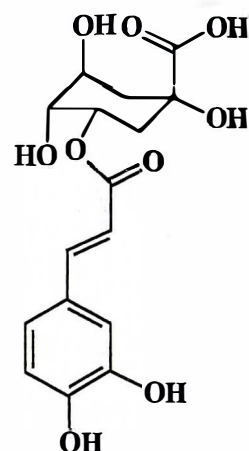
El girasol (*Helianthus annuus*) es una planta que se cultiva en grandes extensiones para la obtención de aceite. Estudios realizados han puesto de manifiesto la emisión de productos alelopáticos que provocan la formación de una zona donde se produce la inhibición de varias especies de malas hierbas. Entre las principales fitotoxinas que produce el girasol tenemos el ácido clorogénico y el ácido isoclorogénico que se encuentran en grandes concentraciones en los extractos de la planta y que se liberan por descomposición de sus residuos.



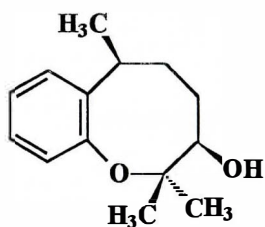
ác. clorogénico



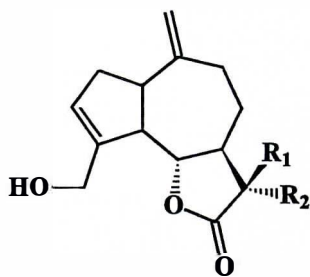
ayapina



ác. isoclorogénico

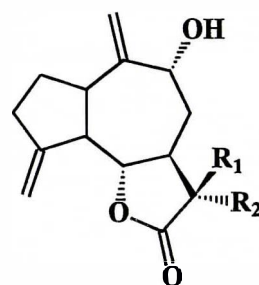


heliannuol A



$R_1 = R_2 = H$ (annuolida A)

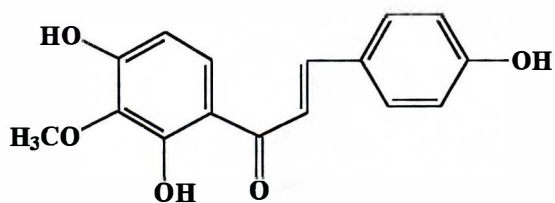
$R_1 = H; R_2 = CH_3$ (annuolida B)



$R_1, R_2 = CH_2$ (annuolida C)

$R_1 = H; R_2 = CH_3$ (annuolida D)

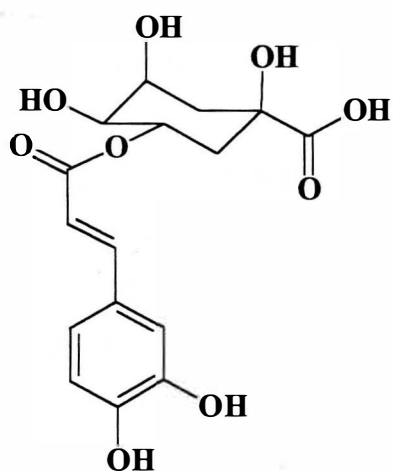
$R_1 = CH_3; R_2 = H$ (annuolida E)



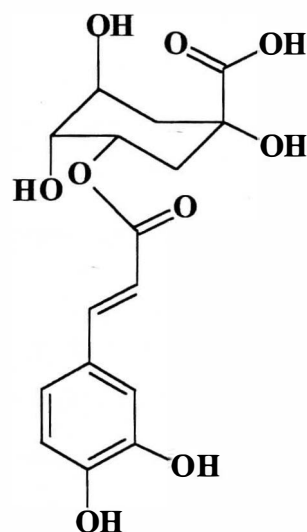
kukulkanina B



Helianthus annuus

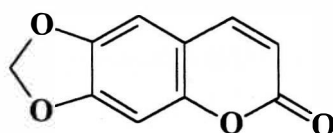


ác. clorogénico



ác. isoclorogénico

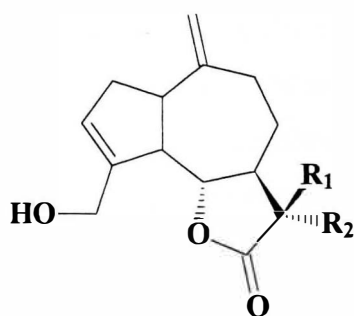
De los lixiviados de las hojas se aislaron la cumarinas escopoletina y ayapina.



ayapina

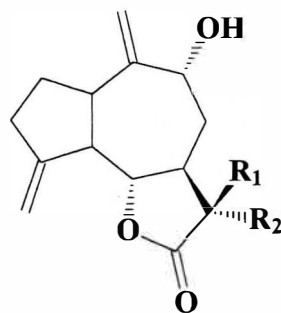
Entre los compuestos fenólicos que presentaban actividad alelopática se aislaron los ácidos gálico, procatequínico, p-hidroxibenzoico, benzoico, vainillico, siringico y salicílico, así como ácidos grasos con cadenas de 10 a 18 átomos de carbono.

Asimismo se aislaron de las hojas del *H. annuus* cinco lactonas sesquiterpénicas tipo guayano y un sesquiterpeno, el **heliannuol A**.



$R_1 = R_2 = H$ (annuolida A)

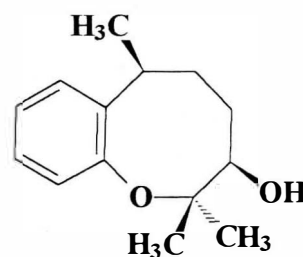
$R_1 = H$; $R_2 = CH_3$ (annuolida B)



$R_1, R_2 = CH_2$ (annuolida C)

$R_1 = H$; $R_2 = CH_3$ (annuolida D)

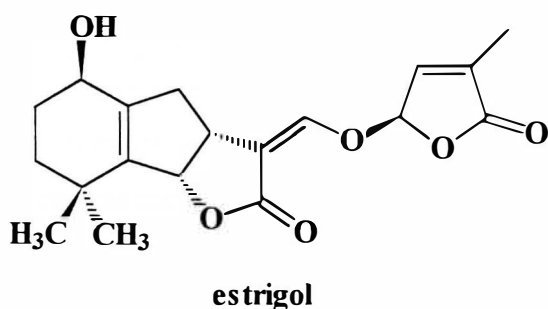
$R_1 = CH_3$; $R_2 = H$ (annuolida E)



heliannuol A

Se realizaron estudios en los cuales se comprobó que las annuolidas B y E inhibían la germinación de semillas de la lechuga y la annuolida A estimulaba la germinación de la cebada. El heliannuol A inhibe la germinación de la semilla de la lechuga pero se encontró que posee poco efecto sobre la cebada. Por todo ello se presume que estos compuestos actúan como agentes alelopáticos y presentan una cierta especificidad sobre especies de dicotiledóneas.

Otro mecanismo de interacción entre plantas y que suelen presentar las denominadas malas hierbas en los diferentes tipos de cultivos consiste en que las semillas de dichas hierbas germinan por la acción de un estímulo externo, normalmente sustancias que son exudadas por las raíces de las especies a las que parasitan. Así, cuando se procede al cultivo de la planta huésped se produce la sustancia que activa la germinación de las semillas de las malas hierbas que se desarrollan y de esa manera se alimentan durante su ciclo vital de esa planta. Es el caso de la *Striga asiática* planta parásita cuyas semillas germinan en presencia del **estrigol**, sustancia que es exudada por las raíces de la planta huésped que parasita esta mala hierba.



En estos casos los exudados del donador (huésped) benefician al receptor (parásito) en lugar de serle perjudicial o venenoso.

Muchas veces los productos alelopáticos producidos por los diferentes tipos de plantas pueden almacenarse en el suelo bien por exudación o descomposición de la propia planta, produciendo enfermedad del terreno. Por esta razón en algunos terrenos se realizan cultivos rotatorios o en otros casos lo que se suele hacer es inundar los campos de cultivo durante un cierto tiempo con el objeto de que el agua pueda arrastrar las diferentes fitotoxinas fuera el terreno de cultivo mediante la lixiviación producida por el agua.

Otro ejemplo de este tipo de acción fue puesto de manifiesto mediante un estudio realizado en algunas comarcas de Galicia y cuyo objetivo era transformar zonas de brezal (constituido fundamentalmente por los géneros *Erica* y *Calluna*) en pastizales y praderas, observándose una serie de dificultades que podrían achacarse a la acción alelopática ejercida por las especies que constituyen el brezal sobre las especies pratenses como el *Trifolium pratense* L., y el *Phleum pratense* L.

Estudios realizados por Harborne en las *Ericáceas* han puesto de manifiesto la presencia de los ácidos benzoico y cinámico, el orcinol, la hidroquinona, el rododendrol y los ácidos o-cumárico, gentísico y gálico. Así, el ácido gentísico es común a todas las especies, la hidroquinona se ha encontrado en *E. multiflora*; en *E. cinerea* se encontró ácido p-hidroxibenzoico, vainílico, siringico, procatequínico, gentísico, ferúlico y p-cumárico, la cumarina escopoletina, el orcinol y un glucósido del orcinol y en la *E. vagans* se identificaron los ácidos p-hidroxibenzoico, procatequínico, vainílico, siringico, p-cumarínico, cafeico y ferúlico, hidroquinona, así como las cumarinas escopoletina y esculetina. Todo ello pone de manifiesto el poderoso potencial alelopático de este sistema de vegetación.

Muchas veces sucede que la planta segrega compuestos que inhiben el crecimiento de otras de su misma especie. Este hecho se ha observado frecuentemente en plantas de climas desérticos y semidesérticos, las cuales producen compuestos capaces de impedir la germinación de sus propias semillas. La razón ecológica de este modo de actuar puede achacarse a que la planta prefiere desarrollarse en solitario y de manera autónoma en función de la poca disponibilidad de agua. Si el tiempo cambia y llueve de forma abundante, la sustancia inhibidora es eliminada, parcial o totalmente, bien por el simple proceso de dilución con el agua de lluvia o por medio de la flora bacteriana presente en el medio.

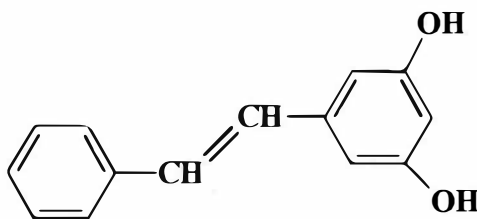
Llegados a este punto cabría preguntarse ¿por qué la planta no se ve afectada por los tóxicos que almacena y utiliza para defenderse de la agresión de los animales y otras plantas?. Ello se debe fundamentalmente a que las plantas desarrollan diferentes mecanismos de protección frente a sus propias toxinas. Estos mecanismos de autodefensa varían según las plantas, así algunos de ellos se basan en la acción de enzimas sobre compuestos que inicialmente no son tóxicos pero que mediante la acción de dichas enzimas se activan transformándose en productos tóxicos.

Otras veces lo que sucede es que las moléculas defensivas se activan cuando se oxidan una vez que están fuera de la planta. Es lo que sucede con el nogal, donde como ya vimos la juglona que en el árbol no está como tal compuesto sino en forma combinada, de forma que al ser liberada de las hojas y tallos, se activa en el suelo por un proceso de oxidación a la quinona correspondiente, ejerciendo sus efectos alelopáticos.

SISTEMA INMUNOLOGICO DE LAS PLANTAS.

Las plantas al igual que sucede con los animales, se encuentran sometidas a la acción de diferentes enfermedades, la mayor parte de las veces infecciosas. Este riesgo es mayor en el caso de plantas cultivadas que en las silvestres. El sistema defensivo de las plantas como respuesta al ataque de los diferentes agentes infecciosos principalmente hongos y bacterias, está basado en toda una serie de estrategias de tipo químico que de alguna manera constituyen el *Sistema Inmunológico* de las plantas.

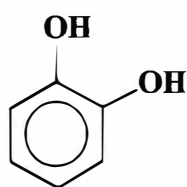
Las plantas disponen de dos sistemas básicos de respuesta ante la invasión por parte de los diferentes agentes infecciosos. Por una parte mediante compuestos existentes en la planta antes de cualquier posible tipo de agresión, como es el caso de las sustancias conocidas como las *prohibitinas* y las *inhibitinas*. Las primeras reducen o frenan totalmente el desarrollo de los microorganismos. Un ejemplo de este tipo de moléculas las encontramos en las maderas nobles, las cuales contienen hidroxiestilbeno, compuesto fenólico que evita la putrefacción.



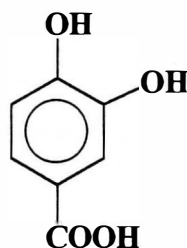
pinosilvina (aislado de los pinos)

Las cebollas contienen en sus capas más externas catecol y ácido procatequínico, que actúan como potentes inhibidores del crecimiento de esporas fúngicas. Podemos decir

que constituyen la primera línea defensiva que desarrolla el vegetal distribuyéndose por determinadas zonas de la parte exterior de las hojas.



catecol

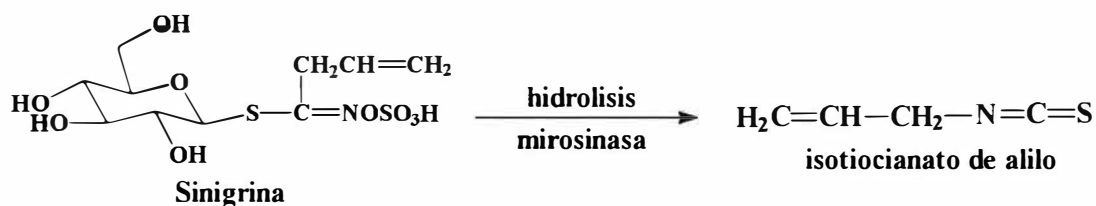


ácido procatequínico

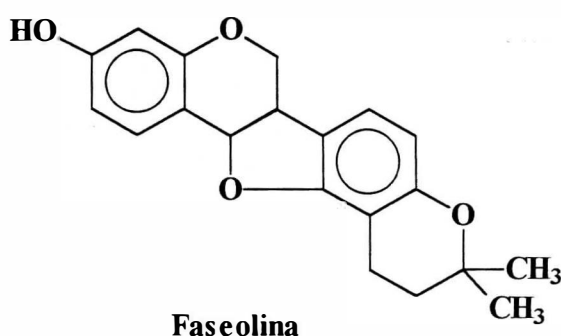
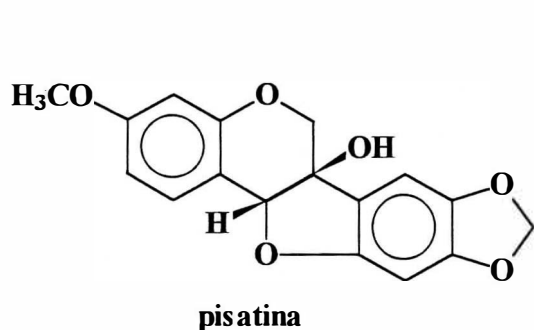
Las inhibitinas son compuestos que ya se encontraban en la planta antes de la infección, pero que aumentan mucho su concentración en el momento que esta tiene lugar para producir una mayor toxicidad sobre el organismo agresor. Son fundamentalmente compuestos aromáticos, del tipo de las cumarinas. Se pueden considerar como el resultado de la interacción entre el microorganismo y compuestos que la planta contiene habitualmente.

Así, en la patata encontramos la escopoletina y el ácido clorogénico, los cuales son los responsables de que cuando este tubérculo está infectado por la tiña (*Phytophthora infestans*) aparezca una zona de intensa fluorescencia azul cerca del sitio de la infección. Dicha zona ofrecería una protección al área no infectada al separar la infección de lo que es el resto del tubérculo.

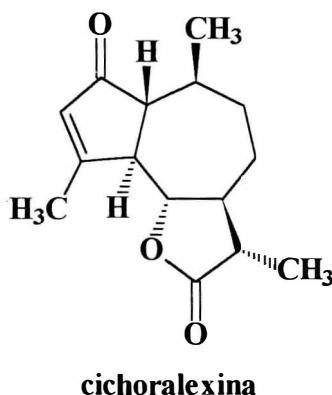
El segundo tipo de estrategia de que disponen las plantas frente a invasiones infecciosas, es la existencia de compuestos “postinfección”, que reciben el nombre de **postinhibitinas** y **fitoalexinas**. Las postinhibitinas existen normalmente en la planta en forma no tóxica y que al producirse la infección se activan dando lugar a la formación de compuestos defensivos. Suelen encontrarse en los tejidos sanos en forma de glucósidos inactivos, siendo la toxina liberada por hidrólisis enzimática o bien por oxidación subsiguiente a la invasión microbiana. En la col, la sinigrina, por medio de una hidrólisis catalizada por la mirosinasa, da lugar a isotiocianato de alilo, compuesto por otro lado responsable del típico sabor del repollo, que protege a dicha planta de las infecciones del hongo conocido como *mildiú*.



La fitoalexinas son compuestos sintetizados de hecho en el momento en que tiene lugar la infección y que actúan inhibiendo el desarrollo del agente infeccioso en tejidos suprasensibles. El más sencillo de este tipo de compuestos es el ácido benzoico, el cual protege a las manzanas de posibles invasiones fúngicas. La pisatina y la faseolina son dos flavonoides que ejercen una función parecida en ciertas leguminosas



Otra fitoalexina que actúa como compuesto antifúngico, ha sido aislada en una planta de la familia de las compuestas, la **achicoria** (*Cichorium intybus*), la cual se utilizó durante mucho tiempo como sucedáneo del café. Esta fitoalexina tiene una estructura de guayanolida y parece ser que es sintetizada por esta planta como respuesta a la acción de un hongo, el *Pseudomonas cichorii*.

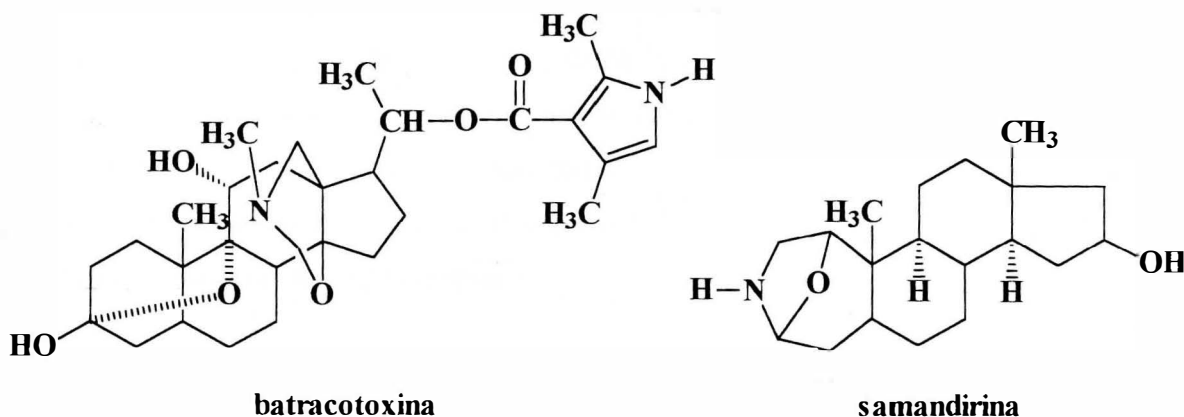


En la mayor parte de los casos la síntesis de estos compuestos es inducida por proteínas y polisacáridos de la pared celular de los microorganismos infectantes. Así, se ha comprobado que ciertos hongos segregan unas toxinas, las **elicitin**as, que son proteínas

producidas por hongos parásitos de las plantas. Dichas sustancias inducen la formación de necrosis en las hojas, al mismo tiempo que estimulan las defensas de las plantas infectadas.

DEFENSAS QUÍMICAS EN EL REINO ANIMAL.

De todos es conocido que muchos animales disponen de unos sistemas químicos de defensa que utilizan para defenderse de los depredadores y ocasionalmente como sistema de ataque. Los productos químicos que originan la toxicidad, que puede ir desde un simple efecto de repulsión hasta el caso extremo de provocar la muerte, comprenden un amplio abanico de sustancias que van desde los alcaloides (tetrodoxinas) que utiliza el pez globo para defenderse pasando por la samandirina que es un alcaloide esterooidal excretada por las glándulas de la piel de las salamandras sintetizada a partir del colesterol y que es muy tóxica para los vertebrados superiores o la batracotoxina producida por la rana *Phyllobates aurotoenia*, hasta los venenos de las serpientes que están constituidos en su mayor parte por péptidos neurotóxicos muy potentes.



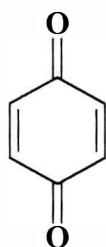
Sin embargo, se puede afirmar que es en los artrópodos donde el abanico de posibilidades en lo que respecta a la diversidad y originalidad en cuanto a las posibles estrategias bioquímicas que utiliza el animal es mayor. De acuerdo con las clasificaciones anteriormente especificadas, las sustancias de defensa de los artrópodos podemos englobarlas en el grupo de las alomonas, es decir, sustancias que implican una ventaja adaptativa para el animal que las produce.

En los artrópodos las diferentes toxinas se pueden encontrar almacenadas en glándulas a partir de las cuales son emitidos al exterior por diversos mecanismos como pueden ser mediante un aguijón (abejas, avispa, escorpiones, etc.) mediante mordeduras o picaduras (arañas, hormigas, etc.), pelos urticantes (orugas) o incluso

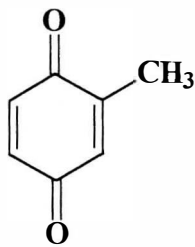
proyectando la toxina en forma de spray (escarabajos), o bien dichas toxinas pueden estar distribuidas por la circulación sistémica.

Como ejemplo del primer tipo tenemos el caso de unas glándulas retráctiles que poseen algunas orugas y mariposas de la familia de las *Papilionaceae* y que consiste en un órgano retráctil que dichos insectos poseen detrás de la cabeza que recibe el nombre de osmeterio y que físicamente parece como un doble cuerno y que cuando el animal se siente atacado o molestado libera unas toxinas específicas. Así, en el caso de la *Papilio machaon* la secreción esta constituida por los ácidos isobutírico (isobutanoico) y 2-metilbutírico (2-metilbutanoico), otros *Papilionaceae* emplean ácido fórmico como sistema de defensa.

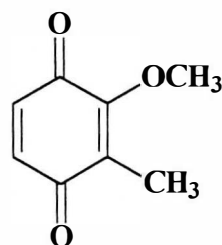
Otro de los mecanismos que emplean los artrópodos consiste en rezumar las toxinas a partir de ciertas glándulas distribuidas por toda la superficie el animal. Así, es corriente ver que los miriápodos (clase diplópodos) cuando son molestados se enrollan en forma de espiral y con la cabeza dirigida hacia el centro de la misma. Ese mecanismo de protección normalmente solo segregan la toxina las glándulas de la zona afectada, pero en caso de ataque generalizado todas las glándulas rezuman la toxina con la excepción de la cabeza y los segmentos más próximos que no poseen este tipo de glándulas. Las toxinas están compuestas fundamentalmente por quinonas.



benzoquinona



toluquinona



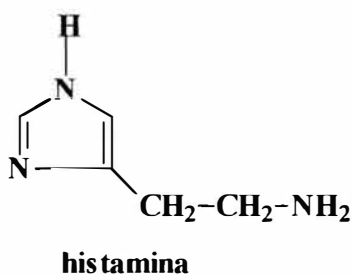
2-metoxi-3-metilbenzoquinona

Parece ser que las quinonas poseen la capacidad de originar ampollas en la piel, ya que se combinan con los grupos aminados de las proteínas y se piensan que son las responsables de las irritaciones y quemaduras que se producen en la piel.

Destaca en algunas especies la presencia de glándulas capaces de emitir las toxinas en forma de spray. Es el caso del coleóptero de la familia *Carabidae* que son insectos de hábitos nocturnos y alimentación carnívora, *Galerita janus* que utiliza como defensa el ácido fórmico que es capaz de emitir mediante dos glándulas que posee en el

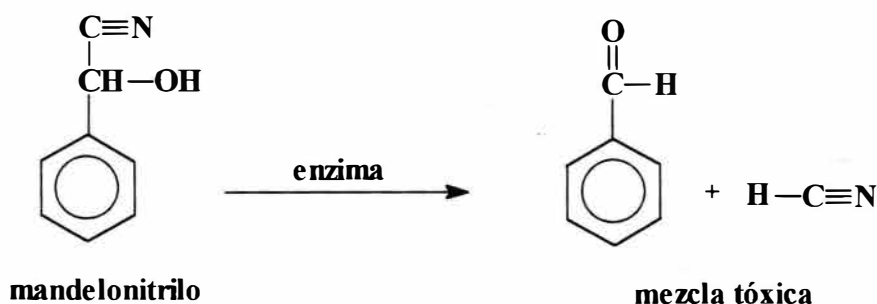
abdomen a distancias de casi un metro. Las avispas además de su conocido sistema de defensa con aguijón, son capaces de emitir sus toxinas también en forma de spray cuando se sienten atacadas.

Un sistema defensivo muy conocido es el empleo del aguijón que presentan muchos himenópteros (abejas, avispas, avispones). Las glándulas que se conectan con el aguijón mediante el cual inoculan la toxina contienen histamina, fosfolipasa A y hialuronidasa. En las avispas se encuentra además fosfolipasa B y serotonina, y en el veneno de los avispones junto con estos dos se encuentra la acetilcolina. En las abejas dichas glándulas contienen proteínas y péptidos muy activos como la apamina (constituida por 18 aminoácidos y que actúa sobre el sistema nervioso central y sobre la permeabilidad muscular de la piel) y la melitina (26 aminoácidos, tiene propiedades hemolíticas, además de acción miocontractora y es neurotóxica) que es el constituyente principal del veneno de las abejas.

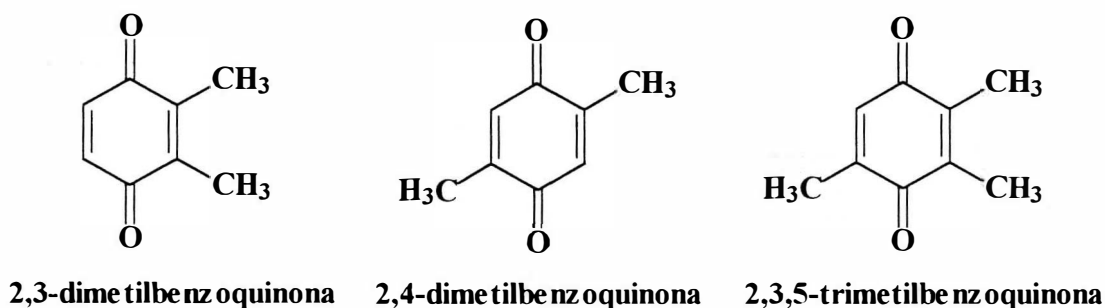


Un sistema bastante complejo del que disponen algunos artrópodos es el de las denominadas glándulas reactoras, cuyo sistema de funcionamiento consiste en que los componentes de líquido que se emite como defensa se mezclan en el momento adecuado con una enzima contenida en una cámara aparte, la cual actúan catalizando la transformación del líquido en un tóxico que el animal emplea para defenderse del ataque de los depredadores. Este es el caso de los miriápodos *Apheloria corrugata* y *Pseudopolydesmus serratus* los cuales poseen un sistema de glándulas reactoras dispuestas a pares por cada segmento. Cada glándula esta constituida por dos cámaras, una de ellas se denomina *reservorio* que es un depósito de mandelonitrilo que es una cianhidrina del benzaldehído y el ácido cianhídrico y la otra es el *vestíbulo* que está comunicada con la anterior mediante un músculo que abre una válvula que permite la

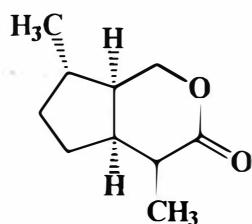
comunicación. Esta segunda cámara contiene un enzima que degrada el mandelonitrilo a benzaldehído y HCN, sustancias de una elevada toxicidad.



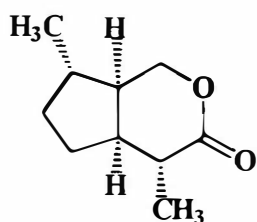
Suelen ser frecuentes las mordeduras o picaduras realizadas por arañas u hormigas. Una afección que se produce en las regiones mediterráneas tanto en animales como en el hombre es el latrodictismo, el cual parece ser provocado por arañas de las especies *Latrodectus* cuyos efectos más característicos son calambres, dolores y otros síntomas, llegando en algunos casos extremos a producir la muerte. Así, las arañas de la familia *Gonyleptidae* emiten una sustancia tóxica constituida por una mezcla de benzoquinonas metiladas.



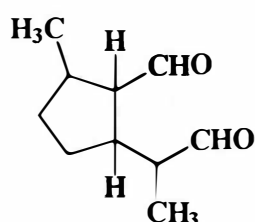
Otros insectos que provocan mordeduras muy dolorosas son las escolopendras, aunque la constitución del veneno que utilizan no es bien conocida. Asimismo las hormigas también provocan picaduras dolorosas siendo los componentes de la sustancia tóxica, ácido fórmico y ácido acético. En algunas especies también intervienen los ácidos isovalérico y propiónico. En algunas especies de *Iridomyrmex*, *Dolichoderus*, *Dendrolasius* y *Atta*, las toxinas contienen lactonas como la iridomermecina y derivados de la misma, así como dialdehídos como iridodial y delicodial (acción lacrimógena).



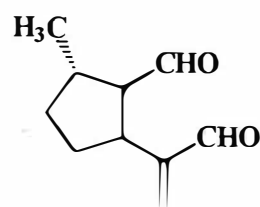
iridomirmecina



isoiridomirmecina

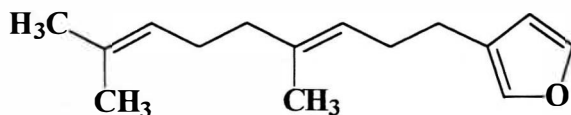


irododial

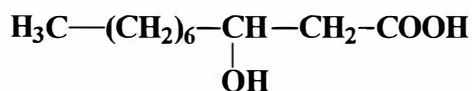


dolicial

Además otras sustancias como la dendrolasina (acción insecticida) y mirmicacina (acción fungicida).



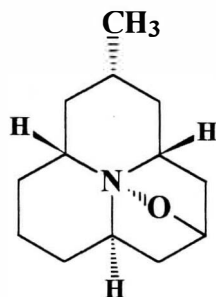
dendrolasina



mirmicacina

Muchas orugas suelen estar rodeados de pelos urticantes mediante los cuales se protegen de los ataques, causando reacciones cutáneas tanto en los animales como en el hombre, es el caso de la conocida procesionaria del pino. Así, en mariposas del género *Zyganea* se han encontrado histamina y ácido cianhídrico. En la *Pachlioptera aristolochiae* (de las *Papilionidae*) se ha encontrado ácido aristolócico, el cual es obtenido por el insecto a partir del árbol en el que se desarrollan sus larvas.

Muchos artrópodos poseen sustancias defensivas que no están ubicadas en unas glándulas concretas, sino que circulan por su hemolinfa y que pueden liberar cuando son atacados. Es el caso de las conocidas mariquitas o sarantontones las cuales se protegen del ataque de los pájaros mediante unos alcaloides que son emitidos junto con la hemolinfa cuando el animal produce una hemorragia refleja y que se caracterizan por tener un gusto fuertemente amargo y repelente, como es el caso de la coccinelina.

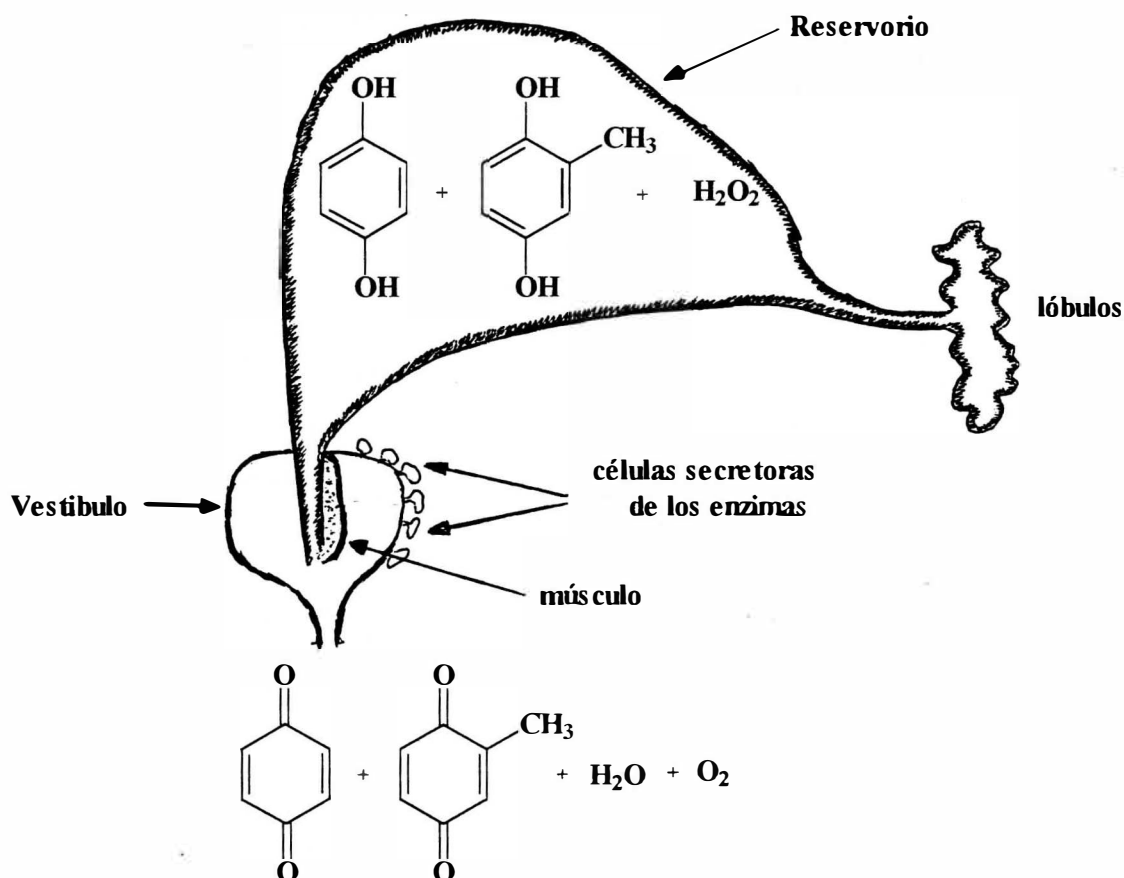


coccinelina

Hay otros sistemas defensivos en los que las sustancias tóxicas no están circulando en la hemolinfa, sino que son regurgitados por el insecto como es el caso de algunos saltamontes, como el *Romalea microptera* que expulsa una espuma que actúa como repelente y que esta constituido por un sesquiterpeno alénico, fenoles, p-benzoquinona y 2,5-diclorofenol, aunque se cree que este último compuesto es el resultado de la ingestión de insecticidas por parte del insecto.

Como se puede observar en este análisis los compuestos tóxicos que el insecto emplea en su defensa raramente están puros, sino que se encuentran mezclados con otros y su principal objetivo más que aniquilar al agresor es ahuyentarlo ocasionándoles molestias, pero en muy raros casos provocar su muerte. En muchos casos uno de los componentes es el que realmente provoca la irritación mientras que otro suele ser inocuo pero que se emplea para favorecer la penetración del compuesto disuasor como es el caso de escarabajos del género *Helluomorphoides* donde el compuesto defensivo esta formado por una mezcla de ácido fórmico que como sabemos es un agente irritante ampliamente distribuido en la naturaleza tanto en insectos (hormigas) como en plantas (ortigas) y acetato de n-nonilo que es inocuo pero favorece la penetración del primero.

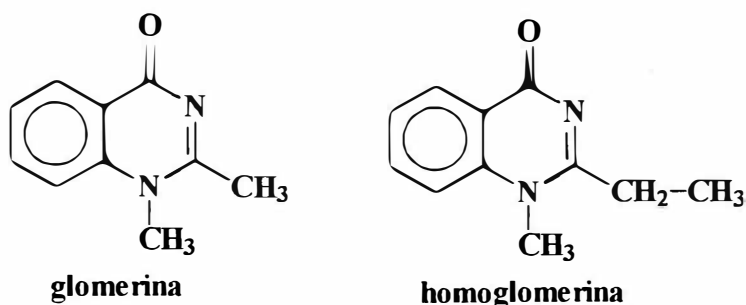
Un caso particular de sistema defensivo es el empleado por los llamados escarabajos bombarderos (género *Brachynus*). Estos insectos poseen una glándulas reactoras capaces de “disparar” una mezcla de sustancias tóxicas a una temperatura de 100°C cuando se siente en peligro. La glándula consta de un reservorio donde el compuesto se almacena formando una mezcla de dos hidroquinonas junto con agua oxigenada. Mediante un músculo que posee, esta mezcla pasa al vestíbulo donde un sistema enzimático constituido por catalasas (que descomponen el agua oxigenada) y peroxidasas (que provocan la oxidación de las hidroquinonas a quinonas). En este proceso se libera gran cantidad de energía, lo que unido a la presión del oxígeno que se libera en estas reacciones hacen que la mezcla salga a una temperatura de 100°C. La principal característica de este sistema defensivo, es que las quinonas no están almacenadas como sucede en otros insectos sino que se forman en el momento de su empleo y además originan como un olor a pólvora, de ahí el apelativo de bombardero.



Otros mecanismos defensivos empleados por los artrópodos consisten en la secreción de sustancias resinosas, que por sus características pegajosas se adhieren al agresor ocasionando bien la inmovilización del agresor o en algunos casos debido al carácter tóxico de la secreción graves trastornos o paralización. En otras ocasiones, las secreciones no son expulsadas sino que impregnan el cuerpo del insecto con lo cual los agresores quedan enganchados. Aunque como se puede deducir este sistema defensivo no es muy efectivo en los vertebrados, aunque a veces y dado el carácter repelente de los productos segregados permite ahuyentarlos.

Como ejemplo de este tipo de defensa tenemos el caso del miriapódo (milpiés) *Glomeris marginata* quién cuando se enrolla segrega un líquido pegajoso constituido por dos quinazolinonas, la 1,2-dimetil-4-(3H)-quinazolinona (glomerina) y la 1-metil-2-etil-4-(3H)-quinazolinona (homoglomerina) que constituyen un veneno que al cabo de

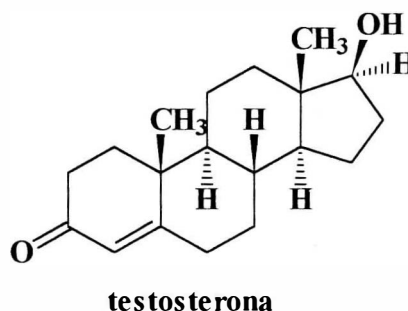
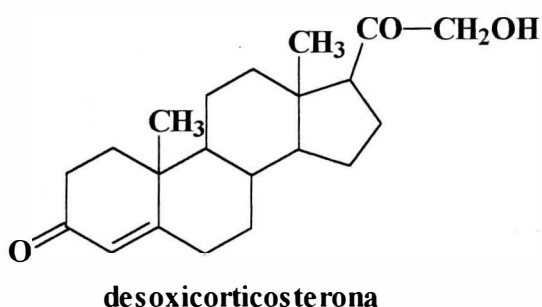
cierto tiempo provoca la paralización en el caso de arañas y graves efectos de comportamiento en el caso de pájaros.



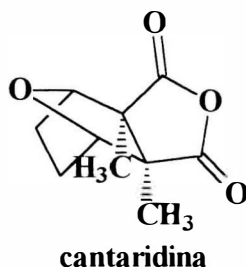
Caso similar presenta la larva *Neodiprion sertifer* (himenóptero) que se alimenta del *Pinus sylvestris* y que cuando es atacada deglute una gota de resina cuya composición es igual a la que produce dicho pino y con la que inmoviliza al agresor. También producen una resina que solidifica rápidamente con el aire varias especies de soldados de varias especies de termitas las cuales las proyectan sobre el enemigo inmovilizándolo. Así en el caso de soldados del termita cubano *Prorhinotermes simplex* se ha aislado un derivado muy raro en la naturaleza y que se identificó como el **(E)-1-nitro-1-pentadeceno**.

En otros casos, las toxinas de los artrópodos suelen ser compuestos muy activos (incluso a bajas concentraciones) y que no se encuentran en una glándula concreta, sino que están distribuidos por algunas parte o por todo el organismo que los posee y que no influyen sobre el organismo que los almacena debido a que éste no los metaboliza, sino que es el agresor que entra en contacto con uno de ellos, el que metaboliza el producto o productos dando lugar a compuestos de elevada toxicidad. En muchos artrópodos estos productos son incorporados a sus tejidos a partir de las plantas que los alimentan. Dentro de este grupo ya hemos mencionado el caso de los cardenólidos o glucósidos cardiacos que se encuentran en las alas y la cutícula de las mariposa monarca (*Danaus plexippus*) la cual los adquiere de plantas del género *Digitalis* en el caso de Europa o bien del género *Asclepias* en América. Cuando algunos pájaros como estorninos o arrendajos tratan de comer estas mariposas les dan accesos de vómitos después de haberlas ingerido.

Los escarabajos acuáticos de la familia *Dytiscinae* (género *Dytiscus*) son capaces de elaborar unos esteroides que almacenan en sus glándulas protorácicas situadas en la base de la cabeza y que están constituidos entre otros por C₂₁-corticosteroides y C₂₇-androsterona, testosterona y desoxicorticosterona, los cuales resultan ser venenos muy tóxicos para vertebrados como peces y anfibios en los cuales provocan una alteración del ciclo reproductor ya que se trata de hormonas sexuales.



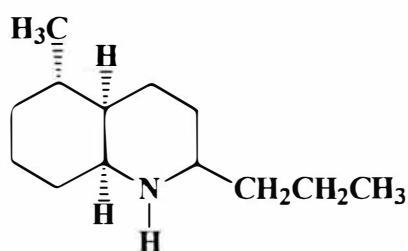
Los escarabajos de la familia *Meloidae* sintetizan un compuesto localizado tanto en la hemolinfa como en los tejidos y que se conoce con el nombre de cantaridina el cual es un tóxico muy potente para los vertebrados, que a veces se utiliza como afrodisíaco, aunque en cantidades mayores puede llegar a ser mortal. Esta sustancia tiene un poder de irritación de la piel muy fuerte.



Por último señalar un sistema original de defensa que se basa en la fuga que realizan algunos escarabajos del género *Stenus* (*Staphilinae*) los cuales aunque suelen vivir sobre tierra, esporádicamente y sobre todo cuando se sienten amenazados pueden

deslizarse sobre la superficie acuosa gracias a la secreción que realizan a través de un par de glándulas retráctiles que posee y que modifica la tensión superficial del agua, lo que le permite la contracción de la superficie acuosa y desplazarse sobre ella. Este mecanismo recibe el nombre de *natación deslizante*.

Ya en el caso de animales superiores vamos a empezar por el grupo de los anfibios, siendo de todos conocido el carácter fuertemente tóxico de las secreciones de la piel de esas ranas de colores tan llamativo de las selvas de Centro y Sudamérica y que han sido utilizadas por los indios para obtener venenos para sus flechas. Normalmente estos tóxicos suelen ser alcaloides esteroidales como la conocida batracotoxina. Otras especies de *Dendrobatidae* y *Atelopidae* segregan otras toxinas conocidas con el nombre de pumiliotoxinas como es el caso de la pumiliotoxina C.



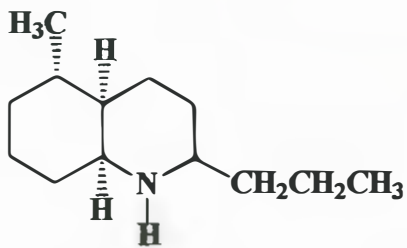
pumiliotoxina C

Estas toxinas actúan sobre el sistema nervioso, concretamente sobre el proceso de transmisión, así como en el transporte de sodio y potasio a través de las membranas.

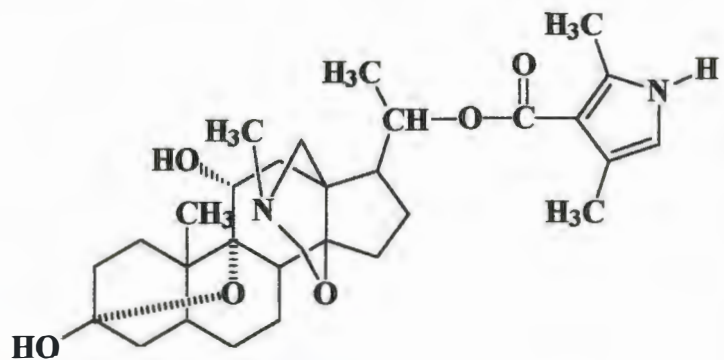
En los sapos los venenos están constituidos por una mezcla de aminas biógenas, como son la adrenalina, noradrenalina, indolalquilaminas (también denominadas bufoteninas) y bufotoxinas. Estas sustancias son elaboradas en el anfibio por glándulas paratiroides y por la piel. Las bufotoxinas son conjugados de bufogeninas, como la bufotalina que es un esteroide cardiotóxico que se encuentran tanto en los vegetales (en forma de glucósidos) como en los sapos (en forma de ésteres de ácidos complejos) con la suberilarginina.



Dendrobates pumilio



pumiliotoxina C



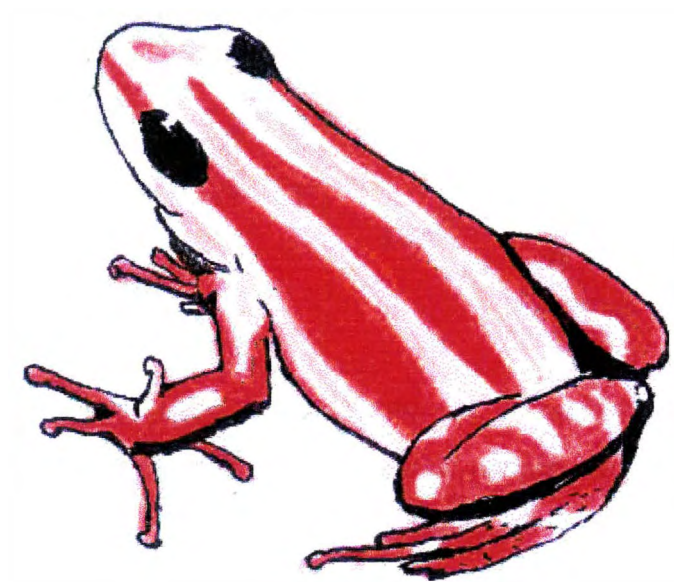
batracotoxina



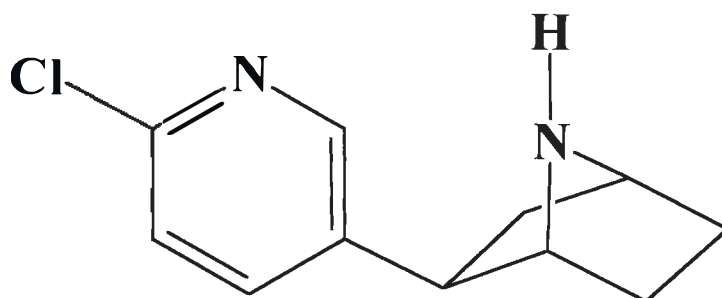
Dendrobates azureus



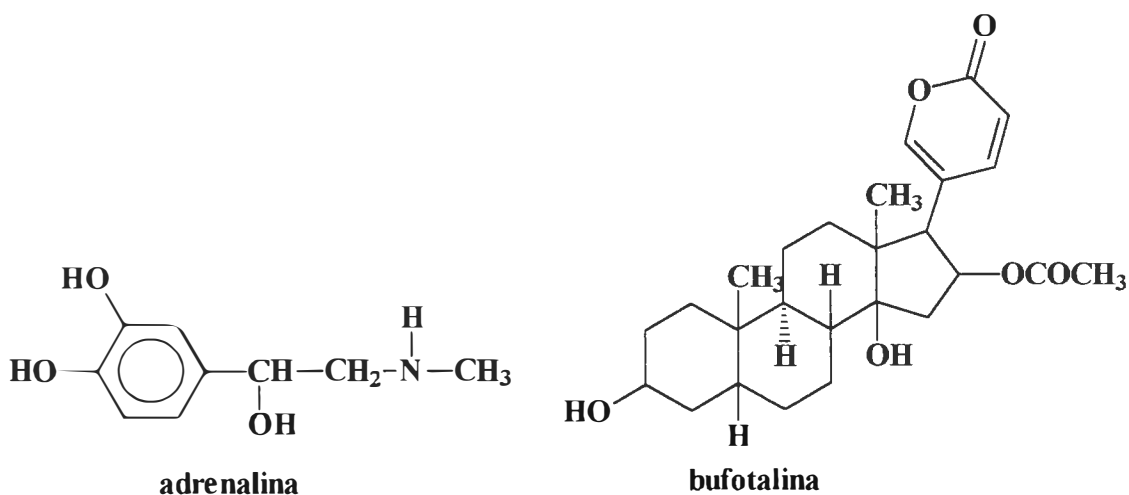
Phyllobates terribilis



Epipedobates tricolor

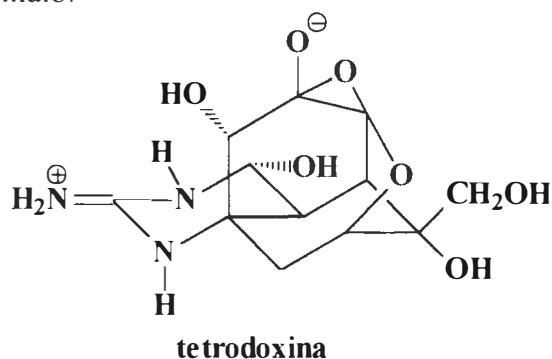


Epibatidina

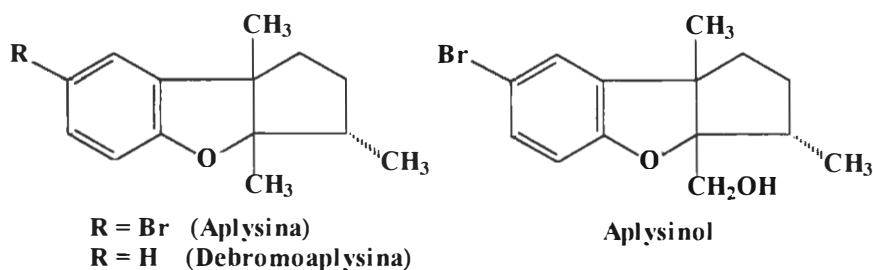


En los reptiles destacan las serpientes por su amplia variedad de venenos y dichos compuestos están formados por mezclas de polipéptidos, proteínas y enzimas, de hecho los venenos que se obtienen de las serpientes constituyen una de las principales fuentes de enzimas de mayor concentración. La primera estructura de una toxina de una serpiente que se estableció fue la cobrotoxina aislada de la serpiente *Naja naja atra* (cobra de anteojos). En los lagartos solo hay una familia (*Helodermatidae*) que presenta dos especies, *Heloderma suspectum* (monstruo de Gila) y *H. horridum* (escorpión criollo) que son venenosas, ya que disponen de unas glándulas labiales donde almacenan el veneno.

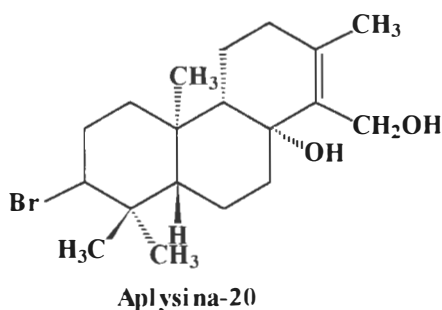
En los peces es conocido el pescado *fugu* considerado como exquisitez culinaria en el Japón, pero que ha ocasionado más de una muerte al ser ingerido, a pesar del extraordinario cuidado que exige su preparación. Este pez (*Sphoeroides rubripes*) segrega una toxina la tetrodoxina de naturaleza proteica en unas glándulas especializadas. Esta toxina actúa bloqueando la migración del sodio a través de las membranas, nervios y músculos con lo cual provoca la inhibición de la transmisión del impulso que sigue al estímulo.



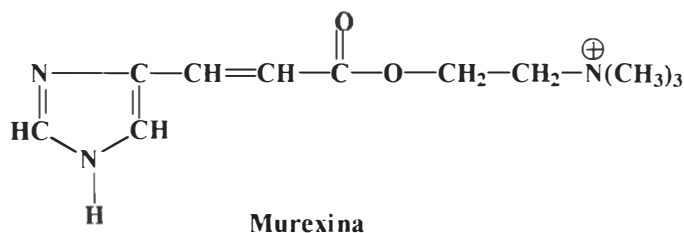
Hay otras especies que suelen tener una toxicidad temporal pero que los venenos que poseen no son sintetizados por glándulas sino que son sintetizadas por ciertas algas (género *Laurencia*) y las especies que las consumen las almacenan, produciéndose este tipo de toxicidad en las regiones tropicales. Es el caso de la liebre de mar *Aplysia kurodai*, de la cual se han aislado un conjunto de compuestos de naturaleza terpenoide como son:

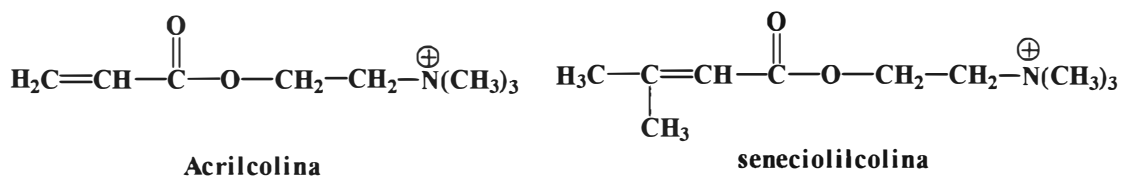


así como un diterpeno:

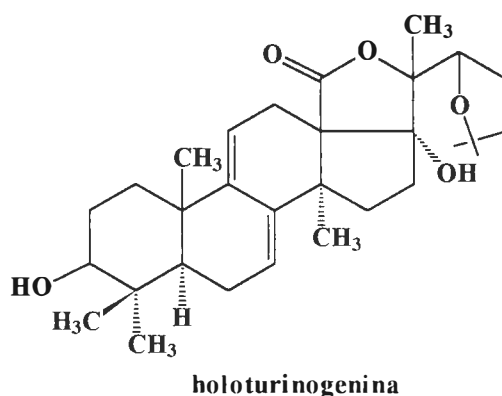


Dentro del ámbito marino, otras especies de moluscos de las que se han aislado sustancias tóxicas, tenemos las especies de *Murex* (cañadillas) de la que se ha obtenido la murexina, el *Buccinum undatum* (buccino, busio) del que se obtuvo la acrilcolina y el *Thais floridana* (burgado macho) del que se aisló la seneciolilcolina.



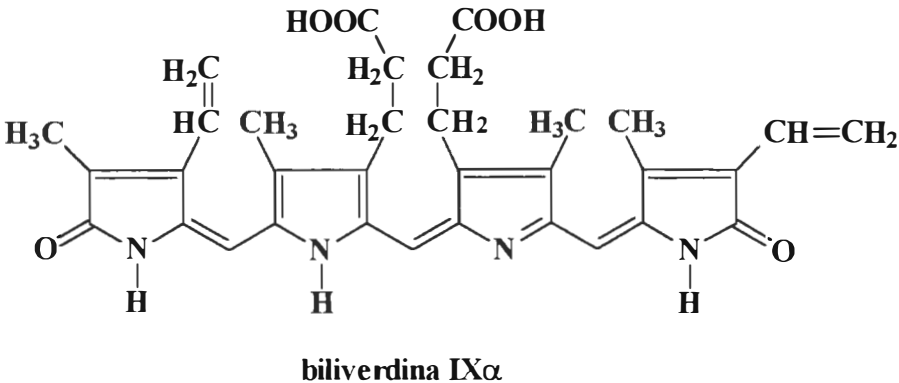


También se han identificado sustancias tóxicas en la familia de los pulpos, como son la **maculotoxina** aislada del pulpo australiano (*Hapalochlaena maculosa*) y la **cefalotoxina** en las especies *Octopus vulgaris* y *Octopus macropus*. En el grupo de los equinodermos y concretamente en la familia de los pepinos de mar (holoturias) se ha aislado la **holoturina A** (del *Actinopyga agassizi*, pepino de mar de las Bahamas) la cual consiste en una mezcla de sales de sodio de agliconas sulfatadas unidas a cuatro moléculas de azúcar. Para este tipo de sustancias se ha propuesto el nombre de **holoturinogenina**.



Otros vertebrados que también utilizan el veneno como sistema de defensa son el macho del ornitorrinco (*Ornithorhynchus anatinus*) que posee un espolón venenoso en las patas posteriores. También algunas musarañas poseen unas glándulas submaxilares capaces de inyectar una sustancia neurotóxica cuando muerden a sus presas

Otro tipo de mecanismo mediante el cual unas especies interaccionan con otras es el **mimetismo**. Entre los insectos se puede considerar el mimetismo desde el punto de vista cromático, en el sentido de que el animal adquiere los colores que les permiten confundirse con el entorno que le rodea. Así el color verde que toman algunos insectos para confundirse con la vegetación que le rodea parecer ser que es debida a un compuesto conocido como biliverdina IX α .

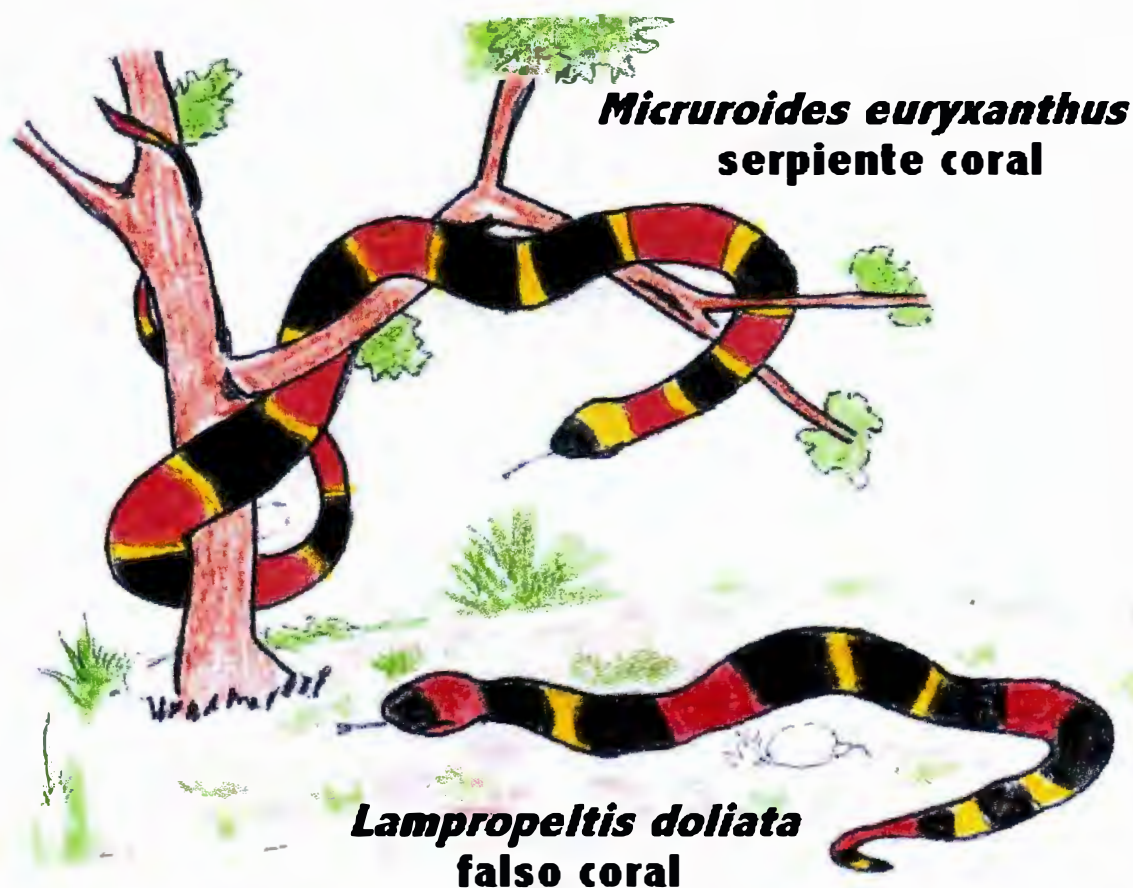


A este tipo de simulación por cambio de color se le denomina **homocromia**. Así, algunas especies adoptan colores similares a los de otras especies que suelen presentar colores que advierten a sus depredadores del peligro de ingerirlas, como es el caso de las mariposas de género *Danaus* y *Heliconidae* las cuales en sus alas y otras partes del cuerpo contienen sustancias amargas (cardiotóxicos) las cuales adquieren a partir de las plantas de las cuales se alimentan, como es el caso de mariposas *Pieridae* que adoptan los colores de las *Heliconidae* para evitar ser atacadas por pájaros. Entre los pigmentos que utilizan los insectos hay diversas sustancias como son: melaninas, ommocromos, pterinas, carotenoides, flavonas y pigmentos biliares.

Otra forma de actuar es la denominada **homotipia** mediante la cual el animal lo que hace es adoptar la forma del medio que le rodea con el objetivo de pasar lo más desapercibido posible. Entre los insectos tenemos los llamados insectos-palo de la familia de (*Fasmidópteros*) como es el caso del *Leythynia hispanica* que adopta la forma de una brizna de paja o hierba seca, o la oruga de la geométrida del álamo que adopta la forma de una rama, incluso algunas mantis (especies de *Acanthrops*). También

están los llamados insectos-hoja (género *Phyllium*) los cuales adoptan la forma de la hoja de un árbol tanto seca como verde.

Entre los reptiles tenemos el caso conocido de los camaleones y su facilidad para cambiar de color o bien el caso de la llamada falsa serpiente coral (*Lampropeltis doliata*) la cual es inofensiva, pero adopta la coloración de la muy venenosa serpiente de coral verdadero o coralillo, lo cual le permite ahuyentar a los posibles atacantes. Entre los peces tenemos casos de mimetismo en la familia de los cefalópodos (pulpos, calamares, chocos o sepias).

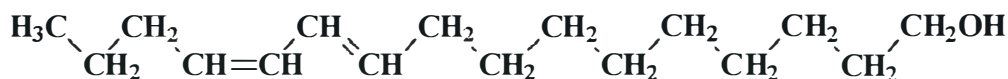


LAS FEROMONAS.-

El término *Feromona*, que parecer ser deriva del griego *Pherein* (transportar) y *horman* (excitar), fue establecido por Karlson y Lüscher (1959) y se utiliza para designar a un conjunto de sustancias que pueden ser emitidas por algunos organismos, normalmente mediante el empleo de una glándula especializada, y que son detectados por un individuo de la misma especie que el organismo emisor, provocando en él una reacción determinada según la naturaleza de la sustancia emitida.

De acuerdo con las características de las sustancias emitidas y la forma de actuar a distancia, lleva consigo el que estos compuestos tengan que actuar de forma gaseosa (propagación por el aire) o bien en forma líquida (propagación por el agua). Estas feromonas pueden estar contenidas en la orina, el sudor o en los excrementos, o bien como ya hemos señalado, pueden ser elaboradas por glándulas especializadas. Una característica de estas sustancias es que suelen ser percibidas en dosis ínfimas por los animales de la misma especie, que a menudo llegan desde el lugar de emisión después de recorrer distancias considerables. Otra característica es que la acción biológica de la feromonas viene determinada por la forma espacial de las moléculas, lo cual podría explicar el carácter específico de los isómeros geométricos (cis-trans) y el de la distancia entre los grupos funcionales.

Las estructuras de estas sustancias varían de unas especies a otras. Así, la mayor parte de las feromonas sexuales presentes en los insectos, cuya estructura se ha podido determinar suelen ser aldehídos, alcoholes, acetatos o ácidos insaturados con estructura lineal de cadena larga de 12 a 16 átomos de carbono. La primera feromona aislada fue una feromona sexual obtenida en las hembras de la mariposa del gusano de la seda (*Bombyx mori*) y a la que se le dio el nombre de *bombicol*.



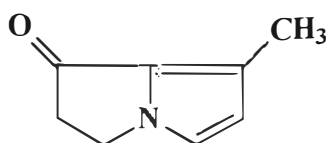
(E) 10, (Z) 12-Hexadecadienol (Bombicol)

La feromonas se suelen agrupar según el tipo de función que ejercen y de los cuales vamos a realizar un pequeño resumen.

Feromonas sexuales.

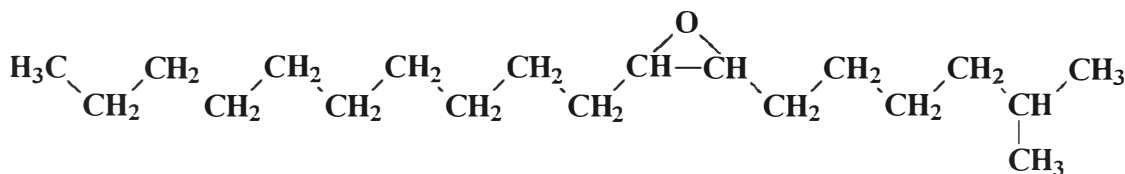
Estas sustancias tienen por función la atracción de los individuos de sexo opuestos de la misma especie al objeto de tener lugar el apareamiento. Butler propone la denominación del término *afrodisíaco* para referirse a toda sustancia emitida por el macho o la hembra que induce al individuo del sexo opuesto al acoplamiento, una vez que ha tenido lugar el apareamiento por acción de una feromona sexual. De acuerdo con esto las feromonas sexuales pueden poseer un efecto atrayente y otro afrodisíaco

Así por ejemplo, los machos de las mariposas del género *Danaus* (mariposa monarca) poseen al final del abdomen una serie de pelos odoríferos que se despliegan cuando se aproxima la hembra y cuya finalidad es facilitar la copulación. Un estudio de este órgano permitió aislar una sustancia, la pirrolizidinona. Según parece, el objeto de esta sustancia es inhibir el vuelo de las hembras y facilitar la aproximación de los machos.

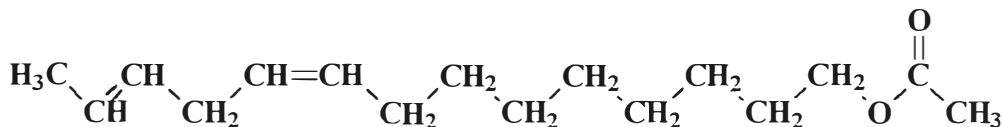


Pirrolizidinona

Otras feromonas sexuales obtenidas a partir de los lepidópteros son:

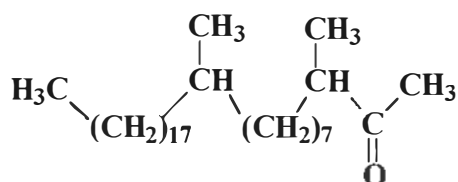


Cis-7,8-epoxi-2-metil-octadecano (*Portheria dispar*)

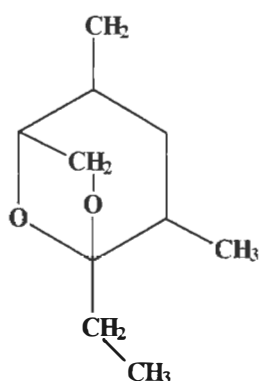


Acetato de 9Z-12E-tetradecadienilo (*Plodia interpunctella*)

Así como se conoce un gran número de feromonas de los lepidópteros (mariposas), el número de estas sustancias aisladas de otros insectos es menor, aunque continuamente se van obteniendo cada vez más. Así en el caso de los dípteros y coleópteros tenemos como ejemplos:

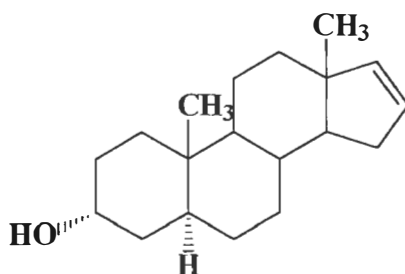


(3R),(11R)-dimetil-2-nonacosanona (de la cucaracha *Blatella germanica*)



α -multiestratina (escarabajo *Scolitus multiestratus* responsable de una plaga forestal)

En el caso de los vertebrados también se han aislado feromonas sexuales como es el caso del siguiente esteroide odorífero (5 α -androst-16-en-3 α -ol) aislado en el cerdo macho.



Se piensa que las feromonas también han tenido una función similar en el hombre primitivo pero que con el proceso evolutivo, el olor ha perdido su función inicial en

favor de la vista. Así, se ha comprobado que la mujer tiene una mayor sensibilidad olfativa que el hombre.

Feromonas de alarma.

Este tipo de sustancias son emitidas por especies sociales (insectos como abejas, termitas, etc.) o que en algunas fases de su proceso vital experimentan alguna forma de agrupamiento y tienen por objeto alertar ante la presencia de cualquier individuo ajeno al grupo. Generalmente estas feromonas están constituidas por varias sustancias y se producen en diferentes glándulas.

Así por ejemplo, la hormiga *Acanthomyops claviger* posee dos tipos de glándulas, una denominada glándula de Dufour, en la cual se segregan tres hidrocarburos (undecano, tridecano y pentadecano) y dos metilcetonas (2-tridecanona y 2-pentadecanona) y la otra es la glándula mandibular que segrega 2,6-dimetil-5-heptenal, 2,6-dimetil-5-heptenol, 3,7-dimetil-6-octenal (citronelal), cis-3,7-dimetil-2,6-octadienal (neral) y el trans-3,7-dimetil-2,6-octadienal (geranial). Todos estos compuestos con excepción del pentadecano y la 2-pentadecanona son feromonas de alarma. Cuando una de estas hormigas se siente amenazada emite una pequeña cantidad de estas feromonas lo cual provoca que sus vecinos más próximos se alerten y sean atraídos por el emisor, y que a su vez procedan a emitir estas sustancias provocando una alarma total en el hormiguero.

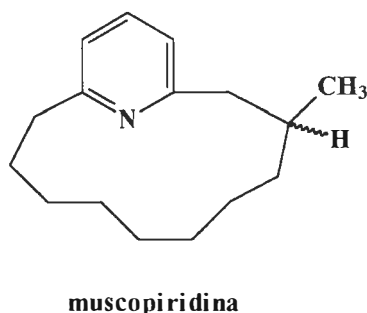
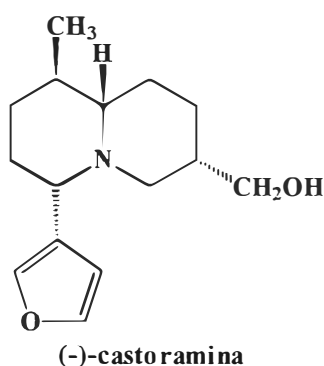
Los apicultores conocen el típico olor a plátano que se desprende cuando son picados por las abejas y que es debido a unas sustancias que se inyectan con el veneno y que está formada por una mezcla de acetato, propanoato y butanoato de isoamilo y que actúan incitando a las otras abejas a picar a la víctima.

Feromonas de trazas.

Son sustancias cuyo objetivo es delimitar bien el territorio dentro de una determinada especie y de esa manera prevenir a un posible invasor, o bien marcar donde se almacenan los alimentos. Entre las diferentes sustancias de este tipo tenemos el éster pirrólico (en la hormiga *Atta texana*), ácido capróico (en la termita *Zootermopsis*

nevadensis). La rata del desierto *Meriones unguiculatus* utiliza el ácido fenilacético para marcar el territorio.

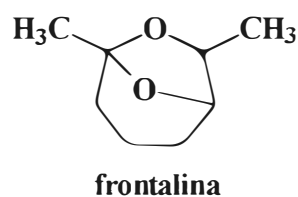
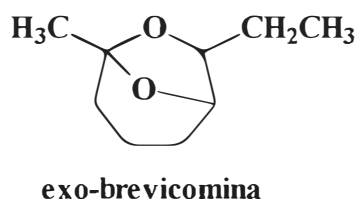
Dentro de este grupo se pueden considerar los alcaloides, **(-)-castoramina** (castor de Canadá) y la **muscopiridina** (defecaciones del almizclero), las cuales juegan un papel importante como marcadores del territorio



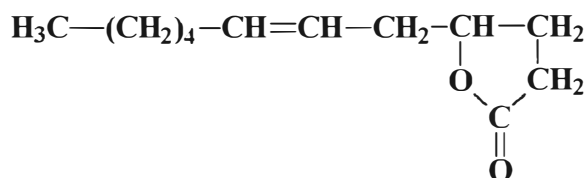
Muchos insectos carnívoros, e incluso serpientes son capaces de detectar estas sustancias odoríferas y utilizarlas para encontrar los nidos de estas hormigas y alimentarse de ellos.

Feromonas de agregación.

Tienen por objeto provocar la agregación de varios individuos de una misma especie, muchas veces como paso previo al acoplamiento de macho y hembra, lo cual hace que a veces sea difícil diferenciarlas de las feromonas sexuales. Así, en el caso del coleóptero escolítico *Dendroctonus brevicomis*, se aisló una sustancia la exo-brevicomina, que puede atraer a los individuos de los dos sexos y de otra especie, el *D. frontalis*, se aisló la frontalina que atrae con preferencia al macho.



En el caso de los vertebrados se ha aislado una feromona en el gamo (*Odocoileus hemionus colombanus*) la cual parece ser que regula las relaciones en el grupo, cuya estructura es la siguiente:

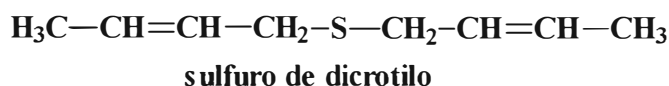


Lactona del ácido 4-hidroxi-6-dodecanoico

Feromonas modificadoras.

Son aquellas feromonas que provocan alteraciones importantes en la fisiología del individuo que las percibe. El caso más característico es el de la abeja reina, cuyas glándulas mandibulares elaboran el ácido 9-ceto-2-trans-decenoico y cuya principal función es inhibir el desarrollo de los ovarios de las abejas obreras y la construcción de las celdillas reales.

Otro tipo de sustancias olorosas que se han aislado de otros vertebrados y que podrían actuar como un sistema de defensa, es el caso de las sustancias caracterizadas por los malos olores que son secretadas por las glándulas anales de algunos mustélidos que se caracterizan por estar constituidas por mercaptanos (tioles) y disulfuros. Así en el caso de la mofeta (*Mephitis mephitis nigra*) que emite un líquido nauseabundo cuando se ve amenazada, se ha aislado de esta sustancia el sulfuro de dicrotilo.



Existen otras sustancias olorosas que se han aislado de los vertebrados y cuya calificación como tales feromonas resulta más difícil de precisar, ya que no se conoce concretamente su función.

APLICACIONES DE LAS INTERACCIONES-ALELOPATÍA.

♦ En la Agricultura.

Como consecuencia de los efectos perniciosos que sobre el medio ambiente ha producido el uso indiscriminado de pesticidas e insecticidas de origen industrial (de todos es conocido el caso del DDT) se ha desarrollado una serie de normativas que dificultan la obtención y desarrollo de este tipo de productos. El resultado ha originado el desarrollo del interés en el conocimiento de la alelopatía y sus efectos, en el sentido de tratar de encontrar una aplicación de esta información desde el punto de vista práctico.

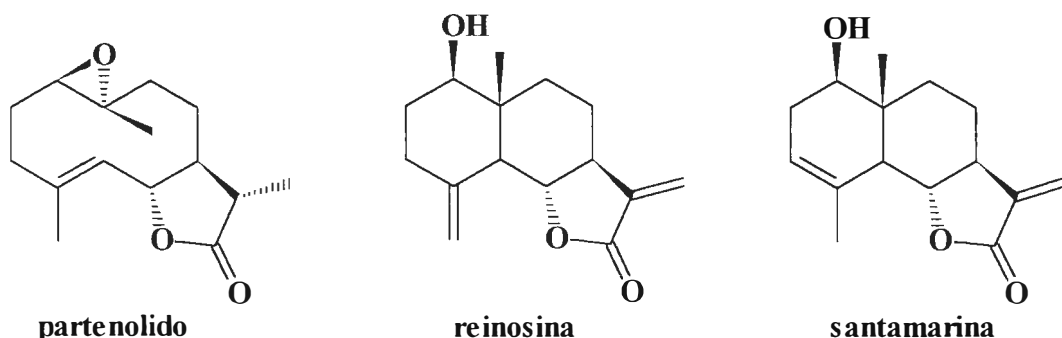
Así, los primeros estudios en este sentido se han desarrollado como una serie de intentos cuyo objetivo es tratar de solucionar problemas de tipo agrícola entre otros, como es el caso de la denominada *fatiga del suelo*, así como resolver el problema de la implantación de especies que originan la intoxicación del suelo, como ha sucedido con el caso de los eucaliptos en los cuales se han encontrado una gran variedad de productos con efectos alelopáticos entre ellos los de naturaleza fenólica.

Se puede decir que hoy en día el principal campo de actuación de los efectos alelopáticos es en el tratamiento de ecosistemas agrarios siendo el principal objetivo el reducir las pérdidas de las cosechas por acción alelopática de las denominadas malas hierbas, así como método de control de dichas malas hierbas.

Uno de los métodos que se han propuesto es el empleo de cosechas de especies con capacidad alelopática para defenderse de las malas hierbas, como es el caso ya mencionado del girasol (*Helianthus annuus*) o bien mediante el desarrollo de sustancias con capacidad insecticida. Así, como una forma de aplicación de los efectos alelopáticos se ha planteado el empleo de sistemas de cultivos rotativos de forma que se emplee primero un cultivo no alelopático alternándolo con otro cultivo de carácter alelopático, que mediante la deposición de residuos que contienen los productos alelopáticos sobre el suelo, proporcionan de alguna manera un procedimiento que impide la colonización del terreno por parte de las malas hierbas. Otro procedimiento alternativo consiste en el desarrollo de asociaciones de diferentes especies, cuyo resultado sea beneficioso y que

permita el desarrollo de cultivos tanto mixtos como mediante el sistema de rotación. Así, se han desarrollado algunas asociaciones *leguminosa-gramínea*, cuyos resultados presentan perspectivas alentadoras.

Otro procedimiento de actuación consiste en la utilización de los efectos alelopáticos que actúan sobre las semillas, más concretamente sobre su germinación, desarrollando productos de origen natural que provocan la germinación prematura de las semillas de las malas hierbas como es el ya mencionado del *estrigol*, que es un sesquiterpeno que se ha aislado de las raíces del algodón o bien de algunas lactonas sesquiterpénicas como son el partenolido, reinosina y santamarina que presentan una actividad similar a la del estrigol.



Este procedimiento consiste en dispersar el producto sobre el campo de cultivo de forma que provoque el desarrollo de las malas hierbas procediendo a su eliminación antes de la siembra del cultivo de la especie de interés agrícola. También se podría desarrollar el proceso inverso, es decir, provocar la inhibición del proceso de germinación mediante el desarrollo de productos alelopáticos que provoquen el letargo de la semilla de las malas hierbas.

Otros procedimientos alternativos de aplicación de los efectos alelopáticos en la agricultura consisten en la identificación y posterior síntesis de productos de origen natural con actividad herbicida, insecticida, pesticida, etc. Estos productos denominados *bioplaguicidas* constituyen un nuevo procedimiento para ayudar a los agricultores en su lucha contra los insectos perjudiciales para los cultivos. En este sentido, ya en el año 1988 William Raven, un directivo de una de las principales multinacionales de la química, **Sandoz**, señaló que la Industria Agroquímica en la década de los noventa sería guiada por la Biología y no por la Química.

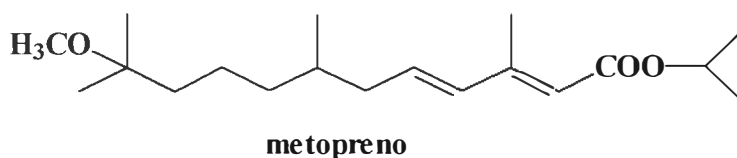
En esencia este tipo de tratamiento consiste en la lucha biológica contra los insectos basada en impedir o perturbar el desarrollo de las larvas. Algunos métodos utilizan la manipulación genética cuyo objetivo es aumentar las defensas naturales de las plantas contra los insectos que se alimentan de ellas. Una técnica consiste en introducir genes de bacterias en las plantas, los cuales provocan el desarrollo de proteínas que constituyen verdaderas toxinas para los insectos, como es el caso del *Bacillus thuringiensis* que provoca la aparición de unas proteínas que no son mortales para los insectos hasta que son digeridas y que son inocuas para el ser humano y los animales. Otro ejemplo desarrollado por una empresa estadounidense consiste en la inserción del gen de la **arcelina** (una proteína de la judía salvaje *Phaseolus vulgaris*, que es altamente tóxica para uno de sus depredadores) en las variedades cultivadas de la judía que de esta manera le confieren una elevada resistencia a estos insectos sin alterar sus propiedades nutricionales.

Sin embargo, estos procedimientos han sido contestados por algunos sectores, ya que las manipulaciones genéticas tienen bastantes detractores por los posibles efectos negativos que pudiesen ocasionar.

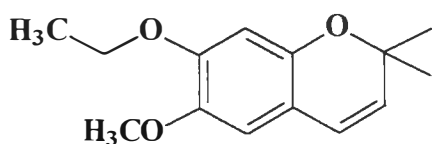
Otro camino que se ha desarrollado es el del estudio de las hormonas de los insectos como son las hormonas de la muda y las hormonas juveniles que ya hemos visto, las cuales juegan un papel destacado en los procesos de metamorfosis del insecto. En lo que respecta a las hormonas de la muda la más representativa es la hidrox-20-ecdisona, un esteroide que se ha encontrado en algunas plantas en las cuales actuaría como un mecanismo de defensa contra los insectos provocando una muda precoz de la larva. Así en el año 1988 científicos de una empresa norteamericana descubrieron un compuesto no esteroide, el RH5849, el cual actúa sobre la larva de la oruga del tabaco (*Manduca sexta*) provocando una muda precoz en todos los estados del desarrollo larvario. De hecho este compuesto es un agonista de la ecdisona deteniendo por completo la ingestión de alimento en la larva a la que provoca una última muda prematura y mortal.

Como ya hemos comentado las hormonas juveniles actúan manteniendo las características larvarias en las etapas anteriores a la fase de adulto (larva, pupa) y de hecho se han obtenido este tipo de hormonas a partir de vegetales o bien se han sintetizado algunas como el **metopreno** que es un compuesto biodegradable que se

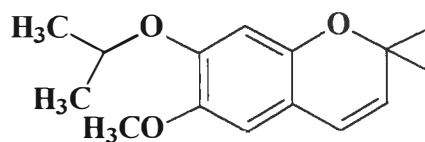
emplea ampliamente como larvicida, provocando la formación de larvas y ninfas monstruosas mediante la prolongación de la fase juvenil.



Otra forma de actuación es mediante la utilización de sustancias naturales que son sintetizadas por las plantas y que tienen el efecto opuesto, es decir, actúan como hormonas antijuveniles, son los denominados *precocenos*. Estos compuestos actúan reduciendo la concentración de la hormona juvenil en la fase larvaria, originando una metamorfosis precoz del insecto así como la inhibición de la alimentación que como consecuencia acaban estériles y deformes. Así, partiendo de los precocenos aislados de plantas se han sintetizado análogos con mayor actividad biológica como son:



7-etoxiprecoceno 2 (EP 2)



7-isopropoxyprecoceno 2

De acuerdo con esta línea de estudio de productos de origen natural como repelentes de insectos, se observó que algunos insectos que constituyen plagas para plantas de cultivo son capaces de detectar las señales químicas que producen los huevos o las larvas de los insectos de su especie. Estas sustancias están constituidas por moléculas que de alguna manera son detectadas por los insectos y les señalan las partes de la planta en las que su congénere ha realizado la puesta de huevos, de forma que la hembra tenga que buscar un sitio libre donde colocar sus huevos, evitándose de esta forma comportamientos de tipo competitivo y de canibalismo, que suelen ser frecuentes entre las larvas de los insectos. Asimismo permite controlar la superpoblación de una planta que limitaría la cantidad de alimento disponible para las larvas, favoreciendo la dispersión de los insectos. Estas sustancias han recibido el nombre de *feromonas de*

dispersión de puesta y *feromonas de marcado de huésped* (ODP y HMP, siglas en inglés respectivamente).

Estudios realizados sobre este tipo de moléculas señalan que esta interacción va más allá del marco de la especie y puede ser considerada interespecífica, con lo cual habría que considerarlas como sustancias alelopáticas y de sinomonas, ya que las feromonas están limitadas a la comunicación química entre individuos de una misma especie.

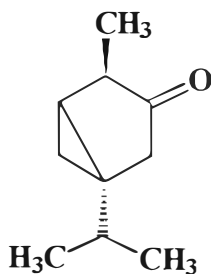
Así, experiencias realizadas con el *piral del millo* (*Ostrinia nubilalis*) cuyas orugas atacan a los cultivos de millo en Europa sobre este efecto de puesta de los huevos, permitió determinar que las moléculas implicadas en este tipo de comportamiento por evitamiento de puestas, son químicamente sencillas y suelen ser mezclas de ésteres de ácidos grasos. El carácter interespecífico de estas interacciones se pudo demostrar al observar que las hembras de dos lepidópteros, la *sesamia del millo* (*Sesamia nonagrioides*) y el eudemis de la vid (*Lobesia lotrana*) evitaban los lugares donde se habían depositado una mezcla de esos ésteres de ácidos grasos, llegando las hembras de la eudemis, que es un insecto que ataca a los viñedos, a evitar sus propias puestas. Del estudio de los huevos de dicho insecto se aislaron tres ácidos grasos y seis ésteres de ácidos grasos. Posteriores estudios con otros tipos de insectos que atacaban tanto a la vid como a otros árboles frutales (manzanas, melocotones) han confirmado el carácter interespecífico al aislarse productos presentes y comunes a varias especies. Por este motivo se ha denominado a este tipo de moléculas ***sinomonas reguladoras de la puesta***. Con este nombre se caracterizan sustancias aleloquímicas que producen una ventaja adaptativa para dos organismos.

Estas sustancias tienen interés desde el punto de vista agrícola, ya que pueden actuar como un medio de protección de los cultivos de huertos y viñedos evitando el uso de grandes cantidades de insecticidas que originan fenómenos de resistencia en los insectos y la acumulación de residuos de plaguicidas. Otros factores a tener en cuenta son que dichas sustancias tienen una estructura sencilla y que además las plantas producen de forma natural ácidos grasos, por lo que sería ideal buscar un proceso que incremente la concentración de estas sustancias en las hojas por medio de la biotecnología.

♦ En el campo de la Medicina.

Dentro del campo de las aplicaciones medicinales de interés de productos elaborados por plantas, están los denominados **aceites esenciales**, que en algunas especies presentan una capacidad para actuar como antibióticos, como es el caso de los aceites esenciales de plantas de uso doméstico corriente como son el **orégano** (*Origanum vulgare*), el **tomillo** (*Thymus vulgaris*) o bien en árboles como el **pino** (*Pinus sp.*). Normalmente estos aceites esenciales se obtienen por destilación con arrastre de vapor, ya que no está permitido el uso de disolventes químicos por los efectos perjudiciales que podrían tener.

El principal problema que suele presentar la utilización de estos aceites esenciales es la presencia en los mismos de sustancias tóxicas como es el caso de la **Tuyona**, la cual se obtiene en grandes cantidades de la **Tuya** (*Thuja occidentalis*), por lo cual hay que tener cuidado con las dosis empleadas, recomendándose emplear pequeñas dosis.

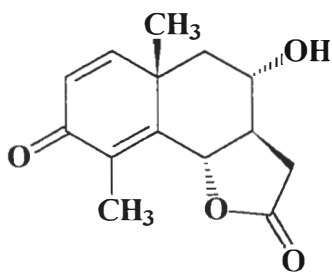


Otras dos plantas muy conocidas y utilizadas como condimento en las comidas es el caso del **Ajo**, cuyas propiedades bactericidas son debidas fundamentalmente a la **alicina**, y que también se puede utilizar para aliviar problemas de infección en la piel, así como la **cebolla**, cuya actividad es muy parecida a la del ajo.

Los grandes incendios que en la actualidad se han producido en la selva del Amazonas han puesto de manifiesto la necesidad de proteger estas grandes extensiones de selvas tropicales, ya que según algunos investigadores del campo de la farmacología en estas selvas existen plantas, algunas de ellas desconocidas (hoy en día son más de

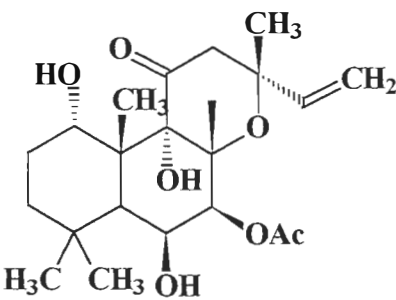
250.000 las especies de plantas catalogadas, pero según los botánicos se estima que el número de especies aún sin catalogar sobrepasa ampliamente esta cantidad y la mayoría de ellas se encuentran localizadas en las selvas tropicales) que contienen sustancias que podrían ser el remedio de muchas enfermedades.

De hecho, algunas organizaciones a escala mundial como la **O.M.S.** (Organización Mundial de la Salud) y la propia **UNESCO** recomiendan estudiar las plantas que se utilizan como remedios locales en la medicina tradicional e incluso los científicos que se dedican a este tipo de investigación se dedican a analizar aquellas plantas que han sido utilizadas secularmente como medicina tradicional en diferentes culturas, de tal forma que en los estudios de campo se dirigen directamente al brujo o curandero de la tribu indagando sobre las plantas que utilizan como remedio curativo y cuales son sus aplicaciones. A este tipo de investigación se le denomina **Etnofarmacología**. Esto ha determinado que las grandes empresas del campo de la farmacología potencien el estudio y análisis de especies vegetales que proceden de estas selvas tropicales, llegando a firmar convenios con algunos países para el estudio de este tipo de plantas. A continuación se reseñan algunas de estas sustancias y las plantas de las cuales proceden así como sus principales aplicaciones.



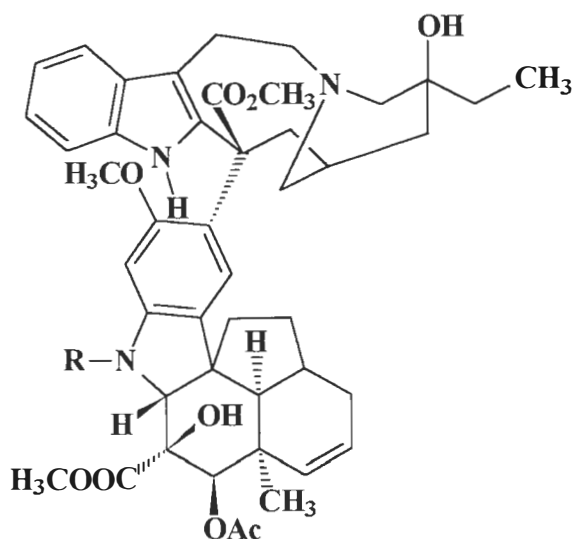
artemisina

Artemisina (*Artemisia annua* L.)
(Se aplica para combatir la malaria)



Forskolino (*Coleus forskohlii*)

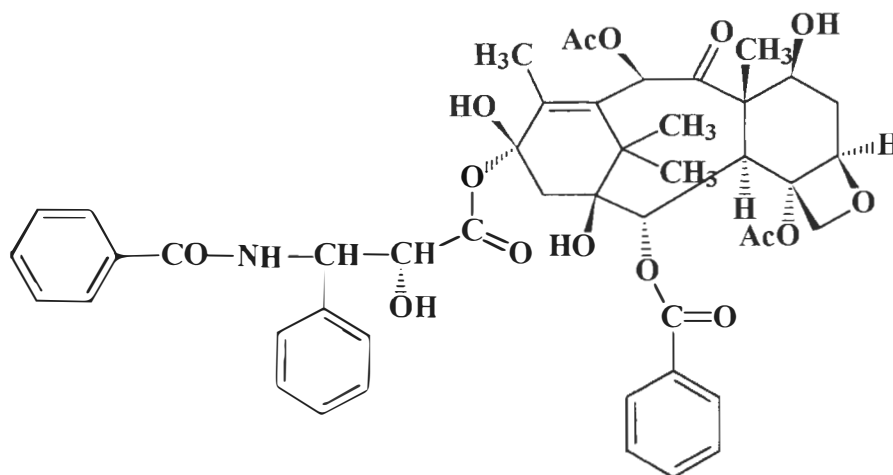
(Presenta actividad contra cardiopatías y estados asmáticos)



R = CH₃ (vinblastina)

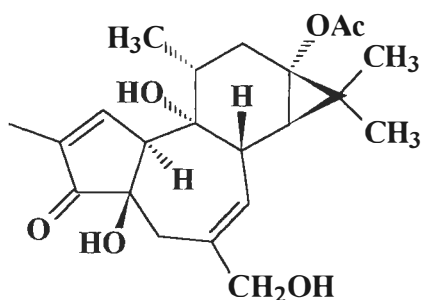
R = CHO (vincristina)

(Se obtuvieron en la planta *Catharanthus roseus* y se han mostrado especialmente eficaces para algunos tipos de cáncer, como la enfermedad de Hodgkins y la leucemia linfocítica aguda)



Taxol

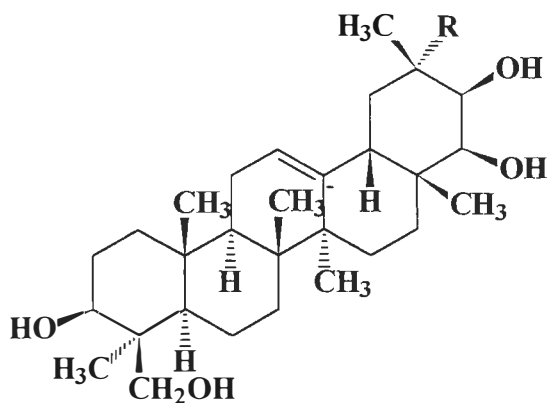
(Se ha extraído de la corteza de diferentes variedades de Tejos, *Taxus brevifolia* y *Taxus cuspidata* presenta actividad contra algunos tipos de cáncer, como agente antileucémico y antitumoral)



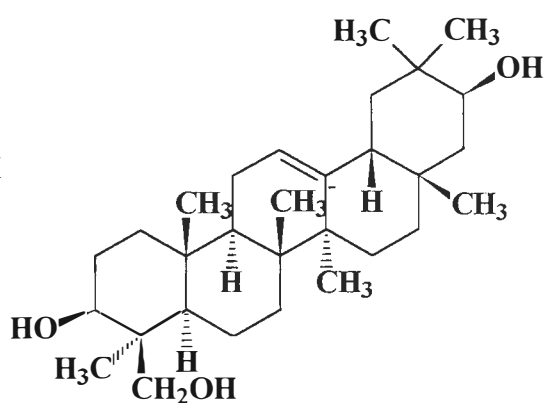
Prostatina

(Obtenida a partir de la *Pimelea prostata* y de la *Homalananthus nutans* parece ser que ejerce una acción protectora sobre la células frente al ataque del SIDA)

Una planta utilizada en la medicina tradicional china es la *Pueraria lobata* (Willd.) Ohwi, la cual se emplea como relajante muscular, antipirético, antidisenterico y también para el tratamiento de la hipertensión y de la cual se han extraído entre otros los compuestos conocidos con el nombre de **Kuzdu** que pertenecer al grupo de las sapogeninas.



R = CH₂OH (Kuzdusapogenol A)
R = COOH (Kuzdusapogenol B)

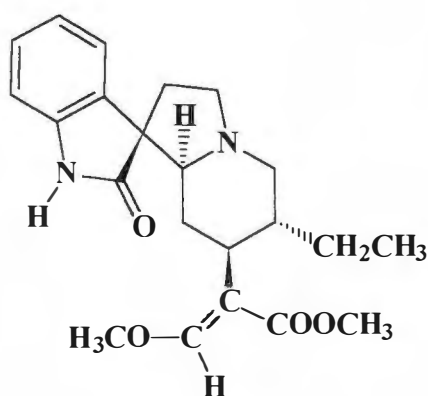


Kuzdusapogenol C

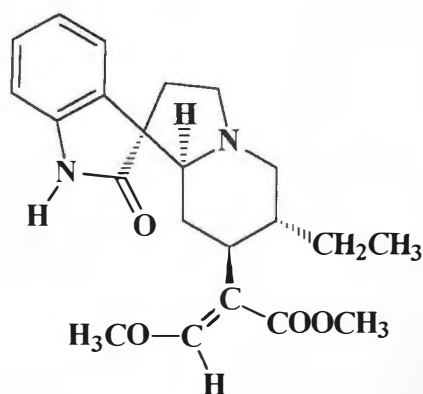
Otro planta procedente de la selva amazónica que ha despertado interés es la conocida con el nombre de **Uña de gato** (*Uncaria tomentosa* (Willd.) LC.) la cual contiene un conjunto de procianidinas con propiedades anti-cancerígenas. Esta planta pertenece a la familia de las rubiáceas (*Rubiaceae*) al igual que la *Uncaria rhynchophylla* (Miq.) Jacks., la cual es utilizada en la medicina tradicional china para

los dolores de cabeza, mareos, epilepsia. Estudios químicos de la uña de gato peruana (*Uncaria tomentosa*) permitieron aislar más de cincuenta principios activos, entre los que podemos señalar algunos polifenoles como la epicatequina y las procianidinas A, B₁, B₂, B₄; alcaloides oxindólicos (uncarina, isomitrafilina, pteropodina, etc.), glicósidos oxindólicos del ácido quinóvico, triterpenos, taninos y esteroides.

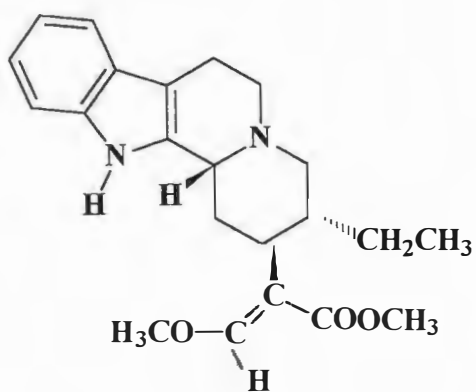
Un estudio farmacológico mostró que los compuestos aislados eran más o menos activos, pero que los extractos totales presentaban una respuesta de mayor intensidad, lo cual permitía suponer que debía producirse un sinergismo entre unos productos y otros. Entre las principales actividades farmacológicas que presenta la *Uncaria tomentosa* podemos indicar las siguientes: Actúa como inmunoestimulante, por acción fundamentalmente de los alcaloides isomitrafilina y pteropodina; actividad antiinflamatoria (glucósidos quinóvicos) y contra radicales libres. Acción antimutágena y citostática (isorincofilina). Actividad antiviral, especialmente contra los virus ARN encapsulado y contra el virus HIV del SIDA (combinada con el AZT). Actividad desintoxicante y antialérgica, así como acción antiagregante plaquetaria (rincofilina), hipotensora (hirsutina, rincofilina), diurética (rincofilina) entre otras.



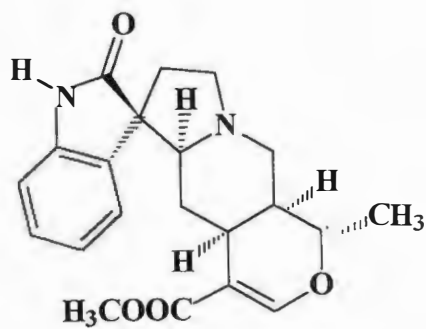
Rincofilina



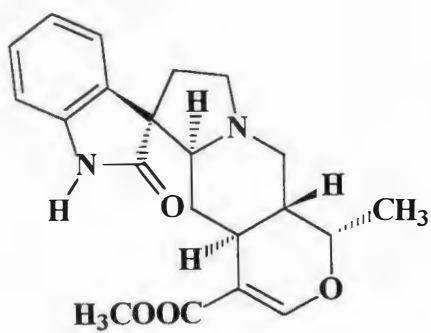
Isorincofilina



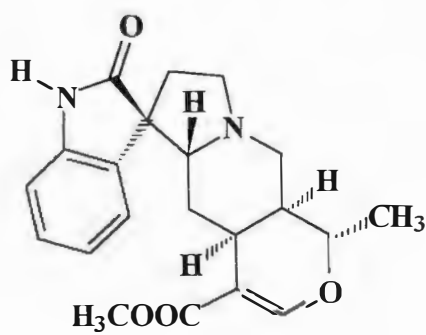
Hirsutina



Pteropodina



Isomitrafilina



Uncarina

MÉTODOS DE ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES.

Aún cuando todavía se plantea si los métodos que se utilizan en el estudio de los fenómenos alelopáticos y de las interacciones son realmente válidos, sobre todo a la hora de poner de manifiesto las consecuencias ecológicas que se derivarían de los resultados de los procesos experimentales llevados a cabo, vamos a continuación a describir de una manera sencilla los procesos que se siguen en el proceso de investigación.

A la hora de proceder al estudio de las interacciones y más concretamente si nos centramos en el caso de las interacciones entre plantas (alelopatía), el primer paso a seguir es el de desechar la posible interferencia de otros procesos como pueden ser los procesos de competición con otras especies por la necesidad de nutrientes, búsqueda de luz o agua, o bien tener en cuenta los factores edáficos, es decir, que las características y composición del suelo sean prácticamente las mismas tanto en el sitio donde la planta se desarrolla como donde no lo hace. Hay que tratar de controlar y eliminar todas las posibles interacciones que se puedan producir entre las especies.

Un segundo paso es proceder a realizar un *Ensayo biológico* (bioensayo). Consiste en realizar un extracto de la parte de la planta que suponemos es la productora de la fitotoxina (hojas, flores, tallos o raíces) o sino de la parte aérea de la planta o de las raíces y aplicar dicho extracto a la planta potencialmente receptora y observar los efectos que se puedan producir comparándolos con otros extractos en los que la especie que origina la interacción no este presente. Los datos fisiológicos que pueden utilizarse para medir el efecto de la posible interacción pueden ser entre otros, la tasa de fotosíntesis, tasa de respiración, producción de ácido abscísico. Sin embargo, suelen emplearse como métodos más generales el grado de germinación de las semillas o el crecimiento de las plántulas.

Para realizar este proceso se pueden utilizar distintos extractos de las diferentes partes de la planta (flores, hojas, tallos, frutos, raíces), lo cual permitirá establecer en qué parte de la planta se acumula el agente alelopático, incluso se puede utilizar la propia hojarasca generada por la planta e incluso una muestra del suelo alrededor de la planta que desarrolla la interacción. El material a utilizar se puede tratar de varias formas como pueden ser, dejarlo tal como está, cortado, secado y triturado, triturado en

fresco y macerado. Asimismo las semillas o plántulas de la especie que sufre la interacción se pueden estudiar sobre placas Petri, sobre papel de cromatografía, sobre una esponja, sobre distintos tipos de material como pueden ser el suelo, arena o bien en cultivo hidropónico, mientras que el dato que se analiza puede ser la germinación de la semilla, el crecimiento de las raíces de la plántula, o bien el peso fresco o peso seco de la plántula completa o de alguna de sus partes.

Posteriormente se procedería a tratar de encontrar correlaciones significativas entre los resultados obtenidos de los bioensayos realizados en el laboratorio y la distribución espacial de las especies o bien el orden en que se suceden las diferentes especies. Teniendo en cuenta esto, se supone que las especies pioneras de las etapas más jóvenes en el orden de sucesión podrían beneficiarse de la emisión masiva e indiscriminada al medio de agentes fitotóxicos, ya que le proporcionaría un dominio sobre las otras especies, aunque a la larga se vean perjudicadas por el efecto de la autotoxicidad que produciría una excesiva acumulación de la fitotoxina en el suelo. Este efecto se comprobó mediante el estudio de campos abandonados.

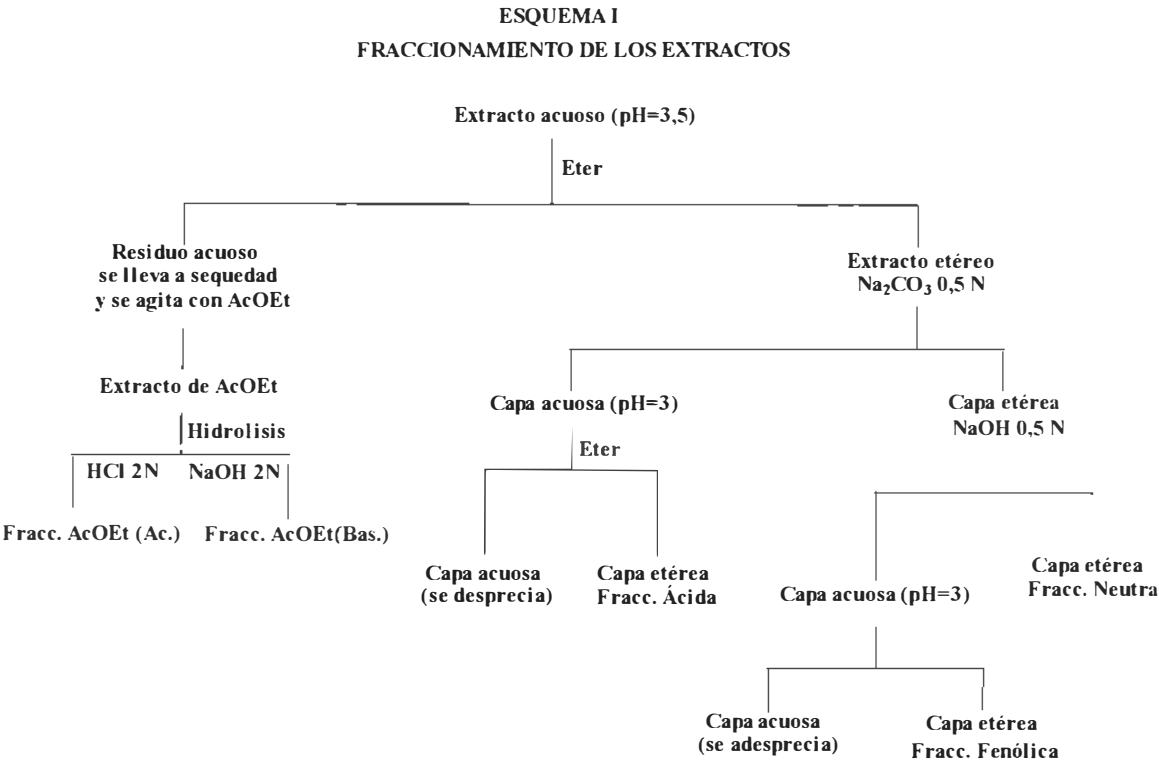
Una de las principales críticas que se realizan a este procedimiento de estudio es que estos bioensayos no tienen en cuenta las condiciones reales en las cuales tienen lugar los fenómenos de interacción entre las distintas especies. Para paliar este problema se desarrollan *bioensayos de campo*, que consisten en llevar a cabo las experiencias con los extractos obtenidos de forma natural en el campo sobre la especie o especies objeto del estudio.

Finalmente señalar, que a pesar de todos estos procesos mencionados, para conocer de una forma completa el fenómeno alelopático sería necesario proceder a analizar la dinámica de las toxinas. Para ello sería preciso conocer cuales son las sustancias químicas implicadas, desde cómo que se liberan de la planta hasta como se transportan, su persistencia en el medio y cómo se comportan en el mismo, así como la absorción, transporte y los efectos fisiológicos que producen en la planta receptora.

Los procesos llevados a cabo para poner de manifiesto los fenómenos alelopáticos consistieron fundamentalmente en la realización de bioensayos de laboratorio y de invernadero. Para ello, el proceso empleado consistió en proceder a la toma de muestras de la planta completa o bien de la parte de la misma, la cual se supone que es la causante del efecto alelopático, (se recomienda realizar la recolección en la

época de floración, que es cuando se supone que la planta se encuentra la el ciclo biológico de máximo desarrollo), pudiéndose separar las distintas partes de la misma, hojas, flores, tallos y raíces según las características del estudio que queramos llevar a cabo (p. ej. estudiar que parte es la que libera los agentes aleloquímicos).

A continuación se procede a la obtención del extracto lo cual se puede realizar mediante maceración o bien extracción, utilizando como disolvente alcohol metílico o etílico. Se recomienda realizar este proceso a temperatura ambiente y en ausencia de luz para evitar posibles procesos fotoquímicos. Una vez eliminado el disolvente por concentración a vacío se procede a pesar el extracto obtenido y seguidamente se realiza un fraccionamiento del mismo. Las diferentes fracciones así obtenidas se tratan con agua y los extractos acuosos resultantes se fraccionan según se indica en el siguiente esquema I.



Como se puede observar, de esta manera se obtienen fundamentalmente cuatro fracciones: la fracción ácida, fracción fenólica, fracción neutra y la fracción de acetato de etilo (estas se pueden someter a una hidrólisis ácida con HCl 2 N a reflujo durante unas dos horas y básica por tratamiento con NaOH 2N en atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente durante cuatro horas). El estudio de los extractos y la separación de los distintos compuestos se lleva a cabo empleando diferentes técnicas cromatográficas y los compuestos obtenidos se identifican y se confirman sus estructuras empleando las diferentes técnicas espectroscópicas.

Una vez realizado este estudio se procede a realizar los correspondiente bioensayos. El procedimiento a seguir es emplear los diferentes materiales (tallos, raíces, parte aérea, incluso se puede utilizar la hojarasca producida y muestras de suelo) y se realizan ensayos de germinación de las semillas, que pueden ser en papel de filtro (se suele emplear papel Whatman del número 3 MM) que se coloca sobre placas Petri, a las cuales se adicionan unos 4 ml del extracto que se estudia con una concentración aproximada de 1gr peso seco/ml y la misma cantidad de agua destilada. Otros ensayos que se suelen realizar son los ensayos de elongación radicular, crecimiento en suelo o arena y crecimiento en cultivo hidropónico.

Una vez encontrado el agente alelopático en la planta que es objeto de nuestro estudio y que supuestamente ejerce la acción alelopática, se debe proceder a aplicar ese agente a una planta receptora perfectamente sana e intacta y se debe observar los mismos síntomas que en el campo. Seguidamente se procede a demostrar la presencia del agente alelopática en la planta receptora.

BIBLIOGRAFÍA.-

Libros.

- Barbier, M. **Introducción a la Ecología Química** (1986). Editorial Alhambra.
- Bruneton, J. **Elementos de Fitoquímica y de Farmacognosia** (1991). Editorial Acribia S.A.
- García Mañá, L.M. **O lume de Santo Antón** (1997). Edicións Xerais de Galicia, S.A.
- Mann, J., Davidson, R.S., Hobbs, J.B., Banthorpe, D.V. y Harborne, J.B. **Natural Products. Their chemistry and biological significance** (1994). Longman Group KL Limited.
- Reigosa Roger; M. J., y Carballeira Ocaña, A. **La Alelopatía y su papel en las Comunidades Vegetales**(1992). Servicio de Publicacións e Intercambio Científico (Universidade de Santiago de Compostela).
- Rosenthal, G.A. y Barenbaum, M.R. **Herbivores Their Interactions with Secondary Plant Metabolites** (1991). Academic Press Inc.
- Tang, W., y Eisenbrand, G. **Chinese Drugs of Plant Origin** (1992). Editorial Springer-Verlag.
- Torres Martínez, A. **Estudios Alelopáticos de variedades cultivadas de *Helianthus annuus*. Componentes alelopáticos de la variedad VYP**. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz.
- Kunkel, G. **Flora de Gran Canaria** (1979). Ediciones del Excmo. Cabildo Insular de Gran Canaria.

Artículos.

- Argilés Huguet, J.M., y López Soriano, F.J., *Mundo Científico* (Abril 1986), Vol. 57, N° 6, pp. 444-451.
- Arines, J., Vieitez, E., y Mantilla, J.L.G. (1974a) *Anales de Edafología y Agrobiología*, Vol. 33, N° 9, pp. 891-899.
- Arines, J., Vieitez, E., y Mantilla, J.L.G. (1974b) *Anales de Edafología y Agrobiología*, Vol. 33, N° 10, pp. 689-695.
- Ballester, A. (1972) *Acta Científica Compostelana*, IX(3-4), pp. 145-151.
- Bouguerra, M.L., *Mundo Científico* (Marzo 1990), Vol. 10, N° 100, pp. 333-334.
- Bouguerra, M.L. *Mundo Científico* (Diciembre 1990), Vol. 10, N° 108, pp. 1252-1253.
- Bowers, M.D. y Larin, Z. *Journal of Chemical Ecology* (1989), Vol. 15, N° 4, pp. 1133-1146.
- Doskotch, R.W., Mikhail, A.A. y Chatterji, S.K. (1973) *Phytochemistry*, Vol. 12, pp. 1153-1155.
- Doskotch, R.W., Fairchild, E.H., Chin-Teh Huang, Wilton, J.H., Beno, M.A. y Christoph, G.G. (1980) *Journal of Organic Chemical*, Vol. 45, pp. 1441-1446.
- Fischer, N.H., Weidenhamer, J.D., Riopel, J.L., Quijano Leovigildo y Menelaou, M.A. (1990) *Phytochemistry*, Vol. 29, N° 8, pp. 2479-2483.
- Revista *Integral* n° 221 (1998), pp. 40-43.

- Macías, F.A., Galindo, J.C.G. y Massanet, G. (1992) *Phytochemistry*, Vol. 31, N°. 6, pp. 1969-1977.
- Masson, C. y Brossut, R. *Mundo Científico* (1981), Vol. 1, N°. 4, pp. 360-371.
- Mebs, D. *Experientia* (1973), Vol. 29, Fasc. 12, pp. 1328-1334.
- Medentsev, A. G. y Akimenko, V. K. (1998) *Phytochemistry*, Vol. 47, N°. 6, pp. 936-959.
- Monde, K., Oya, T., Shirata, A., y Takasugi, M. (1990) *Phytochemistry*, Vol. 29, N°. 11, pp. 3449-3451.
- Moretti, A., Sabato, S. y Siniscalco Gigliano, G. (1983) *Phytochemistry*, Vol. 22, N°. 1, pp 115-117.
- Nash, R. J., Bell, E.A., y Ackery, P. (1992) *Phytochemistry*, Vol. 31, N°. 6, pp. 1955-1957.
- Pérez, Amalia. *Fitomédica*, Noviembre-Diciembre 1996, N° 4, pp. 66-70.
- Pernollet, J.C., *Mundo Científico* (Marzo 1994), Vol. 14, N°. 144, pp. 272-274.
- Rothschild, M., Nash, R. J., y Bell, E. A., (1986) *Phytochemistry*, Vol. 25, N°. 8, pp. 1853-1854.
- Seigler, D.S. (1975) *Phytochemistry*, Vol. 14, pp. 9-29.
- Zlotkin, E. *Experientia* (1973), Vol. 29, Fasc. 12, pp. 1453-1466.