

Ary G Silva<sup>1</sup>

## A importância de flavonóides na taxonomia de Monocotiledôneas

### The importance of flavonoids in the taxonoxomy of Monocotyledons

**Resumo** A utilização de micromoléculas como marcadores aplicáveis à taxonomia das monocotiledôneas teve uma primeira aproximação feita por Dahlgren (1980). Embora tivesse usado seu sistema para mapear a ocorrência de diversos compostos entre as angiospermas, esta primeira aproximação apontava a existência de saponinas esteroidais e do ácido chelidônico na superordem Commeliniflorae, característica esta que a tornava marcadamente distinta, do ponto de vista fitoquímico, da superordem Liliiflorae. Outras classes de micromoléculas para as quais seu sistema foi usado para avaliação quanto à distribuição entre as angiospermas, como um todo, havendo entre elas diversas classes de compostos flavonóides. Embora não tivesse utilizado esses compostos em seu tratamento para as monocotiledôneas, àquela época, posteriormente um espaço mais amplo para o uso de flavonóides seria aberto para a abordagem taxonômica do grupo, entre os quais se destacaram como marcadores os flavonóis, as flavonas, 6- e 8-hidroxiflavonóides e os flavonóides sulfatados. A utilização destes grupos de compostos fenólicos tem permitido a polarização de caracteres que facilitam a sistemática filogenética na identificação de grupos mono e polifiléticos.

**Palavras-chave** Sistemática vegetal, quimiosistemática, micromoléculas, fenólicos, marcadores fitoquímicos.

**Abstract** The use of micromolecules as markers for the taxonomy of monocotyledons was firstly approached by Dahlgren (1980). Although he had used his classification system for mapping phytochemical markers occurrence among the angiosperms, his first approach had pointed to the existence of steroid saponines and chelidonic acid in the superorder Commeliniflorae, which was a strongly distinct phytochemical characteristic from the superorder Liliiflorae. Other classes of micromolecules were used in his system, concerning their distribution among the all the angiosperms,

and one of them were the flavonoids. Even though the flavonoids were not used in the classification system at that time, they became important markers of a wide application in the taxonomic approach of Monocotyledons, among of the most important markers were: flavonols, flavones, 6- and 8-hydroxiflavonoids and flavonoid sulphates. The use of this group of phenolic compounds have allowed the character polarization that makes easy the phylogenetic systematics in identification of mono and polyphyletic groups.

**Keywords** Plant systematics, chemosystematics, micromolecules, phenolics, phytochemical markers.

### Introdução

A utilização de micromoléculas como marcadores aplicáveis à taxonomia das monocotiledôneas teve uma primeira aproximação feita por Dahlgren (1980). Embora tivesse usado seu sistema para mapear a ocorrência de diversos compostos entre as angiospermas, esta primeira aproximação apontava a existência de saponinas esteroidais e do ácido chelidônico na superordem Commeliniflorae, característica esta que a tornava marcadamente distinta, do ponto de vista fitoquímico, da superordem Liliiflorae.

Ainda naquele trabalho, Dahlgren informou sobre outras classes de micromoléculas para as quais seu sistema foi usado para avaliação quanto à distribuição entre as angiospermas, como um todo, havendo entre elas diversas classes de compostos flavonóides. Embora não tivesse utilizado esses compostos em seu tratamento para as monocotiledôneas, àquela época, posteriormente um espaço mais amplo para o uso de flavonóides seria aberto para a abordagem taxonômica do grupo.

Os flavonóides apresentam um esqueleto carbonado com 15 átomos, dos quais nove se originam da via shikimato e os outros seis a partir da via malonato ou acetato. O fato de serem amplamente distribuídos entre as angiospermas, aliado à diversidade estrutural, caracterizada por uma relativa estabilidade molecular, reforçam a propriedade de

<sup>1</sup> Curso de Graduação em Farmácia. Escola Superior São Francisco de Assis, ESFA. Rua Bernardino Monteiro, 700. Bairro Dois Pinheiros, Santa Teresa, ES, Brasil. CEP 29650-000.  
[arygomez@uol.com.br](mailto:arygomez@uol.com.br)

sua utilização como marcadores taxonômicos (Gershenzon & Mabry, 1983), sendo os parâmetros qualitativos e estruturais, a eles associados, os que são efetivamente considerados para a classificação.

Harborne (1982) distingue alguns grupos de flavonóides úteis à quimiotaxonomia das monocotiledôneas, atribuindo importância taxonômica às diferenças entre os níveis de oxidação das moléculas, bem como aos tipos e à natureza das substituições na cadeia principal ou ainda nas hidroxilas das moléculas. Apresenta ainda comentários sobre a distribuição de classes de compostos como flavonóis e flavonas e seus respectivos derivados O-metilados e também os derivados O- e C-glicosilados, ocorrentes entre as famílias do grupo.

Flavonóis e flavonas podem ainda apresentar hidroxilações em posições atípicas ao perfil biossintético, podendo também ocorrer substituições outras, através de ligações à molécula de sulfato inorgânico. Outras classes de compostos, como antocianinas e proantocianinas ocorrem em menor número de citações. Há ainda algumas outras classes mais raramente citadas, como chalconas, auronas e isoflavonas, mas que são menos empregadas por serem bem mais restritas a pequenos grupos dentro das monocotiledôneas. Esses compostos podem ser úteis no estabelecimento de afinidades desde o nível hierárquico de superordem (*sensu* Dahlgren, 1983), até níveis infra-específicos, como no estudo de caracterização de híbridos.

Harborne (1982) sintetizou a ocorrência de flavonóides em monocotiledôneas, num trabalho no qual devem ser salientados que se trata de um levantamento bibliográfico do isolamento de moléculas, baseado principalmente na obra de Gornall *et al.* (1979), que os dados disponíveis não são padronizados no que diz respeito aos órgãos vegetais pesquisados nos diferentes taxa envolvidos e que a representatividade de alguns taxa é questionável, relativamente ao número total de taxa que compõe os respectivos grupos analisados.

Considerando que apenas duas famílias apresentaram 8-hidroxi-flavonóides (Restionaceae e Bromeliaceae), enquanto outras cinco (Cyperaceae, Eriocaulaceae, Bromeliaceae, Commelinaceae e Orchidaceae) possuem 8-hidroxi-flavonas, as conclusões de Harborne (1982) em relação aos padrões de ocorrência de flavonóides em monocotiledôneas podem ser sumarizados da seguinte forma:

#### Flavonóis

O kaempferol e quercetina foram encontrados em todas as famílias de monocotiledôneas investigadas. Embora tais compostos sejam raros em Poaceae, Juncaceae e famílias pertencentes a Alismatiflorae, o critério presença/ausência tem pouco significado taxonômico. A miricetina ocorre com pouca frequência em monocotiledôneas, estando presente em Iridaceae, Marantaceae, Restionaceae,

Sparganiaceae e Zingiberaceae, sendo que nesta última é um marcador a nível de tribo.

Os flavonóis O-metilados são mais raros e têm um maior potencial como marcadores taxonômicos (siringetina só ocorre em quatro gêneros de três famílias). Ariflorae e Alismatiflorae não apresentam flavonóis O-metilados.

#### Flavonas

A tricina é um composto restrito quase que apenas a monocotiledôneas, sendo quase universal nas espécies de Poaceae analisadas e muito freqüente em Araceae e Cyperaceae. Estes três grupos à parte, a tricina ocorre em poucas espécies de Hyacinthaceae, Orchidaceae, Colchicaceae e Iridaceae, todos pertencentes a Liliiflorae. A apigenina e luteolina ocorrem em estado livre ou na forma de O-glicosídeo, ocorrendo em 95% das Juncaceae e 1% das Orchidaceae analisadas, ficando a maioria das outras famílias entre estes dois extremos. Seu valor taxonômico está praticamente restrito à ordem Juncales e à família Juncaceae, onde uma alta concentração de luteolina as separa de outras Commeliniflorae. Com relação às glicoflavonas, sua distribuição é mais homogênea em monocotiledôneas do que entre as dicotiledôneas. Ocorrem em quase todas as famílias analisadas e sua presença pode estar associada a fatores geográficos, sendo que em Orchidaceae são mais comuns em regiões tropicais que em regiões temperadas.

#### Flavonóides sulfatados

As flavonas sulfatadas foram encontradas principalmente em Arecaceae, Juncaceae e Poaceae e, em menor grau, em Cyperaceae e Restionaceae. O fato de estarem acompanhadas de flavonóis sulfatados em gramíneas e palmeiras reforça a hipótese de afinidades entre estas e outras famílias de Juncales-Cyperales. Um outro grupo onde as flavonas sulfatadas ocorrem é Alismatiflorae.

As principais conclusões tiradas pelo autor são que o padrão encontrado é razoavelmente consistente e representativo no nível de família, podendo ser as variações qualitativas e quantitativas empregadas em eventuais comparações àquele nível hierárquico, o que permite agrupar as famílias de dicotiledôneas, com base no padrão de flavonóides encontrados em suas folhas.

Um estudo realizado por McClure & Alston (1966) fornece uma boa visão da utilidade dos flavonóides como marcadores taxonômicos. Trabalhando com 186 clones representativos de 22 das 29 espécies que compõem a família Lemnaceae, eles verificaram que, a exceção de duas espécies que apresentaram o mesmo padrão de constituição de flavonóides, as demais espécies possuem um padrão que permite sua individualização, acabando assim com as dúvidas que existiam a cerca dos reais limites taxonômicos entre vários destes taxa. Foi possível

também verificar, com base na composição de flavonóides, que as Lemnaceae se caracterizam como grupo polifilético.

Williams *et al.* (1983) avaliaram a fração flavonoídica, diretamente ou em hidrolisados de extratos de folhas de palmeiras (Cocosoidae), concluindo que gêneros como *Syagrus* e *Attalea* eram quimicamente heterogêneos, estando em *Attalea* a única citação de ocorrência de apigenina. Segundo os autores, o perfil de flavonóides sugeriu também a remoção de *Polyandrocooccus* de *Allagoptera*, o reconhecimento de duas espécies de *Maximiliana*, a separação de *Arecastrum* e *Arikuryroba* de *Syagrus*, bem como apontavam para a possibilidade de *Jubaea* ser mais próximo de *Butia* do que de *Jubaeopsis*. Além disso, cinco espécies centro-americanas muito semelhantes morfológicamente puderam ser distinguidas em relação ao seu perfil de flavonóides.

Williams *et al.* (1985), ao investigarem a química de flavonóides em 16 espécies de *Attalea*, 7 de *Scheelea* e 4 de *Orbignya*, nas quais apesar de serem livres da ocorrência de tricina, seus 5- e 7-glicosídeos, assim como C-glicosilflavonas eram os constituintes mais freqüentes. Os resultados então obtidos confirmaram achados anteriores que caracterizam essas *taxa* como quimicamente heterogêneos, com tanta variação entre as espécies em cada gênero, quanto as variações entre os gêneros, ressaltando uma taxa de variação infra-específica para três espécies de *Attalea*, enquanto duas outras espécies bem distintas apresentavam um perfil flavonoídico idêntico. Os resultados confirmaram ainda a estreita ligação entre *A. geraensis* e *A. guarantica*, ao mesmo tempo em que não justificava as ligações entre *A. oleifera*, *A. burretiana* e *A. piassabossu*.

Martínez (1985) aplicou a análise cladística para avaliar as ligações entre Commelinaceae e outras famílias tidas como afins, utilizando as moléculas do perfil flavonoídico como caracteres. O cladograma obtido pelo método de Wagner evidenciou quatro linhagens evolutivas principais, uma delas tendo os flavonóis como compostos dominantes (Zingiberaceae). A segunda linhagem também era caracterizada por flavonóis apresentando, porém modificações na estrutura básica da molécula (Eriocaulaceae, Restionaceae e Bromeliaceae). Uma terceira linhagem estaria caracterizada pela presença de tricina (Commelinaceae, Poaceae e Cyperaceae) e a quarta linhagem, caracterizada pela falta de C-glicosilflavonas, com uma alta produção de diversas flavonas substituídas (Juncaceae).

Martinez & Swain (1985) testaram uma classificação para as Commelinaceae, analisando os flavonóides foliares de 152 das quase 600 espécies da família, encontrando subsídios químicos para a subdivisão da família nas subfamílias Commelineae e Tradescantieae, proposta com base nas características da inflorescência.

Scogin (1985) identificou as antocianinas florais de 11 das 168 espécies do gênero *Puya* (Bromeliaceae) representando ambos os subgêneros que a compõem. Os tipos de pigmento encontrados reforçam as estreitas ligações entre Bromeliaceae e Commelinaceae.

Harborne *et al.* (1986), quando estudaram os flavonóides foliares de 7 espécies diplóides de *Triticum* (Poaceae), conseguiram delimitar os ancestrais diplóides da espécie hexaplóide *T. aestivum*, demonstrando a aplicabilidade de caracteres químicos em casos de derivação em série poliplóide.

Manhart (1986) isolou 32 compostos flavonóides das folhas de 19 das 20 espécies da seção *Laxiflorae* do gênero *Carex* (Cyperaceae). A análise dos cladística desses caracteres indicou que essas *taxa* se distinguem em dois grupos: um que produz flavonóis, flavonas e C-glicosilflavonas e um outro que produz apenas flavonas e glicosilflavonas. O grupo que produz flavonóis pode ser ainda dividido em dois outros grupos, com base na presença ou ausência da luteolina-7-glicosídeos.

Roberts & Haynes (1986) exploraram a possibilidade de caracterizar híbridos naturais, identificando pigmentos flavonóides em três espécie de *Potamogeton* (Potamogetonaceae), investigando réplicas de análises em populações distintas de cada uma das espécies.

Harborne & Williams (1987) considerando a aparente simplicidade de agliconas flavonoídicas em gramíneas, concluíram que isto mascarava uma considerável complexidade com a qual esses compostos se apresentavam conjugados nas plantas. Os padrões de ocorrência desses e de outros compostos fenólicos têm se mostrado úteis para relacionar *taxa* cultivados com ancestrais selvagens. Além disso, estava sendo explorada a utilização desses padrões em correlação com a distribuição geográfica, sendo que espécies tropicais e subtropicais de gramíneas se caracterizavam pela ocorrência de flavonóides conjugados a sulfato inorgânico.

Saleh *et al.* (1988) investigaram o perfil flavonoídico de 25 das quase 30 espécies de *Avena* (Poaceae), revelando sinais de correlação entre a químicas e os diferentes grupos de níveis de ploidia entre elas.

El-Habashy *et al.* (1989) estudaram a química de flavonóides de 20 espécies de *Cyperus* e 4 espécies de *Pycurus* (Cyperaceae). Os padrões encontrados demonstraram que ocorrem variações expressivas ao nível de gênero, e isto pode ser extensível ao nível subgenérico. As diferenças entre as agliconas, ao nível das seções são poucas, mas se forem considerados os padrões de glicosilação, então as diferenças entre as seções passam a ser expressivas, o que poderia ter uma potencial aplicação em estudos ao nível de espécie.

Gluchoff-Fiasson *et al.* (1990) analisaram a fração flavonoídica de 545 indivíduos de 109 linhagens puras de *Setaria italica* (Poaceae), concluindo que sob o fenótipo dessa espécie, estavam agrupados sete quimiotipos anteriormente relatados a partir de uma coleção mais limitada. A variabilidade quanto aos flavonóides sofreu profundas variações, à medida em que eram promovidas hibridações naturais ou experimentais entre as espécies, tendo sido criados, durante esses estudos, 16 novos quimiotipos.

Herrera & Bain (1991) avaliaram o conteúdo de

flavonóides dos extratos de populações naturais de *Muhlenbergia montana* (Poaceae) e de outras 13 espécies a ela relacionadas, definindo um total de 24 substâncias isoladas, das quais 22 moléculas foram identificadas, com as quais foi realizada uma análise fenética pelo método de agrupamento pela média de grupo (UPGMA). Os resultados dessa análise revelaram não ser apropriada a inclusão das espécies anuais *M. crispiseta* e *M. peruviana* como parte do complexo *M. montana*.

Williams et al. (1991) analisaram o perfil flavonoídico foliar de 99 das quase 270 espécies de Velloziaceae, revelando que a ocorrência de flavonas livres bem como a associação a seus C-glicosídeos na subfamília Vellozioideae a distinguiu da subfamília Barbacenioideae. O gênero *Pleurostima* seria o único a produzir 6-hidroxyflavonas, enquanto *Barbacenia* seria caracterizado pela ocorrência de isoharmetina e pela ocorrência ocasional do éter 3-metilico da quercetina. Outro grupo ao qual a isoharmetina estaria restrita corresponde às espécies de *Xerophyta* de Madagascar, enquanto que, ao mesmo tempo, os gêneros *Vellozia* e *Xerophyta* apresentam perfis flavonoídicos muito similares. *Nanusa plicata* distingue-se de todas as outras espécies do gênero pela presença de um biflavonoide, a amentoflavona.

Dokkedal & Salatino (1992) encontraram, entre as 6 espécies do gênero *Leiothrix* (Eriocaulaceae), C- e O-glicosídeos da luteolina, formando assim um perfil flavonoídico distinto de *Eriocaulon*, até então caracterizado pela presença de 6-OH e 6-O-CH<sub>3</sub> flavonóis. Isto sugere o valor potencial da química de flavonóides como caráter taxonômico e evolucionário, ao nível infra-gênérico.

Martínez & Martínez (1993) analisando a química de flavonóides de 42 das quase 60 espécies de *Tradescantia* (Commelinaceae), encontraram um padrão de distribuição desses compostos que permitiu dividir o gênero em três grupos correlatos à distribuição geográfica das espécies. Um grupo próximo a *T. virginiana*, localizado na América do Norte, que difere dos outros dois pela presença de ácidos fenólicos sulfatados em todas as espécies estudadas. O grupo de *T. crassifolia* (México) e de *T. ambigua* (América do Sul) podem ser facilmente separados dos outros dois grupos pela presença dos glicosídeos da 6-OH-luteolina. O grupo de *T. fluminensis* é exclusivo da América do Sul e pode ser definido pela presença de C-glicosídeos em todas as espécies examinadas. Concluíram então que, embora o perfil de flavonóides no grupo de *T. crassifolia* não sustente uma divisão do gênero em seções, ela coincide com a divisão do gênero em três grupos distintos pela elevada afinidade.

---

## Referências

Dahlgren RMT (1980) A revised system of classification of angiosperms. **Botanical Journal of the Linnean Society**, 80: 91-124.

- Dahlgren RMT (1983) General aspects of angiosperms evolution and macrosystematics. **Nordic Journal of Botany**, 3: 119-149.
- Dokkedal AL & Salatino A (1992) Flavonoids of Brazilian species of *Leiothrix* (Eriocaulaceae). **Biochemical Systematics and Ecology**, 20: 31-32.
- El-Habashy I, Mansour RMA, Zahran MA, El-Hadidi MN & Saleh NAM (1989) Leaf flavonoids of *Cyperus* species in Egypt. **Biochemical Systematics and Ecology**, 17: 191-195.
- Gershenzon J & Mabry T. (1983) Secondary metabolites and the higher classification of angiosperms. **Nordic Journal of Botany**, 3: 5-34.
- Gluchoff-Fiasson, K.; Jay, M. & Viricel, M.R. 1990. Detection of new flavonoids patterns in foxtail millet (*Setaria italica* (L.) Beauv.): comparison between pure lines and hybrids. **Biochemical Systematics and Ecology**, 18: 221-227.
- Harborne JB (1982) Flavonoid compounds. In: Dahlgren RMT & Clifford HT (ed) **The monocotyledons: a comparative study**. London: Academic Press, pp. 264-274.
- Harborne JB, Boardley M, Frost S & Holm G (1986) The flavonoids in leaves of diploid *Triticum* species (Gramineae). **Plant Systematics and Evolution**, 154: 251-257.
- Harborne JB & Williams CA (1987) Flavonoid patterns of grasses. In: Soderstrom TR, Hilu KW, Campbell CS & Barkworth ME (ed). **Grass; systematics and evolution**. Washington: Smithsonian Institution Press. pp. 107-113.
- Herrera Y & Bain JF (1991) Flavonoids of the *Muhlenbergia montana* complex. **Biochemical Systematics and Ecology**, 19: 665-672.
- Manhart JR (1986) Foliar flavonoids of North American members of *Carex* section *Laxiflorae* (Cyperaceae). **Biochemical Systematics and Ecology**, 14: 85-90.
- Martínez MAP (1985) Flavonoid relationships between the Commelinaceae and related families. **Biochemical Systematics and Ecology**, 13: 253-256.
- Martínez MAP & Swain T (1985) Flavonoids and chemotaxonomy of the Commelinaceae. **Biochemical Systematics and Ecology**, 13: 391-402.
- Martínez MAP & Martínez AJ (1993) Flavonoid distribution in *Tradescantia*. **Biochemical Systematics and Ecology**, 21: 255-265.
- McClure JW & Alston RE (1966) A chemotaxonomic study of the Lemnaceae. **American Journal of Botany**, 53: 849-860.
- Roberts ML & Haynes RR (1986) Flavonoid systematics of *Potamogeton* subsections *Perfoliati* and *Praelongi* (Potamogetonaceae). **Nordic Journal of Botany**, 6: 291-294.
- Saleh NAM, Nozzolillo C & Altosaar I (1988) Flavonoid variations in *Avena* species. **Biochemical Systematics and Ecology**, 16: 597-599.
- Scogin R (1985) Floral anthocyanins in the genus *Puya*. **Biochemical Systematics and Ecology**, 13: 387-389.
- Williams CA, Harborne JB & Glassman SF (1983) Flavonoids as taxonomic markers in some Cocosoid palms. **Plant Systematics and Evolution**, 142: 157-169.
- Williams CA, Harborne JB & Glassman SF (1984) Further flavonoid studies on *Attalea* species and some related Cocosoid palms. **Plant Systematics and Evolution**, 149: 233-239.
- Williams CA, Harborne JB & Menezes NL (1991) The utility of leaf flavonoids as taxonomic markers in the subfamily and generic classification of the Velloziaceae. **Biochemical Systematics and Ecology**, 19: 483-495.