



# XI ENCONTRO BRASILEIRO DE ECOLOGIA QUÍMICA XI BRAZILIAN MEETING ON CHEMICAL ECOLOGY

October 23-26, 2019  
Maceió, Brazil

## METABOLISMO DE FLAVONOIDES PELOS LEPIDÓPTEROS-PRAGA DE SOJA *Spodoptera frugiperda* E *Anticarsia gemmatalis*.

Felipe Christoff\*; Bruno Luis Della Negra; Moacir Rossi Forim.

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos; \*[fcwouters@ufscar.br](mailto:fcwouters@ufscar.br).

**PALAVRAS-CHAVE:** ECOLOGIA QUÍMICA; INTERAÇÕES PLANTA-INSETO; METABOLISMO; FLAVONOIDES; DETOXIFICAÇÃO.

**RESUMO:** A soja (*Glycine max* L. Merrill) produz uma variedade de flavonoides conhecidos por apresentar toxicidade frente a insetos herbívoros.<sup>1</sup> Porém, *Spodoptera frugiperda* e *Anticarsia gemmatalis* (Lepidoptera: Noctuidae) são importantes pragas agrícolas responsáveis por prejuízos em plantações de soja no Brasil.<sup>2,3</sup> Pouco se conhece sobre como esses insetos metabolizam compostos de defesa de plantas, e como isso explica suas escolhas de plantas hospedeiras e status de praga agrícola. O presente trabalho tem o objetivo de investigar as principais rotas metabólicas usadas por esses insetos para minimizar os efeitos tóxicos de quercetina e rutina, aqui usadas como compostos modelo representando agliconas e glicosídeos de flavonoides, respectivamente. Lagartas de *S. frugiperda* e *A. gemmatalis* foram alimentadas com dietas artificiais<sup>4</sup> contendo quercetina e rutina, e extratos das fezes resultantes foram analisados por UPLC-QToF. A interpretação dos cromatogramas e espectros de massas sugerem que ambas espécies metabolizam quercetina por glicosilação, metilação e sulfonação, sendo que *S. frugiperda* realiza também fosforilação. Algumas dessas reações acontecem sequencialmente, gerando produtos como metilglicosídeos, sulfoglicosídeos, fosfoglicosídeos, metil sulfoglicosídeos, derivados metilssulfonados, diglicosídeos e triglicosídeos. Ao todo, 23 metabólitos de quercetina foram detectados para *S. frugiperda* e 18 para *A. gemmatalis*. Nos experimentos com rutina, 7 metabólitos foram detectados nas fezes de *S. frugiperda*, e 4 nas de *A. gemmatalis*. Esses incluem derivados metilados e glicosilados de rutina, e metabólitos de quercetina provavelmente originados pela hidrólise *in vivo* da rutina e seu metabolismo subsequente como quercetina. Tais resultados mostram que o metabolismo de flavonoides nesses insetos constitui redes de reações de conjugação complementares, resultando em metabólitos provavelmente menos tóxicos e/ou mais facilmente excretáveis. Experimentos futuros visarão a elucidação das estruturas dos metabólitos desses insetos e da identidade das enzimas e genes envolvidos nessas rotas metabólicas.

## METABOLISM OF FLAVONOIDS BY LEPIDOPTERAN PESTS OF SOYBEAN *Spodoptera frugiperda* AND *Anticarsia gemmatalis*.

**KEYWORDS:** CHEMICAL ECOLOGY; PLANT-INSECT INTERACTIONS; DETOXIFICATION; METABOLISM; FLAVONOIDS.

**ABSTRACT:** The soybean plant (*Glycine max* L. Merrill) produces a range of flavonoids known to have harmful effects towards insect herbivores. However, *Spodoptera frugiperda* and *Anticarsia gemmatalis* (Lepidoptera: Noctuidae) are important insect pests known to cause damage in the soybean culture in Brazil. Surprisingly little is known about how these insects cope with plant secondary metabolites, and how their metabolism explains their host-plant choices and their status as agricultural pests. The present work aims to investigate the main metabolic pathways used by these insects to minimize the harmful effects of quercetin and rutin, used here as model compounds representing flavonoid aglycones and glycosides, respectively. *S. frugiperda* and *A. gemmatalis* caterpillars fed on artificial diets containing quercetin and rutin, and feces extracts were analyzed by UPLC-QToF. Interpretation of chromatograms and MS spectra suggested that both species metabolize quercetin by glycosylation, methylation and sulfonation, with *S. frugiperda* also performing phosphorylation. Some of these reactions take place sequentially, generating products such as methylglucosides, sulfoglucosides, phosphoglucosides, methyl sulfoglucosides, methyl sulfo-derivatives, diglucosides, and triglycosides. In total, 23 quercetin metabolites were detected for *S. frugiperda*, and 18 for *A. gemmatalis*. For experiments with rutin, 7 metabolites were detected in feces of *S. frugiperda*, and 4 in *A. gemmatalis*. These include methyl and glucosyl derivatives of rutin, and metabolites from quercetin, possibly arising from rutin hydrolysis *in vivo* and its subsequent metabolism as quercetin. These results show that the metabolism of flavonoids in these insects constitutes a network of complementary conjugation reactions, arguably resulting in metabolites that are less toxic and/or easier to excrete. Future experiments are going to aim the elucidation of the structures of insect metabolites and the identity of the enzymes and genes implicated in such metabolic pathways.