



Préserver la santé des plantes avec des allomones végétales et des extraits botaniques : quelques clefs pour une phytoprotection agricole durable

Catherine Regnault-Roger

*Membre de l'Académie d'agriculture de France
Membre correspondant de l'Académie nationale de Pharmacie
Professeur des universités émérite*

Manuscrit révisé le 25 octobre 2016 - Publié le 20 novembre 2016

Résumé : *L'utilisation des produits phytosanitaires à base d'extraits botaniques est une approche très ancienne, qui s'inscrit dans une perspective historique. D'abord empirique, elle a bénéficié à la fin du XIX^e siècle des développements de la chimie pour l'analyse et la caractérisation des composés qui les constituent. Les progrès de la biochimie au début du XX^e siècle ont permis de mieux cerner les mécanismes d'action intervenant. Mais ce n'est qu'avec l'essor d'une discipline nouvelle, l'Écologie chimique, dans les années 1970 qu'a pu se rationaliser la compréhension des relations hôte-bioagresseur et de la communication entre espèces au moyen de médiateurs chimiques. Dialogue entre la chimie analytique et la biologie des organismes dans leurs aspects physiologiques et comportementaux, l'Écologie chimique donne des clefs non seulement sur la co-évolution des organismes, et plus globalement l'évolution des biocénoses dans leur environnement, mais également sur la conduite d'une protection des cultures qui s'inscrit dans la durabilité. Dans le cas présent, on se focalisera sur l'usage phytopharmaceutique de substances végétales et d'extraits botaniques. L'acquisition de la connaissance scientifique se révèle ainsi essentielle pour promouvoir une agro-écologie scientifique et technologique.*

Introduction

À l'heure où l'agro-écologie et les produits de biocontrôle pour la protection des plantes ont le vent en poupe, jouissant d'une forte volonté politique de soutien en France et dans le monde occidental, ainsi que de campagnes médiatiques intenses contre le « tout-chimique » et en faveur du « tout-naturel », il serait sans doute utile de mieux comprendre, dans une démarche scientifique, une des plus anciennes pratiques existant dans le domaine de la phytoprotection, celle de l'utilisation des extraits végétaux et substances botaniques contre les bioagresseurs des cultures.

La redécouverte de pratiques ancestrales revue à la lumière des avancées de la connaissance scientifique acquise au XX^e siècle a permis de mieux comprendre les phénomènes observés, quels étaient les composés du métabolisme végétal en action, leurs propriétés ou les relations entre les espèces (bioagresseur-hôte) qui étaient ainsi créées.

Les chercheurs de monde, tout particulièrement des pays en développement et des pays émergents se focalisent aujourd'hui sur la valorisation des flores endémiques et des pharmacopées traditionnelles pour en élargir les usages à la protection des plantes.

Nous nous proposons dans ce document de re-situer cette stratégie de biocontrôle des bioagresseurs des cultures dans le contexte de l'Écologie chimique qui n'est qu'une des multiples facettes de la compréhension des développements récents de la démarche agro-écologique, de dresser un bilan de son utilisation dans son évolution historique et d'envisager les perspectives qui se dégagent aujourd'hui pour cette approche de bioprotection des cultures.

Glossaire

Allélopathie : relation de plante à plante par le biais de composés chimiques libérés dans l'environnement.

Allomone : substance chimique produite par un être vivant et qui interagit avec un autre être vivant d'une espèce différente en étant favorable à l'émetteur.

Biocénose : ensemble d'êtres vivants de toutes espèces, végétales, microbiennes et animales, en interaction les uns avec les autres et avec le milieu dans un espace défini (biotope). Un biotope et une biocénose forment un écosystème.

Composé sémiochimique : substance chimique émise par une plante ou un animal dans l'environnement et qui permet la communication entre les êtres vivants.

DL₅₀ : la dose létale médiane est indicateur quantitatif de la toxicité d'une substance.

Eliciteur : stimulateur des défenses naturelles des plantes.

Extemporaneément : produite sur l'instant, sans anticipation (pharmacie).

Hémisynthèse : synthèse chimique d'une molécule réalisée à partir de composés naturels possédant déjà une partie de la molécule à laquelle on veut aboutir.

Kairomone : substance chimique produite par un être vivant et qui interagit avec un autre être vivant d'une espèce différente en étant favorable au receveur.

Pessière : plantation ou forêt naturelle peuplée d'épicéas.

Taxonomique : relatif à la classification.

1. Les extraits botaniques : une longue histoire, aussi ancienne que l'humanité

1.1. Dès la Haute antiquité

L'histoire de l'humanité est associée à l'utilisation des plantes ou d'extraits de plantes pour leurs effets bienfaisants ou nocifs, comme remède pour soigner les hommes, les animaux et les plantes. La plus vieille pharmacopée du monde, une tablette sumérienne gravée en écriture cunéiforme au cours du III^e millénaire avant J.C., mentionne ainsi l'usage thérapeutique d'extraits végétaux (Fabre et Dilleman, 1971). Plusieurs textes antiques, chinois, romains, grecs et indiens, comme par exemple le Veda, un ensemble de textes sacrés en sanscrit archaïque datant de plus de 4 000 ans, mentionnent le rôle des plantes comme le margousier (*Azadirachta indica*), l'if (*Taxus baccata*) ou l'héllébore (*Veratrum* spp) dans la protection phytosani-

taire et la lutte contre les ravageurs des cultures (Philogène *et al.*, 2008). Il est plus difficile de dater leur utilisation dans les civilisations de tradition orale, par exemple africaine ou amazonienne, mais les explorateurs ont pu constater que les extraits de plantes ont joué un rôle important pour la préservation des denrées stockées dans les greniers traditionnels.

1.2. A l'Époque moderne

Plus près de nous, au XVIII^e siècle, la Gazette d'agriculture en 1760 conseille l'utilisation des extraits de plantes « *pour lutter contre les calandres des greniers* » et Parmentier indique qu'il faut faire des décoctions dont on utilisera « *la liqueur exprimée avec une éponge ou un plumasseau* » afin d'obtenir un résultat « *plus prompt et plus marqué* » pour débarrasser l'hôtel des Invalides de Paris¹ de ses punaises (Balachowsky, 1951).

Mais il faut attendre le XIX^e siècle pour que la conjugaison des pratiques empiriques et des observations scientifiques, ainsi que les progrès de la chimie analytique, conduisent au développement d'une première génération d'extraits végétaux pour le contrôle de ravageurs des cultures. A cette époque, trois composés étaient largement utilisés comme produits insecticides : outre la nicotine du tabac (*Nicotiana tabacum*), le pyrèthre (extrait de plantes du

¹ Créé en 1670 par le roi Louis XIV pour accueillir les invalides de ses armées.

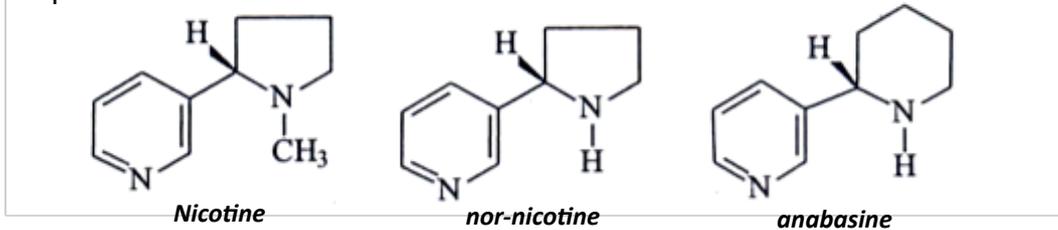
genre *Chrysanthemum* spp.) et la roténone (extraite d'une Papilionacée d'Amérique, *Lonchocarpus nicou*, et du Japon *Derris elliptica*). D'autres composés extraits de plantes tropicales du genre *Cassia* stp. (quassine) ou du genre *Ryana* stp. (ryanodine) ont également été utilisés mais avec des succès moins marqués (voir encart 1).

Encart 1 : Les premiers bioinsecticides végétaux historiques

1. nicotine et alcaloïdes :

La *nicotine* est une des premières molécules utilisées comme insecticide végétal. Dès 1690, des extraits aqueux de tabac étaient utilisés contre les insectes piqueurs-suceurs des plantes vivrières. Volatil, c'est un insecticide actif par inhalation. Sa stabilisation sous forme de sels (sulfate, oléate ou stéarate) augmente son activité insecticide par ingestion. Toutefois la nicotine se révèle également très toxique pour les mammifères et les hommes (inhalation et contact), ce qui a limité son emploi comme produit phytosanitaire. Au niveau écotoxicologique, elle est toxique pour les oiseaux. Elle n'est plus commercialisée en France.

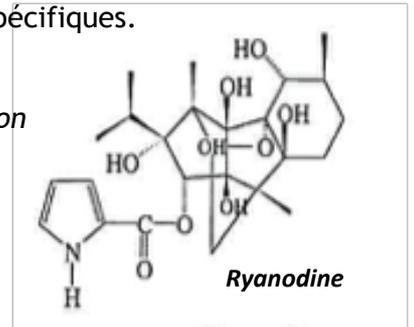
Deux isomères de la nicotine : l'*anabasine*, extraite pour la première fois d'une famille de Chénopodiacées de la mer Caspienne, et la *nor-nicotine*, alcaloïde extraite de la Solanacée *Duboisia hopwoodi*, ont été vendues en Europe et en Amérique sous le nom de "nicotine russe".



Autres extraits végétaux alcaloïdiques : encore parfois employés par dans certains pays du Sud par des agriculteurs qui les utilisent empiriquement de longue date, ou par l'agriculture biologique, souvent de manière marginale. Certains sont associés à des insecticides de synthèse pour des usages spécifiques.

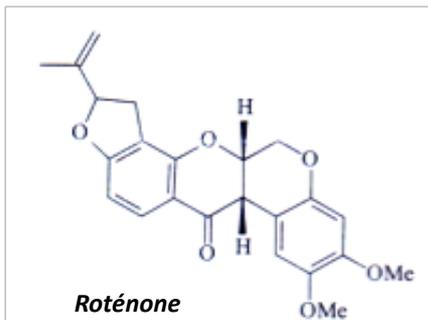
Les plus marquants sont :

- *sabadille* (sabadilla) et la *vératre*, extraites des Liliacées *Schoenocaulon officinale* (Mexique, Vénézuéla) et *Veratrum album* (Balkans) ;
- *ryania* : ryanodine extraits d'une autre Liliacée, *Ryania speciosa* ;
- *quassia* : extraits de *Quassia amara* (Surinam), et *Picrasma exelca* (Jamaïque)



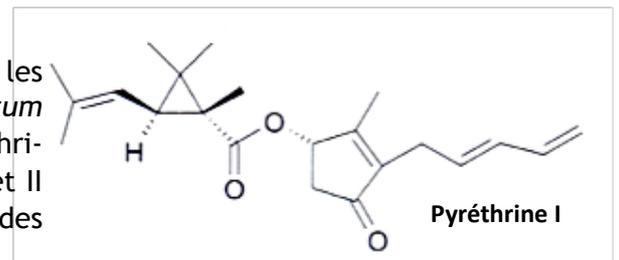
2. roténone et les roténoïdes

La *roténone* est un des plus anciens insecticides utilisés de par le monde, extraite de *Lonchocarpus nicou* (Amériques) et *Derris elliptica* (Asie). La roténone seule n'est pas toxique pour les abeilles qui sont très sensibles à son association avec le pyrèthre. Toxique pour les vertébrés à sang froid : batraciens, poissons, reptiles. Chez l'Homme, elle joue un rôle dans l'apparition de la maladie de Parkinson et a été interdite récemment (2009-2011) pour cette raison dans l'Union européenne.



3. Le pyrèthre

Extrait de plantes appartenant à la famille des Astéracées les chrysanthèmes (*Chrysanthemum* spp. ou *Pyrethrum* spp. ou *Tanacetum* spp.), le pyrèthre est, en réalité, un mélange de six esters (pyréthrine I et II, cinérine I et II, et jasmoline I et II). Les pyréthrines I et II sont les plus abondantes et les plus toxiques (71%), suivies des cinérines (21%) et des jasmolines (7%).



Déjà largement utilisé avant la Seconde Guerre Mondiale, le pyrèthre provient aujourd'hui principalement du Kenya, de la Tanzanie et de l'Equateur et c'est l'insecticide végétal le plus utilisé au monde.

Il manifeste une toxicité pour des espèces non cibles (abeilles et poissons) mais sa grande instabilité à la lumière, à l'air et à l'humidité, réduit considérablement les risques liés à son utilisation. On l'utilise dans les vergers (pommiers, poiriers) et les cultures légumières (choux), ainsi que pour des cultures ornementales. On peut le retrouver formulé avec le synergiste, le pipéronyl butoxide, ou associé dans des spécialités avec des pyréthrinoïdes de synthèse ou avec des micro-organismes *Bacillus thuringiensis*.

Les approvisionnements nécessitaient de longs transports (par exemple une large quantité du pyrèthre utilisé aux États-Unis venait du Japon) suscitant des apports irréguliers ou l'arrivée de cargaisons en mauvais état. Les conditions de stockage étaient hétérogènes sans parler de procédés d'extraction rudimentaires et fluctuants (Regnault-Roger, 2014). En outre, ces molécules ont révélé, plus ou moins rapidement, des effets délétères pour l'être humain neurotoxiques (nicotine) ou neuro-dégénératifs (roténone) ou encore une instabilité à la lumière (pyrèthre).

1.3. Au XX^{ème} siècle : déclin puis renouveau

C'est pourquoi à l'issue de la Seconde Guerre Mondiale, au cours de laquelle le DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane) avait été employé avec succès contre les insectes vecteurs de maladies, notamment du typhus au cours de la campagne d'Italie (1943) des armées Alliées, les pesticides organiques de synthèse supplantèrent les molécules extraites des végétaux. Ils étaient plus efficaces, d'un emploi plus facile et plus sûr et relativement bon marché.

Contrairement aux idées reçues, les pesticides de synthèse n'ont pas inondé tout de suite le marché car tout simplement le nombre des spécialités phytopharmaceutiques disponibles était restreint. Le *Guide pratique de reconnaissance des parasites des cultures avec les moyens de les combattre* (Esso Standard 1952) fait état de nombreuses maladies ou ravageurs des cultures pour lesquels il n'y avait aucune solution, si ce n'est détruire le végétal. En cette période de reconstruction des économies de l'après-guerre, on était finalement assez démuni pour lutter contre les nuisibles. En 1966, *Le Guide pratique de défense des cultures* publié par l'ACTA (Association de Coordination Technique Agricole) mentionne 200 substances actives disponibles avec un rythme de commercialisation de 5 nouvelles substances par an. Les substances actives de cette époque sont des organochlorés, des organophosphorés, des dérivés du fluor et de l'arsenic dont les profils toxicologiques et écotoxicologiques étaient mal connus et maîtrisés. Ce qui a permis à Rachel Carson (1962) d'écrire son livre *Silent Spring* qui allait connaître un succès mondial, amorçant le début d'une défiance envers les pesticides de synthèse. En effet, faute de recul, des effets non intentionnels insoupçonnés au départ se sont manifestés, liés à une faible dégradabilité dans les milieux et par conséquent une longue rémanence environnementale des organochlorés. Cette persistance qui entraîne une bioaccumulation notamment dans les organismes aquatiques, ou encore une bioamplification dans la chaîne trophique peut conduire à une baisse de la reproduction de certains oiseaux piscivores comme le grèbe élégant (*Aechmophorus occidentalis*), ou le faucon pèlerin (*Falco peregrinus*), un prédateur au sommet de la chaîne trophique. Les coquilles de ces oiseaux prédateurs (faucons, pélicans, cormorans, aigles, mouettes) étaient devenues plus minces, ce qui diminuait leurs chances d'arriver au stade de l'éclosion. En cause une inhibition de l'enzyme Calcium Ca^{2+} ATPase chez des oiseaux exposés à certains pesticides organochlorés (Regnault-Roger, 2014).

Ces effets délétères ainsi qu'une utilisation mal maîtrisée de ces produits ont suscité un regain d'intérêt pour des stratégies phytosanitaires alternatives aux pesticides de synthèse, parmi lesquelles les extraits végétaux.

Cependant, bien que marginaux par rapport aux efforts consacrés à la recherche et au développement de nouvelles molécules organiques de synthèse, les travaux sur les extraits et molécules végétales s'étaient poursuivis tout au long de la seconde moitié du XX^{ème} siècle pour en améliorer l'efficacité ou la stabilité, et pour découvrir de nouvelles molécules ou de

nouvelles sources de molécules. Un des succès de ces recherches a abouti dans les années 1970 à la commercialisation d'une nouvelle famille d'insecticides, les pyréthriinoïdes, qui sont considérés à juste titre comme des pesticides de synthèse bien que le point de départ de cette famille chimique soit le pyrèthre, extrait végétal de chrysanthèmes. Ce qui a permis des campagnes de marketing les auréolant d'une étiquette de produits « verts ».

1.4. Aujourd'hui

Dans les années 80, la recherche d'extraits végétaux ou de molécules phytopharmaceutiques d'origine botanique s'est par conséquent intensifiée en s'orientant dans deux directions :

- trouver de nouvelles ressources végétales à partir de la valorisation des savoir-faire traditionnels et empiriques, ou faire de la prospection systématique des essences rares des forêts tropicales primaires ou peu exploitées. Le genre *Swietenia* spp. (acajou) fait actuellement l'objet d'intenses recherches, les écorces de ces arbres, leurs feuilles et leurs fruits recélant des composés ayant des effets anti-appétents ou régulateurs de croissance contre plusieurs ravageurs (Arnason *et al.*, 2008 ; Krisnawati *et al.*, 2011).
- explorer et diversifier les usages des plantes et extraits déjà identifiés pour une activité antiparasitaire. Par exemple, de nombreuses huiles essentielles sont connues pour leurs propriétés insecticides (Regnault-Roger, 1997). Elles possèdent également des propriétés nématocides (Djian-Caporalino *et al.*, 2008).

Aux composés historiques du début du XX^{ème} siècle, s'ajoutent d'autres extraits végétaux d'une utilisation plus récente. Parmi les plus en vue actuellement :

- **le neem** extrait du margousier (*Azadirachta indica*), une plante millénaire utilisée en Inde et redécouverte avec les travaux de Schmutterer en 1959. Les extraits de neem sont en fait un mélange de plus d'une centaine de composés limonoïdes parmi lesquels les azadirachtines, salanines et nimbines et leurs analogues. Tous ces composés ne présentent d'ailleurs pas le même type d'activités : les salanines et nimbines sont des antiappétents, les azadirachtines sont les seuls composés à développer une activité significative comme inhibiteurs de croissance. En effet les mues de l'insecte ne peuvent plus se produire normalement. Les azadirachtines furent longtemps considérées comme des bioinsecticides végétaux idéaux en raison de leur non-toxicité pour les mammifères et les espèces non-cibles et du peu de persistance dans l'environnement. Mais aujourd'hui les propriétés bien connues du neem comme perturbateur endocrinien (il est utilisé comme contraceptif en Inde pour diminuer la fertilité masculine) interpellent sur son utilisation comme bioinsecticide.
- **les huiles essentielles et végétales.** On retrouve les *huiles essentielles* dans 17 500 espèces aromatiques appartenant à un nombre limité de familles (Myrtacées, Lauracées, Lamiacées, Astéracées) qui poussent aussi bien en climat tropical que tempéré. La sauge (*Salvia officinalis* L.) en est un exemple (**figure 1**). Les huiles essentielles se distinguent des autres huiles végétales par leur volatilité (elles sont constituées majoritairement de terpénoïdes légers). La composition chimique des huiles essentielles est éminemment variable en raison de facteurs génétiques, physiologiques, pédologiques et climatiques et aussi analytiques (selon le choix et les performances des techniques adoptées). Malgré cette hétérogénéité de leur composition chimique, les huiles essentielles ont des propriétés marquées qui les ont fait utiliser de longue date en pharmacie (aromathérapie), en parfumerie (cosmétique), dans l'industrie agro-alimentaire (aromatisant), dans l'industrie chimique (produits d'hémisynthèse)

et plus récemment comme biopesticides. La diversité de la composition chimique des huiles essentielles leur donne une large palette de propriétés neurotoxiques, répulsives, anti-appétentes sur les insectes (Regnault-Roger, 2008). Elles connaissent un grand succès commercial aux États-Unis, et l'autorisation récente de plusieurs d'entre elles au niveau communautaire ouvre la porte à un développement dans l'Union européenne (cf section 6.8.).



Figure 1 : Sauge (*Salvia officinalis* L.), Lamiacées, source d'huile essentielle aux propriétés insecticides (Regnault-Roger, 2008), photo CRR.

Les huiles végétales non volatiles ont été utilisées très tôt dans la lutte contre les insectes sous forme d'émulsions. Ce sont à la fois des insecticides de contact qui agissent par leurs propriétés physiques et chimiques, des adjuvants pour des molécules liposolubles, et dans certains cas, des synergistes. L'utilisation des huiles végétales au cours des années 1920 n'avait pas rencontré de succès notamment en raison de leurs effets secondaires (Regnault-Roger, 2005). Aujourd'hui, ces huiles connaissent un regain d'intérêt car on considère qu'en raison de leur faible toxicité et de leur rapide décomposition, elles sont sans effets non intentionnels sur l'environnement. L'huile de colza est commercialisée comme insecticide pour le contrôle de phytoravageurs du maïs, des vergers, des cultures légumières, des plantes d'ornement et d'intérieur, et l'huile de jojoba comme insecticide contre *Bemisia* spp. et *Trialeurodes vaporariorum*, ou comme fongicide contre des mildious.

L'utilisation de ces substances végétales s'inscrit aujourd'hui dans le cadre de la Loi d'Avenir pour l'agriculture de 2014 (JORF, 2014) qui définit ainsi les produits de biocontrôle : « des agents et produits utilisant des mécanismes naturels dans le cadre de la lutte intégrée contre les ennemis des cultures ». Ils sont classés en quatre grandes catégories : « les macroorganismes, les produits phytopharmaceutiques comprenant des microorganismes, des médiateurs chimiques comme les phéromones et les kairomones, et des substances naturelles d'origine végétale, animale ou minérale ». Plus de 60 % des produits classés dans cette catégorie des produits naturels de biocontrôle sont des extraits végétaux et des composés dérivés des plantes. Ce qui démontre leur importance.

Mais avant de dresser plus avant un bilan de l'emploi de cette approche phytosanitaire et ses perspectives, il faut comprendre dans quelle logique agro-écologique elle s'inscrit.

2. Écologie chimique, médiateurs chimiques et composés sémi chimiques

Les progrès de la chimie analytique dans l'analyse et la détection des molécules, ainsi que ceux de l'imagerie cellulaire, ont permis de mieux comprendre la destination et le rôle de nombreuses molécules (évaluées à plus de 200 000) du métabolisme secondaire chez les végétaux. En particulier un certain nombre de composés, dont on connaît mal le rôle dans le fonctionnement physiologique de la plante et qu'on a même qualifié de déchets (*waste products*) jusque dans les années 1970 (Hartmann, 2007), et qui se sont révélés être des médiateurs chimiques impliqués dans les relations entre les individus d'une même espèce ou d'espèces différentes.

C'est en 1970 que Sondheimer et Simeone (1970), puis Harborne (1972), dans deux ouvrages majeurs (respectivement *Chemical ecology* et *Phytochemical ecology*), posaient les fondements d'une nouvelle discipline, l'Écologie chimique qui étudie les relations entre les espèces et les organismes au sein d'une même espèce à travers des signaux et des médiateurs chimiques. A la même époque, Whittaker (1970) constatait qu'il existe des composés chimiques synthétisés par des organismes qui affectent la physiologie ou le comportement d'autres organismes sans impliquer de phénomènes nutritionnels. Il avance la notion de médiateur chimique et avec Feeny définit le concept de composés sémi chimiques impliqués dans les relations interspécifiques et intraspécifiques (Whittaker et Feeny, 1971). Ces deux auteurs s'appuient pour avancer cette idée pionnière sur les travaux de Karlson et Lüscher (1959), qui créèrent le concept de phéromone en observant le contrôle chimique des castes chez les termites, et sur les résultats obtenus par Whittaker sur les plantes supérieures.

Ils considèrent qu'il y a deux sortes de composés sémi chimiques : (1) les phéromones qui régissent les relations intraspécifiques (au sein d'une même espèce) et (2) les molécules allélochimiques (*allelochemicals*) qui interviennent dans les relations entre espèces différentes. De même que les phéromones furent rangées selon leurs effets (phéromones sexuelles, d'agrégation etc.), les molécules allélochimiques furent classées en deux grandes catégories, les allomones (qui bénéficient à l'organisme émetteur, par exemple des molécules répulsives contre des prédateurs) et les kairomones qui bénéficient à l'organisme receveur (par exemple un signal attractif de plante pour des insectes pollinisateurs ou des prédateurs) (figure 2).

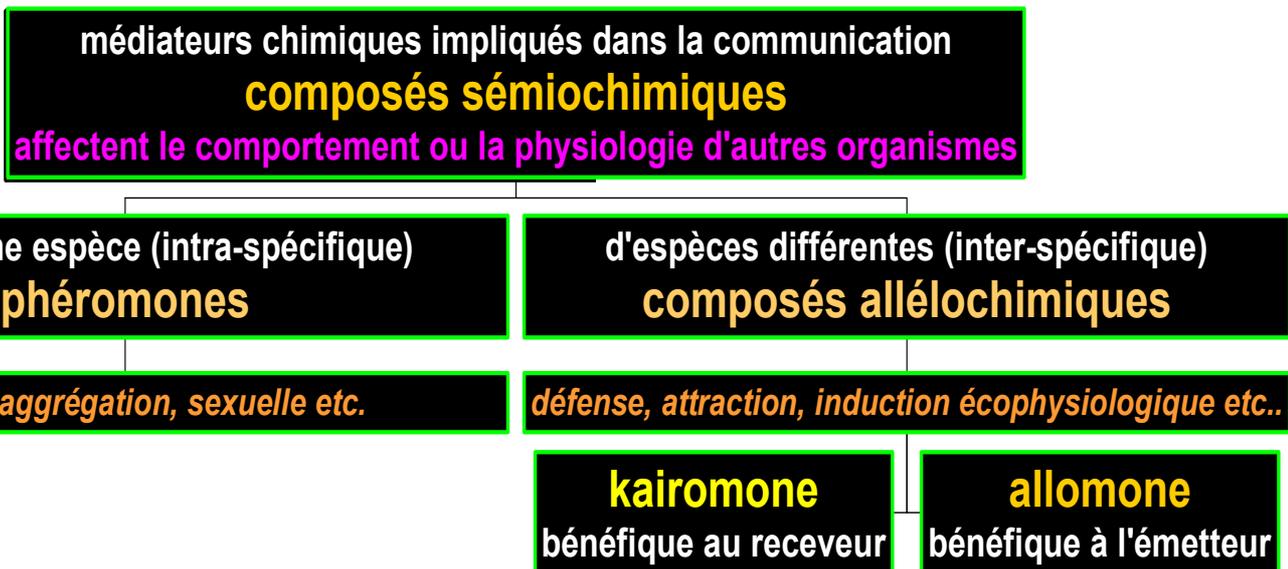


Figure 2 : définition des composés sémi chimiques

L'étude des composés sémiochimiques permet aujourd'hui de mieux comprendre le comportement et la co-évolution des organismes. Comme tous les organismes vivants, les plantes n'ont pu survivre, au cours de l'évolution, qu'en acquérant des capacités qui leur permettent de se défendre et de se reproduire. Ancrées sur un territoire, elles ont mis en œuvre, plus que les animaux, un métabolisme secondaire très étoffé et diversifié, synthétisant un grand nombre de composés de défense.

Et c'est très tôt, après ces travaux princeps des années 1970, que le potentiel phytopharmaceutique des composés sémiochimiques fut exploré par la mise au point de méthodes de contrôle basés sur les propriétés de ces molécules, que ce soit les phéromones ou les molécules allélochimiques volatiles et non volatiles issues du métabolisme secondaire des plantes et jouant un rôle dans les relations chimiques interspécifiques. En effet, on estime que cette approche phytosanitaire présente moins de risques pour l'environnement, puisqu'elle met en jeu des molécules issues de la co-évolution des espèces, donc intégrées dans des processus chimiques naturels.

L'approche sémiochimique basée sur l'emploi des phéromones d'insectes (en fait des molécules de synthèse mimant le bouquet phéromonal car les quantités de phéromones qui peuvent être extraites des insectes sont insuffisantes) a fait l'objet très tôt de nombreux travaux et des développements industriels avec les succès que l'on connaît aujourd'hui, notamment dans le vignoble du Valais et du canton de Vaud (Suisse) et de la Champagne (France) (Regnault-Roger, 2014). C'est peut-être pour cette raison que l'industrie des produits de protection des plantes a tendance à ne classer sous le vocable de lutte ou composés sémiochimiques que l'usage des phéromones. C'est toutefois un abus sémantique puisque les molécules contenues dans les extraits végétaux sont aussi des composés sémiochimiques si elles interviennent dans la médiation chimique inter- et intra-spécifique. C'est d'ailleurs la position de l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economique) qui indique que les composés sémiochimiques sont des «*composés chimiques émis par des plantes, des animaux et d'autres organismes, ou des analogues synthétiques de ces substances, qui provoquent une réponse physiologique ou comportementale d'individus d'une même ou d'autres espèces* ». S'appuyant sur cette définition, le *Pesticide Safety Directorate*, un organe exécutif dépendant du Ministère de l'Agriculture, des Pêches et de l'Alimentation du Royaume-Uni, mentionne comme composés sémiochimiques les kairomones, les allomones, les extraits de plantes ayant des effets anti-appétents ou antinutritionnels, des composés volatils de plantes aux effets répulsifs ou dissuasifs, ainsi que des huiles naturelles présentant ces mêmes effets (Jones, 2002).

3. Les allomones végétales possèdent un large éventail d'activités

La défense des plantes contre leurs bioagresseurs met en jeu des allomones. Elles agissent sur une large diversité d'espèces : insectes, qui ont fait l'objet de très nombreuses recherches, mais aussi nématodes, micro-organismes phytopathogènes (champignons et bactéries), ainsi que les plantes d'autres espèces.

Les allomones développent plusieurs stratégies envers les ravageurs pour affecter leur potentiel biotique en :

- les repoussant ou les empêchant de prendre de la nourriture avec des substances répulsives ou irritantes qui limitent le contact;
- donnant un goût désagréable à la prise alimentaire (astringence par exemple) ;
- perturbant leur système physiologique digestif (composés antiappétents, phagorépresseurs, antinutritionnels), ou neurologique (toxines).

Elles interviennent ainsi de manière très active contre les invasions de micro-organismes et sont impliquées dans différents mécanismes cellulaires. On distingue :

- les allomones qui possèdent des caractéristiques structurales permettant aux plantes d'opposer une barrière physico-chimique freinant l'installation ou la progression du parasite. Ces molécules interviennent dans la modification des parois qui établissent une barrière mécanique à la diffusion parasitaire et à leurs toxines ou réalisent, en formant des dépôts, une encapsulation complète des structures du parasite.
- les allomones dont la synthèse est induite en réponse à un stress biotique (agent pathogène) ou abiotique (irradiation...). Produites extemporanément par une cascade de réponses génétiques et métaboliques mise en œuvre lors de la perception du signal de l'agression, elles sont appelées *phytoalexines*. Leur caractère inductible les distingue des molécules toxiques constitutives. La structure chimique des phytoalexines est très diversifiée et varie d'une famille végétale à l'autre, mais beaucoup de familles botaniques produisent des phytoalexines de la même classe chimique, ce qui leur donne une caractéristique taxonomique (Kuc, 1995).

L'identification du rôle de ces molécules dans les mécanismes de résistance des végétaux, notamment la stimulation des défenses naturelles des plantes (Pajot et Regnault-Roger, 2008), suscitent actuellement de nombreuses recherches pour une production maîtrisée des moyens de défense des plantes.

Les allomones sont impliquées également dans les relations de plante à plante : c'est l'allélopathie que Rice en 1984 définit ainsi : « *un effet positif ou négatif, direct ou indirect, d'un végétal - y compris les micro-organismes- sur un autre, par le biais de composés chimiques libérés dans l'environnement* » (Chapuiso *et al.*, 2008a). Selon ces auteurs, les premières observations empiriques datent de l'Antiquité puisque Pline l'Ancien signale dans son oeuvre *Naturalis historia* que le couvert des noyers (*Juglans nigra*) se caractérise par une absence quasi systématique de végétation, indiquant qu'elle pouvait résulter d'une influence inhibitrice sur les plantes environnantes. Les effets allélopathiques résultent de la libération par la plante de molécules présentes dans tous les tissus et les racines des plantes par le biais de composés volatils, ou d'exsudats racinaires ou résultant de la décomposition de résidus végétaux dans le sol, et qui exercent sur les plantes du voisinage un effet inhibiteur : le végétal défend son territoire contre d'autres espèces concurrentes en terme d'accès aux éléments nutritifs du sol et de l'eau. Ainsi, les premières inhibitions qui ont été mises en évidence expérimentalement concernent la germination ou la croissance de semences » (Chapuiso *et al.*, 2008a).

4. Nature chimique des allomones végétales

Les allomones végétales sont, dans leur grande majorité, synthétisées dans le métabolisme secondaire des plantes à travers les voies du shikimate, du mévalonate, de l'acétate et des acides aminés. La complexité de ce métabolisme est à l'origine d'un grand nombre de molécules – estimé à plus 500 000, dont seulement 5% auraient été caractérisées – qui a permis de leur attribuer une valeur taxonomique et phylogénétique (Regnault-Roger et Philogène, 2008). Elles appartiennent, de fait, à un nombre limité de familles chimiques :

- les phénylpropanoïdes et substances phénoliques;
- les terpénoïdes et stéroïdes;
- les alcaloïdes et composés azotés.

Harborne (1988) a fait une estimation de l'importance de chacun de ces groupes : les alcaloïdes sont en tête suivi des flavonoïdes puis de divers terpénoïdes (figure 3).

Ces molécules sont impliquées dans de très nombreuses relations interspécifiques de protection de la plante ainsi que le soulignent les exemples suivants.

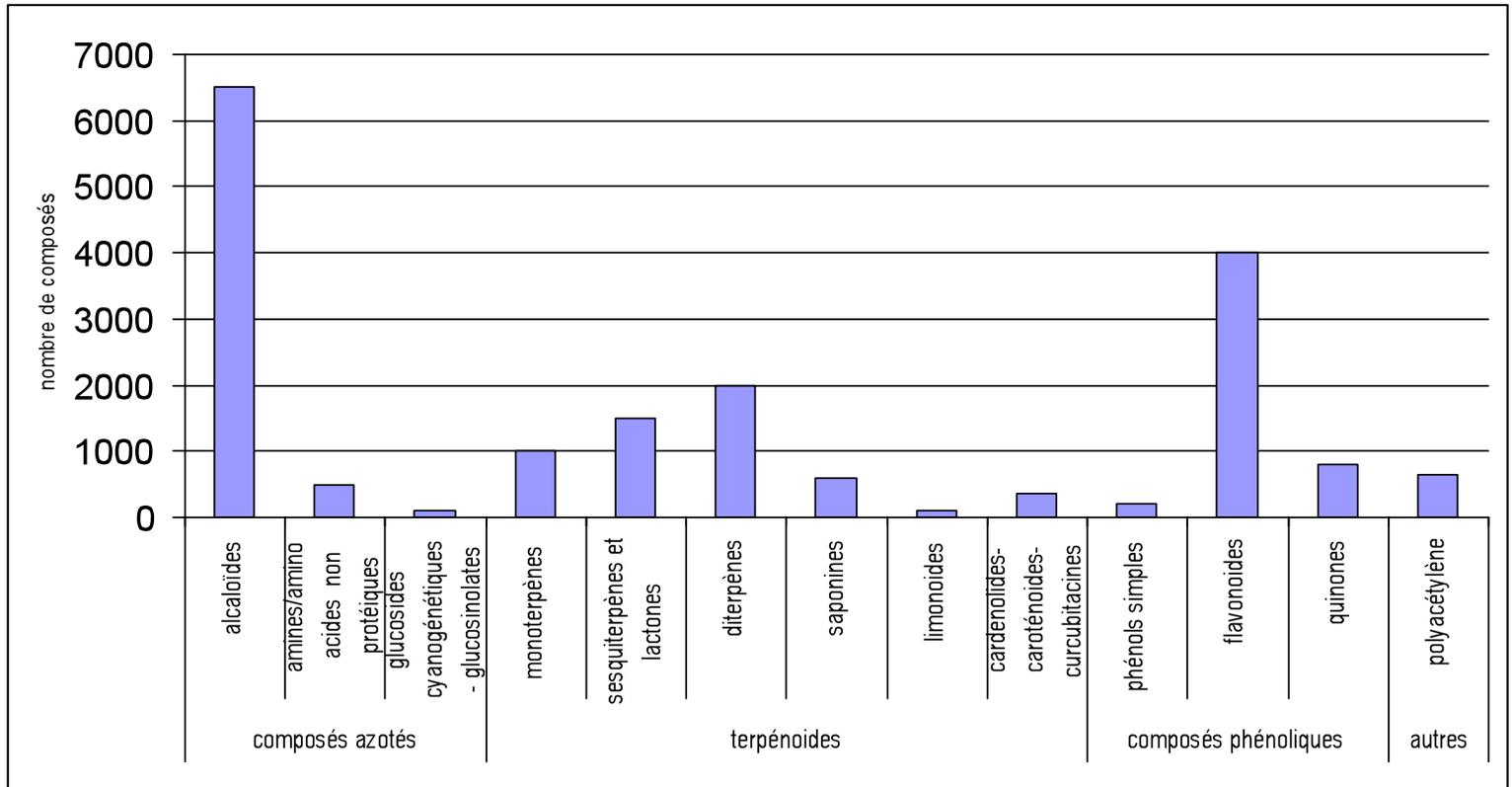


Figure 3 : Importance des différentes familles chimiques des composés alléochimiques végétaux (selon Harborne, 1988) publiée dans C.REGNAULT-ROGER (2005) (reproduite avec aimable autorisation de l'auteur).

4.1. Les alcaloïdes et composés azotés

C'est le groupe le plus important tant par le nombre que la diversité de ses activités pharmacologiques.

Selon Bruneton (1999), phytochimiste : « *il n'existe pas de définition simple et précise des alcaloïdes, et il est parfois difficile de situer les frontières qui séparent les alcaloïdes des autres métabolites azotés naturels* ».

Bien que structuralement hétérogène, on distingue les alcaloïdes « vrais » et les pseudo-alcaloïdes :

- les *alcaloïdes vrais* sont biosynthétisés à partir d'un acide aminé (ornithine, lysine, phénylalanine, tyrosine, tryptophane ou acide aspartique) pour donner par exemple l'atropine, la cocaïne ou la sé-nécionine, ou encore l'éphédrine, la morphine, la curarine, la nicotine ou l'anabasine.

- les "*pseudo-alcaloïdes*", qui possèdent tous les propriétés des alcaloïdes vrais, mais ne sont pas issus d'un acide aminé. Parmi eux, les alcaloïdes terpéniques parmi lesquels l'aconitine, la solanine, la tomatine, la vératramine, ou encore les "proto-alcaloïdes" qui sont des amines simples dont l'azote n'est pas inclus dans un hétérocycle comme la mescaline.

Les alcaloïdes sont particulièrement abondants chez les Solanacées, Légumineuses et Papavéracées.

Même si leur fonction dans les végétaux n'est pas toujours bien cernée, on a utilisé très tôt leurs propriétés pharmacologiques, toxiques ou paralysantes. La toxicité de la coniine, un des principaux alcaloïdes de la cigüe, *Conium maculatum*, a provoqué la mort de Socrate, comme l'atteste la description des symptômes rapportés par Platon que présenta le philosophe avant sa mort. Les alcaloïdes ont figuré par la suite en bonne place dans toutes les pharmacopées du monde.

Cette toxicité s'exerce aussi sur les bioagresseurs des cultures. La tomatine, alcaloïde majeur de la tomate, ou la démissine extraite de *Solanum demissum* sont des répulsifs puissants pour le doryphore, *Leptinotarsa decemlineata*. Les exsudats racinaires de la pervenche de Madagascar *Cantharanthus roseus* contiennent de la serpentine, et ceux d'*Eclipta alba* de l'écliptine ; ils tuent les larves (larvicides) de *Meloidogyne incognita* (Djian-Caporalino *et al.*, 2008). La colchicine, l'aconitine ou la delphinine causent la mort rapide des insectes. C'est pourquoi toute une gamme d'insecticides végétaux à base de dérivés de l'acide nicotinique (nicotine, nor nicotine, anabasine), ou des mélanges d'alcaloïdes (ryadonine, vératrine, quassine), sous formes d'extraits végétaux, a été commercialisée au cours de la première partie du XX^{ème} siècle (Regnault-Roger et Philogène, 2008).

D'autres **composés azotés** se révèlent insecticides, notamment les acides aminés soufrés dérivant principalement de la cystéine et abondants dans les *Allium*, et les glucosinolates qui possèdent tous le même squelette chimique mais divergent par la chaîne latérale. Les glucosinolates sont abondants chez les Crucifères et on en dénombre plus d'une centaine (Auger *et al.*, 2008).

Ils exercent leur activité biopesticide sur un large éventail d'organismes vivants. À titre d'exemples, des effets toxiques ont été observés chez le moustique *Culex pipiens* ou le coléoptère *Callosobruchus maculatus*. Le glucosinolate sinigrine se révèle anti-appétent pour des pucerons comme *Aphis fabae*, mais toxique pour les larves du lépidoptère *Papilio polyxenes*. Une activité acaricide est observée à l'encontre de *Tetranychus urticae*. Chez les nématodes, *Meloidogyne incognita* est la cible privilégiée (Djian-Caporalino *et al.*, 2008). Des effets sur les microorganismes phytopathogènes sont notés : effet bactéricide sur *Pseudomonas solanacearum*, limitant ainsi la flétrissure de la tomate, ou encore un effet fongicide d'isothiocyanates envers les champignons *Fusarium oxysporum*, *Aphanomyces euteiches*, *Botrytis allii* ou *Verticillium dahliae* (Regnault-Roger, 2005). Ils se révèlent également prometteurs dans la biofumigation des sols (Auger *et al.*, 2008).

4.2. Phénylpropanoïdes et substances phénoliques

Les substances phénoliques ont en commun de posséder un groupement phénol et comprennent plusieurs familles chimiques.

Les **flavonoïdes**, les plus nombreux, parmi lesquels les catéchines, flavones, isoflavonoïdes ou les tanins, sont des substances répulsives, antiappétentes, inhibitrices de la digestion ou de la reproduction. Ainsi, le puceron *Schizaphis graminum*, élevé en présence de flavonoïdes présente une fécondité limitée, et sa progéniture est moins viable (Streblor, 1989). La flavone lutéoline 7-glucoside et l'acide rosmarinique (un acide cinnamique) provoquent une perturbation du comportement du coléoptère, *Acanthoscelides obtectus*, en inhibant sa motricité avant de provoquer sa mort (Regnault-Roger *et al.*, 2004).

Les **quinones**, en particulier les benzoquinones, possèdent des propriétés répulsives ou urticantes qui éloignent les phytoravageurs ou empêchent la prise alimentaire. Mais cet effet peut être sélectif. Le cas d'école est la juglone, une naphthoquinone produite par le noyer *Carya ovata*, qui est un dissuadant pour le scolyte *Scolytus multistriatus* mais pas pour l'espèce *Scolytus quadrispinosus*. Les exsudats phénoliques associés à des quinones et à des monoterpènes, comme le limonène, forment un réseau qui se transforme en un revêtement résineux toxique, dur ou gluant, qui protège le peuplier, *Populus deltoïdes*, contre plusieurs espèces de pucerons, ou les pins (*Pinus spp.*) contre différents scolytes (Streblér, 1989).

D'autres polyphénols, comme l'acide férulique, participent à un réseau moléculaire sous forme de dimères présents dans la paroi des grains de maïs (*Zea mays*) et constituent une barrière mécanique et chimique à l'invasion du champignon phytopathogène *Fusarium graminearum* (Bily *et al.*, 2003). Ces substances phénoliques jouent un rôle très actif dans les mécanismes de résistance des plantes contre leurs ravageurs et parasites. Elles participent à la résistance constitutive en inhibant des enzymes hydrolytiques parasitaires ou en se polymérisant, et créent un obstacle à la diffusion des toxines parasitaires et à la dissémination des parasites vasculaires. Les substances phénoliques sont aussi impliquées dans la résistance induite à travers la biosynthèse des phytoalexines. El Modafar *et al.* (2008) ont constaté que l'infection des racines du palmier dattier (*Phoenix dactylifera*) par le champignon pathogène *Fusarium oxysporum f.sp. albedinis*, responsable d'une fusariose du palmier dattier (le « bayoud »), engendre la production et l'accumulation de phytoalexines identifiées à des coumarines et à des dérivés de l'aesculétine. D'autres composés phénoliques, dérivés de l'acide benzoïque, participent à la résistance systémique de nombreuses plantes. Ainsi l'acide salicylique (un composé orthohydroxybenzoïque) se révèle essentiel dans les mécanismes de défense des plantes contre les agents pathogènes.

4.3. les terpénoïdes et stéroïdes

Les terpénoïdes (aussi appelés isoprénoïdes bien que tous ne dérivent pas de l'isoprène) et les stéroïdes se caractérisent par leur lipophilie.

Les terpénoïdes sont synthétisés à partir d'un précurseur, l'isopentényle pyrophosphate (IPP), qui se condense sur du diméthylallyle pyrophosphate (DMAPP) pour donner les monoterpènes (10 atomes de carbone), des sesquiterpènes (15 atomes de carbone), des diterpènes (20 atomes de carbone) et des triterpènes (30 atomes de carbone) (Bruneton, 1999).

Ils forment un groupe chimiquement très complexe et possèdent un large spectre d'action dans les relations interspécifiques.

- les **monoterpènes**, acycliques ou monocycliques, sont des molécules légères et volatiles : ils sont de ce fait impliqués dans la transmission des signaux par voie aérienne. Il existe, dans les sensilles des insectes, des protéines spécialisées qui répondent aux monoterpènes volatils. Les sensilles trichodéiques de la femelle du bombyx du mûrier, *Bombyx mori*, répondent au linalool (Picimbon et Regnault-Roger, 2008). Dans ces conditions, les monoterpènes ne contribuent pas seulement à donner leurs odeurs et leurs arômes aux plantes aromatiques, mais se révèlent également actifs dans le contrôle d'insectes phytophages. Ainsi, les α - et le β -pinène sont abondants dans la résine de pin considérée comme un moyen de défense de l'arbre. Les plantes blessées mécaniquement, et attaquées par la salive d'un phytophage, émettent *de novo* des terpénoïdes volatils sous l'influence d'éliciteurs contenus dans la salive de l'insecte (Paré et Tumlinson, 1997). L'eugénol, abondant dans le clou de girofle (*Eugenia caryophyllata*) ou le

cinnamaldéhyde dans la canelle (*Cinnamomum verum*), présentent des propriétés inhibitrices de la reproduction de la brûche du haricot *Acanthoscelides obtectus* et sont toxiques sur ce coléoptère mais aussi sur la mouche méditerranéenne des fruits et légumes, *Ceratitis capitata*, ou sur les pucerons des céréales *Metopolophium dirrhodum* et *Rhopalosiphum padi* (Hamraoui et Regnault-Roger, 1997). Des effets allélopathiques sont également notés. Les plantes du genre *Salvia* spp. des écosystèmes désertiques produisent des composés volatils (camphre, 1-8 cinéole, α -pinène et β -pinène) qui inhibent la croissance des herbes de leur voisinage. Le cinéole, composé volatil, exerce une activité allélopathique sur les racines de *Brassica* spp. : après son émission, il est stocké dans les sols pour en inhiber la prolifération cellulaire des racines (Chiapuso *et al.*, 2008a).

Les monoterpènes sont abondants dans la plupart des huiles essentielles par exemple des Lamiacées, bien connues pour leurs activités insecticides et inhibitrices de la reproduction des insectes (Regnault-Roger et Hamraoui, 1995), mais aussi larvicides pour les nématodes (Djian-Caporalino *et al.*, 2008), ou encore dans des huiles essentielles d'Astéracées qui contiennent les pyréthrinés, mélange insecticide de six esters monoterpéniques.

- Les **sesquiterpènes** et lactones sesquiterpéniques, très nombreuses, jouent un rôle dans les relations inter-spécifiques comme antiappétents, ou comme répulsifs ou toxiques pour les insectes (par exemple, la lactupicrine, extraite de la chicorée sauvage, *Cichorium intybus*, ou le gossypol sécrété par les glandes sub-épidermiques du cotonnier, *Gossypium* spp.). Les agarofuranes, sesquiterpènes polyhydroxylés, sont abondants dans les Célastracées, et développent des propriétés antiappétentes (Ducrot, 2008). L'hélénine, une lactone sesquiterpénique, identifiée dans l'huile essentielle d'*Inula helenium* (Astéracées) est larvicide pour le nématode *Meloidogyne incognita* (Djian-Caporalino *et al.*, 2008). Les sesquiterpènes peuvent aussi être synthétisés en réponse à un éliciteur fongique. Ils ont été identifiés comme phytoalexines caractéristiques des Solanacées (Lepoivre, 2003).
- Les **diterpènes** sont abondants (plus de 1 200 composés identifiés) et présentent une centaine de structures différentes identifiées essentiellement chez les Astéracées. Ils sont abondants dans les revêtements protecteurs des plantes (latex et résines). Ils empêchent les insectes phytophages de se poser ou les éloignent, si la plante est blessée.
- Les **triterpènes** et les **stéroïdes**, en raison de leur parenté structurale, sont classés ensemble dans un vaste groupe où on trouve des composés très divers comme les cucurbitacines, les limonoïdes, les quassinoïdes, les saponines et les ecdystéroïdes qui possèdent une large palette d'activités interspécifiques :
 - les *cucurbitacines* sont amères, vomitives et purgatives, décourageant la prise alimentaire de la plupart des insectes phytophages, sauf pour les insectes spécialistes du concombre qui en préfèrent l'amertume. Elles sont répulsives pour les nématodes ;
 - des *limonoïdes* limitent le potentiel biotique des insectes. L'azadirachtine, identifiée dans les extraits de neem (*Azadirachta indica*) est un inhibiteur de croissance pour les insectes ;
 - des *quassinoïdes* identifiés chez les *Quassia* spp. sont insecticides contre les pucerons et les poux, et nématostatiques contre le nématode *Meloidogyne javanica* ;
 - les *saponines* sont des hétérosides à génine terpénique identifiées surtout chez les dicotylédones. Molécules aux propriétés tensio-actives, elles provoquent la lyse des cellules et inhibent l'assimilation des stérols. Par conséquent, elles perturbent le développement

d'une large gamme de ravageurs. Les saponines des graines de soja inhibent le développement du Bruchidée *Callosobruchus chinensis*, tandis que celles des racines de la luzerne *Medicago sativa* inhibent la croissance du hanneton *Melolontha melolontha* ;

- les *ecdystéroïdes* dérivent du cholestérol. Il s'agit d'un très large groupe de composés qui comprend des hormones de plantes (brassinostéroïdes) ou des métabolites secondaires comme les withanolides et de nombreux autres polyhydroxystéroïls. Marion-Poll *et al.* (2008) estiment qu'il y aurait plusieurs milliers d'ecdystéroïdes dont seulement 200 auraient été identifiés. Ils ont été répertoriés, du point de vue évolutif, aussi bien dans des familles végétales anciennes que dans des familles récentes. Les ecdystéroïdes inhibent le développement de plusieurs insectes : *Bombyx mori* (ver à soie), *Spodoptera frugiperda* (légionnaire d'automne, noctuelle du maïs du continent américain), *Pieris brassicae* (piéride du chou). Ils sont sensibles à la 20-hydroxyecdysone qui provoque des anomalies de développement au cours du cycle reproductif de l'insecte. En conséquence, certaines espèces monophages ou oligophages évitent d'ailleurs les plantes contenant des ecdystéroïdes et s'alimentent sur d'autres espèces qui en sont dépourvues.

5. Complexité des relations interspécifiques

Ce rapide panorama de la variété des molécules allélochimiques végétales et leurs rôles dans les relations interspécifiques souligne le rôle majeur qu'elles jouent dans la co-évolution des espèces. Elles y interviennent de deux façons :

- de manière directe par les propriétés qu'elles développent et la réponse des espèces cibles, réponse qui dépend de la sensibilité de l'espèce à ces allomones ;
- de manière indirecte au sein de relations trophiques complexes.

Les quelques exemples ci-après démontrent cette complexité qui s'exerce à différents niveaux. On a déjà signalé le cas des insectes qui sont devenus spécialistes des concombres, recherchant l'amertume des cucurbitacines. On observe de la même façon que le ver du cotonnier *Spodoptera littoralis*, contrairement à *Spodoptera frugiperda* (noctuelle américaine du maïs), s'alimente sur des plantes indifféremment de leur teneur en ecdystéroïdes (Marion-Poll *et al.*, 2008). Le lépidoptère *Tyria jacobaea* possède la capacité de sélectionner les alcaloïdes de la plante dont il se nourrit. En effet, il consomme les six alcaloïdes synthétisés par la Composée *Senecio jacobaea* mais en retient préférentiellement la sénécionine, tandis que la jacobine est l'alcaloïde majoritaire de cette plante (Streblor, 1989).

Dans les processus de co-évolution, des allomones végétales sont utilisées par les insectes phytophages pour leur défense. Ainsi la larve de la Tenthrède européenne du pin (*Neodiprion sertifer*) séquestre sur sa plante hôte des monoterpènes, les α - et le β -pinènes, qu'elle émet dans un jet répulsif, lorsqu'elle est attaquée. De même, la sinigrine est séquestrée à partir des Crucifères par les piérides du chou (*Pieris brassicae*) et de la rave (*Pieris rapae*) qui les utilisent pour leur défense. Les femelles de la famille des Coccinellidés utilisent à leur profit un alcaloïde de type coccinelline, identifiée chez les Euphorbiacées, pour repousser les fourmis et les cailles.

Il existe aussi des situations dans lesquelles les allomones végétales sont détournées par le phytophage à son avantage et deviennent des kairomones. L'hypericine secrétée par le millepertuis *Hypericum perforatum* est une naphtoquinone qui inhibe la prise alimentaire de la plupart des insectes phytophages à l'exception de quelques espèces de chrysomèles qui ont développé un système de détoxification à son encontre. Mieux, certaines de ces chrysomèles

affichent une préférence alimentaire pour l'hypericine : *Chrysolina brunsvicensis* qui utilise l'hypericine comme stimulant alimentaire et délaisse les plantes qui sont dépourvues de cette naphthoquinone (Streblor, 1989). Cette observation a été utilisée dans la lutte biologique au Canada contre le millepertuis qui est considéré comme une mauvaise herbe des pâturages, provoquant chez les animaux d'élevage qui les broutent des troubles physiologiques. D'autres espèces de chrysomèles y ont été importées pour lutter contre le millepertuis. C'est actuellement l'espèce *Chrysolina quadrigemina*, originaire de la région méditerranéenne, qui est la plus performante contre l'adventice (Ministère de l'agriculture, de l'alimentation et des affaires rurales de l'Ontario, 2016). Cet exemple démontre bien l'ambivalence entre les allomones et les kairomones. Il souligne également tout l'intérêt qui se dégage de l'acquisition des connaissances pour développer des stratégies originales pour le contrôle des nuisibles.

Les molécules allélopathiques exercent également une influence considérable en terme de co-évolution des écosystèmes. Elles expliquent des phénomènes comme l'existence de plantes invasives ou des difficultés rencontrées à la régénération forestière :

- La centaurée *Centaurea macuclosa* d'origine eurasiatique, est devenue une espèce invasive dans les prairies d'Amérique du Nord. Elle secrète un flavonoïde, la (-) catéchine qui se comporte en composé allélopathique phytotoxique et inhibe la flore locale (Chapiuso *et al.*, 2008a).
- Dans les écosystèmes forestiers, il a été mis en évidence une compétition entre l'épicéa commun (*Picea abies*) qui occupe 65 à 80% des surfaces boisées en résineux dans les Alpes septentrionales humides, et la myrtille (*Vaccinium myrtillus*), une Ericacée des sous-bois dominante dans certaines pessières. Les principales molécules allélopathiques mises en jeu seraient des tanins et des polyphénols hydrosolubles. Les micro-organismes du sol jouent également un rôle très actif dans la métabolisation des phénols présents dans les humus (Souto *et al.*, 2000). Cette compétition se traduit par des difficultés de régénération forestière dans les pessières d'altitude dans les Alpes (Chapiuso *et al.*, 2008b).
- Les mêmes difficultés ont été observées dans les écosystèmes boréaux des forêts canadiennes et suédoises pour la régénération de forêts de pin sylvestre (*Pinus sylvestris*) dans des sous-bois dominés par des Empétracées du genre *Empetrum* (*E. hermaphroditum*, *E. nigrum*). Le composé allélopathique identifié est le batatasin III qui réduit le taux de germination et la croissance des plantules d'arbres, en raison de dysfonctionnements membranaires importants et durables, ainsi que d'une diminution de leur capacité à prélever les nutriments (Chapiuso *et al.*, 2008b ; Gonzalez *et al.*, 2014).

6. Clefs pour l'utilisation des allomones végétales en phytoprotection agricole.

La compréhension des phénomènes de médiation chimique dans les relations interspécifiques démontre les rôles et toute l'importance des allomones végétales dans les équilibres des écosystèmes. Ces observations résultent de nombreux travaux réalisés au cours de la deuxième moitié du XX^{ème} siècle. Elles donnent des repères essentiels pour l'orientation et les perspectives de la stratégie sémiologique basée sur l'emploi des allomones végétales en phytoprotection agricole. Elles indiquent également quelles sont les limites de cette stratégie phytosanitaire dans la protection des cultures.

L'utilisation des produits botaniques dans le domaine phytosanitaire n'est en effet pas sans écueil pour les raisons suivantes.

6.1. Hétérogénéité des extraits végétaux et pureté des allomones extraites

Les extraits végétaux sont en effet des matrices complexes et hétérogènes qui contiennent quelques composés majoritaires (souvent de trois à cinq), et plusieurs autres (quelquefois des dizaines), pour certains à l'état de traces dont on ne connaît pas s'ils ont un rôle dans l'efficacité recherchée.

Cette hétérogénéité dépend de plusieurs facteurs : l'état intrinsèque de la plante au moment de sa récolte (sa maturité physiologique, les organes prélevés), mais aussi l'incidence des méthodes d'extraction chimiques (choix de solvants, de température, etc.) qui jouent un grand rôle dans la composition chimique de l'extrait obtenu.

Le degré de purification des composés allélochimiques recherchés est un autre facteur à prendre en considération tant sur le plan économique (coût des extractions chimiques) que de la nature des impuretés qui peuvent moduler l'activité du composé recherché. Un extrait d'une plante n'est donc pas forcément identique à un autre extrait de la même plante, alors que l'appellation sera la même. Il peut donc en résulter une variabilité marquée dans l'efficacité du produit obtenu.

6.2. Variabilité de la sensibilité des espèces à une allomone

Il existe également très souvent une absence de données sur les modes d'action des nombreux composés identifiés au sein d'un extrait botanique. Or ce n'est pas toujours le composé majoritaire de l'extrait qui est le plus actif sur le bio-agresseur ciblé. A cela s'ajoute une forte variabilité dans la sensibilité des espèces à une même allomone. En conséquence, pour un même extrait végétal, les composés les plus actifs sur un bio-agresseur ne sont pas forcément les plus actifs sur un autre.

6.3. Qualité et efficacité de la formulation mise sur le marché

Cette dimension prend tout son importance dans la phase de mise au point de la formulation qui sera destinée à une mise sur le marché : choix des substances actives, des co-formulants ou des synergistes. La conservation de cette formulation et son mode d'utilisation (poudre, solution) jouent également un rôle.

L'hétérogénéité et la variabilité de la composition des extraits ont une incidence sur la qualité de la formulation phytosanitaire commercialisée qui se doit d'être de qualité uniforme standardisée. Il est important que la teneur en substance active soit stable, soit en procédant à des dilutions (si excès), soit par ajout de matière active (si déficit) provenant d'extraits plus concentrés ou de la molécule naturelle synthétisée à l'identique. De manière générale, la qualité du produit et son efficacité sera jugée sur la régularité de son effet. La teneur en substance active en est une clef importante.

Ces dispositifs augmentent les coûts de fabrication de ces formulations. C'est pour cette raison qu'aux États-Unis, beaucoup d'insecticides commerciaux d'origine végétale sont composés uniquement d'extraits simples ou de poudres à l'efficacité variable (Isman, 2008), ce qui est admis par la réglementation américaine qui n'impose pas une obligation d'efficacité des produits phytopharmaceutiques mis sur le marché, le succès de la commercialisation sur la durée – c'est-à-dire la satisfaction du consommateur – faisant verdict. Il s'agit là d'une différence importante avec les réglementations canadienne et européenne qui imposent un critère d'efficacité pour obtenir l'autorisation de mise en marché.

6.4. Répondre aux exigences d'innocuité

Comme toute formulation de produits phytopharmaceutiques, les biopesticides à base d'allomones et plus globalement d'extraits végétaux doivent répondre aux exigences de l'innocuité sur les espèces non-cibles, c'est-à-dire de respect de la santé humaine et animale autant que de l'environnement.

Ce n'est pas parce qu'ils sont naturels que les extraits végétaux sont sans risque. S'ils ont des avantages écologiques indéniables en raison de leur biodégradabilité (avec en général des demi-vies courtes des substances actives), la diversification des cibles physiologiques et biochimiques chez les bio-agresseurs visés (limitant de ce fait ou retardant l'apparition de phénomènes de résistance), et s'accompagnant d'une grande spécificité envers les espèces, certains peuvent cependant se révéler toxiques non seulement pour l'espèce visée mais aussi pour d'autres espèces.

Les huiles essentielles évoquées précédemment en sont la parfaite illustration. Si la plupart d'entre elles ont des DL₅₀ qui les classent comme des substances de très faible toxicité (par exemple, citronnelle, lavande, eucalyptus, etc.), d'autres (basilic, estragon, origan) sont répertoriées comme nocives et un petit nombre (par exemple, Boldo, cèdre, Pennyroyal – mélange de *Mentha pulegium* et d'*Hedeoma pulegioides*) comme toxiques. Des symptômes sévères (hypersalivation, ataxie, hypothermie marquée) ont été constatés chez des chiens et des chats traités avec des médicaments vétérinaires à base d'huiles essentielles de gaulthérie couchée (*Gaultheria procumbens* ou Wintergreen) ou de sassafras (*Sassafras officinalis* ou laurier des Iroquois). Les huiles essentielles de bergamote (*Citrus bergamia*) et d'angélique (*Angelica archangelica*) sont photosensibilisantes. D'autres comme l'huile essentielle de *Malaleuca alternifolia* (arbre à thé ou tea tree) ont provoqué des allergies cutanées. L'huile essentielle d'hysope (*Hyssopus officinalis* L.) provoque des crises d'épilepsie. A ces effets sur les mammifères, s'ajoutent des effets allélopathiques. Ceux-ci peuvent se révéler bénéfiques ou néfastes. L'huile de l'origan (*Origanum vulgare*) et du basilic (*Ocimum basilicum*) agissent sur le panic pied de coq *Echinochloa crus-galli* et le chénopode blanc *Chenopodium album*, deux adventices préoccupantes (donc un effet positif) tandis que l'huile essentielle de tagète (*Tagetes minuta*) et du faux poivrier (*Schinus areira*) inhibent l'activité racinaire du maïs (effet négatif) (Regnault-Roger *et al.*, 2012).

Il convient donc d'observer scrupuleusement les instructions d'utilisation de ces produits (équipements de protection individuelle, manipulation, dosage, délai de réentrée) pour éviter ou limiter d'éventuels effets secondaires indésirables.

6.5. Disponibilité de la ressource

Pour un meilleur respect de l'environnement et de la biodiversité, un autre facteur à prendre en compte est la disponibilité de la matière première et son accessibilité. Une production industrielle de biopesticides végétaux nécessite de répondre à la demande par un approvisionnement constant, abondant et facilement renouvelable en biomasse végétale.

Il est donc impensable d'envisager d'utiliser pour ces préparations industrielles des espèces à développement lent comme les arbres (sauf une gestion de régénération forestière bien conduite sur un pas de temps long), les espèces rares ou menacées, voire des espèces sauvages endémiques sur une aire restreinte, ceci afin de ménager la biodiversité existante.

La synthèse chimique des molécules d'intérêt identiques à celles que l'on trouve dans la nature pourrait constituer une réponse à un approvisionnement inconstant ou à une biodisponibilité

aléatoire. Dans le domaine des produits biocides naturels, il existe ainsi des spécialités à base d'huile essentielle d'un arbre, l'eucalyptus citronnier (*Corymbia*-anciennement *Eucalyptus citriodora* Hook) dont la formulation est suppléée en p-menthane-3,8 diol (PMD) de synthèse quand la production d'huile essentielle n'est pas suffisante pour couvrir les besoins du marché (Copping, 2009). Ces spécialités biocides sont utilisées à des fins répulsives d'insectes vecteurs de virus véhiculant des pathologies graves (paludisme, dengue, zika, etc.) et leurs formulations sont mentionnées comme naturelles avec un pourcentage indiqué d'huile essentielle et de substance active.

6.6. Prix de revient du produit

Le prix de la matière première et les conditions d'approvisionnement sont des points également importants pour pouvoir entrer en compétition avec les coûts de fabrication des pesticides organiques de synthèse qui sont en général plus bas. La valorisation de sous-produits d'autres industries (parfumerie et cosmétique, agroalimentaire) peut se révéler d'intérêt.

6.7. Respecter les bonnes pratiques agricoles et phytopharmaceutiques

Un autre élément à prendre en considération est l'application de ces produits. En effet, malgré leur biodégradabilité, les composés issus des plantes ne doivent pas être utilisés de manière routinière et répétée. Il convient de respecter les bonnes pratiques agricoles afin de varier et combiner les stratégies de contrôle d'un bio-agresseur défini. Faute de quoi, les mêmes phénomènes pervers que provoque une utilisation systématique, soutenue et répétée d'un pesticide de synthèse se produiront, tout particulièrement l'apparition de phénomènes de résistance chez les organismes cibles.

6.8. Promouvoir une réglementation adaptée et cohérente

On a souvent évoqué les freins réglementaires pour expliquer le lent développement des produits de biocontrôle à base d'extraits végétaux sur le marché. Ce n'est plus exact aujourd'hui, les réglementations de différents pays ayant assoupli les règles d'homologation pour cette catégorie de produits (Regnault-Roger, 2014) :

- Il existe aux États-Unis d'Amérique une procédure d'exemption pour les matières actives végétales qui sont classées comme produits GRAS (*Generally Regarded As Safe*). Ces substances sont de ce fait inscrites sur une liste d'exemption (la liste « 25b Minimum Risk Pesticides »), les dispensant de la procédure d'homologation. Cette exemption est d'ailleurs utilisée comme un argument publicitaire pour promouvoir ces produits, par exemple les produits de la gamme Eco Exempt® de la société EcoSmart Technologies Inc. Commercialisés dès les années 2000 (figure 4), ces produits renferment des huiles de romarin, de menthe, de gaulthérie couchée (Wintergreen) et une huile minérale additionnée de vanilline.
- Les principes actifs végétaux bénéficient également d'un assouplissement dans la nouvelle réglementation européenne. Le Règlement 1107/2009 a introduit la notion de substances actives ou produits phytopharmaceutiques à faible risque (dans ses articles 22 et 47). Plusieurs composés ou extraits végétaux ont été inscrits récemment sur la liste positive, l'annexe du règlement n° 540/2011 qui fixe la liste des substances actives phytopharmaceutiques approuvées dans l'Union européenne. Par exemple, l'huile essentielle d'orange douce est autorisée comme insecticide sur les cultures légumières et fruitières, les plantes ornementales, les plantes à parfum, aromatiques et médicinales (PPAM), le tabac ou la vigne. Les insectes visés sont des aleurodes, la cicadelle, les thrips du tabac. L'huile essentielle de

menthe verte est utilisée pour inhiber la germination des pommes de terre, et l'huile essentielle de girofle les maladies de conservation des pommes et des poires. Toutefois une inscription sur cette liste positive européenne ne signifie pas que cette substance active sera automatiquement autorisée dans un Etat-membre, les autorisations de mise sur le marché des spécialités renfermant cette substance étant délivrées à ce niveau. En France, depuis le mois de juillet 2015, l'examen de ces dossiers d'homologation est confié à l'ANSES qui joue ainsi un double rôle dans l'évaluation du produit et la prise de décision d'autorisation.



Figure 4 : Premiers produits de la gamme EcoExempt commercialisés par Ecosmart Technologies aux États-Unis dans les années 2000-2010

Si les réglementations ont été adaptées aux spécificités des produits de biocontrôle, il faudrait néanmoins que soit respectée la cohérence des principes qui guident la réglementation générale appliquée à tous les produits phytopharmaceutiques. Ainsi, il est surprenant de constater qu'au contraire des règles appliquées aux pesticides de synthèse, on autorise pour ces produits de biocontrôle des substances actives végétales qui se sont révélées perturbatrices endocriniennes. De même qu'on laisse perdurer des autorisations de commercialisation de produits écotoxiques à base de cuivre, au motif que ce métal se trouve dans la nature et que les spécialités phytopharmaceutiques le contenant sont donc « naturelles ». La Bouillie Bordelaise, préparation chimique, a cependant été mise au point pendant de longs mois par les botanistes et chimistes bordelais Millardet et Gayon dans les années 1880 dans leurs laboratoires ! N'oublions pas que le recours à des biopesticides ou produits de biocontrôle est préconisé pour un meilleur respect des biocénoses et de l'environnement. Les dérogations pour des produits de biocontrôle qui ne respectent pas toutes les exigences de la réglementation phytopharmaceutique dans ses aspects de sécurité sanitaire et environnementale, sous la pression de lobbies, ne sont pas de mise pour la crédibilité même de la démarche.

Conclusion

Les propriétés intrinsèques des allomones végétales en font des composés de choix pour la protection des cultures dans le cadre d'une agriculture durable et la diversification des approches phytosanitaires :

- elles ont toute leur place dans une stratégie intégrée agro-écologique combinant différentes technologies ;
- les formulations phytosanitaires à base d'allomones végétales sont utilisables aussi bien dans le cadre de l'agriculture biologique que de l'agriculture conventionnelle ou raisonnée.

Toutefois, on constate qu'il existe un long chemin entre l'observation d'une propriété d'intérêt d'un composé sémi chimique et son application dans le domaine phytopharmaceutique. La nature même de ces molécules les inscrit dans une démarche de biocontrôle qui est actuellement fortement soutenue par les pouvoirs publics. Toutefois, le processus d'homologation de ces substances requièrent de nombreuses étapes, tout comme pour les autres produits phytopharmaceutiques, avec souvent une variabilité marquée dans leur efficacité et les aléas d'une production naturelle. Le pyrèthre, produit phare de ce marché, qui provient de pays tropicaux comme le Kenya, l'Équateur ou aujourd'hui le Rwanda, démontre cependant qu'il est possible d'occuper commercialement une place significative. Une réglementation adaptée, non pas en terme de sécurité ou d'une efficacité minimale – dont les règles doivent être strictes – mais en terme d'allégations commerciales et d'étiquetage, serait pertinente pour favoriser le développement de ces produits sur le marché. Cet assouplissement concernerait tout particulièrement la notion de produits naturels ou celle de biocontrôle quand une supplémentation en composés de synthèse identiques aux molécules extraites d'organismes biologiques dans la formulation est nécessaire.

On soulignera également que développer en toute cohérence le marché des produits phytopharmaceutiques à base d'allomones végétales et d'extraits botaniques et diversifier les ressources nécessite de poursuivre une démarche méthodologique scientifique rigoureuse, s'appuyant sur l'avancée des connaissances dans le domaine des relations interspécifiques et trophiques plantes-bioagresseurs afin de promouvoir une agriculture agro-écologique, scientifique et technologique. Cela suppose de promouvoir les recherches dans le domaine de l'Écologie chimique. On se doit également d'encourager les progrès technologiques réalisés par l'agro-industrie pour la mise au point et le contrôle de la qualité de produits standardisés.

Références bibliographiques

- ACTA (1966), *Guide pratique de défense des cultures*, Editions Le Carrousel, pp. 232.
- Arnason J.T., Durst T., Philogène B.J.R. (2008). Prospection d'insecticides phytochimiques de plantes tempérées et tropicales communes ou rares. In: Regnault-Roger C., Philogène, B.J.R. and Vincent, C. (coord) *Biopesticides d'origine Végétale*, 2^{nde} édition. Lavoisier, Paris, p. 87-100.
- Auger J, Arnaud I, Thibout E (2008). Substances soufrées des Allium et des crucifères : potentialités phytosanitaires et applications à la biofumigation In : Regnault-Roger C., Philogène, B.J.R. and Vincent, C. (coord) *Biopesticides d'origine végétale*, 2^{nde} édition Lavoisier, Paris, p. 101-124 .
- Balachowsky AS (1951). *La lutte contre les insectes*. Payot, Paris pp.380.
- Bily A, Reid LM, Taylor JH, Johnston D, Malouin C, Burt A. J, Bakan B, Regnault-Roger C, Pauls KP, Arnason JT, Philogène BJR (2003) Dehydrodimers of Ferulic Acid in Maize Grain Pericarp: Resistance Factors to *Fusarium graminearum*. *Phytopathology* , 93 : 712-719.

- Bruneton J (1999). Pharmacognosie. Editions Tec et Doc Lavoisier, Paris, pp. 1120.
- Carson R (1962). Silent Spring. Boston, Houghton Mifflin Co. pp. 400.
- Chiapusio G, Gallet C, Dobremez J.F., Pelissier F (2008a). Les composés allélopathiques : des molécules phytotoxiques pour demain ? In: Regnault-Roger C., Philogène, B.J.R. and Vincent, C. (coord) Biopesticides d'origine végétale, 2^{nde} édition. Lavoisier, Paris, p. 51-64.
- Chiapusio G, Pelissier F, Gallet C (2008b). A la découverte des composés allélopathiques phytotoxiques dans les écosystèmes forestiers et les agrosystèmes. In: Regnault-Roger C., Philogène, B.J.R. and Vincent, C. (coord) Biopesticides d'Origine Végétale, 2^{nde} édition. Lavoisier, Paris, p. 65-86.
- Copping L.G (2009). The Manual of Biocontrol Agents, BCPC, Alton (Hampshire,U-K), pp. 851.
- Djian-Caporalino C, Bougy G, Cayrol JC (2008). Plantes nématicides et plantes résistantes aux nématodes In: Regnault-Roger C., Philogène, B.J.R. and Vincent, C.(coord) Biopesticides d'origine végétale, 2^{nde} édition Lavoisier, Paris, p. 125-186.
- Ducrot PH (2008). Contribution de la chimie à la compréhension de l'activité biopesticide de produits naturels d'origine végétale : le cas des agarofuranes In: Regnault-Roger C., Philogène, B.J.R. and Vincent, C. (coord) Biopesticides d'Origine Végétale, 2^{nde} édition Lavoisier, Paris, p. 287-300.
- El Modafar C, El Boustani E.S, El Aabidine A.Z. (2008). Rôle des polyphénols dans la défense naturelle des plantes contre les pathogènes ; résistance du palmier dattier à la fusariose. In: Regnault-Roger C., Philogène, B.J.R. and Vincent, C. (coord). Biopesticides d'origine végétale, 2^{nde} édition Lavoisier, Paris, p. 259-276.
- Esso standard 1952. Guide pratique de reconnaissance des parasites des cultures avec les moyens de les combattre (département agricole d'Esso standard, rédigé par P. Dauguet), Editions Sodicio, pp.155
- Fabre R, Dillemann G (1971). Histoire de la Pharmacie. Presses Universitaires de France, Paris, pp.127
- Gonzalez V, Junttila O, Lindgård B, Reiersen R, Trost K, Brathen Kari A (2014) Batatasin-III and the allelopathic capacity of *Empetrum nigrum*, *Nordic Journal of Botany* 33(2), DOI: 10.1111/njb.00559
- Hamraoui A, Regnault Roger C (1997). Comparaison des activités insecticides des monoterpènes sur deux espèces d'insectes ravageurs des cultures *Ceratitis Capitata* et *Rhopalosiphum padi*. *Acta Bot Gallica*, 144 : 413-417.
- Harborne JB (1972) Phytochemical ecology. Annual Proceedings of the Phytochemical Society n° 8. Academic Press, London-New York pp. 272.
- Harborne JB (1988) Introduction to Ecological Biochemistry. Academic Press, London, pp.244
- Hartmann T. (2007) From waste products to ecochemicals: fifty years research of plant secondary metabolism, *Phytochemistry* 68: 2831-2846
- Isman MB (2008). Problèmes et commercialisation des insecticides d'origine botanique. In: Regnault-Roger C., Philogène, B.J.R. and Vincent, C. (coord). Biopesticides d'Origine Végétale, 2nd édition. Lavoisier, Paris, p. 465-476.
- Jones OT (2002). Commercialization of semiochemicals (an analysis of potential barriers to the commercial development of semiochemicals for crop protection) . *Crop Protection* monthly,148: 1-14.
- Karlson P, Lüscher M (1959) Pheromone, ein Nomenklatur-vorschlag fur ein Wirkstoffklasse. *Naturwiss*, 46:63-64.
- Krisnawati H, Kallio M, Kanninen M. (2011) *Swietenia macrophylla* King: ecology, silviculture and productivity. CIFOR, Bogor, Indonesia, pp. 24.
- Kuc J (1995). Phytoalexins, stress metabolism and disease resistance in plants. *Annu Rev Phytopathol*, 33 : 275-297.

- Lepoivre P (2003). Phytopathologie. Editions De Boeck Université, Bruxelles, pp. 427.
- JORF (Journal Officiel de la République française), 2014 : LOI n° 2014-1170 du 13 octobre 2014 d'avenir pour l'agriculture, l'alimentation et la forêt, JORF n°0238 du 14 octobre 2014 p. 16601.
- Marion-Poll F, Dinan L, Lafont R (2008). Place des phytoecdystéroïdes dans la lutte contre les insectes phytophages In: Regnault-Roger C., Philogène, B.J.R. and Vincent, C. (coord). Biopesticides d'Origine Végétale, 2nd édition. Lavoisier, Paris, p. 301-320.
- Ministère de l'agriculture, de l'alimentation et des affaires rurales de l'Ontario, (2016) http://www.omafra.gov.on.ca/french/crops/facts/info_sjwbeetles.htm. En ligne le 19.08.2016
- Pajot E, Regnault-Roger C (2008) Stimulation des défenses naturelles des plantes et résistance induite : une nouvelle stratégie phytosanitaire ? In: Regnault-Roger C., Philogène, B.J.R. and Vincent, C. (coord) Biopesticides d'origine végétale, 2nd édition Lavoisier, Paris, p. 231-258.
- Paré PW, Tumlinson JH (1997). De novo biosynthesis of volatiles induced by insect herbivory in cotton plant. Plant Physiol. 114: 1161-1167.
- Philogène BJR, Regnault-Roger C, Vincent C (2008) Biopesticides d'origine végétale : bilan et perspectives. In : Biopesticides d'origine végétale, Regnault-Roger C., Philogène BJR, Vincent C. (coord) , 2nd edition , Tec et Doc Lavoisier, PARIS, p. 1-24
- Picimbon JF, Regnault-Roger C (2008). Composés sémiocchimiques, phytoprotection et olfaction : cibles moléculaires pour la lutte intégrée In : Biopesticides d'origine végétale, Regnault-Roger C., Philogène BJR, Vincent C. (coord) , 2nd edition , Tec et Doc Lavoisier, PARIS, p. 383- 416.
- Regnault Roger C (1997). The potential of botanical essentials oils for insect pest control. Integr Pest Manag Rev. 2 :1-10.
- Regnault-Roger, C. (2005) Molécules allélochimiques et extraits végétaux dans la protection des plantes: nature, rôle et bilan de leur utilisation au XXe siècle. In: Regnault-Roger, C. (coord) Enjeux Phytosanitaires pour l'Agriculture et l'Environnement. Lavoisier, Paris, France, pp. 625-650.
- Regnault-Roger, C. (2008). Recherche de nouveaux biopesticides d'origine végétale à caractère insecticides: démarche méthodologique et application aux plantes aromatiques méditerranéennes. In: Regnault-Roger, C., Philogène, B.J.R. and Vincent, C. (coord) Biopesticides d'origine Végétale, 2nd édition. Lavoisier, Paris, France, p. 25-50.
- Regnault Roger C (2014) Produits de protection des plantes : innovation et sécurité pour l'agriculture durable, Editions Lavoisier, pp. 318.
- Regnault Roger C, Hamraoui A (1995).Fumigant toxic activity and reproductive inhibition induced by monoterpenes upon *Acanthoscelides obtectus* Say (Coleoptera), bruchid of kidney bean (*Phaseolus vulgaris* L.). J. Stored Prod Res, 31 : 291-299.
- Regnault-Roger, C, Philogène, B.J.R. (2008) Past and current prospects for the use of botanicals and plant allelochemicals in integrated pest management. Pharm Biol 46: 41-51.
- Regnault-Roger C, Ribodeau M, Hamraoui A, Bareau I, Blanchard P, Gil MI , Tomas Barberan F (2004). Disturbance of *Acanthoscelides obtectus*' (Bruchidae, Coleoptera) behaviour by polyphenolic compounds identified in insecticidal Labiatae botanicals . J Stored Prod Res 40: 395-408.
- Regnault-Roger, C., Vincent, C., Arnason, J.T. 2012, Essential oils in insect control: Low-risk products in a high-stakes world, Annual Review of Entomology, 57: 405-424.
- Sondheimer E, Simeone JB (1970) Chemical ecology. Academic, New York, NY, pp. 536.
- Souto XC, Chiapusio G, Pellissier F (2000) Relationships between phenolics and soil microorganisms in spruce forest: significance for natural regeneration. J Chem Ecol, 26 : 2025-2034.

- Streblor G (1989). Les médiateurs chimiques. Technique et Documentation-Lavoisier, Paris, pp. 246.
- Whittaker RH (1970) The biochemical ecology of higher plants. In: Sondheimer E, Simeone JB (eds) Chemical ecology. Academic, New York, NY, pp. 43-70.
- Whittaker RH and Feeny P (1971) Allelochemicals: chemical interactions between species, Science 71: 757-770.