

## Metabolismo secundario de plantas leñosas de zonas áridas: mecanismos de producción, funciones y posibilidades de aprovechamiento

ALEJANDRA E. VILELA , LUCIANA GONZÁLEZ-PALEO & DAMIÁN A. RAVETTA

CONICET - Museo Egidio Feruglio, Trelew, Chubut, Argentina.

**RESUMEN.** Este trabajo revisa la información disponible sobre el metabolismo secundario de plantas de zonas áridas. Se describen los grupos principales de metabolitos secundarios, su composición química, las familias y especies que los producen y sus usos. Se detalla la función de los metabolitos secundarios como mecanismo de defensa, de atracción de polinizadores, de inhibidores de crecimiento, de protección contra la radiación ultravioleta y en la economía del agua, en los niveles de planta y de comunidad. Se discuten las distintas teorías que explican el origen del metabolismo carbonado, entre ellas la Hipótesis de Balance de Crecimiento y Diferenciación y la Hipótesis del Balance Carbono-Nutrientes. En este trabajo también se presentan la producción y la persistencia de los metabolitos secundarios en el ecosistema, así como los principales mecanismos de llegada e incorporación al suelo y de descomposición. Por último, se describen los usos industriales, actuales o potenciales, de los metabolitos secundarios, con énfasis en aquellas sustancias producidas por plantas nativas de zonas áridas y comercializadas por Argentina.


[Palabras clave: terpenos, fenoles, gomas, caucho, ceras]

**ABSTRACT. Secondary metabolites of woody plants from arid lands: mechanisms involved, functions and uses:** This paper reviews available information on secondary metabolites (SM) of plants from arid environments. We describe SM's classification, chemical composition, and prospective plant families for the production of each group of compounds, namely alkaloids, terpenes, latex, rubber and waxes. The role of SM as chemical defenses, allelochemicals and signal molecules to attract pollinators, as well as their contribution to UV-protection and in water economy, at plant and community levels are discussed. Theories explaining the origin of SM (Growth-Differentiation Balance and Carbon-Nutrient Balance Hypotheses) are depicted. Release mechanisms of MS in the environment, decomposition and incorporation of these compounds into the soil are described. In the last part, industrial uses of SM, present or potential, are summarized. This paper is focus on SM produced by plants native to arid and semiarid environments.

[Keywords: terpenes, phenols, gums, rubber, waxes]

Las plantas sintetizan una enorme cantidad de compuestos llamados colectivamente "metabolitos secundarios" (MS). A diferencia de los productos del metabolismo primario (e.g. celulosa, almidón, proteínas, etc.), comunes a todas las plantas, el perfil de MS difiere considerablemente entre especies y refleja la historia evolutiva y las relaciones

interespecíficas (Gottlieb 1990). Se los denomina secundarios porque no todas las plantas los contienen, no son esenciales para el funcionamiento de las plantas y en la mayoría de los casos no se les ha encontrado un rol o función definitivo. El hombre ha utilizado los MS como productos medicinales, colorantes, perfumes,

 CONICET y Museo Egidio Feruglio, Av. Fontana 140, Trelew, Chubut, Argentina.  
avilela@mef.org.ar

Recibido: 29 de marzo de 2011; Fin de arbitraje: 13 de abril de 2011; Revisión recibida: 5 de mayo de 2011; Aceptado: 26 de julio de 2011

venenos, somníferos, impermeabilizantes, taquificantes y alucinógenos, entre muchos usos, desde antes de conocer su naturaleza química (Macías et al. 2007). En 1806, Sertürne aisló el primer MS: la morfina. Setenta años más tarde los MS fueron reconocidos como un grupo y descritos por Sachs como "subproductos del metabolismo que ya no se utilizan en la formación de nuevas células" (Hartmann 2007). Recién en el siglo XX se desarrolló la química de productos naturales y se descubrió gran cantidad de compuestos con una variedad enorme de estructuras químicas.

#### *Clasificación de los metabolitos secundarios*

Se puede clasificar a los MS en cinco grupos principales.

#### **Alcaloides y otros compuestos nitrogenados.**

Son compuestos cíclicos que poseen nitrógeno en un estado de oxidación negativo (Pelletier 1983). Este grupo de MS nitrogenados reviste una enorme importancia económica. Por un lado, muchos de estos compuestos (e.g., los alcaloides esteroidales, glucósidos cianogénicos y aminos) son muy tóxicos, en particular para los rumiantes, y provocan pérdidas enormes en la actividad ganadera (Pistelli 2002; Panter et al. 2007). Pero por otra parte, este grupo también incluye MS de uso medicinal como la cafeína, la morfina, la codeína y la nicotina (Harborne 1999). Se han reportado más de 12000 alcaloides en 150 familias de plantas. Aproximadamente 20% de las plantas posee alcaloides (Hartmann 1991). En particular, las familias Papaveraceae y Solanaceae son ricas en alcaloides (Waterman 1998).

**Fenoles.** Este grupo incluye antocianinas (i.e., pigmentos vegetales del rojo al azul), ácidos fenólicos, flavonas, lignanos (por lo general presentes en la madera y corteza), taninos, charconas (pigmentos amarillos) y cumarinas, entre otros. Se han reportado alrededor de 8000 fenoles (Harborne 1999). Tienen usos importantes en la industria farmacológica como antioxidantes, anti-inflamatorios y

analgésicos (Boros et al. 2010). Las familias Myrtaceae, Lauraceae y Lamiaceae poseen altos contenidos de polifenoles (Shan et al. 2005).

**Terpenos.** En términos de diversidad estructural, los terpenoides constituyen la familia más grande de productos naturales, con aproximadamente 30000 compuestos conocidos (Faccini 1999; Langenheim 2003). La mayoría de los terpenos poseen isopreno como unidad básica de su esqueleto carbonado. El número de unidades isoprenicas (5 carbonos en línea) determina su clasificación en hemi-, mono-, di-, sesqui- o politerpenos (Silvestre & Gandini 2005). Los aceites esenciales (monoterpenos) y las resinas (di- y politerpenos) se encuentran entre los MS más utilizados por el hombre. Los aceites esenciales son compuestos complejos, volátiles y característicamente aromáticos. La mayoría de estos aceites provienen de especies arbustivas nativas de zonas mediterráneas y son acumulados en cavidades, células excretoras, tricomas y canales. Las familias Myrtaceae y Lamiaceae son conocidas por la alta concentración de terpenos de su follaje. Existe gran variabilidad en la calidad y cantidad de aceites foliares, lo que tiene implicancias económicas y ecológicas (Keszei et al. 2010).

**Látex.** El látex es una solución acuosa coloidal que incluye terpenoides, isoprenoides, grasas y carbohidratos. La producción de látex es particularmente abundante en las angiospermas tropicales. Uno de los MS de mayor importancia comercial del mundo es el caucho de *Hevea brasiliensis* (Euphorbiaceae), un politerpeno de peso molecular muy alto (hasta dos millones) presente en la solución de látex de esta especie (Tangpakdee et al. 1997). El guayule (*Parthenium argentatum*, Asteraceae), un arbusto nativo del Desierto de Chihuahua en México y EE.UU., acumula caucho de peso molecular similar al de *Hevea* (Jasso de Rodríguez et al. 2002) y es hasta hoy la única fuente alternativa conocida de este material (Ray et al. 2005). En las restantes especies productoras de látex, el caucho tiene un peso molecular menor al requerido para ser utilizado en la industria de los neumáticos.

**Gomas.** Las gomas son carbohidratos complejos de alto peso molecular, con largas cadenas de monosacáridos (e.g., galactosa), ramificadas o no y solubles en agua (Whistler 1993). Su gran poder de hidratación explica, en muchas semillas, su función de retención de agua durante la germinación y también sus múltiples usos en la industria alimentaria. Están presentes en muchas especies de zonas áridas. Fabaceae y Sterculiaceae son las familias de mayor producción de gomas utilizadas comercialmente (i.e., goma arábiga: *Acacia Senegal* y goma karaya: *Sterculia urens*).

**Ceras.** Las ceras son mezclas complejas de cadenas que poseen entre 20 y 60 carbonos (Holloway & Jeffrey 2004). Son insolubles en agua y solubles en solventes no polares. Generalmente son depositadas sobre las cutículas y tallos de plantas de zonas áridas (en especial en familias como Euphorbiaceae y Palmae) en proporciones relativamente bajas (hasta 4% del peso seco de la planta). Se conoce una sola especie, *Simmondsia chinensis* (jojoba; Buxaceae), capaz de acumular cera en la semilla (National Research Council 1985). Esta cera sirve como fuente de energía y de cadenas carbonadas durante la germinación (Benzioni & Dunstone 1986). En la actualidad, la jojoba es un cultivo comercial muy importante en México y en Argentina (Ravetta & Soriano 1998). También permanece activa alguna antigua plantación comercial en EE.UU. (Arizona y California) y su cultivo es incipiente en Israel. De las parcelas de prueba y de las pequeñas plantaciones comerciales iniciadas en los años 90 en Chile, Paraguay, Nicaragua, India, Brasil y Australia actualmente no quedan remanentes.

#### *Origen de los metabolitos secundarios*

A mitad del siglo XX, los MS eran considerados desechos metabólicos o productos de desintoxicación (Reznik 1960). Luego se asumió que la energía de la planta no se desperdiciaría en la producción de MS, a no ser que éstos otorgaran alguna ventaja adaptativa al organismo. Sin embargo, la búsqueda de las causas determinantes de la evolución de los MS ha

sido extraordinariamente compleja (Gottlieb 1990). En algunos casos se ha comprobado que la interacción entre las plantas y su ambiente biótico y abiótico ha sido una de las fuerzas determinantes de la aparición del metabolismo secundario en plantas. Por ejemplo, los polifenoles habrían permitido la evolución de las primitivas plantas acuáticas a las formas terrestres al proporcionar un filtro interno contra el daño provocado por la radiación UV (Rozema et al. 2002). La hipótesis del Balance Carbono-Nutrientes (Loomis 1932; Herms & Mattson 1992) prevé que la concentración de compuestos secundarios de base carbonada estaría correlacionada de manera positiva con la relación carbono/nutriente de la planta (C/N). En ambientes en los cuales la disponibilidad de nutrientes es muy limitada se acumularía carbono que puede ser utilizado para la síntesis de compuestos secundarios como lignina y polifenoles (Bryant et al. 1983; Tuomi et al. 1988; Wardle 2002; Kakani et al. 2003). La hipótesis de Balance Crecimiento-Diferenciación extiende las predicciones a cualquier factor ambiental que afecte la fotosíntesis y el crecimiento en intensidades diferentes. Apoyan estas hipótesis la exudación de gomas en plantas leñosas de ambientes semi-áridos (i.e. *Prosopis* spp, Fabaceae; Vilela & Ravetta 2005) con baja disponibilidad de agua y nitrógeno y la producción de resina en el género *Grindelia* (Asteraceae). Zavala & Ravetta (2001) demostraron en este último género que niveles medios de disponibilidad de agua maximizan el crecimiento y minimizan el contenido de resina diterpénica de las hojas, mientras que una reducción de la disponibilidad de agua provocaría una reducción del crecimiento y un aumento en el contenido de terpenos de las hojas.

#### *Aspectos funcionales del metabolismo secundario*

Las funciones de los MS fueron largamente ignoradas por la ciencia. Mientras que los botánicos del siglo XIX y principio del XX se limitaron a la identificación, aislamiento y descripción de la distribución de varios compuestos químicos en el reino vegetal, los

zoólogos nunca pusieron en duda que muchos de estos compuestos químicos sirviesen como mecanismos de defensa contra depredadores. Gracias al desarrollo de la química de productos naturales y la biología molecular, quedó demostrado con claridad que los MS cumplen un rol fundamental en la adaptación de las plantas al ambiente. Los MS actúan de las siguientes maneras.

**Mecanismo de defensa.** Los MS pueden constituir una defensa estructural constitutiva o inducida por un ataque previo. Las defensas estructurales suelen estar presentes en grandes cantidades, como la lignina, uno de los compuestos aromáticos más abundantes en los ecosistemas terrestres (Brown 1961). Entre las defensas inducidas se encuentran las gomas, que se exudan como respuesta a heridas en la corteza (Vilela & Ravetta 2005). Otros metabolitos (e.g., las resinas de pino) pueden ser parte de los mecanismos de defensa estructurales de la planta, al mismo tiempo que una amplificación de la defensa ante un ataque por herbívoros (Martin et al. 2002). Dadas las propiedades antibióticas, antivirales, insecticidas y antifúngicas de muchos MS, en las últimas décadas se ha propuesto la utilización de flavonoides y cumarinas, entre otros, como una estrategia natural de protección de las plantas cultivadas contra enemigos ambientales y competidores. Esta sería una alternativa a la síntesis de herbicidas y pesticidas (Torres et al. 2003; Ávila et al. 1999; Razavi 2011).

**Inhibidor de crecimiento (alelopatía).** Los MS son liberados al suelo desde distintas partes de la planta (e.g., exudado o muerte de raíces, exudado de tallos, incorporación con la broza, etc.) y pueden mejorar o inhibir el crecimiento de la misma o de otras especies (Klein et al. 2000; Turk & Tawaha 2003; Ahmed et al. 2008). El efecto de los compuestos aleloquímicos sobre la germinación y el crecimiento puede ocurrir a través de la reducción de la actividad mitótica en las raíces e hipocótilo, supresión de la actividad hormonal, reducción de la tasa de consumo de iones, inhibición de la fotosíntesis y de la respiración, reducción de la permeabilidad de las membranas y/o inhibición de la acción

enzimática, entre otros mecanismos (Rice 1974; Céspedes et al. 2006). Extractos foliares de hojas de géneros nativos de zonas áridas como *Atriplex* (Amaranthaceae; Jefferson & Pennacchio 2003), *Baccharis* (Asteraceae; Cazón et al. 2002) y *Grindelia* (Wassner, tesis sin publicar) contienen una gran cantidad de compuestos que inhiben la germinación y el crecimiento del tallo y la raíz de otras especies. En plantaciones de árboles comerciales como *Eucalyptus* y *Pinus*, los MS que llegan al suelo inhiben la germinación de semillas de malezas (Espinosa-García et al. 2008; Dan-Ju et al. 2010; Vokow et al. 2003) y facilitan el establecimiento de plántulas de la misma especie (Fernández et al. 2006).

**Mecanismo de atracción.** Los MS pueden atraer animales a través de su aroma (monoterpenos o sesquiterpenos) o color (antocianinas o carotenoides). La fragancia de numerosos compuestos volátiles puede servir como mecanismo de atracción en distancias largas y como señal de orientación para los polinizadores en distancias cortas (Dobson 1994; Dobson & Bergstrom 2000).

**Protección contra la radiación ultravioleta.** Compuestos fenólicos como flavonoides, lignina, taninos y cumarinas actúan como filtros UV, disminuyendo el efecto nocivo de la radiación UV-B sobre el crecimiento y la fotosíntesis (Rozema et al. 2002; Zhang & Björn 2009). Se ha demostrado que la radiación UV está relacionada con la acumulación de MS. En el género *Grindelia*, la radiación UV induce la acumulación de resinas diterpénicas y provoca cambios en el espectro de absorbancia de estos terpenos (Zavala & Ravetta 2002).

**El rol de los metabolitos secundarios en la economía del agua.** Las plantas pierden agua por transpiración a través de los estomas y de las cutículas (Blum 2009). Esta permeabilidad, no asociada al beneficio de fijación de CO<sub>2</sub>, puede ser reducida a través de la acumulación de metabolitos secundarios "impermeabilizantes" como resinas y ceras (Elheringer & Cook 1990). Zavala & Ravetta (2001) encontraron en *Grindelia chiloensis* una relación lineal y positiva entre el contenido de resina epicuticular y la eficiencia en

el uso del agua. En esta especie, la resina diterpénica provocó una disminución en la transpiración, sin afectar la asimilación de dióxido de carbono. Mackova et al. (2010) lograron aumentar la hidrofobicidad de la cutícula de *Lepidium sativum* (Brassicaceae) a través de cambios en la composición de las ceras epicuticulares. Este rol en la economía del agua de algunos metabolitos secundarios carbonados hidrofóbicos como los terpenos podría extenderse aun más allá del nivel de la cutícula y el intercambio de gases en la planta. Ravetta et al. (2002) y Wassner (tesis en preparación) encontraron que los ácidos grindélicos (diterpenos) acumulados en el suelo bajo el canopeo de *Grindelia* producen una capa hidrofóbica (costra) capaz de disminuir la evaporación directa desde el suelo y así mantener un mayor potencial agua del suelo bajo la planta.

#### *Producción y persistencia de los MS en el ecosistema*

La hipótesis del Balance Carbono/Nutriente y la hipótesis del Balance de Crecimiento y Diferenciación predicen la expresión del metabolismo secundario de las plantas como respuesta a las condiciones ambientales. En zonas áridas y semiáridas, donde las condiciones ambientales (i.e., baja disponibilidad de agua y N, alta radiación UV-B, etc.) pueden limitar en mayor medida el crecimiento que la asimilación de dióxido de carbono, las plantas suelen acumular hidratos de carbono. En estos ambientes, la selección natural favorece la presencia de especies con baja tasa de crecimiento relativo y alto nivel de defensa para proteger los tejidos (Coley et al. 1985). Estos MS de defensa de base carbonada se encuentran en grandes concentraciones y tienen una muy baja tasa de recambio en los tejidos. En la provincia fitogeográfica del Monte, Carrera et al. (2009) determinaron que las hojas verdes de leguminosas arbóreas y de arbustos siempreverdes contienen entre 10 y 15% de lignina. Una vez producidos por la planta, los MS pueden acumularse, degradarse o ser removidos de la planta por distintos mecanismos. La remoción de compuestos

volátiles como los aceites esenciales (i.e., terpenos de bajo peso molecular) suele deberse a la evaporación (Hassiotis 2010). Esto hace que la concentración en la planta sea baja aunque la producción de estos MS demande grandes cantidades de energía. Otros MS no volátiles y más estables suelen acumularse en la biomasa a niveles que alcanzan hasta 40% de peso seco de la biomasa (Ravetta et al. 1996b). En estos casos, la remoción es más lenta que la producción y sólo se liberan MS al ambiente por lavado, por precipitación desde la biomasa aérea de la planta, por liberación de MS desde las raíces o del mantillo en descomposición y/o por muerte de la planta (McClougherty 1983; Schofield et al. 1998; Hattenschwiler & Vitousek 2000). Una vez en el suelo, la persistencia y la concentración de estos compuestos depende de diversos factores, entre ellos el volumen de hojas caídas y su concentración de MS, la distancia a otras plantas (Escudero et al. 2000), las propiedades del suelo (e.g., pH, textura, etc.), del clima (e.g., temperatura, humedad, etc.) y las comunidades microbianas presentes (Thevenot et al. 2010). En general, la broza con alta relación MS:N presenta baja tasa de descomposición de C orgánico e induce una baja actividad microbiana y una baja tasa de mineralización del N del suelo (Dorning & Cipollini 2006). La incorporación de los metabolitos secundarios al suelo puede provocar cambios en el pH, en el contenido de C orgánico y en la estabilidad de los microagregados, entre otros efectos (Xiao et al. 2007). La presencia de MS en raíces provoca también un impacto fuerte sobre las interacciones tróficas debido a que los MS están implicados en los mecanismos de defensa contra herbívoros (Fernández et al. 2009).

#### *Metabolitos secundarios de uso industrial*

**Alcaloides.** Estas sustancias, más comúnmente presentes en plantas de regiones tropicales que en las de zonas áridas, constituyen el grupo de MS con mayor uso en la prevención y tratamiento de enfermedades. Los alcaloides con propiedades

antiprotozoarias se utilizan en medicamentos contra enfermedades tropicales como la malaria, el mal de Chagas y la leishmaniasis (Osorio et al. 2008). La venta legal de alcaloides como antidepresivos, analgésicos, antitusivos, antihipertensivos, relajantes musculares y afrodisíacos, entre otros, reporta anualmente un mercado mundial de alrededor de 4000 millones de dólares americanos (Raskin et al. 2002).

**Polifenoles.** Se utilizan principalmente como antioxidantes (Guimaraes et al. 2010). Dado que el consumo de antioxidantes en la dieta diaria está asociado a una disminución del riesgo de desarrollar enfermedades crónicas como cáncer, diabetes tipo 2 y enfermedades cardiovasculares, existe un interés renovado en la producción de alimentos con contenido elevado de polifenoles y con mayor capacidad antioxidante (Faller & Fiahlo 2010). Entre las plantas de zonas áridas, el extracto de *Larrea tridentata* (Zygophyllaceae) fue utilizado comercialmente como antioxidante en los Estados Unidos entre 1943 y 1970 (Timmerman 1981). En la actualidad, el ácido nordihidroguayarático de esta especie se utiliza como antioxidante para el almacenamiento de caucho sintético y natural (Arteaga et al. 2005).

**Terpenoides.** Argentina produce y exporta resina de pino, de la cual se obtiene la trementina y colofonia (productos utilizados principalmente en la industria de pinturas y perfumería). *Grindelia chilensis* ha sido propuesta como un nuevo cultivo productor de resina con propiedades fisico-químicas similares a las de la resina de pino (Ravetta et al. 1996a). Esta especie arbustiva nativa del Monte y Patagonia ha sido sometida al proceso de domesticación que ha permitido aumentar el contenido de resina cruda de 14% (Ravetta et al. 1996 b) a 20% (Wassner & Ravetta 2005). Por lo general, los aceites esenciales son extraídos mediante arrastre por vapor y extracción supercrítica con dióxido de carbono. También pueden ser extraídos por cohobación (Lucchesi et al. 2007) o con solventes tradicionales, pero la adición de solventes contamina los alimentos o fragancias (Faborode & Favier 1996). Una limitación moderada en la disponibilidad

hídrica durante el cultivo de especies aromáticas favorece la acumulación de aceites esenciales en especies de Lamiaceae como la lavanda (*Lavandula* spp.; Palá-Paul et al. 2004), el tomillo (*Thymus* spp; Jordán et al. 2009), la salvia (*Salvia officinalis*; Bettaieb et al. 2009), la menta y el romero (*Mentha* spp. y *Rosmarinus officinalis*; Delfine et al. 2005). Argentina tiene aproximadamente 88000 ha cultivadas con especies aromáticas, la mitad de las cuales corresponden a cítricos para la extracción de aceite de limón en Tucumán. Un tercio de la superficie está cultivada con especies no cítricas, en especial coriandro, manzanilla y citronela, y la superficie restante corresponde al cultivo de pinos para la extracción de miera (Elechosa & Juárez 2003).

**Látex y gomas.** Las gomas de uso industrial o alimentario se obtienen principalmente de semillas o de exudados de especies arbóreas o arbustivas de leguminosas, en su mayoría nativas de zonas áridas. En algunos casos, las gomas están contenidas en el endosperma de la semilla; en otros, son exudadas de los troncos. Algas y bacterias también son fuentes de gomas comerciales (Whistler & BeMiller 1993). Las gomas de plantas superiores más utilizadas por la industria son la goma arábica (*Acacia senegal*) y la goma tragacanto (*Astragalus* spp.), ambas exudadas de troncos así como la goma guar (*Cyamopsis tetragonoloba*), contenida en la semilla. *Prosopis* y *Cercidium*, géneros de leguminosas nativas de Argentina, han sido reportados como fuente de gomas exudadas (Vilela & Ravetta 2005; Cerezo et al. 1969).

**Ceras.** La cera más valiosa y con punto de fusión más alto (85 °C) es la de carnauba, obtenida de una palmera brasileña (*Copernicia cerifera*, Arecaceae; Holloway & Jeffrey 2004). Dos arbustos perennes nativos del Desierto de Sonora producen ceras de alto valor comercial: la candelilla (*Euphorbia antisiphylitica*; Euphorbiaceae) y la jojoba (*Simmondsia chilensis*). Las ceras epicuticulares de candelilla se utilizan como impermeabilizantes, abrillantadores y en la industria cosmética y medicinal (Scora et al. 1995). La jojoba produce cera líquida en su semilla, con aplicaciones principalmente en la industria cosmética. Israel introdujo y domesticó la jojoba entre los años '60 y '80 (Benzioni 1995). En Argentina se

inició el cultivo de jojoba en 1976, con semillas provenientes de la Universidad de Arizona. Actualmente hay ~3500 ha cultivadas en La Rioja y Catamarca (Coates & Ayerza 2008). En 2005, Argentina exportó 1500 t de cera líquida de jojoba, por un valor de 9 millones de dólares. *Bulnesia retama* (retamo, Zygophyllaceae) especie nativa del Monte, fue utilizada en la primera mitad del siglo XX como fuente de cera, extrayéndose en forma similar a la que se utiliza para *Euphorbia* en México (Warth 1956). Al igual que la cera carnauba, la cera de retamo tiene un punto de fusión alto y elevado valor comercial. Sin embargo, su extracción no pudo ser continuada por el agotamiento de las poblaciones naturales que se cosecharon hasta reducir su densidad a niveles cuya explotación se tornó no rentable.

#### *Reemplazo de productos naturales por derivados del petróleo*

Durante el siglo XX, muchos productos naturales fueron reemplazados de manera parcial o total por derivados sintéticos del petróleo. Por ejemplo, la vainillina sintética (4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde) reemplazó al aromatizante natural obtenido de la orquídea *Vanilla planifolia* (Walton et al. 2003); los insecticidas sintéticos reemplazaron al aceite de citronella después de la Segunda Guerra Mundial (Gerberg & Novak 2007); los antioxidantes naturales (compuestos fenólicos) fueron reemplazados por antioxidantes sintéticos, como el butil-hidroxi-quinona (Jayathilakan et al. 2007). El fin de la era del petróleo plantea el desafío de reemplazar todos los productos sintéticos de los cuales dependen las industrias por productos de origen natural.

El desafío por el fin del petróleo incluye también la necesidad de reemplazar la energía provista por combustibles fósiles. En este contexto se ha propuesto que las plantas de zonas áridas podrían ser generadoras de varias formas de energía: aceites para biodiesel, leña, y resinas y látex para combustibles a través del cracking catalítico de los extractos (Boateng et al. 2009; Falasca et al. 2010; Hoffmann 1985; Wicke et al. en prensa, entre otros).

Sin embargo, estos esquemas de utilización de MS producidos en zonas semiáridas sólo contemplan la ventaja otorgada por la alta irradiancia de estas regiones y no su baja productividad, que sólo puede incrementarse con enormes subsidios de agua y nutrientes (McLaughlin 1985, entre otros). Así las posibilidades de los arbustos productores de MS parecen limitadas a una escala muy pequeña y local en áreas alejadas de los centros de producción de energía.

## CONCLUSIONES

Las plantas de zonas áridas han desarrollado una enorme diversidad de metabolitos secundarios debido a las presiones de selección y a las relaciones de disponibilidad de recursos. En los últimos 20 años, los estudios de química ecológica en zonas áridas han experimentado un notable incremento que ha permitido entender parte de los procesos que llevan a la producción y acumulación de metabolitos secundarios en plantas, sus roles y, más recientemente, sus efectos en las comunidades vegetales. El rol de los MS en la estructuración de los ecosistemas áridos es un área del conocimiento que debería mostrar grandes avances en los próximos años, en particular los estudios de procesos de movimiento de los metabolitos desde la planta al suelo, sus cambios químicos, su distribución espacial una vez incorporados al perfil, y su efecto sobre micro- y macroorganismos.

La química de los metabolitos secundarios y su potencial de aplicación industrial constituyen también áreas del conocimiento de exploración incipiente, sobre todo teniendo en cuenta el fin de la era del petróleo y la necesidad inminente de reemplazar productos derivados del petróleo por productos naturales. Debido a la baja productividad de los ecosistemas áridos parece improbable el uso masivo de los MS como combustibles, sin embargo, la gran diversidad química y el estímulo ambiental que resulta en altos índices de cosecha, genera una base sólida sobre la cual desarrollar cultivos específicos para zonas áridas y establecer una industria química verde, que complemente la producción extensiva habitual en estos ambientes.

## REFERENCIAS

- AHMED, R; ATM HOQUE & MK HOSSAIN. 2008. Allelopathic effects of leaf litters of *Eucalyptus camaldulensis* on some forest and agricultural crops. *J. For. Res.* **19**:19-24.
- ARTEAGA, S; A ANDRADE-CETTO & R CÁRDENAS. 2005. *Larrea tridentata* (Creosote bush), an abundant plant of Mexican and US-American deserts and its metabolite nordihydroguaiaretic acid. *J. Ethnopharmacol.* **98**:231-239.
- ÁVILA, JG; G MARTÍNEZ & JL MUÑOZ. 1999. In vitro antimicrobial activity of various plant extracts used by Purepecha against some enterobacteriaceae. *Int. J. Pharmacol.* **31**:61-64.
- BENZIONI, A. 1995. Jojoba domestication and commercialization in Israel. Pp. 231-264 en: Janick, J (ed.). *Horticultural Reviews*. Wiley Press, New York, EE.UU.
- BENZIONI, A & RL DUNSTONE. 1986. Jojoba: Adaptation to environmental stress and implications for domestication. *Q. Rev. Biol.* **61**:177-199.
- BETTAIEB, I; N ZAKHAMA; WA WANNES; ME KCHOUK & B MARZOUK. 2009. Water deficit effects on *Salvia officinalis* fatty acids and essential oils composition. *Sci. Hortic.* **120**:271-275.
- BLUM, A. 2009. Effective use of water (EUW) and not water-use efficiency (WUE) is the target of crop yield improvement under drought stress. *Field Crops Res.* **112**:119-123.
- BOATENG, AA; CA MULLEN; NM GOLDBERG; KB HICKS; CM MAMAN; ET AL. 2009. Energy-dense liquid fuel intermediates by pyrolysis of guayule (*Parthenium argentatum*) shrub and bagasse. *Fuel* **88**:2207-2215.
- BOROS, B; S JAKABOVÁ; Á DORNYEI; G HORVATH; Z PLUHAR; ET AL. En prensa. Determination of polyphenolic compounds by liquid chromatography-mass spectrometry in *Thymus* species. *J. Chromatogr.*
- BROWN, SA. 1961. Chemistry of lignification. *Science* **134**:305-313.
- BRYANT, JP; FS CHAPIN III & DR KLEIN. 1983. Carbon/nutrient balance of boreal plants in relation to vertebrate herbivory. *Oikos* **40**:357-368.
- CAZÓN, AM; DE VIANA & JC GIANELLO. 2002. Comparación del efecto fitotóxico de aleloquímicos de *Baccharis boliviensis* (Asteraceae) en la germinación de *Trichocereus pasacana* (Cactaceae). *Ecol. Austral* **12**:73-78.
- CARRERA, A; M MAZZARINO; MB BERTILLER; H. DEL VALLE & E MARTINEZ-CARRETERO. 2009. Plant impacts on nitrogen and carbon cycling in the Monte Phytogeographical Province, Argentina. *J. Arid Environ.* **73**:192-201.
- CEREZO, AS; M STACEY & JM WEBBER. 1969. Some structural studies of brea gum (an exudate from *Cercidium australe* jnhst.). *Carbohydrate Research* **9**:505-517.
- CÉSPEDES, CL; JC MARÍN; M DOMÍNGUEZ; LG ÁVILA & B SERRATO. 2006. Plant growth inhibitory activities by secondary metabolites isolated from Latin American flora. *Advances in Phytomedicine* **2**:373-410.
- COATES, W & R AYERZA. 2008. Supplemental pollination-increasing jojoba (*Simmondsia chinensis* L. [Schneider]) seed yields in the Arid Chaco environment. *Ind. Crops Prod.* **27**:364-370.
- COLEY, PC; BRYANT JP & FS CHAPIN III. 1985. Resource availability and plant antiherbivore defense. *Science* **230**:895-900.
- DAN-JU, Z; J ZHANG; Y WAN-QIN & W FU-ZHONG. 2010. Potential allelopathic effect of *Eucalyptus grandis* across a range of plantation ages. *Ecol. Res.* **25**:13-23.
- DELFINO, S; F LORETO; P PINELLI; R TOGNETTI & A ALVINO. 2005. Isoprenoids content and photosynthetic limitations in rosemary and spearmint plants under water stress. *Agric. Ecosyst. Environ.* **106**: 243-252.
- DOBSON, HEM & G BERGSTROM. 2000. The ecology and the evolution of pollen odours. *Plant Syst. Evol.* **222**:63-87.
- DOBSON, HEM. 1994. Floral volatiles in insect biology. Pp. 47-81 en: Bernays, EA (ed.). *Insect-plant interactions*. Boca Raton: CRC Press.
- DORNING, M & D CIPOLLINI. 2006. Leaf and root exudates of invasive shrub, *Lonicera maackii*, inhibit seed germination of three herbs with no autotoxic effects. *Plant Ecol.* **184**:287-296.
- EHLERINGER, JR & CS COOK. 1990. Characteristics of *Encelia* species differing in leaf reflectance and transpiration rate under common garden conditions. *Oecologia* **82**:484-489.
- ELECHOSA, MA & MA JUÁREZ. 2003. Las Plantas Aromáticas y sus Aceites Esenciales. *IDIA XXI* **5**:60-68
- ESCUDERO, A; MJ ALBERT; JM PITTA & F PÉREZ-GARCÍA. 2000. Inhibitory effects of *Artemesia herba-alba* on the germination of the gypsophyte *Helianthemum squamatum*. *Plant Ecol.* **148**:71-80.
- ESPINOSA-GARCÍA, FJ; E MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ & A QUIROZ-FLORES. 2008. Allelopathic potential of *Eucalyptus* spp plantations on germination and early growth of annual crops. *Allelopathy J.* **21**: 25-38.
- FACCHINI, PJ. 1999. Plant secondary metabolism: out of the evolutionary abyss. *Trends Plant Sci.* **4**:382-384.



- FABORODE, MO & JF FAVIER. 1996. Identification and significance of the oil-point in seed-oil expression. *Journal of Agricultural Engineering Research* **65**:335-345.
- FALASCA, SL; N FLORES; MC LAMAS; SM CARBALLO & A ANSCHAU. 2010. *Crambe abyssinica*: An almost unknown crop with a promissory future to produce biodiesel in Argentina. *International Journal of Hydrogen Energy* **35**:5808-5812.
- FERNÁNDEZ, C; B LLELONG; B VILA; JP MEVY; C ROBLES; ET AL. 2006. Potential allelopathic effect of *Pinus halepensis* in the secondary succession, an experimental approach. *Chemoecology* **16**:97-105.
- FERNÁNDEZ, C; Y MONNIER; E ORMEÑO; V BALDE; S GREFF; ET AL. 2009. Variations in Allelochemical Composition of Leachates of Different Organs and Maturity Stages of *Pinus halepensis*. *J Chem Ecol.* **35**:970-979.
- FALLER, ALK & E FIALHO. 2010. Polyphenol content and antioxidant capacity in organic and conventional plant foods. *J. Food Compos. Anal.* **23**:561-568.
- GERBERG, EJ & RJ NOVAK. 2007. Considerations on the use of botanically-derived repellent products. En: Debboun, M; S Frances & D Strickman (eds.). *Insect Repellents: Principles, Methods and Uses*. CRC Press, Boca Raton.
- GOTTLIEB, OR. 1990. Phytochemicals: differentiation and function. *Phytochemistry* **29**:1715-1724.
- GUIMARÃES, R; MJ SOUSA & ICFR FERREIRA. 2010. Contribution of essential oils and phenolics to the antioxidant properties of aromatic plants. *Ind. Crops Prod.* **32**:152-156.
- HASSIOTIS, CN. 2010. Chemical compounds and essential oil release through decomposition process from *Lavandula stoechas* in Mediterranean region. *Biochem. Syst. Ecol.* **38**:493-501.
- HARBONE, JB. 1999. Classes and functions of secondary products. Pp. 1-25 en: Walton, NJ & DE Brown (eds.). *Chemicals from Plants, Perspectives on Secondary Plant Products*. Imperial College Press. UK.
- HARTMANN, T. 1991. Alkaloids. En: Rosenthal, GA & MR Berenbaum (eds.). *Herbivores*. 2nd edition. Academic Press: San Diego. EE.UU.
- HARTMANN, T. 2007. From waste products to ecochemicals: Fifty years research of plant secondary metabolism. *Phytochemistry* **68**:2831-2846.
- HATTENSCHWILER, S & PM VITOUSEK. 2000. The role of polyphenols in terrestrial ecosystem nutrient cycling. *Tree* **15**:238-243.
- HERMS, DA & WJ MATTSON. 1992. The dilemma of plants: to grow or defend. *Q. Rev. Biol.* **67**:283-335.
- HOLLOWAY, PJ & CE JEFFREE. 2004. Secondary Products. Epicuticular Waxes. *Encyclopedia of Applied Plant Sciences* 1190-1204.
- HOFFMANN, JJ. 1985. Resinous plants as an economic alternative to bioenergy plantations. *Energy* **10**: 1139-1143.
- JASSO DE RODRÍGUEZ, D; JL ANGULO-SÁNCHEZ; H DÍAZ-SOLÍS & R RODRÍGUEZ-GARCÍA. 2002. Rubber yield and guayule populations' attributes in naturally reestablished wild stands in México. *Ind. Crops Prod.* **15**:213-220.
- JAYATHILAKAN, K; GK SHARMA; K RADHAKRISHNA & AS BAWA. 2007. Antioxidant potential of synthetic and natural antioxidants and its effect on warmed-over-flavour in different species of meat. *Food Chemistry* **105**:908-916.
- JEFFERSON, LV & M PENNACCHIO. 2003. Allelopathic effects of foliage extracts from four *Chenopodiaceae* species on seed germination. *J. Arid Environ.* **55**: 275-285.
- JORDÁN, MJ; RM MARTÍNEZ; C MARTÍNEZ; I MOÑINO & JA SOTOMAYOR. 2009. Polyphenolic extract and essential oil quality of *Thymus zygis* ssp. *gracilis* shrubs cultivated under different watering levels. *Ind. Crops Prod.* **29**:145-153.
- KAKANI, VG; KR REDDY; D ZHAO & K SAILAJA. 2003. Field crop responses to ultraviolet-B radiation: a review. *Agr. Forest Meteorol.* **120**:191-218
- KESZEI, CL; RC BRUBAKER; T KOLLNER; J DEGENHARDT & WJ FOLEY. 2010. Functional and evolutionary relationships between terpene synthases from Australian Myrtaceae. *Phytochemistry* **71**:844-852.
- KLEIN, JD; S COHEN & Y HEBBE. 2000. Seasonal variation in rooting ability of myrtle (*Myrtus communis* L.) cuttings. *Sci Horticult.* **83**:71-76.
- LANGENHEIM, JH. 2003. *Plant Resins: Chemistry, Ecology and Ethnobotany*. Timber Press, Portland, OR. Pp. 586.
- LOOMIS, WE. 1932. Growth-differentiation balance vs. carbohydrate-nitrogen ratio. *Proceedings of the American Society for Horticultural Science* **29**: 240-245.
- LUCCHESI, ME; J SMADJA; S BRADSHAW; W LOUW & F CHEMAT. 2007. Solvent free microwave extraction of *Elletaria cardamomum* L.: A multivariate study of a new technique for the extraction of essential oil. *J. Food Eng.* **79**:1079-1086.
- MACÍAS, FA; JMG MOLLINILLO; RM VARELLA & JCG GALINDO. 2007. Allelopathy-a natural alternative for weed control. *Pest Management Science* **63**: 327-348.
- MACKOVÁ, J; M VASKOVÁ; P MACEK; M HRONKOVÁ; L SCHREIBER; ET AL. En prensa. Plant response to drought stress simulated by ABA application:

- Changes in chemical composition of cuticular waxes. *Env. Exp. Bot.*
- MARTIN, D; D THOLL; J GERSHENZON & J BOHLMANN. 2002. Methyl jasmonate induces traumatic resin ducts, terpenoid resin biosynthesis, and terpenoid accumulation in developing xylem of Norway spruce stems. *Plant Physiol.* **129**:1003-1018.
- McClougherty, CA. 1983. Soluble polyphenols and carbohydrates in throughfall and leaf litter decomposition. *Acta Oecol.* **4**:375-385.
- MÜLLER, C & M RIEDERER. 2005. Plant surface proprieties in chemical ecology. *J. Chem. Ecol.* **31**: 2621-2651.
- OSORIO, EJ; S ROBLEDÓ & J BASTIDA. 2008. Alkaloids with Antiprotozoal Activity. *The Alkaloids: Chemistry and Biology* **66**:113-190.
- PALÁ-PAÚL, J; JJ BROPHY; RJ GOLDSACK & B FONTANIELLA. 2004. Analysis of the volatile components of *Lavandula canariensis* (L.) Mill., a Canary Islands endemic species, growing in Australia. *Biochem. Sys. Ecol.* **32**:55-62.
- PANTER, KE; DR GARDNER; ST LEE; JA PFISTER; MH RALPHS; ET AL. 2007. Important poisonous plants of the United States. Pp. 825-866 en: Ramesh C. Gupta (ed). *Veterinary Toxicology*. Capítulo 66. Elsevier Science Publishers-Amsterdam. The Netherlands.
- PELLETIER, SW. 1983. The nature and definition of an alkaloid. *Chem. Biol. Perspect.* **1**:1-31.
- PISTELLI, L. 2002. Secondary Metabolites of Genus *Astragalus*: Structure and Biological Activity. Pp. 443-545 en: Rahman, AU (ed.). *Studies in Natural Products Chemistry*. Elsevier Science Publishers-Amsterdam, The Netherlands. Vol. 27.
- RASKIN, I; D RIBNICKY; S KOMARNYTSKY; N ILIC; A POULEV; ET AL. 2002. Plants and human health in the twenty-first Century. *Trends Biotechnol.* **20**: 522-531.
- RAVETTA, D; F GOFFMAN; E PAGANO & S MCLAUGHLIN. 1996a. *Grindelia chilensis* resin and biomass production in its native environments. *Ind. Crops Prod.* **5**:235-238.
- RAVETTA, D; A ANOUTI & S MCLAUGHLIN. 1996b. Resin production of *Grindelia* accessions under cultivation. *Ind. Crops Prod.* **5**:197-201.
- RAVETTA, DA; DF WASSNER & A VILELA. 2002. Changes in physical and chemical properties of the soil underneath terpene-producing shrubs in eastern Patagonia. The effect of precipitation events on the production and transport of resin to the soil. *87th Annual Meeting of the Ecological Society of America and the 14th Annual International Conference of the Society for Ecological Restoration*. Tucson, Arizona, EE.UU.
- RAVETTA, DA & A SORIANO. 1998. Alternatives for the development of new industrial crops for Patagonia. *Ecol. Austral* **8**:297-307.
- RAY, DT; TA COFFELT & DA DIERIG. 2005. Breeding guayule for commercial production. *Ind. Crops Prod.* **22**:15-25.
- RAZAVI, SM. 2011. Plant coumarins as allelopathic agents. *International. J. Biol. Chem.* **5**:86-90.
- REZNIK, H. 1960. Vergleichende biochemie der phenylpropane. *Ergebnisseder Biologie* **23**:14-46.
- RICE, EL. 1974. *Allelopathy*. Academic Press, New York. Pp. 353.
- ROZEMA, J; LO BJORN; JF BORNMAN; A GABERSCIK; DP HADER; ET AL. 2002. The role of UV-B radiation in aquatic and terrestrial ecosystems - an experimental and functional analysis of the evolution of UV-absorbing compounds. *J. Photochem. Photobiol. Biol.* **66**:2-12.
- SCHOFIELD, JA; AE HAGERMAN & A HAROLD. 1998. Loss of tannins and other phenolics from willow leaf litter. *J. Chem. Ecol.* **24**:1409-1421.
- SCORA, GA; A MUKHTAR & RW SCORA. 1995. Epicuticular hydrocarbons of candelilla (*Euphorbia antisiphylitica*) from three different geographical areas. *Ind. Crops Prod.* **4**:179-184.
- SHAN, B; YZ CAI; M SUN & H CORKE. 2005. Antioxidant capacity of 26 spice extracts and characterization of their phenolic constituents. *J. Agric. Food Chem.* **53**:7749.
- SILVESTRE, A & A GANDINI. 2008. Terpenes: Major Sources, Properties and Applications. Pp. 17-38 en: *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Mohamed, NB & A Gandini (eds.). Elsevier Ltd.
- TANGPAKDEE, J; Y TANAKA; K OGURA; T KOYAMA; R WITTSUVANNAKUL; ET AL. 1997. Rubber formation by fresh bottom fraction of *Hevea* Latex. *Phytochemistry* **45**:269-274.
- THÉVENOT, M; MF DIGNAC & C RUMPEL. 2010. Fate of lignins in soils: a review. *Soil Biol. Biochem.* **42**: 1200-1211.
- TIMMERMANN, B. 1981. Larrea: potential uses. Pp. 240-241 en: *Larrea*. Campos, L; J Mabry & T Fernández (eds.). CONACYT, México.
- TORRES, P; JG ÁVILA; A ROMO DE VIVAR; AM GARCÍA; JC MARÍN; ET AL. 2003. Antioxidant and Insect growth regulatory activities of Stilbenes and extracts from *Yucca periculosa*. *Phytochemistry* **64**: 463-473.
- TUOMI, J; P NIEMELA; FS CHAPIN III; JP BRYANT & S SIREN. 1988. *Defensive responses of trees in relation to their carbon/nutrient balance. Mechanisms of woody plant defenses against insects. Search for pattern*. Springer-Verlag, New York.

- TURK, MA & AM TAWAHA. 2003. Allelopathic effects of black mustard (*Brassica nigra* L.) on germination and growth of wild oat (*Avena fatua* L.). *Crop protection* **22**:673-677.
- VILELA, A & D RAVETTA. 2005. Gum exudation in South-American species of *Prosopis* L. (Mimosaceae). *J. ARID ENVIRON.* **60**:389-395.
- VOKOU, D; P DOUVLI; GJ BLIONIS & JM HALLEY. 2003. Effects of monoterpenoids, acting alone or in pairs, on seed germination and subsequent seedling growth. *J. Chem. Ecol.* **29**:2281-2301.
- WALTON, NJ; MJ MAYER & A NARBAD. 2003. Vanillin. *Phytochemistry* **63**:505-515.
- WARTH, AH. 1956. *The Chemistry and Technology of Waxes*. 2nd Edition. Reinhold Publishing Corporation, New York. EE.UU.
- WASSNER, D & D RAVETTA. 2005. Temperature effects on leaf properties, resin content, and composition in *Grindelia chiloensis* (Asteraceae). *Ind. Crops Prod.* **21**:155-163.
- WATERMAN, PG. 1998. Alkaloid Chemosystematics. Pp. 537-565 en: *The Alkaloids: Chemistry and Biology*. Volume 50. Cordell, GA (ed.). Elsevier.
- WARDLE, DA. 2002. *Communities and Ecosystems. Linking the Aboveground and Belowground Components*. Princeton University Press.
- WELKER, DA & S FURUYA. 2008. Surface structure of leaves in heat tolerant plants. *J. Agron. Crop Sci.* **173**:279-288.
- WHISTLER, RL. 1993. Exudate gums. En: Whistler, RL & JN Bemiller (eds.). *Industrial gums: Polysaccharides and their derivatives*. San Diego: Academic Press.
- WHISTLER, R & J BEMILLER. 1993. *Industrials Gums: Polysaccharides and their derivatives*. 3<sup>a</sup> edition. Academic Press. San Diego. EE.UU.
- WICKE, B; E SMEETS; H WATSON & A FAAIJ. En prensa. The current bioenergy production potential of semi-arid and arid regions in sub-Saharan Africa. *Biomass and Bioenergy* **XXX**:1-14.
- XIAO, HL; SL PENG; JM MO; ZQ CHEN & JR WU. 2007. Relationships between the allelopathy and nutrients content in plant and soil. *Allelopathy J.* **19**:297-310.
- ZAVALA, JA & DA RAVETTA. 2001. The effect of irrigation regime on biomass and resin production in *Grindelia chiloensis*. *Field Crop Res.* **69**:227-236.
- ZAVALA, JA & DA RAVETTA. 2002. The effect of solar UV-B radiation on terpenes and biomass production in *Grindelia chiloensis* (Asteraceae), a woody perennial of Patagonia, Argentina. *Plant Ecol.* **161**:185-191.
- ZHANG, WJ & LO BJORN. 2009. The effect of ultraviolet radiation on the accumulation of medicinal compounds in plants. *Fitoterapia* **80**:207-218.