

ACTES DES COLLOQUES INSECTES SOCIAUX

Edités par l'Union Internationale pour l'Etude des Insectes Sociaux
Section française

VOL.3 -COMPTE RENDU COLLOQUE ANNUEL ,

VAISON LA ROMAINE 12-14 Sept. 1985



(photo A.DEVEZ)

Pierre-Paul GRASSÉ

LE GERANYL-LINALOOL (DITERPENE ALCOOL) : UNE TOXINE NATURELLE
DU BOIS ET DES TERMITES DU GENRE RETICULITERMES

par

Michèle LEMAIRE⁽¹⁾, Patricia NAGNAN⁽¹⁾,
Jean-Luc CLEMENT (1), Catherine LANGE⁽²⁾, Pierre ESCOUBAS⁽¹⁾

Université P. et M. Curie - Paris VI :

(1) Laboratoire d'Evolution, 105 Bd Raspail, 75006 Paris

(2) Laboratoire de Chimie organique structurale,
4 place Jussieu, 75005 Paris

Résumé : Le Geranyl-linalool est un insecticide puissant utilisé par les arbres du genre *Pinus* contre les insectes et par les Termites contre leurs prédateurs et compétiteurs. Les ouvriers de Termites sont très résistants : DL50 voisine de 1/100 de leur poids total. La résistance des Fourmis varie selon leurs stratégies trophiques et leur mode d'attaque. Les compétiteurs des Termites sont très sensibles au Geranyl-linalool et il agit avec la puissance d'un véritable insecticide : DL50 \approx 1/10⁶ de leur poids. Des prédateurs y sont aussi sensibles mais dans ce cas, ils utilisent des stratégies d'attaque qui les rendent peu sujets aux contacts avec cette molécule : raid pour *Pheidole pallidula* et mimétisme chimique pour *Hypoconera eduardi*.

Mots-clés : Geranyl-linalool, diterpène alcool, toxicité, Isoptère, Reticulitermes, soldat, Fourmis, bois de pin.

Summary : Geranyl-linalool is a powerful insecticide used by *Pinus* wood against ant competitors and predators. Termites workers are very resistant (LD50 \approx 1/100 of their total weight). Ant resistance varies among species according to their trophic strategy and attack mode. Termites competitors are sensitive and Geranyl-linalool acts as a natural insecticide (LD50 \approx 1/10⁶ of their total weight). Some Termites predators are very sensitive but they used attack strategies which avoid contact with compound : raid for *Pheidole pallidula* and chemical crypsis for *Hypopodera eduardi*.

Key-words : Geranyl-linalool, diterpene alcohol, toxicity, Isoptera, Reticulitermes, soldier, Ants, *Pinus* wood.

INTRODUCTION

Les écosystèmes forestiers sont régulés par de nombreuses substances sémiocchimiques : allomones, phéromones et kairomones. Parmi les nombreuses familles chimiques intervenant, les terpènes jouent un rôle primordial dans les systèmes de régulation en zone

tempérée. Au cours d'un inventaire systématique des terpènes agissant comme substances défensives dans quatre écosystèmes forestiers français, un diterpène alcool, le géranyl-linalool, s'est révélé particulièrement intéressant comme allomone des arbres et des insectes xylophages les plus abondants: les Termites du genre *Reticulitermes*.

Le géranyl-linalool est présent dans de nombreuses espèces végétales (2,3), spécialement chez les conifères (9,4). Ce diterpène alcool est aussi la sécrétion défensive principale des soldats de certaines espèces de Termites du genre *Reticulitermes* en Europe et aux Etats-Unis (8,1,5,6). Les soldats synthétisent des toxines dans une glande frontale. La sécrétion sort par un pore pour s'écouler vers le labre entre les mandibules. Le dosage du géranyl-linalool et la recherche de son activité insecticide sont présentés dans cet article.

MATERIEL ET METHODES

Les quatre types de pinèdes étudiées sont :

- la forêt de la Coubre en Charente maritime
- la forêt du Pilat proche d'Arcachon dans les Landes
- des forêts proches des Eyzies de Tayac en Dordogne
- des forêts proches de Banyuls sur mer dans les Pyrénées orientales.

Dans chaque forêt on effectue plusieurs dizaines d'extraits pentaniques de bois de pin (écorce et liber) indemnes ou attaqués par les Termites, ainsi que des extraits de glandes défensives de soldats de Termites (30 soldats par société). A la Coubre, les Termites sont *Reticulitermes santonensis* et *R. (lucifugus) grassei*, au Pilat et aux Eyzies, il s'agit de *R. (lucifugus) grassei* et à Banyuls sur mer de *R. (lucifugus) banyulensis*.

Les tests de toxicité sont réalisés avec du géranyl-linalool de synthèse (BASF) sur :

- les ouvriers de 5° à 8° stade des trois espèces européennes de Termites du genre *Reticulitermes*
- les récolteuses de 12 espèces de Fourmis en relation avec les Termites (compétitrices ou prédatrices).

Des insecticides commerciaux ont permis de calibrer la toxicité du géranyl-linalool sur les Termites. Un "screening" de toxicité des différents solvants organiques est réalisé sur chaque espèce d'insectes. L'évaluation de la toxicité est effectuée selon une technique déjà décrite (6,7).

RESULTATS.

- a) Dosage: les pins attaqués par les Termites contiennent en moyenne $10^{-7}\%$ de leur poids de géranyl-linalool. Les réservoirs de la glande frontale des *Reticulitermes* contiennent tous du géranyl-linalool avec les concentrations suivantes pour 1 soldat :
- entre 50 et 500 ng chez *R. santonensis* (entre 20 et 80 % de la quantité totale, moyenne \approx 300 ng) en Charente maritime;
 - entre 20 et 200 ng chez *R. (lucifugus) grassei* (entre 40 et 70 % de la quantité totale, moyenne = 100 ng) en Charente maritime et dans les Landes.

- entre 20 et 2000 ng chez *R. (lucifugus) grassei* (entre 80 et 99 % de la quantité totale, moyenne 1000 ng) dans le Périgord;
- entre 10 et 150 ng chez *R. (lucifugus) banyulensis* (entre 95 et 100 % de la quantité totale, moyenne = 100 ng) dans les Pyrénées orientales.

La quantité de sécrétion émise par un soldat en cas de comportement agressif est d'environ 1/10^è du volume total du réservoir.

b) Résistance des Insectes

Le tableau I montre que l'on peut classer la résistance des insectes en quatre groupes :

		DL50 par individu en nanogramme	DL50 pour 1 milli- gramme d'insecte en nanogramme	Statut vis à vis des Termites
A	- <i>Pheidole pallidula</i>	1,8 ± 0,2	7,2 ± 0,8	P. Rg-Rb
	- <i>Hypoponera eduardi</i>	3,1 ± 1	7,3 ± 2,5	P. Rs-Rg
B	- <i>Leptothorax lichtensten</i>	3,6 ± 0,6	5,9 ± 1	C - Rb
	- <i>Leptothorax racovitzae</i>	12,7 ± 3,4	18 ± 5	C - Rb
C	- <i>Leptothorax unifasciatus</i>	100 ± 15	160 ± 20	P. Rs. Rg
	- <i>Leptothorax nylanderii</i>	100 ± 15	180 ± 20	P. Rs. Rg
	- <i>Myrmica rugulosa</i>	580 ± 260	390 ± 170	P. Rs. Rg
	- <i>Aphaenogaster subterranea</i>	870 ± 360	360 ± 150	P. Rs. Rg. Rb
	- <i>Crematogaster scutellaris</i>	1600 ± 800	610 ± 270	P. Rb
	- <i>Monomorium sp.</i>	1700 ± 500	9500 ± 2800	P. Rs
D	- <i>Lasius emarginatus</i>	4900 ± 1700	3200 ± 1200	C. Rs. Rg
	- <i>Leptothorax parvulus</i>	5500 ± 2000	9400 ± 3000	P. Rs. Rg
	- <i>Reticulitermes grassei</i>	7400 ± 700	2700 ± 250	-
	- <i>Reticulitermes santonensis</i>	11000 ± 2000	4500 ± 800	-
	- <i>Reticulitermes banyulensis</i>	20000 ± 110	10600 ± 60	-

TABLEAU I

Doses létales 50 du Geranyl-linalool sur les Termites, leurs Fourmis prédatrices (P) et compétitrices (C) suivies de l'erreur standard

pour P>0,01

- R.s. = *Reticulitermes santonensis*
- R.g. = *Reticulitermes (lucifugus) grassei*
- R.b. = *Reticulitermes (lucifugus) banyulensis*.

Dans le premier groupe (A), les doses létales 50 sont comprises entre 1 et 3,5ng par individu. Il est composé de deux espèces de Fourmis prédatrices de Termites : *Pheidole pallidula* et *Hypoconera eduardi*.

Le second groupe (B) pour lequel les doses létales 50 sont comprises entre 3,5 et 13 ng par insecte est composé de compétiteurs de Termites.

Le troisième groupe (C) est constitué par des espèces prédatrices dont la résistance est supérieure(ou voisine) aux quantités de geranyl-linalool stockées dans le réservoir des soldats de Termites. Les doses létales 50 sont comprises entre 100 et 2000 ng

alors que les soldats émettent pour se défendre entre 1 et 200 ng. Le dernier groupe (D) est constitué d'espèces très résistantes au diterpène-alcool puisqu'il faut appliquer au minimum 1/300° et au maximum 1/100° de leur poids en toxine pour les tuer.

CONCLUSIONS - DISCUSSION -

Le géranyl-linalool est présent à la fois dans le bois attaqué par les Termites et dans les mixtures défensives émises par les soldats de Termites. Le géranyl-linalool secrété par les pins en bon état physiologique est répulsif à ces doses pour ces insectes (7). Mais il est, à des doses plus faibles, sans effet pour eux. Les Termites sont capables de détoxifier cette molécule. Elle a une activité toxique pour les Termites dix fois moins importante que la nicotine et le méthomyl et cent fois moins que le chlorpyrifos.

Les soldats de Termites en synthétisant ce diterpène-alcool l'utilisent comme insecticide naturel. Les prédateurs non spécialisés sont sensibles à cette toxine. Par contre, les prédateurs stricts des Termites (*Monomorium sp.* et *Leptothorax parvulus*) le détoxifient parfaitement. Les deux espèces de prédateurs très sensibles au géranyl-linalool (DL50 \approx 7ng/mg) utilisent des stratégies offensives leur permettant d'éviter un contact direct avec cet insecticide, en utilisant le raid comme technique d'attaque (les soldats et ouvriers de *Reticulitermes* sont alors submergés par le nombre) comme *Pheidole pallidula* ou bien le camouflage chimique, comme *Hypoconera eduardi* (6). Les soldats et les ouvriers de Termites ne les détectent alors pas comme des étrangers.

La variation géographique des quantités de géranyl-linalool émises par les soldats est assez bien corrélée avec la variation géographique des différents prédateurs. En effet, dans chaque zone environ 50 % des prédateurs ont une DL50 inférieure aux quantités du réservoir de la glande frontale des soldats de *Reticulitermes*. A la Coubre, 3 espèces prédatrices sur 7 ont des DL50 \leq 100 ng par individu; aux Eyzies de Tayac, 5 espèces prédatrices sur 6 ont des DL50 $<$ 1000 ng par individu; à Banyuls sur mer 2 espèces prédatrices sur 4 ont des DL50 $<$ 100 ng par individu. Mais il ne faut pas oublier que les soldats disposent d'une défense physique sous forme de mandibules et que l'efficacité du géranyl-linalool est considérablement augmentée en cas d'introduction directe dans l'hémolymphe des Fourmis.



Le géranyl-linalool

REFERENCES

1. R. BAKER, A.H. PARTON, et P.G. HOWSE, 1982. Identification of an acyclic diterpene alcohol in the defense secretion of soldier of *Reticulitermes lucifugus*. *Experientia* 38, 297-298.
2. F. BOHLMANN et A. SUWITA, 1979. Further phloroglucinol derivatives from *Helichrysum* species. *Phytochemistry* 18, 2046-2049.
3. F. BOHLMANN, C. ZDERO, R.M. KING et H. ROBINSON, 1982 a. Naturally occurring Terpene derivatives. Part 444-Sesquiterpenes, guaianolides and diterpenes from *Stevia nyriaderna*. *Phytochemistry* 21, 2021-2025.
4. F. BOHLMANN, C. ZDERO et A. MANIRUDDIN, 1982 b. New sesquiterpene lactones, geranyl-linalool derivatives and other constituents from *Geigeria* species. *Phytochemistry* 21, 1679-1691.
5. J.L. CLEMENT, R. HOWARD, M.S. BLUM et H. LLOYD, 1986. L'isolement spécifique des Termites du genre *Reticulitermes* (*Isoptera*) du Sud-est des Etats-Unis. Mise en évidence grâce à la chimie et au comportement d'une espèce jumelle de *R. virginicus* = *R. Malleti* sp. nov. et d'une semi-espèce de *R. flavipes*. *C.R. Acad. Sc. Paris*, 302 (2), 67-70.
6. M. LEMAIRE, 1985. Stratégies offensives des Fourmis vis à vis des Termites; mécanismes de défense des *Reticulitermes* européens. *Actes. Coll. Ins. Soc.*, 2, 229-234.
7. P. NAGNAN, 1985. Toxicité des substances secondaires des pins pour les *Reticulitermes* français. *Actes. Coll. Ins. Soc.*, 2, 327-331.
8. A.M. PARTON, P.E. HOWSE, R. BAKER et J.L. CLEMENT, 1981. Variation in the chemistry of the frontal gland secretion of european *Reticulitermes* species in "Biosystematics of social insects" P.E. HOWSE et J.L. CLEMENT editeurs. Academic Press.
9. E.N. SHMIDT et V.A. PENTOGAVA, 1977. Diterpenoïds from *Picea koraciensis*, *P. gletrui* & *P. excelsa* resins. *Khim. Phir. Soc dim.*, 5, 653-657.