

Ecologia química: aplicacions ambientalment sostenibles per al control de plagues

Chemical ecology: environment-friendly approaches for pest control

Sergio López,¹ Josep Bau,² Àngel Guerrero¹ i Carmen Quero¹

¹ Institut de Química Avançada de Catalunya (IQAC-CSIC)

² Universitat de Vic – Universitat Central de Catalunya. Facultat de Ciències i Tecnologia

Resum: Una gran part de la producció mundial d'aliment es perd a conseqüència de les plagues d'insectes i, al mateix temps, cal racionalitzar la utilització de productes fitosanitaris que tenen un impacte negatiu sobre l'entorn. Els sistemes de control integrat permeten reduir o temporitzar d'una manera adequada i específica els tractaments amb agents insecticides. En aquest treball presentem algunes de les metodologies actuals per al control bioracional, concretament, les que se centren en la comunicació química dels insectes i la seva disrupció com una eina per manipular el seu comportament i reduir-ne així la població. En l'actualitat, la utilització de compostos semioquímics —principalment, feromones—, pel baix grau de toxicitat i l'elevada especificitat que tenen, constitueixen la pedra angular de les estratègies de gestió integrada de plagues contra una àmplia categoria d'insectes.

Paraules clau: Ecologia química, feromones, semioquímics, control integrat de plagues, inhibidors.

Abstract: Part of the world food production is lost as consequence of insect pest damage and, at the same time, we need to rationalize the use of insecticides that have a negative impact on the environment. Integrated pest management allows the reduction or proper timing of specific treatments with insecticides. In this paper we present some of the current methodologies for pest control and specifically those that focus on the chemical communication of insects and its disruption as a behavioral manipulation tool leading to a reduction of the insect population. Because of its low toxicity and high specificity, the use of semiochemicals – mainly pheromones – is at present the cornerstone of pest management strategies against a broad range of insects worldwide.

Keywords: Chemical ecology, pheromones, semiochemicals, integrated pest management, inhibitors.

Introducció

Actualment, l'agricultura alimenta més de 7,5 mil milions de persones al món i està previst que l'any 2050 la població sobrepassi els 9 mil milions, amb la consegüent demanda d'aliments (FAO, 2009 [1]). A més a més, l'agricultura ha d'abastar no tan sols aquesta demanda creixent d'aliments, sinó també de pinsos, biocombustibles i altres matèries primeres. Un problema important és que un terç de la producció potencial d'aliments es perd a conseqüència de les plagues [2] i, ara per ara, la forma més estesa de lluitar contra aquestes pèrdues és mitjançant la utilització d'insecticides, tot i els efectes negatius que tenen sobre l'entorn. Davant d'aquestes perspectives, un gran nombre de països han decidit que el futur per a la protecció de cultius passa per l'anomenat *control*

integrat de plagues (*integrated pest management*, IPM). Des de l'any 2014, la mateixa Unió Europea ha inclòs dins de les seves directrius l'aplicació d'aquests principis [1]. L'objectiu de l'IPM no consisteix a erradicar les plagues, sinó a gestionar-les, mantenint les seves poblacions per sota dels nivells econòmicament perjudicials [3], de manera que es redueixi l'exposició a compostos tòxics, no només per salvaguardar els agricultors, els consumidors i el medi ambient, sinó també per reduir problemes causats per les plagues, com el desenvolupament de resistències a plaguicides. El control integrat de plagues es basa a evitar l'ús indiscriminat d'insecticides aplicant una combinació de tàctiques diverses, molt específiques per a cada conreu i la seva espècie plaga, i ben temporitzades, de manera que hi hagi beneficis en els àmbits econòmic i social minimitzant l'impacte sobre el medi natural. Una de les eines més emprades per al control bioracional de plagues són els compostos implicats en la comunicació dels insectes, els anomenats *semioquímics* (del grec *semeïon*, 'senyal'). Entre aquests compostos generalment volàtils (olors), destaquem la categoria de les feromones sexuals per l'especial rellevància que tenen en els programes d'IPM. Els avantatges que presenten les feromones com a eina de control d'insectes són la seva

Correspondència: Carmen Quero
Institut de Química Avançada de Catalunya (IQAC-CSIC). Departament de Química Biològica
C. de Jordi Girona, 18. 08034 Barcelona
Tel.: +34 934 006 171. Fax: +34 932 045 904
A/e: carme.quero@iqac.csic.es

especificitat, la utilització en quantitats petites i la innocuïtat envers altres organismes i el medi ambient. Des de fa més de quaranta anys, a la Unitat d'Ecologia Química de l'IQAC-CSIC treballem en la comunicació química d'insectes i la seva aplicació en el control bioracional de plagues.

Semioquímics

Per a la majoria d'insectes, la comunicació química és essencial a l'hora de cobrir les funcions més bàsiques per a la seva supervivència, com ho són la reproducció i la cerca d'aliment. En la comunicació química entre organismes, hi intervenen compostos anomenats *semioquímics* [4], que classifiquem com a feromones —quan actuen entre individus de la mateixa espècie (comunicació intraespecífica)— i com a substàncies al·leloquímiques —quan la comunicació és interespecífica, és a dir, l'emissor i el receptor del senyal són d'espècies diferents (figura 1). El terme *feromona* (del grec *pherein*, 'transportar', i *hormon*, 'estímul'), proposat anteriorment com a *ectohormona* [5], va ser encunyat per Karlson i Butenandt [6] per definir aquelles «substàncies secretades per un animal a l'exterior i que causen una reacció específica en un individu receptor de la mateixa espècie». Aquesta reacció exercida sobre l'organisme receptor pot ser immediata i reversible, de manera que les feromones reben el nom de *inductores* (*releaser pheromones*), o pot desencadenar una sèrie d'efectes fisiològics profunds i de major durada en el receptor, cas en què es denominen *iniciadores* (*primer pheromones*). Un exemple d'aquest darrer cas són les feromones dels insectes socials implicades en el desenvolupament d'una casta particular. En termes generals,

les feromones són denominades segons el comportament que indueixen en l'insecte. Així, existeixen les feromones sexuals, les d'agregació, les d'alarma, les de pista, les d'oviposició, etc.

D'altra banda, els al·leloquímics, terme proposat per Whittaker i Fenny [7], es poden classificar en sinomones, cairomones i al·lomones, depenent de l'efecte que exerceixen sobre els organismes emissor i receptor [8]. Així, les sinomones són els senyals químics que generen un benefici tant per a l'emissor com per al receptor. L'exemple clàssic de sinomones el representen les essències florals que atrauen els insectes pollinitzadors, els quals, al seu torn, són recompensats amb el nèctar. En el cas de les cairomones, l'espècie receptora és la beneficiada en detriment de l'emissora, com ocorre en les espècies de depredadors i parasitoides que són capaços de detectar la seva presa mitjançant la percepció dels senyals químics d'aquesta. Finalment, les al·lomones comprenen els senyals químics que afecten de manera favorable l'espècie emissora, però no la receptora, com, per exemple, les secrecions defensives d'insectes. Addicionalment, cal esmentar el cas particular de les apneumones, definides com els senyals químics emesos per matèria inerta que beneficia un organisme emissor però en perjudica un altre que hi pot habitar.

Feromones i diversitat estructural

Els insectes han evolucionat fins a adquirir un grau de comunicació química complex, en el qual les feromones tenen un paper crucial en diferents àmbits de la seva vida. Aquesta complexitat està estretament relacionada amb la diversitat

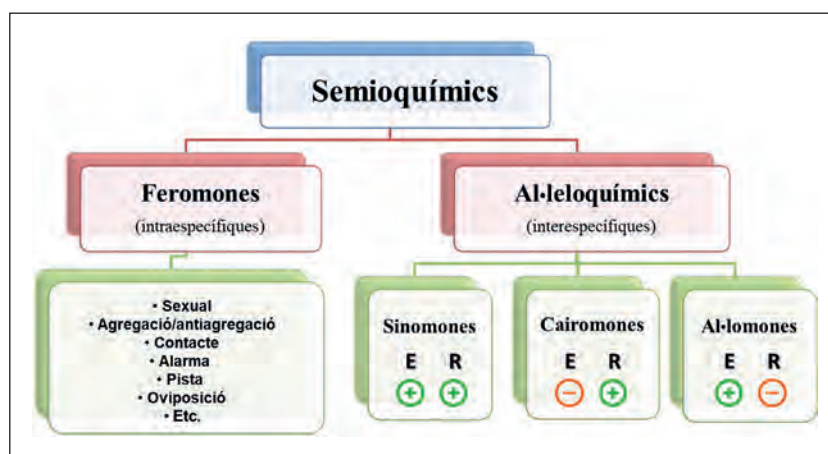


FIGURA 1. Tipus de semioquímics segons els organismes implicats i l'efecte exercit sobre l'emissor (E) i el receptor (R). Elaboració pròpia.

estructural de les feromones, constituïdes habitualment per una mescla de diferents compostos i en una proporció determinada, la qual cosa els confereix una funcionalitat específica elevada. Pel que fa a l'estructura, les feromones presenten diversos grups funcionals, com ara hidrocarburs —lineals i ramificats—, èsters d'àcids grassos, alcohols, àcids, epòxids, cetones, isoprenoides i triacilglicèrids (figura 2).

Des del punt de vista biosintètic, un gran nombre de feromones deriven d'àcids grassos i isoprens, i la seva producció sol ser *de novo*, mentre que en altres casos ocorre la incorporació directa o conversió dels compostos presents a les plantes i substrats hostes. Entre els canvis més comuns en la biosíntesi hi ha la introducció de grups funcionals per formar alcohols, aldehids, acetats, epòxids i cetones; la incorporació d'àcids grassos ramificats o aminoàcids, i diferents canvis en l'estereo-

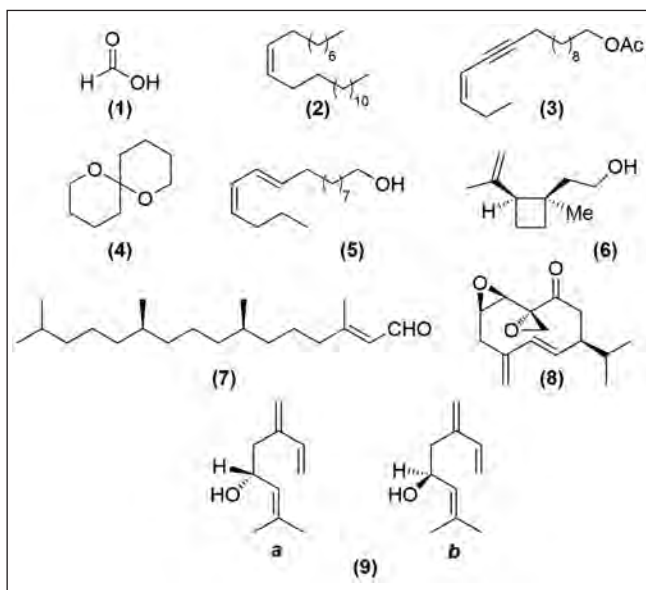


FIGURA 2. Exemples de la diversitat estructural de diferents tipus de feromones. (1) Àcid fòrmic, component principal de la glàndula de verí de les formigues (Hymenoptera: Formicidae); (2) (Z)-9-tricosè (nom comú: muscalure), feromona sexual de la mosca comuna *Musca domestica* (Diptera: Muscidae); (3) acetat de (Z)-13-hexadecen-11-inil (pitiolure), feromona sexual de la processonària del pi *Thaumetopoea pityocampa* (Lepidoptera: Thaumetopoeidae) [9]; (4) 1,7-dioxaspiro[5.5]undecà (oleà), feromona sexual de la mosca de l'olivera *Bactrocera oleae* (Diptera: Tephritidae); (5) (10E,12Z)-10,12-hexadecadien-1-ol (bombicol), component majoritari de la feromona sexual de la papallona de la seda *Bombyx mori* (Lepidoptera: Bombycidae) (6) (1R,2S)-2-isopropenil-1-metilciclobutiletanol (grandisol), feromona sexual del corc del cotó *Anthonomus grandis* (Coleoptera: Curculionidae); (7) (2E,7R,11R)-3,7,11,15-tetrametilhexadec-2-enal [(R,R)-fital], feromona sexual de la llagosta mediterrània *Dociostaurus maroccanus* (Orthoptera: Acrididae) [10, 11] (8) (5E,1R,2R,7S,10R)-1,10(14)-diepoxi-4(15),5-germacradien-9-ona (Periplanone B), feromona sexual de la panerola *Periplaneta americana* (Blattodea: Blattellidae); (9) enantiòmers (R) (a) i (S) (b) de 2-metil-6-metilen-2,7-octadien-4-ol, feromona d'agregació de l'escarabat escolítid *Ips pini* (Coleoptera: Curculionidae). Elaboració pròpia.

química [12]. Durant anys, les feromones sexuals d'insectes de l'ordre dels lepidòpters han suscitat un gran interès, a causa de la importància econòmica de moltes espècies considerades com a plaga, motiu pel qual encara avui es dediquen grans esforços a estudiar-les i caracteritzar-les. Dins d'aquest grup d'insectes, les feromones es classifiquen en les de tipus I —que inclou cadenes alifàtiques lineals (C10-C18) saturades amb un nombre variable d'enllaços dobles, i un grup funcional terminal (acetat, alcohol o aldehid)— i les de tipus II —de cadena saturada o insaturada més llarga (C17-C23) i els seus epòxids. En el cas de les feromones sexuals de tipus I, la majoria presenten un nombre parell de carbonis, ja que són compostos derivats d'àcids grassos com l'àcid palmític (C16) i l'esteàric (C18).

Quant a l'estereoquímica, la quiralitat és un aspecte rellevant, i hi ha una casuística múltiple sobre la relació d'un enantiòmer o un altre depenent de la seva activitat. Així, per esmentar-ne alguns exemples, hi ha casos en què un dels enantiòmers és actiu i l'altre, inactiu o, fins i tot, inhibidor de la resposta de l'altre enantiòmer. A vegades pot caldre la presència dels dos enantiòmers perquè la feromona sigui activa, com en el cas de *Gnathotrichus sulcatus* (Coleoptera: Curculionidae) i la seva feromona d'agregació —6-metil-hept-5-en-2-ol (sulcatol). Un altre exemple que il·lustra la importància de la quiralitat, en què alhora intervé un component geogràfic, és el del corc nord-americà del pi *Ips pini* (Coleoptera: Curculionidae). La feromona d'agregació de *Ips pini* és emesa pels mascles per atreure individus d'ambdós sexes, i està composta pels enantiòmers (S) i (R) d'ipsdienol (figura 2). No obstant això, s'han observat diferències en l'efecte dels dos enantiòmers, d'acord amb variacions geogràfiques entre poblacions. Així, mentre que els mascles de poblacions de l'est dels Estats Units produeixen tots dos enantiòmers, les poblacions de l'oest produeixen únicament (R)-(–), i l'enantiòmer (S)-(+), resulta repel·lent (Miller *et al.*, 1997). Per a un major aprofundiment, es pot consultar l'extensa revisió realitzada per Kenji Mori [13].

Identificació de feromones i la seva activitat

Seixanta anys enrere, per a la identificació del bombicol —(10E,12Z)-hexadeca-10,12-dien-1-ol; l'únic component de la feromona de la papallona de la seda—, el grup d'Adolf Butenandt va poder obtenir uns 12 mg de feromona a partir de mig milió de les glàndules exocrines [14, 15].

Avui dia, la identificació de compostos actius és possible a partir de quantitats de l'ordre dels picograms, utilitzant tècniques analítiques que fins i tot consideren l'ús dels mateixos òrgans sensorials dels insectes com a biosensors [16].

Recol·lecció de compostos orgànics volàtils

Un dels mètodes clàssics per obtenir extractes de feromones d'insectes és l'extracció assistida amb solvent (*solvent assisted extraction*, SAE), que consisteix a realitzar extractes de tot l'insecte, o bé, de parts específiques —habitualment, la glàndula feromonal o l'extrem abdominal on es troba allotjada— utilitzant solvents amb polaritat variable —generalment hexà, diclorometà o cloroform [17]. Una alternativa que no implica l'ús de cap solvent orgànic és la recollida de compostos volàtils capturats en una quantitat petita (20–200 mg) d'un absorbent polimèric, com ara carbó activat, Porapak Q, Tenax GR o Tenax TA. Actualment, noves tècniques de recollida de compostos volàtils com la microextracció en fase sòlida (*solid-phase microextraction*, SPME) permeten atrapar les molècules alliberades per l'emissor fent-les circular en un flux d'aire sobre una fibra de sílice fosa revestida d'una fase polimèrica fina (7–100 μm). Aquesta fibra es pot injectar directament al cromatògraf de gasos, on els compostos capturats es desorbeixen a causa de la temperatura elevada de l'injector [18–20]. Com a variacions d'aquest mètode, el material adsorbent es pot posar just sobre la font d'emissió, però sense tocar-la, o bé en contacte directe amb ella. En el primer cas es parla de *extracció en espai tancat* (*headspace-SPME*, HS-SPME) [21], i en el segon, de *extracció de contacte directe*

(*direct-contact sorptive extraction*, DCSE). Aquesta darrera tècnica és especialment indicada per a la recollida sobre el terreny de compostos volàtils emesos per plantes [22]. En general, la microextracció en fase sòlida té el gran avantatge de minimitzar la interferència en el comportament de l'emissor.

Identificació de components biològicament actius

Un cop recollits els volàtils —i com a pas previ a la identificació de compostos concrets dins l'extracte—, es pot recórrer al mateix sistema sensorial dels mascles com a mitjà per determinar l'activitat biològica de l'extracte o, fins i tot, de cada component individual, generalment, separant-lo mitjançant tècniques de cromatografia de gasos (CG).

El sistema olfatiu dels insectes, amb el qual poden percebre els components feromonals, es troba ubicat a les antenes i es compon d'estructures sensorials en forma de pèl anomenades *sensílies* (figura 3). La mesura de la resposta electrofisiològica de l'antena a un compost volàtil mitjançant la tècnica denominada *electroantenografia* (EAG) permet comprovar la capacitat dels extractes d'estimular el sistema sensorial de l'insecte. La col·locació d'un elèctrode de registre i un altre de referència en els extrems d'una antena serveix per mesurar els canvis electroquímics del medi extracel·lular associats a la despolarització de les neurones quimioreceptores, de manera que s'observa la resposta olfactiva en forma de pics de caiguda de potencial. La utilitat i resolució de l'EAG és notable. Ha mostrat, per exemple, la capacitat de resoldre seqüències dinàmiques extremament ràpides d'estimulacions olfactives, d'entre 5 Hz i 25 Hz,

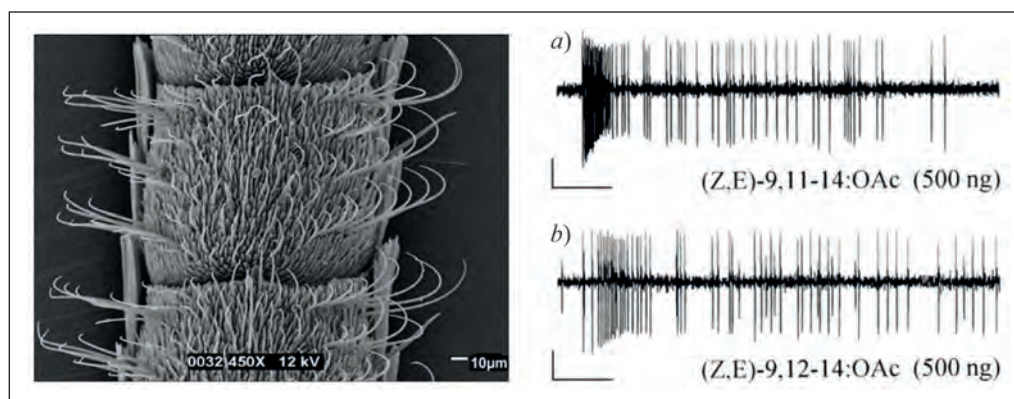


FIGURA 3. Esquerra: imatge, obtinguda amb un microscopi electrònic de rastreig, d'un segment de l'antena d'un mascle d'*Heliothis subflexa* (Lepidoptera: Noctuidae) [25]. Dreta: registres de sensílies únics de diferents tipus de sensílies tricoide de *Spodoptera littoralis* (Lepidoptera: Noctuidae) com a resposta a dos components de la mescla feromonal. Barres d'escala: 200 ms, 0,5 mV. Durada de l'estimulació: 1 s. Imatge reproduïda de [25].

emeses en polsos breus a una distància de 40 cm de l'antena (figura 3) [23]. A un nivell més fi, es pot portar aquesta tècnica a l'extrem de registrar la resposta de tan sols una o dues cèl·lules receptores mitjançant la modalitat anomenada *registre de sensília única* (*single sensillum recording, SSR*) [24].

Existeix una aplicació elaborada de l'electroantenografia, que és l'acoblament de la cromatografia de gasos amb l'electroantenedetecció (CG-EAD), un mètode que facilita la discriminació dels components d'una mescla depenent del seu temps de retenció en la columna i la resposta electrofisiològica. Un dispositiu de separació al final de la columna cromatogràfica envia una part de la mostra al detector i l'altra es fa arribar a través d'un conducte termocontrolat fins a una preparació d'una antena que registra la resposta electrofisiològica de cada pic cromatogràfic (figura 4) [26].

Per a la identificació de l'estructura química de les molècules bioactives, la tècnica analítica més habitual és la cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses (CG-EM).

Activitat biològica dels compostos sintètics

Un cop identificada l'estructura química dels components actius d'una mescla feromonal, es pot passar a la fase de síntesi química i assaig de l'activitat d'aquests productes sintètics.

A banda dels mètodes electrofisiològics explicats més amunt (EAG i CG-EAD), els assaigs de tipus comportamental solen ser una bona manera de comprovar i comparar l'efectivitat dels compostos sintètics en relació amb la font d'emissió natural.

Les tècniques d'olfactometria i d'estudi del comportament en túnel de vent són habituals per mesurar la resposta de l'insecte a diferents productes i mescles naturals o sintètiques. En general, consisteixen a exposar l'insecte a vapors dels volàtils i registrar de manera qualitativa i quantitativa les respostes comportamentals de diversos individus, i determinar estadísticament l'activitat dels compostos assajats. Els assaigs d'olfactometria presenten una gran varietat de dissenys i són molt adaptables a l'experiment que es vulgui realitzar i al tipus d'insecte que s'estudiï. Es pot adaptar el format segons si s'analitza una sola font d'emissió o si es compara l'activitat relativa de dues o més fonts simultànies, ja sigui en olfactòmetres de disseny lineal, circular o de dues vies en forma de T o de Y [27].

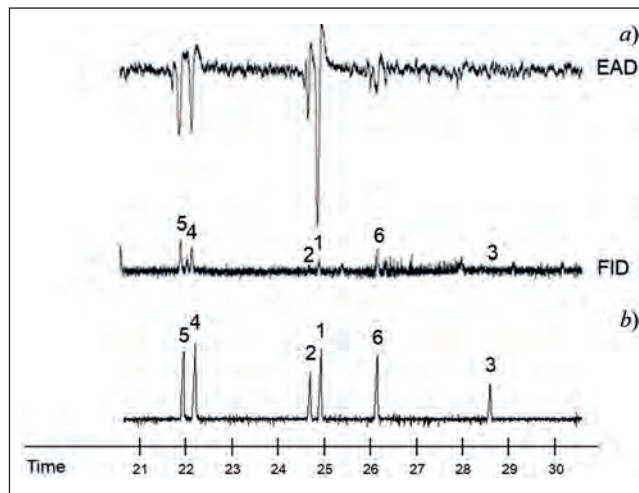


FIGURA 4. Cromatografia de gasos acoblada a electroantenedetecció (CG-EAD). a) Resposta electrofisiològica d'una antena de *Spodoptera exigua* (Lepidoptera: Noctuidae) a un extracte de la glàndula de feromona de la femella (EAD) i registre del cromatograma corresponent (FID). b) Cromatografia de gasos no acoblada d'una mescla dels components sintètics Z9,E12-14:Ac (1), Z9-14:Ac (2), Z11-16:Ac (3), Z9,E12-14:OH (4), Z9-14:OH (5), Z11-16:OH (6) (100 ng cadascun). Imatge reproduïda de [26].

Una altra eina important en l'estudi d'insectes voladors és el túnel de vent. En aquest tipus d'experiment, un corrent d'aire controlat i laminar genera una ploma d'olor a partir d'una font d'emissió situada en un extrem, de manera que es pugui registrar el comportament d'activació i navegació de l'insecte des de l'extrem oposat del túnel. L'enregistrament en vídeo i l'anàlisi de la trajectòria de vol de l'insecte permeten detectar alteracions subtils de la capacitat d'orientació degudes a les característiques del compost atraient o bé, per exemple, a l'efecte d'un factor extern com podria ser l'exposició a traces d'un agent insecticida [28].

Finalment, la comprovació aplicada de la capacitat d'una mescla sintètica passa pels assaigs al camp. La utilització de diversos tipus de trampes encebadades amb compostos semioquímics és essencial per traslladar a un context agronòmic el resultat d'aquesta recerca química i biològica.

Control basat en la utilització de feromones

Com ja hem comentat anteriorment, en les últimes dècades la gestió de plagues ha experimentat un canvi quant a les aplicacions d'insecticides d'espectre ampli i de caràcter generalitzat, per mitjà de la utilització de mètodes més holístics, inte-

grats i d'alta eficàcia. La seguretat alimentària, la conservació del medi ambient i la gestió de la resistència a insecticides són alguns dels factors clau que guien les polítiques i pràctiques actuals de gestió de plagues en l'agricultura comercial [29]. Hi ha tres usos principals de les feromones en la gestió integrada de plagues d'insectes. L'aplicació més important és supervisar una població d'insectes per determinar si són presents o absents en una zona o per saber si hi ha prou insectes que justifiquin un tractament amb insecticides. Aquesta funció de monitoratge és la base fonamental per a la gestió integrada de plagues [30, 31], i s'utilitza àmpliament per controlar plagues urbanes, gestionar plagues de cereals emmagatzemats o fer el seguiment de propagacions de determinades plagues —com és el cas, a Catalunya, de la caparreta del pi marítim *Matsucoccus feytaudi* (figura 5). Una via d'entrada de plagues exòtiques molt important és a través dels ports, en els contenidors de càrrega i el material d'embalatge. De vegades, és possible que els contenidors que arriben al port s'enviïn, sense cap inspecció prèvia, a una altra destinació. En els nous llocs d'arribada, com que no hi ha un control tan exhaustiu, les plagues d'insectes exòtiques poden entrar lliurement i dispersar-se. Les trampes de feromones són una bona manera de controlar la presència d'aquests insectes exòtics.

Un segon ús destacat de les feromones és la captura massiva per eliminar una gran quantitat d'insectes i reduir així la densitat de població de la plaga. S'ha provat amb èxit la captura massiva amb escolítids; s'aconsegueix atreure de manera es-



FIGURA 5. Trampa de *Matsucoccus feytaudi* utilitzada per fer-ne el monitoratge. Fotografia cedida per A. Torrell (Forestal Catalana).

pecífica milions d'insectes a les trampes i se'ls allunya dels arbres o les zones d'interès [32]. La captura massiva també s'ha utilitzat amb bons resultats contra l'arna de la pomera (*Cydia pomonella*) [33], una plaga important de pomes i peres. Un altre exemple comú de captura massiva és el control de vespes socials [34]; en aquest cas, es fan servir trampes d'un color groc verdós amb atraients alimentaris, en lloc d'esquers de feromones.

Una tercera aplicació rellevant de les feromones és la confusió sexual. En aquest mètode de control, la feromona sexual sintètica es dispersa en grans quantitats en els cultius fent que la concentració de feromona en l'ambient sigui tan elevada que els mascles no es puguin orientar, la qual cosa provoca una reducció de l'aparellament i es redueix així la densitat de població de la plaga. En alguns casos, l'efecte ha estat tan important que la plaga s'ha erradicat del tot o, si més no, s'ha mantingut a nivells baixos. A Europa, la confusió sexual s'utilitza amb molt èxit des de fa més de dues dècades per controlar les plagues de les vinyes [35].

Inhibidors feromonal

La disrupció dels canals de comunicació química d'insectes plaga mitjançant semioquímics és una nova aproximació per realitzar-ne el seguiment dins d'un programa de control integrat [29, 36]. En aquest context, s'han desenvolupat una gran varietat d'anàlegs feromonal, mitjançant la modificació de la cadena alquílica i/o grup polar de la molècula, que han estat útils en experiments de disrupció d'aparellaments (*mating disruption*) [37, 38]. Per exemple, s'han utilitzat amb èxit compostos feromonal naturals d'altres espècies, anàlegs d'isòmers geomètrics de la feromona o formiats en lloc d'aldehids en l'estructura feromonal, entre d'altres, per a la disrupció d'aparellaments de lepidòpters com *Synanthedon pictipes*, *Eupoecilia ambiguella*, *Planotortrix octo* i *Ostrinia nubilalis* [38]. La feromona de *Chilo suppressalis* és una mescla dels aldehids (Z)-11-hexadecenal, (Z)-13-octadecenal i (Z)-9-hexadecenal [39]. La inestabilitat elevada dels aldehids en condicions ambientals de camp ha portat a desenvolupar compostos més estables, estructuralment relacionats, per ser utilitzats com a atraients o inhibidors de l'aparellament. Així, s'han preparat compostos resultants de la substitució del grup aldehid per l'alcohol, l'acetat, el format o el grup metil corresponent, que són bons inhibidors de l'acció feromonal [40].

En aquest sentit, els anàlegs de formiat dels aldehids feromona-
ls d'*Heliiothis virescens* i de *Cryptoblabes gnidiella* —una
plaga important de les vinyes del Brasil i l'Uruguai [41]— han
estat particularment reeixits [38]. Els inhibidors o antagonis-
tes feromona- ls poden ser usats també per les femelles per op-
timitzar la seva fecunditat. És el cas de les femelles d'*Heli-
coverpa armigera*, que eviten còpules subòptimes amb els
mascles mitjançant l'antagonista feromonal (Z)-11-hexade-
cenol [42].

Els inhibidors feromona- ls han de ser actius a concentracions
baixes, similars a la de la mateixa feromona, i actuar en com-
ponents específics del sistema olfatiu perifèric de l'insecte de
manera que s'incrementi el llindar de resposta a la feromona
[37]. Per assolir les cèl·lules sensorials, els inhibidors feromo-
na- ls han de ser reconeguts i transportats per les proteïnes
d'unió de la feromona (*pheromone binding proteins*, PBP).
Ateses les característiques especials de l'àtom de fluor, els de-
rivats fluorats de feromones, en què un o més àtoms d'hidro-
gen s'han substituït per fluor, han rebut una atenció especial
com a possibles inhibidors [38].

Se sap que, després d'interaccionar amb els receptors ante-
na- ls, els compostos orgànics odorífers —particularment, fero-
mones— són degradats de manera altament eficient per les
proteïnes degradadores d'olor/feromones (*odorant/pheromo-
ne degrading enzymes*, ODE/PDE) [43]. La inhibició d'aquests
enzims pot portar també a la disrupció de la comunicació quí-
mica de les espècies; per això s'ha proposat com a base d'una
nova aproximació per al control de plagues [38, 44]. Així, al
llarg dels últims anys hem demostrat que les trifluorometilce-
tones (TFMC) anàlogues a la feromona són bons antagonistes
de la comunicació feromonal en una varietat de lepidòpters
([45] i referències citades). Aquests compostos inhibeixen
unes quantes esterases i proteases antenals —especialment
ODE i PDE— per formació d'un grup hemiacetal tetraèdric es-
table entre un residu de serina de l'esterasa amb el grup car-
bonil altament electròfil de les TFMC [46]. En aquest context,
hem descobert també que les metilcetones estructuralment
anàlogues a la feromona inhibeixen de manera reversible les
respostes dels mascles a la feromona que emeten les femelles
d'*O. nubilalis* [47], *C. pomonella* [48] i *Tuta absoluta* [45].

Perspectives de futur

Probablement, un control integrat de plagues holístic que en-
globi tots els nivells d'acció (culturals, biològics, semioquí-
mics...) és inassolible en l'actualitat, ja que ara per ara no dis-
posem de les eines adequades. No obstant això, es poden fer
grans progressos si es prioritzen les àrees de recerca implica-
des en el control integrat. Avui, gran part de la recerca se cen-
tra principalment en el control biològic mitjançant depreda-
dors o paràsits, mentre que altres mesures com la utilització
de semioquímics, la millora de la resistència de les plantes i la
vacunació són minoritàries. En aquest context, el modelatge
matemàtic també pot tenir una funció important en l'elucida-
ció de solucions òptimes, ja que sovint és massa difícil o cos-
tós dissenyar models complets que compreguin tots els ele-
ments IPM rellevants. Així mateix, la simulació computacional
també pot ajudar, per exemple, a estudiar la possible evolució
dels organismes plaga i l'eficiència dels sistemes de captura,
de manera que es puguin optimitzar els recursos i millorar-ne
el rendiment [49]. La comunitat investigadora tenim una gran
responsabilitat a l'hora d'abordar els complexos problemes ci-
entífics que s'han de resoldre per assolir el gran potencial que
suposa el control integrat. La integració de les accions de ca-
dascun dels elements d'aquest control requereix una investi-
gació bàsica intensa per tal d'augmentar de manera sinèrgica
la sostenibilitat de l'agricultura. Són molts els esforços que es
duen a terme en aquesta direcció; per exemple, alguns grups
estan treballant de manera activa en el desenvolupament de
sensores químics, de biosensores i de nanosensores per a la de-
tecció de compostos semioquímics amb l'objectiu de poder
trobar en temps real determinades molècules que són biològi-
cament rellevants [18]. Altres avenços es produeixen en el
camp de l'ecologia química, com ara el descobriment de la
capacitat d'alguns depredadors per induir l'emissió de com-
postos volàtils per part de la planta que interfereixen en la lo-
calització d'aquesta i, també, de la parella sexual, mitjançant
la supressió de les vies de senyalització de la feromona [50].

Les metodologies de l'IPM tenen la capacitat intrínseca de
permetre una producció d'aliments eficient i sostenible per
afrontar l'augment de la població mundial i substituir una
gran part dels pesticides tòxics actuals. En aquesta estratègia,
els agents semioquímics són una peça imprescindible.

Referències i altres fonts

- [1] PARLAMENT EUROPEU; CONSELL DE LA UNIÓ EUROPEA. «Directive 2009/128/EC of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009 establishing a framework for Community action to achieve the sustainable use of pesticides» [en línia], 2009. <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=celex%3A32009L0128>>.
- [2] OERKE, E. C. «Crop losses to pests». *J. Agric. Sci.*, 144 (2005), p. 31-43.
- [3] STERN, V. M.; SMITH, R. F.; BOSH, R. van den; HAGEN, K. S. «The integrated control concept». *Hilgardia*, 29 (1959), p. 81-101.
- [4] LAW, J. H.; REGNIER, F. E. «Pheromones». *Ann. Rev. Biochem.*, 40 (1971), p. 533-548.
- [5] BETHE, A. «Vernachlässigte hormone». *Naturwissenschaften*, 20 (1932), p. 177-181.
- [6] KARLSON, P.; BUTENANDT, A. «Pheromones (ectohormones) in insects». *Ann. Rev. Ent.*, 4 (1959), p. 39-58.
- [7] WHITTAKER, R. H.; FEENEY, P. P. «Allelochemicals: chemical interactions between species». *Science*, 171 (1971), p. 757-770.
- [8] NORDLUND, D. A.; LEWIS, W. J. «Terminology of chemical releasing stimuli in intraspecific and interspecific interactions». *J. Chem. Ecol.*, 2 (1976), p. 211-220.
- [9] GUERRERO, A.; CAMPS, F.; COLL, J.; RIBA, M.; EINHORN, J.; DESCOINS, C.; LALLEMAND, J. Y. «Identification of a potential sex pheromone of the processionary moth, *Thaumetopea pityocampa* (Lepidoptera, Notodontidae)». *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981), p. 2013-2016.
- [10] FÜRSTENAU, B.; QUERO, C.; RIBA, J.; ROSELL, G.; GUERRERO, A. «Field trapping of the flathead oak borer *Coroebus undatus* (Coleoptera: Buprestidae) with different traps and volatile lures». *Insect Science*, 22 (2015), p. 139-149.
- [11] GUERRERO, A.; RAMOS, V.; LÓPEZ, S.; ÁLVAREZ, J.; DOMÍNGUEZ, A.; COCA-ABIA, M.; BOSCH, M.; QUERO, C. «Enantioselective synthesis and activity of all diastereoisomers of (E)-phytal, a pheromone component of the Moroccan locust, *Dociostaurus maroccanus*». *J. Agric. Food Chem.*, 67 (2019), p. 72-80.
- [12] YEW, J. Y.; CHUNG, H. «Insect pheromones: an overview of function, form, and discovery». *Prog. Lipid Res.*, 59 (2015), p. 88-105.
- [13] MORI, K. «Significance of chirality in pheromone science». *Bioorg. Med. Chem.*, 15 (2007), p. 7505-7523.
- [14] BUTENANDT, A.; BECKMANN, R.; STAMM, D.; HECKER, E. «Über den sexual-lockstoff des seidenspinners *Bombyx mori* - reindarstellung und konstitution». *Z. Naturforsch. B*, 14 (1959), p. 283-284.
- [15] BILLEN, J. «Signal variety and communication in social insects». *Proc. Neth. Entomol. Soc. Meet.*, 17 (2006), p. 7-25.
- [16] WYATT, T. D. *Pheromones and animal behaviour: Communication by smell and taste*. Cambridge: Cambridge University Press, 2003, p. 1-391.
- [17] HEATH, R. R.; TURLINSON, J. H. «Techniques for purifying, analyzing, and identifying pheromones». A: HURRELL, H. E.; MILLER, T. A. (ed.). *Techniques in pheromone research*. Nova York: Springer, 1984, p. 287-322.
- [18] BREZOLIN, A. N.; MARTINAZZO, J.; MUENCHEN, D. K.; CEZARO, A. M. de; RIGO, A. A.; STEFFENS, C.; STEFFENS, J.; BLASSIOLI-MORAES, M. C.; BORGES, M. «Tools for detecting insect semiochemicals: a review». *Anal. Bioanal. Chem.*, 410 (2018), p. 4091-4108.
- [19] AUGUSTO, F.; LUIZ PIRES VALENTE, A. «Applications of solid-phase microextraction to chemical analysis of live biological samples». *Trends Anal. Chem.*, 21 (2002), p. 428-438.
- [20] PAWLISZYN, J. *Applications of solid phase microextraction*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1999. (RSC Chromatography Monographs)
- [21] CAMARASU, C. C. «Headspace SPME method development for the analysis of volatile polar residual solvents by GC-MS». *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 23 (2000), p. 197-210.
- [22] KFOURY, N.; SCOTT, E.; ORIANI, C.; ROBBAT, A. «Direct contact sorptive extraction: a robust method for sampling plant volatiles in the field». *J. Agric. Food Chem.*, 65 (2017), p. 8501-8509.
- [23] BAU, J.; JUSTUS, K. A.; LOUDON, C.; CARDE, R. T. «Electroantennographic resolution of pulsed pheromone plumes in two species of moths with bipectinate antennae». *Chem. Senses*, 30 (2005), p. 771-780.
- [24] QUERO, C.; LUCAS, P.; RENOU, M.; GUERRERO, A. «Behavioral responses of *Spodoptera littoralis* males to sex pheromone components and virgin females in wind tunnel». *J. Chem. Ecol.*, 22 (1996), p. 1087-1102.
- [25] BAKER, T. C.; OCHIENG, S. A.; COSSÉ, A. A.; LEE, S. G.; TODD, J. L.; QUERO, C.; VICKERS, N. J. «A comparison of responses from olfactory receptor neurons of *Heliothis subflexa* and *Heliothis virescens* to components of their sex pheromone». *J. Comp. Physiol. A*, 190 (2004), p. 155-165.
- [26] ACÍN, P.; ROSELL, G.; GUERRERO, A.; QUERO, C. «Sex pheromone of the Spanish population of the beet armyworm *Spodoptera exigua*». *J. Chem. Ecol.*, 36 (2010), p. 778-786.
- [27] LÓPEZ, S.; QUERO, C.; ITURRONDObEITIA, J.; GUERRERO, A.; GOLDARAZENA, A. «Electrophysiological and behavioural responses of *Pityophthorus pubescens* (Coleoptera: Scolytinae) to (E,E)- α -farnesene, (R)-(+)-limonene and (S)-(-)-verbenone in

- Pinus radiata* (Pinaceae) stands in northern Spain». *Pest Manag. Sci.*, 69 (2013), p. 40–47.
- [28] NAVARRO-ROLDAN, M. A.; AMAT, C.; BAU, J.; GEMENO, C. «Extremely low neonicotinoid doses alter navigation of pest insects along pheromone plumes». *Sci. Rep.*, 9 (2019), art. 8150.
- [29] WITZGALL, P.; KIRSCH, P.; CORK, A. «Sex pheromones and their impact on pest management». *J. Chem. Ecol.*, 36 (2010), p. 80–100.
- [30] BINNS, M. R.; NYROP, J. P. «Sampling insect populations for the purpose of IPM decision-making». *Ann. Rev. Ent.*, 37 (1992), p. 427–453.
- [31] COHNSTAEDT, L. W.; ROCHON, K.; DUEHL, A. J.; ANDERSON, J. F.; BARRERA, R.; SU, N. Y.; GERRY, A. C.; OBENAUER, P. J.; CAMPBELL, J. F.; LYSYK, T. J.; ALLAN, S. A. «Arthropod surveillance programs: basic components, strategies, and analysis». *Ann. Entomol. Soc. Am.*, 105 (2012), p. 135–149.
- [32] SCHLYTER, F.; ZHANG, Q.-H.; LIU, G.-T.; JI, L.-Z. «A successful case of pheromone mass trapping of the bark beetle *ips duplicatus* in a forest island, analysed by 20-year time-series data». *J. Integr. Pest Manag.*, 6 (2001), p. 185–196.
- [33] WALDNER, W. «Three years of large-scale control of codling moth by mating disruption in the south of Tyrol, Italy». *IOBC-WPRS Bulletin*, 20 (1997), p. 35–44.
- [34] LANDOLT, P. J. «Chemical attractants for trapping yellow-jackets *Vespula germanica* and *Vespula pensylvanica* (Hymenoptera: Vespidae)». *Environ. Entomol.*, 27 (1998), p. 1229–1234.
- [35] IORIATTI, C.; ANFORA, G.; TASIN, M.; DE CRISTOFARO, A.; WITZGALL, P.; LUCCHI, A. «Chemical ecology and management of *Lobesia botrana* (Lepidoptera: Tortricidae)». *J. Econ. Entomol.*, 104 (2011), p. 1125–1137.
- [36] REDDY, G. V. P.; GUERRERO, A. «New pheromones and insect control strategies». A: LITWACK, G. (ed.). *Vitamines Et hormones*. Vol. 83: *Pheromones*. Oxford: Elsevier Inc., 2010, p. 493–519.
- [37] PLETTNER, E. «Insect pheromone olfaction: new targets for the design of species-selective pest control agents». *Curr. Med. Chem.*, 9 (2002), p. 1075–1085.
- [38] RENOU, M.; GUERRERO, A. «Insect parapheromones in olfaction research and semiochemical-based pest control strategies». *Ann. Rev. Ent.*, 45 (2000), p. 605–630.
- [39] CORK, A. (ed.). *Pheromone manual*. Chatham Maritime (Regne Unit): Natural Resources Institute, 2004.
- [40] TATSUKI, S.; KANNO, H. «Disruption of sex pheromone communication in *Chilo suppressalis* with pheromone and analogs». A: MITCHELL, Everett R. (ed.). *Management of insect pests with semiochemicals*. Boston, MA: Springer, 1981, p. 313–325.
- [41] SELLANES, C.; ROSSINI, C.; GONZÁLEZ, A. «Formate analogs as antagonists of the sex pheromone of the honeydew moth, *Cryptoblabes gnidiella*: electrophysiological, behavioral and field evidence». *J. Chem. Ecol.*, 36 (2010), p. 1234–1240.
- [42] CHANG, H.; LIU, Y.; AI, D.; JIANG, X.; DONG, S. E. A. «A pheromone antagonist regulates optimal mating time in the moth *Helicoverpa armigera*». *Curr. Biol.*, 27 (2017), p. 1610–1615.
- [43] KAISLING, K.-E. «Peripheral mechanisms of pheromone reception in moths». *Chem. Senses*, 21 (1996), p. 257–268.
- [44] ROSELL, G.; QUERO, C.; COLL, J.; GUERRERO, A. «Biorational insecticides in pest management». *J. Pest. Science*, 33 (2008), p. 103–121.
- [45] DOMÍNGUEZ, A.; PUIGMARTÍ, M.; BOSCH, M. P.; ROSELL, G.; CREHUET, R.; ORTIZ, A.; QUERO, C.; GUERRERO, A. «Synthesis, functional assays, electrophysiological activity, and field tests of pheromone antagonists of the tomato leafminer, *Tuta absoluta*». *J. Agric. Food Chem.*, 64 (2016), p. 3523–3532.
- [46] RAYÓ, J.; MUÑOZ, L.; ROSELL, G.; HAMMOCK, B. D.; GUERRERO, A.; LUQUE, F. J.; POUPLANA, R. «Reactivity versus steric effects in fluorinated ketones as esterase inhibitors: a quantum mechanical and molecular dynamics study». *J. Mol. Model.*, 16 (2010), p. 1753–1764.
- [47] SOLÉ, J.; SANS, A.; RIBA, M.; ROSA, E.; BOSCH, M. P.; BARROT, M.; PALÈNCIA, J.; CASTELLÀ, J.; GUERRERO, A. «Reduction of damage by the Mediterranean corn borer *Sesamia nonagrioides* and the European corn borer *Ostrinia nubilalis* in maize fields by a trifluoromethyl ketone pheromone analogue». *Entomol. Exp. Appl.*, 126 (2008), p. 28–39.
- [48] SANS, A.; GAGO, R.; MINGOT, A.; GARCÍA, W.; BOSCH, D.; COLL, J.; ROSELL, G.; BOSCH, M. P.; RIBA, M.; GUERRERO, A. «Electrophilic derivatives antagonize pheromone attraction in *Cydia pomonella*». *Pest Manag. Sci.*, 69 (2013), p. 1280–1290.
- [49] BAU, J.; CARDÉ, R. T. «Simulation modeling to interpret the captures of moths in pheromone-baited traps used for surveillance of invasive species: the gypsy moth as a model case». *J. Chem. Ecol.*, 42 (2016), p. 877–887.
- [50] HATANO, E.; SAVEER, A. M.; BORRERO-ECHEVERRY, F.; STRAUCH, M.; ZAKIR, A.; BENGTSSON, M.; IGNELL, R.; ANDERSON, P.; BECHER, P. G.; WITZGALL, P. «A herbivore-induced plant volatile interferes with host plant and mate location in moths through suppression of olfactory signalling pathways». *BMC biology*, 13 (2015), p. 75.



S. López



J. Bau



Á. Guerrero



C. Quero

Sergio López és doctor en biologia per la Universitat del País Basc (2010). La seva àrea de recerca se centra en l'estudi de l'ecologia química d'insectes plaga per al desenvolupament de solucions bioracionals davant d'aquests. Des del 2013 exerceix la seva activitat en el sector privat, en estreta col·laboració amb l'Institut de Química Avançada de Catalunya (IQAC-CSIC).

Josep Bau va realitzar la tesi doctoral (Universitat de Barcelona, 2000) al Departament de Química Orgànica Biològica de l'Institut d'Investigacions Químiques i Ambientals de Barcelona (IIQAB-CSIC) i actualment és coordinador del Grau en Biologia de la Universitat de Vic - Universitat Central de Catalunya. La seva trajectòria investigadora, incloent-hi un postdoctorat al Departament d'Entomologia de la Universitat de Califòrnia a Riverside, ha estat centrada majoritàriament en estudis de tipus electrofisiològic, comportamental o computacional en l'àmbit de les feromones d'insectes.

Ángel Guerrero és doctor en química per la Universitat de Barcelona (1974) i professor d'investigació del CSIC (2000). Ha desenvolupat la seva tasca investigadora a l'Institut de Química Avançada de Catalunya (IQAC-CSIC) i en l'actualitat és professor emèrit del CSIC. Com a líder de la Unitat d'Ecologia Química de l'IQAC-CSIC, ha estat revisor per a diverses agències de finançament nacionals i internacionals i membre del consell de redacció de diferents revistes internacionals.

Carmen Quero es va doctorar en biologia per la Universitat de Barcelona (1996); posteriorment, va realitzar estades postdoctorals a la Universitat d'Iowa (Ames, EUA) i a l'Institut d'Investigacions Biomèdiques de Barcelona (IIBB-CSIC), abans de reincorporar-se a l'Institut de Química Avançada de Catalunya (IQAC-CSIC) com a investigadora Ramón y Cajal (2004). Actualment dirigeix la Unitat d'Ecologia Química de l'IQAC-CSIC, on treballa en la comunicació química d'insectes plaga amb l'objectiu de desenvolupar eines que permetin dissenyar noves estratègies per al control de plagues d'una manera més respectuosa amb el medi ambient.