

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur la biosynthèse et le métabolisme des composés aromatiques chez les végétaux supérieurs. Variations nycthémerales et synthèse à partir de $^{14}\text{CO}_2$ des acides quinique et shikimique dans les feuilles de Quercus pedunculata Ehrh.* Note (*) de MM. **Alain Boudet** et **Jean-Paul Colonna**, présentée par M. Roger Gautheret.

Les variations nycthémerales des acides quinique et shikimique sont parallèles ; une nette augmentation intervient durant la période d'éclairement maximum. Les radioactivités spécifiques de ces deux composés se situent à des niveaux comparables et évoluent de façon identique. L'existence, pour l'acide quinique, de voies de transformation différentes de celle actuellement admise, est suggérée.

Lors d'un travail précédent ⁽¹⁾ les variations quantitatives des acides quinique et shikimique dans les feuilles de *Quercus pedunculata* ont été suivies au cours d'un cycle annuel de végétation. Il a été établi que les teneurs évoluaient considérablement et d'une manière parallèle pour les deux acides, l'acide quinique restant toujours très largement prépondérant. Afin d'obtenir des indications sur le comportement métabolique de ces composés, nous avons suivi leurs variations nycthémerales dans les feuilles et l'évolution de leur radioactivité spécifique après une période de photosynthèse en atmosphère de $^{14}\text{CO}_2$.

VARIATIONS NYCTHÉMÉRALES. — Les feuilles ont été prélevées cinq semaines après l'ouverture des bourgeons (6-7 juin 1967) sur un arbre en plein champ. Les récoltes ont eu lieu toutes les 3 heures pendant 24 h, la période diurne étant bien ensoleillée. Après fixation du matériel végétal dans l'éthanol bouillant, les deux acides sont extraits et dosés selon un protocole déjà décrit ⁽¹⁾, l'acidité totale des extraits étant mesurée potentiométriquement au point d'équivalence.

Les résultats obtenus (*fig. 1*) font apparaître des variations nettes de l'acidité totale ainsi que des teneurs en acides quinique et shikimique. D'une manière générale on constate une évolution en cours de journée mais peu de fluctuations pendant la période nocturne.

On peut remarquer le décalage dans le temps existant entre la valeur maximale de l'acidité totale et les teneurs les plus importantes en acides alicycliques ; ceux-ci représentent cependant environ 30 % de l'acidité totale. Des variations d'amplitudes supérieures doivent donc se produire au niveau d'anions minéraux ou de l'acide malique, seul autre acide organique en proportion notable à cette période de végétation ⁽²⁾. En ce qui concerne plus particulièrement les acides quinique et shikimique on note :

— l'existence de variations nycthémerales, ce qui démontre le rôle actif de ces métabolites ;

— l'évolution parallèle des teneurs des deux composés, qui suggère l'existence de voies métaboliques intimement liées ;

13 NOV. 1969

C. R. S. T. O. M.

Collection de Référence

n° / 2872 ex 1

— l'accumulation des deux acides au moment où l'activité photosynthétique est la plus intense, ce qui semble indiquer l'intervention de précurseurs provenant de la photosynthèse.

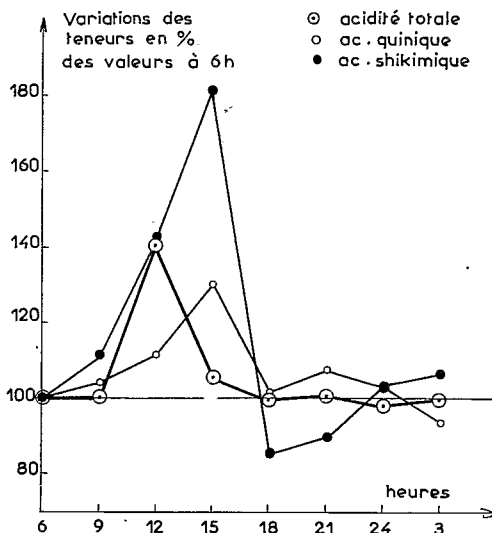


Fig. 1

(Valeurs relevées à 6 h exprimées en $\mu\text{Eq/g}$ de matière sèche. Acidité totale : 690 ; Acide quinique : 189,5 ; Acide shikimique : 6,7)

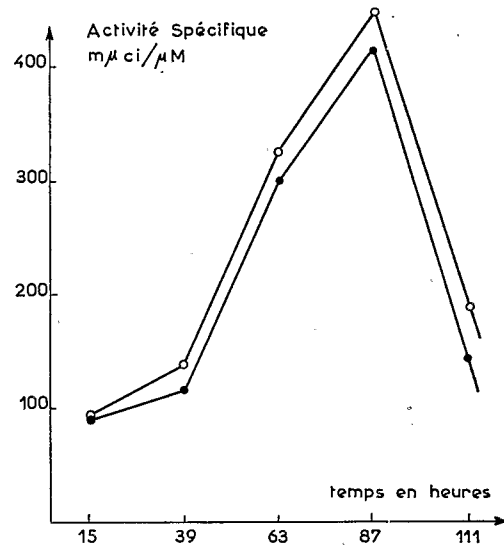


Fig. 2

Si les variations nyctémérales des acides organiques chez les plantes succulentes ont été bien suivies, une telle étude n'a été réalisée pour l'acide shikimique que par Tateoka (³) chez *Gingko biloba*. Cet auteur constate une augmentation des teneurs en acide shikimique pendant la nuit avec un maximum vers 5 h du matin ; cette observation, ainsi que d'autres données concernant les effets d'inhibiteurs de la respiration, permettent de penser que les produits de la glycolyse jouent un rôle essentiel dans la synthèse de cet acide, chez ce végétal.

En fait, la formation de l'acide shikimique chez les végétaux (⁴) ferait intervenir la condensation d'une molécule d'acide phospho-énoïpyruvique avec une molécule d'érythrose-4-phosphate.

Chez le Chêne, pour lequel les résultats sont totalement différents de ceux du *Gingko*, il semblerait que le métabolisme de ces précurseurs soit plutôt lié à la photosynthèse.

Par ailleurs, il faut souligner la présence chez *Quercus pedunculata* de quantités d'acide quinique 20 à 30 fois supérieures à celles de l'acide shikimique. D'après Weinstein et coll. (⁵) ces teneurs seraient au contraire inférieures à celle de l'acide shikimique chez *Gingko biloba*. On peut ainsi s'interroger sur l'origine de l'acide quinique et sur ses relations avec l'acide shikimique.

Les variations parallèles, au cours d'un cycle annuel de végétation (¹) ainsi que pendant une période de 24 h, laissent prévoir l'existence d'un précurseur immédiat commun ou d'une interconversion directe pour ces deux acides ; afin d'apporter

certaines précisions à ce sujet nous avons suivi l'évolution de la radio-activité spécifique des deux composés en fonction du temps après photosynthèse en présence de $^{14}\text{CO}_2$.

SYNTHÈSE DES ACIDES QUINIQUE ET SHIKIMIQUE A PARTIR DE $^{14}\text{CO}_2$. — Cinq rameaux de 8 à 10 feuilles, présentant un état de végétation comparable à celui de l'expérience précédente sont sectionnés sous l'eau puis maintenus 24 h à l'obscurité pour réduire leur contenu en glucides. On les dispose ensuite dans une enceinte où on libère 2 mci de $^{14}\text{CO}_2$ (obtenu par action d'acide lactique sur du $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ origine : C. E. A., 39,4 mci/mM). Les conditions de photosynthèse sont les suivantes : teneur en CO_2 , 0,1 % ; température, 25° ; éclairage, 6 000 lx pour une photopériode de 15 h. Après les premières 14 heures à la lumière on purge l'enceinte pendant 1 h puis on prélève un rameau dont les feuilles sont immédiatement fixées dans l'azote liquide ; pour les autres échantillons on opère de la même manière à intervalles réguliers de 24 h. On utilise pour l'extraction et le dosage des deux acides la même méthode que précédemment, la radio-activité étant déterminée sur une partie aliquote des solutions à doser à l'aide d'un compteur Geiger 2π à circulation de gaz (SAIP Type FCP 101).

Les résultats exprimés sur les courbes de la figure 2 permettent de constater l'évolution comparable de l'activité spécifique des deux acides. Celle-ci atteint un maximum après 87 h puis décroît brusquement. Cette observation indique que ces composés subissent un renouvellement assez rapide et sont donc métaboliquement actifs. Ceci est particulièrement intéressant dans le cas de l'acide quinique, à qui on a parfois attribué un rôle de réserve.

Le fait le plus marquant réside cependant dans l'identité des niveaux d'activité spécifique ; les valeurs concernant l'acide quinique restant toujours légèrement supérieures à celles de l'acide shikimique.

La conversion de l'acide quinique en acide shikimique démontrée chez plusieurs végétaux [(6), (7), (8)] a été également mise en évidence chez *Quercus pedunculata* (9), aussi sans exclure d'autres voies cataboliques pour cet acide, nous n'envisagerons ici que ce mode de transformation.

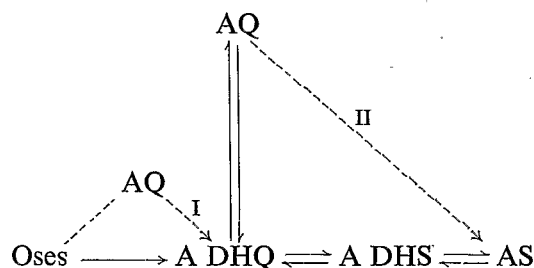


Fig. 3. — AQ, acide quinique ; AS, acide shikimique ;
A DHQ, acide 5 déhydroquinique ; A DHS, acide 5 déhydroshikimique

Si l'on s'en tient au seul schéma actuellement proposé pour la synthèse de ces deux acides chez les végétaux (fig. 3 : traits pleins), il faut supposer, le rapport des

« pools » des deux acides étant de l'ordre de 25 et leurs activités spécifiques identiques, que la vitesse de renouvellement de l'acide quinique est 25 fois plus rapide que celle de l'acide shikimique.

Il apparaît que l'hypothèse d'une transformation par une voie différente de celle du schéma classique soit également vraisemblable. Cette transformation peut s'envisager si l'on déplace l'acide quinique de sa position latérale pour l'introduire sur la voie directe (I) entre les oses et l'acide 5 DHQ. On peut également penser à l'existence d'une quinique déshydratase, hypothèse déjà suggérée par Neish (¹⁰), qui catalyserait le passage direct de l'acide quinique à l'acide shikimique (voie II). La mise en évidence chez le Chêne des acides 5 DHQ et 5 DHS (¹¹), la présence chez différents végétaux des systèmes enzymatiques démontrant leur intervention, laissent supposer que la voie de synthèse connue de l'acide shikimique resterait fonctionnelle mais serait d'importance secondaire. Nos recherches portent actuellement sur la confirmation de telles hypothèses.

(*) Séance du 29 avril 1968.

(1) A. BOUDET, G. MARIGO et G. ALIBERT, *Comptes rendus*, 265, Série D, 1967, p. 209.

(2) A. MOILLO, Communication personnelle.

(3) T. N. TATEOKA, *Bot. Mag.*, Tokyo, 76, 1963, p. 391.

(4) S. YOSHIDA et G. H. N. TOWERS, *Can. J. Biochem. Biophys.*, 41, 1963, p. 579.

(5) L. H. WEINSTEIN, C. A. PORTER et H. J. LAURENCOT Jr, *Contrib. Boyce Thompson Inst.*, 21 (7), 1962, p. 439.

(6) L. H. WEINSTEIN, C. A. PORTER et H. J. LAURENCOT Jr, *Contrib. Boyce Thompson Inst.*, 21 (4), 1961, p. 201.

(7) O. GOLDSCHMID et G. R. QUIMBY, *Tappi*, 47 (9), 1964, p. 528.

(8) R. ROHRINGER, A. FUCHS, J. LUNDERSTÄDT et D. J. SAMBORSKI, *Can. J. Bot.*, 45, 1967, p. 863.

(9) A. BOUDET (à paraître).

(10) A. C. NEISH, in *Biochemistry of phenolic compounds*, J. B. Harborne, Academic Press, London, New York, 1964, p. 318.

(11) A. BOUDET, P. GADAL, G. ALIBERT et G. MARIGO, *Comptes rendus*, 265, Série D, 1967, p. 119.

(Centre de Physiologie Végétale et Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer,
Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.)