

**SOCIETAT CATALANA
DE QUÍMICA**

LA QUÍMICA: UN LLIGAM

INDEFUGIBLE

ENTRE LA TERRA I EL MEDI

QUÍMICA ECOLÒGICA.

LA QUÍMICA DE LES INTERACCIONS

ENTRE ELS ÉSSERS VIUS,

A CÀRREC DE

MAGÍ RIBA,

DE LA UNIVERSITAT DE LLEIDA

En principi l'ecologia i la química semblen disciplines difícils de casar. L'ecologia és una ciència basada en l'observació, que tracta de les interaccions entre organismes vius amb el seu hàbitat natural i suposa, essencialment, estudis de camp. Per contra, la química és una ciència experimental, que té com a objectiu estudis d'àmbit molecular i es porta a terme en un laboratori. Durant molt de temps ambdues ciències s'han desenvolupat de manera aïllada, cadascuna pel seu compte. Aquesta tendència, però, ha variat en els darrers anys, en què s'ha establert una franca col·laboració de manera altament profitosa per a ambdues.

D'aquesta manera, a l'ecòleg els coneixements bioquímics li han permès entendre millor les interaccions complexes que tenen lloc en els processos de coevolució adaptativa entre els organismes. Semblantment, al químic (i al bioquímic) els plantejaments en ecologia li han proporcionat la primera explicació racional satisfactòria de la presència dels metabòlits secundaris de les plantes. S'assumeix que aquests compostos (alcaloides, flavonoides, terpenoides, tanins, etc.), sense cap funció aparent en el metabolisme primari dels organismes, poden ser utilitzats com un mecanisme defensiu contra la predació, o com una estratègia d'adaptació a unes condicions d'estrès del medi.

D'aquesta manera neix la química ecològica, que hom pot definir com: «l'estudi dels metabòlits que intervenen en els processos de coevolució adaptativa entre organismes vius i entre aquests organismes i el seu entorn» (Harborne, 1988).

Els organismes vius es comuniquen entre si de molt diverses maneres. Existeixen sistemes de comunicació visuals, tàctils, auditius, odorífers. Aquesta darrera via és sens dubte la predominant en els animals inferiors i les plantes. En els darrers anys, gràcies a una investigació interdisciplinària, duta a terme principalment per químics i biòlegs, s'ha anat

descobrint l'existència d'un veritable llenguatge químic, codificat per compostos químic particulars, que anomenarem semioquímic, per analogia de la denominació general anglosaxona *semiochemical*, derivada del vocable grec *semeion* ('senyal') (Nordlund *et al.*, 1971). Aquestes substàncies, transmissores d'un missatge, poden classificar-se en dues grans famílies, segons que actuïn a nivell interespecífic (anomenades al·leloquímic o al·lelomonos) o intraespecífic (anomenades feromonos). L'estudi dels semioquímic és l'objectiu bàsic de la química ecològica.

Els al·leloquímic foren definits per Whittaker i Feeny (1971) com: «agents bioquímic produïts en un organisme amb efecte sobre el comportament o la fisiologia d'altres organismes vius d'espècies diferents». Constitueixen un grup molt ampli i heterogeni de substàncies que hom troba en els regnes animal i vegetal, que a la vegada pot subdividir-se en: al·lomonos, cairomonos i sinomonos.

Les al·lomonos són substàncies emeses per un organisme viu que indueixen una pauta de comportament beneficiosa per a l'emissor. Dins del grup caldria situar totes les secrecions defensives dels animals i les plantes.

Anomenem cairomonos aquelles substàncies emeses per un organisme viu que indueixen una pauta de comportament beneficiosa per al receptor. Es tracta, en general, de substàncies inicialment al·lomonos que, mitjançant un procés d'adaptació, el receptor ha après a emprar en benefici propi.

Finalment, dins del grup de sinomonos s'inclouen aquelles substàncies que en la interacció indueixen pautes de comportament que beneficien ambdós organismes. Aquest tipus de substàncies són bàsiques en les interaccions de simbiosi de la natura.

D'altra banda, les feromonos són semioquímic que actuen regulant diferents aspectes del comportament entre individus de la mateixa espècie (Karlson i Lüscher, 1959). Segons

la resposta promoguda, es parla de: feromones sexuals i de còpula, feromones d'agregació, feromones de marcatge de pista i de territori, feromones d'alarma i d'inducció a la defensa i feromones de maduració o d'inhibició. L'existència de les feromones fou confirmada per Butenandt *et al.*, (1959) quan descobriren que les femelles verges del cuc de seda (*Bombyx mori*) emeten una secreció, produïda en unes glàndules feromonals situades al final de l'abdomen, que és capaç d'atreure el mascle per a la còpula. El producte aïllat i caracteritzat com (*E,Z*)-10,12-hexadecadien-1-ol (bombikol) és la primera feromona sexual d'insectes descrita.

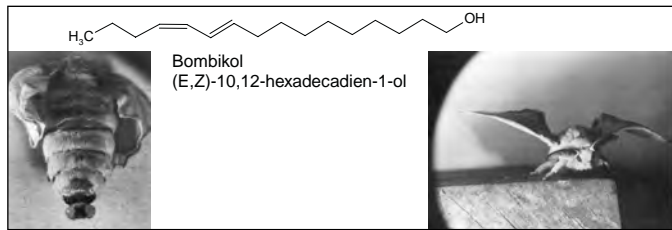


FIGURA 1. Estructura de bombikol, component de la feromona sexual de *Bombyx mori*, la primera feromona coneguda. El compost es produeix a les glàndules feromonals de la femella i és percebut a grans distàncies pel mascle.

EL PAPER ECOLÒGIC DE LES AL·LOMONES

Tot seguit passem a comentar alguns exemples més o menys curiosos, il·lustratius del funcionament i la significació ecològica d'aquestes substàncies.

Els animals, al llarg de generacions d'evolució, han desenvolupat diferents sistemes de defensa davant els atacs d'enemics. La fugida, el mimetisme, el camuflatge o l'emissió de compostos químics perjudicials per a l'atacant són algunes d'aquestes estratègies de supervivència. De totes,

la defensa química és la via més efectiva i universal. Les toxines defensives dels animals tenen un doble origen. De vegades els animals són capaços de segrestar-les d'una font (generalment una planta), emmagatzemar-les convenientment i emprar-les en benefici propi. Seria el cas de la papallona *Monaca*, la qual, per defensar-se dels seus depredadors, utilitza substàncies, glucòsids cardenolides, que la larva ha segrestat i incorporat de la planta hoste, determinades espècies d'*Asclepies* (Duffey, 1980).

Altres vegades, en canvi, poden sintetitzar-les en glàndules especials, modificant alguna ruta biosintètica convencional. Un exemple d'aquest cas el trobem en una de les granotes més verinoses (*Phyllobates terribilis*), que disposa d'unes glàndules dorsals especialitzades en la producció d'una toxina paralitzant del sistema nerviós (Walls, 1994).



FIGURA 2. a) La papallona *Monaca* segresta glucòsids cardenolides de la planta hoste, compostos que utilitza per a l'autodefensa. b) La granota *Phyllobates* sp. produeix en les glàndules dorsals una potent toxina paralitzant del sistema nerviós, que era emprada pels nadius de certes tribus afroamericanes per preparar dards enverinats.

En moltes espècies d'escarabats fitòfags de la família *Crysmelidae*, la larva es passa el dia menjant, desenvolupant preferència per determinats tipus d'arbres salicàcies (per exemple, *Salix*). La seva desprotecció relativa la compensa

amb un eficaç sistema químic de defensa: al llarg del cos disposa de parells de glàndules dorsals, les quals, quan l'insecte és molestat, emeten, sota control del sistema nerviós, una secreció defensiva on trobem productes de la planta o lleugerament transformats, com són: *chryso-medial*, plagiolactona, aldehid salicílic, juglona, etc. (Pasteels i Rowell-Rahier, 1990).

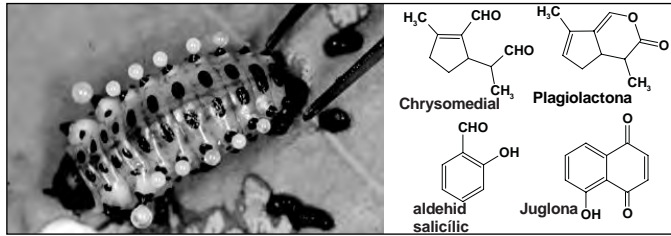


FIGURA 3. Detall de la producció de secrecions defensives en larves de crisomèlids fetes de productes extrets de diferents espècies Salicaceae, la seva planta hoste.

92

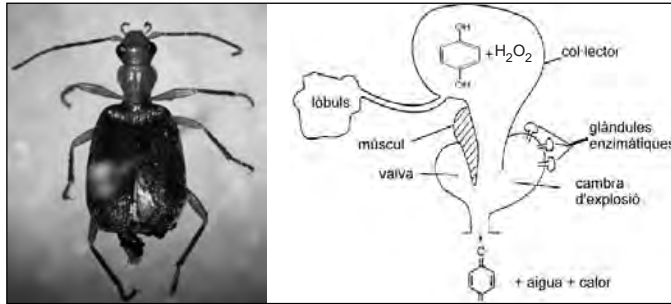


FIGURA 4. Esquema del funcionament del sistema defensiu en l'escarabat bombarder (*Brachinus* sp.).

Un altre exemple seleccionat d'entre la nombrosa bibliografia existent sobre secrecions defensives animals seria l'anomenat escarabat bombarder (*Brachinus* sp.). Aquest insecte es troba en zones calcàries d'Europa, i té un curiós sistema de-

fensiu, consistent en l'emissió d'una secreció defensiva calenta i irritant feta d'un derivat de p-quinona, acompanyada d'emissions sonores continuades, talment com trets. L'insecte disposa d'un compartiment especial on, a partir de la hidroquinona i peròxid d'hidrogen, sota catàlisi d'enzims (de tipus catalases), es produeix la quinona defensiva. La reacció és fortament exotèrmica, fet que explica les temperatures que s'assoleixen (> 130 °C) i, alhora, l'elevada tensió de vapor produïda en la cambra provoca aquestes explosions, que ajuden a generar desconcert de l'atacant i fan que s'allunyi (Eisner *et al.*, 1977a).

S'ha de dir que la defensa química no és exclusiva del regne animal, ans al contrari, és encara molt més corrent entre les plantes. A pesar de les nombroses plagues i malalties, les plantes verdes dominen el paisatge. La immobilitat obliga aquests organismes a assolir defenses químiques summament efectives per a la seva supervivència. És precisament en ambients feréstecs (selves, vegetacions tropicals, etc.) on el naturalista troba més estratègies defensives de les plantes. En aquests entorns, la subsistència de l'espècie vegetal s'ha assegurat per a la seva capacitat d'elaborar un sistema de protecció eficaç contra els nombrosos enemics als quals s'ha d'enfrontar.

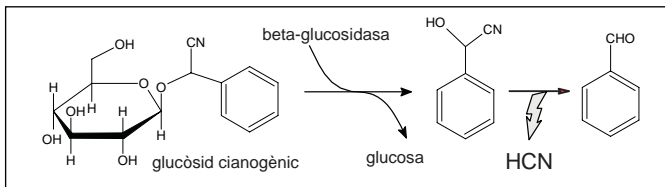


FIGURA 5. El mecanisme d'acció tòxica dels glucòsids cianogènics en plantes.

Uns dels exemples de toxines vegetals més coneguts són els glucòsids cianogènics, trobats en nombroses espècies vegetals: ametlles amargues, llavors de fruites de pinyol, fu-

lles i tiges d'algunes espècies de trèvol, corneres, lli, mandioca i, fins i tot, alguns cereals (varietats de melca, quan la planta és jove). Es tracta de glucòsids on trobem una aglicona que és un complex de cianur (una cianhidrina). En una planta sana els glucòsids són estables i formen part del teixit vegetal. La planta pot produir també, en vacúols especials de les cèl·lules vegetals, enzims capaços d'hidrolitzar els enllaços glicosídics. Quan hi ha un esquinçament del teixit, com és el cas de l'atac d'un depredador, s'alliberen els enzims, que entren en contacte amb el substrat i hidrolitzen la resta de sucre. Llavors la cianhidrina resultant no és estable i es descompon alliberant HCN, element tòxic i de dissuasió (Jones, 1972).

El paper ecològic de la cianogènesi s'ha estudiat en dues varietats de trèvol, *Trifolium repens* i *Lotus corniculatus*, varietats corrents arreu d'Europa. A aquestes varietats, els genetistes els han atribuït el mecanisme defensiu esmentat a la presència de dos gens: el responsable de l'expressió dels glucòsids i el que expressa l'enzim β -glucosidasa. Les varietats cianogenètiques han de tenir els dos gens (genotipus GE). En prospeccions de diferents poblacions s'han determinat les freqüències d'aquests genotipus arreu d'Europa i s'han trobat diferències remarcables entre ells. Un factor lligat a la freqüència sembla ser la temperatura mitjana de gener. Si aquesta supera els 5 °C (és el que passa a l'Europa del Sud) tindrem valors de freqüència del genotipus GE superiors a 70-90 %, mentre que a la Rússia central i el nord d'Europa, on la mitjana de temperatures de l'hivern és molt inferior a aquest valor, les poblacions trobades són acianogenètiques. A l'Europa del centre les poblacions són intermèdies i arriben a freqüències de cianogènesi d'entre 20-50 %. L'explicació sembla clara si es considera que en aquestes regions fredes a la primavera, quan es produeix la germinació de les llavors, les poblacions d'herbívors (cargols, llimacs...) estan en diapausa hivernal, cosa que no passa a les zones temperades. En aquests llocs la

supervivència de la planta, en aquest estat crític de desenvolupament, ha passat per elaborar aquesta estratègia defensiva (Jones, 1974).

Un altre sistema defensiu de les plantes, més corrent en gimnospermes i falgueres, es basa en la capacitat d'aquestes plantes de produir compostos que mimetitzen l'acció de les hormones de desenvolupament: fitoecdisones (mimètics de l'hormona de muda), o juvenoides i *precocens* (mimètics o antagonistes de l'hormona juvenil). Una larva de *Spodoptera* que ha consumit plantes *Ajuga*, caracteritzades per contenir gran quantitat de fitoecdisones (ajugalactona, ajugasterona, ajugarinnes, etc.) experimenta mudes anormals, mudes on es produeix una asintonia entre els processos complexos que tenen lloc. Per exemple, l'insecte forma una nova cutícula (apòfisi) sense acabar de desfer-se de la vella (ècdisi). Així apareixen individus com el de la figura, que ha desenvolupat fins a tres càpsules cefàliques. Es tracta d'un individu aberrant, recessiu i inviable (Kubo i Hanke, 1985). Les fitoecdisones, anàlogues de l'hormona de muda, són de difícil metabolització per a l'insecte i li provoquen anormalitats en el seu desenvolupament, esterilitat i mort prematura. Es tracta d'un sistema de defensa mitjançant el qual la planta aconsegueix reduccions del nivell de plaga, amb la qual cosa contribueix a mantenir-la sota valors tolerables.

95

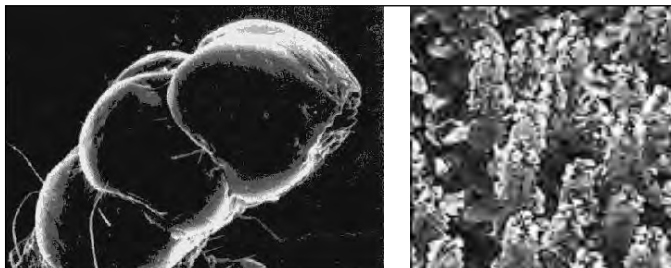


FIGURA 6. Efecte de les fitoecdisones d'espècies d'ajugues sobre larves del lepidòpter *Spodoptera frugiperda*.

Algunes varietats de panís es caracteritzen per disposar d'una gran quantitat de glucòsids de DIMBOA. El cereal és llavors força resistent a l'atac de determinades plagues (barrinadors, pugons, àcars fitòfags, etc.), per l'anomenat efecte antibiosi que provoquen. Sembla que al tracte digestiu de la larva s'hi produeix la hidròlisi del sucre, alliberant el DIMBOA, que és transformat en benzooxazolina. Aquestes substàncies tenen una sèrie d'efectes sobre els enzims del sistema digestiu (Assabgui *et al.*, 1995).

L'efecte d'antibiosi no és letal directament, però contribueix a una reducció de la virulència de l'atac en retardar en conjunt el desenvolupament de l'espècie mitjançant una sèrie d'accions, com són: una reducció de la taxa de supervivència, una menor velocitat de creixement, una reducció del pes i volum de l'organisme, una reducció dels nivells de fertilitat i fecunditat, una reducció del període de vida de l'adult, i, a vegades, l'aparició d'anormalitats morfològiques.

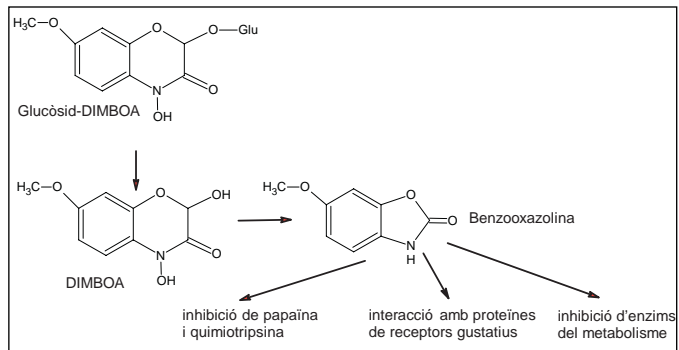


FIGURA 7. La formació i efectes de benzooxazolines al tracte digestiu d'algunes plagues del panís.

A vegades, com ja s'ha dit, una al·lomona pot esdevenir cairomona quan, mitjançant un procés d'adaptació, l'organisme receptor aconsegueix superar la problemàtica i fins i tot treure'n un benefici. Els coleòpters escolítids, plagues forestals terriblement xilòfagues, tenen sistemes de comunicació molt sofisticats. Per exemple, el mascle *Ips paraconfusus*, quan localitza un arbre idoni per colonitzar, emet una feromona constituïda per tres compostos: ipenol, ipsdienol i verbenona, una feromona sexual que permet atreure diverses femelles per formar el niu. Però s'ha vist també que aquesta secreció té altres efectes: així, s'ha detectat una forta activitat de dissuasió sobre altres espècies d'escolítids, competidores (per exemple, el cas de *Dendroctonus brevicomis*, seria en aquest cas una al·lomona). Tanmateix, s'ha constatat que l'olor de la secreció indica a un dels seus depredadors més terribles (*Thanasimus dubius*) on localitzar la presa; en aquest sentit es tractaria, doncs, d'una cairomona (Wood, 1982).

Un altre exemple curiós de cairomona el tenim en la relació de dues espècies de lluernes (*Photuris versicolor* i *Photinus ignitus*). La darrera està fortament protegida de depredadors per la presència de bufolalines, substàncies de naturalesa esteròica de gran acció repulsiva. La lluerna més grossa, *Ph. versicolor*, que no té aquest mecanisme defensiu, pot beneficiar-se'n. Per això la femella desenvolupa la seqüència lluminosa de la femella *Ph. ignitus*, atraient d'aquesta manera el mascle de l'espècie, el qual ataca i depreda, incorporant els productes defensius, que després utilitzarà per a l'autoprotecció i per a la protecció dels ous i cries petites (Eisner *et al.*, 1977b).



FIGURA 8. *Defensa química de les lluernes.* a) *Photinus ignitus* emet una secreció fortament repulsiva constituïda per bufotalines, substàncies de naturalesa esteròlica. b) La femella *Photuris versicolor* imita la seqüència lluminosa per atreure els mascles *P. ignitus* i per depredació aconseguir les substàncies protectores. c) D'aquesta manera la lluerneta es protegeix i protegeix la seva posta de l'atac d'aranya.

Els alcaloides, moltes vegades emprats en secrecions defensives dels animals, tenen quasi sempre un origen vegetal. D'entre els nombrosos exemples de la bibliografia he seleccionat el d'una bonica papallona, *Uthetheisa ornatix*, la larva de la qual viu i s'alimenta quasi exclusivament de la lleguminosa *Crotolaria mucronata*, planta que es caracteritza per disposar d'un elevat contingut d'alcaloides tipus pirrolizidina. La larva assimila i acumula aquests compostos, que li permeten obtenir una protecció davant d'enemics naturals, però no solament a ella. La papallona adulta, quan cau a la teranyina depredadora té un comportament diferent dels altres insectes: es queda immòbil, espera que s'apropi el depredador i emet, per mitjà d'unes glàndules dorsals laterals, una secreció on trobem els mateixos compostos defensius de la planta. A més, s'ha constatat que, amb certes transformacions, aquests compostos actuen també com a afrodisíacs per a les femelles en el moment de la còpula i, tanmateix, la secreció emesa en l'acoblament protegeix la parella durant aquest període d'indefensió (Rossini *et al.*, 2001).



FIGURA 9. La larva *Uthetheisa ornatrix* s'alimenta d'una lleguminosa, *Crotolaria mucronata*, que té una gran proporció d'alcaloides pirrolizidina. La papallona adulta podrà emprar-los posteriorment per a auto-defensa o com a afrodisíac en la còpula.

LES SINOMONES EN LES RELACIONS DE SIMBIOSI

Les sinomones són agents de comunicació interespecífica que impliquen un benefici d'ambdues espècies (productora i receptora). La cuca molla de la fusta (*Cryptocereus punctulatus*) és un insecte molt primitiu, localitzat en certs indrets muntanyosos dels EUA, amb cert parentesc amb les termites. L'insecte s'alimenta dels components de la fusta, però per a això necessita certs organismes unicel·lulars del seu tracte digestiu que li subministren els enzims necessaris per digerir els components cel·lulolítics. En aquesta relació de simbiosi s'ha trobat que l'hormona de muda de l'insecte actua també com a inductora del cicle reproductiu sexual del microorganisme.

En el cas més corrent de relació simbiòtica de la natura, la relació planta-pol·linitzador, trobem nombroses sinomones en les aromes, o els pigments responsables de coloracions de les corol·les, que tenen un paper molt important en l'atracció de l'insecte cap a la planta. Un exemple curiós el tenim en l'espècie de clavell salvatge de regions tropicals americanes, *Ipomopsis aggregata*. La planta té la capacitat de canviar el color de les corol·les (la composició dels pig-

ments) en funció del pol·linitzador present en el medi. A la primavera i l'estiu, la planta és pol·linitzada per les poblacions de colibrís, molt abundants a la zona. L'animal és atret per coloracions intenses vermelles, morades o liles, típiques dels antocians presents a les corol·les durant aquest període. En passar el temps, al final de l'estiu i la tardor, la planta canvia la coloració dels pètals. Apareixen flors blanques, on els principals pigments flavonoides tenen una forta absorció de la llum ultraviolada. Això coincideix exactament amb la desaparició dels colibrís i l'aparició d'un nou pol·linitzador, unes arnes nocturnes, *Hyles lineata*, que són atretes per la llum ultraviolada (Juenger i Bergelson, 1997).

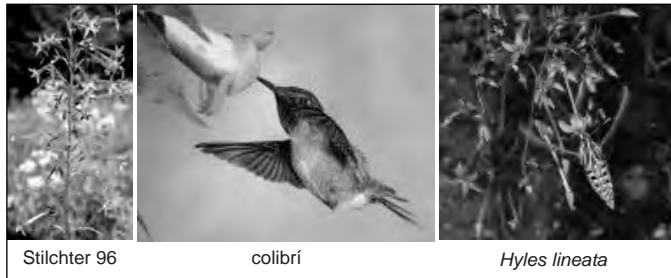


FIGURA 10. La planta ornamental *Ipomopsis aggregata* canvia estacionalment la composició dels pigments de les corol·les en funció del pol·linitzador present.

Finalment he volgut seleccionar un darrer exemple de substàncies amb activitat de sinomones, extret de la relació tritròfica: planta-fitòfag-parasitoide. El teixit de la planta de panís, quan és atacat per una larva de *Spodoptera*, respon amb l'emissió d'una secreció de components defensius (de naturalesa terpènica, derivats de l'indole, etc.). Aquests compostos permeten que l'enemic natural de la plaga (per exemple, l'himenòpter braconíid *Cotesia marginiventus*) pugui localitzar-la (Bernasconi *et al.*, 2001). D'aquesta manera l'e-

nemic natural farà la posta sobre la larva i les larves parasitoides es desenvoluparan a l'interior de l'insecte, i li causaran la mort. Des del punt de vista planta-enemic natural, és clar que ens trobem davant d'una simonona.



101

FIGURA 11. Els volàtils terpènics produïts per la planta de panís exposada a l'atac d'una larva de lepidòpter atreuen l'enemic natural l'himenòpter braconíde *Cotesia marginiventus*.

LES FEROMONES EN LA COMUNICACIÓ INTRAESPECÍFICA

Les feromones són els semioquímics més coneguts i, d'entre totes, les anomenades *feromones sexuals* són, sens dubte, les més potents, les més estudiades i les més emprades en protecció de conreus. Es tracta de secrecions químiques alliberades per un dels dos individus del sexe, que tenen com a missió atreure a distàncies grans la parella de l'espècie. Per tal d'aconseguir el seu objectiu, les feromones s'han de trametre a distància (a vegades fins i tot quilòmetres); per tant, han de

ser compostos volàtils (si la transmissió es produeix entre espècies terrestres), o compostos solubles en aigua (si la transmissió té lloc entre espècies aquàtiques). Una altra característica és la seva alta sensibilitat i especificitat en la interacció amb els receptors dels organismes. Fan falta solament uns quants centenars de molècules per provocar resposta en els receptors, i solament els individus d'una espècie responen a una feromona determinada.

Des del punt de vista agrícola, l'interès en l'ús d'aquests compostos es basa en els fets següents: 1) és un sistema molt eficaç per realitzar el seguiment d'una plaga, per construir les anomenades corbes de vol, per determinar els períodes idonis de tractament, i, en general, per obtenir informació bàsica sobre diferents aspectes de la biologia de la plaga; 2) es poden emprar com a mitjà de lluita directa contra la plaga amb estratègies de captures en massa; el mètode mostra alguna utilitat en determinades plagues i en casos d'infestacions precoces; 3) combinada amb altres tècniques de lluita (insecticides convencionals, lluita biològica...), es poden emprar per concentració de la plaga en zones determinades del conreu, on pot ser eliminada amb més eficiència; 4) finalment el mètode més corrent de lluita directa amb feromones és la confusió sexual, que suposa la saturació de l'atmosfera amb concentracions grans d'atraient sintètic, per confondre l'orientació del mascle cap a la font natural de la feromona.

A més de les feromones sexuals n'hi ha altres també d'interessants des del punt de vista ecològic, que tenen sobretot raó de ser en els anomenats insectes socials, on podem dir que tots els aspectes de vida en la colònia estan regulats per feromones.

Les feromones de còpula, que no s'han de confondre amb les feromones sexuals, actuen com a afrodisíacs i permeten a l'insecte completar amb èxit l'acoblament. Aquestes secrecions no són tan volàtils i actuen a curta distància. En

moltes espècies el mascle inicia una seqüència ritual d'aparellament al voltant de la femella, per fixar-ne l'atenció. L'insecte disposa d'uns òrgans pilosos situats a la fi de l'abdomen, que en realitat són glàndules secretores de compostos que va enviant cap a l'antena de la femella, de manera que actuen com a estimulants, fins a fer-la receptiva en la còpula (Meinwald, 1975). En el cas exposat de la figura 9 es presenta un exemple de feromona de còpula sobre la base d'alcaloides pirrolizidina pel lepidòpter *Uthetheisa ornatrix*.

Les feromones de marcatge de pista guien els congèneres cap al niu o cap a l'explotació d'una font alimentària. Es tracta de secrecions molt específiques que presenten els insectes fins i tot a escala de colònia.

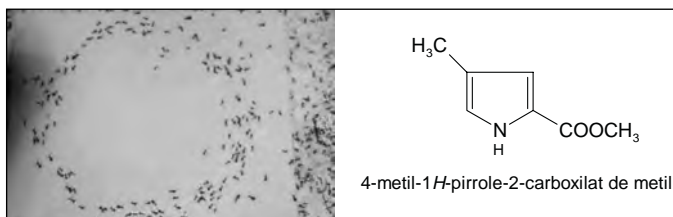


FIGURA 12. Formigues *Atta texana* seguint una pista artificial d'una feromona de marcatge.

Els receptors olfactivs de l'insecte són altament sensibles a aquestes feromones. Es calcula que, per formar una pista, les formigues empen quantitats de 0,08 pg de substància/cm (4×10^4 molècules/cm). Amb aquestes dades podem fer estimacions i afirmar que bastarien al voltant de 0,33 mg de compost per construir una pista que donés la volta al món. Una de les feromones més ben descrites és la de la formiga *Atta texana*, descrita com un compost d'estructura pirròlica (4-metil-1H-pirrole-2-carboxilat de metil) (Riley *et al.*, 1995).

Les feromones de marcatge de territori de posta són comunes en algunes espècies d'insectes. La mosca de la fruita,

Rhagoletis cerasae, quan selecciona un substrat de posta òptim per al desenvolupament futur de les cries, envolta els ous (la posta és solament d'un o dos ous) en una secreció que és repel·lent per a altres femelles. Amb això s'assegura que les larvetes, indefenses i poc mòbils, tindran assegurada la supervivència (Boller *et al.*, 1987). Les feromones de marcatge de posta són compostos poc volàtils, fet que els assegura una persistència gran en la zona d'aplicació. Per a algunes plagues s'ha pensat un ús real d'aquests compostos en programes de control.

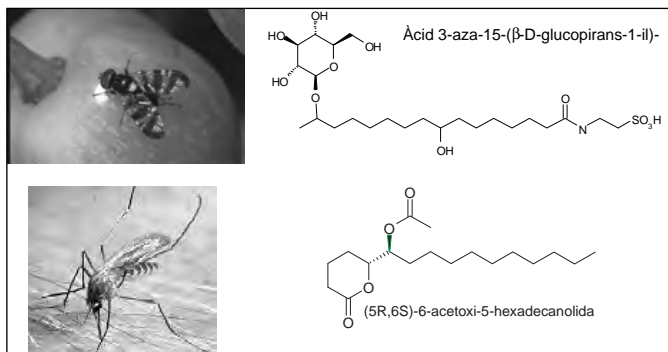


FIGURA 13. Feromones de marcatge. La mosca de la fruita, *Rhagoletis cerasae*, marca el seu territori de posta amb una feromona repel·lent per a altres femelles. La femella del mosquit, *Culex pipiens*, senyala el lloc de posta amb una feromona que és atractiva per a altres femelles.

De vegades succeeix el contrari, i la femella, en trobar un lloc adequat per al desenvolupament de la progènie, introdueix un indicador de la idoneïtat del substrat, tractant-se en aquest cas d'un senyal inductor de posta a altres femelles. És el cas de moltes espècies de mosquits, com per exemple *Culex pipiens*, una plaga importada de certes regions americanes, transmissora d'encefalopaties animals i humanes. La femella, que fa la posta en llocs humits pròxims a zones habitades, indica d'aquesta manera que ha trobat un lloc bo per a la posta. Així les

eclosions es produiran molt properes i es propiciarà l'agregació, procés vital en les larvetes neonates (Laurence i Pickett, 1982).

L'agregació es un sistema de vida necessari per a algunes espècies animals (cuca molla, llagostes, alguns mosquits, escolítids...), les quals d'aquesta manera poden desenvolupar de manera òptima totes les seves capacitats. L'insecte seleccionat, la llagosta del desert, *Locusta migratoria*, presenta una fase de desenvolupament en solitari en què l'insecte és d'un color apagat, molt poc actiu, i en què quasi no menja. En canvi, en estadi d'agregació canvien dràsticament els seus hàbits, l'insecte es torna molt actiu i mòbil, adquireix coloracions brillants, menja la major part del temps i es comporta com la plaga terriblement destructiva que coneixem. Les feromones d'agregació són produïdes per l'insecte adult i són atractives per a mascles, femelles i fins i tot per a estats immadurs. Aquests procés d'agregació està induït: 1) per estímuls tàctils que es trameten entre si, 2) per un factor d'herència materna, no massa conegut, i 3) per secrecions de compostos, que trobem en els excrements (guaiaicol, fenol, veratrol, etc.) i que es pot comprovar que propicien el procés (Fuzeau-Braesch *et al.*, 1988). Aquests tipus de semioquímics poden emprar-se també per al control de plagues en estratègies: 1) de captures massives, 2) de proves d'atracció i mort, i 3) d'experiments d'antiagregació.

Un darrer grup important de feromones són les anomenades *feromones d'inhibició o maduració*. Aquestes secrecions tenen un paper bàsic en el desenvolupament del sistema de castes d'una colònia d'insectes socials. Gràcies a aquestes feromones, la reina s'assegura la submissió de les obreres. La construcció de les cel·les reials i la posta per les obreres són inhibides per una secreció constituïda per una mescla d'un cetòacid i un hidroxiàcid (àcid 2-(E)-9-oxodecenoic + àcid 2-(E)-9-hidroxidecenoic), que emet la reina a través de les glàndules mandibulars, s'escampa per tot el seu cos i es va distribuïnt per tota la colònia per contacte directe, per regurgitació o per con-

tacte indirecte. Aquest compost sembla que té una acció concreta d'inhibició sobre la glàndula del *corpora allata*, que secrega l'hormona juvenil, necessària per al desenvolupament i per assegurar la fertilitat de l'ovari de les obreres. Trobem aquí una regulació química de l'organització jeràrquica del rusc. Mentre la reina és jove es manté una transmissió efectiva de la substància, que arriba bé a tot l'eixam. Quan la reina es fa vella, o l'eixam creix massa, minva l'efectivitat del control i es propicia l'aparició de noves reines (Meer *et al.*, 1998).

Els depredadors i els parasitoides poden interceptar el missatge d'una feromona de la presa i utilitzar-lo en benefici propi. En aquest cas, el senyal químic s'ha de considerar com a caïromona. D'entre els nombrosos exemples citarem algunes aranyes (*Mastophora*, *Claudomelia*...), depredadores summament especialitzades. La femella emet una secreció que mimetitza les feromones sexuals (acetats insaturats) com a reclam per atreure els mascles de diferents espècies de lepidòpters. L'aranya ja no fabrica la teranyina tradicional, sinó que llança un fil amb una bola apegalosa al final, que fa servir per atrapar la seva presa quan aquesta és atreta per l'engany (Gemeno *et al.*, 2000).



FIGURA 14. L'aranya-bola atreu mascles de lepidòpters mimetitzant la feromona de les femelles respectives. Quan s'apropen, en lloc de teranyina l'aranya utilitza un fil amb una bola apegalosa, que permet capturar i retenir les víctimes.

Tot i que és universalment acceptada l'existència de feromones en animals superiors, el nostre coneixement no és tan complet com en el món dels insectes. La química i les formes d'actuació de les feromones dels mamífers està encara molt inexplorada, tot i que hi ha suficients dades d'estudis de camp i laboratori que impliquen en aquests organismes una comunicació via compostos químics (Müller-Schwarze *et al.*, 1991).

Així, les olors tenen un paper important en l'atracció sexual, en la detecció de femelles en zel pel mascle i dels fills per la mare. En molts mamífers (ovelles, cavalls, cérvols, etc.), l'orina sembla un substrat on trobem algunes d'aquestes feromones o algun dels seus metabòlits.

Les secrecions vaginals són també una font de feromones responsable de l'atracció sexual i l'excitació del mascle de molts mamífers. Les substàncies actives consisteixen en àcids alifàtics volàtils de cadena curta (copulines), la presència de les quals s'ha evidenciat en primats i també en humans.

En la saliva també s'han estat descrit feromones amb efecte sobre algunes espècies. Alguns esteroides (com 5α -androst-16-en-3-ol i 5α -androst-16-en-3-ona) presents a la saliva del verro indueixen una resposta reflexa d'immobilització i acceptació de la femella, procés essencial per consumir la còpula. Una aplicació comercial en forma d'aerosol de la feromona permet ajudar a processos d'inseminació artificial de femelles.

En rates s'ha descrit una feromona que intervé en la relació mare-cria. Aquesta feromona és produïda sota influència de la prolactina i serveix per evitar la dispersió de la fillada al voltant de la mare.

Les feromones d'efecte retardat intervenen en el cicle de l'estre (zel), de la gestació i de la maduresa sexual. L'agrupació unisexual de femelles amb un període menstrual regu-

lar ocasiona una mútua alteració dels cicles de l'estre. D'altra banda, en l'orina de ratolins mascles s'ha detectat la producció d'una feromona, andrògena-dependent que, a baixa concentració, indueix i accelera el zel de les femelles.

LA RECERCA EN EL CAMP DE LES FEROMONES I ALTRES SEMIOQUÍMICS

La recerca en el camp de les feromones és molt variada i implica: 1) estudis sobre la seva caracterització estructural, comprenent els aspectes d'aïllament de la font, de determinació estructural, de síntesi de laboratori i de proves biològiques d'activitat; 2) estudis generals sobre els processos de biosíntesi i de percepció de la feromona, mirant de progressar en el seu coneixement per tal d'aconseguir bloquejar-los o interferir-hi, i 3) estudis sobre les possibilitats d'utilització d'aquests compostos en programes de control de plagues, bàsicament en propostes de confusió sexual.

CONCLUSIONS

Cal admetre de manera inqüestionable l'existència d'un sistema de comunicació ancestral entre tots els organismes vius (espècies vegetals, animals i microorganismes); sense aquest sistema, les comunitats animals no haurien pogut desenvolupar les seves estructures actuals. Aquest llenguatge químic desencadena nombroses reaccions automàtiques, adaptades a situacions determinades. És una gran responsabilitat de la nostra espècie aprofundir en el coneixement i, a partir d'aquest, preservar aquesta meravella de la natura que constitueix la comunicació química.

BIBLIOGRAFIA

- ASSABGUI, R. A.; ARNASON, J. T.; HAMILTON, R. I. (1995). «Field evaluations of hydroxamic acids as antibiosis factors in elite maize inbreds to the western corn rootworm (*Coleoptera: Chrysomelidae*)». *J. Econ. Entomol.*, núm. 88, p. 1482-1493.
- BERNASCONI, O. M. L.; TURLINGS, T. C. J.; EDWARDS, P. J.; FRITZSCHE-HOBALLAH, M. E.; AMBROSETTI, L.; BASSETTI, P.; DORN, S. (2001). «Response of natural populations of predators and parasitoids to artificially induced volatile emissions in maize plants (*Zea mays* L.)». *Agric. & Forest Entomol.*, núm. 3, p. 1-10.
- BOLLER, E. F.; SCHONI, R.; BUSH, G. L. (1987). «Oviposition deterring pheromone in *Rhagoletis cerasi*: Biological activity of a pure single compound verified in semi-field test». *Ent. Exper. App.*, vol. 45, núm. 1, p. 17-22.
- BUTENANDT, A.; BECKMANN, R.; STAMM, D.; HECKER, E. (1959). «Über den Sexuallockstoff des Seidenspinnter, *Bombyx mori*. Reindarstellung und Konstitution». *Z. Naturforsch.*, núm. 146, p. 283-284.
- DUFFEY, S. S. (1980). «Sequestration of Plant Natural products by insects». *Rev. Entomol.*, núm. 25, p. 447-477.
- EISNER, T.; JONES, T. H.; ANESHANSLEY, D. J.; TSCHINKEL, W. R.; SILBERGLIED, R. E.; MEINWALD, J. (1977a). «Chemistry of defensive secretion of bombardier beetles». *J. Insect Physiol.*, núm. 23, 1383-1386.
- EISNER, T.; GOETZ, M. A.; HILL, D. E.; SMEDLEY, S. R.; MEINWALD, J. (1977b). «Firefly “Femmes fatales” acquire defensive steroids (lucibufagins) from their firefly prey». *Proc. Natl. Acad. Sci. [EUA]*, núm. 94, p. 9723-9728.
- FUZZEAU-BRAESCH, S.; GENIN, E.; JULLIEN, R.; KNOWLES, E.; PAPIN, C. (1988). «Composition and role of volatile substances in atmosphere surrounding two gregarious locusts,

- Locusta migratoria* and *Schistocerca gregaria*». *J. Chem. Ecol.*, núm. 14, p. 1023-1033.
- GEMENO, C.; YEARGAN, K. V.; HAYNES, K. F. (2000). «Aggressive chemical mimicry by the bolas spider *Mastophora hutchinsoni*: Identification and quantification of a major prey's sex pheromone components in the spider's volatile emissions». *J. Chem. Ecol.*, núm. 26, p. 1235-1243.
- JONES, D. A. (1972). «Cyanogenic glycosides and their function». A: HARBORNE, J. B. [ed.]. *Phytochemical Ecology*. Londres: Academic Press, p. 103-124.
- (1974). «Co-evolution and Cyanogenesis». A: HEYWOOD, V. H. [ed.]. *Taxonomy and Ecology*. Londres: Academic Press, p. 213-242.
- JUENGER, T.; BERGELSON, J. (1997). «Pollen and resource limitation of compensation to herbivory in scarlet gilia, *Ipomopsis aggregata*». *Ecology*, núm. 78, p. 1684-1695.
- HARBORNE, J. B. (1988). *Introduction to ecological biochemistry*. Londres: Academic Press, p. 1-6.
- KARLSON, P.; LÜSCHER, M. (1959). «Pheromones, a new term for a class of biologically active substances». *Nature*, núm. 183, p. 155-176.
- KUBO, I.; HANKE, F. J. (1985). «Multifaceted chemically based resistance in insects». A: COOPER-DRIVER, G. A.; SWAIN, T. [ed.]. *Chemically mediated interactions between plants and other organisms*. Plenum Publishing Corp., p. 171-194.
- LAURENCE, B. R.; PICKETT, J. A. (1982). «Erythro-6-acetoxy-5-hexadecanolide, the major component of a mosquito oviposition attractant pheromone». *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 59-60.
- MEER, R. van der; BREED, M. D.; ESPELIE, K. E.; WINSTON, M. L. (1998). «Pheromone communication in social insects». Boulder, CO: Westview Press.
- MEINWALD, J.; BORIACK, C. J.; SCHNEIDER, D.; BOPPRÉ, M.;

- WOOD, W. F.; EISNER, T. (1974). «Volatile ketones in the hairpencil secretion of danaid butterflies (*Amauris* and *Danaus*)». *Experientia*, núm. 30, p. 721-722.
- MÜLLER-SCHWARZE, H.; NATYUNCZUK, S. E.; McDONALD, D. W. [ed.]. (1991). *Chemical signals in vertebrates*. Londres: Oxford University Press.
- NORDLUND, D. A.; JONES, R. L.; LEWIS, W. J. (1971). *Semiochemicals. Their role in Pest Control*. Nova York: John Willey & Sons, p. 3-13.
- PASTEELS, J. M.; DUFFY S.; ROWELL-RAHIER, M. (1990). «Toxins in chrysomelid beetles: possible evolutionary sequence from de novo synthesis to derivation from food-plant chemicals». *J. Chem. Ecol.*, núm. 16, p. 211-222.
- RILEY, R. G.; SILVERSTEIN, R. M.; CARROLL, B.; CARROLL, R. (1974). «Methyl 4-methylpyrrole-2-carboxylate: a volatile trail pheromone from the leaf-cutting ant, *Atta cephalotes*». *J. Insect Physiol.*, núm. 20, p. 651-654.
- ROSSINI, C.; GONZÁLEZ, A.; EISNER, T. (2001). «Fate of an alkaloidal nuptial gift in the moth *Utheisa ornatix*: systemic allocation for defense of self by the receiving female». *J. Insect Physiol.*, núm. 47, p. 639-647.
- WALLS, J. G. (1994). «Jewels of the Rainforest – Poison Frogs of the family *Dendrobatidae*». Neptune City. T. F. H. Publications, Inc.
- WHITTAKER, R. H.; FEENY, P. P. (1971). «Allelochemicals: Chemical interactions between species». *Science*, núm. 171, p. 757-770.
- WOOD, D. L. (1982). «The role of pheromones, kairomones, and allomones in the host selection and colonization behavior of bark beetles». *Ann. Rev. Entomol.*, núm. 27, p. 411-446.

