

## Composti volatili nelle interazioni ecologiche vegetali

Antonio Cellini e Francesco Spinelli\*

Dipartimento di Scienze Agrarie, Università di Bologna

### Volatile organic compounds in ecological interactions

**Abstract.** Due to their biochemical plasticity, plants produce a great variety of volatile organic compounds (VOCs), leading to the evolution of a complex signalling system in their ecosystems. In fact, plant-associated microbes and animals are able to modulate and decipher gaseous environmental cues during their ecological interactions. Some volatile molecules are signals or mediators of plant defences. Among them, several plant hormones (ethylene, salicylic acid and jasmonic acid derivatives) are crucial for the activation of defence responses, in some cases through the production and release of toxic or deterrent essential oils, alkaloids, terpenoids, sulfur- or cyanide-containing molecules. Other plant-derived volatile signals may result attractant or beneficial for insects and microbes, thus driving host-specific relationships, such as herbivory or symbiosis. Finally, may be recognized compounds originating from existing interactions between plants and other ecological actors to modulate their activity. This review aims at summarizing the main mechanisms underlying volatile signals-mediated interactions between species for the development of environmentally sustainable applications. To date, significant results have been achieved in the control of some pests and pathogens. This review explores the variety of plant gas emissions and of the ecological relations with microbes and insects mediated by such signals. Finally, some technologies based on specific plant emissions are presented for their use in agriculturally relevant applications.

**Key words:** volatile organic compounds, inter-specific signalling, plant defences, pest control.

---

### Introduzione

I composti organici volatili (*Volatile Organic Compounds*, VOCs) sono molecole di solito con una pressione di vapore uguale o superiore a 0,01 kPa a 20

°C, di scarsa solubilità in acqua e presenti in tracce nell'atmosfera. La produzione di VOCs riguarda in pratica tutti gli organismi viventi e rappresenta una rilevante perdita di carbonio. Nelle piante, l'entità di tale perdita in certe condizioni è stata quantificata in oltre il 20% del carbonio organico (Kesselmeier *et al.*, 2002). L'alta diffusibilità e la relativa lipofilità (che consente di attraversare barriere cellulari quali cuticola e membrane, e di muoversi attraverso gli interstizi del suolo) facilitano le funzioni di regolazione di alcune vie metaboliche, attivando specifici sistemi di recettori anche a concentrazioni molto basse. Per queste ragioni, il ruolo ecologico dei VOCs (come segnali a lungo raggio o come effettori) è facilmente giustificabile in una prospettiva evolutiva. Un segnale chimico deve essere specifico, attivo a basse concentrazioni e coprire distanze anche significative dal punto di origine, comprese tra vari millimetri (per i composti altamente reattivi, come il monossido di azoto) e diversi chilometri (come alcuni terpenoidi). VOCs tipicamente associati all'ecologia vegetale hanno azione attrattiva per impollinatori, dispersori di semi e parassitoidi/predatori, o deterrente contro gli erbivori. Altri composti, in particolare alcuni terpenoidi, sono emessi in condizioni di stress idrico, con la possibile funzione di stabilizzare le membrane cellulari.

L'enorme plasticità biochimica che caratterizza le piante le pone al centro del sistema di segnalazione all'interno delle varie biocenosi che occupano. Il destinatario dei singoli messaggi emessi dalle piante può infatti appartenere ad altre categorie di organismi (batteri, funghi, animali), ad altre piante (anche di diversa specie), o essere un organo diverso della stessa pianta emettitrice (fig. 1). In questo senso, la segnalazione sistemica e quella ecosistemica mediata dalle piante sono, almeno in parte, sovrapposte.

Da un punto di vista evolutivo, la comunicazione mediata dai VOCs in piante deve giustificare il suo notevole costo. L'impiego di composti diffusibili in aria permette una rapida comunicazione tra organi della stessa pianta, non direttamente collegati dal sistema vascolare, ma per la loro stessa natura, molte delle molecole prodotte possono disperdersi ineffi-

---

\*francesco.spinelli3@unibo.it

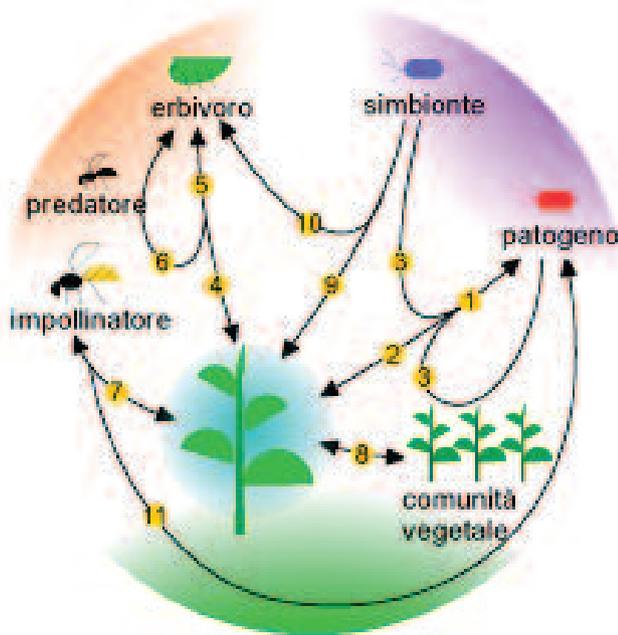


Fig. 1 - Schema delle interazioni ecologiche mediate da composti volatili. Si riscontra la produzione di composti volatili sia tra le vie metaboliche di difesa (1), sia nell'arsenale dei fattori di virulenza di un patogeno (2). Dall'interazione della pianta ospite con un simbiote, o del patogeno con altri ospiti, possono svilupparsi composti volatili che promuovono le difese vegetali (3).

Analogamente, l'attività degli erbivori è regolata dalla presenza di composti attrattivi (4) o deterrenti (5), talvolta stimolati da organismi simbiotici (10). Un predatore o un parassitoide può, a sua volta, essere attratto dai prodotti emessi dalla pianta in risposta all'attacco di erbivori (6). Molecole volatili possono regolare alcuni rapporti simbiotici, come la promozione della crescita da parte di funghi e batteri (9) e le attività di impollinazione e dispersione dei semi (7). Quest'ultima è ulteriormente influenzata dallo stato di salute della pianta (11). Infine, la competizione tra piante è regolata anche attraverso l'emissione di etilene ed altri composti allelopatici (8).

Fig. 1 - Schematic representation of volatile compound-mediated ecological interactions. Volatile compounds are found both in plant defence mechanisms (1) and among pathogenesis factors (2). From the interaction with a symbiotic organism or with the pathogen, plant defence-promoting compounds may be released (3). Similarly, herbivory is regulated by the balance of attractants (4) and deterrents (5), possibly enhanced by symbionts. Predators and parasitoids may, in turn, be attracted by the by-products released upon prey's feeding (6). Volatile compounds may regulate some symbiotic relations, such as plant growth promotion (9) and pollination or seed dispersal (7). The latter is further influenced by the plant health status (11). Finally, competition among plants relies on ethylene and allelopathic compounds.

cientemente nell'atmosfera o raggiungere bersagli indesiderati. Al fine di evitare questi effetti collaterali, in alcuni casi, si è notata una maggiore risposta al segnale volatile quando questo proveniva da una pianta geneticamente imparentata alla pianta ricevente (Karban *et al.*, 2013). Ai fini della salvaguardia del patrimonio genetico specifico è possibile ipotizzare che la capacità di comunicare tramite VOCs sia più efficace fra gli individui imparentati, aumentandone la fitness ecologica e conferendo un vantaggio evolutivo

nella competizione intraspecifica (selezione di parentela). Tuttavia, la capacità di "origliare" (*eavesdropping*) segnali tra piante anche di specie differenti richiede una spiegazione in cui la selezione sia a favore della pianta ricevente, avvantaggiata dalla facoltà di interpretare i segnali ambientali, anziché dell'emittitrice (Heil e Karban, 2010).

### Varietà e funzioni dei composti organici volatili

La natura chimica dei VOCs è eterogenea, ma la localizzazione della loro sintesi è spesso legata alle membrane cellulari, per via della particolare sensibilità di queste ultime a molti tipi di stress. La funzione di segnalazione di un VOC è in genere espressa tramite la sua ricezione nelle cellule, a cui fa seguito una cascata di messaggeri secondari risultante nella promozione di un insieme definito di geni. D'altra parte, alcuni composti sono essi stessi fattori di regolazione del metabolismo cellulare, in quanto capaci di agire direttamente sulla funzione di particolari proteine regolatrici dell'attività genica (ad esempio, il monossido di azoto o i gruppi disolfuro).

Alcuni metaboliti volatili, o famiglie biochimiche che comprendono VOCs con attività biologica sono riportati in tabella 1.

#### Etilene

L'etilene, uno dei principali ormoni vegetali, di natura gassosa può essere prodotto sia da piante che da batteri. Nel metabolismo vegetale, la via biosintetica impiega la metionina come precursore dell'etilene, attraverso gli intermedi S-adenosinmetionina e acido aminociclopropancarbossilico, mentre nei batteri esistono anche vie dipendenti da 2-oxoglutarato o metionina, attraverso l'intermedio acido chetometiltiobutirrico (Groen e Whiteman, 2014).

Le funzioni dell'etilene come ormone vegetale sono molteplici e riguardano l'inibizione della crescita vegetativa, il differenziamento dei tessuti, la maturazione dei frutti, l'elicitazione di risposte allo stress biotico ed abiotico.

#### Terpenoidi

I terpenoidi si originano in piante e microbi attraverso i due metabolismi paralleli del metileritrolo fosfato e dell'acido mevalonico. Entrambi danno origine agli isomeri (C5) dimetilallil pirofosfato e isopentenil pirofosfato. L'aggiunta successiva di tali costituenti, e la loro successiva modificazione (idrossilazione, acetilazione, ossidazione) producono una grande varietà di composti, denominati emiterpeni (C5), monoterpeni (C10), sesquiterpeni (C15), diter-

Tab. 1 - Esempi di composti volatili con effetti biologici ed ecologici, raggruppati per famiglia biochimica.  
 Tab.1 - Examples of volatile compounds with biological and ecological effects, grouped by biochemical family.

Famiglia biochimica	VOCs rappresentativi	Note metaboliche
Terpenoidi <i>emiterpeni</i> <i>monoterpeni</i> <i>sesquiterpeni</i> <i>carotenoidi</i>	isoprene limonene, ocimene, pinene cariofillene ionone, ciclocitrone	prodotti per aggiunta successiva di unità isopreniche
Ossilipine <i>volatili da foglia verde</i> <i>giasmonati</i>	alcoli e aldeidi C6 e C9 metil-giasmonato, giasmone	sintesi avviata dalle lipossigenasi con l'ossidazione di acidi grassi polinsaturi
Composti fenolici	metil-salicilato, benzaldeide, cinnamaldeide, fenil etanolo, cavicolo, eugenolo	prodotti per mezzo di fenilalanina liasi o isocorismato sintasi
Alcaloidi	nicotina, coniina, actinidina, nepetalattone	origine eterogenea
Composti dello zolfo	glucosinolati	rilasciano tiocianati ed isotiocianati per mezzo dell'enzima mirosinasi
	DMDS	può derivare da composti ricchi in S (es. allicina in liliacee)
Altri	etilene	produzione ACC-dipendente (in piante) o 2-keto-acido-dipendente (in batteri)
	2,3-butandiolo	fermentazione del piruvato in batteri
	ammoniaca	
	ossido nitrico	
	cianuro	rilasciato da glucosidi cianogenici o prodotto collaterale della sintesi di etilene

peni (C20) e così via. Anche le gibberelline e i brassinosteroidi si originano da questo metabolismo. La maggioranza degli emi- e monoterpeni e molti composti di peso molecolare maggiore sono volatili.

L'isoprene (C5) costituisce una frazione rilevante delle emissioni di piante C3 perenni provviste della isoprene sintasi (Loreto e Fineschi, 2015) e contribuisce alla tolleranza dello stress termico.

I carotenoidi, derivati da un precursore C40, sono una sottofamiglia di composti terpenoidi di particolare rilevanza. Sono, infatti, pigmenti accessori della fotosintesi, agenti antiossidanti nelle membrane, e precursori dell'acido absissico e degli strigolattoni. VOCs derivati per via enzimatica o fotoossidativa dai carotenoidi possono avere funzione attrattiva per gli impollinatori, agire da feromoni per alcuni insetti, rimuovere i radicali liberi, modificare la struttura e l'attività proteica ed elicitare risposte allo stress in piante vicine (Ramel *et al.*, 2013)

#### Ossilipine e giasmonati

L'ossidazione degli acidi linoleico e linolenico, mediata dalla lipossigenasi, è il primo stadio della biosintesi di un gruppo di metaboliti in larga parte

volatili. Tra questi si trovano aldeidi e alcoli (e relativi esteri) C6 e C9, tipicamente rilasciati dalla pianta in seguito a danni da ferita e da masticazione, in grado di elicitare risposte difensive ed attrarre predatori.

L'acido giasmonico, insieme ai suoi derivati volatili propil- e metilgiasmonato, è uno degli ormoni vegetali più rilevanti per le risposte di difesa contro patogeni necrotrofici e insetti erbivori, che comprendono la sintesi di alcaloidi, fitoalessine e glucosinolati (Wasternack e Kombrink, 2010).

#### Ammoniaca

Il ruolo dell'ammoniaca nelle relazioni ecologiche delle piante è ambivalente. Infatti, sebbene possa essere fornita da funghi micorrizici alle radici come forma disponibile di azoto (Chalot *et al.*, 2006), le caratteristiche di lipofilia e volatilità della molecola, unite alla sua influenza sul pH, hanno effetti potenzialmente nocivi per la crescita vegetale anche a distanza dal sito di produzione (Weise *et al.*, 2013). È possibile che l'equilibrio tra ione ammonio (solubile) e ammoniaca libera (volatile) spieghi, almeno parzialmente, l'esistenza di effetti contrapposti della stessa

molecola. La produzione di ammoniaca è inoltre direttamente proporzionale alla crescita di diversi batteri patogeni e saprofiti associati con la pianta. La presenza di una certa soglia di ammoniaca, qualsiasi sia la sua origine, può venire percepita da alcune specie batteriche come legata ad un mezzo di crescita densamente popolato, inducendo così una maggiore resistenza dei batteri ad antibiotici e stress ossidativo (Bernier *et al.*, 2011).

#### *Composti fenolici e derivati volatili dell'acido salicilico*

Dall'amminoacido fenilalanina deriva una famiglia di composti di grande rilevanza, che include componenti della lignina, fitoalessine, l'ormone difensivo acido salicilico, pigmenti e composti antiossidanti. Fenilpropanoidi volatili includono la forma attiva (metilata) dell'acido salicilico, componenti odoriferi e aromatici di fiori e frutti (ad esempio benzaldeide, benzil alcol, feniletanolo, fenilacetaldeide, cinnamalaldeide) e oli essenziali (cavicolo, eugenolo, isoeugenolo e relative forme metilate). Il feniletanolo è un metabolita comune di piante e microorganismi, con una tossicità diretta legata alla destabilizzazione delle membrane cellulari (Kai *et al.*, 2007).

#### *Composti derivati da altri amminoacidi*

Tanto nelle piante quanto in varie specie microbiche (batteriche e fungine), la deaminazione o transaminazione degli aminoacidi può originare composti volatili. È il caso della fermentazione dell'acido piruvico da parte di alcuni batteri e lieviti, da cui si originano acetoina e 2,3-butandiolo. Gli effetti biologici di tali molecole sulle piante si manifestano con la promozione della crescita e l'attivazione di difese vegetali ad ampio spettro (Ryu *et al.*, 2003, 2004).

#### *Alcaloidi*

Gli alcaloidi sono un gruppo chimicamente eterogeneo di composti ciclici contenenti azoto, che esibiscono una tossicità contro gli erbivori tramite vari meccanismi (ad esempio, inibizione della digestione, della mitosi o della trasmissione nervosa). La nicotina è un esempio rilevante di alcaloide ad alta volatilità, che agisce sui recettori colinergici ed è pertanto attivo contro insetti erbivori. Coniina e composti correlati (tra cui conidrina e  $\gamma$ -coniceina), tipici della cicuta, sono alcaloidi neurotossici volatili (Reynolds, 2005). Terpenoidi biciclici come actinidina (in actinidia e valeriana) e nepetalattone (in erba gatta), sono attrattivi per il mixomicete *Physarum polycephalum*, oltre che per vari mammiferi (Adamatzky e De Lacy Costello, 2012).

#### *Ossido nitrico*

Il monossido di azoto, più comunemente chiamato ossido nitrico (NO), è un composto radicale non carico e relativamente stabile, grazie alla delocalizzazione dell'elettrone non appaiato. La sua emivita è compatibile con funzioni di segnalazione tra cellule, ed in spazi delimitati come la camera stomacica o il nodulo radicale delle leguminose.

La sua azione viene esplicata tramite l'interazione con altri radicali. Infatti, la regolazione della morte cellulare programmata richiede un rapporto definito tra ossido nitrico e acqua ossigenata (Mur *et al.*, 2013), mentre la reazione con lo ione superossido, pur non elicitando la morte cellulare, dà origine al radicale perossinitrito, particolarmente reattivo con i gruppi aromatici, anche proteici. Ulteriori bersagli di modificazione secondaria delle proteine sono i cofattori metallici ed i gruppi tiolo.

#### *Composti dello zolfo*

I glucosinolati sono un importante gruppo di composti secondari derivati da amminoacidi e caratterizzati dal gruppo glucoside-S-C=N-OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>. La loro degradazione è avviata dall'enzima mirosinasi determinando la formazione di tiocianati, isotiocianati, nitrili ed altri composti tossici, deterrenti o, in alcuni casi, attrattivi (Halkier e Gershenzon, 2006).

Il dimetil disolfuro (DMDS) è un componente rilevante delle emissioni di alcune piante (come le liliacee) e di molte specie batteriche, sia patogeniche, sia promotrici della crescita vegetale. Ha un'azione biocida diretta, legata all'inattivazione della respirazione cellulare (Dugravot *et al.*, 2003), inoltre stimola la crescita (Meldau *et al.*, 2013) e l'instaurazione di difese sistemiche in pianta (Huang *et al.*, 2012). In aggiunta, il DMDS è emesso dai fiori di aro titano ed altre aracee per attirare alcuni ditteri come impollinatori.

Un composto correlato, il dimetil solfuro (DMS) è un altro importante VOC. Il suo precursore, dimetilsulfonio propionato, è prodotto principalmente da alcune specie di alghe e di batteri (Simpson *et al.*, 1999). Il DMS è il più abbondante composto dello zolfo emesso nell'atmosfera (Lucas e Prinn, 2005) e sembra legato all'omeostasi termica del pianeta. Infatti, i suoi prodotti di ossidazione (biossido di zolfo, DMSO, dimetilsulfone e acido metanosulfonico) hanno un ruolo chiave nella condensazione atmosferica, nella genesi della copertura nuvolosa e nella regolazione del clima.

#### *Cianuro*

Il cianuro (HCN) è un potente inibitore degli enzimi contenenti cofattori metallici. La produzione di

cianuro in piante avviene collateralmente alla sintesi di etilene, oppure è associata alla degradazione  $\beta$ -glucosidasi-dipendente di glucosidi cianogenici (tra cui la prunasina) in seguito al danno cellulare. Nel secondo caso, è generalmente interpretata come difesa costitutiva contro gli erbivori, ma anche contro alcuni funghi patogeni (Gleadow e Moller, 2014). Esistono inoltre molte specie batteriche in grado di produrre HCN, come meccanismo di competizione microbica, o di induzione di patogenesi (Blom *et al.*, 2011).

## Relazioni tra pianta ed ecosistema mediate da composti volatili

### Competizione

La pianta compete per le risorse con altri individui della stessa specie (competizione intraspecifica) o con altri organismi (competizione interspecifica). La competizione è funzione sia della densità di popolazione, sia della abbondanza della risorsa limitante. La competizione può essere diretta e legata all'efficienza di utilizzo della risorsa (sfruttamento) o indiretta e mediata dalla produzione di composti in grado di influenzare il comportamento e le prestazioni dell'individuo con cui si compete (interferenza). Allelopatia e antibiosi sono due note forme di interferenza. La competizione, infine, può avvenire anche tra gli organi di un singolo individuo (e.g. competizione *source/sink*).

Un esempio di competizione tra piante è l'inibizione della crescita vegetativa indotta dall'etilene. Infatti, germogli vicini tendono ad ombreggiarsi e competere per la radiazione fotosintetica. L'etilene ne provoca un rallentamento localizzato della crescita, con una conseguente riduzione della copertura fogliare, o l'incurvamento del germoglio (uno dei marcatori della risposta tripla all'etilene). Questo fenomeno può funzionare sia come forma di competizione tra piante diverse, sia per l'ottimizzazione dell'intercettazione della luce tra i germogli di una stessa pianta.

In molte specie, effetti allelopatici sono veicolati da composti organici. Ad esempio, i monoterpeni emessi nella rizosfera possono inibire la germinazione dei semi (Wenke *et al.*, 2010 e letteratura ivi citata).

I composti volatili di alcuni tartufi (*Tuber* spp.) deprimono la crescita vegetale, agendo in questo modo da mediatori nella competizione tra la pianta ospite, non inibita, e le piante circostanti (Splivallo *et al.*, 2007).

Nelle relazioni intraspecifiche di alcuni insetti, le foglie su cui sia già avvenuta l'ovideposizione, o dove siano presenti larve, diventano deterrenti per le femmine della stessa specie (Rostas e Hilker, 2002). Tale

comportamento, osservato ad esempio per alcuni lepidotteri e coleotteri, può essere giustificato dalla minore competizione gravante sulle larve (che si traduce in una maggiore crescita e fertilità degli adulti), e sulla minore attrattività verso i predatori.

### Predazione, parassitismo e patogenesi

Il primo livello di difesa delle piante è rappresentato da strutture e composti già formati al momento dell'attacco da parte di un erbivoro, parassita o patogeno. Alcuni meccanismi di deterrenza o tossicità diretta prendono l'avvio in seguito al danno cellulare, quando i precursori biochimici entrano in contatto con enzimi, precedentemente sequestrati in specifici compartimenti cellulari (ad esempio vacuoli), che li convertono in composti difensivi. È questo il caso del DMDS, dei glucosidi cianogenetici e dei glucosinolati. In alternativa, composti difensivi come nicotina, oli essenziali e terpenoidi possono essere immagazzinati in strutture istologiche (papille, tricomi) e rilasciati in seguito alla loro rottura.

L'induzione di risposte difensive in pianta è regolata da tre vie di segnalazione principali, quelle dell'acido salicilico, dell'acido giasmonico e dell'etilene (fig. 2). Mentre l'acido salicilico, che elicitava la risposta ipersensibile, è specializzato nella risposta contro patogeni biotrofici (*in primis* batteri e virus), l'etilene e l'acido giasmonico cooperano principalmente nelle difese contro patogeni necrotrofici ed erbivori. Tra queste due vie di trasduzione del segnale, modulate in vari punti dall'ossido nitrico, sono state descritte molte evidenze di antagonismo, ed alcuni casi di sinergismo (Mur *et al.*, 2013).

Oltre all'etilene, anche gli altri due ormoni hanno una forma volatile (metil salicilato e metil giasmonato), che ne permette l'azione sistemica. I vantaggi della diffusione aerea, rispetto a quella vascolare, consistono nella maggiore velocità, nell'indipendenza dall'attività metabolica (ad es., le foglie meno attive fotosinteticamente sono anche meno attrattive per il flusso xilematico), nello sfruttamento della vicinanza fisica che non sempre si accompagna ad una connessione vascolare diretta (ad es., foglie fisicamente vicine possono appartenere a branche diverse) e, infine, nella possibilità di instaurare uno stato di pre-allerta (*priming*) in cui le risposte di difesa siano parzialmente attivate, o più pronte ad attivarsi al presentarsi di uno stress biotico (Heil e Ton, 2008).

In aggiunta agli ormoni che regolano la difesa, le piante possono riconoscere marcatori chimici (alcuni dei quali volatili) associati ad un agente stressante, chiamati motivi molecolari associati a microbi (*microbe-associated molecular patterns*, MAMPs) o

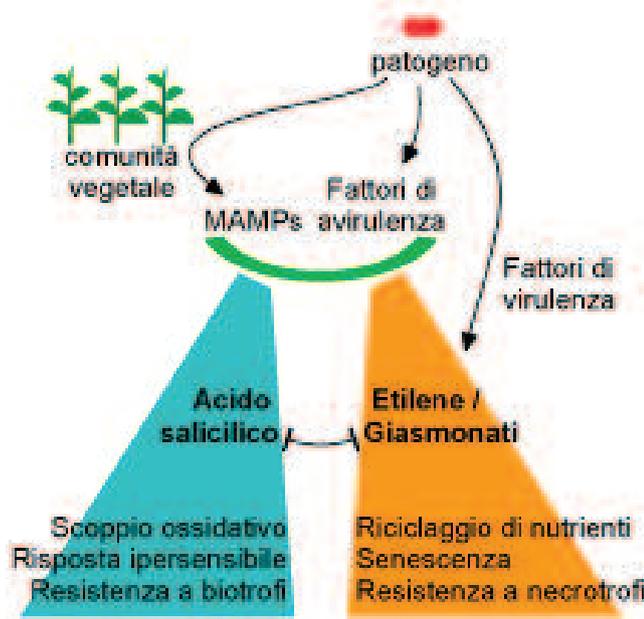


Fig. 2 - Schema della modalità a cascata della segnalazione della difesa vegetale. Ciascuna delle due vie (acido salicilico- o etilene/giasmonato-dipendente), si comporta in modo antagonistico rispetto all'altra per selezionare le risposte adeguate all'attacco del patogeno. Il riconoscimento di quest'ultimo si basa sulla produzione di composti specifici, necessari alla patogenesi o rilasciati in seguito all'interazione con l'ospite o le piante vicine. D'altra parte, il patogeno può inibire l'attivazione del complesso di difese più adeguato, stimolando l'altro ramo della segnalazione (ad esempio, con la produzione di etilene) e superando così le difese vegetali.

Fig. 2 - Diagram of plant defence signal cascades. Each of the two pathways (salicylic acid- or ethylene/jasmonate-dependent) antagonizes the other one to select the most fitting defence mechanism. The pathogen is recognized through its pathogenesis factors or by-products of the interaction with the host or with neighbouring plants. On the other hand, the pathogen may switch off the activation of the proper plant responses, by stimulating the other branch of signalling (for instance, ethylene), thus overcoming plant defence mechanisms.

alla digestione da parte di un erbivoro (Paré *et al.*, 2005). Infatti, l'azione di un erbivoro spesso induce nell'ospite un insieme di risposte più esteso di quello dovuto al solo danno meccanico, a causa della percezione dei prodotti di digestione specifici del parassita di un precursore proveniente dal metabolismo vegetale (Heil, 2009; Arimura *et al.*, 2009). Tra gli elicitori associati ad erbivori, la volicitina ed altri composti coniugati degli acidi grassi (strutturalmente simili alle ossilipine, e necessari per lo sviluppo delle larve) ed alcuni enzimi digestivi ( $\beta$ -glucosidasi) sono noti per indurre l'emissione di giasmonati, ossilipine C6 e terpenoidi nelle piante. L'esposizione a VOCs delle famiglie dei terpenoidi e delle ossilipine, tipicamente liberati in seguito a danno meccanico, stimola inoltre la produzione in piante sane di composti deterrenti contro gli erbivori (Arimura *et al.*, 2009).

Dal punto di vista dell'erbivoro, l'identificazione della pianta ospite può avvenire in base alla percezione di VOCs di origine vegetale (Rodriguez *et al.*, 2013). Sono stati proposti due meccanismi di attrazione, basati sul riconoscimento di singoli composti tipici della pianta ospite (ad es. i tiocianati rilasciati dalle brassicacee attirano gli afidi che si nutrono di esse) o, più frequentemente, sulla proporzione dei vari componenti della miscela di VOCs (ad es. per *Manduca sexta*, *Leptinotarsa decemlineata* e *Cydia pomonella*). La prima strategia si applica principalmente a parassiti specializzati, mentre la seconda riguarda specie più polifaghe, e non si escludono casi intermedi (Bruce *et al.*, 2005). Composti di origine vegetale possono agire da feromoni sessuali o loro precursori, o amplificarne l'effetto attrattivo (Landolt e Phillips, 1997).

La produzione di acetoina e 2,3-butandiolo è stata riportata in batteri e lieviti (Ryu *et al.*, 2003; Naznin *et al.*, 2013) come metabolismo fermentativo, ma non avviene in piante. La risposta vegetale a tali composti include la promozione della crescita e la preattivazione delle risposte difensive. Come è emerso da nostri recenti studi, nei due patosistemi *Erwinia amylovora*/melo e *Pseudomonas syringae* pv. *actinidiae*/actinidia, l'esposizione di piante sane a composti volatili prodotti da piante malate è in grado di stimolare alcune risposte di difesa. Pertanto, è plausibile che gli ospiti di alcuni patogeni batterici, tra cui varie *Erwinia* spp., riconoscano MAMPs volatili. Una volta instaurato tale meccanismo di riconoscimento e difesa, batteri non patogeni promotori della crescita (ad esempio *Bacillus* spp.) potrebbero averlo sfruttato come sistema di competizione indiretto (cioè mediato dalla pianta ospite) contro altri microbi nella fillosfera.

Il dirottamento della segnalazione ormonale è una strategia che consente ad un patogeno sia di eludere le difese dell'ospite, sia di modificarne il metabolismo a proprio vantaggio (fig. 2). Un caso rilevante è la produzione di etilene da parte di diversi patogeni, che può costituire un fattore di virulenza primario o accessorio (Weingart *et al.*, 2001) atto a contrastare le difese vegetali dipendenti da acido salicilico.

Lo stesso ormone può favorire la disponibilità di nutrienti (Groen e Whiteman, 2014) come zuccheri solubili e ferro. Questo meccanismo potrebbe altresì favorire un endofita non patogeno; in tal caso, l'induzione di resistenza da parte di rizobatteri, micorrize e altri simbionti potrebbe essere vista come effetto collaterale di un'interazione patogenetica incompleta.

### Simbiosi

La fillosfera, e la biocenosi che ospita, rappresentano un sistema molto importante e poco studiato. Si

stima che la fillosfera, a livello globale, ammonti ad una superficie di 508.630.100 km<sup>2</sup> pari a circa il doppio della superficie delle terre emerse (Vorholt, 2012). Inoltre, poiché la sola popolazione batterica ammonta a circa 10<sup>6</sup> - 10<sup>7</sup> cellule per cm<sup>2</sup>, la popolazione batterica ospitata sulla fillosfera è stimata pari a 10<sup>26</sup> cellule. La maggior parte delle specie epifite è costituita da batteri non patogenici e commensali.

Batteri e funghi simbiotici possono promuovere la crescita vegetale mediante l'emissione di composti volatili con funzione ormonale, nutriente, o competitiva verso altri microbi.

Sul genere *Bacillus* sono stati identificati diversi composti volatili promotori della crescita, tra cui il 2,3-butandiolo (Ryu *et al.*, 2003), il 2-pentil furano (Zou *et al.*, 2010) e il DMDS (Meldau *et al.*, 2013). Gli effetti del 2,3-butandiolo sono mediati da citokinine (Ryu *et al.*, 2003) e/o da auxine (Zhang *et al.*, 2007).

Il rizobatterio *Serratia odorifera* sfrutta sia il meccanismo ormonale (con la produzione diretta di auxine), sia la competizione con altri microbi del suolo, mediata da DMDS, ammoniacale, feniletanolo e potenzialmente altri composti (Kai *et al.*, 2010). Tuttavia, le emissioni volatili di questa specie possono risultare tossiche anche per le piante (Vespermann *et al.*, 2007).

Le leguminose possono percepire gli N-acil-omoserina lattoni, segnali impiegati dai batteri associati per riconoscere la densità di popolazione (*quorum sensing*). Il batterio *Arthrobacter agilis* ha mostrato la capacità di promozione della crescita su erba medica tramite un composto volatile strutturalmente correlato, la N,N-dimetil-esadecanammina (Velazquez-Becerra *et al.*, 2011).

I batteri del genere *Methylobacterium* possono utilizzare per la loro crescita metano, metanolo e metilammina e diversi composti volatili C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub> emessi dagli stomi. Questi batteri sono inoltre in grado di utilizzare anche metanotiolo e DMS, intermedi importanti nel ciclo biogeochimico dello zolfo. Il *Methylobacterium*, in cambio, stimola la crescita della pianta tramite l'emissione di citochine (zeatina) e auxine (acido indolacetico). Questi e altri simbiotici presenti sulla fillosfera svolgono quindi un importante ruolo, sebbene poco conosciuto, nelle dinamiche dei cicli del carbonio e dello zolfo (Eller e Frenzel, 2001) e nella regolazione dei livelli di importanti gas serra.

L'impollinazione e la dispersione dei semi sono frequentemente affidate ad animali, la cui attrazione avviene anche per mezzo di composti volatili. Si ritiene che la capacità di localizzare frutti dal loro odore si sia evoluta in vertebrati notturni e dipenda da specifiche classi di composti. D'altra parte, i frugivori non

dispersori di semi (come gli insetti frugivori) si basano sullo stesso meccanismo di localizzazione, ad esempio distinguendo il grado di maturazione dei frutti dalla proporzione di VOCs tipici dei tessuti verdi (Rodriguez *et al.*, 2013). È verosimile supporre che, parallelamente alla necessità di attrarre gli impollinatori, esista anche quella di difendersi dagli erbivori e florivori attratti dalla stessa emissione di VOCs (Schiestl *et al.*, 2011). Infatti, insieme ai composti attrattori, nelle emissioni fiorali si riscontrano spesso anche composti deterrenti come terpenoidi e alcaloidi (nicotina), che possono limitare le visite non remunerative. In aggiunta, la compresenza di composti attrattori e repellenti riduce la durata di ogni singola visita e la quantità di nettare prelevato dall'impollinatore, aumentando il numero di visite per unità di tempo (Kessler e Baldwin, 2007), e comportando così un maggiore vantaggio riproduttivo per la pianta. In conclusione, l'attrazione di impollinatori e disseminatori di semi si basa su un equilibrio tra costi e benefici.

#### Interazioni trilaterali

Le modifiche allo spettro di VOCs rilasciati in seguito all'interazione ecologica tra due specie possono essere rilevanti per un terzo attore. Ad esempio, piante micorrizzate di *Vicia faba*, in virtù del loro migliore stato nutrizionale, sono più attrattive nei confronti degli afidi, ed emettono una miscela di VOCs meno repellente, arricchita di esenale e impoverita di terpenoidi quali ad esempio il cariofillene e il farnesene, quest'ultimo importante feromone di allarme degli afidi, che reagiscono con la fuga (Babikova *et al.*, 2014). *Paenibacillus polymixa* induce resistenza sistemica in *Arabidopsis* contro il patogeno biotrofico *Pseudomonas syringae* pv. *maculicula*, grazie alla produzione di tridecano ed altri alcani lineari a catena lunga (Lee *et al.*, 2012). Nel nostro gruppo, abbiamo verificato la variazione di emissioni VOCs in fiori di melo in seguito all'inoculo del patogeno *Erwinia amylovora*. Avendo come conseguenza una minore attrattività verso gli impollinatori, questo fenomeno riduce indirettamente la disseminazione del patogeno.

Oltre a difendere direttamente la pianta dagli erbivori, l'emissione di VOCs indotti dalla presenza di erbivori può, in molti casi, svolgere una funzione attrattiva verso predatori o parassitoidi naturali dell'erbivoro, fornendo una protezione indiretta alla pianta ospite. Il fenomeno è stato confermato con un grande numero di variabili: colonizzazione radicale o aerea, interessamento di una grande varietà di specie animali (insetti, nematodi, acari), stato nutritivo o ecologico della pianta, grado di specializzazione, appren-

dimento ed affamamento del predatore (Arimura *et al.*, 2005). I terpenoidi, tra cui il (*E*)- $\beta$ -ocimene e il (*E*)- $\beta$ -cariofillene, sono tra i principali responsabili dell'attrazione di nematodi entomopatogeni (Rasmann *et al.*, 2005), imenotteri parassitoidi (Tamiru *et al.*, 2011) o acari predatori (Arimura *et al.*, 2005).

### Applicazioni tecnologiche (con particolare riguardo alle colture ortoflorofrutticole)

#### Controllo dei patogeni

L'identificazione di alcuni composti, tra cui l'etilene, nell'arsenale dei fattori di virulenza di *Pseudomonas syringae*, suggerisce che tale patogeno sfugga alle difese vegetali sopprimendo le risposte dipendenti dall'acido salicilico (fig. 2). In seguito a tali considerazioni, sono stati programmati interventi di controllo mirati con elicitori che stimolano la segnalazione dipendente da acido salicilico (in particolare acetilbenzolar-S-metil) dimostrandone l'efficacia (Cellini *et al.*, 2014).

Ceppi ed isolati fungini (generi *Fusarium*, *Trichoderma*) e batterici (*Pseudomonas fluorescens*, *Bacillus* spp., *Serratia odorifera*) sono stati identificati come potenziali agenti di biocontrollo, in grado di ridurre la crescita di un patogeno e/o la gravità della malattia da esso provocata. È stato studiato il ruolo che alcuni VOCs potrebbero avere nel favorire queste interazioni. In alcuni casi si è evidenziata la capacità di alcuni VOCs nell'inibire la crescita di altri microrganismi (Zhang *et al.*, 2015; Fernando *et al.*, 2005), nel favorire le difese vegetali (Ryu *et al.*, 2004), o nell'attivare entrambi i meccanismi contemporaneamente (Kai *et al.*, 2010; Vinale *et al.*, 2008; Velazquez-Becerra *et al.*, 2011).

Microbi endofiti non patogeni, ed epifiti specializzati per nicchie ecologiche comuni con il patogeno rappresentano possibili candidati al ruolo di nuovi, potenziali agenti di biocontrollo.

#### Controllo dei parassiti

La conoscenza delle attività attrattive o repulsive dei composti volatili vegetali nei confronti degli insetti ha reso disponibili alcuni strumenti per il loro controllo in ambienti agrari e urbani. Le tecnologie basate sulle interazioni mediate da VOCs si sono in molti casi dimostrate efficaci nel controllo selettivo dei parassiti, consentendo una migliore specificità di azione e, di conseguenza, un minore impatto ecologico rispetto alle strategie che prevedevano solo l'uso di insetticidi. Infatti, le esche a feromoni o altri composti attrattivi di origine vegetale permettono di circoscri-

vere le aree infestate e mettere in pratica campagne di intrappolamento di massa o di confusione sessuale, e possono essere associate ad altre tecniche di controllo. Un ulteriore raffinamento delle tecniche basate sull'attrazione è il loro accoppiamento con composti repellenti (tecniche *push-pull*), allo scopo di allontanare il parassita dal bersaglio ed incentivarlo verso la trappola (Suckling *et al.*, 2014). Gli svantaggi sono rappresentati dalla disponibilità di VOCs attrattivi solo per alcune specie (soprattutto lepidotteri ed alcuni coleotteri), dall'efficienza delle trappole (in termini di saturabilità, durata, copertura) e dalla possibile esistenza in natura di ospiti secondari del parassita.

Nel caso dei patogeni e parassiti del suolo, l'uso di fumiganti è stato progressivamente abbandonato anche a causa del loro impatto ecologico. Tuttavia, l'attività biologica del DMDS, unita alla sua scarsa fitotossicità e persistenza, ha reso possibile il suo impiego in sostituzione di altri fumiganti del suolo nel trattamento contro patogeni e nematodi (Cabrera *et al.*, 2014), e la consociazione con specie vegetali che producono ed emettono DMDS ha dato buoni risultati nel controllo di *Fusarium oxysporum* su banana (Zhang *et al.*, 2013).

#### Diagnosi

Le variazioni di emissioni di VOCs da parte di piante infestate con un patogeno hanno reso possibile lo sviluppo di strumenti diagnostici per identificare infezioni latenti e asintomatiche. Rispetto ai metodi diagnostici standard, basati sul riconoscimento molecolare o immunologico del patogeno, i metodi basati sull'analisi dei VOCs sono meno specifici; tuttavia presentano vantaggi in fase di campionamento, in quanto non distruttivi, di rapida esecuzione, e applicabili a lotti di campioni a composizione ignota.

Due tipi di strategia possono essere seguiti (Sankaran *et al.*, 2010): nelle interazioni ospite/patogeno in cui siano noti marcatori volatili specifici, questi possono essere tracciati e quantificati tramite analisi GC-MS. In alternativa, il profilo di emissione di VOCs può essere analizzato nel suo complesso tramite un processo statistico: in questo caso, non sono richieste capacità di caratterizzazione chimica approfondita e si può impiegare uno strumento di più semplice utilizzo, come il naso elettronico (Baietto *et al.*, 2013; Blasioli *et al.*, 2010; Biondi *et al.*, 2014; Markom *et al.*, 2009; Spinelli *et al.*, 2011).

### Conclusioni

Nello studio della complessità degli ecosistemi, le interazioni ecologiche mediate da composti volatili

sono state a lungo trascurate per le difficoltà tecniche insite nell'analisi di composti volatili in tracce. Tuttavia, i VOCs si sono rivelati in certi casi centrali nella comprensione di fenomeni biologici e hanno permesso applicazioni promettenti con impatto ecologico contenuto. Appare quindi ragionevole aspettarsi che, nel medio periodo, la modulazione delle relazioni ecologiche negli agroecosistemi diventi una strategia di affiancamento (sebbene probabilmente non sostitutiva) alla gestione delle colture con mezzi chimici e fisici.

I risultati finora ottenuti si concentrano maggiormente sulla protezione, diagnosi e controllo di patogeni e parassiti. Ulteriori sviluppi potrebbero consistere nell'uso di composti promotori della crescita, per ottimizzare la nutrizione e la produzione (o, viceversa, per inibire tali effetti laddove si ricerca una riduzione della crescita vegetativa), nel controllo degli impollinatori per massimizzare l'allegagione, nell'aumento della competitività delle colture contro le malerbe, e nel controllo della maturazione post-raccolta.

## Riassunto

Le piante, grazie alla loro grande plasticità biochimica, sono in grado di produrre un'ampia varietà di composti organici volatili (Volatile Organic Compounds, VOCs) con funzione di segnalazione e modulazione delle relazioni ecologiche. Simbionti, competitori, parassiti e patogeni sono in grado di percepire e decifrare questa complessa rete di segnali gassosi. La comprensione dei meccanismi alla base delle interazioni ecologiche mediate dai VOCs è già stata utilizzata per sviluppare alcuni metodi di coltivazione maggiormente efficaci e sostenibili rispetto ai trattamenti agrochimici standard.

Questo lavoro prende in esame il ruolo dei VOCs nelle dinamiche ecologiche che interessano le piante. Inoltre, sono riportati possibili ricadute pratiche dello studio dei VOCs in ambito agrario.

## Bibliografia

- ADAMATZKY A., DE LACY COSTELLO B., 2012. *Physarum attraction: Why slime mold behaves as cats do?* Commun Integr Biol 5:297-299
- ARIMURA G., KOST C., BOLAND W., 2005. *Herbivore-induced, indirect plant defences*. Biochim Biophys Acta 1734:91-111
- ARIMURA G., MATSUI K., TAKABAYASHI J., 2009. *Chemical and molecular ecology of herbivore-induced plant volatiles: proximate factors and their ultimate functions*. Plant Cell Physiol 50: 911-923
- BABIKOVA Z., GILBERT L., BRUCE T., DEWHIRST S.Y., PICKETT J.A., JOHNSON D., 2014. *Arbuscular mycorrhizal fungi and aphids interact by changing host plant quality and volatile emission*. Funct Ecol 28:375-385
- BAIETTO M., POZZI L., WILSON A.D., BASSI D., 2013. *Evaluation of a portable MOS electronic nose to detect root rots in shade*

- tree species*. Comput Electron Agric 96:117-125
- BERNIER S.P., LÉTOFFÉ S., DELEPIERRE M., GHIGO J.M., 2011. *Biogenic ammonia modifies antibiotic resistance at a distance in physically separated bacteria*. Mol Microbiol 81:705-716
- BLASIOLI S., BIONDI E., BRASCHI I., MAZZUCCHI U., BAZZI C., GESSA C.E., 2010. *Electronic nose as an innovative tool for the diagnosis of grapevine crown gall*. Anal Chim Acta 672:20-24
- BLOM D., FABBRI C., EBERL L., WEISSKOPF L., 2011. *Volatile-mediated killing of Arabidopsis thaliana by bacteria is mainly due to hydrogen cyanide*. Appl Environ Microbiol 77:1000-1008
- BIONDI E., BLASIOLI S., GALEONE A., SPINELLI F., CELLINI A., LUCCHESI C., BRASCHI I., 2014. *Detection of potato brown rot and ring rot by electronic nose: from laboratory to real scale*. Talanta 129:422-430
- BRUCE T.J.A., WADHAMS L.J., WOODCOCK C.M., 2005. *Insect host location: a volatile situation*. Trend Plant Sci 10:269-274
- CABRERA J.A., WANG D., GERIK J.S., GAN J., 2014. *Spot drip application of dimethyl disulfide as a post-plant treatment for the control of plant parasitic nematodes and soilborne pathogens in grape production*. Pest Manag Sci 70:1151-1157
- CELLINI A., FIORENTINI L., BURIANI G., YU J., DONATI I., CORNISH D.A., NOVAK B., COSTA G., VANNESTE J.L., SPINELLI F., 2014. *Elicitors of the salicylic acid pathway reduce incidence of bacterial canker of kiwifruit caused by Pseudomonas syringae pv. actinidae*. Ann App Biol 165:441-453
- CHALOT M., BLAUDEZ D., BRUN A., 2006. *Ammonia: a candidate for nitrogen transfer at the mycorrhizal interface*. Trend Plant Sci 11:263-266
- DUGRAVOT S., GROLLEAU F., MACHEREL D., ROCHETAING A., HUE B., STANKIEWICZ M., HUGNARD J., LAPIED B., 2003. *Dimethyl disulfide exerts insecticidal neurotoxicity through mitochondrial dysfunction and activation of insect K(ATP) channels*. J Neurophysiol 90:259-270
- ELLER G., FRENZEL P., 2001. *Changes in activity and community structure of methane-oxidizing bacteria over the growth period of rice*. App Environ Microbiol 67:2395-2403
- FERNANDO W.G.D., RAMARATHNAM R., KRISHNAMOORTHY A.S., SAVCHUK S.C., 2005. *Identification and use of potential bacterial organic antifungal volatiles in biocontrol*. Soil Biol Biochem 37:955-964
- GROEN S.C., WHITEMAN N.K., 2014. *The evolution of ethylene signaling in plant chemical ecology*. J Chem Ecol 40:700-716
- GLEADOW R.M., MÖLLER B.L., 2014. *Cyanogenic glycosides: synthesis, physiology, and phenotypic plasticity*. Annu Rev Plant Biol 65:155-185
- HALKIER B.A., GERSHENZON J., 2006. *Biology and biochemistry of glucosinolates*. Annu Rev Plant Biol 57:303-333
- HEIL M., TON J., 2008. *Long-distance signalling in plant defence*. Trend Plant Sci 13:264-272
- HEIL M., 2009. *Damaged-self recognition in plant herbivore defence*. Trend Plant Sci 14:356-363
- HEIL M., KARBAN R., 2010. *Explaining evolution of plant communication by airborne signals*. Trends Ecol Evol 25:137-144
- HUANG C.J., TSAY J.F., CHANG S.Y., YANG H.P., WU W.S., CHEN C.Y., 2012. *Dimethyl disulfide is an induced systemic resistance elicitor produced by Bacillus cereus CIL*. Pest Manag Sci 68:1306-1310
- KAI M., EFFMERT U., BERG G., PIECHULLA B., 2007. *Volatiles of bacterial antagonists inhibit mycelial growth of the plant pathogen Rhizoctonia solani*. Arch Microbiol 187:351-360
- KAI M., CRESPO E., CRISTESCU S.M., HARREN F.J.M., FRANCKE W., PIECHULLA B., 2010. *Serratia odorifera: analysis of volatile emission and biological impact of volatile compounds on Arabidopsis thaliana*. Appl Microbiol Biotechnol 88:965-976
- KARBAN R., SHIOJIRI K., ISHIZAKI S., WETZEL W.C., EVANS R.Y., 2013. *Kin recognition affects plant communication and defence*. Proc R Soc Bot 280:20123062

- KESSELMEIER J., CICCIOLO P., KUHN U., STEFANI P., BIESENTHAL T., ROTTENBERGER S., WOLF A., VITULLO M., VALENTINI R., NOBRE A., KABAT P., ANDREA M.O., 2002. *Volatile organic compound emissions in relation to plant carbon fixation and the terrestrial carbon budget*. *Glob Biogeochem Cycle*, 16(4):73-1-73-9
- KESSLER D., BALDWIN I., 2007. *Making sense of nectar scents: the effects of nectar secondary metabolites on floral visitors of Nicotiana attenuata*. *Plant J* 49:840-854
- LANDOLT P.J., PHILLIPS T.W., 1997. *Host plant influences on sex pheromone behavior of phytophagous insects*. *Ann Rev Entomol* 42:371-391
- LEE B., FARAG M.A., PARK H.B., KLOEPPER J.W., LEE S.H., RYU C.M., 2012. *Induced resistance by a long-chain bacterial volatile: elicitation of plant systemic defense by a C13 volatile produced by Paenibacillus polymyxa*. *PLoS One* 7:e48744
- LORETO F., FINESCHI S., 2015. *Reconciling functions and evolution of isoprene emission in higher plants*. *New Phytol* 206:578-582
- LUCAS D.D., PRINN R.G., 2005. *Parametric sensitivity and uncertainty analysis of dimethylsulfide oxidation in the clear-sky remote marine boundary layer*. *Atmos Chem Phys* 5:1505-1525
- MARKOM M.A., SHAKAFF A.Y.M., ADOM A.H., AHMAD M.N., HIDAYAT W., ABDULLAH A.H., FIKRI N.A., 2009. *Intelligent electronic nose system for basal stem rot disease detection*. *Comput Electron Agric* 66:140-146
- MELDAU D.G., MELDAU S., HOANG L.H., UNDERBERG S., WÜNSCHE H., BALDWIN I.T., 2013. *Dimethyl disulfide produced by the naturally associated bacterium Bacillus sp B55 promotes Nicotiana attenuata growth by enhancing sulfur nutrition*. *Plant Cell* 25:2731-2747
- MUR L.A., PRATS E., PIERRE S., HALL M.A., HEBELSTRUP K.H., 2013. *Integrating nitric oxide into salicylic acid and jasmonic acid/ethylene plant defense pathways*. *Front Plant Sci* 4:215
- NAZIN H.A., KIMURA M., MIYAZAWA M., HYAKUMACHI M., 2013. *Analysis of volatile organic compounds emitted by plant growth-promoting fungus Phoma sp. GS8-3 for growth promotion effects on tobacco*. *Microbes Environ* 28:42-49
- PARÉ P.W., FARAG M.A., KRISHNAMACHARI V., ZHANG H., RYU C.M., KLOEPPER J.W., 2005. *Elicitors and priming agents initiate plant defense responses*. *Photosynth Res* 85:149-159
- RAMEL F., MIALOUNDAMA A.S., HAVAUX M., 2013. *Nonenzymic carotenoid oxidation and photooxidative stress signalling in plants*. *J Exp Bot* 64:799-805
- RASMANN S., KÖLLNER T.G., DEGENHARDT J., HILTPOLD I., TOEPFER S., KUHLMANN U., GERSHENZON J., TURLINGS T.C., 2005. *Recruitment of entomopathogenic nematodes by insect-damaged maize roots*. *Nature* 434:732-737.
- REYNOLDS T., 2005. *Hemlock alkaloids from Socrates to poison aloes*. *Phytochemistry* 66:1399-1406
- RODRÍGUEZ A., ALQUÉZAR B., PEÑA L., 2013. *Fruit aromas in mature fleshy fruits as signals of readiness for predation and seed dispersal*. *New Phytol* 197:36-48
- ROSTAS M., HILKER M., 2002. *Feeding damage by larvae of the mustard leaf beetle deters conspecific females from oviposition and feeding*. *Entomol Exp Appl* 103: 267-277
- RYU C.M., FARAG M.A., HU C.H., REDDY M.S., WEI H.X., PARE P.W., KLOEPPER J.W., 2003. *Bacterial volatiles promote growth in Arabidopsis*. *PNAS* 100:4927-4932
- RYU C.M., FARAG M.A., HU C.H., REDDY M.S., KLOEPPER J.W., PARE P.W., 2004. *Bacterial volatiles induce systemic resistance in Arabidopsis*. *Plant Physiol* 134:1017-1026.
- SANKARAN S., MISHRA A., EHSANI R., DAVIS C., 2010. *A review of advanced techniques for detecting plant diseases*. *Comput Electron Agric* 72:1-13
- SCHIELTL F.P., HUBER F.K., GOMEZ J.M., 2011. *Phenotypic selection on floral scent: trade-off between attraction and deterrence?* *Evol Ecol* 25:237-248
- SIMPSON D., WINIWARTER W., BÖRJESSON G., CINDERBY S., FERREIRO A., GUENTHER A., HEWITT C.N., JANSON R., KHALIL M.A.K., OWEN S., PIERCE T.E., PUXBAUM H., SHEARER M., SKIBA U., STEINBRECHER R., TARRASÓN L., ÖQUIST M.G., 1999. *Inventorying emissions from nature in Europe*. *J Geophys Res* 104:8113-8152
- SPINELLI F., COSTA G., RONDELLI E., BUSI S., VANNESTE J.L., RODRIGUEZ E.M.T., SAVIOLI S., HARREN F.J.M., CRESPO E., CRISTESCU S.M., 2011. *Emission of volatiles during the pathogenetic interaction between Erwinia amylovora and Malus domestica*. *Acta Hort* 896:55-63
- SPLIVALLO R., NOVERO M., BERTEA C.M., BOSSI S., BONFANTE P., 2007. *Truffle volatiles inhibit growth and induce an oxidative burst in Arabidopsis thaliana*. *New Phytol* 175:417-424
- SUCKLING D.M., STRINGER L.D., STEPHENS A.E., WOODS B., WILLIAMS D.G., BAKER G., EL-SAYED A.M., 2014. *From integrated pest management to integrated pest eradication: technologies and future needs*. *Pest Manag Sci* 70:179-189
- TAMIRU A., BRUCE T.J., WOODCOCK C.M., CAULFIELD J.C., MIDEGA C.A., OGOL C.K., MAYON P., BIRKETT M.A., PICKETT J.A., KHAN Z.R., 2011. *Maize landraces recruit egg and larval parasitoids in response to egg deposition by a herbivore*. *Ecol Lett* 14:1075-1083
- VINALE F., SIVASITHAMPARAM K., GHISALBERTI E.L., MARRA R., WOO, S.L., LORITO M., 2008. *Trichoderma-plant-pathogen interactions*. *Soil Biol Biochem* 40:1-10
- VELAZQUEZ-BECERRA C., MACIAS-RODRIGUEZ L.I., LOPEZ-BUCIO J., ALTAMIRANO-HERNANDEZ J., FLORES-CORTEZ I., VALENCIA-CANTERO E., 2011. *A volatile organic compound analysis from Arthrobacter agilis identifies dimethylhexadecylamine, an amino-containing lipid modulating bacterial growth and Medicago sativa morphogenesis in vitro*. *Plant Soil* 339:329-340.
- VESPERMANN A., KAI M., PIECHULLA B., 2007. *Rhizobacterial volatiles affect the growth of fungi and Arabidopsis thaliana*. *Appl Environ Microbiol* 73:5639-5641
- VORHOLT J.A., 2012. *Microbial life in the phyllosphere*. *Nature Reviews Microbiology* 10, 828-840
- WASTERNAK C., KOMBRINK E., 2010. *Jasmonates: structural requirements for lipid-derived signals active in plant stress responses and development*. *ACS Chem Biol* 5:63-77
- WEINGART H., ULLRICH H., GEIDER K., VOLKSCH B., 2001. *The role of ethylene production in virulence of Pseudomonas syringae pvs. glycinea and phaseolicola*. *Phytopathology* 91:511-518
- WEISE T., KAI M., PIECHULLA B., 2013. *Bacterial ammonia causes significant plant growth inhibition*. *PLoS One* 15:e63538
- WENKE K., KAI M., PIECHULLA B., 2010. *Belowground volatiles facilitate interactions between plant roots and soil organisms*. *Planta* 231:499-506
- ZHANG H., KIM M., KRISHNAMACHARI V., PAYTON P., SUN Y., GRIMSON M., FARAG M.A., RYU C., ALLEN R., MELO I.S., PARÉ P.W., 2007. *Rhizobacterial volatile emissions regulate auxin homeostasis and cell expansion in Arabidopsis*. *Planta* 226:839-851
- ZHANG H., MALLIK A., ZENG R.S., 2013. *Control of Panama disease of banana by rotating and intercropping with Chinese chive (Allium tuberosum Rottler): role of plant volatiles*. *J Chem Ecol* 39:243-252
- ZHANG Q., YANG L., ZHANG J., WU M., CHEN W., JIANG D., LI G., 2015. *Production of anti-fungal volatiles by non-pathogenic Fusarium oxysporum and its efficacy in suppression of Verticillium wilt of cotton*. *Plant Soil* 392:101-114
- ZOU C., LI Z., YU D., 2010. *Bacillus megaterium strain XTBG34 promotes plant growth by producing 2-pentylfuran*. *J Microbiol* 48:460-466