



Actualización y nuevos modos de acción herbicida

Joel Torra

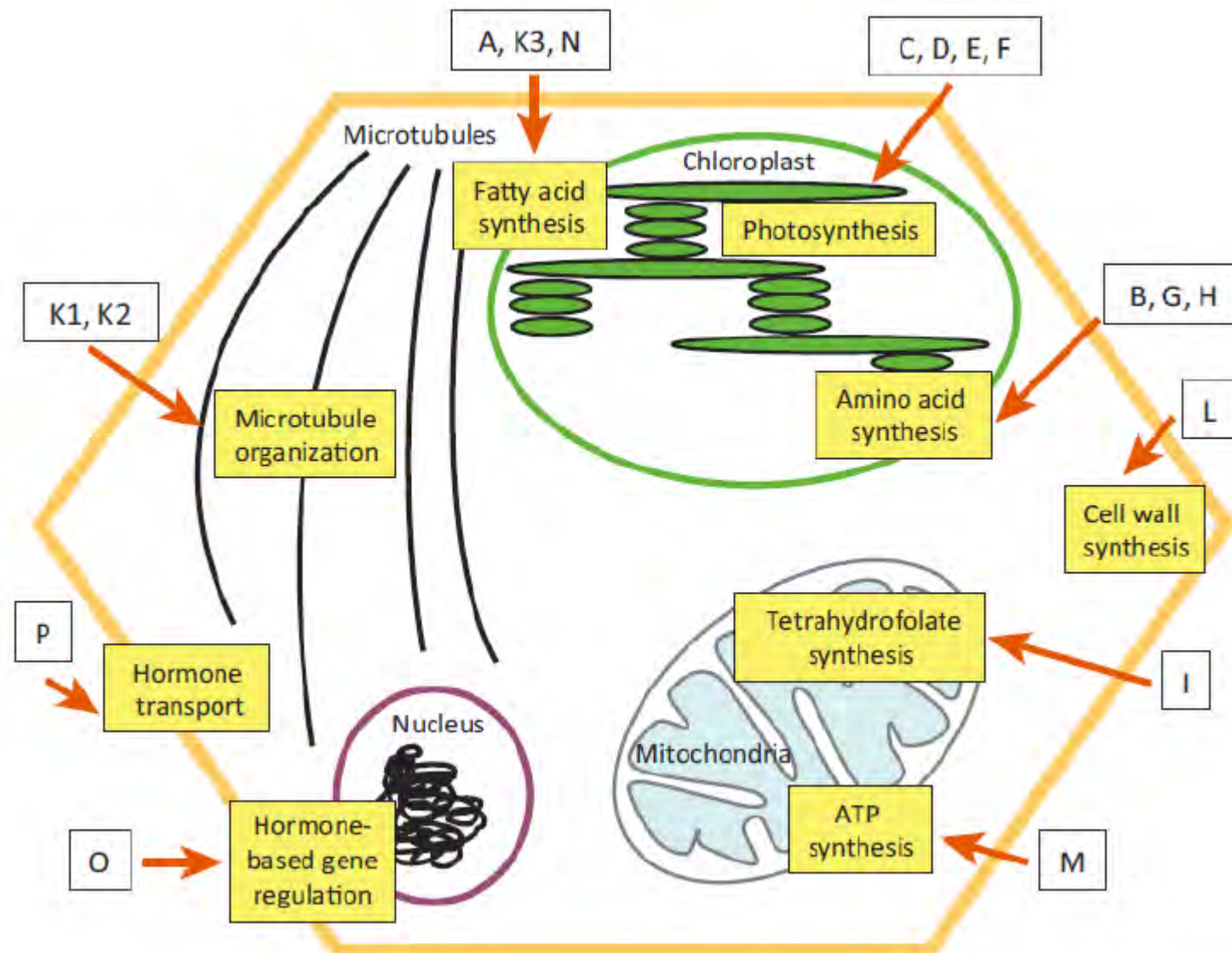


Sociedad Española de Malherbología



Actualización y nuevos modos de acción herbicida

Clasificación de los herbicidas según los mecanismos de acción



Summary of Herbicide Mechanism of Action According to the Weed Science Society of America (WSSA)

1

Acetyl CoA Carboxylase (ACCase) Inhibitors

Aryloxyphenoxypropionate (FOPs) cyclohexanedione (DIMs) and phenylpyrazolin (DENs) herbicides inhibit the enzyme acetyl-CoA carboxylase (ACCase), the enzyme catalyzing the first committed step in *de novo* fatty acid synthesis (Burton 1989; Focke and Lichtenthaler 1987). Inhibition of fatty acid synthesis presumably blocks the production of phospholipids used in building new membranes required for cell growth. Broadleaf species are naturally resistant to cyclohexanedione and aryloxyphenoxy propionate herbicides because of an insensitive ACCase enzyme. Similarly, natural tolerance of some grasses appears to be due to a less sensitive ACCase (Stoltenberg 1989). An alternative mechanism of action has been proposed involving destruction of the electrochemical potential of the cell membrane, but the contribution of this hypothesis remains in question.

2

Acetolactate Synthase (ALS) or Acetohydroxy Acid Synthase (AHAS) Inhibitors

Imidazolinones, pyrimidinylthiobenzoates, sulfonylaminocarbonyl triazolinones, sulfonylureas, and triazolopyrimidines are herbicides that inhibit acetolactate synthase (ALS), also called acetohydroxyacid synthase (AHAS), a key enzyme in the biosynthesis of the branched-chain amino acids isoleucine, leucine, and valine (LaRossa and Schloss 1984). Plant death results from events occurring in response to ALS inhibition and low branched-chain amino acid production, but the actual sequence of phytotoxic processes is unclear.

3

15

23

Mitosis Inhibitors

Benzamide, benzoic acid (DCPA), dinitroaniline, phosphoramidate, and pyridine herbicides (Group 3) are examples of herbicides that bind to tubulin, the major microtubule protein. The herbicide-tubulin complex inhibits polymerization of microtubules at the assembly end of the protein-based microtubule but has no effect on depolymerization of the tubule on the other end (Vaughn and Lehnen 1991), leading to a loss of microtubule structure and function. As a result, the spindle apparatus is absent, thus preventing the alignment and separation of chromosomes during mitosis. In addition, the cell plate can not be formed. Microtubules also

Actualización y nuevos modos de acción herbicida

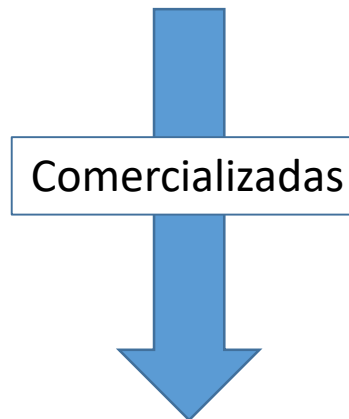
- GHRC Denver (USA) 2017, reunió Global HRAC
 - Revisar y actualizar la lista de i.a. y añadir nuevos
 - Actualizar/revisar MOAs
 - Actualizar/revisar las familias químicas
 - Recomendar cambios en la codificación de los clasificación de los MOAs:
de letras a números
 - Establecer un procesos de actualización y revisión anual

Working Group

Rex Liebl, BASF, RTP NC, USA
Jeff Epp, Corteva, Indianapolis, IN, USA
Hubert Menne, Bayer, Frankfurt, Germany
Bernd Laber, Bayer, Frankfurt, Germany
James Morris, Syngenta, Jealott's Hill, UK
Matthias Witschel, BASF, Ludwigshafen, Germany

The Working Group (WG) convened its kickoff meeting September 8, 2017.

Lista inicial de 357 sustancias herbicidas (i.a.)



Lista de 260 sustancias herbicidas

Actualización y nuevos modos de acción herbicida

❖ Global HRAC hará la transición de letras a números y dará soporte de mientras a la codificación por letras

❖ Razones

Geografías sin alfabeto latino o elevados niveles de analfabetismo

Solo hay 26 letras: 25 MOAs ≠ reconocidos ahora mismo (2010)

Próximos 10 años: 2 a 4 nuevos MOAs ≠ saldrán al mercado

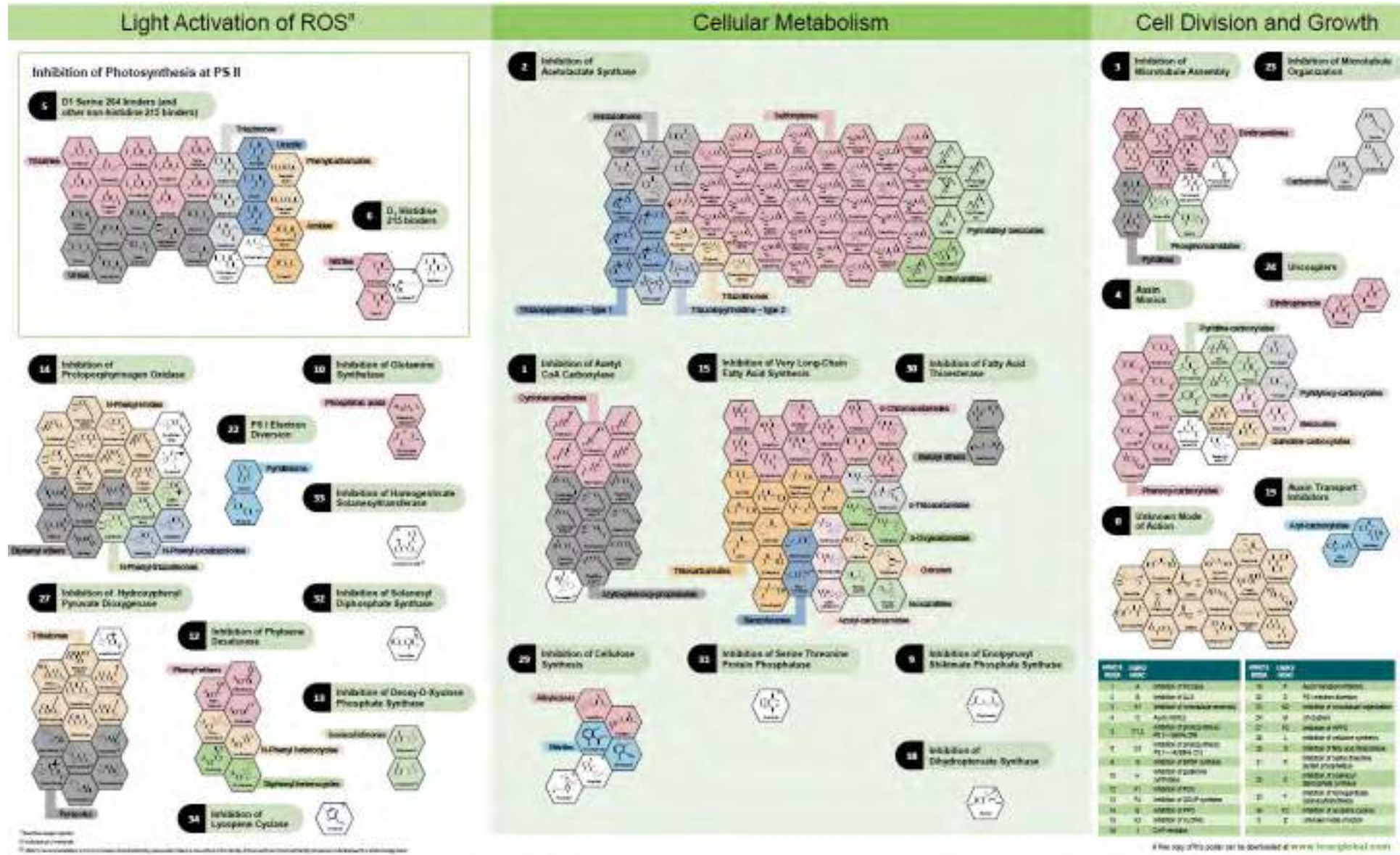
IRAC usa números y FRAC está ya en la transición

Manejo de resistencias:

○ Había MOAs diferentes identificados con la misma letra (C, F o K) y solo diferenciados por un número: induce a no rotar o mezclar?

Actualización y nuevos modos de acción herbicida

Nueva Clasificación de los herbicidas según los mecanismos de acción



Actualización y nuevos modos de acción herbicida

Nueva Clasificación de los herbicidas según los mecanismos de acción

22 MOAs ≠ (2010)

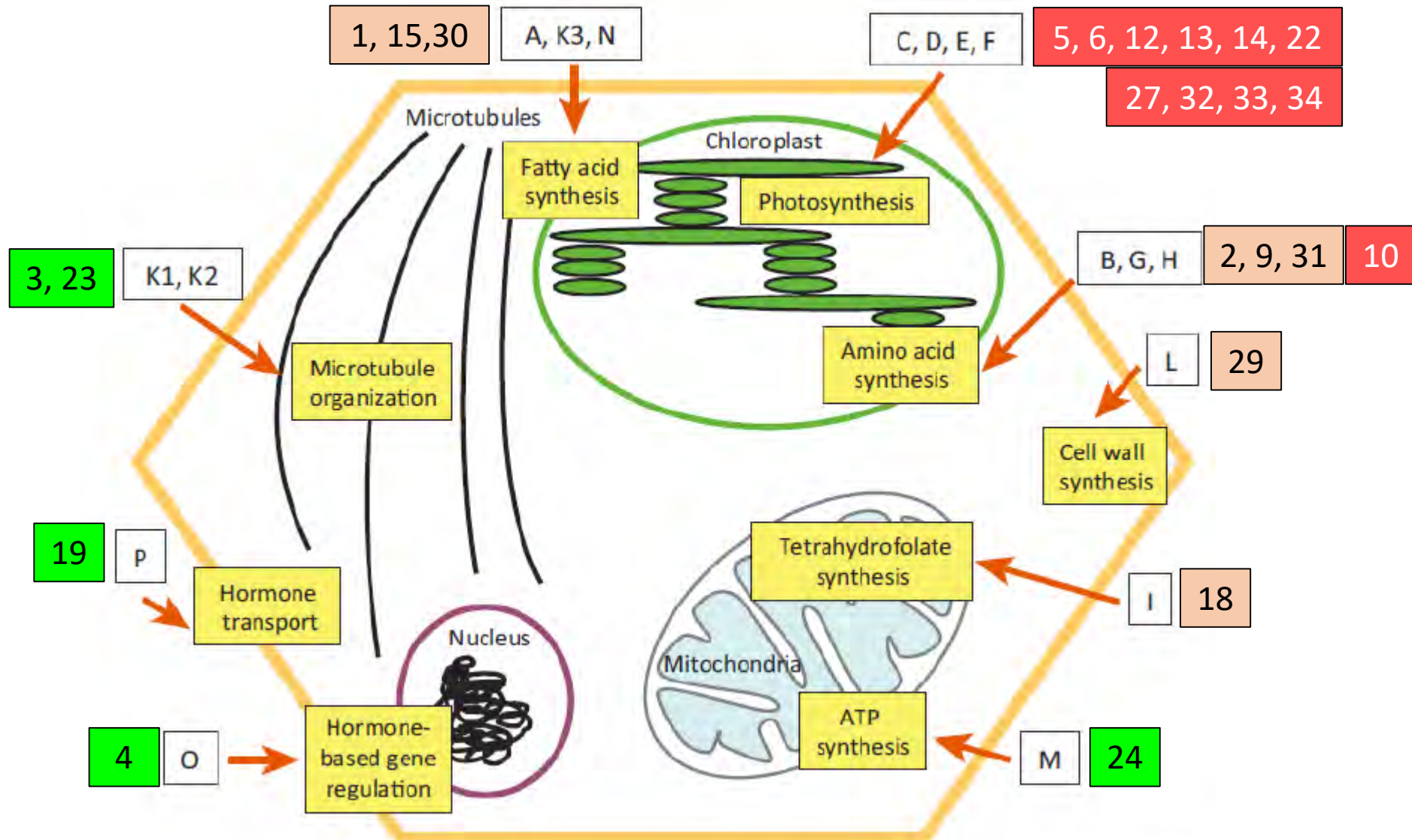


25 MOAs ≠ (2020)

HRAC & WSSA	Legacy HRAC	Mechanism of Action	HRAC & WSSA	Legacy HRAC	Mechanism of Action
1	A	Inhibition of ACCase	19	P	Auxin transport inhibitors
2	B	Inhibition of ALS	22	D	PS I electron diversion
3	K1	Inhibition of microtubule assembly	23	K2	Inhibition of microtubule organization
4	O	Auxin mimics	24	M	Uncouplers
5	C1,2	Inhibition of photosynthesis PS II – Serine 264	27	F2	Inhibition of HPPD
6	C3	Inhibition of photosynthesis PS II – Histidine 215	29	L	Inhibition of cellulose synthesis
9	G	Inhibition of EPSP synthase	30	Q	Inhibition of fatty acid thioesterase
10	H	Inhibition of glutamine synthetase	31	R	Inhibition of serine threonine protein phosphatase
12	F1	Inhibition of PDS	32	S	Inhibition of solanesyl diphosphate synthase
13	F4	Inhibition of DOXP synthase	33	T	Inhibition of homogentisate solanesyltransferase
14	E	Inhibition of PPO	34	F3	Inhibition of lycopene cyclase
15	K3	Inhibition of VLCFAs	0	Z	Unknown mode of action
18	I	DHP inhibition			

Actualización y nuevos modos de acción herbicida

Nueva Clasificación de los herbicidas según los mecanismos de acción



Actualización y nuevos modos de acción herbicida

HRAC/WSSA Group 2, Legacy HRAC Group B

Inhibition of Acetolactate Synthase

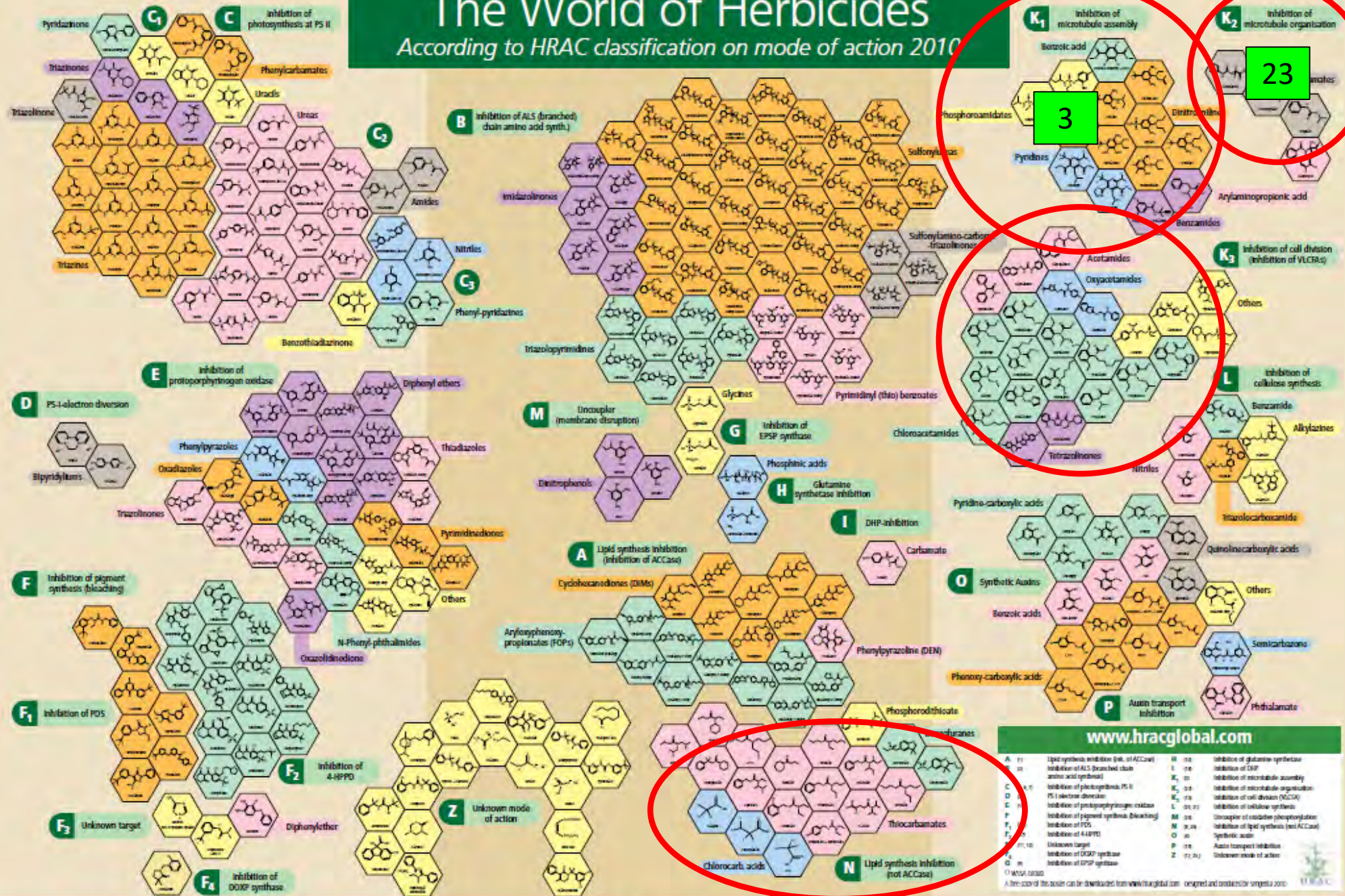
Active ingredients	Previous classification	New classification
bispyribac-sodium (and prodrug pyribenzoxim), pyriftalid, pyriminobac-methyl, pyrithiobac-sodium	Pyrimidinyl (thio) benzoates	Pyrimidinyl benzoates
pyrimisulfan, triafamone	Pyrimidinyl (thio) benzoates	Sulfonanilides
cloransulam-methyl, diclosulam, florasulam, flumetsulam, metosulam	Triazolopyrimidine	Triazolopyrimidine - Type 1
penoxsulam, pyroxsulam	Triazolopyrimidine	Triazolopyrimidine - Type 2
amidosulfuron, azimsulfuron, bensulfuron-methyl, chlorimuron-methyl, metazachlor, rimsulfuron	Sulfonylureas	No change
imazamethabenz-methyl, imazamox, imazapic, imazapyr, imazaquin, imazethapyr	Imidazolinones	No change
flucarbazone-Na, propoxycarbazone-Na, thiencazone-methyl	Sulfonylamino-carbonyl-triazolinones	Triazolinones



Las triazolopirimidinas pueden tener dos tipos de unión con el enzima

The World of Herbicides

According to HRAC classification on mode of action 2010



Actualización y nuevos modos de acción herbicida

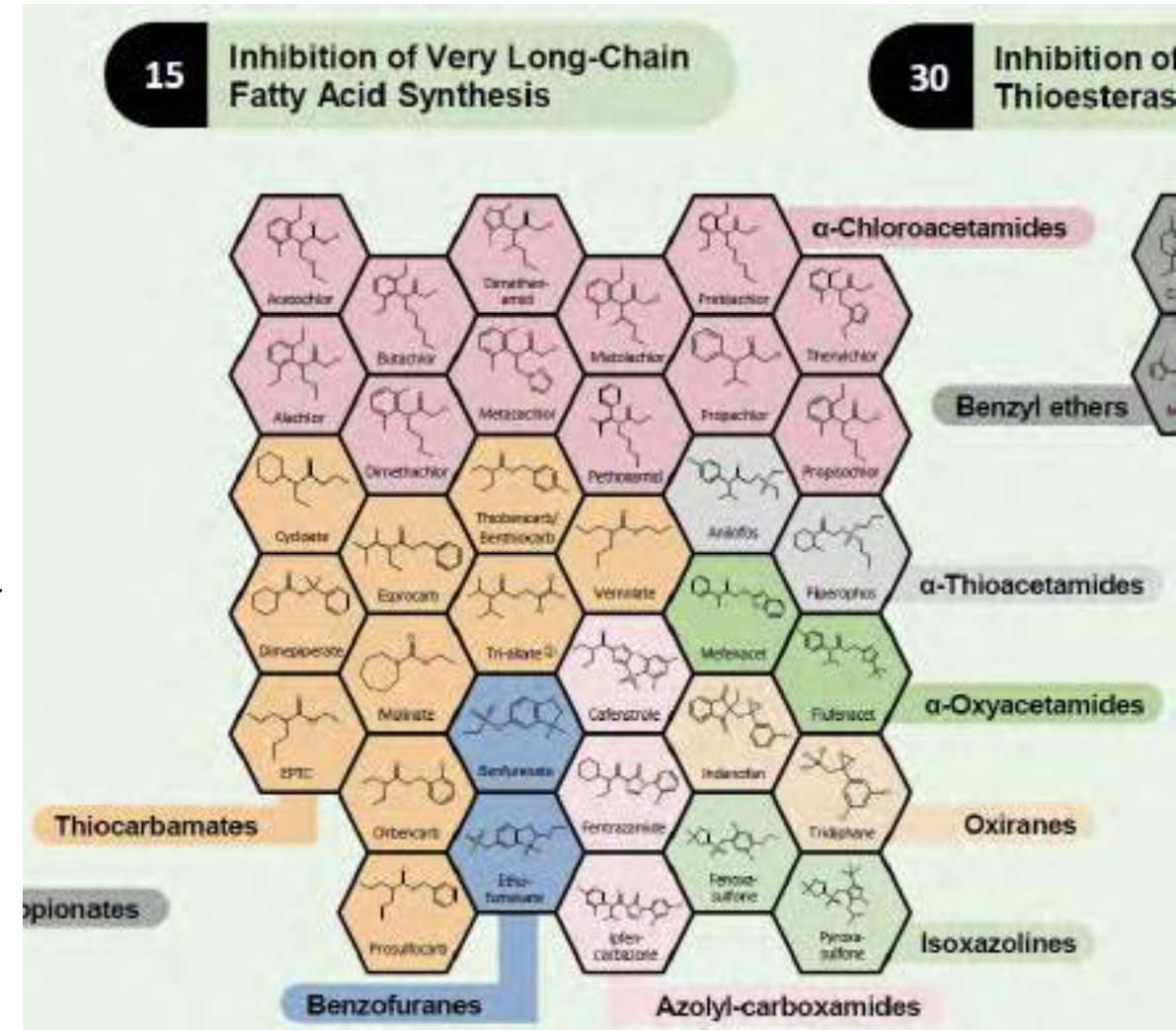
HRAC/WSSA Group 15, Legacy HRAC Group K3

Inhibition of Very Long Chain Fatty Acids

○ Acetamidas (difenamid, naproanilide & napropamida) como grupo 0: MOAs desconocidos, no son inhibidores de VLCFA

○ Unión de K3 + N en el mismo MOA: inhibidores de VLCFA:
Ex-grupo N: tiocarbamatos (i.e. prosulfocarb)

Ex-grupo K3: ≠ familias químicas:
S-MOC, metazacloro, **pyroxasulfona**, *flufenacet*



Actualización y nuevos modos de acción herbicida

- Resistencias en grupo 15: N (prosulfocarb) + K3 (S-MOC, metazacloro, **pyroxasulfona**, *flufenacet*)
- Las resistencias cruzadas tienen más sentido ahora? Son el mismo MOA.
- No hay cruzada o menos con grupo 3 (K1: pendimetalina, trifluralina, propizamida): por GST, que va por P450.

Alopecurus: resistencia a flufenacet por GST

(pendimetalina), prosulfocarb,
S-MOC y petoxamida

Dücker et al., 2019a
Pest Manag Sci

Lolium spp: resistencia a flufenacet por GST

Dücker et al., 2019b
Pest Manag Sci

Lolium rigidum: resistencia a pyroxasulfona
(Brunton et al., 2019) por GST

Prosulfocarb, S-MOC y trialato

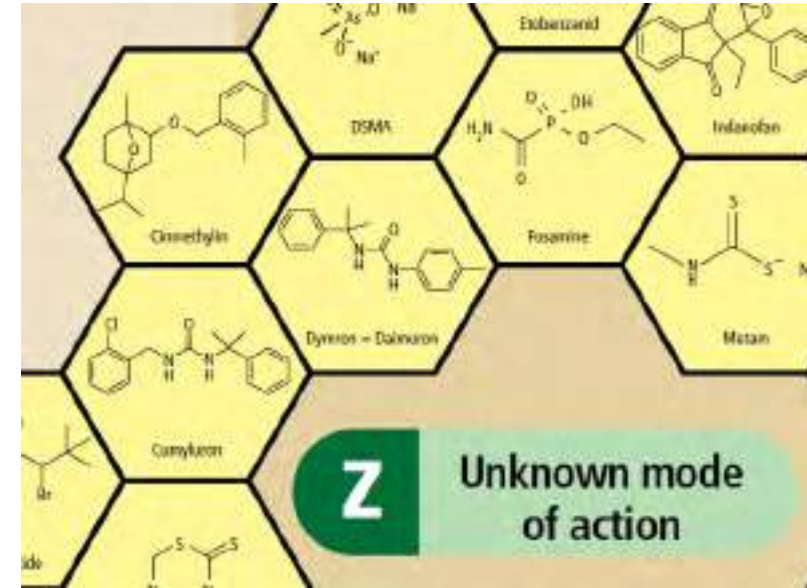
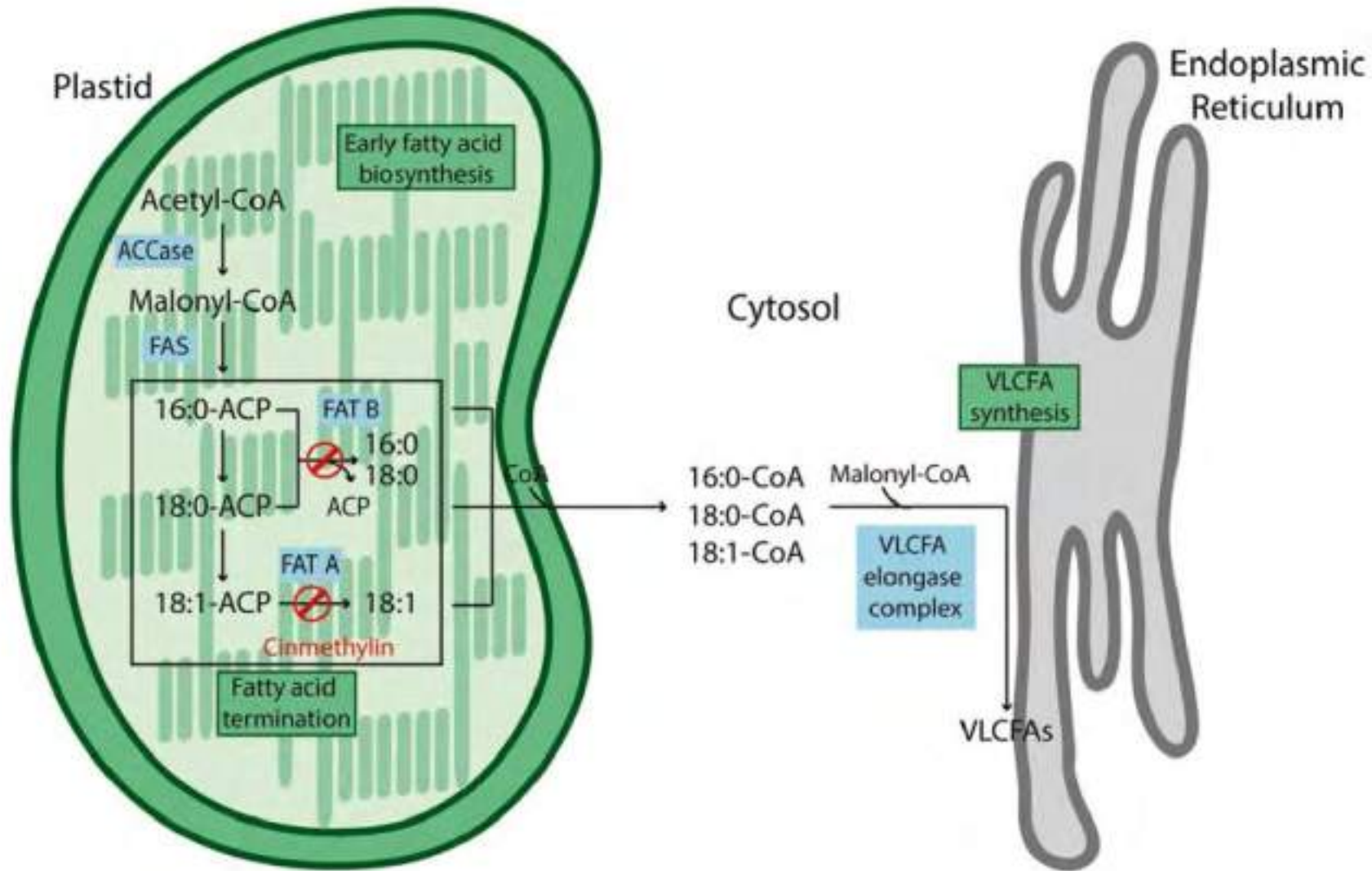
Busi et al., 2013 Pest
Manag Si; 2018 Pest
Biochem & Physiol

Vallico: resistencia metabólica por GST
(P450)

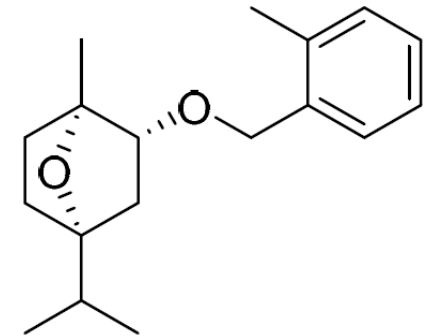
prosulfocarb, flufenacet, etc.
(ACCasa, ALS).

Torra et al., 2021 Front
Plant Sci

Actualización y nuevos modos de acción herbicida



30 Inhibition of Fatty Acid Thioesterase



cinmethylin, methiozolin

¹Campe, R. *et al* A new herbicide site of action: Cinmethylin binds to acyl-ACP thioesterase and inhibits plant fatty acid biosynthesis. *Pestic. Biochem. Physiol.* 2018 <https://doi.org/10.1016/j.pestbp.2018.04.006>

Actualización y nuevos modos de acción herbicida

HRAC/WSSA Group 4, Legacy HRAC Group O

Auxin Mimics

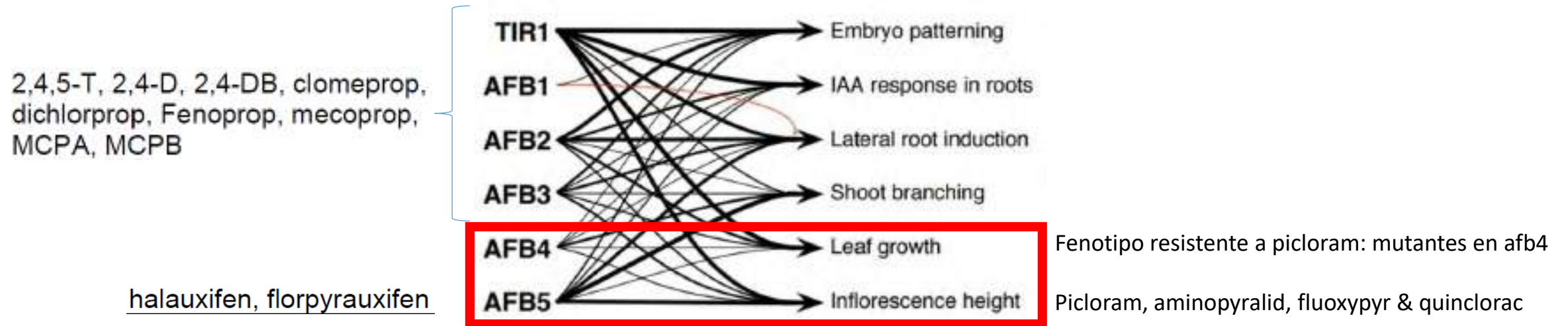
Active ingredients	Previous classification	New classification
picloram, clopyralid, aminopyralid	Pyridine-carboxylates	No change
halauxifen, florpyrauxifen	None/new	Pyridine-carboxylates
triclopyr, fluroxypyr	Pyridine-carboxylates	Pyridyloxy-carboxylates
2,4,5-T, 2,4-D, 2,4-DB, clomeprop, dichlorprop, Fenoprop, mecoprop, MCPA, MCPB	Phenoxy-carboxylates	No Change
dicamba, chloramben, TBA	Benzoates	No change
quinclorac, quinmerac	Quinoline-carboxylates	No change
aminocyclopyrachlor	None	Pyrimidine-carboxylates
benazolin-ethyl	Other	No change
chlorfenac=fenac, chlorfenprop	Other	Phenyl carboxylates

Actualización y nuevos modos de acción herbicida

HRAC/WSSA Group 4, Legacy HRAC Group O

Auxin Mimics

- ❖ Opción de un nivel de segmentación adicional para el MOA: unión diferencial a las proteínas receptoras AFB



- ❖ Redundancia auxina sintética / receptor AFB: datos insuficientes para segmentar el MOA

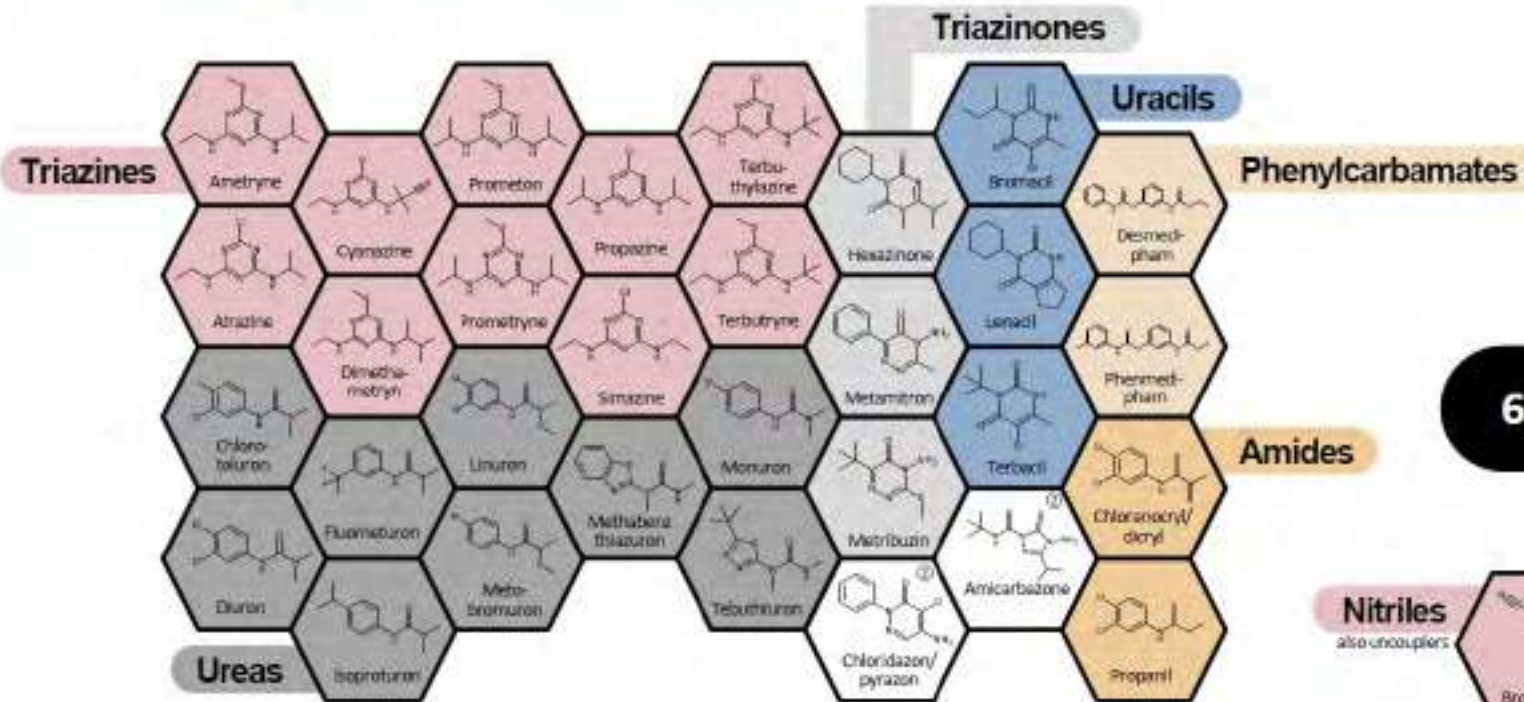
Actualización y nuevos modos de acción herbicida

Inhibición de la fotosíntesis en el fotosistema II Grupos 5 (C1, C2) y 6 (C3)

Inhibition of Photosynthesis at PS II

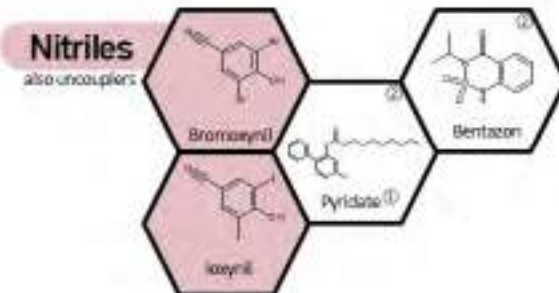
5

D1 Serine 264 binders (and other non-histidine 215 binders)



6

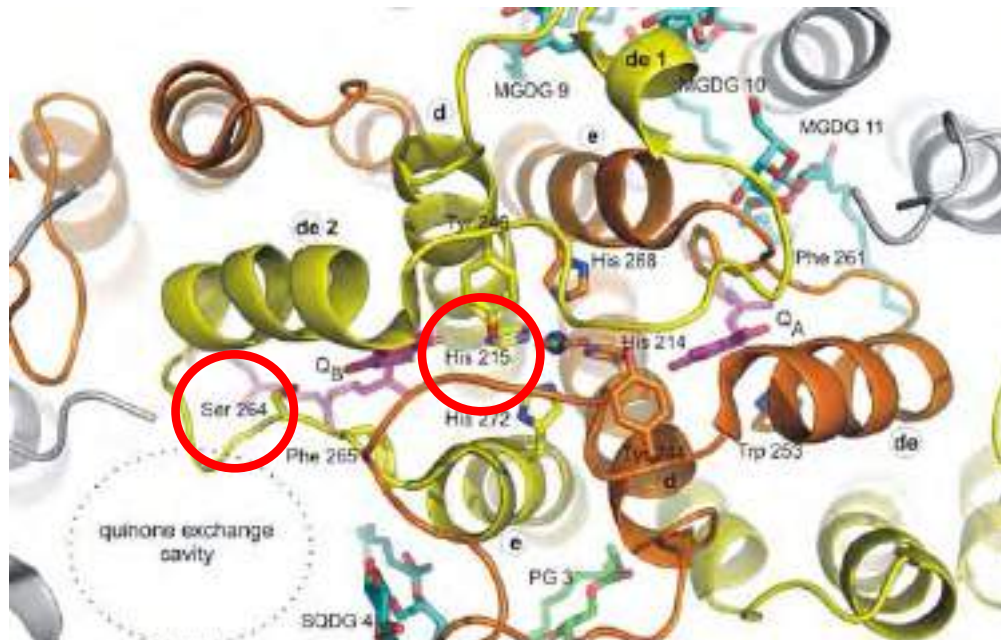
D₁ Histidine 215 binders



Actualización y nuevos modos de acción herbicida

Inhibición de la fotosíntesis en el fotosistema II Grupos 5 (C1, C2) y 6 (C3)

- ❖ Subclases C1 & C2 separadas antes para el manejo de resistencias, porque no se conocían resistencias cruzadas
- ❖ Subclases C1 & C2: el patrón de resistencia cruzada no es claro
 - ❖ hay biotipos resistentes a C2 (ureas) y C1 (uracils)
 - ❖ Hay biotipos resistentes a C1 (triazinas) y C2 (ureas) } pero S a otros C1
- ❖ No se ha encontrado resistencia cruzada entre grupo 5 (C1 & C2) y grupo 6 (C3):
 - ❖ Grupo 5 se une en la Ser264 // Grupo 6 se une en la His215
 - ❖ Mutaciones en la Ser264: resistencia a grupo 5 y (hiper)sensibilidad a grupo 6



Actualización y nuevos modos de acción herbicida

Inhibición de la síntesis de pigmentos (bleaching) Ex-Grupo F (F1, F2, F3 & F4)

27

Inhibition of Hydroxyphenyl Pyruvate Dioxygenase



*Reactive oxygen species

32

Inhibition of Solanesyl Diphosphate Synthase



12

Inhibition of Phytoene Desaturase

Phenyl-ethers



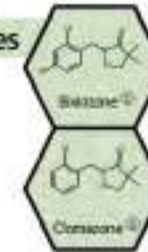
N-Phenyl heterocycles

Diphenyl heterocycles

13

Inhibition of Deoxy-D-Xyulose Phosphate Synthase

Isoxazolidinones



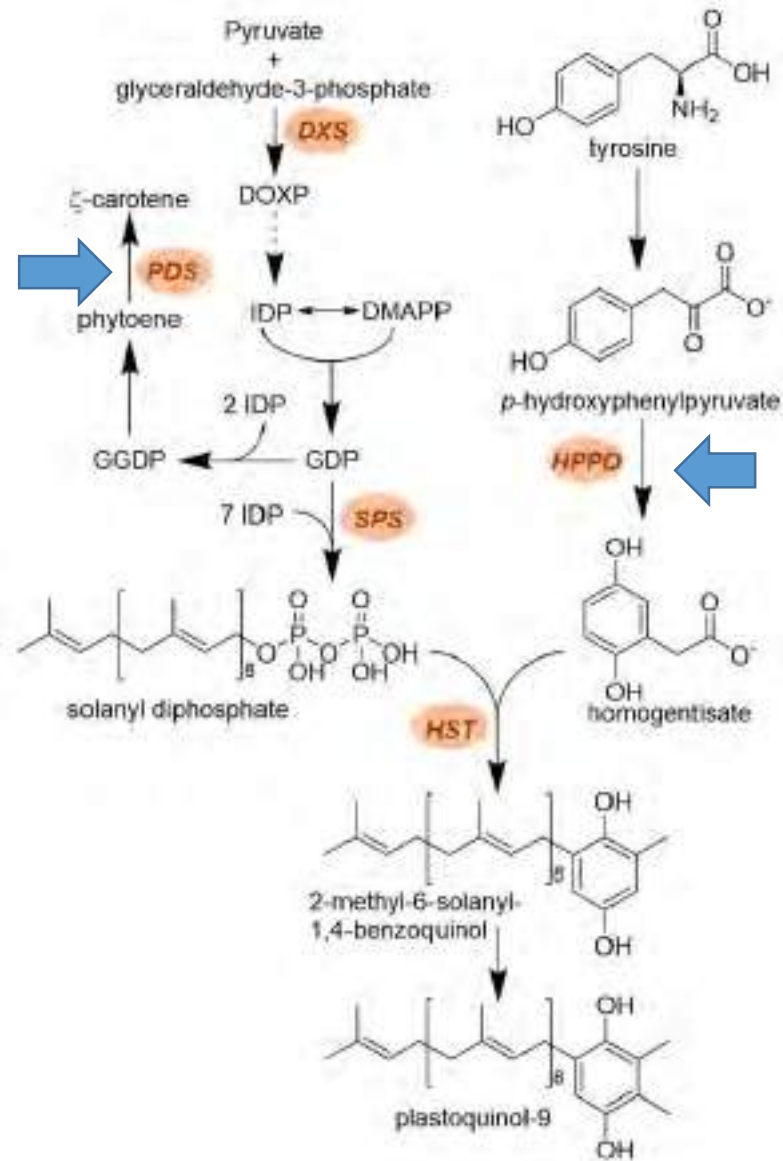
34

Inhibition of Lycopene Cyclase



Actualización y nuevos modos de acción herbicida

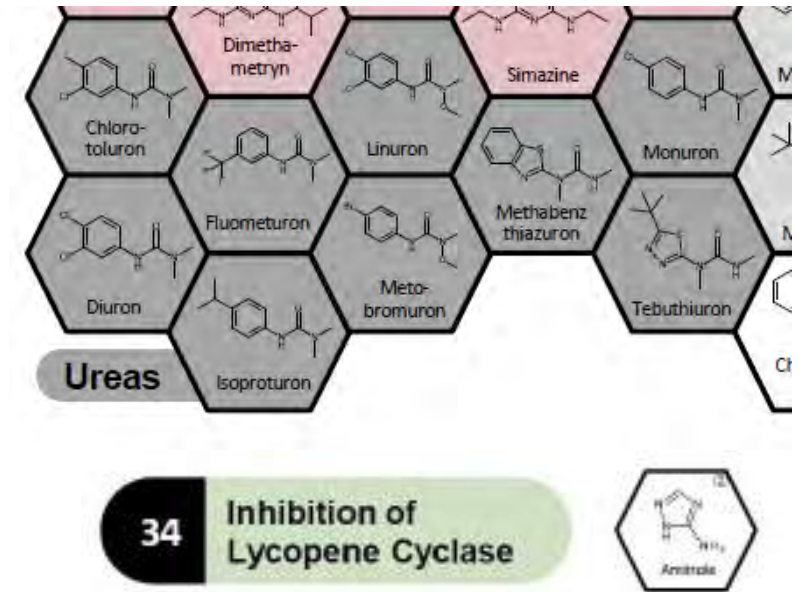
Grupo 12 (F1):
picolinafen, DFF,
beflubutamida



Grupo 27 (F2):
Mesotriona,
isoxaflutol



Aclonifen?
Amitrole?
Fluometuron?



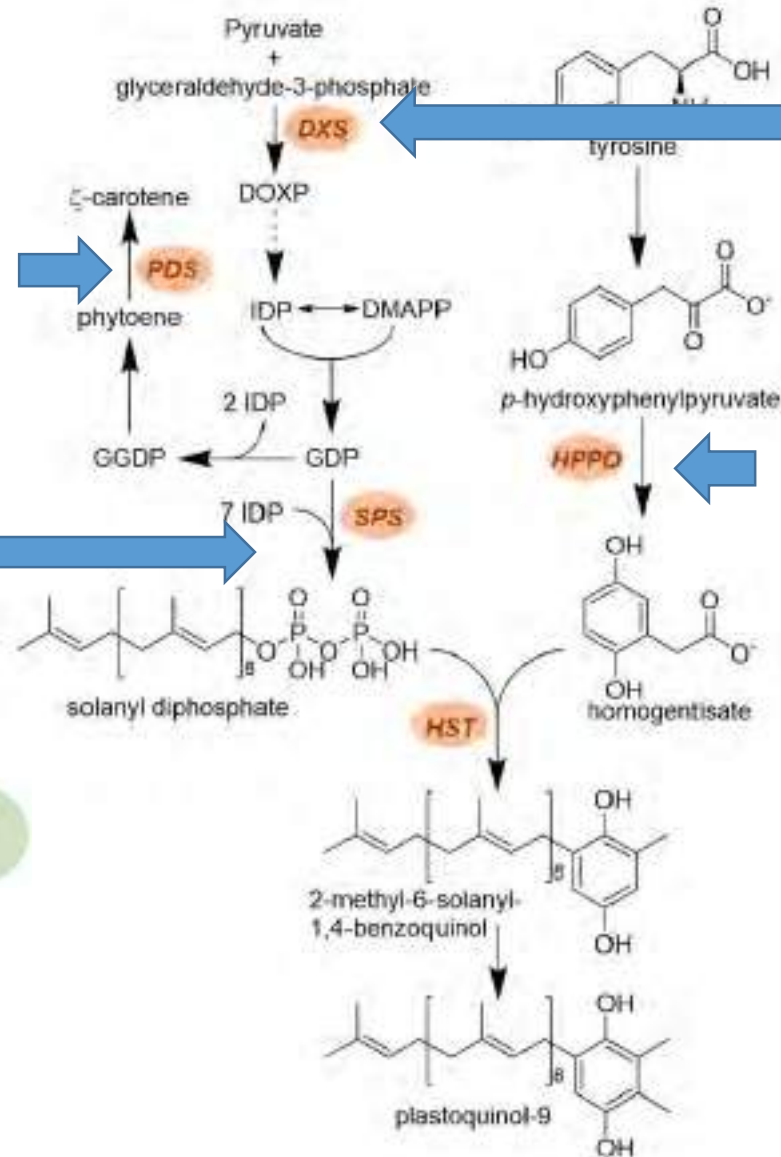
Actualización y nuevos modos de acción herbicida

Grupo 12 (F1):
picolinafen, DFF,
beflubutamida



32

Inhibition of Solanesyl
Diphosphate Synthase



Grupo 27 (F2):
Mesotriona,
isoxaflutol



13

Inhibition of Deoxy-D-Xyulose
Phosphate Synthase

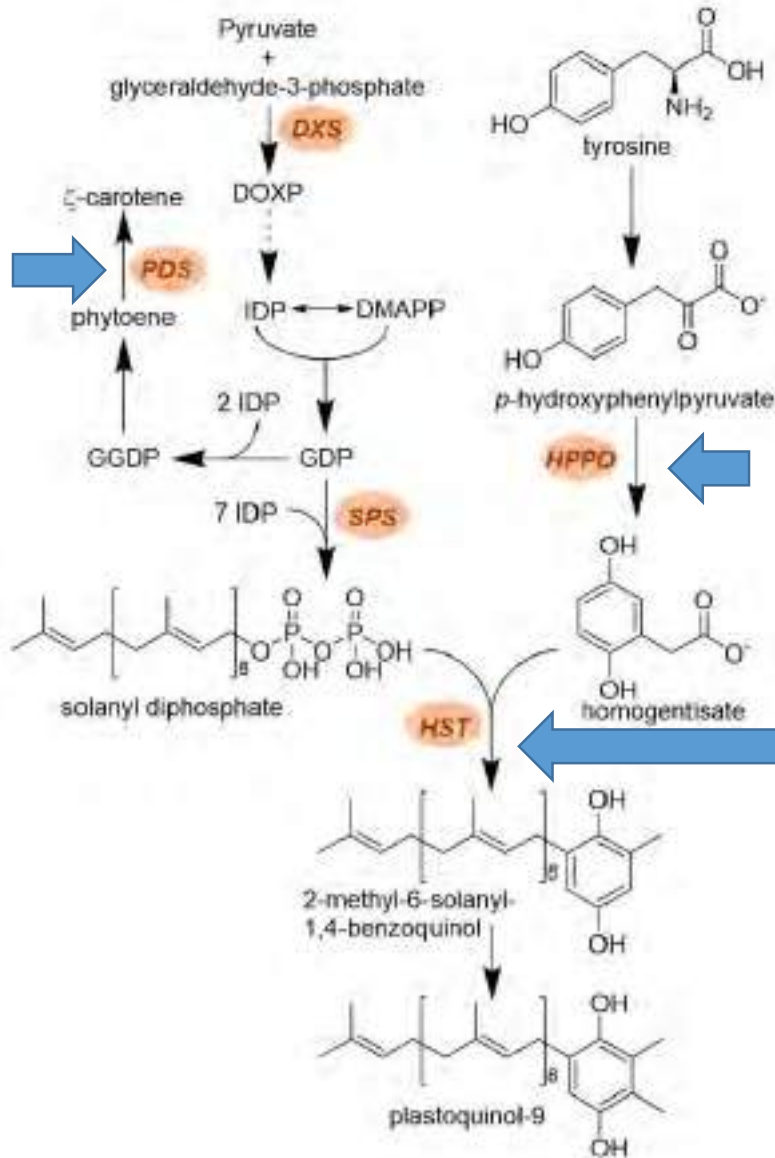
Isoxazolidinones



- ❑ Selectividad: cereales, maíz, leguminosas, colza, arroz y caña de azúcar
- ❑ Residual: pre-emergencia o post-emergencia precoz
- ❑ Espectro: gramíneas (*Lolium*, *Alopecurus*) y diversas dicotiledóneas

Actualización y nuevos modos de acción herbicida

Grupo 12 (F1):
picolinafen, DFF,
beflubutamida

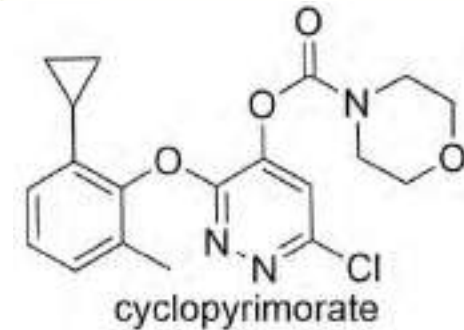


Grupo 27 (F2):
Mesotriona,
isoxaflutol

Nuevo MOA

33

Inhibition of Homogentisate Solanesyltransferase



- También produce bleaching (síntesis carotenoides/ plastoquinonas)
- Selectivo en arroz
- Muy eficaz en m. h. resistentes a ALS

Actualización y nuevos modos de acción herbicida

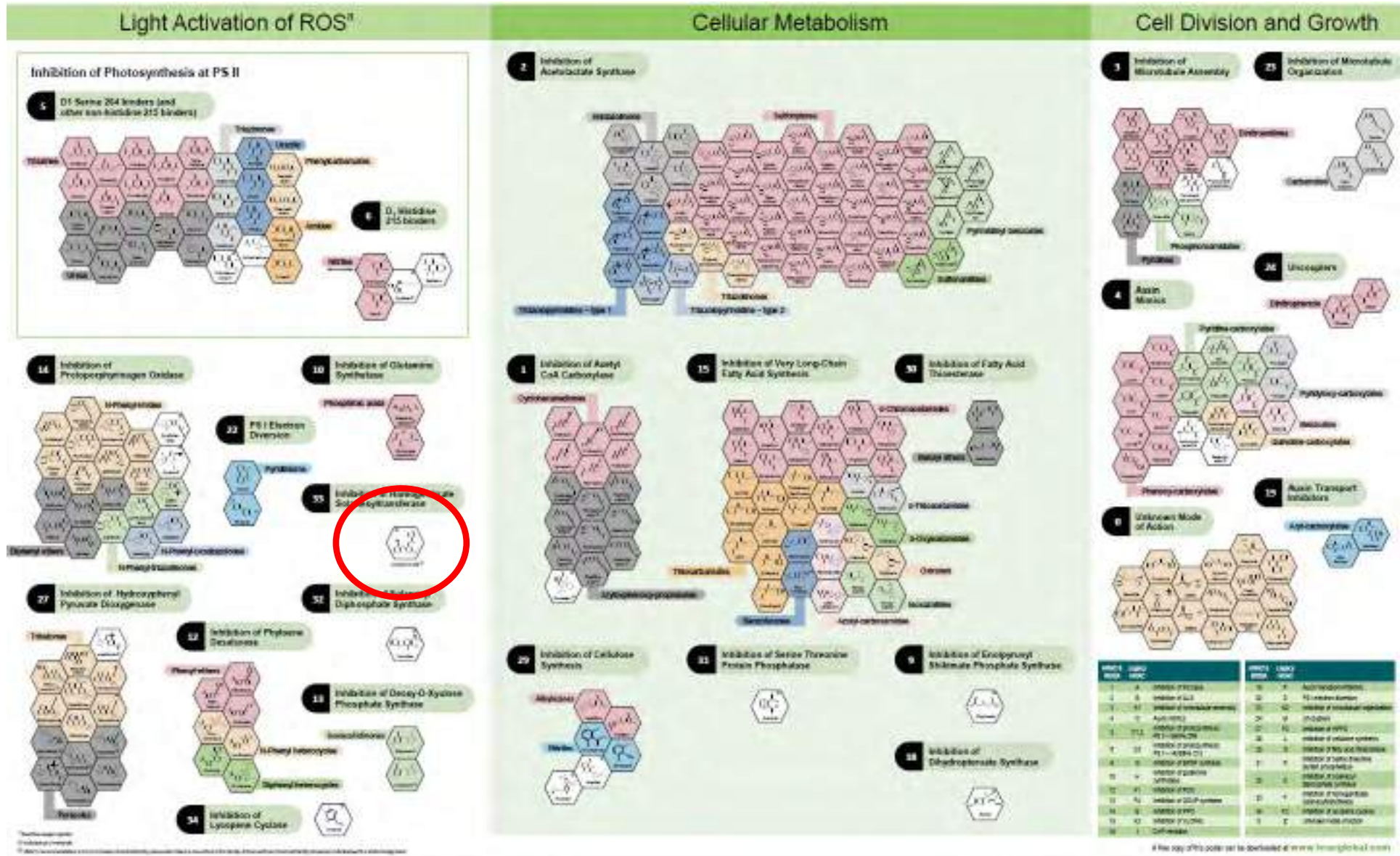
HRAC/WSSA Group Ø, Legacy HRAC Group Z

Unknown Mode of Action

Active ingredients
bromobutide, cacodylic acid, CAMA, cumyluron, difenzoquat, DSMA, dymron=daimuron, etobenzanid, fosamine, methyldymron, monalide, MSMA, oleic acid, oxaziclomefone, pelargonic acid, pyributicarb, quinoclamine, diphenamid, naproanilide, napropamide
Flamprop-m, tebutam,
Dalapon, flupropanate, TCA,
Bensulide, mefluidide, perfluidone

Actualización y nuevos modos de acción herbicida

Nueva Clasificación de los herbicidas según los mecanismos de acción



Actualización y nuevos modos de acción herbicida

Light Activation of ROS[†]

Inhibition of Photosynthesis at PS II

01 Sertra 264 binders (and other non-inhibitor 215 binders)

14 Inhibition of Protoporphyrin Oxidase

27 Inhibition of Hydroxypyruvate Decarboxase

10 Inhibition of Glutamine Synthetase

35 Inhibition of Homoserine Sulfonylethyltransferase

32 Inhibition of Solanoyl Diphosphate Synthase

23 PS I Electron Diversion

33 Inhibition of Phytolene Oxidase

18 Inhibition of Decoy-D-Xylose Phosphate Synthase

39 Inhibition of Lycopene Cyclase

Cellular Metabolism

2 Inhibition of Acetyl-CoA Synthetase

tetflupyrrolimet
CF₃

1 Inhibition of ...

29 Inhibition of ...

31 Inhibition of ...

34 Inhibition of Dihydroxyacetate Synthase

Cell Division and Growth

3 Inhibition of Microtubule Assembly

25 Inhibition of Microtubule Organization

26 Uncouplers

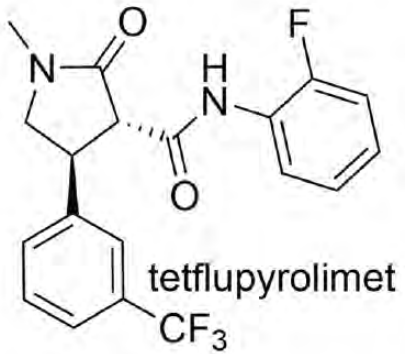
4 Auxin Mimics

19 Auxin Transport Inhibitors

6 Unknown Mode of Action

Mode of Action	Class	Mode of Action	Class
1	Inhibition of Microtubule Assembly	19	Auxin Transport Inhibitors
2	Inhibition of Acetyl-CoA Synthetase	20	Inhibition of Microtubule Organization
3	Inhibition of Microtubule Assembly	21	Inhibition of Microtubule Organization
4	Auxin Mimics	22	Inhibition of Microtubule Organization
5	Inhibition of ...	23	PS I Electron Diversion
6	Unknown Mode of Action	24	Inhibition of ...
7	Inhibition of ...	25	Inhibition of Microtubule Organization
8	Inhibition of ...	26	Uncouplers
9	Inhibition of ...	27	Inhibition of Hydroxypyruvate Decarboxase
10	Inhibition of ...	28	Inhibition of ...
11	Inhibition of ...	29	Inhibition of ...
12	Inhibition of ...	30	Inhibition of ...
13	Inhibition of ...	31	Inhibition of ...
14	Inhibition of ...	32	Inhibition of Solanoyl Diphosphate Synthase
15	Inhibition of ...	33	Inhibition of Phytolene Oxidase
16	Inhibition of ...	34	Inhibition of Dihydroxyacetate Synthase
17	Inhibition of ...	35	Inhibition of Homoserine Sulfonylethyltransferase
18	Inhibition of Decoy-D-Xylose Phosphate Synthase		
19	Auxin Transport Inhibitors		
20	Inhibition of Microtubule Organization		
21	Inhibition of Microtubule Organization		
22	Inhibition of Microtubule Organization		
23	PS I Electron Diversion		
24	Inhibition of ...		
25	Inhibition of Microtubule Organization		
26	Uncouplers		
27	Inhibition of Hydroxypyruvate Decarboxase		
28	Inhibition of ...		
29	Inhibition of ...		
30	Inhibition of ...		
31	Inhibition of ...		
32	Inhibition of Solanoyl Diphosphate Synthase		
33	Inhibition of Phytolene Oxidase		
34	Inhibition of Dihydroxyacetate Synthase		
35	Inhibition of Homoserine Sulfonylethyltransferase		

Actualización y nuevos modos de acción herbicida



Nuevo MOA

- Inhibe la Dihydroorotate dehydrogenase (DHODH)
- Síntesis del nucleótido uridina (4ta de 6 reacciones)
- Letal para la mayoría de organismos: DHODH de plantas ≠ especificidad de sustrato e inhibición
- Control selectivo de gramíneas en arroz → Cereales?

25 MOAs ≠ (2020)



26 MOAs ≠ (2021)

Actualización y nuevos modos de acción herbicida



Nuevo MOA

- Nueva clase de herbicidas: MOA por determinar
- Móviles por floema en dicotiledóneas y parecen afectar al metabolismo de carbohidratos
- Selectividad en cultivos monocotiledóneos por metabolismo
- Algunos compuestos tienen un espectro muy bueno en post-emergencia contra dicotiledóneas

26 MOAs ≠ (2021)



27 MOAs ≠ (2021)



**MUCHAS GRACIAS
POR VUESTRA PARTICIPACIÓN Y ATENCIÓN**

Joel Torra



Sociedad Española de Malherbología

