

CONSIDERATIONS ABOUT THE PHYTOCOMPOUNDS WITH INSECTICIDAL ACTIVITY

Bianca GUȘIȚĂ*, Nicoleta IANOVICI

West University of Timisoara, Faculty of Chemistry, Biology, Geography, Department
of Biology-Chemistry, Pestalozzi 16, Timișoara

*Corresponding author e-mail: bianca.gusita98@e-uvv.ro

Received 19 May 2021; accepted 5 July 2021

ABSTRACT

The mechanism of a host plant resistance against insect herbivores divided into three, namely antixenosis, antibiosis, and tolerance. Antixenosis cause adverse effects on insect behavior. Antibiosis refers to adverse biologically consequences on the life cycle of pests as a result of feeding activity on resistant host plant. Tolerance is defined as the ability of resistant host plant to produces seeds better than susceptible host plant at the same level of attack of pest. Due to the prohibition of several synthetic insecticides, current intensive breeding systems require us to develop new approaches to pest management. Synthetic insecticides still play a significant role in crop protection. However, environmental side effects and health problems caused by excessive use or improper application have forced the authorities to prohibit those that cause some side effects. Consequently, there is a need for new and alternative methods of insect control. A source of environmentally friendly insecticides are chemical compounds that occur naturally in plants as allelochemical substances (secondary metabolites), helping plants to resist, tolerate or compensate for the stress caused by harmful insects.

KEYWORDS: *antixenosis, antibiosis, tolerance, phytoalexins, phytoanticipins, biopesticides, botanical insecticides*

1. Mecanisme de apărare ale plantelor împotriva insectelor erbivore
2. Metaboliții plantelor și activitatea lor insecticidă
3. Mecanisme specializate de apărare
4. Extragerea, aplicarea, înregistrarea și disponibilitatea pe piață a biopesticidelor
5. Posibile efecte secundare ale biopesticidelor asupra insectelor nevizate
6. Insecticide botanice inspirate de interacțiunile chimice dintre plante-erbivore
7. Producerea de insecticide botanice versus pesticide sintetice
8. Metaboliții secundari: utilizarea în pesticide versus utilizarea de către plante
9. Provocări și oportunități practice

Aproximativ două treimi din speciile de insecte cunoscute sunt fitofage (folosesc plante vii ca sursă de hrană, excluzând polenul și nectarul), iar insectele dăunătoare provoacă pierderi semnificative ale culturilor globale atât prin daune directe, cât și prin transmiterea bolilor plantelor.

Insectele prezintă o serie de interacțiuni pozitive și negative cu plante din diferite zone climatice. Interacțiunea negativă cu insectele, care provoacă daune plantelor, a dus la dezvoltarea unor diverse mecanisme de apărare ale acestora. Această diversitate și evoluție a plantelor, determină și evoluția mecanismelor de atac ale insectelor. În special, metaboliții secundari ai plantelor, adică substanțele alelochimice, joacă un rol crucial în interacțiunile plante-insecte (Alexan & Ianovici, 2018).

Dovezile experimentale susțin cu tărie contribuția indispensabilă a multor fitochimicale constitutive și induse de către patogeni, la imunitatea înăscută a plantelor (Piasecka et al, 2015). Uimitoarea gamă a proceselor de apărare chimice are ca scop detectarea organismelor invadatoare și să le inihileze înainte de a provoca daune extinse. Răspunsul de apărare indus este unul dintre cele mai importante componente ale combaterii insectelor dăunătoare. Deteriorările cauzate de mușcăturile de insecte induc fluxuri de ioni de calciu și cascade de fosforilare, precum și semnalizare sistemică. Ca urmare, plantele produc o serie de metaboliți defensivi pentru a se proteja împotriva erbivorelor. Metaboliții de apărare pot fi depozitați atât ca forme inactive, fitoanticipine, cât și induși ca fitoalexine pentru răspunsul activ de apărare.

- Fitoanticipinele sunt antibiotice vegetale prezentate în țesut înainte de infectare, servind drept bază pentru toleranța la dăunători. Au fost identificate câteva mii de astfel de molecule cu structură diferită; cu toate acestea, puține dintre ele au aplicații practice (VanEtten et al, 1994).
- În prezent, fitoalexinele sunt definite ca metaboliți antimicrobieni cu greutate mică care sunt sintetizați și se acumulează în plante după o provocare cu patogen (Paxton, 1981). Sute de fitoalexine au fost izolate și caracterizate la diferite specii (Schmelz și colab., 2014).

Acești compuși bioactivi resping sau intoxică insectele și au un impact negativ asupra digestiei acestora. Apărarea anti-erbivore pe bază de carbon (C) sau azot (N) acționează ca un inhibitor repelent și poate provoca moartea (War et al. 2019). Plantele au rezistență sistemică obținută prin căile acidului iasmonic, etilenei și acidului salicilic, ducând la biosinteza proteinelor defensive împotriva insectelor dăunătoare erbivore (Ianovici, 2011; Ciobanu & Ianovici, 2018).

Conform estimării, pentru anul 2050, va fi necesară o dublare a producției de alimente pentru a satisface cererea globală. Diminuarea randamentului cauzată de dăunători este unul din motive. La scară mondială, scăderea anuală a randamentului, depășește 15%. Pe de altă parte, utilizarea pe scară largă a pesticidelor provoacă o serie de probleme grave, inclusiv

efecte toxice asupra oamenilor și altor organisme (Gajger et al. 2017; Luchian et al, 2019; Boboescu et al, 2020).

Plantele răspund atacului erbivorelor prin sisteme de apărare complicate și dinamice.

1. Mecanisme de apărare ale plantelor împotriva insectelor erbivore

Plantele și insectele dăunătoare se află într-o interacțiune continuă. Acestea le oferă mâncare, un loc pentru ovipoziție și adăpost. Cu toate acestea, au dezvoltat diferite mecanisme de rezistență pentru a diminua daunele provocate de insectele dăunătoare (Yang et al. 2020). Conform teoriei rezistenței plantelor gazdă, rezistența plantelor împotriva insectelor este definită ca "suma calităților ereditare care influențează gradul final de deteriorare realizat de insectele dăunătoare". Mecanismele de rezistență ale plantelor care afectează insectele sunt constitutive sau induse. Acestea pot fi grupate în trei categorii principale: antixenoză, toleranță și antibioză.

- Antixenoza se referă la absența atractivității plantei gazdă pentru insecte pentru depunerea ouălor și hrănire. Cu alte cuvinte, antixenoza provoacă efecte adverse asupra comportamentului insectelor.
- Antibioza se referă la consecințele biologice adverse asupra ciclului de viață al dăunătorilor ca urmare a activității de hrănire pe planta gazdă rezistentă. Printre altele, simptomele mecanismului de antibioză sunt mortalitatea larvelor, mortalitatea crescută a pupelor, eșecul adultului din pupe, fertilitatea scăzută a adultului, ciclul de viață scurt al insectelor și alte forme de anomalie.
- Toleranța este definită ca abilitatea plantei gazdă rezistente de a produce semințe mai bune decât planta gazdă susceptibilă, la același nivel de atac al dăunătorilor (Sulistyo & Inayati, 2016).

Spre exemplu, au fost raportate diferențe în nivelurile de rezistență la insecte pentru majoritatea speciilor majore de iarbă de gazon. Au fost întreprinse studii pentru a caracteriza categoriile (antibioză, antixenoză și toleranță) de rezistență pentru acestea. Categoriile sugerate de rezistență au inclus toleranță crescută din cauza realocării resurselor și a numărului mai mare de rizomi, a densității și a vigorii gazonului; factori de antibioză care implică atât apărarea chimică, cât și morfologică a plantelor, care duc la mortalitatea insectelor, reducerea ovipoziției și un ciclu de viață prelungit; și factori antixenoză, cum ar fi pubescența, ceara de suprafață și dimensiunea și lățimea frunzelor care afectează negativ comportamentul insectelor (Heng-Moss et al, 2003).

Antibioza, se referă la faptul că plantele afectează în mod negativ fiziologia insectei, cum ar fi supraviețuirea, dezvoltarea și fecunditatea

acesteia. Efectul advers al antibiozei poate fi ușor sau poate fi major, provocând moartea, inclusiv a larvelor, perturbarea ciclului de viață și reducerea fecundității și fertilității insectei. De exemplu, Oyetunji et al. (2014) au concluzionat că antibioza este principala sursă de rezistență a orezului împotriva *Orseolia oryzae*. În alt caz, rezistența la gândacul de Colorado este data de abilitatea acestei plante de a produce glicoalcaloizi steroidici ce sunt numite leptine. Leptinele au o activitate anticolinesterazică, prin urmare o concentrație de un nmol este îndeajuns pentru a avea activitate toxică față de gândacul de Colorado. Leptinele sunt sintetizate doar în materialul foliar al plantei și sunt absente în tuberculi, de aceea calitatea acestora nu este afectată. În urma unor teste de antibioză și antixenoză s-a observat că hibridii somatici de cartof cu o deficiență în sistemul reparator ADN, prezintă o mai bună rezistență la gândacul de Colorado (Molnar et al, 2017).

Rezistența plantelor împotriva insectelor poate fi grupată astfel:

- constitutivă, care include capacitatea moștenită a plantei gazdă de a se apăra împotriva insectelor dăunătoare, indiferent de factorii biotici sau abiotici;
- indusă, care apare ca răspuns la atacul insectelor erbivore, boli sau factori abiotici (Smith, 2012).

Rezistența poate fi directă sau indirectă. În rezistența directă, atât trăsăturile morfologice, cât și metaboliții secundari acționează ca strategii de apărare directă pentru a rezista atacului insectelor erbivore. În rezistența indirectă, plantele se bazează pe inamicii naturali ai erbivorelor pentru a fi protejate.

Compușii din plante ce acționează împotriva erbivorelor sunt metaboliții secundari ai plantelor care suprimă activitatea insectelor erbivore (Block et al. 2019). Aceștia pot fi împărțiți în mai multe subgrupe: compuși cu azot, inclusiv alcaloizi, glicozide cianogene, glucozinolați, terpenoizi și compuși fenolici (Polumackanycz et al. 2020). Diversitatea angiospermelor în perioada cretacică este asociată cu creșterea bruscă a speciației insectelor (Igea et al. 2020). În paralel cu evoluția lor, procesele biochimice selective din plante au condus la adaptări defensive împotriva insectelor erbivore. Coevoluția plantelor vasculare și a speciilor de insecte a determinat apariția unor noi modele de hrănire, cum ar fi suptul sevei, extracția frunzelor, formarea galelor și hrănirea cu nectar (Ianovici et al, 2010; Ianovici et al, 2012; Infante et al. 2020).

Speciile de insecte erbivore variază foarte mult în ceea ce privește capacitatea lor de a face față mecanismelor de apărare a plantelor. Această speciație a condus la evoluția diferitelor plante gazdă (Infante et al. 2020). Pe parcursul evoluției, plantele au dezvoltat multe mecanisme de rezistență

pentru a reduce daunele provocate de insecte (Tooker et al. 2020). Adaptările insectelor la această apărare sunt în mare parte legate de trăsăturile lor biochimice. Caracteristicile morfologice defensive ale plantelor, cum ar fi cuticulele cerate, spinii și trichomii, frunzele întărite (sclerofila), mineralele granulare din țesuturile plantelor (Ianovici et al, 2009; Ianovici, 2010; Ianovici et al, 2011; Ianovici, 2012), interferează cu mișcarea, hrănirea, ovipoziția și reproducerea insectelor.

Insectele pot avea fie o gamă largă de gazde folosind multe tipuri diferite de plante ca hrană (generalişti), fie au o gamă mai limitată de gazde specializate (specialişti). Adesea, cu cât insecta este mai specializată, cu atât este mai adaptată la apărarea gazdei specializate.

Plantele au mecanisme complexe de apărare împotriva diferitelor strategii de hrănire a insectelor (Yang et al. 2020). Opinia conform căreia grupurile specializate de erbivore sunt imune la mecanismele de apărare ale plantelor gazdă, pare a fi incorectă. Erbivorii specialiști care se bazează pe metabolii secundari ai plantelor ca atracțanți și stimulanți pentru hrănire pot fi afectați de mecanismele de apărare ale plantelor (Donkor et al. 2019). Există o paradigmă de lungă durată conform căreia insectele erbivore specialiste și generaliste interacționează cu plantele în moduri bine definite. De exemplu, *Depressaria pastinacella* consumă furanocumarine; afidele *Aphis nerii* consumă acidul iasmonic din *Asclepias tuberosa*; *Danaus plexippus* mănâncă acidul iasmonic și acidul salicilic conținut de *Asclepia syriaca*; viermii *Manduca sexta* consumă nutrienți care conțin nicotină. Cu toate acestea, omizile de *Pieris rapae* sunt otrăvite de izotiocianati. La membrii familiei *Brassicaceae*, glucozinolații au o concentrație mai mare în flori decât în frunze. Prin urmare, omizile *Pieris rapae* preferă să se hrănească cu flori, concentrațiile mai mari de glucozinolat oferindu-le un beneficiu nutrițional, în ceea ce privește rata de creștere. În toate cazurile de mai sus, erbivorii specialiști au o adaptare fiziologică pentru a face față mecanismelor de apărare ale plantelor. Se pare că doar un număr mic de insecte sunt imune la efectele dăunătoare cauzate de toxinele plantelor. Unele specii de insecte dăunătoare specializate, stochează substanțele chimice toxice și le folosesc pentru a se proteja de prădători.

Yactayo-Chang et al. (2020) au sugerat că unele substanțe ce pot reduce digestia ar trebui să fie eficiente împotriva tuturor insectelor. Unele insecte generaliste posedă abilități remarcabile de a consuma plante cu nivel de toxicitate crescut. De exemplu, cardenolidele au gust amar, sunt prezente în plante și afectează insectele prin perturbarea fluxului de sodiu și potasiu. Cu toate acestea, erbivori precum *Danaus plexippus* au dezvoltat adaptări fiziologice pentru tolerarea acestor steroizi. Larvele lor realizează un

compromis interesant: se hrănesc numai cu plante care conțin cardenolide pe care le stochează pentru a se apăra de prădători. Cu toate acestea, nivelurile ridicate de cardenolide au efecte negative și pot distruge larvele. Chiar și insectele foarte specializate nu sunt în totalitate imune la influența negativă a metaboliților secundari ai plantelor, cum ar fi cardenolidele. Erbivorii generalişti sunt de obicei mai sensibili la toxinele plantelor decât erbivorii specialiști. Generalişti suprimă răspunsurile induse de plante și specialiștii reduc la minim inducerea unor niveluri ridicate de protecție.

2. Metaboliții plantelor și activitatea lor insecticidă

Metaboliții plantelor pot fi grupați în 2 categorii, respectiv, primari și secundari. Metaboliții primari sunt substanțe direct implicate în creșterea, dezvoltarea și reproducerea tuturor plantelor. Acești metaboliți nu au un rol defensiv. Metaboliții secundari au un rol major în apărarea împotriva insectelor (Grudnicki & Ianovici, 2014; Juric et al. 2020). Compuși, cum ar fi fenolii, taninurile, peroxidaza, polifenol oxidaza și proteinele Bt (insecticide produse de bacteria *Bacillus thuringiensis*) pot suprima populațiile de insecte (War et al. 2016).

Potrivit cercetătorilor, compușii precum alcaloizii, acizii fenolici, glucozide cianogene, poliacetilene și polietilenii prezintă activitate biocidă. Acești compuși sunt adesea produși în timpul sintezei metabolice primare, ca subproduse. De exemplu, *Pelargonium graveolens* produce un compus chimic unic, numit quisqualic. Acest compus se găsește în petalele sale, și are rolul de a apăra planta împotriva *Popillia japonica*, paralizându-i timp de 30 de minute (Igea & Tanentzap, 2020).

Unii dintre metaboliți, numiți fitoanticipine, sunt întotdeauna sintetizați în plante. De exemplu, acestea activează rezistența constitutivă împotriva viermilor de porumb (*Helicoverpa zea*) (War et al. 2018). Diferiți metaboliți sunt produși imediat după deteriorarea inițială, datorită capacității induse de a contracara *Helicoverpa armigera* și *Spodoptera litura* (War et al. 2016; Malik et al. 2020; Venegas et al. 2020). În plus, s-a constatat că plantele de bumbac atacate au prezentat un nivel mai ridicat de proteine defensive (de exemplu, inhibitori de proteinază, proteine bogate în prolină, lipoxigenază) decât alte plante, după infestarea inițială cu insecte dăunătoare. Apărarea indusă se bazează pe metaboliții mobili cu o masă moleculară relativ mică, produsă cu costuri metabolice mici și numai în timpul sau după atacurile insectelor. Cu toate acestea, compușii precum terpenoizii și acizii grași au masă moleculară mare și sunt produși după invazia insectelor (Juric et al. 2020).

Substanțele alelochimice, pe baza interacțiunii dintre plante și insecte, pot acționa ca repelenți sau inhibitori ai creșterii și pot provoca mortalitate

directă (Kousar et al. 2020). Ca urmare, insectele au dezvoltat strategii, cum ar fi evitarea, excreția și degradarea, pentru a face față acestor toxine (Tabelul 1). Această coevoluție se bazează pe concurența dintre insecte și plante și duce în cele din urmă la speciație. Insectele erbivore care se hrănesc cu o specie de plante, întâlnesc substanțe potențial toxice cu efecte relativ nespecifice asupra proteinelor (enzime, receptori, canale ionice și proteine structurale), acizilor nucleici, metaboliților secundari, bio-membranelor și interacțiunilor specifice sau nespecifice cu alte componente celulare (Ilanovici et al, 2010b; War et al. 2018; Lengai et al. 2020).

TABELUL 1. Principalele grupe de alelochimice și efectele fiziologice corespunzătoare ale acestora asupra insectelor (după Macias et al., 2007).

Alelochimicale	Efectele comportamentale sau fiziologice
Alomone	Oferirea de avantaje adaptive organismelor producătoare
Repelenți	Îndepărtează insectele de plante
Excitanți locomotori	Accelerază mișcarea
Supresoare	Inhibă mușcăturile
Descurajatori	Previn hrănirea sau ovipoziția
Substanțe care determină insectele să agrege sau încetinească mișcarea insectelor.	Imobilizează insectele
Reducerea digestibilității	Interferează cu procesul de utilizare al hranei
Toxine	Producerea tulburărilor fiziologice cronice sau acute

Datorită efectului inhibitor al produselor biochimice asupra hrănirii și a efectelor lor de reglare a creșterii (Taye & Borkataki, 2020), este dovedit experimental că insecticidele pe bază de "neem" prezintă efecte negative asupra fiziologiei insectelor. În cazul larvelor de lepidoptere, terpenele din neem au efecte stimulative asupra celulelor chemoreceptorilor și afectează receptorii din alte organe. Uleiurile esențiale din plante pot fi neurotoxice sau pot acționa ca regulatori ai creșterii insectelor și pot perturba morfogeneza. De exemplu, unele monoterpenoide (D-limonen, mircen, terpineol, linalool), cunoscute ca fiind principalele componente ale uleiurilor esențiale, au fost utilizate împotriva diferiților dăunători. Toxicitatea celor mai cunoscute zece monoterpene din *Pinus contorta* împotriva gândacilor de pin de munte sugerează că (-)- β -felandrenul, mircenul, terpinolenul, enantiomerii de α -pinen, β -pinen și limonen au cauzat moartea (Despland et al. 2016). Unele uleiuri vegetale sunt neurotoxice atunci când insectele se hrănesc cu ele. Cele mai comune simptome sunt hiperactivitatea, hiperexcitația, urmată de imobilizare.

Insectele erbivore folosesc diferite strategii fiziologice pentru a tolera toxinele nocive și neplăcute. Aceste mecanisme includ implicarea glucidelor care acoperă gustul neplăcut al toxinelor, expunerea alimentară la unii

compuși secundari neplăcuți ai plantelor și expunerea alimentară la compuși toxici care induc producerea de citocromi P450. Prin urmare, insectele erbivore utilizează un complex de mecanisme fiziologice, pentru a detecta compușii cu potențial toxic din alimente și apoi se adaptează selectiv la cei care nu reprezintă o amenințare serioasă pentru creșterea și supraviețuirea lor.

- **Alcaloizii.** Există numeroși alcaloizi vegetali, cum ar fi nicotina, cofeina, morfina, colchicina, ergolinele, stricnina, scopolamina și chinina. Alcaloizii pot afecta, în cazul insectelor, modul de transmitere la nivelul nervilor, perturbând membrana celulară și structura citoscheletică, provocând colapsul celulelor. Pentru oameni, prezența alcaloizilor duce la gust amar, în timp ce pentru insectele specializate, poate fi stimulant pentru hrănire (Sabandar et al. 2013).

- **Alcaloizi pirolizidinici (AP)** mediază apărarea plantelor sub formă de inhibitori ai hrănirii. Cu toate acestea, ei sunt toxici și pentru bacteriile intestinale ale insectelor erbivore (Adamski et al., 2020). Jacobina și erucifolina sunt cei mai eficienți AP împotriva insectelor erbivore (Uzor, 2020). Din punct de vedere al toxicității, structura AP este semnificativă pentru activitatea lor împotriva insectelor dăunătoare. AP, aparțin tipului de senecionină, și conțin compusul N-oxid de senecionină, care provoacă un efect toxic împotriva *Spodoptera exigua*. Alți AP care apar în *Senecio* sunt senecipilina, jacobina și senkirina. Fiecare specie din acest gen conține de obicei mai mulți AP ce au o structură specifică fiecărei specii. AP nu sunt induși în lăstari după atacul erbivorelor, ci în timpul deteriorării rădăcinilor. În rădăcini, alcaloizii pirolizidinici sunt aproape exclusiv prezenți ca N-oxizi. Aproximativ 35% dintre AP sunt baze libere terțiare. În intestinul *S. exigua*, N-oxidul poate fi redus la AP terțiar, care este absorbit și redus în continuare la pirololi toxici foarte instabili. N-oxidul AP nu este toxic, nu poate trece pasiv prin membrane și nu poate fi transformat direct în pirololi toxici. Alcaloizii pirolizidinici sunt compuși din baze diferite. Este probabil ca AP să fie descompuși în pirololi toxici de către citocromii P450 din intestinul insectei (Kopp et al. 2020). *Spodoptera littoralis* excretă AP foarte eficient, evitând astfel cu succes intoxicația. N-oxidul de senecionină este absorbit pasiv în hemolimfă și se reduce cu ușurință la alcaloizi terțiari în intestinul *S. littoralis* (Pandian et al. 2020).

- **Compuși cu azot** au gust amar și pot fi găsiți în multe plante vasculare. Câteva exemple ar putea fi cafeina, cocaina, morfina și nicotina (Sobhy et al. 2020), derivați de aspartat, lizina, tirozina și

triptofanul. Se știe că multe dintre aceste substanțe provoacă efecte toxice la insecte (Figura1).



FIG. 1. Compuși azotați cu gust amar: nicotină, cafeină, teobromină (după Gajger și Ahmad Dar, 2021).

Toxicitatea nicotinei este unul dintre mecanismele importante de apărare împotriva unei game largi de insecte. Contactul direct al insectelor cu nicotina duce la paralizie și, în cele din urmă, moarte. Nicotina este produsă și depozitată în vacuole. Este eliberată atunci când insectele se hrănesc cu frunze și rup vacuolele. Tutunul ține păianjenii departe, dar omida tutunului a reușit să învingă acest tip de apărare al plantelor. Cu toate acestea, atunci când frunza de tutun este rănită, plantele eliberează imediat un „amestec” de substanțe chimice ce conțin lanțuri lungi de acizi grași ca modalitate de apărare împotriva daunelor cauzate de omizile tutunului (Meyer & Quenzer, 2013).

Membrii familiei *Solanaceae sp.* produc atropină, un alcaloid care este neurotoxic și cunoscut ca stimulent cardiac.

• Terpenoizi

Cel mai mare grup de metaboliți secundari implicați în mecanismele de apărare a plantelor includ hidrocarburi naturale și terpen (Dey et al. 2020). Acest grup se găsește în toate plantele și reprezintă o clasă imensă, de peste 22.000 de compuși (tabelul 2 și tabelul 3). În acest grup, unitățile de izopren formează coloana vertebrală a terpenelor. Terpenele sunt în principal biosintetizate pe calea 2-c-metil-1-D-eritritol-4-fosfat (MEP). Pe lângă toxicitatea asupra insectelor, terpenele contribuie și la parfumul plantelor (Chen et al. 2020). Gazele volatile emise în timpul fotosintezei sunt de fapt cele mai simple terpenoide.

La majoritatea coniferelor, apărarea împotriva insectelor dăunătoare se bazează pe terpenoide și polifenolii care se acumulează în canalele rezinifere. Acești compuși cu rol în apărare sunt distribuiți în mod egal în rădăcini și lăstari (Boncan et al. 2020). Terpenoidele, constau în diferite unități de izopren, de exemplu, monoterpenoide (două unități), sesquiterpenoide (trei unități), diterpenoide (patru unități) și triterpenoide (șase unități). Steroizii și

sterolii vegetali sunt produși pe baza precursorilor de vitamina D sau glicozide. Cu toate acestea, mulți factori facilitează sinteza terpenelor în cursul evoluției. De exemplu, partenerii biotici, mutualismul polenizator, distribuția geografică și producția de latex terpenoid.

TABEL2. Unele terpenoide din plante și activitățile lor în interacțiunile insectă-plantă (după Senthil, 2013).

Compusul chimic	Sursa	Insecta dăunătoare afectată	Efectul
α-pinen 3-caren	<i>Pinus silvestris</i>	<i>Blastophagus piniperda</i>	Repelent
α-pinen 3-caren α-pinen 3-caren	<i>Pinus taeda</i>	<i>Dendroctonus frontalis</i> <i>Dendroctonus brevicomis</i>	Atractant
gospol	<i>Pinus ponderosa</i>	<i>Dendroctonus brevicomis</i> <i>Heliothis sp.</i>	Atractant
	<i>Gossypium hirsutum</i>	<i>Epicauta sp.</i> <i>Anthonomus grandis</i> <i>Tetranychus urticae</i>	-Inhibă hrănirea -Stimulează hrănirea -Inhibă hrănirea
cucurbitacina	<i>Cucurbitaceae</i>	<i>Acalymma sp.</i> <i>Diabrotica spp.</i>	Excitant pentru hrănire

În plus, terpenele apără plantele împotriva insectelor erbivore, indirect, sporind eficacitatea inamicilor naturali ai erbivorelor. Acest lucru se realizează prin eliberarea amestecului de substanțe volatile specifice. O astfel de comunicare cu mediul, atrage beneficiari (de exemplu, polenizatorii), inclusiv prădătorii, parazitoizii și erbivorii (Boncan et al, 2020).

- **Monoterpenoide și sesquiterpenoide** sunt extrem de volatile și protejează plantele de atacurile provocate de dăunători. Substanțele volatile din rășină pot fi individuale și/sau combinate și sunt prezente în *Tsuga canadensis*, unde mediază rezistența la infestările cu adeligide. Această infestare, are ca rezultat acumularea de alcool benzilic și salicilat de metil. Atunci când coniferele sunt atacate de insecte sau de agenți patogeni, conținutul de monoterpene și sesquiterpene crește. În mod similar, o cantitate mare de monoterpenoizi este produsă de plantele de mentă (*Mentha sp.*). Acești compuși sunt depozitați în perii glandulari ai epidermei plantei de mentă. Esterii monoterpenoizi, cunoscuți sub numele de piretrine, sunt produși de crizanteme și sunt neurotoxici pentru insecte. Multe insecticide neurotoxice disponibile în comerț sunt omologii sintetici ai piretrinelor, numite și piretroizi (permetrină și cipermetrină). Multe condimente și parfumuri sunt realizate folosind monoterpenoizi. Monoterpenoizii sunt toxici pentru insecte, dar relativ inofensivi pentru oameni. De exemplu, *Mentha balsamea* și *Mentha spicata* (*Mentha sp.*),

busuiocul (*Ocimum sp.*), oregano (*Origanum sp.*), rozmarinul (*Rosmarinus sp.*), salvia (*Salvia sp.*) și cimbrul (*Satureja sp.*) sunt toxice pentru insecte. Terpenele obținute din ulei de *Chenopodium ambrosioides* și ulei de neem sunt utilizate ca biopesticide cu rezultate promițătoare pentru controlul afidelor din sere.

- **Diterpenoizi.** Diterpenele și carotenoidele sunt produse în plastide. La bumbac (*Gossypium hirsutum*), fenolul natural din bumbac (gospolul), conține unități de izopren care pot fi găsite în latex și rășini. Aceste unități sunt destul de toxice pentru insecte și acționează ca un factor de inhibare al hrănirii (Singh & Sharma, 2015). Diterpenele sunt responsabile de frunzele otrăvitoare ale rhododendronului. Cei doi metaboliți, rododendronul și romedotoxina, sunt prezenți în toate componentele plantei. Romedotoxinele secretate în nectar sunt inhibitori ai canalului Na⁺ pentru insectele din ordinul Thysanoptera. Spanacul (*Spinacia oleracea*) perturbă mărirea și maturarea larvelor și provoacă, de asemenea, moartea insectelor prin producerea unor triterpenoide specifice acestei specii. Terpenul limonen este un compus cheie în citrice, responsabil pentru atracția insectelor. Acesta joacă un rol important în contextul polenizării. Azadirachtin și citronella sunt limonoide foarte puternice care au fost izolate din copacii de neem (*Azadirachta indica*) și iarba de lămâie (*Cymbopogon citratus*). Citronella conține niveluri ridicate de limonoide și a devenit un produs popular împotriva insectelor. Mai mult, citronella este biodegradabilă și are o toxicitate scăzută pentru oameni. Metaboliții de la *A. indica* exercită un efect puternic de respingere a insectelor și acționează, de asemenea, ca un factor de inhibare a hrănirii.

- **Saponinele** sunt triterpenoide glicozilate prezente în membranele celulare ale mai multor plante. Acest grup acționează ca un detergent care duce la întreruperea membranei celulare, provoacă moartea celulelor și, în cele din urmă, ucide insectele dăunătoare. Activitatea insecticidă a saponinelor este mediată printr-o interacțiune cu colesterolul, care perturbă sinteza steroizilor. Majoritatea leguminoaselor conțin saponine și prezintă efecte insecticide. Cele mai des observate efecte, sunt creșterea mortalității, consumul mai mic de alimente, reducerea greutateii, întârzierea dezvoltării și scăderea reproducerii. În consecință, aceste componente utile ale plantelor, deschid calea către o nouă strategie pentru protejarea culturilor din agricultura și horticultura modernă împotriva insectelor, fie prin pulverizare, fie prin

selectarea soiurilor de culturi comerciale cu conținut ridicat de saponină. În deșerturi, arbuștii din genul *Acacia* conțin concentrații mari de saponine în semințele din păstăi, pentru a împiedica păsările să mănânce semințele. Fructele de *Sapindus mukorossi*, frunzele de *Cestrum nocturnm*, *C. diurnum* și *Asclepias curassavica* sunt surse bogate de saponine care pot fi utilizate ca larvicid de țânțari.

TABEL 3. Diferite specii de plante cu terpene volatile comune eliberate ca răspuns la atacul insectelor (după Gajger și Ahmad Dar, 2021).

Planta	(E,E)-a-Farnesen	(E)-beta Ocimen	(E)-b-Farnesen	Linalool	(E,E)-4,8,12-Trimetil 1, 3, 7, 11-Tridecatetraene	(E)-4,8-Dimetil-1,3,7-Nonatriene	Referințe bibliografice
Castravete	+	+	-	-	+	+	Jawale, 2014
Măr	+	+	-	-	+	+	Mbata & Payton, 2013
Fasole Lima	-	+	+	+	+	+	Jawale, 2014
Bumbac	+	+	+	+	+	+	Takabayashi et al, 1994
Porumb	+	+	+	+	+	+	Llandres et al, 2018
Tutun	+	+	+	+	-	-	Turlings et al, 1995
Cartof	+	+	+	+	-	-	Pandian et al, 2020

• Compușii fenolici

Compușii fenolici sunt metaboliți secundari care includ mai multe clase. De asemenea aceștia sunt diverși din punct de vedere structural și rezultă din căile acidului shikimic-fenilpropanoid-flavonoide. Aceștia constau într-un inel aromatic cu șase atomi de carbon, legați de o grupare hidroxil. Plantele necesită compuși fenolici sau fenolii (Figura 2) în special pentru rezistența la insecte (Juric et al. 2020; Kortbeek et al. 2019) și agenți patogeni. Plantele, spre deosebire de animale, nu se pot baza pe mobilitatea fizică pentru a scăpa de prădătorii lor, astfel, sinteza multor compuși fenolici este un mecanism util de apărare împotriva dăunătorilor (Latif et al. 2020). Unii fenoli exercită proprietăți antiseptice, în timp ce alții, perturbă activitatea endocrină a insectei. Propenoxidaza (PPO) este un tip de proteină imună înăscută, importantă în cazul plantelor. Această proteină este implicată în apărarea celulară.

Fenolii pot fi sub formă de taninuri simple sau flavonoide mai complexe. Lignina, silimarina și canabinoizii sunt principalii fenoli utilizați pentru apărare în plante. Compușii fenolici sunt clasificați și distribuiți și ca polimeri. Datorită localizării lor în plantă și a structurii lor chimice, compușii fenolici insolubili nu sunt digerați în intestinul insectelor și pot fi recuperați parțial sau complet din fecale. Simultan, părțile solubile pot traversa bariera

intestinală și pot fi găsite în sânge, ca metaboliți. Compușii fenolici au activitate toxică și de reglare care afectează procesele fiziologice ale insectelor sau de respingere asupra insectelor fitofage. Determină stresul oxidativ la afide.

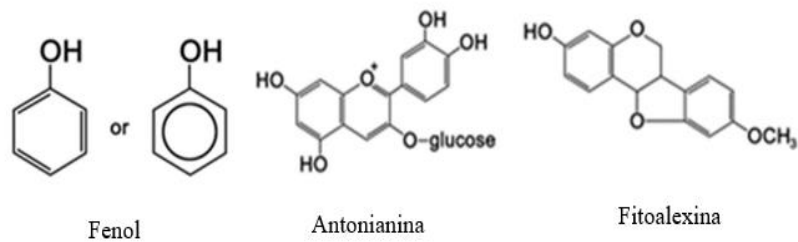


FIG. 2. Compuși fenolici vegetali și derivații lor: fenol, antocianină, fitoalexină (după Gajger și Ahmad Dar, 2021).

- **Taninurile** sunt polimeri condensați, fiind formați din polihidroxifenoli și poliflavonoizi formați din 2 până la 50 de molecule. Sunt predispuși la oxidare, în cazul insectelor, în condiții alcaline ridicate, formând radicali semi-chinonici și chinone, care, la concentrații mai mari, provoacă toxicitate. Clasele de tanin, inclusiv elagitaninuri și galotaninuri, apar frecvent la multe specii de plante și provoacă toxicitate la insecte.

Dioxidul de siliciu și lignina sunt elemente constitutive ale pereților celulari ai plantelor. Sunt rigide, insolubile și nedigerabile pentru insecte. Datorită acestor caracteristici, pot măcina mandibula insectelor. În acest context, acidul betulinic s-a dovedit a avea o activitate inhibitoare foarte mare asupra atacului insectelor în toate etapele, în cazul lui *Papilio demoleus*.

Mulți compuși care conțin flavonoizi, antociani, fitoalexine și furanocumarine sunt derivați ai fenolului. Furanocumarinele sunt extrem de toxice pentru insecte și multe alte organisme datorită integrării lor în ADN, ducând la moartea rapidă a celulelor.

Antocianinele și fitoalexinele acționează ca inhibitori ai creșterii insectelor, care sunt mediate de asimilarea limitată a proteinelor, inhibarea enzimelor digestive și dezvoltarea întârziată. Apărarea împotriva erbivorelor pe bază de derivați de fenol împotriva insectelor, acționează ca repelenți și inhibitori de creștere. Mai mult, acestea pot provoca moartea imediată atunci când depășesc o doză critică. Ca răspuns la acești compuși, insectele au dezvoltat strategii precum evitarea, excreția și degradarea taninurilor. Aceste

interacțiuni au dat naștere la coevoluție și codiversificare între insecte și plante.

- **Acidul salicilic** constă într-un inel aromatic care poartă o grupare hidroxil. Acest acid acționează defensiv. Enzimele digestive ale mediului intestinal și enzimele detoxifiante ale insectelor dăunătoare acționează defensiv împotriva efectelor adverse mediate de acidul salicilic. Astfel, acidul salicilic este implicat în diferite procese metabolice ale plantelor, cum ar fi biosinteza ligninei, reglarea răspunsurilor la stresul abiotic, alelopatia și rezistența la dăunători. La unele plante, cum ar fi *Arabidopsis thaliana*, acidului salicilic joacă un rol semnificativ în rezistența la boli, prin activitatea celor cinci gene paralogous ai regulatorului principal NPR1 (neexprimator al patogenezei legate de 1) (Castelló et al. 2018). Se raportează că acidul salicilic induce rezistență în cazul arahidelor, împotriva *H. armigera* (Venegas-Molina et al. 2012) prin afectarea supraviețuirii larvare și a activității enzimelor digestive. În timpul aspirării sevei de către afide, plantele eliberează regulatori de creștere, acid iasmonic și acid salicilic, care acționează ca molecule de apărare. Mai mult, în plante, căile de semnalizare ale acidului salicilic și ale acidului iasmonic sunt cunoscute în mod obișnuit pentru a media răspunsurile de apărare induse prin exprimarea inteferenței negative între plantele gazdă și insectele erbivore.
- **Lignina** este al doilea cel mai prezent polimer găsit în natură, după celuloză. Printre numeroasele roluri pe care lignina le joacă în creșterea și dezvoltarea plantelor, cele mai importante sunt suportul structural și rezistența la stresul biotic și abiotic. Lignina este produsul final al căii fenilpropanoide. Hidroxicinamati acționează ca precursori ai diferiților compuși polifenolici. Monolignolii și precursorii lor, sunt sintetizați în reticulul endoplasmatic și transportați ulterior sub formă de monolignol-glucozide către peretele celular, unde se depune lignina. Lignina este un polimer eterogen foarte ramificat care se găsește în pereții celulari secundari (Sabandar et al. 2013). Este formată din sute sau mii de monomeri fenolici, este insolubilă, rigidă și aproape indigerabilă. Oferă o barieră fizică excelentă împotriva atacurilor insectelor.

Rezistența țesutului vegetal este unul dintre factorii cheie care reduc daunele cauzate plantelor (Tungmunnithum et al. 2018). Cu cât țesutul este mai dur, cu atât este mai mare conținutul de lignină. Țesuturile care conțin concentrații mari de lignină sunt imposibil de suportat pentru insecte. Depunerea crescută a ligninei ar putea avea efecte negative suplimentare asupra insectelor, deoarece enzimele fenoloxidazei sunt implicate în polimerizarea ligninei și acest lucru generează produse secundare toxice, cum

ar fi chinonele și peroxizii (Singh et al. 2020; Balaško et al. 2020). La porumb, compușii maisin, acidul clorogenic și acizii fenolici (Kashyap et al. 2020) sunt legați biosintetic de apărarea insectelor. Când integritatea plantelor este provocată de insecte sau când plantele suferă infecții cu agenți patogeni, acestea încep să își lignifice pereții celulari. Într-un astfel de caz, lignina pare să acționeze ca o barieră chimică sau fizică pentru a proteja țesutul vegetal rămas în urma daunelor. În timpul stresului biotic, pereții celulelor plantelor exploatează, de asemenea, mecanisme sofisticate de detectare pentru a menține integritatea peretelui.

- **Glicozide, proteine de apărare și enzime**

Glicozidele cianogene sunt produse de plante. În prezent, sunt depuse eforturi mari pentru a permite sinteza lor artificială pentru combaterea insectelor dăunătoare, în timp ce în alte culturi se fac eforturi pentru a îmbunătăți siguranța alimentară prin îndepărtarea lor. Enzimele, cum ar fi glicozidazele și hidroxi-nitril liazele, transformă glicozidele cianogene în cianură de hidrogen (α -hidroxinitrili). Cianura de hidrogen este depozitată în diferite compartimente din țesuturile plantei și provoacă toxicitate pentru insectele erbivore. Glucozinolații sunt compuși care conțin sulf și care servesc drept repelenți pentru diferiți dăunători. Glucozinolații sunt convertiți în izotiocianați în timpul metabolismului enzimatic. Aceștia prezintă un miros înțepător și iritant, oprind astfel activitatea de hrănire a insectelor.

Mai mult, starea de oxidare a metaboliților secundari ai plantelor este asociată cu rezistența la insecte. Speciile reactive de oxigen sunt o componentă importantă a răspunsului imediat al plantelor la daunele provocate de insecte. Inhibitorii proteinazei reduc activitatea proteolitică a enzimelor din intestinul insectelor și scad disponibilitatea aminoacizilor pentru absorbție. Conținutul de peroxidază și proteine din frunzele și semințele de fasole (*Vicia faba*) afectează semnificativ viața insectelor. Polifenol oxidaza reglează, de asemenea, activitatea de hrănire a insectelor, creșterea, dezvoltarea și joacă un rol principal în apărarea plantelor. Plantele au inhibitorii ai proteinazei, care întârzie dezvoltarea larvelor fără a provoca în mod direct mortalitatea. Inhibitorii proteinelor din semințele de *Madhuca indica* afectează negativ dezvoltarea *H. armigera* (Rodríguez-Sifuentes et al. 2020).

Inhibitorii proteinelor sunt adesea îmbogății în locurile în care este cel mai probabil să se producă un atac de insecte, de exemplu, în semințele, bulbii și frunzele plantelor. În trestia de zahăr, inhibitorii tripsinei sunt prezenți în frunze, mugurii laterali și țesutul semințelor. Inhibitorul bifuncțional α -amilaza-tripsina se găsește în țesuturile plantelor, cum ar fi în tulpina și scoarța sa, meristemul apical, precum și în frunze. Inhibă activitatea α -amilazei din

intestinul subțire cu efecte negative asupra ratei de creștere a *H. armigera*, sugerând efectul său benefic pentru combaterea dăunătorilor.

Răspunsul imediat al plantelor la contactul cu insectele duce la un flux dezechilibrat de ioni prin membrana celulară la locul afectat. Astfel, diferența de încărcare duce la o schimbare a potențialului transmembranar care induce transducția semnalului și generarea de oxigen reactiv, specii de azot și alți inhibitori defensivi (Andreas et al. 2020). Cu alte cuvinte, deteriorarea plantelor de către insecte duce la o creștere a inhibitorilor chimici. Mai mult, semnalizarea calciului, activitatea canalului cationic și formarea de mesageri secundari eliberați de țesutul deteriorat pot ajuta, de asemenea, planta gazdă să se apere împotriva dăunătorilor (Jagawat et al. 2020). Acest lucru a fost demonstrat la tutun, unde o genă inhibitoare a tripsinei din *Vigna unguiculata* are niveluri sporite de rezistență la o varietate de insecte dăunătoare (Tian et al. 2020; Jagdish & Koundal, 2020).

Semințele conțin proteine speciale care inhibă enzimele proteolitice ale insectelor dăunătoare prin formarea de complexe, blocarea receptorilor activi și prin schimbarea structurilor enzimatică. Toate acestea, conduc la scăderea sau întreruperea completă a digestiei proteinelor la insecte. De exemplu, în *Cajanus cajan* și *Arachis hypogaea*, semințele care depozitează proteine și inhibitori (α -amilază/inhibitor al tripsinei) suprimă activitatea enzimelor intestinale ale *Helicoverpa armigera* pentru a proteja semințele de daune (Primandiri et al. 2017). Aceste proteine din semințe sunt în general mici și conțin aminoacidul cisteină. Cercetările au sugerat că inhibitorii de α -amilază conținuți în extractele de semințe *Amaranthus retroflexus* au un potențial defensiv bun și, prin urmare, pot fi utilizați în programul de gestionare pentru suprimarea *Ephesia kuehniell*.

Defensinele se găsesc în toate tipurile de țesuturi ale plantelor, inclusiv frunze, păstăi, tuberculi, fructe, rădăcini, scoarță și țesuturi florale, unde provoacă o serie de activități biologice. Unele defensine inhibă proteinele digestive la insecte. Inhibitorii enzimei digestive sunt proteine care blochează digestia normală și absorbția nutrienților de către insecte. Inhibitorii alfa-amilazei sunt proteine frecvent întâlnite în leguminoase care inhibă digestia amidonului. Insectele care se hrănesc cu leguminoase activează un lanț de evenimente de semnalizare moleculară inducând o producție sistemică a acestor compuși în țesuturile distale ale plantelor. Acest lucru contribuie la protejarea părților din plante nedeteriorate, împotriva mușcăturilor ulterioare provocate de insecte. Specificitatea substratului și mecanismul exact al proteinei vegetale trebuie încă clarificate, precum și caracterizarea structurii tridimensionale a acestei proteine.

3. Mecanisme specializate de apărare

Idioblastele ajută la protejarea plantelor împotriva insectelor dăunătoare. Conțin ulei, latex, rășină, tanin și pigmenți. Unele dintre ele conțin cristale minerale și oxalat de calciu otrăvitor, carbonat sau oxizi de siliciu. Când capătul terminal al celulei este rupt din cauza presiunii apei, oxalații de calciu sunt eliberați, rezultând rigidizarea structurii țesutului. Mai mult, cristale ascuțite de oxalat rup bucăți din aparatul bucal al insectelor în timpul activității de hrănire. Celulele pigmentate, conțin adesea taninuri cu gust amar, făcând părțile plantelor să fie nedorite ca surse de hrană (Pelden & Meesawat, 2019), dar interesant, unele insecte le folosesc pentru creștere și dezvoltare. Sclereidele, sunt celule de formă neregulată cu pereți secundari groși care sunt greu de mestecat. De exemplu, textura aspră a fructelor de pere (*Pyrus sp.*) conține mii de celule de tip sclereidă, care pot deteriora dinții animalelor. *Urtica dioica* produce celule ce dau usturime, caracterizate prin vârf ascuțit, cum ar fi un ac hipodermic care se rupe în timpul hrănirii și injectează un fluid iritant, ce conține toxine. Celulele cristalifere deteriorează părțile aparatului masticator al insectelor după mestecarea plantelor menționate mai sus și pot fi toxice pentru insecte după digestie.

4. Extragerea, aplicarea, înregistrarea și disponibilitatea pe piață a biopesticidelor

Extracția metaboliților secundari din plante include procese de extracție (Badenes-Pérez et al. 2014). O extracție reușită începe cu selectarea și prepararea probelor din plante care sunt semnificative pentru extracția compușilor bioactivi. În acest proces, este important să se reducă interferența cu alți compuși care pot coexista cu compușii vizați. Contaminarea extractului poate duce la descompunerea și disocierea metaboliților valoroși. Pe lângă tehnicile clasice de extracție, au fost concepute diferite metode și proceduri sofisticate (Liang et al. 2020). Procesele de extracție fitochimice ale diferiților metaboliți includ „shakeout acid-bază” (alcaloizi), macerare (taninuri), extracție asistată cu ultrasunete (fenoli), urmată de cromatografie gazoasă (terpenoide), cromatografie lichidă de înaltă performanță (acid salicilic), spectroscopia de IR cu transformată Fourier, analiză termo-gravimetrică, calorimetrie cu scanare diferențială (lignină), extracție asistată cu microunde (antocinină), presare la rece și metode Soxhlet (azadirectină) (Liang et al. 2020).

Astăzi, există o cerere crescută de pesticide organice eficiente cu selectivitate ridicată (Altemimi et al. 2017). Produsele botanice sunt complet biodegradabile în produse finale netoxice adecvate pentru utilizarea lor în combaterea dăunătorilor din culturi (Tabel 4).

Părțile interesate, factorii de decizie politică, distribuitorii și utilizatorii finali sunt implicați în dezvoltarea și comercializarea produselor de combatere a dăunătorilor pe bază de plante (Lengai et al. 2020). În ciuda intenselor colaborări la nivel mondial pentru promovarea biopesticidelor, utilizarea lor în agricultură este încă limitată, iar multe probleme legate de utilizarea lor trebuie rezolvate. Piața este adesea în dezacord cu cadrul legislativ, precum și cu opiniile generale și științifice. În consecință, fermierii sunt adesea confuzi, deoarece produsele de origine vegetală au o persistență scurtă pe câmp. Cu toate acestea, cele mai noi tehnici, cum ar fi nanoformulările și microîncapsularea, pot îmbunătăți stabilitatea și activitatea reziduală. În plus, o mai bună reglementare, comercializare și disponibilitate a compușilor cu risc scăzut, îmbunătățesc piața și utilizarea acestora (Damalas & Koutroubas, 2018).

TABEL 4. Unii metaboliți secundari ai plantelor și efectele lor asupra insectelor dăunătoare țintă (după Gajger și Ahmad Dar, 2021).

Specia	Biochimicalele eliberate	Insectele afectate	Referințele bibliografice
<i>Pistacia vera</i>	(E)- β -ocimen; (Z)-ocimen	<i>Slavum wertheimae</i>	Pelden & Meesawat, 2019
<i>Alnus glutinosa</i>	Lipoxigenaza	<i>Cabera pusaria</i>	Chen et al. 2020
<i>Phaseolus vulgaris</i>	(Z)-3-hexenil acetat	<i>Liriomyza huidobrensis</i>	Chen et al. 2020
<i>Arabidopsis thaliana</i>	Jasmonat	<i>Cicadoidea sp.</i>	Rostás et al. 2013
Diverse specii de plante	Izopren/monoterpene	Diverse erbivore	Sufang et al. 2013
Diverse specii de plante	Aldehide, alcool	Diverse erbivore	Grote et al, 2013
<i>Brassicaceae sp.</i>	Glucozinolații	<i>Plutella xylostella</i>	Eninemets et al. 2013
<i>Solanum melongena</i>	Fenol	<i>Leucinodes orbonalis</i>	Caspi et al. 2014
<i>Solanum melongena</i>	Antociani (clorofilă)	<i>Leucinodes orbonalis</i>	Dar, 2012
<i>Azadiracta indica</i>	Azadiractină	Diverse insecte	Agrawal et al. 2012

De mulți ani, pesticidele pe bază de plante au fost evaluate în mod substanțial și înregistrate pe modelul de înregistrare a pesticidelor standard. Astăzi, protocoalele de înregistrare a biopesticidelor sunt reformate și modificate de diferite organizații, la nivel internațional, național și regional. În SUA, „Agenția pentru Protecția Mediului (EPA)” supraveghează reglementarea biopesticidelor. În Uniunea Europeană (UE), produsele botanice sunt disponibile pe scară largă sub formă de suplimente alimentare. Cu toate acestea, procedura de înregistrare a biopesticidelor este mult mai lungă și mai complexă în comparație cu alte țări dezvoltate. În UE, înregistrarea

biopesticidelor este monitorizată prin „Regulamentul UE pentru protecția plantelor” (Reg. 1107/2009) coroborat cu Regulamentul privind nivelurile maxime de reziduuri (LMR) în produsele alimentare -396/2005- și Direcția privind utilizarea durabilă a pesticidelor; 2009/128/CE. Înainte ca produsul să fie introdus pe piață, ingredientele active sunt aprobate în ceea ce privește calitatea și siguranța alimentelor, a mediului și a sănătății umane („abordare bazată pe risc”) (Bakry et al. 2015).

În prezent, biopesticidele prezintă doar o mică parte (<5%) din totalul pieței produselor de protecție a culturilor. La nivel global, se așteaptă ca piața lor să ajungă la 5833,4 milioane USD până în 2022, majoritatea înregistrărilor fiind așteptate din SUA. Peste 200 de produse sunt disponibile pe piața SUA, comparativ cu 60 de produse similare din UE (Tabel 5). În SUA, Canada și Mexic, mai mult de 45% din biopesticide sunt vândute, în comparație cu Asia, care a contribuit doar cu 5% la piața mondială. La nivel internațional, utilizarea biopesticidelor crește cu aproape 10% în fiecare an. În ceea ce privește siguranța alimentară și oamenii implicați în tratarea dăunătorilor, este extrem de important ca piața mondială a biopesticidelor să se extindă în viitor, deoarece produsele ecologice sunt alternative eficiente la pesticidele sintetice. Cu o rată anuală de creștere de 15%, este de așteptat ca biopesticidele să împartă aceeași piață cu materialele sintetice între anii 2040 și 2050.

TABEL 5. Produse comerciale pe bază de plante disponibile pe piețele UE și SUA, substanțele lor active, originea și dăunătorii vizați (după Gajger și Ahmad Dar, 2021).

Substanța activă	Sursa	Dăunător țintă	Produsul comercial
Piretrină	<i>Chrysanthemum cinerariifolium</i>	Eficient împotriva multor ordine de insecte	PyGanic Gardening Persian Powder BotaniGardMAXX Pyganic Azera Gardening Pyganic Monterey Bug Buster-O
Rotenonă	<i>Derris elliptica</i>	<i>Diabrotica undecimpunctata</i> <i>Crioceris asparagi</i>	Derris Cube Tuba
Nicotina	<i>Nicotiana tabacum</i>	Eficient împotriva multor ordine de insecte, în special asupra gândacilor	Golden leaf tobacco spray
Rianodina	<i>Familia Salicaceae</i>	Eficient împotriva multor ordine de insecte	Ryan 50 Natur Gro R-50 Ryanicide Natur Gro Triple Plus Ryanodine
Sabadilla	<i>Sabadilla officinarum</i>	Eficient împotriva multor ordine de insecte	Natural Guard Sabadilla 30c Red Dog
d-Limonen	<i>Citrice</i>	Eficient împotriva multor ordine de insecte	Limonene Bardac 22
Extract de usturoi	<i>Capsicum sp. Allium sativum</i>	Eficient împotriva multor ordine de insecte	Captiva

GUȘIȚĂ & IANOVICI: Considerations about the phytocompounds with insecticidal activity

Ulei de rozmarin+ ulei de mentă+	Câteva plante din unele familii	Homoptera, Hemiptera, Lepidoptera, Arachnide: afide, gândaci, acarieni, omizi, molii	Ecotrol Plus
Ulei de soia	<i>Glycine max</i>	Vierme de rădăcină <i>Spodoptera frugiperda</i>	Golden Pest Spray Oil
Extract de <i>Chenopodium ambrosioides</i>	<i>Chenopodium ambrosioides</i>	Diptera, Homoptera, Hemiptera	Requiem
Trans anetol + timol Timol + citronella Terpineol + citronella	Diverse uleiuri din extractul de frunze și flori	<i>Spodoptera litura</i>	Amestec binar de uleiuri
Extract din frunze	<i>Melia toosendan</i>	<i>Peridroma saucia</i>	Amestec de uleiuri
Linalool	<i>Cedrus sp.</i>	<i>Chilo partellus</i>	Amestec binar de uleiuri
Linalool	Flori ale diferitelor familii de plante	Eficient împotriva multor ordine de insecte	S Natrapel Sting Relief Bugx-30 Deet Ben
Peniocerol + sterol macdougallin	<i>Myrtillocactus geometrizans</i>	<i>Tenebrio molitor</i>	Amestec binar de uleiuri
Extract mentolat	<i>Fagopyrum esculentum</i>	<i>Myzus persicae</i>	Extract de plante
Cumarine, monoterpene + sesquiterpene	<i>Pinus sylvestris</i> Plante din Apiaceae	<i>Acanthoscelides obtectus</i> <i>Hylotrupes bajulus</i>	Uleiuri
Neem	<i>Azadirachta indica</i>	Eficient împotriva multor ordine de insecte	Ornazin Azatrol AzaGuard Neem oil 70% Aztec Aza-Direct Nimbio-Sys Molt-X Azera AzaGuard Neemix TriAct Azatin
Uleiuri esențiale + extracte	<i>Ageratum conyzoides</i>	Eficient împotriva multor ordine de insect, în special împotriva <i>Plutella xylostella</i>	Extract de Ageratum
Extract din frunze	<i>Origanum vulgare</i>	<i>P. xylostella</i> <i>Trichoplusia</i>	Extract din frunze

În timp, acceptarea biopesticidelor de către fermieri a crescut treptat, datorită efectelor secundare negative ale pesticidelor sintetice. Deoarece biopesticidele sunt mai puțin eficiente și biodegradabile, acestea trebuie aplicate de mai multe ori pentru un tratament de succes. Cu toate acestea, datorită costurilor ridicate, aplicarea frecventă a biopesticidelor reprezintă un obstacol pentru fermieri.

5. Posibile efecte secundare ale biopesticidelor asupra insectelor nevizate

Efectele secundare ale metaboliților vegetali asupra insectelor benefice, în special a albinelor (*Apis mellifera*) ca principal polenizator al plantelor cultivate, au rămas neexplorate suficient (Kumar & Singh, 2015). Compuși precum uleiul de andiroba, extractul de usturoi și uleiul de neem aplicat la concentrații ridicate, prezintă o toxicitate acută pentru larvele

albinelor. În plus, se observă că extractul de usturoi, uleiul de neem și rotenona scad rata activităților de locomoție la lucrătorii adulți (Ndakidemi et al. 2016). Prin urmare, ar trebui efectuate studii cu privire la efectele secundare ale metaboliților secundari ai plantelor asupra albinelor și a altor insecte benefice.

6. Insecticide botanice inspirate de interacțiunile chimice dintre plante-erbivore

Deși plantele sunt organisme sesile și nu pot scăpa de pericol în felul în care o fac animalele, ele nu sunt complet lipsite de apărare. Plantele au diferite forme de apărare, variind de la trăsături structurale (Agrawal, 2011) și bariere, la mecanisme fiziologice (Carmona et al. 2011) și mecanisme chimice defensive. De zeci de ani, cercetătorii au studiat mecanismele defensive pe care le folosesc plantele împotriva diferiților dușmani, varietatea răspunsurilor defensive, evoluția și impactul ecologic al acestor răspunsuri (Johnson, 2011; Hare, 2011; Kessler & Heil, 2011; Dicke & Baldwin 2010; Datcu et al, 2017). Deși rațiunea evolutivă a acestor trăsături este protejarea plantelor de erbivore și agenții patogeni din natură, oamenii au găsit, de asemenea, multe utilizări pentru ele. Substanțele chimice secundare din plante prezintă un interes deosebit, deoarece pot fi utilizate ca medicamente, agenți de aromatizare a produselor alimentare și a băuturilor, parfumurilor, vopselelor textile, produselor de igienă și instrumentelor de gestionare a dăunătorilor și bolilor. Plantele produc un spectru larg de substanțe chimice în diferite țesuturi supra și subterane care sunt utilizate nu numai pentru a se apăra împotriva factorilor de stres biotici sau abiotici (Holopainen & Gershenzon, 2010; Loreto & Schnitzler, 2010; Ianovici et al, 2015; Ianovici, 2015; Ianovici et al, 2020), dar și pentru a comunica cu alte plante (Kegge & Pierik, 2009) și organisme.

Toate organismele vii conțin anumite substanțe chimice și reacții biochimice care participă la metabolismul lor de bază: de exemplu, acizii nucleici, proteinele și carbohidrații. În plus față de substanțele care participă la acest metabolism primar, plantele au dezvoltat, de asemenea, diverse căi metabolice secundare care produc o mulțime de substanțe noi. Majoritatea metaboliților secundari sunt produși din precursorii prezenți universal și, prin urmare, sunt adesea clasificați pe baza căilor lor biosintetice. Folosind o clasificare mai simplă, acestea pot fi împărțite în compuși care conțin azot, fenoli, poliacetați și terpenoizi. Pesticidele există în aproape toate clasele de metaboliți secundari. De exemplu, alcaloizii, nicotina (care se găsește în familia plantelor Solanaceae) și stricnina (care se găsește în semințele de *Strychnos sp.*) au fost folosite încă din vechime ca pesticide. Cu toate acestea, singurele pesticide botanice noi care au venit pe piața nord-americană în

ultimii 20 de ani sunt cele bazate pe terpenoidul azadirachtina (un limonoid găsit în semințele copacului neem indian (*Azadirachta indica*; *Meliaceae*), care a fost folosit în mod tradițional pentru combaterea dăunătorilor și a bolilor, și cele pe bază de uleiuri esențiale vegetale (Isman et al. 2011), care sunt folosite ca substanțe toxice de contact, fumiganți, atractanți și repelenți pentru combaterea dăunătorilor agricoli (păianjen roșu, afide verzi și musca alba de seră), dăunători urbani (musca de casă, ploșniță, gândaci, furnici), dăunători medicali (țânțari, căpușe și păduchi) și dăunători veterinari (purici și tăuni).

7. Producerea de insecticide botanice versus pesticide sintetice

Utilizarea metabolizilor secundari ai plantelor pentru protecția culturilor împotriva insectelor a apărut probabil în același timp cu protecția culturilor în sine. Extractele brute de plante, materialele vegetale sau plantele întregi au fost folosite de câteva secole și au fost cunoscute în culturile tribale sau tradiționale din întreaga lume. Primele referințe scrise cunoscute privind insecticidele și aplicarea lor împotriva dăunătorilor datează din aproximativ 400 î.Hr. din Roma Antică (Dayan et al., 2009). Insecticidele botanice cu o istorie lungă de utilizare tradițională includ piretru, neem, rotenona și sabadilla (Weinzierl, 2000). Ele au fost folosite pentru a proteja mărfurile depozitate sau pentru a respinge diferiți dăunători din locuințele umane (Isman & Machial, 2006). Florile sub formă de pulbere de piret dalmat (*Tanacetum cinerariifolium*) au fost folosite în mod tradițional în agricultura și gospodăriile din Croația. Neem a fost folosit în mod tradițional în India, rotenona în Asia de Est și America de Sud și sabadilla în America Centrală și de Sud. În secolul al XIX-lea și începutul secolului XX, prin progresele chimiei, au intrat în uz extracte de plante mai bine definite, precum derris, nicotina sau quassia. Rotenona izolată din *Derris elliptica* a fost introdusă în 1850 ca insecticid pentru plante (Weinzierl, 2000). De asemenea, a fost folosit ca pesticid comercial, reflectând utilizarea sa inițială, acum peste 300 de ani. Din 1690, extractele de apă din tutun au fost folosite în Anglia pentru a ucide insectele de grădină. Nicotina și alți compuși ai nicotinei au fost utilizați ca insecticide de contact și fumiganți pentru a controla afidele, tripsul și acarienii. Cele mai timpurii aplicații insecticide ale quassiei datează din 1880, când a fost folosită cu succes împotriva afidelor (Grdiša & Gršić, 2013).

Dezvoltarea insecticidelor sintetice a început în 1940, ducând la abandonarea insecticidelor botanice în agricultura comercială. Succesul comercial al insecticidelor sintetice s-a datorat eficienței ridicate, acțiunii rapide, ușurinței de utilizare și costului scăzut. Douăzeci de ani mai târziu, au fost observate numeroase efecte secundare negative în sistemele agricole moderne, inclusiv dezvoltarea rezistenței la insecte, contaminarea alimentelor

cu pesticide, problemele de poluare a mediului, perturbarea echilibrului natural, toxicitatea pentru organismele ne-țintă și impact negativ important asupra sănătății umane. Efectele secundare negative ale insecticidelor sintetice au condus la investigarea diferitelor măsuri alternative la practicile devenite convenționale de gestionare a dăunătorilor și la dezvoltarea și utilizarea agenților naturali de protecție ai plantelor.

Insecticidele botanice au anumite avantaje: nu persistă în mediu, prezintă un risc relativ scăzut pentru organisme nețintă și sunt relativ netoxice pentru mamifere (Scott și colab., 2003). Ele se descompun de obicei rapid în mediu și sunt ușor metabolizate de animalele care primesc doze subletale (Ling, 2003). Astăzi sunt cunoscute aproape 200 de plante cu proprietăți insecticide, dar, din păcate, doar câteva dintre ele au fost evaluate corespunzător (Pavela, 2009). Insecticidele botanice sunt recunoscute de producătorii de culturi ecologice din țările industrializate. Motivele dezvoltării comerciale limitate a insecticidelor botanice sunt acțiunea lor relativ lentă, eficiența variabilă, lipsa persistenței și disponibilitatea inconsecventă în comparație cu insecticidele sintetice. Alte bariere în calea comercializării insecticidelor botanice sunt deficitul de resurse naturale, standardizarea, controlul calității și înregistrarea. Dintre insecticidele botanice, piretrina și neem sunt cele mai exploatate comercial, iar utilizarea rotenonei este în scădere, în timp ce ryania și sabadila sunt în utilizare limitată. În plus, insecticidele pe bază de uleiuri esențiale de plante intră pe piața pesticidelor (Isman, 2006)

Insecticidele botanice sunt în general amestecuri complexe de mai mulți metaboliți secundari înrudiți, care pot sau nu pot avea un rol important în toxicitatea amestecului. Ele pot prezenta interacțiuni interne sub formă de sinergie sau antagonism, care pot afecta toxicitatea generală a amestecului. În schimb, pesticidele sintetice se bazează în general pe un singur ingredient activ (tabelul 6).

Cea mai importantă diferență între producerea insecticidelor botanice și fabricarea pesticidelor sintetice sunt dificultățile asociate standardizării ingredientelor active găsite în pesticidele botanice: poate exista o mare variabilitate în calitatea și compoziția acestor extracte toxice de plante. Sursa acestei variabilități ar putea fi naturală (Lamien-Meda et al. 2009; Duarte et al. 2009) sau poate apărea ca urmare a utilizării diferitelor metode de recoltare sau extracție (Djouahri et al. 2013). Resursa inițială de biomasă este în general externalizată și minim monitorizată, spre deosebire de protocoalele de control a calității care există pentru pesticidele sintetice. Extractele sunt de obicei specificate pe baza unuia sau a doi compuși markeri, chiar dacă prezența și nivelul altor constituenți din amestec pot influența în mod semnificativ toxicitatea generală și eficacitatea extractului. Ca urmare a

standardizării chimice limitate, eficacitatea produselor botanice poate să nu fie consecventă.

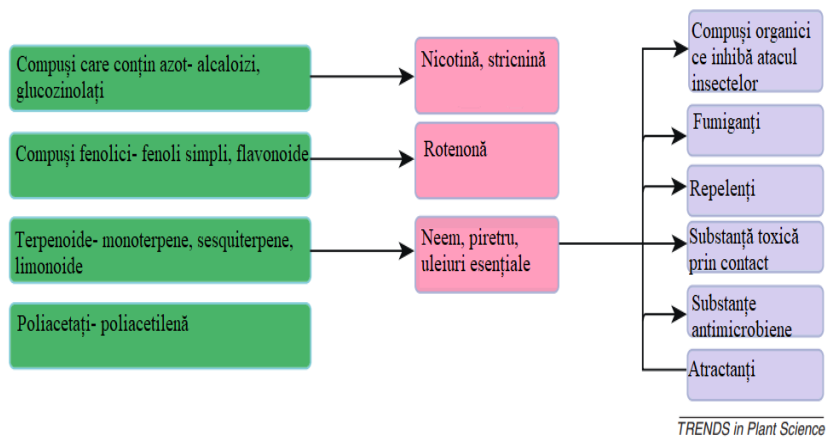


FIG 3. Exemple de produse pentru gestionarea dăunătorilor pe baza claselor majore de compuși vegetali (după Miresmailli și Isman, 2014).

Cu toate acestea, pesticidele sintetice nu au aceste probleme datorită structurii lor compoziționale mai simple în comparație cu cea a insecticidelor botanice, cât și a gradului de control și a standardelor referitoare la fabricarea lor. Limitarea scalabilității poate fi, de asemenea, o problemă pentru producătorii de insecticide botanice și depinde de disponibilitatea resurselor naturale. Formulările pot fi schimbate pentru a compensa ingredientele rare și/sau scumpe care nu sunt disponibile pentru a menține competitivitatea produsului. Astfel, disponibilitatea ingredientelor pe piață dictează scalabilitatea produselor botanice. Nu este cazul pesticidelor sintetice. Extractele botanice și uleiurile esențiale conțin adesea constituenți lipofili și foarte volatili și sunt cunoscuți ca fiind susceptibili la reacții de conversie și degradare, cum ar fi procesele oxidative și de polimerizare, care pot duce la pierderea calității și a anumitor proprietăți (Sell, 2010). Stabilitatea acestor substanțe este afectată atunci când este expusă la elemente precum aerul, lumina și temperaturile ridicate (Turek & Stintzing, 2013). Din acest motiv, efectele reziduale ale insecticidelor botanice pot fi limitate și, în unele cazuri, lipsesc în întregime. În ciuda acestor limitări, utilizarea insecticidelor botanice în California între 2006 și 2011 a crescut cu aproape 50% în mare parte pentru că publicul percepe produsele naturale ca fiind mai sigure decât substanțele chimice sintetice, în ciuda dovezilor contrare. Pentru a pune acest lucru în context, utilizarea insecticidelor botanice reprezintă doar 5,2% din biopesticide și doar 0,04% din toată utilizarea pesticidelor din California (Isman, 2013).

Biopesticidele reprezintă aproximativ 2% din piața globală a pesticidelor de 60 miliarde USD (estimare 2012), dar segmentul este dominat de insecticide microbiene conduse de produse bazate pe *Bacillus thuringiensis* (Gerwick, 2013). Segmentul biopesticidelor este în prezent în creștere cu 16% pe an, comparativ cu produsele agrochimice convenționale care cresc cu o rată de 5,5% pe an (Marrone, 2013).

TABEL 6. Pesticide botanice comerciale versus pesticide sintetice convenționale (după Miresmailli și Isman, 2014).

Diferențiatori	Pesticide botanice	Pesticide sintetice
Ingrediente active	Amestec de mai mulți metaboliți secundari cu diferite moduri de acțiune. Concentrația ingredientelor active din produsul final trebuie să fie la un anumit nivel (de obicei mai mare decât la pesticidele sintetice) pentru a fi eficace.	De obicei, unul sau două ingrediente active cu mod specific de acțiune, de exemplu neurotoxinele. De obicei, este necesară o cantitate mică de ingredient activ în produsul final pentru un control eficient.
Fabricație	Metode simple de extracție și amestecare; în timpul extracției pot apărea modificări enzimatică ale unor produse secundare cauzate de către enzime precum peroxidaza și polifenol oxidaza; materialele sunt de obicei externalizate; formulări variate.	Sinteza în mai mulți pași a ingredientelor active; diferite formulări; producția internă.
Scalabilitate	Limitată, în funcție de disponibilitatea biomasei; standardizare chimică limitată.	Scalabil pentru producția în masă; standarde riguroase în vigoare.
Termen de valabilitate	Limitată, se poate defecta și/sau modifica în timp.	Termen de valabilitate relativ stabil și/sau lung.
Costurile producției	Variabilă, în funcție de disponibilitatea biomasei și/sau de prețul pieței.	În general, mai mici decât la pesticidele botanice comerciale, în special în afara brevetului.
Aplicație	Aplicații limitate în agricultura urbană, medicală, depozite de produse, activități forestiere și agricultură la scară largă.	Diverse aplicații în aproape toate sectoarele de gestionare a dăunătorilor.
Obstacole de reglementare	Scutiri în unele jurisdicții, anumite produse necesită în continuare înregistrarea integrală.	Necesită înregistrare completă.
Obstacole sociale	În general, considerate sigure.	În general, considerate dăunătoare.
Canale de marketing	În principal, comerțul en detail și agricultura limitată.	Comerțul en detail și agricultura la scară largă, aviația și armata.

8. Metaboliții secundari: utilizarea ca pesticide versus utilizarea de către plante

Cu milioane de ani înainte ca oamenii să devină specia dominantă pe planetă, plantele au început să dezvolte mecanisme defensive sofisticate. Diversificarea plantelor cu flori în perioada Cretacicului (în urmă cu circa 145 milioane–66 milioane de ani) este asociată cu o explozie bruscă a insectelor

care au acționat ca o forță selectivă majoră în evoluția plantelor și au dus la selectarea plantelor care au avut adaptări defensive. Coevoluția plantă-insectă a fost obiectul mai multor studii (Agrawal, 2011; Johnson, 2011) și au fost identificate mai multe trăsături de apărare ale plantelor, fiind demonstrat faptul că plantele au evoluat datorită interacțiunii cu insectele erbivore. Cercetătorii explorează trăsăturile și caracteristicile pe care plantele le folosesc în mod specific pentru apărarea chimică (Fig. 4).

Cum am mai precizat, apărările chimice ale plantelor pot fi constitutive, ceea ce înseamnă că substanțele chimice toxice sunt întotdeauna prezente, sau induse în mod specific după atacul erbivorelor. Unele plante au dezvoltat modalități specifice de stocare a substanțelor chimice toxice pentru a se proteja de efectele lor dăunătoare, urmând două strategii diferite. Plantele

- (i) stochează precursori mai puțin toxici, care sunt transformați numai în toxine active când este necesar (de exemplu, dhurrin, un glicozid cianogen, în sorg (*Sorghum bicolor*) poate produce cianură de hidrogen sau stochează substanțele chimice toxice în compartimente celulare protejate specific, cum ar fi vacuolele, pentru a preveni autotoxicitatea (de exemplu, în *Melilotus alba*, tonoplastul și plasmalema separă glucozinolații de enzime care pot produce ulei de muștar toxic). Plantele au dezvoltat, de asemenea, caracteristici anatomice speciale pentru a elibera substanțe chimice toxice. De exemplu, unele plante au peri glandulari care conțin celule secretoare foarte specializate ce sintetizează și acumulează o varietate de metaboliți secundari. Perii glandulari ai unor plante pot emana în mod continuu secreții, de exemplu, trichomii capitați ai tutunului (*Nicotiana tabacum*) sau trichomii peltați ai familiei *Lamiaceae*, întrucât sunt sensibili la atingere și eliberează materialele toxice, atunci când sunt ruși. În cazul răspunsurilor chimice induse, plantele prezintă un grad puternic de specificitate și control. Plantele pot răspunde diferit la diferite tipuri de erbivore și prin aceste răspunsuri, schimbă comportamentul artropodelor prădătoare și parazite care folosesc acele substanțe chimice ca indicii pentru a-și găsi prada (Kappers et al. 2011). Plantele își pot folosi substanțele chimice volatile pentru a semnaliza densitatea dăunătorilor, localizarea dăunătorilor în plantă și durata daunelor (Pierre et al. 2011). În plus, plantele pot controla compoziția și ratele de emisii ale substanțelor chimice volatile (Miresmailli et al. 2012).
- (ii)

Pentru a profita mai bine de atributele acestor metaboliți secundari în producerea insecticidelor botanice, trebuie mai întâi examinate îndeaproape ipotezele care stau la baza dezvoltării acestor produse.

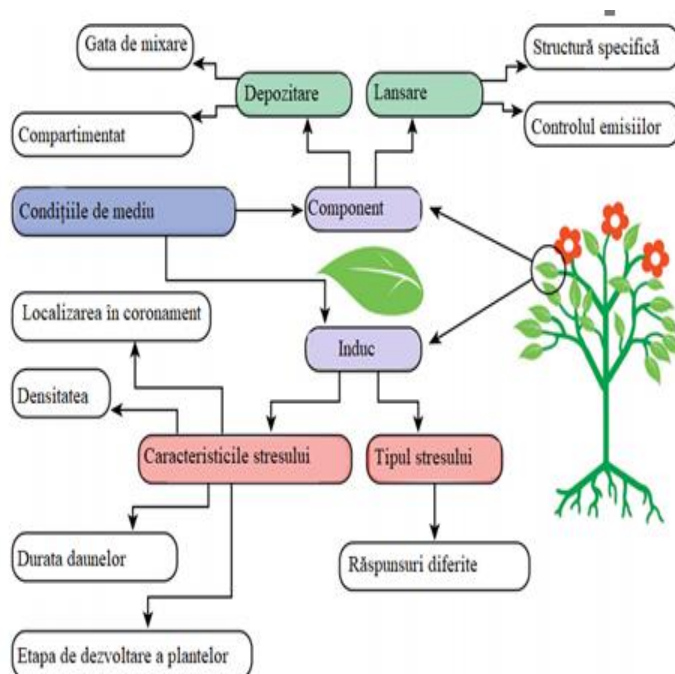


FIG. 4. Factori care afectează eliberarea diferiților metaboliți secundari din plante. Plantele au dezvoltat trăsături specifice care le permit să-și controleze și să-și folosească robust arsenalul chimic. Au perfecționat aceste trăsături de-a lungul a milioane de ani de evoluție. Cu toate acestea, majoritatea acestor trăsături sunt distruse prin tehnici de extracție (după Miresmailli și Isman, 2014).

9. Provocări și oportunități practice

Extractele botanice și uleiurile esențiale vegetale cuprind mai mulți constituenți potențial bioactivi. De exemplu, uleiul de rozmarin (*Rosmarinus officinalis*), cuprinde mai mult de 50 de constituenți diferiți, dintre care aproximativ zece sunt considerați compuși majori care determină caracteristicile specifice ale uleiului. În plus față de acești compuși majori, pot fi prezente și cantități mici de alți compuși în amestec și aceștia pot avea un rol activ în bioactivitatea amestecului total. Compoziția uleiurilor esențiale vegetale este influențată de exemplu, de sezon, de poziția geografică, de timpul de recoltare și de metodele de extracție (Lamien-Meda et al. 2009; Duarte et al. 2009; Djouahri et al. 2013). Plantele pot, de asemenea, să modifice în mod activ compoziția compușilor lor organici volatili ca răspuns la modificările microclimatului lor (Miresmailli et al. 2012). Majoritatea producătorilor de insecticide botanice își extrag uleiurile esențiale și, de obicei, depistează unul sau doi compuși markeri pentru a determina calitatea. Pentru a compensa variabilitatea compoziției uleiurilor esențiale și pentru a crea un

amestec uniform cu un nivel cunoscut de compuși cheie, comercianții de uleiuri esențiale și producătorii de pesticide botanice recurg la amestecul de uleiuri esențiale de origine diferită pentru a obține amestecul dorit. O mai bună înțelegere a rolului fiecărui component în bioactivitatea generală a amestecului ar putea permite producătorilor să creeze amestecuri mai eficiente și mixturi cu o eficiență relativ consistentă (Akhtar & Isman, 2013).

De asemenea, este posibilă producerea uleiurilor esențiale și a extractelor botanice cu anumiți compuși care apar în mod natural în aceste amestecuri pentru a menține o compoziție generală dorită. Aceasta ar putea fi o preocupare pentru consumatorii care percep „produsele naturale” ca fiind „substanțe pure, neamestecate”, chiar dacă uleiul esențial și produsul botanic la scară largă, comercianții îl procesează în mod semnificativ, de exemplu, prin amestecare și filtrare. În acest moment, nu există o definiție oficială sau criterii clare cu privire la ceea ce constituie un ulei esențial natural, în ciuda variabilității compoziției lor. Prin crearea unor criterii standard pentru compoziția produselor botanice, metode de extracție, amestecare, ar putea fi posibilă obținerea unei uniformități mai mari în ceea ce privește eficacitatea pesticidelor.

Comparativ cu pesticidele sintetice, insecticidele botanice sunt relativ instabile și se descompun semnificativ mai rapid atunci când sunt expuse la factori precum lumina, temperatura și aerul (Turek & Stintzing, 2013). Constituenții extractelor botanice provin din căi biosintetice diferite. Fenilpropanoizii aromatici se formează pe calea acidului shikimic, rezultând fenilalanină (Franz & Novak, 2010; Colquhoun et al. 2010). Mai mult, pe măsură ce extractele de plante se învechesc, calitatea lor scade și mai mult. În timp, s-ar putea să piardă unele dintre atributele lor, cum ar fi mirosul, aroma, culoarea și consistența.

Diversitatea compozițională a extractelor botanice și instabilitatea constituenților acestora pot face insecticidele botanice improprii pentru aplicații în care sunt de dorit efecte reziduale pe perioade lungi de timp. Pentru a depăși instabilitatea extractelor botanice și a uleiurilor esențiale atunci când sunt utilizate ca pesticide, în ultimii ani au fost dezvoltate și utilizate mai multe tehnici și metode de formulare. Microîncapsularea, de exemplu, este o metodă care este utilizată pentru a proteja materialele sensibile care pot ușor suferi degradare (Cabral Marques, 2010). Tehnicile de încapsulare pot fi împărțite în trei clase:

- (i) procese chimice, cum ar fi incluziunea moleculară sau polimerizarea interfacială (Chung et al. 2013);
- (ii) tehnici fizico-chimice, cum ar fi coacervarea și încapsularea lipozomilor (Dong et al. 2011);

- (iii) procese fizice, cum ar fi uscarea prin pulverizare sau răcirea prin pulverizare, co-cristalizarea (Fang & Bhandari, 2010; Laohasongkram et al. 2011).

Tehnicile de microîncapsulare sunt utilizate în general pentru a prepara nanoemulsiile de pesticide care asigură un anumit nivel de eliberare controlată a ingredientului activ botanic (Sakulku et al. 2009). Aceste tehnici încetinesc în general eliberarea sau descompunerea întregului amestec obținut prin extracția distructivă a țesuturilor plantelor; cu toate acestea, nu se acordă o atenție specifică comportamentului constituenților individuali ai amestecului. În schimb, plantele se bazează pe caracteristici structurale specifice, compartimente celulare și căi chimice pentru a controla în mod proactiv producția, depozitarea și eliberarea compușilor individuali în cadrul arsenalului lor chimic defensiv (Colquhoun et al. 2010). Noile tehnologii care iau în considerare comportamentul și nivelul de control al constituenților individuali ai insecticidelor botanice deschid calea pentru o nouă generație de insecticide botanice care sunt aplicate într-un mod apropiat de metodele naturale de apărare utilizate de plante împotriva erbivorelor (Miresmailli et al. 2013).

Complexul de mecanisme defensive al plantelor, se extinde dincolo de barierele chimice (Carmona et al. 2011; Johnson, 2011; Batalu & Ianovici, 2018; Florescu și colab, 2020; Schmidt & Ianovici, 2020; Suciuc și colab, 2020). Fitochimicalele lucrează adesea în armonie cu alte mijloace de apărare pentru a proteja plantele de erbivore. Insecticidele botanice au fost utilizate cu succes în combinație cu pesticide sintetice (Isman et al. 2011) și agenții de control biologic (Arrebola et al. 2010; Mahesh Kumar et al. 2013). Datorită instabilității și lipsei de toxicitate reziduală, pesticidele botanice pot fi ușor încorporate în programele integrate de gestionare a dăunătorilor împreună cu agenții de control biologic. O documentare mai atentă asupra rolului fitochimicalelor în interacțiunile plante-insecte în diferite straturi trofice ar putea inspira dezvoltarea în continuare a soluțiilor integrate eficiente. Având în vedere costul relativ mai mare al insecticidelor botanice, utilizarea integrată a insecticidelor botanice cu alte măsuri de control ar putea fi o opțiune mai viabilă din punct de vedere economic atât pentru consumatori, cât și pentru furnizorii de soluții de gestionare a dăunătorilor.

Majoritatea insecticidelor botanice se bazează pe substanțe chimice toxice pe care plantele le generează ca parte a complexului lor defensiv. Multe fitochimicale sunt induse în timpul atacului erbivorelor. Cu toate acestea, strategiile pentru utilizarea pesticidelor comerciale nu imită acest tip special de comportament defensiv. S-au identificat trei domenii importante pentru cercetări viitoare în scopul îmbunătățirii eficienței insecticidelor botanice.

- Primul, constă în metode noi de extracție, cu o atenție specială la păstrarea integrității fitochimice a amestecurilor: metode de extracție bazate pe fizică (Mason et al. 2011), biologie (Sowbhagya & Chitra, 2010) și chimie (Schneider et al. 2011). Tehnicile permit un control mai mare asupra compoziției extractelor din plante și oferă oportunități pentru extracția selectivă a compușilor bioactivi specifici (Dai et al. 2010). Cu toate acestea, datorită complexității și costului lor, aceste metode nu au fost încă adoptate pentru producția în masă a extractelor din plante de către majoritatea producătorilor de produse botanice. De exemplu, distilarea tradițională cu abur este încă o metodă preferată pentru obținerea uleiurilor esențiale în multe țări. Sunt necesare cercetări suplimentare pentru a dezvolta metode avansate de extracție, care sunt mai simple și viabile din punct de vedere economic, dar oferă niveluri adecvate de control al compoziției extractelor botanice.
- A doua zonă se referă la noi metode de formulare care imită capacitatea de compartimentare și stocare chimică a plantelor. Compartimentarea substanțelor medicamentoase pentru prevenirea reacțiilor nedorite este o practică obișnuită în dezvoltarea produselor farmaceutice (Sakulku et al. 2009; Wu et al. 2013). Aceleași tehnici care au fost utilizate cu succes în produse farmaceutice pot fi utilizate pentru îmbunătățirea pesticidelor. Principala provocare pentru încorporarea acestor tehnici în producția de insecticide botanice industriale este din nou, costul și complexitatea. Deși eficacitatea și aspectele inovatoare ale unui produs sunt considerate bune în anumite societăți, costurile și viabilitatea economică sunt în continuare factorii principali care determină succesul unui produs; de aceea, sunt necesare mai multe cercetări pentru a găsi soluții economice și metode noi de formulare care abordează problema compartimentării, dar mențin competitivitatea comercială a insecticidelor botanice.
- Al treilea domeniu este dezvoltarea de tehnologii avansate. În ultimii ani, tehnicile de micro și nanoîncapsulare au fost investigate ca mijloace de asigurare a eliberării controlate de insecticide botanice (Cabral Marques, 2010; Chung et al. 2013; Dong et al. 2011; Fang & Bhandari, 2010; Laohasongkram et al. 2011). Aceste tehnologii pot extinde eficiența insecticidelor botanice pe perioade mai lungi de timp. În ciuda acestor

progrese, eliberarea controlată a rămas la nivelul întregului amestec de substanțe, fără a aborda diferențele de volatilizare și caracteristicile biologice ale constituenților individuali ai materialelor botanice utilizate la producerea insecticidelor botanice. O mai bună înțelegere a comportamentului și bioactivității componentelor individuale ale insecticidelor botanice, împreună cu metode avansate de compartimentare și formulare, va permite un grad mai mare de control asupra disponibilității și activității componentelor individuale ale amestecurilor botanice complexe și, în consecință, ar trebui să sporească eficacitatea insecticidelor botanice.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

- Adamski, Z., Blythe, L.L., Milella, L., Bufo, S.A. 2020. Biological Activities of Alkaloids: From Toxicology to Pharmacology. *Toxins* 12: 210.
- Agrawal A.A. 2011. Current trends in the evolutionary ecology of plant defence. *Funct. Ecol.* 25: 420–432.
- Agrawal A.A. et al. 2012. Toxic cardenolides: chemical ecology and coevolution of specialized plant–herbivore interactions. *New Phytol.* 194: 28–45.
- Agrawal A.A., Kearney E.E., Hastings A.P., Ramsey T.E. 2012. Attenuation of the Jasmonate Burst, Plant Defensive Traits, and Resistance to Specialist Monarch Caterpillars on Shaded Common Milkweed (*Asclepias syriaca*). *J. Chem. Ecol.* 38: 893–901.
- Akhtar Y., Isman M.B. 2013. Plant natural products for pest management: the magic of mixtures, pp. 231–247. In: *Advanced Technologies for Managing Insect Pests*. Ishaaha I., et al. (eds), Springer.
- Franz C.M., Novak J. 2010. Sources of essential oils, pp. 39–81. In: *Handbook of Essential Oils. Science, Technology and Applications*. Baser K.H., Buchbauer G. (eds), CRC Press.
- Alexan D.I., Ianovici N. 2018. Defensive mechanisms of plants based on secondary metabolites. *BIOSTUDENT*, 1 (2): 51-58
- Altemimi, A.B., Lakhssassi, N., Baharlouei, A., Watson, D.G., Lightfoot, D.A. 2017. Phytochemicals: Extraction, Isolation, and Identification of Bioactive Compounds from Plant Extracts. *Plants*. 6: 42.
- Andreas, P., Kisiala, A., Emery, R.J.N., de Clerck-Floate, R., Tooker, J.F., Price, P.W., Ili, D.G.M., Chen, M.-S., Connor, E.F. 2020. Cytokinins Are Abundant and Widespread among Insect Species. *Plants* 9: 208.
- Arrebola E. et al. 2010. Combined application of antagonist *Bacillus amyloliquefaciens* and essential oils for the control of peach postharvest diseases. *Crop Prot.* 29: 369–377.
- Badenes-Pérez, F.R., Gershenzon, J., Heckel, D.G. 2014. Insect Attraction versus Plant Defense: Young Leaves High in Glucosinolates Stimulate Oviposition by a Specialist Herbivore despite Poor Larval Survival due to High Saponin Content. *PLoS ONE*. 9: e95766.
- Bakry, A.M., Abbas, S., Ali, B., Majeed, H., Abouelwafa, M.Y., Mousa, A., Liang, L. 2015. Microencapsulation of Oils: A Comprehensive Review of Benefits, Techniques, and Applications. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 15: 143–182.
- Balaško, M.K., Bažok, R., Mikac, K.M., Lemic, D., Živković, I.P. 2020. Pest Management Challenges and Control Practices in Codling Moth: A Review. *Insects*. 11: 38.
- Bantu N., Vakita R., Karra S. 2013. Effect of chlorantraniliprole on biochemical and certain biomarkers in various tissues of freshwater fish *Labeo rohita* (Hamilton). *Environment and Ecology Research* 1:205-215.
- Batalu A., Ianovici N. 2018. Aspects regarding the influence of psychosocial factors on immunity. *BIOSTUDENT*, vol. 1 (2), pp. 69-80

- Block, A.K.; Hunter, C.T.; Sattler, S.E.; Rering, C.; McDonald, S.; Basset, G.J.; Christensen, S.A. 2019. Fighting on two fronts: Elevated insect resistance in flooded maize. *Plant Cell Environ.* 43: 223–234.
- Boboescu N T, Ianovici N. 2018. Several aspects regarding plant senescence. *BIOSTUDENT*, 1 (2):107-113
- Boboescu N T., Seichea E. I., Cînda L.M., Șcheau A.O., Ianovici N. 2020. Pesticides and their adverse effects on the environment and human health. *BIOSTUDENT*, vol. 3 (1): 13-34
- Boncan, D.A.T., Tsang, S.S., Li, C., Lee, I.H., Lam, H.-M., Chan, T.-F., Hui, J.H. 2020. Terpenes and Terpenoids in Plants: Interactions with Environment and Insects. *Int. J. Mol. Sci.* 21: 7382.
- Singh, B., Sharma, R.A. 2015. Plant terpenes: Defense responses, phylogenetic analysis, regulation and clinical applications. *3 Biotech.* 5: 129–151.
- Cabral Marques H.M. 2010. A review on cyclodextrin encapsulation of essential oils and volatiles. *Flavour Frag. J.* 25: 313–326.
- Carmona D. et al. 2011. Plant traits that predict resistance to herbivores. *Funct. Ecol.* 25: 358–367.
- Caspi R., Altman T., Billington R., Dreher K., Foerster H., Fulcher C.A., Holland T.A., Keseler I.M., Kothari A., Kubo A. 2014. The MetaCyc database of metabolic pathways and enzymes and the BioCyc collection of Pathway/Genome Databases. *Nucleic Acids Res.* 42: D459–D471.
- Castelló, M.J., Medina-Puche, L., Lamilla, J., Tornero, P. 2018. NPR1 paralogs of Arabidopsis and their role in salicylic acid perception. *PLoS ONE.* 13: e0209835.
- Chen, S., Zhang, L., Cai, X., Li, X., Bian, L., Luo, Z., Li, Z., Chen, Z., Xin, Z. 2020 (E)-Nerolidol is a volatile signal that induces defenses against insects and pathogens in tea plants. *Hortic. Res.* 7: 1–15.
- Chung S.K. et al. 2013. Microencapsulation of essential oil for insect repellent in food packaging system. *J. Food Sci.* 78: 709–714.
- Ciobanu D.G., Ianovici N. 2018. Considerations regarding the mechanisms involved in regulating plant immunity to pathogen attack. *BIOSTUDENT*, 1 (2): 93-98
- Colquhoun T.A. et al. 2010. Petunia floral volatile benzenoid/ phenylpropanoid genes are regulated in a similar manner. *Phytochemistry* 71: 158–167.
- Dai J. et al. 2010. Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. *Molecules* 15: 7313–7352.
- Damalas, C.A., Koutroubas, S.D. 2018. Current Status and Recent Developments in Biopesticide Use. *Agriculture.* 8: 13.
- Dar S.A. 2012. Screening of Brinjal Genotypes Against Brinjal Shoot and Fruit Borer under Kashmir Conditions. Master's Thesis, Sher-e-Kashmir University of Agricultural Sciences and Technology, Kashmir, India.
- Datcu A.-D., Sala F., Ianovici N. 2017. Studies regarding some morphometric and biomass allocation parameters in the urban habitat on Plantago major. *Research Journal of Agricultural Science.* 49 (4): 96-102
- Dayan F. E., Cantrell C. L., Duke S. O. (2009). Natural products in crop protection. *Bioorg Med Chem* 17(12): 4022-4034
- Despland, E., Bourdier, T., Dion, E., Bauge, E. 2016. Do white spruce epicuticular wax monoterpenes follow foliar patterns? *Can. J. For. Res.* 46: 1051–1058.
- Dey, P., Kundu, A., Kumar, A., Gupta, M., Lee, B.M., Bhakta, T., Dash, S., Kim, H.S. 2020. Analysis of alkaloids (indole alkaloids, isoquinoline alkaloids, tropane alkaloids), pp. 505–567. *In Recent Advances in Natural Products Analysis.* Sanches A. S., Seyed F. N., Saeedi M., Seyed M. N. (Elsevier BV), Amsterdam, The Netherlands.
- Dicke M., Baldwin I.T. 2010. The evolutionary context for herbivore-induced plant volatiles: beyond the 'cry for help'. *Trends Plant Sci.* 15: 167–175.
- Djouahri A. et al. 2013. Effect of extraction method on chemical composition, antioxidant and anti-inflammatory activities of essential oil from the leaves of Algerian *Tetraclinis articulata* (Vahl) Masters. *Ind. Crop Prod.* 44: 32–36.
- Dong Z. et al. 2011. Morphology and release profile of microcapsules encapsulating peppermint oil by complex coacervation. *J. Food Eng.* 104:455–460.
- Donkor, D., MirzaHosseini, Z., Bede, J., Bauge, E., Despland, E. 2019. Detoxification of host plant phenolic aglycones by the spruce budworm. *PLoS ONE* 14: 280- 288.

- Duarte A.R. et al. 2009. Seasonal influence on the essential oil variability of *Eugenia dysenterica*. *J. Braz. Chem. Soc.* 20: 967–974.
- DuPont. 2014. DuPont™ Prevathon® Insect Control with active ingredient of Rynaxypyr® Label, EPA Reg. No. 352-844, approval date: 10/23/2014, 19pp.
- Eniinemets Ü., Ekännaste A., Copolovici L. 2013. Quantitative patterns between plant volatile emissions induced by biotic stresses and the degree of damage. *Front. Plant Sci.* 4: 262.
- Erb, M., Kliebenstein, D.J. 2020. Plant Secondary Metabolites as Defenses, Regulators, and Primary Metabolites: The Blurred Functional Trichotomy. *Plant Physiol.* 184: 39–52.
- Fang Z., Bhandari B. 2010. Encapsulation of polyphenols – a review. *Trends Food Sci. Technol.* 21: 510–523.
- Florescu E.C., Pinte A-M.G., Cleminte S., Szasz R., Ianovici N. 2020. Benefits of treatments with melatonin on the plants and human organisms. *BIOSTUDENT*, vol. 3 (1), pp. 103-124
- Gajger T.I., Dar S.A. 2021. Plant Allelochemicals as Sources of Insecticides. *Insects* 2021, 3:189.
- Gajger, I.T.; Sakač, M.; Gregorc, A. 2017. Impact of Thiamethoxam on Honey Bee Queen (*Apis mellifera carnica*) Reproductive Morphology and Physiology. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 99: 297–302.
- Gerwick B.C. 2013. Microbially-derived pesticides: challenges and opportunities. *Picogram.* 84:104.
- Gradish A.E., Scott-Dupree C.D., Shipp L., Harris C.R., Ferguson G. 2010. Effect of reduced risk pesticides for use in greenhouse vegetable production on *Bombus impatiens* (Hymenoptera: Apidae). *Pest Management Science* 66:142–146.
- Gradish, A.E., Scott-Dupree C.D., Shipp L., Harris C.R., Ferguson G. 2011. Effect of reduced risk pesticides on greenhouse vegetable arthropod biological control agents. *Pest Management Science* 67(1):82-86.
- Grdiša M, Gršić K. Botanical Insecticides in Plant Protection. 2013. *Agriculturae Conspectus Scientificus.* 78 (2): 85-93
- Grote R., Monson R.K., Niinemets Ü. 2013. Leaf-Level Models of Constitutive and Stress Driven Volatile Organic Compound Emissions. pp. 315–355. In: *Tree Physiology.* Niinemets Ü., Russell K. Springer International Publishing: Berlin/Heidelberg, Germany.
- Grudnicki M., Ianovici N.. 2014. Noțiuni teoretice și practice de Fiziologie vegetală, Ed. Mirton, Timișoara, 289 p.
- Hannig G.T., Ziegler M., Marcon P. G. 2009. Feeding cessation effects of chlorantraniliprole, a new anthranilic diamide insecticide, in comparison with several insecticides in distinct chemical classes and mode-of-action groups. *Pest Management Science* 65:969–974.
- Hare J.D. 2011. Ecological role of volatiles produced by plants in response to damage by herbivorous insects. *Ann. Rev. Entomol.* 56: 161–180.
- Heng-Moss T., Baxendale F.P., Riordan T.P., Young L.J., Lee K. 2003. Chinch Bug-Resistant Buffalograss: An Investigation of Tolerance, Antixenosis, and Antibiosis. *JOURNAL OF ECONOMIC ENTOMOLOGY.* 96 (6): 1942-1951
- Hilker M., Meiners T. 2011. Plants and insect eggs: how do they affect each other? *Phytochemistry* 72: 1612–1623.
- Holopainen J.K., Gershenson J. 2010. Multiple stress factors and the emission of plant VOCs. *Trends Plant Sci.* 15: 176–184.
- Ianovici N, Batalu A., Hriscu D., Datcu AD. 2020. Phytomonitoring study on intra urban variations of leaves of some evergreen and deciduous trees. *Ecological Indicators.* DOI:10.1016/j.ecolind.2020.106313
- Ianovici N, Sinitean A., Faur A. 2011. Anatomical properties of *Plantago arenaria*, *Annals of West University of Timișoara*, ser. Biology, 14: 23-34
- Ianovici N, Vereș M., Catrina R.G., Pîrvulescu A.M., Tănase R.M., Datcu D.A 2015. Methods of biomonitoring in urban environment: leaf area and fractal dimension. *Annals of West University of Timișoara*, ser. Biology, 18 (2):169-178
- Ianovici N. 2010. Citohistologie și morfoanatomia organelor vegetative, Ed. Mirton, Timișoara, 385 p.
- Ianovici N. 2011. Histoanatomical and ecophysiological studies on some halophytes from Romania - *Plantago schwarzenbergiana*, *Annals of West University of Timișoara*, ser. Biology, 14: 53-64

- Ianovici N. 2012. Researches on anatomical adaptations of the alpine plants - *Plantago atrata*, Annals of West University of Timișoara, ser. Biology, XV (1): 1-18
- Ianovici N. 2016. *Taraxacum officinale* (Asteraceae) in the urban environment: seasonal fluctuations of plants traits and their relationship with meteorological factors. Acta Agrobotanica. DOI: 10.5586/aa.1677.
- Ianovici N., Ciocan G.V., Matica A., Scurtu M., Șesan T.E. 2012. Study on the infestation by *Cameraria ohridella* on *Aesculus hippocastanum* foliage from Timișoara, Romania, Annals of West University of Timișoara, ser. Biology, XV (1): 67-80
- Ianovici N., Matica A., Scurtu M. 2010. Contribution to the knowledge of leaf galls from Western Romania, Annals of West University of Timișoara, ser. Biology, 13: 135-144
- Ianovici N., Novac I.D., Vlădoiu D., Bijan A., Ionașcu A., Sălășan B., Râmuș I. 2009. Biomonitoring of urban habitat quality by anatomical leaf parameters in Timișoara, Annals of West University of Timișoara, ser. Biology, 12:73-86
- Ianovici N., Țărău G., Todosi A.L., Iriza E., Danciu A., Țolea L., Tudosie D., Munteanu F., Bogdan D., Ciobănică V. 2010b. Contributions to the characterization of *Plantago* species from Romania. Review, Annals of West University of Timișoara, ser. Biology, 13: 37-76
- Igea, J.; Tanentzap, A.J. 2020. Angiosperm speciation cools down in the tropics. *Ecol. Lett.* 23: 692–700.
- Infante-Rodríguez, D.A., Monribot-Villanueva, J.L., Mehlreter, K., Carrión, G.L., Lachaud, J.-P., Velázquez-Narváez, A.C., Vásquez-Reyes, V.M., Valenzuela-González, J.E.; Guerrero-Analco, J.A. 2020. Phytochemical characteristics of leaves determine foraging rate of the leaf-cutting ant *Atta mexicana* (Smith) (Hymenoptera: Formicidae). *Chemoecology* 30: 147–159.
- Isman M. B., Machial C. M. (2006). Pesticides based on plant essential oils: from traditional practice to commercialization. In: Naturally Occurring Bioactive Compounds, Volume 3 (Advances in Phytomedicine) (M Rai, MC Carpinella, eds), Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 29-44
- Isman M.B. 2013. Botanical insecticides: a global perspective. *Picogram*. 84:105.
- Isman M.B. et al. 2011. Commercial opportunities for pesticides based on plant essential oils in agriculture, industry and consumer products. *Phytochem. Rev.* 10: 197–204.
- Jagdish, M., Koundal, K.R. 2020. Constitutive expression of protease inhibitor gene isolated from black gram (*Vigna mungo* L.) confers resistance to *Spodoptera litura* in transgenic tobacco plants. *Indian J. Biotechnol.* 19: 94–101.
- Jogawat, A., Meena, M.K., Kundu, A., Varma, M., Vadassery, J. 2020. Calcium channel CNGC19 mediates basal defense signaling to regulate colonization by *Piriformospora indica* in *Arabidopsis* roots. *J. Exp. Bot.* 71: 2752–2768.
- Johnson M.T. 2011. Evolutionary ecology of plant defences against herbivores. *Funct. Ecol.* 25: 305–311.
- Jurić, S., Stracenski, K.S., Król-Kilińska, Z., Žutić, I., Uher, S.F., Đermić, E., Topolovec-Pintarić, S., Vinceković, M. 2020. The enhancement of plant secondary metabolites content in *Lactuca sativa* L. by encapsulated bioactive agents. *Sci. Rep.* 10: 1–12.
- Kappers I.F. et al. 2011. Variation in herbivory-induced volatiles among cucumber (*Cucumis sativus* L.) varieties has consequences for the attraction of carnivorous natural enemies. *J. Chem. Ecol.* 37: 150–160.
- Kar A., Mandal K., Singh B. 2013. Environmental fate of chlorantraniliprole residues on cauliflower using QuEChERS technique. *Environ Monit Assess* 185:1255-1263.
- Kashyap, D.R., Kowalczyk, D.A., Shan, Y., Yang, C.-K., Gupta, D., Dziarski, R. 2020. Formate dehydrogenase, ubiquinone, and cytochrome bd-I are required for peptidoglycan recognition protein-induced oxidative stress and killing in *Escherichia coli*. *Sci. Rep.* 10: 1993.
- Kegge W., Pierik R. 2009. Biogenic volatile organic compounds and plant competition. *Trends Plant Sci.* 15: 126–132.
- Kessler A., Heil M. 2011. The multiple faces of indirect defences and their agents of natural selection. *Funct. Ecol.* 25: 348–357.
- Kopp, T., Abdel-Tawab, M., Mizaikoff, B. 2020. Extracting and Analyzing Pyrrolizidine Alkaloids in Medicinal Plants: A Review. *Toxins*. 12: 320.

- Kortbeek, R.W.J., van der Gragt, M., Bleeker, P.M. 2019. Endogenous plant metabolites against insects. *Eur. J. Plant Pathol.* 154: 67–90.
- Kousar, B., Bano, A., Khan, N. 2020. PGPR Modulation of Secondary Metabolites in Tomato Infested with *Spodoptera litura*. *Agronomy*. 10: 778.
- Kumar, S., Singh, A. 2015. Biopesticides: Present Status and the Future Prospects. *J. Fertil. Pestic.* 6: 1–2.
- Lahm G.P., Stevenson T.M., Selby T.P., Freudenberger J.H., Cordova D., Flexner L., Bellin C.A., Dubas C.M., Smith B.K., Hughes K.A., Hollingshaus G.J., Clark C.E., Benner E.A. 2007. Rynaxypyre: A new insecticidal anthranilic diamide that acts as a potent and selective ryanodine receptor activator. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters* 17:6274– 6279.
- Lamien-Meda A. et al. 2009. Variability of the essential oil composition in the sage collection of the Genebank Gatersleben: a new viridiflorol chemotype. *Flavour Frag. J.* 25: 75–82.
- Laohasongkram K. et al. 2011. Microencapsulation of macadamia oil by spray drying. *Proc. Food Sci.* 1:1660–1665.
- Larson J.L., Redmond C.T., Potter D.A. 2013. Assessing insecticide hazard to bumble bees foraging on flowering weeds in treated lawns. *PLoS One* 8:e66375.
- Latif, A., Abbas, Z., Farhatullah, F., Ali, G.M. 2020. Metabolic Engineering of Berberine in Plants Can Confer Resistance to Insects. *Sarhad J. Agric.* 36: 639–645
- Lavtizar V., Berggren K., Trebše P., Kraak M.H., Verweij R.A., van Gestel C.A. 2016. Comparative ecotoxicity of chlorantraniliprole to non-target soil invertebrates. *Chemosphere* 159:473-479.
- Lengai, G.M.W., Muthomi, J.W., Mbega, E.R. 2020. Phytochemical activity and role of botanical pesticides in pest management for sustainable agricultural crop production. *Sci. Afr.* 7: e00239.
- Liang, X., Nielsen, N.J., Christensen, J.H. 2020. Selective pressurized liquid extraction of plant secondary metabolites: *Convallaria majalis* L. as a case. *Anal. Chim. Acta X.* 4: 100040.
- Loreto F., Schnitzler J.P. 2010. Abiotic stresses and induced BVOCs. *Trends Plant Sci.* 15: 154–166.
- Luchian M.R., Datcu A.D., Ianovici N. 2019. The effect of glyphosate-based formulations on aquatic plants. *BIOSTUDENT*, 2 (1): 25-32
- Maffei M.E. et al. 2011. Plant volatiles: production, function and pharmacology. *Nat. Prod. Rep.* 28: 1359–1380.
- Mahesh Kumar P. et al. 2013. Integration of botanical and bacterial insecticide against *Aedes aegypti* and *Anopheles stephensi*. *Parasitol. Res.* 112: 761–77108, 4208.
- Malhat F., Abdallah H., Hegazy I. 2012. Dissipation of chlorantraniliprole in tomato fruits and soil. *Bull Environ Contam Toxicol* 88:349-351.
- Malik, N.A.A., Kumar, I.S., Nadarajah, K. 2020. Elicitor and Receptor Molecules: Orchestrators of Plant Defense and Immunity. *Int. J. Mol. Sci.* 21: 963.
- Marrone P.G. 2013. Market opportunities for biopesticides. *Picogram.* 84: 104.
- Mason J. et al. 2011. The extraction of natural products using ultrasound or microwaves. *Curr. Org. Chem.* 15: 237–247.
- Miresmailli S. et al. 2012. Impacts of herbaceous bioenergy crops on atmospheric volatile organic composition and potential consequences for global climate change. *GCB Bioenergy.* 5:375–383.
- Miresmailli S. et al. 2012. Population density and feeding duration of cabbage looper larvae on tomato plants alter the levels of plant volatile emissions. *Pest Manag. Sci.* 68: 101–107.
- Miresmailli S. et al. 2013. Sumatics LLC. Apparatus and method for controlled release of botanical fumigant pesticides.
- Molnár I., Besenyi E., Thieme R., Thieme T., Aurori A., Baricz A., et al. 2017. Mismatch repair deficiency increases the transfer of antibiosis and antixenosis properties against Colorado potato beetle in somatic hybrids of *Solanum tuberosum* + *S. chacoense*. *Pest management science* 73, 1428–1437. doi: 10.1002/ps.4473.
- Ndakidemi, B., Mtei, K., Ndakidemi, P.A. 2016. Impacts of Synthetic and Botanical Pesticides on Beneficial Insects. *Agric. Sci.* 7: 364–372.
- Oyetunji, O.; Nwilene, F.; Togola, A.; Adebayo, K. 2014. Antixenotic and Antibiotic Mechanisms of Resistance to African Rice Gall Midge in Nigeria. *Trends Appl. Sci. Res.* 9: 174–186.
- Pandian, B.A., Sathishraj, R., Djanaguiraman, M., Prasad, P.V., Jugulam, M. 2020. Role of Cytochrome P450 Enzymes in Plant Stress Response. *Antioxidants* 9: 454.

- Paxton JD. 1981. Phytoalexins – a working redefinition. *Phytopathologische Zeitschrift* 101: 106–109
- Pelden, D., Meesawat, U. 2019. Foliar idioblasts in different-aged leaves of a medicinal plant (*Annona muricata* L.). *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 41: 414–420.
- Piasecka A., Jedrzejczak-Rey N., Bednarek P. 2015. Secondary metabolites in plant innate immunity: conserved function of divergent chemicals. *New Phytologist*. 206: 948–964
- Pierre P.S. et al. 2011. Differences in volatile profiles of turnip plants subjected to single and dual herbivory above- and belowground. *J. Chem. Ecol.* 37:368–377.
- Polumackanycz, M.; Kaszuba, M.; Konopacka, A.; Marzec-Wróblewska, U.; Wesolowski, M.; Waleron, K.; Buciniński, A.; Viapiana, A. 2020. Phenolic Composition and Biological Properties of Wild and Commercial Dog Rose Fruits and Leaves. *Molecules* 25: 5272.
- Primandiri, P.R., Amin, M., Zubaidah, S., Maftuchah. 2017. Motives of Trypsin Inhibitor Gene Promoters Sequence from *Vigna unguiculata* That Respond to Environmental Factors are Analyzed with Bioinformatics. *Int. J. Res. Rev.* 4: 68–71.
- Rodríguez-Sifuentes, L., Marszałek, J.E., Chuck-Hernández, C., Serna-Saldívar, S.O. 2020. Legumes Protease Inhibitors as Biopesticides and Their Defense Mechanisms against Biotic Factors. *Int. J. Mol. Sci.* 21: 3322.
- Rostás M., Maag D., Ikegami M., Inbar M. 2013. Gall volatiles defend aphids against a browsing mammal. *BMC Evol. Biol.* 13: 193.
- Saber M., Isman M. B. 2013. Botanical insecticides inspired by plant-herbivore chemical interactions. *Trends in Plant Science.* 1: 29-33.
- Schiestl F.P., Dotterl S. 2012. The evolution of floral scent and olfactory preferences in pollinators: coevolution or pre-existing bias? *Evolution.* 66: 2042–2055.
- Schmelz EA, Huffaker A, Sims JW, Christensen SA, Lu X, Okada K, Peters RJ. 2014. Biosynthesis, elicitation and roles of monocot terpenoid phytoalexins. *Plant Journal* 79: 659–678.
- Schmidt I., Ianovici N. 2020. A brief overview of the potential health benefits of *Ganoderma lucidum*. *BIOSTUDENT*, vol. 3 (2), pp. 151-156
- Schneider P. et al. 2011. Plant extraction with aqueous two-phase system. *Chem. Eng. Technol.* 34: 452–458.
- Sell C. 2010. Chemistry of essential oils. pp. 121–150. In: *Handbook of Essential Oils. Science, Technology, and Applications*. Baser K.H., et al. (eds), CRC Press.
- Senthil-Nathan S. 2013. Physiological and biochemical effect of neem and other Meliaceae plants secondary metabolites against Lepidopteran insects. *Front. Physiol.* 4: 359.
- Singh, A., Kumar, A., Hartley, S., Singh, I.K. 2020. Silicon: Its ameliorative effect on plant defense against herbivory. *J. Exp. Bot.* 71: 6730–6743.
- Sobhy, H.M., Abdel-Bary, N.A., Harras, F.A., Faragalla, F.H., Hussein, H.I. 2020. Efficacy of entomopathogenic nematodes against *Spodoptera littoralis* (Boisd.) and *Agrotis ipsilon* (H.) (Lepidoptera: Noctuidae). *Egypt. J. Biol. Pest Control.* 30: 73.
- Sowbhagya H.B., Chitra V.N. 2010. Enzyme-assisted extraction of flavorings and colorants from plant materials. *Crit. Rev. Food Sci.* 50: 146–161.
- Suciú T.I., Almășan A.L., Bradu I.A., Ianovici N. 2020. Plant-based extracts used in the treatment of infectious diseases. Case study: acquired immunodeficiency syndrome (AIDS). *BIOSTUDENT*, vol. 3 (1), pp. 35-46
- Sufang Z., Jianing W., Zhen Z., Le K. 2013. Rhythms of volatiles release from healthy and insect-damaged *Phaseolus vulgaris*. *Plant Signal. Behav.* 8, e25759.
- Sulistyó A, Inayati A. 2016. Mechanisms of antixenosis, antibiosis, and tolerance of fourteen soybean genotypes in response to whiteflies (*Bemisia tabaci*). *Biodiversitas* 17: 447-453
- Szpyrka E., Matyaszek A., Słowik-Borowiec M. 2017. Dissipation of chlorantraniliprole, chlorpyrifos-methyl and indoxacarb-insecticides used to control codling moth (*Cydia Pomonella* L.) and leafrollers (Tortricidae) in apples for production of baby food. *Environ Sci Pollut Res.* 24:12128-12135.
- Takabayashi J., Dicke M., Posthumus M.A. 1994. Volatile herbivore-induced terpenoids in plant-mite interactions: Variation caused by biotic and abiotic factors. *J. Chem. Ecol.* 20: 1329–1354.
- Taye, R.R., Borkataki, S. 2020. Role of secondary metabolites in plant defense against insect herbivores. *Int. J. Chem. Stud.* 8: 200–203.

- Tian, W., Wang, C., Gao, Q., Li, L., Luan, S. 2020. Calcium spikes, waves and oscillations in plant development and biotic interactions. *Nat. Plants*. 6: 750–759.
- Tooker, J.F., Giron, D. 2020. The Evolution of Endophagy in Herbivorous Insects. *Front. Plant Sci*. 11: 581816.
- Tungmunthum, D., Thongboonyou, A., Pholboon, A., Yangsabai, A. 2018. Flavonoids and Other Phenolic Compounds from Medicinal Plants for Pharmaceutical and Medical Aspects: An Overview. *Medicines*. 5: 93.
- Turek C., Stintzing F.C. 2013. Stability of essential oils: a review. *Compr. Rev. Food Sci. Food Safety* 12: 40–53.
- Turlings T.C., Loughrin J.H., McCall P.J., Rose U.S., Lewis W.J., Tumlinson J.H. 1995. How caterpillar-damaged plants protect themselves by attracting parasitic wasps. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 92: 4169–4174.
- United States Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs. 2012. Memorandum, Chlorantraniliprole: human health risk assessment for proposed uses on oilseeds (Subgroups 20A through C) and soybean (Crop group 6 and 7).
- United States Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs. 2013. Memorandum, Chlorantraniliprole chronic dietary (food and drinking water) exposure and risk assessment for the Section (3) registration action on cereal grains, except rice (Crop Group 15), cereal grain forage (Crop Group 16), pome fruit (Crop Group 11-10), and citrus (Crop Group 10- 10).
- United States Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs. 2016a. Risk Assessment – Human Health Risk Assessment.
- United States Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs. 2008. Pesticide Fact Sheet, Chlorantraniliprole unconditional registration, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances (7505P), 77 pp.
- United States Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs. 2016c. Memorandum, Chlorantraniliprole. Aggregate human health risk assessment for the proposed new uses on teff and quinoa.
- United States Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs. 2017. Chlorantraniliprole (E2Y45): Ecological Risk Assessment to Support Numerous Proposed New Uses.
- Uzor, P.F. 2020. Alkaloids from Plants with Antimalarial Activity: A Review of Recent Studies. *Evid. Based Complement. Altern. Med*. 2020: 1–17.
- VanEtten, H.D.; Mansfield, J.W.; Bailey, J.A.; Farmer, E.E. 1994. Two classes of plant antibiotics: Phytoalexins versus “phytoanticipins”. *Plant Cell*, 6, 1191–1192
- Venegas-Molina, J., Proietti, S., Pollier, J., Orozco-Freire, W., Ramirez-Villacis, D., Leon-Reyes, A. 2020. Induced tolerance to abiotic and biotic stresses of broccoli and Arabidopsis after treatment with elicitor molecules. *Sci. Rep.* 10: 10319.
- War, A.R., Sharma, S.P., Sharma, H.C. 2016. Differential Induction of Flavonoids in Groundnut in Response to *Helicoverpa armigera* and *Aphis craccivora* Infestation. *Int. J. Insect Sci*. 8: 55–64.
- War, A.R., Taggar, G.K., Hussain, B., Taggar, M.S., Nair, R.M., Sharma, H.C. 2018. Plant Defense Against Herbivory and Insect Adaptations. *AoB Plants*. 10: 37.
- War, A.R.; Buhroo, A.A.; Hussain, B.; Ahmad, T.; Nair, R.M.; Sharma, H.C. 2019. Plant Defense and Insect Adaptation with Reference to Secondary Metabolites, pp. 1–28. In: *Reference Series in Phytochemistry*. Mérillon J., Kishan G. R. (eds.), Springer International Publishing, Berlin/Heidelberg, Germany.
- Weinzierl R. A. (2000). Botanical insecticides, Soaps and Oils. In: Biological and Biotechnological Control of Insect Pests (JE Rechcigl, NA Rechcigl, eds), Lewis publishers, Boca Raton, New York, USA, 110-130
- Wu S.H. et al. 2013. Compartmentalized hollow silica nanospheres templated from nanoemulsions. *Chem. Mater*. 25: 352–364.
- Yactayo-Chang, J.P., Tang, H.V., Mendoza, J., Christensen, S.A., Block, A.K. 2020. Plant Defense Chemicals against Insect Pests. *Agronomy*. 10: 1156.
- Yang G., Xu Q., Li W., Ling J., Li X., Yin T. 2020. Sex-Related Differences in Growth, Herbivory, and Defense of Two Salix Species. *Forests*. 11: 448- 450.

GUȘIȚĂ & IANOVICI: *Considerations about the phytochemicals with insecticidal activity*

- Yang, F., Zhang, Q., Yao, Q., Chen, G., Tong, H., Zhang, J., Li, C., Su, Q., Zhang, Y. 2020. Direct and indirect plant defenses induced by (Z)-3-hexenol in tomato against whitefly attack. *J. Pest Sci.* 93: 1243–1254.