

EFFETS DE L'ACIDE CHLOROGÉNIQUE ET DES DEPSIDES SUR LES ORGANISMES VIVANTS. II: ACTIONS SUR LE FONCTIONNEMENT DES VÉGÉTAUX

PAR Jean-Paul COLONNA

Docteur es sciences

INTRODUCTION

Il apparaît actuellement que les depsides :

- d'une part, participent activement au fonctionnement de la plante (COLONNA, 1978, 1979) et ;
- d'autre part, exercent diverses actions sur la physiologie humaine et animale (COLONNA, 1980).

Ces deux constatations confèrent à ces substances phénoliques naturelles une signification biologique qu'il convient de préciser et de compléter.

Dans cette optique et avant d'entreprendre de nouvelles recherches à ce sujet, il importe de faire le point sur les éventuelles actions physiologiques reconnues ou pressenties des depsides chez les végétaux.

Les depsides résultent de la condensation du carboxyle d'un acide phénol, *principalement de la série cinnamique*, avec un groupement hydroxyle d'un autre acide, souvent l'acide quinique (SONDHEIMER, 1964 ; COLONNA, 1978) comme chez le caféier (COLONNA, 1978, 1979). Aussi, les depsides pouvant agir par l'intermédiaire de leurs constituants ou de leurs dérivés, il semble nécessaire de leur associer ces composés au cours de cette étude préliminaire.

DEPSIDES, OXYDO-RÉDUCTIONS ET SYSTÈMES ENZYMATIQUES

Certains effets de l'acide chlorogénique, des autres depsides ou de leurs constituants mettent en cause leurs propriétés oxydo-réductrices et leurs influences sur les systèmes enzymatiques.

DEPSIDES ET RESPIRATION CELLULAIRE

La participation des tanins (LUTZ, 1927) et de l'acide chlorogénique lui-même (RUDKIN et NELSON, 1947) aux phénomènes respiratoires cellulaires peut être envisagée et JOHNSON (1952) considère le depside comme l'un des métabolites du système des oxydases terminales chez la pomme de terre.

La cytochrome-c-oxydase intervient comme oxydase terminale de la chaîne respiratoire cellulaire (BEEVERS, 1961, etc...), or, en présence de divers inhibiteurs de cette enzyme, l'activité respiratoire cellulaire non seulement n'est pas arrêtée mais peut se trouver stimulée; d'autres systèmes terminaux existent donc (HACKETT, 1961). Par ailleurs, en présence d'acide chlorogénique, substrat habituel des polyphénol-oxydases, l'absorption d'oxygène augmente, par exemple, pour des disques de pomme ou des fractions mitochondriales de la pelure du même fruit (JONES et HULME, 1961). De plus, la présence des polyphénol-oxydases chez les végétaux est parfaitement établie (ABUKHARMA et WOOLHOUSE, 1967). Il résulte de ces remarques que les systèmes comportant des polyphénol-oxydases et leurs substrats, tels que l'acide chlorogénique, doivent être considérés, avec une grande probabilité, comme jouant un rôle, au moins partiel, dans l'achèvement de la chaîne respiratoire cellulaire.

AUTRES IMPLICATIONS DES PROPRIÉTÉS OXYDO-RÉDUCTRICES DES DEPSIDES

La coloration brune qu'acquiert le café durant la torréfaction (SONDHEIMER, 1964), ou les feuilles de thé et de tabac au cours de leur préparation (ROBERT et WOOD, 1951), provient en partie de la dégradation et de l'oxydation de l'acide chlorogénique et de ses isomères (JACOBSON, 1961). Ils interviennent aussi dans l'arôme du cacao (FORSYTH, 1955), les qualités organoleptiques du vin (RIBEREAU-GAYON, 1968) et la préparation du « maté » (BADIN, DEULOFEU et GALMARININ 1962).

Ces implications qui sont bénéfiques dans les cas précités revêtent des aspects négatifs lorsqu'elles s'exercent sur la poire, la pomme, la pêche ou la pomme de terre (SONDHEIMER, 1964). En effet, les processus d'oxydation par les polyphénol-oxydases puis de polymérisation de l'acide chlorogénique et des composés voisins aboutissent à la formation de substances colorées en brun qui modifient dans une large mesure et négativement les qualités gustatives et nutritionnelles de ces productions végétales ainsi que de bien d'autres.

Il a d'ailleurs été précisé que, lors du noircissement de la pomme de terre, l'oxydation enzymatique de l'acide chlorogénique précède celle de la tyrosine (MUNETTA, 1967).

L'oxydation de l'acide ascorbique des graines de laitue est couplée avec l'action des composés phénoliques et des phénolases (STAVY et MAYER, 1962; les flavonoïdes interviendrait aussi).

Le depside caféyl-3-quinique ou *acide chlorogénique* se révèle efficace pour prévenir l'oxydation et assurer la préservation des carotènes de la patate douce (NISHIDA et YAMAMOTO, 1952). L'un de ses constituants, l'acide caféique, affiche une activité bactériostatique qui relèverait de sa capacité à former des quinones par oxydation (DAVOLI et TERNI, 1948) : on étudie encore actuellement la formation des quinones à partir des acides caféiques et chlorogénique (STOM et SUSLOV, 1976).

PIGMENT INTERVENANT DANS LES PHÉNOMÈNES PHOTO-SYNTHÉTIQUES

L'ortho-quinone correspondant à l'acide chlorogénique possède probablement *in vitro* un rôle d'accepteur d'électrons (WARBURG, KRIPPAHL, GEWITZ et WOLKER, 1959); il est tout à fait vraisemblable que les depsides jouent le rôle de pigments électriquement actifs, susceptibles de piéger irréversiblement des électrons ou de les échanger réversiblement en formant des couples d'oxydo-réduction (MONTIES, 1974).

L'oxydation de l'acide chlorogénique ne mettrait d'ailleurs pas en jeu une activité diphénoloxidasique (DPO) (TREBST et WAGNER, 1962) mais se réaliserait plutôt par *photooxydation* (TREBST et ECK) sensibilisée par l'activité photosynthétique (TREBST, 1963). Quoiqu'il en soit, l'orthoquinone formée pourrait servir d'accepteur terminal d'électrons et permettre le dégagement d'O² photosynthétique par des chloroplastes (MONTIES, 1974).

Cet auteur suggère d'ailleurs, en conclusion de ses travaux, que l'acide chlorogénique, comme les polyphénols, interviendrait dans les phénomènes photosynthétiques en tant qu'effecteur allostérique d'enzymes ou comme piège radicalaire de l'ion O₂.

DEPSIDES ET ACTIVATION DE DIVERS SYSTÈMES ENZYMATIQUES

Le rôle stimulateur de l'acide chlorogénique est signalé :

- au sujet de la phosphorylation photosynthétique chez les chloroplastes d'épinards (KROGMAN et STILLER, 1962);
- lors probablement de certaines oxydations (SAKAMURA et OBATA, 1963) mais cela reste à vérifier;
- vis à vis de l'activité glycoliate oxydasique des feuilles de tabacs (DEJONG, 1974).

Les composés phénoliques qui, comme l'acide para-coumarique ou le depside para-coumaryl-quinique, ne s'oxydent pas facilement en quinones, exercent une stimulation sur l'activité des peroxydases; le système réactionnel comporte l'enzyme, le phénol activateur, des ions Mn^{++} et l'eau oxygénée; il agit sur les pyridines nucléotides réduits (NADPH, NADH), l'acide indolyl-acétique, le glutathion, la cystéine, le cytochrome c, l'acide ascorbique, etc. (SONDHEIMER et GRIFFIN, 1960; GAMBORG, WELTER et NEISH, 1961).

Etudiant les effets de traitements de plants de tomates par des précurseurs du métabolisme aromatique, MARIGO (1976) précise que tous les monophénols activateurs de l'AIA-oxydase subissent une stimulation préférentielle, alors que par ailleurs la taille des plants est moins élevée.

DEPSIDES ET INHIBITION DE DIVERS SYSTÈMES ENZYMATIQUES

L'effet inhibiteur de l'acide chlorogénique concerne:

- l'activité peptidasique (ANDERSON et ROWAN, 1967);
- les transaminases (BRAUSTEIN, 1947);
- les phosphorylases de la pomme de terre (SCHWIMMER, 1958);
- certaines décarboxylases (MAZELIS, 1962) et donc plutôt
- les enzymes nécessitant le pyridoxal-phosphate comme co-enzyme,
- mais surtout les activités peroxydasiques et AIA-oxydasiques.

Les ortho- et para-diphénols qui s'oxydent facilement en quinones et parmi eux l'acide chlorogénique freinent effectivement ces deux activités (GORTNER et KENT, 1958); les isomères mono- et di-caféyl-quiniques agissent dans le même sens et aux mêmes doses que l'acide chlorogénique (SONDHEIMER et GRIFFIN, 1960); les acides phénols comme l'acide caféique paraissent moins actifs.

La façon dont se produit l'inhibition des oxydases par ces composés reste imparfaitement expliquée (VAN DER MAST, 1970); MARIGO et DOUMENJOU (1977) viennent toutefois d'établir que l'acide chlorogénique inhibe compétitivement l'oxydation de l'AIA, en se fixant préférentiellement (affinité cent fois plus forte) sur les sites d'action de la protéine enzymatique: *le depside mono-caféyl-3-quinique induit donc, en réalité, l'apparition d'un temps de latence dans l'oxydation de l'auxine.*

DEPSIDES ET BIOSYNTHÈSE; RELATIONS AVEC LE MÉTABOLISME AZOTE

A côté des propriétés décrites ci-dessus, en particulier de l'inhibition de l'AIA-oxydase par les diphénols et de son activation par les monophénols, bien d'autres actions semblent pouvoir être attribuée aux depsides chez les végétaux.

INTERVENTIONS DES DEPSIDES DANS LES BIOSYNTHÈSES VÉGÉTALES

Examinant les relations physiologiques entre tryptophane et acide chlorogénique dans les racines de *Vicia lens*, HOFINGER, XHAUFFLAIRE et GASPARD (1968) précisent que les effets de synergisme constatés seraient dus à l'intervention du depside chlorogénique dans la biosynthèse de l'AIA, à partir de l'acide aminé précurseur, plutôt qu'à sa propriété d'inhibiteur AIA-oxydasique.

Les implications de l'acide chlorogénique ou des précurseurs cinnamiques dans les biosynthèses :

- de l'auxine à partir du tryptophane (WHEELER et KING, 1968) ;
- des flavonoïdes et des flavanes (JAMES, 1953) ou ;
- des anthocyanes (HESS, 1968) étendent le champ d'activité de ces composés.

Il semble aussi que l'intervention de l'acide chlorogénique et des depsides comme précurseurs dans les processus de lignification soit de mieux en mieux établie (SARKANEN et LUDWIG, 1971 ; MARIGO, ROSSIGNOL et BOUDET, 1975).

DEPSIDES ET MÉTABOLISME AZOTÉ

Les relations de diverses sortes entre métabolites azotés, nucléiques, protéiques ou autres et depsides ne peuvent être négligées.

Sur le simple plan des méthodes, SMITH et VERNON (1948) signalent que l'acide chlorogénique retarde la dispersion des protéines dans un milieu d'extraction tandis que LAHIRY et SATTERRIE (1975) précisent comment estimer la libération d'acide chlorogénique par un concentré de protéines foliaires et que AMORIM et ses collaborateurs (1975) étudient les interactions protéines-acide chlorogénique au cours de l'électrophorèse. SEIGLE-MURANDI et LACHARME (1971) remarquent que cet élément contaminant ne peut être séparé que difficilement de l'ARN, se trouve fixé sur une fraction nucléique et possède d'ailleurs une activité sur le développement des cultures de tissus.

D'après LOCHE (1966), la déficience en azote provoquerait, chez le tabac une exaltation du métabolisme des depsides et des polyphénols. SABIR, SOSULSKI et FINLAYSON (1974) traitent aussi des interactions entre acide chlorogénique et protéines chez le tournesol.

Il semble bien qu'un défaut de l'alimentation azotée, conduisant à une déficience des tissus en azote et à un ralentissement forcé des activités du métabolisme azoté, s'accompagne, chez le jeune caféier, d'une activation compensatoire du métabolisme phénolique et, en particulier, de la biosynthèse des depsides. Le seuil de déficience azotée, pour lequel elle

intervient, s'abaisse vraisemblablement avec l'âge : cette compensation se fait moins perceptible dans les tissus foliaires des caféiers plus proches de l'état adulte (COLONNA, 1978).

En cas de carence presque totale en azote, cette compensation ne se manifeste pas, car les troubles de l'anabolisme doivent concerner alors aussi bien le métabolisme phénolique que le métabolisme azoté et protéique.

Mais ce mécanisme compensatoire ne représente pas la seule implication de l'acide chlorogénique avec le métabolisme protéique ; en effet, KOVES, SIROKMAN et MILASSIN (1972), reprenant le problème des connexions entre la régulation de croissance due aux composés phénoliques et la synthèse des protéines, montrent qu'à basse concentration le synergisme des acides chlorogéniques ou caféique avec l'AIA est tel que les effets constatés surpassent ceux de la concentration optimale d'AIA seul, à la concentration de $5 \cdot 10^{-6}$ M, l'acide chlorogénique provoque une forte croissance des fragments d'hypocotyle de haricot et une augmentation de 17 pour cent des protéines présentes ; comme ils établissent qu'il ne s'agit pas là d'une action par inhibition de l'AIA-oxydase, ils s'efforcent de rechercher d'autres voies d'action ; *ils envisagent une action sur la synthèse protéique* puisque, d'une part, les acides phénol-carboxyliques présentent des interactions avec les hormones ou même un effet propre de type hormonal et que, d'autre part, les hormones sont souvent des effecteurs de cette synthèse : l'acide chlorogénique pourrait aussi agir à ce niveau.

DEPSIDES, CROISSANCE ET DÉVELOPPEMENT DES VÉGÉTAUX

La présence d'acide chlorogénique et de depsides dans les grames d'un certain nombre d'espèces végétales (SONDHEIMER, 1964) suggère un rôle de substance de réserve (RUCKENBROD, 1954 ; BUTLER, 1960) qui semble confirmé par des travaux récents (COLONNA, 1978).

Leur teneur en quantités plus élevées que dans la plante entière, de composés phénoliques et d'acides caféique, ferulique ou chlorogénique chez :

- des graines de pomme de terre cultivés *in vitro* (FAUPARDIN et TIZIO, 1969),
- des cultures aseptiques de tissu végétal (NETTIEN et COMBÉ, 1971), certaines cellules de racine (BRANT et SEITZ, 1975) ou
- des cultures de cellules de caféier en suspension (BUCKLAND et TOWNSLEY, 1975),

laisse supposer une activité de ces substances dans les phénomènes de croissance et de développement. Et, en effet, diverses observations vont dans ce sens.

DEPSIDES, CROISSANCE ET DÉVELOPPEMENT DE L'APPAREIL VÉGÉTATIF

Les acides et les composés phénoliques de la série cinnamique jouent certainement un rôle dans l'organogenèse des végétaux.

Leur action sur la germination est signalée par MAASCH et RUGE (1970) ou HARADA et KOIZUMI (1971) comme déjà par COME (1967) ; ainsi, l'effet stimulant de la gibberelline sur la germination des graines de laitue se trouve inhibé par l'acide ortho-coumarique et la coumarine mais, au contraire, renforcé par l'acide méta-coumarique.

L'intervention de l'acide chlorogénique et de ses isomères dans l'organogenèse des plantules de cerisiers et notamment dans *le bon développement des racines* est démontré par OSTREJKO (1969).

Sur des germes *in vitro* ou sur des boutures de pomme de terre, les acides chlorogéniques, les acides caféique, para-coumarique et férulique provoquent *une avance de la tubérisation* ; on note d'ailleurs une interaction positive avec l'acide gibberellique ; l'acide caféique peut agir positivement sur la rhizogenèse ; cette action sur la rhizogenèse ne réièverait pas de l'inhibition des auxine-oxydases mais d'un mode d'action plus spécifique comportant probablement plusieurs mécanismes (PAUPARDIN, 1969, 1970 ; PAUPARDIN et TIZIO, 1969a, 1969b, 1970). La quercétine favorise eile aussi de nouvelles tubérisations, en levant la dormance ou en empêchant l'entrée en dormance (PAUPARDIN et TIZIO, 1969a).

Pour d'autres auteurs, comme HAULET et LIORET (1965), la néo-formation de racines et de bourgeons *in vitro* résulterait de l'action des composés phénoliques exogènes seulement ; ceux-ci n'agirait qu'en synergie avec l'AIA, en tant qu'inhibiteurs compétitifs vis à vis de l'AIA-oxydase ; ces auteurs tirent donc de leurs expériences des conclusions différentes, du moins en apparence, de celles des auteurs précédents, il convient donc de voir de plus près ces phénomènes et c'est ce que je m'efforce de réaliser actuellement et dont je rendrai compte dans une communication prochaine.

En ce qui concerne les bourgeons végétatifs, PAULET (1965) signale qu'ils sont fortement inhibés par l'acide chlorogénique en présence d'auxine.

Enfin, l'intervention des dérivés de l'acide cinnamique dans les *phénomènes de géotropisme et de phototropisme* paraît aussi bien établie ; il y a généralement inhibition des réponses géotropiques et phototropiques des racines et des hypocotyles (KOIZUMI et HARADA, 1970) ; dans certaines zones de concentration, il peut toutefois se manifester une augmentation de la réponse phototropique des racines (HARADA et al., 1971).

DEPSIDES, CROISSANCE ET DÉVELOPPEMENT DE L'APPAREIL REPRODUCTEUR

A faible concentration et en absence d'auxine, l'acide chlorogénique stimule la formation de boutons floraux (PAULET et NITSCH, 1964a, 1964b), alors que, comme nous l'avons vu, il inhibe la formation des bourgeons végétatifs en présence d'auxine.

A concentration plus élevée, il y a inhibition de la formation de fleurs.

L'acide para-coumarique, l'acide quinique et la phénylalanine agissent en synergie avec le depside caféyl-3-quinique ; les acides caféique, férulique et shikimique ainsi que la quercétine sont sans effets : le kaempférol est toxique.

Au contraire de ce qui se passe pour les racines et les bourgeons, la néoformation de fleurs *in vitro* est provoqué par les composés phénoliques endogènes ; ceux-ci présenteraient donc une *action spécifique dans les fonctions de la reproduction* (PAULET, 1970).

Enfin, il semble bien que le depside caféyl-3-quinique figure au nombre des produits apparaissant lors de la *vernalisations* ; il serait nécessaire à la floraison (PAULET, 1967).

DEPSIDES ET AGRESSIONS CHEZ LES VÉGÉTAUX

De nombreux auteurs traitent des relations entre depsides et réactions de la plante aux agressions et « stress » d'ordre divers. Nous essayerons, ci-après de classer ces faits.

DEPSIDES ET AGRESSIONS D'ORDRE PHYSIQUE ET MÉCANIQUE

Les agressions d'ordre physique et mécanique entraînent des variations dans le « pool » des substances phénoliques de la plante (JOHNSON et SCHALL, 1952 ; TRONCHET, 1971 ; BENVENISTE, SALAUN et DURST, 1977).

En ce qui concerne l'acide chlorogénique, son accumulation chez les végétaux peut, par exemple, être provoquée par.

- une simple augmentation de pression (MURRAY, 1971) ou
- l'exposition au proche ultra-violet (ANDERSEN et KASPERBAUER, 1973).

DEPSIDES ET AGRESSIONS PATHOLOGIQUES

Les réactions du « pool » phénolique aux agressions d'ordre viral, bactérien, cryptogamique et parasitaire en général sont nombreuses et restent une question d'actualité GAYED et ROSA, 1975 ; SHEPPARD et PETERSON, 1976).

Il est possible que la préexistence d'acide chlorogénique confère au végétal une certaine immunité vis-à-vis des agressions pathogènes; d'après URITANI (1961), il pourrait intervenir:

- par sa toxicité pour divers agents pathogènes;
- en s'oxydant en quinones, qui par condensation avec différents composés, érigerait une véritable barrière physique à la pénétration fongique;
- en neutralisant, par combinaison, les substances nocives excrétées ou encore,
- en inhibant les enzymes pectolytiques libérées par le parasite.

Mais l'on ne peut affirmer que ces hypothèses soient entièrement vérifiées.

Par contre, les variations des substances phénoliques, dont les dépsides, dans les tissus infestés ou les zones proximales sont signalées depuis longtemps (ANDRAE, 1949) et bien établie (KUC, HENZE, ULLSTRUP et QUACKENBUSH, 1956; MARTIN, 1958).

L'accumulation paraît liée à un fonctionnement plus intense du métabolisme des hydrates de carbone et des processus respiratoires, mais l'ensemble du problème paraît loin d'être résolu (FRITIG, LEGRAND et HIRTH, 1972; MARTIN-TANGUY, MARTIN et GALLET, 1973).

Pour fournir un exemple de la complexité du phénomène et de la difficulté de l'interpréter, citons les travaux de TANGUY (1970). Cet auteur montre:

- que l'augmentation du taux des composés phénoliques est postérieure à l'apparition de la nécrose due au virus de la mosaïque (VMT- chez *Nicotiana tabacum* var. *xanthi* à 20° C;
- par contre, il y aurait diminution de ces composés si l'infection se développe à 30° C;
- enfin, les variétés *xanthi* et *samsun* ne réagissent pas de la même façon.

Ces travaux présentent le grand mérite d'établir qu'il n'y a pas toujours accumulation et, surtout, de reconnaître des faits précis, qui se révèlent complexes. C'est seulement l'obtention de telles données précises qui permettra de tenter l'interprétation des mécanismes en jeu au niveau métabolique.

Notons que même l'infestation par des nématodes, par exemple, entraîne des variations du taux de ces substances (KNYPL, CHYLINSKI et BRZESKI, 1975); l'élévation du niveau de l'acide chlorogénique, constatée ici, serait liée à l'abaissement de l'activité de la nitrate-réductase (KNYPL et JANAS, 1976); le lien avec le métabolisme azoté réapparaît.

DEPSIDES ET « STRESS » NUTRITIONNELS

La carence, la déficience, l'excès de l'un ou l'autre des éléments minéraux, ainsi que les déséquilibres entre eux suscitent des variations de l'acide chlorogénique et des dépsides.

Chez le tabac comme chez le caféier, la carence en azote conduit à une élévation du taux d'acide chlorogénique, de depsides et de substances phénoliques (LOCHE, 1966; COLONNA, 1978).

L'insuffisance en soufre, dans l'alimentation, amène le même résultat (LOCHE, 1966).

Les carences en calcium, magnésium et potassium (LOCHE, 1966), la carence en phosphore (LOCHE, 1966; KOEPPE, SOUTHWIC et BITTELL, 1976), la carence en bore (LOCHE, 1966; KRUPNIKOVA, 1970; TROICKAJA, DRANIK et SHKOL'NIK, 1971), les carences en oligoéléments (SHKOL'NIK et MAEVSKAJA, 1970) provoquent toutes des variations de l'acide chlorogénique et des composés phénoliques chez les plantes.

Dans le cas du tabac, LOCHE (1966) montre que malgré une diminution apparente, il y a en réalité une stimulation de la production de ces composés phénoliques qui sont intégrés dans un corps, appelé D, qui présente des caractères à la fois polyphénolique et aminé.

Précisons, enfin, que le « stress » hydrique, lui-même, possède des effets sur la teneur en acide chlorogénique (BRACHET, MARTINTA et LEGAY, 1976).

QUELQUES AUTRES ACTIONS PROPRES AUX DEPSIDES

Quelques effets propres aux depsides, concernant la physiologie des végétaux et ne trouvant pas place directement dans les rubriques précédentes, méritent toutefois de se voir signalés.

Il s'agit, par exemple, de la protection qu'exercerait l'acide chlorogénique sur les fissus végétaux, aux plans chimique et physique, vis-à-vis des rayonnements du proche ultra-violet (MONTIES, 1974).

Il s'agit aussi de l'intervention de l'acide caféyl-3-quinique et de l'acide férulique dans le transport des hormones naturelles, chez la tomate, ce transport se trouve facilité par ces composés; en outre il y aurait synergie d'action avec l'acide naphthalène-acétique en absence d'hormones naturelles (REINDERS-GOUWENTAK et SMEETS, 1953). Notons que l'acide férulique, partie du depside férulyl-quiniques arrête dans certaines conditions la croissance de la première feuille de blé.

Divers polyphénols provoqueraient, enfin, le gonflement de cellules de mésophylle isolées (HARADA et al. 1971) et influenceraient la distribution des groupes sulphydriques dans les cellules de *Nitella* (STOM et KUZEVANO, 1976).

CONCLUSIONS

Si l'acide chlorogénique, les depsides et leurs constituants exercent diverses actions non négligeables sur la physiologie humaine et animale, cette mise au point établit qu'ils possèdent aussi de nombreux effets sur la physiologie des végétaux.

On doit retenir principalement qu'ils peuvent intervenir

- comme éléments d'un système d'oxydases terminales dans la respiration cellulaire ;
- comme pigments électroniquement actifs dans les chaînes d'oxydo-réduction des phénomènes photosynthétiques ;
- comme activateur ou inhibiteur de divers systèmes enzymatiques ;
- comme agent favorisant l'action de l'auxine, en retardant son oxydation enzymatique ;
- parfois positivement et parfois négativement dans le développement de la coloration et des quantités organoleptiques de diverses productions végétales ou même ;
- dans diverses biosynthèses végétales et probablement au début des processus de la lignification.

A côté de ces actions bien établies et assez bien explicitées, d'autres le sont beaucoup moins solidement et posent de nombreuses questions.

Au nombre de ces questions sans réponses satisfaisantes, on peut citer celles qui se rapportent au rôle des depsides dans :

- les biosynthèses végétales et le métabolisme azoté ;
- les réactions aux agressions de divers ordres contre les végétaux ;
- la croissance et le développement des plantes.

Sur ces divers points de nouvelles recherches apparaissent indispensables et ne manqueront pas de se poursuivre. Pour ma part, j'ai entrepris une série de recherches concernant : *l'influence de l'acide chlorogénique et des depsides sur la croissance des embryons de plusieurs caféiers.*

Mes résultats, sur ce sujet, feront l'objet d'une prochaine communication.

BIBLIOGRAPHIE

- ABUKHARMA (D.-A.) et WOOLHOUSE (H.-W.), 1967 — Polyphenoloxidase activity and the metabolism of glycine by potato tuber slices. *New Phytol.*, **66** (3), 349-355.
- AMORIM (H.-V.), TEIXEIRA (A.-A.), MELO (M.), CRUZ (V.-F.) et MALAVOLTA (E.) 1975. — Chemistry of brazilian green coffee and quality of beverage. 4: Electrophoresis of proteins in agar-gel and its interaction with chlorogenic acids. *Turrialba*, **25** (3), 240-243.
- ANDERSEN (R.) et KASPERBAUER (M.-J.), 1973. M8 Chemical composition of tobacco leaves altered by near-ultraviolet and intensity of visible light. *Plant Physiol.*, **51**, 723-726.
- ANDERSON (J.-W.) et ROWAN (K.-S.), 1967. — Extraction of soluble leaf enzymes with thiols and other reducing agents. *Phytochem.*, **6** (8), 1047-1056.

- ANDREA (W.-A.), 1948. — The isolation of a blue-fluorescent compound from green mountain potato tubers infected with leaf roll virus. *Can. J. Res.*, **26**, 31-34.
- BADIN (P.), DEULOFEU (V.) et GALMARINI (O.-O.), 1962. — Chlorogenic acid and chlorogenic like acids in « mate » (*Ilex paragariensis*, St. Hil.). *Chem. Ind.*, 1962, 257.
- BEEVERS (H.), 1961. — Respiratory metabolisms in plants. *Row-Peterson Biological Monographs*, White Plains, N.Y., 1961.
- BENVENISTE (I.), SALAUN (J.-P.) et DURST (F.), 1977. — Wounding-induced cinnamic acid hydroxylase in Jerusalem artchoke tuber. *Phytochem.*, **16**, 69-73.
- BRACHET (J.), MARTINTA (J.) et LEGAY (B.), 1976. — Effets de « stress » hydrique sur la teneur en acide chlorogénique de *Calluna vulgaris*. *C.R. Acad. Sci.*, **282 (5)**, 437-439.
- BRAUN (G.) et SEITZ (U), 1975. — Verlauf der Akkumulation von Kaffee-, Ferula- und Chlorogensäure in Beziehung zur Cyanodinakkumulation bei 2 Zelllinien von *Daucus carota*. *Biochem. Physiol. Pflanzen.*, **168**, 93-100
- BRAUSTEIN (A.-E.), 1947. — Transamination and the integrative fonctions of the dicarboxylic acids in nitrogen metabolism. *Adv. Protein Chem.*, **3**, 1-52.
- BUCKLAND (E.) et TOWNSLEY (P.-M.), 1975. — Coffee cell-suspension cultures caffeine and chlorogenic acid contents. *Can. J. Food*, **8 (3)**, 164-165.
- BUTLER (W.-L.), 1960. — Chlorogenic acid of Lettuce seeds. *Nature*, **185**, 856-857.
- COLONNA (J.-P.), 1978. — L'acide chlorogénique et les depsides de divers caféiers africains et malgaches : leur participation au métabolisme et leur signification biologique. *Thèse Doct. Etat*, 20 octobre 1978, Toulouse, 210 pp. ; *Trav. Doc. ORSTOM*, **102**, 210 pp.
- COLONNA (J.-P.), 1979. — L'acide chlorogénique et les depsides, composés phénoliques naturels des caféiers : leur signification biologique, leur intérêt scientifique, économique et pratique. *Acad. Malg.*, communic. 18 janvier 1979, 16 pp.
- COLONNA (J.-P.), 1980. — Effets de l'acide chlorogénique et des depsides sur les organismes vivants : I — Actions comparées de la caféine et de l'acide chlorogénique sur la physiologie humaine et animale. *Ann. Univ. Madagascar*, en cours de parution.
- COME (D.), 1967. — L'inhibition de germination des graines de pommier (*Pirus malus* L.) non dormantes. Rôle possible des phénols tégumentaires. *Thèse Doct. Etat*, 1967, Paris, 123 pp. ; *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 12^e Sér., **8**, 371-478.

- DAVOLI (R.) et TERNI (M.), 1948. — En italien «Antibacterial activity of caffeic acid. *Boll. ist. sieroterap. Milan*, **27**, 142-149.
- DEJONG (D.-W.), 1974. — Influence of growth-conditions and leaf maturity in relation to chlorogenic acid stimulation of glycollate oxidase in tobacco leaves. *Can. J. Bot.*, **52** (1), 209.
- FORSYTH (W.-G.-C.), 1955. — Cacao polyphenolic substances. 3. Separation and estimation on paper chromatography. *Biochem. J.* **60**, 108.
- FRITIG (B.), LEGRAND (M.) et HIRTH (L.), 1972. — Changes in the metabolism of phenolic compounds during the hypersensitive reaction of tobacco TMV. *Virolog.*, **47**, 845-848.
- GAMBORG (O.-L.), WELTER (L.-R.) et NEISH (A.-C.), 1961. — The role of plant phenolic compounds in the oxidation of reduced disphosphopyridine nucleotide by peroxidase. *Can. J. Biochem. Physiol.*, **39**, 1113-1123.
- GAYED (S.-K.) et ROSA (N.), 1975. — Levels of chlorogenic acid in tobacco cultivars healthy and infected with *Thielaviopsis basicola*. *Phytopathol.*, **65** (10), 1049-1053.
- GORTNER (W.-A.) et KENT (M.-J.), 1958. — Coenzyme requirement and enzyme inhibitors of pineapple indoleacetic acid oxidase. *J. Biol. Chem.*, **233**, 731-735.
- HACKETT (D.-F.), 1961. — Oxidation mechanisms in plant mitochondria. *Rec. Adv. Bot.*, 1961, 1186-1190.
- HARADA (H.) et KOIZUMI (T.), 1971. — Effects of cinnamic acid derivatives on the geob- and phototropism and the germination of *Lactuca sativa* L., cv. Grand Rapids. *Z. Pflanzenphysiol.*, **64**, 350-357.
- HESS (D.), 1968. — Substratinduktionen durch Zimtsäuren als physiologischer Mechanismus bei der Einleitung der Anthocyan-synthese. *Z. Pflanzenphysiol.*, **59** (3), 293-296.
- HOFINGER (M.), XHAUFFLAIRE (A.) et GASPAR (T.), 1968. — Relations physiologiques entre les isomères du tryptophane et l'acide chlorogénique dans les racines de *Vicia lens*. *Ann. Physiol. Vég.*, **10** (2), 63-67.
- JACOBSON (J.-B.), 1961. — The brown pigments of autolyzed tobacco leaves. I. Isolation and characterization. II. Incorporation of labelled rutin and chlorogenic acid. *Arch. Biochem. Biophys.*, **93**, 580-597.
- JAMES (W.-O.), 1953. — The use of respiratory inhibitors. *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, **4**, 59-90.
- JOHNSON (G.), 1952. — Chlorogenic acid, a possible metabolite in the terminal oxidase system of the white potato. *Sci.*, **115**, 675.
- JOHNSON (G.) et SCHALL (L.-A.), 1952. — Relation of chlorogenic acid to scab resistance in potatoes. *Sci.*, **115**, 627-629.

- JONES (J.-D.) et HULME (A.-C.), 1961. — Preparation of mitochondria from the peel of apple. *Natura*, **191**, 370-372.
- KNYPL (J.-S.), CHYLINSKI (K.-M.) et BRZESKI (M.-W.), 1975. — Increased level of chlorogenic acid and inhibitors of indolyl-3-acetic acid oxidase in roots of carrot infested with northern root-knot nematode. *Physiol. pl. P.*, **6** (1), 51-64.
- KNYPL (J.-S.) et JANAS (K.-M.) 1976. — Is decreased activity of nitrate-reductase in roots of carrot infested with northern root-knot nematode related to increased level of chlorogenic acid. *Biochem. Physiol. Pflanz.*, **169** (6), 607-615.
- KOEPPE (D.-E.), SOUTHWIC (L.-M.) et BITTELL (J.-E.), 1976. — Relationship of tissue chlorogenic acid concentrations and leaching of phenolics from sunflower grown under varying phosphate nutrient conditions. *Can. J. Bot.*, **54** (7), 593-599.
- KOIZUMI (T.) et HARADA (H.), 1970. — Dichloro-p-coumaric acid and coumaric acid: Their effects on the geotropism of roots. *Nature*, **226**, 559-560.
- KOVES (E.), SIROKMAN (F.) et MILASSIN (M.), 1972. — Connection between the growth regulating action of plant phenolic compounds and the protein synthesis. *Z. Pflanzenphysiol.*, **67**, 370-372.
- KROGMAN (D.-W.) et STILLER (M.-L.), 1962. — Naturally occurring cofactor for photosynthetic phosphorylation. *Biochem. Biophys. Res. Com.*, **7**, 46-49.
- KRUPNIKOVA (T.-A.), 1970. — En russe « Modifications de la quantité des flavonoïdes chez le maïs cultivé en présence de divers approvisionnement en bore ». *Bot. Inst. V. L., SSSR.*, **20**, 128-137.
- KUC (J.), HENZE (R.-E.), ULLSTRUP (A.-M.) et QUACKENBUSH (F.-W.), 1956. — Chlorogenic and caffeic acids as fungistatic agents produced by potatoes in response to inoculation with *Helminthosporium carbonum*. *J. Ann. Chem. Soc.*, **78**, 3123-3125.
- LAHRY (N.-L.) et SATTERIL (L.-R.), 1975. — Release and estimation of chlorogenic acid in leaf protein concentrate. *J. Food Sc.*, **40** (6), 1326.
- LOCHE (J.), 1966. — Contribution à l'étude des polyphénols de la plante de tabac. *Thèse Ing. Doct.*, Toulouse, 1966, 159 pp.
- LUTZ (L.), 1928. — Sur le rôle biologique du tanin dans la cellule végétale, *Bull. Soc. Bot. France*, **75** (1-2), 9-18.
- MAASCH (H.-J.) et RUGE (U.), 1970. — Phenolartige Substanzen in lufttrockenen gequollenen und keimenden Organen der Sonnenblumen-Achänen und ihre Keimungsphysiologische Wirkung. *Z. Pflanzenphysiol.*, **63** (4), 337-343.

- MARIGO (G.), 1976. — Relations polyphénols-croissance chez *Lycopersicum oesculentum* Mill. Examen d'un rôle régulateur des acides phénoliques. *C.R. Acad. Sc.*, **283**, 239-242.
- MARIGO (G.) et DOUMENJOU, 1977. — Communication personnelle.
- MARIGO (G.), ROSSIGNOL (M.) et BOUDET (A.-M.), 1975. — Métabolisme des depsides de l'acide quinique chez *Lycopersicum oesculentum* Mill. *Qual. Plant. — Pl. Fds. Hum. Nutr.*, **XXV** (2), 211-218.
- MARTIN (C.), 1958. — Etude de quelques déviations du métabolisme chez les plantes atteintes de maladie à virus. *Thèse Doct. Etat, Paris*, 1958, 73 pp.
- MARTIN-TANGUY (J.), MARTIN (C.) et GALLET (M.), 1973. — Présence de composés aromatiques liés à la putrescine dans divers *Nicotiana* virosés. *C.R. Acad. Sc.*, **9**, 1433-1435.
- MAZELIS (M.), 1962. — Pyridoxal phosphate-dependant oxidative decarboxylation of methionine by peroxydase. Characteristics and properties of the reactions. *J. Biol. Chem.*, **237**, 104-108.
- MONTIES (B.), 1974. — Etude de quelques relations entre polyphénols et photosynthèse: présence, compartimentation et métabolisme des polyphénols dans les chloroplastes. *Thèse Doct. Etat, Orsay*, 1974, 119 pp.
- MUNETA (P.), 1967. — Possible interaction of chlorogenic acid, tyrosine and bisulfite in enzymatic blackening of potatoes. *Am. Potato J.*, **44** (7), 236-240.
- MURRAY (S.-A.), 1971. — Shock effects on plants: tannic acid and chlorogenic acid in Yam roots. *Experientia*, **27** (2), 121-122.
- NETIEN (G.) et COMBET (J.), 1971. — Etude des acides phénols présents dans des cultures *in vitro* de tissus végétaux comparés à la plante d'origine. *C.R. Acad. Sc.*, **279** (19), 2491-2494.
- NISHIDA (K.) et YAMAMOTO (Y.), 1952. — Stability of carotena in sweet potatoes. III, IV, V: Substances that prevent the oxidation of sweet potato carotene. *Mem. Fac. Agr. Kagoshima Univ.*, **1952**, 1-62, 71-75, 75-82.
- OSTREJKO (S.-A.), 1969. — En russe. « Les isomères de l'acide chlorogénique chez les cerisiers ». *Vest. sel'skokhozjajstv. Nauki, SSSR*, **14** (3), 61-64.
- PAULET (P.), 1965. — Etude de la néoformation *in vitro* de bourgeons végétatifs et floraux. *Thèse Doct. Etat, Rev. Gen. Bot. France*, **72**, 697-792.
- PAULET (P.), 1967. — La néoformation de bourgeons floraux sur une planche nécessitant la vernalisation: *Cichorium intybus* L., *Bull. Soc. Bot., France, Mém.* 1970, 201-208.

- PAULET (P.), 1970. — Rôle des composés phénoliques dans l'organogénèse. *Bull. Soc. Bot., France, Mém.* 1970, 91-94.
- PAULET (P.) et LIORET (C.), 1965. — La néoformation de bourgeons chez *Nicotiana*: Sensibilité aux composés phénoliques externes, insensibilité aux composés phénoliques internes. In « *Les phytohormones et l'organogénèse* », *Cong. Intern. Liège*, 341-345.
- PAULET (P.) et NITSCH (J.-P.), 1964a. — Néoformation de fleurs *in vitro* sur des cultures de tissus de racines de *Cichorium intybus* L.: *C.R. Acad. Sc.*, **258**, 5952-5955.
- PAULET (P.) et NITSCH (J.-P.), 1964b. — La néoformation de fleurs *in vitro* sur des cultures de tissus de racines de *Cichorium intybus* L.; étude physiologique. *Ann. Physiol. Vég.*, **6**, 333-345.
- PAUPARDIN (C.), 1969. — Sur le moment d'action de l'acide caféique dans la rhizogénèse de fragments de tubercules de topinambour cultivés *in vitro*. *C.R. Acad. Sc.*, **269 (16)**, 1532-1534.
- PAUPARDIN (C.), 1970. — Action de l'acide caféique sur le rhizogénèse d'explantas de tubercules de topinambour (*Helianthus tuberosus* L. var. Violet de Rennes) cultivés *in vitro*: Moment d'action de cette substance au cours de la culture. *Bull. Soc. Bot. France, Mém.* 1970, 83-87.
- PAUPARDIN (C.) et TIZIO (M.), 1969a. — Sur la présence de composés phénoliques dans des germes de pomme de terre cultivés *in vitro*; comparaison avec les composés phénoliques présents dans la plante entière. *C.R. Acad. Sc.*, **269 (17)**, 1668-1670.
- PAUPARDIN (C.) ET TIZIO (M.), 1969b. — Action de la quercétine sur la tubérisation des germes de pommes de terre cultivées *in vitro*. *C.R. Acad. Sc.*, **269 (15)**, 1410-1411.
- PAUPARDIN (C.) et TIZIO (M.), 1970. — Action de quelques composés phénoliques sur la tubérisation de la pomme de terre. *Potato Res.*, **13**, 187-198.
- REINDERS-GOUWENTACK (C.-A.) et SMEETS (L.), 1953. — Growth hormone relation in the tomato. *Konink. Ned. Akad. Wetenschap. Proc.*, **56 C**, 354-358.
- RIBEREAU-GAYON (P.), 1968. — Les composés phénoliques des végétaux. *Dunod éd.*, Paris, 1968, 254 pp.
- ROBERTS (E.-A.-H.) et WOOD (D.-J.), 1951. — A study of the polyphenols in tea by paper chromatography. *Biochem. J.*, **53**, 332-336.
- RUCKENBROD (H.), 1955. — Untersuchungen über den imsatz der chlorogensäure in höheren pflanzen. *Plants*, **46**, 19-45.
- RUDKIN (G.-O.) et NELSON (J.-M.), 1957. — Chlorogenic acid and respiration of sweet potatoes. *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1470-1475.

- SABIR (M.-A.), SOSULSKI (F.-W.) et FINLAYSO (A.-J.), 1974. — Chlorogenic acid protein interactions in sunflower. *J. Agric. Food*, **22** (4), 575.
- SAKAMURA (A.) et OBATA (Y.), 1963. — Anthocyanase and anthocyanins occurring in eggplant, *Solanum melongena* (L.). *Agr. Biol. Chem.*, Japan, **271**, 121-127.
- SARKANEN (K.-V.) et LUDWIG (CMDH.), 1971. — Lignins; occurrence, formation, structure and reactions. *Wiley Interscience Ed.*, London, **1971**.
- SCHWIMMER (S.), 1958. — Influence of polyphénols and potato compounds on potato phosphorylase. *J. Biol. Chem.*, **232**, 715-721.
- SEIGLE-MURANDI (F.) et LACHARME (J.), 1971. — Sur une contamination des acides ribonucléiques solubles des graines immatures de *Zea mays* par un acide phénol-carboxylique. *C.R. Soc. Biol. Fr.*, **164** (8-9), 1728-1732.
- SHEPPARD (J.-W.) et PETERSON (J.-F.), 1976. — Chlorogenic acid and verticillium wilt of tobacco. *Can. J. Plant*, **56** (1), 157-160.
- SHKOL'NIK (M.-J.) et MAEVSKAJA (A.-N.), 1970. — En russe. « Les oligoéléments et les phénols. *Bot. ind. V. L. SSSR*, **20**, 114-127.
- SMITH (A.-K.) et VERNON (L.-S.), 1948. — Sunflower seed-proteins. *Cereal Chem.*, **25**, 399-406.
- SONDHEIMER (E.), 1964. — Chlorogenic acid and related depsides. *Bot. Rev.*, **30**, 667-7X1.
- SONDHEIMER (E.) et GRIFFIN (D.-H.), 1960. — Activation and inhibition of indoleacetic acid oxidase activity from peas. *Sc.*, **131**, 672.
- STAVY (C.) et MAYER (A.-M.), 1962. — Coupled oxidation of ascorbic acid by polyphenols and phenolase from lettuce seeds. *Bull Res. Council. Israel*, **11 D** (1), 10.
- STOM (D.-I.) et KUZEVANO (E.-N.), 1976. — En russe. « Distribution of sulfhydryl groups in *Nitella* cells and effects of polyphenols and parabenzoquinone on these ». *Tsitologiya*, **18** (2), 230-232.
- STOM (D.-I.) et SUSLOV (S.-N.), 1976. — En russe. « Polarographic study of quinones formed in process of caffeic and chlorogenic acid oxidation. *Biofizika*, **21** (1), 40-43.
- TANGUY (J.), 1970. — Quelques aspects du métabolisme des composés phénoliques chez les *Nicotiana* hypersensibles au virus de la mosaïque du tabac souche commune. *Thèse Doct. Etat*, Paris, **1970**, 136 pp.; *Physiol. Végét.*, **9** (1971), 169-187.
- TREBST (A.), 1963. — The role of benzoquinone in the electron transport system. *Proc. Roy. Soc. London, sér. B*, **157**, 355-366.

- TREBST (A.) et ECK (H.), 1961. — Untersuchungen über die Beteiligung des Sauerstoffs in photosynthetischen Reaktionen mit Hilfe von Hemmstoffen. *Z. Naturforschg.*, **16B**, 459-461.
- TREBST (A.) et WAGNER (S.), 1962. — Über die Hydroxylation von Hydrochinonen und über eine latente phenoloxidase in Chloroplasten. *Z. Naturforschg.*, **17B**, 396-400.
- TROICKAJA (E.-A.), DRANIK (L.-I.) et SHKOL'NIK (M.-J.), 1971. — En russe. «La composition phénolique des feuilles du tournesol carencé en bore». *Fiziol. Rasteni SSSR*, **18 (2)**, 393-396.
- TRONCHET (J.), 1971. - Effet des traumatismes sur la peau de bananes : disparition des flavonols. *Pl. Méd. Phytothér.*, **5 (2)**, 147-153.
- URITANI (I.), 1961. — The role of plant phenolics in disease resistance and immunity. *Symposium Biochem. Plant Phenol. Subst.*, Colorado State University, **1961**, 98-118.
- VAN DER MAST (C.-A.), 1970. — The inhibiting effect of caffeic acid on the enzymatic degrading peroxidases. *Acta Bot. Neerl.*, **19 (5)**, 659.
- WARBURG (O.), KRIPPHAL (G.), GEWITZ (H.-S.) et WOLKER (W.), 1959. — Über der chemischen Mechanismus der Photosynthese. *Z. Naturforschg.*, **14B**, 712-724.
- WHEELER (A.-W.) et KING (H.-G.-C.), 1968. — Conversion of tryptophan to auxin by phenolic esters from leaves of dwarf French bean (*Phaseolus vulgaris* L.). *Phytochem.*, **7 (7)**, 1057-1063.