

Sostanze di origine naturale ad azione erbicida

Mariano Fracchiolla*, Pasquale Montemurro

*Dipartimento di Scienze delle Produzioni Vegetali, Università di Bari
Via Amendola 165/A, 70126 Bari*

Data di presentazione: 19 novembre 2006

Data di accettazione: 19 dicembre 2006

Riassunto

Lo studio dell'attività fitotossica delle sostanze di origine naturale può occupare un ruolo importante, sia nella ricerca di nuove sostanze attive che per la messa a punto di strategie eco-compatibili per il controllo della flora infestante. In particolare, i principali vantaggi legati a queste sostanze sono la possibilità di individuare nuove strutture chimiche, impossibili o difficili da ottenere per via sintetica, l'opportunità di ottenere schemi per la sintesi di nuove molecole ad attività erbicida, la forte probabilità di trovare sostanze con siti e meccanismi d'azione diversi da quelli degli erbicidi di sintesi, l'eventuale maggiore sicurezza ambientale. Molti organismi viventi, quali batteri, funghi, insetti, licheni e piante possono fornire composti bioattivi. In generale, si tratta di metaboliti secondari o anche di semplici prodotti di scarto. Il presente lavoro ha lo scopo di fare una panoramica su dette sostanze, mettendone in luce limiti e potenzialità.

Parole chiave: bioerbicidi, sostanze naturali, diserbo chimico, infestanti.

Summary

NATURAL COMPOUNDS WITH HERBICIDAL ACTIVITY

Research about phytotoxic activity of natural compounds could lead both to find new herbicidal active ingredients and to plan environmental friendly weed control strategies. Particularly, living organisms could be a source of compounds that are impossible, for their complexity, to synthesize artificially. More over, they could have alternative sites of action respect to the known chemical herbicides and, due to their origin, they should be more environmental safe.

Many living organism, such as bacteria, fungi, insects, lichens and plants, are able to produce bioactive compounds. They generally are secondary metabolites or simply waste molecules.

In this paper we make a review about these compounds, highlighting potential and constraints.

Key-words: Bioherbicides, natural compounds, chemical weeding, weeds.

* Autore corrispondente: tel. +39 080 5443030; fax: +39 080 5442979. Indirizzo e-mail: mariano.f@agr.uniba.it

1. Perché studiare le sostanze di origine naturale?

La gestione delle avversità biotiche delle colture agrarie è uno dei campi nei quali è molto avvertita l'urgenza di mettere a punto strategie e trovare strumenti compatibili con la protezione dell'ambiente, la qualità e la sicurezza alimentare, aspetti che rientrano, in generale, tra gli obiettivi dell'agricoltura eco-sostenibile. Anche il controllo della flora spontanea, sia nelle coltivazioni e sia nelle aree extra-agricole, quali parchi, zone archeologiche, margini di strade ecc., richiede il dover ricorrere a strategie di controllo sempre più ottimizzate nella direzione della protezione ambientale e della salute pubblica.

Gli erbicidi sono uno strumento il più delle volte insostituibile, ma la crescente attenzione sia delle istituzioni che dei consumatori verso "alimenti di qualità e protezione ambientale", pone quesiti tecnico-scientifici sempre più complessi. Tale cambiamento di strategie è stato sollecitato anche a livello di Unione Europea con la Riforma della PAC in "Agenda 2000" (Commissione Europea, 1997), nella quale la salvaguardia dell'ambiente e la promozione di un'agricoltura sostenibile fanno esplicita comparsa tra gli obiettivi da perseguire e, soprattutto, tra i vincoli da rispettare. La stessa tendenza trova riscontro a livello mondiale con la Conferenza delle Nazioni Unite di Rio de Janeiro (UNCED, 1992), nella quale viene unanimemente affermata la necessità di rivolgersi a pratiche agricole "environmentally friendly". Un siffatto panorama sociale, economico e politico, si ripercuote anche sul costo della scoperta e della registrazione di nuovi mezzi tecnici. Cobb e Kirkwood (2000) hanno stimato che occorrono più di 100 milioni di euro per registrare un erbicida, di cui circa il 33% è destinato ad accertamenti sulla tossicità ed ecotossicità delle molecole. Tali costi rischiano di non rendere più conveniente, da parte delle società operanti nel settore agrochimico, la registrazione di nuovi formulati. Le colture maggiormente danneggiate sono soprattutto quelle minori per le quali si evidenzia una sostanziale mancanza di strumenti chimici (Charudattan, 2001; Montemurro e Tei, 1998). A quest'ampia panoramica di questioni, si aggiungono problemi di carattere prettamente tecnico-agronomico, legati alla comparsa di biotipi di specie infestanti resistenti agli erbicidi. In base ai dati resi disponibili dal-

l'International Survey of Herbicide Resistant Weeds, sono stati accertati 311 biotipi resistenti appartenenti a 183 specie (109 dicotiledoni e 73 monocotiledoni) in oltre 270.000 campi (dati disponibili su www.weedscience.com – accesso al sito: ottobre 2006). Per risolvere tale problema, è fondamentale individuare nuove molecole erbicide con meccanismi d'azione alternativi e che possano essere utilizzate in sostituzione o in rotazione con quelle già esistenti (Rapparini, 1996; Sattin et al., 2000).

La maggior parte degli erbicidi attualmente disponibili sono stati scoperti con il metodo del *random screening*, cioè sintetizzando composti in maniera casuale e valutandone le loro potenzialità. Tale metodo ha portato nel corso degli ultimi 50 anni alla messa in commercio di numerosissime sostanze attive, ma aventi solo 15-20 tipologie di siti d'azione (Cobb e Kirkwood, l.c.), fatto che ha contribuito a far insorgere il fenomeno della resistenza. È evidente, quindi, come ai malerbologi attualmente sia affidato un compito più ampio e complesso che è quello di coordinare diverse esigenze sintetizzabili come segue (Cole et al., 2000):

- mantenere elevata l'efficacia agronomica degli interventi e contenerne i costi;
- rispondere a regolamenti sempre più restringenti in materia di presidi fitosanitari;
- rassicurare l'opinione pubblica circa la qualità globale degli alimenti consumati, oltre che sull'impatto dell'attività agricola nei confronti dell'ambiente.

Pur rimanendo il *random screening* di molecole sintetizzate artificialmente una tecnica ancora validissima, la letteratura riporta ormai pochi successi commerciali negli ultimi dieci anni (Kudsk e Streibig, 2002). Le cause, come si è detto, sono varie e dipendono dalla caratteristica intrinseca del metodo così come dal mutato contesto economico-sociale nel quale i tecnici e gli agricoltori si trovano ad operare. Pertanto, è fondamentale rivolgersi contemporaneamente ad altre fonti di molecole.

In questo contesto, lo studio dell'attività fitotossica delle sostanze di origine naturale può occupare un ruolo chiave. Questa strategia alternativa può fornire diversi vantaggi, tra i quali:

- la possibilità di individuare nuove strutture chimiche impossibili o difficili da ottenere per via sintetica;
- l'opportunità di ottenere schemi per la sin-

- tesi di nuove molecole ad attività erbicida;
- la forte probabilità di trovare sostanze con siti e meccanismi d'azione diversi da quelli degli erbicidi di sintesi;
- la possibile maggiore sicurezza ambientale.

È opinione diffusa tra molti ricercatori che le sostanze naturali presentino un profilo ecotossicologico migliore delle molecole di sintesi. Tale caratteristica andrebbe verificata caso per caso; tuttavia, in linea generale, si tratta di sostanze già presenti in natura in quanto provenienti da normali cicli biologici e quindi anche più facilmente degradabili (Duke, 1986; Abbas and Duke, 1997; Dayan et al., 1999). Inoltre, nella maggior parte dei casi, le sostanze di origine naturale non sono, come gli erbicidi di sintesi, degli idrocarburi alogenati, sostanze delle quali è ben nota la pericolosità nei confronti dell'ambiente e dell'uomo (Abbas e Duke, l.c.).

Il vantaggio maggiore derivante dallo studio delle sostanze naturali, si ottiene con la probabilità di scoprire molecole troppo complesse da sintetizzare in laboratorio e che possiedono meccanismi d'azione molto diversi da quelli già conosciuti. Persino se un composto non fosse direttamente utilizzabile per la pratica di campo, potrebbe fornire un possibile schema per la sintesi di nuovi erbicidi. Nella tabella 1 sono elencate alcuni composti naturali ad alta attività fitotossica e dei quali si conosce il meccanismo d'azione che, per gran parte di essi, è diverso da quelli degli erbicidi di sintesi attualmente in commercio.

2. Le fonti dei composti naturali

Molti degli organismi viventi, quali batteri, funghi, insetti, licheni e piante possono fornire composti bioattivi. In generale, si tratta di metaboliti secondari o anche di semplici prodotti di scarto; essi non sono coinvolti nei processi metabolici principali, ma spesso intervengono in meccanismi di competizione intra e/o interspecifica.

2.1 Funghi patogeni

Molti funghi patogeni di specie vegetali producono metaboliti secondari "non enzimatici". La loro funzione principale è quella di penetrare all'interno delle cellule e di interagire con i processi metabolici, provocando così i sintomi del-

la malattia. Per far questo, tali composti possiedono, in genere, basso peso molecolare, caratteristica che permette loro un facile ingresso attraverso la parete cellulare e la membrana citoplasmatica.

Le sostanze ad azione tossica prodotte da organismi fungini, indicate come "fitotossine" nel caso in cui siano attive verso le piante, sono generalmente distinte in specifiche e non specifiche.

Le *fitotossine specifiche* sono attive solo nei confronti della specie ospite del patogeno che le produce e sono di solito fondamentali per la sua patogenicità (Scheffer, 1983). Le *fitotossine non specifiche* risultano, invece, tossiche anche per le specie non interessate dall'infezione del fungo produttore. In questo caso il microrganismo non deve necessariamente essere un patogeno; la maggior parte delle tossine prodotte da funghi può essere annoverata in questa classe, come anche quelle prodotte da batteri o da altri microrganismi (Duke, l.c.).

Un esempio di fitotossina specifica è la maculosina, prodotta dal fungo *Alternaria alternata*, isolato da *Centaurea maculosa* Lam., che risulta altamente tossica solo per la specie ospite del patogeno, mentre risulta inattiva su altre 19 specie vegetali, anche se impiegato a concentrazioni molto elevate (Hoagland, 1990). Lo stesso fungo è in grado di produrre anche la tentossina la quale, invece, è solo parzialmente specifica, poiché causa sintomi su un largo numero di specie dicotiledoni e monocotiledoni (Durbin e Uchytel, 1977). In particolare, Hoagland (l.c.) riporta che questa è in grado di controllare molte importanti infestanti della soia e del mais e che potrebbe risultare efficace come diserbante di pre-emergenza.

Gli studi relativi a tutte queste sostanze sono stati iniziati dai patologi, interessati a comprendere i meccanismi di patogenicità dei funghi che infettavano le piante di interesse agrario. Tra queste ultime, le specie rientranti nella famiglia delle graminacee, per esempio, è stata una di quelle più studiate, vista la grande importanza che essa riveste per l'alimentazione umana ed animale.

Solo in seguito, si è pensato di orientare gli studi per scoprire sostanze che potessero avere un effetto erbicida (Sugawara e Strobel, 1986). Tali ricerche, sia pur effettuate in campo fitopatologico, oggi rappresentano una base di par-

Tabella 1. Esempi di sostanze di origine naturale ad alta azione fitotossica per le quali è noto il meccanismo d'azione e principali organismi produttori (Duke et al., 2002 – modificato).

Table 1. Examples of natural compounds with high phytotoxic activity, mode of action and main producer organisms (modified from Duke et al., 2002).

Sostanza	Sito d'azione	Principali organismi produttori
AAL-tossina	Ceramide sintetasi	<i>Alternaria alternata</i>
Actinonina	Peptide deformilasi	<i>Streptomyces cutter</i>
Brefeldina	Funzionalità dell'Apparato del Golgi	<i>Eupenicillium brefeldianum</i>
coformicina carbociclica	Adenosin monofosfato deaminasi	<i>Streptomyces hygroscopicus</i>
Cerulenina	3-chetoacil-acil-carrier sintetasi	<i>Cephalosporium caeruleum</i> <i>Acryocylindrium oryzae</i> <i>Helicoceras oryzae</i>
Cochlioquinoni	Nicotinammide adenin dinucleotide riduttasi	<i>Bipolaris zeicola</i> e altre specie
Coronatina	Antagonista dell'Acido Jasmonico	<i>Pseudomonas syringae</i> pv. <i>atropurpurea</i>
1,4-cineolo	Asparagina sintetasi	<i>Eucalyptus</i> spp.
Fumosinina	Ceramide sintetasi	<i>Fusarium</i> spp.
Fusicoccina	Adenosin trifosfatasi (ATPase) delle membrane citoplasmatiche	<i>Fusicoccum amygdali</i>
Gostantina	Aspartato ammino transferasi	<i>Streptomyces sumanensis</i>
Idantocidina	Adenilosuccinato sintetasi	<i>Streptomyces hygroscopicus</i>
Faseolotossina	Ornitin carbamoiltransferasi	<i>Pseudomonas syringae</i> pv. <i>phaseolicola</i>
Fosfinotricina	Glutamino sintetasi	<i>Streptomyces viridochromogenes</i>
Preelmintosporolo	ATPase nelle membrane citoplasmatiche	<i>Bipolaris sorokiniana</i>
Quassinoidi	Nicotinammide adenin dinucleotide fosfato ossidasi (incerto)	Varie specie della famiglia delle <i>Simaroubaceae</i>
Rizobitossina	B-Cistationasi	<i>Pseudomonas andropogonis</i>
Tagetitossina	RNA polimerasi	<i>Pseudomonas syringae</i> pv. <i>tagetis</i>
Siringotossina	ATPase delle membrane citoplasmatiche	<i>Pseudomonas fuscovaginae</i>
Tentossina	CF ₁ ATPasi dei cloroplasti	<i>Alternaria alternata</i>
Tricolorina A	ATPase delle membrane citoplasmatiche	<i>Ipomoea tricolor</i>
Tiolactomicina	Acetil-CoA transacilasi	<i>Nocardia</i> sp.
Ofiobolina A	Colmodulina	<i>Drechslera gigantea</i> e spp.

tenza interessante nel campo della lotta alle infestanti. La tabella 2 riporta alcuni esempi tra quelli più significativi.

Il genere *Drechslera*, appartenente alla classe dei funghi deuteromiceti, è uno fra i più studiati, annoverando numerose specie patogene per le colture agrarie. Gli studi condotti hanno portato all'isolamento di un gruppo di sostanze chiamate ofioboline, le quali hanno mostrato tossicità verso numerose specie graminacee (Nozoe et al., 1965; Vidhyasekaran et al., 1986; Sugawara e Strobel, 1987; Strobel et al., 1988). Il meccanismo d'azione di questi composti sembra essere legato all'alterazione funzionale della calmodulina, proteina presente in tutti gli organismi superiori e che regola i livelli di calcio nelle cellule; l'effetto che si ottiene è la distruzione dei tessuti cellulari (Au et al., 2000). Tuttavia, numerosi altri meccanismi sono stati proposti, quali l'inibizione dell'enzima β -1,3 glucano sintetasi, enzima coinvolto nella formazione della parete cellulare. Strobel et al. (1988) han-

no accertato che le ofioboline prodotte sia da *Drechslera maydis*, patogeno del mais, e sia da *Drechslera sorghicola*, patogeno del sorgo, sono fitotossiche, alla concentrazione di 10^{-3} M, anche per il *Sorghum halepense* (L.) Pers. Evidente et al. (2006) hanno accertato la produzione di ofioboline anche da parte di un isolato di *Drechslera gigantea*. Il principale metabolita identificato è stato l'ofiobolina A, oltre ad altri tre strutturalmente correlati a questo, quali 6-epi-ofiobolina A, 3-anidro-6-epi-ofiobolina A e ofiobolina I. In saggi di puntura fogliare effettuati su alcune specie graminacee e dicotiledoni, l'ofiobolina A si è rilevata molto più attiva in confronto agli altri composti; inoltre, le specie graminacee mostravano maggiore sensibilità rispetto alle dicotiledoni.

Numerose altre tossine sono state estratte da patogeni di graminacee infestanti. Le curvuline sono polichetidi ciclici isolati per la prima volta da colture di *Curvularia siddiqui* (Combe, 1968). Kenfield et al. (1989) rilevarono che so-

Tabella 2. Esempi di fitotossine prodotte da patogeni di specie graminacee e loro meccanismo d'azione.

Table 2. Examples of phytotoxins produced by pathogens of grass weeds and their mode of action.

Tossina	Patogeno	Ospite	Attività biologica	Riferimenti bibliografici
HV-Tossina (Vittorina)	<i>Cochliobolus victoriae</i>	<i>Avena sativa</i>	Alterazione dell'attività delle membrane citoplasmatiche	Meehan e Murphi, 1946 Macko et al., 1985 Kono et al., 1986
PM-Tossina	<i>Phyllosticta maydis</i>	<i>Zea mais</i>	Alterazione dell'attività mitocondriale	Danko et al., 1984
Peritossina A e B	<i>Pericornia circinata</i>	<i>Sorghum vulgare</i>	Perdita di elettroliti	Dunkle e Macko, 1995
HC-Tossina	<i>Helminthosporium carbonorum</i>	<i>Zea mais</i>	Inibizione della mitosi	
HS-Tossina	<i>Helminthosporium sacchari</i>	<i>Saccharum officinarum</i>	Alterazione dell'attività delle membrane citoplasmatiche	Sheffer, 1983
L,L-N- (2-amino-2-carbossietil) acido aspartico (Tossina A)	<i>Pyrenophora teres</i>	<i>Hordeum vulgare</i>	Alterazione del potenziale idrico delle cellule (Tossina C)	Weirgang et al., 2002 Bach et al., 1979 Friis et al., 1991
Anidraspergillomarasmina (Tossina B)			Incremento del tasso di respirazione cellulare (Tossina A e B)	
Aspergillomarasmina (Tossina C)			Senescenza anticipata dei tessuti	

stanze strutturalmente correlate erano prodotte da *Drechslera indica*, patogeno di *Portulaca oleracea* L. e *Amaranthus spinosus* L. A questo gruppo appartiene anche la de-O-metildiaportina, isolata da *Drechslera siccans*, patogeno di *Avena sativa* L., *Lolium perenne* L. e *Lolium multiflorum* L., specie comunque poco sensibili alla tossina. Al contrario, *Echinochloa crus-galli* (L.) P. Beauvois e *Digitaria ischaemum* (Schreb.) Schreb. ex Muhl. sono risultate sensibili anche a dosi molto basse (2 µg l⁻¹) in saggi fogliari condotti da Hallock et al. (1988).

D. siccans produce anche il drazepinone, metabolita che, in saggi fogliari, ha mostrato attività fitotossica nei confronti di numerose specie sia graminacee che dicotiledoni (Evidente et al., 2005). I macrolidi sono un gruppo di sostanze alle quali appartengono anche molti antibiotici utilizzati nella farmacologia umana. La loro struttura di base è un anello lattonico a 14-16 atomi di carbonio. Tra questi, il pirenoforolo è un metabolita prodotto da *Drechslera avenae* patogeno isolato da *Avena sterilis* L., nei confronti della quale il fungo ha mostrato alta specificità (Kastanias e Tokousbalides, 2005); ad una concentrazione di 320 µM il pirenoforolo è altamente fitotossico per *A. sterilis* e debolmente su *Avena fatua* L. La fitotossicità si ma-

nifesta con la comparsa di necrosi fogliari in piantine senza radici immerse direttamente nella soluzione contenente la tossina. Applicata in saggi fogliari alla stessa concentrazione, la sostanza ha determinato la comparsa di zone di ritenzione della clorofilla (*green islands*) in corrispondenza del punto di applicazione della goccia di soluzione. Inoltre, fra le numerose altre specie dicotiledoni e monocotiledoni saggiate, solo *Lycopersicon esculentum* Miller manifesta la comparsa di necrosi fogliari (Kastanias e Tokousbalides, l.c.). Nessun effetto è stato osservato nei confronti della germinazione dei semi e della crescita delle piantine. Il Triticone A, appartenente al gruppo dei triticoni, è un lattame spirociclico prodotto da numerosi funghi patogeni, tra cui *Drechslera tritici-repentis*, isolato da frumento. In saggi di puntura fogliare, Kenfield et al. (1988) hanno rilevato che, applicato alla concentrazione di 900 µM, il metabolita è fitotossico, oltre che per l'ospite, anche per numerose altre specie monocotiledoni. Gli stessi Autori riportano che in cellule di frumento, il Triticone A sembra interagire con la fotosintesi influenzando la Reazione di Hill ed il processo di fissazione dell'anidride carbonica. Inoltre, ne è stata osservata la capacità di alterare la funzionalità di enzimi aventi un gruppo SH

come sito attivo, tra i quali la proteasi e la finina.

Gli eremofilani sono un gruppo di sostanze molto vasto, la cui struttura di base è un sesquiterpene ciclico con gruppi metilici in corrispondenza degli atomi di carbonio 4 e 5 (Bunkers e Strobel, 1991). *Drechslera gigantea*, patogeno di numerose piante infestanti graminacee (Drechsler, 1928; Chandramohan et al., 2002) produce almeno 12 tipi di eremofilani (Fu, 1989; Kenfield et al., 1989). In saggi fogliari (Kenfield et al., 1989), dette sostanze hanno causato la formazione di aree necrotiche su foglie di specie dicotiledoni, sintomi differenti da quelli prodotti su graminacee, sulle quali invece si osservavano aree localizzate di ritenzione di clorofilla (*green islands*). Tali sintomi sono attribuibili (Bunkers et al. 1991) alla capacità degli eremofilani di inibire la sintesi proteica (Bunkers et al., 1990).

Il Gigantenone rappresenta uno dei principali metaboliti, appartenenti al gruppo degli eremofilani, prodotti da *D. gigantea*. Esso determina la comparsa, in saggi di puntura fogliare (Kenfield et al., l.c.), di *green islands* in numerose specie infestanti graminacee, tra le quali *A. fatua*. Tali sintomi, dei quali si è già parlato in precedenza a proposito del pirenoforo, sono osservabili anche su foglie di piante infettate dal fungo e sono simili a quelli provocati da fitormoni quali le citochinine; tali sostanze, tuttavia, non sono mai state isolate tra i metaboliti prodotti dal fungo né nei tessuti infetti. Questa azione *citochinino-simile* posseduta dal gigantenone, come anche da altri eremofilani, è ulteriormente confermata dall'influenza di questa tossina su altre funzioni fisiologiche quali l'emissione di radici avventizie in *Phaseolus aurens* L., l'accelerazione dello sviluppo radicale in *Petunia hybrida* e l'aumento dell'emissione dei germogli in *Asparagus officinalis* L.

Un'altra sostanza appartenente al gruppo

degli eremofilani è la bipolarossina, metabolita prodotto da *Bipolaris cynodontis*, patogeno di numerose specie quali *Cynodon dactylon* L., *Eleusine indica* (L.) Gaertn e *S. halepense*; la sua attività fitotossica è stata accertata in saggi fogliari, oltre che nei confronti di specie ospiti del patogeno, anche verso *Festuca* sp. ed *A. fatua*. Tuttavia, le specie più sensibili sono quelle ospiti del patogeno e questo porta a concludere che si tratta di una tossina con un grado di specificità notevolmente elevato, al contrario di molti altri eremofilani (Sugawara et al., 1985).

2.2 Batteri

Alcuni esempi di sostanze ad azione fitotossica prodotte da batteri sono elencate nella tabella 3; anche in questo caso, si tratta di metaboliti secondari la cui funzione è analoga a quella descritta per i funghi patogeni.

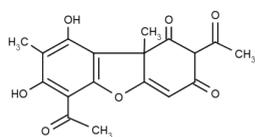
Numerose tossine sono prodotte da batteri appartenenti al genere *Pseudomonas*. Gurusidaiah & Gelay (1994) hanno effettuato la purificazione delle tossine prodotte da *Pseudomonas fluorescens*-D7, le quali risultavano fitotossiche nei confronti di *Bromus tectorum* L. Pur non essendo riusciti ad identificare i singoli composti, in quanto la purificazione più spinta portava alla distruzione delle sostanze, gli Autori hanno osservato che il complesso dei metaboliti coinvolto nell'azione fitotossica era composto da almeno due polipeptidi, da esteri di acidi grassi e da una matrice di polisaccaridi. Esperimenti condotti da Patrick et al. (1993), utilizzando filtrati culturali non purificati dello stesso batterio, hanno palesato che l'attività di tali sostanze è legata principalmente all'inibizione della sintesi lipidica ed alla distruzione delle membrane cellulari.

La faseolotossina è un tripeptide prodotto da *Pseudomonas siringae* pv. *phaseolicola* e inibisce la sintesi dell'arginina. La tabtossina, prodotta da *Pseudomonas siringae* pv. *tabaci*, dopo

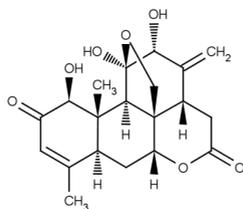
Tabella 3. Alcune sostanze ad azione fitotossica prodotte da batteri (da Hoagland, 1990).

Table 3. Some phytotoxic compounds produced by bacteria (from Hoagland, 1990).

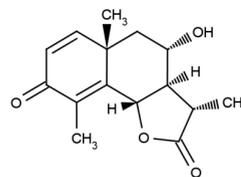
Sostanza	Batterio produttore	Specie ospite
Coronatina	<i>Pseudomonas siringae</i> pv. <i>Atropurpurea</i>	<i>Lolium</i> spp.
Rizobiotossina	<i>Rhizobium japonicum</i>	<i>Glicine max</i>
Faseolotossina	<i>Pseudomonas siringae</i> pv. <i>phaseolicola</i>	diverse
Tabtossina	<i>Pseudomonas siringae</i> pv. <i>tabaci</i>	<i>Nicotiana</i> spp.
Tegetitossina	<i>Pseudomonas siringae</i> pv. <i>tagetis</i>	<i>Tagetis patulo</i> L. <i>Heliopsis</i> spp.



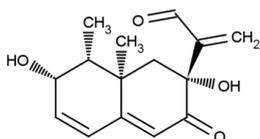
Acido usnico



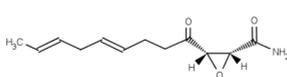
Ailantone



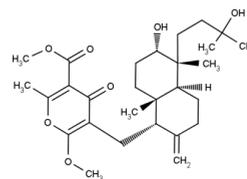
Artemisina



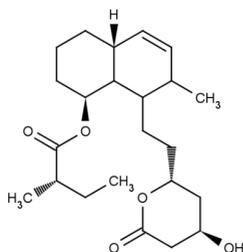
Bipolarossina



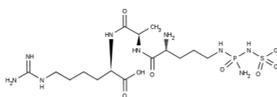
Cerulenina



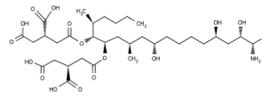
Collettricina



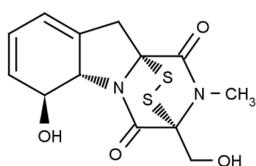
Diidrocompactina



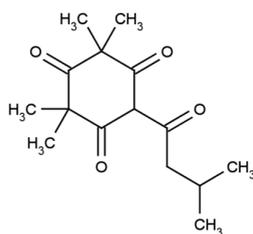
Faseolotossina



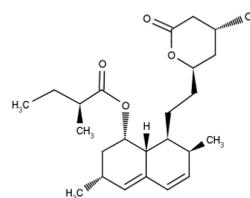
Fumosinina B₁



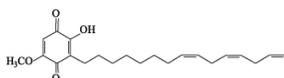
Gliotossina



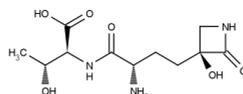
Leptospermone



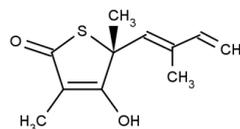
Mevinolina



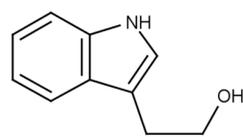
Sorgoleone



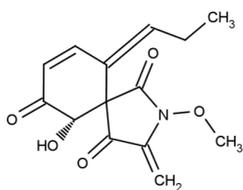
Tabtossina



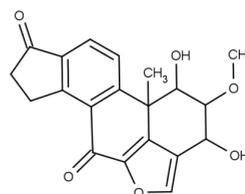
Tiolattomicina



Triptofolo



Triticone A



Viridiolo

Figura 1. Formule di struttura di alcune sostanze citate nel testo. Le sostanze sono elencate in ordine alfabetico.

Figure 1. Structure formulas of some compounds mentioned in the paper. Compounds are ranked in alphabetical order.

essere stata idrolizzata a tabtossinina- β -lattame, è un inibitore dell'enzima glutammino sintetasi (Daly, 1981).

La siringomicina, infine, viene prodotta da *Pseudomonas siringae* pv. *siringae* e sembra coinvolta nel meccanismo del trasporto degli ioni calcio (Patrick, l.c.).

2.3 Attinomiceti

Prodotto dall'attinomicete *Streptomyces viridochromogenes*, il *bialophos* rappresenta uno degli esempi più importanti in questo genere di composti, dato anche il suo sviluppo commerciale; infatti, diventando fitotossico quando viene metabolizzato in *fosfinotricina* dalle piante superiori (Fisher e Bellus, 1983; Wild e Mandersheid, 1984), tale prodotto è in grado di controllare numerose specie infestanti sia dicotiledoni che monocotiledoni. La Hoechst® AG ha ottenuto per via sintetica la *fosfinotricina*, producendo il *glufosinate*, sostanza attiva presente nel diserbante commercializzato in Italia da Bayer® con il nome di Basta® (Registrazione ministeriale n. 7989 del 25/10/1991). Si tratta di un diserbante non selettivo ad assorbimento fogliare e registrato per l'impiego su numerose colture arboree ed erbacee. Il suo buon profilo eco-tossicologico ne rende sicuro l'impiego sia per l'operatore e sia per l'ambiente, al punto che è una sostanza attiva inserita in tutti i programmi di diserbo dei disciplinari regionali di produzione integrata (Reg. CE 2078/92).

2.4 Piante superiori

Le piante superiori sono fonte di numerosissimi metaboliti secondari, raggruppabili in tre classi: i terpeni, i fenoli ed i composti amminocidici non proteici. Tali sostanze sono coinvolte sia in meccanismi di difesa da funghi patogeni, insetti e nematodi (come ad esempio la Systemic Acquired Resistance), sia nella competizione con altri individui della stessa specie o di specie diverse (competizione intraspecifica e interspecifica). In quest'ultimo caso, si parla di *allelopatia*, definita come "l'effetto diretto o indiretto (stimolatorio o inibitorio) da parte di una pianta su un'altra attraverso il rilascio nell'ambiente di sostanze chimiche" (Rice, 1984). Riguardo al significato ecologico di tali composti, Bell (1980) suggerisce che, durante il corso dell'evoluzione, milioni di sostanze non direttamente coinvolte nei processi metabolici prima-

ri sono state sintetizzate in modo casuale da differenti specie. I composti attualmente rinvenibili sono quelli che, all'individuo produttore, hanno conferito un vantaggio selettivo in termini di sopravvivenza della specie, di diffusione e di competizione con gli altri individui.

L'emissione di sostanze allelopatiche può essere anche uno dei meccanismi coinvolti nella colonizzazione di ambienti diversi da quelli di origine da parte di specie invasive. Tale rapida diffusione viene in genere spiegata con l'assenza, nel nuovo ambiente colonizzato, di nemici naturali. Un altro motivo di vantaggio, invece, può essere proprio la capacità di emettere sostanze allelopatiche, inefficaci verso le specie normalmente presenti nell'ambiente di provenienza, ma attive nei confronti di quelle presenti nell'ambiente invaso. Hierro et al. (2003) hanno verificato l'esistenza di questo fenomeno nel meccanismo di diffusione messo in atto da *Centaurea diffusa* L., specie di origine eurasiatica e diventata invasiva in Nord America.

Le sostanze allelopatiche che producono un effetto inibente nei confronti della crescita e della germinazione di altre specie hanno ricevuto molta attenzione da parte degli studiosi, particolarmente al fine di spiegarsi gli effetti di una coltura nei confronti di un'altra di successione o coltivata in consociazione; la tabella 4 ne presenta alcuni esempi.

Il sorgoleone, sostanza allelopatica prodotta da *Sorghum* spp., conosciuta da molto tempo, ha mostrato elevata fitotossicità in varie specie di piante, mediante l'inibizione della formazione della clorofilla (Einhellig et al., 1993; Einhellig e Souza, 1992).

Cumarine e flavonoidi sono prodotte da molte specie di piante e molte di queste sostanze sono coinvolte in fenomeni di allelopatia (Vyvyan, 2002). Un derivato della cumarina, la scopoletina, è noto per avere effetto inibente nei confronti della germinazione e crescita di numerose piante (Baghestani et al., 1999).

L'ailantone è prodotto da *Ailanthus altissima* Mill. e presenta elevate caratteristiche fitotossiche nei confronti di diverse specie (Lin et al., 1995); in particolare, Heisey e K. Heisey (2003) hanno condotto esperimenti in pieno campo con estratti metanolici della corteccia di questa pianta, verificando un'elevata attività fitotossica nei confronti di molte infestanti. I punti critici di questo tipo di applicazione sono la

Tabella 4. Sostanze ad accertata attività allelopatica.

Table 4. Compounds with known allelopathic activity.

Composto	Piante produttrici
2,4-diidrossi-1,4(2H)-benzoxain-3-one 2(3H)-benzoxazolinone; 2,4-diidrossi-7-metossi-1,4-benzoxazin-3-one	<i>Secale cereale, Triticum aestivum, Zea mais, Hordeum</i> spp.
Acido amminolevulinico	<i>Leucaena glauca</i>
Acido cinnamico	<i>Parthenium argentatum</i>
Acido ferulico	<i>Avena sativa</i>
Acido gallico	<i>Euphorbia</i> spp.
Ailantone	<i>Ailanthus altissima</i>
Annulolidi A-E; tambulina; kukulcanina B; eliannone A-C; guaianolidi 1-6; germacranolidi 7 e 15; eliangolidi 8-11 e 13; melampolide 16; cis-Germacradienolide 14	<i>Helianthus annuus</i>
Arbutina	<i>Arctostaphylos uva-ursi</i>
Artemisina	<i>Artemisia</i> spp.
Ascaridolo; alfa-terpinene; gamma terpinene; limonane	<i>Chenopodium ambrosioides</i>
Caffeina; teobromina	<i>Coffea</i> spp.
C-glicosil flavonoidi	<i>Vigna radiata</i>
Cumarina	<i>Melilotus alba</i>
Durrina	<i>Sorghum</i> spp.
Florizina	<i>Malus</i> spp.
Glucosinolati	<i>Brassica</i> spp.
Glutine idrolizzato	<i>Zea mais</i>
Gossipiolo	<i>Gossypium hirsutum</i>
Gramina; ordina	<i>Hordeum vulgare</i>
Juglone	<i>Juglans regia</i>
L-3, 4-Diidrossifenil alanina	<i>Mucuna pruriens</i> var. <i>utilis</i>
Lepidimoide	<i>Lepidium sativum</i>
Leptosmermone	<i>Callistemon citrinus</i>
Medicarpina;4-metossi medicarpina; acido medicagenico; cavatina; saponine; acido clorogenico	<i>Medicago sativa</i>
Mimosina	<i>Mimosa</i> spp.
Ononina; genisteina; biocanina A ed A-7-glucoside; formonoteina	<i>Trifolium pratense</i>
Psoralina	<i>Psoralea</i> spp.
Scopolamina; iosciamina; alcaloidi tropani	<i>Datura stramonium</i>
Scopoletina	<i>Avena sativa, Hordeum vulgare, Triticum aestivum</i>
Sorgoleone	<i>Sorghum</i> spp.
Steroli	<i>Triticum aestivum</i>
Chetosteroidi	<i>Triticum aestivum</i>
Tiocianato	<i>Brassicaceae</i>
Vinblastina, Vincristina	<i>Catharanthus rosea</i>
Xantotossina	<i>Ammi majus, Ruta graveolens</i>

Fonte: Autori vari citati da: Khanh et al., 2005; Putnam, 1988; Khalid et al., 2002.

scarsa selettività e la rapida degradazione della sostanza nel terreno.

L'artemisina, prodotta da *Artemisia* spp., è una sostanza molto studiata per le sue capacità antimalariche; tuttavia presenta anche rilevanti proprietà fitotossiche. Pur non essendo noto il suo meccanismo d'azione, questo non sembra correlato a quello coinvolto contro il plasmodio della malaria (Vyvyan, l.c.).

Numerose sostanze allelopatiche con promettenti caratteristiche erbicide sono state anche isolate da *Helianthus annuus* L.; in proposito,

Vyvyan (l.c) segnala l'eliannuolo A, l'eliospirone A, oltre a diversi terpenoidi e flavonoidi.

Molti composti allelopatici sono stati anche identificati nel frumento tenero. Essi includono acidi fenolici (Blum et al., 1991; Wu et al., 2001), benzoxazinoni e loro metametaboliti (Niemeyer, 1988; Sicker et al., 2000) e alcuni acidi grassi a catena corta (Lynch et al., 1980).

Il leptosmermone, composto allelopatico prodotto da *Callistemon citrinus* (Curt.) Skeels, è stato utilizzato da Syngenta Crop Protection come base per la sintesi del mesotrione, erbici-

da commercializzato in oltre trenta nazioni con il nome di Callisto®. Si tratta di una delle applicazioni più interessanti della strategia di utilizzazione di strutture chimiche tipiche delle molecole di origine naturale per la sintesi di nuovi erbicidi (Cornes, 2005).

Tra i composti fitotossici contenenti azoto, un esempio significativo di sviluppo tecnico e commerciale è costituito dal glutine di mais idrolizzato, brevettato negli Stati Uniti agli inizi degli anni '90 come erbicida di pre-emergenza e registrato per l'impiego su tappeti erbosi e fragola. Tale composto è risultato attivo verso diverse specie infestanti, fra cui *Digitaria* spp., *Solanum nigrum* L. e *Taraxacum officinale* Weber (Christians, 1991).

Altri composti allelopatici che hanno una importanza significativa sono quelli in grado di agire come stimolatori dell'emergenza di alcune specie. Un caso di interesse scientifico e applicativo è quello che riguarda le infestanti parassite appartenenti ai genere *Orobanche* e *Striga*. La germinazione dei semi di queste piante viene stimolata dalla presenza di sostanze essudate dalle radici delle piante ospiti. L'assenza dell'ospite, ma la presenza della sostanza, porta alla cosiddetta "germinazione suicida", in seguito alla quale il seme germina, ma non trovando l'individuo da parassitizzare, non può dar vita alla pianta adulta (Vyvyan, l.c.; Bouwmeester et al., 2003).

2.5 Oli essenziali di piante aromatiche

Negli oli essenziali è possibile ritrovare molte sostanze allelopatiche (Dudai et al., 1999; Sawagan et al., 2001). Gli effetti allelopatici provocati dagli oli essenziali e dei loro componenti principali (terpeni puri), sono stati descritti da molti autori. Per esempio, tra venticinque oli testati da Tworkoski (2002), quelli estratti da *Thymus vulgaris* L., *Satureia hortensis* L., *Cinnamomum zeylanicum* e *Syzygium aromaticum* sono risultati altamente fitotossici su *S. halepense*, *C. album* ed *Ambrosia artemisiifolia* L.

Prove sulla germinazione dei semi sono state condotte da Mao et al. (2004), i quali riportano che gli oli essenziali estratti dal vetiver (*Vetiveria zizanioides* L.), hanno la capacità di inibire la germinazione di *A. retroflexus*, *C. album*, *Ambrosia trifida* L., *Ipomoea lacunosa* L. ed *Abutilon theophrasti* Medicus. Mucciarelli et al. (2001) hanno studiato la capacità degli oli es-

senziali della menta (*Mentha piperita* L.) e dei loro componenti principali, di interferire con le funzioni respiratorie del cocomero (*Cucumis sativus* L.). Gli oli essenziali hanno inibito del 50% la crescita delle radici ed hanno mostrato interferenze con la respirazione mitocondriale; il componente puro più fitotossico è risultato il pulegone, seguito dal mentone.

Nishida et al. (2005) hanno valutato gli effetti di numerosi monoterpenoidi prodotti dalla *Salvia leucophylla* Greene, la cui azione è probabilmente quella di inibire la moltiplicazione cellulare nei meristemi apicali delle radici. In particolare, la canfora, l'1,8-cineolo ed il β -pinene hanno mostrato di potere limitare la germinazione dei semi di *Brassica campestris* L.

Oli essenziali estratti da trentadue piante aromatiche sono stati studiati per le loro proprietà allelopatiche da Dudai et al. (l.c.). I risultati ottenuti dagli autori hanno mostrato come la germinazione dei semi di molte infestanti, tra le quali *Amaranthus blitoides*, Watson, *Amaranthus calmiari* Mill., *Euphorbia hirta* L., *Sinapsi nigra* L., sia stata drasticamente ridotta dalle applicazioni di oli essenziali a dosi variabili tra 20 ed 80 ppm. Oltre che in prove effettuate *in vitro*, la germinazione è stata ugualmente inibita quando gli oli sono stati miscelati al terreno; il livello di attività è risultato influenzabile dal tipo di terreno ed è stato maggiore nei terreni limosi o a medio impasto e minore in quelli argillosi.

Uno degli esempi più significativi di utilizzo applicativo è quello che riguarda la sostanza attiva erbicida denominata cinmethylin, un analogo dell'1,4-cineolo avente una volatilità minore. La formulazione commerciale è stata sviluppata da Shell Chemicals per il controllo delle infestanti graminacee (Duke et al., 2000).

Un olio essenziale è una miscela di molteplici componenti puri le cui attività possono potenzialmente interagire tra di loro. Questo aspetto, importante per spiegare la loro attività complessiva, è stato esaminato da Vokou et al. (2003). Valutando gli effetti di quarantasette monoterpenoidi sulla germinazione dei semi e sulla crescita di plantule di *Lactuca sativa* L., gli Autori hanno potuto concludere che, benché la presenza di uno o più composti fortemente attivi sia un importante prerequisito per rendere l'olio efficace, l'attività complessiva della miscela può essere incrementata da altri componenti aventi attività minore.

Biomasse ad azione allelopatica

Un'ulteriore strategia è quella di sfruttare le biomasse di piante produttrici di sostanze allelopatiche. Tali biomasse potrebbero essere utilizzate come materiale pacciamante o anche interrate. I vantaggi connessi a quest'ultima tecnica sarebbero innumerevoli e riguarderebbero soprattutto la possibilità di utilizzare prodotti vegetali tal quali, senza passare attraverso processi di sintesi o formulazione. Questo, oltre agli intuibili effetti positivi sull'intero agroecosistema, comporterebbe anche il contenimento dei costi energetici e dei processi inquinanti connessi alla sintesi e/o alla formulazione degli erbicidi, siano essi di origine naturale o sintetica.

De Mastro et al. (2006), hanno osservato come il carvacrolo, terpene presente negli oli essenziali di alcune piante aromatiche, espliciti un'azione inibente nei confronti della germinazione dei semi di *Lolium perenne* L. ed *Amaranthus retroflexus* L. Sulla base di queste osservazioni preliminari, mescolando nei primi strati di terreno la biomassa prodotta da una varietà ibrida di origano, nei cui oli essenziali era presente una elevata quantità di carvacrolo, gli stessi Autori hanno constatato una consistente riduzione delle emergenze delle succitate infestanti, sia in vaso che in pieno campo.

Tra le altre colture provate con successo, un ruolo di rilievo è occupato dalla segale. Prove effettuate in serra e in pieno campo da Tabaglio e Gavazzi (2006) hanno evidenziato l'efficacia delle sostanze allelopatiche emesse da questa specie nei confronti soprattutto di *Amaranthus retroflexus* L. e *Chenopodium album* L.

Si è già parlato in precedenza delle caratteristiche allelopatiche del frumento tenero; il suo utilizzo come biomassa incorporata al terreno, è stato studiato da Mathiassen et al. (2006). Gli Autori hanno provato diverse varietà, allevate sia in convenzionale che in biologico, rilevando un effetto inibitorio nei confronti sia della germinazione che della crescita di infestanti dicotiledoni e graminacee. Tale effetto, tuttavia, non era completamente soddisfacente e differiva a seconda delle varietà e delle tecniche di coltivazione. Essi concludono che, una possibile applicazione pratica, richiederebbe lo sviluppo di varietà a più alto contenuto di sostanze allelopatiche.

In generale, gli effetti descritti in letteratura

sembrano soprattutto rallentare lo sviluppo delle malerbe più che abbattere completamente l'infestazione. Tuttavia questo non inficia la potenzialità della strategia in quanto tale ritardo potrebbe essere tale da permettere alla pianta coltivata di superare il periodo critico della competizione, cioè di non subire danni. Inoltre, anche se fosse richiesto un intervento chimico, il rallentamento dello sviluppo delle infestanti consentirebbe una maggiore elasticità nella programmazione dell'operazione di diserbo, così come osservato da Tabaglio e Gavazzi nel caso del mais (l.c.).

Licheni

La crescita lenta e le condizioni ambientali spesso critiche nelle quali i licheni vivono, rendono la produzione di composti secondari fondamentale per garantire la loro sopravvivenza ed espansione; tali sostanze rivengono in genere dall'attività metabolica del fungo che compone l'organismo (Ingòlfsdóttir, 2002).

Il più noto composto ad attività fitotossica prodotto da licheni è l'acido usnico, prodotto da specie afferenti al genere *Usnea* spp. Tale sostanza causa nelle piante l'inibizione della sintesi di pigmenti (*bleaching*). Romagni et al. (2000) hanno determinato che la struttura chimica di tale composto è simile a quella degli erbicidi che inibiscono l'attività dell'enzima pidrossifenilpiruvato deossigenasi (HPPD); si tratta del primo esempio di composto naturale che agisce su questo enzima.

Conclusioni

È indubbio che gli organismi viventi costituiscano una fonte vastissima di composti bioattivi e molti di questi hanno una spiccata azione fitotossica. Per molto tempo, lo studio di tali sostanze è stato ritenuto funzionale principalmente a comprendere gli equilibri ecologici tra gli individui o a spiegarsi i meccanismi che erano alla base di manifestazioni patologiche. Recentemente, la necessità di dover integrare o sostituire i mezzi chimici a disposizione, ha spinto le ricerche verso la possibilità di sfruttare le potenzialità possedute dalle sostanze naturali per fini agronomici e di difesa fitosanitaria.

Le strade percorribili potrebbero essere diverse. Una prima strategia è quella della sinte-

si in laboratorio di molecole prodotte in natura e delle quali se ne è verificata l'efficacia erbicida. Un'altra possibilità sarebbe quella di utilizzare direttamente il composto naturale, così come prodotto dall'organismo. Il vantaggio connesso a entrambe le tecniche è quello di ottenere composti a minor impatto ambientale e aventi nuovi meccanismi d'azione, da utilizzare in sostituzione o integrazione con gli erbicidi già in commercio.

Bibliografia

- Abbas H.K., Duke O.S. 1997. Plant pathogens and their phytotoxins as herbicides. In: Rajeev K. Upadhyay, Mukerji K.G. (eds.): *Toxins in plant disease development and evolving biotechnology*, 1-20. Oxford and IBH Publishing Co. Pvt. Ltd, New Daly, Calcutta.
- Au T.K., Chick Wallace S.H., Leung P.C. 2000. The biology of ophiobolins. *Life Sciences*, 67:733-742.
- Bach E., Christensen S., Dalgaard L., Larsen P.O., Olsen C.E., Smedegard-Petersen V. 1979. Structure properties and relationship to the aspergillomarasmine of toxins produced by *Pyrenophora teres*. *Physiological Plant Pathology*, 14:41-46.
- Baghestani A., Lenieux G.D., Leroux R., Baziramakenga R., Simard R.R. 1999. Determination of allelochemicals in spring cereal cultivars of different competitiveness. *Weed Science*, 47:498-504.
- Bell E.A. 1980. The possible significance of secondary compounds in plants. In: Bell E.A., Chalwood B.V. (eds.): *Secondary Plants Products*, 11-21. Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York.
- Blum U., Wentworth T.R., Klein K., Worsham A.D., King I.D., Gerig T.M., Lyu S.W. 1991. Phenolic-acid content of soils from no-till, wheat-conventional till, and fallow-conventional till soybean cropping systems. *Journal of Chemical Ecology*, 17:1045-1068.
- Bouwmeester H.J., Motusova R., Zhongkui S., Beale M.H. 2003. Secondary signalling in host-parasitic plant interactions. *Current Opinion in Plant Biology*, 6:358-364.
- Charudattan R. 2001. Biological control of weeds by means of plant pathogens: Significance for integrated weed management in modern agro-ecology. *BioControl*, 46:229-260.
- Christians N.E. 1991. U.S. Patent 5,030,268. Preemergence weed control using corn gluten meal. (Reissued with broader claim in September, 1993).
- Cobb A.H., Kirkwood R.C. 2000. Challenges for herbicide development. In: Cobb A.H., Kirkwood R.C. (eds.): *Herbicides and their mechanism of action*, 1-24. Sheffield Academic Press, Sheffield (UK).
- Cole D., Pallet K., Rodgers M. 2000. Discovering new modes of action for herbicides and the impact of genomics. *Pesticide Outlook*, 12:223-229.
- Combe R.G., Jacobs J., Watson T. 1968. Constituents of some *Curvularia* species. *Australian Journal of Chemistry*, 21:783-788.
- Commissione Europea 1997. Agenda 2000: per un'Europa più forte e più ampia. Supplemento al Bollettino dell'Unione Europea n. 5.
- Cornes D. 2005. Callisto: a very successful maize herbicide inspired by allelochemistry. In: Harper J.D.I., An M., Wu H., Kent J.H. (eds): *Proceedings of the 4th World Congress on Allelopathy, August 2005, Charles Sturt University, Wagga Wagga, NSW (AUS)*. International Allelopathy Society.
- Daly M. 1981. Mechanism of action toxins in plant diseases. Academic Press, New York, 331-394.
- Danko S.J., Kono Y., Daly J.M., Suzuki Y., Takeuchi S., McCrery D.A. 1984. Structure and biological activity of a host-specific toxin produced by the fungal corn pathogen *Phyllosticta maydis*. *Biochemistry*, 23:759-766.
- Dayan F., Romagni J., Tellez M., Rimando A., Duke S. 1999. Managing weeds with natural products. *Pesticides Outlook*, 5:185-188.
- De Mastro G., Fracchiolla M., Verdini L., Montemurro P. 2006. Oregano and its potential use as bioherbicide. *Acta Horticulture*. In corso di stampa.
- Dudai N., Mayer AM, Poljako-Mayber A, Putievsky E, Lerner HR. 1999. Essential oils as allelochemicals and their potential use as bioherbicides. *Journal of Chemical Ecology* 25:1079-1089.
- Duke O.S., Dayan F.E., Rimando A.M., Schrader K.K., Aliotta G., Oliva A., Romagni G.J. 2002. Chemicals from nature for weed management. *Weed Science*, 50:138-151.
- Duke S.O. 1986. Microbially produced phytotoxins as herbicides- a perspective. In: Putman A., Chung-Shih Tang (eds.): *The science of allelopathy*, 287-304. John Wiley & Sons, Inc.
- Duke S.O., Fayadan F.E., Romagni J.G., Rimando A.M. 2000. Natural products as sources of herbicides: current status and future trends. *Weed Research*, 40:99-111.
- Dunkle L.D., Macko V. 1995. Peritoxins and their effects on *Sorghum*. *Canadian Journal Botany*, 73, 1:444-452.
- Durbin R.D., Uchytel T.F. 1977. A survey of plant insensitivity to tentoxin. *Phytopathology*, 67:602-603.
- Einhellig F.A., Rasmussen J.A., Hejl A.M., Souza I.F. 1993. Effects of root exudates sorgoleone on photosynthesis. *Journal of Chemical Ecology*, 19:369-375.
- Einhellig F.A., Souza I.F. 1992. Phytotoxicity of sorgoleone found in grain sorghum root exudates. *Journal of Chemical Ecology*, 18:1-11.
- Evidente A., Andolfi A., Vurro M., Fracchiolla M., Zonno M.C., Motta A. 2005. Drazepinone, a trisubstituted tetrahydronaphthofuroazepinone with herbicidal activity produced by *Drechslera siccans*. *Phytochemistry*, 66, 6:715-721.

- Evidente A., Andolfi A.; Cimmino A., Vurro M., Fracchiolla M., Charudattan R. 2006. Herbicidal Potential of Ophiobolins Produced by *Drechslera gigantea*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54, 5:1779-1783.
- Fisher H.P., Bellus D. 1983. Phytotoxins from microorganism and related compounds. Pesticide Science, 14:334-346.
- Friis P., Olsen C.E., Moller B.L. 1991. Toxins production in *Pyrenophora teres*, the ascomycete causing the net-spot blotch disease of Barley (*Hordeum vulgare* L.). The Journal of Biological Chemistry, 266:13329-13335.
- Gurusidaiah S., Gelay D.G. 1994. Isolation and characterization of metabolites from *Pseudomas fluorescens*-D7 for control of downy brome. Weed Science, 42:492-501.
- Hallock Y.F., Clardy J., Kenfield D.S., Strobel G. 1988. De-O-Methylcurvulin, a phytotoxin from *Drechslera siccans*. Phytochemistry, 27, 10:3123-3125.
- Heisey R.M., Kish Heisey T. 2003. Herbicidal effects under field conditions of *Ailanthus altissima* bark extract, which contains ailanthone. Plant and Soil, 256: 85-99.
- Hierro J.L., Callaway R.M. 2003. Allelopathy and exotic plant invasion. Plant and Soil, 256:29-39.
- Hoagland R.E. 1990. Microbes and microbial products as herbicides: an overview. In: Proceedings "American Chemical Society Symposium", April 9-14, 1989, Dallas (Texas), 110-124.
- Ingólfssdóttir K. 2002. Usnic acid. Phytochemistry, 61:729-736.
- Kastanias M.A., Chrysai-Tokousbalides M. 2005. Bioactivity of the fungal metabolite (8R, 16R)-(-)-pyrenophorin on graminaceous plants. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53, 15:5943-5947.
- Kenfield D., Hallock Y., Clardy J., Strobel G. 1989. Curvulin and O-Methylcurvulinic acid: phytotoxic metabolites of *Drechslera indica* which cause necroses on purslane and spiny amaranth. Plant Science, 60:123-127.
- Kenfield D., Strobel S., Sugawara F. 1988. Triticone A: a novel bioactive lactam with potential as a molecular probe. Biochemical and Biophysical Research Communications, 157, 1:174-182.
- Khalid S., Ahmad T., Shad R.A. 2002. Use of allelopathy in agriculture. Asian Journal of Plant Science, 1:292-297.
- Khanh T.D., Chung M.I., Xuan T.D., Tawata S. 2005. The exploitation of Crop Allelopathy in sustainable agricultural production. Journal of Agronomy & Crop Science, 191:172-184.
- Kono Y., Kinoshita T., Takeuchi S., Daly J.M. 1986. Structure of HV-toxin M, a HST-related compound produced by *Helminthosporium victoriae*. Agricultural and Biological Chemistry, 50:2689-2691.
- Kudsk P., Streibig J.C. 2002. Herbicides – a two-edged sword. Weed Research, 43:90-102.
- Lin L., Peiser G., Ying B., Mathias K., Karasina F., Wang Z., Itatani J., Green L., Hwang Y. 1995. Identification of plant growth inhibitory principles in *Ailanthus altissima* and *Castela tortuosa*. J. Agric. Food Chem., 43:1708-1711.
- Lynch J.M., Gunn K.B., Panting L.M. 1980. On the concentration of acetic acid in straw and soil. Plant Soil, 56:93-98.
- Macko V., Wolpert T.J., Acklin W., Jaun B., Seible J., Meili J., Arigoni D. 1985. Characterization of Victorin C, the major HST from *Cochliobolus victoriae*: structure of degradation products. Experientia, 41:1366-1370.
- Mao L., Henderson G. and Laine R.A. 2004. Germination of various weed species in response to vetiver oil and nootkatone. Weed Technology, 18:263-267.
- Mathiassen S.K., Kudsk P., Mogensen B.B. 2006. Herbicidal effects of soil-incorporated wheat. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 22:1058-1063.
- Meehan F., Murphi H.C. 1946. A new *Helminthosporium* blight of oat. Science, 104:413-414.
- Montemurro P., Tei F. 1998. Il controllo della flora infestante nelle colture orticole: problematiche agronomiche. Atti Convegno SIRFI su "Il controllo della flora infestante nelle colture orticole", 12-13 novembre, Bari, 1-61.
- Mucciarelli M., Camusso W., Bertera C.M., Bossi S., Maffei M. 2001. Effect of (+)-pulegone and other oil components of *Mentha x piperita* on cucumber respiration. Phytochemistry, 57:91-98.
- Niemeyer H.M. 1988. Hydroxamic acid content of Triticum species. Euphytica, 37:289-293.
- Nishida N., Tomotsu S., Nagata N., Saito C., Sakai A. 2005. Allelopathic effects of volatile monoterpenoids produced by *Salvia leucophylla*: inhibition of cell proliferation and DNA synthesis in the root apical meristem of *Brassica campestris* seedlings. Journal of Chemical Ecology, 31, 5:1187-1203.
- Nozoe S., Morisaki M., Tsuda K., Iitaka Y., Takahashi N., Tamura S., Ishibashi K., Shirasaka M. 1965. The structure of ophiobolin, a C₂₅ terpenoid having a novel skeleton. Journal of the American Chemical Society, 87:4968-4970.
- Patrick J.T., David R.G., Gerald P.I. 1993. Physiological responses of downy brome (*Bromus tectorum*) roots to *Pseudomonas fluorescens* strain D7 phytotoxin. Weed Science, 41:483-489.
- Putnam A.R. 1988. Allelochemicals from plants as herbicides. Weed Technology, 2:510-519.
- Rapparini G. 1996. Il diserbo delle colture. Edizioni "L'Informatore Agrario", Verona.
- Rice E.L. 1984. Allelopathy. Academic Press, Orlando (FL).
- Romagnì J.G., Meazza G., Nanayakkara N.P.D., Dayan F.E. 2000. The phytotoxic lichen metabolite, usnic acid, is a potent inhibitor of plant p-hydroxyphenylpyruvate dioxygenase. FEBS Letters 480, 301-305.
- Sangwan N.S., Farooqi, A.H.A., Shabih F., Sangwan R.S.

2001. Regulation of essential oil production in plant. *Plant Growth Regulation*, 34:3-21.
- Sattin M., Campagna C., Marchi A. 2000. Fenomeni di resistenza agli erbicidi in Italia. *Informatore Fitopatologico*, 7-8:15-17.
- Scheffer R.P. 1983. Toxins as chemical determinants of plant diseases. In: Daly J.M., Deverall B.J. (eds.): *Toxins and plant pathogenesis*, 1-40. Academic Press, New York.
- Sicker D., Frey M., Schulz M., Gierl A. 2000. Role of natural benzoxazinones in the survival strategy of plants. *Int. Rev. Cytol.*, 198:319-346.
- Strobel G., Kenfiled D., Sugawara F. 1988. The incredible fungal genus *Drechslera* and its phytotoxic ophiobolins. *Phytoparasitica*, 16, 2:145-152.
- Sugawara F., Strobel G., Fisher L.E., Van Duyne G.D., Clardy J. 1985. Bipolaroxin, a selective phytotoxin produced by *Bipolaris cynodontis*. *Proceedings National Academy of Science USA*, 82:91-8294.
- Sugawara F., Strobel G.A. 1986. (-)-Dihydropyrophorin, a novel and selective phytotoxin produced by *Drechslera avenae*. *Plant Science*, 43:1-5.
- Sugawara F., Strobel G.A. 1987. Tryptophol, a phytotoxin produced by *Drechslera nodulosum*. *Phytochemistry*, 26, 5:1349-1351.
- Tabaglio V., Gavazzi C. 2006. Effetti dei residui di se-gale sulle infestanti estive del mais. *Informatore Agrario*, 8:37-40.
- Twooski T. 2002. Herbicide effects of essential oils. *Weeds Science*, 50:425-432.
- UNCED, 1992. Promoting sustainable agriculture and rural development; integrated pest management and control in agriculture. In: *Proceedings of the United Nations Conference on Environment and Development*, Rio de Janeiro.
- Vidhyasekaran P., Borromeo E.S., Mew T.W. 1986. Host specific toxin production by *Helmithosporium oryzae*. *Phytopathology*, 76:261-265.
- Vokou D., Douvli P., Blionis G.J., Halley J.M. 2003. Effects of monoterpenoids, acting alone or in pairs, on seed germination and subsequent seedling growth. *Journal of Chemical Ecology*, 29, 10:2281-2310.
- Vyvyan J.R. 2002. Allelochemicals as leads for new herbicides and agrochemicals. *Tetrahedron* 58:1631-1646.
- Weirgang I., Jorgensen H.J.L., Moller I.M., Friis P., Smedegaard-Petersen V. 2002. Optimization of in vitro growth conditions of *Pyrenophora teres* for production of the phytotoxin aspergillomarmin A. *Physiological and Molecular Plant Pathology*, 60:131-140.
- Wild A., Mandersheid R. 1984. The effect of phosphinothricin on the assimilation of ammonia in plants. *Zeitschrift für Naturforschung*, 39:500-504.
- Wu H., Pratley J., Lemerle D., Haig T. 2001. Allelopathy in wheat (*Triticum aestivum*). *Ann. Appl. Biol.*, 139:1-9.