

LOS COMPUESTOS SECUNDARIOS DE LAS PLANTAS EN LA NUTRICIÓN DE LOS HERBÍVOROS

PLANTS SECONDARY COMPOUNDS IN HERBIVORES NUTRITION

Ramos, G., P. Frutos, F.J. Giráldez y A.R. Mantecón

Estación Agrícola Experimental. CSIC. Apdo 788. 24080 León. España.

PALABRAS CLAVE ADICIONALES

Sustancias antinutritivas. Toxicidad.

ADDITIONAL KEYWORDS

Antinutritional substances. Toxicity.

RESUMEN

A lo largo de la evolución, en las plantas se han desarrollado toda suerte de defensas para tratar de mantener el equilibrio en la interacción planta-herbívoro. Por su parte, en los herbívoros han ido apareciendo adaptaciones fisiológicas y etológicas que han permitido reducir el efecto perjudicial de las defensas de las plantas, principalmente de los compuestos secundarios. Paradójicamente, estos compuestos secundarios han sido durante mucho tiempo ignorados en los trabajos de nutrición. En la actualidad, sin embargo, se comienza a valorar su marcada incidencia en la producción agro-ganadera, especialmente en aquellos sistemas basados en el aprovechamiento de pastos.

SUMMARY

Along the evolution, plants have developed different defensive strategies to maintain the plant-herbivore balance. On the other hand, herbivores have evolved physiological and ethological strategies to overcome the detrimental effects of these defences, mainly of the secondary compounds of their food plants. Although these compounds have often been ignored in animal nutrition studies, currently its

significance is being assessed in livestock production studies, specially in those involving grazing systems.

INTRODUCCIÓN

DEFINICIÓN Y SIGNIFICADO DE LOS COMPUESTOS SECUNDARIOS

El término *compuesto secundario* engloba sustancias químicamente muy diversas y se establece como contraposición a los productos del metabolismo primario, que aparecen en el citoplasma de todas las células vegetales y cuyas diferencias entre plantas son únicamente de índole cuantitativo. En este sentido, se ha propuesto denominar a los compuestos secundarios *sustancias ecológicamente eficaces*, frente a los compuestos primarios que serían *sustancias fisiológicamente eficaces* (Strasburger *et al.*, 1994).

Los compuestos secundarios han sido durante mucho tiempo ignorados en los trabajos de nutrición. No obstante, su carácter claramente ventajoso

para la planta y, en muchos casos, en obvio detrimento de los herbívoros, ha conducido a que actualmente se valore su incidencia en la producción agroganadera, especialmente en aquellos sistemas basados en el aprovechamiento de pastos.

En las plantas existe una enorme diversidad bioquímica de compuestos secundarios, fruto, tal vez, de su imposibilidad de huída frente a las agresiones (Harborne, 1993; Cheeke, 1995). Ahora bien, debido al elevado coste energético que implica su síntesis, las plantas encauzan su metabolismo hacia un tipo u otro de compuesto secundario dependiendo de los recursos disponibles (Bryant *et al.*, 1992). En general, frente a condiciones severas, como las que se dan en climas áridos, las plantas tienden a aumentar sus defensas, sobre todo de tipo cualitativo (alcaloides, glicósidos cianogenéticos, etc), ya que, en estos casos, les resulta mucho más difícil regenerar los tejidos dañados por los herbívoros (Rhoades, 1979; Jhonson *et al.*, 1985; Lundberg and Palo, 1993). Esto resulta en una intoxicación más fácil del animal en estas condiciones, siendo de especial incidencia en el ganado doméstico cuando su manejo en pastoreo no es el más adecuado, o cuando se enfrenta a la escasez de otros recursos vegetales (James *et al.*, 1992a).

Una característica importante en la estrategia de defensa de las plantas es la distribución variable de los compuestos secundarios en los diferentes tejidos vegetales, dependiendo de su valía para la planta, así como su redistribución según avanza el desarrollo fenológico (Price *et al.*, 1979; Johnson *et al.*, 1985; Makkar *et al.*,

1988b, 1991). Las yemas en crecimiento de arbustos, las hojas jóvenes, los órganos reproductores y de dispersión y, en general, todas las partes en crecimiento anual, muestran una mayor concentración de compuestos secundarios, o reactividad de éstos, que los tejidos viejos (Rhoades, 1979).

Muchos compuestos secundarios son empleados por la planta con distintas funciones. Así, intervienen en relaciones de competencia con otras plantas, actuando como agentes alelopáticos, y contra invasiones de hongos, bacterias y virus (las sustancias denominadas fitoalexinas) (Harborne, 1993); en relaciones de mutualismo: atracción de los polinizadores y dispersores de semillas (Rhoades, 1979); como moléculas portadoras de información relacionada con posibles funciones defensivas (Stafford, 1988); como protección contra la radiación ultravioleta y desecación, como reserva de nitrógeno, etc (Rhoades, 1979; Poulton, 1990).

DEFENSA DE LOS HERBÍVOROS FRENTE A LOS COMPUESTOS SECUNDARIOS

En los herbívoros se han desarrollado adaptaciones fisiológicas y etológicas que han permitido reducir el efecto perjudicial de los compuestos secundarios (Provenza *et al.*, 1990; Provenza, 1995). Al mismo tiempo, su peculiaridad, tanto intraespecífica como interespecífica, ha provocado que estos animales reaccionen de forma diversa ante dosis (Duncan *et al.*, 1997b) o compuestos tóxicos distintos (Cheeke and Palo, 1995).

A modo de ejemplo, numerosas especies basan su alimentación en plantas con un elevado contenido en taninos:

COMPUESTOS SECUNDARIOS

arbustos, árboles, etc., y prácticamente en todas ellas, se ha observado en la saliva la presencia de proteínas ricas en el aminoácido prolina (Robbins *et al.*, 1987b). Este tipo de proteínas muestran una especial afinidad por los taninos formando complejos solubles tanino-proteína (Jones and Mangan, 1977; Austin *et al.*, 1989; Pérez-Maldonado *et al.*, 1995), que, al contrario de los demás complejos tanino-proteína, son estables en el rango de pH de todo el tracto digestivo (Austin *et al.*, 1989), lo que contribuiría a anular el efecto adverso de los taninos en la palatabilidad y, por tanto, en la ingestión del alimento, y en el proceso digestivo subsiguiente (Robbins *et al.*, 1987b, 1991; Cheeke and Palo, 1995). Aunque la extensión e incidencia de las proteínas ricas en prolina en la defensa de los herbívoros frente a los taninos no parece estar muy clara (Mole *et al.*, 1990), resulta indudable que la ingestión de plantas con altos contenidos en taninos desencadena cambios morfológicos y bioquímicos en las glándulas parótidas conducentes a la producción de dichas proteínas (Mehansho *et al.*, 1992; Silanikove *et al.*, 1996).

Las diferencias interespecíficas son claramente manifiestas en este terreno. Se cree, por ejemplo, que las cabras deben tener algún otro tipo complementario de mecanismo detoxificador de los taninos ya que no presentan ninguna consecuencia lesiva, a pesar de sus conocidos hábitos ramoneadores en arbustos y árboles con alto contenido en taninos y de no secretar, de modo específico, proteínas ricas en prolina en su saliva (Cheeke and Palo, 1995; Narjisse *et al.*, 1995;

Pérez-Maldonado and Norton, 1996b; Silanikove *et al.*, 1996). Un posible medio detoxificador sería el rumen, en el cual se ha identificado una cepa de la bacteria *Selenomonas ruminantium* subsp. *ruminantium* provista de enzimas con actividad tanino-acilhidrolasa y, por ello, capaz de crecer en medios con ácido tánico o taninos condensados como única fuente de energía (Skene and Brooker, 1995), si bien, es probable que sea necesario un consorcio de microorganismos para metabolizar los taninos (Skene and Brooker, 1995). En efecto, el medio ruminal representa un lugar eficiente de detoxificación para un amplio rango de compuestos secundarios de las plantas (terpenos, fenoles, ácidos, etc), de modo que la toxicidad de las plantas consumidas por los rumiantes puede ser modificada significativamente después de los cambios químicos sufridos por los compuestos potencialmente tóxicos en el rumen (Duncan and Milne, 1992a,b; Domínguez-Bello, 1996).

La composición de la población microbiana del rumen es lábil y puede diferir sensiblemente entre especies, entre poblaciones, a lo largo del tiempo, y como adaptación a la ingestión de determinados compuestos en la dieta. Esto puede, evidentemente, tener una importante influencia en la transformación de los compuestos secundarios y, por ende, en la toxicidad de los alimentos (Allison and Reddy, 1984). De hecho, las diferencias interespecíficas en las reacciones metabólicas han sido señaladas como uno de los factores responsables de las diferencias interespecíficas en la selección y preferencia de la dieta (Kronberg and Walker, 1993).

El metabolismo ruminal del ácido oxálico, tras un periodo de adaptación, es uno de los ejemplos que mejor se ajustan a esta teoría, habiéndose observado diferencias significativas entre especies en su ritmo de degradación (Duncan *et al.*, 1997b), así como el efecto de la adaptación ruminal a este compuesto secundario en la selección de la dieta (Frutos *et al.*, 1997).

El ácido tánico representaría otro ejemplo de la destoxificación gracias a las bacterias ruminales (Skene and Brooker, 1995; Silanikove *et al.*, 1996). Es probable que el mecanismo primario por el que los rumiantes pueden tolerar altos contenidos de taninos en la ración sea mediante la adaptación de los microorganismos ruminales y su capacidad de destoxificar estos compuestos (Smith, 1992; Narjisse *et al.*, 1995; Silanikove *et al.*, 1996) siendo, por ello, los rumiantes menos susceptibles que el resto de herbívoros a los efectos perjudiciales de los taninos (McLeod, 1974).

Lógicamente, la destoxificación de los compuestos secundarios, o toxinas, de la dieta también puede tener lugar en otros puntos, tales como el intestino delgado, los riñones o, de modo fundamental, el hígado (Cheeke, 1994).

Ahora bien, incluso cuando el animal dispone de mecanismos destoxificadores eficaces, éstos no tienen una capacidad ilimitada y el animal se ve obligado a ejercer una activa selección del alimento (Robbins *et al.*, 1991). Los herbívoros seleccionan su dieta entre una amplia variedad de especies vegetales, tratando, por una parte, de cubrir sus necesidades nutritivas y, por otra, de evitar la ingestión de compuestos tóxicos. Dicha selección está basa-

da en un proceso de aprendizaje tipo prueba/error (Provenza, 1995).

Algunos autores han señalado que para un mamífero herbívoro alimentándose de vegetación arbustiva, es probablemente más importante evitar la intoxicación que optimizar la ingestión de nutrientes (Iason and Waterman, 1988; Bryant *et al.*, 1992; Provenza, 1995). En este sentido, la utilidad de las proteínas ricas en prolina se basaría más en evitar el daño que una ingestión elevada de taninos podría causar en los tejidos y órganos del animal, que en disminuir el efecto en la digestibilidad del alimento o en la absorción de aminoácidos (Harborne, 1989; Provenza *et al.*, 1990; Hagerman and Butler, 1991). Así, por ejemplo, se ha comprobado que el ciervo americano (*Odocoileus hemionus*) (Robbins *et al.*, 1991; Hagerman *et al.*, 1992) y el oso negro americano (*Ursus americanus*) (Robbins *et al.*, 1991), que no poseen este tipo de proteínas en suficiente cantidad para el contenido de taninos de la dieta disponible, seleccionan las plantas y partes de la planta con menor contenido en taninos. Igualmente, la cabra prefiere los rebrotes más viejos a los nuevos, los cuales, aunque más nutritivos y digestibles, contienen elevadas cantidades de taninos condensados (Provenza *et al.*, 1990). Con el mismo fin, el rebeco (*Rupicapra rupicapra*) diversifica al máximo su dieta cuando los recursos vegetales son abundantes (García-González y Montserrat, 1986).

Para que un animal pueda ejercer una eficaz selección sobre las plantas que constituyen su alimento, obviamente es necesario que distinga cuáles pueden perjudicarlo, lo que no siempre

COMPUESTOS SECUNDARIOS

consigue, produciéndose entonces la intoxicación (Provenza *et al.*, 1992; Provenza, 1995). Parece claro que los animales son capaces de asociar el sabor de un alimento con las consecuencias negativas postprandiales, pudiendo esta asociación conducir a una aversión condicionada hacia el alimento (Provenza, 1995; Frutos *et al.*, 1998).

Los herbívoros posiblemente adquieren aversiones a corto plazo repetidas veces a lo largo de su vida, como consecuencia de su comportamiento ingestivo, basado en el muestreo (Burrit and Provenza, 1996). Evidentemente, las aversiones a largo plazo podrían jugar un papel fundamental cuando el alimento es muy tóxico. Sin embargo, cuando la toxicidad no es muy alta, las aversiones se mantienen durante periodos cortos. Esto permite a los rumiantes un re-aprendizaje sobre qué plantas, o partes de éstas, pueden seleccionar en un momento determinado, teniendo en cuenta que sus consecuencias negativas pueden ser paliadas con el tiempo gracias a la adaptación fisiológica de los animales a los compuestos secundarios de sus dietas (du Toit *et al.*, 1991; Launchbaugh *et al.*, 1993; Forbes and Kyriazakis, 1995; Frutos *et al.*, 1997).

Finalmente, hay que precisar que los animales salvajes disponen de mejores adaptaciones a las toxinas vegetales que los animales domésticos, ya que, para éstos, el hombre ha transformado grandes extensiones de territorio en praderas aptas para su alimentación, e impedido, mediante riego, siega, pastoreo y abonado, la proliferación de plantas tóxicas (Harborne, 1993; Cheeke and Palo, 1995). No es casual,

por tanto, que los mayores problemas de rendimiento e intoxicación del ganado ocurran en pastos no modificados por el hombre y en regiones áridas debido a las particulares adaptaciones de las plantas al estrés ambiental.

PRINCIPALES COMPUESTOS SECUNDARIOS DE LAS PLANTAS

Seguidamente se hará una descripción de las principales sustancias que actúan como defensa contra el herbivorismo. Se hará especial hincapié en los taninos por haber sido éstos objeto de múltiples estudios en el campo de la producción animal, si bien se dará, además, una reseña del resto de compuestos secundarios que acompañan con frecuencia a las especies vegetales más comunes en los pastos.

Los compuestos secundarios suelen ser agrupados según la sustancias químicas que les constituyen: compuestos fenólicos (taninos, fitoestrógenos y cumarinas); toxinas nitrogenadas (alcaloides, glicósidos cianogénicos, glucosinolatos, aminoácidos tóxicos, lectinas e inhibidores de las proteasas); terpenos (lactonas sesquiterpénicas, glicósidos cardíacos, saponinas); hidrocarburos poliacetilénicos y oxalatos. Se hará mención aparte de los compuestos tóxicos en pteridófitos y de las micotoxinas.

COMPUESTOS FENÓLICOS

Taninos. Los taninos son sustancias no bien definidas químicamente, pero que se agrupan debido a que tienen algunas propiedades comunes. Comprenden una pequeña parte del tan amplio como diverso grupo de los

compuestos fenólicos vegetales, que abarca los ácidos fenólicos de 7 a 9 átomos de carbono, tales como los ácidos gálico y p-cumárico, los flavanos de 15 átomos de carbono, y las ligninas, las cuales tienen un alto grado de polimerización (Wong, 1973).

A pesar de su indefinición química, generalmente los taninos se dividen en hidrolizables y condensados, aunque ambos tipos pueden sufrir procesos hidrolíticos en medio acuoso (Mole and Waterman, 1987). Los taninos hidrolizables están constituidos por un núcleo compuesto por un glúcido, cuyos grupos hidroxilo se encuentran esterificados con ácidos carboxílicos fenólicos. Por su lado, los llamados taninos condensados (proantocianidinas) son polímeros no ramificados de hidroxiflavonoles (flavan 3,4-diol, como el monómero leucoantocianidina y flavan 3-ol, tal como la catequina) (Wong, 1973; McLeod, 1974; Deshpande *et al.*, 1986; Mole and Waterman, 1987; Stafford, 1988; Hagerman and Butler, 1991; Mueller-Harvey and McAllan, 1992; Reed, 1995). Tanto unos como otros son insolubles en solventes no polares (éter, cloroformo, benceno) y solubles en agua y alcohol (Deshpande *et al.*, 1986; Mole and Waterman, 1987; Hagerman and Butler, 1991). La imposibilidad de una clasificación rígida se pone de manifiesto cuanto más se avanza en el estudio de las estructuras de los taninos (Mueller-Harvey and McAllan, 1992; Reed, 1995; Foo *et al.*, 1996).

La gran cantidad de grupos hidroxilo fenólicos que poseen los taninos les hace muy reactivos, proporcionándoles numerosos puntos de anclaje susceptibles de formar puentes de hidró-

geno, siendo éste el motivo por el que forman asociaciones reversibles con otras moléculas, demostrando mayor afinidad por las proteínas debido a la fuerte tendencia a formar puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de los taninos y el oxígeno del grupo carbonilo de los péptidos (McLeod, 1974). Se ha comprobado que los complejos tanino-proteína se forman con mayor facilidad a un pH próximo a 6,0, correspondiente a los valores medios en el rumen (Koupai-Abyazani *et al.*, 1993) y que se disocian a un pH menor de 3,5 y superior a 8,5 (Jones and Mangan, 1977). Además, se ha observado que la unión es más fuerte conforme avanza el tiempo (Terrill *et al.*, 1994b) y cuanto más insoluble en agua es la molécula de tanino (Spencer *et al.*, 1988). Las especiales características de estas interacciones tanino-proteína hacen que los taninos condensados tengan menor afinidad hacia la formación de enlaces con las proteínas que los taninos hidrolizables, los cuales poseen mayor flexibilidad conformacional de su molécula (Makkar *et al.*, 1988b; Spencer *et al.*, 1988).

Tanto los taninos hidrolizables como los condensados se encuentran, principalmente, en hojas de árboles, arbustos y leguminosas herbáceas (McLeod, 1974; Abreu, 1993; Perevolotsky, 1994), habiéndose observado, además, considerables cantidades de polifenoles resistentes a la hidrólisis en granos de cereales como el sorgo (*Sorghum vulgare*), cebada (*Hordeum vulgare*) y mijo (*Panicum miliaceum*) (Jansman, 1993), localizados fundamentalmente en la testa de la semilla (McGrath, *et al.*, 1982). El contenido en taninos de árboles y arbustos varía ampliamente

COMPUESTOS SECUNDARIOS

entre especies (Makkar *et al.*, 1991; Abreu, 1993), así como estacionalmente y con el estado fenológico de la planta (Palo, 1984; Terrill *et al.*, 1990; Makkar *et al.*, 1991).

El efecto de los taninos en la nutrición animal ha sido tratado en numerosos trabajos. Su alto grado de reactividad conduce a su interacción, tanto con las proteínas de las plantas que constituyen el pasto (Wong, 1973; Jones and Mangan, 1977; Reed *et al.*, 1982), lo que disminuye su accesibilidad, como con las enzimas digestivas de los herbívoros (Griffiths, 1979, 1981; Horigome *et al.*, 1988; Liener, 1990; Silanikove *et al.*, 1994), lo que reduce su aprovechamiento por el animal (disminución de la digestibilidad de la materia orgánica), así como también con las mucoproteínas de la saliva (Wong, 1973) o directamente con los receptores gustativos (McLeod, 1974), lo que provoca la sensación de astringencia característica de los taninos y, consecuentemente, la baja palatabilidad de las plantas que contienen cantidades elevadas de estos compuestos (McLeod, 1974; Harborne, 1993).

En la célula viva, los taninos son almacenados en una vacuola producto de la coalescencia de vesículas del retículo endoplasmático (Burns, 1978; Stafford, 1988). Sin embargo, en estados de senescencia y muerte de la célula, los taninos condensados pasan a formar parte de la pared celular (Stafford, 1988; Makkar *et al.*, 1991; Iason *et al.*, 1995).

Los taninos condensados contenidos en la vacuola de la célula viva son liberados con el procesado del alimento (trituration, molido, etc.) o su masticación por el animal, uniéndose

entonces a las proteínas vegetales, a los polisacáridos y proteínas de la pared celular y permaneciendo parte de ellos como taninos libres (Price *et al.*, 1979; Reed *et al.*, 1982; Deshpande *et al.*, 1986; Rittner and Reed, 1992; Terrill *et al.*, 1990, 1992, 1994a; Jackson *et al.*, 1996). En su paso a través del sistema digestivo de los rumiantes, estas tres fracciones experimentan diferentes transformaciones e intercambios entre ellas, siendo los taninos libres los únicos susceptibles de sufrir degradación o absorción (Pérez-Maldonado and Norton, 1996b). Una vez que los taninos condensados han pasado por el rumen, las secreciones gástricas (pH 2,5) y pancreáticas y biliares (pH 8-9) disociarían el complejo tanino-proteína (Jones and Mangan, 1977; Mangan, 1988; Pérez-Maldonado and Norton, 1996b), permaneciendo una cantidad sustancial de tanino condensado ligado a la pared celular que va a ser excretado en las heces junto a la lignina, lo que contribuiría a una disminución aparente de la digestibilidad de la fibra ácido detergente contenida en la dieta (Pérez-Maldonado and Norton, 1996b).

Para dilucidar las transformaciones que sufren los taninos condensados en su paso por el tracto digestivo de los rumiantes, se han realizado diversas pruebas con taninos marcados con ^{14}C , indicando algunas cierto grado de absorción y/o digestión de los taninos condensados libres (Terrill *et al.*, 1994b; Pérez-Maldonado and Norton, 1996a).

Ahora bien, el efecto de los taninos varía, tanto con la particular fisiología del animal como con la estructura de los taninos ingeridos (Clausen *et al.*,

1990; Provenza *et al.*, 1990; Hagerman and Butler, 1991; Robbins *et al.*, 1991; Hagerman *et al.*, 1992; Pérez-Maldonado and Norton, 1996b). En cualquier caso, cuando se añaden a una ración cantidades elevadas de taninos, tanto condensados como hidrolizables, se observa una disminución de la ingestión, así como de la digestibilidad de los compuestos nitrogenados, pero con numerosas variaciones según sea la composición de las raciones y los aminoácidos implicados (Barry and Manley, 1984; Barry and Duncan, 1984; Robbins *et al.*, 1987a; Iason and Waterman, 1988; Narjisse *et al.*, 1995; Pérez-Maldonado and Norton, 1996b; Waghorn *et al.*, 1994c; Waghorn and Shelton, 1995, 1997; Wang *et al.*, 1996b; Yu *et al.*, 1996).

Por lo que se refiere a la incidencia de los taninos en un medio tan complejo como el rumen, se ha observado la inhibición de muchas actividades microbianas por efecto de éstos: desde la disminución de la síntesis de RNA hasta la actividad proteolítica o celulolítica, debido a su acción sobre las enzimas microbianas (Barry and Manley, 1984; Makkar *et al.*, 1988; McAllister *et al.*, 1994b). Hay que señalar que, aunque tanto en experimentos *in vivo* como *in vitro* se ha encontrado un efecto depresor de los taninos sobre la digestibilidad de los glúcidos solubles y hemicelulosas, relacionado con una acción inhibidora sobre la población microbiana y las enzimas bacterianas (Griffiths and Jones, 1977; Griffiths, 1981; Barry and Manley, 1984; Chiquette *et al.*, 1988; McAllister *et al.*, 1994a; Waghorn *et al.*, 1994a; Waghorn and Shelton, 1995),

resulta aventurado en muchos casos separar estos efectos de los producidos por las ligninas (McLeod, 1974; Marquardt *et al.*, 1978). Es conveniente recordar que las plantas emplean la misma vía metabólica para producir ambos tipos de polifenoles y que la concentración de ambos compuestos en la planta aumenta como respuesta a las mismas condiciones, por ejemplo, de estrés ambiental (Harkin, 1973; Wong, 1973; Barry and Manley, 1986).

Algunos trabajos recientes llevados a cabo en especies vegetales con elevado contenido en taninos ilustran comparativamente la disparidad de datos en la incidencia de las ligninas y las proantocianidinas sobre la ingestión voluntaria y la digestibilidad de la materia seca; entre ellos se podrían mencionar los de Makkar *et al.* (1989), Kamatali *et al.* (1992), Rittner y Reed (1992), Nsahlai *et al.* (1994), Silanikove *et al.* (1994), Waghorn and Shelton (1995) y Wang *et al.* (1996a). Todo ello subraya la variabilidad entre especies en la composición y comportamiento de los taninos y su consiguiente incidencia en la utilización digestiva de los tejidos vegetales por los herbívoros (Clausen *et al.*, 1990; Provenza *et al.*, 1990; Leinmüller *et al.*, 1991; Rittner and Reed, 1992; Waghorn and Shelton, 1997).

Por otra parte, muchos autores han coincidido en señalar los efectos beneficiosos de la presencia de estos compuestos secundarios en la dieta. Así, se ha indicado que los taninos pueden proteger la degradación de las proteínas vegetales por los microorganismos ruminales: el complejo formado por el tanino y la proteína impediría la coloni-

zación de las partículas vegetales por la microflora ruminal y su fermentación (Chiquette *et al.*, 1988), contribuyendo posiblemente a una mayor disponibilidad de aminoácidos para el animal, que se absorberían en el intestino al disociarse los complejos tanino-proteína (Mangan, 1988; Tanner *et al.*, 1994; Wang *et al.*, 1996b; Serrano *et al.*, 1997). Como ejemplo, Waghorn *et al.* (1987) y Wang *et al.* (1996a) comprobaron, en ovejas alimentadas con dietas que contenían taninos condensados de *Lotus corniculatus*, una pérdida preabomasal de sólo el 22 p.100 de los aminoácidos de la ración, mientras que aumenta la proporción de aminoácidos esenciales que escapan a la digestión ruminal.

No obstante, algunos investigadores consideran poco probable que los taninos pasen a lo largo del intestino, con el gradual aumento del pH, sin interactuar con otras proteínas, ya sean de la ración o endógenas (Barry and Duncan, 1984; Waghorn *et al.*, 1994b), con lo que se preguntan si el resultado final en el intento de proteger a las proteínas de su degradación en el rumen es una ganancia real en valor nutritivo (Griffiths, 1989; Waghorn *et al.*, 1994b). La acción depresora de los taninos sobre la actividad intestinal de la tripsina y de la amilasa, deducida de su actividad en muestras fecales (Silanikove *et al.*, 1994), apoyaría estas hipótesis. Si bien, Serrano *et al.* (1997) han observado que el tratamiento de la torta de soja con ácido tánico reduce la degradación en el rumen de la proteína, pero sin afectar a la digestión intestinal determinada *in vitro*.

Otro de los posibles efectos bene-

ficiosos de la inclusión de los taninos en la ración es su efecto en la prevención del timpanismo. Las leguminosas que poseen taninos condensados: por ejemplo *Lotus* spp., *Astragalus* spp., etc. (Majak *et al.*, 1995), por el hecho de su unión con las proteínas solubles vegetales, no causarían timpanismo (Jones y Mangan, 1977; Tanner *et al.*, 1994).

Ante los variables y, algunas veces, contradictorios resultados, siempre hay que tener presente que los taninos condensados pueden ser beneficiosos o perjudiciales para la nutrición de los herbívoros, dependiendo de la concentración de los mismos en el forraje y su naturaleza química (Clausen *et al.*, 1990; Provenza *et al.*, 1990; Terrill *et al.*, 1994b; Narjisse *et al.*, 1995).

Fitoestrógenos. Un grupo importante de compuestos flavanoides en las plantas son los estrógenos vegetales, que se encuentran en forma de glucósidos, y cuya capacidad de modificar los procesos reproductivos proviene de su semejanza con el núcleo esteroídico de las hormonas femeninas (Liener, 1980). Muchos otros compuestos secundarios afectan de una u otra forma a la reproducción de los animales domésticos (James *et al.*, 1992b; Porter and Thompson, 1992), pero los fitoestrógenos se encuentran en cantidades elevadas en especies vegetales que, como las pertenecientes a las leguminosas, son utilizadas intensamente como forraje (Barry and Blaney, 1987).

Los compuestos estrogénicos hallados en leguminosas pertenecen principalmente a tres grupos: isoflavanos, isoflavonas, presentes en el género

Trifolium y prácticamente restringidas a las leguminosas, y cumestanos, que se han estudiado en la alfalfa (*Medicago sativa*) y en *Melilotus alba* (Bush and Burton, 1994; Adams, 1995).

Todas las isoflavonas sufren algún grado de transformación en el rumen, siendo el isoflavonoide formononetina, en realidad un proestrógeno, el único que se activa en el ecosistema ruminal al ser convertido en equol, mientras que las demás son degradadas a productos inactivos (Barry and Blaney, 1987; Valderrábano, 1992; Harborne, 1993).

Los procesos de henificación y ensilado pueden alterar la concentración de fitoestrógenos en el forraje (Bush and Burton, 1994; Adams, 1995). El mayor riesgo para los animales en pastoreo tiene lugar cuando las temperaturas son bajas, primavera y otoño, y el pasto está en período vegetativo, condiciones que aumentan la concentración de fitoestrógenos (McDonald, 1981; McMurray *et al.*, 1986).

Una prolongada exposición a pastos estrogénicos puede conducir a que la infertilidad sea permanente (Adams, 1995). Sin embargo, en los moruecos, parece que ni la fertilidad, ni la producción de esperma llegan a verse afectados (Valderrábano, 1992). En el ganado bovino los fitoestrógenos causan estros irregulares, ninfomanía, anestros y quistes ováricos, sin que hayan llegado a registrarse casos clínicos de infertilidad (Adams, 1995).

Cumarinas. Las cumarinas son compuestos heterocíclicos derivados del ácido cinámico con un núcleo formado por un anillo bencénico condensado con un anillo piránico, aunque en

muchas se fusiona un tercer anillo heterocíclico (Berenbaum, 1991). Las cumarinas dan su olor a la hierba recién cortada y, aparentemente, son desagradables para las ovejas en cantidades altas (0,5 al 1,0 p.100 en tréboles; Harborne, 1993). No obstante, la rapidez con la que son excretadas les hace ser poco tóxicas para los vertebrados (Berenbaum, 1991).

A pesar de que se encuentran en algún género de leguminosas, compuestas y otras familias, su distribución es más amplia en umbelíferas y rutáceas (Berenbaum, 1991; Harborne, 1993).

Las cumarinas poseen propiedades fotosensibilizadoras, esto es, su acción tóxica se refuerza en presencia de la luz ultravioleta: algunas son causantes de fotodermatitis, cuya acción retardada podría no ser suficiente para evitar la ingestión de las plantas por los herbívoros (McDonald, 1981; Berenbaum, 1991).

Un precursor de la cumarina que se encuentra en *Melilotus* spp., se convierte por fermentación, si su almacenamiento se hace en malas condiciones, en dicumarol, con propiedades anticoagulantes (Liener, 1980; Mabry and Ulubelen, 1980; Rios *et al.*, 1994).

TOXINAS NITROGENADAS

Alcaloides. Los alcaloides son, en su definición fundamental, compuestos heterocíclicos con nitrógeno y, como su nombre indica, sustancias generalmente de carácter básico, aunque existen muchas excepciones. El término abarca sustancias pertenecientes a grupos no relacionados entre sí, de las que se conocen más de 20.000 diferentes, entre cuyos precursores se en-

COMPUESTOS SECUNDARIOS

cuentran varios aminoácidos (Culvenor, 1973; Hartmann, 1991).

Según el estado químico del nitrógeno, se definen cuatro grupos: aminas secundarias y terciarias (alcaloides *tipo*), aminas cuaternarias y N-óxidos (Hartmann, 1991). Se presentan hasta en un 33 p.100 de las plantas dicotiledóneas, estando, eso sí, ausentes de la mayoría de las monocotiledóneas (Culvenor, 1973; Howe and Westley, 1988; Cheeke and Palo, 1995).

Los alcaloides son sustancias inodoras (Molyneux and Ralphs, 1992), lo que no resulta sorprendente si tenemos en cuenta que, en numerosas ocasiones, el olor advertidor no se corresponde con el del tóxico (Augner, 1994). No obstante, una característica de muchos grupos de alcaloides presentes en las plantas forrajeras es su sabor amargo, que posiblemente constituye la base para su identificación y consiguiente rechazo de la planta por los herbívoros (Hartmann, 1991; Harborne, 1993; Dupont *et al.*, 1994). Sin embargo, los alcaloides derivados de la pirrolizidina, presentes en plantas ampliamente extendidas en los pastos, no poseen ninguna característica discernible en su palatabilidad por los herbívoros (Molyneux and Ralphs, 1992).

Alcaloides en gramíneas. Dos grupos de alcaloides son los más importantes en cuanto a su efecto sobre el ganado doméstico: los derivados de la perlolina y perlolidina, con efectos tóxicos poco intensos y para los cuales, en ovejas, se ha indicado su rápida absorción y destrucción (Culvenor, 1973); y los derivados de la triptamina y gramina.

En experimentos con ovejas se ha visto que la gramina a niveles bajos

(0,01 p.100) estimula el apetito, mientras que provoca el rechazo a niveles más altos (Harborne, 1993). La henificación favorece la disminución de la concentración de la gramina (Tosi and Wittenberg, 1993). Sin embargo, los alcaloides derivados de la triptamina llevan a una intoxicación aguda que puede producir la muerte (Culvenor, 1973; Bush and Burton, 1994; Cheeke, 1995).

Alcaloides en leguminosas: quinolizidinas. En esta familia se encuentran los alcaloides derivados del aminoácido lisina denominados quinolizidinas, distribuidos en varias tribus (*Genisteae*, *Podalyriaceae*, y *Sophoreae*) de la subfamilia *Papilionoideae* (Hartmann, 1991).

Dentro de la leguminosas herbáceas se halla el género *Lupinus*, los altramuces, que muestran una gran variabilidad intraespecífica en la presencia de los alcaloides (Múzquiz *et al.*, 1989, 1993; Bush and Burton, 1994). Las variedades amargas y dulces de los altramuces se distinguirían, respectivamente, por su mayor o menor contenido en alcaloides (Múzquiz, *et al.*, 1989; 1993; Dupont *et al.*, 1994). Las consecuencias del consumo de altramuces van desde la reducción de la ganancia media de peso y empeoramiento de los índices de transformación en pollos (Francesch *et al.*, 1990), disminución de la ingestión en cerdos y vacas y reducción de la producción de leche en éstas (Mukisirat *et al.*, 1995), alteraciones respiratorias, hasta la muerte del animal (Bush and Burton, 1994).

Alcaloides del tipo de la pirrolizidina. Son un grupo de alcaloides que no son tóxicos por sí mismos en los mamíferos

sino que, al ser metabolizados por las enzimas microsomiales en el hígado, se convierten en compuestos pirrólicos heterocíclicos que son las toxinas responsables de la mayoría de los efectos patológicos (Johnson *et al.*, 1985; Hartmann, 1991). La molécula de pirrol se fija al hígado donde causa necrosis, o circula por el torrente sanguíneo causando daños en los pulmones; puede combinarse con moléculas de ADN ocasionando efectos mutagénicos y teratogénicos (Culvenor, 1973; Harborne, 1993; Cheeke, 1988; Cheeke and Palo, 1995).

Su presencia en plantas de amplia distribución en las zonas de pastoreo, hace que este tipo de alcaloides entre a formar parte con mucha frecuencia del alimento consumido por el ganado. Algunos géneros son: *Senecio* spp. (hierba de Santiago, *S. jacobaea*), *Eupatorium* spp.; *Echium*, spp., *Symphytum* spp. (consuelda, *S. officinale*), *Cynoglossum* spp., *Myosotis* spp., etc.

Una característica de este tipo de alcaloides es su gran variabilidad en los efectos sobre las distintas especies animales (Cheeke, 1988). Así, por ejemplo, dentro de las especies de animales domésticos, caballos, cerdos, pollos y vacas son las más afectadas por la intoxicación debida a *Senecio* spp., mientras que ovejas, cabras y conejos son más resistentes (Cheeke, 1988; Smith, 1992).

Glicósidos cianogénicos. La cianogénesis es la capacidad que tienen algunas plantas, junto con otros organismos como bacterias, hongos y artrópodos, de liberar ácido cianhídrico (también llamado ácido prúsico: CNH,

su ión CN⁻ es el cianuro), una molécula tan simple como letal, que actúa inhibiendo a la citocromo oxidasa, enzima de la cadena respiratoria, impidiendo la respiración celular. Las moléculas que son portadoras de esta toxina son los glicósidos cianogénicos, en las cuales entra a formar parte un glúcido, el cual estabiliza, mediante un enlace glicosídico, la molécula de ácido cianhídrico (aglicona o parte no glicídica) (Seigler, 1991; Majak, 1992). La mayoría de glicósidos cianogénicos son derivados de cinco aminoácidos proteicos: tirosina, fenilalanina, valina, leucina e isoleucina, el aminoácido no proteico (2-ciclopentenil) glicina y el ácido nicotínico (Tapper and Reay, 1973; Seigler, 1991; Poulton, 1990).

Para la rotura del enlace glicosídico, y subsiguiente liberación de la molécula de ácido cianhídrico, es necesario el concurso de la enzima β-glicosidasa, que las propias células vegetales poseen (Tapper and Reay, 1973), estando, por tanto, glicósido y enzima compartimentalizados (Poulton, 1990). Algunas bacterias ruminales e intestinales también poseen la enzima β-glicosidasa (Majak and Cheng, 1987). En el proceso de liberación se produce un intermediario, la cianhidrina, que puede descomponerse espontáneamente en el rumen, pero nunca por debajo de un pH 5,5 (Majak *et al.*, 1990; Poulton, 1990).

Algunas especies vegetales cianógenas son: *Prunus* spp., (*P. amygdalus*, almendras amargas); *Amelanchier* spp., guillomo; *Trifolium* spp., tréboles; *Lotus corniculatus*, cuernecillo; *Acacia* spp.; *Vicia sativa* ssp. *angustifolia*, arveja; *Cynodon*

COMPUESTOS SECUNDARIOS

dactylon, grama; *Sorghum vulgare*, sorgo; *Linum* spp., lino, etc. Probablemente la linamarina y lotaustralina, los dos glicósidos de los géneros *Trifolium* y *Lotus*, sean los cianógenos más corrientes en la naturaleza y, junto con la durrina de *Sorghum*, los más estudiados (Rhoades, 1979; Harborne, 1993).

Para que suceda una intoxicación aguda por ingestión de glicósidos cianogenéticos es necesario que el animal esté hambriento, lo que provocaría un aumento del pH ruminal (Majak *et al.*, 1990; Seigler, 1991), haya sido sometido a una situación estresante, o bien que paste sobre plantas en crecimiento, cuando el contenido en glicósidos es mayor (Hegarty, 1982; Liener, 1990; Bush and Burton, 1994) y las propias características del alimento favorecen el aumento de microorganismos con actividad β -glicosídica (Majak *et al.*, 1990).

El nivel de ácido cianhídrico en el rumen depende, asimismo, del pH ruminal: los concentrados, así como el heno de baja calidad, disminuyen el pH y reducen la liberación de ácido cianhídrico (Majak, 1992).

En rumiantes, el efecto tóxico se ve atenuado por un eficaz proceso detoxificador (Majak and Cheng, 1984), que convierte el ión cianuro en tiocianato (SCN^-), 200 veces menos tóxico (Hegarty, 1982; Duncan and Milne, 1989; Brattsten, 1991; Seigler, 1991; Majak, 1992). De hecho, las ovejas pueden adaptarse hasta tolerar 15-50 mg de ácido cianhídrico/kg de peso vivo y por día en la ración y su respuesta frente a un envenenamiento ligero es dejar de comer hasta la eliminación de la toxina (Tapper and Reay, 1973; Harborne, 1993).

Glucosinolatos. Los glucosinolatos o tioglucósidos (glicósidos del aceite de mostaza) son un grupo de compuestos nitrogenados derivados de aminoácidos que, al igual que los glicósidos cianogenéticos, pueden ser degradados enzimáticamente, dándose la circunstancia de que la enzima mirosinasa se presenta en la propia planta, y su acción produce la hidrólisis del enlace glicosídico (Tapper and Reay, 1973; Hegarty, 1982). Algunos de los productos de degradación son factores potencialmente tóxicos: así, se considera que su toxicidad está asociada con la presencia de grupos CN (nitrilos, producidos a bajo pH, o en presencia de iones ferroso) o $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ (isotiocianatos) (Hegarty, 1982; Louda and Mole, 1991; Duncan and Milne, 1989, 1993).

Los glucosinolatos se encuentran en once familias de dicotiledóneas, (*Resedaceae*, *Euphorbiaceae*, *Plantaginaceae*, entre ellas), pero principalmente en crucíferas y, una tercera parte de los 100 tipos conocidos, en el género *Brassica* (mostazas y coles), hortalizas a las que dan su peculiar sabor (el isotiocianato de alilo es el principio acre y picante de la mostaza). Su contenido es mayor en las poblaciones silvestres y actúan como eficaces sustancias antiherbívoros y antifúngicas, sugiriéndose que ésta sea la razón por la que las crucíferas no posean micorrizas (Harborne, 1989; Louda and Mole, 1991).

En cuanto a su distribución dentro de la planta, hay que señalar su elevada concentración en las semillas (más del 0,10 del peso seco), mientras que en hojas, tallos y raíces su nivel es diez veces menor (Tapper and Reay, 1973;

Duncan and Milne, 1989). El contenido estacional de glucosinolatos es impredecible, variando según las especies, el clima o el tipo de suelo (Tapper and Reay, 1973; Duncan and Milne, 1989; Guillard and Allinson, 1989), o incluso el momento del día en *Brassica oleracea* (Rosa *et al.*, 1994).

Los glucosinolatos son tóxicos para el ganado, causando gastroenteritis aguda, salivación e irritación de la boca (Harborne, 1993), disminuyendo los niveles de glutatión en sangre y reduciendo la ingestión voluntaria, tal vez por incidir directamente sobre los microorganismos ruminales, reduciendo así la digestibilidad del forraje y el ritmo de paso de la ingesta (Duncan and Milne, 1992a, 1993). Duncan and Milne (1992a,b), señalan que el ganado ovino, en parte gracias al rápido aumento adaptativo del número de microorganismos ruminales con capacidad detoxificadora de los nitrilos, tiene una gran tolerancia a los glucosinolatos, frente a los cuales sólo muestran una disminución no predecible de la ingestión voluntaria y daños celulares debidos a la acción del cianuro sobre la actividad del sistema citocromo-oxidasa.

Aminoácidos tóxicos. Del conjunto de toxinas nitrogenadas son las más sencillas y su acumulación tiene claramente una doble función: defensa y almacenaje de nitrógeno (Harborne, 1989).

Su efecto tóxico se produce por su analogía estructural con los aminoácidos esenciales, al ser incorporados por error en la formación de proteínas enzimáticas o neurotransmisores (D'Mello, 1989).

Este tipo de aminoácidos se encuentra, sobre todo, en las leguminosas (*Lathyrus* spp., guijas; *Vicia sativa*, arveja común; y los géneros tropicales *Leucaena*, *Indigofera* y *Canavalia*), pero también en crucíferas (*Brassica napus*, nabo, *Brassica campestris*, col, etc) y liliáceas (*Convallaria majalis*, lirio de los valles) (Liener, 1980; D'Mello, 1989; Rosenthal, 1991; Aletor *et al.*, 1994).

En *Brassica* se presenta también un análogo de la metionina (S-metilcisteína sulfóxido), que es inócuo por sí mismo, pero que en el rumen se transforma en un metabolito que provoca anemia hemolítica, aunque Duncan and Milne (1993) no observaron, en ovejas, una marcada incidencia de este compuesto, ni en la ingestión voluntaria, ni en el desencadenamiento de anemia, achacando la disminución encontrada en otros trabajos al efecto de los glucosinolatos, a los que, además, potenciarían de modo sinérgico en su acción tóxica.

El aminoácido tóxico mimosina de la leguminosa tropical *Leucaena leucocephala* es un análogo de los aminoácidos aromáticos, que sufre activación por las bacterias ruminales convirtiéndose en un agente bociógeno (Hegarty, 1982; D'Mello, 1989). Sin embargo, los animales habituados a esta leguminosa desarrollan una resistencia frente al tóxico que proviene de la adaptación y subsecuente detoxificación por las mismas bacterias del rumen (Hegarty, 1982; D'Mello, 1989). Su ingestión por los animales causa pérdida reversible de pelo al inhibir la conversión de metionina en cisteína (Liener, 1980; D'Mello, 1989; Rosenthal, 1991).

COMPUESTOS SECUNDARIOS

Lectinas e inhibidores de las proteasas. Las lectinas son proteínas capaces de unirse de forma reversible a fragmentos glicídicos de glicoconjugados, a pesar de su naturaleza no inmunológica, y que han recibido el nombre de fitohemoaglutininas por su efecto en la coagulación de los eritrocitos, siendo usadas en la identificación de algunos grupos sanguíneos humanos (Liener, 1990, 1991; Harborne, 1993; Martínez-Aragón *et al.*, 1995).

Estas sustancias provocan inhibición en el crecimiento y reducción en la ingestión; afectando a enzimas y hormonas gastrointestinales como la colecistoquinina, y a la absorción intestinal al unirse con las células epiteliales de las microvellosidades (Grant, 1989; Liener, 1991). Se encuentran en semillas de leguminosas (*Canavalia ensiformis*, *Phaseolus vulgaris*, etc.) y de angiospermas en general (por ejemplo la euforbiácea *Ricinus communis*, ricino) (Liener, 1990, 1991; Harborne, 1993).

En muchas plantas, y particularmente en las semillas de leguminosas, se presentan los inhibidores de las proteasas, entre los cuales están los inhibidores de la tripsina y quimotripsina, que reducen el valor nutritivo de las semillas y la disponibilidad de los aminoácidos sulfurados, provocando depresión del crecimiento e hipertrofia del páncreas (Liener, 1990; Dixon and Hosking, 1992; Aletor *et al.*, 1994; Grela, 1996). Al contrario de las lectinas, la inactivación de los inhibidores de las proteasas parece ocurrir de forma muy lenta y no completa en el rumen (Dixon and Hosking, 1992).

También se encuentran en semillas

de leguminosas y muchos cereales, inhibidores de las -amilasas pancreáticas y salivares (Grant *et al.*, 1995).

TERPENOS

Otro grupo importante de compuestos secundarios son los terpenos, entre los que se encuentran las lactonas sesquiterpénicas, los glicósidos cardíacos y las saponinas. Tienen funciones casi universales en las plantas, como hormonas (giberelinas) o, de modo más restringido, como atrayentes de polinizadores (Harborne, 1993). Otros, como las piretrinas, son potentes insecticidas (Harborne, 1993).

Se ha comprobado que los monoterpenos (que se encuentran en plantas como *Artemisia* spp., *Juniperus* spp., etc.) pueden causar inhibiciones de los microorganismos ruminales *in vitro* (observado en ovejas y ciervos), pero las cantidades normalmente ingeridas no parecen afectar las funciones digestivas *in vivo*, y sólo algunos diterpenos resultan ser tóxicos para el hombre y el ganado (Gershenzon and Croteau, 1991).

Lactonas sesquiterpénicas. Las lactonas sesquiterpénicas son muy corrientes en las asteráceas, aunque también se encuentran en umbelíferas, magnoliáceas y lauráceas, y pueden llegar a ser muy tóxicas. Su mecanismo exacto de toxicidad no es conocido, aunque se cree que tendrían una capacidad alquilante, uniéndose a grupos nucleofílicos como los sulfidrilos y amino de las proteínas (Gershenzon and Croteau, 1991).

Pueden dar lugar a alergias epidérmicas y un gran número de ellas son citotóxicas, presentando activi-

dad anti-tumoral (Harborne, 1993).

Glicósidos cardíacos. La acción inhibitoria de los glicósidos cardíacos o cardenólidos sobre la bomba de Na^+ hace que aumente el aporte de Ca^{2+} y se incremente la contracción cardíaca, siendo por ello potentes tóxicos (Malcolm, 1991). Sin embargo, el sabor amargo de las plantas que contienen cardenólidos (la digitalia, *Digitalis purpurea*, el heléboro, *Helleborus* spp., o la adelfa, *Nerium oleander*), unido a que su ingestión produce el vómito antes de llegar a ingerir una dosis fatal, hace que la intoxicación resulte rara (Malcolm, 1991).

Saponinas. Las saponinas se han empleado como detergentes naturales ya que son sustancias que rebajan la tensión superficial y producen espuma al contacto con el agua. Cuentan, además, con la capacidad de unirse al colesterol impidiendo su absorción (Gershenzon and Croteau, 1991). La mayoría de las plantas que contienen saponinas no tienen un sólo compuesto sino una mezcla compleja, con diferencias en la aglicona o en la longitud y composición de la cadena glicídica, lo que influye en sus propiedades (Heaney and Fenwick, 1989; Oleszek, 1990; Massiot *et al.*, 1991). Se las encuentra en leguminosas (Price *et al.*, 1986; Múzquiz, 1993); escrofulariáceas (*Verbascum thapsus*, gordolobo, *Scrophularia nodosa*, etc.); cariofiláceas (*Saponaria officinalis*), etc. (Ruiz *et al.*, 1995).

Su toxicidad en los organismos animales no proviene tanto de su capacidad de lisis de los eritrocitos usada en

las pruebas de determinación, como de alterar la permeabilidad de la membrana celular, lo que sucede también en la pared intestinal (Bondi *et al.*, 1973; Gershenzon and Croteau, 1991; Önning *et al.*, 1996). Un hecho derivado de lo anterior es la inhibición de las contracciones ruminales observadas por Klita *et al.* (1996), al administrar saponinas de raíz de alfalfa a dosis de un 4 p.100 y 8 p.100 de la ingestión de materia seca.

Existe información contradictoria acerca de su efecto sobre la fermentación ruminal, digestibilidad, etc (Lu *et al.* 1987; Klita *et al.* 1996; Önning *et al.* 1996). Al igual que los taninos, las saponinas podrían tener incidencia en la mejora de la eficiencia en la utilización del alimento en rumiantes, aumentando el flujo de proteína microbiana hacia el duodeno (Makkar *et al.*, 1995; Klita *et al.*, 1996), siendo su efecto más acusado cuando ambas sustancias se hayan presentes, que por separado (Makkar *et al.*, 1995).

Como consecuencia de daños hepáticos provocados por la deposición de cristales de saponinas esteroidales que se encuentran en algunas especies de gramíneas, puede ocurrir una fotosensibilización secundaria: el hígado dañado es incapaz de retirar de la circulación sanguínea un metabolito de la clorofila, la filioeritrina, que es un agente fotodinámico causante de fotofobia y dermatitis (Cheeke, 1995).

Aunque se ha sospechado algún tipo de relación, no se ha encontrado asociación clara entre las saponinas presentes en la alfalfa y el timpanismo (Majak *et al.*, 1995a; Klita *et al.*, 1996).

COMPUESTOS SECUNDARIOS

HIDROCARBUROS POLIACETILÉNICOS

Son compuestos potencialmente muy tóxicos para los herbívoros. Los ejemplos más conocidos son la oenantetoxina del *nabo del diablo* (*Oenanthe crocata*) y la cicutoxina de *Cicuta virosa* (Harborne, 1993).

ÁCIDO OXÁLICO

El ácido oxálico es un compuesto orgánico que aparece en forma de oxalato en un amplio rango de plantas que son consumidas por el ganado doméstico: así por ejemplo las pertenecientes a las quenopodiáceas (*Atriplex* spp., armuelles; *Beta* spp., acelgas; *Chenopodium*, spp., etc), poligonáceas (*Rumex* spp., acederas, que no son muy apetecibles por el ganado debido a su baja digestibilidad), amarantáceas (*Amaranthus* spp.) y oxalidáceas (*Oxalis acetosella*, acederilla) (Barry and Blaney, 1987; Libert and Franceschi, 1987). Esta vasta distribución, unida al conocimiento de su metabolismo en el rumen, han hecho que este compuesto haya sido ampliamente utilizado como compuesto secundario modelo (Duncan *et al.*, 1997a; Kyriazakis *et al.*, 1997; Frutos *et al.*, 1998).

Después de un periodo de adaptación, el ácido oxálico puede ser metabolizado en el rumen, por las bacterias *Oxalobacter formigenes*, dependiendo el ritmo de degradación de la especie animal (Allison *et al.*, 1985; Duncan *et al.*, 1997b).

Consumido en cantidad suficiente, puede dar lugar a la precipitación de sales de calcio, principalmente en los capilares de las paredes del rumen y de los riñones. Además, el hecho de necesitar iones Ca^{2+} para ser metabolizado y eliminado, puede conducir a

marcadas hipocalcemias en los animales que lo consumen (James, 1972; Von Burg, 1994).

COMPUESTOS TÓXICOS EN PTERIDÓFITOS

En el helecho *Pteridium aquilinum* se han encontrado varios compuestos con un elevado grado de toxicidad: tiaminasas (también halladas en *Equisetum* spp.) y antitiaminas, que descomponen la molécula de tiamina (vitamina B_1), cofactor esencial de la enzima piruvato descarboxilasa del ciclo de Krebs, lo que provoca la avitaminosis en animales no rumiantes y graves hemorragias en rumiantes; compuestos no identificados que causan atrofia de la retina; y un compuesto denominado ptaquilósido, con efectos carcinogénicos (Liener, 1980; Fenwick, 1988; Cheeke and Palo, 1995).

MICOTOXINAS

Las toxinas producidas por hongos, llamadas aflatoxinas o micotoxinas, provocan serios trastornos en el ganado en pastoreo (Barry and Blaney, 1987; Porter, 1995). En algunos casos (*Festuca pratensis*, *F. arundinacea*, *F. rubra* y *Lolium perenne*), se ha observado una relación simbiótica (Bacon, 1995; Joost, 1995; Bazely *et al.*, 1997), llegándose a que la producción de determinados alcaloides derivados de la pirrolizidina (lolininas, no tan tóxicas como las perlolininas, ya comentadas), sólo tenga lugar cuando estas gramíneas están infestadas con hongos del género *Acremonium* (Huizing *et al.*, 1991; Bazely *et al.*, 1997).

Gramíneas (*Festuca* spp., *Cynodon* spp., *Bromus* spp., *Lolium* spp., etc) contaminadas por diversas especies de hongos (*Penicilium cyclospium*,

Aspergillus spp., *Claviceps paspali* y *Acremonium lolii*) (Cheeke, 1995), dan lugar a un tipo de intoxicación denominada en su conjunto *síndrome tremorígeno*, caracterizado por somnolencia, marcha titubeante y un característico temblor muscular (Hegarty, 1982; Capo *et al.*, 1985; Barry and Blaney, 1987). El proceso de intoxicación es más lento en caballos y se considera que los bovinos son más susceptibles que los ovinos (Capo *et al.*, 1985; Harborne, 1993), aunque no se producen lesiones permanentes y el animal se recupera a las pocas semanas de cesar la ingestión del tóxico (Barry and Blaney, 1987).

El hongo *Rhizoctonia legumicola* produce un alcaloide derivado de la indolizidina que contamina tréboles (*Trifolium pratense*) y otros forrajes, provocando efectos tóxicos en vacas y ovejas, con un característico exceso de salivación (Culvenor, 1973; Croom *et al.*, 1995).

Finalmente, mencionar el trastorno conocido como lupinosis, provocado por una micotoxina hepatotóxica, producida por el hongo *Phomopsis leptostromiformis*, causante de depresión, inapetencia y pérdida de peso, que llega a causar la muerte por fallo hepático (Barry and Blaney, 1987; Bush and Burton, 1994).

BIBLIOGRAFÍA

- Abreu, J.M. 1993. Tannins in leaves of portuguese mediterranean trees. In: Papanastasis (Ed.) Agriculture. Agrimed research programme. Fodder trees and shrubs in the Mediterranean production systems: objectives and expected results of the EC research contract. V. pp: 85-87. Commission of the European Communities.
- Adams, N.R. 1995. Detection of effects of phytoestrogens on sheep and cattle. *J. Anim. Sci.*, 73: 1509-1515.
- Aletor, V.A., A.A. El-Monein and A.V. Goodchild. 1994. Evaluation of the seeds of selected lines of three *Lathyrus* spp. for β -n-oxalylamino-l-alanine (BOAA), tannins, trypsin inhibitor activity and certain *in vitro* characteristics. *J. Sci. Food Agric.*, 65: 143-151.
- Allison, M.J., K.A. Dawson, W.R. Mayberry and J.G. Foss. 1985. *Oxalobacter formigenes* gen. nov. sp. nov.: oxalate-degrading anaerobes that inhabit the gastrointestinal tract. *Arch. Microbiol.*, 141: 1-7.
- Allison, M.J. and C.A. Reddy. 1984. Adaptations of gastrointestinal bacteria in response to changes in dietary oxalate and nitrate. In: M.J. Klug and C.A. Reddy (Ed.) Current perspectives in Microbial Ecology Proceedings of the Third International Symposium on Microbial Ecology. Michigan State University.
- Anuraga, M., P. Duarsa, M.J. Hill and J.V. Lovett. 1993. Soil moisture and temperature affect condensed tannin concentrations and growth in *Lotus corniculatus* and *Lotus pedunculatus*. *Aus. J. Agric. Res.*, 44: 1667-1681.
- Augner, M. 1994. Should a plant always signal its defense against herbivores?. *Oikos*, 70: 322-332.
- Austin, P.J., L.A. Suchar, C.T. Robbins and A.E. Hagerman. 1989. Tannin-binding proteins in saliva of deer and their absence in saliva of sheep and cattle. *J. Chem. Ecol.*, 15: 1335-1347.
- Bacon, C.W. 1995. Toxic endophyte-infected tall fescue and range grasses: historic perspectives. *J. Anim. Sci.*, 73: 861-870.
- Barry, T.N. and S.J. Duncan. 1984. The role of condensed tannins in the nutritional value of *Lotus pedunculatus* for sheep. 1. Voluntary intake. *Br. J. Nut.*, 51: 485-491.
- Barry, T.N. and T.R. Manley. 1984. The role of condensed tannins in the nutritional value of *Lotus pedunculatus* for sheep. 2. Quantitative digestion of carbohydrates and proteins. *Br. J. Nut.*, 51: 493-504.
- Barry, T.N. and B.J. Blaney. 1987. Secondary compounds of forages. In: Hacker and J.H. Ternouth (Ed.) The Nutrition of Herbivores pp: 91-119. Academic Press. Australia.
- Bazely, D.R., M. Vicari, E. Samantha, L. Filip, D. Lin and A. Inman. 1997. Interactions between herbivores and endophyte-infected *Festuca rubra* from the Scottish islands of St. Kilda, Benbecula and Rum. *Journal of Applied Ecology*, 34: 847-860.
- Berenbaum, M.R. 1991. Coumarins. In: G.A. Rosenthal

COMPUESTOS SECUNDARIOS

- and M. R. Berenbaum (Ed.) *Herbivores: Their Interactions with Secondary Plant Metabolites*. Vol. I: The Chemical Participants pp: 221-249. Academic Press, New York.
- Bondi, A, Y. Birk and B. Gestetner. 1973. Forage saponins. In: G.W. Butler and R.W. Bailey (Ed.) *Chemistry and Biochemistry of Herbage*. Vol.1 pp: 511-528. Academic Press. London.
- Brattsten, L.B. 1991. Metabolic defenses against plant allelochemicals. In: Rosenthal and M. R. Berenbaum (Ed.) *Herbivores: Their Interactions with Secondary Plant Metabolites*. Vol. II: Evolutionary and Ecological Processes pp: 175-242. Academic Press, New York.
- Bryant, J.P., P.B. Reichardt and T.P. Clausen. 1992. Chemically mediated interactions between woody plants and browsing mammals. *J. Range Manage.*, 45: 18-24.
- Burns, J.C. 1978. Symposium: forage quality and animal performance. Antiquity factors as related to forage quality. *J. Dairy Sci.*, 61: 1809-1820.
- Burritt, E.A. and F.D. Provenza. 1996. Amount of experience and prior illness affect the acquisition and persistence of conditioned food aversions in lambs. *App. Anim. Behav. Sci.*, 48: 73-80.
- Bush, L. and H. Burton. 1994. Intrinsic chemical factors in forage quality. In: G.Fahey, Jr. (Ed.) *Forage quality, evaluation and utilization*. U.S.A.
- Capo, M.A., R. Jurado y M.J. Anadon. 1985. El síndrome tremorígeno en rumiantes por gramíneas. *Pastos*, 15: 247-253.
- Clausen, T.P., F.D. Provenza, E.A. Burrit, P.B. Reichardt and J.P. Bryant. 1990. Ecological implications of condensed tannin structure: a case study. *J. Chem. Ecol.*, 16: 2381-2392.
- Croom, W.J. Jr., W.M.Jr. Hagler, M.A. Froetschel and A.D. Johnson. 1995. The involvement of slaframine and swainsonine in slobbers syndrome: A review. *J. Anim. Sci.*, 73: 1499-1508.
- Culvenor, C.C. 1973. Alkaloids. In: G.W. Butler and R.W. Bailey (Ed.) *Chemistry and Biochemistry of Herbage*. Vol.1, pp: 375-446. Academic Press. London.
- Cheeke, P.R. 1988. Toxicity and metabolism of pyrrolizidine alkaloids. *J. Anim. Sci.*, 66: 2343-2350
- Cheeke, P.R. 1994. A review of the functional and evolutionary roles of the liver in the detoxification of poisonous plants, with special reference to pyrrolizidine alkaloids. *Vet. Human Toxicol.*, 36: 240-247.
- Cheeke, P.R. 1995. Endogenous toxins and mycotoxins in forage grasses and their effects on livestock. *J. Anim. Sci.*, 73: 909-918.
- Cheeke, P.R. and R.T. Palo. 1995. Plant toxins and mammalian herbivores: co-evolutionary relationships and antinutritional effects. In: M. Journet, E. Grenet, M-H. Farce, M. Thériez, C. Demarquilly (Ed.) *Recent developments in the Nutrition of Herbivores*. Proceedings of the IVth International Symposium on the Nutrition of Herbivores pp: 437-456. INRA Editions, Paris.
- Chiquette, J., K.J. Cheng, J.W. Costerton and L.P. Milligan. 1988. Effect of two isosynthetic strains of birdsfoot trefoil (*Lotus corniculatus* L.) using *in vitro* and *in sacco* techniques. *Can. J. Anim. Sci.*, 68: 751-760.
- D'Mello, J.P.F. 1989. Toxic amino acids. In: Association of Applied Biologists (Ed.) *Aspects of Applied Biology* 19. Antinutritional factors, potentially toxic substances in plants pp: 29-50. Institute of Horticultural Research, Wellesbourne, Warwick CV35 9EF, U. K.
- Deshpande, S.S., M. Cheryan and D.K. Salunkhe. 1986. Tannin analysis of food products. *CRC. Crit. Rev. Food Sci. Nut.*, 24: 401-449.
- Dixon, R.M. and B.J. Hosking. 1992. Nutritional value of grain legumes for ruminants. *Nut. Res. Rev.*, 5: 19-43.
- Domínguez-Bello, M.G. 1996. Detoxification in the rumen. *Ann. Zootech.*, 45, suppl.: 323-327.
- Du Toit, J.T., F.D. Provenza and A.S. Nastis. 1991. Conditioned taste aversions: how sick must a ruminant get before it detects toxicity in foods?. *App. Anim. Behav. Sci.*, 30: 35-46.
- Duncan, A.J. and J.A. Milne. 1989. Glucosinolates. In: Association of Applied Biologists (Ed.) *Aspects of Applied Biology* 19. Antinutritional factors, potentially toxic substances in plants pp: 75-92. Institute of Horticultural Research, Wellesbourne, Warwick CV35 9EF, U.K.
- Duncan, A.J. and J.A. Milne. 1992a. Effect of Long-term Intra-ruminal Infusion of the Glucosinolate Metabolite Allyl Cyanide on the Voluntary Food Intake and Metabolism of Lambs. *J. Sci. Food Agric.*, 58: 9-14.
- Duncan, A.J. and J.A. Milne. 1992b. Rumen microbial degradation of allyl cyanide as a possible explanation for the tolerance of sheep to brassica-derived glucosinolates. *J. Sci. Food Agric.*, 58:15-19.
- Duncan, A.J. and J.A. Milne. 1993. Effects of oral administration of brassica secondary metabolites, allyl cyanide, allyl isothiocyanate and dimethyl disulphide, on the voluntary food intake and metabolism of sheep. *Br. J. Nut.*, 70: 631-645.
- Duncan, A.J., P. Frutos and I. Kyriazakis. 1997a. Conditioned food aversions to oxalic acid in the food plants of sheep and goats. International Symposium on Poisonous Plants 5. San Angelo, Texas.
- Duncan, A.J., P. Frutos and S.A. Young. 1997b. Rates of oxalic acid degradation in the rumen of sheep and goats in response to different levels of oxalic acid administration. *Anim. Sci.*, 65: 451-455.
- Dupont, M.S., M. Múzquiz, I. Estrella, G.R. Fenwick and K.R. Price. 1994. Relationship between the Sensory Properties of Lupin Seed with Alkaloid and Tannin Content. *J. Sci. Food Agric.*, 65: 95-100.
- Fenwick, G.R. 1988. Bracken (*Pteridium aquilinum*) Toxic

- Effects and Toxic Constituents. *J. Sci. Food Agric.*, 46: 147-173.
- Foo, L.Y., R. Newman, G. Waghorn, W.C. McNabb and M.J. Ulyatt. 1996. Proanthocyanidins from *Lotus corniculatus*. *Phytochemistry*, 41: 617-624.
- Forbes, J.M. and I. Kyriazakis. 1995. Food preferences in farm animals: why don't they always choose wisely?. *Proc. Nut. Soc.*, 54: 429-440.
- Francesch, M., A. Pérez-Vendrell, E. Esteve y J. Brufau. 1990. Utilización de altramuza blanca (*Lupinus albus*) y altramuza azul (*L. angustifolius*) con contenido de alcaloides medio y alto en la alimentación del pollo de carne. *Invest. Agr.: Prod. Sanid. Anim.*, 5: 91-107.
- Frutos, P., A.J. Duncan and S.A. Young. 1997. The effect of rumen adaptation to oxalic acid on diet choice by goats grazing a spinach/cabbage matrix. Animal choices. In: J.M. Forbes, T.L.J. Lawrence, R.G. Rodway and M.A. Varley (Ed.) Occasional Publication BSAS No. 20 pp: 100-101.
- Frutos, P., A.J. Duncan, I. Kyriazakis and I.J. Gordon. 1998. Learned aversions towards oxalic acid-containing foods by goats: does rumen adaptation to oxalic acid influence diet choice?. *J. Chem. Ecol.*, 24: 383-397.
- García González, R. y P. Monserrat. 1986. Determinación de la dieta de ungulados estivantes en los pastos supraforestales del Pirineo Occidental. Actas de la XXVI Reunión Científica de la S.E.E.P. pp: 119-134, Consejería de Agricultura y Pesca. Oviedo.
- Gershenson, J. and R. Croteau. 1991. Terpenoids. In: G.A. Rosenthal and M.R. Berenbaum (Ed.) *Herbivores: Their Interactions with Secondary Plant Metabolites* pp: 165-219. Academic Press, New York.
- Grant, G. 1989. Anti-nutritional effects of dietary lectins. In: Association of Applied Biologists (Ed.) *Aspects of Applied Biology 19. Antinutritional factors, potentially toxic substances in plants*. Institute of Horticultural Research, Wellesbourne, Warwick CV35 9EF, U. K.
- Grant, G., J.E. Edwards and A. Pusztai. 1995. a-amylase inhibitor levels in seeds generally available in Europe. *J. Sci. Food Agric.*, 67: 235-238.
- Grell, E.R. 1996. Nutrient composition and content of antinutritional factors in spelt (*Triticum spelta* L) cultivars. *J. Sci. Food Agric.*, 71: 399-404.
- Griffiths, D.W. 1979. The inhibition of digestive enzymes by extracts of field bean (*Vicia faba*). *J. Sci. Food Agric.*, 30: 458-462.
- Griffiths, D.W. 1981. The polyphenolic content and enzyme inhibitory activity of testas from bean (*Vicia faba*) and pea (*Pisum spp.*) varieties. *J. Sci. Food Agric.*, 32: 797-804.
- Griffiths, D.W. and D.I. Jones. 1977. Cellulase inhibition by tannins in the testa of field beans (*Vicia faba*). *J. Sci. Food Agric.*, 28: 983-989.
- Guillard, K. and D.W. Allinson. 1989. Seasonal variation in chemical composition of forage Brassicas. II. Mineral imbalances and antiquality constituents. *Agron. J.*, 81: 881-886.
- Hagerman, A.E. and L.G. Butler. 1991. Tannins and lignins. In: G.A. Rosenthal and M. R. Berenbaum (Ed.) *Herbivores: Their Interactions with Secondary Plant Metabolites*. Vol. I: The Chemical Participants pp: 355-388. Academic Press, New York.
- Hagerman, A.E., C.H.T. Robbins, Y. Weerasuriya, T.C. Wilson and C. Mcartur. 1992. Tannin chemistry in relation to digestion. *J. Range Manage.*, 45: 57-62.
- Harbone, J.B. 1989. Biosynthesis and function of anti-nutritional factors in plants. In: Association of Applied Biologists (Ed.) *Aspects of Applied Biology 19. Antinutritional factors, potentially toxic substances in plants* pp: 21-28. Institute of Horticultural Research, Wellesbourne, Warwick CV35 9EF, U.K.
- Harborne, J.B. 1993. Introduction to Ecological Biochemistry. Academic Press. London.
- Harkin, J.M. 1973. Lignin. In: G.W. Butler and R. Bailey (Ed.) *Chemistry and Biochemistry of Herbage*. Vol. 1 pp: 323-368. Academic Press. London.
- Heaney, R.K. and G.R. Fenwick. 1989. The analysis of antinutritional factors. In: Association of Applied Biologists (Ed.) *Aspects of Applied Biology 19. Antinutritional factors, potentially toxic substances in plants* pp: 1-20. Institute of Horticultural Research, Wellesbourne, Warwick CV35 9EF, U.K.
- Hegarty, M.P. 1982. Deleterious factors in forages affecting animal production. In: J.B. Hacker (Ed.) *Nutritional limits to animal production from pastures* pp: 133-150. C.A.B. Farnham Royal U.K.
- Horigome, T., R. Kumar and K. Okamoto. 1988. Effects of condensed tannins prepared from leaves of fodder plants on digestive enzymes *in vitro* and in the intestine of rats. *Br. J. Nut.*, 60: 275-285.
- Howe, H.F. and L.C. Westley. 1988. Ecological relationships of plants and animals. Oxford University Press.
- Huizing, H.J., W. Van Der Molen, W. Kloek and P.M. Den Nijs. 1991. Detection of lolines in endophyte-containing meadow fescue in The Netherlands and the effect of elevated temperature on induction of lolines in endophyte-infected perennial ryegrass. *Grass For. Sci.*, 46: 441-445.
- Iason, G.R. and P.G. Waterman. 1988. Avoidance of plant phenolics by juvenile and reproducing female mountain hares in summer. *Funct. Ecol.*, 2: 433-440.
- Iason, G.R., J. Hodgson and T.N. Barry. 1995. Variation in condensed tannin concentration of a temperate grass (*Holcus lanatus*) in relation to season and reproductive development. *J. Chem. Ecol.*, 21: 1103-1112.
- Jackson, F.S., T.N. Barry, C. Lascano and B. Palmer. 1996. The extractable and bound condensed tannin content of leaves from tropical tree, shrub and forage legume. *J. Sci. Food Agric.*, 71: 103-110.

COMPUESTOS SECUNDARIOS

- James, L.F. 1972. Oxalate toxicosis. *Clinical Toxicology*, 5: 231-243.
- James, L.F., D.B. Nielsen and K.E. Panter. 1992a. Impact of poisonous plants on the livestock industry. *J. Range Manage.*, 45: 3-8.
- James, L.F., K.E. Panter, D.B. Nielsen and R.J. Molyneux. 1992b. The effect of natural toxins on reproduction in livestock. *J. Anim. Sci.*, 70: 1573-1579.
- Jansman, A.J.M. 1993. Tannins in feedstuffs for simple-stomached animals. *Nut. Res. Rev.*, 6: 209-236.
- Johnson, A.E., R.J. Molyneux and G.B. Merrill. 1985. Chemistry of toxic range plants. Variation in pyrrolizidine alkaloid content of *Senecio*, *Amsinckia*, and *Crotalaria* species. *J. Agric. Food Chem.*, 33: 50-55.
- Jones, W.T. and J.L. Mangan. 1977. Complexes of the condensed tannins of sainfoin (*Onobrychis viciifolia*) with fraction 1 leaf protein and with submaxillary mucoprotein, and their reversal by polyethylene glycol and pH. *J. Sci. Food Agric.*, 28: 126-136.
- Joost, R.E. 1995. Acremonium in fescue and ryegrass: Boon or bane? A review. *J. Anim. Sci.*, 73: 881-888.
- Kamatali, P., E. Teller, M. Vanbelle, G. Collignon and M. Foulon. 1992. *In situ* degradability of organic matter, crude protein and cell wall of various tree forages. *Anim. Prod.*, 55: 29-34.
- Klita, P.T., G.W. Mathison, T.W. Fenton and R.T. Hardin. 1996. Effects of alfalfa root saponins on digestive function in sheep. *J. Anim. Sci.*, 74: 1144-1156.
- Koupai-Abyazani, M.R., J. McCallum, A.D. Muir, G.L. Lees, B.A. Bohm, G.H.N. Towers and M.Y. Gruber. 1993. Purification and characterization of a proanthocyanidin polymer from seed of alfalfa (*Medicago sativa* Cv. Beaver). *J. Agric. Food Chem.*, 41: 565-569.
- Kronberg, S.L. and J.W. Walker. 1993. Ruminant metabolism of leaf spurge in sheep and goats: a potential explanation for differential foraging on spurge by sheep, goats and cattle. *J. Chem. Ecol.*, 19: 2007-2017.
- Kyriazakis, I., T.G. Papachristou, A.J. Duncan and I.J. Gordon. 1997. Mild conditioned food aversions developed by sheep towards flavours associated with plant secondary compounds. *J. Chem. Ecol.* (en prensa).
- Launchbaugh, K.L., F.D. Provenza and E.A. Burrit. 1993. How herbivores track variable environments: response to variability of phytotoxins. *J. Chem. Ecol.*, 19: 1047-1056.
- Leinmüller, E., H. Steingass and K.H. Menke. 1991. Tannins in ruminant feedstuffs. In: Institute for Scientific Cooperation (Ed.) Animal Research and Development Vol. 33. Germany.
- Libert, B., and V.R. Franceschi. 1987. Oxalate in crop plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 35: 926-938.
- Liener, I.E. 1980. Miscellaneous toxic factors. In: I.E. Liener (Ed.) Toxic Constituents of Plant Foodstuffs pp: 429-467. Academic Press. London.
- Liener, I.E. 1990. Naturally occurring toxic factors in animal feedstuffs. In: J. Wiseman and D.J.A Cole (Ed.) Feedstuff Evaluation pp: 377-394. Butterworths. London.
- Liener, I.E. 1991. Lectins. In: G.A. Rosenthal and M. R. Berenbaum (Ed.) Herbivores: Their Interactions with Secondary Plant Metabolites. Vol. I: The Chemical Participants. pp:327-353. Academic Press, New York.
- Louda, S. and S. Mole. 1991. Glucosinolates: Chemistry and Ecology. In: G.A. Rosenthal and M. R. Berenbaum (Ed.) Herbivores: Their Interactions with Secondary Plant Metabolites. Vol. I: The Chemical Participants. pp: 123-164. Academic Press, New York.
- Lundberg, P. and R.T. Palo. 1993. Resource use, plant defenses, and optimal digestion in ruminants. *Oikos*, 68: 224-228.
- Mabry, T.J. and A. Ulubelen. 1980. Chemistry and utilization of phenylpropanoids including flavonoids, coumarins and lignans. *J. Agric. Food Chem.*, 28: 188-196.
- Majak, W. and K.J. Cheng. 1987. Hydrolysis of cyanogenic glycosides amygdalin, prunasin and linamarin by ruminal microorganisms. *Can. J. Anim. Sci.*, 67: 1133-1137.
- Majak, W. 1992. Metabolism and absorption of toxic glycosides by ruminants. *J. Range Manage.*, 45: 67-71.
- Majak, W., J.W. Hall and W.P. McCaughy. 1995. Pasture management strategies for reducing the risk of legume bloat in cattle. *J. Anim. Sci.*, 73: 1493-1498.
- Makkar, H.P.S., B. Singh and R.K. Dawra. 1988a. Effect of tannin-rich leaves of oak (*Quercus incana*) on various microbial enzyme activities of the bovine rumen. *Br. J. Nut.*, 60: 287-296.
- Makkar, H.P.S., R.K. Dawra and B. Singh. 1988b. Changes in tannin content, polymerization and protein precipitation capacity in oak (*Quercus incana*) leaves with maturity. *J. Sci. Food Agric.*, 44: 301-307.
- Makkar, H.P.S., B. Singh and S.S. Negi. 1989. Relationship of rumen degradability with microbial colonization, cell wall constituents and tannin levels in some tree leaves. *Anim. Prod.*, 49: 299-303.
- Makkar, H.P.S., R.K. Dawra and B. Singh. 1991. Tannin levels in leaves of some oak species at different stages of maturity. *J. Sci. Food Agric.*, 54: 513-519.
- Makkar, H.P.S., M. Blümmel and K. Becker. 1995. In vitro effects of and interactions between tannins and saponins and fate of tannins in the rumen. *J. Sci. Food Agric.*, 69: 481-493.
- Malcolm, S.B. 1991. Cardenolide-mediated interactions between plants and herbivores. In: G.A. Rosenthal and M. R. Berenbaum (Ed.) Herbivores: Their Interactions with Secondary Plant Metabolites. Vol.

- I: The Chemical Participants pp:251-296. Academic Press, New York.
- Mangan, J.L. 1988. Nutritional effects of tannins in animal feeds. *Nut. Res. Rev.*, 1: 209-231.
- Marquardt, R.R., J.A. Mckirdy and A.T. Ward. 1978. Comparative cell wall constituent levels of tannin-free and tannin-containing cultivars of faba beans (*Vicia faba*, L.). *Can. J. Anim. Sci.*, 58: 775-781.
- Martínez-Aragón, A., C. Cavallé, G. Frühbeck, A. Tosar and S. Santidrián. 1995. Identification and biological activity of lectins of different subunit composition isolated from *Phaseolus vulgaris* L var *athropurpurea*. *J. Sci. Food Agric.*, 68: 375-381.
- Massiot, G., C. Lavaud, V. Besson, L. Le Men-Olivier and G. Van Binst. 1991. Saponins from aerial parts of alfalfa (*Medicago sativa*). *J. Agric. Food Chem.*, 39: 78-82.
- McAllister, T.A., H.D. Bae, A.D. Muir, G.A. Jones, L.J. Yanke and K.J. Cheng. 1994a. Correlation between the chemical properties of condensed tannins isolated from various plants and their effects on the digestion of filter paper by *Fibrobacter succinogenes* S85. *Proc. Soc. Nut. Physiol.*, 3: 159.
- McAllister, T.A., H.D. Bae, A.D. Muir, G.A. Jones and K.J. Cheng. 1994b. Microbial attachment and feed digestion in the rumen. *J. Anim. Sci.*, 72: 3004-3018.
- McDonald, I.W. 1981. Detrimental substances in plants consumed by grazing ruminants. In: F.H.W. Morley (Ed.) World Animal Science. Grazing Animals. pp: 349-360. Elsevier. Amsterdam.
- McGrath, R.M., W.Z. Kaluza, K.H. Daiber, W.B. Van Der Riet and C.W. Glennie. 1982. Polyphenols of sorghum grain, their changes during malting, and their inhibitory nature. *J. Agric. Food Chem.*, 30: 450-456.
- McLeod, M.N. 1974. Plants tannins; their role in forage quality. *Nut. Abstr. Rev.*, 44: 803-815.
- McMurray, C.H., A.S. Laidlaw and M. Mcelroy. 1986. The effect of plant development and environment on formononetin concentration in red clover (*Trifolium pratense*). *J. Sci. Food Agric.*, 37: 333-340.
- Mehansho, H., T.N. Asquith, L.G. Butler, J.C. Rogler and D.M. Carlson. 1992. Tannin-mediated induction of proline-rich protein synthesis. *J. Agric. Food Chem.*, 40: 93-97.
- Mole, S. and P.G. Waterman. 1987. A critical analysis of techniques for measuring tannins in ecological studies. I. Techniques for chemically defining tannins. *Oecologia*, 72: 137-147.
- Mole, S., L.G. Butler and G. Iason. 1990. Defense against dietary tannins in herbivores: a survey for proline rich salivary proteins in mammals. *Biochem. Systema. Ecol.*, 18: 287-293.
- Molyneux, R.J. and M.H. Ralphs. 1992. Plant toxins and palatability to herbivores. *J. Range Manage.*, 45: 13-18.
- Mukisirat, E.A., L.E. Phillip and B.N. Mitaru. 1995. The effect of feeding diets containing intact or partially detoxified lupin on voluntary intake and milk production by Friesian dairy cows. *Animal Science*, 60: 169-175.
- Muller-Harvey, I. and A.B. McAllan. 1992. Tannins: Their biochemistry and nutritional properties. *Adv. Plant Cell Biochem. and Biotechnol.*, 1: 151-217.
- Múzquiz, M., C. Burbano, M.J. Gorospe and I. Ródenas. 1989. A chemical study of lupinus hispanicus seed-toxic and antinutritional components. *J. Sci. Food Agric.*, 47: 205-214.
- Múzquiz, M. 1993. The saponin content and composition of sweet and bitter lupin seed. *J. Sci. Food Agric.*, 63: 47-52.
- Múzquiz, M., C. Burbano, C. Cuadrado y C. De La Cuadra. 1993. Determinación de factores antinutritivos termorresistentes en leguminosas. I: Alcaloides. *Invest. Agr.: Prod. Prot. Veg.*, 8: 351-361.
- Narjisse, H., M.A. Elhonsali and J.D. Olsen. 1995. Effects of oak (*Quercus ilex*) tannins on digestion and nitrogen balance in sheep and goats. *Small Rum. Res.*, 18: 201-206.
- Nsahlai, I.V., D.E.K.A. Siaw and P.O. Osuji. 1994. The Relationships between gas production and chemical composition of 23 browses of the genus sesbania. *J. Sci. Food Agric.*, 65: 13-20.
- Oleszek, W. 1990. Structural specificity of alfalfa (*Medicago sativa*) saponin haemolysis and its impact on two haemolysis-based quantification methods. *J. Sci. Food Agric.*, 53: 477-485.
- Önning, G., Q. Wang, B.R. Weström, N. Asp and B.W. Karlsson. 1996. Influence of oat saponins on intestinal permeability *in vitro* and *in vivo* in the rat. *Br. J. Nut.*, 76, 141-151.
- Palo, R.T. 1984. Distribution of birch (*Betula* spp.), willow (*Salix* spp.), and poplar (*Populus* spp.) secondary metabolites and their potential role as chemical defense against herbivores. *J. Chem. Ecol.*, 10: 499-520.
- Perevolotsky, A. 1994. Tannins in Mediterranean woodlands species: lack of response to browsing and thinning. *Oikos*, 71: 333-340.
- Pérez-Maldonado, R.A. and B.W. Norton. 1996a. Digestion of ¹⁴C-labelled condensed tannins from *Desmodium intortum* in sheep and goats. *Br. J. Nut.*, 76: 501-513.
- Pérez-Maldonado, R.A. and B.W. Norton. 1996b. The effects of condensed tannins from *Desmodium intortum* and *Calliandra calothyrsus* on protein and carbohydrate digestion in sheep and goats. *Br. J. Nut.*, 76: 515-533.
- Pérez-Maldonado, R.A., B.W. Norton and G.L. Kerven. 1995. Factors affecting *in vitro* formation of tannin-protein complexes. *J. Sci. Food Agric.*, 69: 291-298.
- Porter, J.K. 1995. Analysis of endophyte toxins: Fescue and other grasses toxic to livestock. *J. Anim. Sci.*, 73: 871-880.
- Porter, J.K. and F.N. Thompson. 1992. Effects of fescue toxicosis on reproduction in livestock. *J.*

COMPUESTOS SECUNDARIOS

- Anim. Sci.*, 70: 1594-1603.
- Poulton, J.E. 1990. Cyanogenesis in plants. *Plant Physiol.*, 94: 401-405.
- Price, K.R., C.L. Curl and G.R. Fenwick. 1986. The saponin content and saponin composition of the seed of 13 varieties of legumes. *J. Sci. Food Agric.*, 37: 1185-1191.
- Price, M.L., A.M. Stromberg and L.G. Butler. 1979. Tannin content as a function of grain maturity and drying conditions in several varieties of *Sorghum bicolor* (L.) Moench. *J. Agric. Food Chem.*, 27: 1270-1274.
- Provenza, F.D., E.A. Burritt, T.P. Clausen, J.P. Bryant, P.B. Reichardt and R.A. Distel. 1990. Conditioned flavor aversion: a mechanism for goats to avoid condensed tannins in blackbrush. *Am. Nat.*, 136: 810-828.
- Provenza, F.D., J.A. Pfister and C.D. Cheney. 1992. Mechanisms of learning in diet selection with reference to phytotoxicosis in herbivores. *J. Range Manage.*, 45: 36-45.
- Provenza, F.D. 1995. Postingestive feedback as an elementary determinant of food preference and intake in ruminants. *J. Range Manage.* 48: 2-17.
- Reed, J.D., R.E. McDowell, P.J. Van Soest and P.J. Horvath. 1982. Condensed tannins: a factor limiting the use of cassava forage. *J. Sci. Food Agric.*, 33: 213-220.
- Reed, J.D. 1995. Nutritional toxicology of tannins and related polyphenols in forage legumes. *J. Anim. Sci.*, 73: 1516-1528.
- Rhoades, D.F. 1979. Evolution of plant chemical defense against herbivores. In: G.A. Rosenthal and D.H. Janzen (Ed.) *Herbivores: Their Interactions with Secondary Plant Metabolites* pp: 3-54. Academic Press, New York.
- Rios, S., M.A. Sánchez-Zamora, E. Correal y A. Robledo. 1994. *Melilotus albus medicus*, una leguminosa de uso múltiple para las tierras calizas de la España seca. Actas de la XXXIV Reunión Científica de la S. E. E. P. pp: 385-390.
- Rittner, U. and J.D. Reed. 1992. Phenolics and *in vitro* degradability of protein and fibre in west african browse. *J. Sci. Food Agric.*, 58: 21-28.
- Robbins, C.T., T.A. Hanley, A.E. Hagerman, O. Hjeljord, D.L. Baker, C.C. Schwartz and W.W. Mautz. 1987a. Role of tannins in defending plants against ruminants: reduction in protein availability. *Ecology*, 68: 98-107.
- Robbins, C.T., S. Mole, A.E. Hagerman and J.A. Hanley. 1987b. Role of tannins in defending plants against ruminants: reduction in dry matter digestion. *Ecology*, 68: 1606-1615.
- Robbins, C.T., A.E. Hagerman, P.J. Austin, C. McArthur and T.A. Hanley. 1991. Variation in mammalian physiological responses to a condensed tannin and its ecological implications. *J. Mamm.*, 72: 480-486.
- Rosa, E.A.S., R.K. Heaney, F.C. Rego and G.R. Fenwick. 1994. The variation of glucosinolate concentration during a single day in young plants of *Brassica oleracea* var. *acephala* and *capitata*. *J. Sci. Food Agric.*, 66: 457-463.
- Rosenthal, G.A. 1991. Nonprotein aminoacids as protective allelochemicals. In: G.A. Rosenthal and M.R. Berenbaum (Ed.) *Herbivores: Their Interactions with Secondary Plant Metabolites*. Vol. I: The Chemical Participants pp: 1-34. Academic Press, New York.
- Ruiz, R.G., K.R. Price, M.E. Rose, A.E. Arthur, D.S. Petterson and G.R. Fenwick. 1995. The effect of cultivar and environment on saponin content of australian sweet lupin seed. *J. Sci. Food Agric.*, 69: 347-351.
- Seigler, D.S. 1991. Cyanide and cyanogenic glycosides. In: G.A. Rosenthal and M.R. Berenbaum (Ed.) *Herbivores: Their Interactions with Secondary Plant Metabolites*. Vol. I: The Chemical Participants pp: 35-77. Academic Press, New York.
- Serrano, E., F.J. Giráldez, P. Frutos y A.R. Mantecón. 1997. Efecto del tratamiento con ácido tánico de la harina de soja sobre la utilización digestiva de la proteína. *ITEA*, vol extra, 18, 151-153.
- Silanikove, N., Nitsan, Z. and Perevolotsky, A. 1994. Effect of a daily supplementation of polyethylene glycol on intake and digestion of tannin-containing leaves (*Ceratonia siliqua*) by sheep. *J. Agric. Food Chem.*, 42: 2844-2847.
- Silanikove, N., N. Gilboa, A. Perevolotsky and Z. Nitsan. 1996. Goats fed tannin-containing leaves do not exhibit toxic syndromes. *Small Rum. Res.*, 21: 195-201.
- Skene, I.K. and J.D. Brooker. 1995. Characterization of tannin acylhydrolase activity in the ruminal bacterium *Selenomonas ruminantium*. *Anaerobe*, 1: 321-327.
- Smith, G.S. 1992. Toxicification and detoxification of plant compounds by ruminants: an overview. *J. Range Manage.*, 45: 25-30.
- Spencer, C.M., Y. Cai, R. Martin, S.H. Gaffney, P.N. Goulding, D. Magnolato, T.H. Lilley and E. Haslam. 1988. Polyphenol complexation, some thoughts and observations. *Phytochemistry*, 27: 2397-2409.
- Stafford, H.A. 1988. Proanthocyanidins and the lignin connection. *Phytochemistry*, 27: 1-6.
- Strasburger, E., F. Noll, H. Schenk y A.F.W. Schimper. 1994. Tratado de Botánica. Ed. Marín. Barcelona.
- Tanner, G.J., A.E. Moore and P.J. Larkin. 1994. Proanthocyanidins inhibit hydrolysis of leaf proteins by rumen microflora *in vitro*. *Br. J. Nut.*, 71: 947-958.
- Tapper, B.A. and P.F. Reay. 1973. Cyanogenic glycosides and glucosinolates (mustard oil glucosides). In: G.W. Butler and R.W. Bailey (Ed.) *Chemistry and Biochemistry of Herbage* Vol.1 pp: 447-476. Academic Press. London.
- Terrill, T.H., W.R. Windham, J.J. Evans and C.S. Hoveland. 1990. Condensed tannin concentration in

- Sericea lespedeza* as influenced by preservation method. *Crop Sci.*, 30: 219-224.
- Terrill, T.H., A.M. Rowan, G.B. Douglas and T.N. Barry. 1992. Determination of extractable and bound condensed tannin concentrations in forage plants, protein concentrate meals and cereal grains. *J. Sci. Food Agric.*, 58: 321-329.
- Terrill, T.H., W.R. Windham, J.J. Evans and C.S. Hoveland. 1994a. Effect of drying method and condensed tannin on detergent fiber analysis of *Sericea lespedeza*. *J. Sci. Food Agric.*, 66: 337-343.
- Terrill, T.H., G.C. Waghorn, D.J. Woolley, W.C. McNabb and T.N. Barry. 1994b. Assay and digestion of ¹⁴C-labelled condensed tannins in the gastrointestinal tract of sheep. *Br. J. Nut.*, 72: 467-477.
- Tosi, H.R. and K.M. Wittenberg. 1993. Harvest alternatives to reduce the alkaloid content of reed canarygrass forage. *Can. J. Anim. Sci.*, 73: 373-380.
- Valderrábano, J. 1992. Alteraciones reproductivas asociadas al consumo de fitoestrógenos. *Invest. Agr.: Prod. Sanid. Anim.*, 7: 115-124.
- Von Burg, R. 1994. Toxicology update. Oxalic acid and sodium oxalate. *J. Appl. Toxicol.*, 14: 233-237.
- Waghorn, G.C., M.J. Ulyatt, A. John and M.T. Fisher. 1987. The effect of condensed tannins on the site of digestion of amino acids and other nutrients in sheep fed on *Lotus corniculatus* L. *Br. J. Nut.*, 57: 115-126.
- Waghorn, G.C., I.D. Shelton and W.C. McNabb. 1994a. Effects of condensed tannins in *Lotus corniculatus* on its nutritive value for sheep. 1. Non-nitrogenous aspects. *J. Agric. Sci., Camb.*, 123: 99-107.
- Waghorn, G.C., I.D. Shelton, W.C. McNabb and S.N. Mcutcheon. 1994b. Effects of condensed tannins in *Lotus pedunculatus* on its nutritive value for sheep. 2. Nitrogenous aspects. *J. Agric. Sci., Camb.*, 123: 109-119.
- Waghorn, G.C., G.B. Douglas, J. Niezen, W. McNabb and Y. Wang. 1994c. Beneficial effects of condensed tannins on the nutritive value of forage. *Proc. Soc. Nut. Physiol.*, 3: 30.
- Waghorn, G.C. and I.D. Shelton. 1995. Effect of condensed tannins in *Lotus pedunculatus* on the nutritive value of ryegrass (*Lolium perenne*). *J. Agric. Sci., Camb.*, 125: 291-297.
- Waghorn, G.C. and I.D. Shelton. 1997. Effect of condensed tannins in *Lotus corniculatus* on the nutritive value of pasture for sheep. *J. Agric. Sci., Camb.*, 128: 365-372.
- Wang, Y., G.B. Douglas, G.C. Waghorn, T.N. Barry, A.G. Foote and R.W. Purchas. 1996a. Effect of condensed tannins upon the performance of lambs grazing *Lotus corniculatus* and lucerne (*Medicago sativa*). *J. Agric. Sci., Camb.*, 126: 87-98.
- Wang, Y., G.C. Waghorn, W.C. McNabb, T.N. Barry, M.J. Hedley and I.D. Shelton. 1996b. Effect of condensed tannins in *Lotus corniculatus* upon the digestion of methionine and cysteine in the small intestine of sheep. *J. Agric. Sci., Camb.*, 127: 413-421.
- Wong, E. 1973. Plant phenolics. In: G.W. Butler and R.W. Bailey (Ed.) *Chemistry and Biochemistry of Herbage*. Vol. 1 pp: 265-322. Academic Press. London.
- Yu, F., P.J. Moughan and T.N. Barry. 1996. The effect of cottonseed condensed tannins on the ileal digestibility of amino acids in casein and cottonseed kernel. *Br. J. Nut.*, 75: 683-698.

Recibido: 14-9-97. Aceptado: 31-3-98.

Archivos de zootecnia vol. 47, núm. 180, p. 620.