

## IMPORTÀNCIA BIOLÒGICA DELS ALCALOIDES PER A LES PLANTES

Rebut: desembre de 1983

Carles Codina \* i Francesc Viladomat \*

### SUMMARY

#### Biological significance of alkaloids for plants

In contrast with animals, plants respond to their environment by synthesising a large array of secondary compounds with very different chemical properties and uses. The most interesting group of natural products is alkaloids, of which about six thousand are well known and have been found to be distributed among many plant families. The roles of alkaloids in plant metabolism or plant physiology are supposed to be growth regulators, storage reservoirs of nitrogen, end products of metabolism or waste products, or plant-protecting agents toward parasites and competitors or against attack by predators.

La vida animal a la Terra, fins i tot la de l'home, depèn de les plantes per sobreviure, a causa de la seva incapacitat per convertir el diòxid de carboni i l'aigua en carbohidrats, i el nitrogen en aminoàcids. Per aquesta raó, les plantes verdes són els organismes més importants d'aquest planeta. No obstant això, llurs activitats no es limiten a la producció de sucres i proteïnes, com a resultat del metabolisme primari, sinó que inclouen la biosíntesi, mitjançant reaccions específiques, genèticament controlades i enzimàticament catalitzades, de nombrosos tipus de compostos orgànics anomenats metabòlits secundaris, amb funcions en molts casos encara desconegudes.

Encara que els compostos secundaris també són presents en els animals, prop del 80 % dels productes naturals actual-

ment coneguts són d'origen vegetal (SWAIN, 1974; ROBINSON, 1980). Aquesta major diversitat bioquímica de la planta és explicable, almenys parcialment, pel simple fet que en estar arrelades a terra no tenen mobilitat i, per tant, no poden respondre a les influències ambientals de la mateixa manera que ho fan els animals (BELL, 1978). A la taula I es mostra la gran varietat de productes secundaris d'origen vegetal implicats en les interaccions planta-animal, amb indicació del nombre de compostos descoberts, llur distribució i activitats biològiques (HARBORNE, 1982).

El paper que els metabòlits secundaris tenen a les plantes ha restat desconegut fins fa relativament poc temps, havent estat considerats per molts fisiòlegs vegetals com a productes de rebuig del metabolisme primari i sense cap valor de su-

\* Departament de Fisiologia Vegetal. Facultat de Farmàcia. Universitat de Barcelona. Avgda. Diagonal, 645. 08028 Barcelona.

TAULA I. Principals classes de compostos secundaris vegetals implicats en les interaccions planta-animal \*

Classe	Nombre de compostos	Distribució	Activitat fisiològica
<b>COMPOSTOS NITROGENATS</b>			
Alcaloides	5.500	Angiospermes, especialment en arrels, fulles i fruits	Tòxics i de sabor amargant
Amines	100	Angiospermes, sovint en les flors	Olor repel·lent; alguns són allucinògens
Aminoàcids (no proteics)	400	Relativa, en llavors de llegums	Tòxics
Glicòsids cianogènics	30	Esporàdics, especialment en fruits i fulles	Verinosos
Glucosinolats	75	Crucíferes i altres 10 famílies	Agres i amargants
<b>TERPENOIDES</b>			
Monoterpens	1.000	Ampliament, en els olis essencials	Olor agradable
Lactones sesquiterpèniques	600	Principalment en les Compostes, però també en altres angiospermes	Algunes amargants i tòxiques, també al·lèrgiques
Diterpenoides	1.000	Molt àmplia, especialment en làtex i resines	Alguns tòxics
Saponines	500	En prop de 70 famílies	Hemolitzen cèl·lules sanguínies
Limonoides	100	Principalment en Rutàcies, Meliàcies i Simarubàcies	Sabor amargant
Cucurbitacines	50	Principalment en Cucurbitàcies	Sabor amargant i tòxiques
Cardenòlids	150	Especialment en Apocinàcies, Asclepiadàcies i Escrofulariàcies	Tòxics i amargants
Carotenoides	350	Omnipresents en les fulles i sovint en flors i fruits	Coloració
<b>COMPOSTOS FENÒLICS</b>			
Fenols simples	200	Omnipresents en les fulles i sovint també en altres teixits	Anti-microbians
Flavonoides	1.000	Omnipresents en angiospermes, gimnospermes i falgueres	Sovint coloració
Quinones	500	Molt àmplia, especialment en Ramnàcies	Coloració
<b>ALTRES COMPOSTOS</b>			
Poliacetilens	650	Principalment en Compostes i Umbelíferes	Alguns tòxics

\* Reproduït d'HARBORNE (1982).

pervivència per a la planta. És a partir de les observacions d'EHRlich & RAVEN (1965) sobre els probables factors que controlen la coevolució de papallones i plantes, que els compostos secundaris, com ara els alcaloides, terpenoids i substàncies fenòliques, han estat àmpliament estudiats respecte de llurs possibles funcions a la planta.

Un grup particularment interessant de productes naturals és el dels alcaloides, compostos ben coneguts per les seves activitats farmacològiques i fisiològiques en els animals, generalment sobre el sistema nerviós central. Fins fa poc temps, els alcaloides eren considerats com a substàncies exclusivament vegetals, producte de la riquesa i varietat del metabolisme secundari de les plantes. Això no obstant, la identificació d'alcaloides en diversos organismes marins (ALBERICCI *et al.*, 1982; SCHEUER, 1975, 1978-81; KEM *et al.*, 1976; CARLÉ & CHRISTOPHERSON, 1980), en artròpodes (SCHILDKNECHT, 1976; TURSCH *et al.*, 1976; DUFFEY, 1977) i en diverses granotes neotropicals (DALY, 1980; NIMITKIPAISAN *et al.*, 1980), indica prou clarament que la capacitat per sintetitzar aquests compostos no és reservada tan sols a les plantes. En alguns casos, però, la similitud entre l'estructura química d'alguns d'aquests alcaloides animals i la dels alcaloides trobats a les plantes de les quals es nodreixen fa pensar que poden ésser ingerits amb la dieta i considerats, així, equivocadament, com a productes d'origen animal (WALLER & NOWACKI, 1978). En aquest sentit se sap, per exemple, que la ingestió d'alcaloides o glicòsids cardíacs vegetals és un enginy molt estès entre els lepidòpters, hemípters, coleòpters i ortòpters per protegir-se de l'atac dels seus depredadors (ROTHSCHILD, 1973).

Actualment es coneixen aproximadament uns 6.000 compostos amb propietats alcaloidiques (alcaloides pròpiament dits, protoalcaloides i pseudo-alcaloides), dels quals prop de 4.500 són d'origen vegetal (LEVINSON, 1976; ROBINSON, 1980) i es troben distribuïts en moltes famílies de plantes, des de les primitives moltes fins a les complexes gramínies, i també en alguns fongs (ROSENBERG *et al.*, 1976), però la majoria d'aquests metabòlits secundaris es troben fonamentalment en les dicotiledònies (VICKERY & VICKERY, 1981). Probablement la seva diversitat estructural ha estat el resultat de la coevolució amb els mamífers

(SWAIN, 1974), hipòtesi que és reforçada pel fet que els rèptils són 30 vegades menys sensibles als alcaloides que els mamífers i, per això, s'ha postulat que aquest fet pot haver tingut conseqüències importants en l'extinció dels dinosaures i d'altres animals prehistòrics (SWAIN, 1976).

Però, per què les plantes sintetitzen alcaloides? Per què els acumulen? Per a què els serveixen? Quins avantatges o inconvenients els representa la seva presència? Sembla probable que d'alguna manera els alcaloides són útils per a la planta, i han estat suggerides diverses teories referents a les possibles funcions que aquests compostos secundaris poden dur a terme en el metabolisme i/o fisiologia de les plantes. D'entre elles, destaquen les que els consideren com a productes finals o de rebuig del metabolisme, reservatoris de nitrogen, reguladors del creixement, agents protectors davant els depredadors, competidors i/o paràsits, etc. (MOTHES, 1955, 1966, 1969; MOTHES & SCHÜTTE, 1969; BU'LOCK, 1965; GEISSMAN & CROUT, 1969; LUCKNER, 1972; ROBINSON, 1974, 1981; SWAIN, 1977; WALLER & NOWACKI, 1978).

### **ELS ALCALOIDES COM A PRODUCTES FINALS O DE REBUIG DEL METABOLISME**

Segons aquesta teoria, la formació d'alcaloides seria una manera d'eliminar productes finals o de rebuig del metabolisme nitrogenat per part de la planta, la qual per manca d'òrgans excretors comparables als dels animals, concentraria els alcaloides en les fulles en estat de senescència, de manera que en caure i ser reemplaçades per d'altres li permetrien de desfer-se d'aquests compostos (WALLER & NOWACKI, 1978). No obstant això, en molts casos aquest fet no es produeix. Així, per exemple, la ricinina (fig. 1) desapareix completament de les fulles de *Ricinus communis* L. (*Euphorbiaceae*) quan inicien la senescència (LEE & WALLER, 1972), igual com succeeix amb les d'*Atropa belladonna* L. (*Solanaceae*) respecte al seu contingut alcalòidic (JAMES, 1950).

Per altra banda, els alcaloides no poden considerar-se realment com a productes finals sense cap activitat metabòlica puix que participen molt activament en el metabolisme de les plantes, havent-se obser-

vat en diferents espècies importants fluctuacions periòdiques en el seu contingut alcalòidic, així com una elevada proporció de canvi (FAIRBAIRN & SUWAL, 1961; FAIRBAIRN & WASSEL, 1964, 1967; LUANRATANA & GRIFFIN, 1980; WINK & HARTMANN, 1981, 1982; HARTMANN & WINK, 1982; CODINA *et al.*, 1983). A més a més, en *Nicotiana tabacum* L. (*Solanaceae*), per exemple, prop del 10 % del carboni assimilat en la fotosíntesi aparentment es dirigeix cap a la producció d'alcaloides (ROBINSON, 1974), la qual cosa fa pensar, aleshores, que aquest grau de malversació podria condemnar aquesta espècie a ésser extingida en haver de competir amb d'altres que eviten aquest balafament metabòlico-energètic. És evident que cal un coneixement més profund d'aquests processos aparentment innecessaris per poder justificar llurs avantatges selectius i de supervivència.

### ELS ALCALOIDES COM A RESERVATORIS DE NITROGEN

Donat el gran dinamisme metabòlic que manifesten els alcaloides, alguns autors suggereixen que aquests compostos podrien tenir, almenys parcialment, una funció de reserva de nitrogen pel metabolisme primari, amb el qual serien en equilibri. Segons això, les plantes alcalòidiques s'aprofitarien més o menys d'aquesta reserva en funció de llurs característiques genètiques i de les influències ambientals, i es produirien variacions en els seus nivells alcalòidics com els abans esmentats.

Això no obstant, aquesta teoria presenta l'inconvenient que qualsevol producte d'emmagatzemament, per ésser efectiu, cal que sigui fàcilment recuperable vers el metabolisme primari en una forma directament utilitzable, com succeeix, per exemple, amb el midó (SWAIN, 1977).

### ELS ALCALOIDES COM A REGULADORS DEL CREIXEMENT

La similitud estructural entre diversos alcaloides i determinades fitohormones ha suggerit la idea que almenys alguns d'ells podrien jugar un paper important com a reguladors del creixement; no obstant això, aquestes accions tan sols han pogut ésser comprovades en alguns casos.

Per regla general, i encara que existeixen

moltes excepcions, les espècies amb nivells alcalòidics alts creixen més lentament que aquelles altres estretament relacionades però que tenen nivells baixos d'alcaloides. Per altra banda, és molt freqüent que les espècies amb un elevat contingut alcalòidic creixin sota condicions adverses i que la presència d'aquests alcaloides els preservi de l'atac dels seus depredadors; és a dir, que l'adaptació a un ambient desfavorable representa una disminució o retard en el creixement. Així, doncs, en una mateixa família (ex.: *Leguminosae*) poden trobar-se espècies i gèneres de creixement lent i amb un elevat contingut alcalòidic (com les plantes de la tribu *Genistae*, preferentment de zones àrides) juntament amb d'altres que creixen òptimament en ambients fèrtils, les quals, però, són pobres en alcaloides (com les plantes de la tribu *Viceae*). Una possible explicació al menor desenvolupament de les espècies alcalòidiques podria ser el fet que experimenten una menor competitivitat per la llum solar, així com per la humitat del sòl i els nutrients minerals i/o orgànics, no necessitant créixer tan ràpidament i afavorint-se així, d'una forma selectiva, un tipus de creixement més lent.

Cal destacar també que molts alcaloides poden afectar el desenvolupament d'espècies distintes i al mateix temps poden ser innocus per les plantes que els produeixen, essent un exemple prou conegut el de la colquicina (fig. 1) la qual en petites dosis bloqueja la divisió cel·lular pel seu efecte inhibitori sobre la formació del fus acromàtic (OLMSTED & BORISY, 1973; SHERLINE *et al.*, 1975). Aquest alcaloide és molt actiu damunt les cèl·lules de la majoria de les espècies vegetals, però no té cap efecte sobre *Colchicum autumnale* L. (*Liliaceae*), la planta que el produeix majoritàriament.

Per altra banda, i basant-se en el fet que molts alcaloides diterpènics estan químicament relacionats amb les gibberel·lines en el sentit que l'acoblament dels anells A i B és similar, en contraposició amb la majoria dels esteroides naturals, WALLER & BURSTROM (1969) comprovaren que alguns alcaloides d'aquest tipus trobats en *Delphinium ajacis* L. (*Ranunculaceae*), com ara la delcosina i delsolina (figura 1) inhibeixen el creixement del floema i xilema del pèsol, essent també particularment significatiu l'efecte inhibitori de la delsolina sobre la iniciació del càm-



túbuls (SHIBAOKA, 1974), la síntesi de cel·lulosa (HOGETSU *et al.*, 1974) i la translocació d'auxines (BASLER, 1975). Probablement aquests dos grups de compostos, alcaloides diterpènics i gibberel·lines, s'originen a partir d'un intermediari diterpenoide-pirofosfat comú, l'estructura del qual resta encara desconeguda.

En algunes espècies alcaloidiques els alcaloides semblen accomplir un paper important en els processos de germinació i de producció de llavors. Així, les races «dolces» de llobí (*Lupinus*, *Leguminosae*), amb un contingut baix d'alcaloides, presenten una tasa de reproducció inferior a la de les races «amargants»; és a dir, sembla com si d'alguna manera aquesta mutació d'una raça alcaloídica a una altra exempta d'alcaloides provoca un debilitament de la planta, reduint-se considerablement el nombre total de llavors produïdes, i també el de les viables. Per altra banda, amb experiències realitzades *in vitro* s'ha observat que les llavors «dolces» de *L. polyphyllus* Lindley no germinen si són humitejades tan sols amb aigua, però sí que ho fan quan la imbibició es duu a terme amb un extracte alcaloídic procedent de races «amargants».

En el cas de *Ricinus communis* L. (*Euphorbiaceae*), la notable translocació de ricinina des de les fulles senescents cap a les llavors que són en procés de maduració (SKURSKY & WALLER, 1972), i la ràpida síntesi *de novo* d'aquest alcaloide durant la segona setmana de la germinació (SCHIEDT *et al.*, 1962), plantegen una sèrie de qüestions sobre la possible funció de la ricinina en el procés de la germinació d'aquestes llavors. S'ha observat, a més, que la N-demetilricinina és un metabòlit normal del ricí durant la letàrgia de les llavors i en les primeres fases de la germinació, per la qual cosa actualment s'està intentant determinar si aquest derivat és un compost biològicament actiu, del qual la ricinina seria la forma inactiva. L'increment d'ambdós compostos durant el primer dia de la germinació podria ser causat per l'alliberament de la ricinina a partir d'alguna forma conjugada, hipòtesi suggerida ja per ROBINSON (1969), però encara no demostrada experimentalment. Per altra banda, estudis realitzats en cultius estèrils de *R. communis* L. sobre la possible relació àcid nicotínic-ricinina han mostrat clarament que aquesta relació existeix i que el metabolisme de la ricinina

pot economitzar-se per la presència d'elevades concentracions d'àcid nicotínic que normalment es troben en els teixits (WALLER & NAKAZAWA, 1963). Aquest mecanisme d'estalvi de l'àcid nicotínic en favor de la ricinina suggereix la presència d'una relació metabòlica vitamina-alcaloide, no trobada prèviament en cap altre sistema vegetal.

En termes generals, s'ha observat que alguns precursors d'alcaloides, com derivats de l'indol, purines, i l'àcid nicotínic, actuen com a potents estimulants del creixement, mentre que alguns derivats de la fenilalanina i tirosina produeixen efectes inhibidors (WALLER & NOWACKI, 1978). Lògicament, però, és de suposar que molts altres alcaloides, d'entre la gran quantitat dels que fins ara han estat descoberts, exerceixin també accions similars, les quals es coneixeran a mesura que s'avanci en l'estudi d'aquests compostos.

## ELS ALCALOIDES COM A AGENTS PROTECTORS DE LES PLANTES

La defensa de les plantes davant els seus competidors i paràsits, o de l'atac dels seus depredadors, es basa en factors físics i químics. Els mecanismes físics de defensa contra els herbívors, per exemple, són ben coneguts: epidermis resistents, dipòsits cuticulars, espines, punxes i pèls urticants. En alguns casos, però, aquesta defensa pot ésser purament estratègica com, per exemple, les herbes que s'adapten al pasturatge aferrant-se fortament al terra i reproduint-se subterràniament de forma vegetativa. No obstant això, els mecanismes de defensa química són tan sumament interessants com importants, i es basen en la presència en les plantes de toxines i substàncies repel·lents.

De les diferents toxines vegetals nitrogenades (taula II), les més senzilles estructuralment són els aminoàcids no proteics, dels quals actualment es coneixen prop de 300 (FOWDEN, 1970; BELL, 1972; NAVON & BERNAYS, 1978). Això no obstant, la classe més àmplia de toxines vegetals, la constitueixen els alcaloides.

El paper fonamental atribuït als alcaloides en aquest aspecte és el de col·laborar en la protecció de la planta, actuant com a verins o repel·lents, enfront dels competidors, depredadors i/o agents patògens, acció que s'ha anat motllurant al

llarg del procés evolutiu (HARBORNE, 1977; SWAIN, 1977; PHILOGÈNE, 1981). Per altra banda, les plantes alcaloidiques presenten una distribució de llurs alcaloides que varia qualitativament i quantitativament en l'espai i en el temps, fet que dóna suport a la teoria segons la qual la funció protectora dels alcaloides s'accentua durant el període de creixement, període en el qual les plantes són més vulnerables (MCKEY, 1974).

És interessant destacar que els compostos alcaloidics que són tòxics per a una espècie poden resultar innocus per a altres estretament relacionades, de manera que cada planta, tant si produeix alcaloides com no, té uns enemics determinats, animals o plantes, els quals són immunes a les seves substàncies de defensa particulars. Si no fos així, les plantes alcaloidiques, en posseir aquest gran avantatge ecològic, es desenvoluparien millor que

les no tòxiques. No obstant això, sota condicions extremes, com per exemple gran altitud o àrees desèrtiques, l'elevat percentatge d'espècies alcaloidiques sembla haver estat afavorit per la selecció natural (LUCKNER, 1972).

L'anàlisi del paper que duen a terme els alcaloides, així com altres metabòlits secundaris, en els mecanismes de defensa química de la planta ha revelat que cal distingir entre l'aspecte quantitatiu d'aquesta defensa, representat per compostos com ara els tanins, els quals redueixen la digestibilitat i actuen en funció de llur concentració en les fulles, i l'aspecte qualitatiu, del qual cal destacar la producció d'alcaloides, les activitats dels quals són específiques i, a més, són efectius a baixes concentracions (FEENY, 1975, 1976).

Tot seguit es descriuen els coneixements actuals referents a les principals accions protectores dels alcaloides davant els di-

TAULA II. Exemples de diferents tipus de toxines nitrogenadas d'origen vegetal \*

Classe de compost	Exemple	Planta	Toxicitat
Aminoàcids no proteics	L-DOPA **	Llavors de <i>Mucuna</i>	En insectes, especialment escarabats
	$\beta$ -cianoalanina	Llavors de <i>Vicia</i>	Dosi letal en rates: 200 mg/kg
Glicòsids cianogènics	Linamarina i lotaustralina	<i>Lotus corniculatus</i>	Universal: dosi letal d'HCN en l'home: 50 mg
Glucosinolats	Sinigrina	<i>Brassica</i> sp.	En el bestiar i insectes
Alcaloides	Senecionina	Fulles de <i>Senecio jacobaea</i>	Especialment en el bestiar
	Atropina	Baies d' <i>Atropa belladonna</i>	En mamífers. LD <sub>50</sub> en rates: 750 mg/kg
Pèptids	Amanitina	<i>Amanita phalloides</i>	En mamífers
	Viscotoxina	Baies de <i>Viscum album</i>	En animals, llevat dels ocells
Proteïnes	Abrina	<i>Abrus precatorius</i>	Dosi letal en l'home: 0,5 mg
	Fitohemaglutinina	<i>Phaseolus vulgaris</i>	Especialment en escarabats

\* Reproduït d'HARBORNE (1982).

\*\* L-DOPA=3,4 dihidroxifenilalanina.

ferents tipus d'organismes, agrupats segons el seu nivell d'organització i/o complexitat morfològica: virus, fongs i bacteris, insectes, vertebrats i plantes superiors.

### Resistència als virus

Es conegut que els virus es desenvolupen bé tant en plantes amb un elevat contingut alcalòidic com en les que manquen d'alcaloides; això no obstant, els virus vegetals presenten una relativa especificitat quant a llurs hostes, i en alguns casos tan sols infecten plantes amb un grup definit d'alcaloides. Així, en alguns gèneres s'observen espècies infectades per virus i d'altres aparentment immunes, les quals tenen un espectre alcalòidic diferent. Per exemple, el virus del mosaic del tabac infecta principalment les plantes del gènere *Nicotiana* (*Solanaceae*); els símptomes d'aquesta infecció, però, són molts variats en les distintes espècies. Un cas semblant es dona en les plantes de *Lupinus* (*Leguminosae*), de les quals les espècies mediterrànies, com per exemple *L. albus* L., són víctimes de la infecció viral que produeix fulles estretes, mentre que en *L. mutabilis* Lindl., que té una composició diferent d'alcaloides, aquests símptomes no es manifesten amb tanta intensitat (WALLER & NOWACKI, 1978).

Cal reconèixer que no existeixen proves demostratives que els alcaloides estiguin realment implicats en la resistència d'algunes plantes als virus, però el fet que determinats alcaloides tinguin una elevada activitat mutàgena, carcinògena i/o antitumoral permet de suggerir que la seva presència en la cèl·lula pot interferir en la replicació de les molècules víriques d'àcid nucleic. Una altra teoria suposa que la planta seria defugida pel vector, generalment un insecte, a causa de la toxicitat o a l'efecte dissuasiu causat pels alcaloides propis de l'espècie. En qualsevol cas, però, caldran encara més estudis, fonamentalment bioquímics, per tal de conèixer amb exactitud la dependència entre la composició qualitativa i quantitativa d'alcaloides d'una planta determinada i la seva resistència a ser infectada per virus.

### Protecció davant els fongs i bacteris

Actualment se sap que les plantes adop-

ten diversos mecanismes de defensa bioquímica com a protecció enfront dels atacs d'organismes inferiors; com ara fongs i bacteris, que consisteixen, en la majoria dels casos, en variacions en l'estructura de la paret cel·lular, en la capacitat per formar capes de suberina al voltant del punt d'infecció, o bé en l'acumulació de toxines (WOOD, 1967; WOOD *et al.*, 1972; FRIEND & THRELFALL, 1976; HEITEFUSS & WILLIAMS, 1976; HORSFALL & COWLING, 1980).

Aquestes substàncies de defensa elaborades per la planta en resposta a les infeccions fúngiques i microbianes generalment són compostos fenòlics, encara que altres tipus de metabòlits secundaris, especialment triterpenoids i alcaloides, també han estat relacionats amb aquest mecanisme de protecció. Així, per exemple, l' $\alpha$ -tomatina (fig. 2) inhibeix el creixement d'alguns fongs paràsits del tomàquet, com *Fusarium oxysporum* Schl. (*Tuberulariaceae*), i s'ha comprovat, així mateix, el seu efecte inhibitori inespecífic *in vitro* sobre diferents microorganismes (ARNESON & DURBIN, 1968; WOLTERS, 1968; RODDICK, 1974; SCHLÖSSER, 1975). Per altra banda, en la patata s'ha observat un increment en la susceptibilitat de les fulles a la infecció per *Alternaria solani* (Ell. et Mart.) Jones et Grout (*Dematiaceae*) quan es produeix un descens en la concentració de llurs glicoalcaloides solanina, chaconina i especialment solanidina (fig. 2) (SINDEN *et al.*, 1973; HEFTMANN, 1975). També s'ha observat que les plantes resistents a la podridura produïda per diverses espècies de *Phymatotrichum* (*Mucedinaceae*) tenen nivells alcalòidics alts a les arrels quan creixen en zones infectades per aquest fong. *Mahonia trifoliata* Fedde i *M. swaseyi* Fedde (*Berberidaceae*), per exemple, presenten una concentració de berberina (fig. 1) a les arrels 60 vegades més gran quan es desenvolupen en terrenys infectats per *P. omnivorum* (Shear) Dug., de manera que les cèl·lules que contenen berberina formen una capa contínua sota l'epidermis de l'arrel, que la preserva de la infecció (GREATHOUSE & WATKINS, 1938; EVENARI, 1961).

Es evident que en la interacció entre les plantes superiors i els microorganismes patògens han coevolucionat els mecanismes de defensa elaborats per la planta i les diferents formes en què l'agent virulent pot afectar l'hoste. Aquestes interaccions



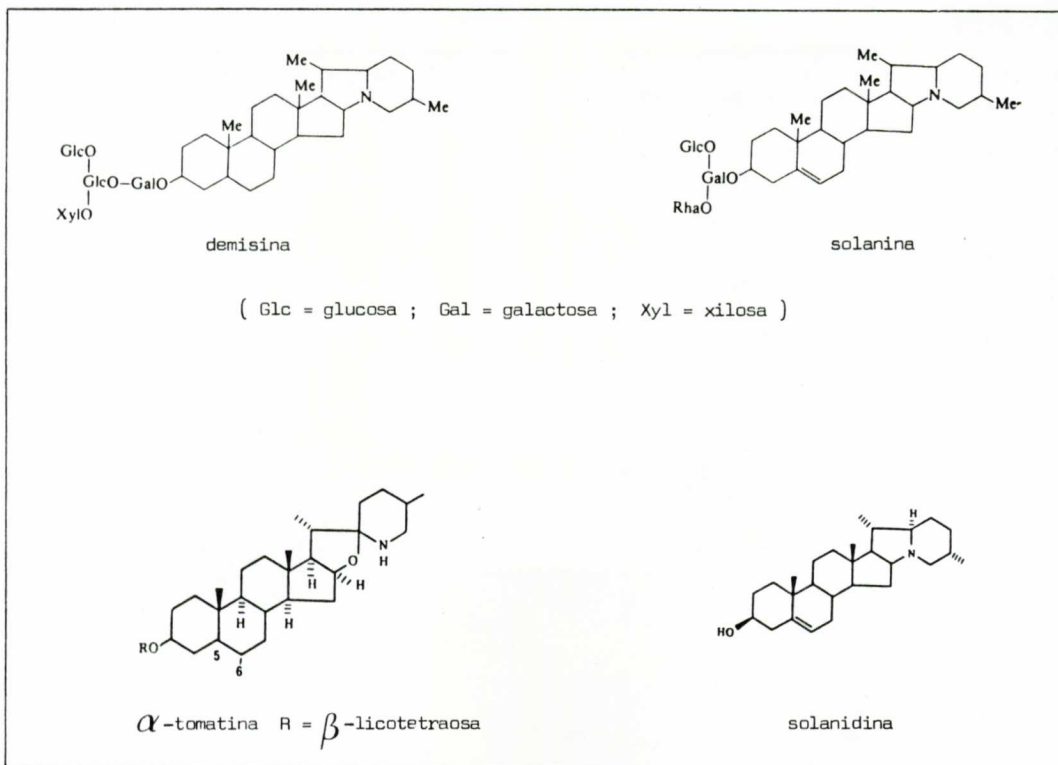


FIG. 2. Principals alcaloides de les Solanàcies.

són dinàmiques i poden alterar-se en favor de qualsevol de les dues parts. Les plantes superiors poden degradar o conjugar les patotoxines (compostos sintetitzats pels agents patògens en l'hoste i responsables dels símptomes de la malaltia) formades en els seus teixits. Alhora, els microorganismes poden desenvolupar mecanismes de destoxicació de les fitoalexines (substàncies elaborades per la planta com a resposta a l'atac microbià o fúngic) o d'altres substàncies de defensa. Així, per exemple, *Fusarium oxysporum* Schl. té una certa capacitat per destoxicar l' $\alpha$ -tomatina (fig. 2) mitjançant la formació d'un enzim induïble (FORD *et al.*, 1977), igual com ho fa el fong *Phytophthora infestans* (Mont.) De Bary (*Peronosporaceae*) en relació amb la solanina de la patata (HOLLAND & TAYLOR, 1979).

Per altra banda, alguns d'aquests alcaloides parcialment purificats presenten una elevada efectivitat *in vitro* damunt

determinats fongs responsables de dermatosis humanes (RODDICK, 1974). Aquesta observació podria justificar l'estudi d'un gran nombre d'alcaloides respecte de llurs activitats antibiòtiques i fungicides, i la seva possible aplicació terapèutica.

Els darrers anys ha sorgit un interès especial per part de bioquímics i patòlegs vegetals per tal de conèixer les bases de la resistència de la planta a les malalties i als atacs microbians, i existeix també un important estímul agrícola a dur a terme estudis d'aquest tipus. Pràcticament tots els productes químics que s'utilitzen en la protecció dels conreus han estat descoberts més de forma empírica que no per disseny, fins i tot els fungicides sistèmics recentment emprats. El coneixement dels factors de resistència a les malalties pot ajudar considerablement al problema del seu control en els cultius vegetals d'una manera més racional i científica.

## Els alcaloides i els insectes

Un dels mecanismes de defensa més essèncials entre les plantes per tal d'evitar l'atac dels insectes consisteix en la producció de substàncies dissuasives de l'alimentació, generalment amargants, d'acció temporal o permanent, dependents de la potència del compost (KUBO *et al.*, 1976; KUBO & NAKANISHI, 1977). Entre aquest tipus de constituents vegetals es troben les lactones sesqui- i diterpèniques (KUBOTA & KUBO, 1969; BROWN & SÁNCHEZ, 1974), però el principal grup de substàncies repel·lents, el constitueixen els alcaloides (ARNOLD & HILL, 1972; BATE-SMITH, 1972; GARCÍA & HANKINS, 1975).

La darrera dècada, s'ha avançat bastant en el coneixement del paper dels productes secundaris d'origen vegetal sobre les interaccions entre les plantes i els herbívors en diferents ecosistemes, i particularment en els insectes fitòfags (DUFFEY, 1977; GILBERT, 1977; ROSENTHAL & JANZEN, 1979). Alguns científics parlen fins i tot de l'«instint botànic» dels insectes (PESSON, 1980). L'observació que un gran nombre d'insectes fitòfags es nodreixen, aparentment sense conseqüències, de plantes riques en alcaloides induïu alguns científics a pensar que aquests compostos no tenen activitats protectores enfront dels insectes. No obstant això, quan aquestes mateixes espècies alcaloidiques són consumides per insectes no especialitzats esdevenen altament tòxiques (JANZEN *et al.*, 1977). D'entre els principals treballs relatius a la dependència coevolutiva entre les plantes i els insectes poden destacar-se fonamentalment els de SCHOONHAVEN (1968, 1972), FRAENKEL (1969), DETHIER (1972), MEEUSE (1973), FEENY (1975), etc.

Un dels exemples més clars relatius a la funció que els alcaloides desenvolupen en les relacions planta-insecte s'observa en les espècies *Senecio jacobaea* L. i *S. vulgaris* L. (*Compositae*), les quals són protegides dels herbívors per la presència d'alcaloides altament tòxics del grup de la pirrolidina, que es troben localitzats en les fulles. Molts casos d'enverinament del bestiar han estat atribuïts a aquests alcaloides de *Senecio* (KEELER, 1975); això no obstant, les erugues de les arnes *Arctia caja* i *Tyria jacobaea* s'alimenten de les llavors d'aquestes plantes i, a més, completen en elles els seus cicles biològics (ROTHSCHILD & APLIN, 1971). La demos-

tració més evident que aquests alcaloides no resulten tòxics per aquests dos insectes és el fet que són presents fins i tot en els ous. L'anàlisi de les erugues i arnes adultes indica que els alcaloides pirrolidínics de *Senecio* són «segrestats» i emmagatzemats per aquests insectes, els quals són capaços de transformar un alcaloide tòxic en un altre d'innocú.

Un altre exemple de la interacció planta-insecte en la qual els alcaloides tenen un paper fonamental és el de l'escarabat de la patata, *Leptinotarsa decemlineata*, causant d'una seriosa plaga, la qual pot produir grans pèrdues a causa del dany que ocasiona en les fulles. Per aquest motiu, la recerca de patates resistents a l'atac d'aquest escarabat ha estat una de les principals fites en el conreu d'aquesta planta. La resistència, però, es descobrí primerament no d'entre les varietats cultivades sinó entre espècies silvestres de *Solanum* (*Solanaceae*) i originàries d'Amèrica del Sud, concretament en *S. demissum* Lindl., atribuint-se llur resistència al principal alcaloide esteròidic de les fulles, la demisina (fig. 2). Encara que aquest alcaloide té una estructura química estretament relacionada amb la solanina, l'alcaloide majoritari de la patata cultivada (*S. tuberosum* L.), aparentment es diferencia prou com per repel·lir l'atac de l'escarabat (fig. 2).

Donat l'elevat interès d'aquesta planta per a l'agricultura, diversos alcaloides de *Solanum* han estat assajats sobre la seva activitat repel·lent i s'ha determinat, almenys parcialment, la relació entre l'estructura molecular i l'efecte repulsiu, havent-se comprovat que existeixen tres factors clau en l'estructura de la demisina que li confereixen aquest caràcter dissuasiu: la presència d'un tetrasacàrid en posició 3, la presència de xilosa com una de les quatre unitats del sucre, i l'absència d'un doble enllaç en posició 5 (fig. 2). Si el tetrasacàrid es redueix a un trisacàrid la xilosa se separa i es forma el doble enllaç en la posició 5, com és el cas de la solanina, desapareixent aleshores el caràcter repel·lent. La tomatina, alcaloide present en el tomàquet i també en d'altres espècies relacionades de *Solanum*, posseeix un tetrasacàrid el qual conté xilosa i li manca el doble enllaç en la posició 5 i, a l'igual de la demisina, és un autèntic repel·lent capaç de produir efectes tòxics a l'insecte invasor.

Com ja ha estat indicat, la dissuasió a

l'atac de l'escarabat de la patata és estretament relacionada amb l'estructura química d'alcaloides com ara la demisina, però és interessant el fet que petits canvis en aquestes molècules poden tenir com a conseqüència la desaparició total de l'efecte dissuasiu. Això pot ser degut al fet que el repellant actua sobre l'insecte a nivell de membrana, possiblement interferint amb l'absorció dels fitosterols de les fulles, necessaris per a la biosíntesi de l'ecdisona (hormona responsable de la muda) en els escarabats. Puix que els alcaloides de *Solanum* de fet són molècules esteroidiques, és possible que tinguin un efecte directe bloquejant la biosíntesi d'aquestes hormones. La presència en la planta de compostos que tenen una activitat hormonal en insectes suggereix que la bioquímica vegetal pot haver respost a les pressions selectives exercides pels herbívors (WILLIAMS, 1970).

La família *Solanaceae*, juntament amb d'altres, com per exemple *Apocynaceae*, *Leguminosae*, *Papaveraceae*, etc., és una de les que conté un major nombre d'espècies alcaloidiques i d'alcaloides diferents, i s'hi troben, entre d'altres, els gèneres *Solanum* i *Nicotiana*. Algunes espècies de patates, com s'ha indicat anteriorment, es defensen de l'atac de la larva de l'escarabat per la presència de la demisina, mentre que en les espècies de *Nicotiana*, entre elles el tabac (*N. tabacum* L.), la nicotina (fig. 1) que es troba localitzada als extrems dels pèls glandulars, és l'alcaloide que realitza aquesta funció, a més d'actuar com un potent insecticida (SCHILDKNECHT, 1981).

El fet que alguns insectes puguin metabolitzar alcaloides sense que els ocasionin conseqüències fatals ja fou observat inicialment per SELF *et al.* (1964) en comprovar que el llagost *Melanoplus differentialis*, que es nodreix de plantes de *Nicotiana*, metabolitza la nicotina per produir altres compostos innocus. Més recentment, això també ha estat comprovat en les papallones danaides (EDGAR & CULVENOR, 1974; EDGAR *et al.*, 1974). Les papallones adultes són atretes vers les fulles marciades de plantes de *Senecio* i algunes boraginàcies (també amb alcaloides pirrolicidínics del tipus del seneci), i xuclen els exudats rics en alcaloides. No obstant això, també els poden obtenir d'altres secrecions de la planta com, per exemple, de la base de les beines de les llavors, o fins

i tot mitjançant una sorprenent relació simbiòtica amb alguns llagosts, els quals alliberen el suc de les fulles mentre s'alimenten de plantes del gènere *Heliotropium* (*Boraginaceae*). Aquesta conducta, tan curiosa com única, de les papallones danaides ha estat corroborada per les experiències de laboratori realitzades recentment per BERNAYS *et al.* (1977) i també per EDGAR *et al.* (1979), els quals han observat, a més, que moltes espècies d'aquestes papallones, d'entre elles *Danaus plexippus* i *D. chrysippus*, emmagatzemen aquests alcaloides en els seus teixits durant molt de temps de la seva fase adulta. Com a resultat de la contínua investigació d'aquests fascinants insectes se sap actualment que els alcaloides pirrolicidínics exerceixen una doble funció en aquestes papallones: actuen com a agents protectors dels seus possibles depredadors i com a precursors essencials en la biosíntesi de feromones.

A més a més de les observacions de camp, les experiències de laboratori confirmen fins a quin punt els diferents alcaloides poden influir sobre la conducta i els processos fisiològics dels insectes en les diferents etapes de desenvolupament. Així, per exemple, els alcaloides solanina, tomatina i nornicotina, administrats juntament amb la dieta, causen la mort del llagost *Melanoplus bivittatus*, encara que en aquest cas, curiosament, els insectes no redueixen llur alimentació; és a dir, aquests alcaloides no actuen com a repel·lents sinó com agents tòxics (HARLEY & THORSTEINSON, 1967). Així mateix, l'exposició crònica de l'agrotis *Euxoa messoria* a dietes que contenen alcaloides com ara la veratrina, berberina, nicotina o atropina (fig. 1), causa efectes nocius sobre el creixement, la taxa de desenvolupament i la supervivència de les larves, les quals són particularment sensibles a la berberina i nicotina en les primeres fases del seu desenvolupament (DEVITT *et al.*, 1980).

D'entre els diferents mecanismes de protecció de les plantes davant els seus depredadors, cal destacar-ne un de molt sofisticat descobert els darrers anys, i que consisteix en la capacitat d'alguns metabòlits secundaris vegetals per fotosensibilitzar els insectes (ARNASON *et al.*, 1983). Per tal que això succeeixi, la llum ha de ser absorbida per aquests compostos, els quals, una vegada en l'organisme de l'insecte, interaccionen amb l'ADN i cau-

sen greus anormalitats cromosòmiques. Aquest mecanisme de defensa de les plantes recentment descobert sembla ser present en una àmplia varietat de famílies, havent-se identificat fins ara prop de 400 compostos fotosensibilitzadors, tant de naturals com de sintètics (SPIKES, 1977), els més coneguts dels quals són els poliacetilens, furanocumarines i diversos alcaloides, d'entre ells les  $\beta$ -carboline harmalina i metoxiharmalina (fig. 1), i derivats de la furoquinolina com, per exemple, la dictamina (fig. 1) (SONG & TAPELY, 1979; MCKENNA & TOWERS, 1981; TOWERS *et al.*, 1981; PFYFFER *et al.*, 1982). També s'ha suggerit que la berberina podria constituir un agent fotosensibilitzador a causa de les seves propietats de fluorescència, però, a l'igual de molts altres compostos fototòxics, encara resta comprovar-ne l'acció sobre els insectes en aquest complex mecanisme defensiu de les plantes.

En contrast amb aquests efectes tòxics dels alcaloides damunt els insectes i d'altres depredadors de les plantes, en alguns casos ha estat comprovat que exerceixen una acció estimulante de l'alimentació. És el cas, per exemple, de l'alcaloide verinós esparteïna (fig. 1), el qual estimula l'atac dels àfids, per exemple *Acyrtosiphon spartii*, sobre la planta que el produeix, *Sarothamnus scoparius* (L.) Wimmer ex Koch (*Leguminosae*), i s'ha observat que varien el seu lloc d'alimentació en funció de la zona de la planta amb major concentració d'esparteïna: comencen nodrint-se de les tiges joves a la primavera, i posteriorment, durant els mesos d'estiu, es desplacen cap als brots florals i beines dels fruits a mesura que el contingut d'aquest alcaloide varia amb el cicle ontogènic de la planta (SMITH, 1966). A més, és possible d'induir l'alimentació d'aquests àfids sobre una espècie que no sigui el seu hoste habitual, com per exemple *Vicia faba* L. (*Leguminosae*), si se li inoculara una solució d'esparteïna a les fulles (BROWER *et al.*, 1968).

En general, les relacions entre l'insecte hoste i la planta són altament específiques i depenen de la capacitat dels compostos químics fisiològicament actius per interaccionar entre ambdós tipus d'organismes (HARBORNE, 1978). Un exemple d'aquesta especificitat és el trobat per KIRCHER & HEED (1970) en el desert de Sonora dels Estats Units, en observar que quatre espècies de *Drosophila* s'alimenten selectivament, i amb molt poques excepcions, de

quatre cactus diferents. En aquesta relació planta-insecte hi ha dos tipus d'interacció que impliquen la presència de productes secundaris: els atraients i els dissuasius de l'alimentació. L'atraient alimentari és comú a tots els cactus i és un esterol, el schotero, necessari per als insectes per sintetitzar llurs hormones de la muda. La segona classe de substàncies són alcaloides, com per exemple la lofocereïna i pilocereïna (fig. 1), que es troben en el cactus senita (*Lophocereus schottii* Britt. et Rose, *Cactaceae*), els quals actuen com a repel·lents per les distintes espècies de *Drosophila*, llevat de *D. pachea*, la qual completa el seu cicle biològic en aquesta planta.

En aquest interessant exemple d'adaptació coevolutiva entre planta i insecte, la mosca ha arribat a l'extrem de dependre d'una sola espècie vegetal, de manera que un canvi d'alimentació en una planta íntimament relacionada amb ella, seria perillós i li podria causar la mort per la presència d'un alcaloide no familiar. A més a més, les mosques estan en una situació vulnerable si el seu hoste vegetal específic desapareix. Així, doncs, les plantes han desenvolupat un complex mecanisme químic a base de compostos secundaris, en aquest cas esterols i alcaloides, els quals limiten, encara que parcialment, la predació dels insectes damunt d'elles.

### Protecció davant els vertebrats

La capacitat dels insectes per nodrir-se de plantes que contenen alcaloides i emmagatzemar-los és notable si es té en compte l'elevada toxicitat que presenten aquestes substàncies per altres formes de vida, particularment els mamífers. Els darrers descobriments, però, suggereixen que la toxicitat d'aquests compostos no resideix en llurs pròpies estructures sinó en el principal metabòlit en el qual es converteixen *in vivo* (MATTOCKS, 1972); és a dir, sembla com si en els mamífers, en intentar destoxicar aquestes molècules, es produeixin accidentalment compostos molt més perillosos, amb conseqüències fatals.

Existeixen moltes plantes que tenen alcaloides altament tòxics per als vertebrats, i es poden destacar diverses espècies dels gèneres *Veratrum* i *Fritillaria* (*Liliaceae*), les quals contenen alcaloides esteroidics d'una gran toxicitat i que, igual que els

glucòsids cardiotònics, posseeixen una accentuada activitat sobre el cor (HEFTMANN, 1975).

L'alimentació dels vertebrats herbívors comprèn un ampli espectre d'espècies vegetals, i a ells una sola planta tòxica diluïda entre d'altres normals no els causarà gairebé cap efecte. Per tal de protegir una espècie vegetal davant llurs depredadors vertebrats, doncs, els alcaloides han de contribuir de manera que en resultin repel·lents. Així, moltes plantes alcaloidiques tenen un sabor amargant que confereix un efecte dissuasiu als seus possibles consumidors (SWAIN, 1977). Aquest fet es dona en el bestiar, el qual rebutja algunes espècies de *Senecio*, com per exemple *S. jacobaea* L. (*Compositae*), amb un elevat contingut d'alcaloides pirrolicidínics, i també en les ovelles, les quals s'alimenten de les races «dolces» de *Lupinus angustifolius* L. (*Leguminosae*), en els quals manquen els alcaloides, però no de les races «amargants», el contingut alcalòidic de les quals arriba fins un 2,5 % en pes sec. Així mateix, *Phalaris tuberosa* L. i *P. arundinacea* L. (*Gramineae*), dues herbes que contenen els alcaloides gramina i hordenina (fig. 1), són rebutjades per les ovelles quan els nivells de gramina són alts (1 %), però la seva alimentació és estimulada quan aquests nivells són inferiors al 0,01 % (ARNOLD & HILL, 1972).

Aquesta conducta, a més d'observar-se en els animals d'interès per a la ramaderia, també s'ha estudiat en alguns micòs en estat silvestre, concretament en *Colobus guereza* (OATES *et al.*, 1977) i *C. satanas* (MCKEY *et al.*, 1978), i s'ha comprovat l'existència d'una certa relació entre la proporció d'alcaloides i tanins en les plantes de les quals es nodreixen. Això, no obstant, en aquest cas sembla que la concentració de tanins és el factor clau en la selecció de les espècies, i que el contingut alcalòidic *per se* gairebé no té cap efecte sobre aquesta tria de les plantes. Presumiblement aquests micòs tenen una certa capacitat de destoxificar alcaloides o bé, a l'igual del gorilla, és possible que un cert grau d'amargantor en les fulles constitueixi un atractiu alimentari.

La particular resistència de determinades espècies de vertebrats a certs tipus d'alcaloides, igual com succeeix en els insectes, és una característica ben generalitzada. Així, per exemple, la belladona és altament tòxica per als sers humans a cau-

sa de la gran concentració d'alcaloides tròpànics de llurs fulles, però pot ésser consumida sense cap perill per alguns tipus de conills i porcs, els quals posseeixen un enzim capaç de degradar-los (LUCKNER, 1972). Així mateix, les rates són més resistentes als alcaloides del tipus *Lupinus* que no pas els porcs (RUIZ *et al.*, 1977).

En aquest aspecte, l'estudi dels enzims que catalitzen els processos metabòlics a què són sotmesos els alcaloides en l'interior de l'animal que els ingereix ha estat molt important. Així, la investigació dels animals que toleren les plantes amb elevades concentracions alcalòidiques ha revelat que, a diferència dels animals que no les toleren, són proveïts d'enzims capaços de destoxificar diversos alcaloides (LANG & KEUER, 1957). Actualment se sap que les oxidases tenen un paper primordial com a agents destoxificants en la protecció dels herbívors contra el stress químic produït pels compostos secundaris de les plantes (BRATTSSEN *et al.*, 1977). No obstant això, el producte d'una reacció enzimàtica pot ésser o bé un compost menys tòxic, com per exemple l'estricnina (fig. 1), la qual es transforma en 2-hidroxiestricnina, amb una toxicitat cent vegades més baixa (TSUKAMOTO *et al.*, 1964), o bé pot ésser una substància més tòxica, com és el cas de la conversió de la codeïna en morfina (fig. 1), o la dels alcaloides de *Senecio* en esters de crotanecina (MATTOCKS, 1968a, 1968b). Tan sols uns pocs alcaloides poden convertir-se en compostos que puguin ser finalment degradats a diòxid de carboni, urea i aigua.

Un altre fet destacable és la diferència de comportament entre els animals en estat salvatge i els de laboratori a l'hora de seleccionar llur aliment. En una experiència d'aquest tipus es donà a triar menjar amb una dosi addicional de l'alcaloïde gramina i sense a ratolins blancs de laboratori i ratolins campestres recentment capturats, i es va observar que mentre els primers preferien l'aliment sense alcaloïde, encara que, de tant en tant, també en menjaven de l'altre, els ratolins de camp mai no tocaven l'aliment contaminat per la presència de la gramina (WALLER & NOWACKI, 1978).

Un grup altament tòxic d'alcaloides, el constitueixen els ja esmentats del grup de la pirrolicidina. Són molt ben coneguts com els principals components tòxics de plantes verinoses per al bestiar, però tam-

bé són perillosos per a l'home. El recent descobriment de la seva presència en fulles de *Symphytum officinale* L. (*Boraginaceae*) (CULVENOR *et al.*, 1980) caldria tenir-lo en compte puix que aquesta planta, coneguda popularment amb el nom de símfit o consolda, encara que no s'utilitza com a medicinal, és recomanada pels promotors de l'«alimentació natural». El contingut alcalòidic de les fulles, i també de les de l'híbrid *S. × uplandicum* Nyman, pot arribar fins al 0,15 % en pes sec, i s'ha provat, a més, que els extractes crus produeixen hepatotoxicitat crònica en rates.

Mentre que la toxicitat dels alcaloides vegetals damunt els mamífers, i especialment en l'home i animals domèstics, és totalment demostrada, els seus efectes teratògens tan sols s'han indicat els darrers anys. Així, s'ha observat que les ovelles i vaques adultes poden ingerir alcaloides en la dieta en quantitats que no els causin la mort, però com a conseqüència de l'alimentació d'aquestes plantes alcalòidiques poden presentar-se malformacions congènites en la seva descendència. D'entre els alcaloides implicats en aquestes accions es troben els del grup dels pirrolicidínics, de la nicotina, de *Lupinus* i també els derivats simples de la piperidina, com per exemple laconiina (fig. 1) de *Conium maculatum* L. (*Umbelliferae*) (KEELER, 1975), així com un alcaloide especial, la ciclopamina (fig. 1), aïllat de *Veratrum californicum* Durand (*Liliaceae*), planta de la qual s'alimenten les ovelles i que és responsable de l'aparició de malformacions ciclòpies en els bous (KEELER, 1968, 1969).

En l'espècie humana els efectes teratògens, fins i tot deformacions esquelètiques com l'anomenada *spina bifida*, han estat atribuïts per alguns autors a un excés de consumició de patates per la mare gestant, les quals contenen solanina. No obstant això, la relació entre aquests defectes congènits en l'home i la dieta és complexa, i concretament la implicació dels constituents de la patata com a agents responsables d'aquests efectes resta encara molt lluny de ser provada (KUC, 1975).

## ELS ALCALOIDES I LA COMPETÈNCIA ENTRE PLANTES SUPERIORS

En el procés de la selecció natural les plantes superiors competeixen amb d'altres per la llum, la humitat i els nutrients

minerals i orgànics del sòl, i per això han desenvolupat diversos mecanismes de defensa davant llurs competidors veïns. Quan aquesta defensa és de naturalesa química, s'anomena aleshores allelopatia, terme que fou introduït fa més de 40 anys per Molisch per definir les interaccions bioquímiques beneficioses o perjudicials entre espècies vegetals. Actualment aquest terme es limita quasi sempre als efectes d'una planta superior sobre una altra, especialment els que causen una minva en l'eficàcia de la germinació, creixement i desenvolupament (SWAIN, 1977). Així, l'allelopatia representa la competència química entre plantes superiors, i aquest fenomen pot considerar-se com un procés més dins l'ecologia bioquímica. Són nombroses les investigacions realitzades en la darrera dècada relatives a l'estudi d'aquestes interferències, i poden destacar-se d'entre altres les publicacions de WHITTAKER & FEENEY (1971), MULLER & CHOU (1972), WENT (1972), PUTNAM & DUKE (1974), RICE (1974), GROVER (1975), TURNER & QUARTERMAN (1975), etc.

Les substàncies químiques implicades en aquestes interaccions entre plantes superiors, anomenades substàncies allelopàtiques, són metabòlits secundaris típics, fonamentalment de baix pes molecular i d'estructura relativament senzilla. La majoria són triterpenoids (mono- o sesquiterpens) i compostos fenòlics (fenols, àcids fenòlics i cinàmics, hidroxiquinones, etc.), però, eventualment, altres tipus de constituents vegetals poden ser considerats també com a allelopàtics. Aquest és el cas d'alguns poliacetilens i lactones sesquiterpèniques (DEL AMO & ANAYA, 1978; KOBAYASHI *et al.*, 1980). En qualsevol cas, es tracta d'un grup limitat de productes naturals; és sorprenent, però, que els alcaloides, el grup més important de constituents vegetals des del punt de vista de la seva toxicitat per als animals, en molt poques ocasions han mostrat clarament tenir un paper en aquestes interaccions allelopàtiques, el qual fet podria ser conseqüència de la baixa concentració en què es troben a les plantes, o bé de la seva capacitat de transformar-se ràpidament en el sòl.

Això no obstant, d'entre aquests pocs alcaloides amb activitat allelopàtica poden citar-se els trobats en certes espècies del gènere *Veratrum* (*Liliaceae*), les quals inhibeixen el creixement de la civada i el

sègol, aparentment a través d'un efecte específic sobre l'estabilitat de la molècula d'ADN (OLNEY, 1968), i el ja esmentat anteriorment alcaloide diterpènic delcosina (fig. 1), de *Delphinium ajacis* L. (*Ranunculaceae*), el qual inhibeix el creixement dels entrenusos del pèsol a causa, probablement, de llur interferència amb el sistema gibberel·línic, en actuar com un inhibidor competitiu (WALLER & BURSTROM, 1969; BEARDER, 1980). Per altra banda, l'alcaloide indòlic gramina, aïllat de la secreció amb activitat allelopàtica de les arrels d'*Hordeum sativum* Pers. (*Gramineae*), inhibeix la germinació de *Stellaria media* (L.) Vill. (*Caryophyllaceae*), la qual cosa afavoreix l'expansió i total desenvolupament d'aquella graminia (OVERLAND, 1966).

Alguns autors, d'entre ells WHITTAKER (1972), opinen que a causa de la seva naturalesa química les substàncies allelopàtiques tenen tan sols una funció secundària a les plantes, havent aparegut inicialment com a resposta a les pressions dels depredadors herbívors. Aquesta teoria suggereix que l'evolució dels compostos amb efectes dissuasius de l'alimentació ha tingut com a conseqüència la producció ocasional de substàncies que són excretades per les fulles, tiges o arrels, i que passen a l'entorn on, accidentalment, poden participar en la interacció d'una planta superior amb una altra, i a causa dels seus efectes favorables en reduir-se la competitivitat vegetal, aquestes plantes han continuat sintetitzant-les.

## ALTRES FUNCIONS DELS ALCALOIDES A LES PLANTES

A més a més de tots els papers anteriorment exposats relatius a l'activitat que els alcaloides duen a terme a la planta, tots ells corroborats àmpliament per nombroses experiències, ja siguin de camp o de laboratori, a aquests constituents vegetals han estat atribuïdes altres funcions ben diverses, encara que, potser, de menor significació fisiològica o ecològica. Així, s'ha suggerit que alguns alcaloides podrien actuar a nivell enzimàtic en processos de regulació metabòlica, com per exemple la catarantina (fig. 1), la qual podria acomplir un paper important en la regulació del metabolisme secundari de *Catharanthus roseus* (L.) G. Don (*Apocynaceae*), actuant com a inhibidor no competitiu i re-

versible d'una monooxigenasa dependent del citocrom P-450, els substrats de la qual serien el geraniol i el NADPH (McFARLANE *et al.*, 1975).

Altres alcaloides, com per exemple la nicotina, s'ha observat que estimulen la germinació, concretament d'uredòspores de diverses espècies de *Puccinia* i *Uromyces* (*Pucciniaceae*), alhora que produeixen una gran vacuolització amb un elevat contingut d'enzims hidrolítics (FRENCH & WILSON, 1981), i s'ha suggerit que l'activació del sistema lisosomal pot induir la germinació de les espores (WILSON, 1973; MASON & WILSON, 1979).

Per altra banda, una funció ben coneguda que duen a terme els alcaloides en algunes plantes és directament relacionada amb el procés de la pollinització. Quan els insectes, a l'igual dels ocells, visiten les flors per alimentar-se del nèctar, o bé per recollir-lo per a una consumició posterior, generalment les pollinitzen, de tal manera que els dos organismes que participen en aquest procés es beneficien mútuament. En aquesta interrelació són tres els factors químics que intervenen: l'olor i el color de les flors, i el valor nutritiu del nèctar i del pollen.

A mesura que l'insecte s'acosta a una planta en floració, un dels senyals que percep és l'olfactiu del perfum de la flor. Els animals viuen en un món de comunicació química, de feromones, i indubtablement són capaços de detectar terpens i altres compostos volàtils de l'aroma de les flors a una certa distància. No obstant això, és interessant el fet que en alguns casos l'aroma és utilitzada per la planta com un reclam per atrapar els insectes i nodrir-se'n; s'ha observat en plantes de *Sarracenia flava* L. (*Sarraceniaceae*) que un dels compostos emprats com a esquer és precisament un alcaloide volàtil, la conina (fig. 1). Aquest metabòlit no tan sols atreu els insectes cap a la trampa, sinó que, a més, a causa de la seva elevada activitat fisiològica, els paralitza de manera que són digerits més ràpidament per aquesta espècie carnívora (MODY *et al.*, 1976).

Per altra banda, quan l'insecte pollinitzador va apropant-se a la planta rep aleshores un senyal visual: el color de la flor en contrast amb el fons verdós de les fulles. Els colors de les flors són deguts fonamentalment a la presència dels pigments en els cromoplasts i/o vacúols de les cèl-

TAULA III. Alguns efectes bioquímics dels alcaloides \*

Alcaloide	Acció primària	Efecte posterior	Sistema biològic utilitzat	Referència
Teofilina	Inhibició de les 3',5'-fosfodiesterases	Alliberament d' $\alpha$ -amilasa	Endosperm de civada	DUFFUS & DUFFUS (1969)
Quinina	Intercalació en l'hèlix d'ADN	Inducció de la PAL **	Beines de pèsol	HADWIGER & SCHWACHAU (1971)
Cafèina	Unió a part de l'operó	Augment de l'activitat adenil-succinat- <i>l</i> iasa	<i>Bacillus subtilis</i>	NISHIKAWA & SHIIO (1969)
Alcaloides diaminoesteroidics	Formació de complexos amb l'ADN	Inhibició de la replicació	Bacteriòfags	MAHLER & BAYLOR (1967)
Tubulosina	Bloqueig de la transferència d'aminòàcids a partir de l'ARN <sub>t</sub>	Inhibició de la síntesi proteica	Cèl·lules Hella	GROLLMAN (1967)
Quinidina	Inhibició de l'activitat ATPasa, piruvat-quinasa i làctic-deshidrogenasa	Disminució de la velocitat de la glicòlisi	Cor de rata	HORN (1968)
Alcaloides de <i>Cryptocaria</i>	Inhibició de la formació de l'enllaç peptídic	Inhibició de la síntesi proteica	Cèl·lules ascites	DONALDSON <i>et al.</i> (1968)

\* Reproduït de ROBINSON (1974).

\*\* PAL = fenilalanina-amoni-*l*iasa.



lules dels teixits florals, mentre que els produïts per la reflexió i refracció de la llum damunt les superfícies cel·lulars, tan importants en el regne animal, no es presenten en les plantes. El grup més significatiu de pigments de les flors són els flavonoides, els quals contribueixen a la formació dels colors ciànics (des del taronja i roig fins al blau), a més del blanc i groc (HARBORNE, 1967, 1976). L'altre grup important de pigments és constituït pels carotenoides, els quals són responsables principalment dels colors grocs i també taronges i vermells. Finalment, altres classes de constituents vegetals molt menys importants en relació amb la pigmentació de les flors són les clorofil·les (verdes), quínones (ocasionalment vermelles i grogues) i alcaloides del tipus de les betalaines, anomenades també betaxantines (grogues, vermelles i porpres), les quals es troben fonamentalment en plantes de les Centrospermes, en les quals substitueixen les antocianines per donar el color a llurs flors (MABRY *et al.*, 1963, 1972; PIATTELLI & MINALE, 1964; MABRY, 1966; MABRY & DREIDINGS, 1968; MABRY & DIFEO, 1973). En aquestes plantes totes les coloracions grogues són degudes a pigments com ara la indicaxantina (fig. 1), una de les vuit betaxantines actualment conegudes (PIATTELLI, 1976).

Al capdavant, el nèctar de les flors també pot ésser portador de substàncies tòxiques, probablement sintetitzades en altres parts de la planta. Així, per exemple, la mel produïda per les abelles a partir d'espècies vegetals no habituals pot contaminar-se per aquest tipus de compostos, com s'ha pogut observar en el nèctar de *Sophora microphylla* Ait. (*Leguminosae*) (CLINCH *et al.*, 1972). Potser, però, l'exemple més clar és el de la mel elaborada per les abelles que s'alimenten de *Senecio jacobaea* L. (*Compositae*), i que pot contaminar-se amb certa facilitat per la presència dels alcaloides pirrolicidínics típics d'aquesta espècie, la concentració dels quals oscil·la entre 0,3 i 3,9 ppm (DEINZER *et al.*, 1977) i que, lògicament, podria suposar una intoxicació fins i tot per a l'home. Això no obstant, aquesta mel sortosament té un sabor amargant i normalment és rebutjada.

Finalment, a la taula III es resumeixen alguns efectes bioquímics dels alcaloides, els quals podrien tenir alguna relació amb llur funció en les diferents espècies. Els

processos afectats tenen lloc a la planta i, per això, es pot pensar en la possibilitat que aquests alcaloides puguin influir sobre ells en les espècies vegetals en les quals es troben (ROBINSON, 1974). No obstant això, fins ara no hi ha cap evidència que això realment succeeixi.

## CONCLUSIÓ

És evident que la biosíntesi de molècules alcalòidiques sovint requereix una aportació d'energia, i en alguns casos la presència d'enzims altament específics. Per aquest motiu, la perpetuació d'una despesa energètica d'aquest tipus al llarg de l'evolució sembla que no ha de suposar simplement un balafament metabòlic sinó que més aviat aporti algun benefici per la planta. Probablement, la majoria d'ells juguen un paper d'adaptació de la planta vers el seu entorn (ROBINSON, 1974; SEIGLER & PRICE, 1976).

Per altra banda, donada la gran diversitat de substàncies alcalòidiques presents en el regne vegetal, la funció que els alcaloides duen a terme a la planta pot ésser diferent en les distintes espècies, i en aquelles plantes en les quals els alcaloides manquen, aquestes funcions poden ser realitzades per altres compostos com ara aminoàcids poc freqüents, amines, fenols i altres metabòlits secundaris. Això no obstant, el paper de protecció de la planta davant els seus depredadors, competidors i/o agents patògens, tant en èpoques llunyanes com en l'actualitat, potser constitueixi la principal raó de ser de la majoria dels alcaloides.

## BIBLIOGRAFIA

- ALBERICCI, M., BERTRAN, R., BRAEKMAN, J. C., DALOZE, D., MACEDO DE ABREU, P. & TURSCH, B. 1982. New secondary metabolites from sponges. *IV<sup>th</sup> Int. Symp. Marine Nat. Prod.* Abstr. C-1. Tenerife.
- AMO, S. DEL & ANAYA, A. L. 1978. Effect of some sesquiterpenic lactones on the growth of certain secondary tropical species. *J. Chem. Ecol.*, 4: 305-313.
- ARNASON, T., TOWERS, G. H. N., PHILOGÈNE, B. J. R. & LAMBERT, J. D. H. 1983. The role of natural photosensitizers in plant resistance to insects. In: *Plant Resistance to Insects*: 139-151 (P. Hedin, Ed.) A.C.S. Symposium. Las Vegas.

- ARNESON, P. A. & DURBIN, R. D. 1968. Studies on the mode of action of tomatine as a fungitoxic agent. *Plant Physiol.*, 43: 683-686.
- ARNOLD, G. W. & HILL, J. L. 1972. Chemical factors affecting selection of food plants by ruminants. In: *Phytochemical Ecology: 72-102* (J. B. Harborne, Ed.). Academic Press. London.
- BASLER, E. 1975. Comunicació personal. In: *Alkaloid Biology and Metabolism in Plants: 146* (G. R. Waller & E. K. Nowaki, Eds.). Plenum Press. New York.
- BATE-SMITH, E. C. 1972. Attractants and repellents in higher animals. In: *Phytochemical Ecology: 45-46* (J. B. Harborne, Ed.). Academic Press. London.
- BEARDER, J. R. 1980. Plant hormones and other growth substances - Their background, structures and occurrence. In: *Hormonal Regulation of Development. I. Encycl. Plant Physiol. New Series vol. 9: 9-112* (J. MacMillan, Ed.). Springer. Berlin.
- BELL, E. A. 1972. Toxic amino acids in the Leguminosae. In: *Phytochemical Ecology: 163-178*. (J. B. Harborne, Ed.). Academic Press. London.
- BELL, E. A. 1978. Toxins in seeds. In: *Biochemical Aspects of Plant and Animal Coevolution: 143-161* (J. B. Harborne, Ed.). Academic Press. London.
- BERNAYS, E., EDGAR, J. A. & ROTHSCHILD, M. 1977. Pyrrolizidine alkaloids sequestered and stored by the aposematic grasshopper, *Zonocerus variegatus*. *J. Zool.*, 182: 85-87.
- BRATTSÉN, L. B., WILKINSON, C. F. & EISNER, T. 1977. Herbivore-plant interactions: mixed function oxidases and secondary plant substances. *Science*, 196: 1349-1352.
- BROWER, L. P., RYERSON, W. N., COPPINGER, L. L. & GLAZIER, S. C. 1968. Ecological chemistry and the palatability spectrum. *Science*, 161: 1349.
- BROWN, K. S. Jr. & SÁNCHEZ, L. W. E. 1974. Distribution and functions of norditerpene dilactones in *Podocarpus* species *Biochem. Syst. Ecol.*, 2: 11-14.
- BU'LOCK, J. D. 1965. *The Biosynthesis of Natural Products*. McGraw-Hill. New York.
- CARLÉ, J. S. & CHRISTOPHERSON, C. 1980. Marine alkaloids. 2. Bromo alkaloids from the marine bryozoan *Flustra foliacea*. Isolation and structure elucidation. *J. Org. Chem.*, 45: 1586-1589.
- CLINCH, P. G., PALMER-JONES, T. & FORSTER, I. W. 1972. Effect on honey bees of nectar from the yellow kowhai (*Sophora microphylla* Ait.). *N. Z. J. Agric. Res.*, 15: 194-201.
- CODINA, C., GALOBARDES, M., BASTIDA, J. & VILADOMAT, F. 1983. Diurnal changes of nicotine content in vegetative *Nicotiana rustica* L. plants in relation to weather conditions. *Herba Hung.*, 22: 33-47.
- CULVENOR, C. C. J., CLARK, M., EDGAR, J. A., FRAHN, J. L., JAGO, M. V., PETERSON, J. E. & SMITH, L. W. 1980. Structure and toxicity of the alkaloids of Russian comfrey (*Symphytum* × *uplandicum* Nyman), a medicinal herb and item of human diet. *Experientia*, 36: 377-379.
- DALY, J. W. 1980. Chemistry, biology and pharmacology of new alkaloids from tropical poison-dart frogs. *4th Asian Symp. Medicinal Plants & Spices*. Abstr. Tu A 8 (pàg. 65). Bangkok.
- DEINZER, M. L., THOMSON, P. A., BURGETT, D. M. & ISAACSON, D. L. 1977. Pyrrolizidine alkaloids: their occurrence in honey from tansy ragwort (*Senecio jacobaea* L.). *Science*, 195: 497-499.
- DETHIER, V. G. 1972. Chemical interactions between plants and insects. In: *Chemical Ecology: 83-102* (E. Sondheimer & J. B. Simeone, Eds.). Academic Press. London.
- DEVITT, B. D., PHILOGENE, B. J. R. & HINKS, C. F. 1980. Effects of veratrine, berberine, nicotine and atropine on developmental characteristics and survival of the dark-sided cutworm, *Euxoa messoria* (Lepidoptera: Noctuidae). *Phytoprotection*, 61: 88-102.
- DONALDSON, G. R., ATKINSON, M. R. & MURRAY, A. W. 1968. Inhibition of protein synthesis in Ehrlich ascites-tumor cells by the phenanthrene alkaloids tylophorine, tylocebrine and cryptoleurine. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 31: 104-109.
- DUFFEY, S. S. 1977. Arthropod allomones: chemical effronteries and antagonists. *Proc. XV Int. Congr. Entomol.*, Wash., D. C. (1976), XV: 323-394.
- DUFFUS, C. M. & DUFFUS, J. H. 1969. A possible role for cyclic AMP in gibberellic acid triggered release of  $\alpha$ -amylase in barley endosperm slices. *Experientia*, 25: 581.
- EDGAR, J. A. & CULVENOR, C. C. J. 1974. Pyrrolizidine ester alkaloid in danaid butterflies. *Nature*, 248: 614-616.
- EDGAR, J. A., CULVENOR, C. C. J. & PLISKE, T. E. 1974. Coevolution of Danaid butterflies with their host plants. *Nature*, 250: 646-648.
- EDGAR, J. A., BOPPRÉ, M. & SCHNEIDER, D. 1979. Pyrrolizidine alkaloid storage in African and Australian danaid butterflies. *Experientia*, 35: 1447-1448.
- EHRlich, P. R. & RAVEN, P. H. 1965. Butterflies and plants: a study in co-evolution. *Evolution*, 18: 586-608.
- EVENARI, M. 1961. Chemical influences of other plants (allelopathy). In: *Handbuch der Pflanzenphysiologie*, vol. XVI: 691-735 (W. Ruhland, Ed.) Springer. Berlin.
- FAIRBAIRN, J. W. & SUWAL, P. N. 1961. The alkaloids of hemlock (*Conium maculatum* L.). II. Evidence for a rapid turnover of the major alkaloids. *Phytochemistry*, 1: 38-46.
- FAIRBAIRN, J. W. & WASEL, G. 1964. The alkaloids of *Papaver somniferum* L. I. Evidence for the rapid turnover of the major alkaloids. *Phytochemistry*, 3: 253-258.
- FAIRBAIRN, J. W. & WASEL, G. 1967. Evidence for a rapid turnover of atropine in *Atropa belladonna* L. *J. Chem. U.A.R.*, 10: 275-281.
- FEENY, P. 1975. Biochemical co-evolution between plants and their insect herbivores. In: *Co-evolution of Animals and Plants: 3-19* (L. E. Gilbert & P. H. Raven, Eds.) Univ. Texas Press. Austin, Texas.
- FEENY, P. 1976. Plant apparency and chemical defense. *Rec. Adv. Phytochem.*, 10: 1-40.
- FORD, J. E., MCCANCE, D. J. & DRYSDALE, R. B. 1977. The detoxification of  $\alpha$ -tomatine by *Fusarium oxysporum* f. sp. *lycopersici*. *Phytochemistry*, 16: 545-546.
- FOWDEN, L. 1970. The non-protein amino acids of plants. *Prog. Phytochem.*, 2: 203-266.
- FRAENKEL, G. 1969. Evaluation of our thoughts on secondary plant substances. *Ent. Expl. Appl.*, 12: 474-486.
- FRENCH, R. C. & WILSON, C. L. 1981. The effect of nicotine and related compounds on germination and vacuolation in several species of rust uredospores. *Physiol. Plant Pathol.*, 19: 201-207.
- FRIEND, J. & THRELFALL, D. R. 1976. *Biochemical Aspects of Plant-Parasite Relationships*. Academic Press. London.
- GARCÍA, J. & HANKINS, W. G. 1975. Evolution of

- bitter and the acquisition of toxiphobia. In: *Olfaction and Taste*: 39-45 (D. A. Denton & J. P. Coghlan, Eds.) Academic Press. London.
- GEISSMAN, T. A. & CROUT, D. H. G. 1969. *Organic Chemistry of Secondary Plant Metabolism*. Freeman, Cooper & Co. San Francisco.
- GILBERT, L. E. 1977. Development of theory in the analysis of insect-plant interactions. In: *Analysis of Ecological Systems*: 117-154 (Horn, Mitchell & Stairs, Eds.). Ohio State Univ. Press.
- GREATHOUSE, G. A. & WATKINS, G. M. 1938. Berberine as a factor in the resistance of *Mahonia trifoliata* and *M. swaseyi* to *Phymatotrichum* root rot. *Amer. J. Bot.*, 25: 743-748.
- GROLLMAN, A. P. 1967. Structural basis for the inhibition of protein biosynthesis: mode of action of tubulosine. *Science*, 157: 84-85.
- GROVER, M. G. 1975. Allelopathic influence of *Kalanchoe daigremontiana* on other species of plants. *Bot. Gazz.*, 136: 207-211.
- HADWIGER, L. A. & SCHWOCZAU, M. E. 1971. Specificity of deoxyribonucleic acid intercalating compounds in the control of phenylalanine ammonia lyase and pisatin levels. *Plant Physiol.*, 47: 346-351.
- HARBORNE, J. B. 1967. *Comparative Biochemistry of the Flavonoids*. Academic Press. London.
- HARBORNE, J. B. 1976. Functions of flavonoids in plants. In: *Chemistry and Biochemistry of the Plant Pigments*: 736-779 (T. W. Goodwin, Ed.). Academic Press. London.
- HARBORNE, J. B. 1977. Chemosystematics and coevolution. *Pure Appl. Chem.*, 49: 1403-1421.
- HARBORNE, J. B. 1978. *Biochemical Aspects of Plant and Animal Coevolution*. Academic Press. London.
- HARBORNE, J. B. 1982. *Introduction to Ecological Biochemistry*. Academic Press. London.
- HARLEY, K. L. S. & THORSTEINSON, A. J. 1967. The influence of plant chemicals on the feeding behavior, development, and survival of the two-striped grasshopper *Melanoplus bivittatus* (Say), Acrididae: Orthoptera. *Can. J. Zool.*, 45: 305-319.
- HARTMANN, T. & WINK, M. 1982. Tagesrhythmische Schwankungen im Alkaloidgehalt von Pflanzen. *Planta Med.*, 45: 144.
- HEFTMANN, E. 1975. Functions of steroids in plants. *Phytochemistry*, 14: 891-901.
- HEITFUSS, R. & WILLIAMS, P. H. 1976. *Physiological Plant Pathology*. *Encycl. Plant Physiol.* New Series, vol. 4, Springer. Berlin.
- HOGETSU, T., SHIBAOKA, H. & SHIMOKONIYAMA, M. 1974. Involvement of cellulose synthesis in actions of gibberellin and kinetin on cell expansion: gibberellin-coumarin and kinetin-coumarin interactions on stem elongation. *Plant Cell Physiol.*, 15: 265-272.
- HOLLAND, H. L. & TAYLOR, G. J. 1979. Transformations of steroids and the steroidal alkaloid solanine by *Phytophthora infestans*. *Phytochemistry* 18: 437-440.
- HORN, R. S. 1968. The mechanism of inhibition of glycolysis by quinidine in heart tissue in vitro. *Biochem. Pharmacol.*, 17: 1717-1725.
- HORSFALL, J. G. & COWLING, E. B. 1980. *Plant Disease. 5. How Plants Defend Themselves*. Academic Press. London.
- JAMES, W. O. 1950. Alkaloids in the plant. In: *The Alkaloids*. Vol. 1: 15 (R.H.F. Manske & H. L. Holmes, Eds.). Academic Press. London.
- JANZEN, D. H., JUSTER, H. B. & BELL, E. A. 1977. Toxicity of secondary compounds to the seed-eating larvae of the bruchid beetle *Callosobruchus maculatus*. *Phytochemistry*, 16: 223-227.
- KEELER, R. F. 1968. Teratogenic compounds of *Veratrum californicum* Durand. IV. First isolation of veratramine and alkaloid Q and a reliable method for isolation of cyclopamine. *Phytochemistry*, 7: 303-306.
- KEELER, R. F. 1969. Teratogenic compounds of *Veratrum californicum* Durand. VI. The structure of cyclopamine. *Phytochemistry*, 8: 223-225.
- KEELER, R. F. 1975. Toxins and teratogens of higher plants. *Lloydia*, 38: 56-86.
- KEM, W. R., SCOTT, K. N. & DUNCAN, J. H. 1976. Hoplonemertine worms - a new source of pyridine neurotoxins. *Experientia*, 32: 684-686.
- KIRCHER, H. W. & HEED, W. B. 1970. Phytochemistry and host plant specificity in *Drosophila*. *Recent Adv. Phytochem.*, 3: 191-208.
- KOBAYASHI, A., MORIMOTO, S., SHIBATA, Y., YAMASHITA, K. & NUMATA, M. 1980. 10-carbon polyacetylenes as allelopathic substances in dominants in early stages of secondary succession. *J. Chem. Ecol.*, 6: 119-132.
- KUBO, I., LEE, Y.-W., PETTEI, M., PILKIEWICZ, F. & NAKANISHI, K. 1976. Potent army worm antifeedants from the East African *Warburgia* plants. *J. C. S. Chem. Comm.*, 24: 1.013-1.014.
- KUBO, I. & NAKANISHI, K. 1977. Insect antifeedants and repellents from african plants. In: *The Chemical Basis for Host Plant Resistance*: 165-178 (P. A. Hedin, Ed.). Am. Chem. Soc. Symp. Series, No. 62.
- KUBOTA, J. & KUBO, I. 1969. Bitterness and chemical structure. *Nature*, 223: 97-99.
- KUC, J. 1975. Teratogenic constituents of potatoes. *Rec. Adv. Phytochem.*, 9: 139-150.
- LANG, K. & KEUER, H. 1957. Über die chininoxidase. I. *Biochem. Z.*, 329: 277-282.
- LAWRENCE, R. L. Jr. & WALLER, G. R. 1973. Diterpenoid alkaloids in plant growth and development. *Fed. Proc.*, 32: 521.
- LEE, H. J. & WALLER, G. R. 1972. Ricinine metabolism and translocation in *Ricinus communis*. *Phytochemistry*, 11: 965-973.
- LEVINSON, H. Z. 1976. The defensive role of alkaloids in insects and plants. *Experientia*, 32: 408-411.
- LUANRATANA, O. & GRIFFIN, W. J. 1980. Cultivation of a *Duboisia* hybrid. B. Alkaloid variation in a commercial plantation: effects of seasonal change, soil fertility and cytokinins. *J. Nat. Prod.*, 43: 552-558.
- LUCKNER, M. 1972. *Secondary Metabolism in Plants and Animals*. Chapman & Hall. London.
- McFARLANE, J., MADYASTHA, K. M. & COSCIA, C. J. 1975. Regulation of secondary metabolism in higher plants. Effect of alkaloids on a cytochrome P-450 dependent monooxygenase. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 66: 1.263-1.269.
- McKENNA, D. J. & TOWERS, G. H. N. 1981. Ultraviolet mediated cytotoxic activity of  $\beta$ -carboline alkaloids. *Phytochemistry*, 20: 1.001.1004.
- McKEY, D. 1974. Adaptive patterns in alkaloid physiology. *Amer. Nat.*, 108: 305-320.
- McKEY, D., WATERMAN, P. G., MBI, C. N., GARTLAN, J. S. & STRUHSAKER, T. T. 1978. Phenolic content of vegetation in two african rain forests: ecological implications. *Science*, 202: 61-64.
- MABRY, T. J., TAYLOR, A. & TURNER, B. L. 1963. The betacyanins and their distribution. *Phytochemistry*, 2: 61-64.
- MABRY, T. J. 1966. The betacyanins and betaxanthins. In: *Comparative Phytochemistry*: 231-244 (T. Swain, Ed.). Academic Press. London.
- MABRY, T. J. & DREIDING, A. S. 1968. The betalains.

- Rec. Adv. Phytochem.*, 1: 145-160.
- MABRY, T. J., KIMLER, L. & CHANG, C. 1972. The betalains: structure, function and biogenesis in the plant order Centrospermae. *Rec. Adv. Phytochem.*, 5: 105-134.
- MABRY, T. J. & DIFEQ, D. R. 1973. The role of the secondary plant chemistry in the evolution of the mediterranean scrub vegetation. In: *Mediterranean Type Ecosystems*. Ecological Studies, vol. 7: 121-155 (F. Castri & H. A. Mooney, Eds.). Springer, Berlin.
- MAHLER, H. R. & BAYLOR, M. B. 1967. Effects of steroidal diamines on DNA duplication and mutagenesis. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 58: 256-263.
- MASON, D. L. & WILSON, C. L. 1979. Cytochemical and biochemical identification of lysosomes in *Cryptococcus neoformans*. *Mycopathologia*, 63: 183-190.
- MATTOCKS, A. R. 1968 a. Anacrotine, from *Crotalaria incana*. *J. Chem. Soc. (C)*, 1968: 235-237.
- MATTOCKS, A. R. 1968 b. Toxicity of pyrrolizidine alkaloids. *Nature*, 217: 723-728.
- MATTOCKS, A. R. 1972. Toxicity and metabolism of *Senecio* alkaloids. In: *Phytochemical Ecology*: 179-200 (J. B. Harborne, Ed.). Academic Press, London.
- MEEUSE, A. D. J. 1973. Co-evolution of plant hosts and their parasites as a taxonomic tool. In: *Taxonomy and Ecology*: 289-316 (V. H. Heywood, Ed.). Academic Press, London.
- MODY, N. V., HENSON, R., HEDIN, P. A., KOKPOL, U. & MILES, D. H. 1976. Isolation of the insect paralyzing-agent conine from *Sarracenia flava*. *Experientia*, 32: 829-830.
- MOTHES, K. 1955. Physiology of alkaloids. *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 6: 393-432.
- MOTHES, K. 1966. Zur Problematik der metabolischen Exkretion bei Pflanzen. *Naturwissenschaften*, 53: 317-323.
- MOTHES, K. 1969. Die Alkaloide im Stoffwechsel der Pflanze. *Experientia*, 25: 225-239.
- MOTHES, K. & SCHÜTTE, H. R. 1969. *Biosynthese der Alkaloide*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin.
- MULLER, C. H. & CHOU, C. H. 1972. Phytotoxins: an ecological phase of phytochemistry. In: *Phytochemical Ecology*: 201-216 (J. B. Harborne, Ed.). Academic Press, London.
- NAVON, A. & BERNAYS, E. A. 1978. Inhibition of feeding in acridids by non-protein amino acids. *Comp. Biochem. Physiol.*, 59 A: 161-164.
- NIMITKITPAISAN, Y., DALY, J. W., WARNICK, J. A. & ALBUQUERQUE, E. X. 1980. Pumiliotoxins: new classes of pharmacologically active alkaloids from the poison frog *Dendrobates pumilio*. 4<sup>th</sup> Asian Symp. Medicinal Plants & Spices. Abstr. Tu A 8 (pág. 45). Bagkok.
- NISHIKAWA, H. & SHIIO, I. 1969. Effect of caffeine on adenylosuccinate lyase synthesis in *Bacillus subtilis*. *J. Biochem. (Tokyo)*, 65: 523-529.
- OATES, J. F., SWAIN, T. & ZANTOUSKE, J. 1977. Chemical factors in the selection of plant foods by *Colobus* monkeys. *Biochem. Syst. Ecol.*, 5: 317-321.
- OLMSTED, J. B. & BORISY, G. G. 1973. Microtubules. *Ann. Rev. Biochem.*, 42: 507-540.
- OLNEY, H. O. 1968. Growth substances from *Veratrum tenuipetalum*. *Plant Physiol.*, 43: 293-302.
- OVERLAND, L. 1966. The role of allelopathic substances in the «smother crop» barley. *Am. J. Bot.*, 53: 423-432.
- PESSON, P. 1980. A propos de l'instinct botanique des insectes: un aspect de la co-évolution des plantes et des insectes. *Ann. Soc. Ent. Fr. (N. S.)*, 16: 435-452.
- PHILOGÈNE, B. J. R. 1981. Secondary plant substances and insects: alkaloids and phenolics. *Ann. Soc. Entomol. Québec*, 26(3): 177-181.
- PIATTELLI, M. & MINALE, L. 1964. Pigments of Centrospermae. II. Distribution of betacyanins. *Phytochemistry*, 3: 547-557.
- PIATTELLI, M. 1976. Betalains. In: *Chemistry and Biochemistry of the Plant Pigments*: 560-596 (T. W. Goodwin, Ed.). Academic Press, London.
- PUTNAM, A. R. & DUKE, W. B. 1974. Biological suppression of weeds: evidence for allelopathy in accessions of cucumber. *Science*, 185: 370-372.
- PFYFFER, G. E., PANFIL, I. & TOWERS, G. H. N. 1982. Monofunctional covalent photobinding of dictamine, a furoquinoline alkaloid, to DNA as target in vitro. *Photochem. Photobiol.*, 35: 63-68.
- RICE, E. L. 1974. *Allelopathy*. Academic Press, London.
- ROBINSON, T. 1974. Metabolism and function of alkaloids in plants. *Science*, 184: 430-435.
- ROBINSON, T. 1980. *The Organic Constituents of Higher Plants*. Cordus Press, N. Amherst, Mass.
- ROBINSON, T. 1981. *The Biochemistry of Alkaloids*. Springer, Berlin.
- RODDICK, J. G. 1974. The steroidal glycoalkaloid  $\alpha$ -tomatine. *Phytochemistry*, 13: 9-25.
- ROSENBERG, H., MAHESHWARI, V. & STOHS, S. J. 1976. Alkaloid screening of fungi. *Planta Med.*, 30: 146-150.
- ROSENTHAL, G. A. & JANZEN, D. H. 1979. *Herbivores: Their Interactions with Secondary Plant Metabolites*. Academic Press, London.
- ROTHSCHILD, M. & APLIN, R. T. 1971. Toxins in tiger moths (Arctiidae Lepidoptera). In: *Pesticide Chemistry*, 3: 177-182 (A. S. Tahori, Ed.) Gordon and Breach, London.
- ROTHSCHILD, M. 1973. Secondary plant substances and warning coloration in insects. In: *Insect-Plant Relationships*: 59-83 (H. F. van Emden, Ed.). Oxford Univ. Press.
- RUIZ, L. P. Jr., WHITE, S. F. & HOVE, E. L. 1977. The alkaloid content of sweet lupin seed used in feeding trials on pigs and rats. *Anim. Feed Sci. Technol.*, 2: 59-66.
- SASTRY, S. D. & WALLER, G. R. 1971. Identification of delsofine from *Delphinium ajacis*. *Phytochemistry*, 10: 1961-1962.
- SCHEUER, P. J. 1975. Recent developments in the chemistry of marine toxins. *Lloydia*, 38: 1-7.
- SCHEUER, P. J. 1978-81. *Marine Natural Products. Chemical and Biological Perspectives*. 1-4. Academic Press, London.
- SCHIEDT, U., BOECH-BEHRENS, G. & DELLUVA, A. M. 1962. The biogenesis of alkaloids. I. Building up of carbon-14-labelled compounds in ricinin. *Hoppe-Seyler's Zeit. Physiol. Chem.*, 330: 46-57.
- SCHILDKNECHT, H. 1976. Chemical ecology - A chapter of modern natural products chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15: 214-222.
- SCHILDKNECHT, H. 1981. Irritant and defense substances of higher plants - A chemical herbarium. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20: 164-184.
- SCHLÖSSER, E. 1975. Role of saponins in antifungal resistance: III. Tomatin dependent development of fruit rot organisms on tomato fruits. *Z. PflKrankr. PflSchutz.*, 82: 476-484.
- SCHOONHOVEN, L. M. 1968. Chemosensory bases

- of host plant selection. *Ann. Rev. Entom.*, 13: 115-136.
- SCHOONHOVEN, L. M. 1972. Secondary plant substances and insects. *Rec. Adv. Phytochem.*, 5: 197-224.
- SEIGLER, D. & PRICE, P. W. 1976. Secondary compounds in plants: primary functions. *Amer. Nat.*, 110: 101-105.
- SELF, L. S., GUTHRIE, F. E. & HODGSON, E. 1964. Metabolism of nicotine by tobacco-feeding insects. *Nature*, 204: 300-301.
- SHERLINE, P., LEUNG, J. T. & KIPNIS, D. M. 1975. Binding of colchicine to purified microtubule protein. *J. Biol. Chem.*, 250: 5.481-5.486.
- SHIBAOKA, H. 1974. Involvement of wall microtubules in gibberellin promotion and kinetin inhibition of stem elongation. *Plant Cell Physiol.*, 15: 255-263.
- SINDEN, S. L., GOTH, R. W. & O'BRIEN, M. J. 1973. Effect of potato alkaloids on the growth of *Alternaria solani* and their possible role as resistance factors in potatoes. *Phytopathology*, 63: 303-307.
- SKURSKY, L. & WALLER, G. R. 1972. Biochemical and physiological relationship between ricinine and N-demethylricinine in *Ricinus communis* L. *Abh. Dtsch. Akad. Wiss. Kl., Chem. Geol. Biol. Berlin*; 4. *Int. Symp. Biochem. Physiol. Alk. Halle (Salle)*, p. 181-186. Germany. 1969.
- SMITH, P. 1966. Effect of the plant alkaloid sparteine on the distribution of the aphid *Acyrtosiphon spartii* (Koch.). *Nature*, 212: 213-215.
- SONG, P. S. & TAPELY, K. J. Jr. 1979. Photochemistry and photobiology of psoralens. *Photochem. Photobiol.*, 29: 1.177-1.197.
- SPIKES, J. D. 1977. Photosensitization. In: *The Science of Photobiology*: 87-112. (K. C. Smith, Ed.). Plenum Press. New York.
- SWAIN, T. 1974. Biochemical evolution in plants. In: *Comprehensive Biochemistry*: 125-302 (M. Florkin & E. H. Stotz, Eds.). Elsevier. Amsterdam.
- SWAIN, T. 1976. Angiosperm-reptile coevolution. In: *Morphology and Biology of Reptiles*: 107-122 (A. D. A. Bellairs & C. B. Cox, Eds.). Linn. Soc. Symp. No. 3.
- SWAIN, T. 1977. Secondary compounds as protective agents. *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 28: 479-501.
- TOWERS, G. H. N., GRAHAM, E. A. SPENCER, I. D. & ABRAMOWSKI, Z. 1981. Phototoxic furanoquinolines of the Rutaceae. *Planta Med.*, 41: 136-142.
- TSUKAMOTO, H., OGURI, K., WATABE, T. & YOSHIMURA, H. 1964. Metabolism of drugs. XLI. The metabolic fate of strychnine in rabbit liver. *J. Biochem.*, 55: 394-400.
- TURNER, B. H. & QUARTERMAN, E. 1975. Allelochemical effects of *Petalostemon gattingeri* on the distribution of *Arenaria patula* in cedar glades. *Ecology*, 56: 924-932.
- TURSCH, B., BRAEKMAN, J. C. & DALOZE, D. 1976. Arthropod alkaloids. *Experientia*, 32: 401-407.
- VICKERY, M. L. & VICKERY, B. 1981. *Secondary Plant Metabolism*. Macmillan Press. London.
- WALLER, G. R. & NAKAZAWA, K. 1963. Nicotinic acid-ricinine relationship in sterile cultures of *Ricinus communis* L. *Plant Physiol.*, 38: 318-322.
- WALLER, G. R. & BURSTROM, H. 1969. Diterpenoid alkaloids as plant growth inhibitors. *Nature*, 222: 576-578.
- WALLER, G. R. & NOWACKI, E. K. 1978. *Alkaloid Biology and Metabolism in Plants*. Plenum Press. New York.
- WENT, F. W. 1972. Plants and the chemical environment. In: *Chemical Ecology*: 71-82 (E. Sondheimer & J. B. Simeone, Eds.). Academic Press. London.
- WHITTAKER, R. H. & FEENY, P. P. 1971. Allelochemicals: chemical interactions between species. *Science*, 171: 757-770.
- WHITTAKER, R. H. 1972. The biochemical ecology of higher plants. In: *Chemical Ecology*: 43-70 (E. Sondheimer & J. B. Simeone, Eds.). Academic Press. London.
- WILLIAMS, C. M. 1970. Hormonal interactions between plants and insects. In: *Chemical Ecology*: 103-132 (E. Sondheimer & J. B. Simeone, Eds.). Academic Press. London.
- WILSON, C. L. 1973. A lysosomal concept for plant pathology. *Ann. Rev. Phytopathol.*, 11: 247-272.
- WINK, M. & HARTMANN, T. 1981. Light-mediated control of quinolizidine alkaloid biosynthesis. *Planta Med.*, 42: 116.
- WINK, M. & HARTMANN, T. 1982. Diurnal fluctuation of quinolizidine alkaloid accumulation in legume plants and photomixotrophic cell suspension cultures. *Z. Naturforsch. (C)*: 37: 369-375.
- WOLTERS, B. 1968. Saponine als pflanzliche Pilzabwehrstoffe III. Zur antibiotischen Wirkung von Saponinen. *Planta*, 79: 77-83.
- WOOD, R. K. S. 1967. *Physiological Plant Pathology*. Blackwell. Oxford.
- WOOD, R. K. S., BALLIO, A. & GRANITI, A. 1972. *Phytotoxins in Plant Diseases*. Academic Press. London.