

INFLUENCE DE LA BIODISPONIBILITÉ DU SILICIUM DANS LE SOL SUR LES DÉFENSES NATURELLES DES PLANTES CONTRE LES BIOAGRESSEURS

YSEULT WALGRAFFE

TRAVAIL DE FIN D'ÉTUDES PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE
MASTER BIOINGÉNIEUR EN SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE L'ENVIRONNEMENT

ANNÉE ACADEMIQUE 2017-2018

(CO)-PROMOTEUR(S): PROFESSEUR FRANÇOIS VERHEGGEN ET PROFESSEUR JEAN-THOMAS
CORNELIS

© Toute reproduction du présent document, par quelque procédé que ce soit, ne peut être réalisée qu'avec l'autorisation de l'auteur et de l'autorité académique¹ de Gembloux Agro-Bio Tech.

Le présent document n'engage que son auteur.

¹Dans ce cas, l'autorité académique est représentée par le(s) promoteur(s) membre du personnel(s) enseignant de GxABT.

INFLUENCE DE LA BIODISPONIBILITÉ DU SILICIUM DANS LE SOL SUR LES DÉFENSES NATURELLES DES PLANTES CONTRE LES BIOAGRESSEURS

YSEULT WALGRAFFE

TRAVAIL DE FIN D'ÉTUDES PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE
MASTER BIOINGÉNIEUR EN SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE L'ENVIRONNEMENT

ANNÉE ACADÉMIQUE 2017-2018

(CO)-PROMOTEUR(S): PROFESSEUR FRANÇOIS VERHEGGEN ET PROFESSEUR JEAN-THOMAS
CORNELIS

REMERCIEMENTS

J'adresse mes plus sincères remerciements aux professeurs Frédéric Francis, François Verheggen et Jean-Thomas Cornelis pour m'avoir accueillie, dans le cadre de mon travail de fin d'études, au sein de l'unité d'entomologie fonctionnelle et évolutive et au sein de l'axe Echanges Eau-Sol-Plante. J'adresse un grand respect à M. Verheggen pour ses conseils avisés, sa clarté dans ses explications et sa bienveillance et je le remercie tout particulièrement pour sa présence et son aide fournie tout au long de ce travail. Je remercie également mon co-promoteur M. Cornelis pour son écoute, pour avoir pris le temps de me rassurer et pour son aide fournie à des problèmes inextricables.

Je remercie également le professeur Yves Brostaux et Anne-Catherine Dalcq de l'unité SIMa pour avoir répondu à toutes mes questions concernant les statistiques.

Un grand merci à mon acolyte et guide spirituel Nicolas Leroy (Robin) qui m'a accompagnée tout au long de cette aventure. Merci pour ta patience, ta gentillesse et tes encouragements. J'espère que le travail que j'ai fourni t'a été utile et je te souhaite de nombreux succès dans la continuation de ta thèse.

Je remercie également Clément Martin pour m'avoir aidée avec toujours beaucoup d'enthousiasme et d'efficacité et Grégoire Noël pour avoir répondu présent à mes appels à l'aide. Merci à Félix également pour son assistance.

Merci également à Fred pour s'être occupé de l'élevage des pucerons avec nous et pour nous avoir permis d'utiliser un des phytotrons du BV.

Un grand merci à l'univers de Gembloux. J'ai construit au seins de ces vieux murs des souvenirs impérissables, vécus des expériences et des leçons inoubliables. Merci à la grande famille gembloutoise pour m'avoir permis de m'épanouir tout au long de ses années d'études.

Petite dédicace à Alix Calderon pour le partage de sa sagesse, car il est vrai qu'à vaincre sans péril, on triomphe sans gloire. Merci également à Alix Gancille pour m'avoir prêté ses compétences d'illustration.

Enfin, je remercie du fond du cœur ma famille pour son éternel soutien. Merci d'investir autant d'espoir en moi et de m'avoir permis de choisir ma voie. Tout simplement merci pour tout l'amour inconditionnel que vous me donnez.

RÉSUMÉ

Le silicium est l'un des éléments les plus abondant dans la croûte terrestre et vient d'être reconnu par l'Institut international de nutrition des plantes (IPNI) comme «substance bénéfique». A l'heure actuelle, de nombreuses études ont clairement établi que le silicium pouvait atténuer une large gamme de stress biotiques et abiotiques. Ce travail est consacré à l'étude de l'impact de la biodisponibilité du silicium sur la production de composés organiques volatils de plantes soumises à un stress biotique. Pour ce faire, un dispositif hydroponique a été mis en place afin de cultiver les plantes dans des conditions contrastées en silicium. L'étape suivante consistait à quantifier la teneur en silicium foliaire. Par la suite, un dispositif de prélèvement de composés organiques volatils sur les plantes conservées en hydroponie a été développé. Le premier modèle plante-ravageur-prédateur étudié était *Triticum aestivum* - *Rhopalosiphum padi* - *episyrphus balteatus*. Les composés volatils n'ayant pas pu être collectés en de quantités satisfaisantes, un nouveau modèle biologique a été étudié : *Zea mays* – *Spodoptera exigua* – *Hyposoter didymator*. Bien que l'impact de l'infestation sur le profil odorant a bien été mis en évidence, le potentiel effet du silicium n'a pas pu être clairement démontré dans nos conditions expérimentales. Pour confirmer nos observations, une expérience sur le troisième niveau trophique pourrait être menée.

ABSTRACT

Silicon is one of the most abundant elements in the earth's crust and has just been recognized by the International Plant Nutrition Institute (IPNI) as a "beneficial substance". Currently, many studies have clearly established that silicon can alleviate a wide range of biotic and abiotic stresses. This work is devoted to the study of the impact of the bioavailability of silicon on the production of volatile organic compounds of plants subjected to biotic stress. To do this, a hydroponic device was set up to cultivate plants under contrasting silicon conditions. The next step was to quantify the foliar silicon content. Subsequently, a method for sampling volatile organic compounds on plants conserved in hydroponics was developed. The first plant-pest-predator model studied was *Triticum aestivum* - *Rhopalosiphum padi* - *episyrphus balteatus*. As the volatile compounds could not be collected in satisfactory quantities, a new biological model was studied: *Zea mays* - *Spodoptera exigua* - *Hyposoter didymator*. Although the impact of the infestation on the volatile profile has been clearly demonstrated, the potential effect of silicon could not be clearly demonstrated in our experimental conditions. To confirm our observations, an experiment on the third trophic level could be conducted.

Table des matières

I. Bibliographie	1
A. Le silicium	1
1. Le cycle biogéochimique du silicium	1
2. Contexte agronomique	3
3. Assimilation par la plante.....	4
4. Effets du silicium sur les plantes	6
B. Les composés organiques volatils des plantes	14
1. Origine	14
2. Les différents composés volatils dans le contexte de la défense des plantes	15
3. Les phytohormones activant la biosynthèse des HIPV	18
4. Mécanismes et paramètres d'émission	19
5. Applications	22
C. Le silicium dans les défenses induites des plantes	22
I. Objectif.....	24
II. Matériels et méthodes.....	25
A. Partie 1 : Etude du modèle blé	25
1. Choix du modèle biologique	25
2. Objectif 1 : Développement du système hydroponique	25
3. Objectif 2 : Quantification du silicium contenu dans le tissu des plantes.....	30
4. Objectif 3 : Etude du profil odorant des plantes.....	31
5. Objectif 4 : Etude comportementale d'un prédateur	35
B. Partie 2 : Etude du modèle maïs.....	36
1. Choix du nouveau modèle biologique	36
2. Objectif 1 : Développement du système hydroponique	37
3. Objectif 2 : Quantification du silicium contenu dans le tissu des plantes.....	39
4. Objectif 3 : Etude du profil odorant des plantes.....	39
5. Objectif 4 : Etude comportementale d'un parasitoïde	42
III. Résultats et Discussion	43
A. Partie 1 : Le modèle blé.....	43
1. Objectif 1 : Développement du système hydroponique	43
2. Objectif 2 : Quantification du silicium contenu dans le tissu des plantes.....	47
3. Objectif 3 : Etude du profil odorant des plantes.....	48
B. Partie 2 : Le modèle maïs	57
1. Objectif 1 : Développement du système hydroponique	57
2. Objectif 2 : Quantification du silicium contenu dans le tissu des plantes.....	57
3. Objectif 3 : Etude du profil odorant des plantes.....	58
IV. Conclusion et perspectives	73
V. Références bibliographiques.....	75
VI. Annexe	90

Table des figures

Figure 1 : Cycle biogéochimique global du silicium.....	2
Figure 2: Distribution des plantes accumulatrices du silicium dans le règne végétal	4
Figure 3: Localisation des transporteurs du Si dans le riz	6
Figure 4: Composés représentatifs des quatre principales classes de composés qui peuvent apparaître dans l'espace libre de diverses espèces végétales après un dépôt d'herbivores ou d'œufs.....	16
Figure 5 : Représentation synthétique des différents effets du Si sur les plantes.....	23
Figure 6 : Système hydroponique pour le blé.....	25
Figure 7 : Photo d'une « guillotine ».....	32
Figure 8 : Dispositif de prélèvement d'odeurs sur le blé en dynamique	33
Figure 9 : Dispositif de prélèvement d'odeurs sur une feuille broyée de blé en statique.....	34
Figure 10 : Nouveau dispositif de prélèvement d'odeur sur le blé en dynamique : Système tube-guillotine.....	35
Figure 11 : Système hydroponique pour le maïs.....	38
Figure 12 : Photos de l'élevage de <i>S. exigua</i>	39
Figure 13 : Dispositif de prélèvement d'odeurs sur le maïs en dynamique.....	40
Figure 14 : Résultats de la quantification du Si par colorimétrie au bleu de molybdène de la première (haut) et de la seconde (bas) solution stock.....	43
Figure 15 : Première tentative d'optimisation de la méthode de quantification par colorimétrie au bleu de molybdène.....	44
Figure 16 : Etude de l'influence du pH sur la quantification par colorimétrie au bleu de molybdène.....	44
Figure 17 : Troisième tentative d'optimisation de la méthode de quantification par colorimétrie au bleu de molybdène.....	45
Figure 18 : Quatrième tentative d'optimisation de la méthode de quantification par colorimétrie au bleu de molybdène.....	46
Figure 19 : Cinquième tentative d'optimisation de la méthode de quantification par colorimétrie au bleu de molybdène.....	46
Figure 20 : Résultats de quantification de la teneur en silicium de la partie épigée du blé par fusion alcaline suivie d'une quantification par colorimétrie au bleu de molybdène.....	47
Figure 21 : Comparaison des témoins des dispositifs de prélèvement avec un pot en plastique (en haut) avec celui avec un pot en verre (en bas).....	48
Figure 22 : Résultats du premier prélèvement d'odeur sur le blé en dynamique avec le dispositif cloche-guillotine-base en verre.....	49
Figure 23 : Résultats du second prélèvement d'odeur sur le blé en dynamique avec le dispositif cloche-guillotine-base en verre.....	49
Figure 24 : Chromatogramme du troisième prélèvement d'odeur sur le blé en dynamique avec le dispositif cloche-guillotine-base en verre avec le push/pull inversé et la solution nutritive remplacée par de l'eau de ville.....	50
Figure 25 : Chromatogramme d'un prélèvement d'odeur sur le blé en statique avec le dispositif cloche-guillotine-base en verre et la solution nutritive remplacée par de l'eau de ville.....	51
Figure 26 : Chromatogramme d'un prélèvement d'odeur sur une feuille de blé broyée en statique.....	51
Figure 27 : Chromatogramme du quatrième prélèvement d'odeur sur le blé en dynamique 24h après que la plante ait été installée dans le dispositif cloche-guillotine-base en verre avec la position des push/pull inversée et la solution nutritive remplacée par de l'eau de ville.....	52
Figure 28 : Chromatogramme du prélèvement d'odeur sur le blé en dynamique 24h après l'infestation par <i>Rhopalosiphum padi</i> dans le dispositif cloche-guillotine (en haut) et dans le dispositif tube-guillotine (en bas).....	53
Figure 29 : Chromatogramme du prélèvement d'odeur sur le blé en dynamique 48h après l'infestation par <i>Rhopalosiphum padi</i> dans le dispositif cloche-guillotine (en haut) et dans le dispositif tube-guillotine (en bas).....	54
Figure 30: Chromatogramme du prélèvement d'odeur sur le blé en dynamique 67h après l'infestation par <i>Rhopalosiphum padi</i> dans le dispositif cloche-guillotine (en haut) et dans le dispositif tube-guillotine (en bas).....	55
Figure 31 : Chromatogramme du prélèvement d'odeur sur un plant de tomate en dynamique dans le dispositif cloche-guillotine.....	56

Figure 32 : Courbes de croissance et évolution des stades des plantes de maïs dans les trois bacs hydroponiques.	57
Figure 33 : Optimisation des prélèvements d'odeur sur le maïs en dynamique.	58
Figure 34 : Optimisation des prélèvements d'odeur sur le maïs en dynamique. En haut : temps de prélèvement de 3H. En bas :	59
Figure 35 : Optimisation des prélèvements d'odeur sur le maïs en dynamique. Augmentation du nombre de bioagresseurs (5 chenilles stade X).	60
Figure 36 : Chromatogrammes caractéristiques obtenus suite aux prélèvements d'odeurs en dynamique sur un plant de maïs traité avec du Si avec le dispositif optimisé	61
Figure 37 : Représentation des valeurs propres de l'ACP après 1h d'infestation.	62
Figure 38 : ACP après 1h d'infestation	62
Figure 39 : Représentation des valeurs propres de l'ACP après 24h d'infestation.	63
Figure 40 : ACP après 24h d'infestation	64
Figure 41 : ACP après 24h d'infestation avec les ellipses de concentration	65
Figure 42 : ACP après 24h d'infestation dans le second plan factoriel.	66
Figure 43 : ACP après 24h d'infestation dans le second plan factoriel avec les ellipses de concentration	66
Figure 44 : ACP après 24h d'infestation centrée sur les prélèvements sur plantes infestées uniquement	67
Figure 45 : Représentation des valeurs propres de l'ACP après 48h d'infestation.	68
Figure 46 : ACP après 48h d'infestation	68

Table des tableaux

Tableau 1 : Solutions stocks pour la réalisation de la solution d'Hoagland.	26
Tableau 2 : Quantités des différentes solutions constitutives de la solution hydroponique au cours du temps pour les trois modalités de concentrations en silicium sous l'hypothèse que la solution stock de Si est à 1200 ppm.	27
Tableau 3 : Points d'étalonnage pour la colorimétrie au bleu de molybdène selon le protocole originel.	28
Tableau 4 : Points d'étalonnage pour la colorimétrie au bleu de molybdène selon le protocole optimisé.	30
Tableau 5 : Programme de température pour la calcination de la masse sèche.	30
Tableau 6 : Points d'étalonnage de la colorimétrie au bleu de molybdène pour quantifier le Si contenu dans le tissu des plantes.	31
Tableau 7 : Tentative d'identification des composés majoritairement présents dans le prélèvement sur feuille broyée en SPME.	52
Tableau 8 : Résultats de la quantification par ICP-AES de la teneur en Si dans les plants de maïs.	57
Tableau 9 : Quantité (ng/gMS $\pm$ ES) des différents composés volatils collectés sur une période de 2h sur les plants de maïs.	69

I. Bibliographie

A. Le silicium

1. Le cycle biogéochimique du silicium

a) *Stock minéralogique du sol*

Le silicium (Si), est un métalloïde tétravalent et un élément ubiquiste. Le stock minéralogique représente la plus large fraction du silicium. Il est le second élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène, avec un pourcentage massique moyen de 28,8% (Wedepohl, 1995). Il constitue, sous la forme de tétraèdres $(\text{SiO}_4)^{4-}$, l'unité de base de nombreux minéraux primaires tels le quartz, les feldspaths, l'olivine, l'augite, la hornblende, les micas et secondaires tels les minéraux argileux. Ces minéraux, appelés silicates, sont pour la plupart insolubles et résistants à l'altération (Kovda, 1985). Ainsi, malgré cette abondance, le silicium est essentiellement présent sous une forme inerte et peu soluble (Savant *et al.*, 1999).

b) *Stock dissout dans le sol*

L'acide orthosilicique ou monosilicique (H_4SiO_4), issu de l'altération des roches, est l'unique forme du silicium qui est totalement soluble dans l'eau et assimilable par la plante (Jones & Handreck, 1967). La concentration de l'acide orthosilicique dans la solution du sol est dynamique et se situe essentiellement entre 0,1 et 0,6 mM (Richmond & Sussman, 2003). Cette concentration est principalement contrôlée par la solubilité des différentes formes de silicium dans la phase solide (Drees *et al.*, 1989) ainsi que par le pH et les processus d'adsorption-désorption avec les minéraux du sol et plus particulièrement les sesquioxydes (Jones & Handreck, 1967). Les autres principaux facteurs influençant la disponibilité en Si du sol incluent le type de sol et de matériau parental, le changement historique d'utilisation du sol, la texture du sol, le potentiel d'oxydo-réduction, la matière organique, la température, les autres ions présents dans la solution et le temps de séjour de l'eau interstitielle dans le sol (Liang & Miroslav, 2015).

c) *Stock biologique*

Le Si biogénique constitue le troisième stock de silicium terrestre. Il peut être subdivisé en silicium phytogène, microbien et protozoïque (Sommer *et al.*, 2006). Le silicium phytogène est défini comme le silicium qui précipite dans les racines, tiges, branches, feuilles ou aiguilles des plantes. Lorsque ces précipités dépassent 5 μm de diamètre, ils sont appelés phytolithes (Sommer *et al.*, 2006). Les plantes montrent des teneurs en silicium allant de 0,1 à 16% de leur poids en matière sèche (Sommer *et al.*, 2006). Conley (2002) a estimé que 60 à 200 Tmol Si/an sont stockés dans les plantes, ce qui rivalise avec les quantités de silicium stockées dans les biogéosystèmes marins discutés plus loin.

A travers la chute des feuilles et après la mort de la plante, les phytolithes retournent au sol et entrent éventuellement dans le stock biogénique hautement soluble qui contribue au silicium présent dans la solution du sol (Van Cappellen, 2003). Une étude a montré que la libération de Si à partir de la dissolution des phytolithes vaut deux fois celle due à l'altération minérale des silicates (Alexandre *et al.*, 1997). Les phytolithes sont considérés comme la composante majeure du stock de silice

biogénique dans les sols (Meunier & Colin, 2001). Dans les écosystèmes forestiers, le recyclage de ces phytolithes est l'un des processus majeurs qui contrôle le flux hydrologique de l'acide monosilicique (Cornelis *et al.*, 2010). Il a d'ailleurs été rapporté que le cycle biogéochimique annuel terrestre du Si dépasse d'un ordre de grandeur l'exportation annuelle des continents vers l'océan (Conley 2002, Struyf *et al.*, 2010a).

d) Implication du cycle du silicium dans le climat global

Le silicium joue un rôle très important dans le cycle global du carbone (Tréguer & Pondaven, 2000). Il influence ce cycle à travers deux mécanismes : les processus d'altération et les flux de Si vers les océans.

Au cours de l'altération des silicates, du CO_2 dissout dans la solution du sol est consommé pour libérer de l'acide orthosilicique (H_4SiO_4) de la structure cristalline des minéraux (Berner *et al.*, 1983). Le CO_2 , alors transformé en ion bicarbonate (HCO_3^-) au cours de la réaction, est stocké après une chaîne de transports et de processus complexes, sous forme de carbonates dans les biogéosystèmes marins (Berner *et al.*, 1983). L'altération des silicates représente donc un puit important pour le CO_2 atmosphérique sur une échelle de temps géologique et exerce une grande influence sur le climat global (Berner *et al.*, 1983).

D'autre part, le rôle des océans dans la séquestration globale du carbone est couplé avec le cycle global du silicium (Treguer *et al.*, 1995). En effet, les diatomées (Bacillariophyceae), qui ont besoin de silicium pour construire leur frustule, constituent 50% de la biomasse océanique actuelle (Tréguer & Pondaven, 2000). Ainsi, plus l'apport de silicium aux océans est important, plus le flux d'exportation du carbone vers les sédiments marins est important, signifiant une plus grande élimination du carbone du stock atmosphérique (Sommer *et al.*, 2006). Actuellement, approximativement 5 Tmol Si/an est fourni des continents par les rivières, ce qui équivaut à 80% des flux totaux vers les océans (Treguer *et al.*, 1995) ; les 20% restants proviennent des poussières et de sources hydrothermales sous-marines. Ainsi, les écosystèmes terrestres impactent fortement le cycle biogéochimique océanique à travers l'absorption, le stockage et le recyclage du silicium (Conley, 2002). Cependant, le contrôle biologique des exportations de silicium dissout à partir des bassins versants n'a commencé à susciter l'attention des scientifiques que récemment (Smith *et al.*, 2009).

Une représentation du cycle biogéochimique global du silicium est disponible à la figure 1.

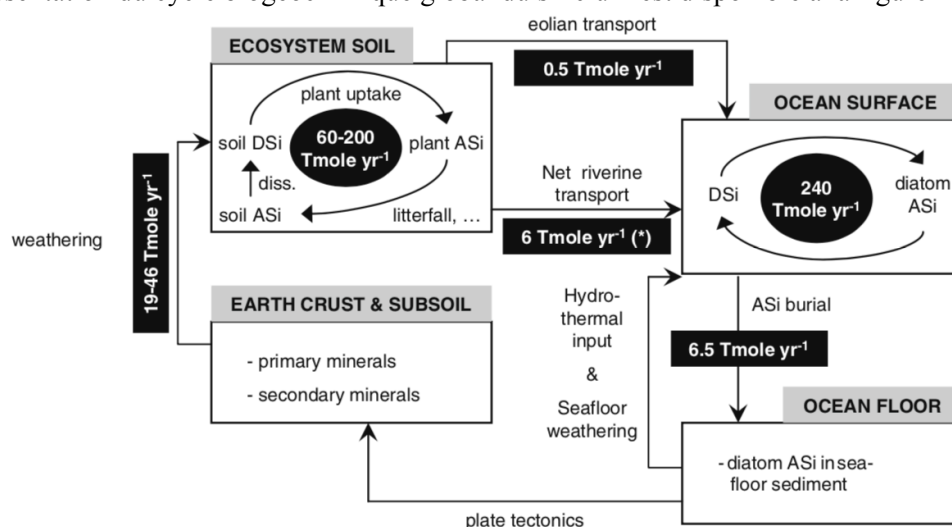


Figure 1 : Cycle biogéochimique global du silicium. De Struyf *et al.*, 2009.

2. Contexte agronomique

L'utilisation du silicium dans les pratiques agricoles remonte dans les années 1950 au Japon (Takahashi *et al.*, 1988) lorsque des essais à l'échelle nationale ont été lancés en utilisant des scories issues de la métallurgie comme amendement. L'application de silicium a eu pour conséquence d'augmenter la production du riz dans les rizières dégradées (Liang & Miroslav, 2015). En raison de son comportement non-toxique et de son abondance dans la nature, le silicium a reçu des agronomes une attention grandissante. De nombreux fertilisants à base de silicium sont maintenant communément utilisés dans de nombreux pays tels que les Etats-Unis, la Corée du Nord, la Corée du Sud, et la Chine (Liang & Miroslav, 2015). Ces fertilisants ont pour la plupart un pH neutre ou faiblement alcalin, ce qui peut en outre contribuer à neutraliser les effets de l'acidité du sol (Savant *et al.*, 1999). D'autre part, certaines plantes les plus cultivées dans le monde comme le riz (*Oryza sativa* L.), le froment (*Triticum aestivum* L.) ou encore la canne à sucre (*Saccharum officinarum* L.) sont considérées comme accumulatrices de silicium (Tubana *et al.*, 2016), traduisant le fait qu'elles ont développé une stratégie d'utilisation et de valorisation de cet élément. Ceci justifie les nombreuses recherches menées sur le Si aux 20^{ème} et 21^{ème} siècles.

Cependant, comme l'agriculture est devenue plus intensive et que les rendements ont considérablement augmenté, le niveau de Si prélevé du sol a également augmenté, entraînant une diminution des concentrations de Si dans le sol et une limitation du rendement et de la croissance végétale (McGinnity, 2015). Les taux d'extraction du Si varient avec les espèces végétales ; la canne à sucre prélève 300 kg/ha/an (Meyer & Keeping, 2001), le riz 500 kg/ha/an (Makabe *et al.*, 2009), les prairies américaines de 22 à 67 kg/ha/an (Blecker *et al.*, 2006) alors que les forêts tropicales extraient de 41 à 67 kg/ha/an (Lucas *et al.*, 1993; Alexandre *et al.*, 1997) et les forêts tempérées de 2,3 à 44 kg/ha/an (Gérard *et al.*, 2008; Cornelis *et al.*, 2010). Les cultures enlèvent le Si plus rapidement que ce que le système sol est capable d'en libérer. Il a été calculé que 210 à 224 millions de tonnes de Si sont retirées annuellement des sols cultivés sur une échelle mondiale (Matichenkov & Bocharnikova, 2001). Ce chiffre équivaut à peu près aux rejets annuels de silice dissoute des rivières vers les océans (Berner & Berner, 2012) et indique que l'agriculture peut ainsi altérer significativement le cycle biogéochimique du Si en affectant la mobilisation de la silice terrestre et la disponibilité de Si pour la croissance des plantes terrestres et la proliférations phytoplanctoniques océaniques (Struyf *et al.* 2010b).

Dans les systèmes agricoles, le silicium est généralement appliqué au sol ou directement sur les feuilles sous forme de pulvérisation. Cependant, il existe aujourd'hui de nombreuses preuves que le silicium appliqué au sol conduit à une accumulation de silicium significativement plus importante dans les tissus végétaux que l'application foliaire et permet de mieux contrer les stress abiotiques et biotiques (Liang *et al.*, 2005; Guével *et al.*, 2007; Liang & Miroslav, 2015). Les effets du silicium sur les plantes sont présentés au point 4 plus précisément.

Malgré l'accumulation de preuves scientifiques des bienfaits du Si en agriculture, l'utilisation de fertilisants à base de silicium est encore mal comprise en raison des nombreuses subtilités entourant les propriétés du Si, son absorption et son efficacité (Liang & Miroslav, 2015). Les prochaines parties sont consacrées à la clarification de la place du silicium dans la plante et à son rôle prophylactique contre les stress.

3. Assimilation par la plante

a) Notion de plante accumulatrice, intermédiaire et non-accumulatrice

Bien que toutes les plantes contiennent du silicium dans leurs tissus, Sangster (1978) et Hodson *et al.* (2005) considèrent que la concentration en silicium dans les plantes dépend plus de la position phylogénétique de la plante que de son environnement (i.e. concentration du Si dans le sol, pH ...). Car contrairement aux autres éléments, le Si est abondant dans presque tous les sols (Ma & Takahashi, 2002). Ainsi par exemple, le silicium est très fortement accumulé dans les Bryophyta, les Lycopsidea et les Equisetopsida (figure 2). A l'inverse, il est moins accumulé dans les Filicopsida, les gymnospermes et dans la plupart des Angiospermes (Ma *et al.*, 2001; Ma & Takahashi, 2002). Dans les plantes supérieures (Angiospermes), seuls quelques taxa montrent des concentrations élevées (>4 % Si; Cyperaceae, Poaceae et Balsaminaceae) à modérées (2–4 % Si; Cucurbitales, Urticales et Commelinaceae) (Ma & Takahashi, 2002; Hodson *et al.*, 2005).

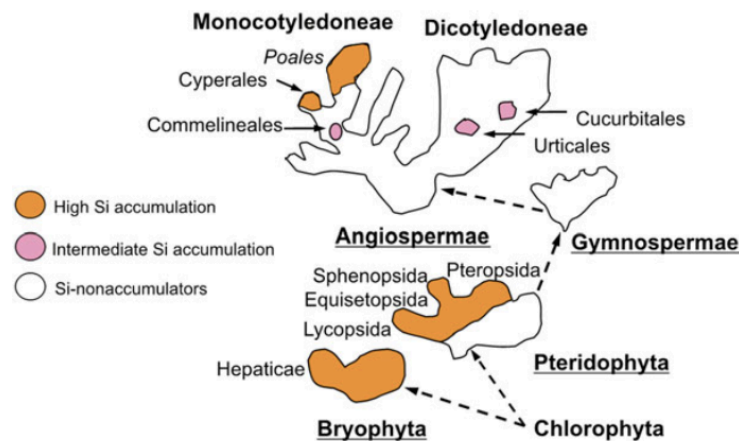


Figure 2: Distribution des plantes accumulatrices du silicium dans le règne végétal. De Liang & Miroslav, 2015.

Sur base de la teneur en silicium dans les plantes, exprimée en pourcentage du poids sec de la partie aérienne, trois groupes majeurs de plantes ont été différenciés (Ma & Takahashi, 1991; Ma *et al.*, 2007) ;

- Les plantes **hautement accumulatrices** contiennent >1% Si et présentent un ratio $[Si]/[Ca] > 1$. Il s'agit principalement des monocotylédones comme le bambou (*Bambuseae* Kunth ex Dumort), l'orge (*Hordeum vulgare* L.), le riz (*O. sativa*), le sorgho (*Sorghum bicolor* (L.) Moench), la canne à sucre (*S. officinarum*), et le blé (*T. aestivum*) (Ma *et al.*, 2001; Ma & Takahashi, 2002; Liang *et al.*, 2007).
- Les **plantes intermédiaires** contiennent 0,5-1% Si ou plus de 1% mais présentent un ratio $[Si]/[Ca] < 1$. Il s'agit principalement des graminées des zones sèches.
- Les **plantes faiblement accumulatrices** ou non-accumulatrices contiennent moins de 0,5% Si. Il s'agit de la plupart des dicotylédones, spécialement les légumineuses.

En générale, la différence d'accumulation du silicium entre les différentes espèces de plante a été attribuée à la capacité spécifique des racines à prélever le silicium. Ainsi, Takahashi *et al.* (1990) a proposé trois types de prélèvement possibles ; actif, passif et rejectif, respectivement pour les plantes accumulatrices, intermédiaires et non-accumulatrices. Les plantes ayant un mode d'absorption actif absorbent le Si plus rapidement que l'eau, ce qui entraîne une diminution de la concentration en Si

dans la solution du sol. Les plantes ayant un mode d'absorption passif absorbent le Si à un taux similaire au taux d'absorption de l'eau ; ainsi, la concentration en Si dans la solution reste inchangée. En revanche, les plantes ayant un mode d'absorption rejectif ont tendance à exclure le Si, ce qui entraîne une concentration croissante de Si dans la solution du sol (Takahashi *et al.*, 1990).

Le transport passif de l'acide monosilicique par diffusion à travers la composante lipidique de la membrane plasmique et/ou par diffusion facilitée via des canaux protéiniques sont des modes de prélèvement du silicium qui ne consomment pas d'énergie et qui sont présents dans toutes les espèces végétales indépendamment de leur capacité à accumuler le Si (Raven, 2003).

Le transport métaboliquement actif du silicium consomme de l'énergie et a été identifié chez plusieurs espèces accumulatrices (hautement accumulatrices et intermédiaires) incluant le riz (*O. sativa*), l'orge (*H. vulgare*), le maïs (*Zea mays* L.), le blé (*T. aestivum*), la banane (*Musa spp*), le concombre (*Cucumis sativus* L.), la courge musquée (*Cucurbita moschata* Duchesne) et le soja (*Glycine max* (L.) Merr.) (Tamai, 2003; Liang *et al.*, 2005a, 2006; Henriot *et al.*, 2006; Nikolic *et al.*, 2006; Mitani *et al.*, 2011; Deshmukh *et al.*, 2013).

Les plantes prélèvent le silicium sous la forme d'acide monosilicique, une molécule monomérique non-chargée en-dessous de pH 9 (Ma & Takahashi, 2002). Les différents transporteurs responsables du transport actif du silicium ont été beaucoup étudiés chez le riz (Richmond & Sussman, 2003). D'autre part, il est communément supposé que seule la localisation cellulaire et le mode d'expression diffère d'une espèce à l'autre (Ma & Yamaji, 2015). C'est les raisons pour lesquelles le riz est l'objet principal des paragraphes suivants.

Deux transporteurs responsables du prélèvement du silicium dans les racines de riz ont été identifiés : Lsi1 et Lsi2 (Ma *et al.*, 2011). Le transporteur responsable du prélèvement du silicium de la solution du sol vers les cellules racinaires, Lsi1, est une protéine de type aquaporine (figure 3). Bien que Lsi1 soit un canal passif bidirectionnel (Mitani *et al.*, 2008), il fonctionne comme un transporteur de rentrée du Si dans les plantes, car il coopère avec le 2^{ème} transporteur, Lsi2. Lsi2 est un transporteur de sortie, responsable de la libération du Si du symplasme racinaire vers le xylème, où il sera transloqué dans les parties aériennes via le flux de transpiration (Ma *et al.*, 2007). Contrairement au mécanisme de transport passif de Lsi1, le transport via Lsi2 est un processus actif qui est entraîné par un gradient de protons à travers la membrane plasmique (figure 3) (Ma *et al.*, 2007).

Lsi1 est localisé sur la membrane plasmique de l'exoderme et de l'endoderme (Ma *et al.*, 2006) où les bandes de Caspary empêchent le transport apoplastique vers la stèle radiculaire. De plus, Lsi1 montre une localisation polarisée en étant à chaque fois présent du côté distal des cellules exodermiques et endodermiques. La même localisation cellulaire est observée pour Lsi2 avec la différence qu'il est, lui, localisé du côté proximal des cellules (figure 3) (Ma *et al.*, 2007). Ces transporteurs sont situés dans les régions matures des racines plutôt que dans les extrémités racinaires (Ma & Yamaji, 2015).

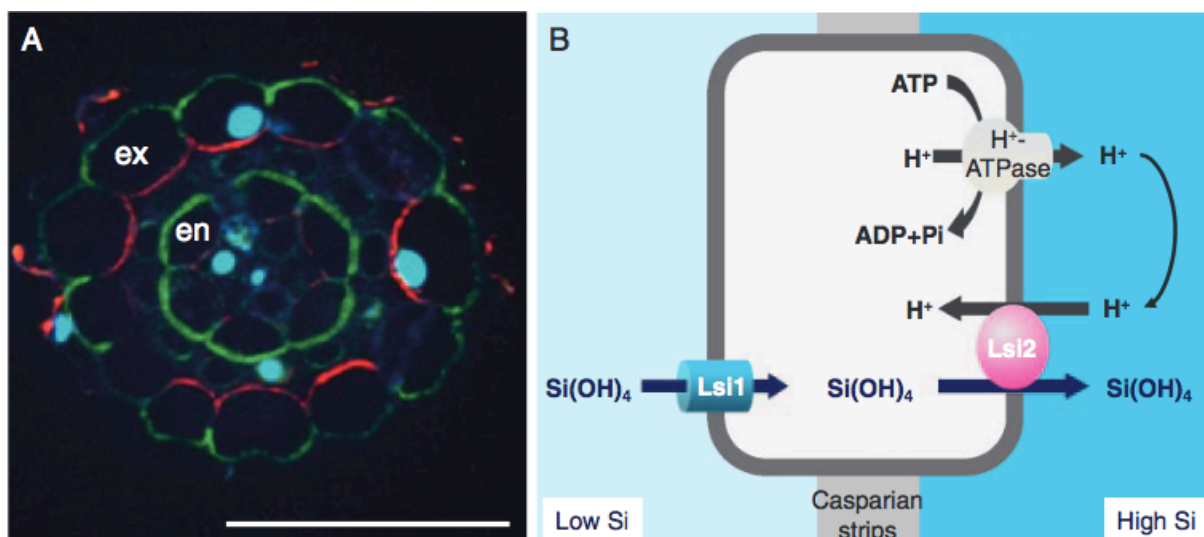


Figure 3: Localisation des transporteurs du Si dans le riz. A) localisation polaire du transporteur d'entrée Lsi1 (vert) et du transporteur de sortie Lsi2 (rouge) dans les racines latérales. Ex, exoderme; En, endoderme; noyaux colorés par le DAPI (cyan). B) Représentation schématique de l'absorption du silicium dans les cellules de l'exoderme ou de l'endoderme racinaire. De Ma et al. (2011).

Des transporteurs homologues à Lsi1 ont été identifiés chez l'orge (*H. vulgare*) (Chiba et al., 2009), le maïs (*Z. mays*) (Mitani et al., 2009a), le blé (*T. aestivum*) (Montpetit et al., 2012), le concombre (*C. sativus*) (Wang et al., 2015b), la courge musquée (*C. moschata*) (Mitani et al., 2011) et le soja (*G. max*) (Deshmukh et al., 2013) et homologues à Lsi2 chez l'orge, le maïs (Mitani et al., 2009b) et la courge musquée (Mitani-Ueno et al., 2011). Cependant, ils diffèrent dans leur localisation et leur polarité. Ces différences, qui peuvent être attribuées aux diverses structures racinaires, produisent des parcours différents pour le silicium au sein de la racine et peuvent être l'une des raisons de l'existence des différentes capacités d'absorption de Si parmi les espèces (Ma et al., 2011).

Le silicium, une fois dans la sève du xylème, est déchargé dans les cellules foliaires du riz par Lsi6, un homologue à Lsi1 (Yamaji et al., 2008). Néanmoins, à l'inverse de Lsi1 et Lsi2, Lsi6 est exprimé dans les gaines foliaires, les feuilles et les extrémités racinaires. Sa contribution dans le prélèvement racinaire est cependant faible. Plus précisément, il est localisé du côté adaxial des cellules du parenchyme du xylème dans les gaines foliaires et les feuilles (Yamaji et al., 2008).

Dans la feuille, l'acide silicique est concentré par la perte d'eau via la transpiration et se dépose sous forme de silice amorphe dans les cellules spécifiques après polymérisation (Ma & Takahashi, 2002). Les mécanismes ultérieurs de la silicification et d'autres transporteurs potentiellement impliqués restent à être examinés à l'avenir (Yamaji et al., 2008).

4. Effets du silicium sur les plantes

Historiquement, le silicium n'a pas été considéré comme un nutriment essentiel. Deux raisons peuvent être identifiées. Premièrement, son effet sur les plantes n'est habituellement apparent qu'en présence d'un stress abiotique ou biotique. Deuxièmement, il est difficile d'éliminer entièrement le Si des solutions nutritives expérimentales et d'obtenir ainsi des plantes témoins (Epstein, 1994). Seul le statut d'élément quasi-essentiel pour la croissance et le développement de la plante lui a été attribué par Epstein en 1994. Un élément est défini comme quasi-essentiel s'il est omniprésent dans les plantes et si sa déficience peut être suffisamment grave pour entraîner des effets négatifs ou des anomalies manifestes en ce qui concerne la croissance, le développement, la reproduction ou la viabilité (Epstein, 1999). Plus récemment, cependant, Epstein et Bloom (2005) ont modifié la définition presque

universellement acceptée de l'essentialité des éléments établie par Arnon et Stout (1939). Sur la base de cette définition nouvellement modifiée, un élément est essentiel s'il remplit l'une des conditions suivantes :

- l'élément fait partie d'une molécule qui est une composante intrinsèque de la structure ou du métabolisme de la plante,
- la plante peut être si gravement déficiente de l'élément qu'elle présente des anomalies de croissance, de développement ou de reproduction, c'est-à-dire de « performance », par rapport aux plantes présentant une déficience moindre.

Suivant cette nouvelle définition, le Si est sans aucun doute un élément essentiel pour les plantes supérieures. Il a par ailleurs récemment été listé comme "substance bénéfique" par l'IPNI (International Plant Nutrition Institute) (Epstein, 1994; Reynolds *et al.*, 2016).

Le Si joue un rôle important dans la défense des plantes contre les stress abiotiques incluant la toxicité des métaux, la sécheresse, la salinité et les déséquilibres nutritifs et les stress biotiques incluant les insectes et les pathogènes (Liang & Miroslav, 2015).

a) Stress abiotiques

(1) Les métaux en excès

La contamination des sols par des éléments-traces métalliques (ETM) dû aux activités anthropiques est commune à travers le monde. Cette pollution du sol peut affecter physiologiquement les plantes en diminuant leur biomasse et leur activité photosynthétique et en perturbant l'absorption des nutriments. L'impact positif du silicium sur les symptômes de toxicité causés par le problème des métaux est supporté par de nombreuses études, par ailleurs en constante augmentation (McGinnity, 2015).

(a) Le Fer

Des études sur le riz suggèrent que l'application de silicium augmente l'habilité des racines à oxyder le fer, convertissant l'ion ferreux (Fe^{2+}) en ion ferrique (Fe^{3+}). Cette oxydation réduit l'absorption du fer ce qui diminue sa toxicité (Ma & Takahashi, 2002). Pour des sols acides, il a aussi été proposé par Wallace (1993) que lors d'applications de silicium, augmentant la quantité d'anions (SiO_4^{4-}) dans la solution du sol, des quantités équivalentes d'ions hydroxydes (HO^-) doivent être expulsées des racines pour augmenter l'absorption anionique, ce qui peut augmenter le pH de la rhizosphère et diminuer l'absorption du fer.

(b) L'aluminium

Les premiers travaux suggèrent que le silicium et l'aluminium interagissent dans le sol pour créer des colloïdes d'aluminosilicates inertes, ce qui réduirait les concentrations phytotoxiques de l'aluminium dans la solution du sol (Li *et al.*, 1996; Liang *et al.*, 2007). Le silicium pourrait aussi promouvoir la production d'exsudats phénoliques des racines qui chélateraient l'aluminium libre résultant en une réduction de l'absorption par les racines de maïs (Kidd *et al.*, 2001). Enfin, du biochar enrichi en silicium réduit la quantité d'aluminium échangeable dans le sol et empêche donc sa migration vers la plante (Qian *et al.*, 2016). Ces mécanismes de détoxification seraient externes à la plante. Il a aussi été montré que l'aluminium peut être détoxifié par des mécanismes internes à la plante en formant des aluminosilicates dans l'apoplasme racinaire (Ryder *et al.*, 2003; Wang *et al.*, 2004) ou par séquestration dans les phytolithes induisant une réduction de la toxicité de l'aluminium dans les parties aériennes (Hodson & Sangster, 1993, 2002).

(c) Le manganèse

La toxicité du manganèse est réduite dans les plantes fertilisées au silicium car ce dernier permet d'augmenter la liaison du manganèse avec les parois cellulaires, limitant ainsi sa concentration cytoplasmique (Rogalla & Römheld, 2002; Liang *et al.*, 2007). De plus, il déclenche une distribution plus homogène du manganèse dans les feuilles, ce qui limite la formation de nécrose localisée (Williams & Vlamis, 1957; Ma *et al.*, 2001).

(d) Le cadmium, le cuivre, le zinc et le plomb.

Comme pour l'aluminium, le silicium a un effet à la fois au niveau du sol et au niveau de la plante sur l'absorption des ETM comme le cadmium, le cuivre et le zinc (Liang *et al.*, 2007). L'absorption limitée du cadmium par le riz après une fertilisation au silicium a été associée avec une augmentation du pH limitant la biodisponibilité du cadmium (Liang *et al.*, 2007). L'augmentation du pH du sol et une diminution de la biodisponibilité du plomb a aussi été reportée après application de métasilicate de sodium (Li *et al.*, 2012). D'autres auteurs ont trouvé que la diminution de la concentration en Cd et Zn dans les pousses de maïs traitées avec du silicate de calcium était plus due à des changements dans la spéciation des métaux dans le sol qu'à l'augmentation du pH (Da Cunha *et al.*, 2008). En effet, le silicium a modifié la distribution du Cd et du Zn dans les fractions du sol, en réduisant les réserves les plus biodisponibles et en augmentant l'allocation des métaux dans des fractions plus stables telles que la matière organique et les oxydes de fer.

D'autre part, Neumann et Zur Nieden (2001) ont trouvé que le silicium co-précipite avec le zinc à l'intérieur de la plante, menant à moins de zinc soluble dans les cellules. Ce mécanisme a aussi été proposé pour expliquer la translocation réduite du Cd, du Cu et du Pb des racines aux feuilles de riz fertilisé au silicium (Gu *et al.*, 2011). En outre, de manière similaire avec le manganèse, la concentration en cadmium dans le riz est diminuée lorsque du silicium est en quantité suffisante pour se lier aux constituants de l'hémicellulose dans les parois cellulaires, formant un complexe de charge négative permettant de séquestrer le cadmium (Ma *et al.*, 2015).

(e) L'arsenic

L'acide silicique diminue la concentration d'arsenic dans les parties aériennes du riz car le transport de cet élément dans les racines partage le même parcours que le silicium. Ainsi, du silicium en quantité suffisamment disponible dans le sol serait assez efficace pour réduire l'accumulation d'arsenic dans les plantes (Ma *et al.*, 2008).

Outre tous ces mécanismes d'atténuation de la toxicité métallique, il apparaît que le silicium régule aussi l'expression des gènes pour atténuer la toxicité des métaux. Par exemple, certains gènes codant pour la famille des protéines associées aux stress (SAP) étaient surexprimés dans les racines de riz stressées par du cadmium mais étaient moins exprimés en présence de silicium indiquant que l'addition de silicium après le stress était capable de contrer le stress (Farooq *et al.*, 2016).

(2) La sécheresse

L'attention envers le stress hydrique a augmenté avec les fluctuations extrêmes des régimes de précipitation à travers le monde. Une augmentation des rendements a été observée chez de nombreuses variétés de cultures traitées avec du silicium quand les cultures étaient dans des conditions de stress hydrique (Eneji *et al.*, 2008; Pei *et al.*, 2010; Shen *et al.*, 2010).

Les plantes de blé subissant des conditions de sécheresse ont conservé une meilleure conductance stomatique, teneur relative en eau et potentiel hydrique lorsqu'elles étaient traitées avec du silicium. Les feuilles traitées étaient plus larges et épaisses, réduisant la perte en eau via la transpiration cuticulaire (Gong *et al.*, 2003; Hattori *et al.*, 2005) et permettant une économie globale en eau (Eneji *et al.*, 2008). Similairement, chez la tomate (*Solanum lycopersicum* L.), la photosynthèse, le taux de transpiration et la teneur en eau dans les feuilles sous stress hydrique étaient préservés avec l'application de silicium (Shi *et al.*, 2016). D'après une étude d'Hattori (2005) sur le sorgho, cette silicification des cellules permet en outre de conserver l'érection des feuilles et d'empêcher la compression des vaisseaux du xylème dans des conditions de forte transpiration causées par la sécheresse. Dans le cas du riz, il a été montré que le traitement au silicium améliore le développement des cellules secondaires et tertiaires de l'endoderme ce qui permet une résistance accrue des racines dans les sols secs et une croissance plus rapide des racines (Hattori *et al.*, 2005).

L'ensemble de ces données suggèrent qu'une augmentation de l'absorption de l'eau plutôt qu'une diminution de la transpiration est derrière le mécanisme fourni par le silicium pour atténuer le stress hydrique (Shi *et al.*, 2016).

Le silicium améliore également l'absorption des éléments essentiels dans une gamme de graminées exposées à un déficit hydrique (Eneji *et al.*, 2008). Il est en outre capable d'atténuer le stress oxydatif induit par la sécheresse en stimulant le système antioxydant (Debona *et al.*, 2017).

(3) La salinité

De nombreuses études ont démontré l'effet direct du silicium sur l'amélioration des rendements dans les sols salins, dont le travail de Ali (2012) qui a démontré que la croissance ainsi que le ratio K^+/Na^+ des plantes de blé subissant un stress salin étaient améliorés avec l'application de silicate de calcium. L'absorption de Na^+ était diminuée et celle de K^+ augmentée. Un autre exemple d'étude est celle menée par Wang, où des plants de concombre fertilisés avec du silicium et exposés à un stress salin ont conservés une plus grande activité photosynthétique, taux de transpiration, contenu en eau et conductance hydraulique racinaire, des effets qui ont été attribués de nouveau à la diminution et à l'augmentation respectivement des concentrations de Na^+ et de K^+ dans les feuilles (Wang *et al.*, 2015a). Le silicium est connu pour réduire l'absorption du Na^+ en stimulant l'activité H^+ -ATPase de la membrane plasmique de la racine (Xu *et al.*, 2015) et pour réduire la translocation du Na^+ en favorisant sa liaison aux parois cellulaires, réduisant ainsi la concentration en sodium dans l'apoplaste des feuilles (Habibi *et al.*, 2014).

(4) Les déséquilibres nutritifs

(a) Le potassium

L'addition de silicate de sodium a augmenté la concentration de K dans les feuilles, les tiges et les racines des plantes de soja carencées en potassium (Miao *et al.*, 2010). Le silicium atténue également la diminution des paramètres d'échanges gazeux foliaires et de la conductance hydraulique de l'ensemble de la plante en plus d'augmenter l'accumulation de potassium dans le xylème des plantes de sorgho carencée en potassium, indiquant que le silicium améliore le statut de l'eau dans la plante sous déficience en K (Chen *et al.*, 2016). Mali et Aery (2008) ont observé que même à de basses concentrations de silicium, il y avait une augmentation de la prise de K par les plantes de blé. Cette amélioration dans l'absorption du K est relative à l'activation de l' H^+ -ATPase.

(b) Le phosphore

Le silicium est bénéfique pour la croissance du riz seulement sous de faibles (0.014 mM) ou de fortes (0.70 mM) concentrations en phosphore, mais pas à un niveau intermédiaire (0.21 mM). Cet effet est attribué à la diminution de l'absorption du Fe et du Mn sous de faibles niveaux de P et à une réduction de l'absorption du P à de fortes concentrations en P (Ma & Takahashi, 1990). D'autre part, l'application de silicate de sodium dans les sols à faible pH et présentant un déficit en phosphore diminue la sorption du phosphore sur les particules de sol, le rendant plus disponible pour la plante et améliorant ainsi les rendements (Owino-Gerroh & Gascho, 2004). Cette réduction de sorption est attribuée à l'augmentation du pH du sol grâce à l'ajout du cation sodium accompagnant.

(c) Le fer

Sous des conditions de déficit en fer, l'accumulation de composés mobilisant le fer et le niveau d'expression des gènes codants pour les protéines impliquées dans l'acquisition du fer (FRO2, IRT1, et HA1) dans les racines du concombre étaient augmentés par le silicium (Pavlovic *et al.*, 2013). L'atténuation du déficit en fer dans le concombre fertilisé au silicium est aussi liée à l'amélioration de la distribution du fer dans la partie aérienne de la plante dû à une augmentation des composés mobilisant le fer comme le citrate et la catéchine (Bityutskii *et al.*, 2014).

(d) L'azote et le calcium

Mali et Aery (2008a, 2008b) ont signalé une augmentation de l'absorption de l'azote et du calcium par le niébé (*Vigna unguiculata* (L.) Walp) et le blé fertilisés avec des doses croissantes de métasilicate de sodium ainsi qu'une amélioration de la nodulation et de la fixation du N₂ chez le niébé. Yoshida *et al.* (1969) ont montré qu'une diminution de l'érection des feuilles de riz suite à une application excessive d'azote peut être réduite si du silicium est appliqué.

b) Stress biotiques

(1) Les phytopathogènes

La littérature sur les phytopathogènes contrôlés par le Si est essentiellement centrée sur les pathogènes fongiques (Liang & Miroslav, 2015). Les effets bénéfiques de l'absorption du Si ont été démontrés pour ceux-ci sur un large éventail de plantes. Cependant, les mécanismes impliqués sont mal connus (Guntzer *et al.*, 2012). Dans le cas du blé, l'effet bénéfique du Si a été démontré sur les maladies et les attaques fongiques suivantes : l'oïdium (*Blumeria graminis* (DC) Speer), la septoriose (*Phaeosphaeria nodorum* (E.Müll.) Hedjar. et *Mycosphaerella graminicola* (Fuckel) J.Schröt), et le piétin-verse (*Oculimacula yallundae* (Wallwork & Spooner) Crous & W. Gams) (Rodgers-Gray & Shaw, 2004). Dans le cas du riz, l'effet du Si a été démontré sur la pourriture de la tige (*Leptosphaeria salvinii* Catt.), la pyriculariose (*Magnaporthe grisea* (T.T. Hebert) M.E. Barr), la fusariose (*Fusarium* Link), la maladie des tâches brunes (*Cochliobolus miyabeanus* (S. Ito & Kurib.) Drechsler ex Dastur), la fonte des semis (*Thanatephorus cucumeris* (Frank) Donk) et la rhynchosporiose du riz (*Monographella albescens* (Thüm.) V.O. Parkinson, Sivan. & C. Booth) (Savant *et al.*, 1997; Ma & Takahashi, 2002).

Les effets bénéfiques du Si ont été attribués à la précipitation de la silice amorphe dans les plantes qui agit comme une barrière mécanique (Jones & Handreck, 1967). Il a depuis été démontré que le Si protège également la plante par d'autres processus qui peuvent stimuler les mécanismes de défense, notamment l'accumulation de lignine, de composés phénoliques et de phytoalexines (Epstein, 1999; Fawe *et al.*, 2001; Ma & Yamaji, 2006). Fauteux *et al.* (2005) a en outre montré que le Si, dans le cas d'une attaque par des champignons pathogènes, déclenche un déploiement rapide et extensif des défenses naturelles de la plante soit indirectement en séquestrant les cations métalliques dont l'excès

pourrait entraîner un dysfonctionnement enzymatique, soit directement en améliorant l'activité protéique liée au signal de défense grâce à sa capacité à se lier aux groupes hydroxyles. D'après une autre étude récente, le silicium peut interférer avec les protéines effectrices libérées par ces agents pathogènes, permettant à la plante de monter de meilleures réactions de défense (Vivancos *et al.*, 2015). Le rôle de la silicification peut même être remis en question car il a été montré pour différents pathogènes que l'effet prophylactique du Si est perdu lorsque la fertilisation avec du Si est arrêtée, alors que des dépôts de silice amorphe sont toujours présents (Fawe *et al.*, 2001; Fauteux *et al.*, 2005).

Concernant les autres phytopathogènes, très peu de cas de contrôle des maladies bactériennes ont été associés au Si, à l'exception notable de *Ralstonia solanacearum* (Smith) Yabuuchi *et al.* sur la tomate (Dannon *et Wydra* 2004) et la bactériose du riz (*Xanthomonas oryzae pv oryzae* Swings *et al.* 1990) (Xue *et al.*, 2010a, b).

(2) Les insectes phytophages

Bien que les insectes soient importants pour l'environnement et l'homme et que seul 0,5% de la totalité des espèces soit considérée comme nuisible, les insectes détruisent près d'un cinquième de la productivité agricole mondiale (Sallam, 2008) en mâchant des feuilles, en absorbant la sève des plantes, en forant dans les racines, les fruits, les tiges et les feuilles et en propageant diverses maladies végétales (Aetiba, 2015). Les insecticides ont certainement amélioré la qualité et le rendement des cultures. Cependant, leurs applications extensives et continues sont responsables du développement rapide d'une résistance chez beaucoup d'insectes (Bakhat *et al.*, 2018).

Les dommages peuvent être réduits en sélectionnant des variétés tolérantes aux ravageurs ou par le management vigilant des besoins nutritifs des cultures (Meyer & Keeping, 2005). Une autre solution est la fertilisation avec des minéraux nutritifs comme le silicium qui diminue la vulnérabilité des cultures face aux ravageurs (Meyer & Keeping, 2005). De nombreuses études ont en effet attesté de l'augmentation de tolérance que le Si procure chez de nombreuses espèces végétales contre diverses guildes d'insectes, y compris les broyeurs et les piqueurs-suceurs (Liang & Miroslav, 2015), que ce soit par des moyens nutritionnels, physiques ou biochimiques. Cependant, les mécanismes qui sous-tendent le rôle du Si contre les insectes restent encore mal compris.

(a) Défense nutritionnelle

Des niveaux élevés de silicium dans les tissus végétaux pourraient diluer le régime alimentaire des insectes de telle manière que les insectes sont incapables d'ingérer des quantités suffisantes de nutriments (hydrates de carbone et azote) et d'eau (Smith *et al.*, 1971; Panda & Khush, 1996; Massey *et al.*, 2006). Ainsi, Massey *et al.* (2006) et Massey *et Hartley* (2009) ont montré que l'efficacité de digestion et de conversion de la nourriture ingérée en masse corporelle est fortement réduite chez *Spodoptera exempta* Walker lorsque les plantes contiennent une grande quantité de Si. En conséquence d'une mauvaise qualité alimentaire, une augmentation de la consommation des tissus de la plante a été observée chez certains insectes (Peterson, 1988; Massey *et al.*, 2006). Cependant, le silicium pourrait aussi altérer l'appétibilité des tissus végétaux et décourager l'alimentation des phytophages, tel que rapporté par Massey *et al.* (2006) pour *Schistocerca gregaria* Forsskål et *S. exempta* se nourrissant de graminées. En conséquence d'une consommation réduite, une diminution des dégâts culturels et du gain de poids larvaire ont été observées chez le foreur de tige *Eldana saccharina* Walker nourri avec de la canne à sucre fertilisée avec du silicium (Keeping & Meyer, 2006; Kvedaras *et al.*, 2007).

Lorsque la pyrale asiatique du maïs *Ostrinia furnacalis* Guenée a été exposée à un régime de maïs artificiel contenant 0,1, 3, 5 ou 10% de silicium, la mortalité des larves et des chrysalides a augmenté, la période de pré-oviposition s'est prolongée et la période d'oviposition a été raccourcie avec des concentrations en Si croissantes (Horng & Chu, 1990). Une analyse de corrélation a montré que le poids des chrysalides, la fécondité, le taux de reproduction net et le taux d'accroissement intrinsèque étaient tous négativement corrélés avec la teneur en Si dans le maïs, tandis que la durée des stades immatures et la longévité des adultes n'étaient pas significativement affectés (Horng & Chu, 1990). Des études plus récentes ont également montré que la fertilisation au Si modifiait la survie, la reproduction et la préférence de la plante hôte des insectes masticateurs (Goussain *et al.*, 2002; Kvedaras *et al.*, 2009) et suceurs (Basagli *et al.*, 2003; Correa *et al.*, 2005; Korndorfer *et al.*, 2011). Pour expliquer la mortalité croissante des larves, une étude récente a évalué les changements dans la morphologie de l'intestin moyen et des mandibules des larves de *Tuta absoluta* Meyrick causées par l'alimentation avec des composés contenant du Si (dos Santos *et al.*, 2015). Les chenilles de *T. absoluta* souffraient du détachement des cellules de l'intestin moyen de la membrane basale, entraînant des difficultés de digestion et une mortalité larvaire accrue.

Fait intéressant, la performance des insectes peut être favorisée par des niveaux élevés d'azote dans leur alimentation mais elle peut être contrée par l'application de Si. Selon Chu et Horng (1991), la préférence de la pyrale du maïs *O. furnacalis* a diminué dans des conditions de choix libre pour les plants de maïs traités au Si, mais a été augmentée pour les plantes recevant un traitement azoté élevé. Des travaux ultérieurs de Meyer et Keeping (2005) ont montré que la fertilisation au Si pouvait atténuer les effets promotionnels de l'azote appliqué sur les populations de la pyrale *E. saccharina*, dans la canne à sucre. Ils suggèrent que la fertilisation au Si permettrait aux producteurs de reprendre l'application des doses recommandées d'N et d'éviter la limitation du rendement des cultures en neutralisant l'augmentation des infestations de *E. saccharina* à des taux élevés d'N. Cela peut être l'une des raisons pour lesquelles la fertilisation au Si peut augmenter la performance des cultures et le rendement (Liang & Miroslav, 2015).

(b) Défense physique

Il est connu depuis longtemps que le Si déposé comme phytolithes d'opaline dans les parois cellulaires des feuilles et de l'épiderme de la tige peut agir, directement ou indirectement, comme défense anti-herbivore. En tant que mécanisme de défense physique, le Si augmente la dureté et l'abrasivité des tissus végétaux, ce qui accélère l'usure des parties buccales des insectes phytophages; par conséquent, le Si agit comme un moyen de dissuasion alimentaire, réduisant la palatabilité et la digestibilité des feuilles, ce qui pourrait avoir un impact notamment sur la performance des insectes (Kaufman *et al.*, 1985; Kvedaras *et al.*, 2007; Reynolds *et al.*, 2009; Dias *et al.*, 2014). Cependant, aucune preuve directe n'avait été fournie jusqu'à ce que Massey *et al.* (2006) démontrent un effet direct du Si sur l'abrasivité de graminées et l'impact négatif du Si sur la préférence et la performance des insectes. Ils ont montré que l'addition de Si entraînait une augmentation de l'abrasivité des feuilles chez quatre des cinq espèces de graminées étudiées et que l'apport de Si décourageait également l'alimentation de deux folivores et réduisait leur vitesse de croissance et leur efficacité digestive. D'autre part, alors que les insectes folivores étaient affectés, le silicium n'a pas modifié les performances de croissance et n'a pas non plus agi comme dissuasif sur l'insecte se nourrissant de phloème testé. Les auteurs suggèrent que la méthode d'alimentation de cet insecte, en insérant son stylet dans les nervures des feuilles, peut lui permettre d'éviter les corps de silice (phytolithes) dans l'épiderme de la plante et ainsi éviter tout obstacle mécanique à l'obtention de nutriments. Pareillement, Goussain *et al.* (2005), étudiant la pénétration du stylet des pucerons, a conclu que la silicification ne crée pas de barrière physique à la pénétration du stylet des pucerons. Cependant, le stylet était souvent enlevé et les pucerons excrétaient

moins de miellat, suggérant une absorption de sève moindre, probablement due à des processus chimiques dans la plante. Néanmoins, la rigidité et la pectine de la lamelle moyenne semblent jouer un rôle de barrière physique à la pénétration du stylet (Dreyer & Campbell, 1987). Ainsi, les dépôts de silicium sur les parois cellulaires devraient également agir comme une barrière mécanique à la pénétration du stylet (Bakhat *et al.*, 2018).

D'autre part, alors que l'usure mandibulaire due à la dureté des parties de la plante associée aux dépôts de silicium dans les tissus a été largement rapportée dans différentes études, elles doivent être interprétées avec prudence en raison des défauts dans leur conception expérimentale (Liang & Miroslav, 2015). Kvedaras *et al.* (2009) ont été les premiers à mesurer avec précision et quantitativement l'usure mandibulaire d'un foreur de tige de la canne à sucre *E. saccharina* ayant une teneur en Si élevée. Leurs résultats ont montré que même si les mandibules des larves sur la canne à sucre traitée au Si tendaient à s'user davantage, la capacité de la larve à renouveler ses mandibules à chaque mue lui permet de compenser la plus grande usure. Redmond et Potter (2007) ont également montré qu'aucune usure excessive n'a été observée sur les mandibules du ver *Agrotis ipsilon* Hufnagel et des larves de hannetons, *Cyclocephala spp.* Cependant, Massey et Hartley (2009) ont observé une augmentation significative et rapide de l'usure mandibulaire chez *S. exempta* qui s'est développée chez deux espèces de graminées fertilisées au Si sur les trois étudiées, comparativement aux témoins non traités au Si. Par conséquent, il semble que plus de travaux sur le sujet soient nécessaires.

L'impact des ennemis naturels sur les bioagresseurs pourrait également être amélioré par le silicium. En prolongeant le temps de développement, et en particulier la période pendant laquelle les larves néonatales se nourrissent à l'extérieur des plantes avant de pouvoir pénétrer dans la cuticule et commencer le forage, les insectes sont plus exposés aux attaques des prédateurs. La pénétration tardive était évidente dans une étude sur la pyrale de la canne à sucre, *E. saccharina* (Kvedaras & Keeping, 2007). Massey *et al.* (2006) ont rapporté des résultats similaires pour *S. exempta* se nourrissant de graminées avec des niveaux élevés en silicium.

(c) Défense biochimique

Le silicium n'est pas seulement impliqué dans les contraintes nutritives et mécaniques contre les dommages causés par les insectes, mais aussi dans les changements biochimiques liés aux défenses des plantes en général (Fawe *et al.*, 1998). La silice induit des mécanismes de défense tels que des modifications de la morphologie des trichomes, la production de feuillage hirsute et l'accumulation de lignine (Hodson & Sangster, 1988; Reynolds *et al.*, 2016).

D'autre part, des preuves de plus en plus nombreuses montrent que le traitement au silicium augmente les niveaux de transcription des gènes liés à la défense, améliorant ainsi les activités des enzymes végétales défensives (Cai *et al.*, 2008; Rahman *et al.*, 2015) menant à l'accumulation croissante de composés défensifs, tels que les composés phénoliques, les chitinases, les peroxydases, les phytoalexines et les momilactones (Hodson & Sangster, 1988; Fawe *et al.*, 1998; Rodrigues *et al.*, 2004). Beaucoup de ces facteurs sont liés à la tolérance des plantes vis-à-vis des insectes suceurs qui modifient également leur comportement de sondage (Ramírez & Niemeyer, 1999).

La fertilisation au silicium chez le concombre induit la synthèse de produits chimiques de défense, réduisant la préférence de l'aleurode *Bemisia tabaci* (Gennadius) pour la ponte, augmentant la période de développement de l'insecte et la mortalité nymphale (Correa *et al.*, 2005; Reynolds *et al.*, 2009). Similairement, la fertilisation au silicium a eu une incidence négative sur la préférence des pucerons pour les plants de blé et de sorgho (Moraes *et al.*, 2004; Gomes *et al.*, 2005; Costa & Moraes, 2006) et

a induit de manière concomitante une augmentation significative des activités de la peroxydase (POX), de la polyphénol oxydase (PPO) et de la phénylalanine ammoniac-lyase (PAL) chez le blé (Gomes *et al.*, 2005).

Une plus grande biodisponibilité de silicium pour les plantes peut cependant aussi impacter négativement les prédateurs. En effet, lors de leur recherche de nourriture, ils peuvent être affectés par la pubescence foliaire, en particulier les trichomes glandulaires. Ces derniers produisent des sécrétions liquides irritantes, toxiques et adhésives sortant de leur pointe qui peuvent offrir une protection élevée contre les insectes (Gurr & McGrath, 2002), mais qui peuvent aussi affecter les ennemis naturels (Simmons & Gurr, 2004, 2005). Il reste à tester si les effets potentiellement néfastes des trichomes sur les prédateurs sont exacerbés par l'addition de silicium et dans quelle mesure ces effets sont compensés par des effets plus forts sur les insectes phytophages (Reynolds *et al.*, 2016).

Les entomopathogènes sont de plus en plus utilisés dans la lutte contre les arthropodes. Gatarayiha *et al.* (2010) ont étudié l'application combinée de silicium et d'un champignon entomopathogène (*Beauveria bassiana* (Bals.-Criv.) Vuill.) sur quatre cultures infestées par des acariens (*Tetranychus urticae* Koch). Ils ont démontré que l'application unique de Si n'était pas efficace pour tuer les acariens par rapport à l'application combinée avec le champignon pathogène, entraînant une diminution significative des populations d'acariens chez le haricot (*Phaseolus vulgaris* L.), le concombre (*C. sativus*), l'aubergine (*Solanum melongena* L.) et le maïs (*Z. mays*). Les auteurs ont émis l'hypothèse que l'application de silicium amorçait des défenses biochimiques chez les plantes qui interféraient avec l'alimentation des acariens, les rendant plus sensibles à l'entomopathogène.

De plus en plus de chercheurs s'intéressent également à l'implication du silicium dans la défense des plantes médiées par les composés organiques volatils (COV) qu'elles émettent et dans les interactions tri-trophiques. La prochaine partie de cette bibliographie est consacrée à une introduction sur les COV des plantes avant de revenir sur le lien avec le silicium.

B. Les composés organiques volatils des plantes

1. Origine

Peut-être que le plus grand mystère entourant les composés volatils concerne leur origine dans la vie de la plante. Penuelas *et al.* suggèrent que l'émission de ces composés, issus des voies métaboliques des plantes, est inévitable en raison de leur volatilité. Ainsi, les plantes présentent une odeur constitutive au cours de leurs activités physiologiques normales. Les insectes phytophages ont appris à utiliser l'information provenant de ces indices volatils pour localiser et choisir leurs plantes hôtes (ex : De Moraes *et al.*, 2001, Webster *et al.*, 2008, verheggen *et al.*, 2013). Cependant, à travers les jeux de la sélection naturelle, les fonctions de ses composés ont évoluées.

En effet, tout au long de leur cycle de vie, les plantes supérieures sont confrontées à de nombreux stress abiotiques et biotiques. En tant qu'organismes sessiles, les plantes n'ont aucune chance d'échapper aux attaques des organismes hétérotrophes, de sorte qu'elles doivent utiliser d'autres stratégies pour se défendre. De nombreuses stratégies reposent ainsi sur la grande diversité de la chimie des plantes ; elles ont la capacité de synthétiser plus de 200 000 composés, appelés métabolites spécialisés, qui ont évolué en réponse à des défis écologiques particuliers (Pichersky & Lewinsohn, 2011).

Parce que les plantes et les insectes ont coexisté pendant au moins 350 millions d'années, les plantes ont développé des traits défensifs fonctionnels (Gatehouse, 2002). Deux grandes catégories de défenses végétales peuvent être distinguées: les défenses constitutives, c'est-à-dire celles qui sont toujours présentes et les défenses inductibles, qui peuvent être spécifiquement suscitées par certains agresseurs (Mithöfer & Boland, 2012).

Une distinction supplémentaire peut être faite pour les deux types de défenses ; chacune peut être directe ou indirecte. Les défenses directes agissent par elles-mêmes contre l'agresseur. Les défenses indirectes agissent par l'attraction des organismes du niveau trophique supérieur, c'est-à-dire les ennemis des herbivores attaquants (Heil, 2008). Parmi les défenses induites indirectes se trouve l'émission de certains composés organiques volatils (COV) appelés les HIPV (herbivore-induced plant volatiles). Les « gardes du corps » attirés par les HIPV sont principalement des arthropodes prédateurs ou parasitoïdes (Dicke, 1999; Bruinsma & Dicke, 2008) mais il peut aussi s'agir de nématodes entomophages (Van Tol *et al.*, 2001; Rasmann *et al.*, 2005) et peut-être même d'oiseaux insectivores (Mäntylä *et al.*, 2008).

Les premières études sur la défense indirecte des plantes fournissant des preuves comportementales et chimiques ont été publiées il y a environ 30 ans (Dicke & Sabelis, 1988; Turlings *et al.*, 1990). À l'heure actuelle, la défense indirecte des plantes est un mécanisme de défense couramment utilisé et bien accepté. Elle a été démontrée dans au moins 49 espèces végétales provenant de 25 familles différentes (Mumm & Dicke, 2010). Les insectes herbivores de cinq ordres différents (Lépidoptères, Diptères, Thysanoptères, Coléoptères, Hémiptères) et les acariens (Acari) sont connus pour induire des substances volatiles attrayantes pour les acariens carnivores et les insectes provenant aussi de cinq ordres différents (Hyménoptères, Névroptères, Diptères, Coléoptères, Hétéroptères). Les défenses indirectes des plantes présentant un intérêt économique, comme le maïs, le coton, le chou, le riz ou la pomme, ont fortement été étudiées (Mumm & Dicke, 2010). Cependant, parce que des plantes comme *Arabidopsis thaliana* (L.) Heynh (Van Poecke *et al.*, 2001; Loivamaki *et al.*, 2007) réagissent aussi aux attaques herbivores en libérant des substances volatiles qui attirent les parasitoïdes, et parce que même les ginkgos (*Ginkgo biloba* L.) montrent une certaine forme d'induction (van den Boom *et al.*, 2004), l'origine de ce mécanisme de défense est supposé être au début de l'évolution des plantes et couramment présent dans tout le règne végétal. Une étude a démontré que la diversité et la complexité des composés secondaires dans les plantes se sont intensifiées au cours de l'évolution, confirmant la théorie de la coévolution et donnant naissance à la grande variété de produits secondaires qui existent actuellement (Becerra *et al.*, 2009).

2. Les différents composés volatils dans le contexte de la défense des plantes

Malgré l'énorme diversité des composés volatils libérés après une attaque d'herbivore, ils peuvent être divisés en quatre grandes classes ; les terpénoïdes (isoprénoïdes), les dérivés d'acides gras, les phénylpropanoïdes ou benzénoïdes et les composés soufrés ou azotés (figure 4) (Dudareva *et al.*, 2006; Arimura *et al.*, 2009).

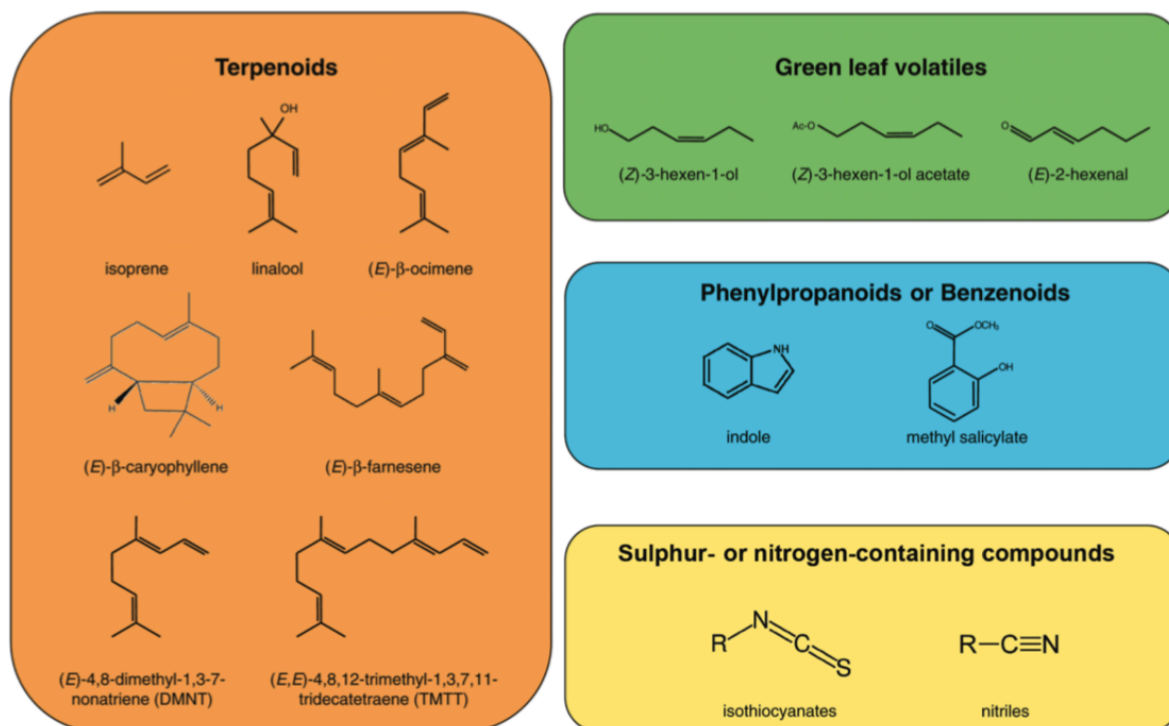


Figure 4: Composés représentatifs des quatre principales classes de composés qui peuvent apparaître dans l'espace libre de diverses espèces végétales après un dépôt d'herbivores ou d'œufs. Pour les composés contenant du soufre ou contenant de l'azote, une structure générale montrant le groupe fonctionnel est donnée. " R " indique différentes chaînes latérales. De Mumm & Dicke, 2010.

a) Les terpénoïdes

Avec environ 25 000 structures chimiques rapportées, les terpénoïdes représentent le plus grand groupe de composés naturels, mais très peu ont été étudiés d'un point de vue fonctionnel (Gershenzon & Dudareva, 2007). Les terpénoïdes représentatifs sont l'hémiterpène isoprène (2-méthyl-1,3-butadiène ; C₅), les monoterpènes (C₁₀), les sesquiterpènes (C₁₅) et les deux homoterpènes (E)-4,8-diméthyl-1,3,7-nonatriène (C₁₁ ; DMNT) et (E,E)-4,8,12-triméthyltridéca-1,3,7,11-tétraène (C₁₆ ; TMTT) (figure 4) (Mumm & Dicke, 2010).

L'isoprène a d'importantes propriétés protectrices contre le stress oxydatif causé par différents facteurs abiotiques, notamment la lumière, la température, la sécheresse et les conditions oxydantes de l'atmosphère (Sharkey *et al.*, 2008; Vickers *et al.*, 2009). L'isoprène a longtemps été négligé comme ayant un rôle potentiel dans les interactions plante-insecte, mais il est de plus en plus évident que l'isoprène joue également un rôle dans la défense directe et indirecte des plantes (Mumm & Dicke, 2010). Il a par exemple été prouvé que l'isoprène peut dissuader les insectes herbivores tels que *Manduca sexta* (L.) (Laothawornkitkul *et al.*, 2008) mais pas *Pieris rapae* (L.) et *Plutella xylostella* (L.) (Loivamaki *et al.*, 2008). L'isoprène peut également affecter l'attraction de la guêpe parasite *Diadegma semiclausum* (Hellen) (Loivamaki *et al.*, 2008). Cependant, les acteurs clés des substances volatiles terpénoïdes sont représentés par les mono-, les sesqui- et les homoterpénoïdes, qui contribuent tous de manière significative à tout mélange de substances volatiles dérivées de plantes (Mithöfer & Boland, 2012).

Les monoterpènes et les sesquiterpènes sont toxiques ou dissuasifs pour un large éventail d'organismes (Gershenzon & Dudareva, 2007). Par exemple, les monoterpénoïdes tels que le linalool et les sesquiterpènes tels que le (E)- β -farnésène (Figure 4) peuvent être produits par les plantes pour repousser les herbivores et les pucerons, respectivement (Aharoni, 2003; Unsicker *et al.*, 2009; Maffei,

2010). Même si de nombreuses espèces végétales libèrent des monoterpènes et des sesquiterpènes de manière constitutive dans l'atmosphère, ils sont fortement inductibles par les insectes (Mumm & Dicke, 2010).

De plus, les deux homoterpènes DMNT et TMTT sont induits par une attaque herbivore ou pathogène chez de nombreuses espèces végétales, dont la tomate (*S. lycopersicum*), (Ament *et al.*, 2006), le haricot de Lima (*Phaseolus lunatus* L.) (Dicke, 1999), le poivron (*Capsicum annuum* L.) (van den Boom *et al.*, 2004), le peuplier (*Populus trichocarpa* Torr. & Gray x *P. deltoides* Bartr) (Arimura *et al.*, 2004) et le maïs (*Z. mays*) (Turlings *et al.*, 1998). Par exemple, le TMTT a montré qu'il attirait les acariens prédateurs dans des expériences comportementales (Boer *et al.*, 2004). De nombreuses études ont démontré que les terpènes volatils peuvent attirer les prédateurs par eux-mêmes ou en agissant en synergie avec les phéromones des insectes ou encore en tant que composés clés dans l'arrière-plan des autres composés volatils de la plante (Mumm & Dicke, 2010; Harmel *et al.*, 2007).

En plus de leurs interactions avec les insectes, les terpénoïdes interfèrent également avec les autres plantes. Certains monoterpènes, tels que le carvovol et le D-limonène, jouent un rôle allélopathique en inhibant la respiration, en bloquant le cycle de l'azote ou en inhibant la croissance et la germination des graines des plantes voisines (Maffei *et al.*, 2011). De plus, les plantes n'émettent pas seulement des substances volatiles, mais les perçoivent ou les reconnaissent dans les communications inter et intra-plantes. Malheureusement, le mode et les mécanismes sous-jacents à la reconnaissance volatile sont complètement inconnus, mais la signalisation médiée par des récepteurs est très probable (Mithofer *et al.*, 2009).

b) Les dérivés d'acides gras

Les dérivés d'acides gras volatils constituent une autre grande classe de composés volatils. Ils proviennent d'acides gras insaturés en C18, tels que l'acide linoléique ou l'acide linolénique qui sont libérés par exemple des membranes plasmiques dans le cas de lésions cellulaires (figure 4) (Feussner & Wasternack, 2002). Les acides gras sont ensuite désoxygénés et peuvent être davantage métabolisés par un ensemble d'enzymes, entraînant *in fine* la formation d'aldéhydes C6 et C9 volatils à chaîne courte (par exemple, (Z) -3-hexénal), d'alcools (par exemple, (Z) -3-hexène-1-ol) et d'esters (par exemple, l'acétate de (Z) -3-hexényle) (Mumm & Dicke, 2010). Ces composés sont appelés les volatils des feuilles vertes (GLV ; green leaf volatiles) qui sont principalement émis lorsque le tissu de la feuille est endommagé. Les GLV peuvent également être émis même si les tissus végétaux ne sont pas endommagés, par exemple, après exposition à des conditions abiotiques extrêmes (Beauchamp *et al.*, 2005; Loreto *et al.*, 2006).

Les GLV ont une multitude de fonctions physiologiques et écologiques. Outre les propriétés antimicrobiennes, l'effet des GLV sur le comportement et les performances des insectes herbivores peut être positif ou négatif selon les espèces (Reddy & Guerrero, 2004; Matsui, 2006). En outre, les GLV peuvent attirer les prédateurs et les parasitoïdes et agir comme un signal systémique volatil dans la défense des plantes à l'intérieur et entre les plantes (Mumm & Dicke, 2010).

c) Les phénylpropanoïdes et les benzénoïdes

Les phénylpropanoïdes et les benzénoïdes sont dérivés de l'acide aminé L-phénylalanine qui forment un groupe diversifié de composés volatils dont plusieurs sont connus pour être impliqués dans la défense des plantes (Dudareva *et al.*, 2006). Les phénylpropanoïdes ont d'importantes fonctions dans

la résistance à la lumière UV car ils absorbent le rayonnement UV-B (Kliebenstein, 2004). Au sein des benzénoïdes, le salicylate de méthyle (MeSA) a été le centre d'attention car son émission est souvent induite par l'attaque d'insectes ou d'agents pathogènes et qu'il est efficace dans la défense directe et indirecte contre ces derniers (Mumm & Dicke, 2010). En outre, le MeSA agit comme un signal à longue distance au sein d'une plante, menant à l'acquisition d'une résistance systémique (Shulaev *et al.*, 1997; Ryu *et al.*, 2004).

d) Les composés volatils contenant du soufre et de l'azote

Les composés contenant du soufre et de l'azote sont spécifiques à certains groupes taxonomiques de plantes. Par exemple, le système glucosinolate-myrosinase est présent dans toutes les familles de l'ordre des Brassicales, y compris d'importantes cultures telles que le chou, le brocoli et le colza (Mumm & Dicke, 2010). Le potentiel défensif des glucosinolates, un groupe de thioglucosides dérivés d'acides aminés contenant des atomes d'azote et de soufre, est principalement dû aux produits formés après l'hydrolyse catalysée par la myrosinase lors d'une lésion tissulaire. Les principaux produits d'hydrolyse volatils, les isothiocyanates et les nitriles, sont toxiques pour un large éventail d'organismes, y compris les lépidoptères herbivores (Halkier & Gershenzon, 2006; Hopkins *et al.*, 2009). Cependant, les glucosinolates semblent affecter différemment les herbivores. Plusieurs insectes spécialisés ont développé des contre-adaptations pour contourner les effets toxiques des glucosinolates et de leurs produits d'hydrolyse (Wittstock *et al.*, 2003, Gols et Harvey, 2009, Hopkins *et al.*, 2009). De plus, les glucosinolates et leurs produits d'hydrolyse servent souvent d'attractifs ou de stimulants pour la ponte et l'alimentation des insectes herbivores et carnivores (Mumm & Dicke, 2010).

3. Les phytohormones activant la biosynthèse des HIPV

Les principales voies de transduction du signal impliquées dans l'induction de défenses végétales sont la voie de l'octadécanoïde, avec sa phytohormone centrale, l'acide jasmonique (JA); La voie du shikimate, avec sa phytohormone centrale, l'acide salicylique; et la voie de l'éthylène (Kessler & Baldwin, 2002; Pieterse & Dicke, 2007). La voie de l'acide jasmonique est la plus importante voie de transduction du signal qui sous-tend l'induction d'HIPV (Dicke *et al.*, 2009). Par exemple, l'application exogène d'acide jasmonique à des plants de haricot de Lima produit un mélange volatil similaire mais non identique au mélange induit par l'acarien *T. urticae* (Calandra *et al.*, 2016). Ce mélange induit par l'acide jasmonique attire l'acarien prédateur *Phytoseiulus persimilis* Athias-Henriot, bien que le mélange induit par les acariens soit plus attrayant. Ceci peut s'expliquer par l'émission de salicylate de méthyle (l'ester méthylique de l'acide salicylique) provenant des plantes infestées et pas des plantes traitées à l'acide jasmonique (Dicke *et al.*, 1999). Ceci suggère que, en plus de la voie de l'acide jasmonique, la voie de l'acide salicylique est également impliquée. Bien que l'on trouve souvent du salicylate de méthyle parmi les HIPV émis par les plantes infestées par des insectes, il existe relativement peu d'informations sur le rôle de la voie de signalisation de l'acide salicylique dans l'induction des substances volatiles des plantes (Ozawa *et al.*, 2000; van Poecke, 2002).

Les différentes voies de transduction du signal montrent une diaphonie, conduisant à des interactions antagonistes et synergiques. La diaphonie fournit aux plantes un mécanisme complexe pour affiner leurs défenses contre différents attaquants (Koornneef *et al.*, 2008). Par exemple, de nombreuses preuves montrent que l'acide jasmonique et l'acide salicylique peuvent agir de manière antagoniste (Zarate *et al.*, 2006; Koornneef *et al.*, 2008). Ainsi, au niveau des hormones végétales, il y a un réseau complexe qui sous-tend les réponses des plantes, et étudier son effet sur l'induction d'HIPV

permettrait d'apprécier, à une échelle systémique, les mécanismes interconnectés que les plantes ont perfectionnés pour faire face à de multiples attaquants herbivores (Dicke *et al.*, 2009).

L'éthylène affecte également l'induction d'HIPV. Par exemple, l'application exogène d'un précurseur de l'éthylène augmente l'émission induite par l'acide jasmonique de plusieurs HIPV dans le haricot de Lima et accroît l'attraction de l'acarien prédateur *P. persimilis* (Horiuchi *et al.*, 2001). Chez le maïs, le GLV (Z)-3-hexénol induit une émission de COV et cet effet est renforcé par l'exposition simultanée de la plante à de l'éthylène. La phytohormone éthylène en elle-même n'induit pas d'émission volatile dans le maïs (Ruther & Kleier, 2005).

Bien que les diaphonies dans les voies de transduction du signal fournissent aux plantes un outil puissant pour adapter leur défense à des attaquants spécifiques, elles permettent également aux insectes de saboter les défenses des plantes (Musser *et al.*, 2002; Zarate *et al.*, 2006). Par exemple, l'aleurode du tabac (*B. tabaci*) active les gènes sensibles à l'acide salicylique et répriment la transcription des gènes dépendants de l'acide jasmonique et de l'éthylène chez *A. thaliana*. Les études sur la performance des aleurodes montrent qu'en interférant avec la signalisation de l'acide salicylique, de l'acide jasmonique et de l'éthylène, les aleurodes manipulent la plante d'une manière qui compromet la défense de la plante et maximise le taux de développement des nymphes de l'aleurode (Zarate *et al.*, 2006).

4. Mécanismes et paramètres d'émission

Pour déclencher le mécanisme de défense adéquat, les plantes doivent être capables de reconnaître les insectes avec un haut degré de sophistication en combinant la signalisation intracellulaire et la conversion de ces signaux en réponses biochimiques, physiologiques et cellulaires appropriées (Maffei *et al.*, 2007a, 2007b). Une découverte majeure de la dernière décennie est que les plantes émettent généralement des quantités et des variétés de substances volatiles beaucoup plus grandes après les dégâts des herbivores, et pas seulement du site de la lésion (Pare & Tumlinson, 1999).

Presque toutes les classes de volatils sont émises à partir des parties végétatives ainsi que des fleurs (Knudsen *et al.*, 1993), et certaines sont même émises par les racines (Steeghs *et al.*, 2004). En effet, les racines étant aussi sous attaque potentielle des insectes herbivores, les plantes doivent être capables de les défendre. Par conséquent, les plantes se battent à la fois au-dessus et au-dessous du sol. De plus, les défenses induites par les tiges et les racines peuvent interagir, les herbivores des racines affectant la défense des tiges et vice versa (Bezemer & Van Dam, 2005).

L'émission d'un composé volatil particulier dans l'atmosphère dépend à la fois du taux de biosynthèse, des propriétés physiques du composé lui-même (sa volatilité) et des propriétés des membranes cellulaires et intracellulaires à travers lesquelles le composé doit diffuser (Lerdau & Gray, 2003). La pression de vapeur, qui définit la volatilité d'une molécule, dépend quant à elle de trois facteurs ; la structure physique du composé, sa concentration dans le stock (loi de Henry) et la température de ce stock (Lerdau & Gray, 2003). Les composés volatils sont synthétisés *de novo* dans les tissus à partir desquels ils sont émis. La biosynthèse se produit normalement dans les cellules épidermiques des tissus végétaux à partir desquels ils peuvent s'échapper dans l'atmosphère ou la rhizosphère en traversant la cuticule après avoir été synthétisés (Schmid *et al.*, 1992; Dudareva *et al.*, 2004). Cette biosynthèse peut aussi se produire dans les structures sécrétoires ou les trichomes glandulaires comme, par exemple, l'armoise annuelle (*Artemisia annua* L.) ou le basilic doux (*Ocimum basilicum* L.) (Dudareva *et al.*, 2004). Ainsi, il n'y a pas ou peu de régulation stomatique des émissions (Guenther *et al.*, 1991).

Les mélanges odorants émis par les plantes infestées par les insectes sont des mélanges complexes qui sont souvent composés de plus de 200 composés différents, dont beaucoup ne sont que des constituants mineurs (Dicke & van Loon, 2000; Dudareva *et al.*, 2006). Lors d'une attaque, les plantes modifient non seulement l'abondance totale des substances volatiles libérées, mais surtout la composition du mélange volatil. Le changement de composition peut être quantitatif, c'est-à-dire des rapports différents des mêmes composants, ou qualitatifs, c'est-à-dire par la libération de composés qui ne sont pas présents dans le mélange émis par la plante intacte (Dicke *et al.*, 2003).

L'émission d'attractants pour les carnivores commence peu après l'attaque herbivore. Par exemple, 30 à 60 minutes après que les chenilles de *Pieris brassicae* (L.) aient commencé à se nourrir de feuilles de chou, l'attraction, médiée par les HIPV, de la guêpe parasite *Cotesia glomerata* (L.) a déjà été initiée (Dicke *et al.*, 2009). Parmi les HIPV précoces, on trouve généralement les GLV, tandis que les terpénoïdes sont généralement émis plus tard. Ce délai nécessaire à leur émission peut s'expliquer, en partie, par la régulation à la hausse de l'expression des gènes responsables de leur biosynthèse (Arimura *et al.*, 2004). Lorsque les composés volatils sont libérés immédiatement après les dommages causés par les insectes, ils proviennent de stocks entreposés (Paré & Tumlinson, 1997).

Après émission, les HIPV affectent le comportement des carnivores à des distances atteignant au moins plusieurs mètres (Gols *et al.*, 2005; Pinto *et al.*, 2008), mais comme la plupart des études ont été réalisées dans des configurations expérimentales impliquant de courtes distances, les distances de diffusion de HIPV sont peut-être plus longues. Les classes d'HIPV se distinguent par leur stabilité lorsqu'elles sont exposées à des espèces réactives de l'oxygène telles que l'ozone. Par exemple, les terpènes et les dérivés d'acides gras sont sensibles à la dégradation, tandis que le salicylate de méthyle et les nitriles sont peu affectés (Pinto *et al.*, 2007). Cependant, les mélanges d'HIPV exposés à l'ozone étaient toujours attractants pour les parasitoïdes, bien que cela dépende probablement de la durée d'exposition à l'ozone (Pinto *et al.*, 2007). Ainsi, les HIPV ont un rayon d'action limité, tout comme les arthropodes carnivores qui peuvent les exploiter.

La quantité et la composition des mélanges HIPV dépendent de nombreux facteurs biotiques et abiotiques.

a) Paramètres biotiques

La composition du mélange de COV produit après une provocation biologique dépend non seulement des espèces végétales impliquées, mais aussi de l'espèce herbivore responsable des dommages (Ozawa *et al.*, 2000; Verheggen *et al.*, 2013) et du mode d'endommagement, il peut s'agir d'une blessure suite à l'alimentation de l'herbivore (Arimura *et al.*, 2008) ou d'un dépôt d'œufs (Hilker & Meiners, 2006). En effet, les composants des excréments ou de la salive de l'herbivore, comme les enzymes, peuvent déclencher des cascades de signalisation spécifique dans la plante, entraînant l'émission d'un mélange de COV spécifique pouvant attirer un ennemi particulier (Mattiacci *et al.*, 1995; Gouinguéné *et al.*, 2003). Le stade de développement des insectes (Takabayashi *et al.*, 1995) et s'ils sont parasités ou non (Fatouros *et al.*, 2005) peuvent aussi modifier la composition des mélanges HIPV. Cette spécification du profil odorant permet de fournir aux carnivores de nombreuses informations fiables.

La production et l'émission de composés volatils est également un processus influencé par le stade de développement de l'organe émetteur. Les émissions volatiles dans les fleurs, les feuilles et les fruits suivent des schémas de développement similaires, augmentant dans les stades précoces du développement des organes (quand les feuilles sont jeunes et pas entièrement étendues, quand les

fleurs sont prêtes à être pollinisées), puis demeurent relativement constantes ou décroissantes au cours de la vie des organes (Dudareva *et al.*, 2004).

D'autre part, les plantes peuvent vivre et vivent souvent en association intime avec des organismes bénéfiques. Ces organismes peuvent être présents dans l'environnement des racines, par exemple, les champignons mycorhiziens arbusculaires et les rhizobactéries favorisant la croissance des plantes, et dans les organes végétaux aériens, par exemple, les endophytes (Pieterse & Dicke, 2007). La colonisation par le champignon mycorhizien arbusculaire du système racinaire a aussi des effets sur les défenses des plantes. Ces effets s'étendent aux parasitoïdes et aux pollinisateurs et dépendent des espèces fongiques (Gange *et al.*, 2003; Gange & Smith, 2005) bien que cette thématique commence seulement à être abordée. Par exemple, la colonisation par les champignons mycorhiziens arbusculaires des racines des plants de tomates entraîne l'émission de volatils attractifs pour le parasitoïde des pucerons *Aphidius ervi* Haliday. Cet effet est assez fort : même lorsque des COV provenant de plantes colonisées par des champignons mycorhiziens arbusculaires sont offerts par rapport aux composés volatils de plantes infestées de pucerons qui ne sont pas colonisées par le champignon, les plantes colonisées par des champignons attirent autant de guêpes que les plantes témoins infestées de pucerons (Guerrieri *et al.*, 2004).

L'induction des HIPV a été principalement étudiée pour les interactions entre une plante et un phytophage (Dicke *et al.*, 2009). Pourtant, de récentes études démontrent que l'exposition de plantes à plus d'un attaquant induit des changements phénotypiques encore plus complexes dans une plante qui peuvent entraîner des modifications dans les interactions avec d'autres membres de la communauté (Dicke *et al.*, 2009). Le soutien à cette hypothèse est encore faible. Cependant, à en juger par les études initiales, il est probable que ce domaine sera fructueux pour de futures recherches. Par exemple, chez la tomate, l'infestation simultanée de plantes avec des chenilles (*Spodoptera exigua* Hübner) et des pucerons (*Macrosiphum euphorbiae* Thomas) entraîne une attraction significative du parasitoïde *Cotesia marginiventris* (Cresson), un ennemi naturel des chenilles, alors que l'infestation par l'un ou l'autre des deux herbivores seuls ne le fait pas, lorsque l'alternative est une plante non infestée. Cependant, l'effet de l'infestation avec l'un des herbivores par rapport à celui des deux herbivores reste à être étudié (Rodriguez-Saona *et al.*, 2005).

b) Paramètres abiotiques

La lumière est le facteur abiotique le plus influent sur l'émission des HIPV (Gouinguéné & Turlings, 2002). Les émissions suivent souvent un rythme diurne, mais le mécanisme sous-jacent responsable de cette périodicité peut différer selon les classes de substances volatiles. L'émission de terpénoïdes tels que le (E)- β -ocimène dépend de la fixation photosynthétique du CO₂ à la lumière, tandis que l'émission de dérivés d'acides gras tels que l'acétate de (Z)-3-hexène-1-yl est médiée par l'expression d'enzymes ainsi que par la biosynthèse induite par les phytohormones (Arimura *et al.*, 2008). Cependant, alors que l'hypothèse selon laquelle les émissions volatiles induites par les insectes se produisent principalement pendant la phase lumineuse a longtemps été acceptée (De Moraes *et al.*, 2001), De Moraes *et al.* (2001) a montré que ces émissions pouvaient se faire de jour comme de nuit pour la plante de tabac (*Nicotiana tabacum* L.). En outre, plusieurs composés volatils sont libérés exclusivement la nuit et sont hautement répulsifs pour les papillons ravageurs femelles (*Heliothis virescens* (Fabricius)), qui choisissent leur site de ponte pendant la phase sombre. D'autre part, les composés volatils émis le jour sont connus pour attirer les parasitoïdes (De Moraes *et al.*, 1998). Ainsi, ces résultats laissent à penser que la plante « choisit » quand et quoi émettre en fonction des activités des autres membres de la communauté plutôt qu'en fonction de la photopériode.

Enfin, d'autres facteurs environnementaux, tels que la température et l'humidité peuvent grandement influencer l'émission des substances volatiles (Staudt & Bertin, 1998; Gershenzon *et al.*, 2000).

5. Applications

Connaître les composés qui sont efficaces dans la défense des plantes contre les insectes peut aider à développer de nouvelles stratégies pour protéger les plantes cultivées contre les insectes nuisibles. La sélection ou la bio-ingénierie peuvent générer des plantes qui produisent des toxines, des répulsifs ou d'autres composés protecteurs, renforçant ainsi la culture pour résister aux attaques herbivores (Mithöfer & Boland, 2012). Une autre stratégie consiste à utiliser des plantes qui émettent des substances volatiles susceptibles d'attirer ou de repousser, ce qui a un impact sur le comportement des insectes. Dans une stratégie dite de push-pull, les plantes repoussantes doivent être posées comme des cultures intercalaires pour protéger (pousser), tandis que des plantes attirantes doivent être posées autour du champ (tirer). Idéalement, en plus de repousser les insectes, la culture intercalaire attire les ennemis naturels des arthropodes herbivores, assurant ainsi une suppression continue du ravageur. Cette stratégie est loin d'être un nouveau développement. Les Incas dans les Andes d'Amérique du Sud utilisaient des plantes de mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavon) comme culture intercalaire pour cultiver et protéger leurs plants de pommes de terre. Plus actuel, les agriculteurs des petites exploitations agricoles d'Afrique de l'Est utilisent cette approche de lutte biologique antiparasitaire pour gérer les foreurs de céréales dans le millet et le maïs (Khan *et al.*, 2008). Ainsi, la protection des cultures pour le bénéfice humain ne signifie pas nécessairement dépendre des pesticides, mais utiliser et exploiter plutôt des stratégies agricoles traditionnelles basées sur la chimie des plantes, qui peuvent également être justifiées et durables sur le plan écologique.

C. Le silicium dans les défenses induites des plantes

Il a récemment été démontré que le Si est capable d'amorcer des réponses de défense médiées par le jasmonate (JA) dans le riz contre l'insecte masticateur *Cnaphalocrocis medinalis* (Guenée) (Ye *et al.*, 2013). L'activation du signal jasmonate a augmenté l'accumulation de Si dans les feuilles de riz, montrant une forte corrélation entre le Si et le jasmonate dans la défense contre les insectes herbivores (Reynolds *et al.*, 2016). Même si ce travail ne s'étendait pas à l'étude des ennemis naturels, il est important pour les effets du silicium sur le troisième niveau trophique. En effet et comme précisé précédemment, le jasmonate est la principale voie de signalisation qui est activée par la mastication des insectes conduisant à la production des HIPV (Dicke, 1999, 2009).

En outre, Kvedaras *et al.* (2010) ont démontré que les plantes de concombre infestées attiraient plus les insectes prédateurs, à savoir *Dicranolaius bellulus* (Guérin-Méneville) contre *Helicoverpa armigera* (Hübner), lorsqu'elles étaient traitées avec du silicium. L'auteur a proposé que le mécanisme à l'origine de cette attraction soit dû à des changements dans les HIPVs. Malgré cette découverte, très peu d'études se sont consacrées à l'étude de l'influence du silicium jusqu'au troisième niveau trophique (Reynolds *et al.*, 2009; Gurr & Kvedaras, 2010; Kvedaras *et al.*, 2010).

Un travail sur des vignes a permis d'obtenir des données préliminaires sur les défenses médiées par les COV afin de favoriser l'attraction des prédateurs sur les plantes infestées par les ravageurs à l'aide du Si (Connick, 2011). Il a révélé que le silicate de potassium appliqué au sol avait des effets profonds sur le profil odorant des vignes infestées. Une deuxième étude de cette thèse a montré que l'attrait du prédateur naturel *D. bellulus* pour les vignes infestées par la pyrale de la pomme *Epiphyas postvittana*

(Walker) était positivement corrélé avec la concentration en Si dans les tissus foliaires des plantes (Connick, 2011).

L'impact du silicium sur les interactions entre les plantes infestées et les parasitoïdes est le moins bien étudié (Reynolds *et al.*, 2016). Une récente étude a démontré que les changements dans la chimie des plantes fertilisées au Si étaient écologiquement significatifs en modifiant l'attraction des parasitoïdes pour les plantes infestées. Les femelles adultes de *Trathala flavo-orbitalis* Cameron et de *Microplitis mediator* Haliday ont toutes deux montré une plus grande attraction pour le mélange d'HIPV des plantes traitées au silicium infestées avec leur insecte hôte respectif par rapport aux plantes infestées non traitées avec du silicium (Liu *et al.*, 2017).

Une récente étude de Nikpay (2016) a permis de confirmer ces résultats dans des conditions en champ où le niveau de parasitisme de *Sesamia* spp par *Telenomus busseolae* Gahan était plus grand quand du silicium était appliqué aux cultures de canne à sucre comparé au contrôle. En conclusion, le traitement des cultures au Si offre la possibilité de renforcer les défenses indirectes induites et le contrôle biologique associé des ravageurs.

Une figure synthétique reprenant les effets du Si sur les plantes est disponible à la figure 5.

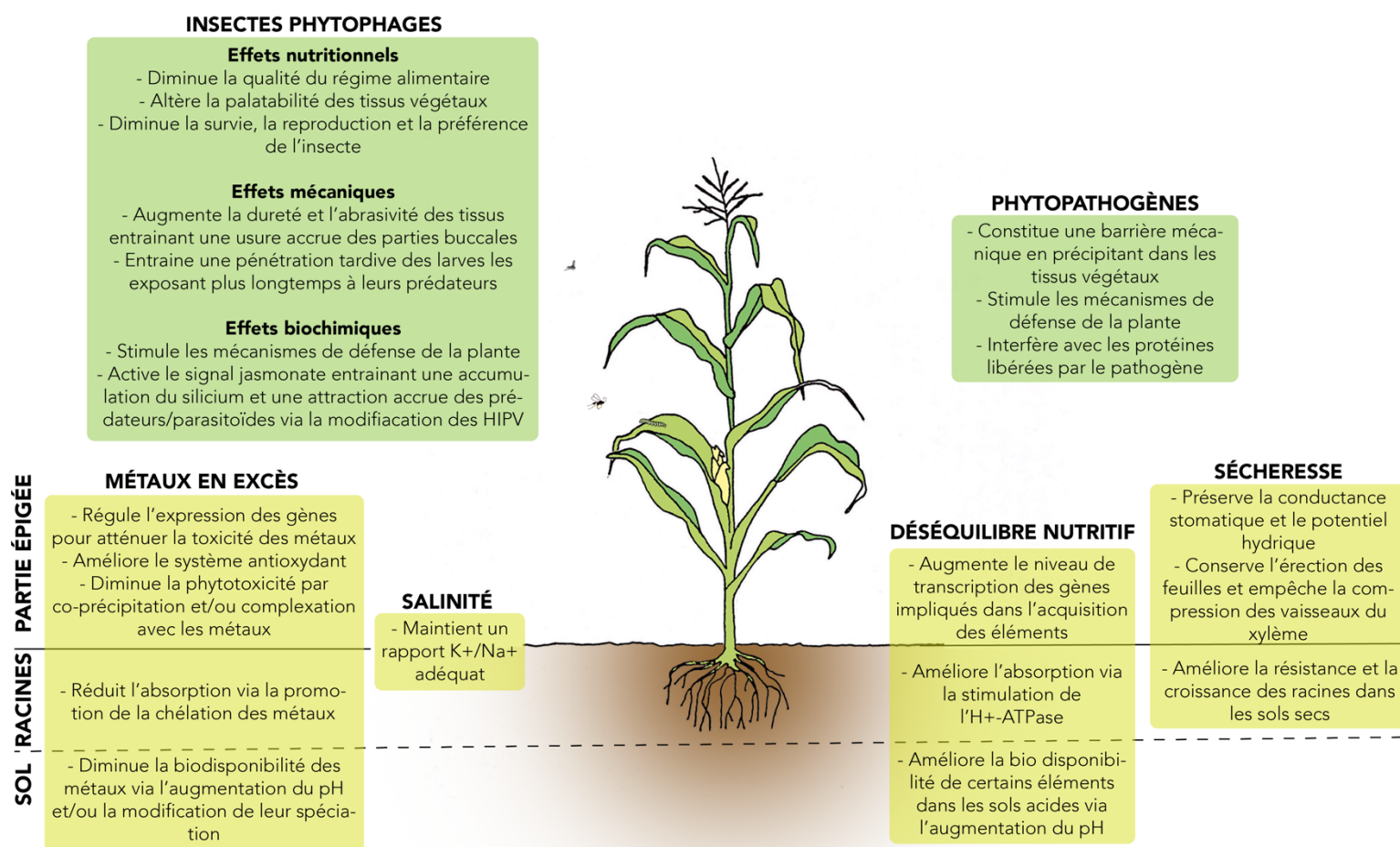


Figure 5 : Représentation synthétique des différents effets du Si sur les plantes. Rectangle vert : Stress biotique. Rectangle jaune : Stress abiotique.

I. Objectif

L'objectif de ce TFE est d'étudier l'influence de la biodisponibilité du silicium dans le sol sur l'expression des défenses naturelles des plantes contre les bioagresseurs. J'émetts l'hypothèse qu'une plante enrichie en silicium produit des composés volatils plus attractifs pour les ennemis naturels de ses ravageurs. Pour répondre à cette question, quatre objectifs ont été définis :

1. La première étape de ce travail consiste à développer puis valider un dispositif hydroponique permettant la culture des plantes dans des milieux différemment enrichis en silicium.
2. Dans un second temps, nous devons quantifier le silicium contenu dans le tissu des plantes mises en culture.
3. La troisième étape de ce travail consiste à collecter, séparer, identifier et quantifier les composés organiques volatils émis par les plantes cultivées en conditions contrastées en silicium biodisponible.
4. La dernière partie avait pour objectif d'évaluer qualitativement et quantitativement l'impact des composés organiques volatils émis sur le comportement d'un organisme appartenant au troisième niveau trophique. Cependant, cet objectif a dû être abandonné pendant la réalisation du mémoire.

II. Matériels et méthodes

A. Partie 1 : Etude du modèle blé

1. Choix du modèle biologique

Le modèle biologique plante-ravageur-prédateur étudié est le suivant : Blé tendre (*Triticum Aestivum* L. var. Anapolis) – Puceron du merisier à grappes (*Rhopalosiphum padi* Linnaeus) – Syrphe ceinturé (*Episyrphus balteatus* De Geer). Le blé a été choisi car il s'agit d'une plante hautement accumulatrice de silicium et la variété Anapolis a été privilégiée pour sa croissance rapide. Le puceron du merisier à grappes est un puceron qui s'attaque aux stades précoces du blé, ce qui permet une étude relativement rapide du modèle. Le syrphe ceinturé a été sélectionné car il s'agit d'un prédateur généraliste et que son comportement de ponte dépend essentiellement de sa perception olfactive.

2. Objectif 1 : Développement du système hydroponique

a) Description du système hydroponique

Les plantes sont cultivées en hydroponie afin de bien contrôler la quantité apportée en silicium. Un système hydroponique est constitué d'un bac en plastique (35 x 25 x 15 cm) contenant 20 litres d'une solution nutritive sur laquelle repose une plaque de frigolite de 2 cm d'épaisseur (figure 6). Ce « radeau » est percé de 20 orifices d'1 cm de diamètre dans lesquels les jeunes plantules sont placées et fixées avec de l'ouate. Une aération continue est maintenue dans les conteneurs à l'aide d'une pompe électrique (Mouse2 M-102 IPX4, 1,8L/min). La solution nutritive est une solution d'Hoagland modifiée (Hoagland & Arnon, 1950) (1 mM KH_2PO_4 , 4 mM $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 5 mM KNO_3 , 1 mM NH_4NO_3 , 2 mM $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,028 mM Fe EDDHA, 0,046 mM H_3BO_3 , 0,0091 mM $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,00077 mM $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,00032 mM $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,00010 mM $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) qui est renouvelée chaque semaine. La première semaine de croissance sur radeau, cette solution est diluée 2 fois pour ne pas agresser les racines des jeunes plants. A chaque renouvellement de solution, les bacs sont lavés au détergent (Extran® MA 01) puis rincés à l'eau distillée pour limiter le développement d'algues. Ces algues doivent être maîtrisées car elles consomment de manière incontrôlée la solution nutritive et modifient ses propriétés.

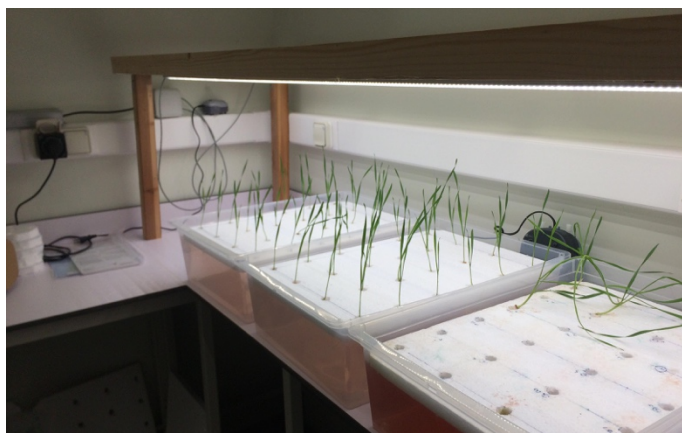


Figure 6 : Système hydroponique pour le blé.

Pour obtenir la solution d'Hoagland, les 5 solutions stocks suivantes sont réalisées et stockées au frigo (table 1).

Tableau 1 : Solutions stocks pour la réalisation de la solution d'Hoagland.

Solution	Sels	g/L de solution stock
A	KH ₂ PO ₄	27,218
B	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	188,92
C	KNO ₃	101,11
	NH ₄ NO ₃	16,01
	MgSO ₄ ·7H ₂ O	98,59
D	Fe EDDHA	2,33
E	H ₃ BO ₃	0,572
	MnCl ₂ ·4H ₂ O	0,362
	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0,044
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,016
	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0,005

Cette répartition des sels dans les différentes solutions permet de ne pas avoir d'interactions indésirables entre les différents éléments. Pour obtenir 1 litre de solution d'Hoagland 100%, il faut ajouter 5 ml de chaque solution stock dans un ballon d'1L et le mettre à niveau. Lorsque les solutions stocks ne sont pas entièrement consommées après 3 mois, elles sont systématiquement remplacées par des solutions neuves.

La solution stock de silicium, présent sous forme d'acide monosilicique (H₄SiO₄), est obtenue sur base du protocole de Cornelis et al., 2010 présenté au point suivant et est à environ 1200 ppm. Le Si a été fourni à trois concentrations différentes :

- Si [⊖] : Cette modalité correspond à un milieu carencé en silicium (c'est-à-dire sans apport de Si dans la solution d'Hoagland). La quantité de silicium présente est involontaire mais inévitable dû au caractère ubiquiste de cet élément. La concentration exacte est encore inconnue.
- Si [⊕] : 0,6 mM. Il s'agit d'une concentration intermédiaire qui a été ajustée pour correspondre à une concentration communément retrouvée dans les sols. En effet, la concentration en Si la plus fréquemment retrouvée dans les sols est comprise entre 0,1 et 0,6 mM (Epstein, 1994).
- Si ^{⊕⊕} : 1,7 mM. Cette modalité correspond à un milieu riche en silicium. La limite de solubilité du silicium étant de 1,79 mM (Knight & Kinrade, 2001), une concentration légèrement plus faible a été utilisée pour éviter la formation de précipités.

La table suivante reprend les quantités des différentes solutions constitutives de la solution hydroponique au cours du temps pour les trois modalités de concentrations en silicium :

Tableau 2 : Quantités des différentes solutions constitutives de la solution hydroponique au cours du temps pour les trois modalités de concentrations en silicium sous l'hypothèse que la solution stock de Si est à 1200 ppm.

	Bac Si $\ominus$ (20 L)			Bac Si $\oplus$ (20L)			Bac Si $\oplus\oplus$ (20L)		
	Hoagland (ml)	Si (ml)	Eau démi (ml)	Hoagland (ml)	Si (ml)	Eau démi (ml)	Hoagland (ml)	Si (ml)	Eau démi (ml)
1 ^{ère} semaine en hydroponie	A : 50			A : 50			A : 50		
	B : 50			B : 50			B : 50		
	C : 50	0	19 950	C : 50	360	19 590	C : 50	800	19 150
	D : 50			D : 50			D : 50		
	E : 50			E : 50			E : 50		
Autres semaines	A : 100			A : 100			A : 100		
	B : 100			B : 100			B : 100		
	C : 100	0	19 500	C : 100	360	19 140	C : 100	800	18 700
	D : 100			D : 100			D : 100		
	E : 100			E : 100			E : 100		

Les semences de *T. aestivum* var. Anapolis ont été obtenues de l'Unité de Phytotechnie Tempérée (Gembloux Agro-Bio Tech) et sont mises à germer sur du papier buvard humidifié placé dans des boîtes de Petri dans l'obscurité à des températures jour/nuit de 22/18 °C. Deux jours plus tard, elles sont transférées dans le système hydroponique. Les conditions de croissance sont : photopériode de 16 h, température de 22°C le jour et de 18°C la nuit, humidité relative variant entre 20 et 40% et densité de flux de photon de 150 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$. Les bacs hydroponiques n'étant pas placés dans un phytotron, le cycle lumineux est assuré par 4 rangées de LED couplées à un timer. Le cycle de température est généré par une chauffelette couplée à un thermostat et un timer. Quant à l'humidité relative, des bacs remplis d'eau sont placés dans la chambre pour essayer de la maintenir élevée. Ces deux derniers paramètres ont été suivis par un data logger usb (EL-USB-2⁺). Le pH et la conductivité de la solution hydroponique, qui doivent être idéalement compris entre 5,5 et 6,5 (Lucas & Davis, 1961) et entre 1,5 et 2 mS/cm (Resh, 2013) respectivement, sont mesurés une seule fois par solution à l'aide d'un pH / conductimètre (SevenGo® Duo SG23 – électrode de pH : Inlab Expert Go-ISM ref. 51344102 – électrode de conductivité : Inlab 731-ISM ref. 30014092).

Les plantes sont prélevées pour les différentes expériences lorsqu'elles ont atteint le stade 13 sur l'échelle de Zadoks, ce qui correspond à 3 semaines de culture en hydroponie. Pour assurer une production hebdomadaire de plantes prêtes à l'emploi, 9 bacs hydroponiques sont mis en place.

b) Préparation de la solution mère en silicium

Le protocole de Cornelis et al. 2010 permet de produire 10 litres de solution d'acide monosilicique à $\pm$ 1200 ppm. La concentration exacte doit ensuite être déterminée par colorimétrie au bleu de molybdène présentée au point suivant.

L' H_4SiO_4 est obtenu en dissolvant 106,03g de métasilicate de sodium pentahydraté ($\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dans 1 litre d'eau déminéralisée afin d'obtenir une solution à 0,5M. Celle-ci est ensuite répartie, à niveau de 200ml, dans 5 béchers de 500 ml. 200ml d'une résine échangeuse de cations protonée (Amberlite® IR-120) sont ajoutés à chaque bécher. La solution est par la suite agitée pendant 1h30 à l'aide d'un agitateur magnétique, ce qui a pour objectif d'échanger les protons de la résine avec les sodiums du métasilicate. La solution est ensuite filtrée via un tamis de 250 microns et la résine est rincée avec 1 litre d'eau déminéralisée en totalité. La solution d' H_4SiO_4 de 2 litres ainsi obtenue est filtrée une deuxième fois dans un système sous vide avec du papier filtre dont le diamètre des pores est

de 25 µm (MN 1640 ref. 225005). Huit litres d'eau milli-q sont ensuite ajoutés pour produire 10L de solution d' H_4SiO_4 à ± 1200 ppm. La solution est conservée à 4°C au frigo.

Afin de régénérer la résine pour une utilisation ultérieure, 1L d'HCl 2M est ajouté au litre de résine et le tout est agité pendant 2h à l'aide d'un bras mécanique en hélice. Cette opération est répétée 3 fois en totalité. La résine est ensuite lavée à l'eau déminéralisée dans une éprouvette graduée de 2L. Un courant continu est établi dans le fond de l'éprouvette et le trop plein s'évacue par l'évier dans lequel est placé le récipient. Cette opération peut nécessiter deux journées. La finalisation de cette étape est réalisée par une vérification du pH de la résine qui doit être équivalente à celle de l'eau de rinçage. A noter que lorsque la résine est neuve, celle-ci tend à colorer le milieu aqueux en orange. Etant donné que notre méthode de quantification du Si repose sur une mesure de la couleur de la solution, il est important de rincer abondamment la résine avant sa première utilisation.

c) Quantification du silicium au bleu de molybdène

Comme précisé précédemment, le titrage de la solution stock de silicium est réalisé par colorimétrie au bleu de molybdène basée sur le protocole de Coradin et al. (2004) modifié par Nakamura, R (2016, non publié). Cette méthode de quantification a fait l'objet d'une recherche d'optimisation dans ce TFE.

(1) Protocole originel

L'ensemble de la verrerie utilisée pour la colorimétrie est dans un premier temps lavé avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH) 1% afin de supprimer de potentiels résidus de silicium, puis rincée à l'eau déminéralisée. La courbe d'étalonnage est préparée à l'aide de 5 tubes à essais dans lesquels une solution de silice (SiO_2) à 100 ppm préparée à partir d'un standard (n°19449, HACH) et de l'eau déminéralisée sont ajoutées en différentes proportions (table 3) :

Tableau 3 : Points d'étalonnage pour la colorimétrie au bleu de molybdène selon le protocole originel.

N° tube à essai	SiO_2 100 ppm (ml)	Eau déminéralisée (ml)
1	0	1
2	0,1	0,9
3	0,2	0,8
4	0,4	0,6
5	0,8	0,2

Deux autres tubes à essais sont remplis d'1 ml de la solution stock d'acide monosilicique diluée 100x afin que les échantillons soient situés dans la courbe d'étalonnage. Deux ml d'eau déminéralisée sont ensuite rajoutés dans tous les tubes à essais suivit d'1ml d'acide acétique glacial 99%. 0,2 ml d'ammonium heptamolybdate tétrahydraté $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 10% sont ensuite ajoutés aux tubes à essais. Après 5 minutes, 0,2 ml d'acide tartrique ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) 20% sont additionnés. L'ajout de 40 µl d'une solution réductrice clôture le mélange.

Pour la préparation de celle-ci, 0,8g de sulfite de sodium (Na_2SO_3) et 0,16g d'acide 4-amino-3-hydroxynaphtalène-1-sulfonique ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4\text{S}$) sont pesés dans un bécher et portés à 10ml avec de l'eau déminéralisée. Dans un second bécher, 10g d'hydrogénosulfite de sodium (NaHSO_3) sont

dissouts dans 80ml d'eau démi. Ces deux dernières solutions sont ensuite mélangées dans un ballon de 100 ml et celui-ci est porté au trait. La solution résultante est photosensible et doit être conservée au frais.

Une fois la solution réductrice ajoutée aux tubes à essais, il faut laisser la couleur bleue se développer pendant 1h30 à température ambiante avant de mesurer la densité optique à $\lambda = 650 \text{ nm}$ au spectrophotomètre (Shimadzu UV-1205).

(2) Optimisation de la méthode

Le protocole tel que présenté au point précédent a donné de bons résultats lors de la première quantification. Une deuxième solution stock a donc été titrée de la même manière cependant celle-ci présentait une concentration en silicium anormalement basse. Comme la colorimétrie avait fonctionné la première fois, nous avons directement remis en question la préparation de la solution mère et plus particulièrement le protocole de régénération de la résine. Après plusieurs tentatives d'amélioration du protocole de régénération sans succès, nous avons alors remis en cause la méthode de quantification. Pour confirmer nos doutes, nous avons passé un échantillon de la solution stock à l'ICP – AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy) à l'Université catholique de Louvain qui nous a permis de déterminer de manière précise la concentration en Si. Celle-ci s'élève à 1300ppm, ce qui confirme que le problème se situe au niveau de la méthode de quantification et non au niveau de la réalisation de la solution. Une hypothèse pour expliquer le résultat à priori correcte de la première quantification est que la résine neuve n'avait pas été rincée avant sa première utilisation. La coloration de la solution par celle-ci a dû interférer dans les résultats qui ont donnés par hasard les valeurs attendues.

A partir de cette solution, plusieurs tests ont été réalisés :

Nous sommes repartis du protocole proposé par Coradin et al. (2004) en remplaçant l'eau déminéralisée au protocole précédent par du carbonate de sodium (Na_2CO_3) 1%. Nakamura, R avait proposé cette modification car si Coradin ajoute du Na_2CO_3 , c'est pour être dans la même matrice que ces échantillons. Or, la matrice de notre solution stock est bien de l'eau déminéralisée, cette modification semblait donc plausible. Cependant, de meilleurs résultats ont été obtenus avec l'ajout du Na_2CO_3 . Outre la matrice, l'ajout de Na_2CO_3 influe également sur le pH. La réaction au bleu de molybdène se déroule correctement entre un pH 2 et 4 (Coradin et al., 2004). Sans ajout de ce sel alcalin, il est possible que le mélange soit en-dessous de pH 2. Des mesures de pH ont été effectuées lors de tests ultérieurs pour vérifier cette hypothèse qui s'est avérée correcte.

D'autre part, différentes concentrations de Na_2CO_3 ont été testées pour mieux comprendre l'impact du pH sur le résultat. Grâce à ces mesures, nous avons remarqué qu'il y avait un décalage de pH entre les étalons et les échantillons et que l'estimation pourrait être améliorée si l'égaleisation des pH entre les étalons et les échantillons était assurée. Cette égalisation des pH a d'abord été tentée via l'utilisation de solutions de Na_2CO_3 à différentes concentrations. Parallèlement, une grande disparité entre les répétitions est souvent observée. La calibration des micropipettes a d'abord été remise en question et un jeu récemment calibré a été préféré mais le problème a persisté. Nous avons remarqué que plus nous travaillions avec des concentrations en Si faibles, plus l'écart-type des mesures tend à se réduire. En outre, nous soupçonnons une saturation du colorimètre lorsque les concentrations en silicium sont au-delà de 10 ppm. Des dilutions de l'ordre des 1000 x de la solution stock ont donc été privilégiées et une nouvelle courbe d'étalonnage a été utilisée :

Tableau 4 : Points d'étalonnage pour la colorimétrie au bleu de molybdène selon le protocole optimisé.

N° tube à essai	SiO ₂ 10 ppm (ml)	Na ₂ CO ₃ (ml)
1	0	1
2	0,05	0,95
3	0,1	0,9
4	0,15	0,85
5	0,2	0,8

Après plusieurs tests, nous avons remarqué que les pH entre les étalons et les échantillons sont parfaitement égaux lorsque le Na₂CO₃ est remplacé par de l'eau déminéralisée au niveau des étalons. L'ajout postérieur des 2 ml de Na₂CO₃ reste lui inchangé pour obtenir un pH adéquat pour la réaction. Avec l'égalité parfaite des pH, nous avons remarqué que l'estimation n'en est pas forcément améliorée. De même, malgré que nous travaillons à des concentrations plus faibles, la variation des répétitions reste sensiblement la même. En conclusion, la précision de la méthode reste encore insatisfaisante pour notre usage.

3. Objectif 2 : Quantification du silicium contenu dans le tissu des plantes

La quantification du silicium dans les plantes permet de vérifier que les différents traitements de silicium engendrent bien une différence de teneur de cet élément dans les plantes nécessaire pour la suite des expérimentations. Cette quantification s'effectue par calcination suivie d'une fusion alcaline selon le protocole de Chao et Sanzalone (1992).

La partie épigée de 10 plantes au stade 13 sur l'échelle de Zadoks ont été prélevées par bac aléatoirement, réunies et mises séchées à 75°C dans une étuve pendant 2 jours dans un sac pour étuve. La matière végétale sèche est morcelée à l'aide d'un broyeur et pesée pour obtenir la masse sèche (MS) dans des creusets en porcelaine préalablement placés dans une étuve à 105°C durant 45 min de façon à éliminer l'eau résiduelle, refroidis et pesés. Les creusets sont ensuite progressivement chauffés au four (Thermconcept PC442T) selon le programme de température suivant (table 5) :

Tableau 5 : Programme de température pour la calcination de la masse sèche.

Durée (h)	Température (°C)
1	100
1	200
0,5	250
0,5	300
0,5	350
20	450

Les échantillons chauds sont refroidis sur un support résistant aux hautes températures avant d'être pesés. La différence entre la MS et la masse finale est la perte à feu. Pour éviter les contaminations, les creusets sont lavés à l'eau distillée puis à l'acide nitrique (HNO₃) 2M.

Pour débiter la fusion alcaline, 25 mg du résidu obtenu lors de la calcination est placé dans un creuset en graphite avec 1,8g de métaborate de lithium (LiBO₂) et 0,4 g de tétraborate de lithium (Li₂B₄O₇). L'ensemble doit être mélangé de façon la plus homogène possible en prenant soin de ne rien enlever

du creuset. Les creusets en graphite sont disposés dans le four (trois à la fois maximum) préalablement porté à 1000°C. Une fois les 3 creusets insérés à l'aide d'une pince et de gants, il faut attendre la stabilisation du four à la température de 1000°C puis 5 minutes de fusion.

Durant l'attente, 3 erlenmeyers contenant 60 – 70 ml de HNO₃ 2M sont mis à chauffer entre 100-150°C sur une plaque agitatrice chauffante. Après 5 minutes, les creusets en graphite sont retirés du four et posés sur un support résistant aux hautes températures. Par refroidissement, les creusets redeviennent noirs et le pellet rouge s'arrondit et se colore d'un gris métallique. Une fois gris, le pellet est directement transvasé dans l'erlenmeyer sans autre récipient pour éviter les contaminations. Un transfert rapide est recommandé pour favoriser la dissolution. Le pellet se dissout sous agitation. Le temps de dissolution est de 8 min pour les échantillons de blé. L'ensemble du dispositif est mis sous hotte. Lorsque l'entièreté du pellet est dissoute, la solution est transvasée dans un ballon jaugé de 100 ml muni d'un entonnoir. Le ballon est porté au trait avec de l'HNO₃ 2M tout en rinçant l'erlenmeyer, l'entonnoir et l'agitateur. Après avoir agité le ballon, la solution est transvasée dans un contenant en plastique en attendant les analyses.

La quantification du Si se faisait au départ par colorimétrie au bleu de molybdène comme expliqué à la section A.2.c) (1) aux différences près suivantes : La matrice des solutions à titrer étant de l'acide nitrique 2M contenant du lithium, une solution identique a été conçue afin de diluer le standard de silice. La courbe d'étalonnage est constituée des points suivants (table 6) :

Tableau 6 : Points d'étalonnage de la colorimétrie au bleu de molybdène pour quantifier le Si contenu dans le tissu des plantes.

N° tube à essai	SiO ₂ 100 ppm (ml)	HNO ₃ 2M + Li (ml)
1	0	1
2	0,02	0,98
3	0,05	0,95
4	0,1	0,9
5	0,2	0,8
6	0,4	0,6

Cependant, suite à la comparaison des résultats obtenus avec cette méthode et ceux issus de l'ICP-AES à la section précédente, les valeurs obtenues ici seront interprétées avec prudence.

4. Objectif 3 : Etude du profil odorant des plantes

a) Elevage de *Rhopalosiphum padi*

Les pucerons *R. padi* ont été obtenus de l'Unité d'Entomologie fonctionnelle et évolutive (Gembloux Agro-Bio Tech) et sont élevés sur du blé (*T. aestivum*) dans une chambre climatisée à 23°C, 50% d'humidité relative et une photopériode de 16h : 8h (jour : nuit). Les plantes étaient régulièrement remplacées par des plantes saines.

b) Développement d'un dispositif de collecte de COV sur plante conservée en hydroponie

(1) Protocole originel

Les composés organiques volatils sont collectés sur des plantes âgées de 3 semaines (stade 13) dans une pièce de prélèvement. Les plantes sont transférées du radeau hydroponique à une plaque de téflon fendue avec un trou au centre appelée « guillotine » (figure 7).



Figure 7 : Photo d'une « guillotine ».

Les plantes sont fixées dans le trou de cette guillotine avec de l'ouate de telle manière que le système racinaire se retrouve juste en-dessous de la plaque. Celle-ci est ensuite posée sur un pot en plastique contenant la solution nutritive originale de la plante. Un dôme en verre (16,5 cm i.d. et 16,5 cm de haut, Verre Labo Mula) est ensuite posé sur la guillotine afin d'enfermer toute la partie érigée de la plante dans un volume de contrôle. De l'air purifié par un filtre à charbon actif (Three Stage Filter, Vassays) est poussé dans chaque dôme depuis une ouverture au sommet de la chambre en verre par une pompe à air (VAS Rocker 430). Au départ, deux débits ont été testés : 1000 ml/min et 300 ml/min. Autour de la base de chaque dôme, juste au-dessus du disque de Téflon, huit ouvertures servent d'orifices pouvant contenir les cartouches collectrices. Un seul port est utilisé pendant une expérience, les autres sont refermés par des bouchons en téflon. Pour les collections, l'air est tiré par une seconde pompe à travers un piège adsorbant (60 mg, TENAX TA, Gerstel), tandis que le reste de l'air est évacué par la base du dôme, empêchant ainsi l'air extérieur impur d'entrer. Les deux débits d'aspiration respectifs sont 900 ml/min et 200ml/min. Les différents flux d'air sont réglés à l'aide d'un système de dosage manuel (VAS MVAS6) couplé à un débitmètre (Mesa Labs Defender 510-M). Les pompes, le système de purification de l'air et le dôme sont reliés entre eux par une tubulure en PTFE.

Nous pouvons réaliser maximum 5 prélèvements simultanément dans nos installations. Pour chaque collection, un blanc, consistant à l'ensemble du dispositif sans la plante, a été réalisé pour pouvoir discerner les composés volatils issus du dispositif et/ou de la pièce de ceux de la plante. Après chaque collection, l'ensemble du matériel est mis à tremper dans du détergent (Extran® MA 01) puis successivement rincé à l'eau chaude, à l'eau froide et à l'eau déminéralisée pour la prochaine utilisation. La cartouche est conservée dans un pot en verre lui-même placé dans du gel de silice en prévention contre l'humidité. Les analyses sont réalisées avec un GC-MS (Gas chromatography-mass spectrometry, Agilent Technologies 7890A 5975C) équipé avec un système d'injection automatique sur colonne (Gerstel Twister MPS2). Chaque échantillon est injecté sur une colonne capillaire apolaire (30 m x 0,250 mm i.d., Agilent Technologies HP-5MS).

L'hélium (1ml/min) est utilisé comme gaz vecteur. Après injection, la température de la colonne est maintenue à 40°C pendant 1 minute, augmentée à 210 °C à un taux de 5°C/min puis augmentée à 250°C à un taux de 20°C/min. Enfin, elle est augmentée à 300°C à un taux de 50°C/min et maintenue à 300°C pendant 2 min. Le signal du détecteur est traité avec les logiciels MassHunter Navigator et MassHunter Qualitative Analysis Workflows. Les propositions d'identification se base sur la bibliothèque NIST. Les cartouches sont reconditionnées après chaque utilisation à l'aide d'un conditionneur (Gerstel TC2) pendant 11h.

(2) Optimisation de la méthode

Des prélèvements de 24h ont été effectués. Ils ont montré des contaminations issues de plastique. Pour pallier à ça, le pot sur lequel était posé la guillotine a été remplacé par la base d'une grande boîte de pétri en verre. La figure 8 représente le dispositif complet tel qu'il vient d'être décrire.

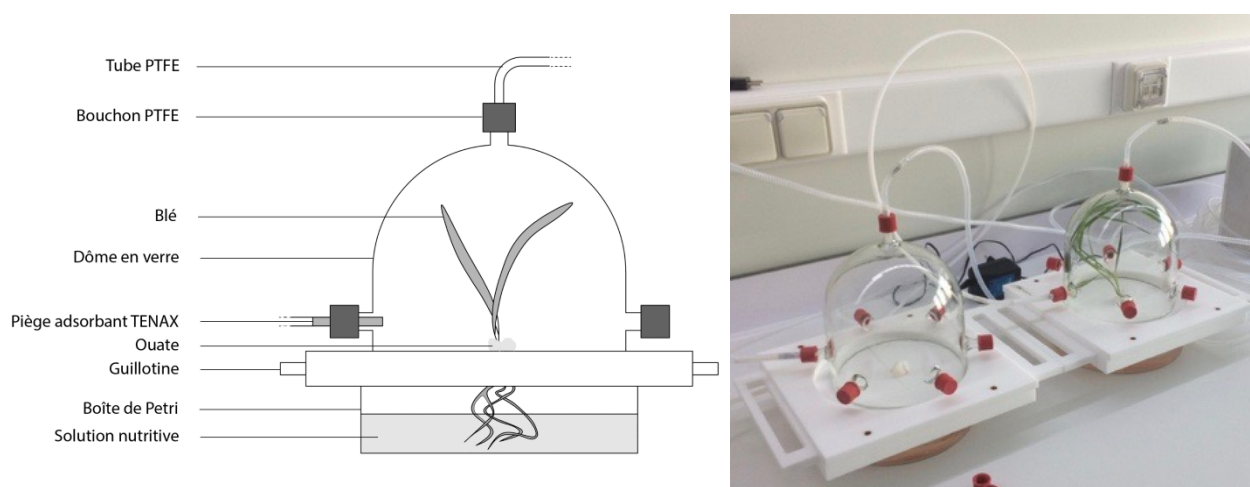


Figure 8 : Dispositif de prélèvement d'odeurs sur le blé en dynamique. A gauche : schéma du dispositif. A droite : Un prélèvement est en cours sur une plante et le blanc associé.

Les premiers tests ont également permis de privilégier des taux de pression/succion de 300/200 ml/min sur ceux de 1000/900 car de plus petites quantités de COV étaient retrouvées avec ces derniers laissant l'hypothèse d'un volume de percée se poser. Cependant, même avec l'échantillon où il y a de plus grandes quantités de composés volatils, celles-ci sont trop faibles que pour pouvoir être significativement distinguées du blanc.

Un autre prélèvement test a été effectué sur 1h avec le même dispositif. Une plus grande quantité de composés a été retrouvée que sur les prélèvements de 24h, tant dans le blanc que sur le prélèvement de la plante. A nouveau, les quantités prélevées sur le blé ne sont pas suffisantes pour se distinguer du blanc. Deux hypothèses se présentent : soit la plante émet très peu d'odeurs, soit le dispositif n'est pas opérationnel. D'autre part, nous trouvons qu'il y a encore beaucoup de contaminations dans le blanc. Afin d'essayer de limiter ce constat, la solution nutritive a été remplacée par de l'eau. L'eau de ville à température ambiante a été privilégiée pour éviter un choc osmotique ou thermique à la plante. La position des tubes push/pull a également été intervertie. Un seul composé issu du blé a pu être mis en évidence.

Pour essayer d'augmenter les quantités de COV prélevées, nous avons installé la plante dans le dispositif avec tous les orifices du dôme occlus par des bouchons 24h avant un prélèvement. L'idée est

de laisser la plante émettre pendant 24 heures puis de collecter en 1h l'ensemble des COV émis. Aucune amélioration notable n'a suivi ce changement.

En parallèle, une micro-extraction sur phase solide (SPME) a été réalisée dans un premier temps avec le même dispositif pour potentiellement diminuer les contaminations et comparer les résultats avec l'extraction en dynamique. La seringue équipée d'un polymère adsorbant triphasé (DVB/CAR/PDMS) a été placée au sommet du dôme. Les autres orifices ont été clos par des bouchons en téflon. Chaque extraction a duré 1h. L'échantillon a été analysé à l'aide d'un GC-MS à injection manuelle. Le programme de température est identique au dispositif précédent. La SPME a permis de réduire les contaminations mais seul deux composés émis par le blé ont pu être détecté. D'autre part, toujours dans la logique d'augmenter la quantité de composés volatils et dans une optique de prospection des composés à prélever, un autre dispositif a été testé en SPME sur une feuille broyée (figure 9).

La feuille est pesée avec une balance analytique puis placée dans un tube en verre en forme d'Y de diamètre interne d'1cm. A l'aide d'un statif, la base de ce tube est immergée dans de l'eau à 35°C contenue dans un berlin placé sur une plaque agitatrice et chauffante. La feuille est broyée à l'aide d'une tige en verre via l'une des branches du Y qui est par la suite refermée avec un bouchon en téflon. La seringue équipée d'un polymère adsorbant triphasé est piquée à travers une membrane de téflon placée à l'extrémité de l'autre branche. La collection a duré 1h. L'échantillon a été analysé à l'aide d'un GC-MS à injection manuelle. Le programme de température est identique au dispositif précédent.

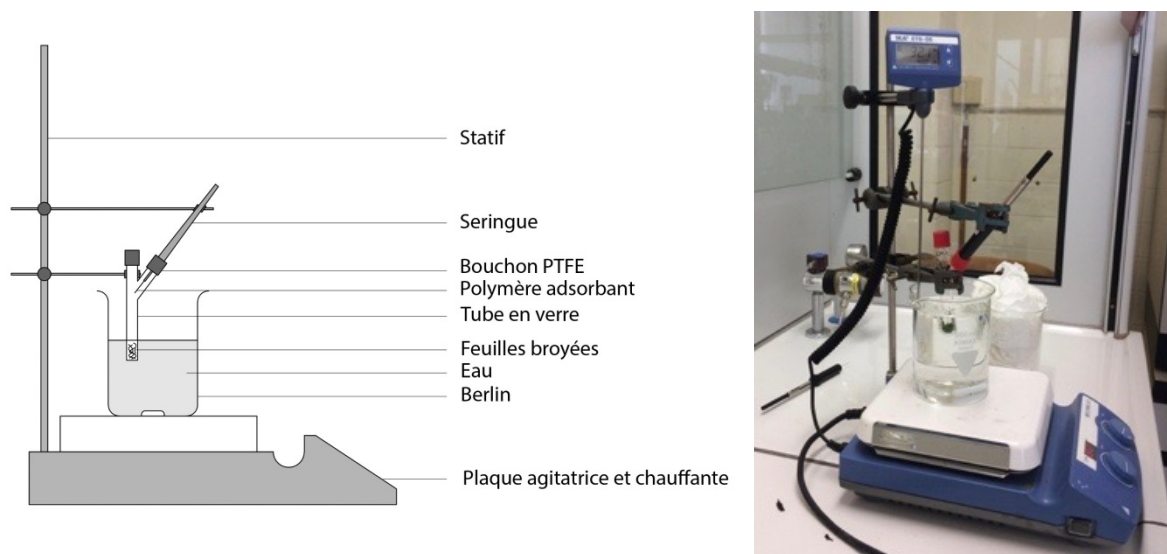


Figure 9 : Dispositif de prélèvement d'odeurs sur une feuille broyée de blé en statique.

Malgré la présence de nombreux composés volatils, ceux-ci sont essentiellement des GLV, ne nous permettant pas de mieux cerner les composés à mettre en lumière.

Les dernières tentatives de prélèvement se sont faites sur des plantes infestées car selon la littérature, une plante émet plus d'odeurs tant quantitativement que qualitativement lorsqu'elle subit un stress (Dudareva & al., 2004; Mithöfer & Boland, 2012; Mumm & Dicke, 2010). D'autre part, aucune attention particulière n'a été portée sur les conditions de la chambre de prélèvement jusque-là. Dans les publications, ces conditions sont similaires aux conditions de culture (ex : Giorgi et al., 2012; Schmelz et al., 2003). C'est en effet important car la luminosité, ainsi que l'humidité, peuvent avoir de grands effets sur l'émission odorante (Gouinguéné & Turlings, 2002). Comme nous sommes

intéressés d'étudier l'impact d'une infestation et d'un traitement au silicium seulement, il est impératif d'homogénéiser l'ensemble des autres paramètres pour éviter leur interférence dans les résultats. Ainsi, la température a été augmentée et stabilisée à 24°C à l'aide d'une chaufferette couplée à un thermostat. Cette température est légèrement supérieure à celle dans la chambre de culture (22°C) car selon la littérature, l'émission volatile augmente avec celle-ci (Staudt & Bertin, 1998). D'autre part, nous ne pouvions dépasser 25°C, qui est la température maximale tolérée par les pucerons (Park et al., 2017). Nous avons tenté d'augmenter l'humidité relative de la chambre de prélèvement qui était beaucoup trop basse en plaçant des bacs remplis d'eau. Malheureusement, l'humidité n'est pas montée plus haut que 30%. La luminosité a été parfaitement reproduite dans la pièce de prélèvement puisque le cadre de LED de la chambre de culture a été directement déplacé dans la pièce. Enfin, mettant en doute notre dispositif actuel, un prélèvement sur un plant de tomate, connu pour son émission odorante importante, ainsi qu'un autre type de dôme a été testé (figure 10).

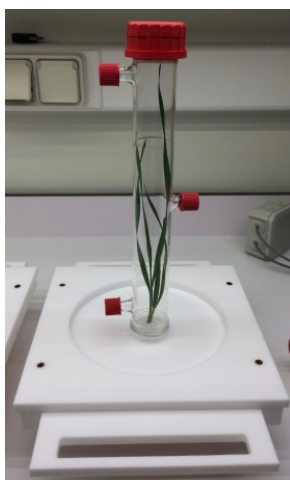


Figure 10 : Nouveau dispositif de prélèvement d'odeur sur le blé en dynamique : Système tube-guillotine.

Ces tubes présentent un volume plus petit et une forme plus adaptée à nos plants (33,5cm x 3,5 cm i.d.). Le push a été placé au GL du milieu et le pull à celui du haut. A noter que l'eau de ville n'a plus été utilisée pour remplacer la solution nutritive car pour le peu de contaminations qu'elle permettait de retirer, elle pourrait provoquer toute une série de stress au niveau de la plante (stress nutritif, ...).

Pour les prélèvements sur plante infestée, 7 mg de pucerons (*R. padi*), correspondant à une centaine d'individus, sont pesés à l'aide d'une balance analytique et déposés dans le volume de contrôle lors du montage. Les collections sont réalisées 24, 48 et 67h après infestation. Tous les orifices du dôme sont fermés par des bouchons en téflon. Cependant, après 24h, de la condensation est apparue sur le verre, ce qui est très néfaste pour collecter les odeurs. Une ouverture au niveau des cloches et trois ouvertures au niveau des tubes ont été mises en place. Les résultats escomptés n'étant toujours pas présents, nous avons décidé de changer de modèle biologique.

5. Objectif 4 : Etude comportementale d'un prédateur

a) Elevage d'*Episyrphus balteatus*

Des fèves des marais (*Vicia faba* L.) sont cultivées dans des pots en plastique de 30 × 20 × 5 cm remplis d'un mélange de perlite et de vermiculite (1: 1) dans une chambre à environnement contrôlé (J16: N8, 20 ± 2 ° C, HR: 70 ± 5%). Le puceron vert du pois, *Acyrtosiphon pisum* Harris, est élevé en masse sur ces fèves. Les *E. balteatus* adultes sont élevés dans des cages de 75 × 60 × 90 cm et nourris

avec du pollen, du miel, du sucre et de l'eau. Un bac de fèves infestées de *M. persicae* est introduit dans les cages de 9 à 17h pour permettre la ponte. Cette opération est répétée 2 fois par semaine. Pour assurer un brassage génétique, le bac est déplacé dans les différentes cages au fur et à mesure de la journée pour permettre la ponte des différentes générations de syrphes. Les larves de syrphes sont élevées en masse dans les mêmes conditions que les fèves et nourries quotidiennement à volonté avec *M. persicae* comme régime standard.

b) Etude comportementale

Etant donné la décision prise au point II.A.4.b, aucune étude comportementale n'a vu le jour avec ce modèle biologique.

B. Partie 2 : Etude du modèle maïs

1. Choix du nouveau modèle biologique

A la lumière des résultats obtenus, de longues réflexions ont été menées afin de définir un nouveau modèle biologique qui sera le plus à même de nous permettre d'étudier l'impact du silicium au niveau tritrophique. C'est ainsi que nous avons décidé de ne plus focaliser nos travaux sur le modèle tritrophique blé-puceron-syrphe, mais sur un modèle maïs-chenille-guêpe parasitoïde. La justification du choix de ce modèle est exposé ci-dessous :

(1) Choix de la plante

Le critère de sélection principal est une plante accumulatrice de silicium. Si la tomate émet beaucoup d'odeurs (et se prête donc aisément à l'étude des composés organiques volatils), son statut par rapport au silicium est compliqué à identifier. En effet, alors que dans certains articles, la tomate est considérée comme faiblement accumulatrice de silicium, dans d'autres elle est considérée comme non accumulatrice (Liang et al., 2015). Nous avons donc exclu cette plante et avons hésité entre le concombre et le maïs, respectivement hautement et moyennement accumulatrice de Si. Le maïs a finalement été retenu car, malgré son statut d'accumulateur intermédiaire, les composés organiques volatils qu'il émet sont bien étudiés dans la littérature, et plus particulièrement la variété Delprim, celle que nous avons choisie (ex : Gouinguéné et al., 2005; Rostás & Turlings, 2008). D'autre part, son mode de croissance est plus adapté au système hydroponique que le concombre (une plante rampante).

(2) Choix du ravageur

Un des critères de sélection de base était de trouver un ravageur qui ne nécessite pas de mise en quarantaine. Pour des raisons qui seront expliquées dans la partie résultat, nous avons recherché un ravageur autre qu'un piqueur-suceur. Le choix s'est rapidement posé sur *Spodoptera exigua* ((Hübner) Noctuidae, Lepidoptera) car elle est cosmopolite, bien étudiée dans la littérature et produit de sérieux dégâts dans les serres. En outre, c'est un défoliateur ce qui permet de s'assurer qu'elle ne s'attaquera qu'aux feuilles du maïs, les réponses induites par une attaque foliaire étant mieux connues par l'unité.

(3) Choix du parasitoïde

Nous avons fait le choix de passer d'un prédateur à un parasitoïde pour une raison bien précise. En effet, en effectuant des recherches sur le syrphe ceinturé, nous avons découvert que les espèces aphidophages peuvent être divisées en deux catégories (Chandler 1968a) :

- Les aphidozétiques : le puceron est le stimulus de la ponte.
- Les phytozétiques : la plante est le stimulus de la ponte.

Il s'avère que le syrphe ceinturé fait partie de la première catégorie, l'utiliser dans notre étude n'était donc pas cohérent car bien que le comportement de ce prédateur dépend de sa perception olfactive, il se base essentiellement sur les composés volatils émis par le puceron et non par la plante. Les parasitoïdes quant à eux, s'orientent principalement avec les COV émis par les plantes (Godfray, 1994). Les critères de sélection principaux étaient un parasitoïde naturel de *S. exigua*, d'origine autochtone et un généraliste dont la réponse aux composés volatils des plantes est déjà étudiée. Après beaucoup de recherches, aucun parasitoïde de *S. exigua* ne provient de notre région. Par chance, tous les parasitoïdes potentiellement retenus ne figurent pas sur les listes de quarantaine de l'AFSCA et de l'EPPO. Plusieurs parasitoïdes de choix n'ont pas pu être intégrés dans cette recherche à cause de la difficulté de trouver un élevage en cours dans le monde d'une part, et la difficulté de s'en faire livrer d'autre part. C'est finalement *Hyposoter didymator* (Thunberg) qui sera utilisé car il s'agit d'un parasitoïde généraliste et naturel de *S. exigua*, qu'il ne nécessite pas une mise en quarantaine et qu'un fournisseur était disposé à nous en procurer.

Le modèle plante – ravageur - parasitoïde retenu est donc le suivant :
Maïs (*Zea mays* L. var. Delprim) – Légionnaire de la betterave (*Spodoptera exigua* (Hübner)) – Guêpe parasitoïde (*Hyposoter didymator* (Thunberg)).

2. Objectif 1 : Développement du système hydroponique

Les semences de *Z. mays* L. var. Delprim ont été obtenues de DSP Ltd (Delley seeds and plants Ltd - Suisse) et germées dans des pots en plastique de 30 × 20 × 5 cm remplis d'un mélange de perlite et de vermiculite (1: 1) dans une chambre à 23°C. Après 6 jours de croissance, les plantules, qui sont au stade VE ou V1, sont retirées du pot et transférées dans un système hydroponique en prenant soin de nettoyer délicatement le système racinaire avec de l'eau.

Le système hydroponique est équivalent à celui présenté au point A.1 aux différences près suivantes : La plaque supportant les plants est en styrodure, mesure 8 cm d'épaisseur et est percées de 25 orifices de 2,5 cm de diamètre. L'épaisseur a été augmentée pour améliorer la fixation de la plante. Au départ, la composition de la solution d'Hoagland était identique sauf pour le fer dont la concentration a été augmentée (0,054 mM Fe EDDHA), le maïs en nécessitant plus (Taiz & Zeiger, 2014). La première semaine de croissance sur radeau, cette solution était diluée 10 fois et non plus 2 fois. Cependant, dans ce cas, la conductivité de la solution était trop faible et nos plantes souffraient de carences. Nous sommes donc revenu à une dilution 2 fois. Après cet ajustement, des signes de carences pouvaient toujours être observés. Nous avons remarqué que le pH variait beaucoup trop et qu'un monitoring journalier était nécessaire pour assurer la stabilité essentielle de ce paramètre afin d'avoir une solution dont la composition est homogène dans le temps. Ainsi, une mesure du pH au pH/conductimètre (SevenGo® Duo SG23 – électrode de pH : Inlab Expert Go-ISM ref. 51344102) est réalisée tous les jours en fin de journée et un ajustement est réalisé si nécessaire par l'ajout d'une quantité adéquate d'une base (KOH (1M)) ou d'un acide (HNO₃ (2M)). Chaque ajout est consigné et le pHmètre est

régulièrement étalonné. Le pH a été stabilisé entre 5 et 6,5. Une mesure journalière de la conductivité a aussi été mise en place (sonde : Inlab 731-ISM ref. 30014092) pour s'assurer que la quantité de nutriments est toujours suffisante dans les bacs. Par la suite, du fait du caractère chronophage de la préparation de la solution d'Hoagland et des complications organisationnelles qu'elle engendrait, nous avons opté pour l'utilisation d'une solution nutritive commerciale exempt de silicium (Hy-Pro Hydro AB).

Une autre grande amélioration est le déplacement des systèmes hydroponiques de la chambre originelle à un phytotron où les conditions environnementales désirées sont plus facilement accessibles et contrôlables et où la place ne manque pas pour assurer une production continue. Les conditions de croissance maintenues par la chambre à environnement contrôlé sont : photopériode de 14h avec une densité de flux de photon de $350 \mu\text{mol}/\text{m}^2.\text{s}$, cycle de température de $23^\circ\text{C}/21^\circ\text{C}$ (jour/nuit) et humidité relative variant entre 60 et 75%. Une courbe de croissance a été réalisée.

L'opacité des bacs a également été augmentée par une teinte en noir car du fait d'une intensité lumineuse plus importante, le développement d'algue s'est intensifié dans la culture du maïs et un nettoyage des bacs par semaine ne permettait plus de contrôler leur population de manière satisfaisante. Une représentation du système hydroponique est disponible à la figure 11 :

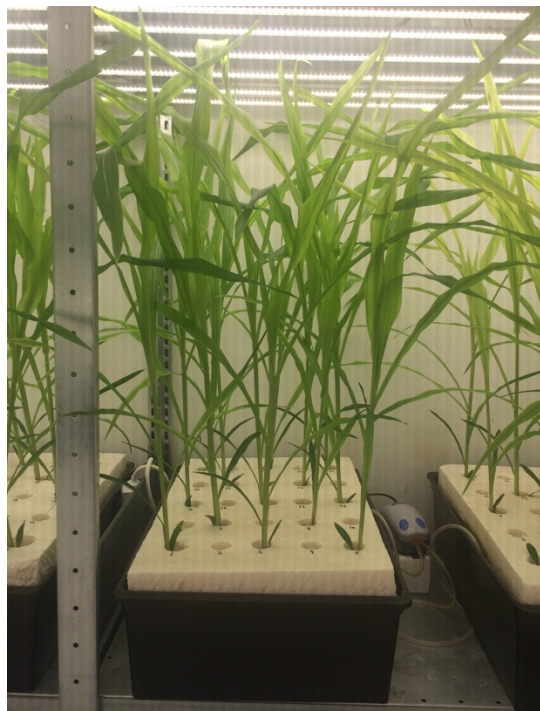


Figure 11 : Système hydroponique pour le maïs.

Les plantes sont prélevées pour les différentes expériences lorsqu'elles ont atteint le stade V3 selon l'échelle de Iowa State University, ce qui correspond à 3 semaines de culture en hydroponie. Pour assurer une production hebdomadaire de plantes prêtes à l'emploi, 9 bacs hydroponiques sont mis en place.

3. Objectif 2 : Quantification du silicium contenu dans le tissu des plantes

La quantification du silicium suit la même procédure qu'au point A.2 à la différence près que l'échantillon de la matière végétale est constitué de la partie épigée de 3 plantes au stade V3 par bac choisies aléatoirement et que seule la quantification par ICP-AES a été réalisée étant donné les problèmes rencontrés au niveau de la méthode par colorimétrie.

4. Objectif 3 : Etude du profil odorant des plantes

a) *Elevage de Spodoptera exigua*

Les œufs de *S. exigua* ont été obtenus d'Entocare (Wageningen) et sont incubés à 25°C dans 55-60% d'humidité relative avec un cycle jour/nuit de 16h/8h. Les larves sont élevées sur une diète artificielle à base de germe de blé et de farine de maïs (General Purpose Lepidoptera Diet, F9772, Frontier) dans une boîte en plastique (100 à 150 larves/boîtes) tapissée de papier essuie-tout selon la méthode de l'INRA (Montpellier) (figure 12). Le substrat nutritif est renouvelé régulièrement. Lorsque les larves ont atteint le stade L4, le nombre d'individus par boîte est diminué afin d'éviter le cannibalisme et du terreau est ajouté pour permettre la pupaison. Une feuille d'aluminium avec du substrat nutritif fixé dessus est placée sur le terreau. Ce dispositif permet de conserver le terreau propre plus longtemps. Les adultes mâles et femelles sont élevés dans le même incubateur dans une cage en toile contenant la base d'une boîte de Petri avec du coton imbibé d'une solution sucrée 10% (eau de ville + sucre fin) et un tapis d'essuie-tout pour servir de support à la ponte. Les ooplaques sont retirées tous les deux jours et transférées dans de nouvelles boîtes en plastique.



Figure 12 : Photos de l'élevage de *S. exigua*. En haut : Chenilles au stade L2 ou L3. En bas à gauche : Pupes. En bas en droite : Imago.

b) Prélèvement des COV

(1) Protocole originel

Les composés volatils sont collectés sur des plantes âgées de 3 semaines (stade V3) dans une pièce de prélèvement. La plante est transférée du radeau hydroponique à un erlenmeyer rempli de la solution nutritive originale de la plante. De l'ouate est ajoutée au niveau du goulot pour bien fixer la plante et empêcher dans une moindre mesure l'émanation d'odeur de la solution nutritive. Le même système de dôme-guillotine décrit au point A.2.b est utilisé pour le maïs mais étant donné la taille supérieure de ces plantes, la guillotine a été surélevée à l'aide de statifs. Le dôme en verre utilisé est plus fin et plus allongé (10 cm x 35 cm). Le prélèvement s'effectue donc sur la moitié supérieure de la partie aérienne de la plante (figure 13). Les taux de prélèvement testés sont : 800/700 et 300/200 ml/min.

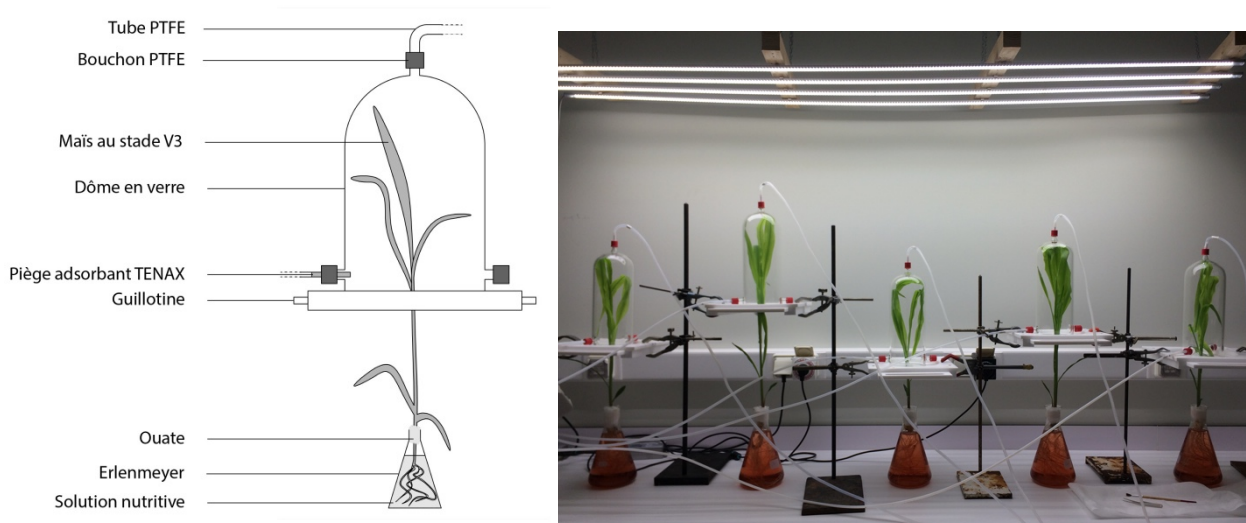


Figure 13 : Dispositif de prélèvement d'odeurs sur le maïs en dynamique. A gauche : Schéma du dispositif. A droite : Un prélèvement est en cours sur deux plantes et le blanc associé.

Pour la modalité infestée, 2 larves de *S. exigua* au stade L2 ou L3 sont déposées sur la plante dans le volume de contrôle. Chaque chenille n'est utilisée qu'une fois. Nous pouvons réaliser 5 prélèvements simultanément dans nos installations. Pour une série de prélèvements, il y a au moins à chaque fois une plante témoin (non infestée) parmi les autres. Les collections sont réalisées 1, 24 et 48h après infestation. Entre les prélèvements, un push de 800ml/min est maintenu 24h/24 pour ne pas asphyxier la plante. Deux périodes de prélèvements ont été testées : 3 et 2h. Après les 48h d'expérimentation, le matériel végétal compris dans le volume de contrôle a été prélevé, mis à l'étuve à 60° pendant 2 jours puis pesé.

Le reste du protocole est identique au point II.A.4.b hormis le programme de température pour la désorption dans le GC : après injection, la température de la colonne est maintenue à 40°C pendant 4 minutes, augmentée à 180 °C à un taux de 4°C/min puis augmentée à 250°C à un taux de 25°C/min. Enfin, elle est augmentée à 300°C à un taux de 50°C/min et maintenue à 300°C pendant 5 min. En outre, une injection de 86 ng d'un standard interne de butylbenzène a été réalisée pour chaque prélèvement.

(2) Optimisation de la méthode

Selon les premiers prélèvements, un push/pull de 300/200 ml/min et un temps de prélèvement de 2h au lieu de 3h permet de récolter de plus grandes quantités de COV. Dans les prélèvements suivants, nous avons voulu évaluer l'effet d'une augmentation du nombre de bioagresseurs sur le profil odorant en ajoutant 3 chenilles de plus car d'une part les dégâts observés sur les plantes sont encore relativement faibles et que d'autre part, ça a déjà été fait dans la littérature (Turlings et al., 1998). Parallèlement, nous avons déjà souligné l'importance de réaliser les prélèvements dans des conditions similaires à celles dans laquelle les plantes ont été cultivées. Dans cette logique, nous avons installé un humidificateur réglé sur 60% d'humidité car selon Gouinguéné & Turlings (2002), c'est le point qui permet de maximiser les émissions du maïs. Des lampes plus puissantes ont également été placées à l'aide d'un support en bois sur pied. La densité de flux de photon s'élève maintenant à 150 $\mu\text{mol}/\text{m}^2.\text{s}$. Cependant, ce support était trop bas ce qui nous a contraint à confiner une plus grande partie de la plante dans le dôme, engendrant plusieurs lésions au niveau des feuilles. Pour y remédier au prochain prélèvement, les lampes ont été pendues suffisamment haut.

Enfin, nous avons remarqué que de la condensation apparaît de manière assez conséquente dans les dômes lors des prélèvements. C'est problématique car l'eau rentre en concurrence avec la cartouche dans l'adsorption des composés. En outre, cette condensation peut aussi engendrer des conditions environnementales différentes pour la plante qui peuvent influencer ses émissions. Pour pallier à ça, le débit au niveau du push a été augmenté à 800 ml/min. Comme nous avons mis plusieurs fois en évidence qu'un pull trop élevé pouvait provoquer une désorption des composés sur le polymère, le pull n'a été augmenté que jusqu'à 400 ml/min. Les quantités obtenues dans les prélèvements seront ainsi multipliées par deux pour obtenir la quantité exacte qui a été émise par le maïs. Le protocole est maintenant optimisé. Le temps étant à notre désavantage pour la réalisation des manipulations, 4 répétitions ont été réalisées pour les modalités infestées mais nous nous sommes permis de n'en réaliser que 3 pour les modalités saines. En effet, notre question de recherche étant centrée sur les émissions induites, la modalité saine présente moins d'intérêt. Pour des raisons matérielles, aucun blanc n'a été réalisé.

(3) Traitements des données

Afin d'effectuer des analyses statistiques sur les profils d'odeur, une intégration automatique des pics de chaque chromatogramme a été réalisée (MassHunter Software, Agilent technology). La sensibilité de détection des pics a été paramétrée de sorte que les pics ayant une aire supérieure à 200 000 soient détectés. Une indication sur l'identité des composés a été obtenue par la comparaison des spectres de masse avec les spectres disponibles au sein de la librairie NIST. Seuls les composés présents dans toutes les répétitions d'une des modalités ou présentant un certain degré d'occurrence aux seins des différentes modalités ont été retenus. Leur quantité émise a été semi-quantifiée relativement à l'aire du standard interne puis rapportée à la MS de la plante. Ces composés ne sont pas identifiés car aucune injection de standard ou calcul des indices de Kovats n'ont été réalisés. Pour tenter de vérifier, dans une moindre mesure, l'identification proposée, une table des indices de rétention (IR) a été construite pour la colonne utilisée sur base des données issues de l'Institut national des normes et de la technologie (NIST). Lorsque l'IR d'un composé n'était pas logique, sa proposition d'identification a été modifiée en utilisant les propositions secondaires afin d'obtenir une suite logique d'IR. Lorsqu'aucune des propositions secondaires ne présentait un IR adéquat, le composé a été noté d'un astérisque pour souligner le fait que sa nomination est probablement fausse. Les composés étant référencés dans la littérature comme n'étant pas des composés naturels ont également été éliminés de la liste.

Les composés restants ont ensuite été assignés à une catégorie suivant la voie de biosynthèse utilisée par la plante pour leur émission. De manière synthétique, il existe plusieurs voies métaboliques sous-jacentes aux HIPVs ; la voie de la lipoxigénase menant à la synthèse des GLVs, la voie du shikimate menant à la formation des phénylpropanoïdes et benzénoïdes, le système glucosinolate-myrosinase produisant les matières volatiles contenant du soufre et de l'azote et les voies du mévalonate cytosolique (MVA) et du méthylérythritol 4-phosphate (MEP) responsables de la production des terpénoïdes (mumm et al., 2010). Pour attribuer les composés à ces différentes catégories une analyse de la structure chimique couplée aux informations issues de la littérature a été utilisée. Spécifiquement pour les terpénoïdes, un EIC (extracted-ion chromatogram) a été réalisé sur l'ion 93 pour permettre une identification rapide des terpénoïdes car ils présentent notamment un pic majoritaire à cet ion. Lorsque nous n'avons pas su identifier la voie métabolique du composé, celui-ci a été attribué à une catégorie à part nommée X. La liste des composés susceptibles de présenter un intérêt dans ce travail ainsi construite est disponible à l'annexe 1. Cette annexe présente en outre les abréviations utilisées pour alléger les représentations graphiques.

c) Analyses statistiques

Des analyses en composantes principales (ACP) ont été effectuées avec le logiciel R 3.0.2 (R Core Team, 2013) sur les données issues des prélèvements odorants pour permettre des comparaisons visuelles des différents traitements appliqués aux plants de maïs en termes de produits chimiques volatils libérés. Les moyennes des quantités émises des VOC ont également été comparées en utilisant un test t de Student lorsque les populations étaient normales (test de Shapiro) et de variances égales (test de Fisher). Lorsque la dernière condition n'était pas respectée, la correction de Welch a été appliquée. Lors les populations ne vérifiaient pas la normalité, un test non-paramétrique équivalent au test de Student a été utilisé (test de Wilcoxon).

5. Objectif 4 : Etude comportementale d'un parasitoïde

Préférant nous consacrer entièrement à la bonne réalisation de la manipulation précédente, aucune étude comportementale n'a encore été réalisée.

III. Résultats et Discussion

A. Partie 1 : Le modèle blé

1. Objectif 1 : Développement du système hydroponique

a) *Optimisation de la méthode de quantification du silicium dans la solution stock au bleu de molybdène*

Les résultats de la quantification du Si dans les deux premières solutions stock en suivant le protocole original sont disponibles à la figure 14.

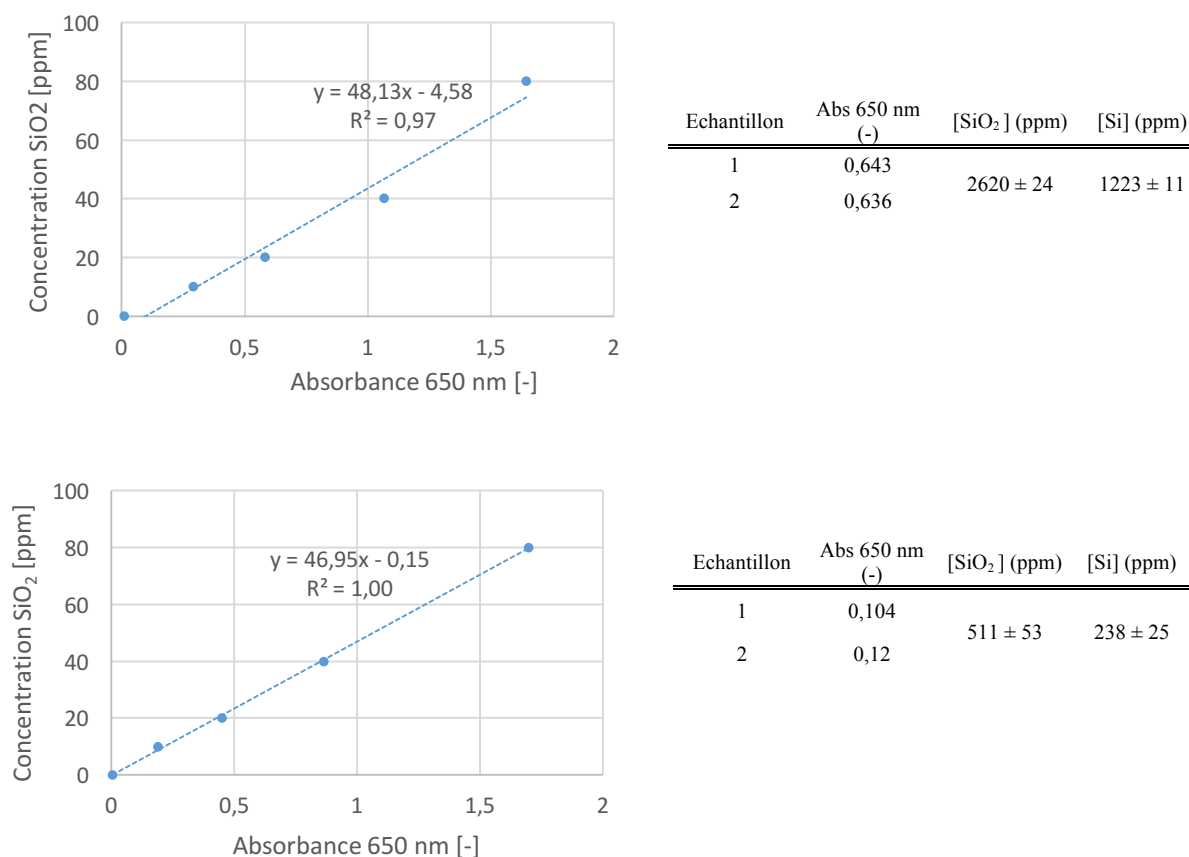


Figure 14 : Résultats de la quantification du Si par colorimétrie au bleu de molybdène de la première (haut) et de la seconde (bas) solution stock. A gauche : courbe d'étalonnage. A droite : Calcul de la concentration en Si.

La concentration en Si de la première et de la seconde solution s'élève respectivement à 1223 et 238 ppm. Selon ces résultats, la réalisation de la seconde solution n'a pas été bien effectuée car suivant le protocole (section II.A.2.b) il faut s'attendre à obtenir des concentrations s'élevant à 1200 ppm. Etant donné que la résine était neuve pour la première solution et que la même résine a été utilisée pour les deux solutions, nous avons directement remis en cause le protocole de régénération de celle-ci. Mais comme expliqué précédemment, après plusieurs tentatives d'amélioration du protocole de régénération sans succès, nous avons alors remis en cause la méthode de quantification. Pour confirmer nos doutes, nous avons passé un échantillon de la seconde solution stock à l'ICP – AES qui nous a indiqué qu'elle présente une concentration en Si de 1300 ppm. Cette mesure nous confirme que le problème se situe au niveau de la méthode de quantification et non au niveau de la réalisation de la solution. Une

hypothèse pour expliquer le résultat à priori correcte de la première quantification est que la résine, qui a tendance à colorer le milieu aqueux en orange lorsqu'elle est neuve, n'avait pas été rincée avant sa première utilisation. Etant donné que notre méthode de quantification du Si repose sur une mesure de la couleur de la solution, la coloration de cette dernière par la résine a dû interférer dans les résultats qui ont donnés par hasard les valeurs attendues.

Les résultats de la première tentative d'optimisation de la méthode sont disponibles à la figure 15. L'eau déminéralisée au protocole précédent a été remplacée par du carbonate de sodium (Na_2CO_3) 1% (voire explication section II.A.2.b).

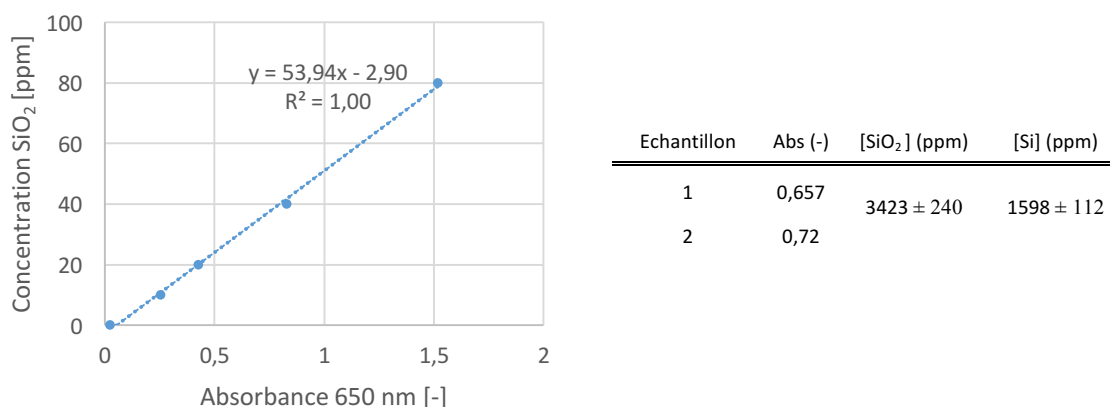


Figure 15 : Première tentative d'optimisation de la méthode de quantification par colorimétrie au bleu de molybdène. A gauche : courbe d'étalonnage. A droite : Calcul de la concentration en Si dans la solution stock.

Le résultat de cette méthode nous indique que la concentration de la solution stock s'élève à 1600 ppm, ce qui se rapproche de la valeur correcte (1300ppm) mais qui reste insatisfaisant. L'amélioration de l'estimation obtenue peut potentiellement s'expliquer par le pH. En effet, selon la littérature, la réaction au bleu de molybdène se déroule correctement entre un pH 2 et 4 (Coradin et al., 2004). Des mesures de pH nous ont confirmé que nous étions en dessous de pH 2 ($\text{pH}=1,79$) sans ajout de sel alcalin et que nous étions à un $\text{pH} = 2,82$ avec l'ajout de ce dernier.

Afin de mieux comprendre l'influence du pH sur la réaction, différentes concentrations de Na_2CO_3 ont été testées. Ces résultats sont disponibles à la figure 16.

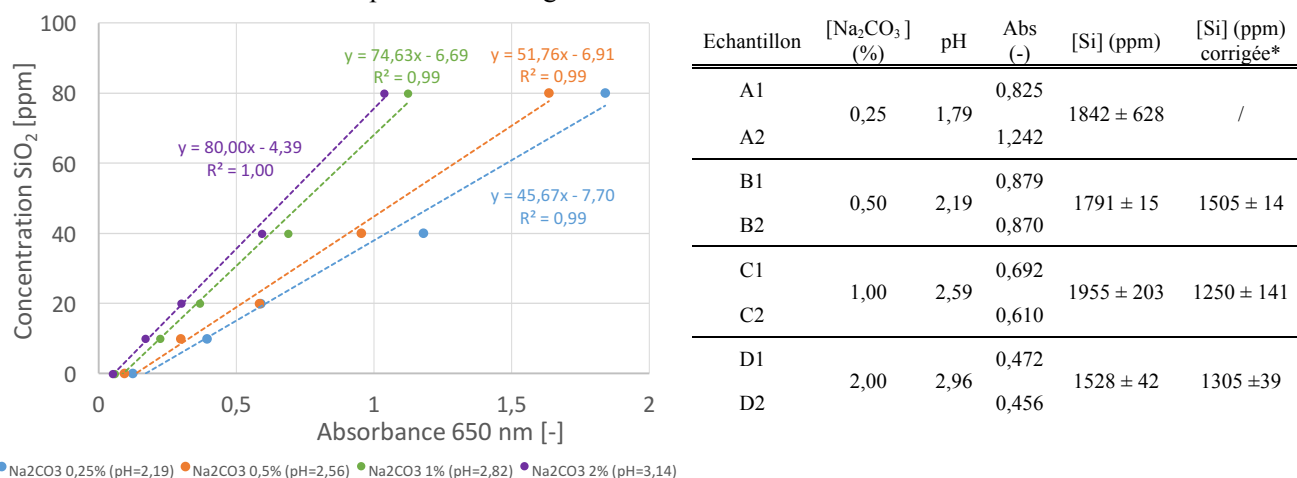
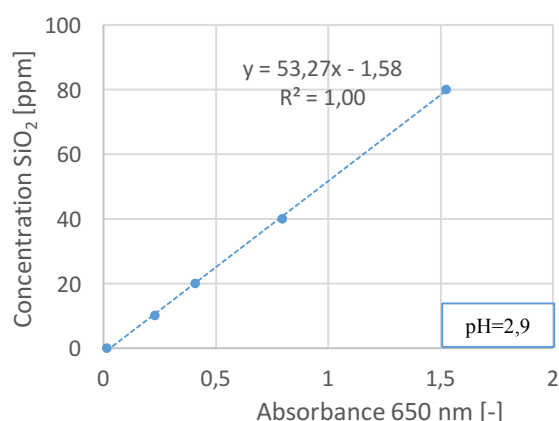


Figure 16 : Etude de l'influence du pH sur la quantification par colorimétrie au bleu de molybdène. A gauche : Courbes d'étalonnage pour les différents pH testés. A droite : Calcul de la concentration en Si en fonction du pH. $[\text{Si}]$ (ppm) corrigée* : Concentration en Si obtenue en utilisant une des courbes d'étalonnage présentant un pH similaire à l'échantillon.

Suite à l'observation des différentes courbes d'étalonnage, nous pouvons conclure que le pH a une grande influence sur l'absorbance. Les estimations obtenues sont encore fort éloignées de la valeur exacte. D'autre part, un décalage de pH peut être constaté entre les échantillons et les courbes d'étalonnage respectives. Etant donné l'effet du pH sur l'absorbance, le moindre décalage de valeur de pH pourrait altérer la qualité de l'estimation. Suivant cette logique, une seconde estimation de la concentration (nommée [Si] (ppm) corrigée* dans le tableau) a été obtenue en utilisant la courbe d'étalonnage présentant un pH similaire à l'échantillon en question afin d'aligner les pH. L'alignement des pH améliore grandement la qualité de l'estimation pour l'échantillon C et D soulignant l'importance d'avoir des pH égaux entre les échantillons et les étalons. L'estimation obtenue avec l'ajout de Na₂CO₃ 2% est très satisfaisante, c'est la raison pour laquelle nous avons travaillé avec du Na₂CO₃ 2% pour les tests ultérieurs. Concernant la précision de la méthode, elle est fort variable d'une estimation à l'autre (cf. écart-type) et est souvent insatisfaisante. Afin de tenter de remédier à ce problème, un jeu de micropipettes récemment calibrées a été utilisé par la suite.

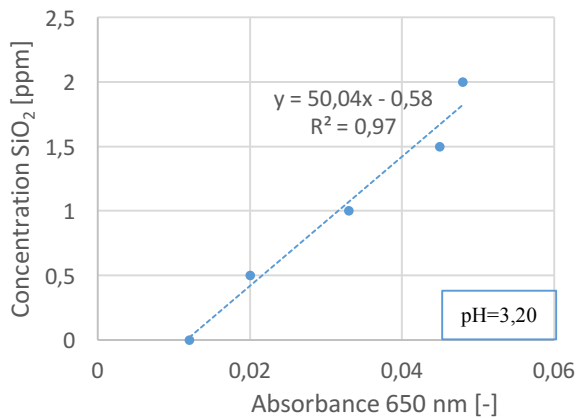
Le test suivant avait pour but d'étudier l'impact d'une égalisation parfaite du pH sur la justesse de l'estimation ainsi que l'effet du degré de dilution. Cependant, l'obtention de pH égaux entre les échantillons et les étalons via l'utilisation de solutions de Na₂CO₃ à différentes concentrations a été plus ardue que prévu et l'égalisation n'a pas pu être obtenue. Ces résultats sont disponibles à la figure 17.



dilution	Echantillon	abs (-)	[Si] (ppm)	pH
50x	A1	0,527	678 ± 84	3
	A2	0,623		
100x	B1	0,199	552 ± 185	3
	B2	0,304		
150x	C1	0,15	525 ± 108	3
	C2	0,191		
200x	D1	0,152	581 ± 39	3
	D2	0,141		
1000x	E1	0,026	-127 ± 53	3
	E2	0,023		

Figure 17 : Troisième tentative d'optimisation de la méthode de quantification par colorimétrie au bleu de molybdène. A gauche : courbe d'étalonnage. A droite : Calcul de la concentration en Si dans la solution stock.

Malgré un rapprochement des pH, les estimations obtenues sont étonnamment moins justes que celles présentées précédemment (cf. [Si] (ppm) corrigée). L'utilisation de micropipettes récemment calibrées ne semble pas améliorer la précision de la méthode suite à l'observation des écarts-types obtenus. Ceux-ci tendent toutefois à être plus petits lorsque l'on travaille à des concentrations en Si plus faibles. D'autre part, l'estimation obtenue varie d'une dilution à l'autre. Ceci souligne que la moindre imprécision dans l'exécution des dilutions peut engendrer de grosses disparités dans les résultats puisque nous travaillons avec une solution extrêmement concentrée au départ. L'estimation obtenue pour l'échantillon à 1,3 ppm (dilution 1000x) est aberrante. La droite d'étalonnage, dont l'étalon le plus faible se situe vers 10 ppm, n'est sans doute pas adaptée pour interpoler l'estimation. Etant donné que toutes les estimations sous-estiment la réelle concentration en Si, nous soupçonnons une saturation du colorimètre lorsque les concentrations en silicium sont de l'ordre du 10 ppm. Pour cette raison et également pour tenter d'améliorer la précision de la méthode, des dilutions de l'ordre des 1000x de la solution stock ont été privilégiées. D'autre part, la modification du protocole telle qu'expliquée à la section II.A.2.c nous permet à présent d'obtenir des pH parfaitement égaux entre les étalons et les échantillons. La figure 18 présente ces résultats.

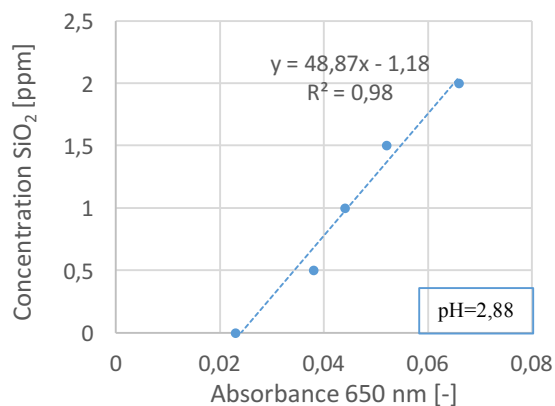


Dilution	Echantillon	Abs (-)	[Si] (ppm)	pH
1000x	A1	0,047	669 ± 120	3,20
	A2	0,035		
	A3	0,038		
	A4	0,041		
1500x	B1	0,032	740 ± 78	3,20
	B2	0,032		
	B3	0,031		
	B4	0,036		

Figure 18 : Quatrième tentative d'optimisation de la méthode de quantification par colorimétrie au bleu de molybdène. A gauche : courbe d'étalonnage. A droite : Calcul de la concentration en Si dans la solution stock.

Malgré l'égalisation parfaite des pH, l'estimation ne s'en trouve pas améliorée. L'hypothèse d'une potentielle saturation du colorimètre n'est peut-être pas fondée puisque malgré le fait que nous travaillons à des ppm plus faibles, l'estimation s'en trouve toujours sous-estimée, par presque un facteur 2. D'autre part, le fait de travailler à de faibles ppm ne permet pas non plus d'améliorer la répétabilité de la méthode au vu des ordres de grandeur des écart-types toujours similaires aux tentatives précédentes. D'un point de vue reproductibilité, l'estimation varie également en fonction de la dilution effectuée.

Au vu de l'impact du pH mis en évidence précédemment sur l'estimation, la manipulation précédente a été répétée à un pH différent. En outre, nous avons remarqué que plus la concentration du Na_2CO_3 était élevée, plus il y avait une émulsion lors de son ajout dans le tube à essai. Nous pensons que cette tendance à l'émulsion a des répercussions lors de l'aspiration des solutions par le colorimètre. En effet, des bulles se créent plus facilement dans le tube, ce qui pourrait influencer la mesure. Pour cette raison, nous avons utilisé du Na_2CO_3 0,25% pour le prochain test (figure 19).



Dilution	Echantillon	Abs (-)	[Si] (ppm)	pH
1000x	A1	0,039	322 ± 22	2,88
	A2	0,039		
	A3	0,037		
	A4	0,038		
1500x	B1	0,032	320 ± 91	2,88
	B2	0,031		
	B3	0,037		
	B4	0,034		

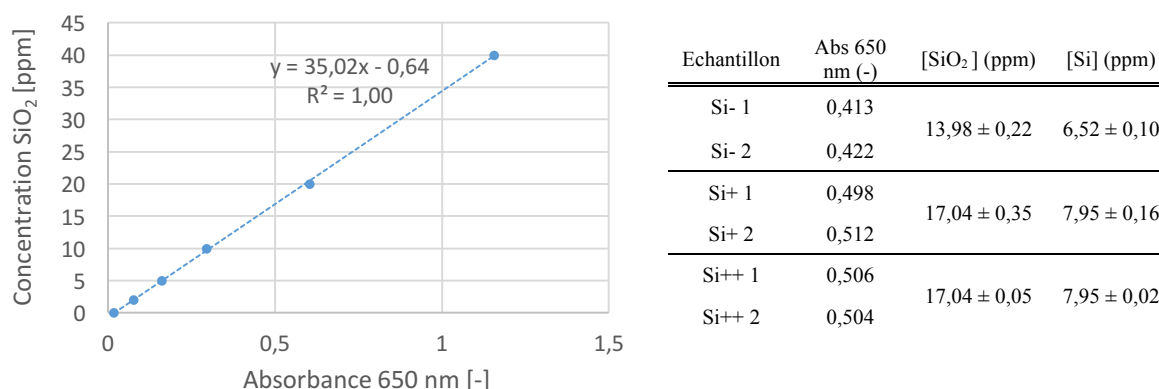
Figure 19 : Cinquième tentative d'optimisation de la méthode de quantification par colorimétrie au bleu de molybdène. A gauche : courbe d'étalonnage. A droite : Calcul de la concentration en Si dans la solution stock.

Les estimations obtenues à ce nouveau pH sont encore moins justes que les précédentes. Cependant, la reproductibilité de la méthode a été améliorée car la valeur obtenue d'une dilution à l'autre est équivalente. Les émulsions étaient sans doute responsables de la faible reproductibilité. Cependant, d'autres tests devraient être réalisés pour confirmer ce résultat.

En conclusion, aucune de ces tentatives d'optimisation n'a abouti à des résultats suffisamment satisfaisants pour qu'on puisse intégrer la méthode en routine dans ce travail. De plus amples recherches doivent être effectuées, notamment pour correctement maîtriser la réaction mise en place dans les tubes. D'autre part, étant donné le caractère préliminaire de cette étude, quantifier de manière tout à fait exacte la concentration de la solution stock en Si n'est pas forcément nécessaire. En effet, le plus important est d'assurer un gradient de concentration en silicium au niveau des bacs hydroponiques. Que dans une même modalité, la concentration soit précisément identique d'un bac à l'autre n'est pas jugé indispensable. Ainsi, nous pouvons être moins regardant quant à la précision de la méthode. Elle doit cependant toujours être optimisée pour qu'elle puisse nous permettre de vérifier l'ordre de grandeur du titrage de la solution stock.

2. Objectif 2 : Quantification du silicium contenu dans le tissu des plantes

Les résultats issus de la quantification de la teneur en silicium dans les plantes de blé sont représentés à la figure 20.



Echantillon	MS [g]	Cendre [g]	Cendre/creuset [g]	Si [g] (contenu dans 100ml de HNO ₃)	Si [g] dans la totalité des cendres	Si/MS [%]
blé Si-	0,34	0,066	0,025	6,52E-04	1,72E-03	0,51
blé Si+	0,42	0,081	0,025	7,95E-04	2,58E-03	0,61
blé Si++	0,41	0,066	0,025	7,95E-04	2,10E-03	0,51

Figure 20 : Résultats de quantification de la teneur en silicium de la partie épigée du blé par fusion alcaline suivie d'une quantification par colorimétrie au bleu de molybdène.

Comme précisé dans la section II.A.3, les résultats obtenus ici doivent être interprétés avec prudence suite aux constats réalisés sur la méthode de quantification. La modalité Si+ présente une teneur en Si plus élevée que les deux autres. Cependant, nous ne pouvons juger de la significativité de cette différence étant donné que nous n'avons qu'une seule répétition. Selon la littérature, le contenu en silicium dans la partie aérienne du blé s'élève à 2,46% de sa MS (Guntzer et al., 2012). Nous obtenons des valeurs 5 fois plus faibles, néanmoins il est difficile de dire si c'est à cause de la méthode analytique ou du fait que les quantifications de la teneur en Si dans la littérature sont essentiellement réalisées sur la paille de blé et non sur des plantes à un stade jeune (ex : Saijonkari-Pahkala, 2008 ; Reay & Bennett, 1987).

A noter que pour tenter de valider la méthode colorimétrique autrement qu'avec une mesure par ICP-AES, nous pourrions quantifier le Si contenu dans un échantillon de *Phalaris arundinaceae* L. (energy grass) qui est une plante dont la teneur en si est bien connue.

3. Objectif 3 : Etude du profil odorant des plantes

Cette section est consacrée au développement d'un dispositif de collecte de COV sur le blé conservé en hydroponie et aux raisons qui nous ont amenés à changer de modèle biologique. Il est important de préciser que la dénomination des composés cités ci-dessous se base uniquement sur l'analyse du spectre de masse. Il ne s'agit donc en aucun cas d'identification au sens strict mais de tentative d'identification. La figure 21 représente les chromatogrammes du blanc du premier dispositif de prélèvement avec un pot en plastique et du second lorsque ce dernier a été remplacé par un pot en verre.

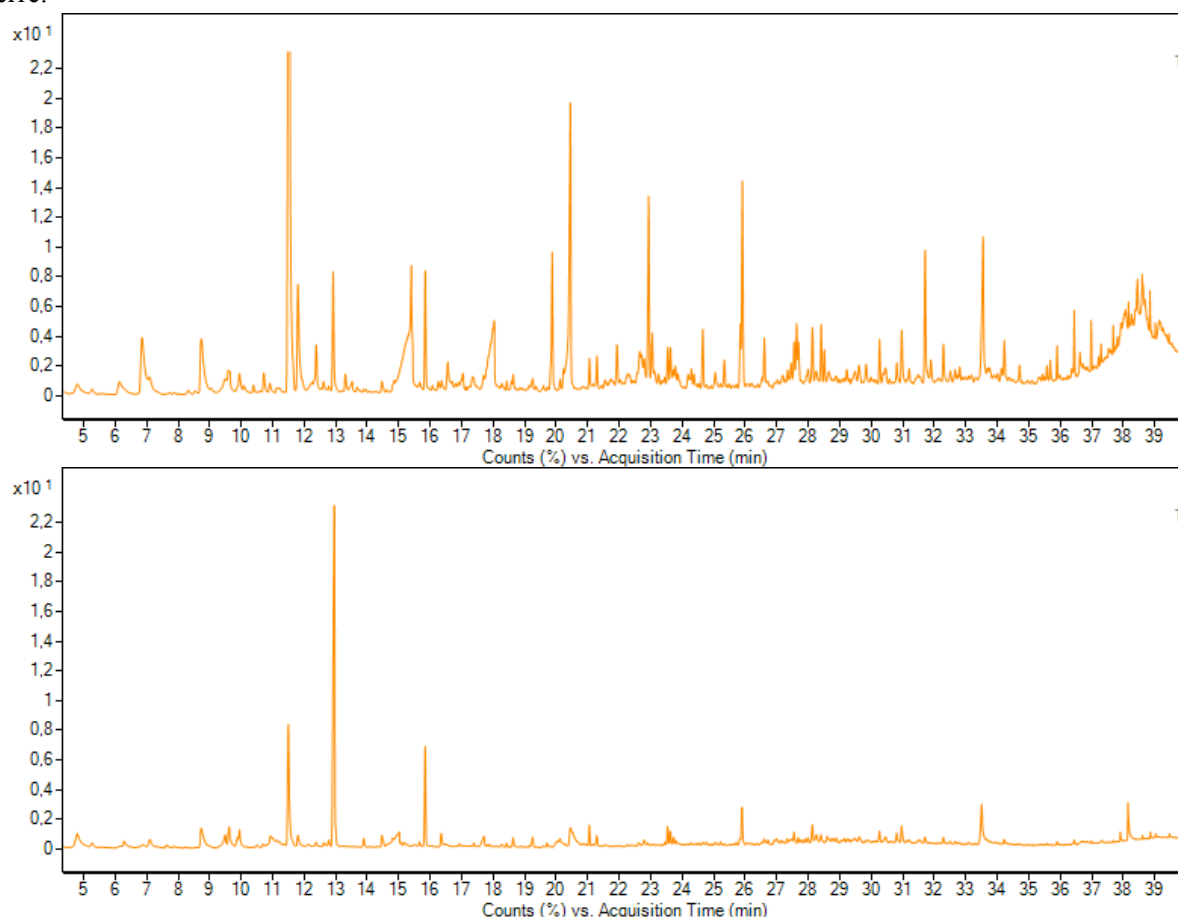


Figure 21 : Comparaison des témoins des dispositifs de prélèvement avec un pot en plastique (en haut) avec celui avec un pot en verre (en bas).

Le pot en plastique était source de nombreuses pollutions et sa substitution a permis de retirer de nombreux composés de type phthalate. La figure 22 représente les résultats d'un prélèvement d'odeurs sur le blé. Pour rappel, ce dernier s'est réalisé sur une période de 24h dans le dispositif tel que schématisé à la section II.A.4.b.

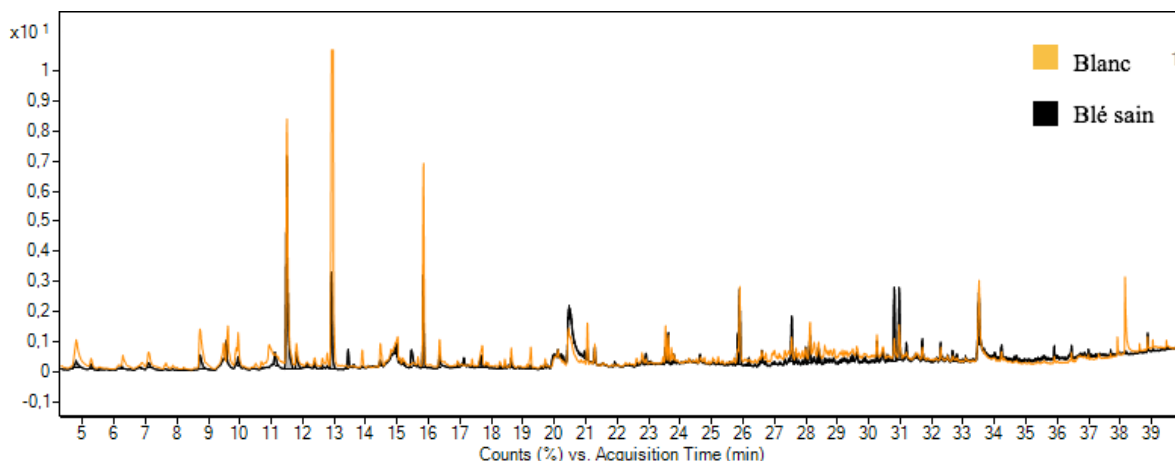


Figure 22 : Résultats du premier prélèvement d'odeur sur le blé en dynamique avec le dispositif cloche-guillotine-base en verre. Temps de prélèvement : 24H.

Nous nous sommes fixé un ratio de 3 pour la limite de détection : Pour qu'un pic puisse être distingué du blanc, sa surface doit être au moins trois fois plus importante que celle du pic présent dans ce dernier. Comparé au blanc (ensemble du dispositif sans la plante) un seul composé volatil supplémentaire est retrouvé dans le prélèvement sur le blé, le (3E,5Z)-3,5-undecadien-1-yne (temps de rétention (RT) : 13,4 min). Cependant, son identification reste incertaine car ce composé n'a jamais été retrouvé dans les études précédemment publiées sur les composés organiques volatils du blé (cf. annexe 2) et le produit pur n'a pas pu être injecté.

Pour tenter d'améliorer la méthode de prélèvement, un second prélèvement avec le même dispositif mais sur une période d'1h cette fois a été réalisé. En effet, nous soupçonnons qu'une aspiration de 24h sur la cartouche pourrait désorber en partie les composés volatils du polymère ce qui expliquerait leur absence dans le chromatogramme. La figure 23 représente ces résultats.

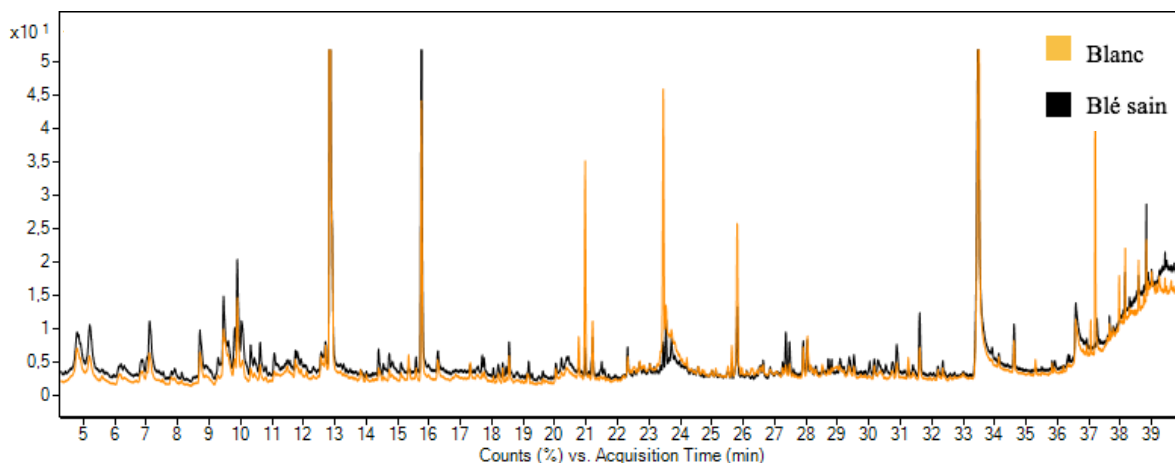


Figure 23 : Résultats du second prélèvement d'odeur sur le blé en dynamique avec le dispositif cloche-guillotine-base en verre. Temps de prélèvement : 1H.

Quantitativement, nous retrouvons plus de composés volatils tant pour le blanc que pour la plante comparativement aux prélèvements sur 24h. Un prélèvement plus court tend donc à optimiser la méthode. Cependant, le même constat peut être fait concernant les prélèvements sur plante : les quantités prélevées ne sont pas suffisantes pour que les composés puissent être considérés comme issu du blé. Une seconde tentative de prélèvement (figure 24) a été mise en place en inversant les connexions des pompes push et pull, sous l'hypothèse que l'installation du débit de succion au sommet du dôme permettra peut-être de collecter moins de contaminants. Toujours afin de réduire la

quantité de composés présents dans notre blanc, la solution nutritive a été remplacée par de l'eau, car la première pourrait être une source de contaminations. De l'eau de ville à température ambiante a été privilégiée pour éviter un choc osmotique ou thermique à la plante.

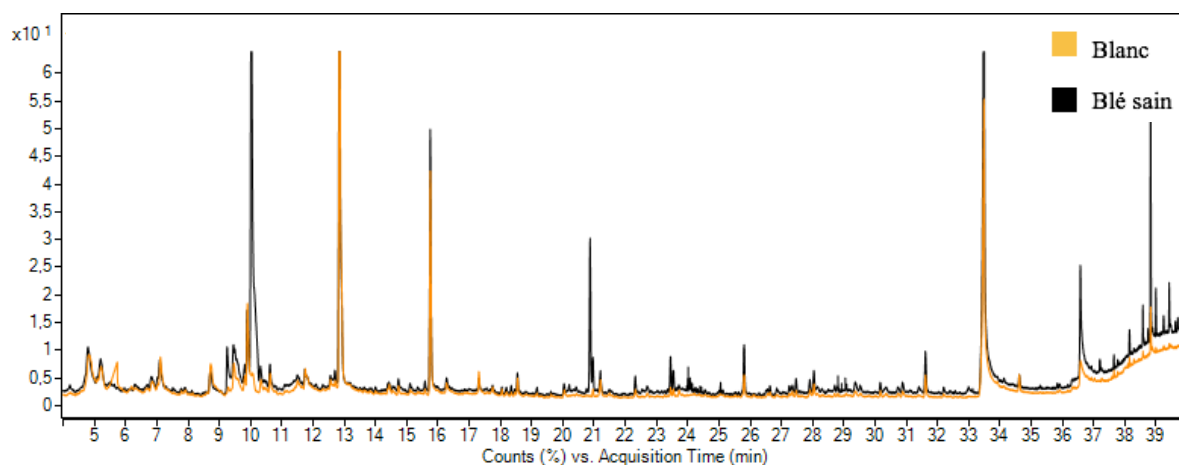
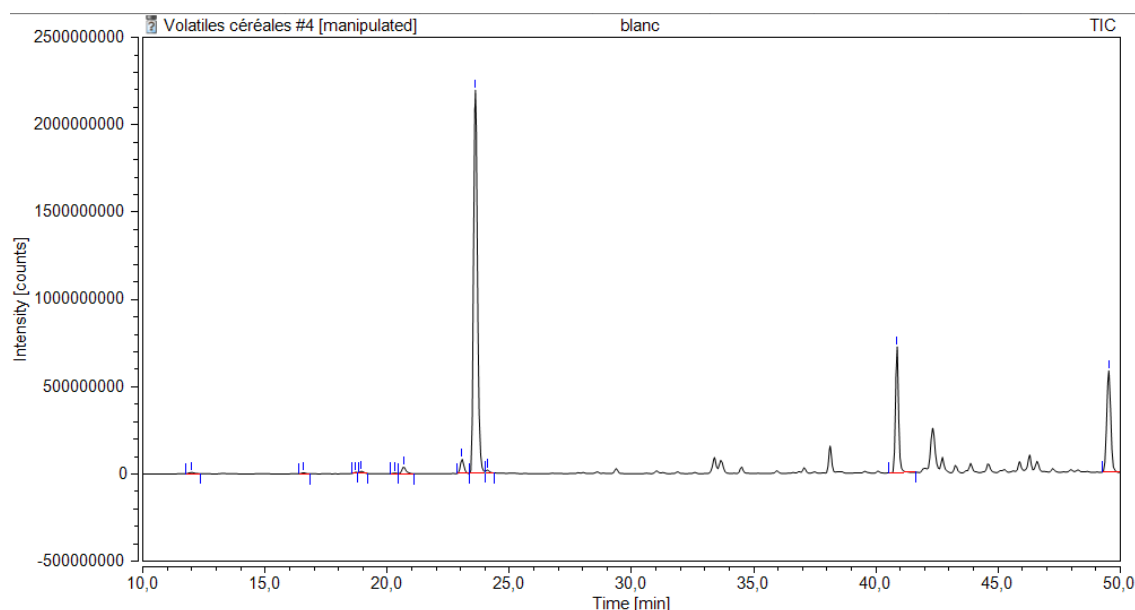


Figure 24 : Chromatogramme du troisième prélèvement d'odeur sur le blé en dynamique avec le dispositif cloche-guillotine-base en verre avec le push/pull inversé et la solution nutritive remplacée par de l'eau de ville. Temps de prélèvement : 1H.

La substitution de la solution nutritive par de l'eau de ville a permis de retirer quelques contaminations, potentiellement identifiées comme étant du tétradécane (20,963 min), du pentadécane (23,451 min) et de l'hexadécane (25,802 min) (cf. figure 24). D'autres part, le (Z)-3-hexenyl acetate (10,0 min), l'ethyl decanoate (RT : 20,8 min) et le pentadécane (RT : 23,4 min) sont mis en évidence. Parmi ces trois composés, seul le (Z)-3-hexenyl acetate est cité comme étant émis par le blé dans la littérature (cf. annexe 2).

Parallèlement, un prélèvement en micro-extraction sur phase solide (SPME) a été réalisé avec le même dispositif pour tenter également de diminuer la présence de contaminants et pour comparer les résultats obtenus avec la méthode par extraction dynamique. Ces résultats sont disponibles à la figure 25.



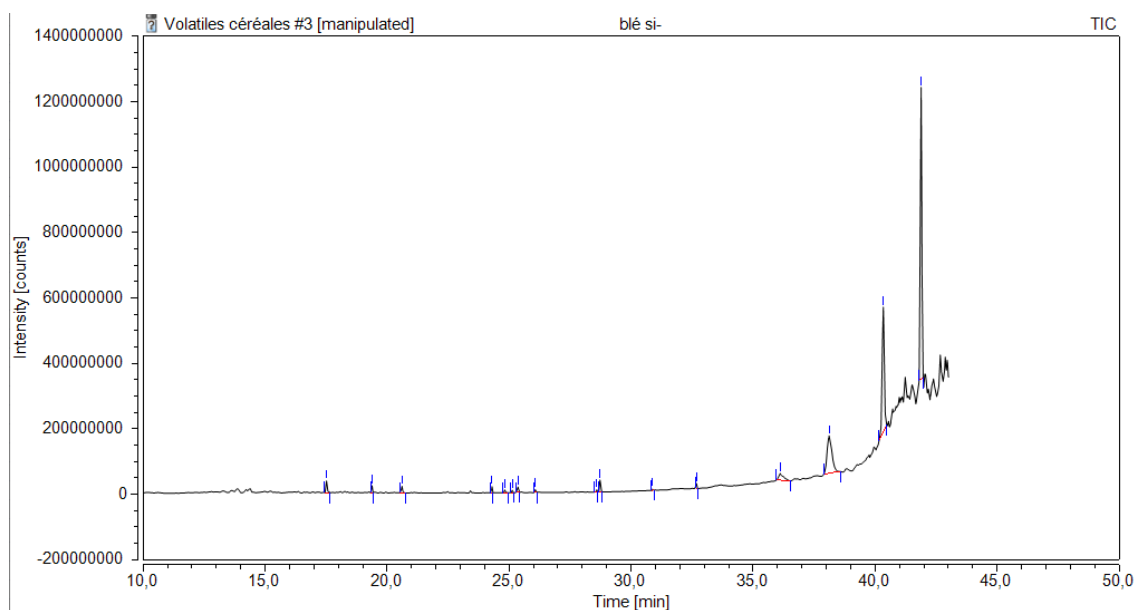


Figure 25 : Chromatogramme d'un prélèvement d'odeur sur le blé en statique avec le dispositif cloche-guillotine-base en verre et la solution nutritive remplacée par de l'eau de ville. Haut : blanc. Bas : blé sain. Temps de prélèvement : 1H.

Le prélèvement par SPME a permis de réduire considérablement la présence de contaminants. Deux composés répertoriés comme étant émis constitutivement par le blé ont pu être mis en évidence : le nonanal (17,519 min) et le décanal (20,611 min). Cependant, les quantités prélevées sont encore très faibles et se confondent facilement avec le bruit. D'autre part, ce dispositif n'a pas permis de détecter l'émission du (Z)-3-hexenyl acetate comme dans le dispositif précédent.

Dans la logique d'augmenter la quantité de composés volatils et dans une optique de prospection des composés à prélever, un autre dispositif a été testé en SPME sur une feuille broyée (schéma section II.A.4.b). Ces résultats sont disponibles à la figure 26.

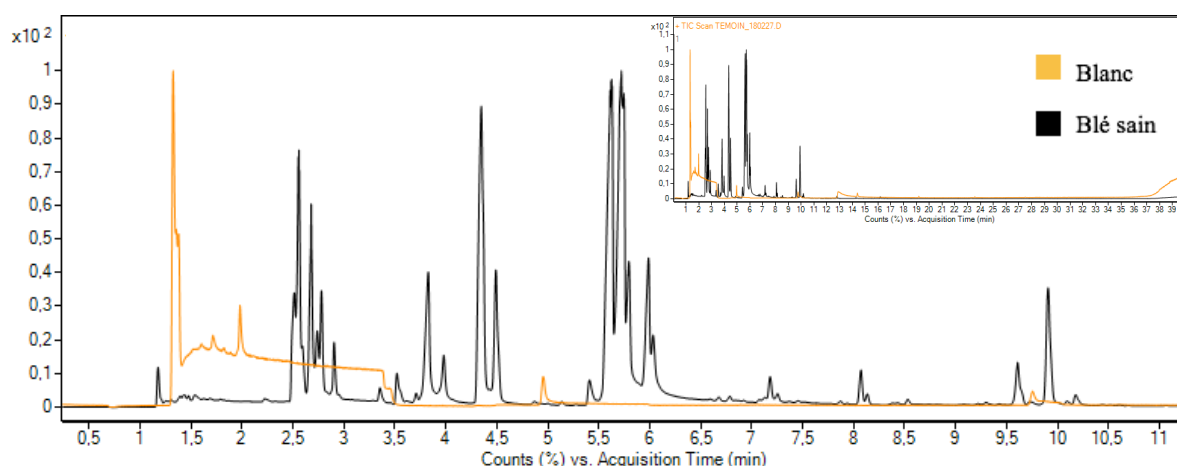


Figure 26 : Chromatogramme d'un prélèvement d'odeur sur une feuille de blé broyée en statique. Temps de prélèvement : 1H.

Le broyage a permis de libérer des quantités importantes d'une large gamme de composés très volatils, sortant de la colonne pour la plupart avant la 10ème minute. Après ce temps, plus aucun composé n'est présent à l'inverse des autres prélèvements. La table suivante reprend les composés majoritairement présents (table 7) :

Tableau 7 : Tentative d'identification des composés majoritairement présents dans le prélèvement sur feuille broyée en SPME.

Nom	Formule brut	Score	RT
1-Penten-3-ol	C5H10O	92.79	2.511
1-Penten-3-one	C5H8O	94.86	2.558
2-Pentenal, (E)-	C5H8O	96.14	3.519
2-Penten-1-ol, (Z)-	C5H10O	97.47	3.826
3-Hexenal	C6H10O	95.25	4.346
2-Hexenal	C6H10O	98.22	5.611
3-Hexen-1-ol, (Z)-	C6H12O	92.53	5.721
trans-2-Hexenol	C6H12O	98.04	5.987
2-Penten-1-ol, acetate, (Z)-	C7H12O2	91.28	7.181
3-Ethyl-1,5-octadiene	C10H18	96.45	8.072
3-Ethyl-1,5-octadiene	C10H18	93.41	9.608
4-Hexen-1-ol, acetate	C8H14O2	97.59	9.908

Selon la littérature, la majorité de ces composés sont des green leaf volatils, classiquement émis par une plante endommagée (Mumm & Dicke, 2010).

Toujours pour tenter d'augmenter la quantité des composés à prélever, le même dispositif cloche-guillotine a été utilisé mais la plante y a été installée 24h avant le prélèvement d'1h comme expliqué à la section II.A.4.b. Les résultats de cette opération sont disponibles à la figure 27.

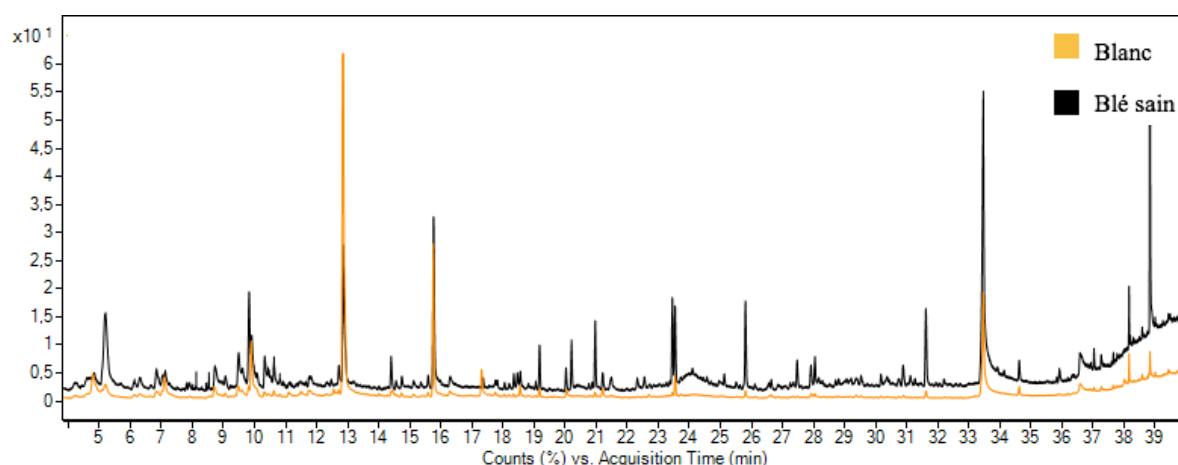


Figure 27 : Chromatogramme du quatrième prélèvement d'odeur sur le blé en dynamique 24h après que la plante ait été installée dans le dispositif cloche-guillotine-base en verre avec la position des push/pull inversée et la solution nutritive remplacée par de l'eau de ville. Temps de prélèvement : 1H.

Comparativement au prélèvement en dynamique précédent (figure 24), des quantités légèrement plus importantes sont retrouvées dans ce chromatogramme. L'installation de la plante dans le dôme en verre 24h avant le prélèvement a bien permis de capter les composés émis pendant cette période. Les principaux composés dépassant le seuil de détections, pour lesquels une proposition d'identification a été donnée et qui ne sont pas issus de la colonne sont ; 4-cyanocyclohexene (RT : 10,3), 3-methyltridecane (RT : 20.2), tetradecane (RT : 20.968), pentadecane (RT : 23.451), hexadecane (RT : 25.805) et 2-butyloctan-1-ol (RT : 28,0 min). Ces composés n'ont à ce jour pas été identifiés parmi les composés volatils du blé dans la littérature cible. Le (Z)-3-hexenyl acetate que nous avons pu détecter auparavant (figure 24, RT : 10 min) n'est pas décelé ici malgré que la quantité moyenne des composés prélevés ait augmenté.

Il semble que la variété de blé choisie n'émet pas suffisamment de composés volatils que pour pouvoir être détectés par notre méthode. Deux hypothèses se présentent : soit la variété utilisée émet très peu d'odeurs, soit notre dispositif n'est toujours pas opérationnel. Des dernières tentatives de prélèvement ont été menées afin de vérifier cette dernière hypothèse.

Ces dernières tentatives de prélèvement se sont faites sur des plantes infestées car selon la littérature, une plante émet plus d'odeurs tant quantitativement que qualitativement lorsqu'elle subit un stress (ex : Mumm & Dicke, 2010). D'autre part, aucune attention particulière n'a été portée sur les conditions de la chambre de prélèvement jusque-là. Dans la littérature, ces conditions sont similaires aux conditions de culture (ex : Giorgi et al., 2012; Schmelz et al., 2003), ce qui a été respecté pour le prochain prélèvement (voire section II.A.4.b).

Enfin, afin de tester notre méthode, un autre type de dôme a été testé (photo section II.A.4.b). A noter que la solution nutritive n'a pas été remplacée par de l'eau de ville pour ces prélèvements car pour le peu de contaminations qu'elle permettait de retirer, elle pourrait provoquer toute une série de stress au niveau de la plante (stress nutritif, osmotique, ...) étant donné qu'elle reste ici trois jours dans le dispositif. Les résultats issus de ces prélèvements sont disponibles aux figures 28, 29 et 30.

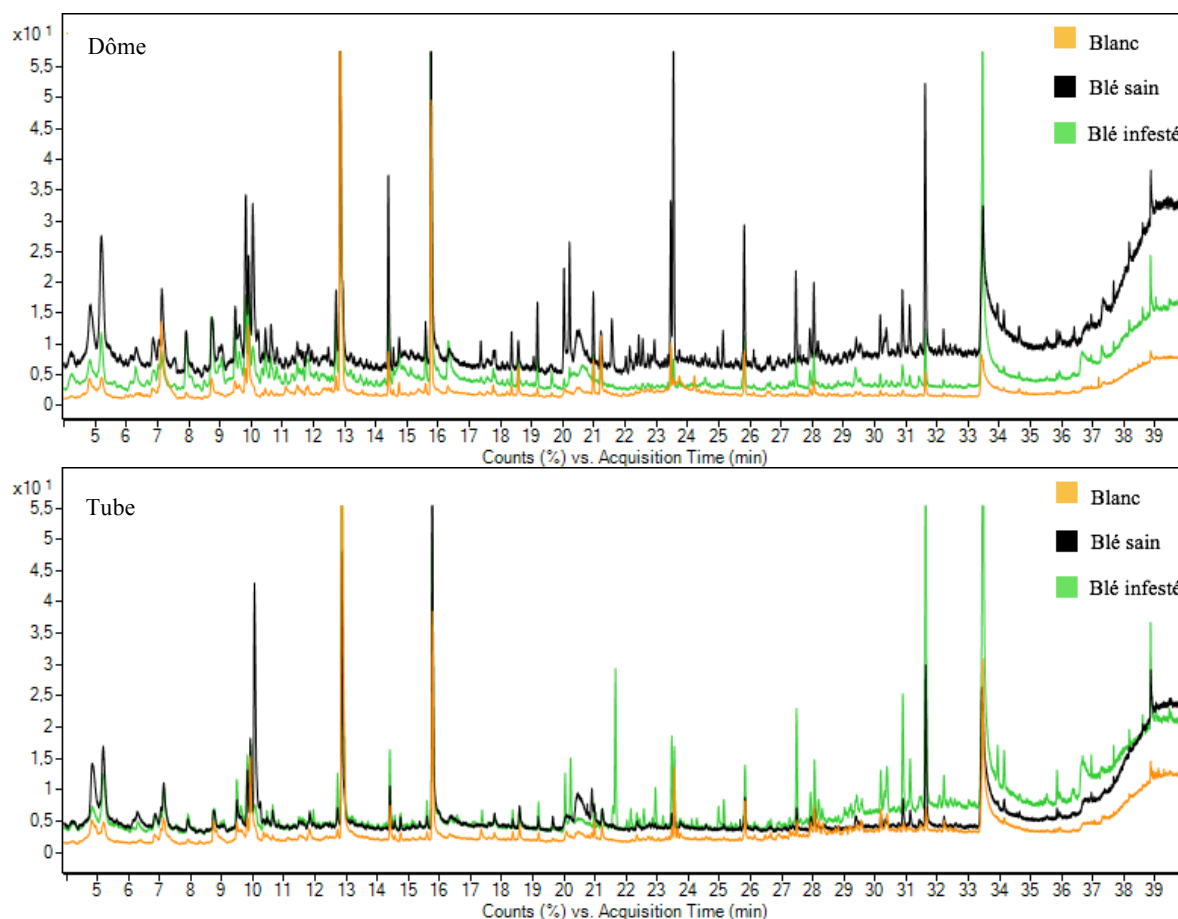


Figure 28 : Chromatogramme du prélèvement d'odeur sur le blé en dynamique 24h après l'infestation par *Rhopalosiphum padi* dans le dispositif cloche-guillotine (en haut) et dans le dispositif tube-guillotine (en bas). Temps de prélèvement : 1H.

Comparativement au prélèvement précédent (figure 27), de plus grandes quantités de composés volatils de la plante saine sont perçues dans le prélèvement avec le dôme en verre. Le protocole de ces deux prélèvements étant identiques hormis les conditions de la chambre de prélèvement, l'augmentation de la température et/ou de l'intensité lumineuse est peut-être à l'origine de cette

observation. Le même constat ne peut cependant pas être fait pour le prélèvement sur plante saine ayant eu lieu dans le tube en verre, ce qui est à priori étonnant puisque ces volumes sont plus petits que les dômes. Une explication potentielle est qu'il y avait plus de condensation qui s'était formée dans ceux-ci, capturant ainsi une plus grande partie des composés émis. Les principaux composés retrouvés dans les prélèvements sur plante saine sont trois composés non identifiés (NI) (RT : 7,9 ; 10,0 min et 14,4), le 2,3,5,8-tetraméthyldecane (RT :20,0), le 3-méthyl-tridecane (RT :20,2), le pentadecane (RT :23,5), l'hexadecane (RT :25,8), un NI (RT :27,4), le 2-butyl-1-octanol (RT :28,0), deux NI (RT :30,4 et 30,9min) dans le dôme et le (Z)-3-hexenyl acetate (RT :10,0 min) dans le tube. Les composés identifiés issus du dôme ne présentent pas beaucoup d'intérêts. Ainsi, l'hypothèse de la contamination serait plus plausible pour expliquer les plus grandes quantités retrouvées dans ce prélèvement plutôt qu'un effet des conditions de la pièce.

L'induction de composés suite à l'infestation par *R. padi* semble avoir été plus facile à observer chez la plante placée dans le tube. Plusieurs sources de variation peuvent être citées pour expliquer cette disparité dans les réponses ; l'intensité d'attaque des pucerons, la réponse physiologique variable d'une plante à l'autre, le volume de prélèvement utilisé sans oublier le degré de contamination du dispositif. Les composés identifiés supplémentaires des chromatogrammes sur plantes saines sont le 3,3a,4,5,6,6a-hexahydro-3a,4,4-triméthyl-3,5 méthanocyclopentapyrazole (RT :7,9 min) et le benzaldéhyde (RT :8,7 min) pour le prélèvement sous dôme et le 6-méthylheptyl vinyl ether (RT :12,7 min), le 2,3,5,8-tetraméthyl-decane (RT :20,0), le dodecyl propan-2-yl sulfite (RT :20,2 min), le 2-ethenyl-1,3,3-triméthyl- cyclohexene (RT :21,7 min), l'aciphylène (RT :22,9 min) et le 2-Méthyltetracosane (RT :30,4 min) pour le prélèvement sous tube. Le benzaldéhyde est un constituant commun des plantes (Niemeyer, 1998) et l'aciphylène est un sesquiterpène (Srikrishna & Pardeshi, 2010) mais aucun lien avec les émissions du blé n'a été fait dans la littérature pour ce dernier.

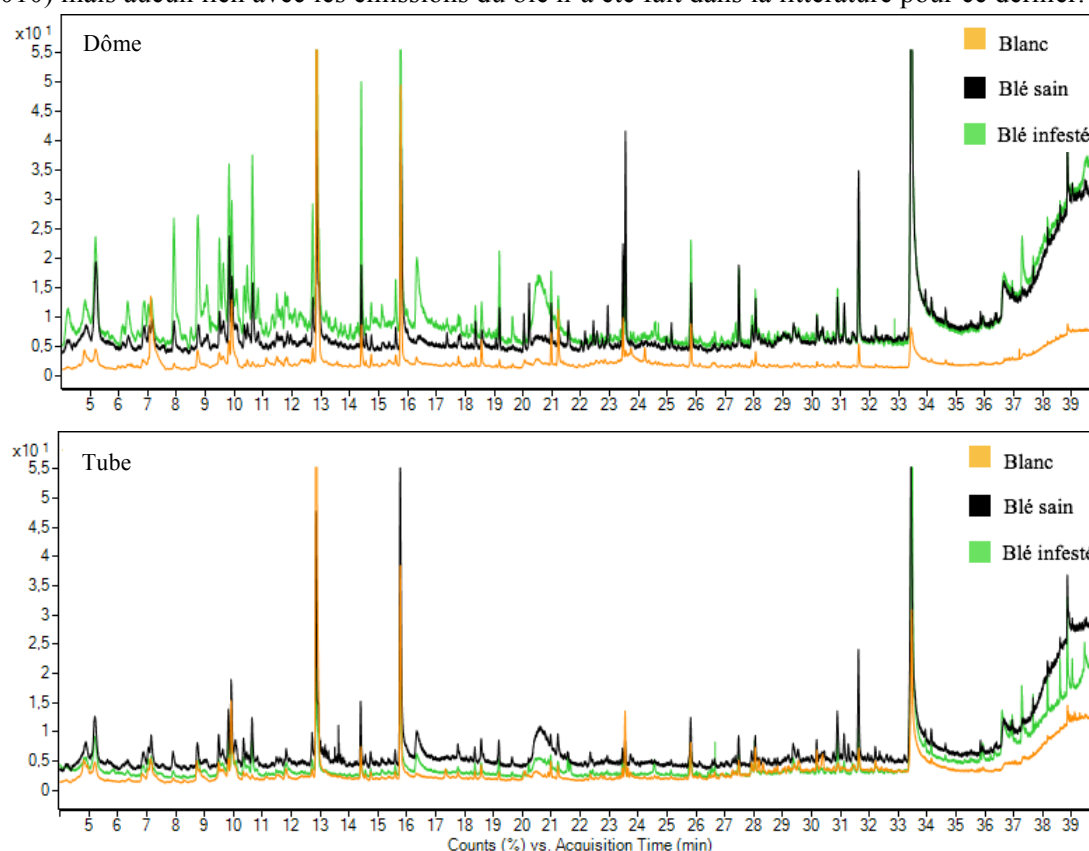


Figure 29 : Chromatogramme du prélèvement d'odeur sur le blé en dynamique 48h après l'infestation par *Rhopalosiphum padi* dans le dispositif cloche-guillotine (en haut) et dans le dispositif tube-guillotine (en bas). Temps de prélèvement : 1H.

Les chromatogrammes des plantes saines après 48h dans le dispositif sont similaires aux précédents à la différence près qu'un pic de d-limonène a été détecté (RT :10,6 min) dans les deux dispositifs. Ce composé est un monoterpène qui peut être émis constitutivement par certaines variétés (Hartikainen et al., 2012) mais dont l'émission est augmentée suite à un stress biotique ou abiotique (Opris et al., 2013 ; Copaciu et al., 2013). Comme ces plantes sont confinées dans notre dispositif depuis deux jours, peut-être doivent elles faire face à certains stress (faible renouvellement de l'air, ...) qui induiraient la synthèse de ce composé puisqu'il n'a jamais été mis en évidence auparavant.

Pour ce qui est du prélèvement sur la plante infestée dans le dôme, les composés identifiés et supplémentaires par rapport aux chromatogrammes après 24h d'infestation sont l'alpha-pinène (RT :7,9 min) et le d-limonène (RT :10,6 min). L'infestation a clairement permis d'induire l'émission du premier composé et d'augmenter celle du second. L'alpha-pinène est également un monoterpène émis par le blé (Hartikainen et al., 2012, Opris et al., 2013 ; Copaciu et al., 2013). Concernant la plante infestée dans le tube, seul le d-limonène est supplémentaire aux chromatogrammes précédents mais son émission n'a pas clairement été accentuée par l'infestation.

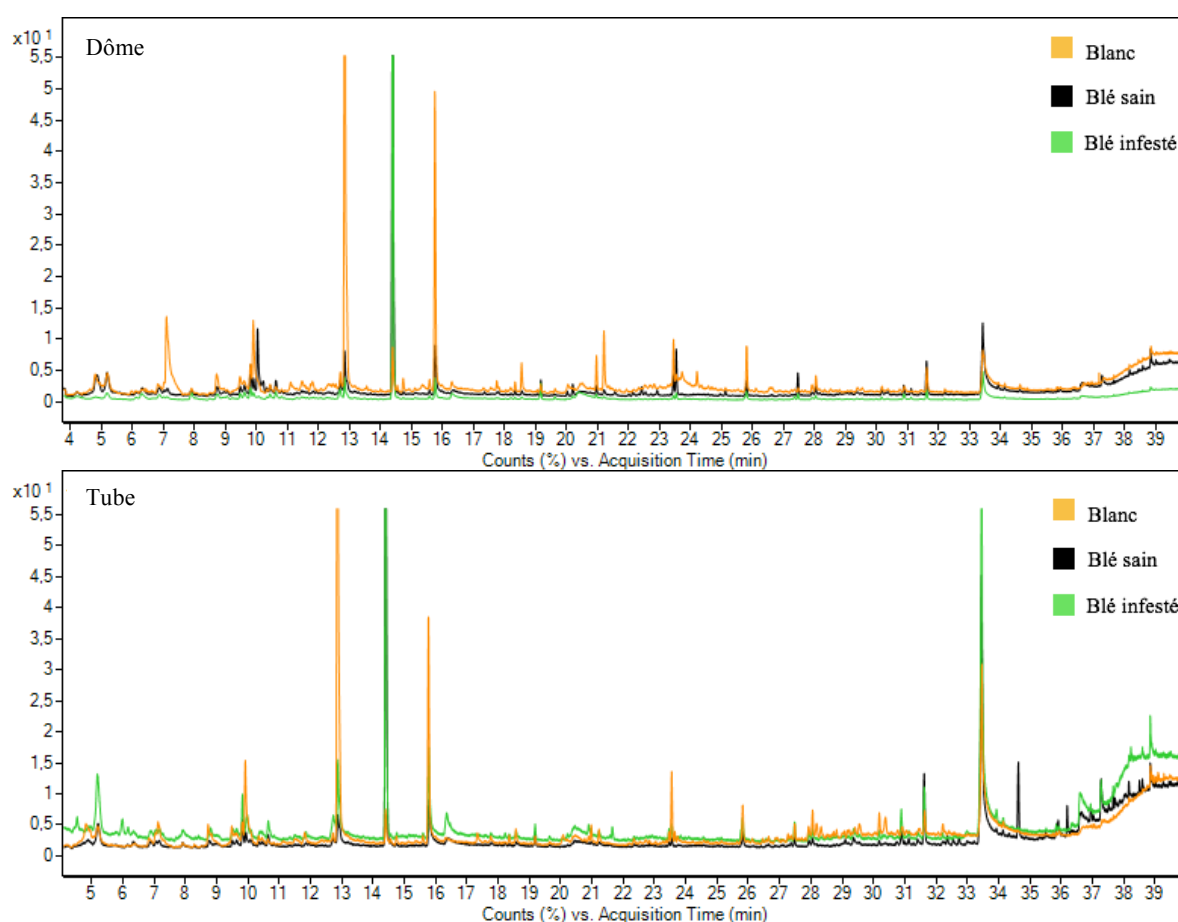


Figure 30: Chromatogramme du prélèvement d'odeur sur le blé en dynamique 67h après l'infestation par *Rhopalosiphum padi* dans le dispositif cloche-guillotine (en haut) et dans le dispositif tube-guillotine (en bas). Temps de prélèvement : 1H.

Après 67 heures dans le dispositif, les plantes ont à nouveau émis très peu de composés de sorte qu'un seul composé identifié sur les 4 chromatogrammes et dépassant le seuil de détection peut être cité ; le (Z)-3-hexenyl acetate (RT :10,0 min) pour le prélèvement sur la plante saine sous cloche.

De manière synthétique, nous avons pu au cours de ces différentes tentatives détecter cinq composés d'intérêts souvent cités dans la littérature comme étant des composés odorants émis par le blé

(cf.annexe 2) ; le nonanal, le décanal, le (Z)-3-hexenyl acetate, l'alpha-pinène et le d-limonène. Cependant, au maximum trois de ces composés ont pu être mis en évidence simultanément au cours d'une de ces tentatives. Ce nombre est faible en comparaison avec la littérature sur le même sujet qui répertorie souvent une dizaine de composés par article. Pour démordre définitivement de l'hypothèse d'une méthode non fonctionnelle, un dernier prélèvement a été effectué sur un plant de tomate, connu pour son émission odorante importante, dans le même dispositif (figure 31).

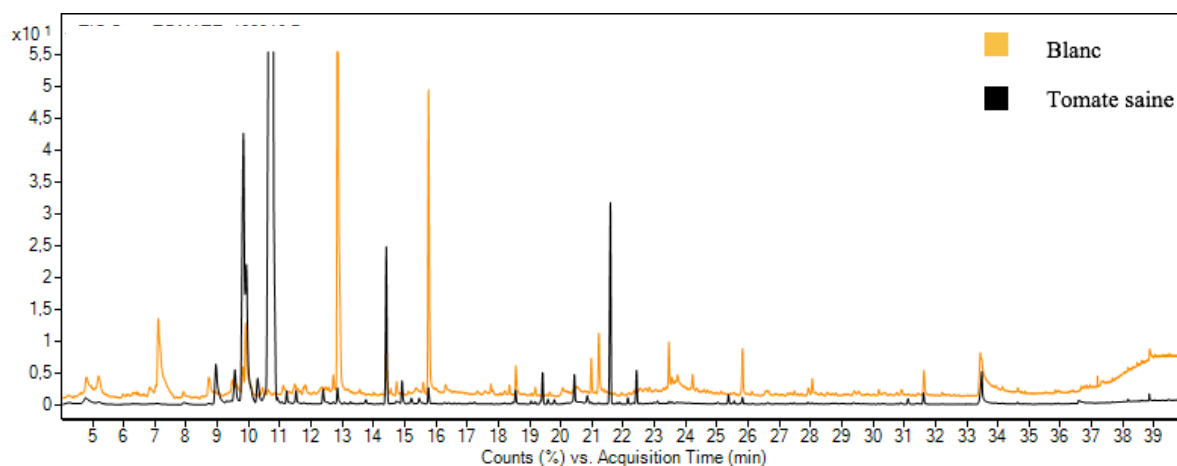


Figure 31 : Chromatogramme du prélèvement d'odeur sur un plant de tomate en dynamique dans le dispositif cloche-guillotine. Temps de prélèvement : 1H.

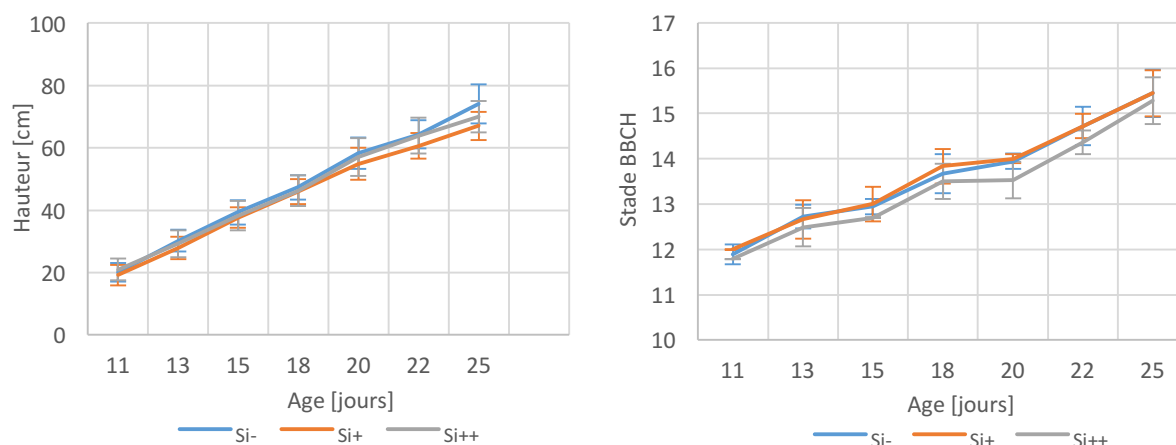
Le prélèvement réalisé sur la tomate a permis de mettre en évidence une large série de composés d'intérêts tels que le beta-myrcène (RT :9,0 min), le .gamma.-terpinene (RT :9,9 min), le .beta.-phellandrene (RT :10,8 min), le caryophyllene (RT : 21,6 min), l'humulene (RT : 22,4 min).

Ce dernier prélèvement prouve que le dispositif utilisé est opérationnel et nous pousse à conclure que *T. aestivum* var. *anapolis* n'est pas une plante adéquate pour notre étude. En effet, l'émission volatile d'une espèce végétale peut fortement varier d'une variété à l'autre (Gouinguéné et al., 2005), ce qui pourrait expliquer la divergence de nos résultats avec la littérature. Cependant, peut-être que cela ne constitue qu'une partie de la réponse. En effet, selon une étude de Turlings et al. (1998) faite sur le maïs, le profil odorant des plantes infestées par des pucerons est très pauvre en composés volatils comparativement à celui d'une plante infestée par des chenilles. Stout (1998) a même suggéré que certains pucerons n'induisent pas de réponse de la plante. Il a d'ailleurs été prouvé que les pucerons sont capables de se « déguiser » et de contrer les défenses de leur hôte en utilisant leur stylet pour déposer des substances chimiques salivaires dans la plante pour influencer le signal de défense et *in fine* l'émission de COV (Walling, 2008). A la lumière de ces informations, la difficulté d'extraire des composés odorants sur un blé infesté était peut-être plus du au bioagresseur choisi, qui n'induit pas une réponse suffisante de la plante, plutôt qu'au blé. Comme nous avons entrepris de changer de modèle avant ces découvertes, il serait intéressant d'étudier plus en profondeur ce point ultérieurement. D'autre part, les pucerons n'étaient peut-être pas non plus les bioagresseurs les plus adéquats pour notre étude d'un point de vue du silicium. En effet, un corpus croissant de données sur l'expression génique végétale soutient que l'acide salicylique joue un rôle majeur dans la réponse des plantes à l'herbivorie des pucerons (Smith & Boyko, 2007). D'un autre côté, il a récemment été démontré qu'il existe une forte corrélation entre le Si et le jasmonate dans la défense contre les insectes herbivores (Ye et al., 2013), mais aucun lien n'a encore été fait avec l'acide salicylique. Bien que les différentes voies hormonales interagissent entre elles, les pucerons ne sont peut-être pas le meilleur choix pour étudier un quelconque effet du silicium sur les défenses des plantes.

B. Partie 2 : Le modèle maïs

1. Objectif 1 : Développement du système hydroponique

Les courbes de croissance et l'évolution des stades dans les trois bacs hydroponiques sont disponibles à la figure 32.



Les plantes évoluant dans les différents bacs poussent de manière équivalente. Cependant, il semble que toutes nos plantes souffrent d'une carence et plus précisément d'une chlorose internervaire. Nous soupçonnons une carence en fer bien que la concentration de cet élément avait été revue à la hausse lors de l'optimisation du dispositif.

2. Objectif 2 : Quantification du silicium contenu dans le tissu des plantes

Les résultats de la quantification de la teneur en Si dans les plants de maïs sont disponibles au tableau 8 :

Tableau 8 : Résultats de la quantification par ICP-AES de la teneur en Si dans les plants de maïs.

Echantillon	Si/MS [%]
Si-	1,392
Si +	1,52
Si ++	1,332

A nouveau, c'est la plante ayant eu du silicium à disposition de manière intermédiaire qui présente une teneur en Si plus élevée que les deux autres modalités comme pour le blé. A cause de contraintes matérielles, une seule mesure a été réalisée, nous ne pouvons donc tester si cette différence est significative. Selon la littérature, le contenu en silicium dans la partie aérienne du maïs s'élève en moyenne à 0,83% de sa MS (Guntzer et al., 2012). Nous obtenons des valeurs supérieures. Ellis et al. (1995) a obtenu une teneur en Si de 0,8% dans la partie épigée de plants de maïs âgés de 3 semaines. Nos résultats ne corroborent donc pas la littérature. Puisqu'aucun apport de Si n'est effectué au niveau des plantes Si-, une explication potentielle pour tout de même expliquer la présence de cet élément est qu'il provient des réserves de la graine. Cette hypothèse est plausible puisque le passage à l'autotrophie de la plante n'a lieu qu'au début du stade V3 (ARVALIS), stade auquel les prélèvements ont été effectués. Laisser croître les plantes plus longtemps pourrait faire apparaître un contraste dans les teneurs entre les différentes modalités. Cependant, aucune information sur la composition de l'albumen d'une semence de maïs n'a été trouvée dans la littérature pour éclairer ces résultats anormalement élevés. Une seconde hypothèse est qu'il y a eu une contamination au niveau de la

fusion alcaline. Enfin, il est à noter qu'une carence a été remarquée. Celle-ci peut impacter la physiologie de la plante ce qui pourrait expliquer en partie ces résultats.

Le gradient de teneur en silicium à travers nos différentes modalités n'étant pas présent, nous ne sommes pas en mesure de répondre à l'hypothèse qui a été posée au départ et qui était : « une plante enrichie en silicium produit des composés volatils plus attractifs pour les ennemis naturels de ses ravageurs ». Selon la littérature, les effets du silicium sont plus visibles lorsqu'une plante subit un stress, à la suite duquel elle va activement solliciter cet élément présent dans son environnement (Liang & Miroslav, 2015). A la suite de cette remarque, nous pouvons continuer nos expérimentations en réorientant l'hypothèse comme suit : « une plante cultivée dans un environnement enrichi en silicium biodisponible produit des composés volatils plus attractifs pour les ennemis naturels de ses ravageurs ». Pour répondre à cette hypothèse, nous avons décidé de ne travailler qu'avec les deux modalités extrêmes Si- et Si++.

3. Objectif 3 : Etude du profil odorant des plantes

Cette section est consacrée au développement d'un dispositif de collecte de COV sur le maïs conservé en hydroponie et à l'analyse statistique des prélèvements obtenus. Il est important de préciser que la dénomination des composés cités ci-dessous se base uniquement sur l'analyse du spectre de masse. Il ne s'agit donc en aucun cas d'une identification au sens strict mais d'une tentative d'identification.

Le premier prélèvement avait pour but de tester l'effet de différents push/pull (800/600 ml/min et 300/200 ml/min). Les résultats sont disponibles à la figure 33.

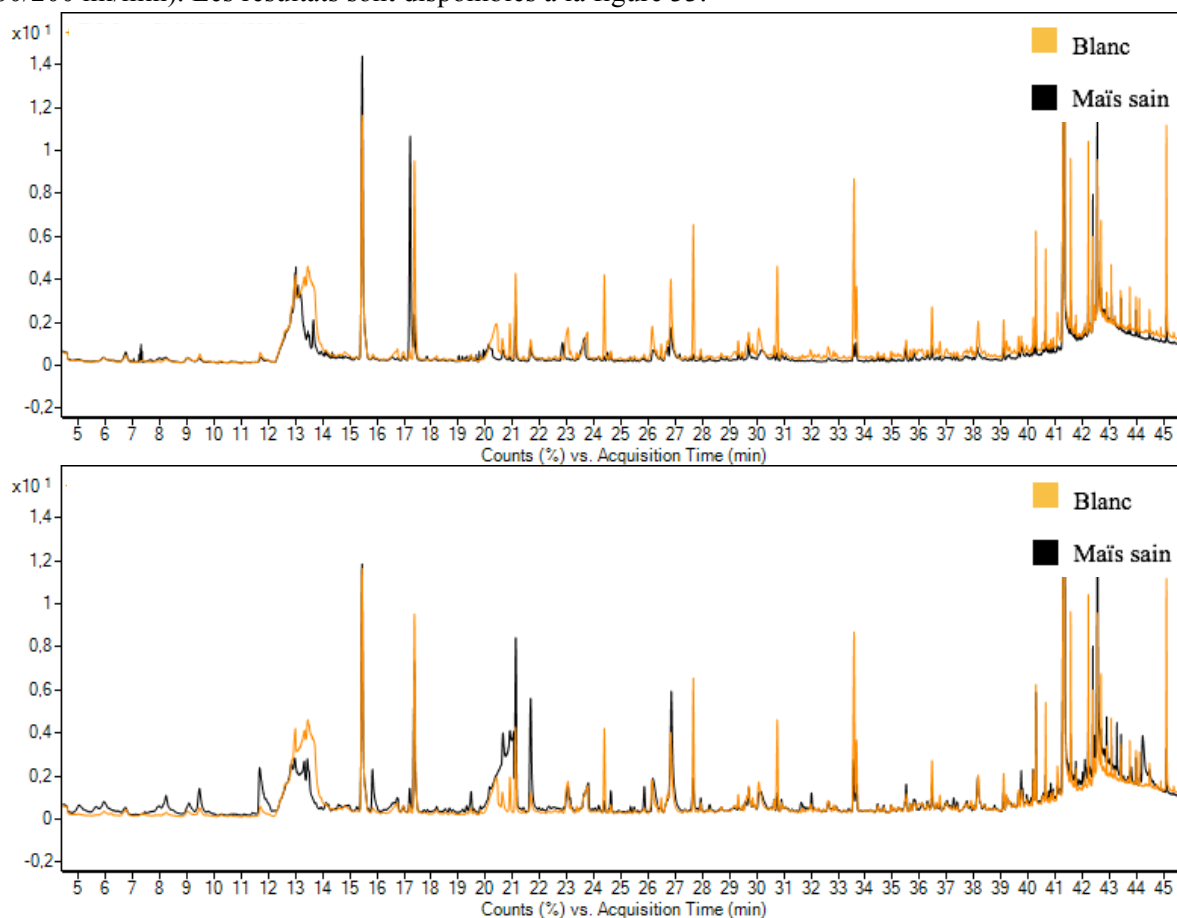


Figure 33 : Optimisation des prélèvements d'odeur sur le maïs en dynamique. En haut : push/pull de 800/600. En bas : push/pull de 300/200. Temps de prélèvement : 2H.

Un push/pull plus faible permet de légèrement améliorer la méthode, les débits 300/200 sont donc conservés pour la suite des expériences. Comme la plante émet de plus grandes quantités de composés volatils lorsqu'elle est stressée, nous avons directement continué les tentatives d'optimisation sur des plantes infestées. Les tests suivants avaient pour but d'optimiser le temps de prélèvement. Ces chromatogrammes sont représentés à la figure 34.

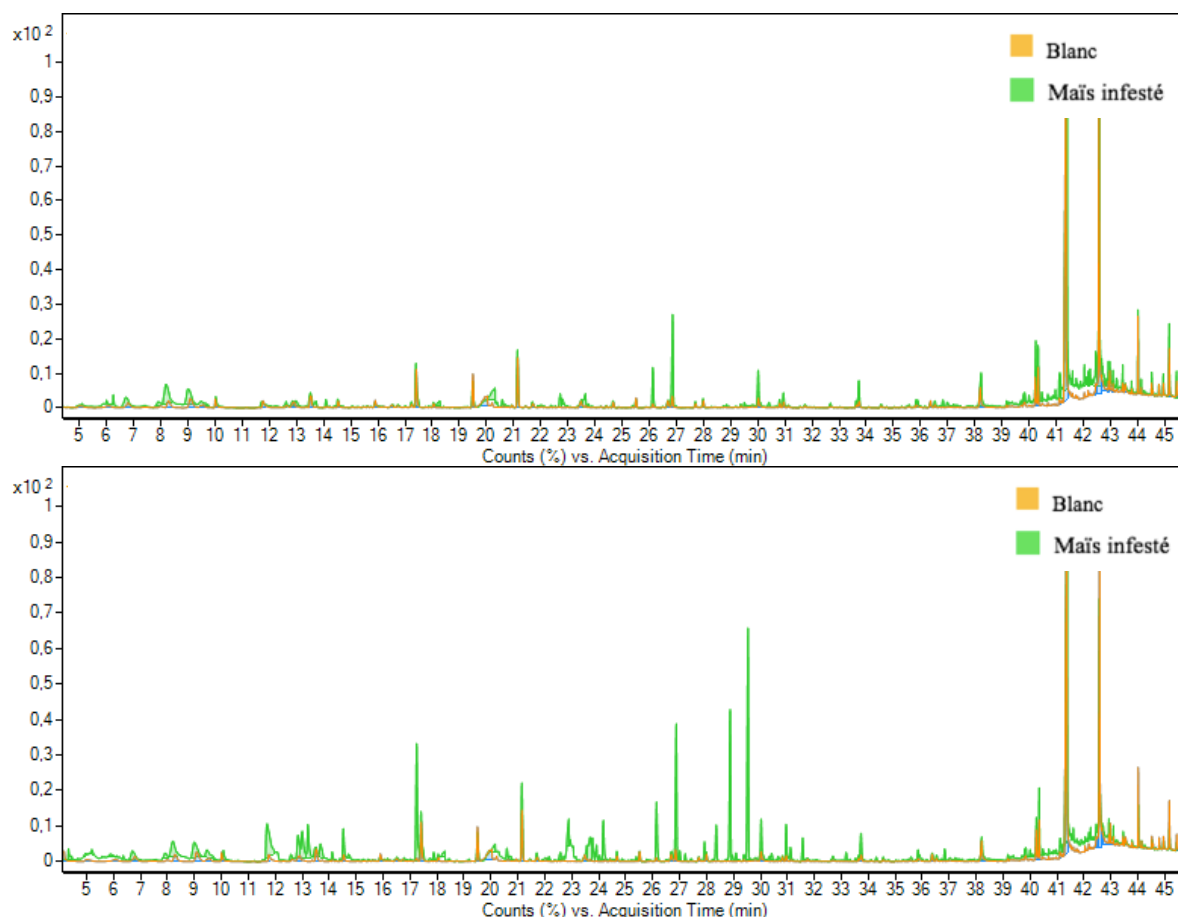


Figure 34 : Optimisation des prélèvements d'odeur sur le maïs en dynamique. En haut : temps de prélèvement de 3H. En bas : Temps de prélèvement de 2H.

Ces chromatogrammes démontrent clairement qu'un prélèvement sur 2h est plus adapté qu'un prélèvement sur 3h. L'hypothèse d'un volume de percée peut être évoquée pour expliquer une réduction des composés prélevés dans le cas d'un prélèvement sur 3h. Puisque dans la littérature, jusqu'à 5 chenilles sont déposées sur les plants de maïs d'âge similaire aux nôtres, nous avons voulu évaluer l'effet d'une augmentation du nombre de bioagresseurs sur le profil odorant en ajoutant 3 chenilles de plus (figure 35). D'autre part, les conditions environnementales dans la chambre de prélèvement viennent d'être alignées avec celles dans le phytotron (explication voir II.B.4.b).

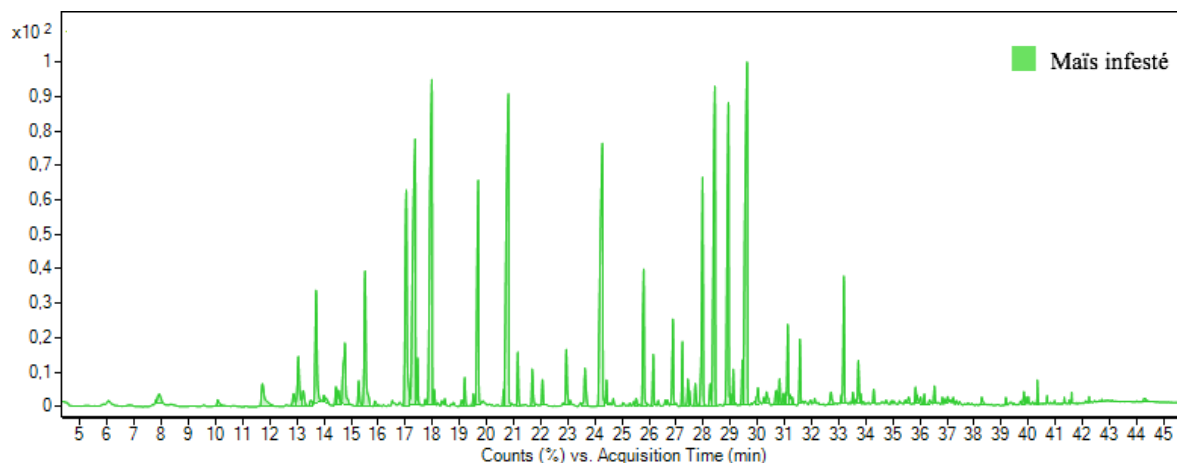
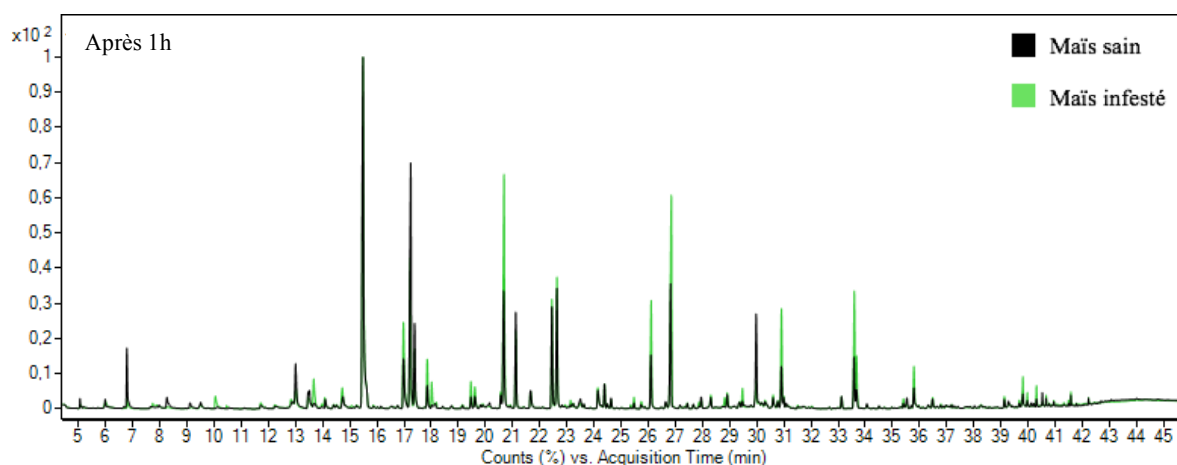


Figure 35 : Optimisation des prélèvements d'odeur sur le maïs en dynamique. Augmentation du nombre de bioagresseurs (5 chenilles stade X). Temps de prélèvement : 2H.

Les composés sont retrouvés en de plus grandes quantités lorsque le nombre de chenilles est augmenté et/ou lorsque les conditions sont homogénéisées. Au vu de l'étendue raisonnable des dégâts provoqués par les chenilles sur la plante, un nombre de 5 insectes nous semble plus adapté. Cependant, il faut souligner le fait qu'il est possible que ce constat ne soit pas uniquement dû aux bioagresseurs ou aux conditions. En effet, et comme expliqué dans la section II.B.4.b, les plantes ont été fortement blessées avant le prélèvement lors de leur installation dans le dispositif dû à un support pour les lampes nouvellement installées trop bas. Ceci nous a contraint à confiner une plus grande partie de la plante dans le dôme, engendrant plusieurs lésions au niveau des feuilles. Ces blessures ont sans doute provoqué la libération de nombreux composés également. Par la suite, le système a été adapté pour que les lampes ne viennent plus gêner l'installation des plantes dans les dispositifs. D'autre part, de la condensation est apparue de manière assez conséquente dans les dômes lors des prélèvements. Pour éviter que cela ne se reproduise (pour des raisons expliquées à la section II.B.4.b), le débit au niveau du push a été augmenté à 800 ml/min. Il est à noter que comme nous avons mis plusieurs fois en évidence qu'un pull trop élevé pouvait provoquer une désorption des composés sur le polymère, le pull n'a été augmenté que jusqu'à 400 ml/min. La méthode de prélèvement dès lors optimisée, nous avons commencé les prélèvements officiels en suivant le protocole expliqué à la section II.B.4.b. Les chromatogrammes typiques obtenus lors de ces prélèvements pour une plante traitée au Si sont disponibles à la figure 36.



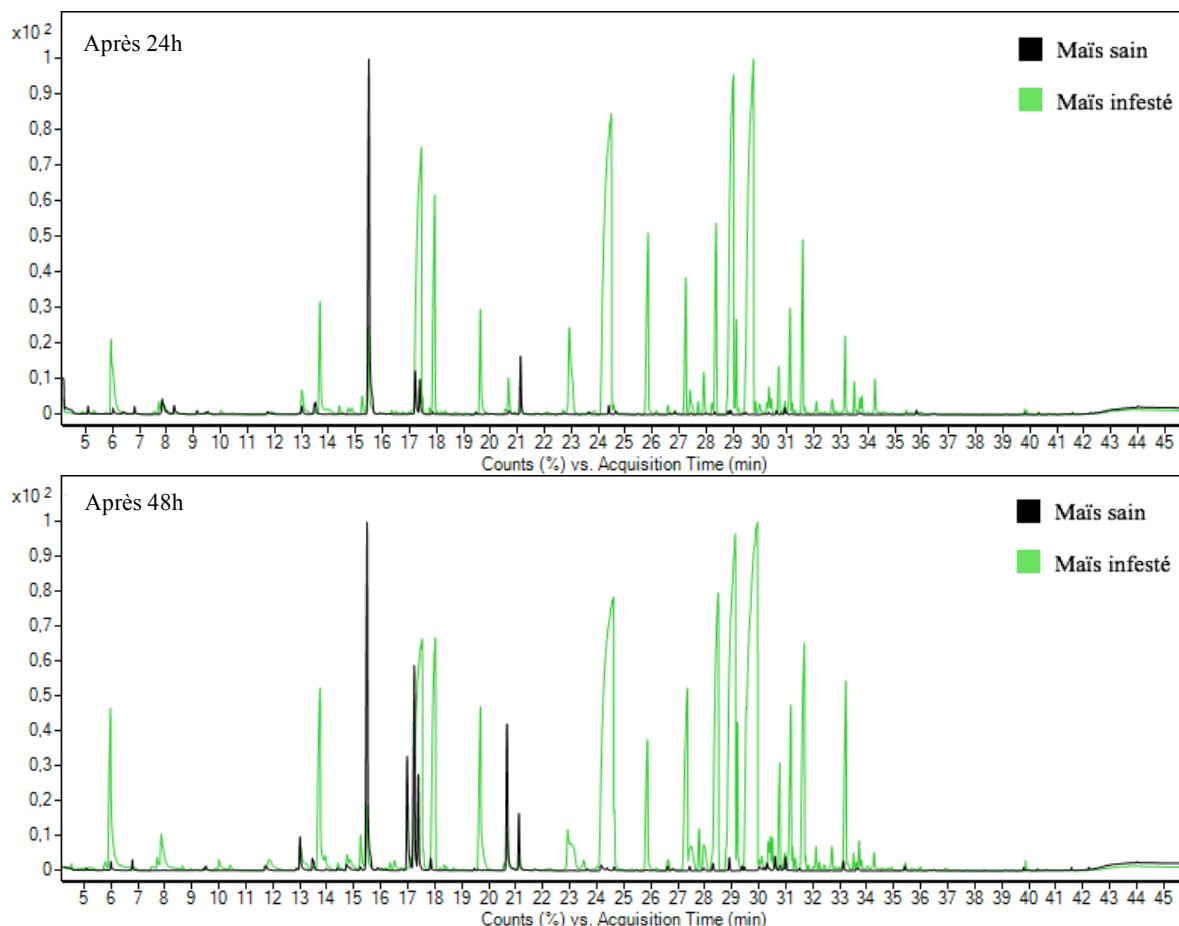


Figure 36 : Chromatogrammes caractéristiques obtenus suite aux prélèvements d'odeurs en dynamique sur un plant de maïs traité avec du Si avec le dispositif optimisé. Temps de prélèvement : 2H. Haut : après 1h d'infestation. Milieu : après 24h d'infestation. Bas : après 48h d'infestation. NB : Les chromatogrammes des plantes non traitées au Si sont équivalents.

Le traitement des données comme expliqué à la section II.B.4.b (3) a permis de retenir les composés susceptibles de présenter un intérêt dans ce travail et sont listés à l'annexe 1.

Des analyses en composantes principales (ACP) ont ensuite été effectuées sur ces données pour permettre des comparaisons visuelles des différents traitements appliqués aux plants de maïs en termes de produits chimiques volatils libérés. A noter que pour alléger les représentations graphiques, les abréviations proposées pour certains composés à l'annexe 1 ont été utilisées. De même, lorsqu'un composé sera suivi d'une *, cela signifie que sa tentative d'identification est grandement remise en cause suite à un indice de rétention discordant (cf. section II.B.4.b (3)).

Le graphique des valeurs propres issues de l'ACP permet d'appuyer le choix du nombre de composantes à retenir. Ce graphique est représenté à la figure 37 pour l'ACP réalisée sur les prélèvements effectués après 1h d'infestation.

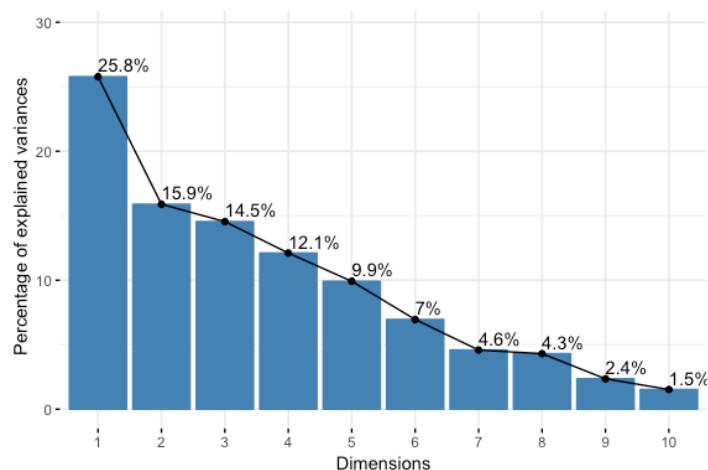


Figure 37 : Représentation des valeurs propres de l'ACP après 1h d'infestation.

L'information du jeu de donnée est assez dispersée dans les différentes dimensions, reflétant le fait qu'il n'y a pas une grande tendance à mettre en évidence dans la structure des données. Comme il s'agit des données issues des prélèvements réalisés après 1h d'infestation, l'induction de composés chimiques de défense n'a pas encore eu lieu. Les informations contenues dans ce jeu de donnée nous semblent donc moins importantes et nous nous satisfaisons d'analyser 70% de la variance totale expliquée. Ainsi, la considération des 4 premières dimensions nous permet d'analyser 68,3% de la variance totale.

La représentation des variables et des individus dans le premier plan factoriel est disponible à la figure 38.

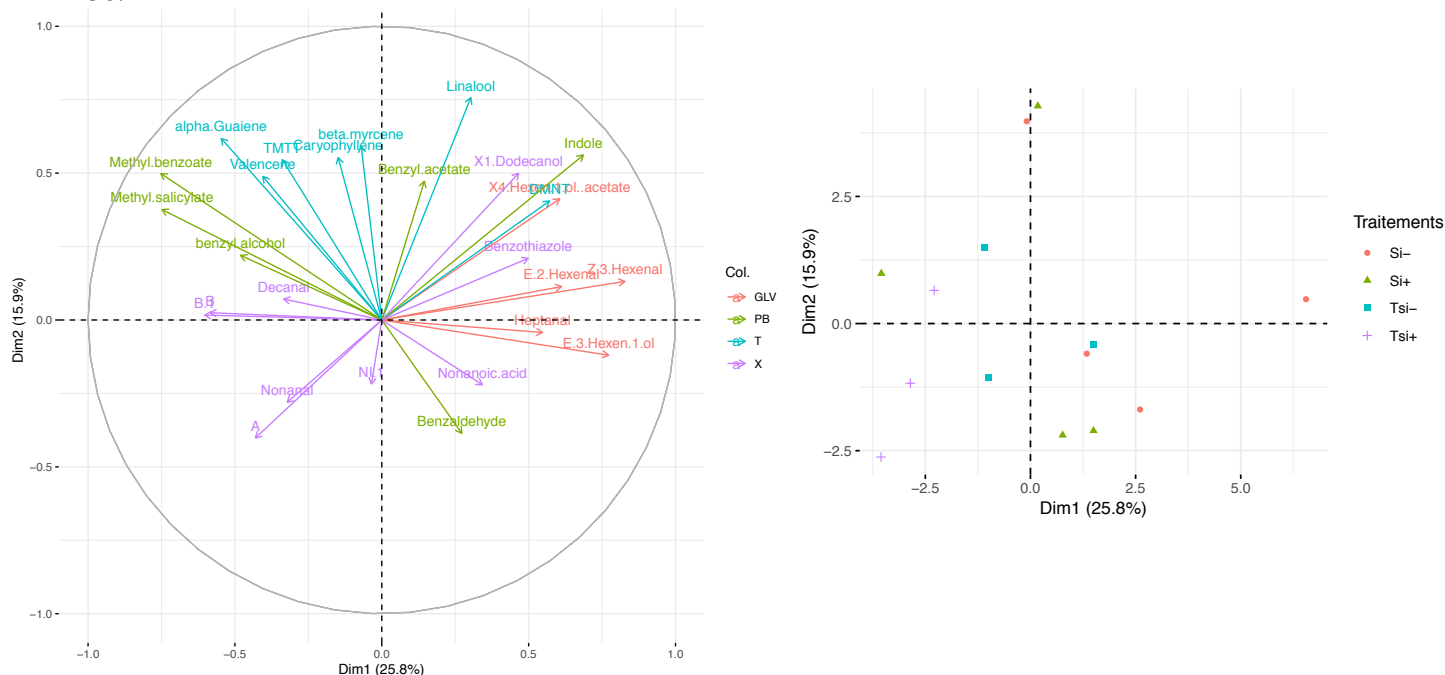


Figure 38 : ACP après 1h d'infestation. A gauche : Cercle des corrélations du premier plan factoriel ; GLV=green leaf volatil, PB= phénylpropanoïdes et benzénoïdes, T= terpènes et terpénoïdes, X=composés non assignés à une catégorie métabolique. A droite : Représentation des individus dans le premier plan factoriel ; Tsi+= plante saine avec du silicium en solution, Tsi-= plante saine sans silicium en solution, Si+=plante infestée avec du silicium en solution, Si-= plante infestée sans silicium en solution.

Pour rappel, les composés ont été regroupés suivant la voie métabolique employée par la plante pour leur synthèse dans un but d'éventuellement mettre en lumière une réponse métabolique suivant les différents traitements. Tous les GLV sont positivement corrélé avec la première composante principale

et sont tous bien représenté par cette dernière (voire qualité de représentation Annexe 4). Ainsi, plus un individu est situé dans la partie droite du plan factoriel, plus celui-ci émet de GLV. De façon logique, la majorité des plantes infestées sont situées vers la droite, les chenilles provoquant la libération des GLV suite aux blessures engendrées. La majorité des plantes saines sont situées à l'inverse vers la gauche, signifiant qu'elles n'émettent pas de GLV mais plus des composés du type decanal et nonanal, qui sont des composés émis constitutivement par le maïs selon la littérature (cf. annexe 3). Une des plantes saines a cependant émis des GLV. Comme les plantes viennent d'être récemment installées dans les dispositifs, il est possible qu'elle ait été blessée lors de sa manipulation. La seconde composante principale est positivement corrélée avec les terpénoïdes. La plupart d'entre eux sont d'ailleurs majoritairement représenté par cette composante (Annexe 4). Cependant, dans la représentation des individus, aucun traitement ne semble se différencier selon cette axe.

L'analyse dans les autres plans factoriels n'a pas permis de ressortir une autre tendance particulière dans la structure des données. A titre illustratif, les cercles de corrélation et les représentations des individus dans le plan factoriel 1,3 et le plan factoriel 2,4 de l'ACP après 1h d'infestation sont disponibles à l'annexe 5.

En conclusion, après 1h d'infestation, seul l'émission de GLV permet de faiblement discriminer les plantes infestées des plantes saines.

Le graphique des valeurs propres issues de l'ACP sur les données 24h après infestation est représenté à la figure 39.

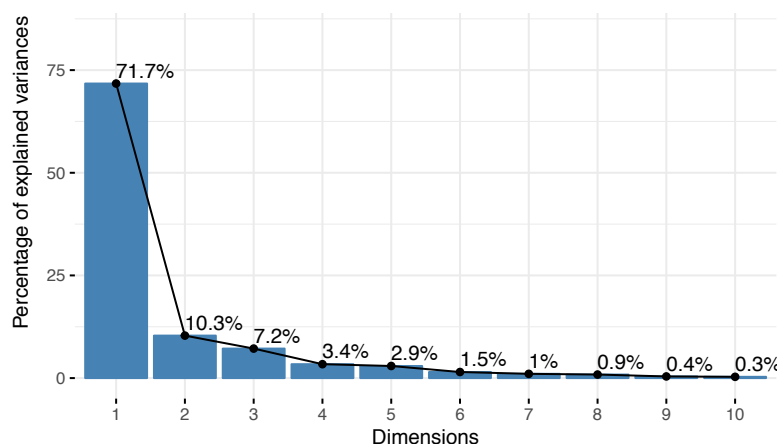


Figure 39 : Représentation des valeurs propres de l'ACP après 24h d'infestation.

La première composante principale contient une importante majorité de l'information. Puisque la considération des trois premières dimensions permet de retenir 89,2% de la variance totale expliquée et que le gain d'information à partir de la 4^{ème} dimension est faible, nous ne retiendrons que les trois premières composantes.

La représentation des variables et des individus dans le premier plan factoriel est disponible à la figure 40 et une illustration de la qualité de représentation des différentes variables sur les trois premières dimensions est disponible à l'annexe 4.

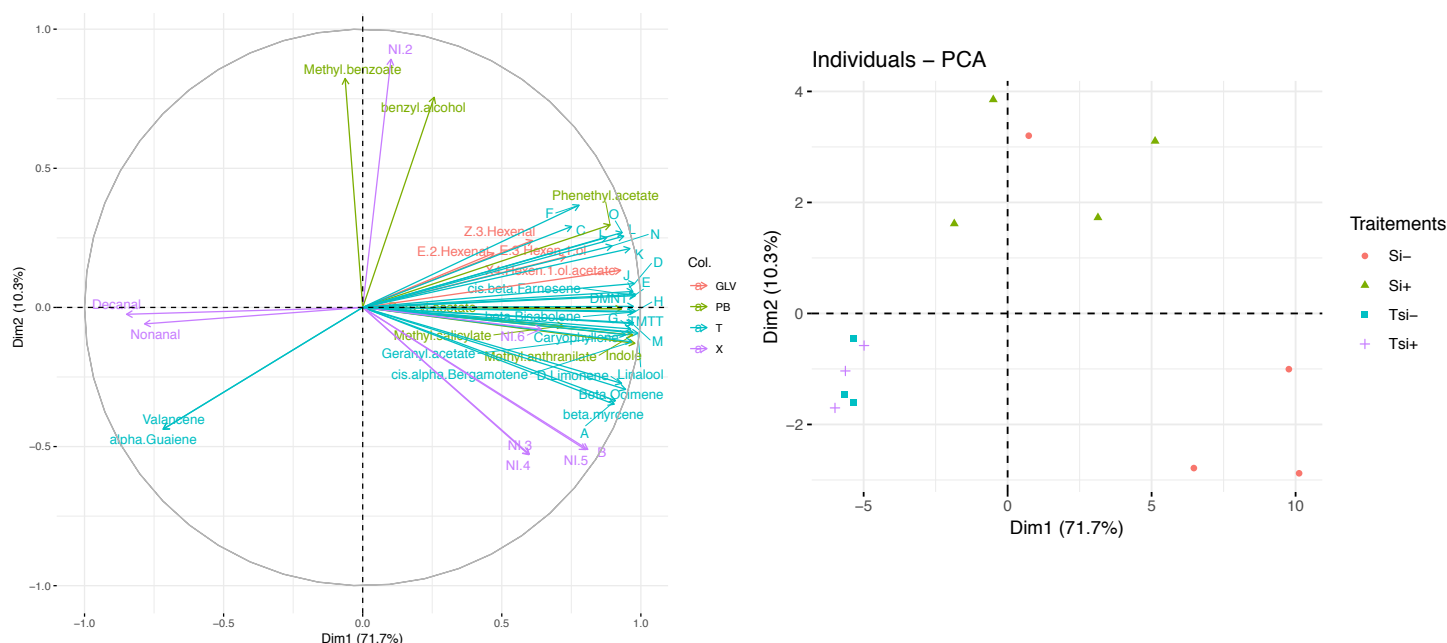


Figure 40 : ACP après 24h d'infestation. A gauche : Cercle des corrélations du premier plan factoriel ; GLV=green leaf volatil, PB= phénylpropanoïdes et benzénoïdes, T= terpènes et terpénoïdes, X=composés non assignés à une catégorie métabolique. A droite : Représentation des individus dans le premier plan factoriel ; Tsi+= plante saine avec du silicium en solution, Tsi-= plante saine sans silicium en solution, Si+= plante infestée avec du silicium en solution, Si-= plante infestée sans silicium en solution.

La première composante principale est positivement corrélée avec la plupart des terpénoïdes, des GLV et des PB. Selon la littérature, une grande part de l'émission de tous ces composés est induite par un stress, dans notre cas généré par le bioagresseur (Mumm & Dicke, 2010). A l'inverse le decanal, le nonanal et les deux terpènes valancène et alpha-guaiène sont corrélés négativement avec cet axe. La première composante principale peut donc être interprétée comme un axe exprimant le degré d'infestation de l'individu. Ainsi, les plantes saines sont représentées à gauche tandis que la plupart des plantes infestées se trouvent sur la droite. Les plantes non traitées au silicium sont en moyenne plus situées vers la droite. Elles tendent donc à émettre d'avantages d'HIPV que les plantes traitées. Cette observation n'est pas forcément en contradiction avec la littérature. En effet, seuls deux articles ont étudié l'impact du silicium sur le profil odorant des plantes. Il est vrai que Connick (2011) a remarqué que le traitement au silicium tend à augmenter tant quantitativement que qualitativement l'émission des composés volatils chez la vigne. Cependant, Liu et al. (2017) a mis en évidence une toute autre tendance de l'effet du silicium chez le riz puisque les plantes tendaient à émettre les HIPV en moins grande quantité. La littérature s'accorde pour dire que le silicium tend à améliorer les défenses induites des plantes en augmentant l'attraction des prédateurs/parasitoïdes, cependant elle ne précise pas encore de quelle manière d'un point de vue chimique. Il est possible que la réponse des plantes au traitement au silicium dépende de la famille à laquelle elle appartient. Ceci pourrait expliquer la réponse commune du riz et du maïs, toutes deux faisant partie des Poaceae.

L'axe secondaire est positivement corrélé avec un composé non identifié (NI.2) et deux dérivés du benzène, l'alcool benzylique et le benzoate de méthyle (cf. figure 40 et annexe 4). Les plantes ayant eu du silicium à disposition pendant l'infestation occupent la zone supérieure du plan factoriel, signifiant qu'elles ont émis les composés qui viennent d'être cités, tandis que les autres plantes infestées tendent à se retrouver dans la zone inférieure, bien qu'une d'entre elles soit située en haut. D'autre part, les plantes non traitées avec du silicium ont émis toutes une série de composés non identifiés (NI.3, NI.4 et NI.5) et qui n'ont pas été retrouvés dans les profils odorants des autres plantes. Enfin, les plantes

saines, qu'elles soient traitées ou non avec du silicium, sont concentrées dans une petite zone dans la représentation des individus signifiant qu'elles présentent des profils odorants similaires du point de vue du premier plan factoriel. Afin d'évaluer la puissance de discrimination des différences soulignées ici entre les plantes stressées traitées avec ou sans silicium, des ellipses de concentration, représentant 95% de la population construite sur base des 4 échantillons, ont été ajoutées dans le plan factoriel (figure 41).

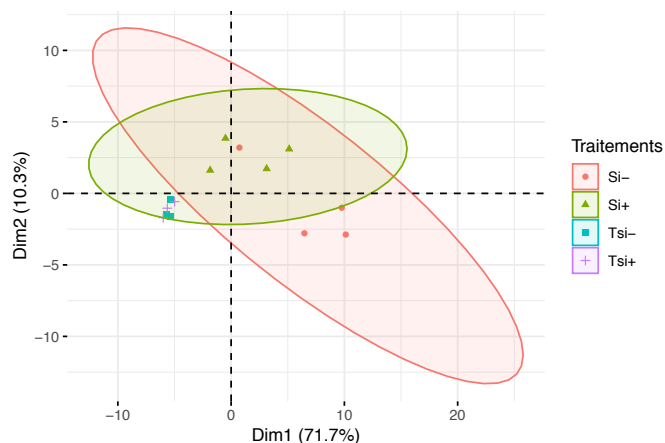


Figure 41 : ACP après 24h d'infestation. Représentation des individus et des ellipses de concentration dans le premier plan factoriel ; Tsi+= plante saine avec du silicium en solution, Tsi-= plante saine sans silicium en solution, Si+=plante infestée avec du silicium en solution, Si-= plante infestée sans silicium en solution.

L'ellipse représentant la population des plantes infestées et traitées au Si partage environ 70% de son aire avec l'ellipse des plantes infestées non traitées, signifiant que les différences évoquées entre ces deux populations ne sont sans doute pas significatives. Cependant, il ne s'agit que d'interprétations préliminaires puisque la construction de ces ellipses se basent seulement sur 4 échantillons. Augmenter le nombre d'observations permettrait de préciser ces ellipses et éventuellement de confirmer ou d'infirmer ce qu'il vient d'être avancé.

La représentation des variables et des individus dans le second plan factoriel est disponible à la figure 42.

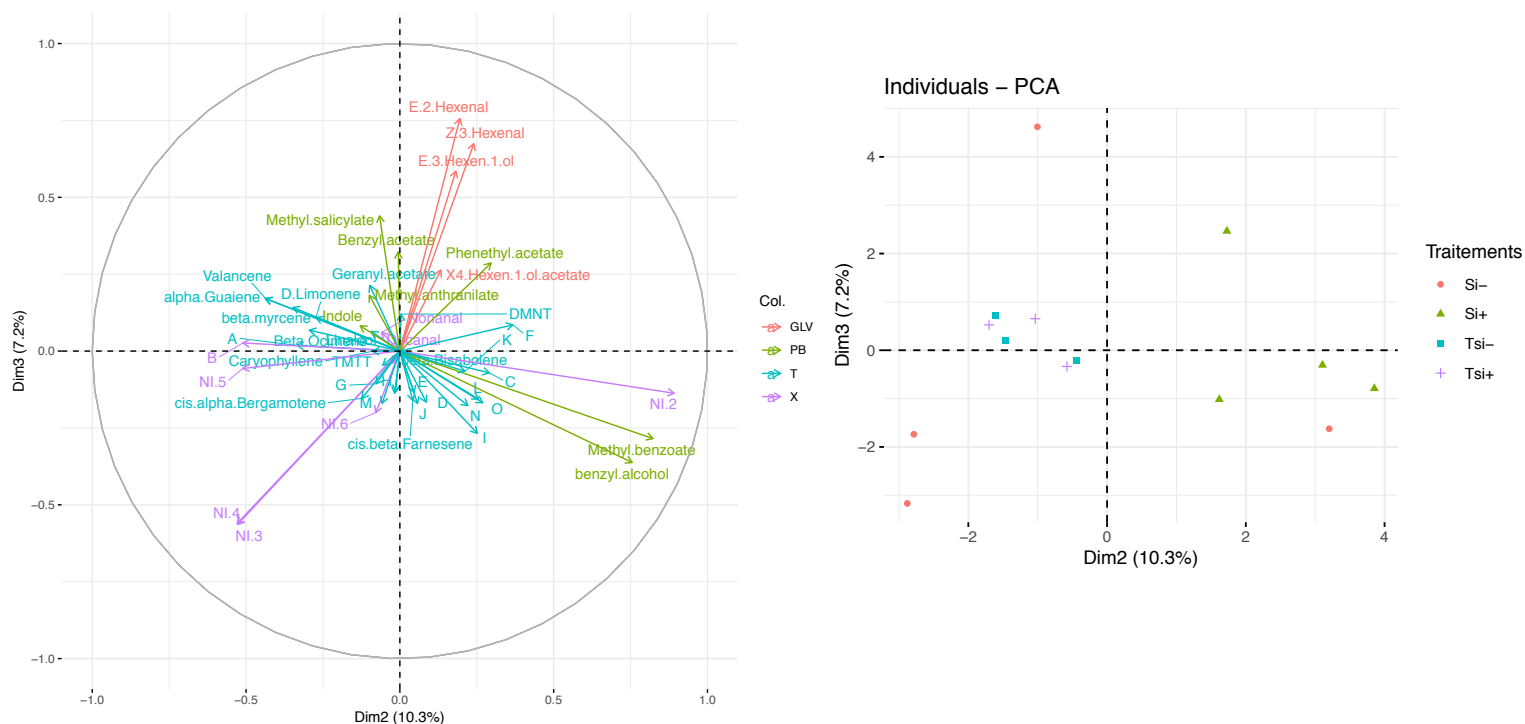


Figure 42 : ACP après 24h d'infestation. A gauche : Cercle des corrélations du second plan factoriel ; GLV=green leaf volatil, PB= phénylpropanoïdes et benzénoïdes, T= terpènes et terpénoïdes, X=composés non assignés à une catégorie métabolique. A droite : Représentation des individus dans le second plan factoriel ; Tsi+= plante saine avec du silicium en solution, Tsi-= plante saine sans silicium en solution, Si+=plante infestée avec du silicium en solution, Si-= plante infestée sans silicium en solution.

Les variables bien représentées dans le sous-espace formé de la dimension 2 et 3 sont l'alcool benzylique, le benzoate de méthyle, NI.2, NI.3, NI.4 et la plupart des GLV (cf. annexe 4). Cette nouvelle vision du nuage des données nous permet de préciser ce qu'il a été observé précédemment. NI.3 et NI.4 n'ont été émis que par la moitié des plantes infestées non traitées au silicium. Les plantes infestées et traitées au Si ont bien systématiquement émis les trois composés cités précédemment : NI.2, l'alcool de benzyle et le benzoate de méthyle. Cependant, une des plantes infestées non traitées les a tous émis également. Dans la même logique, des ellipses de concentration ont à nouveau été ajoutées et sont disponibles à la figure 43.

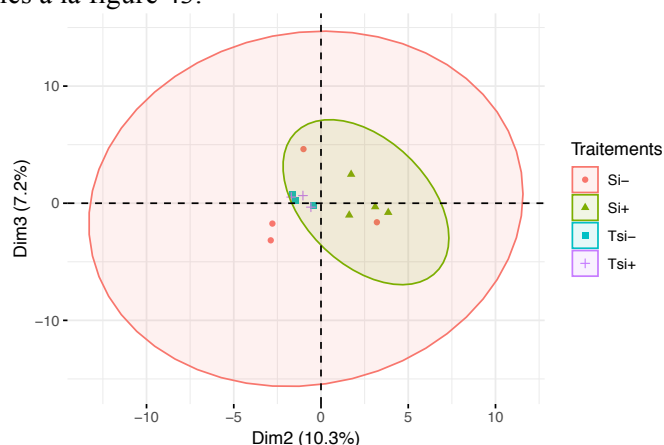


Figure 43 : ACP après 24h d'infestation. Représentation des individus et des ellipses de concentration dans le second plan factoriel ; Tsi+= plante saine avec du silicium en solution, Tsi-= plante saine sans silicium en solution, Si+=plante infestée avec du silicium en solution, Si-= plante infestée sans silicium en solution.

L'ellipse de concentration des plantes infestées et traitées au silicium est totalement incluse dans celle des plantes infestées mais non traitées, confirmant que les différences observées ne sont probablement pas significatives. L'analyse du dernier plan factoriel n'a pas permis de mettre en lumière une tendance différente de celles qui viennent d'être observées, sa représentation est toutefois disponible à l'annexe 6.

Au cours de cette ACP, une différence dans les profils odorants a clairement été établie entre les plantes infestées et les plantes saines. Cependant, le point central de cette recherche est l'effet du silicium sur les émissions odorantes. Pour mieux visualiser ce potentiel effet, une nouvelle ACP, centrée sur les données issues des plantes infestées uniquement, a été réalisée. Ainsi, nous retirons la part de variances dans les données qui vient d'être identifiée, celle issue du degré d'infestation, pour pouvoir se focaliser sur celle issue de l'effet du silicium. Les résultats de cette ACP sont disponibles à la figure 44.

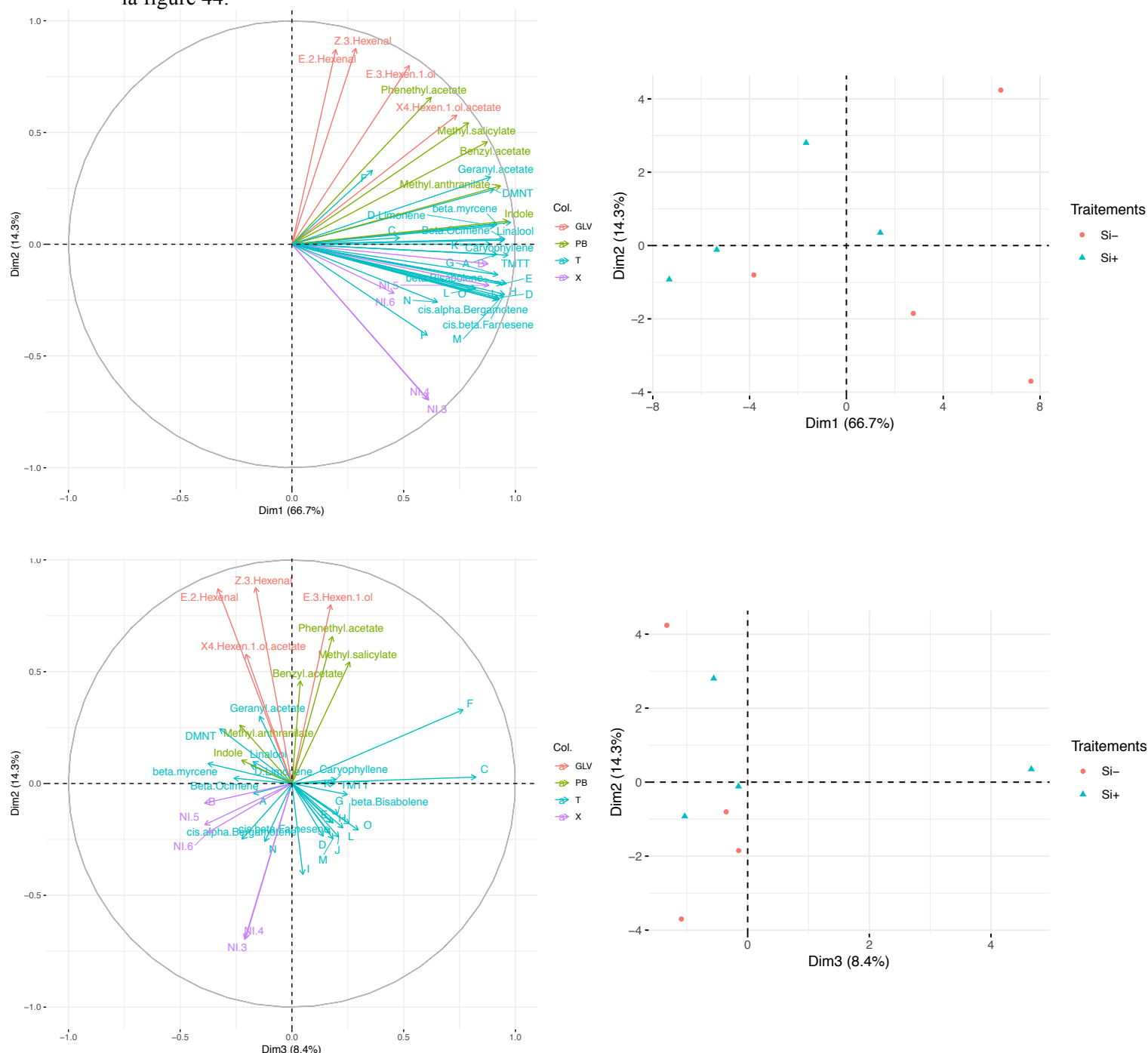


Figure 44 : ACP après 24h d'infestation centrée sur les prélèvements sur plantes infestées uniquement. A gauche : Cercle des corrélations du premier (haut) et du second (bas) plan factoriel ; GLV=green leaf volatil, PB= phénylpropanoïdes et benzénoïdes, T= terpènes et terpénoïdes, X=composés non assignés à une catégorie métabolique. A droite : Représentation des individus dans le premier (haut) et second (bas) plan factoriel ; Si+=plante infestée avec du silicium en solution, Si-= plante infestée sans silicium en solution.

La première composante principale est positivement corrélée avec tous les composés émis. Ainsi, le premier axe représente une intensité d'émission. Comme déjà souligné auparavant, les plantes infestées non traitées au silicium ont tendance à émettre plus globalement. L'analyse du second plan factoriel ne nous permet pas non plus de déceler d'autres grandes tendances dans l'organisation des données que celles qui ont été déjà citées, hormis le fait qu'une des plantes traitées au silicium a émis, de manière particulièrement importante, deux terpénoïdes : l'octahydrocyclopenta[1,4]cyclobuta[1,2]benzene* et le (1S,5S)-2-Méthyl-5-[(2S)-6-méthyl-5-heptén-2-yl]bicyclo[3.1.0]hex-2-ène*.

Le graphique des valeurs propres issues de l'ACP sur les données des prélèvements 48h après infestation est représenté à la figure 45.

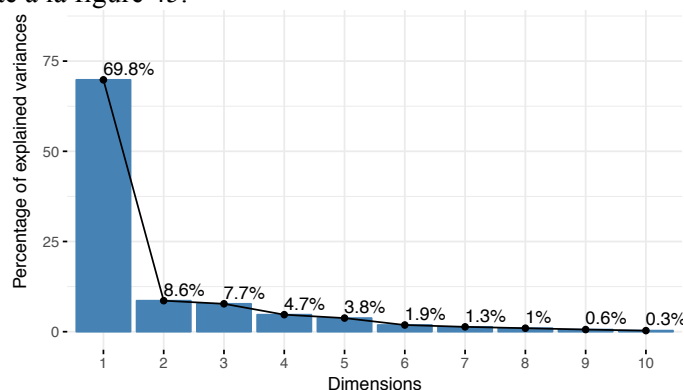


Figure 45 : Représentation des valeurs propres de l'ACP après 48h d'infestation.

A nouveau, l'analyse du sous-espace formé des trois premières dimensions nous permet de retenir 86,1% de l'information, ce qui est très satisfaisant. La représentation des variables et des individus dans le premier plan factoriel est disponible à la figure 46.

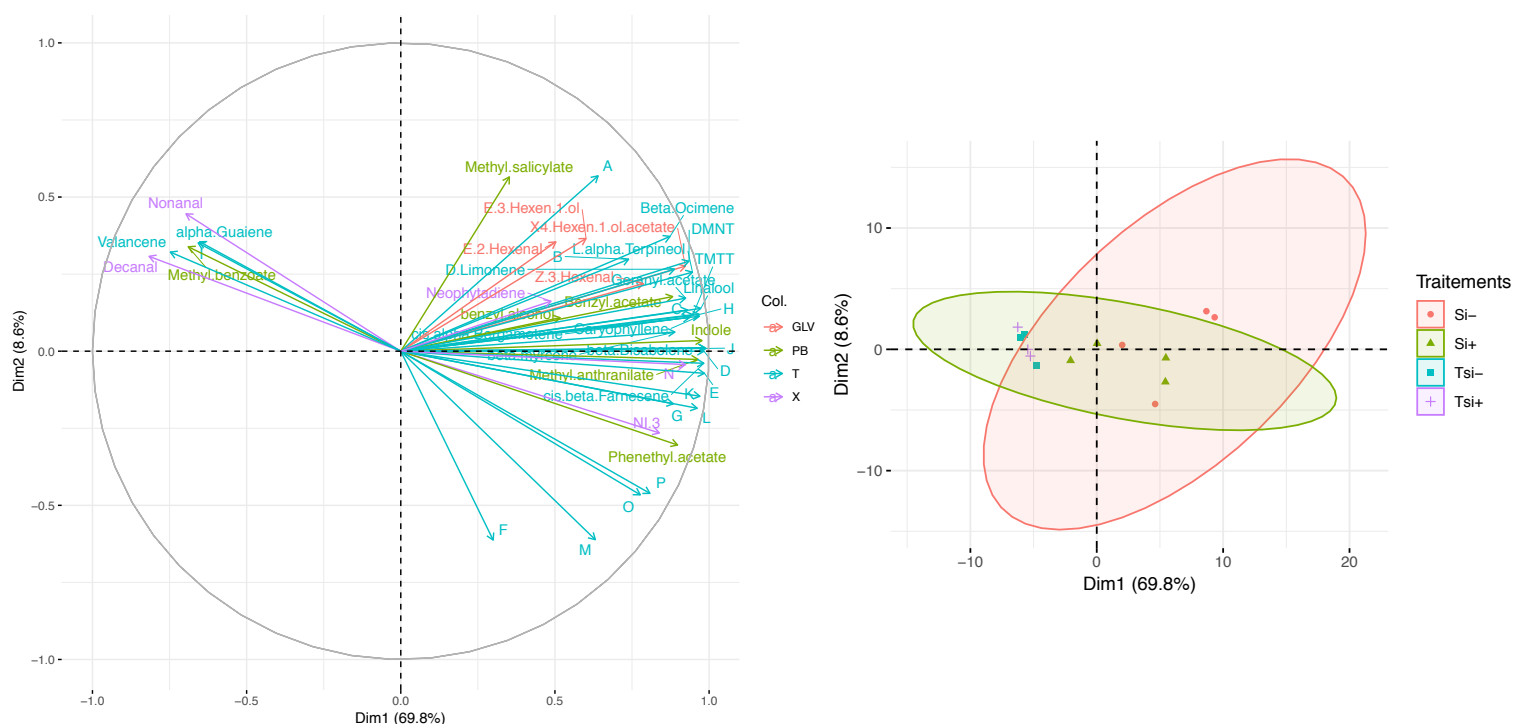


Figure 46 : ACP après 48h d'infestation. A gauche : Cercle des corrélations du premier plan factoriel ; GLV=green leaf volatil, PB= phénylpropanoïdes et benzénoïdes, T= terpènes et terpénoïdes, X=composés non assignés à une catégorie métabolique. A droite : Représentation des individus dans le premier plan factoriel ; Tsi+= plante saine avec du silicium en solution, Tsi-= plante saine sans silicium en solution, Si+= plante infestée avec du silicium en solution, Si-= plante infestée sans silicium en solution.

La structure générale des données dans le premier plan factoriel est très similaire à celle des données issues des prélèvements après 24h d'infestation. Ce qui a été dit précédemment peut donc être étendu aux prélèvements après 48h, à une différence près. Alors que le benzoate de méthyle était essentiellement produit par les plantes infestées, et plus particulièrement celles traitées avec du Si, les plantes saines, traitées ou non, en ont aussi émis ici.

De manière semblable, l'analyse des autres plans factoriels ne permet pas de ressortir de nouvelles observations comparées à celles qui ont déjà été établies. Leur représentation est disponible à l'annexe 7. Il en est de même pour l'ACP centrée sur les plantes infestées.

Pour appuyer quantitativement ce qu'il vient d'être dit, la comparaison des quantités moyennes des COV émis par traitement est disponible à la table 9. A noter que seul les composés présentant des montants significativement différents d'un traitement à l'autre ont été repris.

Tableau 9 : Quantité (ng/gMS $\pm$ ES) des différents composés volatils collectés sur une période de 2h sur les plants de maïs.

	1h après infestation			
	Tsi- (n=3)	Tsi+ (n=3)	Si- (n=4)	Si+ (n=4)
3-Hexen-1-ol	8,1 $\pm$ 14,0a b	0,0a	46,9 $\pm$ 40,9a b	55,8 $\pm$ 36,6b
Alcool benzylique	9,8 $\pm$ 10,5a b	14,9 $\pm$ 1,1a	4,6 $\pm$ 9,2a b	0,0b
(E)-4,8-Dimethylnona-1,3,7-triene	35,8 $\pm$ 23,4a b	10,0 $\pm$ 8,8a	73,9 $\pm$ 18,5b	25,8 $\pm$ 19,5a
2-(2-Butoxyéthoxy)éthanol	3,0 $\pm$ 5,2a b	12,0 $\pm$ 2,2a	2,6 $\pm$ 5,1b	11,9 $\pm$ 2,6a b
1-[(1-Butoxy-2-propanyl)oxy]-2-propanol	6,9 $\pm$ 11,9a b	82,1 $\pm$ 32,5a	8,0 $\pm$ 16,0b	62,5 $\pm$ 41,6a b
1-[(1-Butoxy-2-propanyl)oxy]-2-propanol	16,0 $\pm$ 16,5a c	107,8 $\pm$ 40,7b	15,3 $\pm$ 17,4c	81,7 $\pm$ 51,1a b
Indole	25,3 $\pm$ 11,7a b	6,3 $\pm$ 10,8a	87,9 $\pm$ 49,3b	26,7 $\pm$ 28,5a b
GLV	18,1 $\pm$ 15,9a	0,0a	148,3 $\pm$ 143,2a	105,7 $\pm$ 78,6a
Terpénoides	294,2 $\pm$ 68,0a	214,2 $\pm$ 87,2a	404,4 $\pm$ 154,3a	313,8 $\pm$ 103,6a
PB	180,9 $\pm$ 73,6a	245,5 $\pm$ 42,6a	209,3 $\pm$ 103,4a	193,4 $\pm$ 179,1a
X	260,9 $\pm$ 49,5a	468,3 $\pm$ 128,3a	318,5 $\pm$ 55,8a	373,7 $\pm$ 155,5a
Somme	754,1 $\pm$ 183,2a	928,0 $\pm$ 101,3a	1080,5 $\pm$ 443,0a	986,5 $\pm$ 443a

	24h après infestation			
	Tsi-	Tsi+	Si-	Si+
NI 2	0,0a	0,0a	4,1 $\pm$ 8,2a b	14,0 $\pm$ 7,7b
beta-myrcene	31,1 $\pm$ 8,3a	18,8 $\pm$ 7,8a	158,6 $\pm$ 76,7b	53,8 $\pm$ 29,2a b
3-Hexen-1-ol	0,0a	0,0a	308,7 $\pm$ 129,1b	202,1 $\pm$ 88,7b
Beta-Ocimene	0,0a	0,0a	87,2 $\pm$ 46,5 b	26,8 $\pm$ 23,3 a b
Linalool	175,0 $\pm$ 77,0a	117,9 $\pm$ 69,3a	2630,3 $\pm$ 973,6b	1323,9 $\pm$ 629,8b
DMNT	9,3 $\pm$ 8,1a	0,0a	724,6 $\pm$ 248,8b	387,5 $\pm$ 176,9b
acétate de benzyle	0,0a	0,0a	327,0 $\pm$ 205, 4b	171,3 $\pm$ 146,2a b
Décanal	81,6 $\pm$ 10,1a	86,0 $\pm$ 28,6a c	31,9 $\pm$ 25,7b	43,6 $\pm$ 19,1b c
acétate de phénéthyle	0,0a	0,0a	284,7 $\pm$ 124,1b	259,7 $\pm$ 152,0b
Indole	8,0 $\pm$ 13,8a	6,5 $\pm$ 11,2a	4865,4 $\pm$ 2325,2b	2165,5 $\pm$ 1096,9b
anthranilate de méthyle	0,0a	0,0a	666,9 $\pm$ 330,3b	322,6 $\pm$ 191,9b
acétate de géranyle	0,0a	0,0a	686,4 $\pm$ 330,0b	267,1 $\pm$ 148,3b
cis-alpha-Bergamotene	0,0a	0,0a	123,6 $\pm$ 47,7b	57,5 $\pm$ 22,4b
C	0,0a	0,0a	72,7 $\pm$ 29,4b	91,3 $\pm$ 90,9a b
Caryophyllene	3,0 $\pm$ 5,2a	0,0a	846,6 $\pm$ 361b	429,9 $\pm$ 353,5a b
alpha-guaiene	13,9 $\pm$ 2,3a	11,5 $\pm$ 9,9a b	0,0b	0,0b
D	2,9 $\pm$ 5,0a	0,0a	2967,8 $\pm$ 825,4b	1874,9 $\pm$ 806,2b
E	0,0a	0,0a	254,6 $\pm$ 74,6b	152,1 $\pm$ 76,8b
cis-beta-Farnesene	0,0a	0,0a	4726,3 $\pm$ 1476,8b	2838,4 $\pm$ 1445,5b
F	0,0a	0,0a	68,9 $\pm$ 31,1b	69,1 $\pm$ 48,9a b
Valancene	16,3 $\pm$ 2,8a	13,9 $\pm$ 12,0a b	0,0b	0,0b
G	0,0a	0,0a	197,3 $\pm$ 79,1b	102,1 $\pm$ 74,6a b
NI 6	0,0a	0,0a	60,7 $\pm$ 19,2b	0,0a
beta-Bisabolene	0,0a	0,0a	355,3 $\pm$ 134,5b	206,4 $\pm$ 139,3a b
H	0,0a	0,0a	708,7 $\pm$ 256,6b	400,2 $\pm$ 243,7b
I	0,0a	0,0a	19,7 $\pm$ 9,0b	14,9 $\pm$ 3,7b

J	0,0a	0,0a	52,5 ± 15,2b	31,5 ± 15,9b
K	0,0a	0,0a	59,0 ± 17,8b	41,1 ± 17,0b
TMTT	0,0a	0,0a	250,9 ± 110,4b	136,0 ± 118,1a b
L	0,0a	0,0a	87,8 ± 26,1b	67,5 ± 21,7b
M	0,0a	0,0a	51,1 ± 19,6b	28,1 ± 17,6b
O	0,0a	0,0a	43,6 ± 20,1b	33,6 ± 4,4b
P	0,0a	0,0a	114,4 ± 31,4b	86,5 ± 32,5b
GLV	0,0a	6,3 ± 10,9a	477,5 ± 316,4b	370,9 ± 252,0b
Terpénoides	251,5 ± 88,7a	162,0 ± 96,3a	15332,4 ± 4853,7b	8739,7 ± 4320,3b
PB	65,6 ± 37,0a	51,6 ± 44,9a	6252,5 ± 2946,3b	3023,3 ± 1599,6b
X	168,4 ± 13,2a b	199,1 ± 97,8a b	358,1 ± 120,9a	93,7 ± 44,6b
Somme	485,5 ± 114,6a	419,0 ± 235,8a	22420,5 ± 7856,8b	12227,5 ± 5931,2b

	48h après infestation			
	Tsi-	Tsi+	Si-	Si+
3-Hexenal, (Z)	0,0a	0,0a	509,2 ± 263,1b	335,0 ± 195,6b
3-Hexen-1-ol, (E)-	0,0a	0,0a	125,5 ± 96,7a b	75,2 ± 39,6b
beta-myrcene	0,0a	0,0a	130,4 ± 67,3b	70,4 ± 28,1b
3-Hexen-1-ol	0,0a	0,0a	607,9 ± 287,8b	364,7 ± 229,7a b
D-Limonene	0,0a	0,0a	24,4 ± 14,4b	10,1 ± 8,5a b
Beta-Ocimene	0,0a	0,0a	85,7 ± 56,4a b	26,2 ± 15,2b
Linalool	178,3 ± 90,7a	157,9 ± 68,0a	2715,9 ± 1054,1b	1620,5 ± 875,7b
Nonanal	99,7 ± 29,7a	149,1 ± 86,0a	39,4 ± 34,1a b	24,5 ± 27,5b
DMNT	7,5 ± 6,9a	0,0a	980,2 ± 457,2b	477,0 ± 244,7b
acétate de benzyle	0,0a	0,0a	801,2 ± 324,3b	609,4 ± 419,6a b
L-alpha-Terpineol	0,0a	0,0a	18,5 ± 7,1b	9,8 ± 6,7a b
Décenal	76,7 ± 17,2a b	85,3 ± 12,3a	34,0 ± 23,8b	41,1 ± 17,1b
acétate de phénéthyle	0,0a	0,0a	289,8 ± 105,4b	214,1 ± 127,4b
Indole	7,2 ± 12,4a	0,0a	4131,2 ± 1654,0b	2202,5 ± 1623,6a b
Methyl anthranilate	0,0a	0,0a	485,0 ± 174,8b	243,8 ± 166,2a b
B	0,0a	0,0a	44,1 ± 24,5b	0,0a
acétate de géranyle	0,0a	0,0a	1023,8 ± 636,3b	480,0 ± 276,1b
C	0,0a	0,0a	127,4 ± 72,2b	112,7 ± 85,1a b
Caryophyllene	0,0a	0,0a	1663,4 ± 898,1b	930,7 ± 681,6a b
D	0,0a	0,0a	3227,2 ± 965,1b	2476,6 ± 1133,8b
E	0,0a	0,0a	288,8 ± 88,8b	225,2 ± 120,2b
cis-beta-Farnesene	0,0a	0,0a	5008,9 ± 1590,3b	4048,8 ± 1923,6b
G	0,0a	4,2 ± 7,3a	74,2 ± 11,6b	71,7 ± 51,0a b
Valancene	12,5 ± 10,8a b	16,9 ± 5,6a	0,0b	0,0b
H	0,0a	0,0a	275,5 ± 140,4b	192,7 ± 101,7b
beta-Bisabolene	0,0a	0,0a	451,9 ± 183,3b	339,4 ± 177,3b
J	0,0a	0,0a	927,5 ± 326,5b	703,2 ± 328,1b
K	0,0a	0,0a	59,3 ± 22,3b	43,9 ± 26,2b
L	0,0a	0,0a	71,3 ± 15,6b	60,3 ± 36,6b
TMTT	3,9 ± 6,7a	0,0a	669,9 ± 377,9b	473,7 ± 255,3b
P	0,0a	0,0a	35,5 ± 15,7b	20,7 ± 20,2a b
Q	0,0a	0,0a	85,6 ± 35,3b	77,2 ± 55,0a b
GLV	0,0a	0,0a	1253,7 ± 574,8b	784,1 ± 439,2b
Terpénoides	222,3 ± 120,3a	198,1 ± 91,7a	18264,8 ± 6720,2b	12642,8 ± 6425,4b
PB	249,3 ± 146,0a	196,2 ± 105,2a	5907,5 ± 1851,3b	3514,0 ± 2177,8a b
X	176,4 ± 44,3a	234,3 ± 96,4a	148,8 ± 36,6a	113,8 ± 39,9a
Somme	648,0 ± 281,8a	628,6 ± 280,9a	25574,8 ± 8822,8b	17054,6 ± 8687,1b

Tsi+= plante saine avec du silicium en solution, Tsi-= plante saine sans silicium en solution, Si+=plante infestée avec du silicium en solution, Si-= plante infestée sans silicium en solution. Signification des abréviations disponible à l'annexe 1.

Les moyennes partageant des lettres similaires ne sont pas statistiquement différentes (t-test appliqué pour chaque produit chimique volatil)

Après 1h d'infestation, la tendance d'émission plus importante de GLV pour les plantes infestées n'est pas significative. De même, les autres totaux des composés synthétisés par une même voie métabolique ne présentent aucun montant significativement différent d'un traitement à l'autre. Seul

deux composés sont émis en de quantités significativement différentes entre le traitement Si- et Si+ ; le DMNT et le 2-(2-butoxyethoxy)-éthanol.

En ce qui concerne les émissions après 24h, la synthèse de nombreux composés a été initiée par l'infestation (essentiellement terpénoïdes, phénylpropanoïdes et benzénoïdes). Les plantes saines ont quant à elles été les seules à émettre les deux terpènes alpha-guaiene et valencene. Au niveau des odeurs constitutives, les plantes saines ont significativement émis moins de beta-myrcène, de linalool et d'indole et plus de decanal comparativement aux plantes infestées. La totalité des GLV émis, ainsi que celle des terpénoïdes, des dérivés du benzène et de l'émission totale, sont significativement différentes entre les plantes infestées et saines. Au niveau de la comparaison entre les différents traitements au silicium, les plantes saines ne présentent aucune différence dans leur profil odorant. Ce résultat était attendu puisque l'effet du silicium est plus visible lorsque les plantes sont soumises à un stress (Liang & Miroslav, 2015). Du côté des plantes infestées, 6 composés retrouvés dans le profil des plantes n'ayant pas eu de silicium à disposition n'ont pas été émis par les plantes traitées avec du Si. Il s'agit du 2,6-Diméthyl-2,4,6-octatriène et de 5 composés non identifiés. Cependant, seul l'émission du NI.6 présente une différence significative. Les différences perçues visuellement avec l'ACP entre les plantes Si+ et Si- ne sont donc pas confirmées. Au niveau des émissions cumulées par voie métabolique, seul le groupe des composés non attribués à une catégorie métabolique est significativement différent entre les plantes infestées traitées et non traitées, ce qui est logique puisque les 5 composés non identifiés sont repris dans ce groupe. A noter qu'aucun des composés NI ne contient un fragment majoritaire à l'ion 93 dans leur spectre de masse, il ne s'agit donc sans doute pas de terpénoïdes.

Après 48h, la plupart des composés qui ont été induits après 24h d'infestation sont toujours présents dans le profil odorant des plantes infestées et absents chez les plantes saines. Seuls les deux composés non identifiés NI.2 et NI.6 ainsi que les terpénoïdes 2,6,6-Triméthylbicyclo[3.1.1]hept-2-ène*, le (2Z)-5-(2,6-Diméthylbicyclo[3.1.1]hept-2-én-6-yl)-2-méthyl-2-pentén-1-ol* et le 2,3,6,7,8,8a-hexahydro-1,4,9,9-tetraméthyl-, (1.alpha.,3a.alpha.,7.alpha.,8a.beta.)-1H-3a,7-Methanoazulene* n'ont pas été retrouvés dans le profil des plantes infestées. A contrario, 7 nouveaux composés potentiellement identifiés comme étant le L-alpha-Terpineol, le 2,6-Diméthyl-2,6-octadien-8-yl acetate, le (1S,5S)-2-Méthyl-5-((R)-6-méthylhept-5-en-2-yl)bicyclo[3.1.0]hex-2-ene, le 2,4a,5,6,7,8,9,9a-octahydro-3,5,5-triméthyl-9-méthylène-(4aS-cis)-1H-benzocycloheptene, le 4-[(1E)-1,5-diméthyl-1,4-hexadien-1-yl]-1-méthyl-cyclohexene, le (E)-1-Méthyl-4-(6-méthylhept-5-en-2-ylidene)cyclohex-1-ene et le neophytadiene, ont été nouvellement détectés dans le profil des plantes infestées.

Les plantes saines ont à nouveau été les seules à émettre l'alpha-guaiene et le valencene. D'autre part, un nouveau composé uniquement retrouvé dans leur profil a fait son apparition ; le 5-isopropényl-3,8-diméthyl-1,2,3,3a,4,5,6,7-octahydroazulène. Dans les odeurs présentent à la fois chez les plantes saines et les plantes infestées, il y a à chaque fois une différence significative entre les quantités émises selon le traitement infestation. Le linalool et l'indole sont émis en de moins grandes quantités chez les plantes saines, tandis qu'elles émettent plus de decanal et de nonanal. A nouveau, la totalité des GLV émis, ainsi que celle des terpénoïdes, des dérivés du benzène et de l'émission totale, sont significativement différentes entre les plantes infestées et saines. Au niveau de la comparaison entre les différents traitements au silicium, les plantes saines ne présentent à nouveau aucune différence dans leur profil odorant. Du côté des plantes infestées, 4 composés ont été uniquement émis par les plantes non traitées au Si. Il s'agit à nouveau du 2,6-diméthyl-2,4,6-octatriène et de l'acétate de 3,7-diméthyl-2,6-octadién-1-yle, du 3,5,5-triméthyl-9-méthylène-2,4a,5,6,7,8,9,9a-octahydro-1H-benzo[7]annulène et du neophytadiène. Cependant, seule l'émission de l'acétate de 3,7-diméthyl-2,6-

octadién-1-yle est significativement différente de celle des plantes infestées traitées. Au niveau des émissions cumulées par voie métabolique, aucune différence significative n'est constatée selon le facteur silicium.

En conclusion, nous avons pu clairement démontrer l'effet d'une infestation sur le profil odorant du maïs. La biosynthèse de composés tels que les terpénoïdes, les phénylpropanoïdes et les benzénoïdes est significativement augmentée à partir de 24h d'infestation. Pour ce qui est de l'effet du traitement silicium, nous avons pu constater que les plantes infestées non traitées tendaient à émettre une plus grande quantité d'HIPV comparativement aux plantes infestées non traitées. Cependant, cette différence n'est pas significative. Réaliser un plus grand nombre de répétition est donc recommandé. D'autre part, plusieurs composés n'ont été émis que par la plante infestée non traitée mais seul un composé non identifié (NI.6) et l'acétate de 3,7-diméthyl-2,6-octadién-1-yle ont été émis de manière significativement différente. Bien que les différences observées entre les plantes Si⁺ et Si⁻ ne soient pas quantitativement significatives, il se peut qu'elles soient écologiquement significatives en ce sens où elles entraîneraient une modification dans le comportement du parasitoïde. Il serait dès lors intéressant d'entreprendre une étude comportementale par la suite.

IV. Conclusion et perspectives

L'hypothèse de base émise est qu'une plante enrichie en silicium produit des composés volatils plus attractifs pour les ennemis naturels de ses ravageurs. Pour tenter d'y répondre, un système hydroponique opérationnel a été développé pour le blé. La méthode de quantification du silicium par colorimétrie au bleu de molybdène a fait l'objet d'une tentative d'optimisation mais reste à être améliorée. Les COV n'ont pas pu être collectés en de quantités satisfaisantes sur le blé comparé à la littérature, ce qui nous a amené à changer de modèle biologique. Ainsi, nous n'avons pas su répondre à la question de recherche à l'aide du modèle blé (*T. aestivum* var *anapolis*) – puceron (*R. padi*) – syrphé (*E. balteatus*). Une perspective de recherche serait de reproduire des prélèvements sur des plantes infestées par un ravageur autre qu'un puceron, celui-ci pouvant contrer l'induction de la synthèse d'HIPV (Turlings et al., 1998). D'autre part, le puceron ne représente peut-être pas le meilleur ravageur à intégrer dans une étude concernant le silicium puisque cet insecte sollicite essentiellement la voie de l'acide salicylique (Smith & Boyko, 2007) alors qu'une interaction forte a été établie entre l'acide jasmonique et le silicium (Ye et al., 2013).

Le nouveau modèle biologique qui a été défini est le suivant : maïs (*Z. Mays* var *delprim*) – chenille (*S. exigua*) – parasitoïde (*H. didymator*). Un nouveau système hydroponique a été développé mais reste à être amélioré suite à la constatation d'une carence. Pour mieux identifier la source de celle-ci, une quantification des éléments contenus dans la solution nutritive par spectrométrie de masse peut être envisagée. Le gradient attendu de teneur en silicium dans les tissus végétaux à travers nos différentes modalités n'a pas été obtenu. Cultiver les plantes sur une plus longue durée pourrait permettre de l'atteindre. Suite à ces résultats, nous ne sommes pas en mesure de répondre à l'hypothèse de base. Selon la littérature, les effets du silicium sont plus visibles lorsqu'une plante subit un stress, à la suite duquel elle va activement solliciter cet élément présent dans son environnement (Liang & Miroslav, 2015). En réponse à cette information, nous avons décidé de continuer nos expérimentations en réorientant l'hypothèse comme suit : « une plante cultivée dans un environnement enrichi en silicium biodisponible produit des composés volatils plus attractifs pour les ennemis naturels de ses ravageurs ». Suite à l'analyse des prélèvements d'odeurs, nous avons pu démontrer une différence claire entre les profils odorants des plantes saines et infestées. Bien que dans l'ensemble le profil odorant d'une plante infestée et traitée avec du silicium n'est pas significativement différent de celui d'une plante infestée non traitée, seuls certains composés ont été émis par cette dernière. Nous suggérons d'augmenter le nombre de répétitions pour tenter de confirmer ces différences et/ou de continuer l'expérience sur une plus longue durée (mesurer après 72h d'infestation par exemple). D'autre part, les composés restant non identifiés, une perspective à cette recherche serait de les identifier à l'aide des indices de Kovats, ou à défaut, via une analyse du spectre de masse. Puisque le troisième niveau trophique n'a pas pu être abordé au cours de ce travail, il serait intéressant d'évaluer la réponse comportementale du parasitoïde face aux plantes infestées poussant dans des milieux contrastés en silicium.

Une seconde tendance observée dans les résultats, bien qu'elle ne soit pas significative, est que les plantes infestées non traitées avec du silicium émettent relativement plus d'HIPV comparativement aux plantes infestées et traitées. Ceci corrobore les résultats de Liu et al. (2017) réalisés sur le riz (*O. sativa*), mais infirme ceux de Connick (2011) concernant la vigne (*Vitis vinifera* L.). Le riz et le maïs faisant partie toutes les deux des Poaceae, nous pourrions dès lors émettre l'hypothèse que les effets du silicium sur le profil odorant induit varient d'une famille végétale à une autre et/ou entre les monocotylédones et les dicotylédones. D'autre part, comme Connick (2011) a établi une corrélation positive entre l'attraction des prédateurs et la concentration en Si dans les tissus foliaires, nous

pourrions nous demander comment les tendances observées ici vont évoluer avec la teneur en Si dans la plante.

D'autres suggestions peuvent être faites comme étudier l'effet du silicium avec des plantes « amorcées » (la plante a été confrontée aux bioagresseurs préalablement ce qui la fait réagir plus rapidement et plus intensément au stress suivant) ou à l'aide d'un système de culture développé sur un substrat sol.

En dernière remarque, nous avons uniquement étudié l'impact de différentes concentrations en Si sur les défenses de la plante lorsque celle-ci ne subit qu'un seul stress biotique dans un milieu de culture contrôlé. Nous pourrions nous demander comment son impact évolue sous les effets croisés de plusieurs facteurs abiotiques/biotiques, ainsi qu'en présence de quantités contrastées des autres éléments du sol.

V. Références bibliographiques

- Adrees, M., Ali, S., Rizwan, M., Zia-ur-Rehman, M., Ibrahim, M., Abbas, F., & Farid, M. (2015). Mechanisms of silicon-mediated alleviation of heavy metal toxicity in plants: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 119, 186–197. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.05.011>
- Aetiba, P. J. N. (2015). Field evaluation of levo 2.4 sl (Botanical) for the Management of Insect Pests of Eggplant (*Solanum melongena* L.) and Okra (*Abelmoschus esculentus* L. Moench).
- Aharoni, A. (2003). Terpenoid Metabolism in Wild-Type and Transgenic Arabidopsis Plants. *The Plant Cell Online*, 15(12), 2866–2884. <https://doi.org/10.1105/tpc.016253>
- Alexandre, A., Meunier, J. D., Mariotti, A., & Soubies, F. (1999). Late Holocene phytolith and carbon-isotope record from a latosol at Salitre, south-central Brazil. *Quaternary Research*, 51(2), 187–194. <https://doi.org/10.1006/qres.1998.2027>
- Alexandre, A., Meunier, J.-D., Colin, F., & Koud, J.-M. (1997). Plant impact on the biogeochemical cycle of silicon and related weathering processes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 61(3), 677–682.
- Ali, A. (2012). Augmenting the salt tolerance in wheat (*Triticum aestivum*) through exogenously applied silicon. *African Journal of Biotechnology*, 11(3), 642–649. <https://doi.org/10.5897/AJB11.3220>
- Ament, K., Van Schie, C. C., Bouwmeester, H. J., Haring, M. A., & Schuurink, R. C. (2006). Induction of a leaf specific geranylgeranyl pyrophosphate synthase and emission of (E,E)-4,8,12-trimethyltrideca-1,3,7,11-tetraene in tomato are dependent on both jasmonic acid and salicylic acid signaling pathways. *Planta*, 224(5), 1197–1208. <https://doi.org/10.1007/s00425-006-0301-5>
- Anwaar, S. A., Ali, S., Ali, S., Ishaque, W., Farid, M., Farooq, M. A., ... Sharif, M. (2015). Silicon (Si) alleviates cotton (*Gossypium hirsutum* L.) from zinc (Zn) toxicity stress by limiting Zn uptake and oxidative damage. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(5), 3441–3450. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3938-9>
- Arimura, G., Huber, D. P. W., & Bohlmann, J. (2004). Forest tent caterpillars (*Malacosoma disstria*) induce local and systemic diurnal emissions of terpenoid volatiles in hybrid poplar (*Populus trichocarpa x deltoides*): cDNA cloning , functional characterization , and patterns of gene expr. *The Plant Journal*, 37, 603–616. <https://doi.org/10.1111/j.1365-313X.2003.01987.x>
- Arimura, G. -i., Kopke, S., Kunert, M., Volpe, V., David, A., Brand, P., ... Boland, W. (2008). Effects of Feeding *Spodoptera littoralis* on Lima Bean Leaves: IV. Diurnal and Nocturnal Damage Differentially Initiate Plant Volatile Emission. *Plant Physiology*, 146(3), 965–973. <https://doi.org/10.1104/pp.107.111088>
- Arimura, G. I., Matsui, K., & Takabayashi, J. (2009). Chemical and molecular ecology of herbivore-induced plant volatiles: Proximate factors and their ultimate functions. *Plant and Cell Physiology*, 50(5), 911–923. <https://doi.org/10.1093/pcp/pcp030>
- Bakhat, H. F., Bibi, N., Zia, Z., Abbas, S., Hammad, H. M., Fahad, S., ... Saeed, S. (2018). Silicon mitigates biotic stresses in crop plants: A review. *Crop Protection*, 104(March 2017), 21–34. <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2017.10.008>
- Basagli, M. A. B., Moraes, J. C., Carvalho, G. A., Ecole, C. C., & Gonçalves-Gervásio, R. de C. R. (2003). Effect of sodium silicate application on the resistance of wheat plants to the green-aphids *Schizaphis graminum* (Rond.) (Hemiptera: Aphididae). *Neotropical Entomology*, 32(4), 659–663. <https://doi.org/10.1590/S1519-566X2003000400017>
- Bayles, R., Flath, K., Hovmøller, M., De, C., Bayles, R., Flath, K., ... Breakdown, C. D. V. (2000). Breakdown of the Yr17 resistance to yellow rust of wheat in northern Europe, 20, 805–811.
- Beauchamp, J., Wisthaler, A., Hansel, A., Kleist, E., Miebach, M., Niinemets, Ü., ... Wildt, J. (2005). Ozone induced emissions of biogenic VOC from tobacco: Relationships between ozone uptake and emission of LOX products. *Plant, Cell and Environment*, 28(10), 1334–1343. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.2005.01383.x>
- Becerra, J. X., Noge, K., & Venable, D. L. (2009). Macroevolutionary chemical escalation in an ancient plant-herbivore arms

- race. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(43), 18062–18066. <https://doi.org/10.1073/pnas.0904456106>
- Berner, E. K., & Berner, R. A. (2012). *Global Environment Water, Air, and Geochemical Cycles*. Princeton University Press.
- Berner, R. A., Lasaga, A. C., & Garrels, R. M. (1983). The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *American Journal of Science*. <https://doi.org/10.2475/ajs.283.7.641>
- Bezemer, T. M., & Van Dam, N. M. (2005). Linking aboveground and belowground interactions via induced plant defenses. *Trends in Ecology and Evolution*, 20(11), 617–624. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2005.08.006>
- Bityutskii, N., Pavlovic, J., Yakkonen, K., Maksimović, V., & Nikolic, M. (2014). Contrasting effect of silicon on iron, zinc and manganese status and accumulation of metal-mobilizing compounds in micronutrient-deficient cucumber. *Plant Physiology and Biochemistry*, 74, 205–211. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2013.11.015>
- Blecker, S. W., McCulley, R. L., Chadwick, O. A., & Kelly, E. F. (2006). Biologic cycling of silica across a grassland bioclimosequence. *Global Biogeochemical Cycles*, 20(3), 1–11. <https://doi.org/10.1029/2006GB002690>
- Boer, J. G. D. E., Posthumus, M. A., & Dicke, M. (2004). Identification of Volatiles That Are Used in Discrimination Between Plants Infested with Prey or Nonprey Herbivores by a Predatory Mite, 30(11), 2215–2230.
- Bruinsma, M., & Dicke, M. (2008). Herbivore-Induced Indirect Defense: From Induction Mechanisms to Community Ecology. In *Induced Plant Resistance to Herbivory* (pp. 31–60). Dordrecht: Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8182-8_2
- Cai, K., Gao, D., Luo, S., Zeng, R., Yang, J., & Zhu, X. (2008). Physiological and cytological mechanisms of silicon-induced resistance in rice against blast disease. *Physiologia Plantarum*, 134(2), 324–333. <https://doi.org/10.1111/j.1399-3054.2008.01140.x>
- Calandra, D. M., Mauro, D. Di, Cutugno, F., & Martino, S. Di. (2016). Navigating wall-sized displays with the gaze: A proposal for cultural heritage. *CEUR Workshop Proceedings*, 1621(May 2014), 36–43. <https://doi.org/10.1023/A>
- Calatayud, P., Njuguna, E., & Juma, G. (2016). Silica in Insect-Plant Interactions. *Entomology, Ornithology & Herpetology: Current Research*, 05(04), 4–5. <https://doi.org/10.4172/2161-0983.1000e125>
- Chen, D., Cao, B., Wang, S., Liu, P., Deng, X., Yin, L., & Zhang, S. (2016). Silicon moderated the K deficiency by improving the plant-water status in sorghum. *Scientific Reports*, 6(February), 1–14. <https://doi.org/10.1038/srep22882>
- Chiba, Y., Mitani, N., Yamaji, N., & Ma, J. F. (2009). HvLsi1 is a silicon influx transporter in barley. *Plant Journal*, 57(5), 810–818. <https://doi.org/10.1111/j.1365-313X.2008.03728.x>
- Chu, Y., & Horng, S. (1991). Infestation and reproduction of asian corn borer on slag treated corn plants. *Zhonghua Kunchong*, 11(1), 19–24. Retrieved from <https://eurekamag.com/research/007/453/007453167.php>
- Conley, D. J. (2002). Terrestrial ecosystems and the global biogeochemical silica cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, 16(4), 68–1 – 68–8. <https://doi.org/10.1029/2002GB001894>
- Connick, V. J. (2011). The Impact of Silicon Fertilisation on the Chemical Ecology of the Grapevine, *Vitis Vinifera* ; Constitutive and Induced Chemical Defenses Against Arthropod Pests and Their Natural Enemies, (July).
- Copaciu, F., Opreș, O., Coman, V., Ristoiu, D., Niinemets, Ü., & Copolovici, L. (2013). Diffuse water pollution by anthraquinone and azo dyes in environment importantly alters foliage volatiles, carotenoids and physiology in wheat (*Triticum aestivum*). *Water, Air, and Soil Pollution*, 224(3). <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1478-4>
- Cornelis, J. T., Ranger, J., Iserentant, A., & Delvaux, B. (2010). Tree species impact the terrestrial cycle of silicon through various uptakes. *Biogeochemistry*, 97(2), 231–245. <https://doi.org/10.1007/s10533-009-9369-x>
- Correa, R. S. B., Moraes, J. C., Auad, A. M., & Carvalho, G. A. (2005). Silicon and acibenzolar-S-methyl as resistance inducers in cucumber, against the whitefly *Bemisia tabaci* (Gennadius) (Hemiptera: Aleyrodidae) biotype B. *Neotropical Entomology*, 34(June), 429–433. <https://doi.org/10.1590/S1519-566X2005000300011>
- Costa, R. R., & Moraes, J. C. (2006). Effects of silicon acid and of acibenzolar-S-methyl on *Schizaphis graminum* (Rondani)

- (Hemiptera: Aphididae) in wheat plants. *Neotropical Entomology*, 35(6), 834–839. <https://doi.org/10.1590/S1519-566X2006000600018>
- Da Cunha, K. P. V., Do Nascimento, C. W. A., & Da Silva, A. J. (2008). Silicon alleviates the toxicity of cadmium and zinc for maize (*Zea mays* L.) grown on a contaminated soil. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171(6), 849–853. <https://doi.org/10.1002/jpln.200800147>
- Dannon, E. A., & Wydra, K. (2004). Interaction between silicon amendment, bacterial wilt development and phenotype of *Ralstonia solanacearum* in tomato genotypes. *Physiological and Molecular Plant Pathology*, 64(5), 233–243. <https://doi.org/10.1016/j.pmpp.2004.09.006>
- Datnoff, L. E., Rodrigues, F. A., & Seebold, K. W. (2007). Silicon and plant disease. In Datnoff, L.E., Elmer, W.H., Huber, D.M. (Eds.), *Mineral nutrition and Plant Disease. The American Phytopathological Society, Saint Paul, MN* (pp. 233–246).
- De Moraes, C. M., Mescher, M. C., & Tumlinson, J. H. (2001). Caterpillar-induced nocturnal plant volatiles repel conspecific females. *Nature*, 410(6828), 577–579. <https://doi.org/10.1038/35069058>
- Debona, D., Rodrigues, F. A., & Datnoff, L. E. (2017). Silicon's Role in Abiotic and Biotic Plant Stresses. *Annual Review of Phytopathology*, 55(1), 85–107. <https://doi.org/10.1146/annurev-phyto-080516-035312>
- Deshmukh, R. K., Vivancos, J., Guérin, V., Sonah, H., Labbé, C., Belzile, F., & Bélanger, R. R. (2013). Identification and functional characterization of silicon transporters in soybean using comparative genomics of major intrinsic proteins in *Arabidopsis* and rice. *Plant Molecular Biology*, 83(4-5), 303–315. <https://doi.org/10.1007/s11103-013-0087-3>
- Dias, P. A. S., Sampaio, M. V., Rodrigues, M. P., Korndörfer, A. P., Oliveira, R. S., Ferreira, S. E., & Korndörfer, G. H. (2014). Induction of Resistance by Silicon in Wheat Plants to Alate and Apterous Morphs of *Sitobion avenae* (Hemiptera: Aphididae). *Environmental Entomology*, 43(4), 949–956. <https://doi.org/10.1603/EN13234>
- Dicke, M. (1999). Evolution of induced indirect defense of plants. *The Ecology and Evolution of Inducible Defenses*, (JANUARY 1999), 62–88.
- Dicke, M. (2009). Behavioural and community ecology of plants that cry for help. *Plant, Cell and Environment*, 32(6), 654–665. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.2008.01913.x>
- Dicke, M., & Sabelis, M. W. (1988). How plants obtain predatory mites as bodyguards. *Netherlands Journal of Zoology*, 38(2-4), 148–165.
- Dicke, M., & van Loon, J. J. a. (2000). Multitrophic effects of herbivore-induced plant volatile in an evolutionary context. *Entomologia Experimentalis et Applicata*, 97(3), 237–249. <https://doi.org/10.1046/j.1570-7458.2000.00736.x>
- Dicke, M., Van Loon, J. J. A., & Soler, R. (2009). Chemical complexity of volatiles from plants induced by multiple attack. *Nature Chemical Biology*, 5(5), 317–324. <https://doi.org/10.1038/nchembio.169>
- Dicke, M., Van Poecke, R. M. P., & de Boer, J. (2003). Inducible indirect defence of plants : From mechanism to ecological function. *Basic and Applied Ecology*, 4, 27–42. <https://doi.org/10.1078/1439-1791-00131>
- dos Santos, M. C., Junqueira, A. M. R., Sá, V. G. M. De, Zanúncio, J. C., & Serrão, J. E. (2015). Effect of silicon on the morphology of the midgut and mandible of tomato leafminer *Tuta absoluta* (Lepidoptera : Gelechiidae) larvae, (ISJ 12), 158–165.
- Drees, L., Wilding, L., Smeck, N., & Sankayi, A. (1989). Silica in soils: quartz and disorders polymorphs. In Dixon JB, Weed SB (eds) *Minerals in soil environments. Soil Science Society of America Book Series, Madison* (pp. 913–974).
- Dreyer, D. L., & Campbell, B. C. (1987). Chemical basis of host plant resistance to aphids. *Plant, Cell and Environment*, 10(October 1986), 553–561.
- Dubin, H. J., & Rajaram, S. (1996). Breeding Disease-Resistant Wheats for Tropical Highlands and Lowlands. *Annual Review of Phytopathology*, 34(1), 503–526. <https://doi.org/10.1146/annurev.phyto.34.1.503>
- Dudareva, N., Negre, F., Nagegowda, D. A., & Orlova, I. (2006). Plant volatiles: Recent advances and future perspectives. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 25(5), 417–440. <https://doi.org/10.1080/07352680600899973>

- Dudareva, N., Pichersky, E., & Gershenzon, J. (2004). Biochemistry of Plant Volatiles. *Plant Physiology*, 135(August), 1893–1902. <https://doi.org/10.1104/pp.104.049981.1>
- Ellis, J. ., Watson, D. M. ., Varvel, G. ., & Jawson, M. . (1995). soil fertility & plant nutrition. *Soil Science*, 59, 848–852.
- Eneji, A. E., Inanaga, S., Muranaka, S., Li, J., Hattori, T., An, P., & Tsuji, W. (2008). Growth and nutrient use in four grasses under drought stress as mediated by silicon fertilizers. *Journal of Plant Nutrition*, 31(2), 355–365. <https://doi.org/10.1080/01904160801894913>
- Epstein, E. (1994). The anomaly of silicon in plant biology. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 91(1), 11–17. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11607449>
- Epstein, E. (1999). Silicon. *Annu. Rev.Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, (50), 641–664.
- Epstein, E., & Bloom, A. J. (2005). *Mineral nutrition of plants : principles and perspectives*. Sinauer Associates. Retrieved from <https://global.oup.com/academic/product/mineral-nutrition-of-plants-9780878931729?cc=be&lang=en&>
- Farooq, M. A., Detterbeck, A., Clemens, S., & Dietz, K. J. (2016). Silicon-induced reversibility of cadmium toxicity in rice. *Journal of Experimental Botany*, 67(11), 3573–3585. <https://doi.org/10.1093/jxb/erw175>
- Fatouros, N. E., Van Loon, J. J. A., Hordijk, K. A., Smid, H. M., & Dicke, M. (2005). Herbivore-induced plant volatiles mediate in-flight host discrimination by parasitoids. *Journal of Chemical Ecology*, 31(9), 2033–2047. <https://doi.org/10.1007/s10886-005-6076-5>
- Fauteux, F., Rémus-Borel, W., Menzies, J. G., & Bélanger, R. R. (2005). Silicon and plant disease resistance against pathogenic fungi. *FEMS Microbiology Letters*, 249(1), 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.femsle.2005.06.034>
- Fawe, A., Abou-Zaid, M., Menzies, J. G., & Bélanger, R. R. (1998). Silicon-Mediated Accumulation of Flavonoid Phytoalexins in Cucumber. *Phytopathology*, 88(5), 396–401. <https://doi.org/10.1094/PHYTO.1998.88.5.396>
- Fawe, A., Menzies, G., Chérif, M., & Bélanger, R. (2001). Silicon and disease resistance in dicotyledons. In *Silicon in agriculture. Studies in plant science*, 8. Elsevier, Amsterdam (pp. 159–169). [https://doi.org/10.1016/S0928-3420\(01\)80013-6](https://doi.org/10.1016/S0928-3420(01)80013-6)
- Feussner, I., & Wasternack, C. (2002). The lipoxygenase pathway. *Annual Review of Plant Biology*, 53(1), 275–297. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.53.100301.135248>
- Gange, A. C., Brown, V. K., & Aplin, D. M. (2003). Multitrophic links between arbuscular mycorrhizal fungi and insect parasitoids. *Ecology Letters*, 6(12), 1051–1055. <https://doi.org/10.1046/j.1461-0248.2003.00540.x>
- Gange, A. C., & Smith, A. K. (2005). Arbuscular mycorrhizal fungi influence visitation rates of pollinating insects. *Ecological Entomology*, 30(5), 600–606. <https://doi.org/10.1111/j.0307-6946.2005.00732.x>
- Gatarayih, M. C., Laing, M. D., & Miller, R. M. (2010). Combining applications of potassium silicate and *Beauveria bassiana* to four crops to control two spotted spider mite, *Tetranychus urticae* Koch. *International Journal of Pest Management*, 56(4), 291–297. <https://doi.org/10.1080/09670874.2010.495794>
- Gao-feng, X. U. E., Wan-chun, S. U. N., A-lin, S., Zhao-jun, L. I., Fen-liang, F. A. N., & Yong-chao, L. (2010). Influence of Silicon on Rice Growth , Resistance to Bacterial Blight and Activity of Pathogenesis-Related Proteins, 43(4), 690–697. <https://doi.org/10.3864/j.issn.0578-1752.2010.04.004>
- Gatehouse, J. A. (2002). Plant resistance towards insect herbivores: a dynamic interaction. *New Phytologist*, 156(2), 145–169. <https://doi.org/10.1046/j.1469-8137.2002.00519.x>
- Gérard, F., Mayer, K. U., Hodson, M. J., & Ranger, J. (2008). Modelling the biogeochemical cycle of silicon in soils: Application to a temperate forest ecosystem. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(3), 741–758. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.11.010>
- Gershenzon, J., & Dudareva, N. (2007). The function of terpene natural products in the natural world. *Nature Chemical Biology*, 3(7), 408–414. <https://doi.org/10.1038/nchembio.2007.5>
- Gershenzon, J., McConkey, M. E., & Croteau, R. B. (2000). Regulation of Monoterpene Accumulation in Leaves of

- Peppermint. *Plant Physiology*, 122(1), 205–214. <https://doi.org/10.1104/pp.122.1.205>
- Gols, R., Bukovinszky, T., Hemerik, L., Harvey, J. A., Van Lenteren, J. C., & Vet, L. E. M. (2005). Reduced foraging efficiency of a parasitoid under habitat complexity: Implications for population stability and species coexistence. *Journal of Animal Ecology*, 74(6), 1059–1068. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2656.2005.01003.x>
- Gomes, F. B., de Moraes, J. C., dos Santos, C. D., & Goussain, M. M. (2005). Resistance induction in wheat plants by silicon and aphids. *Scientia Agricola*, 62(6), 547–551. <https://doi.org/10.1590/S0103-90162005000600006>
- Gong, H. J., Chen, K. M., Chen, G. C., Wang, S. M., & Zhang, C. L. (2003). Effects of silicon on growth of wheat under drought. *Journal of Plant Nutrition*, 26(5), 1055–1063. <https://doi.org/10.1081/PLN-120020075>
- Gouinguéné, S., Alborn, H., & Turlings, T. C. J. (2003). Induction of volatile emissions in maize by different larval instars of *Spodoptera littoralis*. *Journal of Chemical Ecology*, 29(1), 145–162. <https://doi.org/10.1023/A:1021984715420>
- Gouinguéné, S. P., & Turlings, T. C. J. (2002). The Effects of Abiotic Factors on Induced Volatile Emissions in Corn Plants. *Plant Physiol.*, 129(August 2002), 1296–1307. <https://doi.org/10.1104/pp.001941.1296>
- Goussain, M. M., Prado, E., & Moraes, J. C. (2005). Effect of silicon applied to wheat plants on the biology and probing behaviour of the greenbug *Schizaphis graminum* (Rond.) (Hemiptera: Aphididae). *Neotropical Entomology*, 34(October), 807–813. <https://doi.org/10.1590/S1519-566X2005000500013>
- Goussain, M., Moraes, J., Carvalho, J., Nogueira, N., & Rossi, M. (2002). Efeito da Aplicação de Silício em Plantas de Milho no Desenvolvimento Biológico da Lagarta-do-Cartucho *Spodoptera frugiperda* (J.E.Smith) (Lepidoptera: Noctuidae). *Neotropical Entomology*, 31(2), 305–310. <https://doi.org/10.1590/S1519-566X2002000200019>
- Gu, H. H., Qiu, H., Tian, T., Zhan, S. S., Deng, T. H. B., Chaney, R. L., ... Qiu, R. L. (2011). Mitigation effects of silicon rich amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on multi-metal contaminated acidic soil. *Chemosphere*, 83(9), 1234–1240. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.03.014>
- Guenther, A. B., Monson, R. K., & Fall, R. (1991). Isoprene and monoterpene emission rate variability: observations with *eucalyptus* and emission rate algorithm development. *J.Geophys.Res.*, 96(D6), 10799–10808. <https://doi.org/10.1029/91JD00960>
- Guerrieri, E., Lingua, G., Digilio, M. C., Massa, N., & Berta, G. (2004). Do interactions between plant roots and the rhizosphere affect parasitoid behaviour? *Ecological Entomology*, 29(6), 753–756. <https://doi.org/10.1111/j.0307-6946.2004.00644.x>
- Guével, M. H., Menzies, J. G., & Bélanger, R. R. (2007). Effect of root and foliar applications of soluble silicon on powdery mildew control and growth of wheat plants. *European Journal of Plant Pathology*, 119(4), 429–436. <https://doi.org/10.1007/s10658-007-9181-1>
- Guntzer, F., Keller, C., & Meunier, J. D. (2012). Benefits of plant silicon for crops: A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 32(1), 201–213. <https://doi.org/10.1007/s13593-011-0039-8>
- Gurr, G. M., & Kvedaras, O. L. (2010). Synergizing biological control: Scope for sterile insect technique, induced plant defences and cultural techniques to enhance natural enemy impact. *Biological Control*, 52(3), 198–207. <https://doi.org/10.1016/j.biocontrol.2009.02.013>
- Gurr, G. M., & McGrath, D. (2002). Foliar pubescence and resistance to potato moth, *Phthorimaea operculella*, in *Lycopersicon hirsutum*. *Entomologia Experimentalis et Applicata*, 103(1), 35–41. <https://doi.org/10.1023/A:1019819722203>
- Habibi, G., Noruuzi, F., & Hajiboland, R. (2014). Silicon alleviates salt stress in pistachio plants. *Progress in Biological Sciences*, 4(2), 189–202.
- Halkier, B. A., & Gershenzon, J. (2006). Biology and Biochemistry of Glucosinolates. *Annual Review of Plant Biology*, 57(1), 303–333. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.57.032905.105228>
- Hartikainen, K., Kivimäenpää, M., Nerg, A.-M., & Holopainen, T. (2012). Significance of leaf structure and emission of volatile organic compounds in ozone tolerance of oat and wheat. *Botany*, 90(2), 121–135.

<https://doi.org/10.1139/b11-090>

- Hattori, T., Inanaga, S., Araki, H., An, P., Morita, S., Luxová, M., & Lux, A. (2005). Application of silicon enhanced drought tolerance in *Sorghum bicolor*. *Physiologia Plantarum*, 123(4), 459–466. <https://doi.org/10.1111/j.1399-3054.2005.00481.x>
- Heil, M. (2008). Indirect defence via tritrophic interactions. *New Phytologist*, 178(1), 41–61. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2007.02330.x>
- Henriet, C., Draye, X., Oppitz, I., Swennen, R., & Delvaux, B. (2006). Effects, distribution and uptake of silicon in banana (*Musa spp.*) under controlled conditions. *Plant and Soil*, 287(1-2), 359–374. <https://doi.org/10.1007/s11104-006-9085-4>
- Hilker, M., & Meiners, T. (2006). Early herbivore alert: Insect eggs induce plant defense. *Journal of Chemical Ecology*, 32(7), 1379–1397. <https://doi.org/10.1007/s10886-006-9057-4>
- Hodson, M. J., & Sangster, A. G. (1988). Observations on the Distribution of Mineral Elements in the Leaf of Wheat (*Triticum aestivum* L.), with Particular Reference to Silicon. *Annals of Botany*, 463–471.
- Hodson, M. J., & Sangster, A. G. (1993). The interaction between silicon and aluminium in *sorghum bicolor* (L.) Moench : Growth analysis and x-ray microanalysis. *Annals of Botany*. <https://doi.org/10.1006/anbo.1993.1124>
- Hodson, M. J., & Sangster, A. G. (2002). X-ray microanalytical studies of mineral localization in the needles of white pine (*Pinus strobus* L.). *Annals of Botany*, 89(4), 367–374. <https://doi.org/10.1093/aob/mcf052>
- Hodson, M. J., White, P. J., Mead, A., & Broadley, M. R. (2005). Phylogenetic variation in the silicon composition of plants. *Annals of Botany*, 96(6), 1027–1046. <https://doi.org/10.1093/aob/mci255>
- Hopkins, R. J., van Dam, N. M., & van Loon, J. J. A. (2009). Role of Glucosinolates in Insect-Plant Relationships and Multitrophic Interactions. *Annual Review of Entomology*, 54(1), 57–83. <https://doi.org/10.1146/annurev.ento.54.110807.090623>
- Horiuchi, J., Arimura, Y. G., & Ozawa, R. (2001). Exogenous ACC enhances volatiles production mediated by jasmonic acid in lima bean leaves. *FEBS Letters*, 509, 332–336.
- Hornig, S. B., & Chu, Y. I. (1990). Development and reproduction of Asian corn borer (*Ostrinia furnacalis* Guenee) fed on artificial diet containing silica. *Chinese Journal of Entomology*, 10(3), 325–335. Retrieved from <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/19921165621>
- Hunt, J. W., Dean, A. P., Webster, R. E., Johnson, G. N., & Ennos, A. R. (2008). A novel mechanism by which silica defends grasses against herbivory. *Annals of Botany*, 102(4), 653–656. <https://doi.org/10.1093/aob/mcn130>
- Jones, L. H. P., & Handreck, K. A. (1967). Silica in soils, plants, and animals. *Advances in Agronomy*, 19(C), 107–149. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60734-8](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60734-8)
- Kahl, J., Siemens, D. H., Aerts, R. J., Gäbler, R., Kühnemann, F., Preston, C. A., & Baldwin, I. T. (2000). Herbivore-induced ethylene suppresses a direct defense but not a putative indirect defense against an adapted herbivore. *Planta*, 210(2), 336–342. <https://doi.org/10.1007/PL00008142>
- Kaufman, P. B., Franklinton, P. D. C. I., & Caca, L. (1985). Structure and Function of Silica Bodies in the Epidermal System of Grass Shoots. *Annals of Botany*, 55, 487–507.
- Keeping, M. G., & Meyer, J. H. (2006). Silicon-mediated resistance of sugarcane to *Eldana saccharina* Walker (Lepidoptera: Pyralidae): Effects of silicon source and cultivar. *Journal of Applied Entomology*, 130(8), 410–420. <https://doi.org/10.1111/j.1439-0418.2006.01081.x>
- Kessler, A., & Baldwin, I. T. (2002). Plant responses to insect herbivory: the emerging molecular analysis. *Annual Review of Plant Biology*, 53(1), 299–328. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.53.100301.135207>
- Khan, Z. R., James, D. G., Midega, C. A. O., & Pickett, J. A. (2008). Chemical ecology and conservation biological control. *Biological Control*, 45(2), 210–224. <https://doi.org/10.1016/j.biocontrol.2007.11.009>

- Kidd, P. S., Llugany, M., Poschenrieder, C., Gunsé, B., & Barceló, J. (2001). The role of root exudates in aluminium resistance and silicon-induced amelioration of aluminium toxicity in three varieties of maize (*Zea mays* L.). *Journal of Experimental Botany*, 52(359), 1339–1352. <https://doi.org/10.1093/jxb/52.359.1339>
- Kliebenstein, D. J. (2004). Secondary metabolites and plant/environment interactions: A view through *Arabidopsis thaliana* tinted glasses. *Plant, Cell and Environment*, 27(6), 675–684. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.2004.01180.x>
- Knudsen, J., Tollsten, L., & Bergstrom, G. (1993). Floral Scents-a Checklist of Volatile Compounds By Head-Space Techniques. *Phytochemistry*, 33(2), 253–280.
- Koornneef, A., Leon-Reyes, A., Ritsema, T., Verhage, A., Den Otter, F. C., Van Loon, L. C., & Pieterse, C. M. J. (2008). Kinetics of Salicylate-Mediated Suppression of Jasmonate Signaling Reveal a Role for Redox Modulation. *Plant Physiology*, 147(3), 1358–1368. <https://doi.org/10.1104/pp.108.121392>
- Korndorfer, A. P., Grisoto, E., & Vendramim, J. D. (2011). Induction of Insect Plant Resistance to the Spittlebug *Mahanarva fimbriolata* Stal (Hemiptera: Cercopidae) in Sugarcane by Silicon Application. *Neotropical Entomology*, 40(3), 387–392. <https://doi.org/10.1590/S1519-566X2011000300013>
- Kovda, V. (1985). Biogeochemistry of soil cover. *Nauka Publication, Moscow*, 159–179.
- Kvedaras, O. L., An, M., Choi, Y. S., & Gurr, G. M. (2010). Silicon enhances natural enemy attraction and biological control through induced plant defences. *Bulletin of Entomological Research*, 100(3), 367–371. <https://doi.org/10.1017/S0007485309990265>
- Kvedaras, O. L., Byrne, M. J., Coombes, N. E., & Keeping, M. G. (2009). Influence of plant silicon and sugarcane cultivar on mandibular wear in the stalk borer *Eldana saccharina*. *Agricultural and Forest Entomology*, 11(3), 301–306. <https://doi.org/10.1111/j.1461-9563.2009.00430.x>
- Kvedaras, O. L., & Keeping, M. G. (2007). Silicon impedes stalk penetration by the borer *Eldana saccharina* in sugarcane. *Entomologia Experimentalis et Applicata*, 125(1), 103–110. <https://doi.org/10.1111/j.1570-7458.2007.00604.x>
- Kvedaras, O. L., Keeping, M. G., Goebel, F. R., & Byrne, M. J. (2007). Larval performance of the pyralid borer *Eldana saccharina* Walker and stalk damage in sugarcane: Influence of plant silicon, cultivar and feeding site. *International Journal of Pest Management*, 53(3), 183–194. <https://doi.org/10.1080/09670870601110956>
- Laothawornkitkul, J., Paul, N. D., Vickers, C. E., Possell, M., Taylor, J. E., Mullineaux, P. M., & Hewitt, C. N. (2008). Isoprene emissions influence herbivore feeding decisions. *Plant, Cell and Environment*, 31(10), 1410–1415. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.2008.01849.x>
- Lerdau, M., & Gray, D. (2003). Ecology and evolution of light-dependent and light-independent phytochemical volatile organic carbon. *New Phytologist*, 157(2), 199–211. <https://doi.org/10.1046/j.1469-8137.2003.00673.x>
- Li, L., Zheng, C., Fu, Y., Wu, D., Yang, X., & Shen, H. (2012). Silicate-mediated alleviation of Pb toxicity in banana grown in Pb-contaminated soil. *Biological Trace Element Research*, 145(1), 101–108. <https://doi.org/10.1007/s12011-011-9165-z>
- Li, Y. C., Sumner, M. E., Miller, W. P., & Alva, A. K. (1996). Mechanism of silicon induced alleviation of aluminum phytotoxicity. *Journal of Plant Nutrition*, 19(7), 1075–1087. <https://doi.org/10.1080/01904169609365181>
- Liang, Y. C., Sun, W. C., Si, J., & Römhelt, V. (2005). Effects of foliar- and root-applied silicon on the enhancement of induced resistance to powdery mildew in *Cucumis sativus*. *Plant Pathology*, 54(5), 678–685. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3059.2005.01246.x>
- Liang, Y., Hua, H., Zhu, Y. G., Zhang, J., Cheng, C., & Römhelt, V. (2006). Importance of plant species and external silicon concentration to active silicon uptake and transport. *New Phytologist*, 172(1), 63–72. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2006.01797.x>
- Liang, Y., & Miroslav, N. (2015). *Silicon in Agriculture. Studies in Plant Science* (Vol. 8). [https://doi.org/10.1016/S0928-3420\(01\)80010-0](https://doi.org/10.1016/S0928-3420(01)80010-0)
- Liang, Y., Sun, W., Zhu, Y. G., & Christie, P. (2007). Mechanisms of silicon-mediated alleviation of abiotic stresses in higher plants: A review. *Environmental Pollution*, 147(2), 422–428. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.06.008>

- Liang, Y., Zhu, J., Li, Z., Chu, G., Ding, Y., Zhang, J., & Sun, W. (2008). Role of silicon in enhancing resistance to freezing stress in two contrasting winter wheat cultivars. *Environmental and Experimental Botany*, 64(3), 286–294. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2008.06.005>
- Liu, J. jing, LIN, S. hang, XU, P. lei, WANG, X. juan, & BAI, J. gang. (2009). Effects of Exogenous Silicon on the Activities of Antioxidant Enzymes and Lipid Peroxidation in Chilling-Stressed Cucumber Leaves. *Agricultural Sciences in China*, 8(9), 1075–1086. [https://doi.org/10.1016/S1671-2927\(08\)60315-6](https://doi.org/10.1016/S1671-2927(08)60315-6)
- Liu, J., Zhu, J., Zhang, P., Han, L., Reynolds, O. L., Zeng, R., ... Gurr, G. M. (2017). Silicon Supplementation Alters the Composition of Herbivore Induced Plant Volatiles and Enhances Attraction of Parasitoids to Infested Rice Plants. *Frontiers in Plant Science*, 8(July), 1–8. <https://doi.org/10.3389/fpls.2017.01265>
- Loivamaki, M., Gilmer, F., Fischbach, R. J., Sorgel, C., Bachl, A., Walter, A., & Schnitzler, J.-P. (2007). *Arabidopsis*, a Model to Study Biological Functions of Isoprene Emission? *Plant Physiology*, 144(2), 1066–1078. <https://doi.org/10.1104/pp.107.098509>
- Loivamaki, M., Mumm, R., Dicke, M., & Schnitzler, J.-P. (2008). Isoprene interferes with the attraction of bodyguards by herbaceous plants. *PNAS*, 105(45), 17430–17435.
- Loreto, F., Barta, C., Brillì, F., & Nogues, I. (2006). On the induction of volatile organic compound emissions by plants as consequence of wounding or fluctuations of light and temperature. *Plant, Cell and Environment*, 29(9), 1820–1828. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.2006.01561.x>
- Lucas, Y., Luizao, F. J., Chauvel, A., Rouiller, J., & Nahon, D. (1993). The relation between biological activity of the rain forest and mineral composition of soils. *Science*, 260(5107), 521–523. <https://doi.org/10.1126/science.260.5107.521>
- Ma, F., Tamai, K., Yamaji, N., Mitani, N., Konishi, S., Katsuhara, M., ... Yano, M. (2006). A silicon transporter in rice. *Nature*, 440(7084), 688–691. <https://doi.org/10.1038/nature04590>
- Ma, J., Cai, H., He, C., Zhang, W., & Wang, L. (2015). A hemicellulose-bound form of silicon inhibits cadmium ion uptake in rice (*Oryza sativa*) cells. *New Phytologist*, 206(3), 1063–1074. <https://doi.org/10.1111/nph.13276>
- Ma, J. F., Miyake, Y., & Takahashi, E. (2001). Silicon as a beneficial element for crop plants. *Studies in Plant Science*, 8(C), 17–39. [https://doi.org/10.1016/S0928-3420\(01\)80006-9](https://doi.org/10.1016/S0928-3420(01)80006-9)
- Ma, J. F., & Takahashi, E. (1990). Effect of Silicon on the Growth and Phosphorus Uptake of Rice. *Plant and Soil*, 126(1), 115–119. <https://doi.org/10.1007/BF00041376>
- Ma, J. F., & Takahashi, E. (2002). *Soil, fertilizer, and plant silicon research in Japan*. Elsevier.
- Ma, J. F., & Yamaji, N. (2006). Silicon uptake and accumulation in higher plants. *Trends in Plant Science*, 11(8), 392–397. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2006.06.007>
- Ma, J. F., & Yamaji, N. (2015). A cooperative system of silicon transport in plants. *Trends in Plant Science*, 20(7), 435–442. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2015.04.007>
- Ma, J. F., Yamaji, N., Mitani, N., Tamai, K., Konishi, S., Fujiwara, T., ... Yano, M. (2007). An efflux transporter of silicon in rice. *Nature*, 448(7150), 209–212. <https://doi.org/10.1038/nature05964>
- Ma, J. F., Yamaji, N., Mitani, N., Xu, X.-Y., Su, Y.-H., McGrath, S. P., & Zhao, F.-J. (2008). Transporters of arsenite in rice and their role in arsenic accumulation in rice grain. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(29), 9931–9935. <https://doi.org/10.1073/pnas.0802361105>
- Ma, J. F., Yamaji, N., & Mitani-Ueno, N. (2011). Transport of silicon from roots to panicles in plants. *Proceedings of the Japan Academy. Series B, Physical and Biological Sciences*, 87(7), 377–385. <https://doi.org/10.2183/pjab.87.377>
- Ma, J., & Takahashi, E. (1991). Effect of silicate on phosphate availability for rice in a P-deficient soil. *Plant and Soil*, 133(2), 151–155. <https://doi.org/10.1007/BF00009187>
- Ma, Z., & Michailides, T. J. (2005). Advances in understanding molecular mechanisms of fungicide resistance and molecular detection of resistant genotypes in phytopathogenic fungi. *Crop Protection*, 24(10), 853–863.

<https://doi.org/10.1016/j.cropro.2005.01.011>

- Maffei, M. E. (2010). Sites of synthesis, biochemistry and functional role of plant volatiles. *South African Journal of Botany*, 76(4), 612–631. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2010.03.003>
- Maffei, M. E., Gertsch, J., & Appendino, G. (2011). Plant volatiles: Production, function and pharmacology. *Natural Product Reports*, 28(8), 1359. <https://doi.org/10.1039/c1np00021g>
- Maffei, M. E., Mithöfer, A., & Boland, W. (2007a). Before gene expression: early events in plant-insect interaction. *Trends in Plant Science*, 12(7), 310–316. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2007.06.001>
- Maffei, M. E., Mithöfer, A., & Boland, W. (2007b). Insects feeding on plants: Rapid signals and responses preceding the induction of phytochemical release. *Phytochemistry*, 68(22-24), 2946–2959. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2007.07.016>
- Makabe, S., Kakuda, K. I., Sasaki, Y., Ando, T., Fujii, H., & Ando, H. (2009). Relationship between mineral composition or soil texture and available silicon in alluvial paddy soils on the Shounai Plain, Japan. *Soil Science and Plant Nutrition*, 55(2), 300–308. <https://doi.org/10.1111/j.1747-0765.2008.00352.x>
- Mali, M., & Aery, N. C. (2008a). Influence of silicon on growth, relative water contents and uptake of silicon, calcium and potassium in wheat grown in nutrient solution. *Journal of Plant Nutrition*, 31(11), 1867–1876. <https://doi.org/10.1080/01904160802402666>
- Mali, M., & Aery, N. C. (2008b). Silicon effects on nodule growth, dry-matter production, and mineral nutrition of cowpea (*Vigna unguiculata*). *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171(6), 835–840. <https://doi.org/10.1002/jpln.200700362>
- Mäntylä, E., Alessio, G. A., Blande, J. D., Heijari, J., Holopainen, J. K., Laaksonen, T., ... Klemola, T. (2008). From plants to birds: Higher avian predation rates in trees responding to insect herbivory. *PLoS ONE*, 3(7), 1–8. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0002832>
- Massey, F. ., Smith, M. ., Lambin, X., & Hartley, S. . (2008). Are silica defences in grasses driving vole population cycles? *Biology Letters*, 4(4), 419–422. <https://doi.org/10.1098/rsbl.2008.0106>
- Massey, F., & Hartley, S. E. (2009). Physical defences wear you down: progressive and irreversible impacts of silica on insect herbivores. *Journal of Animal Ecology*, 78(i), 281–291. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2656.2007.0>
- Massey, F. P., Ennos, A. R., & Hartley, S. E. (2006). Silica in grasses as a defence against insect herbivores: Contrasting effects on folivores and a phloem feeder. *Journal of Animal Ecology*, 75(2), 595–603. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2656.2006.01082.x>
- Massey, F. P., & Hartley, S. E. (2006). Experimental demonstration of the antiherbivore effects of silica in grasses: impacts on foliage digestibility and vole growth rates. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 273(1599), 2299–2304. <https://doi.org/10.1098/rspb.2006.3586>
- Matichenkov, V. V., & Bocharnikova, E. a. (2001). The relationship between silicon and soil physical and chemical properties. *Silicon in Agriculture, Volume 8*, 209–219. [https://doi.org/10.1016/S0928-3420\(01\)80017-3](https://doi.org/10.1016/S0928-3420(01)80017-3)
- Matsui, K. (2006). Green leaf volatiles: hydroperoxide lyase pathway of oxylipin metabolism. *Current Opinion in Plant Biology*, 9(3), 274–280. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2006.03.002>
- Mattiacci, L., Dicke, M., & Posthumus, M. a. (1995). beta-Glucosidase: an elicitor of herbivore-induced plant odor that attracts host-searching parasitic wasps. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 92(6), 2036–2040. <https://doi.org/10.1073/pnas.92.6.2036>
- McGinnity, P. (2015). Silicon and Its Role in Crop Production, 27.
- McManus, W. R., Robinson, V. N. E., & Grout, L. L. (1977). The physical distribution of mineral material on forage plant cell walls. *Australian Journal of Agricultural Research*, 28(4), 651–662. <https://doi.org/10.1071/AR9770651>
- Meunier, J. D., & Colin, F. (2001). *Phytoliths : applications in earth sciences and human history*. A.A. Balkema Publishers.

- Meyer, J. H., & Keeping, M. G. (2001). Past, present and future research of the role of silicon for sugarcane in southern africa. *Silicon in Agriculture. Studies in Plant Science*, 257–275. [https://doi.org/10.1016/S0928-3420\(01\)80020-3](https://doi.org/10.1016/S0928-3420(01)80020-3)
- Meyer, J. H., & Keeping, M. G. (2005). Impact of silicon in alleviating biotic stress in sugarcane in South Africa. *Sugarcane International*, 23, 14–18.
- Miao, B. H., Han, X. G., & Zhang, W. H. (2010). The ameliorative effect of silicon on soybean seedlings grown in potassium-deficient medium. *Annals of Botany*, 105(6), 967–973. <https://doi.org/10.1093/aob/mcq063>
- Mitani, N., Chiba, Y., Yamaji, N., & Ma, J. F. (2009). Identification and Characterization of Maize and Barley Lsi2-Like Silicon Efflux Transporters Reveals a Distinct Silicon Uptake System from That in Rice. *The Plant Cell Online*, 21(7), 2133–2142. <https://doi.org/10.1105/tpc.109.067884>
- Mitani, N., Yamaji, N., Ago, Y., Iwasaki, K., & Ma, J. F. (2011). Isolation and functional characterization of an influx silicon transporter in two pumpkin cultivars contrasting in silicon accumulation. *Plant Journal*, 66(2), 231–240. <https://doi.org/10.1111/j.1365-313X.2011.04483.x>
- Mitani, N., Yamaji, N., & Ma, J. F. (2008). Characterization of substrate specificity of a rice silicon transporter, Lsi1. *Pflügers Archiv European Journal of Physiology*, 456(4), 679–686. <https://doi.org/10.1007/s00424-007-0408-y>
- Mitani, N., Yamaji, N., & Ma, J. F. (2009). Identification of maize silicon influx transporters. *Plant and Cell Physiology*, 50(1), 5–12. <https://doi.org/10.1093/pcp/pcn110>
- Mitani-Ueno, N., Yamaji, N., & Ma, J. F. (2011). Silicon efflux transporters isolated from two pumpkin cultivars contrasting in Si uptake. *Plant Signaling and Behavior*, 6(7), 73–76. <https://doi.org/10.4161/psb.6.7.15462>
- Mithöfer, A., & Boland, W. (2012). Plant Defense Against Herbivores: Chemical Aspects. *Annual Review of Plant Biology*, 63(1), 431–450. <https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-042110-103854>
- Mithofer, A., Boland, W., & Maffei, M. E. (2009). Chemical ecology of plant-insect interactions. *Annual Plant Reviews*, 34, 261–291. <https://doi.org/10.1111/b.9781405175326.2009.00009.x>
- Montpetit, J., Vivancos, J., Mitani-Ueno, N., Yamaji, N., Rémus-Borel, W., Belzile, F., ... Bélanger, R. R. (2012). Cloning, functional characterization and heterologous expression of TaLsi1, a wheat silicon transporter gene. *Plant Molecular Biology*, 79(1-2), 35–46. <https://doi.org/10.1007/s11103-012-9892-3>
- Moraes, J. C., Goussain, M. M., Basagli, M. A. B., Carvalho, G. A., Ecole, C. C., & Sampaio, M. V. (2004). Silicon influence on the tritrophic interaction: wheat plants, the greenbug *Schizaphis graminum* (Rondani) (Hemiptera: Aphididae), and its natural enemies, *Chrysoperla externa* (Hagen) (Neuroptera: Chrysopidae) and *Aphidius colemani*. *Neotropical Entomology*, 33(5), 619–624. <https://doi.org/10.1590/S1519-566X2004000500012>
- Mumm, R., & Dicke, M. (2010). Variation in natural plant products and the attraction of bodyguards involved in indirect plant defense. *Canadian Journal of Zoology*, 88(7), 628–667. <https://doi.org/10.1139/Z10-032>
- Musser, R. O., Hum-Musser, S. M., Eichenseer, H., Peiffer, M., Ervin, G., Murphy, J. B., & Felton, G. W. (2002). Caterpillar saliva beats plant defences. *Nature*, 416(6881), 599–600. <https://doi.org/10.1038/416599a>
- Neumann, D., & Zur Nieden, U. (2001). Silicon and heavy metal tolerance of higher plants. *Phytochemistry*, 56(7), 685–692. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(00\)00472-6](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(00)00472-6)
- Nikolic, M., Nikolic, N., Liang, Y., Kirkby, E. A., & Romheld, V. (2006). Germanium-68 as an Adequate Tracer for Silicon Transport in Plants. Characterization of Silicon Uptake in Different Crop Species. *Plant Physiology*, 143(1), 495–503. <https://doi.org/10.1104/pp.106.090845>
- Nikpay, A. (2016). Improving biological control of stalk borers in sugarcane by applying silicon as a soil amendment. *Journal of Plant Protection Research*, 56(4), 394–401. <https://doi.org/10.1515/jppr-2016-0058>
- Opris, O., Copaciu, F., Loredana Soran, M., Ristoiu, D., Niinemets, Ü., & Copolovici, L. (2013). Influence of nine antibiotics on key secondary metabolites and physiological characteristics in *Triticum aestivum*: Leaf volatiles as a promising new tool to assess toxicity. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 87, 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.09.019>

- Owino-Gerroh, C., & Gascho, G. J. (2004). Effect of silicon on low pH soil phosphorus sorption and on uptake and growth of maize. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 35(15-16), 2369–2378. <https://doi.org/10.1081/LCSS-200030686>
- Ozawa, R., Arimura, G. I., Takabayashi, J., Shimoda, T., & Nishioka, T. (2000). Involvement of jasmonate- and salicylate-related signaling pathways for the production of specific herbivore-induced volatiles in plants. *Plant and Cell Physiology*, 41(4), 391–398. <https://doi.org/10.1093/pcp/41.4.391>
- Panda, N., & Khush, G. . (1996). Host plant resistance to insects. *Bulletin of Entomological Research*, 86, 315–316. <https://doi.org/10.2190/OM.60.4.f>
- Pare, P. W., & Tumlinson, J. H. (1999). Update on Plant-Insect Interactions Plant Volatiles as a Defense against Insect Herbivores. *Plant Physiology*, 121(October), 325–331.
- Paré, P. W., & Tumlinson, J. H. (1997). De Novo Biosynthesis of Volatiles Induced. *Plant Physiology*, 114(1 997), 1161–1167. <https://doi.org/10.1104/pp.114.4.1161>
- Pavlovic, J., Samardzic, J., Maksimović, V., Timotijevic, G., Stevic, N., Laursen, K. H., ... Nikolic, M. (2013). Silicon alleviates iron deficiency in cucumber by promoting mobilization of iron in the root apoplast. *New Phytologist*, 198(4), 1096–1107. <https://doi.org/10.1111/nph.12213>
- Pei, Z. F., Ming, D. F., Liu, D., Wan, G. L., Geng, X. X., Gong, H. J., & Zhou, W. J. (2010). Silicon Improves the Tolerance to Water-Deficit Stress Induced by Polyethylene Glycol in Wheat (*Triticum aestivum* L.) Seedlings. *Journal of Plant Growth Regulation*, 29(1), 106–115. <https://doi.org/10.1007/s00344-009-9120-9>
- Peterson, S. (1988). Silica, Cellulose and Their Interactive Effects on the Feeding Performance of the Southern Armyworm, *Spodoptera eridania* (Cramer) (Lepidoptera: Noctuidae), 61(2), 169–177.
- Pichersky, E., & Lewinsohn, E. (2011). Convergent Evolution in Plant Specialized Metabolism. *Annual Review of Plant Biology*, 62(1), 549–566. <https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-042110-103814>
- Pieterse, C. M. J., & Dicke, M. (2007). Plant interactions with microbes and insects: from molecular mechanisms to ecology. *Trends in Plant Science*, 12(12), 564–569. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2007.09.004>
- Pinto, D. M., Blande, J. D., Nykänen, R., Dong, W. X., Nerg, A. M., & Holopainen, J. K. (2007). Ozone degrades common herbivore-induced plant volatiles: Does this affect herbivore prey location by predators and parasitoids? *Journal of Chemical Ecology*, 33(4), 683–694. <https://doi.org/10.1007/s10886-007-9255-8>
- Pinto, D. M., Himanen, S. J., Nissinen, A., Nerg, A. M., & Holopainen, J. K. (2008). Host location behavior of *Cotesia plutellae* Kurdjumov (Hymenoptera: Braconidae) in ambient and moderately elevated ozone in field conditions. *Environmental Pollution*, 156(1), 227–231. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.12.009>
- Qian, L., Chen, B., & Chen, M. (2016). Novel Alleviation Mechanisms of Aluminum Phytotoxicity via Released Biosilicon from Rice Straw-Derived Biochars. *Scientific Reports*, 6(July), 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep29346>
- Rahman, A., Wallis, C. M., & Uddin, W. (2015). Silicon-Induced Systemic Defense Responses in Perennial Ryegrass Against Infection by *Magnaporthe oryzae* . *Phytopathology*, 105(6), 748–757. <https://doi.org/10.1094/PHYTO-12-14-0378-R>
- Ramírez, C. C., & Niemeyer, H. M. (1999). Salivation into sieve elements in relation to plant chemistry: The case of the aphid *Sitobion fragariae* and the wheat, *Triticum aestivum* . *Entomologia Experimentalis et Applicata*, 91(1), 111–114. <https://doi.org/10.1023/A:1003628703035>
- Rasmann, S., Köllner, T. G., Degenhardt, J., Hiltpold, I., Toepfer, S., Kuhlmann, U., ... Turlings, T. C. J. (2005). Recruitment of entomopathogenic nematodes by insect-damaged maize roots. *Nature*, 434(7034), 732–737. <https://doi.org/10.1038/nature03451>
- Raven, J. A. (2003). Cycling silicon - The role of accumulation in plants. *New Phytologist*, 158(3), 419–421. <https://doi.org/10.1046/j.1469-8137.2003.00778.x>
- Reay, P. F., & Bennett, W. D. (1987). Determination of amorphous silica and total silica in plant materials. *Analytica Chimica Acta*, 198(C), 145–152. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)85014-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)85014-X)

- Reddy, G. V. P., & Guerrero, A. (2004). Interactions of insect pheromones and plant semiochemicals. *Trends in Plant Science*, 9(5), 253–261. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2004.03.009>
- Redmond, C., & Potter, D. (2007). Silicon Fertilization Does Not Enhance Creeping Bentgrass Resistance to Cutworms and White Grubs. *Appl. Turfgrass Sci.*, 6, 1–7.
- Reynolds, O. L., Keeping, M. G., & Meyer, J. H. (2009). Silicon-augmented resistance of plants to herbivorous insects: A review. *Annals of Applied Biology*, 155(2), 171–186. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7348.2009.00348.x>
- Reynolds, O. L., Padula, M. P., Zeng, R., & Gurr, G. M. (2016). Silicon: Potential to Promote Direct and Indirect Effects on Plant Defense Against Arthropod Pests in Agriculture. *Frontiers in Plant Science*, 7(June), 1–13. <https://doi.org/10.3389/fpls.2016.00744>
- Richmond, K. E., & Sussman, M. (2003). Got silicon? The non-essential beneficial plant nutrient. *Current Opinion in Plant Biology*, 6(3), 268–272. [https://doi.org/10.1016/S1369-5266\(03\)00041-4](https://doi.org/10.1016/S1369-5266(03)00041-4)
- Rodgers-Gray, B. S., & Shaw, M. W. (2004). Effects of straw and silicon soil amendments on some foliar and stem-base diseases in pot-grown winter wheat. *Plant Pathology*, 53(6), 733–740. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3059.2004.01102.x>
- Rodrigues, F. Á., McNally, D. J., Datnoff, L. E., Jones, J. B., Labbé, C., Benhamou, N., ... Bélanger, R. R. (2004). Silicon enhances the accumulation of diterpenoid phytoalexins in rice: A potential mechanism for blast resistance. *Phytopathology*, 94(2), 177–183. <https://doi.org/10.1094/PHYTO.2004.94.2.177>
- Rodriguez-Saona, C., Chalmers, J. A., Raj, S., & Thaler, J. S. (2005). Induced plant responses to multiple damagers: Differential effects on an herbivore and its parasitoid. *Oecologia*, 143(4), 566–577. <https://doi.org/10.1007/s00442-005-0006-7>
- Rogalla, H., & Römheld, V. (2002). Role of leaf apoplast in silicon-mediated manganese tolerance of *Cucumis sativus* L. . *Plant, Cell and Environment*, 25(4), 549–555. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3040.2002.00835.x>
- Rosenthal, G. A., & Berenbaum, M. (May). (1991). *Herbivores, their interactions with secondary plant metabolites. Volume II, Ecological and evolutionary processes*. Academic Press. Retrieved from <https://books.google.be/books?hl=fr&lr=&id=g6BlbAfDveQC&oi=fnd&pg=PP1&dq=Their+Interactions+With+Secondary+Plant+Metabo+lites.&ots=jQectOZtbB&sig=-PtPLBk7qPZo5wpO-YJnIVXTIcA#v=onepage&q=Their+Interactions+With+Secondary+Plant+Metabo-lites.&f=false>
- Ruther, J., & Kleier, S. (2005). Plant-plant signaling: ethylene synergizes volatile emission in *Zea mays* induced by exposure to (Z)-3-hexen-1-ol. *Journal of Chemical Ecology*, 31(9), 2217–2222. <https://doi.org/10.1007/s10886-005-6413-8>
- Ryder, M., Gérard, F., Evans, D. E., & Hodson, M. J. (2003). The use of root growth and modelling data to investigate amelioration of aluminium toxicity by silicon in *Picea abies* seedlings. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 97(1), 52–58. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(03\)00181-8](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(03)00181-8)
- Ryu, C., Farag, M. A., Hu, C., Reddy, M. S., Kloepper, J. W., & Pare, P. W. (2004). Bacterial volatiles induced resistance in *Arabidopsis*. *Plant Physiology*, 134(March), 1017–1026. <https://doi.org/10.1104/pp.103.026583.with>
- Sallam, M. . (2008). Insect Damage: Damage on Post-harvest. *AGSI/FAO: INPhO*. Retrieved from <http://www.fao.org/3/a-av013e.pdf>
- Saijonkari-Pahkala, K. (2008). Non-wood plants as raw material for pulp and paper. *Agricultural and Food Science*, 10(Supplement), 101.
- Sangster, A. G. (1978). Silicon in the roots of higher plants. *American Journal of Botany*, 65(9), 929–935. <https://doi.org/10.1002/j.1537-2197.1978.tb06157.x>
- Savant, N. K., G.H.Snyder, & L.E.Dantnoff. (1997). Silicon Management And Sustainable Rice Production. *Advances in Agronomy*, 58, 151–199.
- Savant, N. K., Korndörfer, G. H., Datnoff, L. E., & Snyder, G. H. (1999). Silicon nutrition and sugarcane production: A review. *Journal of Plant Nutrition*, 22(12), 1853–1903. <https://doi.org/10.1080/01904169909365761>

- Schmid, C., Steinbrecher, R., & Ziegler, H. (1992). Partition-coefficients of plant cuticles for monoterpenes. *Trees-Structure and Function*, 6(1), 32–36.
- Sharkey, T. D., Wiberley, A. E., & Donohue, A. R. (2008). Isoprene emission from plants: Why and how. *Annals of Botany*, 101(1), 5–18. <https://doi.org/10.1093/aob/mcm240>
- Shen, X., Zhou, Y., Duan, L., Li, Z., Eneji, A. E., & Li, J. (2010). Silicon effects on photosynthesis and antioxidant parameters of soybean seedlings under drought and ultraviolet-B radiation. *Journal of Plant Physiology*, 167(15), 1248–1252. <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2010.04.011>
- Shephard, M. C. (1987). Screening for fungicides. *Ann. Rev. Phytopathol.*, 25, 189–206. <https://doi.org/10.1146/annurev.py.25.090187.001201>
- Shi, Y., Zhang, Y., Han, W., Feng, R., Hu, Y., Guo, J., & Gong, H. (2016). Silicon Enhances Water Stress Tolerance by Improving Root Hydraulic Conductance in *Solanum lycopersicum* L. *Frontiers in Plant Science*, 7(February), 1–15. <https://doi.org/10.3389/fpls.2016.00196>
- Shulaev, V., Silverman, P., & Raskin, I. (1997). Airborne signalling by methyl salicylate in plant pathogen resistance. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/385718a0>
- Simmons, A. T., & Gurr, G. M. (2004). Trichome-based host plant resistance of *Lycopersicon* species and the biocontrol agent *Mallada signata*: Are they compatible? *Entomologia Experimentalis et Applicata*, 113(2), 95–101. <https://doi.org/10.1111/j.0013-8703.2004.00210.x>
- Simmons, A. T., & Gurr, G. M. (2005). Trichomes of *Lycopersicon* species and their hybrids: effects on pests and natural enemies. *Agricultural and Forest Entomology*, 7(4), 265–276. <https://doi.org/10.1111/j.1461-9555.2005.00271.x>
- Smith, G. S., Nelson, A. B., & Bogino, E. J. (1971). Digestibility of forages in vitro as affected by content of “silica.” *Journal of Animal Science*, 33(2), 466–471. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/4328181>
- Smith, C. M., & Boyko, E. V. (2007). The molecular bases of plant resistance and defense responses to aphid feeding: Current status. *Entomologia Experimentalis et Applicata*, 122(1), 1–16. <https://doi.org/10.1111/j.1570-7458.2006.00503.x>
- Smith, J. S., Chandler, J., & Rose, J. (2009). High spatial resolution data acquisition for the geosciences: kite aerial photography. *Earth Surface Processes and Landforms*, 34, 155–161. <https://doi.org/10.1002/esp>
- Sommer, M., Kaczorek, D., Kuzyakov, Y., & Breuer, J. (2006). Silicon pools and fluxes in soils and landscapes - A review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 169(3), 310–329. <https://doi.org/10.1002/jpln.200521981>
- Srikrishna, A., & Pardeshi, V. H. (2010). Enantiospecific total synthesis of aciphyllene. *Tetrahedron*, 66(41), 8160–8168. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2010.08.045>
- Staudt, M., & Bertin, N. (1998). Light and temperature dependence of the emission of cyclic and acyclic monoterpenes from holm oak (*Quercus ilex* L.) leaves. *Plant, Cell and Environment*, 21(4), 385–395. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3040.1998.00288.x>
- Steeghs, M., Bais, H. P., Gouw, J. De, Goldan, P., Kuster, W., Northway, M., ... Vivanco, J. M. (2004). Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry as a New Tool for Real Time Analysis of Root-Secreted Volatile Organic Compounds in *Arabidopsis*. *Plant Physiology*, 135, 47–58. <https://doi.org/10.1104/pp.104.038703.1>
- Takabayashi, J., Takahashi, S., Dicke, M., & Posthumus, M. (1995). Developmental stage of herbivore *Pseudaletia separata* affects production of herbivore-induced synonome by corn plants. *Journal of Chemical Ecology*, 21(3), 273–287.
- Takahashi, E., Ma, J. F., & Miyake, Y. (1988). *The possibility of silicon as an essential element for higher plants. Comments on Agricultural and Food Chemistry* (Vol. 2). Gordon and Breach, Science Publishers. Retrieved from <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/19921964619>
- Tamai, K. (2003). Characterization of silicon uptake by rice roots. *New Phytologist*, (1982), 431–436.

<https://doi.org/10.1046/j.1469>

- Treguer, P., Nelson, D. M., Van Bennekom, A. J., DeMaster, D. J., Leynaert, A., & Queguiner, B. (1995). The Silica Balance in the World Ocean: A Reestimate. *Science*, 268(5209), 375–379. <https://doi.org/10.1126/science.268.5209.375>
- Tréguer, P., & Pondaven, P. (2000). Silica control of carbon dioxide. *Nature*, 406(July), 358–359. <https://doi.org/10.1111/j.1463-1326.2010.01202.x>
- Tripathi, D. K., Singh, S., Singh, V. P., Prasad, S. M., Dubey, N. K., & Chauhan, D. K. (2017). Silicon nanoparticles more effectively alleviated UV-B stress than silicon in wheat (*Triticum aestivum*) seedlings. *Plant Physiology and Biochemistry*, 110, 70–81. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2016.06.026>
- Turlings, T. C. J., Bernasconi, M., Bertossa, R., Bigler, F., Caloz, G., & Dorn, S. (1998). The induction of volatile emissions in maize by three herbivore species with different feeding habits: possible consequences for their natural enemies. *Biological Control*, 11(11), 122–129.
- Turlings, T. C. J., Tumlinson, J. H., & Lewis, W. J. (1990). Exploitation of Herbivore-Induced Plant Odors by Host-Seeking Parasitic Wasps. *Science*, 250(4985), 1251–1253. <https://doi.org/10.1126/science.250.4985.1251>
- Unsicker, S. B., Kunert, G., & Gershenzon, J. (2009). Protective perfumes: the role of vegetative volatiles in plant defense against herbivores. *Current Opinion in Plant Biology*, 12(4), 479–485. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2009.04.001>
- Van Cappellen, P. (2003). Biomineralization and Global Biogeochemical Cycles. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 54(1), 357–381. <https://doi.org/10.2113/0540357>
- van den Boom, C., van Beek, T., Posthumus, M., de Groot, A., & Dicke, M. (2004). Qualitative and Quantitative Variation Among Volatile Profiles Induced by *Tetranychus urticae* Feeding on Plants from Various Families. *Journal of Chemical Ecology*, 30(1), 69–89.
- van Poecke, R. M. P. (2002). Induced parasitoid attraction by *Arabidopsis thaliana*: involvement of the octadecanoid and the salicylic acid pathway. *Journal of Experimental Botany*, 53(375), 1793–1799. <https://doi.org/10.1093/jxb/erf022>
- Van Poecke, R. M. P., Posthumus, M. A., & Dicke, M. (2001). Herbivore-induced volatile production by *Arabidopsis thaliana* leads to attraction of the parasitoid *Cotesia rubecula*: Chemical, behavioral, and gene-expression analysis. *Journal of Chemical Ecology*, 27(10), 1911–1928. <https://doi.org/10.1023/A:1012213116515>
- Van Tol, R. W. H. M., Van Der Sommen, A. T. C., Boff, M. I. C., Van Bezooijen, J., Sabelis, M. W., & Smits, P. H. (2001). Plants protect their roots by alerting the enemies of grubs. *Ecology Letters*, 4(4), 292–294. <https://doi.org/10.1046/j.1461-0248.2001.00227.x>
- Vickers, C. E., Possell, M., Cojocariu, C. I., Velikova, V. B., Laothawornkitkul, J., Ryan, A., ... Nicholas Hewitt, C. (2009). Isoprene synthesis protects transgenic tobacco plants from oxidative stress. *Plant, Cell and Environment*, 32(5), 520–531. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.2009.01946.x>
- Vivancos, J., Labbé, C., Menzies, J. G., & Bélanger, R. R. (2015). Silicon-mediated resistance of *Arabidopsis* against powdery mildew involves mechanisms other than the salicylic acid (SA)-dependent defence pathway. *Molecular Plant Pathology*, 16(6), 572–582. <https://doi.org/10.1111/mpp.12213>
- Wallace, A. (1993). Participation of silicon in cation-anion balance as a possible mechanism for aluminum and iron tolerance in some gramineae. *Journal of Plant Nutrition*, 16(4), 547–553. <https://doi.org/10.1080/01904169309364555>
- Walling, L. L. (2008). Avoiding Effective Defenses: Strategies Employed by Phloem-Feeding Insects. *Plant Physiology*, 146(3), 859–866. <https://doi.org/10.1104/pp.107.113142>
- Wang, S., Liu, P., Chen, D., Yin, L., Li, H., & Deng, X. (2015). Silicon enhanced salt tolerance by improving the root water uptake and decreasing the ion toxicity in cucumber. *Frontiers in Plant Science*, 6(September), 1–10. <https://doi.org/10.3389/fpls.2015.00759>
- Wang, H. Sen, Yu, C., Fan, P. P., Bao, B. F., Li, T., & Zhu, Z. J. (2015). Identification of Two Cucumber Putative Silicon Transporter Genes in *Cucumis sativus*. *Journal of Plant Growth Regulation*, 34(2), 332–338. <https://doi.org/10.1007/s00344-014-9466-5>

- Wang, Y., Stass, A., & Horst, W. J. (2004). Apoplastic binding of aluminum is involved in silicon-induced amelioration of aluminum toxicity in maize. *Plant Physiology*, 136(3), 3762–3770. <https://doi.org/10.1104/pp.104.045005>
- Wedepohl, K. H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7), 1217–1232. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00038-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2)
- Williams, D. E., & Vlamis, J. (1957). The effect of silicon on yield and manganese-54 uptake and distribution in the leaves of barley plants grown in culture solutions. *Plant Physiology*, 32(5), 404–409. <https://doi.org/10.1104/pp.32.5.404>
- Xu, C. X., Ma, Y. P., & Liu, Y. L. (2015). Effects of silicon (Si) on growth, quality and ionic homeostasis of aloe under salt stress. *South African Journal of Botany*, 98, 26–36. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2015.01.008>
- Yamaji, N., Chiba, Y., Mitani-Ueno, N., & Feng Ma, J. (2012). Functional Characterization of a Silicon Transporter Gene Implicated in Silicon Distribution in Barley. *Plant Physiology*, 160(3), 1491–1497. <https://doi.org/10.1104/pp.112.204578>
- Yamaji, N., Mitatni, N., & Ma, J. F. (2008). A Transporter Regulating Silicon Distribution in Rice Shoots. *The Plant Cell Online*, 20(5), 1381–1389. <https://doi.org/10.1105/tpc.108.059311>
- Yang, L., Li, P., Li, F., Ali, S., Sun, X., & Hou, M. (2017). Silicon amendment to rice plants contributes to reduced feeding in a phloem-sucking insect through modulation of callose deposition. *Ecology and Evolution*, (November 2017), 631–637. <https://doi.org/10.1002/ece3.3653>
- Ye, M., Song, Y., Long, J., Wang, R., Baerson, S. R., Pan, Z., ... Zeng, R. (2013). Priming of jasmonate-mediated antiherbivore defense responses in rice by silicon. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(38), E3631–E3639. <https://doi.org/10.1073/pnas.1305848110>
- Yoshida, S., Navasero, S. A., & Ramirez, E. A. (1969). Effects of silica and nitrogen supply on some leaf characters of the rice plant. *Plant and Soil*, 31(1), 48–56. <https://doi.org/10.1007/BF01373025>
- Zarate, S. I., Kempema, L. A., & Walling, L. L. (2006). Silverleaf Whitefly Induces Salicylic Acid Defenses and Suppresses Effectual Jasmonic Acid Defenses. *Plant Physiology*, 143(2), 866–875. <https://doi.org/10.1104/pp.106.090035>

VI. Annexe

Annexe 1 : Tentative d'identification des composés récoltés dans les prélèvements sur le maïs.

Après 1h d'infestation							
n°	Indice de rétention (HP5-MS)	Nom UICPA	Abréviation	formule brute	Score (%)	Temps de rétention	Catégorie métabolique
1	800	3-Hexenal		C ₆ H ₁₀ O	93,89	5.951	GLV
2	850	2-Hexenal		C ₆ H ₁₀ O	92,56	7.738	GLV
3	852	3-Hexen-1-ol		C ₆ H ₁₂ O	82,53	7.878	GLV
4	901	Heptanal		C ₇ H ₁₄ O	94,27	9.513	GLV
5	961	Benzaldéhyde		C ₇ H ₆ O	94,47	11.703	PB
6		Composé non identifié	Nl.1			12.844	X
7	981	7-Méthyl-3-méthylène-1,6-octadiène [beta-myrcene]		C ₁₀ H ₁₆	87,45	13.004	T
8	1009	Acétate de-4-hexén-1-yle		C ₈ H ₁₄ O ₂	83,86	13.667	GLV
9	1023	Alcool benzylique		C ₇ H ₈ O	93,6	14.727	PB
10	1076	Benzoate de méthyle		C ₈ H ₈ O ₂	92,13	16.973	PB
11	1080	3,7-Diméthyl-1,6-octadién-3-ol [Linalool]		C ₁₀ H ₁₈ O	97,61	17.244	T
12	1102	Nonanal		C ₉ H ₁₈ O	90,27	17.388	X
13	1116	4,8-Diméthyl-1,3,7-nonatriène	DMNT	C ₁₁ H ₁₈	96,53	17.848	T
14	1170	3-Phénylpropanoate [acétate de benzyle]		C ₉ H ₁₀ O ₂	87,86	19.604	PB
15	1192	2-(2-Butoxyéthoxy)éthanol	A	C ₈ H ₁₈ O ₃	87,28	20.553	X
16	1197	Salicylate de méthyle		C ₈ H ₈ O ₃	97,82	20.668	PB
17	1200	Décanal		C ₁₀ H ₂₀ O	96,42	21.113	X
18	1227	1,3-Benzothiazole		C ₇ H ₅ NS	97,82	21.657	X
19		1-[(1-Butoxy-2-propanyl)oxy]-2-propanol	B	C ₁₀ H ₂₂ O ₃	94,67	22.447	X
20		1-[(1-Butoxy-2-propanyl)oxy]-2-propanol	B.1	C ₁₀ H ₂₂ O ₃	84,32	22.621	X
21	1272	Acide nonanoïque		C ₉ H ₁₈ O ₂	94,66	23.507	X
22	1292	1H-Indole		C ₈ H ₇ N	91,62	24.137	PB
23	1417	(1R,9S)-4,11,11-Triméthyl-8-méthylènebicyclo[7.2.0]undéc-4-ène [Caryophyllène]		C ₁₅ H ₂₄	91,93	28.306	T
24	1433	(1S,4S,7R)-7-Isopropényl-1,4-diméthyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroazulène [alpha.-guaïène]		C ₁₅ H ₂₄	94,27	28.906	T
25	1469	1-Dodécanol		C ₁₂ H ₂₆ O	84,32	29.974	X
26	1491	(3R,4aS,5R)-3-Isopropényl-4a,5-diméthyl-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydronaphtalène [Valancène]		C ₁₅ H ₂₄	83,93	30.604	T
27	1581	(3E,7E)-4,8,12-Triméthyl-1,3,7,11-tridecatétraène	TMTT	C ₁₆ H ₂₆	92,74	33.124	T

GLV= green leaf volatils, PB= phénylpropanoïdes et benzénoïdes, T= terpénoïdes, X= composés non attribués à une catégorie métabolique.

Après 24h d'infestation							
n°	Indice de rétention (HP5-MS)	Nom	Abréviation	formule brute	Score (%)	Temps de rétention	Catégorie métabolique
1	800	3-Hexenal		C ₆ H ₁₀ O	94,8	5.951	GLV
2	850	2-Hexenal		C ₆ H ₁₀ O	91,07	7.738	GLV
3	852	3-Hexen-1-ol		C ₆ H ₁₂ O	80,61	7.878	GLV
4		Composé non identifié	NI.2			11.844	X
5	981	7-Méthyl-3-méthylène-1,6-octadiène [beta-myrcene]		C ₁₀ H ₁₆	91,54	13.004	T
6	1009	Acétate de-4-hexén-1-yle		C ₈ H ₁₄ O ₂	87,69	13.667	GLV
7	1014	(4R)-4-Isopropényl-1-méthylcyclohexène [D-Limonene]		C ₁₀ H ₁₆	91,2	14.394	T
8	1023	Alcool benzylique		C ₇ H ₈ O	83,11	14.727	PB
9	935	2,6,6-Triméthylbicyclo[3.1.1]hept-2-ène* (3E)-3,7-Diméthyl-1,3,6-octatriène	A	C ₁₀ H ₁₆	87,18	14.861	T
10	1026	[Beta-Ocimene]		C ₁₀ H ₁₆	83,6	15.239	T
11	1076	Benzoate de méthyle		C ₈ H ₈ O ₂	94,03	16.973	PB
12	1080	3,7-Diméthyl-1,6-octadién-3-ol [Linalool]		C ₁₀ H ₁₈ O	88,57	17.244	T
13	1102	Nonanal		C ₉ H ₁₈ O	82,87	17.388	X
14	1116	4,8-Diméthyl-1,3,7-nonatriène	DMNT	C ₁₁ H ₁₈	81,83	17.848	T
15	1130	2,6-Diméthyl-2,4,6-octatriène*	B	C ₁₀ H ₁₆	94,04	18.344	X
16	1170	3-Phénylpropanoate [acétate de benzyle]		C ₉ H ₁₀ O ₂	96,84	19.604	PB
17	1197	Salicylate de méthyle		C ₈ H ₈ O ₃	87,63	20.668	PB
18	1200	Décanal		C ₁₀ H ₂₀ O	91,2	21.113	X
19		Composé non identifié	NI.3			22.250	X
20	1256	4-Phénylbutanoate [acétate de phénéthyle]		C ₁₀ H ₁₂ O ₂	85,26	22.917	PB
21		Composé non identifié	NI.4			23.069	X
22		Composé non identifié	NI.5			23.170	X
23	1293	1H-Indole		C ₈ H ₇ N	96,43	24.137	PB
24	1338	2-Aminobenzoate de méthyle [anthranilate de méthyle]		C ₈ H ₉ NO ₂	98,4	25.734	PB
25	1392	Acétate de (2E)-3,7-diméthyl-2,6-octadién-1-yle [acétate de géranyle]		C ₁₂ H ₂₀ O ₂	93,75	27.198	T
26	1415	(1S,5S,6S)-2,6-Diméthyl-6-(4-méthyl-3-pentén-1-yl)bicyclo[3.1.1]hept-2-ène [cis-.alpha.-Bergamotene]		C ₁₅ H ₂₄	85,08	27.398	T
27	1389	(1S,5S)-2-Méthyl-5-[(2S)-6-méthyl-5-heptén-2-yl]bicyclo[3.1.0]hex-2-ène *	C	C ₁₅ H ₂₄	90,24	27.909	T
28	1417	(1R,9S)-4,11,11-Triméthyl-8-méthylènebicyclo[7.2.0]undéc-4-ène [Caryophyllene]		C ₁₅ H ₂₄	84,28	28.306	T
29	1433	(1S,4S,7R)-7-Isopropényl-1,4-diméthyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroazulène [alpha.-Guaiene]		C ₁₅ H ₂₄	86,02	28.906	T
30	1434	2,6-Diméthyl-6-(4-méthyl-3-pentén-1-yl)bicyclo[3.1.1]hept-2-ène	D	C ₁₅ H ₂₄	85,26	28.969	T
31	1424	Cédr-8(15)-ène*	E	C ₁₅ H ₂₄	86,41	29.095	T

32	1442	(6Z)-7,11-Diméthyl-3-méthylène-1,6,10-dodécatriène [cis-.beta.-Farnesene]		C ₁₅ H ₂₄	98,07	29.711	T
33	1414	(1R,3aS,4aS,8aS)-1,4,4,6-Tetraméthyl-1,2,3,3a,4,4a,7,8-octahydrocyclopenta[1,4]cyclobuta[1,2]benzene*	F	C ₁₅ H ₂₄	90,4	30.307	T
34	1491	1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydronaphtalène [Valancène]		C ₁₅ H ₂₄	84,28	30.604	T
35	1410	1H-3a,7-Methanoazulene, 2,3,4,7,8,8a-hexahydro-3,6,8,8-tetraméthyl-, [3R-(3.alpha.,3a.beta.,7.beta.,8a.alpha.)]- *	G	C ₁₅ H ₂₄	87,33	30.678	T
36		Composé non identifié 1-Méthyl-4-(6-méthyl-1,5-heptadién-2-yl)cyclohexène	Nl.6			30.956	X
37	1506	[.beta.-Bisabolene] 3-Méthylène-6-(6-méthyl-5-heptén-2-yl)cyclohexène		C ₁₅ H ₂₄	92,05	31.093	T
38	1525	[Cyclohexene, 3-(1,5-diméthyl-4-hexenyl)-6-méthylène-, [S-(R*,S*)]-] (2Z)-5-(2,6-Diméthylbicyclo[3.1.1]hept-2-én-6-yl)-2-méthyl-2-pentén-1-ol	H	C ₁₅ H ₂₄	89,39	31.564	T
39	1714	[Z-.alpha.-trans- bergamotol *]	I	C ₁₅ H ₂₄ O	83,26	31.649	T
40		Cédr-8-ène	J	C ₁₅ H ₂₄	96,04	32.064	T
41		(6E,10E)-7,11,15-Triméthyl-3-méthylène-1,6,10,14-hexadécatétraène	K	C ₂₀ H ₃₂	94,77	32.653	T
42	1581	(3E,7E)-4,8,12-Triméthyl-1,3,7,11-tridécatétraène	TMTT	C ₁₆ H ₂₆	96,40	33.124	T
43	1707	(3E,7E)-10-Isopropylidène-3,7-diméthyl-3,7-cyclodécadién-1-one	L	C ₁₅ H ₂₂ O	85,12	33.487	T
44		4,10,11,11-Tétraméthyltricyclo[5.3.1.01,5]undéc-9-ène	M	C ₁₅ H ₂₄	93,02	33.691	T
45	1761	(2E,6E)-2-Méthyl-6-(4-méthyl-3-cyclohexén-1-ylidène)-2-heptén-1-ol	O	C ₁₅ H ₂₄ O	93,54	33.765	T
46	1405	4,11,11-Triméthyl-8-méthylènebicyclo[7.2.0]undéc-4-ène*	P	C ₁₅ H ₂₄	88,35	34.269	T

GLV= green leaf volatils, PB= phénylpropanoïdes et benzénoïdes, T= terpénoïdes, X= composés non attribués à une catégorie métabolique. La tentative d'identification des composés suivis d'une * est grandement remise en cause suite à un indice de rétention discordant.

Après 48h d'infestation							
n°	Indice de rétention (HP5-MS)	Nom	Abréviation	formule brute	Score (%)	Temps de rétention	Catégorie métabolique
1	800	3-Hexenal		C ₆ H ₁₀ O	95,5	5.951	GLV
2	850	2-Hexenal		C ₆ H ₁₀ O	85,56	7.738	GLV
3	852	3-Hexen-1-ol		C ₆ H ₁₂ O	87,29	7.878	GLV
4	981	7-Méthyl-3-méthylène-1,6-octadiène [beta-myrcene]		C ₁₀ H ₁₆	91,8	13.004	T
5	1009	Acétate de-4-hexén-1-yle		C ₈ H ₁₄ O ₂	82,09	13.667	GLV
6	1014	(4R)-4-Isopropényl-1-méthylcyclohexène [D-Limonene]		C ₁₀ H ₁₆	91,31	14.394	T
7	1023	Alcool benzylique		C ₇ H ₈ O	90,61	14.727	PB
8	1026	(3E)-3,7-Diméthyl-1,3,6-octatriène [Beta-Ocimene]		C ₁₀ H ₁₆	83,34	15.239	T
9	1076	Benzoate de méthyle		C ₈ H ₈ O ₂	81,21	16.973	PB
10	1080	3,7-Diméthyl-1,6-octadién-3-ol [Linalool]		C ₁₀ H ₁₈ O	82,73	17.244	T
11	1102	Nonanal		C ₉ H ₁₈ O	86,73	17.388	GLV
12	1116	4,8-Diméthyl-1,3,7-nonatriène	DMNT	C ₁₁ H ₁₈	84,75	17.848	T
13	1130	2,6-Diméthyl-2,4,6-octatriène	A	C ₁₀ H ₁₆	86,06	18.344	T
14	1170	3-Phénylpropanoate [acétate de benzyle]		C ₉ H ₁₀ O ₂	90,73	19.604	PB
15	1187	2-[(1S)-4-Méthyl-3-cyclohexén-1-yl]-2-propanol [L-.alpha.-terpineol]		C ₁₀ H ₁₈ O	88,92	20.560	T
16	1197	Salicylate de méthyle		C ₈ H ₈ O ₃	95,6	20.668	PB
17	1200	Decanal		C ₁₀ H ₂₀ O	90,97	21.113	GLV
18		NI	NI.3			22.250	X
19	1256	4-Phénylbutanoate [acétate de phénéthyle]		C ₁₀ H ₁₂ O ₂	87,56	22.917	PB
20	1293	1H-Indole		C ₈ H ₇ N	98,56	24.137	PB
21	1338	2-Aminobenzoate de méthyle [anthranilate de méthyle]		C ₈ H ₉ NO ₂	94,04	25.734	PB
22	1365	Acétate de 3,7-diméthyl-2,6-octadién-1-yle	B	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	96,06	26.557	T
23	1392	Acétate de (2E)-3,7-diméthyl-2,6-octadién-1-yle [acétate de géranyle]		C ₁₂ H ₂₀ O ₂	80,31	27.198	T
24	1415	(1S,5S,6S)-2,6-Diméthyl-6-(4-méthyl-3-pentén-1-yl)bicyclo[3.1.1]hept-2-ène [cis-.alpha.-Bergamotene]		C ₁₅ H ₂₄	94,85	27.398	T
25	1389	(1S,5S)-2-Methyl-5-((R)-6-methylhept-5-en-2-yl)bicyclo[3.1.0]hex-2-ene*	C	C ₁₅ H ₂₄	96,23	27.958	T
26	1417	(1R,9S)-4,11,11-Triméthyl-8-méthylènebicyclo[7.2.0]undéc-4-ène [Caryophyllene]		C ₁₅ H ₂₄	97,48	28.306	T
27	1433	(1S,4S,7R)-7-Isopropényl-1,4-diméthyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroazulène [alpha.-guaiene]		C ₁₅ H ₂₄	93,54	28.906	T
28	1434	2,6-Diméthyl-6-(4-méthyl-3-pentén-1-yl)bicyclo[3.1.1]hept-2-ène	D	C ₁₅ H ₂₄	91,7	28.969	T
29	1424	Cédr-8(15)-ène* (6Z)-7,11-Diméthyl-3-méthylène-1,6,10-dodécatriène	E	C ₁₅ H ₂₄	97,19	29.095	T
30	1442	[cis-.beta.-Farnesene]		C ₁₅ H ₂₄	92,75	29.711	T

31	1449	3,5,5-Triméthyl-9-méthylène-2,4a,5,6,7,8,9,9a-octahydro-1H-benzo[7]annulène (1R,3aS,4aS,8aS)-1,4,4,6-Tetramethyl-1,2,3,3a,4,4a,7,8-octahydrocyclopenta[1,4]cyclobuta[1,2]benzene*	F	C ₁₅ H ₂₄	97,19	29.977	T
32	1414	1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydronaphtalène [Valancène]	G	C ₁₅ H ₂₄	93,19	30.307	T
33	1491	1H-3a,7-Methanoazulene, 2,3,4,7,8,8a-hexahydro-3,6,8,8-tetramethyl-, [3R-(3.alpha.,3a.beta.,7.beta.,8a.alpha.)]-*	H	C ₁₅ H ₂₄	90,14	30.604	T
34	1410	5-Isopropényl-3,8-diméthyl-1,2,3,3a,4,5,6,7-octahydroazulène	I	C ₁₅ H ₂₄	82,76	30.678	T
35	1505	1-Méthyl-4-(6-méthyl-1,5-heptadién-2-yl)cyclohexène		C ₁₅ H ₂₄	93,21	30.989	T
36	1506	[.beta.-Bisabolene]		C ₁₅ H ₂₄	97,19	31.093	T
37	1525	3-Méthylène-6-(6-méthyl-5-heptén-2-yl)cyclohexène	J	C ₁₅ H ₂₄	90,51	31.564	T
38	1540	Cyclohexene, 4-[(1E)-1,5-diméthyl-1,4-hexadién-1-yl]-1-méthyl-	K	C ₁₅ H ₂₄	83,46	32.112	T
39		(6E,10E)-7,11,15-Triméthyl-3-méthylène-1,6,10,14-hexadécatétraène *	L	C ₂₀ H ₃₂	89,36	32.653	T
40	1581	(3E,7E)-4,8,12-Triméthyl-1,3,7,11-tridécatétraène	TMTT	C ₁₆ H ₂₆	84,96	33.124	T
41	1707	(3E,7E)-10-Isopropylidène-3,7-diméthyl-3,7-cyclodécadién-1-one	M	C ₁₅ H ₂₂ O	91,7	33.487	T
42	1533	1-Méthyl-4-(6-méthyl-5-heptén-2-ylidène)cyclohexène *	O	C ₁₅ H ₂₄	86,48	33.724	X
43	1761	(2E,6E)-2-Méthyl-6-(4-méthyl-3-cyclohexén-1-ylidène)-2-heptén-1-ol	P	C ₁₅ H ₂₄ O	81,28	33.765	T
44	1405	4,11,11-Triméthyl-8-méthylènebicyclo[7.2.0]undéc-4-ène*	Q	C ₁₅ H ₂₄	84,75	34.269	T
45	1840	7,11,15-Triméthyl-3-méthylène-1-hexadécène [Neophytadiene]		C ₂₀ H ₃₈	89,48	39.869	X

GLV= green leaf volatils, PB= phénylpropanoïdes et benzénoïdes, T= terpénoïdes, X= composés non attribués à une catégorie métabolique. La tentative d'identification des composés suivis d'une * est grandement remise en cause suite à un indice de rétention discordant.

Annexe 2 : Tableau des composés organiques émis par le blé répertoriés dans la littérature.

COV émis par le blé	Références	COV émis par le blé	Références
terpénoïdes		GLV	
(Z)- β -ocimene	2,4,9,10,11	(Z)-3-hex-1-ol	2,3,4,5,6,7,8,9,10,11
(E)- β -ocimene	2,6,9	(Z)-3-hexenyl acetate	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11
3-carene	1,3,8	(Z)-2-hexenal	3,8
β -pinene	3,8	1-hexanol	3,8
α -pinene	3,5,9	(E)-2-hexen-1-ol	9,1
β -myrcene	5,6	(Z)-3-hexenal	2,4,10,11
limonene	5,8,3	(E)-2-hexenal	2,9,10,11
β -phellandrene	3,8	1-octen-3-ol	1,5
p-cymene	3,8	Phénylpropanoïdes et benzénoïdes	
camphene	3,8	indole	4,1
linalool	2,4,5,6,10,11	benzyl acetate	1,1
γ -copaene	2,5	Autres composés aliphatiques	
(E)- β -farnesene	2,4,5	decanal	6,7
gamma-cadinene	2,5	nonanal	2,5,6,7
β -caryophyllene	2,4,7,10,11		2,3,4,5,6,7,8,9,10,11

Seuls les composés cités dans au moins deux articles différents sont présentés.

Références :

- (1) Birkett, M. A., Bruce, T. J. A., Martin, J. L., Smart, L. E., Oakley, J., & Wadhams, L. J. (2004). Responses of female orange wheat blossom midge, *Sitodiplosis mosellana*, to wheat panicle volatiles. *Journal of Chemical Ecology*, 30(7), 1319–1328. <https://doi.org/10.1023/B:JOEC.0000037742.05022.9f>
- (2) Buttery, R. G., Ling, L. C., & Xu, C. J. (1985). Volatile Components of Wheat Leaves (and Stems): Possible Insect Attractants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 33(1), 115–117. <https://doi.org/10.1021/jf00061a033>
- (3) Copaciu, F., Opris, O., Coman, V., Ristoiu, D., Niinemets, Ü., & Copolovici, L. (2013). Diffuse water pollution by anthraquinone and azo dyes in environment importantly alters foliage volatiles, carotenoids and physiology in wheat (*Triticum aestivum*). *Water, Air, and Soil Pollution*, 224(3). <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1478-4>
- (4) Delaney, K. J., Wawrzyniak, M., Lemańczyk, G., Wrzesińska, D., & Piesik, D. (2013). Synthetic Cis-Jasmone Exposure Induces Wheat and Barley Volatiles that Repel the Pest Cereal Leaf Beetle, *Oulema melanopus* L. *Journal of Chemical Ecology*, 39(5), 620–629. <https://doi.org/10.1007/s10886-013-0281-4>
- (5) Hartikainen, K., Kivimäenpää, M., Nerg, A.-M., & Holopainen, T. (2012). Significance of leaf structure and emission of volatile organic compounds in ozone tolerance of oat and wheat. *Botany*, 90(2), 121–135. <https://doi.org/10.1139/b11-090>
- (6) Justin, B., Mescher, M. C., & De Moraes, C. M. (2006). Volatile chemicals cues guide host location and host selection by parasitic plants. *Science*, 313(September), 1964–1967. <https://doi.org/10.1126/science.1131371>
- (7) Medina-Ortega, K. J., Bosque-Pérez, N. a, Ngumbi, E., Jiménez-Martínez, E. S., & Eigenbrode, S. D. (2009). *Rhopalosiphum padi* (Hemiptera: Aphididae) responses to volatile cues from Barley yellow dwarf virus-infected wheat. *Environmental Entomology*, 38(3), 836–845. <https://doi.org/10.1603/022.038.0337>
- (8) Opris, O., Copaciu, F., Loredana Soran, M., Ristoiu, D., Niinemets, Ü., & Copolovici, L. (2013). Influence of nine antibiotics on key secondary metabolites and physiological characteristics in *Triticum aestivum*: Leaf volatiles as a promising new tool to assess toxicity. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 87, 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.09.019>
- (9) Piesik, D., Weaver, D. K., Runyon, J. B., Buteler, M., Peck, G. E., & Morrill, W. L. (2008). Behavioural responses of wheat stem sawflies to wheat volatiles. *Agricultural and Forest Entomology*, 10(3), 245–253. <https://doi.org/10.1111/j.1461-9563.2008.00380.x>
- (10) Piesik, D., Pańka, D., Jeske, M., Wenda-Piesik, A., Delaney, K. J., & Weaver, D. K. (2013). Volatile induction of infected and neighbouring uninfected plants potentially influence attraction/repellence of a cereal herbivore. *Journal of Applied Entomology*, 137(4), 296–309. <https://doi.org/10.1111/j.1439-0418.2012.01742.x>
- (11) Wenda-Piesik, A., Piesik, D., Ligor, T., & Buszewski, B. (2010). Volatile organic compounds (VOCs) from cereal plants infested with crown rot: Their identity and their capacity for inducing production of VOCs in uninfested plants. *International Journal of Pest Management*, 56(4), 377–383. <https://doi.org/10.1080/09670874.2010.505668>

Annexe 3 : Tableau des composés organiques émis par le maïs répertoriés dans la littérature.

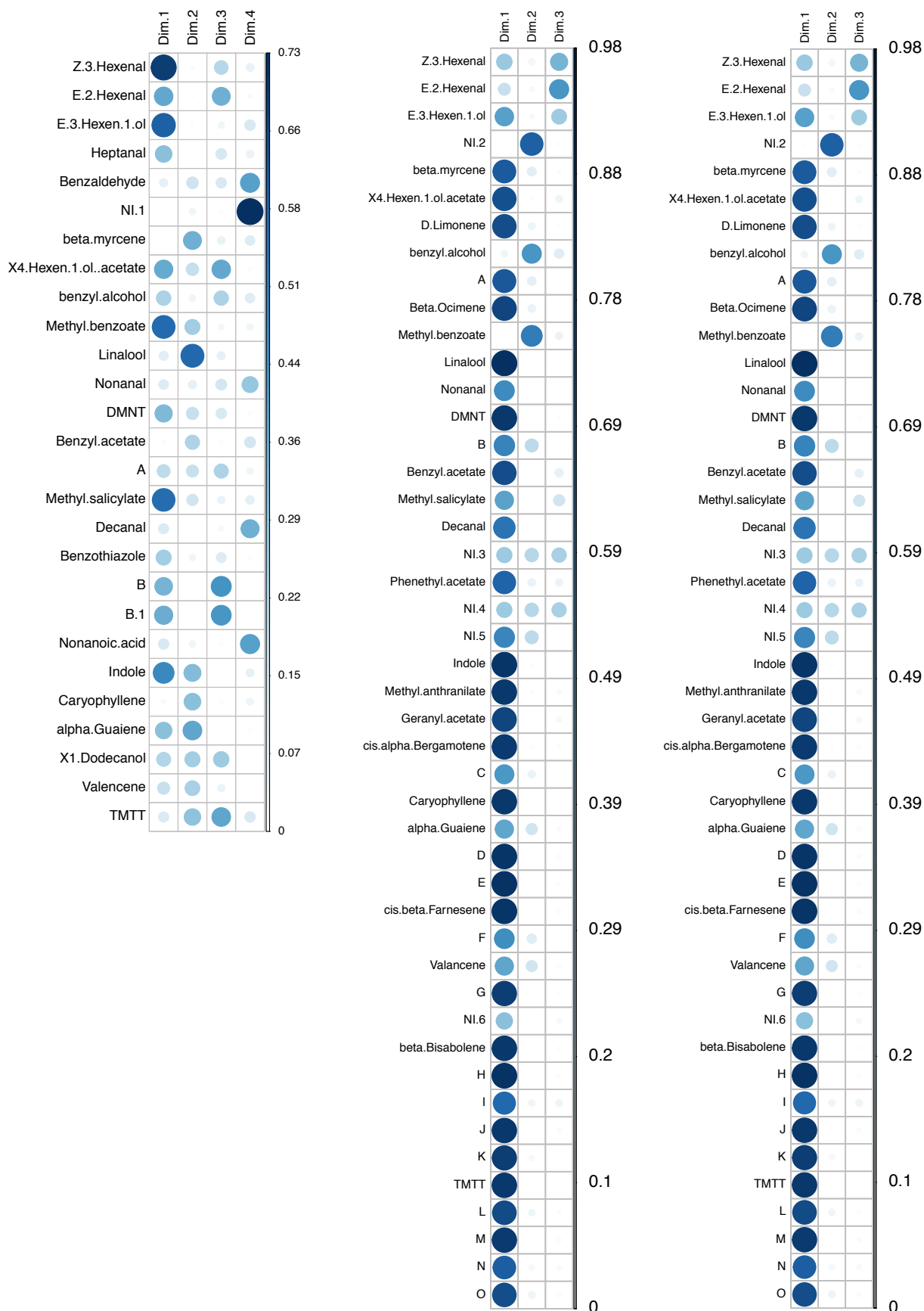
COV émis par le maïs	Références	COV émis par le maïs	Références
Terpénoïdes		GLV	
α -copaene	2,6,7	(Z)-3-hexenal	5,8,9
(E)- β -caryophyllene	1,2,3,4,5,6,7,8,9	(E)-2-hexenal	5,8,9
(E)- α -bergamotene	1,2,3,4,5,6,8,9	(Z)-3-hexen-1-ol	2,4,5,7,8,9
(E)- β -farnesene	1,2,3,4,5,6,8,9	(E)-2-hexen-1-ol	8,9
germacrene	3,6	(Z)-3-hexen-1-yl acetate	1,2,3,4,5,7,8,9
b-bisabolene	3,6	1-hexyl acetate	1,8
β -myrcene	1,2,3,5,7,8	pentadecane	5,8
α -pinene	2,7	hexyl acetate	
1,8-Cineole	2,7	Phénylpropanoïdes et benzénoïdes	
limonene	2,7	benzyl acetate	1,3,5,8,9
(E)- β -ocimene	3,4,9	methyl salicylate	1,2,5,7,8
(Z)-ocimene	1,2,5,8	phenethyl acetate	1,3,5,8,9
linalool	1,2,3,4,5,7,8,9	indole	1,2,3,4,5,8,9
(3E)-4,8-dimethyl-1,3,7-nonatriene	1,2,4,5,7,8,9	methyl anthranilate	1,3,5,8
geranyl acetate	1,3,5,8	methyl benzoate	
(E,E)- β -farnesene	1,3,8,9	benzaldéhyde	2,7
(E)-nerolidol	1,3,5,8,9	Autres composés aliphatiques	
(3E, 7E)-4,8,12-trimethyl-1,3,7,11-tridecatetraene	1,2,3,4,5,8,9	Nonanal	2,7
α -humulene	1,2,5,7	decanal	2,7

Seuls les composés cités dans au moins deux articles différents sont présentés.

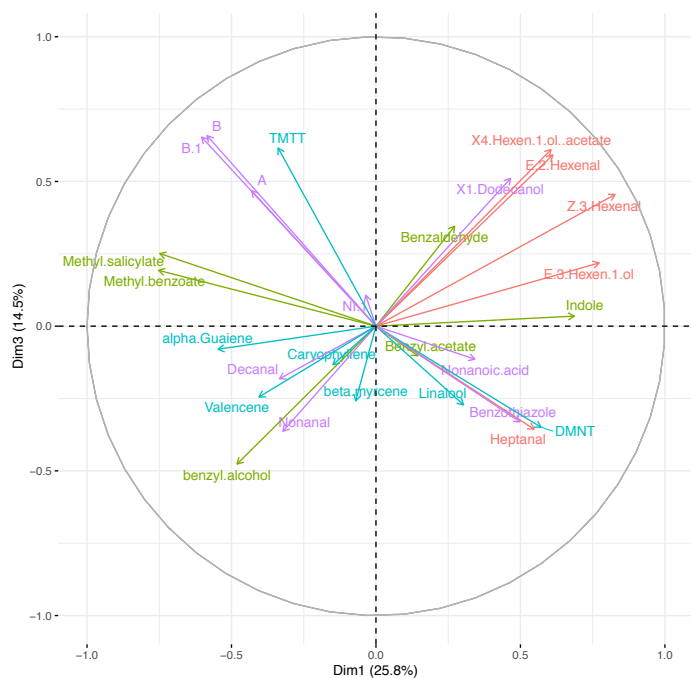
Références :

- (1) Bernasconi, M. L., Turlings, T. C. J., Ambrosetti, L., Bassetti, P., & Dorn, S. (1998). Herbivore-induced emissions of maize volatiles repel the corn leaf aphid, *Rhopalosiphum maidis*. *Entomologia Experimentalis et Applicata*, 87(2), 133–142. <https://doi.org/10.1023/A:1003200108763>
- (2) Birkett, M. A., Chamberlain, K., Khan, Z. R., Pickett, J. A., Toshova, T., Wadhams, L. J., & Woodcock, C. M. (2006). Electrophysiological responses of the lepidopterous stemborers *Chilo partellus* and *Busseola fusca* to volatiles from wild and cultivated host plants. *Journal of Chemical Ecology*, 32(11), 2475–2487. <https://doi.org/10.1007/s10886-006-9165-1>
- (3) Degan, T., Dillmann, C., Marion-Poll, F., & Turlings, T. C. J. (2007). High genetic variability of herbivore-induced volatile emissions within a broad range of maize inbred lines. *Plant Physiology*, 135(August 2004), 1928–1938. <https://doi.org/10.1104/pp.104.039891>
- (4) De Moraes, C. M., Lewis, W. J., Pare, P. W., Alborn, H. T., & Tumlinson, J. H. (1998). Herbivore-infested plants selectively attract parasitoids. *Nature*, 393(6685), 570–573. <https://doi.org/10.1038/31219>
- (5) Gouinguéné, S., Pickett, J. A., Wadhams, L. J., Birkett, M. A., & Turlings, T. C. J. (2005). Antennal electrophysiological responses of three parasitic wasps to caterpillar-induced volatiles from maize (*Zea mays*), cotton (*Gossypium herbaceum*), and cowpea (*Vigna unguiculata*). *Journal of Chemical Ecology*, 31(5), 1023–1038. <https://doi.org/10.1007/s10886-005-4245-1>
- (6) Köllner, T. G., Schnee, C., Gershenzon, J., & Degenhardt, J. (2004). The sesquiterpene hydrocarbons of maize (*Zea mays*) form five groups with distinct developmental and organ-specific distributions. *Phytochemistry*, 65(13), 1895–1902. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2004.05.021>
- (7) Turlings, T. C. J., Bernasconi, M., Bertossa, R., Bigler, F., Caloz, G., & Dorn, S. (1998). The induction of volatile emissions in maize by three herbivore species with different feeding habits: possible consequences for their natural enemies. *Biological Control*, 11(11), 122–129. <https://doi.org/10.1006/bcon.1997.0591>
- (8) Turlings, T. C. J., Lengwiler, U. B., Bernasconi, M. L., & Wechsler, D. (1998). Timing of induced volatile emissions in maize seedlings. *Planta*, 207(1), 146–152. <https://doi.org/10.1007/s004250050466>
- (9) Solé, J., Sans, A., Riba, M., & Guerrero, A. (2010). Behavioural and electrophysiological responses of the European corn borer *Ostrinia nubilalis* to host-plant volatiles and related chemicals. *Physiological Entomology*, 35(4), 354–363. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3032.2010.00750.x>

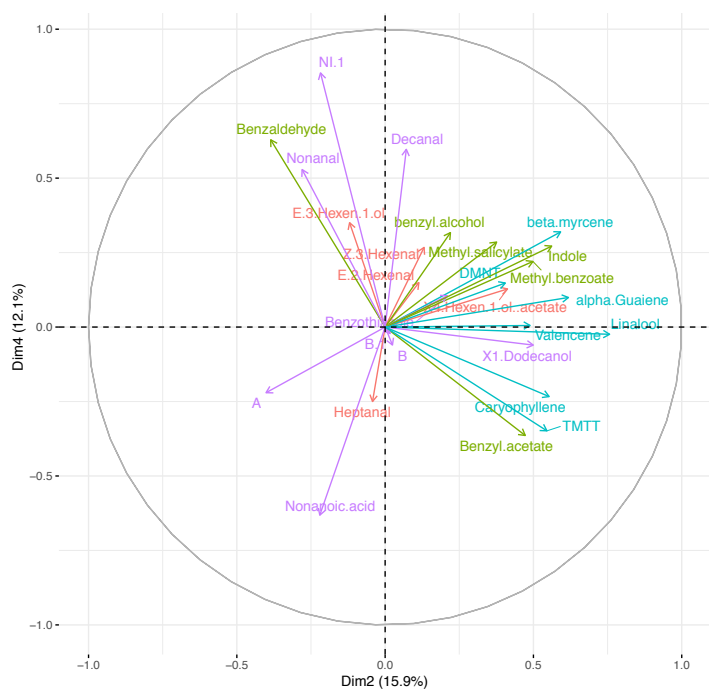
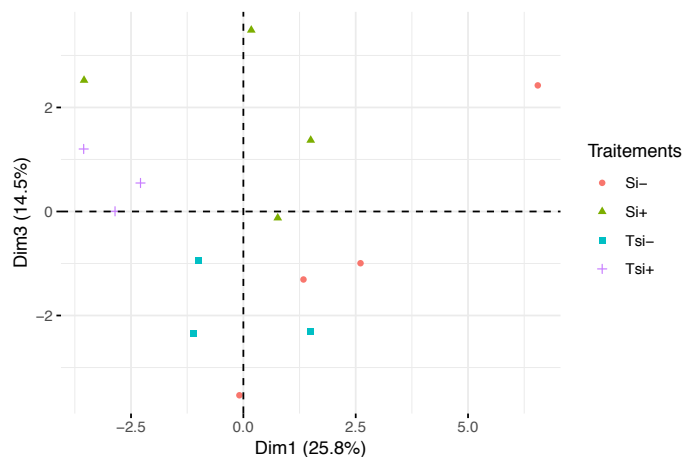
Annexe 4 : Qualité de représentation des différentes variables en fonction des dimensions pour les différentes ACP. Gauche ; ACP sur les prélèvements après 1h d'infestation. Milieu : après 24h. Droite : après 48h.



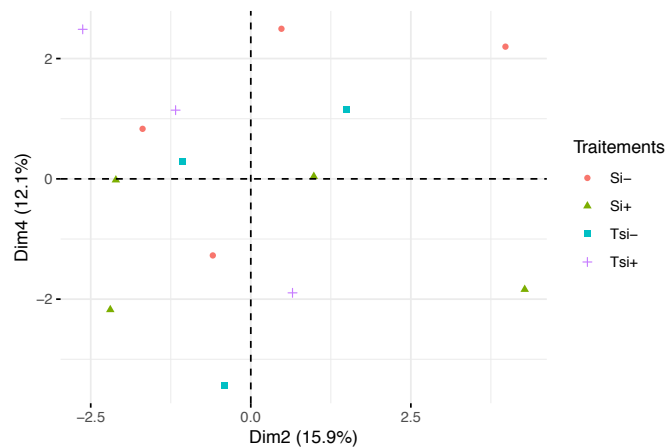
Annexe 5 : Cercles de corrélation et représentation des individus dans le plan factoriel 1,3 et le plan factoriel 2,4 de l'ACP après 1h d'infestation.



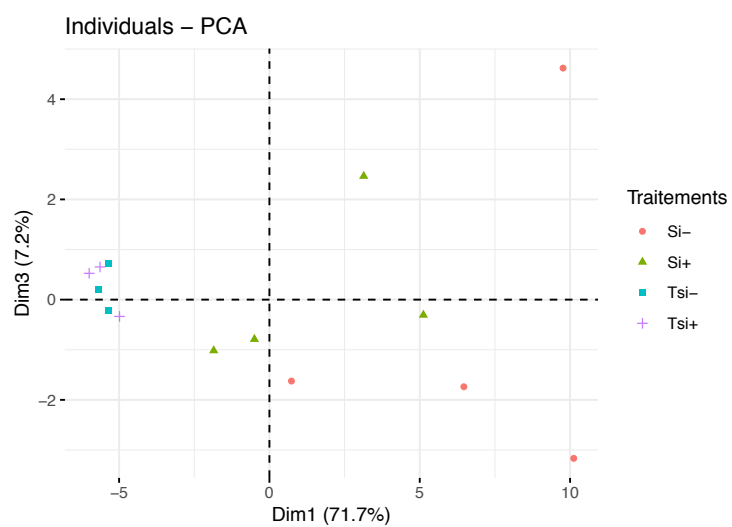
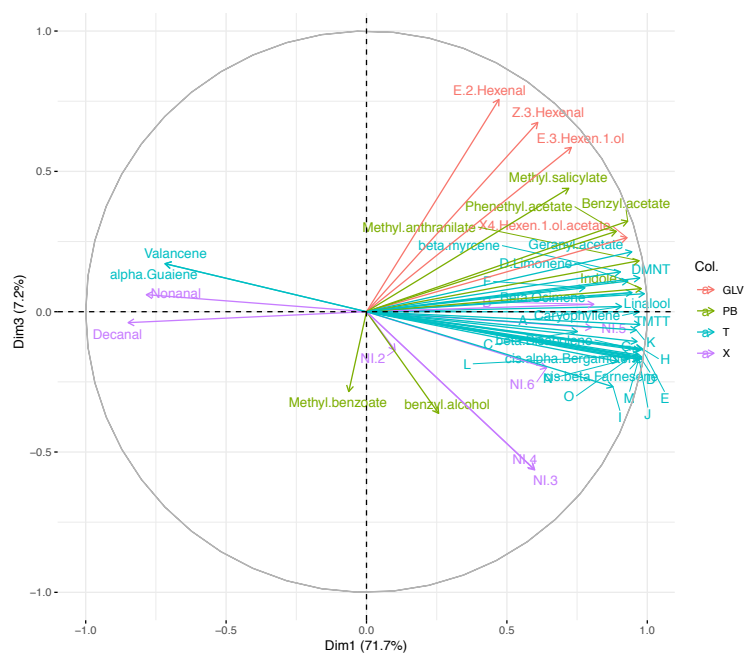
Individuals – PCA



Individuals – PCA



Annexe 6 : Cercles de corrélation et représentation des individus dans le plan factoriel 1,3 de l'ACP après 24h d'infestation.



Annexe 7 : Cercles de corrélation et représentation des individus dans le plan factoriel 1,3 de l'ACP après 48h d'infestation.

