

Chemická obrana a komunikace v přírodě



Michal Hoskovec

Fakulta lesnická a dřevařská, ČZU, Praha
Ústav organické chemie a biochemie, AVČR, Praha

Co je to chemická ekologie?

Jedna z definic říká:

„... chemická ekologie (neboli chemie biotických interakcí) je multidisciplinární vědní obor zabývající se studiem původu, funkcí a významu přírodních sloučenin zprostředkujících interakce mezi organismy (chemosemantů)...“

- koktejl chemie, biologie, biochemie, biostatistiky...
- bouřlivý rozvoj v posledních 30 letech (hi-tech analytická technika ale také pokroky v behaviorální biologii a ekologii)

Chemosemanty – mediátory chemické interakce

obrana

- sekundární metabolity u rostlin (alkaloidy etc.)
- toxiny u hub a živočichů
- obranné sekrety
- komplexní chemické obranné strategie

komunikace - infochemikálie

- obě skupiny se navzájem prolínají a doplňují
- často spojeno s nechemickými typy obrany a komunikace (mimetismus, optická a akustická komunikace)

Chemická obrana živých organismů

Obranné látky, používané organismy jako ochrana před potenciálními konzumenty jsou z velké části produkty sekundárního metabolismu.

- rostlinná říše: široce rozšířená (alkaloidy, potravní deterenty)
- živočišná říše: rozšířená u malých či nemobilních živočichů s omezenými možnostmi obranného chování jiného typu; téměř se nevyskytuje u živočichů na vrcholech potravních řetězců

Pavoukovci a mnohonožky

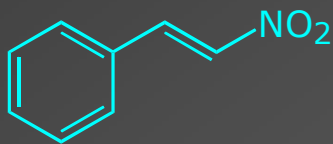


bičovec *Mastigoproctus giganteus*

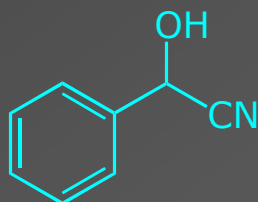
- při podráždění vystřikuje obranné látky
- pygidiální žláza
- netoxické ale silně dráždí oči a sliznice
- složení: nižší mastné kyseliny s převahou kys. octové (75% !!) a kys. oktanové (15%)

mnohonožky (obr. *Narceus* sp.)

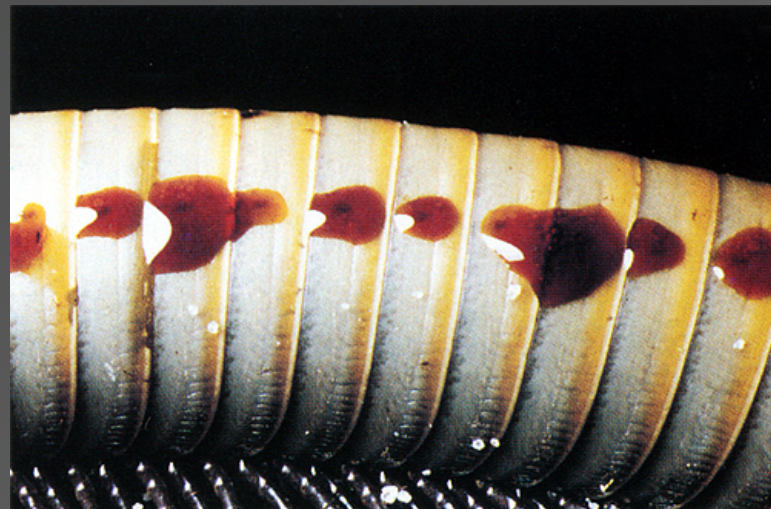
- při podráždění vylučují obranné látky
- vývody žláz na každém tělním článku
- složení: aromatické sloučeniny, nitrolátky



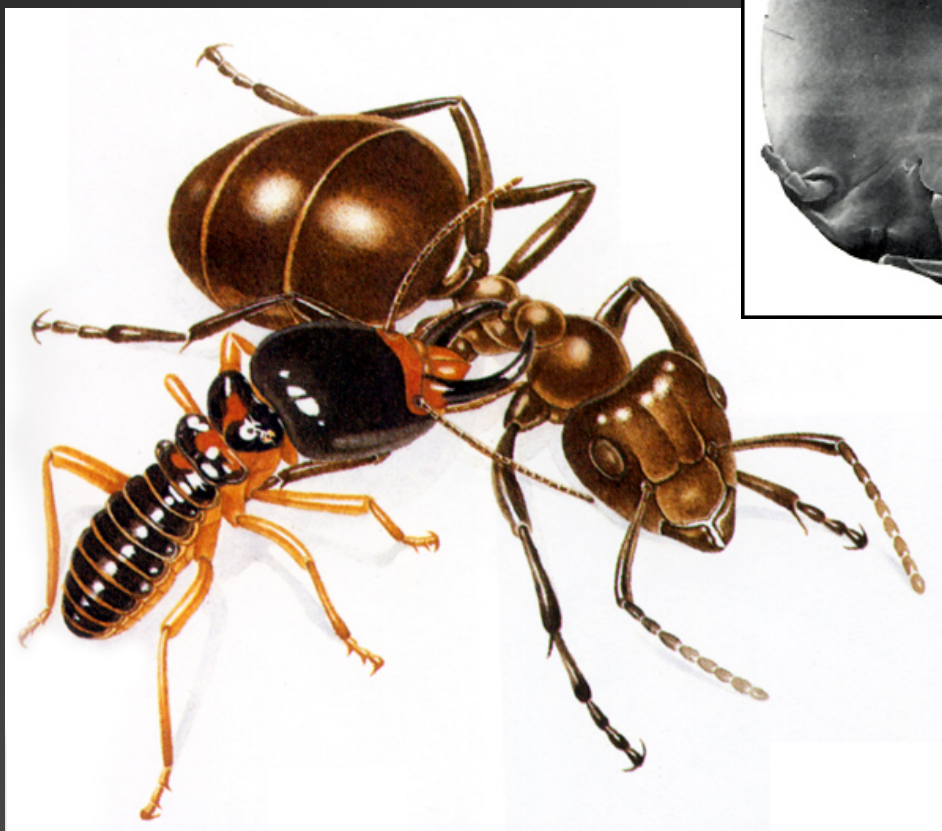
2-nitroethenylbenzen



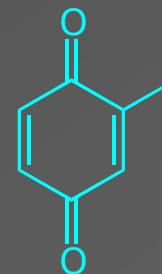
nitril kys. mandlové



Termiti I: rod *Macrotermes*

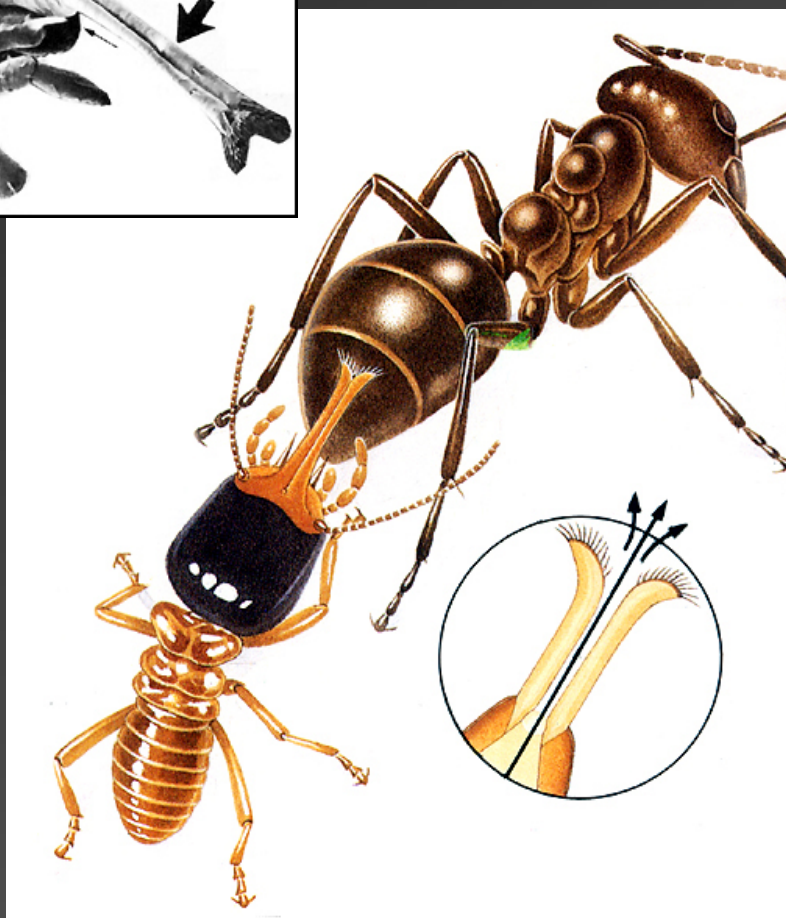


- frontální žláza - vývod na čele
- složení: uhlovodíky, chinony

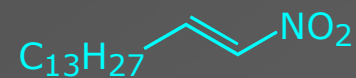


2-methyl-1,4-benzochinon

Termiti II: rody *Rhinotermes* a *Prorhinotermes*

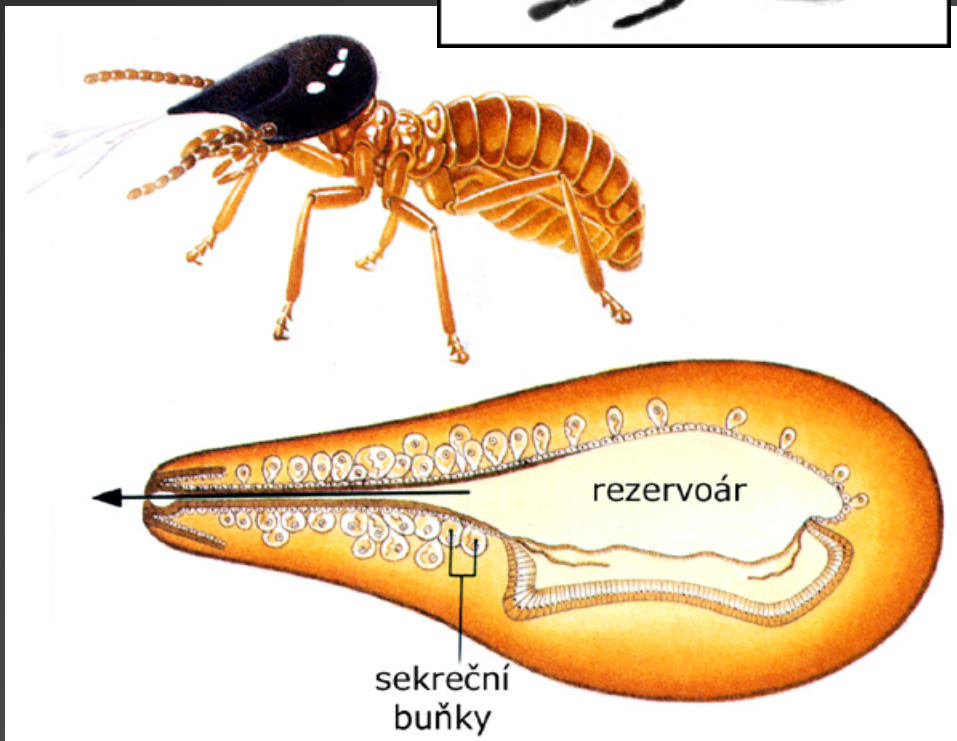


- vývod žlasy na přeměněném klypeolabru (horním pysku)
- složení: uhlovodíky, ketony, aldehydy, ketoaldehydy a unikátní přírodní nitrolátky

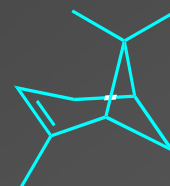


1-nitro-1-pentadecen
[*Prorhinotermes simplex*]

Termiti III: rody *Trinervitermes* a *Nasutitermes*



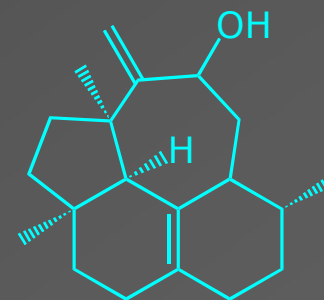
- vývod žlasy: výrazně prodloužená čelní část hlavy
- složení: směsi jednoduchých i složitých mono- a diterpenů



α -pinen
[*Nasutitermes exitiosus*]



limonen
[*Nasutitermes exitiosus*]



trinerviten
[*Trinervitermes graciosus*]

Ploštice (Heteroptera)



kněžice páskovaná
(*Graphosoma lineatum*)
uhlovodíky, aldehydy, furanony

- chemická obrana vyvinuta u většiny druhů
- intenzivně páchnoucí sekrety
- složení: široké spektrum sloučenin



ruměnice pospolná
(*Pyrrhocoris apterus*)
uhlovodíky, aldehydy, alkoholy, ketony

Střevlíci rodu *Carabus*



střevlík kožitý (*C. coriaceus*)

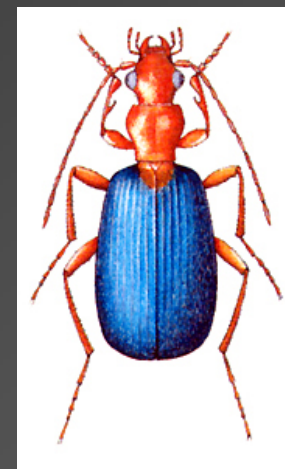
- velcí hmyzí predátoři (2 – 5 cm)
- nepřátelé: obratlovci
- obrana: silně páchnoucí sekret
- složení: nižší mastné kyseliny

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ – kys. máselná
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ – kys. valerová atd.

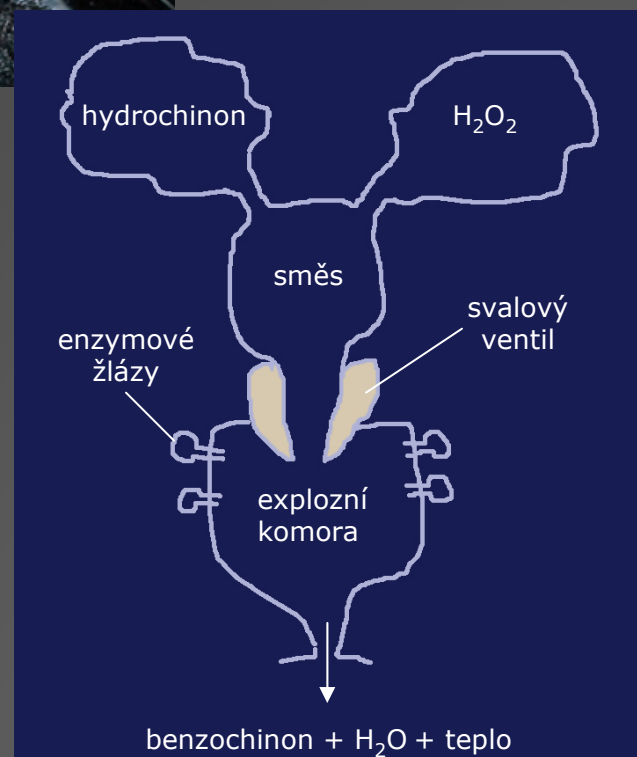
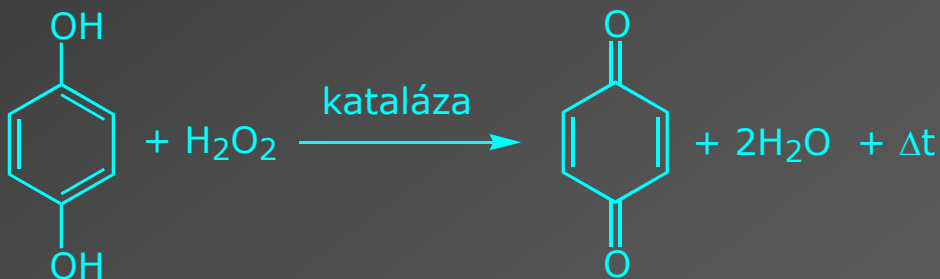


střevlík vrásčitý (*C. intricatus*)

Střevlíci – prskavci rodu *Brachinus*



- unikátní a účinný systém chemické obrany
- dobře slyšitelná a viditelná „exploze“
- teplota na výstupu z explozní komory 100 °C

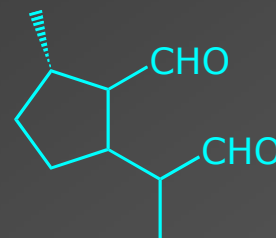


Drabčící (Staphylinidae)

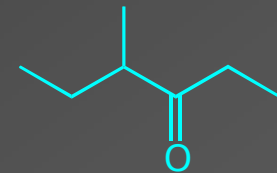


Ocyopus olens

- největší evropský drabčící, predátor
- vylučuje páchnoucí obranný sekret



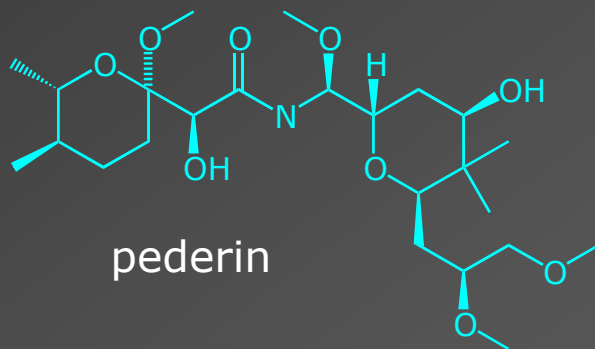
iridodial



4-methylhexan-3-on

samice *Paederus* sp.

- velmi silný toxin a DNA inhibitor
- biosyntéza bakteriemi (střevo)



pederin

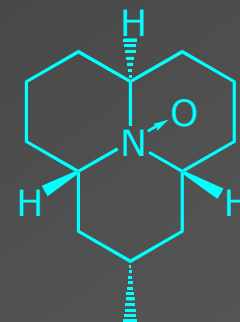


Slunéčka (Coccinellidae)



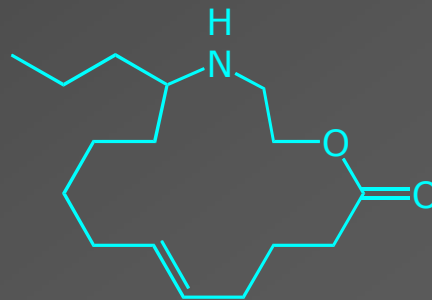
slunéčka rodu *Coccinella*

- při podráždění reflexní krvácení
- obranné látky v lymfě
- hlavní aktivní složka coccinellin
- účinný proti predátorům

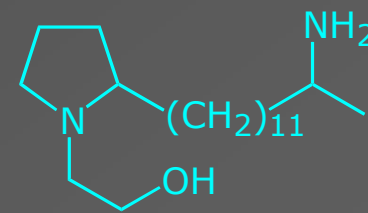


slunéčko *Epilachna varivestris*

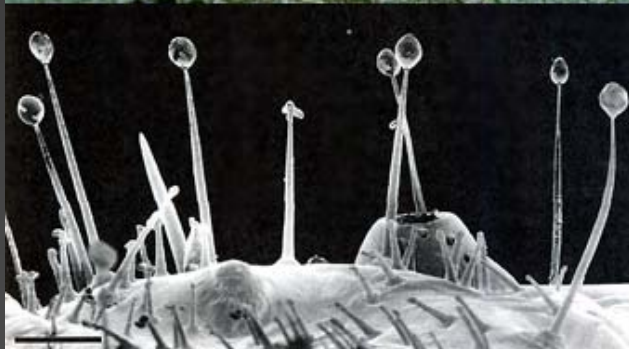
- dospělec: při podráždění reflexní krvácení
- kukla: žlaznaté choučky vylučují obranný sekret
- toxin: množství strukturně zajímavých alkaloidů



kukla (epilachnen)



lymfa dospělce

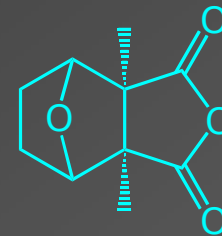


Puchýřníci & majky (Meloidae)



puchýřník lékařský (*Lytta vesicatoria*)

Toxická látka: **kantharidin**
(biosyntéza, pouze u samců!)



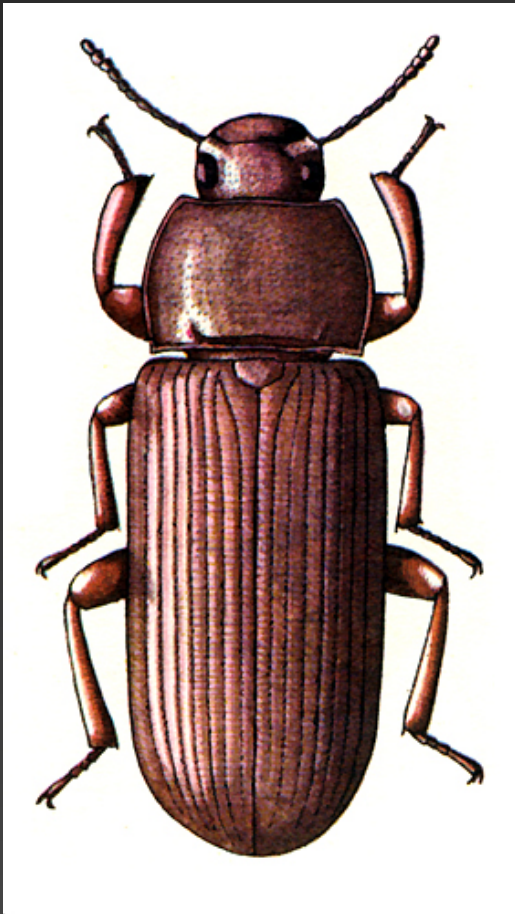
funkce:

- obrana imag
- obrana vajíček (přenos)

účinky:

- nefro a hepatotoxický
- silně dráždí kůži a sliznice
- afrodisiakální účinky
- oblíbený jed (aqua toffana)

Potemnící (Tenebrionidae)

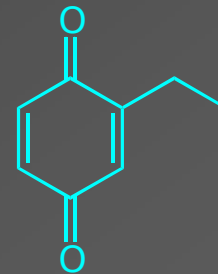
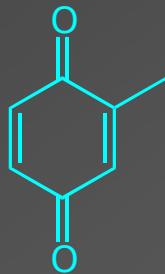


potemník moučný
(*Tenebrio molitor*)

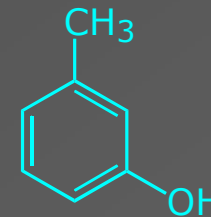


potemník *Tribolium confusum*

- většina druhů vylučuje silně páchnoucí sekret
- výrazný fenolický („karbolový“) zápach
- složení: chinony a fenoly



2-methyl a 2-ethyl benzochinon



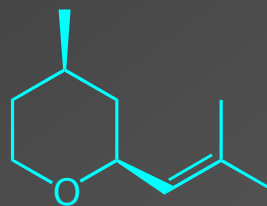
m-kresol

Tesaříci (Cerambycidae)

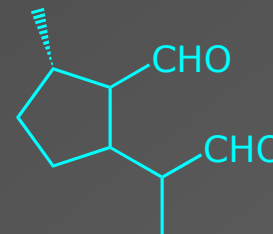


tesařík pižmový (*Aromia moschata*)

- dobře patrné vývody thorakální žlázy
- při podráždění vylučuje intenzivně vonící sekret
- obranná látka s komunikační funkcí
- směs isomerů terpenů rose-oxidu a irodialu

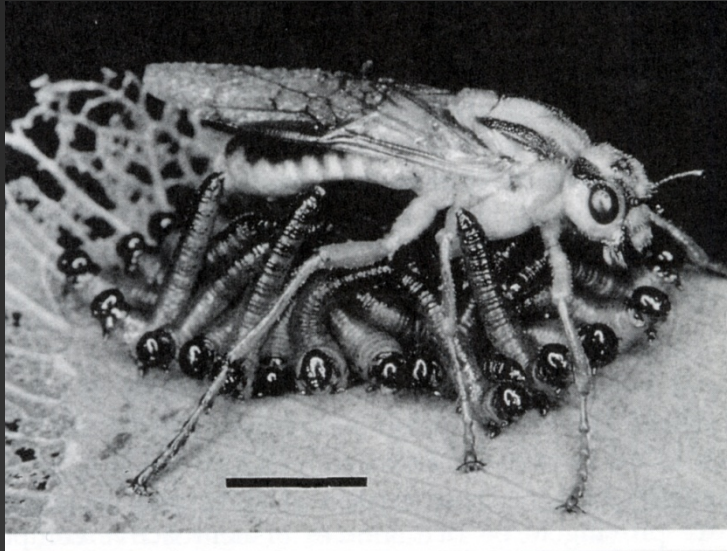


rose oxid



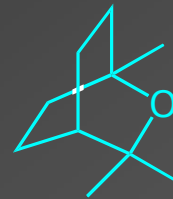
iridodial

Bylinné vosy - pilatky (*Pergidae*)



australská pilatka *Pseudoperga guerini*

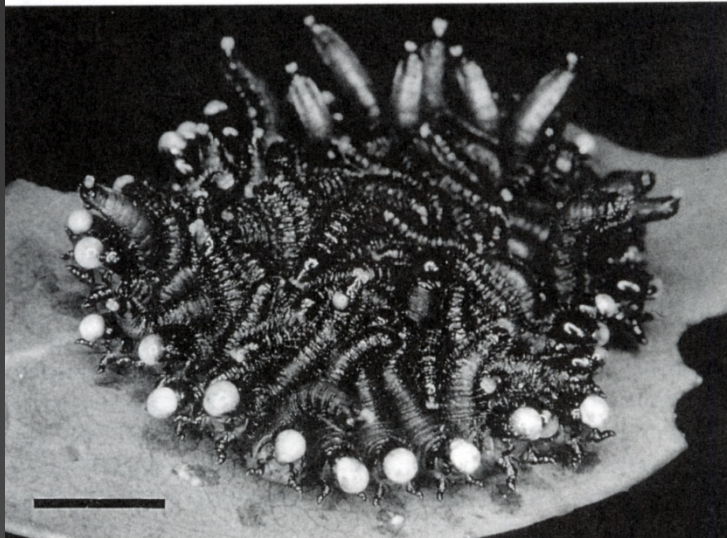
- matka chrání mladé larvy před nepřáteli
- starší larvy při vyrušení vylučují obranné látky
- sekvestrace účinných látek z potravy
- obranná látka – eukalyptový olej (terpeny)



cineol



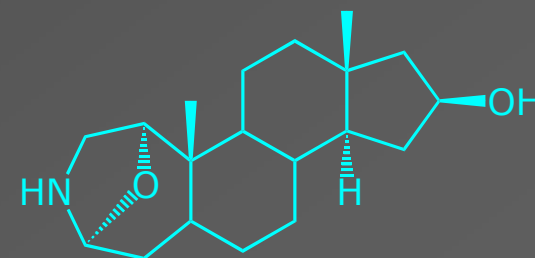
limonen



Mlok skvrnitý (*Salamandra salamandra*)



- málo pohyblivý a zranitelný obratlovec
- obrana: toxiny v kožním slizu = samandarin
- steroid s cytotoxickým a antibiotickým účinkem
- má spíše znechucující účinek pro predátory
- není nebezpečný pro člověka

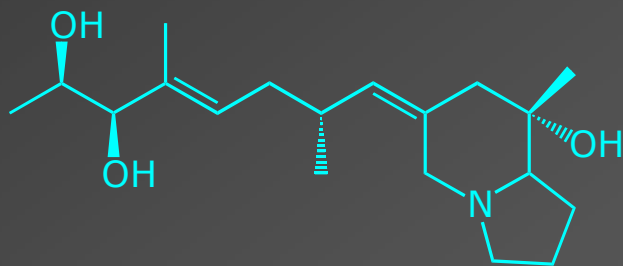


samandarin

stromové rosničky rodů *Dendrobates* a *Phyllobates*



- tzv. šípové žáby (Jižní a Střední Amerika)
- obrana: alkaloidy v kožním slizu
- některé patří mezi nejúčinnější známe jedy
- původ neznámý – sekvestrace ?



pumiliotoxin B (*D. pumilio*)



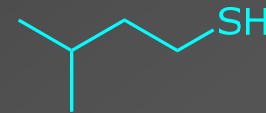
Dendrobates pumilio

Skunkové (*Mephitidae*)

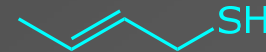
- malá nebo střední masožravci (délka 40-70 cm)
- všech 14 druhů čeledi Mephitidae používá chemickou obranu
- anální žlázy slouží k rozprášení extrémně páchnoucího sekretu (2 ppm)
- složení: sirné sloučeniny (thioly, thioacetáty...)
- skvělá obrana proti velkým predátorům (vlci, lišky, jezevci...)
- nepříliš efektivní proti dravým ptákům (špatný nebo neexistující čich)



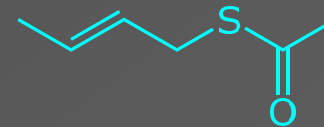
skunk páskovaný (*Mephitis mephitis*)



3-methylbutan-1-thiol



(*E*)-but-2-en-1-thiol (70%)

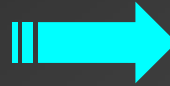


(*E*)-but-2-enyl thioacetát

Chemická komunikace

- podle současných znalostí o živé přírodě je chování valné většiny živých organismů do značné míry ovlivňováno nebo řízeno stopovým množstvím specifických nízkomolekulárních organických sloučenin
- klíčový význam má chemická komunikace u nižších organismů (rostliny a bezobratlí)
- chemosemanty používané pro chemický přenos informace se nazývají **infochemikálie**

feromony
vnitrodruhová komunikace

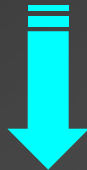


spouštěče (releasers)
působí na smyslové receptory,
bezprostřední změna chování

- sexuální
- agregační, stopovací, disperzní
- značkovací a identifikační

působky (primers)
způsobují fyziologické změny,
reakce oddálená (exohormony)

infochemikálie
chemosemanty zprostředkující
komunikaci mezi organismy



allelochemikálie
mezidruhová komunikace



allomony
výhoda pro producenta

kairomony
výhoda pro příjemce

synomony
oboustranně prospěšné

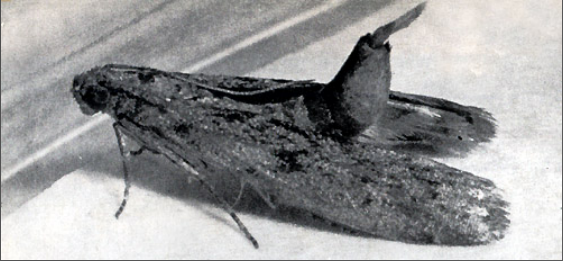
Feromony – vnitrodruhové komunikační prostředky

- Nejširší repertoár feromonů má **hmyz** – nejdřív a nejčastěji byly u něho studovány
- **Historie:** pohlavní atraktanty motýlů známé už víc než 2 století (von Siebold, Henri Fabre)
- **První aplikace:** bekyně velkohlavá v USA, mniška v Evropě
- **První struktura:** *bombykol*, samičí sexuální feromon bource morušového (Adolf Butenandt, 1959, 500 000 samiček 12 mg čisté látky; Nobelova cena)

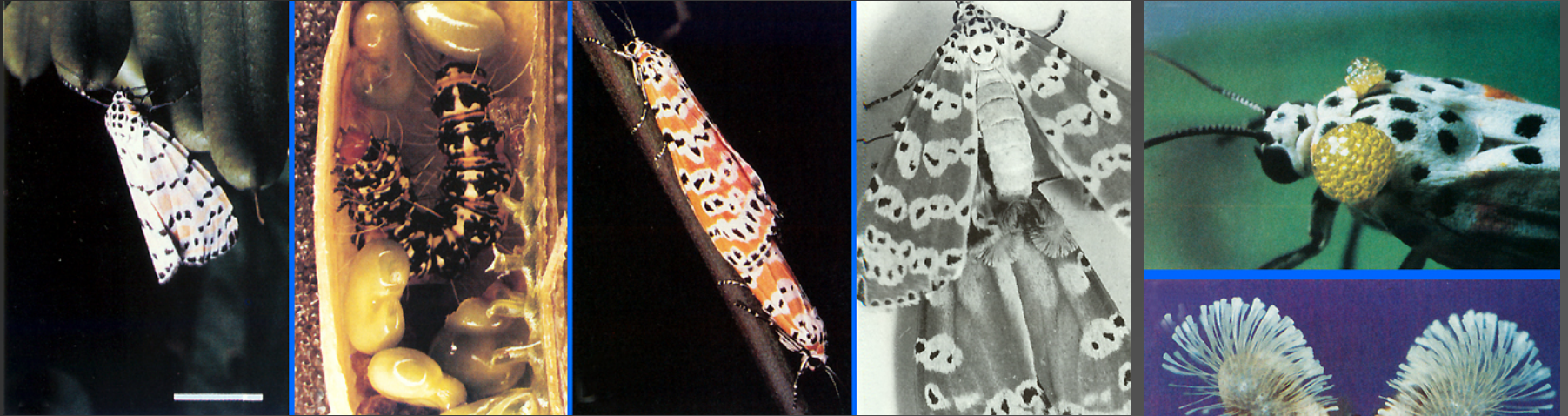


- Dnes stačí žláza jediné samičky (1-100 ng)
- **Produkce** v exokrinních žlázách (s vnějším vývodem)
- **Percepce** čichovými nebo chuťovými receptory, u obratlovců vomeronasálním orgánem (VNO, Jacobsonův orgán)

Sexuální feromony hmyzu

- **Samičí feromony** (sexuální atraktanty) druhově specifické:
 - chemické složení molekul (včetně stereochemie)
 - specifická poměrů látek ve směsi
 - podmínky při vylučování (denní doba, habitat, zeměpisná poloha)
 - **Samčí feromony** (afrodisiaka): působí na blízko, kontaktně, usnadňují kopulaci tím, že připravují receptivní samici (excitace, správná poloha – *seducin* švábů), u motýlů a ploščic aromaticky voní, žlázy na křídlech a zadečku, deterenty pro jiné samce
 - **Produkce** ve žlázách na konci zadečku, ve střevu, kusadlové žlázy, „volání“
- 
- **Aplikace:** lapáky (monitoring, vychytávání), trap-and-kill, dezorientace
 - **Původ** - produkty vlastní biosyntézy
 - konverze exogenních látek (sekvestace zdrojů z potravy, např. kůrovci ➤ terpeny)

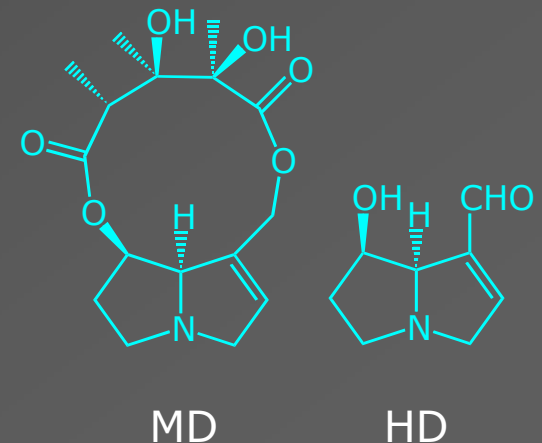
Komplikovaný případ přástevníka *Utethesia ornatrix*



- housenka žije na jedovatém keři *Crotalaria spectabilis* (bobovité) a sekvestruje aklaid **monokrotalin** (MD) který pak používáná jako princip obranného sekretu
- samička láká samce **klasickým feromonem**



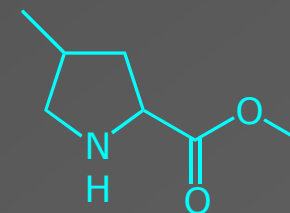
- samec dokazuje svou „kvalitu“ samčím feromonem **hydroxydanaidalem** (HD; metabolit MD) vypouštěným stětečkovitými korematy
- samička vybírá nejlepšího samce a přebírá od něj dávku MD ve spermatoforu pro ochranu vajíček



Agregační a stopovací feromony hmyzu

shromáždění jedinců ke společné aktivitě (potrava, páření, zimování, aposématická obrana) na základě signálů, které nemají vztah k této aktivitě

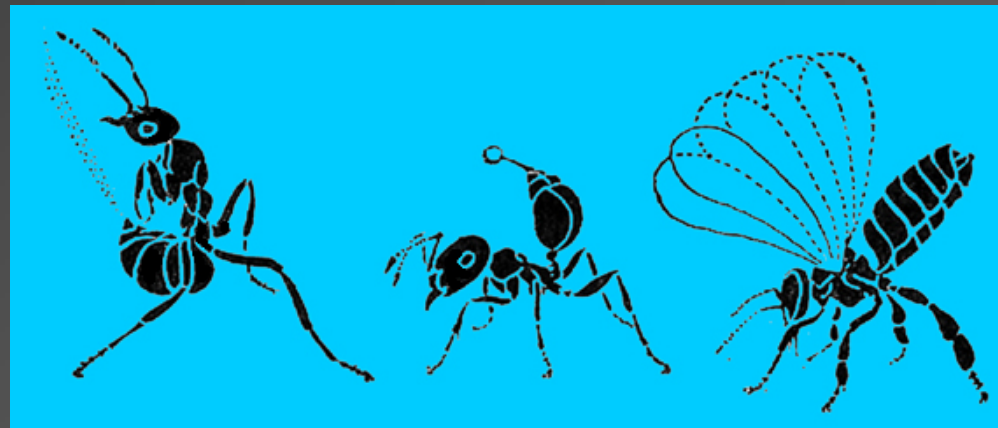
- Agregací feromony
 - zdrojem rektální nebo proktodeální žlázy
 - kůrovci, slunéčka
- Stopovací feromony
 - u nespolečenských (housenky přástevníčků)
 - u sociálního hmyzu (mravenci, termiti)
 - těkavé, velmi účinné, běh v závěsu
 - kontinuální a diskontinuální stopa (majáčky - včely)



methyl 4-methylpyrrol
-2-karboxylát
[„stopa“ mravenců *Atta*]

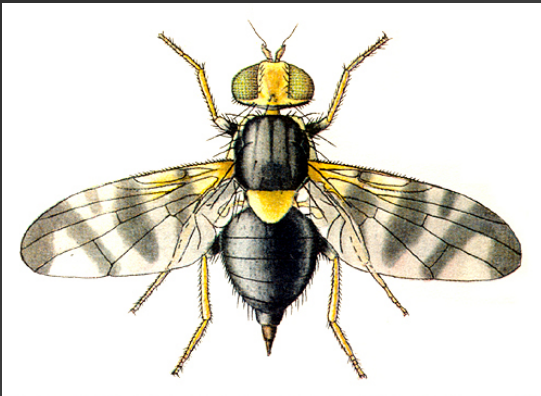
Poplachové (disperzní) feromony hmyzu

- **nesociální:**
 - mšice (β -farnesen), reagují na něj i „pasoucí“ mravenci
 - křísi (samice ostnohřbetek *Umbonia* zahánějí nepřátele) atd.
- **sociální hmyz:** u všech kromě vosíků a čmeláků
 - v nízké koncentraci = atraktant
 - ve vysoké koncentraci = disperzant, podle toho různé reakce: defenzivní chování, disperze, excitace, agregace, volání posil)
 - obranná látka (jed) je někdy zároveň poplašný feromon
 - včely a vosy: emise poplachových feromonů při použití žihadla
 - u kleptoparazitů chemická propaganda (cital u loupeživé včely medonosky *Lestrimelitta limao* × *Trigona*)



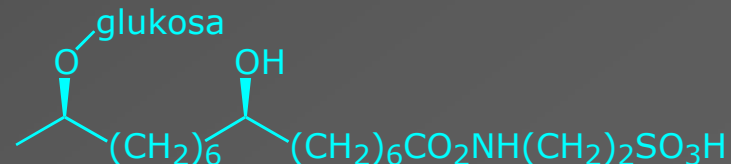
"Marking" feromony hmyzu

- **Značkovací feromony:** regulují populační hustotu
 - kladoucí lumek označí prohlédnutý terén
 - zavíječ moučný, f. larev stimuluje disperzi larev, prodlužuje vývoj atd.
- **Identifikační feromony:** pečeť kolonie soc. hmyzu (kutikulární uhlovodíky)
- **Mrtvolné feromony:** produkty rozkladu (např. mastné kys. u sociálního hmyzu)



vrtule třešňová (*Rhagoletis cerasi*)

Proč je ve třešni pouze jeden „červ“? Samička používá značkovací ovipoziční feromon a tak rozezná „obsazené“ třešně.



Allelochemikálie – mezidruhové komunikační prostředky [allomonny, kairomony a synomonny]

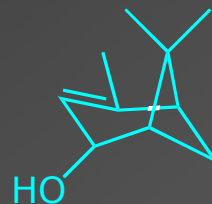
- obrana
- symbiotické soužití
- hledání hostitele nebo kořisti
- zneužití chemických signálů
 - chemická propaganda
 - chemické lži
 - chemické mimikry a maskování
 - sociální parazitismus a otrokářství

Kairomony, příklad I: kůrovec × pestrokrovečník

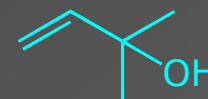


kůrovec smrkový (*Ips typographus*)

- nejvýznamnější škůdce smrku
- terpeny primárním atraktantem
- účinný agregační feromon



cis-verbenol



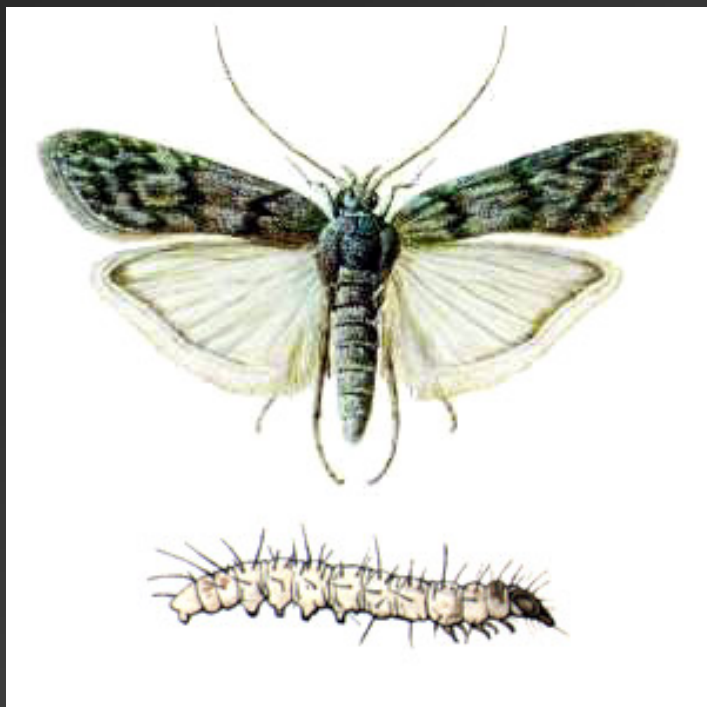
2-methy-3-buten-2-ol

pestrokrovečník mravenčí (*Thanasimus formicarius*)

- přirozený nepřítel kůrovce smrkového
- vyhledává kořist podle emise feromonu
- jde tedy o kairomon (z pohledu PM)

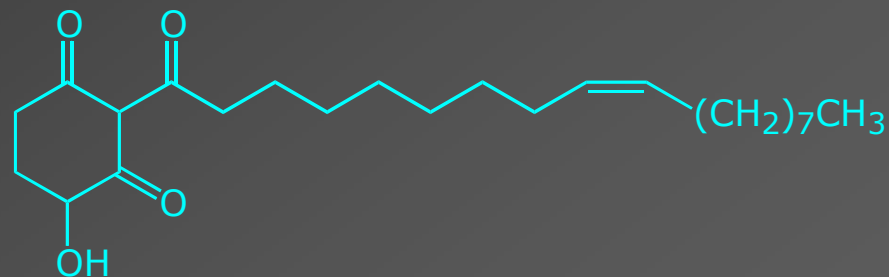


Kairomony, příklad II: zavíječ × lumek



zavíječ moučný (*Ephestia kuehniella*)

- synantropní skladištní škůdce (mouka)
- housenky vylučují autoregulační feromon
- funkce: stimuluje disperzi larev, reguluje jejich vývoj, snižuje plodnost samic



lumek domácí (*Nemeritis canescens*)

- první orientace podle vůně mouky
- dohledávání podle feromonu housenek
- opět tedy jde o kairomon



Chemické lsti I

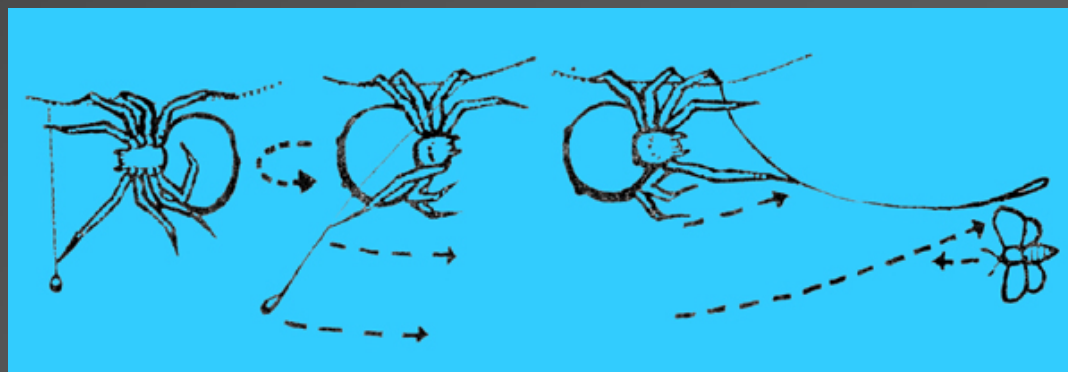


bola pavouk (*Mastophora cornigera*)

- **bola pavouk** láká samce určitých druhů nočních motýlů majoritními složkami samičího sexuálního feromonu
- v emisích jímaných od 8 samic po 2 měsíce: Z9-14:Ac, Z9-14:Al, Z11-16:Al, Z11-16:Ac
- přilákané samce odchytává lepkavou kuličkou (bola)
- v kořisti zjištěno 15 druhů, které používají tyto látky
- v tomto případě jde o **allomony**



Z9-tetradec-9-enyl acetát (Z9-14:Ac)

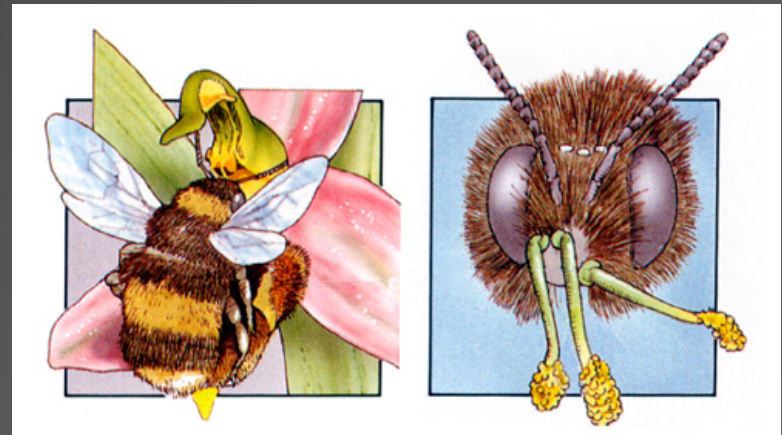


Chemické lsi II



orchideje rodu tořič (*Ophrys*)

- orchidej láká samce včel rodu *Eucera* tvarem květů a vůní která obsahuje látky identické se složkami sexuálních feromonů samiček (mimeze)
- při kontaktu se nalepí na čelo včel brylky s pylem pro dokonalé opylení
- opylené květy emitují semiochemikálie odpovídající tlumicím feromonům oplodněných včelích samiček



Chemické lsti III – Co je to "vůně smrti"



- těla uhynulých obratlovců uvolňují velmi rychle po smrti těkavé organosírné sloučeniny
- my tyto extrémně silně páchnoucí sloučeniny vnímáme jako typický nasládlý mrtvolný zápach

CH_3SH methanthiol

CH_3SCH_3 dimethylsulfid

CH_3SSCH_3 dimethyldisulfid

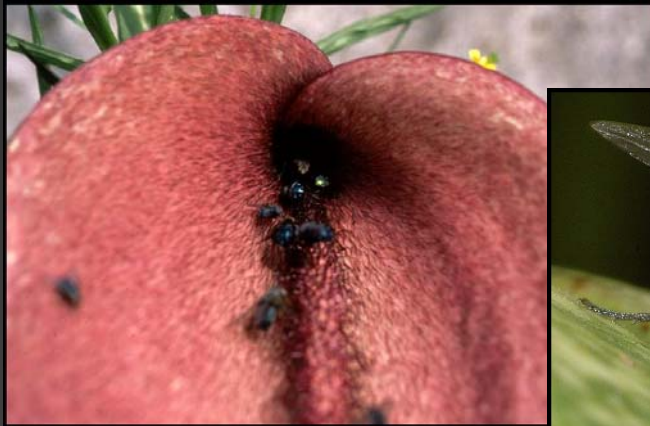
$\text{CH}_3\text{SSSCH}_3$ dimethyltrisulfid

$\text{CH}_3\text{SSSSCH}_3$ dimethyltetrasulfid

$\text{CH}_3\text{SCOCH}_3$ methylthioacetát

- tyto sloučeniny jsou atraktantem pro nekrofilní hmyz (hrobařiči, někteří chrobáci, mouchy atd.)
- pro uvedené skupiny hmyzu jsou mrtvolky obratlovců hlavním zdrojem potravy potomstva (silná kompetice)

Chemické lsti III – Falešná vůně smrti



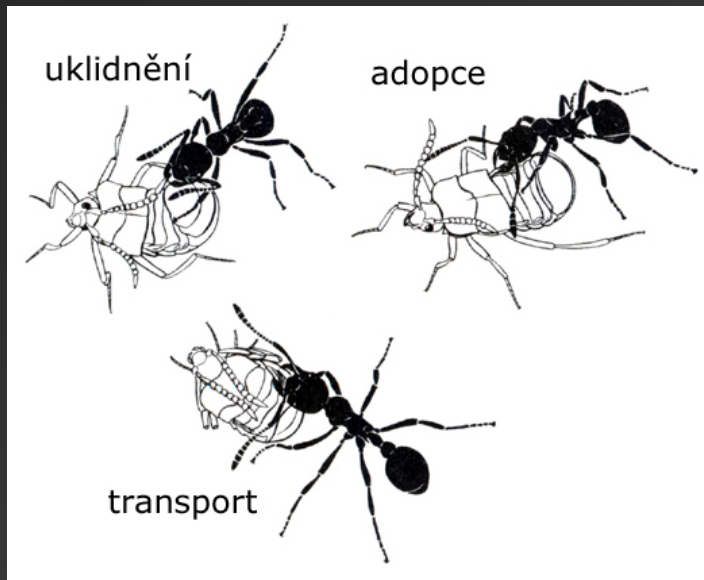
Helicodiceros muscivorus
vs. bzučivky rodu *Lucilia*

- arónovité rostliny (Araceae) emitují stejné organosírné látky jako mrtvoly obratlovců a lákají jimi hmyz, především mouchy jako jsou bzučivky (*Lucilia* sp.)
- hadovkovité houby (Phallaceae) používají stejný "falešný" mrtvolný zápach k nalákání hmyzu (opět much, ale i mrchožroutovitých brouků a chrobáků)
- atrahovaný hmyz pak zprostředkuje opylení či transport výtrusů



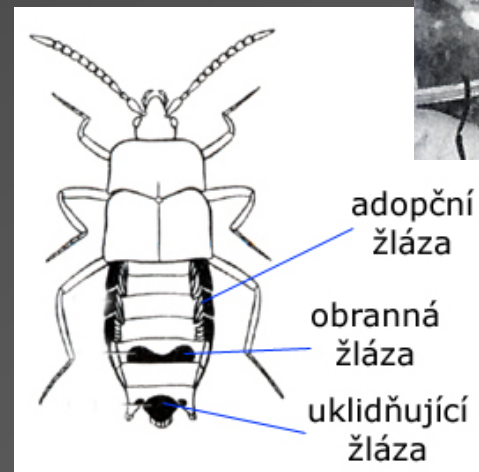
Hadovka smrdutá (*Phallus impudicus*) vs. masačky rodu *Sarcophaga*

Chemické Isti IV

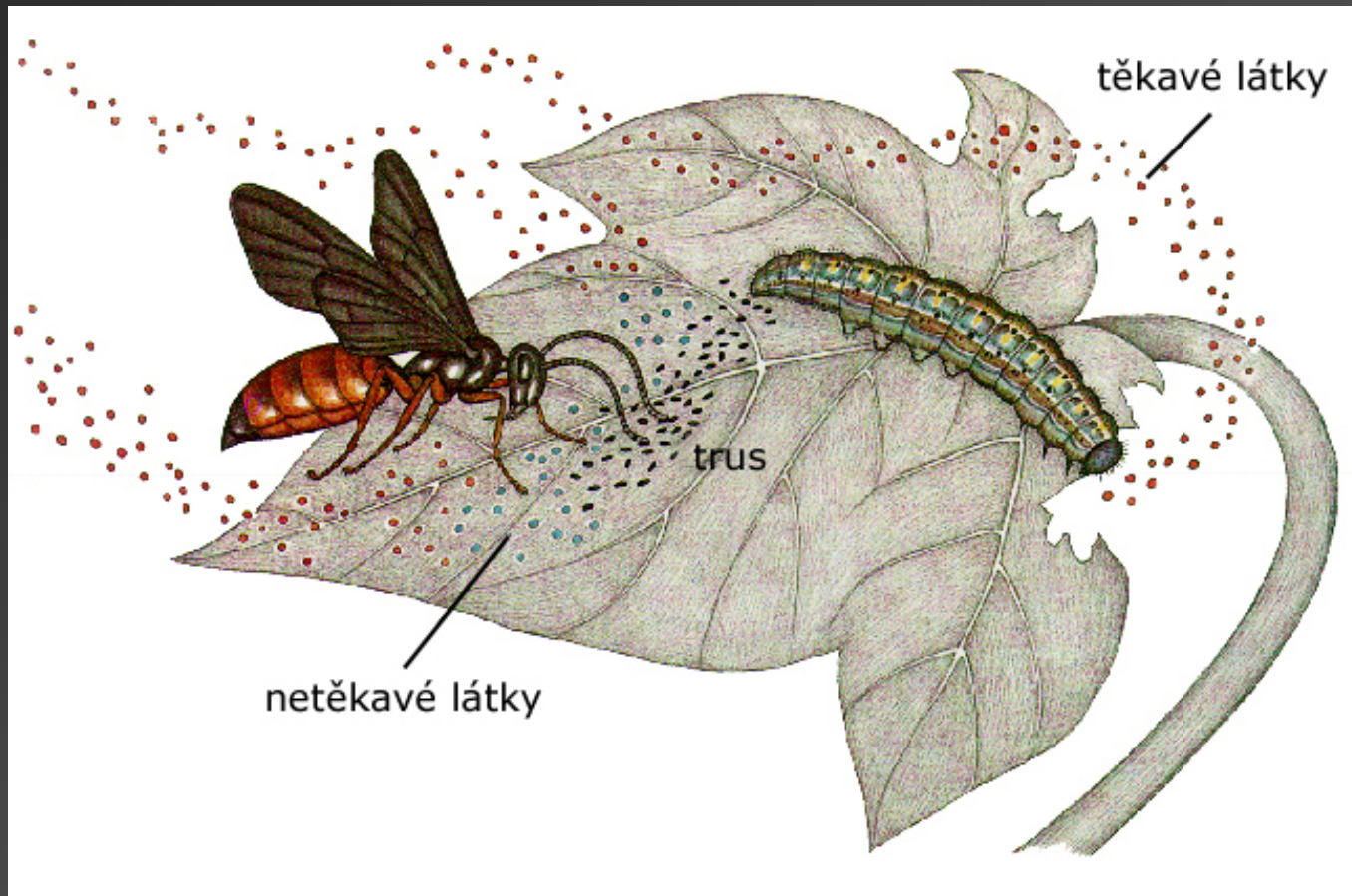


myrmekofilní drabčící *Atemeles*

- drabčík *Atemeles pubicornis* je sociální parazit u mravenců *Formica* a *Myrmica*
- při obelstění mravence používá dvou žláz: uklidňující a adopční (plodový feromon)
- po přenesení do mraveniště a imprintingu pachem kolonie (kutikulární uhlovodíky) se živí on i jeho potomstvo larvami a kuklami mravenců



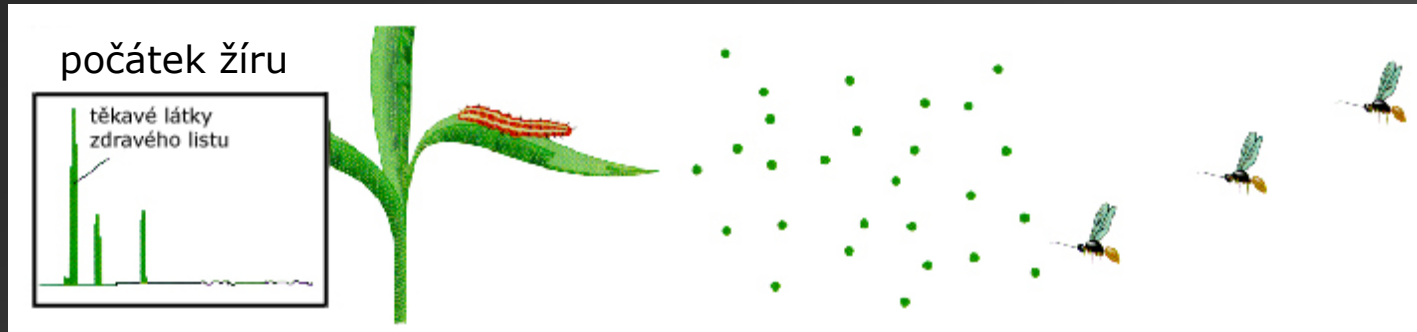
Ditrofická interakce: lumeček (parazitoid) × motýlí housenka



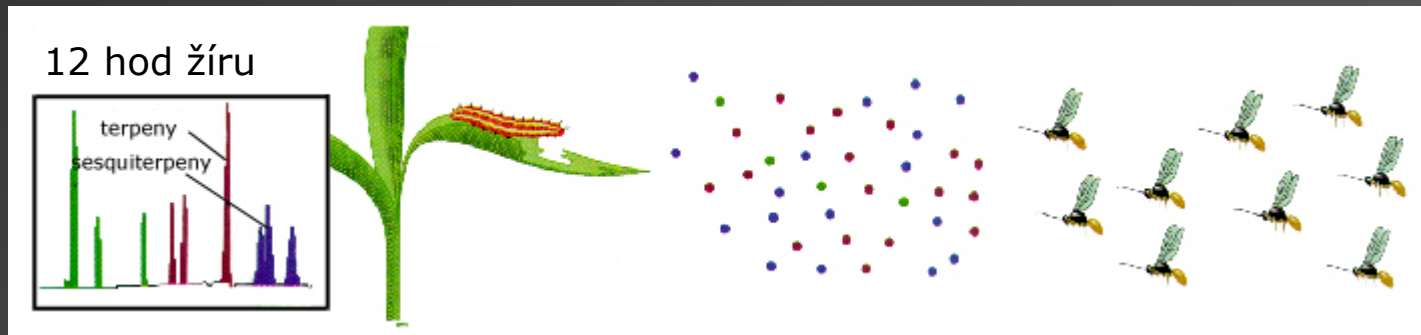
první přiblížení: parazitoid detekuje housenku pomocí těkavých i netěkavých látek emitovaných housenkou během úživného žíru

Tritrofická interakce:

lumeč *Cotesia* × housenka můry *Spodoptera* × kukuřice *Zea mays*



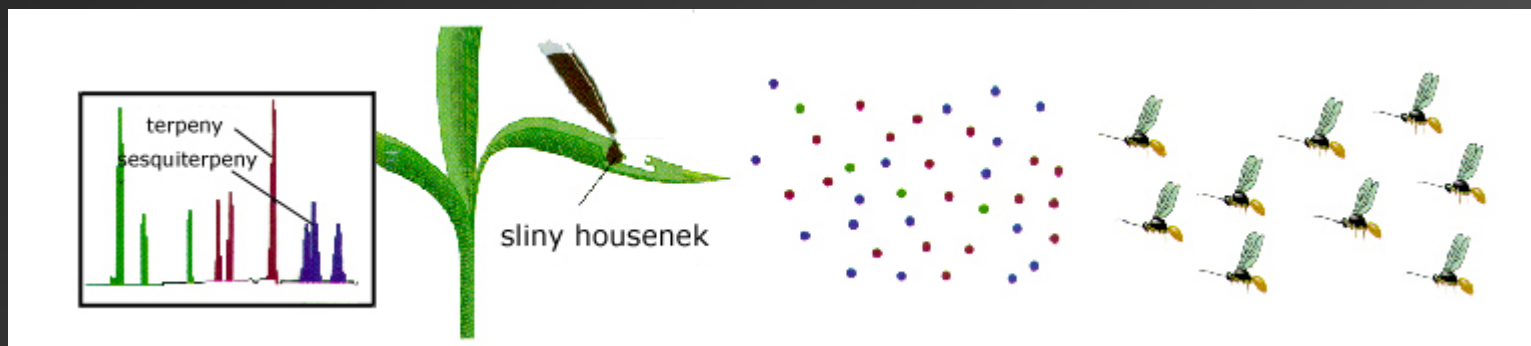
druhé přiblížení: orientace parazitoida podle běžných těkavých látek emitovaných zdravou kukuřicí



třetí přiblížení: přilétá řádově víc lumků naváděných seskviterpeny emitovanými žírem poškozenou kukuřicí; poškozená rostlina produkuje chemické signály i po ukončení žíru housenky; indukované těkavé látky lákají další parazitoidy; pouze mechanicky poškozené rostliny lumky nezajímají (?!)

Tritrofická interakce:

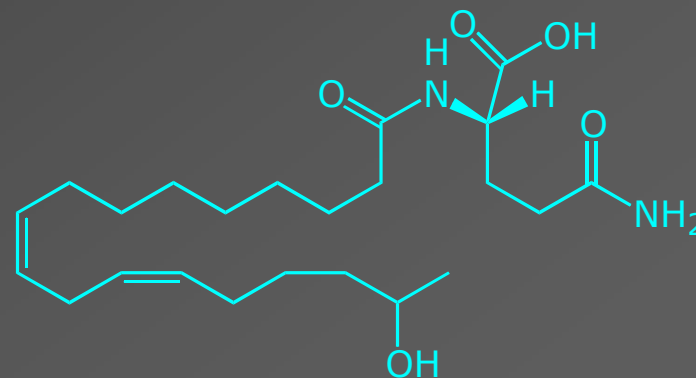
lůvek *Cotesia* × housenka můry *Spodoptera* × kukuřice *Zea mays*



čtvrté přiblížení: samotné sliny housenky indukují podobné látky jako žír housenky; ze slin byla izolována aktivní látka indukující biosyntézu signálních terpenů v rostlině = **volicitin**

izolovaná a syntetizovaná látka:

***N*-(17-linolenoyl)-L-glutamin**



(Tumlinson *et al.* Science 1997)

Rostliny komplexně interagují s okolím



rostlina po napadení patogenem (hmyzem, plísní atd.) produkuje:

- těkavé semiochemikálie (viz. ↑)
- obranné látky (sekundární metabolity: fenylpropanoidy, terpeny, alkaloidy)

v okolních rostlinách téhož druhu dochází k syntéze sekundárních metabolitů bez napadení (získaná **systemická rezistence**)

Literatura

Jan Žďárek:
Neobvyká setkání; Praha, Panorama 1980.

Jan Žďárek:
Proč vosy, včely, čmeláci, mravenci a termity...?; Praha, ÚOCHB 1997

Bert Hölldobler, Edward E. Wilson:
Cesta k mravencům; Praha, Academia 1997.

Ring T. Cardé and William J. Bell:
Chemical Ecology of Insect I and II; New York, Chapman and Hall 1995.

Thomas Eisner and Jerrold Meinwald:
Chemical Ecology; Washington, National Academy Press 1995.