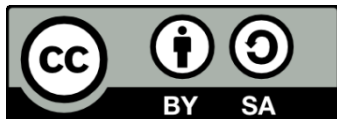




Δευτερογενείς μεταβολίτες: βιοσυνθετικές οδοί και βιολογικός ρόλος

Ενότητα 3: Φαινολικές ενώσεις

Αικατερίνη Καραμανώλη
Τμήμα Γεωπονίας



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.





Φαινολικές ενώσεις



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ
2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Περιεχόμενα ενότητας (1)

1. Φαινολικές ενώσεις.
2. Βιοσύνθεση φαινολικών ενώσεων.
3. Αμμώνιο-λυάση της φαινυλαλανίνης.
4. Λιγνίνη.
5. Κουμαρίνες.
6. Φλαβονοειδή.
7. Χρωστικές των φυτών.



Περιεχόμενα ενότητας (2)

8. Ανθοκυανίνες.
9. Ο βιολογικός ρόλος των φλαβονοειδών.
10. Τανίνες.
11. Βιολογικός ρόλος τανινών.
11. Ρύθμιση μεταβολισμού φαινολών.
12. Φωτοπροστασία ή χημική άμυνα;
13. Ο κύκλος των φαινολών.
14. Οι φυτικές πολυφαινόλες στον άνθρωπο.



Φαινολικές ενώσεις (1)



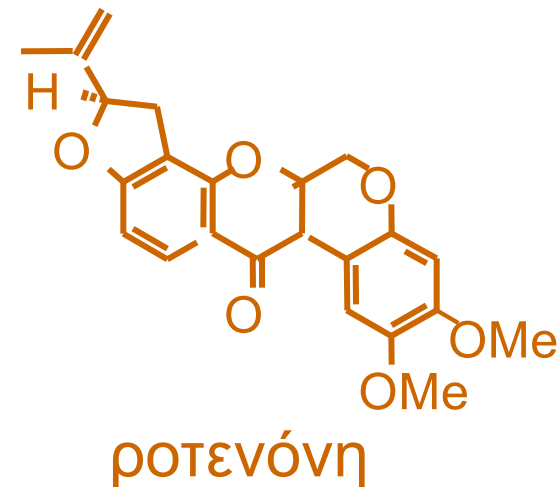
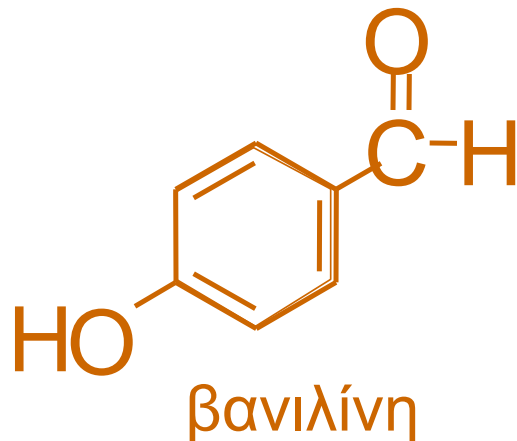
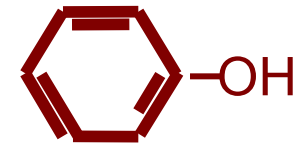
Δευτερογενείς μεταβολίτες: Βιοσυνθετικές οδοί και βιολογικός ρόλος

Τμήμα Γεωπονίας



Φαινολικές ενώσεις (2)

Οργανικές ενώσεις που περιέχουν ένα ιόν υδροξυλίου συνδεδεμένο σε αρωματικό δακτύλιο.



Φαινολικές ενώσεις (3)

Ο ανθρακικός τους σκελετός περιλαμβάνει έναν ή περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους με ένα ή περισσότερα υδροξύλια (OH) συνδεδεμένο(-ους) με άλλους υποκατάστατες και διακρίνονται σε 15 βασικές κατηγορίες ανάλογα με τη χημική τους δομή.



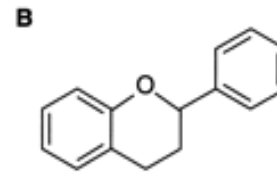
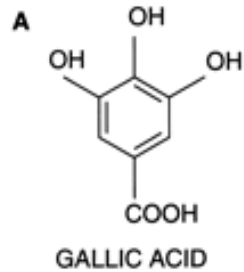
Φαινολικές ενώσεις (4)

Φαινυλπροπανοειδή: φαινολικές ενώσεις, όπου ο αρωματικός δακτύλιος είναι συνδεδεμένος με αλυσίδα τριών ατόμων άνθρακα: παράγωγα υδροξυκινναμικού οξέος, κουμαρίνες και φλαβονοειδή, στιλβένια, μονολιγνόλες, κ.λπ.



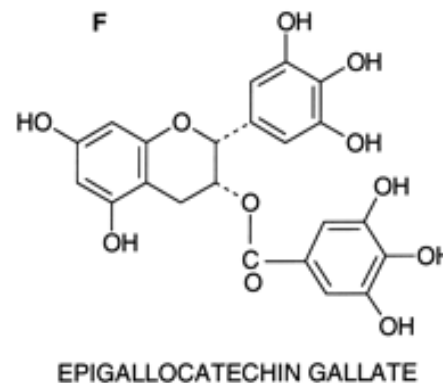
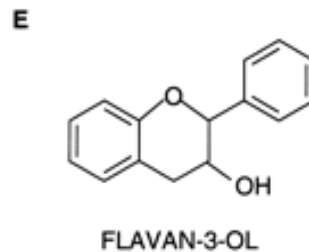
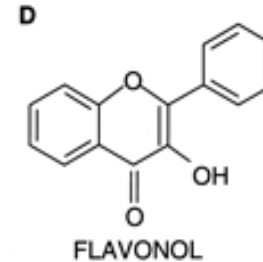
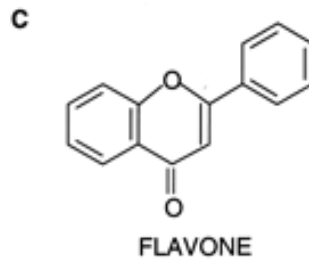
Φαινολικές ενώσεις (5)

ανθρακικός σκελετός
 C_6-C_1



BASIC STRUCTURE OF FLAVONOIDS

ανθρακικός σκελετός
 $C_6-C_3-C_6$



Φαινολικές ενώσεις (6)

Αριθμός ατόμων άνθρακα	Τύπος ανθρακικού σκελετού	Κατηγορία ενώσεων	εκπρόσωπος
6	C6	απλές φαινόλες	υδροκινόνη, κατεχόλη
7	C6-C1	Φαινολικά οξέα παράγωγα υδροξυβενζοϊκού	4- υδροξυβενζοϊκό
8	C6-C2	ακετοφαινόλες	4- υδροξυακετοφαινόλη φαινυλακετικό οξύ
→ 9	C6-C3	παράγωγα υδροξικιναμικού οξέος φαινυλπροπανίου κουμαρίνες	καφεϊκό ευγενόλη εσκουλετίνη

Καραμπουρνιώτης, 2003



Φαινολικές ενώσεις (7)

Αριθμός ατόμων άνθρακα	Τύπος ανθρακικού σκελετού	Κατηγορία ενώσεων	εκπρόσωπος
10	C6-C4	ναφθακινόνες	γιουγκλόνη
13	C6-C1-C6	ξανθόνες	ματζιφερίνη
14	C6-C2- C6	στιλβένια ανθροκινόνες	εμοντίνη, ρεσβερατρόλη
15	C6-C3-C6	Φλαβανοειδή, ισοφλαβονοειδή	κερκετίνη

Καραμπουρνιώτης, 2003



Φαινολικές ενώσεις (8)

Αριθμός ατόμων άνθρακα	Τύπος ανθρακικού σκελετού	Κατηγορία ενώσεων	εκπρόσωπος
18	(C6-C3)2	λιγνάνες	πινορεσινόλη
30	(C6-C3 - C6)2	διφλαβανοειδή	αμεντοφλαβόνη
n	(C6-C1) _n :Glc	υδρολυόμενες τανίνες	γαλλοτανίνες
n	(C6-C3) _n	λιγνίνες	πολυμερή γουαϊκόλης
n	(C6-C3- C6) _n	συμπυκνωμένες τανίνες	πολυμερή κατεχίνης

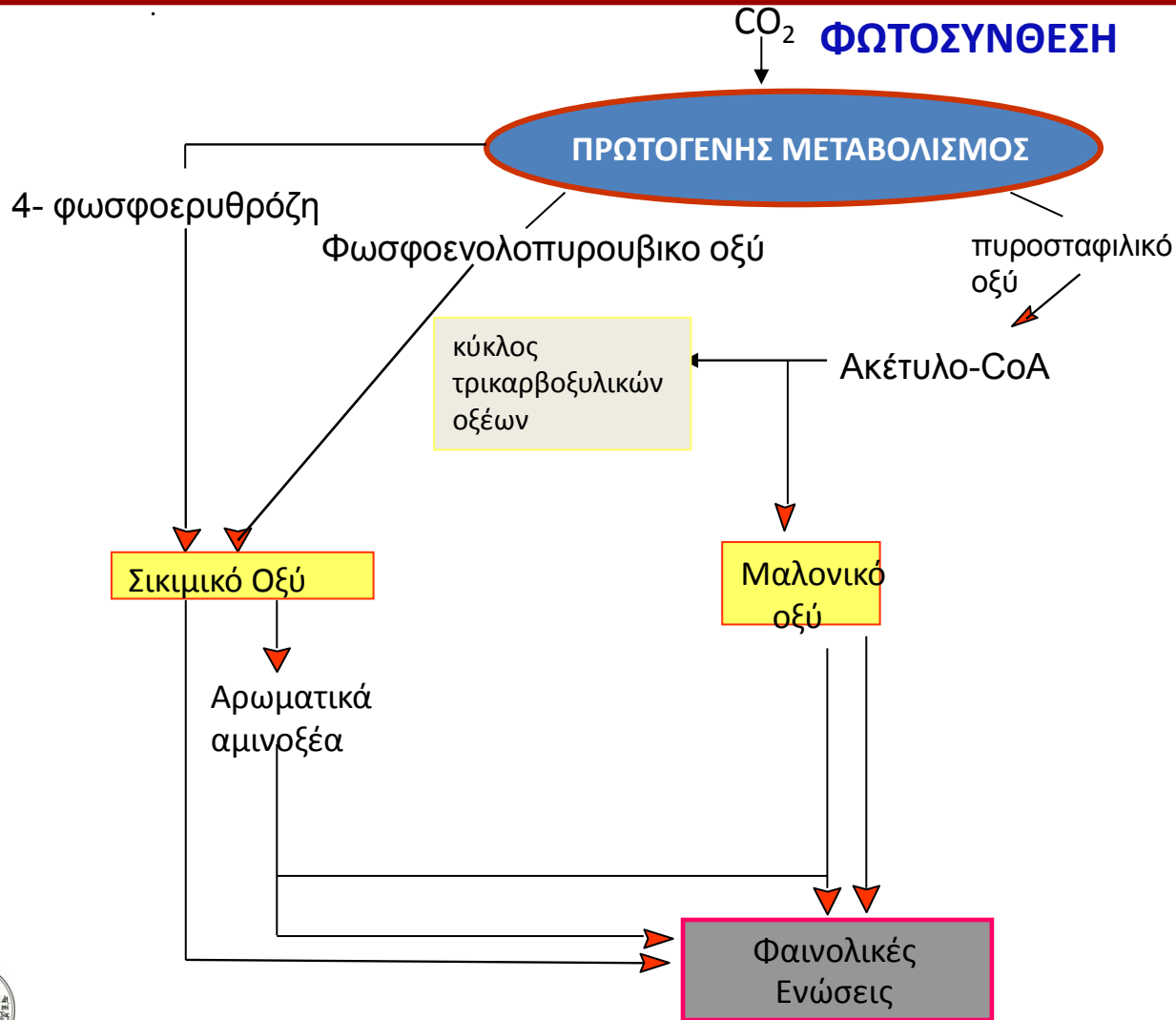
Καραμπουρνιώτης, 2003

Δευτερογενείς μεταβολίτες: Βιοσυνθετικές οδοί και βιολογικός ρόλος

Τμήμα Γεωπονίας



Βιοσύνθεση φαινολικών ενώσεων



Δευτερογενείς μεταβολίτες: Βιοσυνθετικές οδοί και βιολογικός ρόλος

Τμήμα Γεωπονίας



Βιοσυνθετική οδός σικιμικού οξέος (1)

- Περισσότερο διαδεδομένη στα ανώτερα φυτά από άλλες οδούς (π.χ. δέσμευση N).
- 20% του άνθρακα (C) που προσλαμβάνεται από τα φυτά σε κανονικές συνθήκες μεταβολίζεται μέσω της οδού του σικιμικού οξέος.



Βιοσυνθετική οδός σικιμικού οξέος (2)

4 P-ερυθρόζη
(οδός P- πεντοζών)

φωσφοενουλοπυροσταφυλικό οξύ
(γλυκόλυση)

οδός σικιμικού οξέος

οδός μαλονικού οξέος

ακετυλο-CoA

φαινυλαλανίνη

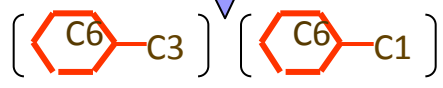


κινναμικό οξύ



γαλλικό οξύ

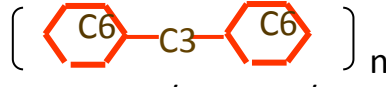
υδρολυώμενες
ταννίνες



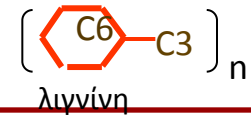
απλές φαινόλες



φλαβονοειδή



συμπυκνωμένες ταννίνες



λιγνίνη

διάφορα φαινολικά

Δευτερογενείς μεταβολίτες: Βιοσυνθετικές οδοί και βιολογικός ρόλος



Βιοσυνθετική οδός σικιμικού οξέος (3)

οδός σικιμικού οξέος

φαινυλαλανίνη (C₆-C₃)

κινναμικό οξύ (C₆-C₃)

γαλλικό οξύ

υδατοδιαλυτές
ταννίνες

(C₆-C₃) (C₆-C₁)

απλές φαινόλες

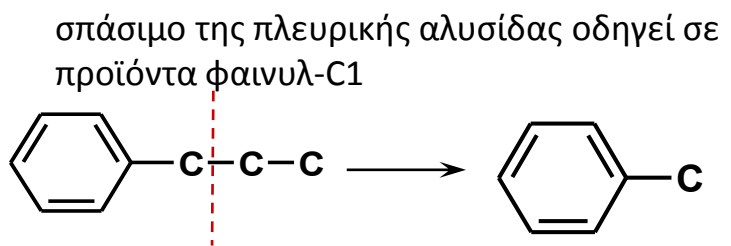
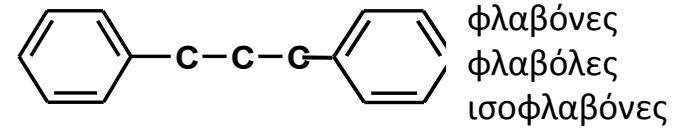
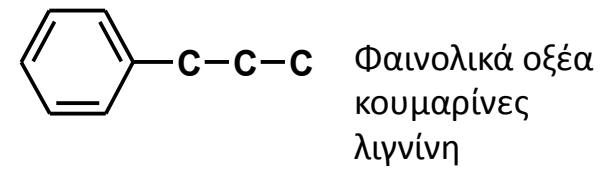
(C₆-C₃)_n
λιγνίνη

(C₆-C₃-C₆)

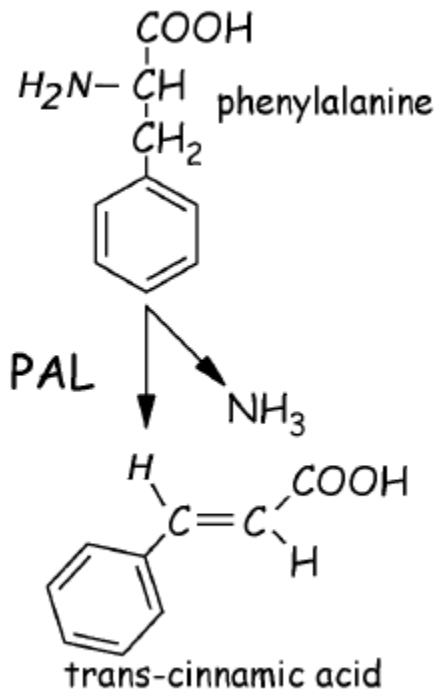
φλαβονοειδή

(C₆-C₃-C₆)_n

Φαινυλπροπανοειδή (φαινυλ(C₆) προπαν(C₃))



Αμμώνιο-λυάση της φαινυλαλανίνης, PAL (1)



Είναι το ένζυμο πύλη για τη σύνθεση
φλαβονειδών-κουμαρινών – λιγνίνης.

Υπερ-έκφραση στα κύτταρα που συμμετέχουν
στο μηχανισμό άμυνας.

Περιορισμένη έκφραση στα άλλα κύτταρα

Η έκφραση των απαραίτητων γονιδίων
επάγεται από μηχανικό τραύμα, UV
ακτινοβολία, χαμηλές T, χαμηλή συγκέντρωση
θρεπτικών στοιχείων [N], [P], [Fe], παθογόνα
και φυτοφάγα.

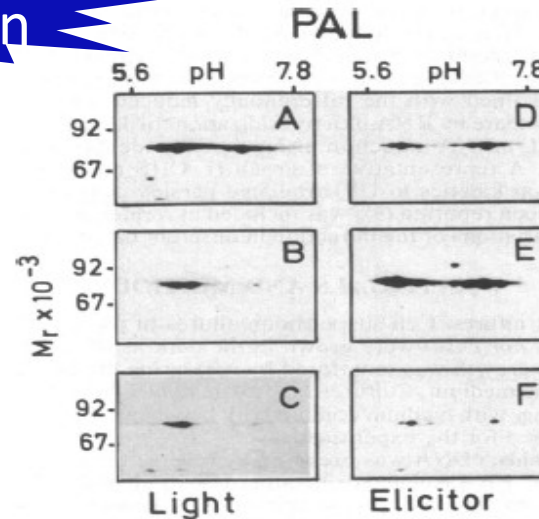


καταπόνηση



Αμμώνιο-λυάση της φαινυλαλανίνης, PAL (2)

καταπόνηση



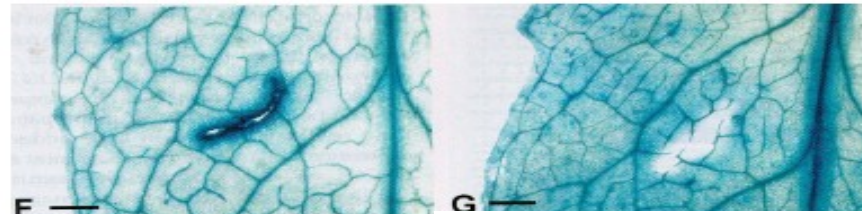
Πηγή: Kuhn et al, 1983

FIG. 2. Comparison of UV light-induced and elicitor (fungus cell wall) -induced enzyme subunits obtained with PAL-specific antisera. Corresponding sections from fluorograms of two-dimensional gels are shown in each panel. Different absolute amounts of radioactivity were applied to each gel, depending on the availability of labeled material. Proteins were labeled in vivo (A, D) or in vitro, using either total poly(A)+ mRNA (B, E) or RNA that had been hybrid-selected with pcPAL or pc4CL (C, F). Samples were taken 6 hr (light) and 3 hr (elicitor) after induction.



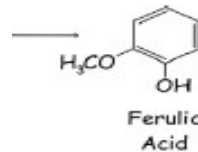
Έκφραση PAL/C4H μετά από τραυματισμό

καταπόνηση

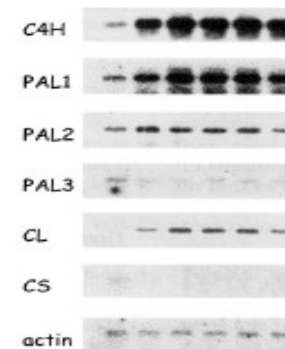


48 h μετά
τραυματισμό

αμέσως μετά
τραυματισμό



RNA gel blot of
Arabidopsis leaf
RNA fractions



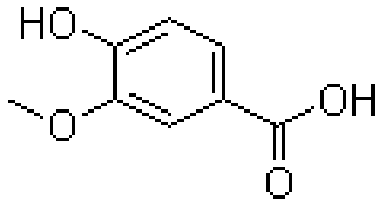
Πηγή: Bell-Lelong et al, 1997



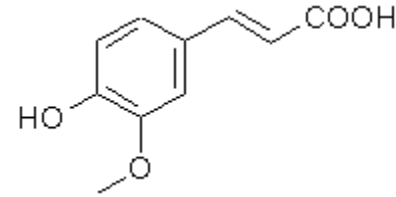
Κατηγορίες φαινολικών ουσιών

Φαινολικά οξέα

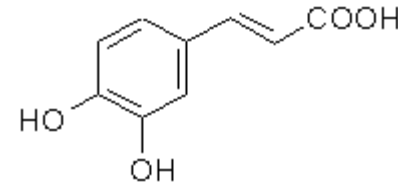
C6-C3



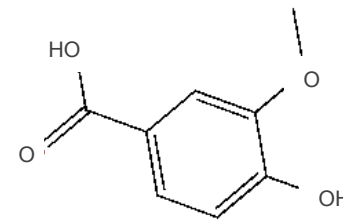
φερουλικό οξύ



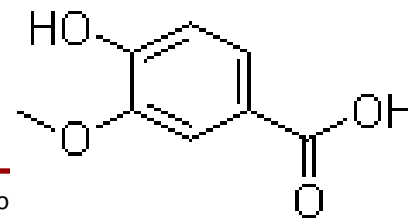
καφεϊκό οξύ



βανιλικό οξύ



π-κουμαρικό οξύ



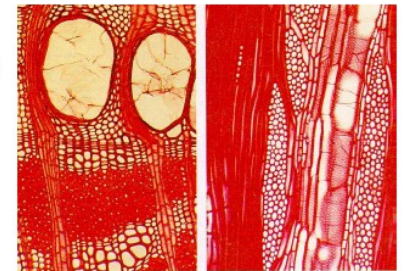
Δευτερογενείς μεταβολίτες: Βιοσυνθετικές οδο

Τμήμα Γεωπονίας

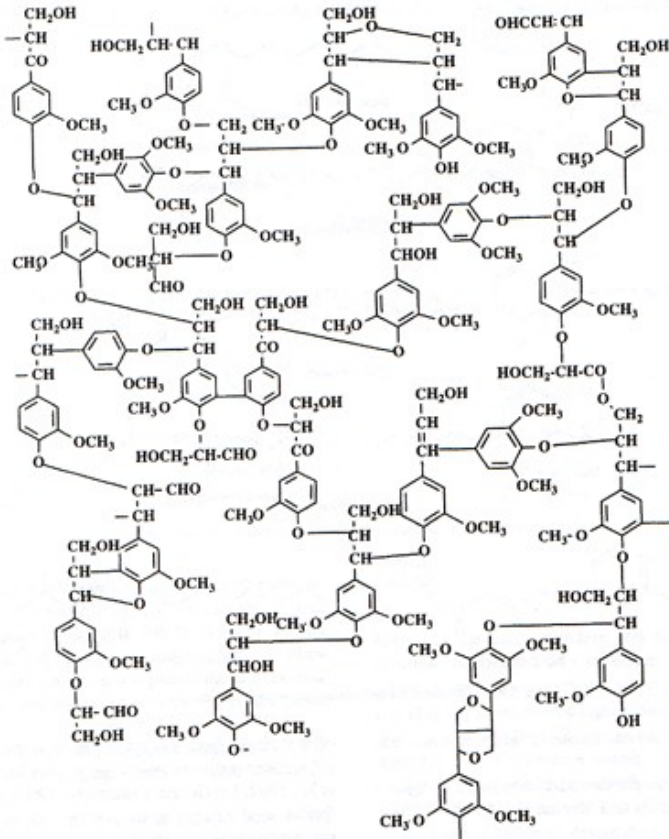


Λιγνίνη (1)

- Άμορφη πολυμερής φαινολική ένωση προερχόμενη κυρίως από C₆-C₃ φαινυλπροπανοειδείς υπομονάδες, (MB >15000) διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα από την προέλευσή του:
 - γυμνόσπερμα,
 - δικότυλα αγγειόσπερμα.
 - μονοκότυλα αγγειόσπερμα.
- Το πλέον διαδεδομένο φαινολικό φυσικό προϊόν στα ανώτερα φυτά, αποτελεί το 1/3 των φυτικών ιστών.



Λιγνίνη (2)



- Δύσκολα απομονώνεται και διασπάται χημικά.
- Προκαλεί ενίσχυση κυτταρικών τοιχωμάτων, διευκόλυνση κίνησης νερού, προστασία πολυσακχαριτών τοιχώματος.
- Αποτελεί βασική γραμμή άμυνας για παθογόνα, έντομα, φυτοφάγα.

Πηγή: Seigler, 1998. Plant secondary metabolism



Λιγνίνη (3)

- Βρίσκεται σε όλα τα φυτά, κυρίως μεταξύ των κυττάρων αλλά και ανάμεσα στα κυτταρικά τοιχώματα.
- Είναι το πλέον σημαντικό / άφθονο συστατικό στα χερσαία φυτά μετά την κυτταρίνη.
- Προσδίδει στα πράσινα λαχανικά την τραγανότητα και είναι συστατικό των ινών.



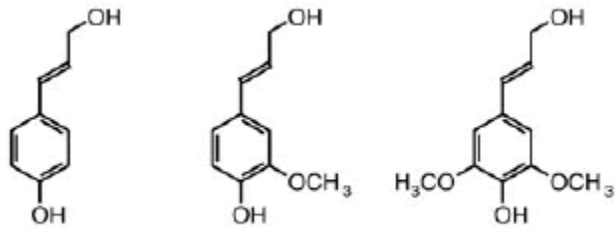
Λιγνίνη (4)

- Σχεδόν το 1/3 σε όλους τους φυτικούς ιστούς.
- Διαφέρει από είδος σε είδος.
- Σχηματίζει πολύπλοκους δεσμούς με υδατάνθρακες στο ξύλο.
- Συμμετέχει στη ρύθμιση μετακίνησης της υγρής φάσης στα φυτά προστατεύοντας τα κυτταρικά τοιχώματα από κατάρρευση και ρυθμίζοντας τη ροή των υγρών.

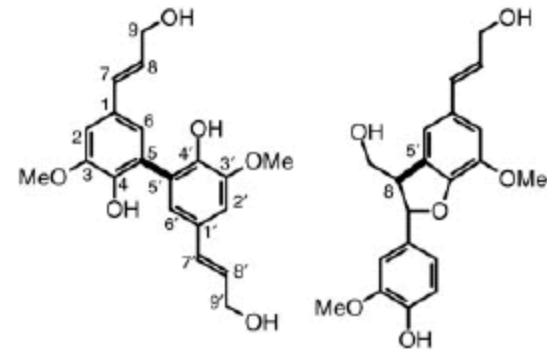


Λιγνίνη - λιγνινοποίηση

Το πλέον διαδεδομένο φαινολικό φυσικό προϊόν στα ανώτερα φυτά.



μονολιγνόνες



διμερή

Διαδικασία λιγνινοποίησης

1. Μοντέλο τυχαίας σύζευξης, 1971
2. Μοντέλο οδηγού πρωτεΐνης (dirigent protein model), 1997

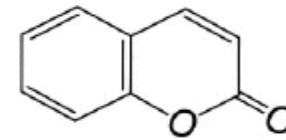
Δευτερογενείς μεταβολίτες: Βιοσυνθετικές οδοί και βιολογικός ρόλος

Τμήμα Γεωπονίας

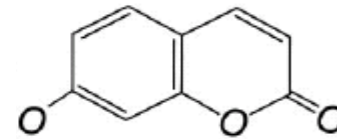


Κουμαρίνες (1)

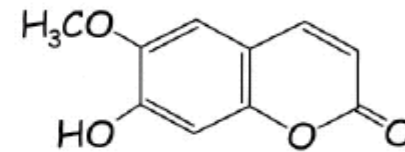
- Προέρχονται μέσω του σχηματισμού δακτυλίου από το κινναμικό οξύ.
- Απαντώνται σε ρίζες καρπούς και σπέρματα φυτών από οικογένειες *Apiaceae*, *Asteraceae*, *Fabaceae*, *Lamiaceae*, *Moraceae*, *Poaceae*, *Rutaceae*, *Solanaceae*.
- Πιθανή καθυστέρηση φύτρωσης έως τη έκπλυση τους από τους σπόρους.
- Αλληλοπαθητική δράση.
- Δημιουργεί προβλήματα στα φυτοφάγα.



Coumarin



Umbelliferone

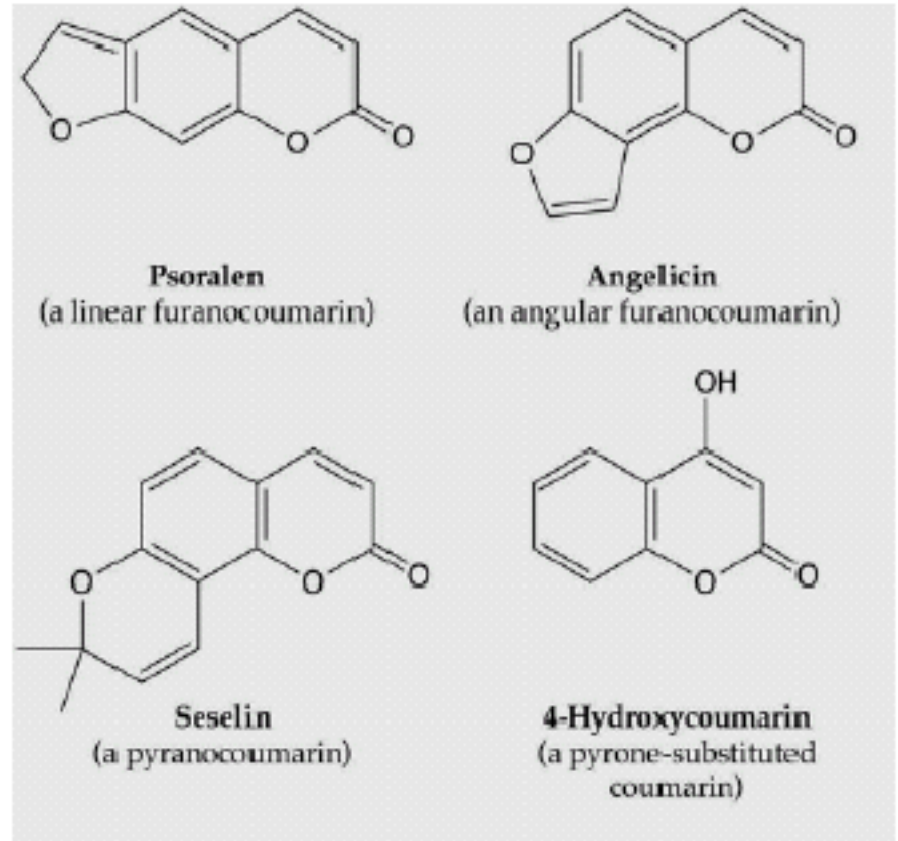


Scopoletin



Κουμαρίνες (2)

Οι φουρανοκουμαρίνες περιέχουν ένα επιπλέον δακτύλιο και απαντώνται συνήθως στα Umbelliferae (ιδιαίτερα στο σέλινο) αλλά και σε μέλη της οικογένειας Rutaceae (περγαμόντο και λεμόνι).

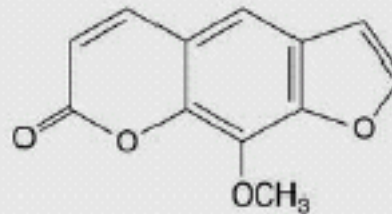


Κουμαρίνες (3)

Οι ουσίες αυτές αποκτούν τοξική δράση μόνο μετά από έκθεσή τους στο φως. Ο μηχανισμός της φωτοευαισθησίας δεν είναι πλήρως γνωστός αφορά όμως τη παρέμβαση τους στο DNA και την αντίδραση τους με τις πυριμιδίνες μετά από ενεργοποίησής τους από UV-A ακτινοβολία. Παρεμποδίζεται έτσι η αντιγραφή και η μεταγραφή του DNA και τελικά οι κυτταροδιαιρέσεις. Στην ιδιότητα τους αυτή οφείλεται η δράση τους κατά της ψωρίασης (ψωραλένια).



Heracleum



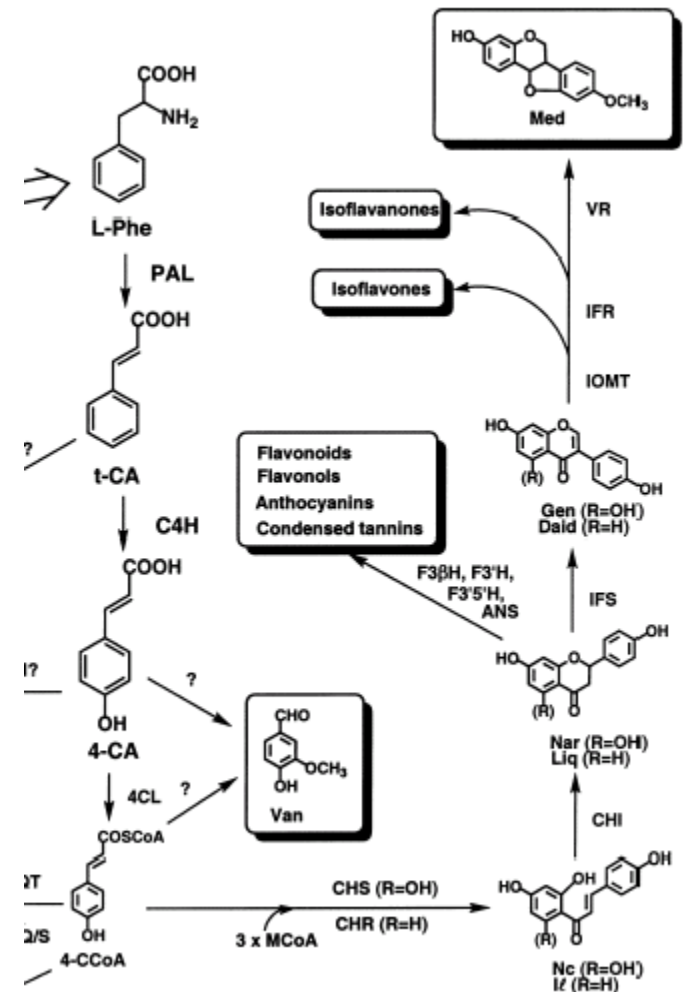
8-Methoxypsoralen
(a furanocoumarin)



Φλαβονοειδή (1)

C₁₅ ανθρακικός σκελετός και διακρίνονται σε 14 κατηγορίες ανάλογα με το βαθμό οξείδωσης του κεντρικού δακτυλίου απαντώνται συνήθως ως γλυκοσίδια.

Ένζυμο κλειδί στη σύνθεσή τους είναι η **συνθάση της χαλκόνης (CHS)**.



Φλαβονοειδή (2)

• Έχουν απομονωθεί τουλάχιστον 4500 διαφορετικά μόρια:

- Φλαβόνες.
- Φλαβονόνες.
- Διυδροφλαβονόλες.
- Ισοφλαβονοειδή.
- Ανθοκυανιδίνες
- Ανθοκυανίνες (γλυκοσιλιωμένα παράγωγα).
- Χαλκόνες.
- Διυδροχαλκόνες.



Χρωστικές των φυτών (1)

- Τα φλαβονοειδή και οι ανθοκυανίνες είναι οι κατεξοχήν υπεύθυνες ουσίες για το χρώμα στη φύση: φρούτα, άνθη, φθινοπωρινά φύλλα.
- Οι φλαβόνες «ευθύνονται» για τους κίτρινους και πορτοκαλί, ενώ οι ανθοκυανίνες τους κόκκινους, βιολετί και μπλε χρωματισμούς.
- Είναι περισσότερο διαδεδομένα στα ανώτερα φυτά, ενώ απουσιάζουν από φύκη, βακτήρια και μύκητες.



Χρωστικές των φυτών (2)

- Τα φλαβονοειδή στα άνθη έχουν ως κύριο ρόλο την προσέλκυση των εντόμων για τροφή και επικονίαση.
- Η πικρή γεύση μερικών από αυτά αποτρέπει τα φυτοφάγα έντομα.



Χρωστικές των φυτών (3)



(A) Άνθη του φυτού *Rubdekia* sp. όπως φαίνονται από το ανθρώπινο μάτι
(B) Όπως φαίνονται από το μάτι της μέλισσας οι οποίες βλέπουν στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος. Οι φλαβονόλες που απορροφούν την ακτινοβολία UV βρίσκονται στο εσωτερικό των περιφερειακών ανθιδίων, αλλά όχι στα άκρα, αποτελώντας μέρος ενός πρότυπου «στόχου» ορατό για τις μέλισσες (οδηγός νέκταρος) Πηγή: Taiz & Zeiger, 2012



Γιατί τα φύλλα αλλάζουν χρώμα;



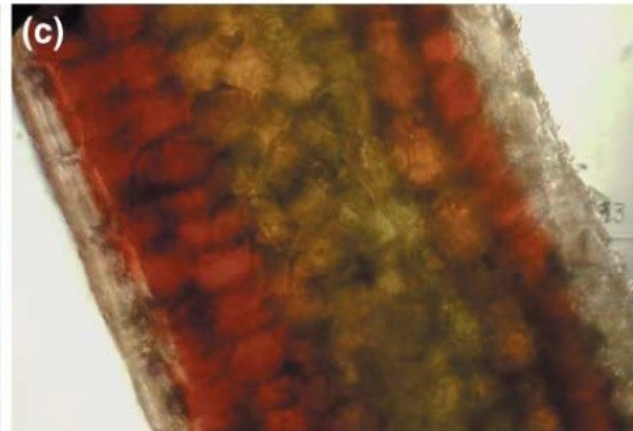
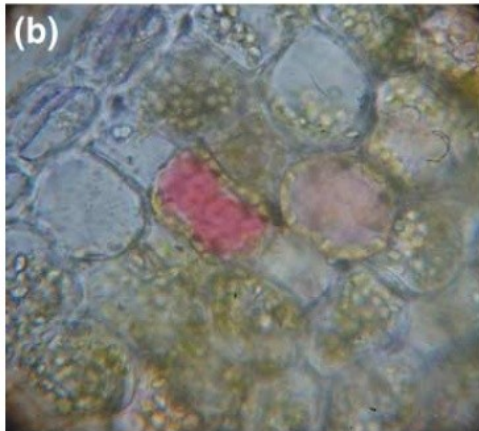
Πηγή: <https://www.sciencenews.org/article/why-turn-red>



Ο ρόλος των ανθοκυανινών (1)



Shade ← → Full sun



(a) Φύλλα του φυτού *Galax urceolata* αναπτυσσόμενα σε διαφορετικών επιπέδων σκιά,

(b) Διαμερισματοποίηση των ανθοκυανινών στο χυμοτόπιο (430),

(c) Ανθοκυανίνες σε ιστούς του μεσόφυλλου στην άνω (αριστερά) και στην κάτω (δεξιά) επιφάνεια φύλλου (100).

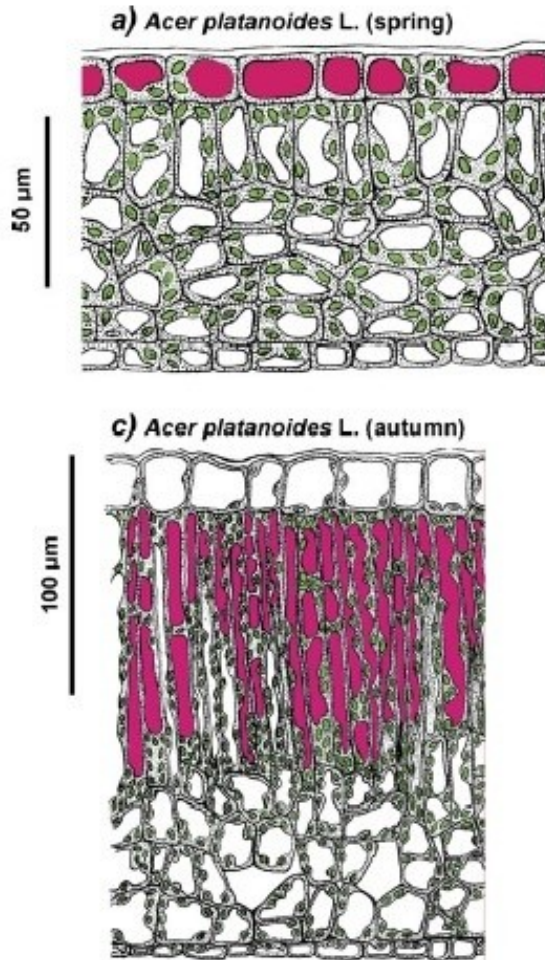
Πηγή: Hughes et al, 2005

Ο ρόλος των ανθοκυανινών (2)

- Τα χειμερινά φύλλα του αείφυλλου θάμνου *Galax urceolata* που εκτίθενται στο φως αλλάζουν χρώμα από συσσώρευση ανθοκυανινών, ενώ τα σκιασμένα φύλλα παραμένουν πράσινα.
- Σε φθινοπωρινά γερασμένα φύλλα συσσωρεύονται ανθοκυανίνες πριν τη πτώση τους από το φυτό.



Ο ρόλος των ανθοκυανινών (3)



Συσώρευση ανθοκυανινών σε διαφορετικά σημεία του φύλλου και διαφορετικές ποσότητες ανάλογα με τις ανάγκες.

Πηγή: Merzlyak et al, 2008



Ο βιολογικός ρόλος των φλαβονοειδών (1)

Αντοχή σε υψηλές εντάσεις φωτός, UV ακτινοβολία (ιδιαίτερα σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών):

- Απορροφούν UV ακτινοβολία.
- Συσσωρεύονται στα επιδερμικά κύτταρα σε συνθήκες υψηλής ακτινοβολίας.
- Προστατεύουν τους ιστούς που βρίσκονται εσωτερικό.
- Έχουν αντιοξειδωτική δράση-παρεμπόδιση της υπεροξειδωσης λιπιδίων.



Ο βιολογικός ρόλος των φλαβονοειδών (2)

Οι αντιοξειδωτικές ιδιότητες των φλαβονοειδών σχετίζονται με την ικανότητα τους:

- I. Να εξουδετερώνουν τις ελεύθερες ρίζες (ROS).
- II. Να παρεμποδίζουν οξειδωτικά ένζυμα.
- III. Να δημιουργούν χηλικές ενώσεις με μέταλλα.
- IIII. Να ανάγουν την άλφα τοκοφερόλη.

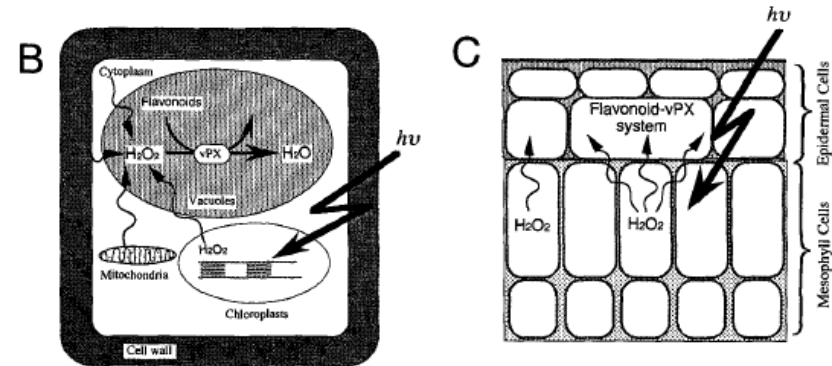
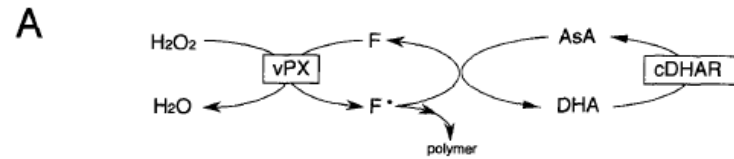


Ο βιολογικός ρόλος των φλαβονοειδών (3)

Οι αντιοξειδωτικές ιδιότητες των φλαβονοειδών:



H₂O₂-Scavenging Function of Flavonoids



Ο βιολογικός ρόλος των φλαβονοειδών (4)

- Η συσσώρευση τους παρατηρείται στις μεμβράνες και στα κυτταρικά τοιχώματα.
- Αντοχή σε ξηρασία.
- Αντοχή σε παγετό.
- Συσσώρευση μετά από αβιοτική/βιοτική καταπόνηση: πληγή ή παθογόνο.



Η οξείδωση των φλαβονοειδών (1)

- Είναι συνήθης αντίδραση που οδηγεί στο καφέτιασμα των φαινολικών ενώσεων.
- Έχει βρεθεί ότι τα προϊόντα της αντίδρασης είναι συχνά πιο δραστικά από τις μητρικές ενώσεις.
- Παρατηρείται σε βιοτικές και αβιοτικές καταπονήσεις καθώς και προγραμματισμένα σε συγκεκριμένα στάδια της ανάπτυξης του φυτού π.χ. γήρανση οδηγώντας στην υπόθεση ότι η διεργασία αυτή έχει προστατευτικό ρόλο για το φυτό (Pourcel et al, 2006).



Η οξείδωση των φλαβονοειδών (2)

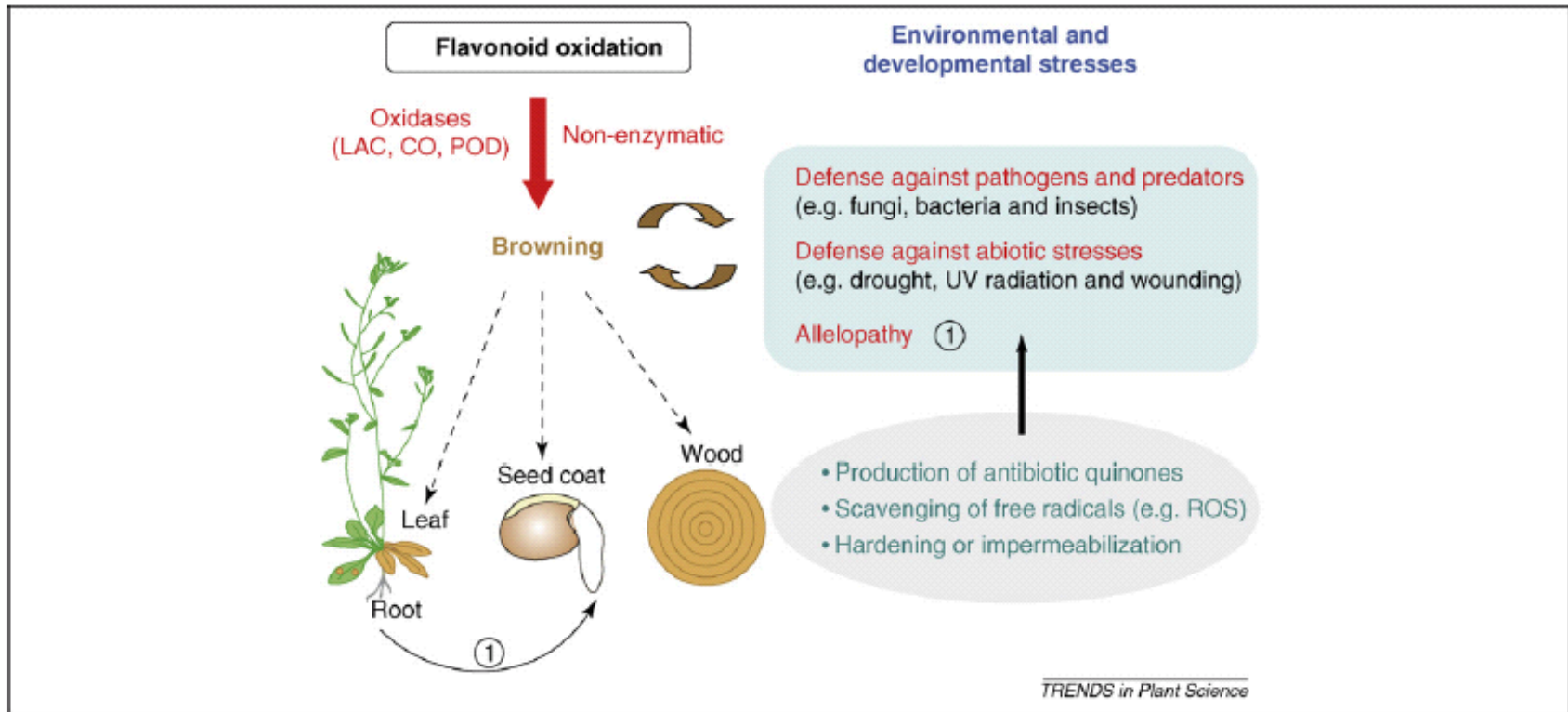


Figure 5. Flavonoid oxidation: impacts on plant physiology and mechanisms of action. The browning caused by flavonoid oxidation is initiated by developmental (seed desiccation, senescence) and environmental stresses. The main mechanisms of this plant defense reaction are highlighted in gray.

Πηγή: Pourcel et al, 2006



Φαινολικές ενώσεις στην εφυμενίδα των φυτών

- Εμποδίζουν τις απώλειες νερού από εξάτμιση.
- Εμποδίζουν τη δημιουργία σταθερού υμενίου νερού που μπορεί να αποτελέσει υπόστρωμα για βλάστηση σπορίων.
- Αποτελούν μηχανικό εμπόδιο στην είσοδο φυτοπαθογόνων οργανισμών.
- Εμποδίζουν τις απώλειες συστατικών από το εσωτερικό μέσω διήθησης.
- Συμμετέχουν στη διαδικασία αναγνώρισης του φυτού ξενιστή από συγκεκριμένα παθογόνα και φυτοφάγα έντομα.
- Επιδρούν στην «υποδοχή» και διείσδυση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.



Εντοπισμός και δράση φαινολικών ουσιών (1)

Οι φαινολικές ενώσεις (ιδιαίτερα οι προϋπάρχουσες) συσσωρεύονται σε «στρατηγικά» σημεία για διευκόλυνση της άμυνας και δρουν:

- Σε έντομα:

- Είτε εντομοαπωθητικά → αποθαρρύνουν, αποτρέπουν τα έντομα.

- Είτε τοξικά → σε αυτά που δεν διαθέτουν μηχανισμό αποτοξίνωσης.

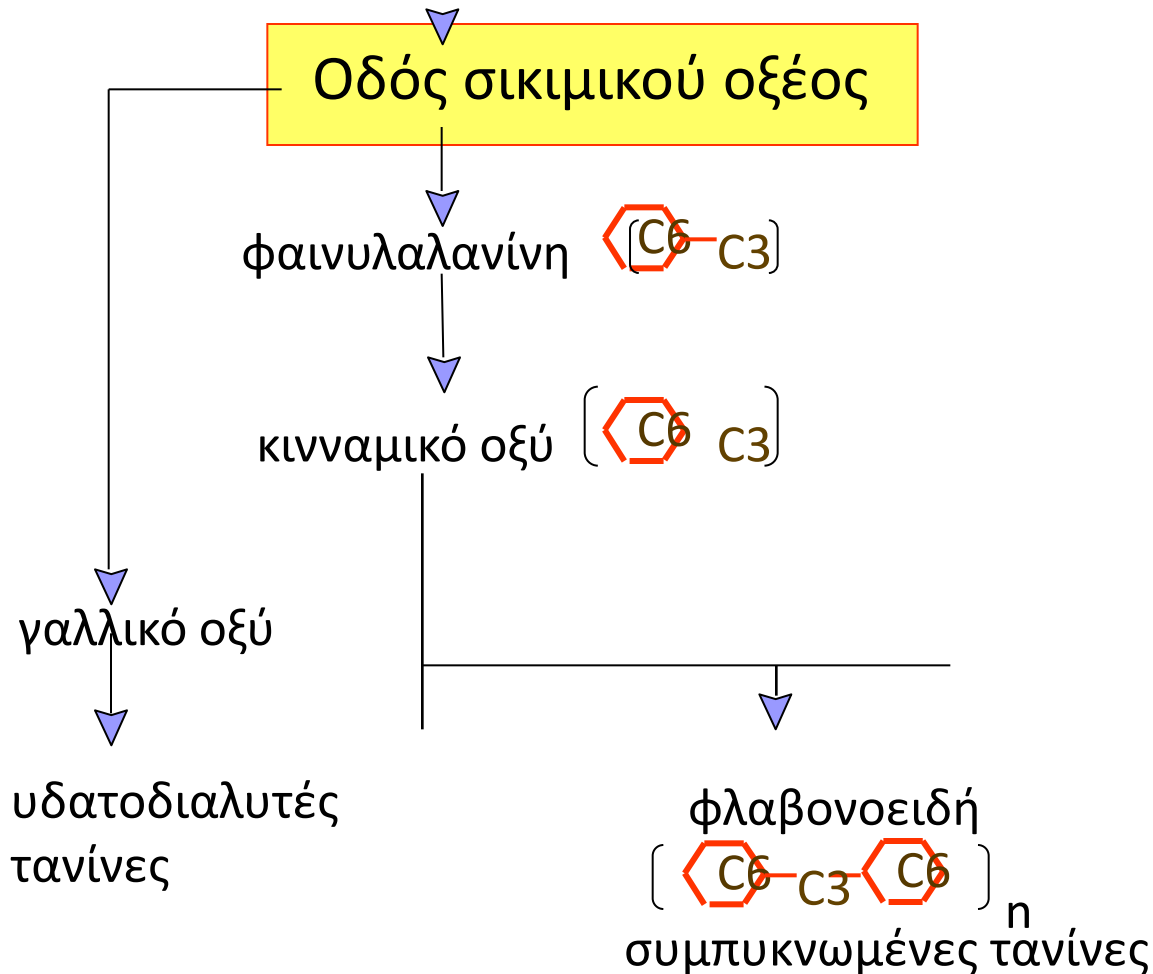


Εντοπισμός και δράση φαινολικών ουσιών (2)

- Σε μικροοργανισμούς:
 - Εμποδίζουν τη δράση απαραίτητων ενζύμων.
 - Δημιουργούν χηλικές ενώσεις με μέταλλα.
 - Σχηματίζουν σκληρή σχεδόν κρυσταλλική δομή που λειτουργεί ως φυσικό εμπόδιο.
- Σε άλλα φυτά:
 - Εκτός από τις προϋπάρχουσες αλληλοπαθητικές φαινόλες διάφορα φλαβονοειδή και ιδιαίτερα τα ισοφλαβονοειδή (προέρχονται από τις φλαβονόνες με περιστροφή του δεύτερου δακτυλίου και απαντώνται κυρίως στα Fabaceae) δρουν ως φυτοαλεξίνες .



Τανίνες (1)



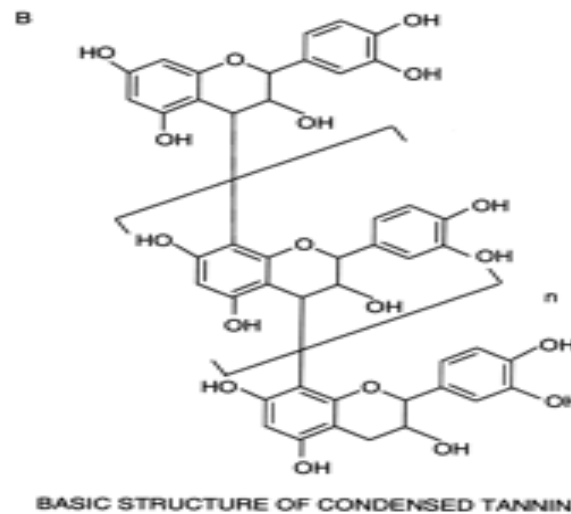
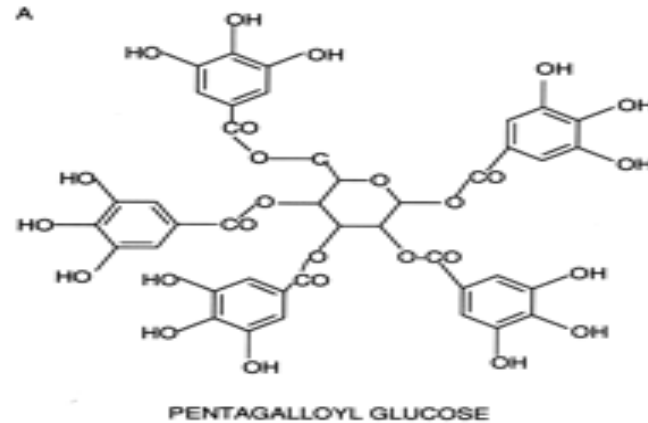
Τανίνες (2)

Διακρίνονται σε:

1. Υδατοδιαλυτές τανίνες και προέρχονται από εστερικό δεσμό μεταξύ μιας πολυυδρο-αλκοόλης όπως η γλυκόζη με το γαλλικό οξύ ή του διμερούς του προϊόντος εξαϋδροδιφενικού οξέος. Τα μόρια τους διαμορφώνονται με περαιτέρω προσθήκες μορίων γαλλικού οξέος.
2. Συμπυκνωμένες τανίνες ή προανθοκυανιδίνες προέρχονται από τον πολυμερισμό φλαβαν-3-ολών όπως η κατεχίνη ή η επικατεχίνη και συνδέονται με δεσμούς C-C. Παρουσία ισχυρού οξέος αποπολυμερίζονται και μετατρέπονται σε ανθοκυανιδίνες.



Τανίνες (3)



Τανίνες (4)

- Ετερογενής ομάδα πολυφαινολών με $MB > 500$ και εκτεταμένη εξάπλωση στους φυτικούς οργανισμούς.
- Αποθηκεύονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στο χυμοτόπιο.
- Βρίσκονται συχνά σε επιδερμικούς ιστούς και στον φλοιό.
- Χαρακτηρίζονται από την ικανότητά τους να δημιουργούν δεσμούς με πρωτεΐνες και μεταλλικά ιόντα.
- Κατακρημνίζουν τις πρωτεΐνες.



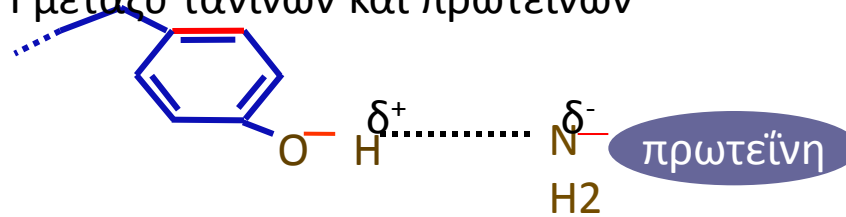
Τανίνες (5)

- Ο όρος αρχικά χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει τα φυτικά συστατικά με την ιδιότητα της δέψης κατά την οποία δημιουργούνται σταθερά συσσωματώματα μεταξύ του ακατέργαστου δέρματος και του κολλαγόνου στη βυρσοδεψία.

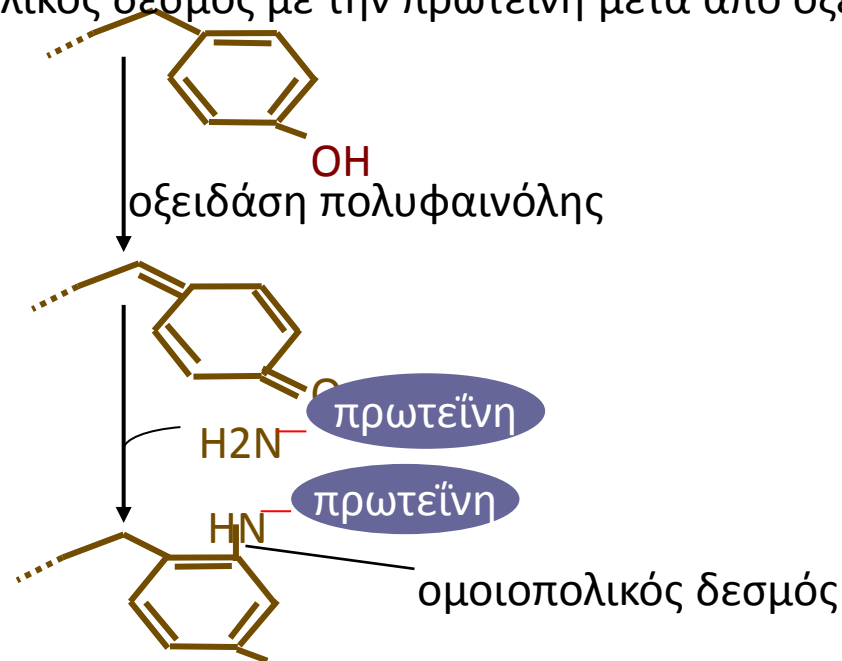


Δημιουργία δεσμών μεταξύ τανινών και πρωτεϊνών

1. δεσμός H μεταξύ τανινών και πρωτεϊνών



2. ομοιοπολικός δεσμός με την πρωτεΐνη μετά από οξείδωση



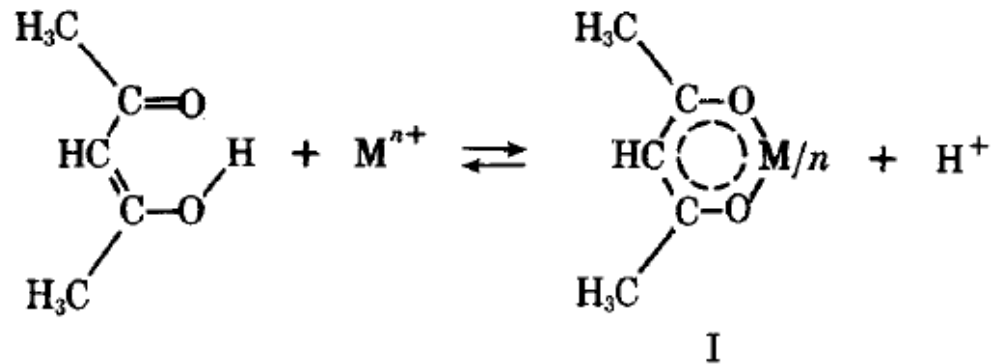
Δευτερογενείς μεταβολίτες: Βιοσυνθετικές οδοί και βιολογικός ρόλος

Τμήμα Γεωπονίας



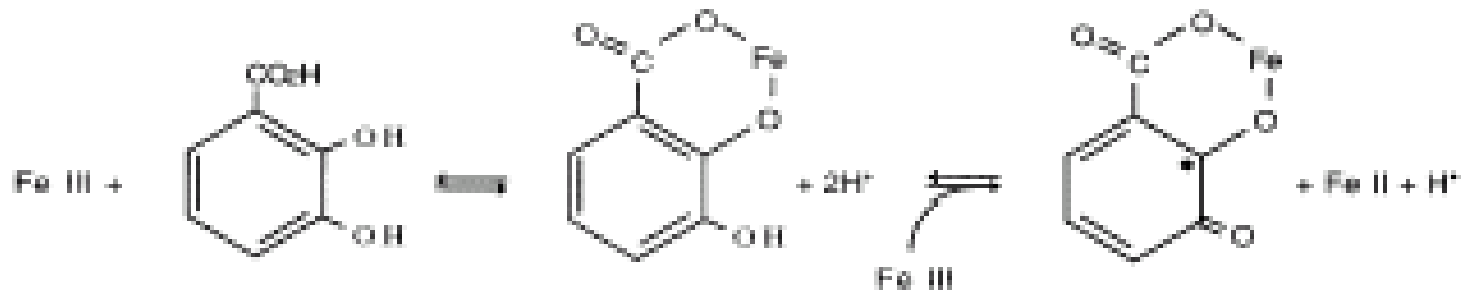
Δημιουργία συμπλόκων φαινολών με μέταλλα (1)

- Οι φαινόλες (φυσικά και οι τανίνες) έχουν την ιδιότητα να δημιουργούν αδιάλυτα σύμπλοκα με μέταλλα (χηλικές ενώσεις).



Δημιουργία συμπλόκων φαινολών με μέταλλα (2)

- Δεν επιτρέπουν τη δράση μεταλλοενζύμων.



Βιολογικός ρόλος τανινών

- Η σύνδεση των τανινών με γλυκοπρωτεΐνες του σιέλου προκαλούν στυπτική γεύση και απώθηση των φυτοφάγων.
- Η αλληλεπίδραση των τανινών με τα απαραίτητα για τη πέψη ένζυμα προκαλούν δυσπεψία και απώθηση των φυτοφάγων έως την ωρίμανση των καρπών.
- Περιεκτικότητα τανίνης στην τροφή των ζώων >5% μπορεί να είναι θανατηφόρα.



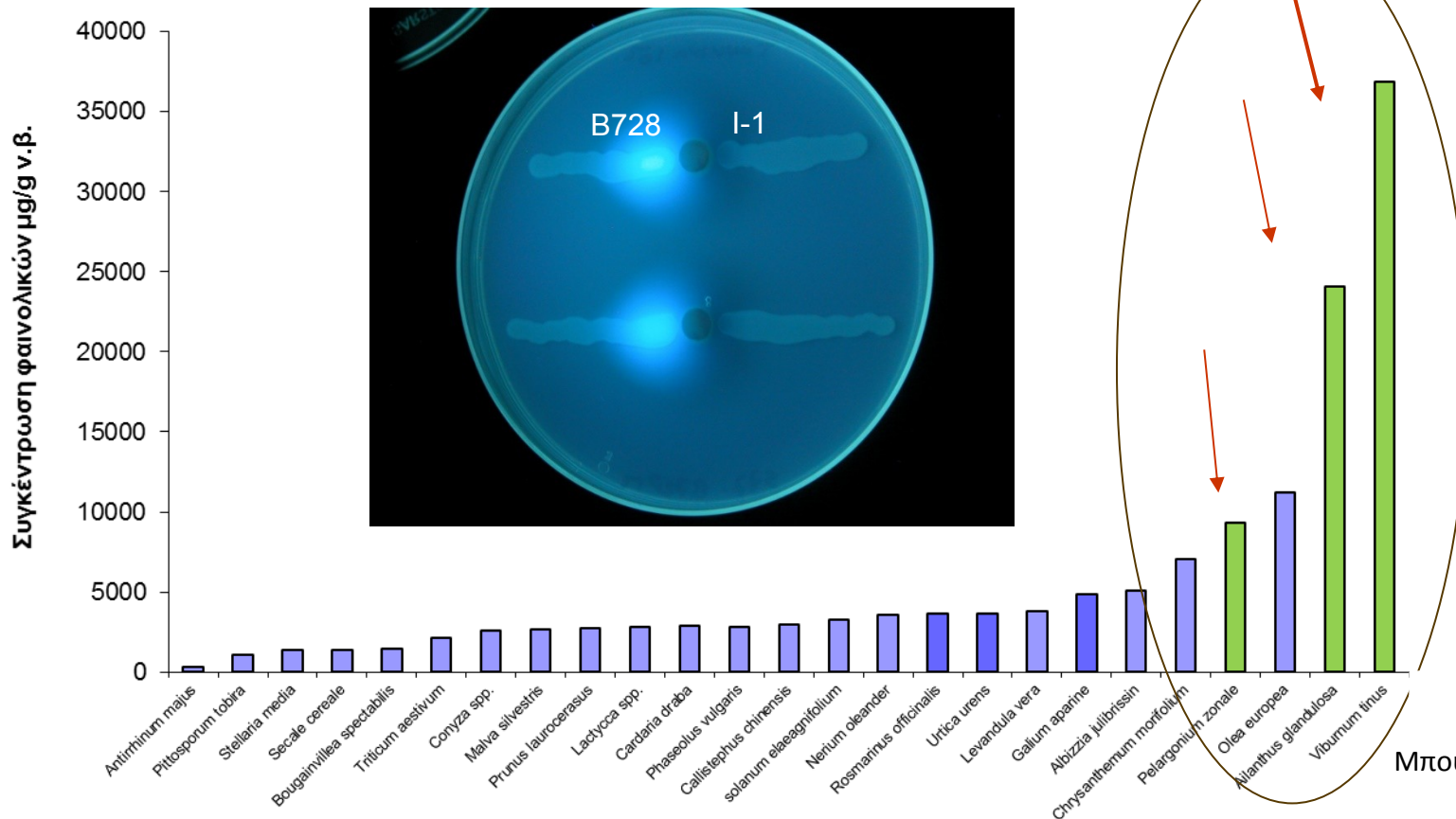
Τανίνες και αντιμικροβιακή δράση (1)

- Η παρουσία τανινών σε σπόρους εμποδίζει τη κατανάλωσή τους από τα πουλιά και επιπλέον την άκαιρη φύτευση αλλά και τη προσβολή από μικροοργανισμούς που προκαλούν αλλοιώσεις.
- Αντιμικροβιακές ιδιότητες τανινών:
 - Παρεμπόδιση ενζύμων και απώλεια υποστρώματος.
 - Δράση στις μεμβράνες.
 - Δέσμευση μεταλλικών ιόντων.



Τανίνες και αντιμικροβιακή δράση (2)

Τα φυτικά εκχυλίσματα με υψηλή συγκέντρωση υδατοδιαλυτών φαινολικών (και τανινών) προκάλεσαν την παραγωγή σιδηροφόρων από το βακτήριο *P. syringae* (B728) και μειωμένη ανάπτυξη του τροποποιημένου στελέχους I-1 (δεν παράγει σιδηροφόρους).



Μπουλιγαράκη, 2006



Τανίνες και αντιμικροβιακή δράση (3)

- Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η χαμηλή συγκέντρωση σιδήρου (Fe) δεν επιτρέπει την εκδήλωση φυτοπαθογόνου δράσης.
- Εξετάστηκε η υπόθεση ότι φυτά με υψηλή συγκέντρωση πολυφαινολών δεν επιτρέπουν την ανάπτυξη πληθυσμών βακτηρίων που δε διαθέτουν σιδηροφόρους.

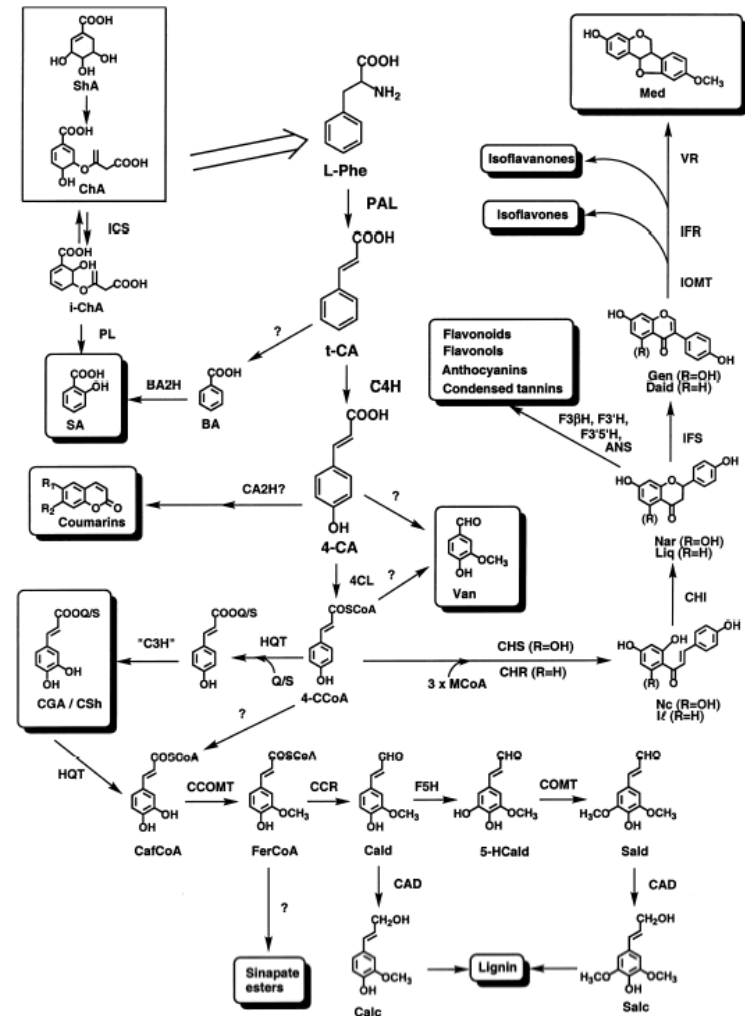
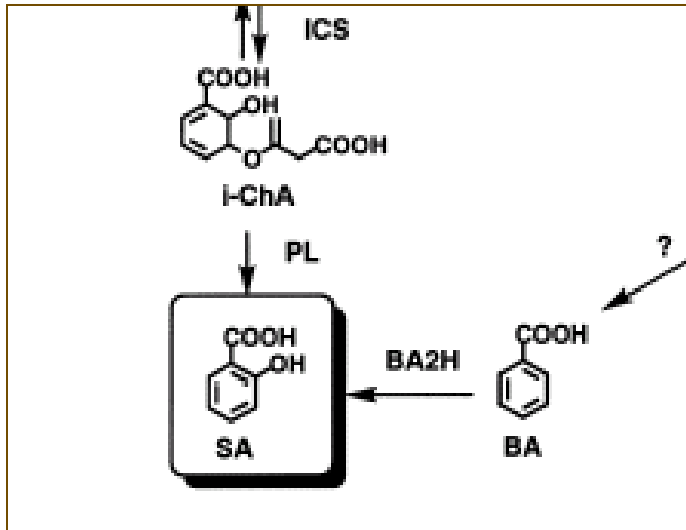


Βενζοϊκό οξύ –Σαλικυλικό οξύ (SA) (1)

- Προέρχονται από τη μεταβολική οδό των φαινυλπροπανειδών και συμμετέχουν στην απόκριση άμυνα των φυτών.
- SA απαραίτητο για την εκδήλωση διασυστηματικής επίκτητης άμυνας (Systemic Acquired Resistance SAR).
- SA αυξάνεται η συγκέντρωση του τοπικά και σε απόσταση από την προσβολή.
- SA λειτουργεί ως σήμα στην επαγόμενη άμυνα;
Μάλλον όχι...



Βενζοϊκό οξύ – Σαλικυλικό οξύ (SA) (2)



Δευτερογενείς μεταβολίτες: Βιοσυνθετικές οδοί και βιολογικός ρόλος

Τμήμα Γεωπονίας

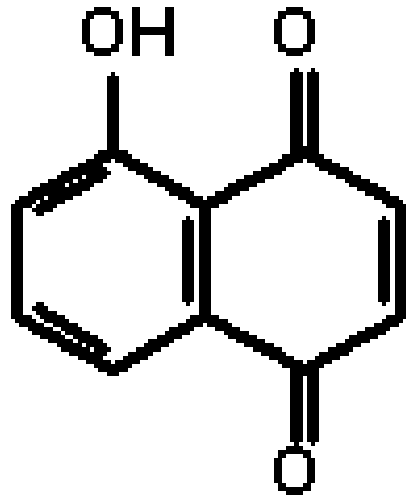
Φαινολικές ουσίες και Αλληλοπάθεια (1)



Ναριγενίνη
Κατεχίνη



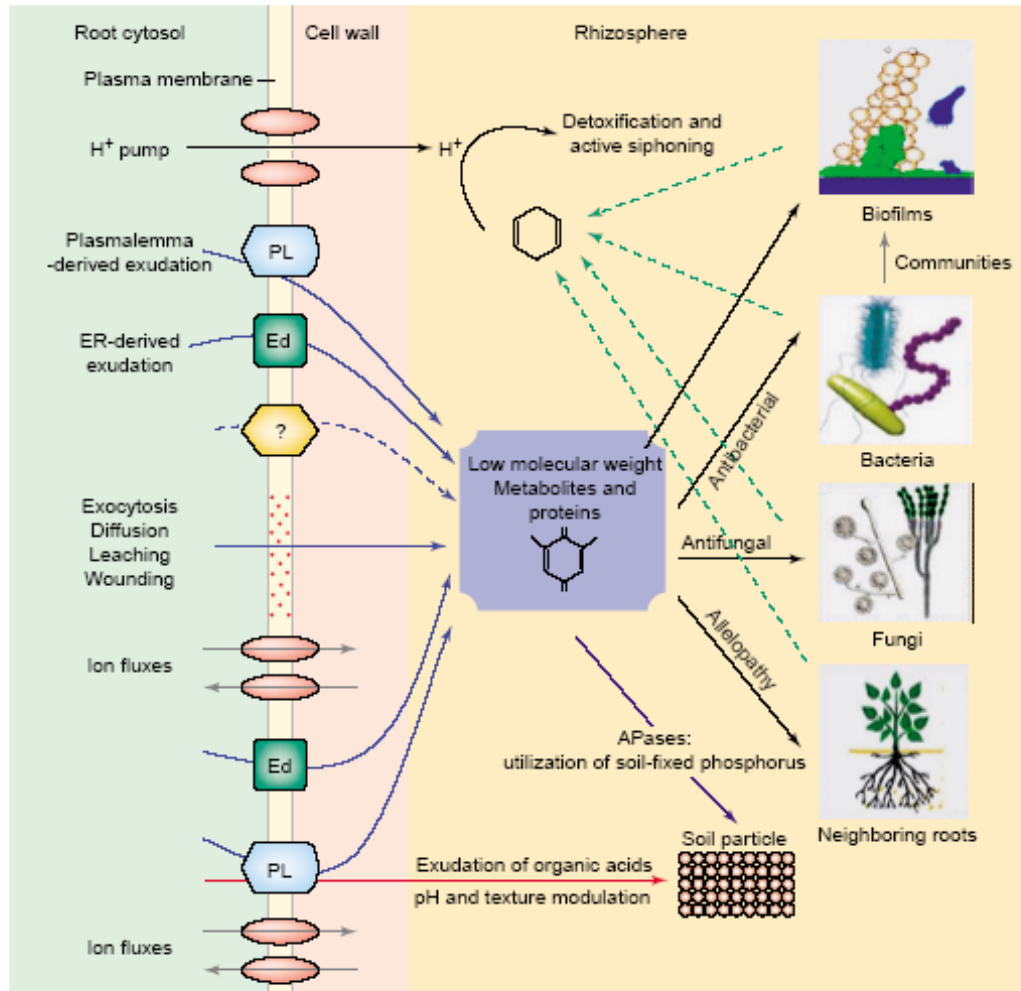
Φαινολικές ουσίες και Αλληλοπάθεια (2)



Γιουγκλόνη: κινόνη
απελευθερώνεται από τις ρίζες της
μαύρης καρυδιάς και έχει
αλληλοπαθητική δράση σε
ευαίσθητα γειτονικά φυτά.



Φαινολικά στη ριζόσφαιρα (1)



Πηγή: Bais et al, 2004

TRENDS in Plant Science

Δευτερογενείς μεταβολίτες: Βιοσυνθετικές οδοί και βιολογικός ρόλος

Τμήμα Γεωπονίας

Φαινολικά στη ριζόσφαιρα (2)

- Η επικοινωνία μέσω της ριζόσφαιρας διαμεσολαβείται συχνά από χαμηλού MW φαινολικές ενώσεις που εκλύονται από τη ρίζα και δρουν ως χημικά σήματα:
 - στην προσέλκυση συμβιωτικών μικροοργανισμών,
 - στην εκδήλωση αλληλοπαθητικών δράσεων κ.λπ.,
 - σε διεργασίες που συχνά είναι πιο πολύπλοκες από αυτές της φυλλόσφαιρας.



Ρύθμιση μεταβολισμού φαινολών (1)

- Η ποσότητα και η ποιότητα του μίγματος των φαινολών εξαρτάται από:
 - Το φυτικό ιστό.
 - Το στάδιο ανάπτυξης.
 - Την ηλικία του φυτού.
 - Την εποχή.
 - Τις συνθήκες του περιβάλλοντος.

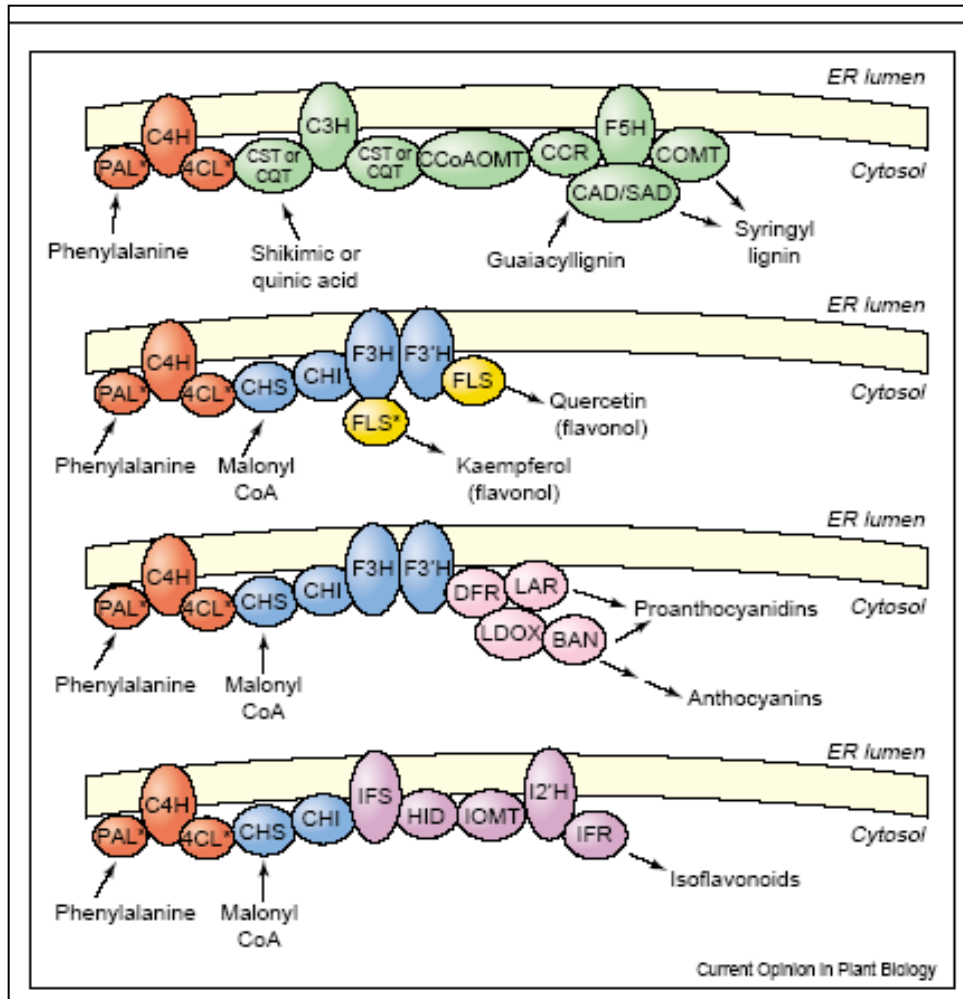


Ρύθμιση μεταβολισμού φαινολών (2)

- Για να εκδηλωθεί βιολογική δράση in vivo πρέπει η υπό εξέταση φαινόλη να βρίσκεται :
 - Στα κατάλληλα κύτταρα.
 - Σε ικανή συγκέντρωση.
 - Την κατάλληλη χρονική στιγμή.
 - Η συσσώρευση φαινολικών παρουσιάζει ισχυρή εξειδίκευση σε επίπεδο ιστού και μπορεί να ρυθμιστεί και να «καναλοποιηθεί» διαφορετικά στους διαφορετικούς ιστούς και στους διαφορετικούς τύπους κυττάρων.
- θυμηθείτε →



Βιοσύνθεση δευτερογενών μεταβολιτών (1)



Metabolon: Ομάδες συνεχόμενων γονιδίων που κωδικοποιούν τη σύνθεση ενζύμων που καταλύουν σχετιζόμενες μεταβολικές αντιδράσεις που είναι μέρος της ίδιας μεταβολικής οδού.

... επιπλέον →

Βιοσύνθεση δευτερογενών μεταβολιτών (2)

- Η σύνθεση του τεράστιου αριθμού δευτερογενών μεταβολιτών με διαφορετικές και υψηλής πολυπλοκότητας δομές βασίζεται σε ένα περιορισμένο αριθμό γονιδίων- κλειδιών που κωδικοποιούν τα απαραίτητα ένζυμα.
- Οι κύριες κατηγορίες ενζύμων είναι γλυκοσυλο-μεθυλο- ακυλο- τρανσφεράσες.



Φωτοπροστασία ή χημική άμυνα; (1)

- Οι πρώτες θεωρίες:
 - Ο βιολογικός ρόλος των φαινολικών ουσιών (όπως και άλλων δευτερογενών μεταβολιτών) είναι κυρίως η χημική άμυνα και η λειτουργία τους ως χημικά σήματα στην αναπαραγωγή, συμβίωση και παθογένεση.



Φωτοπροστασία ή χημική άμυνα; (2)

- Διάφορες θεωρίες εξηγούσαν την εξάπλωση των ουσιών στα φυτά όπως η υπόθεση ισορροπίας άνθρακα-θρεπτικών (Carbon Nutrient Balance Hypothesis, Bryant et al, 1983), σύμφωνα με την οποία υπάρχει μια ανταλλαγή στην κατανομή των πόρων μεταξύ ανάπτυξης – άμυνας απέναντι στα φυτοφάγα μέσω των δευτερογενών μεταβολιτών.



Φωτοπροστασία ή χημική άμυνα; (3)

- Συσσώρευση ανθοκυανινών:
 - Μηχανικός τραυματισμός.
 - Επίθεση από παθογόνους οργανισμούς.
 - Έλλειψη θρεπτικών στοιχείων.
 - Μεταφυτευτικό σοκ.
 - UV-B ακτινοβολία.
 - Υψηλή ένταση φωτός σε συνδυασμό με χαμηλή θερμοκρασία.

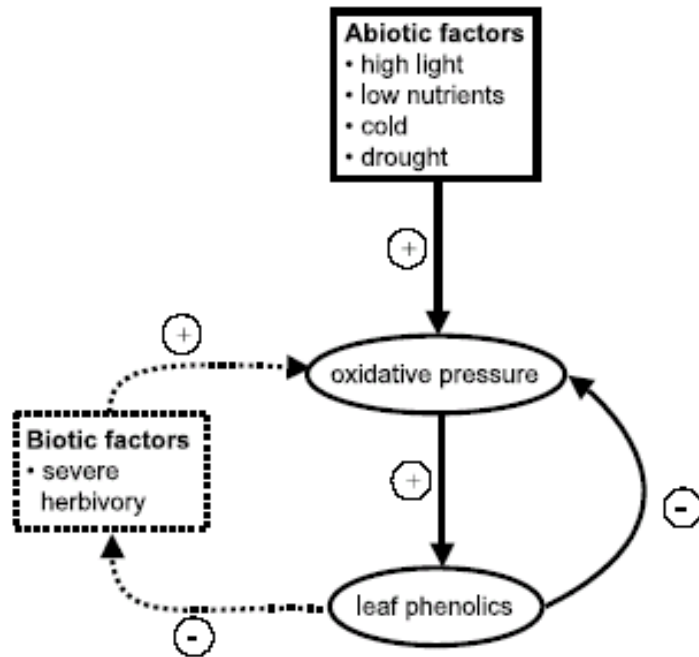


Φωτοπροστασία ή χημική άμυνα; (4)

- Ερωτηματικά:
 1. Γιατί οι ανθοκυανίνες να απορροφούν ισχυρά στην πράσινη περιοχή του φάσματος;
 2. Γιατί οι ανθοκυανίνες να είναι κόκκινες;
 3. Γιατί να αποθηκεύονται στο χυμοτόπιο;
 4. Μήπως πρωταρχικά είναι άλλος ο ρόλος τους;



Φωτοπροστασία ή χημική άμυνα; (5)

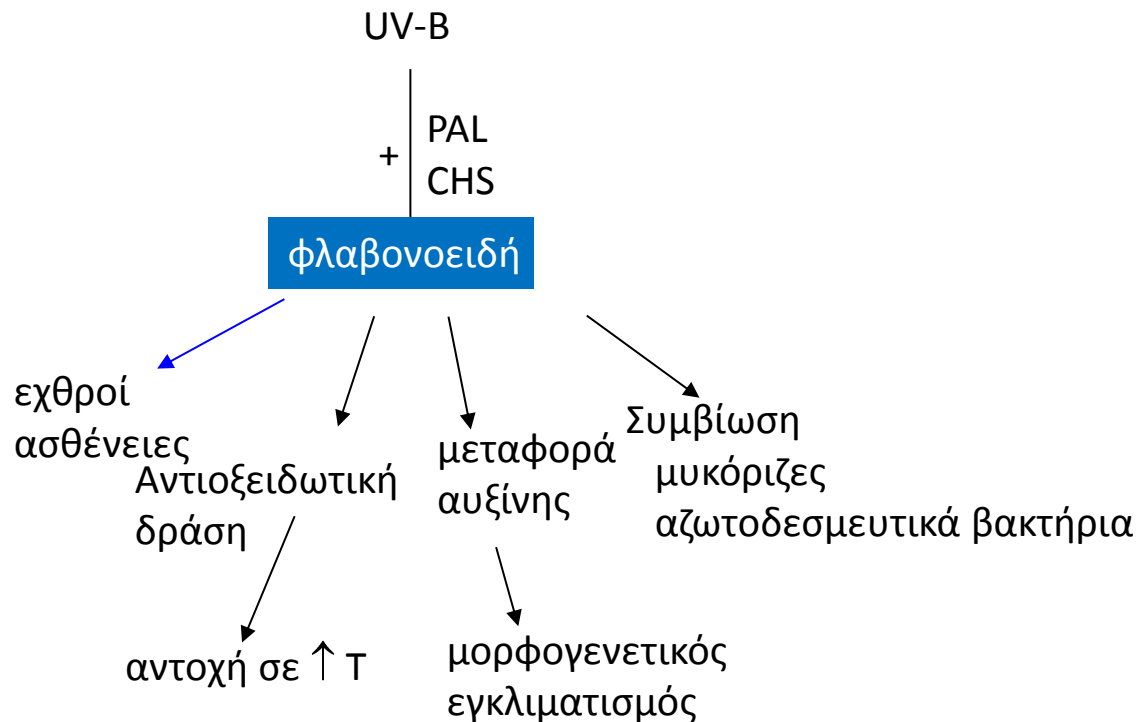


- Rethinking the role of many plant phenolics – protection from photodamage not herbivores?

Dugald C. Close and Clare McArthur, *Oikos* 2002



Φωτοπροστασία ή χημική άμυνα; (6)



Όλες οι βιολογικές δράσεις σχετίζονται με την αποδεδειγμένη δραστικότητα των φλαβονοειδών στην ακτινοβολία.



Why some leaves are anthocyanic and why most anthocyanic leaves are red? (1)



ELSEVIER

- Flora 201 (2006) 163–177.

Yiannis Manetas

Laboratory of Plant Physiology, Department of Biology,
University of Patras, GR-26500 Patras, Greece.

- Μήπως χρησιμεύουν ως «καμουφλάζ» για τα φυτά ή ως σήμα προειδοποίησης ή ως μέσο «αποκάλυψης» των πράσινων εντόμων από τους εχθρούς τους;



Why some leaves are anthocyanic and why most anthocyanic leaves are red? (2)

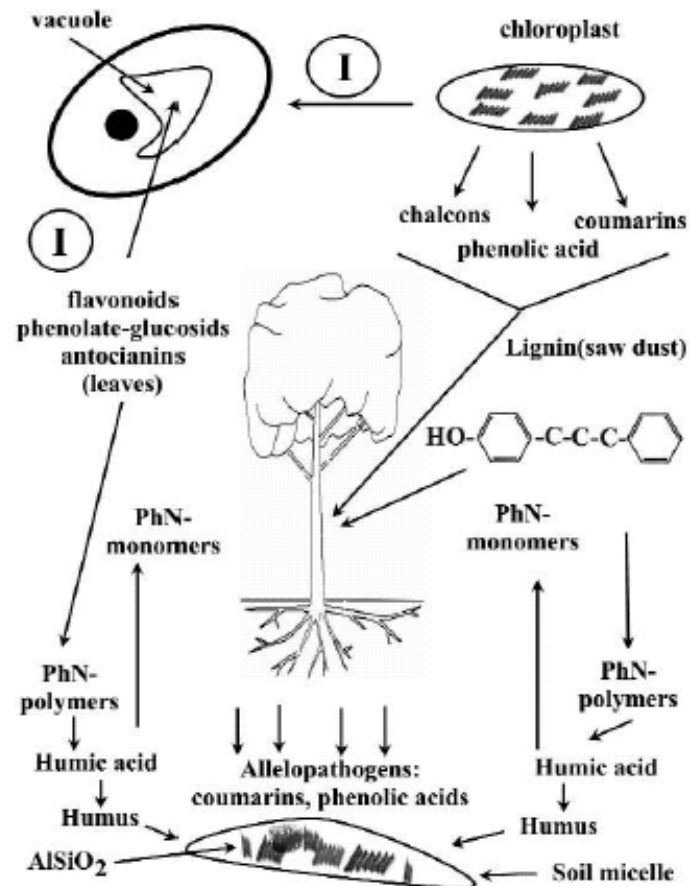
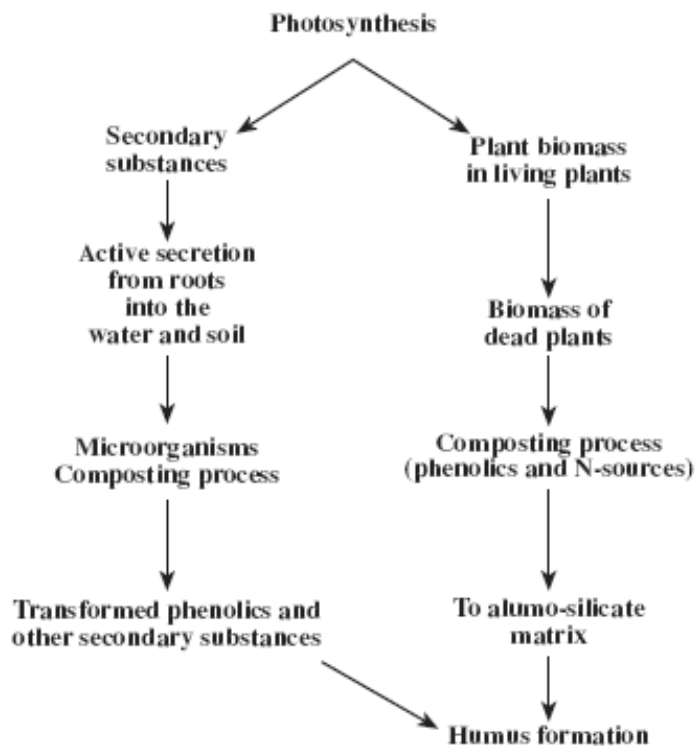


ELSEVIER

«...Seeking a suitable conclusion for this review, I can hardly find something better than that given by Haberlandt more than a century ago: “It must be admitted that, in spite of the numerous interesting detailed observations, the general physiological and ecological significance for the presence of anthocyanins in vegetative organs is still very obscure” (1914)...»
σελίδα 173.



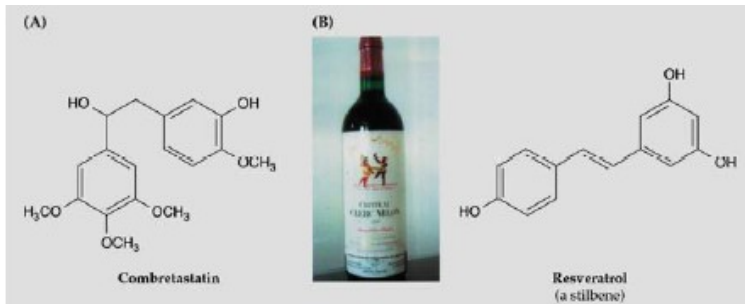
Ο κύκλος των φαινολών


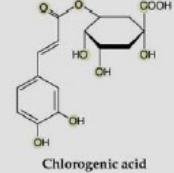

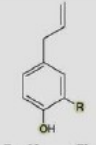

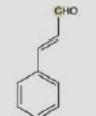

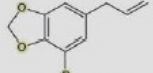

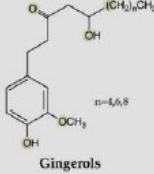



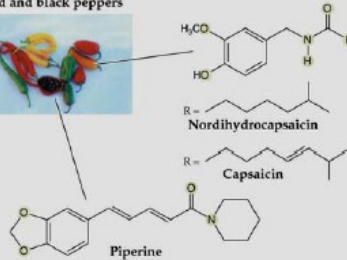

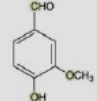

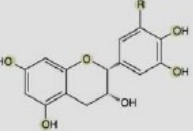


Κύκλος φαινολικών ουσιών μεταξύ βιόσφαιρας, λιθόσφαιρας, μικροβιόσφαιρας.



Χρήση φαινολικών ουσιών



<p>Coffee beans</p>  <p>Chlorogenic acid</p> 	<p>Cloves</p>  <p>Chavicol R = H Eugenol R = OCH₃</p> 
<p>Cinnamon bark</p>  <p>Cinnamaldehyde</p> 	<p>Nutmeg</p>  <p>Safrole R = H Myristicin R = OCH₃</p> 
<p>Ginger rhizome</p>  <p>Gingerols</p>  <p>n=4,6,8</p>	<p>Orchid</p>  <p>Phenylethyl alcohol</p> 
<p>Red and black peppers</p>  <p>Nordihydrocapsaicin R = (CH₂)₇CH₃</p> <p>Capsaicin R = (CH₂)₇CH=CHCH₃</p> <p>Piperine</p> 	<p>Vanilla</p>  <p>Vanillin</p> 
<p>Green tea</p>  <p>(-)Epicatechin R = H (-)Epigallocatechin R = OH</p> 	

Πηγή: www.uky.edu



Οι φυτικές πολυφαινόλες στον άνθρωπο

Proceedings of the Nutrition Society (2003), **62**, 599–603
© The Authors 2003

DOI:10.1079/PNS2003275

Plant polyphenols: are they the new magic bullet?

Garry G. Duthie*, Peter T. Gardner and Janet A. M. Kyle
Rowett Research Institute, Aberdeen AB21 9SB, UK

- Η προσπάθεια για αντιμετώπιση χρόνιων ασθενειών και τα αποτελέσματα επιδημιολογικών ερευνών ότι φρούτα και λαχανικά μειώνουν το κίνδυνο οδηγούν συχνά σε γενικεύσεις χωρίς τις απαραίτητες επιστημονικές αποδείξεις.
- Οι πολυφαινόλες θα μπορούν να χαρακτηριστούν ως πανάκεια μόνο μετά από διερεύνηση της δράσης, της βιοδιαθεσιμότητας και του μεταβολισμού στο ανθρώπινο σώμα.



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (1/7)

- Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:
- Εικόνες/Σχήματα/Διαγράμματα/Φωτογραφίες
- Εικόνα 1: Αλλαγή χρώματος φύλλων στο θάμνο του γένους Euonimus.
<http://grandpacliff.com/Trees/AutLeaves.htm>
- Εικόνα 2: Αλλαγή στο χρώμα των φύλλων.
http://www.phschool.com/science/science_news/articles/why_turn_red.html
- Εικόνα 3: Υψηλή συγκέντρωση φαινολών στα μήλα.
<http://www.drgourmet.com/ingredients/appletypes.shtml>
- Εικόνα 4: Συγκέντρωση φαινολών στο κρασί.
http://www.jiuxunchina.com/index.php?option=com_content&view=article&id=205:2013-07-18-08-41-36&catid=50:2013-07-18-08-44-39&Itemid=112
- Εικόνα 5: Φαινόλες στα σταφύλια.
<http://www.astrozmaj.com/system/izborposla/zdravzivot/zdravlje/dobro-zdravlje/razno4.html>



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (2/7)

- Εικόνα 6: Σύγκριση της UV επαγόμενης ακτινοβολίας και της επαγόμενης από διεγέρτη υπομονάδας ενζύμου που λαμβάνεται με PAL- ειδικούς αντιορούς. Kuhn et al, 1983.
- Εικόνα 7: Έκφραση PAL/C4H μετά από τραυματισμό. Bell-Lelong et al, 1997.
- Εικόνα 8: Λιγνίνη 1.
<https://en.wikipedia.org/wiki/Lignin>
- Εικόνα 9: Λιγνίνη 2. Seigler, 1998.
- Εικόνα 10: Κουμαρίνες.
<http://www.uky.edu/~dhild/biochem/18/lect18.html>



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (3/7)

- Εικόνα 11: Άνθη του φυτού *Rubdekia* sp. Taiz & Zeiger, 2012.
- Εικόνα 12: Γιατί τα φύλλα αλλάζουν χρώμα;
<https://www.sciencenews.org/article/why-turn-red>
- Εικόνα 13: Φύλλα *Galax urceolata* που αναπτύχθηκαν σε διάφορα επίπεδα σκιάς. Hughes et al, 2005.
- Εικόνα 14: Συσσώρευση ανθοκυανινών σε διαφορετικά σημεία του φύλλου. Merzlyak et al, 2008.
- Εικόνα 15: Ο βιολογικός ρόλος των φλαβονοειδών.
<http://www.slideshare.net/Kkolawole/roles-of-flavonoids-in-human-health-seminar-presentation>
- Εικόνα 16: Η οξειδωση των φλαβονοειδών. Pourcel et al, 2006.
- Εικόνα 17: Φύλλα και καρποί καρυδιάς.
<http://dvbiology.org/biologyweb/walnut>



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (4/7)

- Εικόνα 18: Φαινολικά στη ριζόσφαιρα. Bais et al, 2004.
- Εικόνα 19: Βιοσύνθεση δευτερογενών μεταβολιτών. Jørgensen et al, 2005.
- Εικόνα 20: Φωτοπροστασία ή χημική άμυνα; Close D.C. and McArthur C., 2002.
- Εικόνα 21: Κύκλος φαινολικών ουσιών μεταξύ βιόσφαιρας, λιθόσφαιρας, μικρόσφαιρας.
<http://jcmb.halic.edu.tr/pdf/2-1/Phenolic.pdf>
- Εικόνα 22: Χρήση φαινολικών ουσιών. www.uky.edu



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (5/7)

- Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:
- Σχήματα
- Σχήμα 1: Πρωτογενής μεταβολισμός. Α. Καραμανώλη.
- Σχήμα 2: Βιοσυνθετική οδός σκιμικού οξέος – 1. Α. Καραμανώλη.
- Σχήμα 3: Βιοσυνθετική οδός σκιμικού οξέος – 2. Α. Καραμανώλη.
- Σχήμα 4: Τανίνες. Α. Καραμανώλη.
- Σχήμα 5: Δημιουργία δεσμών μεταξύ τανινών και πρωτεϊνών. Α. Καραμανώλη.



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (6/7)

- Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:
- Διαγράμματα
- Διάγραμμα 1: Συγκέντρωση mg/g νωπού βάρους. Α. Καραμανώλη.



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (7/7)

- Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:
- Πίνακες
- Πίνακας 1: Φαινολικές ενώσεις. Γ. Καραμπουρνιώτης.



Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Αικατερίνη Καραμανώλη. «Δευτερογενείς μεταβολίτες: βιοσυνθετικές οδοί και βιολογικός ρόλος. Φαινολικές ενώσεις». Έκδοση: 1.0. Θεσσαλονίκη 2014. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:
<https://opencourses.auth.gr/courses/OCRS510/>



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά - Παρόμοια Διανομή [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

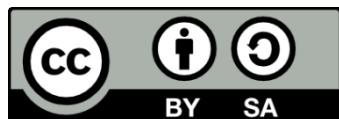
[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>





Τέλος ενότητας

Επεξεργασία: Χρυσάνθη Χαρατσάρη
Θεσσαλονίκη, Χειμερινό εξάμηνο 2014-15



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Σημειώματα

Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

