

## Optimale Langzeitwirkung durch maßgeschneiderte Substanzmischungen bei den Wehrsekreten einiger Thrips-Arten (Phlaeothripidae, Thysanoptera)

Gunther Tschuch, Peter Lindemann & Gerald Moritz

Institut für Biologie und Institut für Pharmazie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

**Abstract:** Optimal long-lasting coatings caused by tailor-made mixtures in defensive secretions of some thrips species (Phlaeothripidae, Thysanoptera).

Defensive secretions of 30% of the investigated thrips species consist of mixtures of long chained saturated and unsaturated aliphatic esters of acetic and butyric acids, sometimes dissolved in alkanes. The mixtures can provide a long-lasting liquid surface coating with a very low vapour pressure and are used to make potential predators with olfactory sense "blind". There are many ways to get lower volatility, longer durability, and more persistence of surface wetting. For each solution to make an optimal mixture one or more thrips species were found to use it. In one species highly volatile iridoids are acting as allomones additionally.

**Key words:** long chained acetates, long chained butyrates, iridoids, dolichodial, tubulifera, *Suocerathrips linguis*, *Teuchothrips fuscipennis*

PD Dr. G. Tschuch & Prof. Dr. G. Moritz, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Naturwissenschaftliche Fakultät I, Institut für Biologie, Bereich Zoologie, Lehr- und Forschungsbereich Entwicklungsbiologie, 06099 Halle, Deutschland. E-Mail: gunther.tschuch@zoologie.uni-halle.de; Dr. P. Lindemann, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Naturwissenschaftliche Fakultät I, Institut für Pharmazie, 06099 Halle, Deutschland.

Thysanopteren wehren sich gegen Prädatoren und Parasiten, indem sie einen Analtropfen mit einem Wehrsekret produzieren. Dieser Tropfen wird in einigen Fällen hoch gehalten, meist jedoch auf den Angreifer aufgetupft (LEWIS 1973). Über die Wehrsekrete von Thripsen der Unterordnung Terebrantia ist bisher wenig bekannt. Von der einzigen chemisch genauer untersuchten Art *Frankliniella occidentalis* weiß man, dass deren Larven hauptsächlich mit einem Gemisch aus Decyl- und Dodecylacetat arbeiten (TEERLING & al. 1993a, MACDONALD & al. 2003). Diese Substanzen sind nur in beschränktem Umfang als Allomon wirksam. Hauptsächlich wirken sie als Alarmpheromon (BAKKER & SABELIS 1987, 1989), indem sie die Aufmerksamkeit der Larven erhöhen. Nachteilig ist die relativ hohe Flüchtigkeit dieser Acetate. Sie können dadurch zusätzlich als Kairomon wirken und Prädatoren anlocken (TEERLING & al. 1993b). Ein weiteres Problem ist, dass solche Acetate schnell verdunsten und nur für kurze Zeit auf der Oberfläche der Sinnesorgane potenzieller Angreifer verbleiben. Nicht untersucht ist, ob sie eventuell durch Umesterung, durch Freisetzung von Essigsäure oder durch andere Mechanismen schädigend wirken. Denkbar wäre hier auch eine ungünstige Beeinflussung der Epicuticula der Sensillen oder der im Sensillenninneren enthaltenen Pheromon-Bindungsproteine.

Bei den Vertretern der Unterordnung Tubulifera wird die Handhabung des Wehrsekrettropfens besonders unterstützt durch einen Tubus, der in Extremfällen (beispielsweise bei *Leeuwenia gladiatrix*) fast die Hälfte der Körperlänge ausmachen kann. Mit diesem Tubus kann der Wehrsekrettropfen sehr geschickt über den Kopf hinweg gerichtet, auf sichere Entfernung, appliziert werden. Eigene Beobachtungen und die anderer Autoren (beispielsweise HOWARD & al. 1987) zeigen, dass bei allen bisher untersuchten Tubulifera der Sekretropfen, wenn er nicht genutzt wurde, sorgfältig wieder „eingezogen“ wird.

### Anforderungen an die Gemische

Mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops wurde herausgefunden, dass sich das Wehrsekret von *Suocerathrips lingus* (Phlaeothripidae, Tubulifera) bei Ameisen sehr gut auf deren Antennen verteilt. Die fast komplette Benetzung wird noch unterstützt durch das Putzverhalten und die speziellen Putzstrukturen an den Vordertibien.

Unabhängig davon, ob die Wehrsekrete direkt schädigen oder „nur“ die Sinnesorgane lang anhaltend benetzen, ist zu erwarten, dass die Evolution der Substanzen und Substanzgemische in folgende Richtungen geht:

- Gewährleistung der ständigen Benetzung, auch bis zum
- „Trocknen“ oder Aushärten eines gut haftenden filmartigen Rückstandes, sowie
- Verringerung des Dampfdruckes bei gleichzeitigem
- Erhalt des flüssigen Aggregatzustandes

Die ersten beiden Punkte sind vergleichbar mit den Problemen der Lackindustrie. Die Erfüllung der dritten Forderung verringert die Flüchtigkeit und unterdrückt damit die Wirkung als Kairomon und gewährleistet gleichzeitig eine längere Benetzung. Der letzte Punkt schließlich ist Voraussetzung für eine einfachere Applikation. Ein Feststoff könnte darüber hinaus nicht auf den Sinnesorganen spreiten und sich nicht, bedingt durch Kapillarkräfte, in eventuell vorhandenen Putzstrukturen halten.

Im Folgenden sollen Möglichkeiten zur Erfüllung der vier Punkte diskutiert werden. Für fast alle erwähnte Mischungen und chemischen Strukturänderungen konnten im Rahmen der vorgestellten Arbeiten Beispiele innerhalb der Familie Phlaeothripidae gefunden werden.

### Feste Acetate und Butyrate in Lösung

Eine erste Möglichkeit zur Erfüllung der oben genannten Punkte wäre die Verwendung eines Gemischs aus einem Feststoff als Rückstand und einem geeigneten Lösungsmittel. Als Zusatz zu Druckfarben wird unter anderem das bei 32 °C schmelzende Octadecylacetat genutzt, um eine ständige Benetzung bis zum Trocknen der Farbe zu gewährleisten. Langkettige Acetate sollten folglich auch günstige Komponenten in benetzenden Wehrsekreten sein. Acetate mit defensiver Funktion wurden bisher hauptsächlich bei Coleoptera und Hymenoptera gefunden (WHEELER & DUFFIELD 1988). Die Larven einiger Vertreter der Tenthredinidae (Hymenoptera) (JONSSON & al. 1988) und adulte sozialparasitische Hummeln (*Bombus*, Apidae, Hymenoptera) (ZIMMA & al. 2003) nutzen gesättigte Acetate wie Hexadecylacetat oder Dodecylacetat in ihren Wehrsekreten. Letzteres erweist sich als ein effektives Repellent der sozialparasitischen Hummeln gegen ihre Wirte.

Zum Erhalt der Benetzung und damit zum Vermeiden des sogenannten Dewetting-Effekts muss das Lösungsmittel mit dem Acetat unbegrenzt mischbar sein. Eine offenbar brauchbare Mischung, wie sie beispielsweise aus dem Wehrsekret von *Gynaikothrips ficorum* schon seit Längerem bekannt ist (HOWARD & al. 1987), enthält etwa zu gleichen Teilen Hexadecylacetat und Pentadecan. Mit einem Schmelzpunkt von rund 20 °C bleibt Hexadecylacetat als Rückstand auch noch beim Vorhandensein geringer Reste des Lösungsmittels und bei tieferen Umgebungstemperaturen lange zähflüssig. Nahe verwandte Thripsarten wie beispielsweise *Gynaikothrips uzeli* nutzen ein ähnliches Gemisch (SUZUKI & al., 1989, 2004), allerdings mit nur rund 30% Acetat. Bei Verkürzung des Acetats um zwei CH<sub>2</sub>-Gruppen wird auch das Lösungsmittel entsprechend gekürzt. Das Wehrsekret von *Leeuwenia parsaniae* enthält beispielsweise hauptsächlich etwa 15% Tetradecylacetat und 51% Tridecan (SUZUKI & al., 1988).

Zur weiteren Verbesserung des Gemischs besteht die Möglichkeit, den Säurerest des Esters zu verlängern. Hexadecylbutyrat hat gegenüber dem Hexadecylacetat einen erheblich geringeren Dampfdruck, behält jedoch mehr oder weniger seine anderen physikochemischen Eigenschaften. Selbst der Schmelzpunkt bleibt bei rund 20 °C konstant. Ein Gemisch aus Hexadecylbutyrat und Pentadecan konnte als Hauptbestandteil im Wehrsekret des australischen *Teuchothrips fuscipennis* gefunden werden.

### Flüssige Acetate mit einer Doppelbindung

Eine andere Möglichkeit zur Verringerung des Dampfdruckes besteht darin, im Acetat die Kettenlänge des Alkoholrests weiter zu verlängern. Zum Erhalt des flüssigen Aggregatzustands ist dann die Einführung einer Doppelbindung nötig. Die zur Verringerung des Schmelzpunkts wirksamste Position der Doppelbindung liegt etwa in der Mitte des Alkoholrests. Die beste Stereochemie ist die einer Z- anstelle einer E-Doppelbindung. Beispiele wären (Z)-9-Octadecenylacetat oder (Z)-11-Eicosenylacetat. Selbst Letzteres ist noch bei unter 0°C flüssig, sodass es auch als Lösungsmittel in Frage kommt. Acetate mit einer mittleren Z-Doppelbindung finden sich in den Wehrsekreten von Insekten relativ häufig, zum Beispiel das (Z)-11-Eicosenylacetat gemischt mit (Z)-9-Octadecenylacetat und gesättigtem Hexadecylacetat bei den Larven von *Linnaeidea aenea* (Chrysomelidae, Coleoptera) (SUGAWARA & al., 1979), bei adulten *Gastrophysa viridula* gemischt

mit (Z)-13-Docosenylacetat (EGGENBERGER & al., 1994) und bei *Gastrophysa atroceanea* gemischt mit Hexadecylacetat (SUGAWARA & al., 1978). Primitive australische Ameisen der Gattung *Myrmecia* (Formicidae, Hymenoptera) nutzen (Z)-11-Eicosenylacetat gemischt mit (Z)-9-Octadecenylacetat als Hauptkomponenten im Dufourdrüsensekret als Alarmpheromon (JACKSON & al. 1989). Das legt eine zusätzliche oder auch ursprüngliche Funktion als Wehrsekret nahe. Nicht zuletzt sei erwähnt, dass sich ein Gemisch aus gesättigten Acetaten mit (Z)-9-Octadecenylacetat in den Ovarien weiblicher *Hylobius abietis* (Curculionidae, Coleoptera) findet. Es schützt vermutlich die Eigelege gegen Prädatoren und Parasiten (KALO 1985, KALO & NEDERSTROM 1986).

Ein Nachweis solcher ungesättigten Acetate für Thysanopteren steht noch aus. Immerhin wurden jedoch schon Anteile von unter 5% an langkettigen ungesättigten Acetaten gefunden, von denen die Position und Stereochemie der Doppelbindung allerdings bisher noch nicht ermittelt werden konnte.

### Weitere Verbesserungen

Die im vorigen Abschnitt erwähnten Acetate können noch weiter verbessert werden, indem an der letzten Position des Alkoholrests eine zweite Doppelbindung eingeführt wird. Eine solche Allylgruppe beeinflusst die physikochemischen Eigenschaften nur in sehr geringem Maße. Allerdings reagiert die Allylgruppe unter dem Einfluss von Sonnenlicht und Sauerstoff beziehungsweise Ozon mit der Bildung von festen Epoxiden und Oligomeren, wodurch die Substanz „aushärtet“. Ein solches Beispiel ist das (11Z)-11,19-Eicosadienylacetat, welches als Hauptkomponente der Wehrsekrete von Larven und Imagos bei *Suocerathrips linguis* gefunden wurde (CSUK & al. 2004, TSCHUCH & al. 2005). Dieses Acetat mit einem Schmelzpunkt von -15 °C benötigt kein Lösungsmittel mehr. *S. linguis* benutzt es jedoch gemischt mit festem Octadecylacetat, was zu einer weiteren Verringerung des Dampfdrucks des Wehrsekrets führt. Dieser Thrips stellt bezüglich des Wehrsekrets den bisherigen Höhepunkt der Evolution dar. Das könnte mit seiner sozialen Lebensweise zusammenhängen. Adulte *S. linguis* leben in großer Zahl zusammen auf *Sansevieria* und bewachen ihre Larven gegenseitig (MORITZ & al. 2003).

### Ausblick

Viele Fragen bleiben noch offen. So ist zum Beispiel noch unklar, warum *T. fuscipennis* zusätzlich zu dem oben erwähnten effektiven Butyrat auch noch große Mengen an zwei flüchtigen Iridoiden in seinem Wehrsekret enthält. Eine der Substanzen konnte unterdessen als Dolichodial identifiziert werden. Iridoide sind zwar bekannt als wirksame Allomone. Allerdings lebt *T. fuscipennis* zwischen den Wachsfäden einer Schildlaus und ist bereits dadurch gut geschützt gegen Prädatoren wie Ameisen (TSCHUCH & al. 2006).

### Danksagung

Gedankt sei Herrn René Csuk und Frau Anja Niesen (Institut für Chemie der Martin-Luther-Universität Halle) für die Synthese des (11Z)-11,19-Eicosadienylacetats, Herrn Willi Rettig (Institut für Pharmazie der Martin-Luther-Universität Halle) für mikrokalorimetrische Untersuchungen, Frau Alison Scott-Brown (Royal Botanic Gardens Kew) für die Bereitstellung der *Suocerathrips linguis* und Herrn Laurence A. Mound (Canberra, CSIRO Entomology) für wertvolle Diskussionen und Hinweise.

### Literatur

- BAKKER, F. M. & M. W. SABELIS (1987): Attack success of *Amblyseius mckenziei* and the stage related defensive capacity of thrips larvae. – Neth. J. Zool. **37**: 437-437
- BAKKER, F. M. & M. W. SABELIS (1989): How larvae of *Thrips tabaci* reduce the attack success of phytoseiid predators. – Entomol. Exp. Appl. **50**: 47-51
- CSUK, R., NIESEN, A., TSCHUCH, G. & G. MORITZ (2004): Synthesis of a natural insect repellent isolated from thrips. – Tetrahedron **60**: 6001-6004
- EGGENBERGER, F., HEILPORN, S., DALOZE, D. & J. M. PASTEELS (1994): Sexual dimorphism in the lipid fraction of the defensive secretion of *Gastrophysa viridula*. – Experientia (Basel) **50**: 766-770
- HOWARD, D. F., BLUM, M. S., JONES, T. H., FALES, H. M. & M. D. TOMALSKI (1987): Defensive function and chemistry of the anal exudate of the Cuban laurel thrips *Gynaikothrips ficorum* (Marchal). – Phytophaga **1**: 163-170

- JACKSON, B. D., BILLEN, J. P. J. & E. D. MORGAN (1989): Dufour gland contents of three species of *Myrmecia* (Hymenoptera, Formicidae), primitive ants of Australia. – J. Chem. Ecol. **15**: 2191-2205
- JONSSON, S., BERGSTROM, G., LANNE, B. S. & U. STENSDOTTER (1988): Defensive odor emission from larvae of two sawfly species, *Pristiphora erichsonii* and *P. wasmaeli*. – J. Chem. Ecol. **14**: 713-721
- KALO, P. (1985): Microanalytical methods in the structure elucidation of sex-specific components in the large pine weevil *Hylobius abietis* Coleoptera Curculionidae. – J. Chromatogr. **323**: 343-354
- KALO, P. & A. NEDERSTROM (1986): Female-specific compounds in the ovaries of the large pine weevil *Hylobius abietis* Coleoptera Curculionidae. – Ann. Entomol. Fenn. **52**: 95-101
- LEWIS, T. (1973): Thrips, their biology, ecology and economic importance. – Academic Press, New York. 348 pp
- MACDONALD, K. M., HAMILTON, J. G. C., JACOBSON, R. & W. D. J. KIRK (2003): Analysis of anal droplets of the western flower thrips *Frankliniella occidentalis*. – J. Chem. Ecol. **29**: 2385-2389
- MORITZ, G., SCHÄFER, E., KUMM, S., STELLER, A. & G. TSCHUCH (2003): Der Alien-Thrips: *Suocerathrips linguis* - Biologie und Verhalten. – Mitt. dtsh. Ges. allg. angew. Entomol. **14**: 177-181
- SUGAWARA, F., KOBAYASHI, A., YAMASHITA, K. & K. MATSUDA (1978): Identification of octadecyl acetate and (Z)-11-eicosenyl acetate, major components of the defensive secretion of *Gastrophysa atroceana* Motschulsky. – Agric. Biol. Chem. **42**: 687-688
- SUGAWARA, F., MATSUDA, K., KOBAYASHI, A. & K. YAMASHITA (1979): Defensive secretion of chrysomelid larvae *Linnaea aenea* Linné and *Plagioderia versicolora distincta* Baly. – J. Chem. Ecol. **5**: 929-934
- SUZUKI, T., HAGA, K., KODAMA, S., WATANABE, K. & Y. KUWAHARA (1988): Secretions of thrips. II. Secretion of three gall-inhabiting thrips (Thysanoptera: Phlaeothripidae). – Appl. Entomol. Zool. **23**: 291-297
- SUZUKI, T., HAGA, K., LEAL, W. S., KODAMA, S. & Y. KUWAHARA (1989): Secretions of thrips. IV. Identification of  $\beta$ -acaridial from three gall-forming thrips (Thysanoptera: Phlaeothripidae). – Appl. Entomol. Zool. **24**: 222-228
- SUZUKI, T., HAGA, K., TSUTSUMI, T. & S. MATSUYAMA (2004): Analysis of anal secretions from phlaeothripine thrips. – J. Chem. Ecol. **30**: 409-423
- TEERLING, C. R., PIERCE, H. D., BORDEN, J. H. & D. R. GILLESPIE (1993a): Identification and bioactivity of alarm pheromone in the western flower thrips, *Frankliniella occidentalis*. – J. Chem. Ecol. **19**: 681-697
- TEERLING, C. R., GILLESPIE, D. R. & J. H. BORDEN (1993b): Utilization of western flower thrips alarm pheromone as a prey-finding kairomone by predators. – Can. Entom. **125**: 431-437
- TSCHUCH, G., LINDEMANN, P., NIESEN, A., CSUK, R. & G. MORITZ (2005): A novel long chained acetate in the defensive secretion of thrips. – J. Chem. Ecol. **31**: 1555-1565
- TSCHUCH, G., LINDEMANN, P., RETTICH, W., MOUND, L. A. & G. MORITZ (2006): Designer-Lipide auf dem Wachs einer Schildlaus (Coccoidea, Eriococcidae). – Mitt. Dtsch. Ges. allg. angew. Entomol. **15**: 143-146
- WHEELER, J. W. & R. M. DUFFIELD (1988): Pheromones of Hymenoptera and Isoptera, pp 59-206. – in: MORGAN, E. D. & N. B. MANDAVA (eds.): Handbook of Natural Pesticides Vol. **4B** Pheromones. – CRC Press, Boca Raton, FL
- ZIMMA, B. O., AYASSE, M., TENGÖ, J., IBARRA, F., SCHULZ, C. & W. FRANCKE (2003): Do social parasitic bumblebees use chemical weapons? (Hymenoptera, Apidae) – J. Comp. Physiol. **A 189**: 769-775