

O USO DE CAROTENÓIDES COMO MARCADORES TAXONÔMICOS E FILOGENÉTICOS DE ALGAS.

1. PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DAS CLASSES.

Valéria L. Teixeira, Alphonse Kelecom

Instituto de Biologia, Universidade Federal Fluminense, Caixa Postal 100.183 - Niterói - RJ - CEP 24.000

Otto R. Gottlieb

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 20.780 - São Paulo - SP - CEP 05.508.

The present work reviews the main characteristics of all carotenoids isolated from representants of sixteen classes of algae. The most frequent and the most abundant carotenoids were considered and their taxonomic indices were calculated.

INTRODUÇÃO

As algas são organismos fotossintetizantes, na sua maioria, não-vasculares e que apresentam estruturas reprodutivas simples. São integrantes de dezesseis classes diferentes: *Cyanophyceae*, *Euglenophyceae*, *Dinophyceae*, *Cryptophyceae*, *Chrysophyceae*, *Prymnesiophyceae*, *Bacillariophyceae*, *Rhaphidophyceae*, *Xanthophyceae*, *Eustigmatophyceae*, *Phaeophyceae*, *Rhodophyceae*, *Prochlorophyceae*, *Prasinophyceae*, *Chlorophyceae* e *Charophyceae*.

O tipo de pigmentos tem sido um dos critérios mais utilizados para a separação das classes de algas, não apenas em relação às clorofilas mas, também, quanto aos carotenóides. Estes pigmentos amarelos e vermelhos, formalmente derivados do licopeno (1), agem na fotossíntese como pigmentos acessórios às clorofilas na obtenção de luz. Seu uso como marcadores taxonômicos e filogenéticos de algas foi sugerido por Liaen-Jensen¹, baseado na presença ou ausência de tipos diferentes de carotenóides. Os resultados obtidos por este método, no entanto, não levaram a um entendimento claro sobre a taxonomia e filogenia das algas¹.

A partir de 1987, temos avaliado o uso de carotenóides como marcadores taxonômicos e filogenéticos das dezesseis classes de algas, utilizando as técnicas desenvolvidas por Gottlieb², através da determinação de parâmetros químicos de avanço evolutivo referentes à especialização do esqueleto molecular e à oxidação³. O presente trabalho apresenta as principais características dos carotenóides observados em cada classe de alga de acordo com as suas abundâncias e frequências nas espécies, assim como seus índices taxonômicos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O levantamento bibliográfico foi realizado a partir de informações obtidas no Chemical Abstracts (de 1970 até março de 1990) sobre os carotenóides isolados das algas. Estes dados foram armazenados em três bancos de dados, elaborados como descrito anteriormente⁴.

Para o cálculo e interpretação de índices taxonômicos utilizamos as técnicas estatísticas desenvolvidas por Gottlieb³. Cada tipo de esqueleto formado teve calculado o seu índice de especialização (IE). O índice de avanço evolutivo de esqueleto (AEe) para cada classe foi obtido através da média aritmética

dos valores de IE. Além das médias aritméticas, foram calculados os valores de AEe levando-se em consideração a frequência de isolamento de cada carotenóide, fornecendo um quadro mais fiel sobre a classe, pois diminui a importância dos carotenóides raros e esporádicos. Para os carotenóides isolados de cada classe, pertencentes ou não ao mesmo tipo de esqueleto, foi calculado o índice de oxidação (IO). Cada classe foi, então, caracterizada segundo o seu índice de oxidação médio (AEo), obtidos a partir da média aritmética dos valores de IO dos carotenóides isolados, considerando-se a frequência de isolamento.

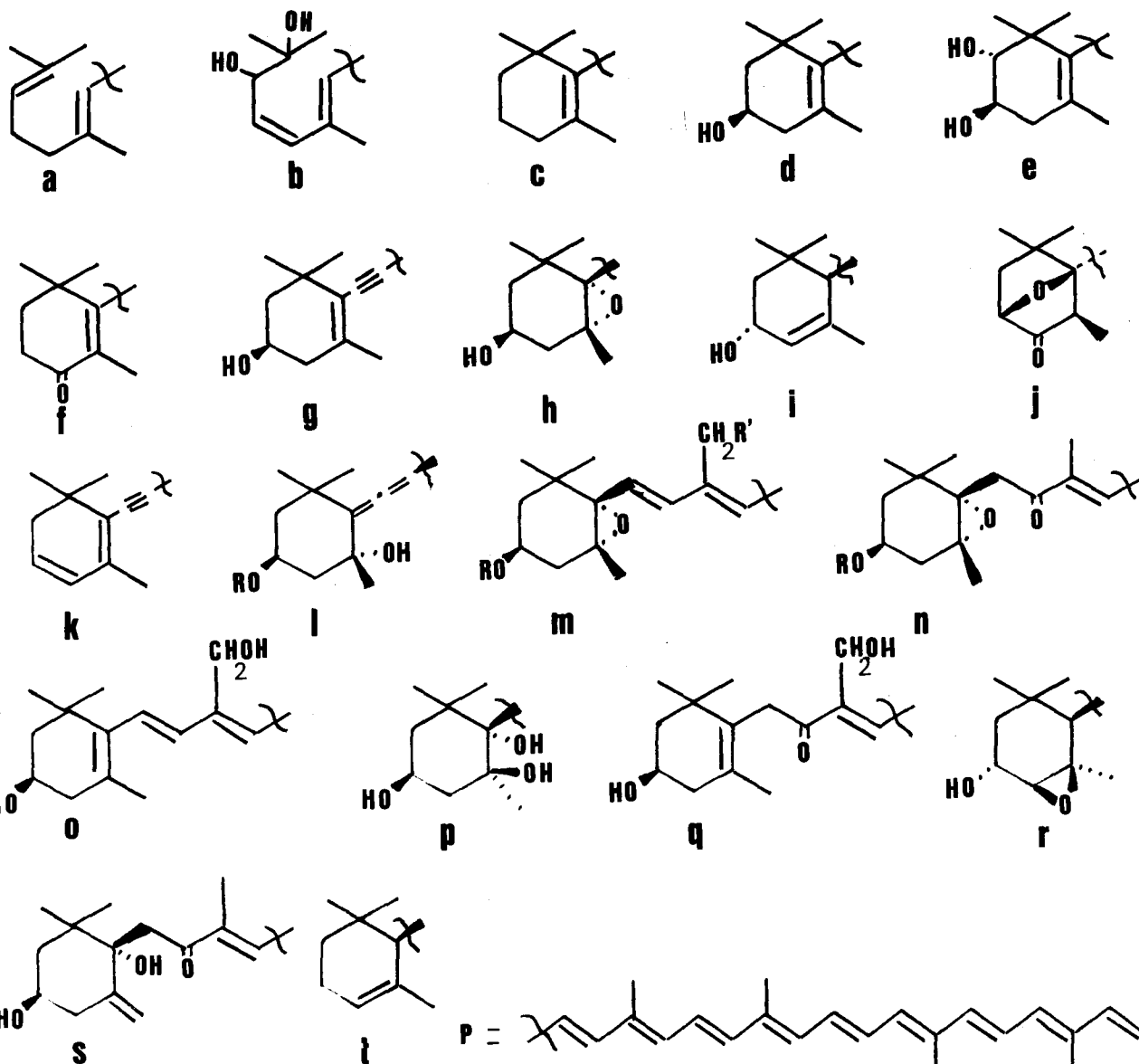
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta o número de carotenóides isolados das dezesseis classes de algas, o respectivo número de táxons estudados e os carotenóides mais abundantes e frequentes em cada classe.

As algas verdes-azuladas da Classe *Cyanophyceae* apresentam como principais características a presença abundante de xantofilas acíclicas (derivados do oscilolol, 2) e monocíclicas (derivados do myxol, 3 e do 2-myxol, 4) glicosídicas e bicíclicas cetônicas (echinenona, 5 e cantaxantina, 6, principalmente). Outra característica específica dos carotenóides de cianofíceas é a presença de 2(2')-trans-hidroxis em xantofilas bicíclicas 3(3')-hidroxiladas (caloxantina, 7 e nostoxantina, 8). Somente carotenóides da β,β -série foram isoladas destes organismos.

As euglenofíceas caracterizam-se pela grande abundância de carotenóides acetilênicos da β,β -série (como diatoxantina, 9 e a diadinoxantina, 10) e pela presença de xantofilas da β , ϵ -série (como a taraxantina, 11 e a α -cryptoeutreptiellanona, 12). Característica única entre as algas é a síntese de xantofilas baseadas em oxa-bicíclico [2.2.1]-heptanos (como a eutreptiellanona, 13 e as cryptoeutreptiellanonas, 12 e 14). Xantofilas cetônicas estão presentes, porém como componentes minoritários.

Os dinoflagelados, sem dúvidas o mais espetacular grupo na produção de carotenóides, caracterizam-se por grande número e abundância de xantofilas alênicas (derivados da neoxantina, 15 e do fucoxantíol, 16) e de apo-carotenóides com trinta e sete carbonos e apresentando o grupamento butenolídico (como a peridinina, 17 e a pyrroxantina, 18). Carotenóides

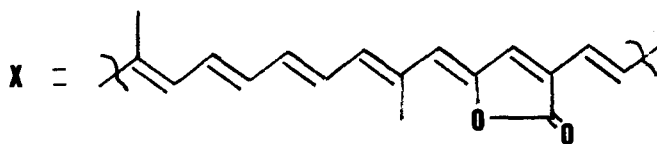
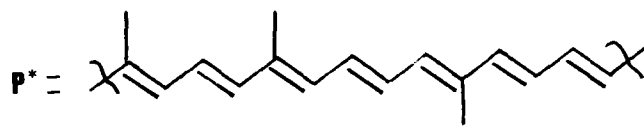
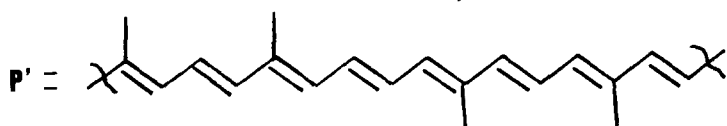
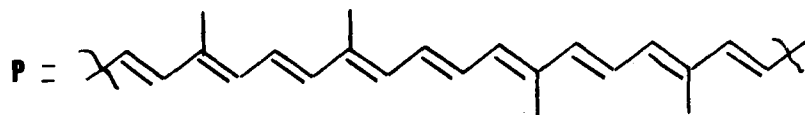


1. licopeno
2. oscillo
3. myxol
4. 2-myxol
5. echinenona
6. cantaxantina
7. caloxantina
8. nostoxantina
9. diatoxantina
10. diadinoxantina
11. taraxantina
12. α -cryptoeutreptiellanona
13. eutreptiellanona
14. β -cryptoeutreptiellanona
15. neoxantina
16. fucoxantinal
17. peridinina
18. pyrrhoxantina
19. β, ϵ -caroteno
20. alloxantina
21. monodoxantina
22. vaucheriaxantina
23. vaucheriaxantina
24. violaxantina
25. zeaxantina
26. anteraxantina
27. α -cryptoxantina

- a-P-a
- b-P-b
- d-P-b
- e-P-b
- f-P-c
- f-P-f
- e-P-d
- e-P-e
- g-P'-d
- g-P'-h
- h-P-i
- j-P-i
- j-P'-d
- j-P'-k
- l-P'-m
- l-P-n
- l-x-b
- g-X-h
- c-P-t
- d-P*-d
- d-P'-i
- l-P'-m
- l-P'-g
- h-P-h
- d-P-d
- h-P-d
- c-P-i

R = R' = H
 R = H
 R = Ac
 R = Ac

R = Ac; R' = OAc



28. luteína
29. loroxantina
30. sifonaxantina
31. β, β -caroteno
32. dinoxantina
33. crocoxantina
34. fucoxantina
35. 5,6-epoxi- β -cryptoxantina
36. prasinoxantina

- d-P-i
 - o-P-i
 - q-P-i
 - c-P-c
 - l-P'-m
 - d-P'-t
 - l-P'-n
 - h-P-c
 - s-P-r
- R = Ac
 R = Ac

Tabela 1. Número de carotenóides isolados (C), número de táxons estudados (N) e respectivos carotenóides mais abundantes e frequentes em cada classe de alga.

Classes	C	N	Carotenóides mais abundantes (n° da estrutura)	Carotenóides mais frequentes (% de espécies)
CYANO _a	33	53	β,β -caroteno (31) echinenona (5) derivados do myxol (3) zeaxantina (25)	β,β -caroteno (98%) echinenona (92%) derivados do myxol (89%) zeaxantina (87%)
EUGLENO _b	25	04	diadinoxantina (10) diatoxantina (9)	diadinoxantina (100%) β,β -caroteno (100%) diatoxantina (100%) neoxantina (100%)
DINO _c	25	38	peridinina (17) diadinoxantina (10) dinoxantina (32)	β,β -caroteno (83%) diadinoxantina (78%) peridinina (75%) dinoxantina (58%)
CRYPTO _d	09	07	alloxantina (20)	β,ϵ -caroteno (100%) alloxantina (86%) crocoxantina (33) (86%)
CHRYSO	14	12	fucoxantina (34) diadinoxantina (10)	β,β -caroteno (71%) β,β -caroteno (100%)
PRYMNESIO	16	12	fucoxantina (34) diadinoxantina (10)	fucoxantina (100%) fucoxantina (100%) β,β -caroteno (75%) diatoxantina (67%)
BACILLARIO	14	57	fucoxantina (34) diadinoxantina (10)	diadinoxantina (67%) β,β -caroteno (100%) fucoxantina (100%) diatoxantina (100%) diadinoxantina (100%)
RHAPHIDO _e	10	04	diadinoxantina (10) fucoxantina (34) ou fucoxantíol (16)	β,β -caroteno (100%) diadinoxantina (100%)
XANTHO _f	11	16	diadinoxantina (10) vaucherixantina (22)	β,β -caroteno (100%) diadinoxantina (100%) heteroxantina (100%) vaucherixantina (94%) 5',6'-epoxi- β -cryptoxantina (35) (75%) diatoxantina (75%) neoxantina (63%)
EUSTIGMATO _g	12	08	violaxantina (24) vaucherixantina (22)	β,β -caroteno (100%) violaxantina (100%) vaucherixantina (100%) neoxantina (63%)
PHAEO _h	13	47	fucoxantina (34) β,β -caroteno (31) diatoxantina (9) zeaxantina (25)	β,β -caroteno (98%) violaxantina (83%) fucoxantina (79%)
RHODO _i	10	50	luteína (28) zeaxantina (25) β,β -caroteno (19) anteraxantina (26) α -cryptoxantina (27)	β,β -caroteno (92%) α -cryptoxantina (70%) zeaxantina (54%) luteína (46%)
PROCHLORO	07		β,β -caroteno (31) zeaxantina (25) echinenona (5)	β,β -caroteno (100%) zeaxantina (100%) echinenona (100%) β -cryptoxantina (100%)
PRASINO _j	17	30	luteína (28) β,β -caroteno (31) sifonaxantina (30) prasinoxantina (36)	β,β -caroteno (100%) neoxantina (100%) β,ϵ -caroteno (97%) zeaxantina (87%) anteraxantina (87%) luteína (63%)
CHLORO _j	30	179	luteína (28) sifonaxantina (30) taraxantina (11)	β,β -caroteno (99%) violaxantina (94%) neoxantina (94%) β,ϵ -caroteno (93%) luteína (75%)
CHARO _j	17	08	β,β -caroteno (31) luteína (28) taraxantina (11)	β,β -caroteno (100%) neoxantina (100%)

a. β,β -caroteno (31) foi o mais abundante em mais de 60% das cianofíceas.

b. Poucas análises com métodos modernos de isolamento e identificação.

c. Peridinina foi o mais abundante em 73% das análises.

d. Alloxantina ocorreu em 68-84% do total de carotenóides.

e. Predominância de diadinoxantina ou fucoxantina ou fucoxantíol.

f. Em 58% das análises quantitativas, a diadinoxantina ocorreu em 27 a 48%

do total de carotenóides. Nas outras 42%, vaucherixantina foi o mais abundante.

g. Violaxantina foi a mais abundante em 73% das análises.

h. Das vinte e sete análises quantitativas completas, o β,β -caroteno foi o carotenóide mais abundante em quatorze (52%).

i. A predominância foi diluída entre cinco carotenóides.

j. Poucos dados quantitativos na literatura.

des acetilênicos também são frequentes (como a diadinoxantina, 10 e a diatoxantina, 9). Apenas o β , ϵ -caroteno (19) representa a β , ϵ -série.

A Classe Cryptophyceae apresenta como principal característica a grande abundância de carotenóides acetilênicos das β , β - (como a alloxantina, 20) e β , ϵ -séries (como a monadoxantina, 21) sem, no entanto, a presença de intermediários alênicos ou epoxidados.

As algas do chamado "grupo pardo" que inclui, além dos dinoflagelados, as classes Chrysophyceae, Prymnesiophyceae (=Haptophyceae), Bacillariophyceae (diatomáceas), Rhabdophyceae (=Chloromonadophyceae), Xanthophyceae, Eustigmatophyceae e Phaeophyceae caracterizam-se pela abundância na produção de xantofilas alênicas e acetilênicas. As Chrysophyceae, Prymnesiophyceae, Bacillariophyceae e Phaeophyceae apresentam como principais carotenóides os derivados do fucoxantíol (16) e da diatoxantina (9). As Rhabdophyceae dividem-se em dois grupos. O primeiro, assim como as classes anteriores, contém derivados do fucoxantíol (16), enquanto o segundo apresenta carotenóides acetilênicos (diadinoxantina, 10, principalmente) como majoritários, além da presença de vaucherixantina (22).

As Xanthophyceae e as Eustigmatophyceae não produzem derivados do fucoxantíol (16). As xantofíceas caracterizam-se pela produção de xantofilas acetilênicas (como a diadinoxantina, 10, a diatoxantina, 9, e a heteroxantina, 23) e pela presença da vaucherixantina (22). As Eustigmatophyceae, de síntese menos elaborada, caracterizam-se pela grande produção de xantofilas epoxidadas (como a violaxantina, 24) e pela presença de vaucherixantina (22).

As algas vermelhas da Classe Rhodophyceae, diferentes das demais, não produzem carotenóides alênicos nem acetilênicos. Caracterizam-se pela produção de xantofilas simples da β , β -série (como a zeaxantina, 25, anteraxantina, 26 e violaxantina, 24) e da β , ϵ -série (como a α -cryptoxantina, 27, a luteína, 28, e a taraxantina, 11).

O pequeno grupo das Prochlorophyceae produz, como as cianofíceas, apenas xantofilas simples da β , β -série, porém diferem delas pela ausência de carotenóides glicosídicos.

As Prasinophyceae, Chlorophyceae e Charophyceae ("grupo verde") apresentam como principal característica a grande produção de xantofilas da β , ϵ -série (como a luteína, 28, a loroxantina, 29, e a sifonaxantina, 30). Não produzem carotenóides acetilênicos e a neoxantina (15) é o único exemplo de xantofila alênica.

A Tabela 2 apresenta as principais características dos carotenóides das dezesseis classes de algas. A Tabela 3 apresenta os índices taxonômicos calculados através dos carotenóides isolados de cada classe de algas. Os índices constantes da Tabela 3 são aqueles obtidos a partir dos dados de frequência percentual de isolamento. Fica garantida, assim, uma maior representatividade nestas médias dos constituintes mais frequentes.

O menor valor para o índice de avanço evolutivo de esqueleto (AEe) foi obtido para os carotenóides dos representantes da Classe Cyanophyceae (0.08). A síntese de carotenóides acíclicos e monocíclicos e a ausência de xantofilas alênicas e acetilênicas são as características responsáveis pelo reduzido valor de especialização. Valores reduzidos de AEe também foram obtidos para as algas das Classes Cryptophyceae (0.10), Prochlorophyceae (0.11), Rhodophyceae (0.12), Prasinophyceae (0.13), Chlorophyceae (0.14) e Charophyceae (0.11). Para as Euglenophyceae, o valor baixo de AEe (0.11) resultou do

fato que para o cálculo de IE dos carotenóides acetilênicos podemos aceitar a proposta biossintética a partir de desidrogenações diretas dos carotenos precursores.

Tabela 2. Principais características das classes de algas

1. Cyanophyceae	Carotenóides glicosídicos e cetônicos Xantofilas 2,2'-trans-hidroxiadas
2. Euglenophyceae	Carotenóides acetilênicos Xantofilas com o esqueleto eutrep-tiellano Xantofilas da β , ϵ -série
3. Dinophyceae	Carotenóides alênicos derivados do fucoxantíol Apo-carotenóides com o grupamen-to butenolido Carotenóides acetilênicos derivados da diatoxantina
4. Cryptophyceae	Carotenóides acetilênicos Xantofilas da β , ϵ -série
5. Chrysophyceae	Carotenóides alênicos derivados do fucoxantíol Carotenóides acetilênicos derivados da diatoxantina
6. Prymnesiophyceae	Carotenóides alênicos derivados do fucoxantíol Carotenóides acetilênicos derivados da diatoxantina
7. Bacillariophyceae	Carotenóides alênicos derivados do fucoxantíol Carotenóides acetilênicos derivados da diatoxantina
8. Rhabdophyceae	Carotenóides alênicos derivados do fucoxantíol Carotenóides acetilênicos derivados da diatoxantina Presença de vaucherixantina
9. Xanthophyceae	Carotenóides acetilênicos derivados da diatoxantina Presença de vaucherixantina
10. Eustigmatophyceae	Carotenóides epoxidados Presença de vaucherixantina
11. Phaeophyceae	Carotenóides alênicos derivados do fucoxantíol Carotenóides acetilênicos derivados da diatoxantina
12. Rhodophyceae	Carotenóides epoxidados Xantofilas da β , ϵ -série
13. Prochlorophyceae	Carotenóides simples da β , ϵ -série
14. Prasinophyceae	Carotenóides da β , ϵ -série derivados da luteína
15. Chlorophyceae	Carotenóides da β , ϵ -série derivados da luteína
15. Charophyceae	Carotenóides epoxidados Carotenóides da β , ϵ -série derivados da luteína

Valores maiores de especialização média de esqueleto são obtidos para Dinophyceae (0.24), Chrysophyceae (A0.18), Prymnesiophyceae (0.19), Bacillariophyceae (0.20), Rhabdophyceae (0.22), Xanthophyceae (0.21), Eustigmatophyceae

(0.17) e Phaeophyceae (0.17), sendo Dinophyceae, as algas que possuem os esqueletos carotenóidicos mais elaborados.

Tabela 3. Índices taxonômicos calculados para as classes de algas

Classes	AEe	AEo
Cyanophyceae	0.08	-1.29
Euglenophyceae(a)	0.11(0.16)	-1.29
Dinophyceae	0.24	-1.19
Cryptophyceae	0.10	-1.33
Chrysophyceae	0.18	-1.26
Prymnesiophyceae	0.19	-1.25
Bacillariophyceae	0.20	-1.25
Rhaphidophyceae	0.22	-1.23
Xanthophyceae	0.21	-1.25
Eustigmatophyceae	0.17	-1.25
Phaeophyceae	0.17	-1.27
Rhodophyceae	0.12	-1.33
Prochlorophyceae	0.11	-1.33
Prasinophyceae	0.13	-1.29
Chlorophyceae	0.14	-1.29
Charophyceae	0.11	-1.32

(a) Os dois índices de avanço evolutivo de esqueleto (AEe) são de acordo com duas propostas biossintéticas.

Os valores dos índices de avanço evolutivo de oxidação (AEo) foram menores nas Rhodophyceae (-1,33), Prochlorophyceae (-1.33), Cryptophyceae(-1.33) e Charophyceae(-1.32). Maior grau de oxidação dos carotenóides foi obtido para as algas do grupo pardo: Dinophyceae (-1.19), Chrysophyceae(-1.26), Prymnesiophyceae(-1.25), Bacillariophyceae(-1.25), Rhaphidophyceae(-1.23), Xanthophyceae(-1.25), Eustigmatophyceae(-1.25) e Phaeophyceae(-1.27).

A análise dos índices taxonômicos forneceu um melhor entendimento dos grupos de algas. Posteriormente estas características serão confrontadas com dados morfológicos para estabelecermos afinidades entre as classes de algas.

4. REFERÊNCIAS

1. Liaen-Jensen, S., in: *Marine Natural Products: biological and chemical perspectives* (P. J. Scheuer, ed.), vol. II, chap. 1, Academic Press, New York (1978).
2. Gottlieb, O.R., *Micromolecular Evolution, Systematic and Ecology, an essay into a novel discipline*, Springer Verlag, Berlin (1982).
3. Teixeira, V.L., Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo (1990).
4. Kelecom, A.; Teixeira, V.L.; *Química Nova*, (1989), 12, 22.