



Ministério da Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

ALELOPATIA

PRINCÍPIOS BÁSICOS E ASPECTOS GERAIS

Editores Técnicos

Antonio Pedro da Silva Souza Filho
Sérgio de Mello Alves

Embrapa

Alelopatia

Princípios Básicos e Aspectos Gerais

República Federativa do Brasil

Fernando Henrique Cardoso

Presidente

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Marcus Vinícius Pratini de Moraes

Ministro

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa

Conselho de Administração

Márcio Fortes de Almeida

Presidente

Alberto Duque Portugal

Vice-Presidente

Dietrich Gerhard Quast

José Honório Accarini

Sérgio Fausto

Urbano Campos Ribeiral

Membros

Diretoria Executiva da Embrapa

Alberto Duque Portugal

Diretor-Presidente

Dante Daniel Giacomelli Scolari

Bonifácio Hideyuki Nakasu

José Roberto Rodrigues Peres

Diretores-Executivos

Embrapa Amazônia Oriental

Emanuel Adilson de Souza Serrão

Chefe-Geral

Jorge Alberto Gazel Yared

Sérgio de Melo Alves

Miguel Simão Neto

Chefes-Adjuntos

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Amazônia Oriental
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

Alelopatia

Princípios Básicos e Aspectos Gerais

Editores Técnicos

Antônio Pedro da Silva Souza Filho
Sérgio de Mello Alves

Belém, PA
2002

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Amazônia Oriental
Trav. Dr. Enéas Pinheiro , s/n
Caixa Postal 48
CEP 66095-100 - Belém, PA
Fone: (91) 299-4500
Fax: (91) 276-9845
www.embrapa.br
E-mail (sac): sac@cpatu.embrapa.br

Supervisão editorial
Guilherme Leopoldo da Costa Fernandes

Normalização bibliográfica
Célia Maria Lopes Pereira

Revisão
Maria de Nazaré Magalhães dos Santos

Diagramação e editoração eletrônica
Euclides Pereira dos Santos Filho

1ª edição
1ª impressão (2002): 300 exemplares

Obs.: Os trabalhos aqui publicados não foram revisados tecnicamente pelo Comitê Local de Publicações da Embrapa Amazônia Oriental, como normalmente se procede para as publicações regulares. Assim sendo, todos os conceitos e opiniões emitidos são de inteira responsabilidade dos autores.

Todos os direitos reservados.
A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).

Souza Filho, Antonio Pedro da Silva

Alelopatia: princípios básicos e aspectos gerais/Antonio Pedro da Silva Souza Filho, Sergio de Mello Alves. – Belém: Embrapa amazônia Oriental, 2002.

260p : il ; 21cm.

ISBN: 85-87690-13-2

1. Alelopatia. 2. Agente alelopático. I. Alves, Sergio de Mello. II. Título.

CDD: 577.83

Autores

Adolfo Henrique Muller

Quím. Ind., D.Sc., Universidade Federal do Pará, Campus Universitário do Guamá, Rua Augusto Corrêa, 01. CEP: 66075-900, Belém, PA. E-Mail: muller@ufpa.br

Antonio Pedro da Silva Souza Filho

Eng. Agron., D.Sc., Embrapa Amazônia Oriental, Trav. Dr. Enéas Pinheiro, S/N, Belém, PA. CEP 66.095-100.
E-mail: apedro@cpatu.embrapa.br

Lourivaldo da Silva Santos

Quím. Ind., D.Sc., Universidade Federal do Pará, Campus Universitário do Guamá, Rua Augusto Corrêa, 01, Bairro do Guamá, Belém, PA. CEP: 66.075-900. Email: lss@ufpa.br

Mara Sílvia Pinheiro Arruda

Eng. Quím., D.Sc., Universidade Federal do Pará, Campus Universitário de Guamá, Rua Augusto Corrêa, 01, CEP: 66075-900. Belém, Pará. Email: mspa@ufpa.br

Sérgio de Mello Alves

Quim. Ind., M.Sc., Embrapa Amazônia Oriental, Trav. Dr. Enéas Pinheiro, S/N, Belém, PA. CEP: 66.095-100.
Email: sergio@cpatu.embrapa.br

Apresentação

Nos últimos anos, tem crescido a preocupação da sociedade chamada moderna em relação à preservação da qualidade dos recursos naturais do planeta, bem como dos produtos utilizados em sua alimentação. Tais fatores têm importância ímpar na atividade agrícola brasileira, mormente quando se considera a extrema dependência da atual agricultura em relação à utilização de insumos como os fertilizantes e os defensivos agrícolas (aí incluídos os inseticidas, os fungicidas, os acaricidas e os herbicidas). Em relação a estes últimos, o que chama a atenção é a sua extrema capacidade de poluir o ambiente, comprometer a vida silvestre e contaminar os alimentos utilizados na dieta humana. Esses aspectos têm exigido da comunidade científica que sejam estabelecidos novos paradigmas de sustentabilidade para a exploração agrícola, que ao mesmo tempo em que garanta o atendimento da demanda de consumo dos produtos agrícolas seja instrumento de salvaguardas da vida silvestre, do ambiente e da boa saúde dos animais em geral e do homem em particular. Paralelamente, o cenário que se descontina é o da valorização e ampliação do mercado dos produtos agrícolas obtidos sem comprometimento do ambiente e que não seja fator gerador de insatisfações de ordem social. Em função dessa nova postura, a ciência tem se lançado, nos últimos anos, em busca de alternativas viáveis que estejam em consonância com esse novo cenário social e político.

Nesse contexto, as milhares de substâncias químicas disponíveis na natureza, quer aquelas produzidas pelas plantas ou mesmo aquelas produzidas por microorganismos podem oferecer novas e excelentes oportunidades para diversificar o controle de enemias na agricultura, reduzindo ou eliminando a contaminação do ambiente, preservando os recursos naturais e ga-

rantindo o oferecimento de produtos agrícolas com alta qualidade, desprovidos de resíduos de agentes contaminantes. Especificamente para o Brasil, as condições oferecidas pela sua biodiversidade são extremamente auspiciosas, pela sua riqueza, diversidade e disseminação desde a Bacia Amazônica, passando pela Mata Atlântica até as áreas de Cerrado. Esse material todo representa substancial manancial de fontes de estruturas químicas com grandes possibilidades de uso direto na produção de biodefensivos agrícolas ou como fornecedor de estruturas básicas para a produção de defensivos enquadrados nessa nova realidade imposta pela sociedade.

Com a satisfação de lançar a obra **Alelopatia: Princípios Básicos e Aspectos Gerais**, a Embrapa, através de sua Unidade da Amazônia Oriental, consolida sua parceria com a sociedade na busca de alternativas para seus anseios, ao mesmo tempo que ratifica o seu empenho em redesenhar os princípios básicos que têm norteado as estratégias de controle de pragas da agricultura, procurando enfatizar, de forma objetiva, as perspectiva de se estabelecer novos paradigmas de controle. O presente trabalho é, sem dúvida, passo importante e decisivo no entendimento e na concepção dessa nova ordem.

Emanuel Adilson de Souza Serrão
Chefe Geral da Embrapa Amazônia Oriental

Prefácio

Nas últimas décadas, a sociedade internacional, em geral, e a nacional, em particular, têm manifestado claramente suas preocupações com a depredação desenfreada dos recursos naturais do planeta e com a contaminação singular a que o meio ambiente tem sido submetido, sendo uma parcela considerável desses prejuízos atribuídos a determinadas atividades agrícolas - notadamente o uso de fertilizantes e de defensivos. Os relatórios apresentados pelos mais variados e respeitados institutos de pesquisa e de controle ambiental mundial apontam para uma situação difícil, caso a depredação a que tem sido submetido o planeta não seja detida e se os estragos causados até então não forem revertidos de forma satisfatória. Em nome desse sentimento, muitas organizações não governamentais - ONGs surgiram ultimamente nas mais diferentes partes do mundo, com o objetivo específico de defesa da natureza e da qualidade de vida. Paralelamente, os governos daqueles países onde a situação vem se mostrando mais crítica, e o Brasil tem sido incluído nesse grupo, foram levados a adotar políticas públicas que não apenas coibissem tais práticas mas também que expressassem, em toda sua extensão, a determinação política de deter toda e qualquer prática danosa ao interesse da moderna sociedade. Obviamente, e os fatos não deixam quaisquer dúvidas a esse respeito, essas preocupações não são mero modismo, muito menos desenfreadados caprichos, vieram pra ficar e balizar nossas ações como cidadãos, cientistas e políticos. Caberá à ciência, com suas peculiaridades específicas decodificar e entender esse sentimento e transformá-lo em ferramenta de desenvolvimento, não no sentido unilateral da produtividade e da necessidade de gerar alimentos para atender ao crescimento da demanda mas e, especialmente, no da qualidade da vida.

Nas últimas décadas, a agricultura chamada moderna – onde altas produtividades foram perseguidas de forma até obstinada - tem estado cada vez mais atrelada à dependência exagerada de agroquímicos como os fertilizantes e os defensivos agrícolas (aí incluídos os fungicidas, herbicidas nematicidas e outros). O novo cenário que se descontina coloca em cheque tais práticas, notadamente porque não atendem mais as atuais e futuras exigências da sociedade, a qual rotula esse modelo de ultrapassado para não dizer obsoleto. As demandas social e política por ambientes e produtos utilizados na alimentação humana livres de pesticidas, herbicidas e reguladores do crescimento têm exigido da ciência um novo paradigma de exploração agrícola, o qual não apenas garanta a sustentabilidade dos recursos naturais do planeta mas, e principalmente, a qualidade dos produtos agrícolas; redunde na valorização da atividade agrícola, não gere conflitos de ordem social e tenha respaldo político para sua implementação.

Hoje em dia é cada vez mais comum encontrar nas prateleiras dos supermercados e mesmos nas feiras-livres, produtos agrícolas que ostentam em suas embalagens informações do tipo: obtido organicamente; livres de pesticidas e outros. Em muitos países, alguns produtos (poucos, ainda, é verdade, porém cada vez mais freqüentes) têm sido agraciados com “Selo Verde”, um verdadeiro passaporte para a comercialização sem restrições, o que confere ao produto, automaticamente, o caráter de qualidades não só no seu aspecto puro (isento de pesticidas, por exemplo) como ainda no tocante à preservação do ambiente. Esses produtos têm apresentado crescente demanda no mercado consumidor, e a tendência que se vislumbra é a de crescimento vertiginoso na sua demanda. Em função de toda essa movimentação capitaneada pela sociedade e chancelada por políticas governamentais, avizinha-se cada vez mais o dia em que os produtos agrícolas sofrerão sérias barreiras comerciais se for detectado o menor vestígio de agroquímico na sua essência ou se alguma suspeita de comprometimento ambiental, na sua obtenção, for levantada.

A conjunção desses cenários aponta para um momento extremamente propício para o desenvolvimento de pesquisas que vissem equacionar, de forma satisfatória e desejável, as questões anteriormente comentadas. Naturalmente, que as diretrizes a serem implementadas envolvem decisões Institucionais e políticas. Institucionais porque as Empresas e Institutos de pesquisas, bem como as Universidades, passam por momento especialmente difícil no tocante à disponibilidade de infra-estruturas e de pessoal, e política porque os investimentos a serem direcionados para a resolução desses problemas são de média a alta monta. Uma saída para essa dicotomia seria, de imediato, a consolidação de grupos de pesquisa e o estabelecimento de parcerias com instituições nacionais e internacionais.

Qualquer que seja a estratégia a ser desenvolvida visando equacionar esses problemas, passa, indubitavelmente, pela concepção de que o desenvolvimento global da agricultura deve ser focado tendo por base três importantes aspectos: 1) os problemas da agricultura são globais na natureza e assim devem ser suas soluções, o que requer diferentes perspectivas sobre os meios para fortalecer a agricultura; 2) a ciência pode fornecer a necessária estrutura para uma sistemática resolução dos problemas que envolvem os atuais problemas da agricultura; e 3) a sustentabilidade da agricultura é uma meta a ser atingida em médio e longo prazos, sendo particularmente importante para a humanidade, para quem a sobrevivência depende dos produtos agrícolas.

À luz desses três pontos, a área de ecologia química poderá oferecer excelente oportunidade para o desenvolvimento de produtos com características biológicas perfeitamente enquadradas às exigências que se apresentam, fornecendo novas estruturas químicas que poderão originar defensivos agrícolas mais específicos e mais facilmente biodegradáveis do que os produtos disponíveis atualmente no mercado. Paralelamente, o domínio

da tecnologia envolvendo a obtenção de tais produtos coloca o Brasil na vanguarda do conhecimento, conferindo-lhe respeitabilidade nacional e internacional, além de colocá-lo no centro das nações que primam pelo respeito à natureza e à qualidade da vida. É nesse contexto que a presente obra **Alelopatia: princípios básicos e aspectos** se insere e se reveste de capital importância, quer quando ressalta a importância da ecologia química nos ecossistemas agrícolas, quer quando enfoca a possibilidade de utilização dessa área da ciência como ferramenta alternativa para equacionar a questão do comprometimento dos recursos naturais provocados pelo uso de defensivos agrícolas.

Antonio Pedro da Silva Souza Filho
Editor

Sumário

Capítulo 1

- Alelopatia: das Primeiras Observações aos Atuais Conceitos.**
Antonio Pedro da Silva Souza Filho 15

Capítulo 2

- Natureza Química dos Agentes Alelopáticos.**
Sérgio de Mello Alves, Lourivaldo da Silva Santos 25

Capítulo 3

- Função dos Agentes Alelopáticos nas Plantas.**
Antonio Pedro da Silva Souza Filho,
Sérgio Mello Alves 49

Capítulo 4

- Biossíntese e Distribuição de Substâncias Alelopáticas.**
Sérgio Mello Alves, Mara Sílvia Pinheiro Arruda,
Antonio Pedro da Silva Souza Filho 79

Capítulo 5

- Mecanismo de Liberação e Comportamento de
Aleloquímicos no Ambiente.**
Antonio Pedro da Silva Souza Filho,
Sérgio Mello Alves 111

Capítulo 6

- Mecanismos de Ação dos Agentes Alelopáticos.**
Antonio Pedro da Silva Souza Filho,
Sérgio de Mello Alves 131

Capítulo 7

- Alelopatia em Agroecossistemas.**
Antonio Pedro da Silva Souza Filho 155

Capítulo 8

- Alelopatia e a Produção de Biodefensivos Agrícolas.**
Sérgio de Mello Alves, Adolfo Henrique Muller,
Antonio Pedro da Silva Souza Filho 205

Capítulo 1

Alelopatia: das Primeiras Observações aos Atuais Conceitos

Antonio Pedro da Silva Souza Filho

Embora alelopatia seja uma ciência relativamente nova, o termo em si foi cunhado por Molish, em 1937 (Rice, 1987), o fato de uma planta poder afetar o desenvolvimento de outras em suas vizinhanças, não é fruto de observações recentes. Rice (1984 e 1987) menciona que Theophrastus (300 anos a.C.) observou que o grão-de-bico não revigorava o solo como outras plantas, ao contrário, o exauria, e, ao mesmo tempo, destruía as plantas invasoras. Lee & Monsi (1963) relatam a existência de um documento japonês, de autoria de Banzan Kumazawa, escrito há cerca de 300 anos, no qual são relatadas evidências de prováveis efeitos alelopáticos atribuídos às plantas de *Pinus densifolia*. Posteriormente, DeCandolle, em 1823, verificou que os problemas de doenças nos solos, em áreas agrícolas, poderiam ter ocorrido devido ao exsudato das plantas cultivadas, e que a rotação de culturas poderia ajudar a aliviar o problema.

Antecedendo ainda aos conceitos estabelecidos por Molisch, Stickney & Hoy (1881) observaram que a vegetação sob árvores de *Juglans nigra* era muito esparsa, comparada com aquelas sob muitas outras árvores, comumente usadas para fazer sombreamento. Notaram também que a cultura não crescia sob ou muito perto dela.

Eles observaram que a principal razão para a vegetação não prosperar sob as árvores era o gotejamento de venenos a partir das mesmas. Culpeper (1633), citado por Rice (1984), observou que o mangerição (*Ocimum*) e rue (*Ruta graveolena* - Rutaceae) nunca crescem juntos nem perto um do outro. Ele sustentou também que existia um certo antagonismo entre plantas de repolho e a parreira, que uma morria onde a outra crescia.

Entre os anos de 1907 e 1909, Schreiner e Reed publicaram uma série de artigos sobre compostos tóxicos produzidos por plantas que poderiam, posteriormente, ser extraídos do solo. McCalla et al. (1964), citados por Putnam & Tang (1986), publicaram vários artigos entre 1948 e 1965, os quais não apenas contribuíram consideravelmente a respeito do conhecimento de aleloquímicos liberados de resíduos de plantas como, também, trazendo para foco a importância dos produtos microbianos produzidos por organismos que degradam aqueles resíduos. Nesse mesmo período, Schreiner & Reed (1907) demonstraram que as raízes de plântulas de trigo e aveia, bem como de outras plantas, exsudavam material para o solo.

O termo alelopatia (originário do grego Allelon = mútuo e Pathos = prejuízos) foi cunhado por Molish, em 1937 (Rice, 1987), e tem sido entendido como todo efeito direto e indireto de uma planta sobre outra, incluindo a participação dos microorganismos, através da produção de substâncias químicas que são liberadas para o meio ambiente. O termo engloba tanto os efeitos deletérios como os estimulatórios (Rice, 1974 e 1979) – embora muito mais exemplos de efeitos deletérios estejam documentados na literatura-, e ocorre largamente em comunidades de plantas naturais e cultivadas. Além das plantas superiores, o termo abrange as algas, os fungos e vários microorganismos. Rizvi & Rizvi (1992) incluíram as interações planta-inseto e animal-planta superior nos termos de alelopatia e

aleloquímicos. Lovett & Rynunyu (1992), por sua vez, indicaram que muitas das substâncias químicas produzidas pelas plantas que afetam associações de plantas também influenciam outros organismos, oferecendo uma perspectiva mais ampla para o termo alelopatia, que inclui aspectos de defesa das plantas. Normalmente, alelopatia é interespecífico, entretanto, se a planta doadora e a receptora pertencerem a mesma espécie ela torna-se intraespecífica, e o termo a ser empregado é autotóxico. Dessa maneira, autotoxicidade ocorre quando uma planta libera substância química no ambiente que inibe a germinação e o crescimento da mesma espécie de planta (Miller, 1996).

O fenômeno autotoxicidade tem sido observado tanto em ecossistema natural como manipulado, tais como as pastagens nativas, campos, florestas naturais, plantações, etc., onde promove um sem-número de implicações ecológicas e conômica, tais como: declínio na produção de alimentos, falhas na regeneração das áreas de florestas naturais e outros. As espécies possuidoras dessas propriedades são conhecidas por prejudicarem suas populações no espaço e no tempo. Entre as muitas espécies que possuem essas características de autotoxicidade, destacam-se: alfafa (*Medicago sativa*); aspargo (*Asparagus officinalis*); arroz (*Oryza sativa*); trigo (*Triticum aestivum*); milho (*Zea mays*) e outras (Sing et al. 1999).

Whittaker (1970) propôs o termo aleloquímico para descrever as substâncias que mediam interações interespecíficas. Posteriormente, foi proposto o termo “semioquímicos” para designar as substâncias que mediam interações entre organismos. Os semioquímicos estão divididos em dois principais grupos: os feromônios e os aleloquímicos, dependendo se as interações forem intra-específicas ou interespecíficas, respectivamente. Quatro tipos de aleloquímicos são reconhecidos: Alomônios, Cairomônios, Sinomônios e Opneumônios (Mizutani, 1999). O alomônio é uma substância produzida ou obtida por um

organismo que evoca, no receptor, um comportamento ou resposta fisiológica que é adaptativamente favorável ao emitente, porém não para o receptor (Brown, 1968; Nordleund & Lewis, 1976).

Diferentemente dos alomônios, alguns compostos beneficiam o receptor, porém não o emitente, em interações interespecíficas. O termo “caiomônios” foi proposto para cobrir as substâncias que mediam essas interações. Entretanto, “sinomônio” foi o termo proposto para designar aqueles compostos que mediam interações de mutualismos. Foi proposto ainda um quarto termo, “apneumônio”, para as substâncias que são emitidas por um material não vivo e que evoca um comportamento ou reação fisiológica que é adaptativamente favorável ao organismo receptor, porém detratinal a um organismo de outra espécie que pode ser encontrado no, ou sobre o material não-vivo. Mizutani (1991) propôs um novo termo “Ecologia Química das Plantas” para designar as substâncias produzidas por plantas que podem desempenhar importante papel no complexo interação entre plantas-plantas, microorganismo-planta, planta-inseto, planta-animal.

Chou (1999) definiu, em seu trabalho, os seguintes termos: antibiótico – que é um composto químico produzido por um microorganismo; marasmin- por sua vez como uma substância produzida por um microorganismo que é efetivo contra plantas superiores; fitonídeos são substâncias químicas produzidas por uma planta que inibem o crescimento de microorganismos. A colina é um composto produzido por plantas superiores e efetivos contra plantas superiores.

Substâncias químicas que impõem influência alelopática têm sido chamadas de aleloquímicos. Grummer (1955), citado por Putnam & Tang (1986), classificou os inibidores baseado na sua fonte de origem e no organismo afetado pela sua

ação. Esses termos não têm sido usados largamente, talvez por não serem descritíveis (por exemplo a colina) ou não específicos (exemplo, antibiótico). Os termos **fitoinibidores** e **saproinibidores** têm sido sugeridos como apropriados para descrever compostos de origem de plantas e de microorganismos, respectivamente, os quais inibem plantas superiores (Fuerst & Putnam, 1983).

Müller (1966) propôs o termo **interferência**, para classificar os diferentes tipos de alterações que se desencadeiam entre os diversos componentes de uma comunidade vegetal. Mais recentemente, esse termo foi subdividido por Szczepanski (1977), em três grupos: **aleospolia**; **alelopatia** e **alelomediação**. **Aleospolia** ou competição foi definida como sendo a interferência causada pelos diferentes componentes do ecossistema ao retirarem do ambiente elementos como a água, nutrientes e luz, baixando o seu teor a níveis que prejudiquem o desenvolvimento normal dos demais; **alelopatia**, como a alteração provocada pela liberação de uma substância química, elaborada por um ou mais dos componentes que afetam determinados elementos da comunidade; e, **alelomediação** ou interferência indireta, como os efeitos que alteram o ambiente físico ou biológico, com reflexos nos seres vivos.

O que difere alelopatia de competição entre plantas, é o fato de que na competição, está envolvida a remoção de um componente do meio ambiente necessário a ambas as plantas (por exemplo luz, água, nutriente e outros), enquanto que alelopatia diz respeito à adição de um elemento ao meio. Conquanto teoricamente seja relativamente fácil distinguir alelopatia de competição, em condição de campo fica consideravelmente complicado separar que parcela do efeito nocivo de uma planta sobre a outra cabe à alelopatia ou à competição. Até porque, alelopatia e competição ocorrem simultaneamente entre os diferentes componentes da comunidade de plantas, dificultando a separação dos efeitos produzidos.

Isso posto, parece evidente que a identificação de potencialidades alelopáticas em agroecossistemas, tendo por base apenas observações visuais, é praticamente impossível. De outra forma, não se pode, ainda, listar um determinado número de características que uma vez observados na natureza possibilite a afirmação, com um mínimo de segurança, de que o fenômeno alelopatia esteja envolvido nos efeitos constatados.

Embora um número variado de trabalhos científicos mostrando evidências da existência da alelopatia esteja disponível na literatura, pouquíssimos são aqueles que efetivamente provam a sua existência. Segundo Putnam & Tang (1986), as provas da existência da alelopatia poderiam envolver a seguinte ordem de estudos:

1. demonstrar a interferência usando controles apropriados, descrever a sintomatologia e quantificar o grau de redução do crescimento;

2. isolar, caracterizar e analisar as substâncias químicas contra espécies que foram previamente afetadas. A identificação das substâncias químicas envolvidas nos processos é um passo importante na prova da alelopatia;

3. obter toxicidade com similar sintomatologia, quando as substâncias químicas são adicionadas de volta ao ambiente;

4. monitorar a liberação das substâncias químicas da planta doadora e detectá-la no ambiente (solo, ar, etc.) em torno do receptor e, idealmente, no receptor.

Fuerst & Putnam (1983) também listam alguns critérios como sendo indispensáveis para se provar a existência do fenômeno alelopatia. Muller (1974), citado por Wardle (1987) listou cinco critérios para se provar a existência da alelopatia. Esses critérios envolvem os seguintes pontos:

1. a planta sobre investigação deve produzir uma toxina;
2. a planta deve ser capaz de liberar a toxina para o ambiente;
3. a concentração da toxina no solo deve estar em níveis inibitórios;
4. outras plantas devem ser susceptíveis à toxina;
5. outros fatores promotores de interferência, os quais poderiam influenciar as observações, devem ser eliminados.

Embora esses critérios estabelecidos sejam considerados satisfatórios pela comunidade científica, mesmo assim a alelopatia ainda precisa ser comprovada. Segundo Wardle (1987), a única maneira de se obter essas provas é demonstrando que os compostos tóxicos produzidos por uma determinada planta são absorvidos por seus vizinhos, implicando na manifestação de uma resposta inibitória ou estimulante.

Referências Bibliográficas

- BROWN, W.L. A hypothesis concerning the function of the metapleural glands in ants. **American Naturalist**, v.102, p.188-191, 1968.
- CHOU, C.H. Roles of allelopathy in plant biodiversity and sustainable agriculture. **Critical Reviews in Plant Science**, v.18, n.6, p.609-636, 1999.
- FUERST, E.P.; PUTNAM, A.R. Separating the competitive and allelopathic components of interference: theoretical principles. **Journal of Chemical Ecology**, v.9, p.937-944, 1983.
- LEE, I.K.; MONSI, M. Ecological studies on *Pinus densiflora* forest. I – Effects of plant substances on the florestic composition of the undergrowth. **Botanical Magazine**, v.76, p.400-413, 1963.
- LOVET, J.V.; RYNUNTYU, M. Allelopathy: broadening the context. In: RIZVI, S.J.H.; RIZVI, V. (Ed.). **Allelopathy: basic and applied aspectos**. London: Chapman & Hall, 1992. p.11-19.
- MILLER, D.A. Allelopathy in forage crop systems. **Agronomy Journal**, v.88, n.6, p.854-859, 1996.
- MIZUTANI, J. Plant ecochemicals. **Journal of Pesticide Science**, v.102, p.679-686, 1991.
- MIZUTANI, J. Selected allelochemicals. **Critical Reviews in Plant Science**, v.18, n.5, p.653-671, 1999.
- MULLER, C.H. The role of chemical inhibition (allelopathy) in vegetation composition. **Bulletin of Torrey Botanical Club**, v.39, n.4, p.322-351, 1966.
- NORDLEUND, D.A.; LEWIS, W.S. Terminology of chemical releasing stimuli in intraspecific and interspecific interaction. **Journal of Chemical Ecology**, v.2, p.211-220, 1976.

- PUTNAM, A.R.; TANG, C.S. Allelopathy: state of the science. In: PUTNAM, A.R.; TANG, C.S. (Ed.). **The science of allelopathy**. New York: J. Wiley, 1986. p.1-19.
- RICE, E.L. **Allelopathy**. New York: Academic Press. 1974. 353p.
- RICE, E.L. **Allelopathy**. New York: Academic Press. 1979. 353p.
- RICE, E.L. **Allelopathy**. New York: Academic Press. 1984. 422p.
- RICE, E.L. Allelopathy: an overview. In: WALLER, G.R. **Allelochemical, role in agriculture and forestry**. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1987. p.7-22. (ACS. Symposium Series, 330).
- RIZVI, S.J.H.; RIZVI, V. Exploitation of allelochemicals in improving crop productivity. In: RIZVI, S.J.H.; RIZVI, V. (Ed.). **Allelopathy**. New York: Chapman & Hall. 1992. p.443-472.
- SCHREINER, O.; REED, H.S. The production of deleterious by roots. **Bulletin of Torrey Botanical Club**, v.34, p.279-303, 1907.
- SING, H.P.; BATISH, D.R.; KOHLI, R.K. Autotoxicity: concept, organisms and ecological significance. **Critical Reviews in Plant Science**, v.18, n.6, p.757-772, 1999.
- STICKNEY, J.S.; HOY, P.R. Toxic action of black walnut. **Transactions of the Wisconsin State Horticultural Society**, v.11, p.166-167, 1881.
- SZCZEPANSKI, A.J. Allelopathy as a mean of biological of control of water weeds. **Aquatic Botany**, v.3, p.193-197, 1977.
- WARDLE, D.A. Allelopathic in New Zealand pasture grassland ecosystem. **New Zealand Journal of Experimental Agriculture**, v.15, p.243-255, 1987.
- WHITTAKER, R.H. The biochemical ecology of higher plant. In: SONDHEIMER, E.; SIMEONE, J.B. (Ed.). **Chemical ecology**. New York: Academic Press, 1970. p.47-70.

Capítulo 2

Natureza Química dos Agentes Alelopáticos

Sérgio de Mello Alves, Lourivaldo da Silva Santos

O conhecimento da natureza química dos compostos alelopáticos é de grande importância para o entendimento do fenômeno alelopatia. Nesse sentido, os pesquisadores empenhados nos estudos das substâncias aleloquímicas têm procurado isolar e identificar suas estruturas químicas. Até um passado recente, mais de 4.500 terpenóides, 700 policetonas, 750 poliacetilenos, 500 fenilpropanóides, 1.200 flavonóides, 400 aminoácidos não-protéicos, 100 glucosinatos, 50 glucosídios cianogênicos, 100 aminas e mais de 400 alcalóides haviam sido descritos por diferentes pesquisadores (Wink & Twardowski, 1992). Alguns desses compostos são usados pelo homem nas mais variadas formas como: farmacológicos; aromatizantes; corantes, estimulantes; alucinógenos, venenos, pesticidas ou como estrutura precursora para a síntese de outras substâncias orgânicas mais poderosas, e desta maneira, plantas aleloquímicas são freqüentemente importante economicamente.

Embora um número considerável de produtos secundários das plantas tenha sido identificado, o total numérico de substâncias químicas com atividades alelopáticas pode atingir a elevada cifra de 400 mil (Bansal & Bhan, 1993). Alguns desses produtos ou mesmo seus análogos poderão fornecer novas e importantes fontes de substâncias químicas para uso futuro na agricultura ou em outras demandas da humanidade.

Várias substâncias químicas implicadas em alelopatia têm sido discutidas em detalhe por autores como Rice (1974; 1979, 1984) e Putnam & Tang (1986). Em si, essas substâncias são

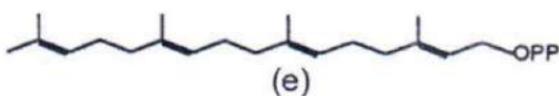
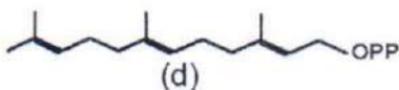
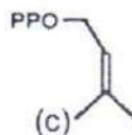
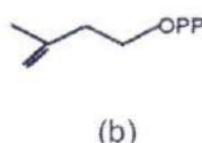
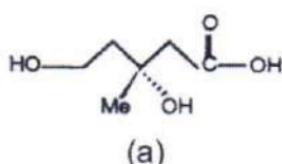
consideradas metabólitos secundários. Whittaker & Feeny (1971) classificam esses produtos secundários em cinco classes principais: terpenóides, esteróides, alcalóides, acetogeninas e fenilpropanóides. Rice (1984) estabeleceu uma classificação mais ampla dessas substâncias, envolvendo as seguintes categorias:

- ácidos orgânicos solúveis em água, álcool de cadeia linear, aldeídos e cetonas;
- lactonas insaturadas simples;
- ácidos graxos de cadeia longa;
- quinonas;
- fenóis simples, ácidos benzóicos e derivados;
- ácidos cinâmicos e derivados;
- flavonóides;
- taninos;
- terpenóides e esteróides;
- aminoácidos e polipeptídeos;
- alcalóides e cianoidrinas;
- glicosídeos;
- purinas e nucleotídeos.

Terpenóides e esteróides

Os terpenóides ou isoprenóides são substâncias químicas formadas a partir da biossíntese de plantas ou microorganismos, via rota do mevalonato (a), que é o intermediário chave na formação dos isoprenóides biológicos, substâncias com cinco unidades de carbono, que são (IPP) isopentenilpirofosfato (b) e o (DMAPP) dimetilalilpirofosfato (c). A condensação cabeça-cauda de sucessivas unidades de IPP e DMAPP produz o esqueleto de

monoterpenóides (C_{10}), sesquiterpenóides (C_{15}) e diterpenóides (C_{20}). Já os triterpenóides (C_{30}) e os tetraterpenóides (C_{40}) são produzidos por condensação não usual cabeça-cauda de, respectivamente, duas unidades de farnesilpirofosfato (d) e de duas unidades de geranilgeranilpirofosfato (e). Ver esquema abaixo.



Atualmente, algumas centenas de monoterpenos são conhecidos. São substâncias contendo 10 unidades de carbono nas suas estruturas, apresentando esqueleto acíclico, monocíclico e bicíclico, os quais são biossinteticamente formados a partir de duas unidades de isoprenos (Fischer, 1986).

Devido à relativa característica não-polar e ao baixo ponto de ebulição dos monoterpenos, o grupo tem sido classificado como volátil. Também possuem baixa solubilidade em água, em comparação aos outros produtos naturais orgânicos mais polares. A solubilidade em água entre os monoterpenos varia consideravelmente desde <10 ppm até a 6.990 ppm. Os

monoterpenos não-oxigenados têm baixa solubilidade, todos inferiores a 35 ppm, porém os monoterpenos oxigenados, tais como aldeídos, cetonas, álcoois e éter têm solubilidade 10 a 100 vezes maior do que os não oxigenados, com similar esqueleto (Tabela 1).

Os monoterpenos oxigenados exibem uma ampla solubilidade em água quando comparado a compostos fenólicos, ácidos orgânicos e juglona (52 ppm), ácido ferúlico (174 ppm) e ácido hidroxâmico (3490 ppm) (Fischer et al. 1994).

Os efeitos fitotóxicos dos monoterpenos variam tanto quanto sua solubilidade em água, embora, em muitos casos, a atividade dos compostos esteja abaixo de seu nível de solubilidade (Fischer et al., 1994). Esses dados mostram que generalizações a cerca das atividades biológicas e funções ecológicas dos monoterpenos baseadas nas diferenças na solubilidade em água, necessitam ser reavaliadas.

A variedade de estrutura entre os sesquiterpenos, os quais contêm três unidades isoprénicas, é consideravelmente maior que na série dos monoterpenos. Esse aumento de carbono no esqueleto é expresso num aumento no número de substâncias conhecidas. Entre os sesquiterpenos, somente lactonas acima de 2.000 são conhecidas (Fischer, 1986). Algumas dessas têm sido apresentadas como possuidoras das seguintes propriedades biológicas: produzem alergia e dermatites em humanos; têm propriedades venenosas para animais domésticos; são inibitórias para a alimentação de insetos e para o crescimento microbiano; são inibitórios do crescimento de plantas e possuem propriedades antibióticas (Lotina-Hensen et al. 1992).

Tabela 1. Solubilidade de monoterpenos em água.

Nome do composto	Solubilidade em água (ppm)
(1S)-endo - (-) - Borneo	274
Acetato de Bornila	23
Calamitona	972
Desacetil de Calamitona	1005
Canfeno	23
(1S) - (-) - Cânfora	550
(1R) - (+) - Cânfora	531
(-) - Carveol	1115
(S) - (+) - Carvona	596
1,8 - Cineol	332
p-Cimeno	15
(S) - (+) - Diidrocárveol	727
(S) - (+) - Diidrocárbona	461
(+) - Evadona	409
Geraniol	409
Acetato de Geranila	18
Limoneno	13
Acetato de Linalila	<10
Mentol	183
Mentona	155
Mirceno	<10
(1R) - (-) Mirtenal	305
(1R) - (-) Mirtenol	1010
Nerol	332
α - Pineno	22
β - Pineno	32
(1R) - (+) - Pulegona	385
(+) - Sabineno	<10
α - Terpineno	14
4 - Terpineol	1360
(1S) - (-) - Verbenona	6990

Fonte: Fischer et al. (1994).

O núcleo básico dos esteróides é o mesmo dos triterpenóides tetracíclicos, porém apenas dois grupos metil estão ligados ao sistema de anéis (Robinson, 1983). Poucos esteróides estão implicados em alelopatia, entretanto, reconhece-se que a digitoxigenina e a estrofantidina são dois bem conhecidos exemplos de esteróides com forte atividade antimicrobiana. Na Fig. 1 são apresentadas as estruturas de alguns representantes dessas classes.

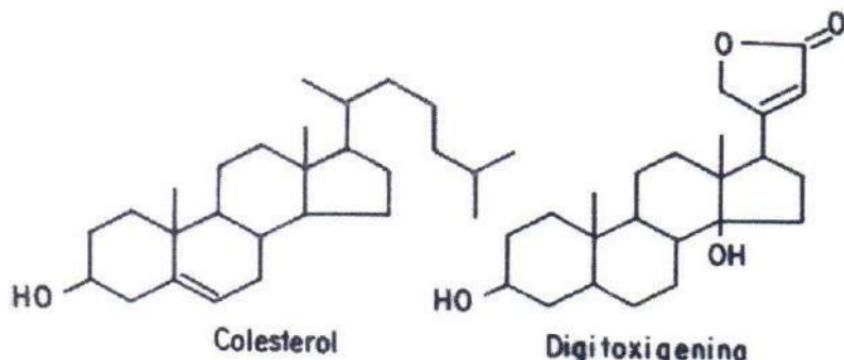
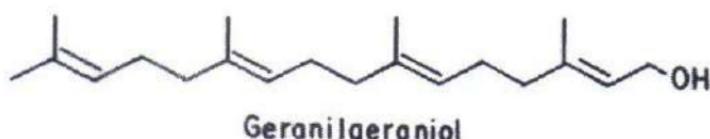
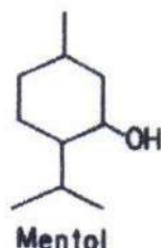


Fig. 1. Estrutura química de alguns representantes da classe dos terpenóides e esteróides.

Alcalóides

Os alcalóides encontrados primariamente nas plantas superiores estão agrupados devido conterem nitrogênio básico (freqüentemente um anel heterocíclico) e não porque compartilham a mesma origem metabólica. Contudo, a origem dos alcalóides de relativamente poucos aminoácidos permite sua classificação em três grandes grupos. Os simples, são aqueles derivados dos aminoácidos alifáticos lisina e ornitina, tais como os alcalóides piperidínicos e pirrolidínicos (ex. igrina), como também os alcalóides tropano, tais como a tropina e a cocaína (Hendrickson, 1965).

O segundo grande grupo dos alcalóides é derivado da fenilalanina e da tirosina. A condensação de uma amina e uma molécula de aldeído, derivados desses aminoácidos, leva aos alcalóides benzil-isoquinolínicos, tais como laudanosina, papaverina, berberina, morfina e tubocurarina – veneno (curare) mais potente da América do Sul (Hendrickson, 1965).

Os alcalóides do último dos principais grupos são derivados do triptofano. O núcleo indol pode ser detectado em representatividade na psilocibina, bufotenina, reserpina, estriquinina e yohimbina.

Os alcalóides, como um grupo, são distinguidos da maioria das outras classes de produtos naturais por serem básicos e ocorrerem normalmente nas plantas como sais de ácidos orgânicos. A cafeína e várias outras substâncias são freqüentemente incluídas nos alcalóides, porém são incluídas nessa classe com as purinas, por apresentarem o anel básico da purina em sua estrutura (Robinson, 1983). Os alcalóides são mais conhecidos por seus efeitos fisiológicos sobre o homem e seu uso farmacológico. As estruturas de alguns alcalóides e aminoácidos são apresentados na Fig. 2.

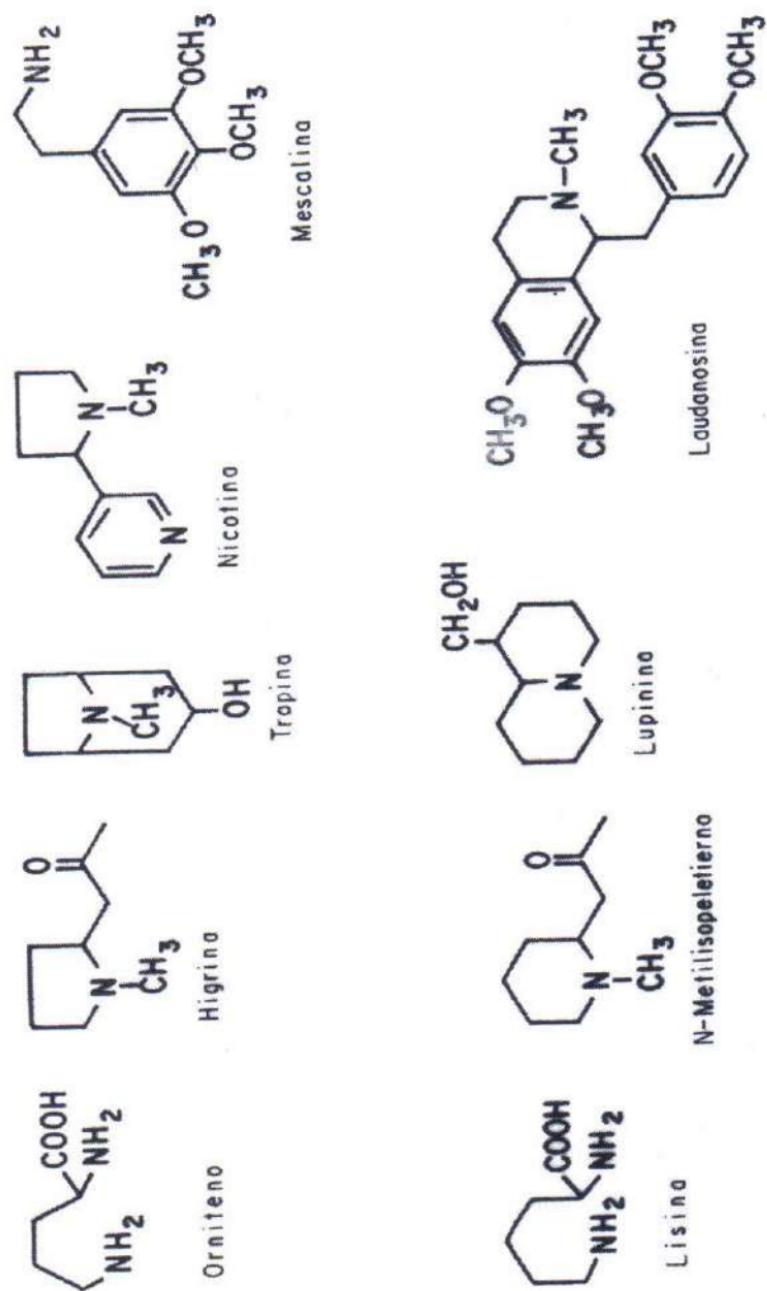


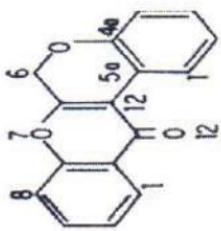
Fig. 2. Estrutura química de alguns representantes da classe dos alcalóides e aminoácidos.

Flavonóides

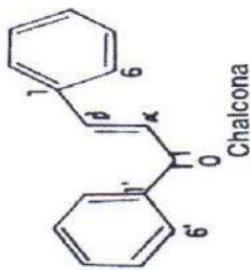
Possuem um esqueleto básico $C_6-C_3-C_6$ no qual um dos anéis aromáticos (A) é de origem policetídica, e a unidade C_6-C_3 restante tem origem no chiquimato (Neish, 1964). São substâncias bastante comuns nas plantas superiores e têm sido relacionadas em alelopatia. Numerosos flavonóides, e seus glicosídios, são produzidos por espécies de gramíneas nativas e são inibitórios para a germinação de sementes e para o crescimento de bactérias nitrificantes (Rice, 1987).

O fato de as substâncias químicas pertencentes à classe dos flavonóides estarem envolvidas em alelopatia é conhecido desde o início dos anos 80. *Agropyron repens* (L.), uma agressiva invasora perene tem sido apresentada como possuidora de atividade alelopática, e estudos desenvolvidos com essa invasora têm revelado que sua atividade alelopática está relacionada com os flavonóides, incluindo tricina (Weston et al., 1981).

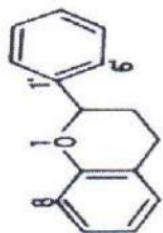
Moreland & Novitzky (1987) testaram a ação de vários aleloquímicos sobre o transporte de elétrons e fosforilação em cloroplastos e mitocôndrias. Os flavonóides foram os mais ativos inibidores quando comparados aos ácidos benzóicos, benzaldeídos, ácidos cinâmicos e cumarinas. Os autores hipotetizaram que os flavonóides alteram a permeabilidade da membrana da mitocôndria e do cloroplasto. Tang & Zhang (1986) encontraram no tegumento das sementes do feijão “mung” grandes quantidades de glucosilflavonóides, os quais podem lixiviar durante a germinação das sementes e inibir tanto a germinação das sementes como o crescimento de plântulas. Vitexina e isovitexina foram os dois principais flavonóides detectados nos exsudados das sementes. As substâncias químicas pertencentes à classe dos flavonóides podem ter variada, porém forte, atividade biológica, as quais poderiam ser captalizadas para usos, inclusive como herbicida. Na Fig. 3, algumas estruturas de representantes dos flavonóides são apresentadas.



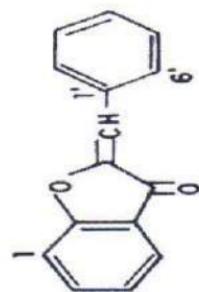
Rotenóide



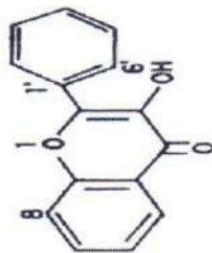
Chalcona



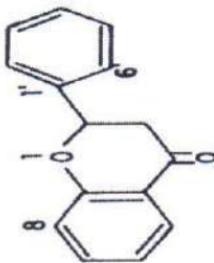
Flavonol



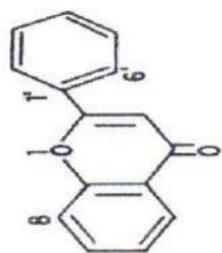
Aurono



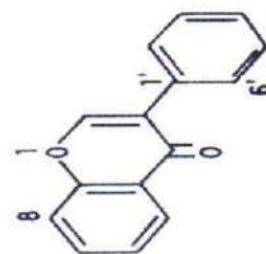
Flavonol



Flavonono



Flavono



Isoflavono

Fig. 3. Estrutura química de alguns representantes da classe dos flavonóides.

Fenilpropanóides

Têm origem na fenilalanina e seus congêneres, os quais são derivados de carboidratos simples, via ácido chiquímico (Birch, 1963). A desaminação da fenilalanina e tirosina, por exemplo, leva aos ácidos cinâmico e p-cumárico, respectivamente (Harbone, 1967). A rota biossintética do ácido chiquímico também dá origem a uma larga variedade de fenóis simples como o ácido gálico (Bullock, 1965). Os fenilpropanóides mais voláteis são responsáveis pelo odor e sabor de muitas forrageiras e espécies, tais como os cravos (Robinson, 1967). Na Fig. 4 são apresentados alguns representantes dessa classe de aleloquímicos.

Acetogeninas

Compreendem mais de mil compostos, inicialmente formados pela condensação de unidades acetil (iniciador) e malonil (continuador), formando cadeias lineares de policetídeos, onde os grupos carbonil e metileno são alternados. A biossíntese das gorduras é similar, porém os grupos carbonil são reduzidos a grupo metileno, formando longas cadeias carbônicas saturadas (Hendrickson, 1965). Alguns representantes dessa classe são apresentados na Fig. 5.

Quinonas

A juglona é a única quinona identificada como substância alelopática produzida pelas plantas superiores (Rice, 1984). É produzida por árvores de nogueira (*Juglans nigra*), e tem sido apresentada como sendo um potente inibidor. Numerosos antibióticos produzidos por microorganismos são quinonas, dentre os quais destacam-se as tetraciclínas (Whittaker & Feeny, 1971).

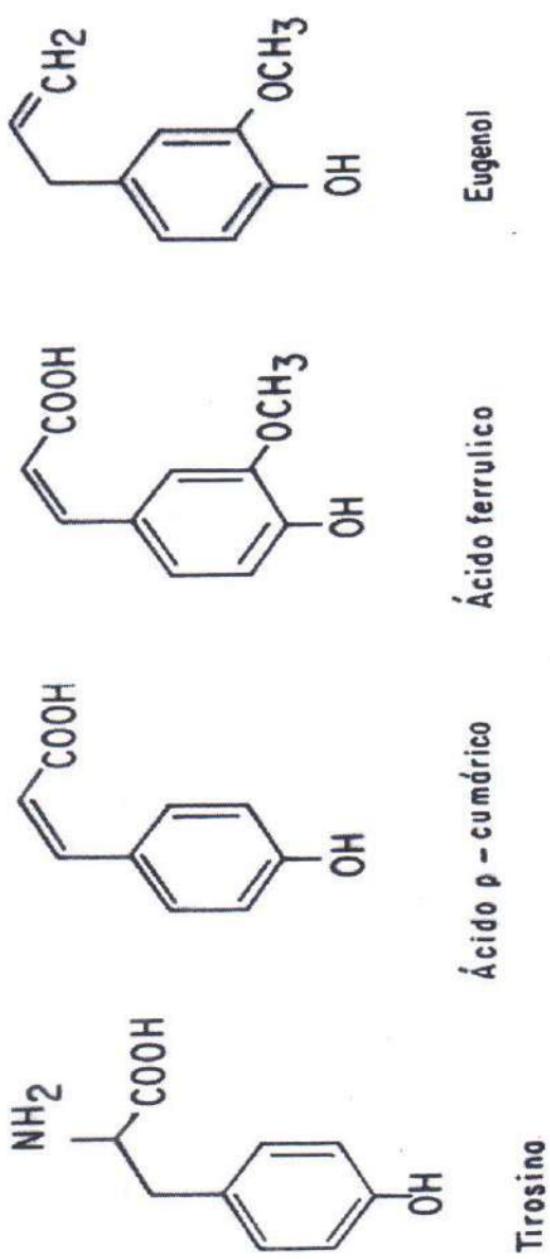
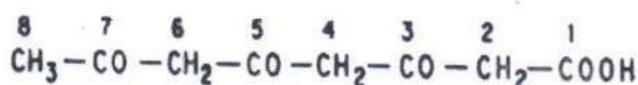


Fig. 4. Estrutura química de alguns representantes da classe dos fenilpropanóides.



Grupos metilenos

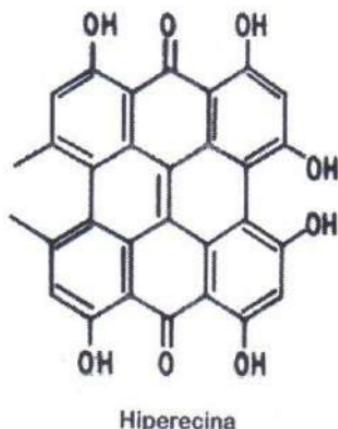
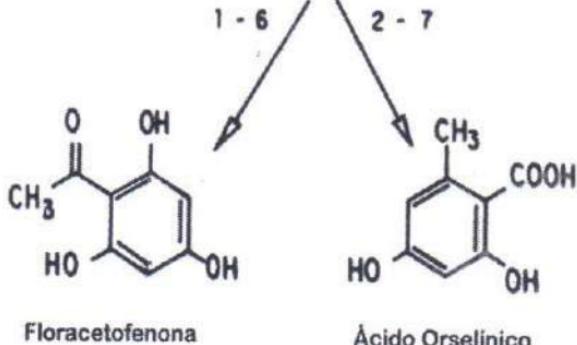


Fig. 5. Estrutura química de alguns representantes da classe das acetogeninas.

Taninos

Compreendem dois grupos: os hidrolisáveis e os condensados. Ambos possuem um sabor adstringente e tom de couro. Os primeiros contêm ligações ésteres, os quais podem ser hidrolisados pelo aquecimento com ácido mineral diluído. Porém, isso não acontece com os taninos condensados. Alguns taninos hidrolisáveis são misturas complexas de vários ácidos fenólicos.

Aparentemente, os taninos condensados originam-se pela polimerização oxidativa das catequinas e flavona - 3,4 diois (Brown, 1964). Esta última possui grupos -OH nas posições 3 e 4 no anel pirano. Os taninos condensados são apenas parcialmente clivados pelo aquecimento drástico com ácidos concentrados para liberar cloretos de cianidinas, as quais têm uma cor vermelha brilhante e alguns polímeros vermelho-marrons freqüentemente denominados flobafenos (Robinson, 1983). Obviamente, existe um vasto número de taninos condensados em função do comprimento das cadeia de polímeros isolados.

Pelas informações disponíveis na literatura, existem menos informações a respeito do envolvimento dos taninos condensados em alelopatia do que os hidrolisáveis. Harris & Burns (1970) relatam que os taninos nos grãos de certos híbridos de sorgo inibem a germinação das sementes na espiga e o ataque por fungos. Rice & Pancholy (1973) analisaram os taninos em gramíneas e encontraram apenas os condensados.

Entre os diferentes efeitos alelopáticos produzidos pelos taninos condensados e/ou os hidrolisáveis, é relatada a inibição da nitrificação, são apresentados ainda como inibidores de bactérias nitrificantes em diferentes espécies de gramíneas, e também são inibidores das nitrosomonas (Basaraba, 1964; Rice & Pancholy, 1973; Lohdin & Killingbeck, 1980).

Os taninos condensados (usualmente referidos às proantocianinas) são encontrados em todas as classes de plantas, estando, aparentemente, envolvidos com o desenvolvimento das plantas, mais propriamente com a vascularização (Swain, 1977). Eles estão principalmente confinados às espécies florestais, porém são encontrados em gramíneas e outras forrageiras. Os taninos hidrolisáveis, por sua vez, ocorrem apenas nas plantas dicotiledóneas. Eles têm a vantagem de serem de duas a cinco vezes mais efetivos em peso como as proteínas precipitantes do que as proantocianinas e são biodegradáveis (Swain, 1974). Alguns representantes dessa classe de aleloquímicos são apresentados na Fig. 6.

Aminoácidos e polipeptídeos

Os aminoácidos são ácidos carboxílicos, os quais têm pelo menos um grupo amino, e os peptídeos são polímeros de duas ou mais moléculas conectadas através de ligações peptídicas (C-N) (Robinson, 1983). Os aminoácidos podem ser divididos em dois grupos principais: um que é encontrado em todo sistema vivo, em estado livre ou condensado como peptídio, enquanto que os representantes do segundo grupo ocorrem em um número limitado de organismos (Rice, 1984).

Existem poucos exemplos nos quais os aminoácidos têm sido relacionados com alelopatia, e em muitos casos não tem havido a identificação dos mesmos, como é o caso dos trabalhos de Greesel & Holm (1964) e outros. Certas raças de *Rhizobium japonicum* produzem um aminoácido denominado *Rhizobitoxine*, identificado como o ácido trans-2-amino-4-(2-amino-3-hidroxipropoxi)-3-butenóico, o qual inativa, irreversivelmente, a β -cistationase, inibindo a conversão da metionina em etileno. Na Fig. 2 verificam-se as estruturas de alguns aminoácidos.

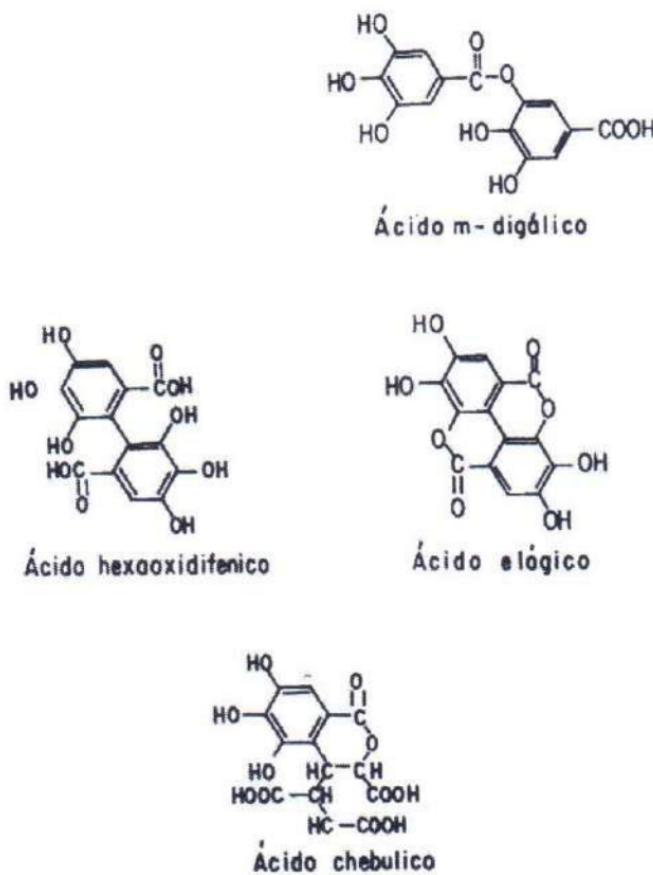


Fig. 6 . Estrutura química de alguns representantes da classe dos taninos.

Cumarinas

As cumarinas são lactonas do ácido O-hidroxicinâmico. Vários tipos de cadeias laterais podem estar presentes, sendo alguns isoprenóides bastante comuns. As cumarinas ocorrem em todas as partes das plantas e estão largamente distribuídas no reino vegetal. Várias cumarinas estão envolvidas em atividades alelopáticas. Elas são apontadas como inibidoras potentes tanto do crescimento de plantas como da germinação de sementes e de bactérias nitrificantes (Rice & Pancholy, 1973; Evenari, 1949). Cumarina, esculina e psoraleno (uma furanocoumarina) são todos potentes inibidores da germinação de sementes (Rice, 1984).

Os inibidores desse grupo são produzidos por várias espécies de leguminosas e de grãos de cereais. Psoraleno, uma furanocoumarina, a qual foi isolada de sementes de *Psoralea subacaulis* (Purs.) e de frutos de várias espécies, pode inibir a germinação de sementes de alface em concentrações tão baixas quanto 0,001 ppm (Baskin et al., 1967). Essa substância também é antimicrobiana. A atividade extremamente alta em membros das cumarinas indica que eles poderiam ser excelentes fontes de herbicida. Entretanto, existe evidências de que aparentemente eles também causam problemas de toxicidade a mamíferos. Na Fig. 7 são apresentados, alguns representantes dessa classe de aleloquímicos.

Grupos cianogênicos

Numerosas famílias e espécies de plantas são cianogênicas. Produzem glicosídeos ou lipídios contendo cianeto, os quais quando hidrolisados liberam HCN. As substâncias cianogênicas relacionadas em alelopatia são glicosídeos, os quais, por hidrólise, liberam outros fragmentos além do cianeto, que também contribui para a toxicidade. Dhurrin, um glicosídeo cianogênico de alta toxicidade aos mamíferos, existe em muitos tecidos e em vários estágios de crescimento de espécies de plantas do gênero *Sorghum*.

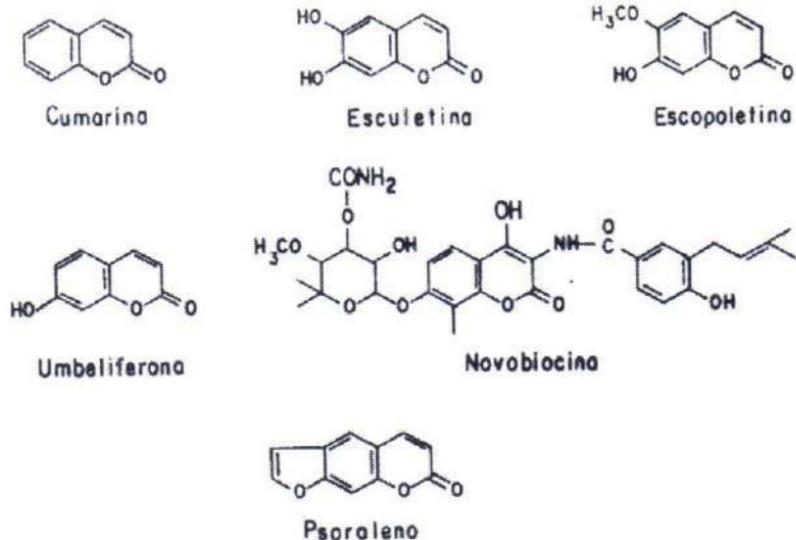


Fig. 7. Estrutura química de alguns representantes da classe das cumarinas.

Etileno

O gás etileno ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$) é liberado pelo tecido de muitas plantas e é produzido por frutos maduros em quantidades relativamente altas. Por exemplo, frutos de macieiras (*Malus sylvestris* Mill.) podem produzir até 11 mL/kg, a cada dia (Hansen, 1945). Um dos mais promissores uso do etileno (e talvez de outros produtos naturais) é a estimulação da germinação de sementes de plantas daninhas. Até recentemente, apenas dois estimulantes da germinação, estrigol e acetato de estrigol haviam sido identificados. Esses compostos e seus análogos são caros para síntese e podem não persistir no solo por períodos longos. Egley & Dole (1972) demonstraram que o etileno poderia estimular a invasora *Striga asiatica* (L.) a germinar na ausência de um

hospedeiro. Esse gás, a 1,5 kg/ha, está sendo utilizado atualmente, eficientemente como uma injeção para promover a germinação das sementes de *S. asiatica*, levando ao esgotamento o número de sementes dormentes no solo (Epple, 1975).

A persistência em longo prazo de sementes viáveis de invasoras, virtualmente assegura que o problema invasora ocorrerá nas áreas agricultáveis a cada ano. O uso de produtos naturais para quebrar a dormência ou estimular a germinação dessas sementes em épocas não propícias para assegurar a sobrevivência, poderia merecer atenção especial como estratégia de manejo dos ecossistemas agrícolas. Recentemente, um estimulante da germinação originário de um hospedeiro natural, sorgo, para *S. asiatica* foi identificado (Chang et al., 1986).

Poliacetilenos

Esse grupo de substâncias químicas está largamente distribuído na família de plantas Compositae, muitas das quais são importantes invasoras eleitas, por serem alelopáticas. Towers & Wat (1978), citados por Stevens (1986), revisaram a atividade biológica dessas substâncias e encontraram-nas por serem tóxicas a uma variedade de organismos. Segundo esses autores algumas das atividades biológicas associadas à Compositae, que teriam sido atribuídas aos sesquiterpenos lactonas, poderiam ser efeitos dos poliacetilenos.

Stevens (1986) isolou cinco poliacetilenos puros de plantas da invasora *Centaurea repens* L., um dos quais promoveu forte fitotoxicidade em uma série de bioensaios. O exame do solo em torno das raízes dessa planta indicou que a substância estava presente ao redor de 4 a 5 ppm no solo. Todos os poliacetilenos isolados eram derivados C₁₃, sendo que cada um continha um grupo tienila.

Referências Bibliográficas

- BANSAL, G.L.; BHAN, V.M. Status of research on allelopathy and future scop of work in Indian. **Indian Journal of Agriculture Science**, v.63, n.12, p.769-776, 1993.
- BASARABA, J. Influence of vegetable tannins on nitrification in soil. **Plant and Soil**, v.21, p.8-16, 1964.
- BASKIN, J.M.; LUDLOW, C.J.; HARRIS, T.M.; WOLF, F.T. Psoralen, an inhibitor in the seeds of *Psoralea subacaulis* (Leguminosae). **Phytochemistry**, v.6, p.1209, 1967.
- BIRCH, A.J. **Chemical plant taxonomy**. New York: Academic Press, 1963. 141p.
- BROWN, S.A. Lignin and tannin biosynthesis. In: HARBONE, J.B. (Ed.). **Biochemistry of phenolic compounds**. New York: Academic Press, 1964. p.361-398.
- BULOCK, J.D. **The biosynthesis of natural products**. New York: McGraw-Hill, 1965. 420p.
- CHANG, M.; NETZLY, D.H.; BUTLER, L.G.; LYNN, D.G. Chemical regulation of distance: charactirization of the first natural host germination stimulant for *Striga asiatica*. **Journal of American Chemical Society**, v.108, p.7850-7860, 1986.
- EGLEY, G.H.; DOLE, J.E. Ethylene, 2-chloroethyl phosphonic acid and witchweed seed germination. **Annual Meeting South. Weed Science Society**, Proceedings...23 th, v.2, p. 372. 1972.
- EPPEL, R.E. Ethylene: a witchweed seed germination stimulant. **Weed Science**, v.23, p.433-436, 1975.
- EVENARI, M. Germination inhibitors. **Botanical Review**, v.15, p.153-194, 1949.

FISCHER, N.H. The function of mono and sesquiterpenes as plant germination and growth regulation. In: PUTNAM, A.R.; TANG, C.S (Ed.). **The science of allelopathy**. New York: J. Wiley, 1986. P.203-218.

FISCHER, N.H.; WILLIAMSON, G.B.; WEIDENHAMER, J.D.; RICHARDSON, D.R. In search of allelopathy in the Florida scrubs: the role of terpenoids. **Journal of Chemical Ecology**, v.20, n.6, p.1355-1380, 1994.

GREESEL, J.B.; HOLM, L.M. Chemical inhibition of crop germination by weed seeds and the nature of inhibition by *Abutilon theophrasti*. **Weed Science**, v.4, p.44-53, 1964.

HANSEN, E. Quantitative study of ethylene production in apple varieties. **Plant Physiology**, v.20, p.631-652, 1945.

HARBONE, J.B. **Comparative biochemistry of the flavonoids**. New York: Academic Press, 1967, 320p.

HARRIS, H.B.; BURNS, R.E. Influence of tannin content on preharvest seed germination in *sorghum*. **Agronomy Journal**, V.62, P.835-836, 1970.

HENDRICKSON, J.B. **The molecules of nature**. New York: Benjamim, 1965. 342p.

LODHI, M.A.K.; KILLINGBECK, K.T. Allelopathic inhibition of nitrification and nitrifying bacteria in a ponderosa pine (*Pinus ponderosa* Dougl.) community. **American Journal of Botany**, v.67, p.1423-1429, 1980.

LOTINA-HENNSEN, B.; BERNAL-MORALES, C.; VIVAR, A.R.; PEREZ, A.L.C.; CASTRO, R.A.; AGUILAR-MARTINEZ, M. Inhibition of oxygen evolution by Zaluzanin-C. **Journal of Chemosystemic Ecology**, v.18, n.11, p.1891-1900, 1992.

MORELAND, D.E.; NOVITZKY, W.P. Effects of phenolic acids, coumarins, and flavonoids on isolated chloroplasts and mitochondria. In: WALLER, G.R. (Ed.). **Allelochemicals: role in agriculture and forestry**. Washington: American Chemical Society, 1987. p.247-261.

NEISH, A.C. **Biochemistry of phenolic compounds**. New York: Academic Press, 1964. 295p.

PUTNAM, A.R.; TANG, C.S. Allelopathy: state of the science. In: PUTNAM, A.R.; TANG, C.S. (Ed.). **The science of allelopathy**. New York: John Wiley & Sons. 1986. p.1-19.

RICE, E.L. **Allelopathy**. New York: Academic Press. 1974. 353p.

RICE, E.L. **Allelopathy**. New York: Academic Press. 1984. 422p.

RICE, E.L. Allelopathy: an overview. In: WALLER, G.R. **Allelochemical, role in agriculture and forestry**. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1987. p.7-22. (ACS. Symposium Series, 330).

RICE, E.L. Allelopathy: na update. **Botanical Review**, v.45, p.15-109, 1979.

RICE, E.L.; PANCHOLY, S.K. Inhibition of nitrification by climax ecosystems. II. Additional evidence and possible role of tannins. **American Journal of Botany**, v.60, p.691-702, 1973.

ROBINSON, T. **The organic constituentes of higher plants**. 2.ed. Minneapolis: Burgess. 1967. 298p.

ROBINSON, T. **The organic constituents of higher plants**. 5. ed. Massachusetts: Cordus Press, 1983. 342p.

STEVENS, K.L. Polyacetylenes as allelochemicals. In: PUTNAM, A.R.; TANG, C.S. (Ed.). **The science of allelopathy**. New York: J. Wiley. 1986. p.219-228.

SWAIN, T. Biochemical evolution in plant. In: FLORKIN, M.; STOTZ, E.H. (Ed.). **Comprehensive biochemistry**. Amsterdam: Elsevier. 1974. p.125-302.

SWAIN, T. Secondary compounds as protective agents. **Annual Review of Plant Physiology**, v.28, p.479-501, 1977.

TANG, C.S.; ZHANG, B. Qualitative and quantitative determination of the allelochemical sphere of germinating mung bean. In: PUTNAM, A.R.; TANG, C.S. (Ed.). **The science of allelopathy**. New York: J. Wiley, 1986. p.227-242.

WESTON, L.A.; BURKE, B.A.; PUTNAM, A.R. Isolation, characterization, and activity of phytotoxic compounds from quackgrass (*Agropyron repens* (L.) Beauv.). **Journal of Chemical Ecology**, v.13, p.403-421, 1981.

WHITTAKER, R.H.; FEENY, P.P. Allelochemes: chemical interaction between species. **Science**, v.171, p.757-770, 1971

WINK, M.; TWAROWSKI, T. Allelochemical properties of alkaloids. Effects on plants, bacteria and biosynthesis. In: RIZVI, S.J.H.; RIZVI, V. (Ed.). **Allelopathy**. New York: Chapman & Hall, 1992. Cap. 10, p.129-150.

Capítulo 3

Função dos Agentes Alelopáticos nas Plantas

Antonio Pedro da Silva Souza Filho, Sérgio Mello Alves

Teoricamente, todas as plantas são potencialmente capazes de sintetizar compostos aleloquímicos. Essa capacidade é menos prevalente nas plantas cultivadas e suas variedades comerciais. No entanto, essa característica era mais comum nos precursores selvagens das atuais plantas cultivadas, as quais se capacitaram para competir com outras plantas para garantir não só a formação de estandes puros, como, também, para defender-se de seus inimigos naturais (Bansal & Bhan, 1993).

Por mais de 100 anos, os biólogos e químicos tentam responder a questão por que as plantas investiam tanta energia e cuidados na formação desses produtos secundários. Algumas vezes acreditavam-se que se tratavam de produtos perdidos ou substâncias inúteis. Porém, mais recentemente, reconhece-se que esses metabólitos secundários desempenham importante papel na ecologia de plantas e são cruciais para a sua sobrevivência e aptidão (Harbone, 1986; Wink, 1988). As principais funções parecem estar relacionadas à defesa contra microorganismos (como fungos, bactérias e vírus), animais fitófagos (como os nematóides, insetos, moluscos e vertebrados) e contra a competição entre plantas (Waller, 1989; Wink & Twardowski, 1992). Em comunidades de plantas, a consequência mais significativa da alelopatia é a modificação no padrão da população e na densidade da vegetação (Rice, 1974; Smith, 1989).

Os produtos secundários das plantas são biossintetizados em várias organelas celulares, porém são estocados em estruturas secretoras especializadas – como ductos, vacúolos, parede celular, superfícies cerasas – como forma de proteger os processos metabólicos da planta de seus efeitos tóxicos. Essas estruturas estão geralmente localizadas em áreas onde poderiam, provavelmente, ser efetivas na defesa dos vários órgãos, por exemplo, superfície das folhas, frutos, próximo da epiderme, colmos primários, etc (Gershenzon & Croteau, 1991; Gershenzon, 1993).

Em princípio, o papel protetor dessas substâncias químicas contra o ataque ou invasão por microorganismos causadores de doenças, insetos ou outras plantas depende mais de sua particular concentração em um dado lugar do que de sua especificidade química (Putnam & Duke, 1978). Corcuera et al. (1992) mostram que os ácidos hidroxâmicos ou gramina quando são adicionados em folhas de cevada e trigo, a taxa de crescimento populacional de afídios sobre essas folhas também decresce. Segundo ainda esses autores, tal efeito está associado à presença dos compostos nos tecidos onde os afídios normalmente se alimentam, e que a concentração dos compostos nesses tecidos é suficiente para causar efeitos sobre os afídios.

Na Tabela 1 estão listadas algumas classes de substâncias alelopáticas que apresentam algum tipo de envolvimento na defesa da planta contra diferentes agentes externos, enquanto na Fig. 1 são apresentadas as fórmulas estruturais correspondentes a várias substâncias listadas na Tabela 1. Quase todas as classes de agentes alelopáticos têm mais do que uma função defensiva na planta. Isso se explica pelo fato de que muitos deles exercem suas atividades fisiológicas em nível celular. Assim, esses compostos podem ser efetivos ao mesmo tempo contra fungos, plantas, insetos e mamíferos, dependendo da taxa de translocação e detoxificação (Swain, 1977).

Tabela 1. Classes de aleloquímicos e substâncias com atividades alelopáticas envolvidas na defesa de plantas.

Classes	N. de estruturas conhecidas	Exemplo	Fornece proteção contra
Acetilenos	750	Wierona(I)?	Fungo
Alcalóides	4500	Lupanina (II)	Mamíferos
Aminoácidos	250	Canavanina (III)	Insetos
Carotenóides	300	β - Caroteno	Protetor de luz
Cumarinas	150	Escopoletina (IV)	Fungo
Glucosídeos			
Cianogênicos	50	Linamarina (V)	Molúsculos
Flavonóides	1200	Procianidina (Taninos) (VI)	Insetos
Glucosinatos	80	Sinigrina (VII)	Insetos
Lignanas (?)	50	Excelsina (VIII)	Insetos
Lipídios	100	Gorduras	Fungos
Ácidos fenólicos	100	Ácido vanílico (IX)	Plantas
Policetídeos	500	Hircinol (X)	Fungos
Quinonas	200	Juglona (XI)	Plantas
Terpenos	1100	Glaucolida-A (XII)	Insetos
Esteróides	600	Ecdisonas	Insetos
Miscelaneas	500	Tuliposida (XIII)	Fungos
Proteínas	?	Lecitinas	Insetos
Polissacarídeos	?	Polissacarídeos acilados	Fungos
Outros Polímeros	/	Quitina	Fungos

Fonte: Swain (1977).

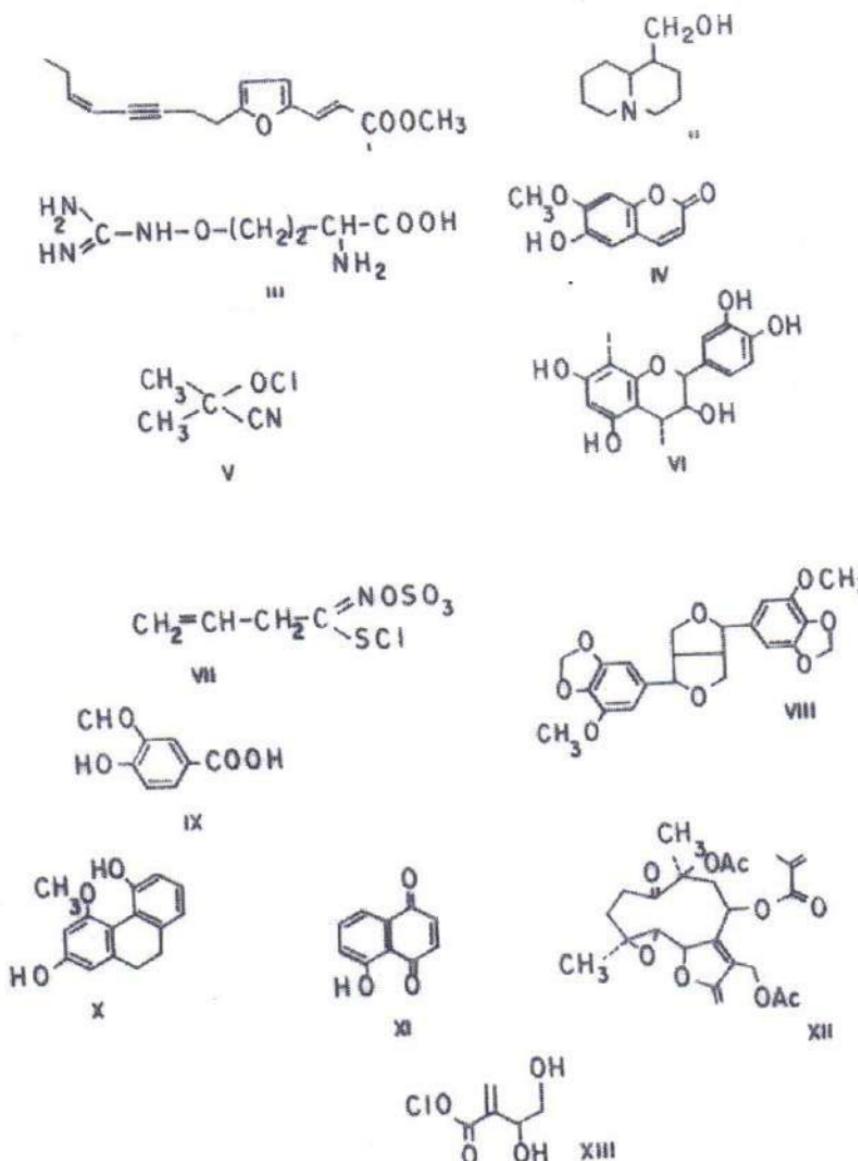


Fig. 1. Fórmulas estruturais de produtos secundários com atividade de proteção, apresentados na Tabela 1.

Fonte: Swain (1977).

Os mecanismos de defesa das plantas podem se manifestar tanto na superfície das plantas, como na parede celular ou dentro da própria célula. É muito provável que a superfície das plantas desempenhem papel importante na defesa contra os agentes não patógenos. Essa defesa pode se manifestar tanto pela presença de barreiras físicas, como pela presença de trichomes, ou pela ação de substâncias potentes de defesa (Levin, 1971a).

A parede celular é indubitavelmente a mais importante linha de defesa contra parasitas. Até recentemente, acreditava-se que variações na composição de polissacarídos da parede celular poderiam determinar a especificidade de reação entre hospedeiro e parasitas. Recentemente, tem sido mostrado que os polissacarídos da parede celular estão acilados com ácidos hidroxi aromáticos, especialmente o ácido ferúlico (Hartley, 1973). Exame de fragmentos da parede celular, isolados em meio neutro, sugere que a acilação é feita principalmente sobre as fibras da celulose e que quanto maior o grau de esterificação menor a fração da parede que é representada pela celulose e outros carboidratos. Parece, desta maneira, que a parede celular representa um mecanismo de defesa primitiva contra patógenos e, talvez, contra certos herbívoros.

Quase todos os produtos secundários mostram alguma atividade antibiótica (Mitschner, 1975), porém é difícil determinar o efeito total da mistur normal das substâncias as quais existem na célula. Os patógenos tornam-se mais benéficos na presença de altas concentrações de açúcar e isso afeta o potencial antibiótico de outras substâncias. As informações disponíveis indicam que muitos dos compostos secundários presentes nas células aumentam enormemente a concentração sob infecção, mesmo onde sua atividade antibiótica, contra a invasão de patógenos, seja baixa (Kue, 1972).

O mais importante grupo de metabólitos secundários de defesa das plantas são os taninos (Bate-Smith, 1975; Rohringer & Samborski, 1967; Swain, 1965). Eles são antibióticos potentes. Onde ocorrem em grandes quantidades podem mudar completamente um ambiente. Por exemplo, a baixa produtividade observada em certas áreas tropicais é atribuída às altas concentrações de taninos nas plantas, as quais levam a uma baixa taxa de decomposição das folhas (Janzen, 1974). Em espécies arbóreas temperadas, os taninos e as substâncias fenólicas liberadas preservam a parte central da madeira da decomposição pelos fungos e inibem a hidrólise extracelular dos patógenos, prevenindo, desta maneira, o desenvolvimento rápido dos fungos na planta (Levin, 1971b; Shingo & Hillis, 1973).

Tem sido demonstrado que os terpenóides estão envolvidos em múltiplas funções ecológicas nas plantas, tais como proteção contra o ataque de herbívoros e doenças microbianas, e no fenômeno que envolve a alelopatia. Essa classe de metabólito é encontrada particularmente em certas espécies de Umbelliferae e Pinaceae. Muitos monoterpenos são apresentados como potentes inibidores da germinação de sementes e crescimento de muitas espécies de plantas. Os mecanismos pelos quais os monoterpenos afetam a germinação ainda não são conhecidos. Entretanto, efeitos de monoterpenos sobre a respiração mitocondrial e taxa de transporte de elétrons têm sido mencionado (Abrahim et al., 2000; Peñuelas et al., 1996).

As fitoalexinas são outro importante grupo de metabólitos secundários a desempenhar papel de defesa nas plantas (Kue, 1972). Esses compostos têm a capacidade de inibir o desenvolvimento de patógenos, porém são apenas formados ou ativados quando os patógenos entram em contacto com as células do hospedeiro, ou seja, são produzidas pós-infecção. As fitoalexinas são toxinas não específicas, e a diferença entre resistência e suscetibilidade do hospedeiro diminui com a

velocidade de formação dos antibióticos (Alsatt & O'Dowd, 1976). Sua síntese pode ser induzida por uma variedade de patógenos e não-patógenos, incluindo vírus, por diferentes tipos de substâncias químicas e pelo mecanismo de danos (Kue, 1972). Como exemplo desse aspecto, em frutos de mamão papaia Echieverri et al. (1997) isolaram uma nova fitoalexina, a danielona ($3',5'$ -dimetoxi- $4'$ -hidroxi-(2-hidroxi) acetofenona. A substância evidenciou alta atividade contra o fungo *Colletotrichum gloesporioides*, um fungo patógeno da papaia. As fitoalexinas são ainda isoladas quando as plantas são submetidas a condições abióticas tais como radiação ultravioleta, congelamento e a metais pesados como o cobre (Osman & Fett, 1983). Recentemente, fenalenona, uma fitoalexina, foi isolada de raízes de *Musa acuminata* infectada pela espécie de nematóide *Radopholus similis* (Binks et al. 1997). Pedras & Smith (1997) identificaram e isolaram a sinalexina, uma fitoalexina produzida por mostarda branca (*Sinapis alba*) em condições bióticas e abióticas adversas. Em geral, fatores como o tempo, taxa de acumulação e relativa quantidade das fitoalexinas desempenham papel importante na resistência das plantas à invasão por patógenos (Dixow et al. 1994).

Pedras et al. (2000) revisaram a biossíntese de diversas fitoalexinas, em diferentes crucíferas e seus precursores. No esquema apresentado na Fig. 2, é sumarizada a biossíntese de algumas dessas substâncias. O esquema mostra que o aminoácido L-triptofano (56) é o precursor biogenético de muitas dessas fitoalexinas. Tryptofano é biossintetizado do ácido antranílico (55) via rota do chiquimato, sendo esse ácido precursor da fitoalexina camalexina (23). Além do triptofano (56), o precursor da brassinina (1) é o indol isotiocianato (58). Na verdade, os indol glucosinolatos, tais como as glucobrassicinas (57) são também biossintetizados do L-triptofano e são conhecidos por dar o respectivo isotiocianato sobre a hidrólise enzimática seguida por um tipo de parda e rearranjo. A despeito do esquema

(Fig. 2), é provável que brassinina (1) derive, via isotiocianato (58), do glucobrassicina (57), embora um intermediário não possa ser excluído. Naturalmente que a biossíntese das fitoalexinas são mais complexas e envolvem a participação de diferentes rotas biossintéticas e de diferentes precursores. Em toda a sua complexidade, muito precisa ser elucidado com vista ao total entendimento da biossíntese dessas substâncias.

As fitoalexinas podem ser agrupadas em três categorias químicas: Fenóis, isoprenos e poliacetilenos. Os fenóis são derivados da rota do chiquimato, os isoprenos (mono-, di-, e sesquiterpenos) da rota do acetato – ácido mevalônico, e os poliacetilenos da condensação do acetato. O termo fitoalexina foi primeiramente proposto por Muller em 1949 (Pedras et al. 2000) e, desde então provavelmente menos de cem fitoalexinas já foram isoladas e identificadas de aproximadamente 200 espécies de plantas, abrangendo 20 famílias. Muitas fitoalexinas são fitotóxicas, e o potencial de uso extraído de fitoalexinas tem sido sugerido como herbicidas. Diversas estruturas químicas de algumas fitoalexinas são mostradas na Fig. 3. Essas fitoalexinas são provenientes de várias famílias: Orizolexina A do arroz (*Oryza sativa* L.), Gramineae; faseolina do feijão (*Faseolos vulgaris* L.), Leguminosae; micosinol, Compositae; rishitina da batata (*Solanum tuberosum* L.), Solanaceae; magnolol da *Cercidiphyllum japonicum*, Cercidiphyllaceae; e gossipol do algodão (*Gossypium hirsutum* L.), Malcaceae. As fitoalexinas podem ser degradadas por enzimas de plantas, mas as enzimas patogênicas bacterianas e fúngicas que metabolizam fitoalexinas podem diminuir este mecanismo de defesa. Recentemente, nove fungos patogênicos de alfafa (*Medicago sativa* L.) demonstraram ser capazes de metabolizar o pterocarpanoide alfafa fitoalexinas (-) – maackiain e (-) – medicarpina em múltiplos produtos.

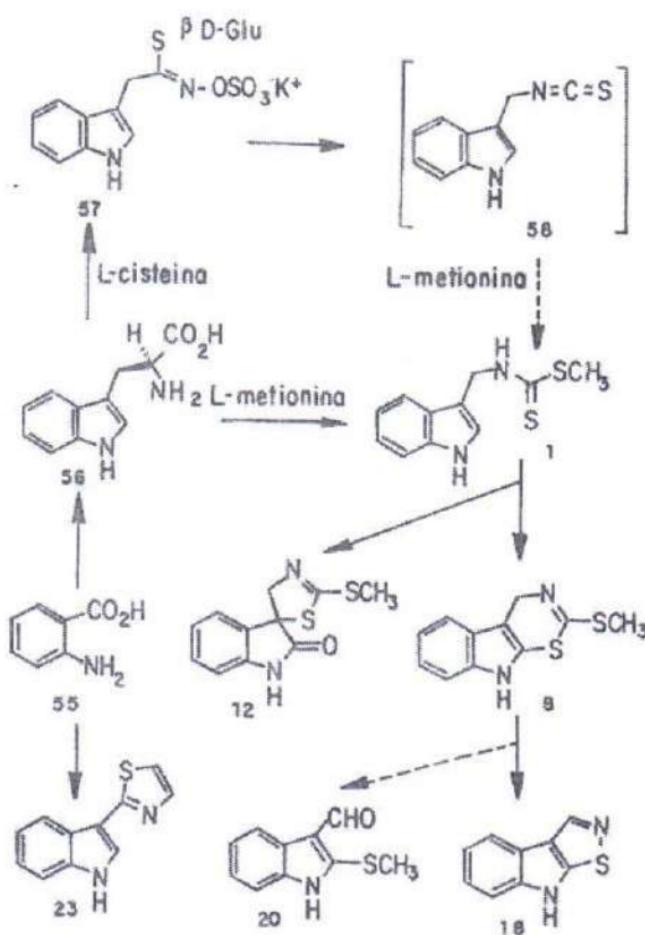


Fig. 2. Rota biosintética de produção de algumas fitoalexinas.

Fonte: Pedras et al. (2000).

Alelopatia
Princípios Básicos e Aspectos Gerais

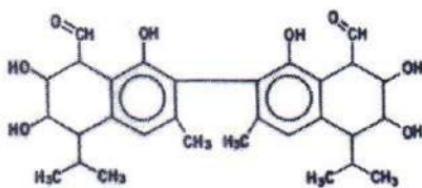
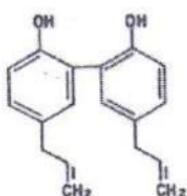
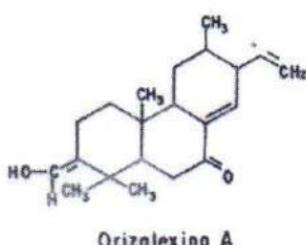
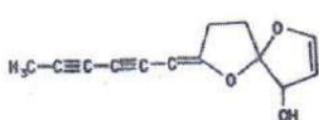
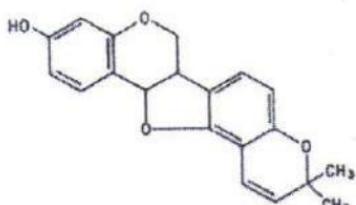
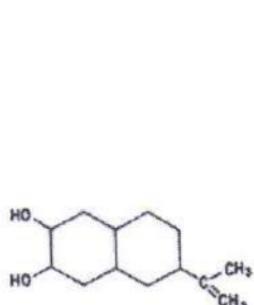


Fig. 3. Estruturas químicas de algumas fitoalexinas.

Fonte: Hoagland (1999).

Ultimamente, tem sido apresentado que certos peptídios e frações glicoprotéicas de patógenos estimulam a formação das fitoalexinas, no entanto, esse mecanismo ainda não está bem claro (Albershein & Anderson-Prouty, 1975). A formação das fitoalexinas tem sido mostrada por ser aumentada por fatores ambientais como altas temperaturas e dias curtos, porém é independente da intensidade de luz (Crickshank et al. 1974).

As informações mais recentes mostram que cada planta produz uma fitoalexina específica. A atividade dessas depende não apenas de sua velocidade de síntese mas também de sua taxa de retorno. Apenas algumas substâncias têm sido identificadas como fitoalexinas. A grande maioria é pterocarpanas e isoflavanas (Fisch et al. 1973; Stroessl et al. 1976).

Papel da Alelopatia na Resistência às Doenças

Na literatura, raramente o termo alelopatia é usado em relação à patologia de plantas. Entretanto, os agentes alelopáticos parecem estar envolvidos com o desenvolvimento e a morfogênese dos fungos, antagonismo do patógeno e do hospedeiro, desenvolvimento de sintomas da doença e resistência da planta hospedeira ao fungo (Bell, 1977).

A maioria das substâncias envolvidas na resistência das plantas hospedeiras aos patógenos pertencem à categoria dos fitoncídios. Esses estão geralmente divididos em duas categorias: a) substâncias secundárias geralmente presentes no hospedeiro, as quais podem aumentar em função da infecção; e b) fitoalexinas, novas substâncias formadas apenas após a infecção (Rice, 1984).

Muitas plantas produzem substâncias tanto antes como após a infecção por certos patógenos, as quais conferem às plantas a capacidade de resistir às doenças causadas por patógenos (Bell, 1974; Swain, 1977). Algumas substâncias alelopáticas que

têm estado envolvidas em outros aspectos de alelopata têm apresentado papel importante em determinada instância na resistência de plantas às doenças.

Existe na literatura um conjunto de informações relativas à participação de determinadas classes ou mesmo de substâncias alelopáticas na resistência das plantas às doenças. Um bom exemplo são os taninos, os quais têm sido apresentados como importantes na resistência de algumas plantas à infecção por fungos, pelo seu papel inibitório para fungos parasitas (Cruickshank & Perrin, 1974). Os taninos desempenham ainda importante papel na prevenção de infecção das plantas por vírus. Esse efeito foi documentado por Cadman (1959), ao estudar as folhas de framboesa.

O papel protetor exercido pelos taninos na resistência das plantas aos patógenos parece estar associado ao fato de os taninos serem inibitórios à germinação dos esporos e ao crescimento das hifas, especialmente com relação aos taninos condensados (Somers & Harrison, 1967).

Grosjean (1950) encontrou que a casca de *Populus candicans* contém substâncias com atividade fungicida, e que essas substâncias podem ser isoladas pela extração com água quente. Em estudos posteriores desenvolvidos com a mesma espécie (*P. candicans*) Klöpping & Van Der Kerk (1951) identificaram várias substâncias fúngicas incluindo pirocatecol, salicina, saligenina, ácido salicílico, provavelmente benzil gentisato. Em estudos subseqüentes envolvendo várias espécies de *Populus*, conhecidas por conterem agentes fungicidas na casca, Hubbes (1962) isolou dois principais agentes fungicidas, um dos quais foi identificado como pirocatecol. Estudos recentes desenvolvidos por Baar et al. (1994), com a gramínea *Deschampsia flexuosa*, envolvendo o uso de extratos aquosos da parte aérea e das raízes indicaram que os extratos preparados a partir da parte aérea da planta tinham efeitos inibitórios sobre a taxa de crescimento dos fungos *Loccaria proxima*,

Paxillus involutus e *Rhizopogon luteolus*. Comparativamente, os extratos da parte aérea continham de três a cinco vezes mais substâncias de alto peso molecular, ácidos alifáticos e fenóis do que os extratos de raízes.

Os fenóis parecem também desempenhar importante papel como agente de defesa das plantas. Um dos exemplos bem conhecidos da ação de proteção exercida pelos fenóis, que são produzidos antes da infecção, é a resistência da cebola à infecção provocada pelo *Colletotrichum circinans* (Farkas & Kiraly, 1962). A resistência das variedades de cebola está correlacionada aos pigmentos vermelhos e amarelo da camada fina dos bulbos da cebola. Esses pigmentos são flavonas e antocianinas, os quais não são inibitórios ao patógeno, porém ácido protocatequínico e catecol ocorrem em associação com eles. Esses fenóis são solúveis em água, e difundem-se da camada de células mortas da camada fina do bulbo e inibem a germinação dos espórios e a penetração das hifas do patógeno.

Existem numerosos exemplos mostrando que a produção de substâncias com características de proteção aumentam após a infecção. A exemplo disso, Hughes & Swain (1960) mostraram aumento de 10 a 20 vezes na concentração da escopolina e aumento de 2 a 3 vezes no conteúdo do ácido clorogênico em batata infectada com *Phytophthora infestans*. Aumentos na concentração de substâncias fenólicas são apresentados como resultado da infecção de folhas de arroz por *Piricularia oryzae* e *Helminthosporium* sp. das folhas de *Paulownia tomentosa* por *Gloeosporium kawakaniei*, das folhas e cascas da maçã por *Venturia inalqualis* e *Podosphaera leucotricha* e das raízes de batata-doce por *Ceratocystis fimbriata* (Cruickshank & Perrin, 1974).

Lovett & Hoult (1995) revisaram o papel dos aleloquímicos na defesa de plantas de cevada contra o ataque de patógenos. Substâncias como as hordatinas e o alcalóide indol

apresentaram atividades antifúngicas. Essas substâncias e alguns de seus derivados apresentaram capacidade para inibir a germinação dos espóros de um número de fungos, em concentrações tão baixas quanto $10^{-5}M$.

Peeters et al. (1990) estudaram 40 acessos de cevada originárias da Espanha e do Nepal, em relação às suas resistências à *Erysiphe graminis bordei*. Os resultados indicaram consideráveis variações na resistência, porém, os autores observaram, em particular, que o grau de resistência dentro do genótipo variou em função do tempo, e que o material, o qual foi completamente resistente em um dado ambiente, poderia ser completamente suscetível em outro. Houve manifestações de natureza dinâmica da resistência no sistema hospedeiro/patógeno.

Gramina tem sido especificamente identificada como uma substância a qual pode reduzir a infecção em folhas de cevada por *Pseudomonas syringae*. O efeito da gramina sobre o consumo de oxigênio pelo *P. syringae* foi estimulado a baixas concentrações. O crescimento da bactéria foi afetado pelas concentrações de gramina similar àquelas encontradas nas folhas da cevada.

Na Fig. 4 são apresentadas as estruturas de alguns agentes alelopáticos que estão envolvidos na defesa das plantas ao ataque de doenças.

Papel da Alelopatia na Resistência a Insetos

Muitas plantas têm algum grau de resistência a endemias devido à presença de compostos secundários na planta (aleloquímicos). É bem conhecido que as plantas são usadas como fonte de alimentos por muitos insetos e, desta maneira, possuem barreiras contra os herbívoros (Janzen, 1981), incluindo a produção competitiva de biomassa, aspecto morfológico (por

exemplo, espinhos) e substâncias secundárias das plantas (os agentes alelopáticos ou aleloquímicos), os quais atuam como agentes de proteção contra os insetos herbívoros (Koul, 1992). As ações protetoras exercidas por substâncias químicas nas plantas podem variar desde supressora do apetite dos insetos, passando pela inibição do desenvolvimento de gônadas, como é o caso do inseto *Dytescus koenigii*, e inibição do crescimento de insetos e também a função de inseticida, como é o caso daquela exercida pelas cumarinas.

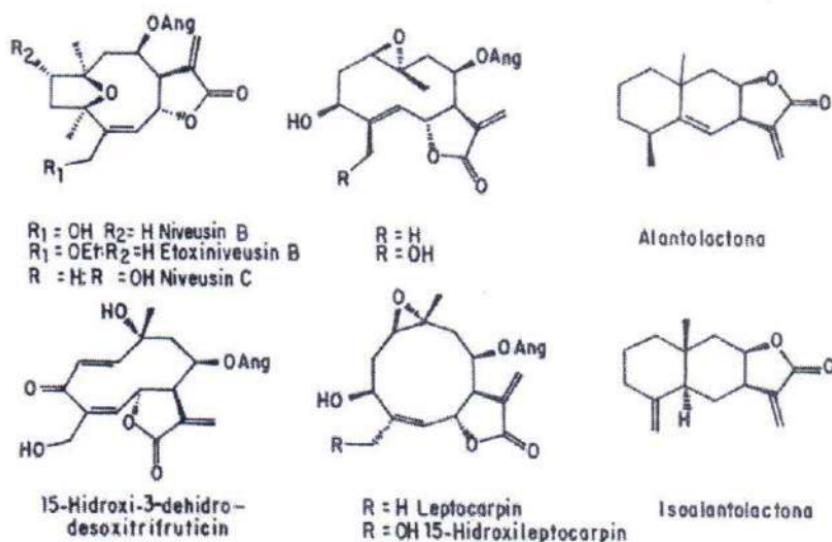


Fig. 4. Estrutura química de alguns agentes alelopáticos envolvidos na defesa de plantas a doenças.

Fonte: Macias et al. (1999).

Os aleloquímicos podem desempenhar um importante papel na interação planta-inseto e planta-herbívoro. A exemplo desse aspecto, plantas de trigo e cevada têm sido infestadas por várias espécies de afídios. Corcuera et al. (1992) mostram correlação inversa entre a concentração de ácidos hidroxâmicos ou gramina e a taxa de crescimento de populações de afídios sobre as plantas. Correlação similar foi obtida com plantas de centeio, triticale e milho, as quais também contêm ácidos hidroxâmicos (Argandoña et al., 1980).

Os metabólitos secundários das plantas podem ser um mediador da seleção do hospedeiro pelos insetos fitófagos. Os estimulantes e os inibitórios alimentares são metabólitos secundários das plantas, os quais exercem controle na escolha da planta alimento e do hospedeiro adequado. A manipulação da planta cultivada com o aleloquímico adequado é apresentada como um modelo de manejo de insetos, uma vez que esses agentes alelopáticos podem modificar o comportamento e a fisiologia dos insetos (Smith, 1990).

A gramínea *Cynodon dactylon* é uma importante forrageira em alguns países. O inseto herbívoro *Spodoptera frugiperda* vem causando significativa perda na produção dessa gramínea nos últimos anos. Entretanto, programas de melhoramento genético têm produzido várias cultivares de *C. dactylon* com resistência a esse inseto (Quisenberry & Wilson, 1985). Posteriormente, Quisenberry et al. (1988) demonstraram o envolvimento de aleloquímicos como inibitórios e/ou estimulantes como básicos da resistência do *C. dactylon* ao inseto *S. frugiperda*. Mais recentemente Quisenberry & Mohamed (1993) isolaram e identificaram nessa gramínea um estimulante alimentar, fitona, o qual foi encontrado em abundância em várias cultivares de *C. dactylon*.

Uma vez que os ácidos hidroxâmicos estão presentes nas folhas, colmos e raízes de plantas de cereais, logo, podem desempenhar importante papel na resistência dessas plantas a uma variedade de agentes externos. Niemeyer & Perez (1995) revisaram a importância dos ácidos hidroxâmicos na resistência a insetos, de diferentes tipos de cereais, tendo sido identificado, como um fator de resistência à primeira geração de larva do inseto *Ostrinia nubilalis*, uma importante praga de plantas de milho de regiões temperadas. DIMBOA, o principal ácido hidroxâmico presente no milho, e seus derivados foram preparados sinteticamente para teste de determinação da cinética da toxicidade sobre a broca do milho, *Ostrinia nubilalis*. Nos crescentes estudos com DIMBOA (0; 0,05; 0,2 e 0,5 mg/d de dieta), o tempo correto para pupação e emergência do adulto foram positivamente aumentados em função do aumento da concentração. O peso da pupa e do adulto, para machos e fêmeas, diminuíram com o aumento da concentração. O aumento da mortalidade da larva e da pupa ocorreu na maior concentração do DIMBOA, tendo havido nas concentrações de 0,2 e 0,5 mg/g de dieta diminuição do número de ovos por massa de ovo (Campos et al. 1989).

Na Fig. 5 são apresentadas as estruturas de alguns agentes alelopáticos envolvidos na resistência das plantas a insetos.

Papel da Alelopatia na Resistência a Nematóides

Conforme é comentado no capítulo 5, aleloquímicos presentes nas plantas podem ser liberados para o meio ambiente através de diferentes formas. Em função desse aspecto, existe a possibilidade de que esses agentes alelopáticos possam regular a população de nematóides no solo. Nos últimos anos, vários estudos foram desenvolvidos objetivando determinar o possível papel do exsudado radicular e dos produtos da decomposição das plantas e de seus resíduos no controle de nematóides de raízes.

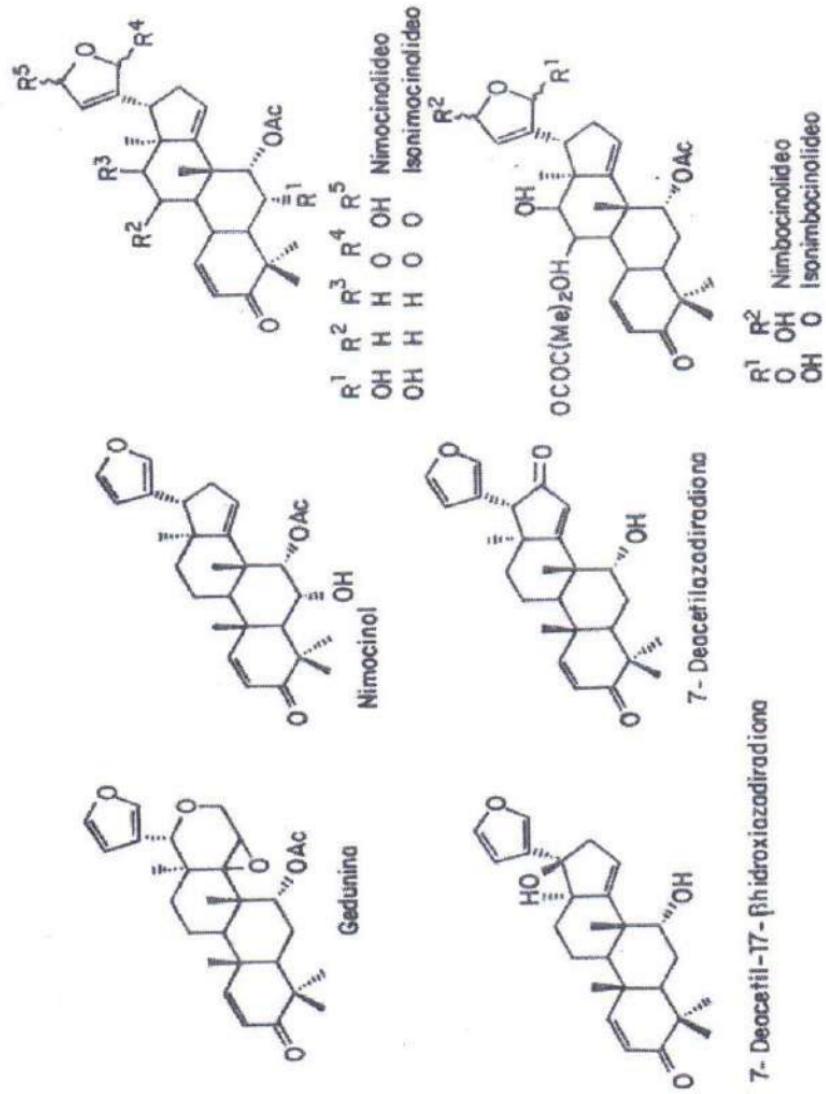


Fig. 5. Estrutura química de alguns agentes alelopáticos envolvidos na defesa de plantas a insetos.

Certas plantas são apresentadas como sendo desfavoráveis para os nematóides de raízes, pois evitam que as formas jovens dos nematóides atinjam a superfície das raízes ou, então, atando-os na região da rizosfera, regulando, desta maneira, sua população em condições naturais (Hasan, 1992). As raízes das plantas secretam uma variedade de aleloquímicos no solo, os quais neutralizam vários nematóides (Fisher, 1979).

Tanda et al. (1988) demonstraram em cultura de tecido que o exsudado originado de sesame (*Sesamum* sp.) inibiu a penetração das raízes e o desenvolvimento da forma jovem de *Meloidogyne incognita* em *Abelmoschus esculentus* e subsequente formação de vesículas nas raízes. A população de nematóides no solo e nas raízes, bem como a subsequente formação de vesículas foram reduzidas em condições de campo, quando espécies suscetíveis foram cultivadas intercaladas com *Ricinus communis*, *Brasica campestris*, *Lactuca* sp. ou *Sesamus orientale* (Hackney & Dickerson, 1975; Alam et al. 1976 ; Atwal & Manger, 1969).

A resistência das plantas aos nematóides são geralmente atribuídas ao fato de que os nematóides tanto podem ser impedidos de penetrarem nas raízes das plantas como ter o seu desenvolvimento, para a fase adulta, comprometido, uma vez tendo penetrado nas raízes (Hasan, 1992). Mesmo que algumas delas cheguem até o estágio de postura, provavelmente serão impedidas de evoluírem. Sasser (1954), em um intensivo estudo sobre a relação entre os nematóides e as plantas hospedeiras, observou que a resistência aos nematóides foi devido tanto à falta de penetração como também a fatores químicos que evitaram o desenvolvimento do nematóide, após sua penetração nas raízes.

A eclosão dos ovos é um importante fenômeno biológico no ciclo de vida dos nematóides de raízes, onde todos os ovos depositados fixam-se na superfície das raízes da planta hospedeira. Estudos "in vitro" desenvolvidos por Ahmed & Khan (1964) mostraram que os lixiviados de raízes de plantas não-hospedeiras inibiram a eclosão dos ovos.

Alelopatia

Princípios Básicos e Aspectos Gerais

Poucos aleloquímicos têm sido isolados e identificados como agentes controladores de nematóides de raízes. Os alcalóides nimbidina e tionemona têm sido apresentados por serem tóxicos a vários nematóides fitoparasitas (Khan et al. 1974 a, b; Alam et al. 1975). Pirocatecol é um composto fenólico que ocorre naturalmente, o qual acumula em altas concentrações em raízes de *Eragrostis curvula*, e tem apresentado propriedades nematicidas contra *Meloidogyne javanica*, *M. hapla*, *M. aremaria thamesi* e *M. incognita acrita* (Hasan, 1992).

As cucurbitacinas são triterpenóides que são acumulados em genótipos de pepinos com características de sabor amargo. Foi observado que tais genótipos significativamente repelem mais formas jovens de *Meloidogyne incognita* de infectá-los que aqueles genótipos não amargos, e as cucurbitacinas foram relacionadas com as ações repelentes (Haynes & Jones, 1976).

Em adição aos aleloquímicos produzidos pelas plantas superiores, os aleloquímicos originados dos microorganismos têm, também, estado relacionados ao controle de nematóides. Tem sido observado que a toxicidade de cultura líquida de *Aspergillus niger*, um fungo de solos, é devido ao ácido oxálico secretado pelos fungos (Hasan, 1992). O produto metabólico de *Streptomyces overmitilis* foi demonstrado por possuir potente atividade nematicida e é designado como avermictinas (Burg et al. 1979; Miller et al. 1979).

Papel da Alelopatia na Prevenção da Deteriorização das Sementes

Os mecanismos de como as sementes podem permanecer viáveis no solo por muitos anos sem serem destruídas pelos organismos de decomposição não estão ainda bem entendidos. Entretanto, existem abundantes evidências

mostrando que os aleloquímicos presentes nas cascas e outros tecidos da semente são um impedimento à ação microbiana e, em alguns casos, essas substâncias ajudam a regular quando a germinação pode ocorrer (Rice, 1984). Investigações, entretanto, são necessárias para avaliar a extensão para a qual os aleloquímicos, em um determinado ambiente, influenciam as sementes.

A germinação de sementes é, provavelmente, um ponto da mais alta importância no ciclo da vida de muitas espécies de plantas, notadamente aquelas de ciclo curto (anuais) que incluem algumas plantas cultivadas. Em condições de campo, a perda de algumas sementes devido à decomposição pelos microorganismos tem sido observada. Provavelmente, muitas sementes, as quais não germinam rapidamente após serem liberadas para o solo, poderiam ser decompostas antes da germinação, se elas não contiverem ou produzirem inibidores microbianos, os chamados fitonídeos. Entretanto, muitas sementes podem permanecer dormentes no solo por períodos de até 40 ou 50 anos (Rice, 1984), mesmo em condições ambientais úmidas ou superúmidas.

As evidências não indicam claramente como os aleloquímicos podem prevenir a decomposição das sementes. Porém, certamente que há alguma importância indireta, uma vez que as substâncias alelopáticas são inibitórias para bactérias e fungos, para prevenir as doenças causadas por esses organismos; desta maneira, eles poderiam também inibir o crescimento de organismos envolvidos na decomposição de sementes (Rice, 1984).

Referências Bibliográficas

- ABRAHIM, D.; BRAGUINI, W.L.; KELMER-BRACHT, A.M.; ISHII-IWAMOTO, E.L. Effects of four monoterpenes on germination, primary root growth and mitochondrial respiration of maize. *Journal of Chemical Ecology*, v.26, n.3, p.611-624, 2000.
- AHMED, A.; KHAN, A.M. Factors influencing larval hatching in the root-knot nematodes *Meloidogyne incognita* (Kofoid & White) Chitwood, 1949. II. Effects of root leachates and certain chemicals. *Indian Phytopathology*, v.17, p.102-109, 1964.
- ALAM, M.M.; ALI, Q.G.; MASOOD, A.; KHAN, A.M. Studies on the chemical changes induced by infection of root-knot nematode (*Meloidogyne incognita*) in tomato and eggplant, and the stunt nematode (*Tylenchorhynchus brassicae*) in cabbage and caneiflower roots. *Indian Journal of Experimental Biology*, v.14, p.517-518, 1976.
- ALAM, M.M.; MASOOD, A.; HUSAIN, S.I. Effect of margosa and marigold root exudates on mortality and larval hatch of certain nematodes. *Indian Journal of Experimental Biology*, v.13, p.412-414, 1975.
- ALBERSHEIN, P.; ANDERSON-PROUTY, A.J. Carbohydrates, proteins, cell surfaces and the biochemistry of pathogenesis. *Annual Plant Physiology*, v.26, p.31-52, 1975.
- ALSATT, P.R.; O'DOWD, D.J. Plant defense guilds. *Science*, v.195, p.24-29, 1976.
- ARGANDOÑA, V.H.; LUZA, J.G.; NIEMEYER, H.M.; CORWERA, L.J. Role of hydroxamic acids in the resistance of cereals to aphids. *Phytochemistry*, v.19, p.1665-1668, 1980.

ATWAL, A.S.; MANGER, A. Repellent action of root exudates of *Sesamum orientale* against the root-knot nematode, *Meloidogyne incognita* (Heteroderidae: Nematoda). *Indian Journal of Entomology*, v.31, p.286, 1969.

BAAR, J.; OZIUGA, W.A.; SWEERS, I.L.; KUYPER, T.W. Atimulatory and inhibitory effects of needle litter and grass extracts on the growth of some ectomycorrhizal fungi. *Soil Biological Biochemistry*, v.26, n.8, p.1073-1079, 1994.

BANSAL, G.L.; BHAN, V.M. Status of research on allelopathy and future scop of work in Indian. *Indian Journal of Agriculture Science*, v.63, n.12, p.769-776, 1993.

BATE-SMITH, E.C. Phytochemistry of proanthocyanidins. *Phytochemistry*, v.14, p.1107-1113, 1975.

BELL, A.A. Biochemical bases of resistance of plants to pathogens. In: MAXWELL, F.G.; HARRIS, F.S. (Ed.). **Biological control of plant, onsects and diseases**. Mississip: University Press, 1974. p.403-461.

BELL, A.A. Plant pathology as influenced by allelopathy. In: McWHORTER, C.G.; THOMPSON, A.C.; HAUSER, E.W. (Ed.). **Report of the research planning conference on the role of secondary compounds in plant interaction (allelopathy)**. USDA, Georgia: Agricultural Research Service, 1977. p.64-99.

BINKS, R.H.; GREENHAM, J.R.; LUIS, J.G.; GOWEN, S.R. A phytoalexin from roots of *Musa acuminata* Var. Pisaang Sipulu. *Phytochemistry*, v.45, n.1, p.47-49, 1997.

BURG, R.W.; MILLER, B.M.; BAKER, E.E. Avermetens, a new family of potent antihelmintic agents: predicting organisms and fermentations. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, v.15, p.361-367, 1979.

CADMAN, C.H. Some properties of an inhibitor of virus infection from leaves of raspberry. *Journal of Genetic Microbiology*, v.20, p.113-128, 1959.

CAMPOS, F.; ATKINSON, J.; ARNASON, J.T.; PHI; OGENE, B.J.R.; MORAND, P.; WERSTIUK, N.H.; TIMMINS, G. Toxicokinetic of 2,4-dihydroxy-7-methoxy-1,4-benzoxazin-3-one (DIMBOA) in the European corn borer, *Ostrinia nubilalis* (Hubner). *Journal of Chemical Ecology*, v.15, n.7, p.1989-2001, 1989.

CORCUERA, L.J.; ARGANDOÑA, V.H.; ZUÑIGA, G.E. Allelochemicals in wheat and barley: role in plant-insect interactions. In: RIZVI, S.J.H.; RIZVI, V. (Ed.). **Allelopathy**. New York: Chapman & Hall, 1992. p.119-127.

CRUCKSHANK, I.A.M.; PERRIN, D.R. Pathological function of phenolic compounds in plants. In: HARBONE, J.B. (Ed.). **Biochemistry of phenolic compounds**. New York: Academic Press, 1974. p.511-544.

CRUCKSHANK, I.A.M.; VEERARAGHUAUAN, J.; PERRIN, D.R. Physical factors affecting the formation and/or net accumulation of medicarpin in infection droplets on white clover leaflets. *Australian Journal of Plant Physiology*, v.1, p.149-156, 1974.

DIXON, R.A.; HARRISON, M.J.; LAMB, C.J. Early events in the activation of plant defense responses. *Annual Review of Phytopathology*, v.32, p.479-, 1994.

ECHIEVERRI, F.; TORRES, F.; QUIÑONES, W.; CARDONA, G.; ARCHIBOLD, R.; ROLDAN, J.; BRITO, I.; LUIS, J.G.; LAHLON, E.H. Danielone, a phytoalexin from papaya fruit. *Phytochemistry*, v.44, n.2, p.255-256, 1997.

- FARKAS, G.L.; KIRALY, Z. Role of phenolic compounds in the physiology of plant diseases and disease resistance. *Phytopathology*, v.44, p.105-150, 1962.
- FISCH, M.H.; FLICK, B.H.; ARDITI, J. Structure and antifungal activity of hircinol, loroglossol, and orchinol. *Phytochemistry*, v.12, p.437-441, 1973.
- FISHER, R.F. **Allelopathy in plant disease.** In: HORSAFALL, J.G.; COWLING, E.C. (Ed.). New York: Academic Pree, 1979. 330p.
- GERSHENZON, J. The cost of plant chemical defense against herbivory: a biochemical perspective. In: BERNAYS, E.A. (Ed.). **Plant-insect interaction.** Boca Ration: CRC Press, 1993. V.5, p.105-173.
- GERSHENZON, J.; CROTEAU, R. Terpenoids. In: ROSENTHAL, G.A.; BERENBAUM, M.R. (Ed.). **Herbivores their interaction with secondary metabolites.** New York: Academic Press, 1991. p.165-219.
- GROSJEAN, J. Substances with fungicidal activity in the bark of deciduous trees. *Nature*, v.165, p.853-854, 1950.
- HACKNEY, R.W.; DICKERSON, O.J. Marigold-castor becin and chrysanthemum as controls of *Meloidogyne incognita* and *Ptyatylengus alleni*. *Journal of Nematology*, v.7, p.84-90, 1975.
- HARBONE, J.B. Recent advances in chemical ecology. *National Productivity Report*, v.3, p.323-344, 1986.
- HARTLEY, R.D. Carbohydrate esters of ferulic acid as components of cell wall of *Lolium multiflorum*. *Phytochemistry*, v.12, p.661-665, 1973.

HASAN, A. Allelopathy in the management of root-knot nematodes. In: RIZVI, S.J.H.; RIZVI, V. (Ed.). **Allelopathy**. New York: Chapman & Hall, 1992. p.413-441.

HAYNES, R.L.; JONES, C.M. Effects of the Bi locus in cucumber on reproduction, attraction and response of the plant to infection by the Southern root-knot nematodes. **Journal of American Horticultural Science**, v.101, p.422-424, 1976.

HOAGLAND, R.E. Allelopathy interactions of plants and pathogens. In: MACIAS, F.A.; GALINDO, J.C.G.; MOLINILLO, J.M.G.; CUTLER, H.G. (Ed.). **Recente advances in allelopathy: a science for the future**. Cadiz: International Allelopathy Society, 1999. v.1, Cap.40, p.423-450.

HUBBES, M. Inhibition of *Hypoxylon pruinatum* by pyrocatechol isolated from bark of aspen. **Science**, v.136, p.156, 1962.

HUGHES, J.C.; SWAIN, T. Scopolin production in potato tubers infected with *Phytophthora infestans*. **Phytopatologia**, v.50, p.398-400, 1960.

JANZEN, D.H. **Physiological ecology**. In: TOWNSEND, C.P.; CALOW, P. (Ed.). Oxford: Blakewell, 1981, p.145-164.

JANZEN, D.H. Tropical blackwater river, animals and mast-fruiting by the Diptocarpaceae. **Biotropica**, v.6, p.69-103, 1974.

KHAN, M.W.; ALAM, M.M.; SAXENA, S.K. Mechanism of the control of the plantparasitia nematodes as a result of the application of the oil-cakes to the soil. **Indian Journal of Nematology**, v.4, p.93-96, 1974 a.

KHAN, M.W.; KHAN, A.M.; SAXENA, S.K. Rhizosphere fungi and nematodes of eggplant as influenced by oil-cake amendments. **Indian Phytopathology**, v.27, p.480-484, 1974b.

KLÖPPING, H.L.; VAN DER KERK, G.J.M. Antifungal agents from the bark of *Populus candicans*. **Nature**, v.167, p.996-997, 1951.

- KOUL, O. Neem allelochemicals and insect control. In: RIZVI, S.J.H.; RIZVI, V. (Ed.). **Allelopathy**. New York: Chapman & Hall, 1992. p.389-412.
- KUE, . Phytoalexin. **Annual Review of Phytopathology**, v.10, p.207-232, 1972.
- LEVIN, D.A. Plant phenolics: an ecological perspective. **American Naturalist**, v.105, p.157-181, 1971a.
- LEVIN, D.A. The role of trichomes in plant defence. **Quartely Review of Biology**, v.48, p.3-15, 1971b.
- LOVETT, J.V.; HOULT, H.C. Allelopathy and self-defense in barley. In: DARSHIN, K.M.M.; EINHELLIG, F.A. **Allelopathy: organisms, processes and application**. Washington: American Chemical Society. 1995. p.170-183 (ACS. Symposium Series, 582).
- MACIAS, F.A.; MOLINILLO, J.M.G.; VARELA, R.M.; TORRES, A.; GALINDO, J.C.G. Bioactive compounds from genus *Helianthus*. IN: MACIAS, F.A.; GALINDO, J.C.G.; MOLINILLO, J.M.G.; CUTLER, H.G. (Ed.). **Recent advances in allelopathy: a science for the future**. Cadiz: International Allelopathy Society, 1999. V.1, Cap.12, p.121-148.
- MILLER, T.W.; CHARET, L.; COLE, D.J. Avermectins a new family of potent antihelmintic agents: isolation and chromatographic properties. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v.15, p.368-371, 1979.
- MITSCHNER, L.A. Antimicrobial agents from higher plants. **Recent Advances of Phytochemistry**, v.29, p.243-282, 1975.
- NIEMEYER, H.M.; PEREZ, F.J. Potential of hydroxamic acids in the control of cereal pest, diseases and weeds. In: DAKSHINI, K.M.M.; EINHELLIG, F.A. (Ed.). **Allelopathy: organisms, processes and applications**. Washington: American Chemical Society, 1995. p.260-270.

- OSMAN, S.F.; FETT, W. Isoflavone glucoside stress metabolites of soybean leaves. *Phytochemistry*, v.22, n.9, p.1921-1923, 1983.
- PEDRAS, M.S.C.; OKANGA, F.I.; ZAHARIA, I.L.; KHAN, A.Q. Phytoalexin from crucifers: synthesis, biosynthesis, and biotransformation. *Phytochemistry*, v.53, p.161-176, 2000.
- PEDRAS, M.S.C.; SMITH, K.C. Sinallexin, a phytoalexin from white mustard elicited by destruxin B and *Alternaria brassical*. *Phytochemistry*, v.46, n.5, p.833-837, 1997.
- PEETERS, J.P.; ALCBRECHT, J.C.; GALEWY, N.W.; GILES, R.J.; JESTIN, L.; VAN SOEST, L.J.M. Variation over time and environments in resistance to *Erysiphe graminis* hordey in sample from a barley germplasm collection. *Euphytica*, v.46, n.1, p.43-50, 1990.
- PEÑUELAS, J.; RIBAS-CARBO, M.; GILES, L. Effects of allelochemicals on plant respiration and oxygen isotope fractionation by the alternative oxidase. *Journal of Chemical Ecology*, v.22, p.801-805, 1996.
- PUTNAM, A.R.; DUKE, W.B. Allelopathy in agroecosystems. *Annual Review of Phytopathology*, v.16, p.431-451, 1978.
- QUISENBERRY, S.S.; CABALLERO, P.; SMITH, C.M. Influence of bermudagrass leaf extracts on development and survivorship of fall armyworm (Lepidoptera: Noctuidae) larvae. *Journal of Economic Entomology*, v.81, p.910-913, 1988.
- QUISENBERRY, S.S.; MOHAMED, M. Bermudagrass allelochemistry an influence on *Spodoptera frugiperda* herbivory. In: INTERNATIONAL GRASSLAND CONGRESS, 17., 1993. Queensland. Proceedings... Queensland, 1993. p.1167-1168.
- QUISENBERRY, S.S.; WILSON, H.K. Consumption and utilization of bermudagrass by fall armyworm (Lepidoptera: Noctuidae). *Journal of Economic Entomology*, v.78, p.800-824, 1985.

- RHORINGER, R.; SAMBORSKI, D.J. Aromatic compounds in the host-parasite interaction. *Annual Review of Phytopathology*, v.5, p.77-86, 1967.
- RICE, E.L. *Allelopathy*. New York: Academic Press. 1974. 353p.
- RICE, E.L. *Allelopathy*. New York: Academic Press. 1984. 422p.
- SASSER, J.N. Identification and host-parasite relationship of certain root-knot nematodes (*Meloidogyne* sp.). Maryland: Maryland Agricultural Experimental Station, 1954. 19p. (Maryland Agricultural Experimental Station. Bulletin, 97A).
- SHINGO, A.L.; HILLIS, W.E. Heartwood, discolored wood and microorganisms in living trees. *American Review of Phytopatology*, v.11, p.197-222, 1973.
- SMITH, A.E. Allelopathy influence of certain pasture weeds. In: *INTERNATIONAL GRASSLAND CONGRESS*, 16., 1989, Nice. *Proceedings...Nice*, 1989. p.744-748.
- SMITH, A.E. Potential allelopathy influence of certain pasture weeds. *Crop Protection*, v.9, n.6, p.410-414, 1990.
- SOMERS, T.C.; HARRISON, A.F. Wood tannins-isolation and significance in hort resistance to *Verticillium* wild disease. *Australian Journal Biology Science*, v.20, p.475-479, 1967.
- STROESSL, A.; STOTHERS, J.B.; WARD, E.W.B. Sesquiterpenoid stress compounds of the Solanaceae. *Phytochemistry*, v.15, p.855-872, 1976.
- SWAIN, T. The tannins. In: BONNER, J.; VARNER, J. (Ed.). *Plant biochemistry*. New York: Academic Press. 1965. 1065p.
- SWAIN, T. Secondary compounds as protective agents. *Annual Review of Plant Physiology*, v.28, p.479-501, 1977.

Alelopatia
Princípios Básicos e Aspectos Gerais

- TANDA, A.S.; ATWAL, A.S.; BAJAJ, Y.P.S. Antagonism of sesane to the root-knot nematode (*Meloidogyne incognita*) on okra in tissue culture. *Nematologica*, v.34, p.78-87, 1988.
- WALLER, G.R. Biochemical frontiers of allelopathy. *Biologia Plantarum*, v.36, n.6, p.418-447, 1989.
- WINK, M. Plant breeding: importance of plant secondary metabolites for protection against pathogens and herbivores. *Theoretical Applied Genetics*, v.75, p.225-233, 1988.
- WINK, M.; TWAROWSKI, T. Allelochemical properties of alkaloids. Effects on plants, bacteria and biosynthesis. In: RIZVI, S.J.H.; RIZVI, V. (Ed.). *Allelopathy*. New York: Chapman & Hall, 1992. Cap. 10, p.129-150.

Capítulo 4

Biossíntese e Distribuição de Substâncias Alelopáticas

Sérgio Mello Alves, Mara Sílvia Pinheiro Arruda,
Antonio Pedro da Silva Souza Filho

Biossíntese de Substâncias Alelopáticas

Metabolismos primário e secundário

Nos organismos vivos, as substâncias químicas são sintetizadas e degradadas por meios de uma série de reações químicas, cada uma mediada, usualmente, por uma enzima. Esses processos são conhecidos coletivamente como metabolismo, compreendendo catabolismo (degradação) e anabolismo (síntese). Todos os organismos possuem vias metabólicas similares pelas quais sintetizam e utilizam certas substâncias químicas essenciais: açúcar, aminoácidos, ácidos graxos, nucleotídis e polímeros derivados deles – proteínas, lipídios, RNA, e DNA, etc. Esse é o **metabolismo primário**, e essas substâncias, as quais são essenciais à sobrevivência e bem-estar do organismo, são **metabólitos primários** (Mann, 1987).

A maioria dos organismos também utiliza outras vias metabólicas, produzindo substâncias as quais, aparentemente, não têm utilidade. Esses são **metabólitos secundários**, e as rotas de síntese e utilização constituem o **metabolismo secundário**. Tais rotas são consideradas tanto quanto um produto da composição genética do organismo como são as rotas primárias, porém, elas

são, talvez, ativadas apenas durante particular estádio de crescimento e desenvolvimento, ou, durante períodos de estresse causado por limitações de ordem nutricional, déficit hídricos ou ataque de microorganismos (Mann, 1987).

A linha divisória entre o metabolismo primário e o secundário é obscura: existem muitos aminoácidos que são definitivamente metabólitos secundários, enquanto muitos esteróides têm um papel estrutural essencial na maioria dos organismos e devem, desta maneira, ser considerados metabólitos primários. Além disso, os dois tipos de metabolismo são interconectados, desta maneira o metabolismo primário fornece um número de pequenas moléculas, as quais são empregadas como material inicial para todas as rotas importantes do metabolismo secundário (Fig. 1).

As plantas produzem e estocam um grande número de produtos do metabolismo secundário, os quais são posteriormente liberados para o meio ambiente. No entanto, não se conhece com exatidão como esses produtos são formados nas células. Alguns autores são de opinião de que se trata de simples resíduos do metabolismo celular, que seriam armazenados nos vacúolos, a fim de evitar a sua autotoxicidade (Putam & Duke, 1978). Entretanto, Barz & Horze (1975) sugerem que esses compostos são continuamente sintetizados e depositados na célula com finalidade específica, e que sua síntese obedece a certos comandos genéticos. Especificamente para plantas forrageiras, Wardle (1987) informa que as plantas de pastagens são provavelmente alelopáticas apenas em certos estádios de seu ciclo de vida.

As principais rotas biossintéticas das substâncias alelopáticas são apresentadas na Fig. 2. Como se pode observar, os aleloquímicos têm suas sínteses a partir da via do acetato e/ou do ácido chiquímico. Entretanto, é importante ressaltar que muitos metabólitos originados dessas vias não estão associados à alelopatia.

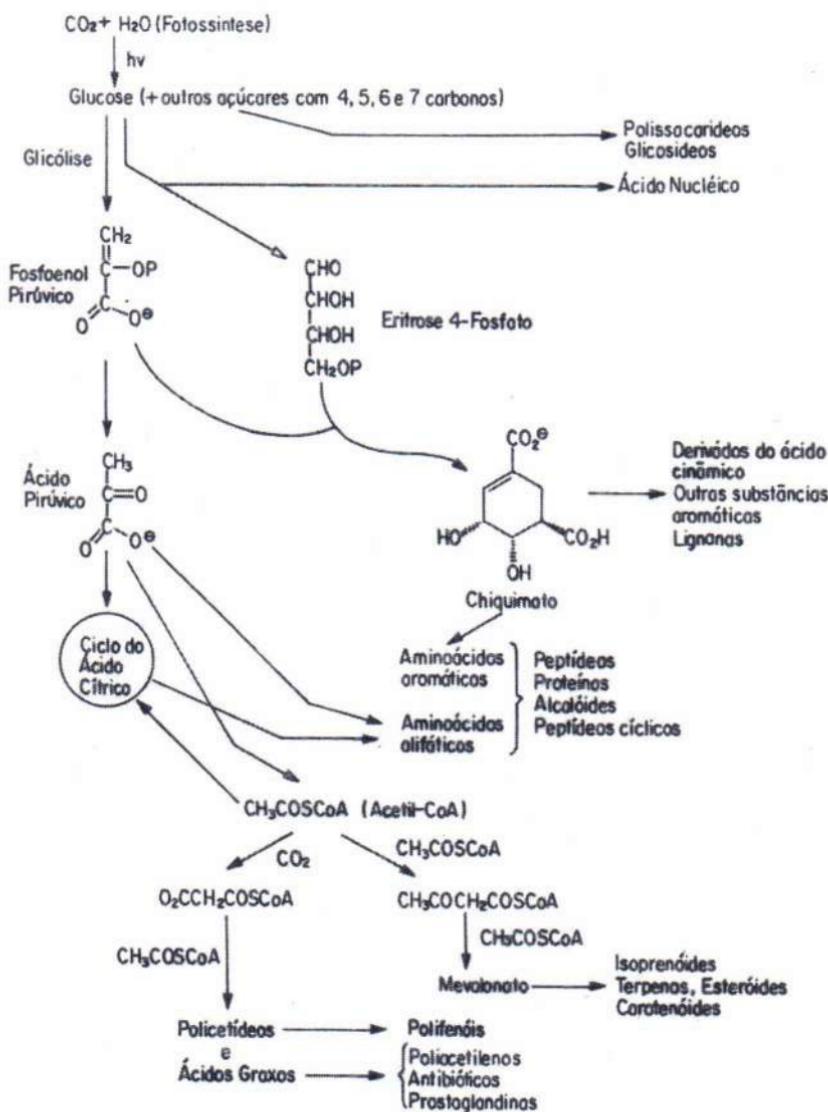


Fig. 1. Rotas biossintéticas envolvendo os metabolismos primário e secundário nas plantas.

Fonte: Mann (1987).

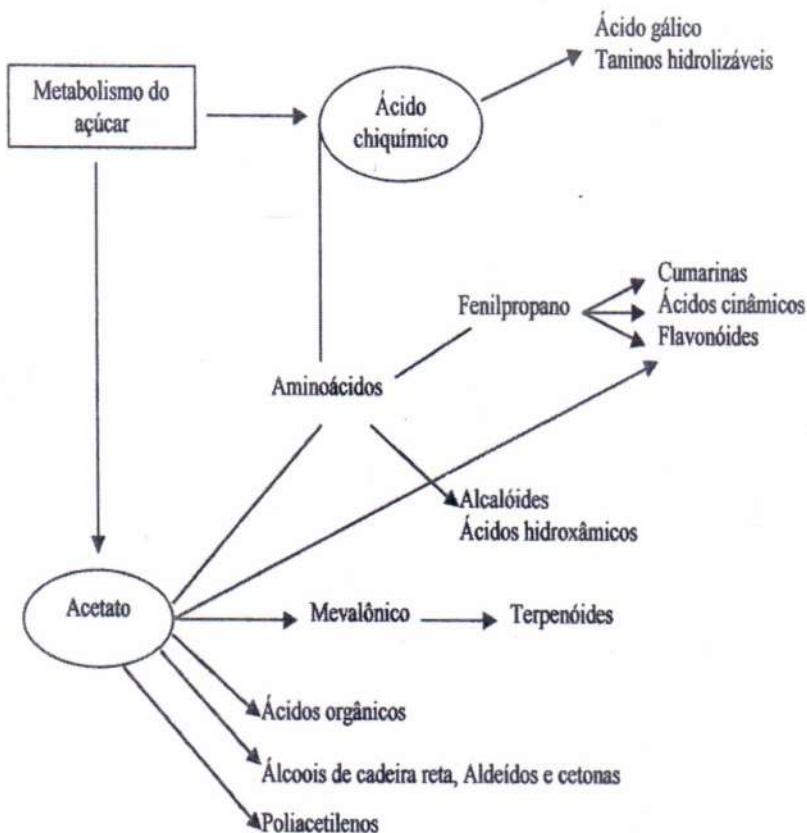


Fig. 2. Origens de algumas classes químicas que contribuem para alelopatia

Fonte: Einhellig (1995).

A rota biossintética do acetato propicia a produção de uma variedade de ácidos orgânicos, alcoóis de cadeira linear, aldeídos e cetonas. Muitos desses são reconhecidos entre os aleloquímicos voláteis liberados durante a decomposição de resíduos orgânicos no solo (Bradow & Connick, 1990). A rota do ácido chiquímico conduz à uma variedade de taninos hidrolizáveis, ácido gálico, aminoácidos aromáticos, fenilalanina e tirosina, dentre outros.

Os terpenóides, aí incluídos os monoterpenos (regular/irregular), sesquiterpenos, diterpenos, esteróides e triterpenos têm sua biossíntese originada através do mevalonato e são a maior classe de substâncias químicas de plantas, apresentando algo em torno de 15 mil a 20 mil estruturas já caracterizadas (Langenheim, 1994). Ocorrem nas plantas como mistura de substâncias tanto dentro de cada classe de terpenóides (mono, sesquiterpenos, etc.) como também entre as diferentes classes. Os compostos C_{10} e C_{15} são freqüentemente referidos como os terpenóides inferiores, quando ocorrem juntos, eles compõem os chamados de óleos essenciais (Fig. 3). Entretanto, todas as substâncias contendo 20 carbonos ou mais são os chamados terpenóides superiores. A combinação dos terpenóides não-voláteis (C_{20} ou C_{30}) com os voláteis (C_{10} e/ou C_{15}) é chamada de óleo-resina (Langenheim, 1990).

Os flavonóides compreendem um grande grupo de metabólitos secundários, os quais são formados por subunidades derivadas do acetato e do chiquimato. Ocorrem quase que exclusivamente (normalmente como glicosídeos) em plantas superiores e são responsáveis pelo aroma de alimentos e bebidas de origem de plantas e pela cor das flores.

As quinonas isoprenóides: ubiquinona, plastoquinonas, tocoferol e menaquinonas, compreendem o maior grupo de metabólitos os quais derivam do chiquimato e mevalonato, porém

não são, estritamente falando, metabólitos secundários, uma vez que são constantemente encontrados e têm papel biológico essencial em várias estâncias do desenvolvimento e manutenção da vida dos organismos.

Fatores que Afetam a Biossíntese de Aleloquímicos

Este é um aspecto extremamente importante em alelopatia, porém poucas pesquisas têm abordado este ponto, até porque alelopatia é uma ciência relativamente nova. Apesar desses aspectos, sabe-se que muitas reações estão envolvidas no metabolismo dos carboidratos, dentro da rota do ácido chiquímico e subsequente formação de produtos do metabolismo secundário da planta (Fig. 4). Embora muitas enzimas estejam envolvidas na conversão bioquímica desses substratos à produtos, fenilalanina-amônia-liase (PAL) é uma enzima importante conectando as vias do acetato e chiquimato pela transformação da fenilalanina a *trans*-cinamato. A atividade da PAL aumenta dramaticamente em resposta a estímulos, tais como luz, injúrias, invasão por microorganismo, ação de algumas substâncias químicas e outros (Camm & Towers, 1973). O aumento da atividade enzimática pode, em termos, levar a um aumento da produção de produtos fenólicos. A atividade da PAL, a qual está relacionada à produção de várias substâncias fenólicas, sofre controle se um sistema de respostas a certos estímulos (Camm & Towers, 1973).

Ecologicamente, um conjunto de fatores afetam direta ou indiretamente a produção de substâncias químicas com atividade alelopática pelas plantas. Em seguida são apresentados e discutidos alguns desses fatores.

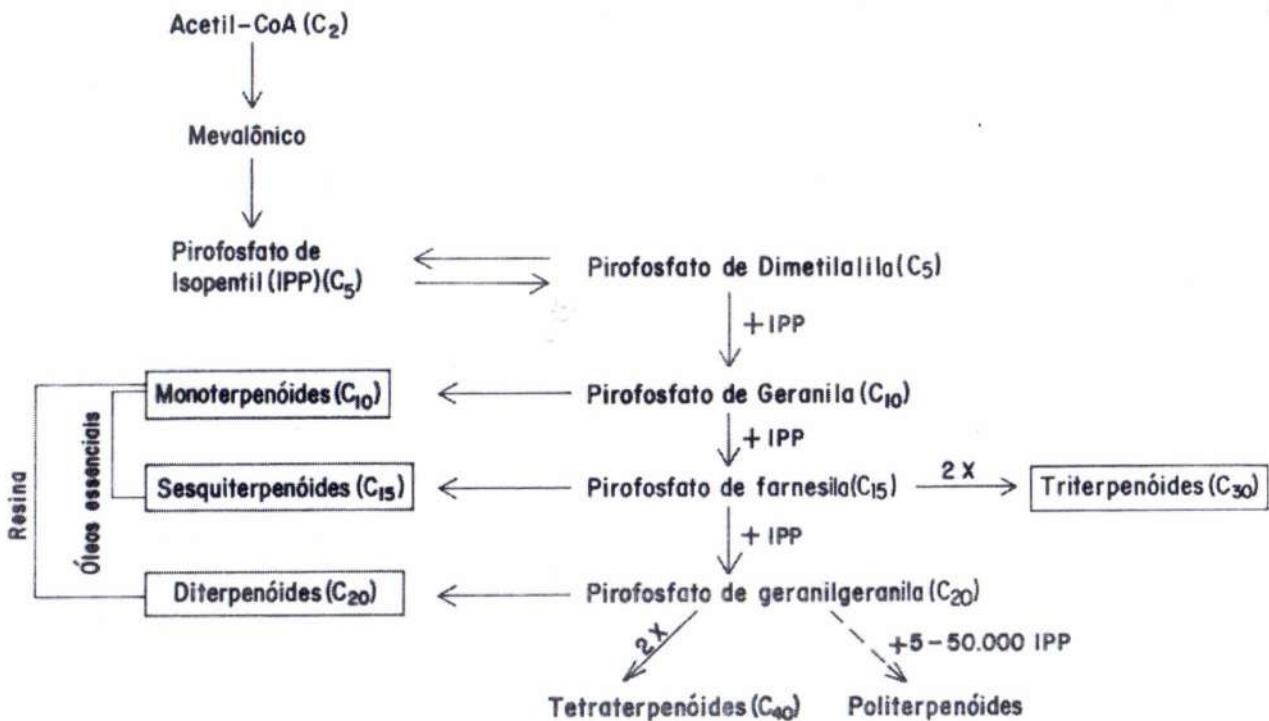


Fig. 3. Biossíntese de terpenóides.

Fonte: Langenhein (1994).

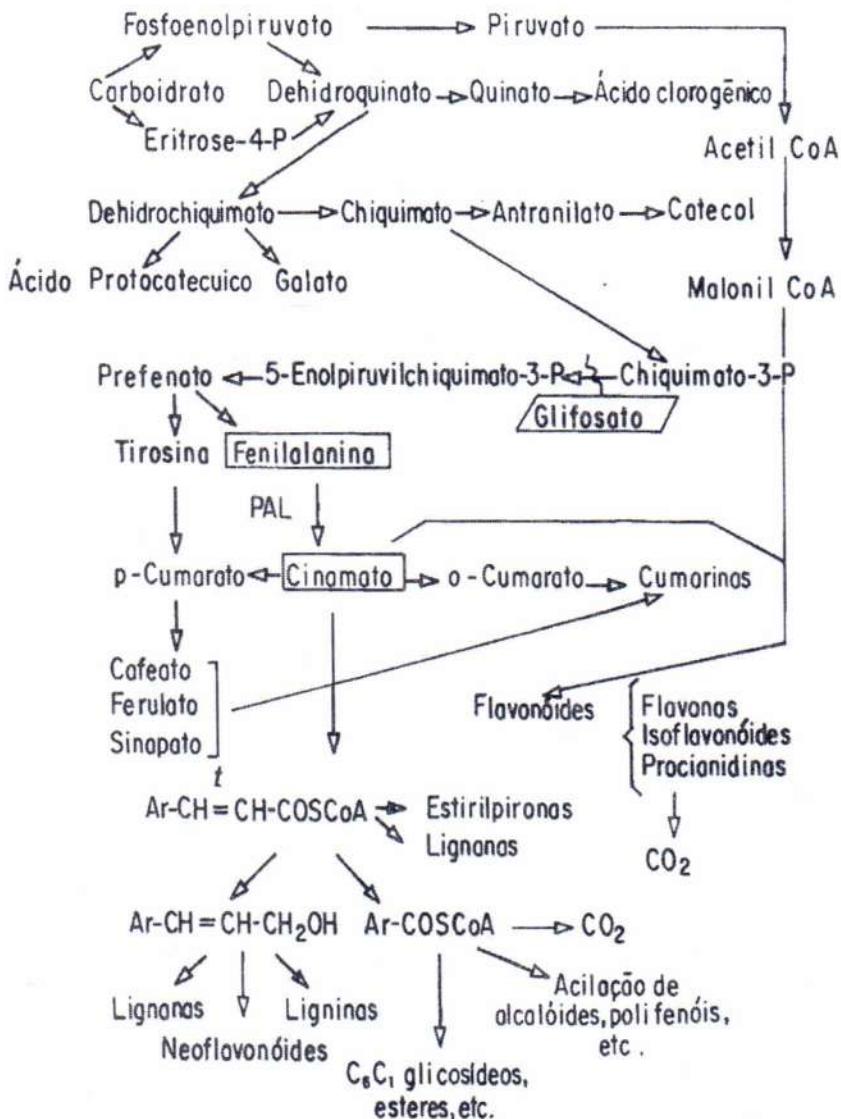


Fig. 4. Rota metabólica envolvendo a participação da PAL.

Fonte: Hoagland (1996).

Efeitos da radiação

a) Qualidade da luz

Radiação ionizante. A radiação ionizante aumenta marcadamente a quantidade de vários inibidores fenólicos em plantas como o tabaco e o girassol. Fomenko (1968) observou que a exposição de plantas de girassol a 20.000R de radiação ionizante produziu aumentos expressivos na concentração do ácido caféico e quercetina. Koeppe et al. (1970a) encontraram aumentos substanciais na concentração de escopolina devido à irradiação nas raízes, colmos e folhas, e as quantidades foram dependentes da dose.

Radiação ultravioleta. Muitos trabalhos têm investigado os efeitos do tratamento com luz ultravioleta (UV) sobre o conteúdo de fenóis em plantas, mostrando que a suplementação, em casa de vegetação, com luz UV, aumenta o conteúdo de ácidos clorogênicos em plantas de tabaco, de 0,41% para 2,52%. Lott (1960), citado por Rice (1984), trabalhando com a mesma variedade de tabaco, encontrou que o máximo aumento na concentração do ácido clorogênico, obtido pela suplementação da radiação natural com luz ultravioleta, foi de 79%.

Koeppe et al. (1969) investigaram os efeitos de diferentes níveis de suplementação com radiação ultravioleta, sobre a concentração dos ácidos clorogênicos e escopolina em planta de tabaco e de girassol. Todos os níveis de luz UV aumentaram a concentração da escopolina nas folhas velhas, folhas jovens e colmo do tabaco, porém apenas sob baixas doses de UV aumentou a concentração desses compostos nas raízes. Todas as doses aumentaram as concentrações totais de ácido clorogênico nas folhas jovens e colmo do tabaco, e as baixas doses aumentaram a concentração nas folhas jovens e raízes.

Luz infravermelha e infravermelha distante. Jaffe & Isenberg (1969) demonstraram que a concentração de várias substâncias fenólicas aumentaram a uma taxa mais rápida, na batata irradiada com luz infravermelha, do que irradiada com uma equivalente dose de luz infravermelha distante. Os únicos fenóis identificados foram ao ácidos ferúlico e *p*-cumárico.

Em estudo sobre os efeitos do fotoperíodo na concentração de alcalóides e compostos fenólicos em plantas de tabaco, Tso et al. (1970) expuseram algumas plantas em cada fotoperíodo de cinco minutos de luz infravermelha, no final de cada dia (período de luz) e outras para cinco minutos de luz infravermelha distante. Dentro de cada período, as plantas que receberam diariamente luz vermelha tinham significativamente concentrações mais altas de alcalóides totais do que aquelas que receberam vermelho-distante. Entretanto, as plantas que receberam vermelho-distante nos últimos dias tinham concentrações mais altas de fenóis solúveis, particularmente de ácido clorogênico.

b) Intensidade de luz visível

Zucker (1963) encontrou que a luz visível estimula a síntese do ácido clorogênico em batata. Uma breve exposição à luz de baixa intensidade dobrou a taxa de síntese de ácido clorogênico em relação àquelas que permaneceram no escuro. Kato-Noguchi (1999) analisou, comparativamente, a produção de aleloquímicos em milho, em duas condições de luz: ausência e presença. A presença do DIBOA em plântulas de milho crescidas à luz e no exsudado radicular foram 43 e 0,38 μ mol/kg de peso fresco, respectivamente, enquanto para plântulas crescidas no escuro, as concentrações foram de 19 e 0,17 μ mol/kg de peso fresco, respectivamente. A concentração do DIBOA nas plântulas crescidas no escuro aumentaram rapidamente sobre a irradiação da luz visível. Esses resultados indicam que a luz visível aumenta a atividade alelopática do milho germinado devido ao aumento no nível do DIBOA.

Jaffe & Isenberg (1969) constataram que luz branca, a uma intensidade de 244 $\mu\text{W}/\text{cm}^2/\text{seg}$ não estimulou tão rapidamente ou eficientemente a formação de lignana em batata como a luz infravermelha, a intensidade de 73 $\mu\text{W}/\text{cm}^2/\text{seg}$. Porém, eles não testaram outras intensidades de luz branca, logo é possível que a intensidade mais baixa de luz branca poderia ser mais efetiva do que a intensidade usada. A relação para esta questão está sendo discutida, levando em consideração que os derivados do ácido cinâmico são precursores da lignana.

c) Comprimento do dia

Burbott & Loomir (1967) mostraram que *Mentha piperita* cresce melhor e produz consideravelmente maiores concentrações de monoterpenos sob dias longos. Em dias de 8 horas, a temperatura afeta a composição de terpenos produzidos; noites quentes produzem terpenos oxidados, tais como pulegona e mentafuran, enquanto noites frias favorecem a produção de substâncias mais reduzidas como a mentona. Em dias longos, a temperatura não afeta a composição, com predominância para a mentona, qualquer que seja a temperatura.

Ao que tudo indica, dias longos aumentam a concentração de ácidos fenólicos e terpenos em plantas que requerem dias longos para florarem (Taylor, 1965; Burbott & Loomir, 1967). *Xanthium pennsylvanicum* é estritamente uma planta de dia curto devido florescer em período longo de escuridão. Todavia, maiores concentrações de ácidos clorogênico, isoclorogênico, flavonóides agliconas e quercetina glicosídeos são produzidas nas folhas dessa planta sobre dias mais longos (Taylor, 1965).

Deficiência mineral

Estudando os níveis de escopolina em folhas de tabaco, Watanabe et al. (1961) encontraram aumentos nos níveis de escopolina em plantas crescidas em solução com um mínimo de boro. Posteriormente, Dear & Aronoff (1965) encontraram um pronunciado acréscimo nos ácidos clorogênico e caféico nas folhas de girassol sob deficiência de boro. Eles também observaram que a taxa desses ácidos aumentou dez vezes nas folhas e quatro vezes nos pontos de crescimentos em plantas com níveis mínimos de boro.

Analizando o comportamento do ácido clorogênico e de escopolina, Loche & Chouteau (1963), citados por Rice (1984), observaram comportamento inverso desses dois compostos frente à deficiência de cálcio em plantas de tabaco. Enquanto a concentração da escopolina aumentou, a do ácido clorogênico decresceu, nas folhas. Resultados semelhantes foram observados para a deficiência de magnésio para os mesmos compostos. Analisando os efeitos da deficiência de magnésio em folhas de tabaco, Armstrong et al. (1971) encontraram resultados exatamente iguais. Porém a concentração de escopolina não foi alterada em colmos da planta com deficiência de magnésio, e decresceu nas raízes de plantas com deficiência. Para o ácido clorogênico, os resultados foram os mesmos para folhas, raízes e colmos.

Os dados disponíveis na literatura apontam para uma relação inversa entre as concentrações de ácidos clorogênico e escopolina e a deficiência de nitrogênio em plantas de tabaco (Tso et al. 1967). Armstrong et al. (1970) encontraram grandes acréscimos na concentração de ácido clorogênico e escopolina nas raízes, colmo e folhas em plantas de tabaco com deficiência de nitrogênio.

Lehman & Rice (1972) verificaram aumentos na concentração do ácido clorogênico em folhas velhas, colmos e raízes de plantas de girassol com deficiência de nitrogênio. Entretanto foi observado um ligeiro decréscimo na concentração de escopolina nas folhas velhas e colmos das plantas de girassol deficientes em nitrogênio. Neste mesmo sentido, Del Moral (1972) reportou concentração total mais elevada de ácidos clorogênico e isoclorogênico em raízes e folhas de plantas de girassol, sob deficiência de nitrogênio.

Loche & Chouteau (1963), citados por Rice (1984), reportaram aumentos na concentração de escopolina e decréscimos no ácido clorogênico em folhas de tabaco com deficiência de fósforo. Trabalhando com extratos de girassol crescidos sob condições de deficiência de fósforo, Koeppe et al. (1976) observaram concentrações maiores dos isômeros do ácido clorogênico.

Rice (1984) reportou decréscimos na concentração de ácido clorogênico em folhas de tabaco deficientes em potássio. Os resultados de Armstrong et al. (1971) também apontaram nessa mesma direção para o ácido clorogênico em raízes, colmos e folhas de tabaco, mantidos em solução mínima de potássio por três e cinco semanas. Entretanto, a concentração de escopolina quase dobrou nas folhas de tabaco com deficiência de potássio e aumentou ligeiramente nas raízes e colmos.

Lehman & Rice (1972) relatam que a concentração total do ácido clorogênico foi substancialmente aumentada em folhas velhas, folhas jovens, colmos e raízes de plantas de girassol cultivadas em solução com mínimo de enxofre, por cinco semanas. A concentração de escopolina foi ligeiramente aumentada, também, nas folhas velhas e raízes das plantas com deficiência de enxofre, porém decresceu ligeiramente no colmo.

Os dados sumariados neste tópico deixam claro que a tendência geral é de aumentos nas concentrações dos aleloquímicos em função da deficiência de nutrientes importantes para a produção geral da agricultura - aí incluídos a produção de grãos, bem como hortaliças e, claro, as pastagens - como é o caso do nitrogênio e do fósforo. Parece que é inviável, pelo menos em nível dos atuais conhecimentos, a utilização de estratégias de manejo, utilizando-se fertilizantes, que possa propiciar a maximização da produção agrícola e ao mesmo tempo propiciar os benefícios da capacidade que as plantas têm de produzir compostos alelopáticos.

Condições ambientais

Del Moral (1972), usando NaCl para impor estresse hídrico em plantas de girassol, observou que após 31 dias de tratamento, o estresse resultou em substancial aumento na concentração dos ácidos clorogênico e isoclorogênico nas raízes, colmos e folhas mais velhas. Esses autores também testaram a combinação de diferentes fatores de estresse e observaram que a combinação do estresse de água e a exposição à suplementação de luz UV, aumentou a concentração dos ácidos clorogênico e isoclorogênico mais do que os fatores isolados, com níveis de nitrogênio normal. Com deficiência de nitrogênio, entretanto, os efeitos estimulatórios da seca mais luz UV foram menores do que apenas com seca. Os aumentos na concentração dos ácidos na planta inteira, resultou da combinação do estresse da seca e da deficiência do nitrogênio.

Martin (1957), citado por Rice (1984), encontrou cerca de sete vezes e meia mais escopoletina exsudada das raízes de plantas de carvalho em 72 horas, a temperatura de 30 °C, do que em 135 horas a 19 °C. Koepp et al. (1970b) mantiveram plantas

de tabaco à temperatura de 32,8°C e 9 °C, durante período de luz de 16 horas, e todas as plantas foram submetidas a um período escuro à temperatura de 15 °C e 16 °C cada dia. O resfriamento aumentou a concentração dos ácidos clorogênicos totais, marcadamente nas folhas velhas, jovens e colmos, porém decresceu a concentração nas raízes. O resfriamento também aumentou a concentração de escopolina ligeiramente nas folhas velhas e decresceu a concentração, substancialmente, nas folhas jovens e raízes.

A época do ano, ou estação do ano, por gerar condições ambientais diferentes, são, também, geradores de efeitos na atividade alelopática das plantas superiores. A exemplo disso, Dolling et al. (1994), analizando as variações na atividade alelopática da planta invasora *Pteridium aquilinum*, observaram que os efeitos alelopáticos inibitórios mais intensos ocorreram nos meses de maio, junho e setembro. O pico do efeito verificado nos meses de maio e junho coincidiram com o início da estação de crescimento, quando *P. aquilinum* ainda se encontrava na fase imatura.

Agentes alelopáticos

Os agentes alelopáticos representam fator de estresse para as plantas afetadas. Assim, é de grande importância determinar que efeitos esses fatores têm sobre a capacidade que as plantas têm em desencadearem seus mecanismos de defesa via atividade alelopática. Einhellig et al. (1970) trataram as plantas de tabaco e de girassol com soluções de 10^{-4} e 5×10^{-4} M de escopoletina pela imersão das raízes nas soluções. As plantas foram cortadas onze dias após o início dos tratamentos, e o topo e raízes foram analisados separadamente para concentração de escopolina e ácido clorogênico. O tratamento com 10^{-4} M causou significativo

aumento na concentração dessas substâncias nas raízes e nos brotos do tabaco e o tratamento com solução a 5×10^{-4} M proporcionou dramático aumento na concentração desses mesmos inibidores. Não ocorreu mudança significativa na concentração dos ácido clorogênico. Os resultados foram similar no girassol para todos os inibidores.

Idade dos órgãos da planta

Koepp et al. (1969) observaram que a concentração de escopolina e ácido clorogênico nas folhas de plantas de tabaco variou com a idade das folhas. Posteriormente, Koepp et al. (1970c) estudando plantas de girassol, observaram que a concentração total de ácidos clorogênicos cresceu com o aumento da idade das folhas até o sexto nó, após o que declinou. Entretanto, a concentração total do ácido isoclorogênico decresceu com o aumento da idade do ápice. A concentração total de ambos os ácidos clorogênico e isoclorogênico, no colmo, decresceu com o aumento da idade do ápice para o nó cinco ou seis, após o que a concentração começou a aumentar novamente, vagarosamente com a idade.

Koepp et al. (1970b) descobriram que a concentração de escopolina e do ácido clorogênico decrescem com a idade das folhas das plantas de tabaco devido ao aumento no tamanho, com a idade. Woodhead (1981) mensurou a concentração do ácido fenólico nas folhas do mesmo nó em dez cultivares de sorgo (*Sorghum bicolor*) desde o estádio de plântulas até à formação da panícula, em condições de campo. Observou que a concentração em todas as cultivares decresceu com a idade, sendo, particularmente os decréscimos maiores, após 28 dias de idade.

Análise dos extratos aquosos preparados a partir da parte aérea da gramínea *Brachiaria brizantha* cv. Marandu, colhida em duas fases distintas de desenvolvimento: vegetativa – quando as plantas contavam com três meses de idade; e reprodutiva – quando as plantas estavam na fase inicial de floração, indicaram maiores efeitos alelopáticos inibitórios da germinação, para o extrato preparado a partir de material colhido na fase vegetativa (Tabela 1). Para algumas espécies receptoras, o extrato aquoso preparado com material colhido durante a fase reprodutiva não efetivou inibições potencialmente alelopáticas. Esse resultado demonstra a possibilidade da interferência na atividade potencialmente alelopática do capim-marandu através do manejo das plantas, evitando-se, por exemplo, através da utilização da pastagem pelos animais, que a planta entre em fase de floração.

Genético

Os fatores genéticos podem desempenhar importante papel na determinação da quantidade de inibidores produzidos por uma determinada planta, e a sensibilidade da planta aos fatores de estresse a que são submetidas. Putnam & Duke (1974) estudaram 526 acessos de pepinos e encontraram que alguns foram fortemente alelopáticos para duas plantas invasoras. Mais recentemente, Fay & Duke (1977) observaram que alguns acessos de aveia foram alelopáticos para algumas plantas invasoras, enquanto para outras não.

Os efeitos alelopáticos do sorgo são causados primariamente por certas substâncias fenólicas (Burgos-Leon et al., 1980). Woodhead (1981) relatou que a concentração do ácido fenólico nas folhas de um mesmo nó diferem consideravelmente entre dez cultivares de *S. bicolor*, crescidos em condições similares.

Alelopácia
Princípios Básicos e Aspectos Gerais

Tabela 1. Efeitos de extratos aquosos da parte aérea do capim-marandu, colhida em diferentes fases de desenvolvimento, na germinação (%) de sementes de diferentes espécies de plantas.

Espécie receptora	Testemunha	Fase de desenvolvimento das plantas	
		Vegetativa	Reprodutiva
<i>S. guianensis</i> Mineirão	78,33a	64,00b	77,33a
<i>S. guianensis</i> Bandeirante	70,00a	59,33b	69,00a
<i>Pueraria phaseoloides</i>	90,00a	78,67b	87,00a
<i>Urena lobata</i>	88,00a	66,00c	72,00b
<i>Mimosa pudica</i>	82,00a	17,33c	52,00b
<i>Stachytarpheta cayennensis</i>	67,33a	24,00c	40,67b
<i>Cassia occidentalis</i>	88,67a	50,00c	69,67b
<i>Cassia tora</i>	92,00a	63,33b	91,00a

Médias seguidas de letras iguais, na linha, não diferem pelo teste de Tukey (5%).

Fonte: Souza Filho & Alves (2000).

Existem grandes diferenças na concentração de muitos terpenóides em *Juniperus scopulorum*, devido às variações no genótipo (Adams & Hagerman, 1977). Tais diferenças poderiam causar pronunciadas mudanças no potencial alelopático desta espécie. Esse aspecto foi mensurado por Burgos et al. (1999), que analisaram a concentração de DIBOA [2,4-dihydroxy-1,4-(2H)-benzoxazine-3-one] e BOA [2-(3H)-benzoxazolinone], descritos como os mais importantes aleloquímicos produzidos por *Secale cereale* (centeio), em oito cultivares, coletadas nas idades de 30, 45, 60 e 75 dias após o plantio. Foi observado que a produção total de DIBOA e BOA variou de 137 a 1.469 µg/g de tecido seco entre as oitos cultivares. Bonel e Pastas foram as cultivares com os mais altos e baixos níveis, respectivamente, de ácido hidroxâmico. A máxima concentração total do ácido hidroxâmico na cultivar Bates foi obtido aos 60 dias após o plantio.

Patógenos e predadores

Consideráveis evidências têm sido apresentadas mostrando que a infecção por muitos patógenos causam marcados aumentos na concentração de fenóis e outros tipos de substâncias químicas na planta. Woodhead (1981) mostrou que várias cultivares de sorgo infectadas com *Sclerospora sorghi* ou *Puccinia purpurea* aumentaram a concentração de fenóis em condições de campo.

Em plantas de sorgo, as quais são hospedeiras de *Atherigona soccata* ou *Chilo partellus*, também tem sido observado grande aumento na concentração de fenóis (Woodhead, 1981). Existem boas evidências de que tais acréscimos em alguns desses produtos secundários da planta aumentam a resistência de pelo menos algumas plantas ao patógeno ou predador, porém ninguém tem investigado a possibilidade de que tais acréscimos no aleloquímico pode aumentar o efeito alelopático da planta infectada.

Distribuição dos Agentes Alelopáticos nas Plantas

Aparentemente, todas as partes das plantas podem conter compostos secundários com atividades alelopáticas. Em diferentes bioensaios, eles já foram encontrados nas folhas, nos caules, rizomas, raízes, frutos, inflorescências, cascas de diferentes partes das plantas e nas sementes de várias espécies de plantas. A distribuição dessas substâncias na planta não é uniforme, tanto no aspecto qualitativo como quantitativo, no espaço e no tempo (Harbone, 1972). Normalmente, as quantidades dos aleloquímicos são maiores nos tecidos da epiderme, quando esses exercem a função de defesa (McKey, 1974). Em estudos com as gramíneas forrageiras *Brachiaria humidicola*, *Brachiaria decumbens* e *Brachiaria brizantha*, Souza Filho et al. (1997) observaram que as principais fontes de substâncias alelopáticas, solúveis em água, nestas espécies foram, em ordem decrescente, parte aérea, raízes e sementes (Tabela 2).

Tabela 2. Variações na atividade potencialmente alelopática de espécies de gramíneas forrageiras, em função da fonte dos extratos.

Bioensaios	Parte das plantas doadoras		
	Sementes	Parte aérea	Raízes
Germinação	8,7	18,7	7,8
Alongamento da raiz	18,8	30,6	27,5
Média	13,7	24,6	17,7

Fonte: Souza Filho et al. (1997).

Entretanto, não há um padrão fixo de distribuição das substâncias alelopáticas nas plantas. Rao (1990) mostra que os flavonóides estão usualmente presentes em maiores quantidades nas raízes do que no colmo. Segundo ainda esse autor, os isoflavonóides podem ser encontrados em concentrações que vão desde 1nmol até 7,5 nmol/g de peso fresco em raízes de diferentes plantas. O *Sorghum bicolor* contém substâncias fenólicas em todos os estágios de crescimento das plantas, com níveis mais altos nas folhas e glumes comparados ao colmo e cariopse (Waniska et al., 1988). Análise realizada em quatro genótipos de sorgo, fenóis como os ácidos cumárico e ferúlico, foram encontrados em maiores concentrações no colmo do que no limbo ou bainha das folhas (Chermey et al. 1991). Estudos desenvolvidos com diferentes híbridos de *Sorghum bicolor* mostraram que a concentração total de fenóis, em diferentes partes das plantas, variou entre os híbridos, dentro dos híbridos e entre as estações de crescimento (Bem-Hammounda et al. 1995).

A mimosina é um aminoácido não protéico que tem sido apresentado como um potente agente alelopático (Kuo et al. 1982; Tawata & Hongo, 1987). Analisando os efeitos de extratos aquosos, preparados a partir de sementes, parte aérea (folhas + colmos) e de raízes de *Leucaena leucocephala* (leucena), sobre a germinação de sementes e o alongamento das radículas de três espécies de gramíneas forrageiras (*B. humidicola*, *B. decumbens* e *B. brizantha*), Souza Filho et al. (1999) observaram que o extrato aquoso de sementes foi o que efetivou as reduções de maior magnitude nos parâmetros analisados, independentemente das espécies receptoras. O extrato da parte aérea exibiu efeitos inibidores da germinação das sementes e do alongamento da radícula, superiores aos de raízes (Tabela 3). Esses resultados indicam que as sementes da leucena se constituem na principal fonte de substâncias alelopáticas, solúveis em água, responsáveis pelos efeitos alelopáticos dessa leguminosa forrageira. Friedman & Waller (1983) mostram que as sementes contêm altas concentrações de aminoácidos não-protéicos. Desta maneira, quando os efeitos alelopáticos estiverem relacionados com compostos dessa natureza, muito provavelmente a principal fonte da substância estará nas sementes.

Heisey (1990/1996) analisou a distribuição de fitotoxinas em plantas de *Ailanthus altissima*, uma espécie arbórea originária da China. Os resultados indicaram que a casca, especialmente das raízes, produziram os extratos com maior toxicidade. Folíolos, ráquis e brotos de plântulas exibiram toxicidade intermediária. A madeira de todas as localizações, cascas do tronco e inflorescência jovens tinham baixa atividade. As raízes das plântulas produziram efeitos estimulatórios. Esses resultados mostram que os tecidos de *A. altissima*, principalmente sobre ou próximo do exterior (casca e folhas), tem maior atividade aleloquímica do que os tecidos internos.

Tabela 3. Variações na atividade potencialmente alelopáticas de *Leucaena leucocephala* em função da fonte do extrato. Dados expressos como proporção em relação aos valores do controle.

Bioensaio	Espécie receptora	Parte da planta doadora		
		Sementes	Parte áerea	Raízes
Germinação	<i>B. humidicola</i>	0,425	0,755	1,00
	<i>B. decumbens</i>	0,430	0,654	1,00
	<i>B. brizantha</i>	0,588	0,584	0,827
Alongamento	<i>B. humidicola</i>	0,515	0,368	0,635
Radícula	<i>B. decumbens</i>	0,142	0,575	0,861
	<i>B. brizantha</i>	0,337	0,905	0,974

Fonte: Souza Filho et al. (1999).

Estudos de mesma natureza desenvolvidos por Chauhan et al. (1989), envolvendo os extratos aquosos de folhas, colmos e cascas de cerca de cem espécies de angiospermas, giminospármicas e pteridófitas, mostraram que os extratos aquosos de muitas das espécies testadas inibiram tanto a germinação das sementes como o crescimento das plântulas da espécie receptora (*Cucuta reflexa*). A máxima inibição foi obtida com os extratos de *Azadirachta indica*. O exame dos efeitos promovidos pelas diferentes fontes de extratos, indicou as folhas como principal fonte de substâncias inibidoras, sendo seguido pelas cascas e, em menor grau, pelos colmos.

Kholdebarin & Oertli (1992) desenvolveram estudos com o objetivo de identificar a principal fonte de substâncias alelopáticas presentes em plantas de *Camellia sinensis* L. e de várias espécies de carvalho (*Quercus borealis*, *Q. petraea* e *Q. robur*). Os efeitos foram avaliados sobre o processo de nitrificação. Os resultados mostraram que as folhas e as sementes inibiram a produção de NO_3^- em 23% e 52%, respectivamente, indicando que entre os tecidos testados, o cotilédone das sementes continha mais substâncias alelopáticas, as quais interferem com a nitrificação.

A distribuição de um determinado aleloquímico não parece ser uniforme dentro de uma determinada parte da planta. Corcuera et al. (1992) estudaram a distribuição dos ácidos hidroxâmicos e da gramina em folhas de trigo e cevada, e observaram que em cevada, gramina foi encontrado preferencialmente nas células do mesófilo e na epiderme, e estava ausente nos feixes vasculares. Já os ácidos hidroxâmicos estavam presentes nos feixes vasculares e nas células do mesófilo das folhas de trigo. O ácido hidroxâmico não foi encontrado na epiderme ou nos exsudados do xilema.

As evidências apontam, também, que os produtos secundários não são sintetizados ou acumulados nas células o tempo todo durante a vida das plantas (Scott, 1974). A exemplo disso, as sementes freqüentemente contêm altas concentrações de tais compostos, os quais desaparecem relativamente rápido após a germinação e o desenvolvimento das plântulas (Janzen, 1971).

A concentração dos produtos secundários em muitas, se não em todas as plantas, pode variar diurnamente e, em alguns casos, mudanças expressivas tem sido mostradas, como ocorrendo em espaço de tempo de até uma hora (Seigler & Price, 1976), o que sugere que os metabólitos secundários são modificados e sua acumulação está sob controle genético.

Os ácidos hidroxâmicos estão presentes em todos os órgãos das plantas, sendo encontrado nas folhas, colmos e raízes de plantas de cereais, não estando presente, entretanto, nos grãos. O padrão de acumulação na parte aérea e raízes varia entre as espécies e também entre cultivares. Dentro da parte aérea das plantas de trigo e milho, os ácidos hidroxâmicos estão presentes no mesáfilo como também nos feixes vasculares (Niemeyer & Perez, 1995).

A localização de um aleloquímico nas plantas, aparentemente está relacionado a dois aspectos: facilidade de liberação para o meio ambiente e função que desempenham na planta; o que pode tornar seus efeitos mais imediato e de maior magnitude. Aparentemente, quando os aleloquímicos estão envolvidos com os processos de defesa contra herbívoros e patógenos, eles provavelmente estão nos tecidos mais externos da planta, constituindo uma barreira contra a invasão desses inimigos. Entretanto, quando os aleloquímicos estão relacionados com os processos de competição por fatores essenciais como água, nutriente, luz e espaço físico, os aleloquímicos estariam localizados preferencialmente em tecidos mais internos, sendo então liberados para o meio ambiente quando a sobrevivência das plantas estivesse ameaçada.

Referências Bibliográficas

- ADAMS, R.P.; HAGERMAN, A. Diurnal variation in the volatile terpenoids of *Juniperus scopulorum* (Cupressaceae). **American Journal of Botany**, v.64, p.278-285, 1977.
- ARMSTRONG, G.E.; ROHRBAUGH, L.M.; RICE, E.L.; WENDER, S.H. The effects of nitrogen deficiency on the concentration of caffeoylquinic acids and scopolin in tobacco. **Phytochemistry**, v.9, p.945-948, 1970.
- ARMSTRONG, G.M.; ROHRBAUGH, L.M.; RICE, E.L.; WENDER, S.H. Preliminary studies on the effect of deficiency in potassium or magnesium on concentration of chlorogenic acid and scopolin in tobacco. **Proceedings Oklahoma Academic Science**, v.51, p.41-43, 1971.
- BARZ, W.; HORZE, W. Metabolism of flavonoids. In: HARBONE, J.B. (Ed.). **The flavonoids**. London: Chapman & Hall, 1975. p.916-969.
- BEM-HAMMOUDA, M.; KREMER, R.J.; MINOR, H.C.; SARWAR, M. A chemical basis for differential allelopathic potential of sorghum hybrids on wheat. **Journal of Chemical Ecology**, v.21, n.6, p.775-786, 1995.
- BRADOW, J.M.; CONNICK, W.J. Volatile seed germination inhibition from plant residues. **Journal of Chemical Ecology**, v.16, n.3, p.645-666, 1990.
- BURBOTT, A.J.; LOOMIR, W.D. Effects of light and temperature on the monoterpenes of peppermint. **Plant Physiology**, v.42, p.20-28, 1967.
- BURGOS-LEON, W.; GAURI, F.; NICOV, R.; CHOPART, J.L.; DOMMERGUES, Y. Etudes et travaux: un cas de fatigue des sols induite par la culture du sorgho. **Agronomy Tropical**, v.35, p.319-334, 1980.

Alelopatis
Princípios Básicos e Aspectos Gerais

- BURGOS, N.R.; TALBERT, R.E.; MATTICE, J.D. Cultivar and age different in the production of allelochemicals by *Secale cereale*. **Weed Science**, v.47, p.481-485, 1999.
- CAMM, E.L.; TOWERS, G.H.N. Phenylalanine ammonia-lyase. **Phytochemistry**, v.12, p.961-973, 1973.
- CHAUHAN, J.S.; SINGH, N.K.; SINGH, S.V. Screening of higher plants for specific herbicidal principle active against doddler, *Cuscuta reflexa* Roxb. **Indian Journal of Experimental Biology**, v.27, p.877-884, 1989.
- CHERNEY, D.J.R.; PATTERSON, A.; CHERNEY, J.H.; AXTELL, J.D. Fiber and soluble phenolic monomer composition of morphological components of sorghum stover. **Journal of Science Food Agriculture**, v.54, p.645-649, 1991.
- CORCUERA, L.J.; ARGANDOÑA, V.H.; ZUÑIGA, G.E. Allelochemicals in wheat and barley: role in plant-insect interactions. In: RIZVI, S.J.H.; RIZVI, V. (Ed.). **Allelopathy**. New York: Chapman & Hall, 1992. p.119-127.
- DEAR, J.; ARONOFF, S. Relative kinetics of chlorogenic and caffeic acids during the onset of boron deficiency in sunflower. **Plant Physiology**, v.40, p.458-459, 1965.
- DEL MORAL, R. On the variability of chlorogenic acid concentration. **Oecologia**, v.9, p.289-300, 1972.
- DOLLING, A.; ZACKRISSON, O.; NILSON, M.C. Seasonal variation in phytotoxicity of bracken (*Pteridium aquilinum* L. Kuhn). **Journal of Chemical Ecology**, v.20, n.12, p.3163-3172, 1994.
- EINHELLIG, F.A. Mechanism of action of allelochemicals in allelopathy. In: DARSHINI, K.M.M.; EINHELLIG, F.A. **Allelopathy: organisms, processes and applications**. Washington: American Chemical Society. 1995. p.97-116. (ACS. Symposium Series, 582).

EINHELLIG, F.A.; RICE, E.L.; RISER, P.G.; WENDER, S.H. Effects of scopoletin on growth, CO₂ exchange rates, and concentration of scopoletin, scopolin, and chlorogenic acids in tobacco, sunflower, and pigweed. **Bulletin of Torrey Botanical Club**, v.97, p.22-33, 1970.

FAY, P.K.; DUKE, W.B. Na assessment of allelopathy potential in *Avena* germplasm. **Weed Science**, v.25, p.224-228, 1977.

FOMENKÓ, B.S. Effect of ionizing radiation on the metabolism of some phenols in the shoots of plants differing in their radiosensitivity. **Biologicheskie Nauki**, v.11, p.45-50, 1968.

FRIEDMAN, J.; WALLER, G.R. Seeds as allelopathic agents. **Journal of Chemical Ecology**, v.9, p.1107-1117, 1983.

HARBONE, J.B. **Phytochemical ecology**. London: Academic Press, 1972. 272p.

HEISEY, R.H. Identification of na allelopathy compound from *Ailanthus altissima* (Simaroubaceae) and characterization of its herbicidal activity. **American Journal of Botany**, v.83, n.2, p.192-200, 1996.

HEISEY, R.M. Allelopathic and herbicidal effects of extracts from trees of heaven (*Ailanthus altissima*). **American Journal of Botany**, v.77, n.5, p.662-670, 1990.

HOAGLAND, R.E. Chemical interactions with bioherbicides to improve efficacy. **Weed Technology**, v.10, n.3, p.651-674, 1996.

JAFFE, M.J.; ISEMBERG, F.M.R. Red light photoenhancement of the synthesis of phenolic compounds and lignin in potato tuber tissue. **Phyton**, v.26, p.51-67, 1969.

JANZEN, D.H. Seed predation by animals. **Annual Review of Ecology System**, v.2, p.465-492, 1971.

KATO-NOGUCHI, H. Effect of light-irradiation on allelopathic potential of germinating maize. **Phytochemistry**, v.52, n.6, p.1023-1027, 1999.

KHOLDEBARIN, B.; OERTLI, J.J. Allelopathic effects of plant seeds on nitrification: effects on ammonium oxidizers. **Soil Biology Biochemical**, v.24, n.1, p.59-64, 1992.

KOEPPE, D.E.; ROHRBAUGH, L.M.; RICE, E.L.; WENDER, S.H. The effect of X-radiation on the concentration of scopolin and caffeoylquinia acids in tobacco. **Radiation Botany**, v.10, p.261-265, 1970a.

KOEPPE, D.E.; ROHRBAUGH, L.M.; RICE, E.L.; WENDER, S.H. The effect of age and chilling temperature on the concentration of scopolin and caffeoylquinic acids in tobacco. **Physiology Plantarum**, v.23, p.258-166, 1970b.

KOEPPE, D.E.; ROHRBAUGH, L.M.; RICE, E.L.; WENDER, S.H. Tissue age and caffeoylquinic acid concentration in sunflower. **Phytochemistry**, v.9, p.297-301, 1970c.

KOEPPE, D.E.; ROHRBAUGH, L.M.; WENDER, S.H. The effect of varying UV intensities on the concentration of scopolin and caffeoylquinia acids in tobacco and sunflower. **Phytochemistry**, v.8, p.889-896, 1969.

KOEPPE, D.E.; SOUTHWICK, L.M.; BITTELL, J.E. The relationship of tissue chlorogenic acid concentration and leaching of phenolics from sunflowers grown under varying phosphate nutrient conditions. **Canadian Journal of Botany**, v.54, p.593-599, 1976.

KUO, Y.L.; CHOU, C.H.; HU, T.W. Allelopathy potential of *Leucaena leucecephala*. **Leucaena Research Report**, v.3, p.65-70, 1982.

LANGENHEIN, J.H. Higher plant terpenoids: a phytocentric overview of their ecological roles. **Journal of Chemical Ecology**, v.20, n.6, p.1223-1282, 1994.

LANGENHEUN, J.H. Plant resins. *American Scientist*, v.78, p.1624, 1990.

LEHMAN, R.H.; RICE, E.L. Effect of deficiencies of nitrogen, potassium and sulfur on chlorogenic and scopolin in sunflower. *American Midland Naturalist*, v.87, p.71-80, 1972.

MANN, J. **Secondary metabolism**. Oxford: Oxford University Press. 1987. 374p.

McKEY, D. Adaptative patterns in alkaloid physiology. *American Naturalist*, v.108, p.305-320, 1974.

NIEMEYER, H.M.; PEREZ, F.J. Potential of hydroxamic acids in the control of cereal pest, diseases and weeds. In: DAKSHINI, K.M.M.; EINHELLIG, F.A. (Ed.). **Allelopathy: organisms, processes and applications**. Washington: American Chemical Society, 1995. p.260-270.

PUTNAM, A.R.; DUKE, W.B. Biological suppression of weeds: evidence for allelopathy in accessions of cucuber. *Science*, v.185, p.370-372, 1974.

PUTNAM, A.R.; DUKE, W.B. Allelopathy in agroecosystems. *Annual Review of Phytopathology*, v.16, p.431-451, 1978.

RAO, A.S. Roots flavonoids. *The Botanical Review*, v.56, n.1, p.1-55, 1990.

RICE, E.L. **Allelopathy**. New York: Academic Press. 1984. 422p.

SCOTT, A.I. Biosynthesis of natural products. *Science*, v.184, p.760-764, 1974.

SEIGLER, D.; PRICE, P.W. Secondary compounds in plants: primary function. *American Naturalist*, v.110, p.101-105, 1976.

SOUZA FILHO, A.P.S.; ALVES, S.; DUTRA, S. Variações na atividade potencialmente alelopática do capim-marandu em função do estádio de desenvolvimento das plantas. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ZOOTECNIA, 37., 2000. Viçosa, MG. *Anais...* Viçosa: SBZ, 2000. CD-ROM.

SOUZA FILHO, A.P.S.; RODRIGUES, T.J.D.; RODRIGUES, L.R.A. Allelopathy interaction among forage grasses and legumes. In: INTERNATIONAL GRASSLAND CONGRESS, 18., 1997. Manitoba, saskatoon. *Proceedings...* Manitoba Saskatoon, 1997. p.61-62.

SOUZA FILHO, A.P.S.; RODRIGUES, T.J.D.; RODRIGUES, L.R.A.; REIS, R.A. Effects of aqueous extracts of *Leucaena* on germination and radicle elongation of three forage grasses. In: MACIAS, F.A.; GALINDO, J.C.G.; MOLINILLO, J.M.G.; CUTLIE, H.G. **Recent advances in allelopathy: a science for the future.** Cadiz: International Allelopathy Society, 1999. v.1, Cap.37, p.393-396.

TAWATA, S.; HONGO, F. Mimosine allelopathy of *Leucaena leucocephala*. *Leucaena Research Report*, v.6, p.40-41, 1987.

TAYLOR, A.O. Some effects of photoperiod on the biosynthesis of phenylpropane derivatives in *Xanthium*. *Plant Physiology*, v.40, p.273-280, 1965.

TSO, T.C.; KASPERBAVER, M.J.; SOROKIN, T.P. Effect of photoperiod and end-of-day light quality on alkaloids and phenolic compounds of tobacco. *Plant Physiology*, v.45, p.330-333, 1970.

TSO, T.C.; SOROKIN, T.P.; ENGELHAUPT, M.E.; ANDERSON, R.A.; BORTNER, C.E.; CHAPLIN, J.F.; MILES, J.D.; NICHOLS, B.C.; SHAW, L.; STREET, O.E. Nitrogenous and phenolic compounds of nicotine plants. I. Field and greenhouse grown plant. *Tobacco Science*, v.11, p.133-136, 1967.

WANISKA, R.D.; RING, A.S.; DOHERTY, C.A.; POE, J.H.; ROONEY, L.W. Inhibitors in sorghum biomass during growth and processing into fuel. **Biomass**, v.15, p.155-164, 1988.

WARDLE, D.A. Allelopathic in New Zealand pasture grassland ecosystem. **New Zealand Journal of Experimental Agriculture**, v.15, p.243-255, 1987.

WATANABE, R.; McILRATH, W.J.; SKOK, J.; CHORNEY, W.; WENDER, S.H. Accumulation of scopoletin glucoside in boron-deficient tobacco leaves. **Archives Biochemistry and Biophysics**, v.94, p.241-243, 1961.

WOODHEARD, S. Environmental and biotic factors affecting the phenolic content of different cultivars of *Sorghum bicolor*. **Journal of Chemical Ecology**, v.7, p.1035-1047, 1981.

ZUCKER, M. The influence of light on synthesis of protein and chlorogenic acid in potato tuber tissue. **Plant Physiology**, v.38, p.575-580, 1963.

Capítulo 5

Mecanismo de Liberação e Comportamento de Aleloquímicos no Ambiente

Antonio Pedro da Silva Souza Filho, Sérgio Mello Alves

Mecanismos de Liberação

Volatilização

A volatilização é um processo comum nas plantas aromáticas, embora nem todas as plantas aromáticas estejam envolvidas em mecanismo de alelopatia. Dadykin et al. (1970) encontraram acetaldeído, aldeído propiônico, acetona, metanol, etanol e outras substâncias não identificadas na secreção volátil das folhas de beterraba, tomate, batata-doce e raízes de cenoura. O aldeído propiônico teve o maior efeito de redução na atividade do crescimento das espécies testadas.

Petrova (1977), citado por Rice (1984), descobriu que substâncias voláteis, do ápice de plantas da soja, ervilha e feijão (*Phaseolus* sp.) reduziam a absorção do ^{32}P por plantas. A combinação das substâncias voláteis, entretanto, originadas do ápice e das raízes da mesma cultura estimulou a absorção do fósforo.

Menzies & Gilbert (1967) relatam a liberação de substâncias voláteis da alfafa, folhas de cereais, palhas de trigo, folhas de *Thea sinensis* e folhas de tabaco. Segundo ainda esses autores, o vapor de extratos de água destilada de vários resíduos

de plantas têm efeitos sobre o crescimento de fungos e marcadamente aumentam o número de bactérias e a taxa de respiração de microorganismos, no solo.

Muller et al. (1964) mencionam que *Salvia leucophylla*, *S. mellifera* e *S. apiana* produzem inibidores voláteis com capacidade de inibir outras plantas superiores. Em outro estudos, Muller & Muller (1964) identificaram seis terpenos nas folhas da *Salvia*. Posteriormente, Muller (1965) identificou nestas espécies dois terpenos com potencial inibitório: cânfora e cineol.

Hallingan (1975), estudando a espécie *Artemisia californica* identificou cinco terpenos principais e três secundários nas folhas dessa espécie. Cânfora e 1,8- cineol foram as mais tóxicas das substâncias identificadas. Muitos desses terpenos voláteis estavam, também, presentes no solo e no litter, e em áreas adjacentes do estande da *Artemisia*.

Os terpenos voláteis, os quais são adsorvidos ao solo, permanecem em estado ativo e então migram da superfície das partículas do solo para o sítio de inibição dentro das plantas. Sob esse aspecto, Muller & Del Moral (1966) mostram que: 1) os terpenos estão misturados no ar, a uma taxa máxima, durante os períodos de altas temperaturas e são adsorvidos em maiores quantidades, a esse tempo, pelo solo, visto que o período das mais altas temperaturas correspondem ao período de solos mais secos; 2) os terpenos são mantidos no solo até a fase inicial do crescimento seguinte; 3) os terpenos são transportados dentro das células por meio dos fosfolipídios no plasmodesmata.

Os lipídios (terpenóides, glicerídios, fosfolipídios, ácidos graxos) das plantas normalmente mostram pouca solubilidade em água. Desta maneira, o transporte desses compostos na água da chuva, da superfície das plantas para o solo, tem sido considerado pouco provável. Entretanto, a presença

de uma variedade de monoterpenos na planta levanta a questão de como esses compostos poderiam funcionar como alelo-toxinas. Na forma pura, muitos monoterpenos são voláteis à temperatura ambiente, e segundo Muller et al. (1964), tais compostos simplesmente volatilizam da superfície das folhas e flutuam no solo onde são adsorvidos pelas partículas do solo, sementes ou plântulas.

Exsudação radicular

Os exsudados radiculares são substâncias sintetizadas nas plantas e liberadas para o solo pelas raízes vivas das plantas. Esse termo tem sido usado para descrever todas as substâncias orgânicas exsudadas pelas raízes, por qualquer mecanismo. O papel dos exsudados radiculares sobre a interação planta-planta e planta-microorganismo não está ainda entendida em toda a sua extensão. No entanto, existem evidências indicando que os exsudados das plantas podem inibir ou estimular o crescimento de outras plantas e dos microorganismos (Rice, 1974).

O sistema radicular das plantas tem uma superfície extremamente larga e atividade metabólica para realizar funções como absorção de água e nutrientes. Além disso, quantidades substanciais de matéria orgânica são liberadas pelas raízes. Tang (1986) sumariou os dados de vários autores e observou que a taxa de exsudação das raízes de cereais de regiões temperadas varia entre 50 e 150 mg/g de peso seco de raízes/dia. Na verdade, constantemente, as plantas enriquecem o solo com consideráveis proporções de seus produtos fotossintéticos. Os metabólitos secundários, embora representem uma pequena fração do total dos exudados orgânicos, podem exercer grandes impactos sobre os organismos da rizosfera das plantas vizinhas.

Vários têm sido os esforços realizados pela pesquisa para avaliar os exsudados das raízes como fonte de aleloquímicos. No entanto, as informações disponíveis são limitadas, em especial com relação à quantificação do aleloquímico exsudado pelas raízes (Tang, 1986). Além disso, existe a dificuldade de aferir se o agente aleloquímico encontrado no solo é um produto da exsudação radicular, uma vez que há a possibilidade do composto ser oriundo da decomposição de resíduos existentes no solo ou então, por exemplo, da lixiviação de partes vivas da planta. Winter (1961) contribuiu decisivamente para o conhecimento concernente à exsudação e à absorção de aleloquímicos pelas plantas. Ele observou que as plantas de trigo e de feijão crescidas em solução contendo 200 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de hidroquinona absorvem essa substância, sintetizam seus glicosídeos, arbutin, e exsudam o arbutin de volta na solução do solo.

As raízes do sorgo são conhecidas por exsudar material que exibe atividade alelopática. Netzly & Butler (1986), analisando os exsudados das raízes do sorgo, encontraram que os exsudados hidrofilicos incluíam fenóis, proteínas e derivados da 3-deoxiantocianidina, enquanto gotículas hidrofóbicas exsudadas dos pêlos radiculares eram fenóis e lipídios. Rice (1984) identificou os seguintes inibidores, como sendo exsudados das raízes do sorgo: ácidos *p*-cumáricos, *m*-hidroxibenzólico e protocatequico.

Segundo Einhellig (1985), a quantidade e a natureza química dos exsudados diferem em função da espécie e da idade da planta, temperatura, intensidade luminosa, disponibilidade de nutrientes, atividade microbiana da rizosfera e composição do solo em que se encontram as raízes. Einhellig (1986) mostra que a maioria dos aleloquímicos exsudados pelas raízes são compostos fenólicos.

Lixiviação

A lixiviação é entendida como a remoção de substâncias químicas de plantas vivas ou mortas, via ação das chuvas, orvalho e neblina. Steinsiek et al. (1982) testaram os lixiviados de palha de trigo como umidificantes em bioensaios de germinação de sementes de *Ipomoea hederacea*, *Abutilon Theophrastis*, *Sesbania exaltata*, *Senna obtusifolia* e *Echinichloa crusgalli*. Em todas as plantas receptoras, a germinação das sementes foi inibida, em diferentes intensidades.

As sementes de muitas espécies também contêm compostos fitotóxicos, os quais podem ser liberados via lixiviação, e, assim, inibir a germinação de sementes e o crescimento de outras plantas em suas imediações. Os resultados obtidos por Cope (1982) com lixiviados de sementes de *Festuca arundinacea*, *Lolium multiflorum*, *Dactylis glomerata*, *Poa pratensis*, *Medicago sativa*, *Trifolium repens* e *Coronilla varia* por 24 horas, confirma essa expectativa. Almeida (1988) relaciona em seu trabalho as seguintes condicionantes que afetam a quantidade de lixiviados liberados: espécie, composição e idade do tecido vegetal e condições climáticas.

Kochhar et al. (1980) mostram que o lixiviado de folhas de *Festuca elatior* tem potencial para inibir o crescimento e reduzir a nodulação do trevo branco. Winter (1961) demonstrou que várias substâncias alelopáticas lixiviadas de resíduos de plantas para o solo foram absorvidas por plantas de trigo, as quais não produzem quaisquer das substâncias envolvidas. Arbutin é um aleloquímico produzido por *Arctostaphylos uva ursi*, e quando os resíduos dessa planta são adicionados ao solo no qual o trigo foi cultivado, arbutin foi subseqüentemente encontrado no solo e nas raízes de plantas de trigo.

Del Moral & Muller (1970) encontraram dez inibidores fenólicos em lixiviados de liter de *Eucalyptus camaldulensis*, sendo identificados os ácidos cafético, clorogênico, p-cumárico,

ferúlico e gálico. Em estudos envolvendo lixiviados do liter de *E. baxteri* foram identificados os ácidos gentísico, gálico, sinápico, caféico e alagia, vários fenólicos agliconas não identificados, numerosos glicosídios e terpenóides (Del Moral et al. 1978).

Oleszek et al. (1992) mostram que quando raízes de alfafa são incorporadas ao solo como fino pó, a liberação de saponinas é imediata. Nas condições do solo, essa liberação pode ser de longa duração, dependendo das condições ambientais, disponibilidade de água, temperatura, aeração e atividade dos microorganismos. No entanto, os efeitos inibitórios não são de longa duração. As saponinas liberadas são imediatamente atacadas pelos microorganismos do solo, e a solução do solo torna-se completamente livre de inibitórios, rapidamente. A taxa de decomposição da saponina está fortemente dependente da estrutura do solo, e isso pode ser atribuído ao número de microorganismos presentes

Decomposição de resíduos

Eventualmente, os constituintes químicos dos organismos são liberados para o ambiente através do processo de decomposição, cujos produtos são freqüentemente adicionados ao solo. Nesse processo, está envolvido a participação dos microorganismos presentes no solo, os quais agem sobre os polímeros presentes nos tecidos, levando à liberação de compostos tóxicos.

Chou & Lin (1976) desenvolveram uma série de estudos envolvendo a mistura de palha com raízes de arroz. A mistura foi saturada com água destilada e colocada para decomposição por períodos de tempo de 1, 2 e 4 semanas, sob condições de casa de vegetação. O solo, isoladamente foi tratado da mesma maneira, sendo considerado o tratamento testemunha. Os extratos preparados a partir do material em decomposição

mostraram significativa inibição, havendo, também, efeitos inibidores para o material decomposto durante 4 semanas. No entanto, os efeitos tóxicos decresceram gradualmente com o aumento do tempo de decomposição.

Analizando os efeitos da temperatura sobre a produção de fitotoxinas em uma mistura de palha de arroz e solo, Chou et al. (1981) observaram que a fitotoxicidade foi mais alta no intervalo de 20 °C a 25 °C e decresceu em condições onde as temperaturas foram superiores ou inferiores a este intervalo. O decréscimo da fitotoxicidade no solo, em função do tempo de incubação, foi mais notável à temperatura acima de 30 °C. Isso mostra que em tais temperaturas a decomposição da palha de arroz, no solo, é estimulada, porém a fitotoxicidade resultante foi de menor duração.

Putnam & Weston (1986) sumariaram vários resultados de pesquisa, os quais indicaram que os aleloquímicos originários da decomposição de resíduos são primariamente ácidos orgânicos, incluindo os ácidos propriônico, butírico e pentanóico. Também podem ainda ser encontrados, em função da decomposição dos resíduos, outros ácidos orgânicos e ainda aldeídos, alcoóis e compostos fenólicos.

Os efeitos da idade dos resíduos de cereais e do local no solo, sobre o crescimento de cereais foram analisados por Yakle & Cruse (1983). Eles observaram que os resíduos frescos reduziram o peso das raízes e dos brotos em maior intensidade do que os resíduos dos cereais que passaram por um processo de decomposição. Os efeitos foram mais notáveis quando as raízes estavam em contato com os resíduos. Garcia & Anderson (1984) demonstraram que os resíduos de cereais variam em seus efeitos alelopáticos, em função da estação de crescimento dos cereais. Em abril, agosto e setembro, os solos apresentavam inibidores para o crescimento, enquanto em junho e julho os efeitos observados eram estimulatórios.

Rice (1984) e, posteriormente, Einhellig et al. (1985) apresentam em seus trabalhos evidências que mostram que as ações inibitórias ou estimulatórias sobre o crescimento de uma planta, por um aleloquímico originário de resíduos de cultivos, depende de fatores como a idade do resíduo, o estádio de decomposição, a concentração da substância química e da planta doadora dos resíduos. Ballester (1972) estimou que a decomposição dos resíduos de vegetais contribui para o principal efetivo de substâncias alelopáticas e o conhecimento das condições bióticas e abióticas do ambiente é de especial importância. Segundo Lovett & Hoult (1995), os compostos biologicamente ativos podem ser lixiviados diretamente dos resíduos das culturas, liberados durante o processo de decomposição ou sintetizados pelos microorganismos que utilizam os resíduos como fonte de nutrientes. A produção, acumulação, transformação e decomposição dessas substâncias químicas são influenciadas por um grande número de fatores ambientais, incluindo a temperatura, o pH, a disponibilidade de oxigênio e a umidade.

Patrick (1971) reportou que as toxinas resultantes da decomposição dos resíduos do arroz incluíram ácidos acético, butírico, benzóico, fenilacético, hidroxâmico, 4-fenilbutírico e o ferúlico. Cinco adicionais substâncias, as quais não foram identificadas, não apresentavam ser ácidos graxos. Posteriormente, Chou & Patrick (1976) identificaram os ácidos vanílicos, ferúlicos, fenilacético, 4-fenilbutírico, p-cumárico, p-hidroxibenzóico, salicílico e *o*-cumárico, em resíduos de arroz.

Guenzi et al. (1967) investigaram as mudanças na atividade fitotóxica de extratos aquosos de resíduos de milho, trigo, aveia e sorgo durante a decomposição no campo, por um período de 41 semanas. As mudanças na toxicidade dos extratos dos resíduos variaram consideravelmente em função do tipo de resíduo. A toxicidade do extrato da palha de trigo permaneceu a mesma por quatro semanas de decomposição, tendo desapareci-

do a toxicidade em torno da oitava semana. A maior toxicidade do extrato do resíduo da palha de aveia ocorreu à época do corte, e essencialmente toda a atividade inibidora desapareceu após a oitava semana de decomposição, à semelhança do trigo. A toxicidade dos extrato dos resíduos do sorgo aumentou a partir da sexta semana de decomposição. A toxicidade do extrato do resíduo de milho permaneceu alta durante 22 semanas de decomposição, porém decresceu rapidamente depois disso.

Patrick & Koch (1958) investigaram os efeitos de diferentes condições de decomposição de resíduos de diferentes cereais sobre a respiração de plântulas de tabaco. Os resultados indicaram que as substâncias que promoveram inibições na respiração das plântulas de tabaco foram formadas durante a decomposição dos resíduos. As maiores inibições ocorreram quando a decomposição teve lugar em condições de solo saturado. Eles concluíram que diferentes toxinas foram produzidas ou que a concentração foi maior sob condições saturadas. Outra possibilidade poderia ser que a toxina produzida foi destruída rapidamente sob condições aeróbicas. Trabalho subsequente desenvolvido pelos autores indicaram que o tempo requerido para a formação das substâncias tóxicas foi marcadamente afetado pelo estádio de maturação dos resíduos. Quando os resíduos de plantas jovens foram adicionados, as substâncias tóxicas foram produzidas e inativadas relativamente cedo. Para resíduos de plantas maduras, um longo período de decomposição foi requerido para a formação das substâncias tóxicas, porém a toxicidade permaneceu alta por um longo período.

Patrick et al. (1963) demonstraram que os produtos tóxicos da decomposição de resíduos de plantas são produzidos sob certas condições de campo. Aparentemente, as toxinas não se movem para longe do local de produção, e parece que a extensão dos danos produzidas sobre a planta depende da freqüência de encontro do sistema radicular com os fragmentos dos resíduos das plantas.

Liberação de Aleloquímicos sob Condições de Estresse

Conforme abordado anteriormente, geralmente a concentração dos metabólitos secundários das plantas tende a aumentar nos tecidos de plantas submetidas a condições de estresse. Entretanto, as evidências encontradas na literatura não esclarecem se este aumento corresponde a um equivalente aumento na liberação dessas substâncias para o ambiente. Embora seja uma questão importante em alelopatia, as informações disponíveis são extremamente limitadas quando se considera a liberação de aleloquímicos de plantas vivas em condições de estresse. Entretanto, reconhece-se que há um aumento na liberação de açúcares, lipídios e ácidos orgânicos de raízes de plântulas de pinus crescidas sob condições de estresse hídrico (Reid, 1974).

Tang et al. (1995) revisaram a liberação de aleloquímicos por plantas submetidas a condições de estresse. Eles encontraram que as informações disponíveis são bastante limitadas. No entanto, as informações indicam uma tendência de aumento na liberação de agentes alelopáticos por plantas submetidas a condições de estresses, como aqueles relacionados à deficiência de nutrientes.

Comportamento dos aleloquímicos no ambiente

Uma vez liberadas para o ambiente, por qualquer das formas anteriormente descritas, as substâncias alelopáticas estão sujeitas à ação de um conjunto de diferentes fatores, os quais, em última instância, determinarão o destino e influenciarão no seu potencial como agente alelopático. Fatores relacionados ao clima, como a umidade e a temperatura, e outros relacionados a fatores de solo podem ter papel importante, promovendo modificações

nos agentes alelopáticos e nos impactos que estas podem promover ao ambiente (Bhowmik & Doll, 1983; Einhellig & Eckrih, 1984). Fatores relacionados à natureza dos aleloquímicos produzidos, à natureza da produção de organismos e da planta afetada também exercem influência no comportamento dos aleloquímicos no solo e no transporte desses do local de produção até o sítio de ação (Cheng, 1992).

Diferentes pesquisadores têm mencionado que algumas substâncias alelopáticas perdem imediatamente sua toxicidade após sua liberação para o solo, enquanto outras têm seu poder de toxicidade aumentada pelas transformações que sofrem pela ação dos microorganismos do solo. Os aleloquímicos podem ser de compostos por processos químicos, físicos e microbianos. Katase (1981) demonstrou em seu estudo que a luz ultravioleta tem a capacidade de inativar várias substâncias fenólicas, entre elas os ácidos cumárico e ferúlico. Os resultados dos estudos de Hess et al. (1992) indicaram que o sorgoleone, uma hidroquinona ativa, é oxidada a uma forma inativa. Fungos tais como *Gloesphyllum*, *Chaetomium* e *Prenssia* e bactérias como as *Pseudomonas* são capazes de degradar várias substâncias aromáticas. Entretanto, efeitos inversos podem ser obtidos, como exemplo, a hidrojuglona é oxidada à juglona, uma quinona potente que é inibitória para algumas espécies na concentração de 10^{-6} M (Rietved, 1983).

Entretanto, outras substâncias, como os alcalóides podem permanecer inalterados no solo após longo período de tempo, graças à considerável atividade antimicrobiana que possuem, o que, naturalmente, dependerá das condições ambientais (Einhellig, 1986). Segundo ainda este autor, em condições de solo com drenagem deficiente, há maior capacidade de prolongar a permanência das substâncias aleloquímicas no solo, em face da menor atividade microbiana verificada em tais condições, em relação aos solos bem drenados. Já o processo de degradação da

matéria orgânica pode propiciar condições ambientais altamente favoráveis ao crescimento de microorganismos, os quais podem não só produzir novos aleloquímicos como também substâncias mais tóxicas.

Dionello & Bastra (1982) mostram que os efeitos das substâncias inibidoras parece ser mais pronunciado em solos arenosos do que naqueles ricos em matéria orgânica, uma vez que a inativação e destruição das toxinas é mais lenta em solos pobres. Com base nesses aspectos, é de se esperar maiores influências alelopáticas em solos arenosos do que em solos ricos em microorganismos.

Como mencionado anteriormente, a natureza do aleloquímico tem papel importante no seu comportamento no ambiente. A solubilidade pode afetar a mobilidade na água do solo, a pressão de vapor afeta a volatilização no ar e a estrutura afeta a afinidade com a superfície do solo e a degradabilidade pelos microorganismos. Tais propriedades como conteúdo de matérias orgânica e mineral, distribuição do tamanho da partícula, pH, características de troca iônica e local de oxidação desempenham papel importante no comportamento de um agente alelopático no solo.

Os mecanismos e processos envolvidos no transporte de um aleloquímico do sítio de produção a uma determinada planta-alvo, além dos aspectos já mencionados, estão sujeitos a dois outros fatores: transformação (biótica e abiótica) e retenção. O processo de transporte do agente alelopático é o resultado líquido envolvendo esses dois processos (Fig. 1).

Estritamente falando, o processo de retenção implica na atração de uma substância química para a superfície do solo, levando a uma restrição da mobilidade da substância no solo. É um processo físico, e um número de forças intermoleculares podem estar envolvido.

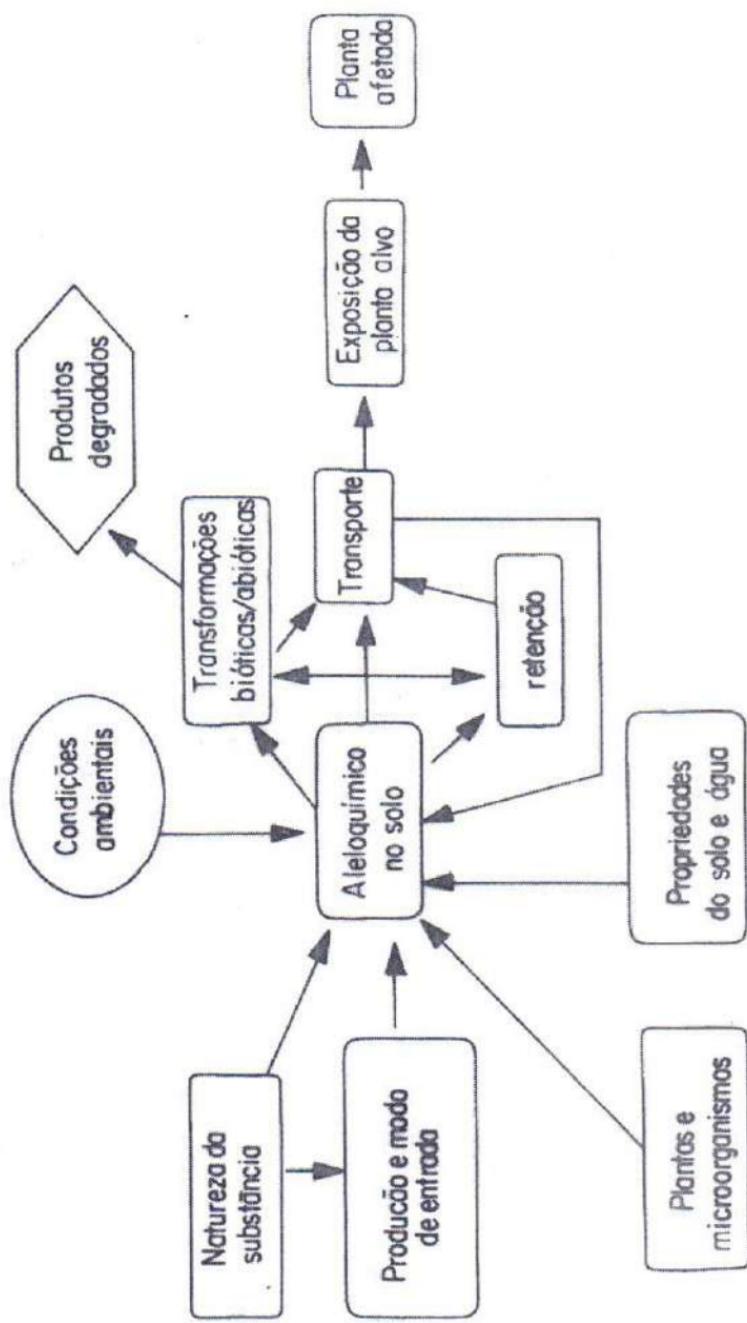


Fig. 1. Mecanismos e processos envolvidos no transporte de um aleloquímico do lugar de produção até à planta-alvo.

Fonte: Cheng (1992).

O processo de transformação pode envolver meios químicos, bioquímicos e fotoquímicos, com resultado líquido na redução da quantidade original de aleloquímicos disponíveis para o transporte. O termo transformação é freqüentemente usado como sinônimo de degradação. Considerando que a degradação implica na quebra da substância originalmente produzida para componentes mais simples, com conseqüente perda de toxicidade, já a transformação é usada no senso amplo, implicando em mudanças na estrutura química da molécula original. É possível que o produto transformado possa ser mais tóxico ou mais complexo na estrutura como também mais simples na estrutura e menos tóxico (Cheng, 1992).

O transporte do aleloquímico no ambiente do solo dependerá de como os processos competem e todos os fatores interagem em um lugar específico. O transporte pode ser tanto através do ar, como vapor, ou em solução do solo. Uma substância pode mover-se por meios de fluxo de massa do ar ou da água ou ainda por difusão (Cheng, 1992).

Referências Bibliográficas

- ALMEIDA, F.S. Alelopatia e as plantas. Londrina: IAPAR. 1988. 60p.
- BALLESTER, A. Alelopatia: interacción química entre especies vegetales. *Acta Cientifica Compostelana*, v.9, p.145-181, 1972.
- BHOWMIK, P.C.; DOLL, J.D. Growth analysis of corn and soybean response to allelopathic effects of weed residues at various temperature and photosynthetic photon flux densities. *Journal of Chemical Ecology*, v.9, p.1263-1280, 1983.

- CHENG, H.H. A conceptual framework for assessing allelochemicals in the soil environment. In: RIZVI, S.J.H.; RIZVI, V. (Ed.). **Allelopathy**. New York: Chapman & Hall, 1992. p.21-29.
- CHOU, C.H.; CHIANG, Y.C.; CHENG, H.H. Autointoxication mechanism of *Oryza sativa*. III-Effect of temperature on phytotoxin production during rice straw decomposition in soil. **Journal of Chemical Ecology**, v.17, p.741-752, 1981.
- CHOU, C.H.; LIN, H.J. Autointoxication mechanism of *Oryza sativa*. I-Phytotoxic effects of decomposing rice residues in soil. **Journal of Chemical Ecology**, v.2, p.353-367, 1976.
- CHOU, C.H.; PATRICK, Z.A. Identification and phytotoxic activity of compounds produced during decomposition of corn and rye residue in soil. **Journal of Chemical Ecology**, v.2, p.369-387, 1976.
- COPE, W.A. Inhibition of germination and seedling growth of eight forage species by leachates from seeds. **Crop Science**, v.22, p.1109-1111, 1982.
- DADYKIN, V.P.; STEPANOV, L.N.; RYZHKOVA, B.E. On the importance of volatile plant secretion under the development of closed systems. In: GRODZINKA, A.M. (Ed.). **Physiological biochemical basis of plant interaction in phytocenoses**. Kiev: Naukova Dinka, 1970. p.118-124.
- DEL MORAL, R.; MULLER, C.H. The allelopathic effects of *Eucalyptus camaldulensis*. **American Midland Naturalist**, v.83, p.254-282, 1970.
- DEL MORAL, R.; WILLIS, R.J.; ASHTON, D.H. Suppression of coastal health vegetation by *Eucalyptus baxteri*. **Australian Journal of Botany**, v.26, p.203-219, 1978.

DIONELLO, S.B.; BASTRA, F. Estudos ecológicos sobre o efeito inibitório da germinação de sementes produzidas por *Echinolaena inflexa* (Poir) Chase. *Eyton*, v.42, p.33-43, 1982.

EINHELLIG, F. A. Allelopathy: a natural protection, allelochemicals. In: MANDAVA, N.B. (Ed.). **Handbook of natural pesticides: methods**. Boca Raton: CRC Press. 1985. p.161-200.

EINHELLIG, F.A. Mechanism and mode of action of allelochemicals. In: PUTNAM, A.R.; TANG, C.S. (Ed.). **The science of allelopathy**. New York: J. Wiley, 1986. p.171-188.

EINHELLIG, F.A.; ECKRICH, P.C. Interactions of temperature and ferulic acid stress on grain sorghum and soybeans. **Journal of Chemical Ecology**, v.10, n.1, p.161-170, 1984.

EINHELLIG, F.A.; LEATHER, G.R.; HOBBS, L.L. Use of *Lemma minor* L. as a bioassay in allelopathy. **Journal of Chemical Ecology**, v.11, p.65-72, 1985.

GARCIA, A.G.; ANDERSON, I.C. Monthly variation in allelopathic effects of corn residue on croo seedling growth under three tillage pratices. **Phillipine Journal Crop Science**, v.9, p.61-64, 1984.

GUENZI, W.D.; McCALLA, T.M.; NORSTADT, F.A. Presence and persistence of phytotoxic substances in wheat, oat, corn, and sorghum rersidues. **Agronomy Journal** , v.59, p.163-165, 1967.

HALLINGAN, J.P. Toxic terpenes from *Artemisis californica*. **Ecology**, v.56, p.999-1003, 1975.

HESS, D.E.; EJETA, G.; BUTLER, L.G. Selecting sorghum genotypes expressing a quantitative biosynthetic trait confer resistance to *Striga*. **Phytochemistry**, v.31, p.493-497, 1992.

KATASE, T. Distribution of different forms of p-hydroxybenzoic, vanilla, p-coumaric and ferulic acids in forest soils. **Soil Science Plant Nutrition**, v.27, p.365-371, 1981.

KOCHHAR, M.; BLUM, V.; REINERT, R.A. Effects of O_3 and (or) fescue on ladino clover: interactions. **Canadian Journal of Botany**, v.58, p.241-249, 1980.

LOVETT, J.V.; HOULT, H.C. Allelopathy and self-defense in barley. In: DÄRSHIN, K.M.M.; EINHELLIG, F.A. **Allelopathy: organisms, processes and application**. Washington: American Chemical Society. 1995. p.170-183 (ACS. Symposium Series, 582).

MENZIES, J.D.; GILBERT, R.G. Response of soil microflora to volatile components in plant residues. **Soil Science American Proceedings**, v.31, p.495-496, 1967.

MULLER, C.H. Inhibitory terpenes volatilized from *Salvia* Shrubs. **Bulletin of Torrey Botanical Club**, v.92, p.38-45, 1965.

MULLER, C.H.; DEL MORAL, R. Soil toxicity unduced by terpenes from *Salvia leucophylla*. **Bulletin of Torrey Botanical Club**, v.93, p.130-137, 1966.

MULLER, C.H.; MULLER, W.H.; HAINES, B.L. Volatile growth inhibitors produced by shrubs. **Science**, v.143, p.471-473, 1964.

MULLER, W.H.; MULLER, C.H. Volatile growth inhibitors produced by *Salvia* species. **Bulletin of Torrey Botanical Club**, v.91, p.327-330, 1964.

NETZLY, D.H.; BUTLER, L.G. Roots of Sorghum exude hydrophobic droplets containing biologically active components. **Crop Science**, v.26, p.775-778, 1986.

OLESZEK, W.; JURZYSTA, M.; GÓRKI, P.M. Alfafa saponins – The allelopathic agents. In: RIZVI, S.J.H.; RIZVI, V. (Ed.). **Allelopathy**. New York: Chapman & Hall. 1992. p.151-167.

PATRICK, Z.A. Phytotoxic substances associated with the decomposition in soil of plant residues. **Soil Science**, v.111, p.13-18, 1971.

PATRICK, Z.A.; KOCH, L.W. Inhibition of respiration, germination, and growth by substance arising during the decomposition of certain plant residues in soil. **Canadian Journal of Botany**, v.36, p.621-647, 1958.

PATRICK, Z.A.; TOUSSAINT, T.A.; SNYDER, W.C. Phytotoxic substances in arable soil associated with decomposition of plant residues. **Phytopathology**, v.53, p.152-161, 1963.

PUTNAM, A.R.; WESTON, L.A. Adverse impacts of allelopathy in agricultural systems. In: PUTNAM, A.R.; TANG, C.H. (Ed.). **The science of allelopathy**. New York: J. Wiley, 1986. p.43-55.

REID, C.P.P. Assimilation, distribution, and root exudation of ¹⁴C by ponderosa pine seedlings under induced water stress. **Plant Physiology**, v.54, p.44-49, 1974.

RICE, E.L. **Allelopathy**. New York: Academic Press. 1974. 353p.

RICE, E.L. **Allelopathy**. New York: Academic Press. 1984. 422p.

RIETVETD, W.J. Allelopathic effects of juglone on germination and growth of several herbaceous and woody species. **Journal of Chemical Ecology**, v.29, p.295-308, 1983.

STEINSIEK, J.W.; OLIVER, L.; COLLINS, F.C. Allelopathic potential of wheat (*Triticum aestivum*) straw on selected weed species. **Weed Science**, v.30, p.495-497, 1982.

TANG, C.S. Continuos trapping techniques for the study of allelochemicals from higher plants. In: PUTNAM, A.R.; TANG, C.S. (Ed.). **The science of allelopathy**. New York: J. Wiley, 1986. p.113-131.

TANG, C.S.; CAI, W.F.; KOHL, K.; NISHIMOTO, R.K. Plant stress and allelopathy. In: DAKSHINI, K.M.M.; EINRELLIG, F.A. **Allelopathy: organisms, processes and application**. Washington: American Chemical Society, 1995. p.142-157. (ACS. Symposium Series, 582).

WINTER, A.G. New physiological and biological aspects in the interrelationship between higher plants. **Symposium on Society of Experimental Biology**, v.15, p.229-244, 1961.

YAKLE, G.A.; CRUSE, R.M. Corn plant residue age and placement effects on early corn growth. **Canadian Journal of Plant Science**, v.63, p.817-877, 1983.

Capítulo 6

Mecanismos de Ação dos Agentes Alelopáticos

Antonio Pedro da Silva Souza Filho, Sérgio de Mello Alves

O modelo de ação dos aleloquímicos pode, amplamente, ser dividido em ações diretas e indiretas. As ações indiretas podem incluir efeitos que promovem alterações nas propriedades do solo, sua situação nutricional, bem como, alterações na população e/ou atividade de organismos, insetos, nematóides e outras. O modelo de ação direta envolve os efeitos dos aleloquímicos sobre vários aspectos do metabolismo e desenvolvimento das plantas (Rizvi et al. 1992). Comparativamente, este último modelo tem recebido mais atenção por parte da pesquisa. As substâncias alelopáticas podem entrar em contato com as plantas-alvo de formas direta e indireta. Swain (1977) ressalta que quando interações entre plantas e insetos, plantas e doenças ou plantas e animais são consideradas, os efeitos são freqüentemente diretos, enquanto que a interação entre plantas e plantas pode ocorrer por vários períodos de tempo e freqüentemente os efeitos são mais indiretos e complicados, uma vez que fatores ambientais estão envolvidos. As substâncias alelopáticas liberadas por lixiviação ou volatilização podem ser transferidas diretamente entre as plantas doadoras e receptoras, através da absorção pela epiderme foliar ou até mesmo pelas raízes, bem como indiretamente, via atividade microbiana do solo. Einhellig (1986) ressalta que para os casos onde as substâncias são liberadas pela decomposição e pela exsudação radicular, as transferências preferencialmente acontecem por via indireta, com a participação efetiva da atividade microbiana, embora o contato entre raízes possa acontecer diretamente.

O modo como os agentes alelopáticos agem nas plantas-alvo é um tópico relevante em alelopatia. A despeito dessa importância, se tem pouco esclarecimento com relação aos mecanismos pelos quais diferentes tipos de substâncias exercem suas funções. Para Rice (1984), uma das razões para esse fato reside nas dificuldades em se separar os efeitos secundários das causas primárias.

À luz do atual conhecimento, aceita-se que um determinado organismo seja capaz de produzir diversos aleloquímicos, e que, entre esses, se desencadeiam diversas interações. Os sintomas que se observam na planta-alvo são determinados pelo conjunto dos efeitos promovidos pelos diferentes aleloquímicos, tornando-se difícil, mesmo depois de identificados, estabelecer qual deles provoca os sintomas observados.

Freqüentemente, os trabalhos desenvolvidos para avaliar o modo de ação de agentes alelopáticos têm sido feitos através do monitoramento de seus efeitos sobre as principais funções das plantas. Os tipos de bioensaios e as condições de estudo não têm sido uniformes. Entretanto, eles ainda levam à conclusão que os aleloquímicos interferem em diferentes processos metabólicos primários das plantas e nos sistemas reguladores de crescimento das plantas superiores.

Einhellig (1986) estabeleceu ações hipotéticas seqüenciais para os efeitos de aleloquímicos sobre determinada planta, e deixa claro as pertubações que se desencadeiam quando um dado aspecto fisiológico é afetado por um determinado agente alelopático (Fig. 1).

O fato de uma mesma substância afetar diferentes funções fisiológicas da planta, assim como a constatação de que uma mesma função possa ser afetada por mais de uma substância alelopática é mais um fator complicador no entendimento das interações entre efeito e causa. As cumarinas, por exemplo, tem

sido citadas como capazes de afetar diferentes funções fisiológicas da planta, que vão desde a inibição da fotossíntese, à respiração e à síntese protéica. Atividades fisiológicas, como a respiração, podem ser afetadas por um conjunto de substâncias alelopáticas como a juglona, uma variedade de compostos aromáticos, fenóis e cumarinas, aldeídos e flavonóides (Einhellig, 1986). Isto posto, fica evidente a impossibilidade de se identificar uma substância alelopática a partir de um ou mais sintomas observados em uma planta.

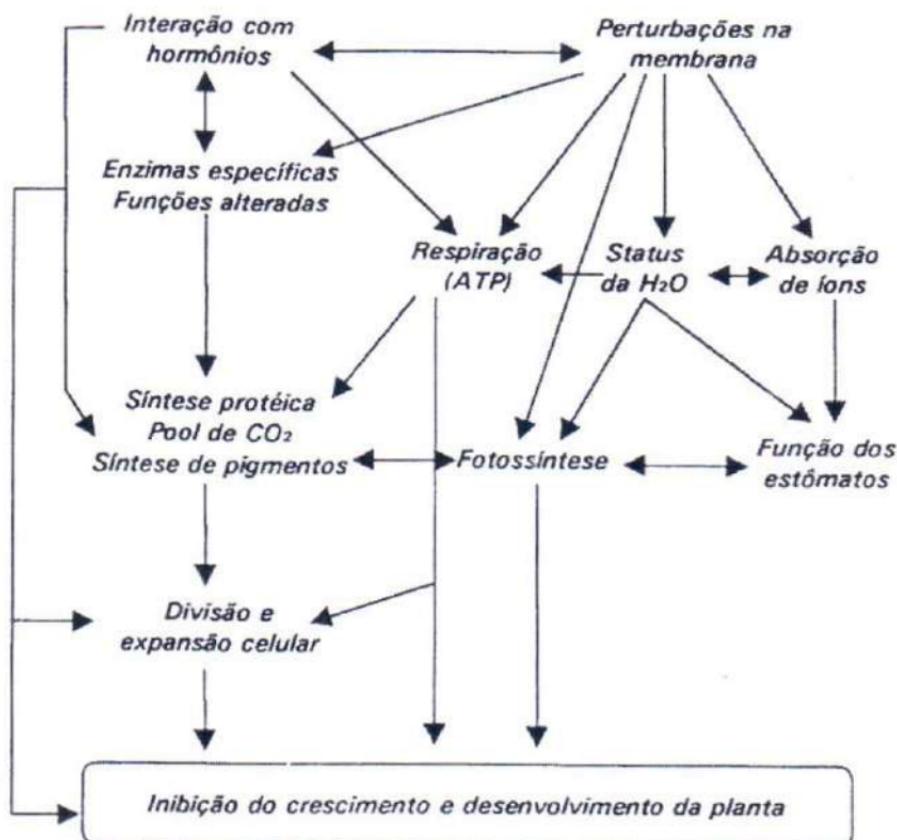


Fig. 1. Ação hipotética sequencial para os efeitos de aleloquímicos fenóis sobre planta superior.

Fonte: Einhellig (1986).

É reconhecido que os aleloquímicos interferem em muitos dos processos metabólicos primários, como também, nos sistemas que regulam o crescimento das plantas superiores. A separação dos efeitos primários de uma substância alelopática de seus efeitos secundários tem sido difícil, e é provável que tal separação não seja viável.

A atividade biológica de um aleloquímico depende tanto da concentração do aleloquímico como do limite de resposta da espécie afetada. O limite da inibição para uma substância não é constante, porém está intimamente relacionada à sensibilidade da espécie receptora, aos processos da planta e às condições ambientais.

A seguir, são apresentados processos e funções fisiológicas as quais são afetados por agentes alelopáticos.

Efeitos sobre o crescimento

O principal critério usado na determinação da presença ou atividade relativa de um agente alelopático são as mudanças no tamanho e no peso do organismo teste. A divisão e o alongamento celular são duas fases essenciais do desenvolvimento, e os mecanismos que comandam os efeitos de toxinas conhecidas sobre esses processos podem ser um ponto de partida para o entendimento dos mecanismos de ação.

Os poucos dados disponíveis mostram que a divisão e o alongamento celular podem ser afetados de diferentes formas. Cornman (1946) observou que a cumarina bloqueou toda a mitose em raízes de cebola e lírio em 2 e 3 horas, respectivamente. Os efeitos iniciais observados foram a inibição do alongamento celular, com a resultante interrupção da anáfase e o acúmulo da metáfase. Jankay & Müller (1976) relatam que a umbeliferona

diminuiu a taxa de alongamento das células em raízes de pepino, porém aumentou a expansão radial. Terpenos voláteis de folhas maceradas de *Salvia leucophylla* inibem, completamente, a mitose em raízes de plântulas de *Cucumis sativus* (Müller, 1965). Além disso, foi observado pelo autor a inibição do alongamento das células das raízes e hipocôtilo.

É aceito que vários aleloquímicos fenólicos têm a capacidade de alterar a biossíntese dos principais constituintes da planta ou a distribuição do carbono no pool celular, refletindo no crescimento. Van Sumere et al. (1971) encontraram que as cumarinas, e um grupo de ácidos cinâmicos e benzóicos e um aldeído inibiram a absorção e incorporação da fenilalanina ^{14}C pelas células de levedura. Cameron & Julian (1980) indicaram que a inibição da síntese protéica pelos ácidos cinâmico e ferúlico foi um confiável indicador de sua ação sobre o crescimento de alface.

Aparentemente, a influência dos compostos fenólicos no pool metabólico não é sempre prognosticado. Danks et al. (1975) encontraram que a incubação de células com glucose – UL- ^{14}C mais ácido ferúlico (100 μM) ou ácido cinâmico (10 μM) reduziu o fluxo de carbono para proteínas. No entanto, os efeitos das duas substâncias sobre outro pool foi diferenciado. O ácido ferúlico promoveu a incorporação de lipídios solúveis, e decresceu as frações dos ácidos orgânicos e aminoácidos solúveis. O ácido cinâmico elevou a concentração dos aminoácidos solúveis e não promoveu o incremento nos lipídios.

O envolvimento de substâncias alelopáticas com o balanço de hormônios, envolvidos com a regulagem do crescimento das plantas é, sem dúvida, outro provável mecanismo de interferência alelopática no crescimento das plantas. As evidências disponíveis mostram que o mecanismo de ação alelopática para várias substâncias fenólicas é a interação com o

ácido indolacético (AIA) (Einhellig, 1986). Muitas investigações têm corroborado que os ácidos fenólicos podem ser divididos em dois grupos: aqueles que são repressores da destruição do AIA (por exemplo, clorogênico, caféico, ferúlico e outros) e aqueles que estimulam o AIA-oxidase (*p*-cumárico, *p*-hidroxibenzóico, vanílico, seringica, etc) (Lee et al. 1982). Lee (1980) também relata que o ácido *p*-cumárico, ácido ferúlico e 4-metilumbeliferona inibiram a formação de ligações AIA e, consequentemente, causou um acúmulo de AIA livre, independentemente da enzima oxidativa.

Ensaios desenvolvidos com secções de coleóptilo de aveia e ervilha incubado com fenóis e AIA ilustraram que os monofenóis estimularam a descarboxilação do AIA, enquanto os polifenóis induziram o AIA através de uma ação sinérgica (Tomaszewski & Thimann 1966). Lee & Skoog (1965) relataram que os ácidos monohidroxibenzóico estimularam a inativação do AIA, e a ordem dos efeitos foram: ácido 2-, 3- e 4-hidroxibenzóico e ácido 2,4-dihidroxibenzóico estimularam a inativação e o ácido 3,4-dihidroxibenzóico o inibiu.

O crescimento das plantas também pode ser comprometido através da ação dos aleloquímicos na atividade das giberelinas. Agentes alelopáticos como a cumarina, ácido cinâmico e vários compostos fenólicos inibem a giberelina, que é um indutor do crescimento, porém em menor intensidade do que os taninos, em concentrações similares (Rice, 1984). Uma variedade de taninos inibiu a giberelina e reduziu a síntese da amilase e da fosfatase ácida em endosperma de cevada (Corcoran et al. 1972).

Ray et al. (1980) mostram que muitos fenólicos ativam o ácido abscísico (ABA). Cumarinas, e ácidos ferúlico e gálico e taninos e ácido cinâmico inativam o ácido abscísico (ABA) do hipocótilo, em concentração de 10 μ M.

Efeitos sobre a permeabilidade da membrana

Existe um conjunto de dados disponíveis mostrando que um dos principais efeitos dos ácidos fenólicos está associado à desestruturação da membrana. Glass & Dunlop (1974) encontraram que as membranas das células das raízes de cevada foram rapidamente despolarizadas pelos ácidos benzólico e cinâmico a 250 μM . Trabalhos desenvolvidos posteriormente por Harper & Balke (1981) confirmaram que essas substâncias causam mudanças não-específicas na permeabilidade da membrana a cátions e ânions. Balke (1985) relata em seu trabalho que os agentes aleloquímicos podem ainda alterar a atividade da ATPase da membrana.

Roshchina & Roshchina (1970) testaram lixiviados de folhas de 32 espécies de plantas sobre a permeabilidade da membrana de raízes de beterraba à antocianina, durante um período de exposição de 15 a 20 horas, a temperatura de 26 °C. As folhas de 14 espécies aumentaram a permeabilidade da membrana à antocianina. Uma forte ação foi mostrada por *Acer campestre*, *Betula verrugosa*, *Cotinus coggygria*, *Padus racemora*, *Populus nigra*, *Rhus typhina* e *Sorbus aucuparia*.

Keck & Hodges (1973) ressaltam que a toxina victorin produzida por *Helminthosporium victoriae* aumenta drasticamente a permeabilidade da membrana plasmática e do tonoplasto das células das raízes em cultivares susceptíveis de *Avena sativa*, porém não em cultivares resistentes.

Aescina, um triterpeno glicosídeo, induziu à perda de material ribonucleotídeo, nucleosídeo e pentose fosfato ou pentose hidroxiprolina de *Ophiobolus graminis* e *Neurospora crassa* (Olsen, 1975). A perda da viabilidade parece estar correlacionada com a perda de oligonucleotídeos das células. *Aspergillus niger* foi relativamente insensível ao inibidor, e a aescina induziu perdas apenas da pentose ou pentose fosfato.

Efeitos sobre a absorção de nutrientes

Harper & Balbe (1981) estudaram os efeitos dos ácidos salicílico e ferúlico na absorção de potássio pelos tecidos de raízes da aveia (*Avena sativa*). O ácido salicílico foi mais inibitório do que o ferúlico. O grau de inibição foi dependente tanto da concentração como do pH da solução de absorção. Com a diminuição do pH, os efeitos inibitórios dos fenóis aumentaram. Durante os estágios iniciais de incubação, o tempo requerido para inibir a absorção do K^+ foi, também, dependente da concentração e do pH.

Conquanto muitos investigadores têm demonstrado que considerável número de substâncias alelopáticas inibem ou estimulam a absorção de íons. É evidente que a absorção ativa requer energia para sua atividade, e vários trabalhos têm demonstrado que os agentes alelopáticos afetam a respiração e a fosforilação oxidativa. A absorção de íons também pode ser comprometida via ação dos aleloquímicos na ATPase, que está envolvida com o transporte de íons pela membrana (Balke & Hodges, 1977).

Danks et al. (1975) examinaram a influência do ácido ferúlico sobre a absorção de íons (Mg, Ca, K, P, Fe, Mn e Mo) durante um ciclo de 14 dias de crescimento. Em geral, a taxa de absorção foi mais alta nas células tratadas com o ácido do que o controle; em células mais velhas e menores do que em células com três a cinco dias de idade. O grau de inibição da absorção também variou com a idade. A absorção pelas células jovens (4 dias) foi inibida em 50%, em altas concentrações, e aproximadamente 25% em baixas concentrações.

Buchholtz (1971) observou que plantas de trigo crescidas em áreas infestadas com a invasora *Agropyron repens* aparentemente sofrem de deficiência de vários elementos minerais, particularmente o nitrogênio e o potássio. As plantas colhidas em áreas infestadas pelas invasoras continham baixos

níveis de nitrogênio e potássio, quando comparadas com àquelas plantas de áreas não infestadas pela invasora. A adubação pesada com nitrogênio e potássio nas áreas infestadas com o *A. repens* não promoveu aumentos na produção do trigo, e apenas uma pequena fração do adubo adicionado foi absorvido pela invasora.

Utilizando raízes de trigo sensíveis a uma toxina de *Helminthosporium carbonum* raça I, Yoder & Scheffer (1973) observaram que a toxina promoveu a remoção do nitrato da solução, e o acúmulo nos tecidos das raízes tratadas com a toxina foi duas vezes mais rápido do que o controle. A absorção pelas raízes foi estimulada, tendo esse estímulo ocorrido na presença de tungstato, o qual eliminou a atividade da redutase nitrato, e a toxina não causou perdas de nitrato das raízes sob as condições experimentais empregadas. Desta maneira, o aumento da acumulação do nitrato foi propiciado pelo aumento da absorção e não pela diminuição do metabolismo ou por perdas de nitrato.

Efeitos sobre a fotossíntese

Não existem muitos relatos na literatura sobre as interferências de aleloquímicos sobre a fotossíntese das plantas. As evidências disponíveis, no entanto, mostram que os agentes alelopáticos podem afetar diretamente a atividade fotossintética das plantas, como também, indiretamente, através de efeitos sobre os estômatos ou conteúdo de clorofilas, por exemplo. Einhellig et al. (1993) analisaram os efeitos do sogoleone (SGL), um p-benzoquinona exsudada pelas raízes do *Sorghum bicolor* sobre a fotossíntese da *glycine max*. Os resultados mostraram que concentrações tão baixas quanto 10 μM de SGL são capazes de promover inibições na evolução do oxigênio em mais do que 50%. Em testes conduzidos em cloroplastos isolados de *Pisum sativum* verificou-se que o SGL é um potente inibidor do CO_2 .

Hejl et al. (1993) observaram reduções na atividade fotossintética de folhas de soja submetidas a 10 μM de juglona. O tratamento com juglona estimulou a absorção do oxigênio em mitocôndrias isoladas de soja. Os autores concluíram que as perturbações nas funções do cloroplastos e das mitocôndrias podem contribuir para a redução no crescimento das plantas.

Zaluzanim -C, que é uma substância isolada da *Zaluzania trilobata*, embora pouco se conheça a respeito de seu papel ecológico, provavelmente comporta-se como um agente alelopático, interferindo no metabolismo de outros organismos. Lotina-Hensen et al. (1992) observaram que Zaluzanim -C afetou a síntese de ATP, absorção de prótons e o transporte de elétrons em folhas de *Spinacea oleracea*.

Einhellig et al. (1970) encontraram que a atividade inibitória da escopoletina sobre o crescimento de plantas estava correlacionada aos decréscimos na fotossíntese líquida, porém nenhum efeito foi observado na taxa de respiração. As evidências indicam que o efeito da escopoletina sobre a fotossíntese líquida foi a causa da redução do crescimento, porém não eliminaram outras prováveis causas.

Tratando plantas de tabaco e de girassol com concentrações de 10^{-3} e 5×10^{-5} M de escopoletina e ácido clorogênico – através da imersão das raízes –, Einhellig & Kuan (1971) observaram que essas plantas exibiram fechamento dos estômatos por vários dias após o tratamento. Einhellig (1971) observou que solução de tanino a 10^{-3} M propiciou significativa redução na abertura dos estômatos em plantas de tabaco até cinco dias após o tratamento. Porém a 10^{-4} M a solução de tanino não afetou a abertura dos estômatos na mesma planta, embora tenha reduzido o crescimento das plantas.

Helminthosporium maydis é apresentado com produtor de uma toxina que causa rápida inibição da fotossíntese em folhas de milho. Porém, as atividades de transporte de elétrons, de fosforilação e de absorção de prótons, em cloroplastos isolados, não foram afetados. Entretanto, a toxina foi apontada por ter efeito direto sobre o funcionamento dos estômatos, via inibição da absorção de potássio pelas células guardas, comprometendo a abertura dos estômatos (Arntzen et al. 1973).

O tratamento do cloroplasto de ervilha com um agente alelopático de baixo peso molecular (1000 a 1500) produzido por uma alga verde (*Pandoria morum*) resultou numa forte inibição do fluxo de elétrons não ligados com metilviologen como receptor de elétrons e água ou hidroxiquinona como doador de elétrons. O fluxo de elétrons, no fotossistema II (água para dimetilquinona mais dibromotimoquinona) foi marcadamente inibido, enquanto o fluxo de elétrons no fotossistema I (diaminodureno para metilviologen) não foi afetado (Patterson et al. 1979).

Reduções na concentração de clorofila em folhas de plantas de soja em função do tratamento com concentrações de 10^{-3} M com os ácidos caféico, *trans* cinâmico, *p*-cumárico, ferúlico, gálico e vanílico foram observados por Pattersson (1981). Trabalhos desenvolvidos com a soja também indicaram reduções no conteúdo de clorofila, até seis dias após a aplicação dos ácidos ferúlicos, *p*-cumárico e vanílico.

Efeitos sobre a respiração

Rasmussen et al. (1992) estudaram os efeitos do sorgoleone (SGL), uma substância hidrofóbica presente no exsudado das raízes do *Sorghum bicolor*, sobre as funções da mitocôndria. Os teste foram realizados em mitocôndrias isoladas de plântulas de soja e de milho estioladas. Os dados mostraram

que SGL é um potente inibidor dos estágios três e quatro da taxa de respiração da soja e do milho. O espectro de absorção indicou que SGL bloqueia o transporte de elétrons. Segundo os autores, a interrupção das funções mitocondriais pode ser um mecanismo mediado pelo SGL, inibindo o crescimento.

Testes envolvendo mitocôndrias mostram que uma variedade de classes de aleloquímicos tem a capacidade de interferir no metabolismo da respiração. Conquanto haja diferenças nas condições e metodologia dos estudos desenvolvidos, os dados mostram que a toxicidade dos aleloquímicos nas mitocôndrias varia em ordem de magnitude, obedecendo a seguinte ordem de atividade: quinonas>flavonóides>cumarinas>ácidos fenólicos (Einhellig, 1995).

Van Sumere et al. (1971) mostraram que várias quinonas, aldeídos, ácido benzóico e derivados do ácido cinâmico e cumarinas afetaram a taxa de absorção de oxigênio, enquanto outros o inibiram, notadamente as quinonas. Muitos dos compostos que estimulam a absorção do oxigênio pelas células da levedura baixaram a razão ADP/O, resultado da oxidação do NADH pela suspensão de mitocôndrias isoladas da cevada, provando não estar ligada à fosforilação oxidativa.

Petterson et al. (1979) observaram que os agentes alelopáticos produzidos por uma alga verde (*Pandorina morum*) inibiu marcadamente o transporte de elétrons em mitocôndrias isoladas de *Solanum tuberosum*, tendo a inibição ocorrido em algum ponto entre os fotossistemas. Stenlid (1970) menciona que os flavonóides interferem com a produção de ATP.

Outros Tipos de Interferências Alelopáticas

Além dos efeitos apresentados no tópico anterior, a alelopatia tem ainda demonstrado que pode afetar outros processos que se desenvolvem nos agroecossistemas. O principal efeito observado está relacionado aos processos que controlam a utilização do nitrogênio disponível nesses agroecossistemas, os quais podem ser convertidos em produtos de interesse para a humanidade. Uma vez que o interesse do homem está voltado para a transformação desse nitrogênio pelas culturas de interesse agronômico, é importante abordar os diferentes aspectos da interferência alelopática sobre o aproveitamento do nitrogênio.

A nitrificação é a oxidação da amônia a nitrato, mediada por microorganismos. O N-NO₃ e o N-NH₄ são as únicas formas inorgânicas de nitrogênio conhecidas por serem prontamente assimiladas pelas plantas, e sabe-se que as espécies de plantas não são iguais em suas habilidades em absorver e/ou utilizar o N-NO₃ e o N-NH₄ (Bigg & Daniel, 1978; Van Den Driessche, 1978). A quantidade absoluta de cada forma de nitrogênio disponível para as plantas é de extrema importância para a nutrição mineral. A aptidão diferencial entre certas espécies pode, em parte, estar diretamente relacionada a sua habilidade em absorver nitrogênio do solo com uma predominância de uma ou de outra forma de nitrogênio inorgânico disponível. Desta forma, a presença ou ausência de apreciável nitrificação é uma importante característica em comunidades de agroecossistemas, a qual pode influenciar a predominância do modo de absorção do nitrogênio pelas plantas.

Aparentemente, as substâncias alelopáticas podem comprometer desde os agentes fixadores de nitrogênio até outros processos que envolvem tanto a fixação do nitrogênio como a da nitrificação. Putnam & Weston (1986) sumarizaram um conjunto

de informações disponíveis na literatura, e apresentaram evidências que sugerem que os aleloquímicos podem inibir a nitrificação, e também a nodulação e a fixação do nitrogênio, diretamente através da inibição do *Rhizobium* e indiretamente pela redução do alongamento das raízes. Rice (1974) indica que tanto os fixadores de nitrogênio (*Rhizobium* e *Azotobacter*) como as bactérias nitrificantes (*Nitrobacter* e *Nitrosomonas*) são severamente inibidas por extratos de sementes de um grande número de plantas.

Lodhi & Killingbeck (1980) analisaram a influência das substâncias químicas produzidas por plantas de *Pinus ponderosa* (Dougl.) sobre a taxa de nitrificação, em condições de solo com pH de 7,25 a 7,75. As evidências obtidas mostraram que a redução na síntese do nitrato foi devido à produção e subsequente transferência para o solo de metabólitos secundários da planta, que foram tóxicos para as *Nitrosomonas*. Os inibidores químicos da nitrificação incluíram o ácido caféico, o ácido clorogênico, quercetina e taninos condensados. Eles foram tóxicos para as *Nitrosomonas* no solo, causando reduções de 68% a 93% em relação ao controle. Esses resultados indicam que em comunidades de *Pinus ponderosa* há uma minimização da conversão do N-NH₄ para N-NO₃ pela inibição química da nitrificação.

Kapustka & Rice (1976) observaram que sete ácidos fenólicos, previamente identificados como aleloquímicos produzidos por plantas invasoras pioneiras, inibiram o crescimento de três assímbioticos fixadores de nitrogênio: *Azotobacter chroococcum*, *Enterobacter aerogenes* e *Clostridium* sp.

Rice et al. (1980) encontraram que quatro dos cinco compostos fenólicos presentes na decomposição da palha de arroz inibiram o crescimento da *Anabaena cylindrica*, uma alga azul que fixa nitrogênio, muito importante nos campos de arroz. A combinação de todos os cinco compostos foi particularmente

efetiva na inibição do crescimento e fixação do nitrogênio. Rice et al. (1981) observaram efeitos inibitórios sobre o crescimento de três raças de *Rhizobium* por cinco compostos fenólicos presentes na decomposição da palha de arroz.

Rice (1992) analisou os efeitos dos agentes alelopáticos sobre a fixação simbiótica do nitrogênio. O resultado desse trabalho mostrou que os principais efeitos podem ser descritos como: a) os agentes alelopáticos agem como bactericida, reduzindo o número de bactérias simbióticas fixadoras do nitrogênio (*Rhizobium*); b) diminuem o número de nódulos produzidos; c) induzem falhas da nodulação; d) reduzem a formação da leghemoglobina em muitas leguminosas, diminuindo a quantidade de nitrogênio fixado, visto que essa fixação é diretamente proporcional ao conteúdo da leghemoglobina dos nódulos.

Os aleloquímicos podem, ainda, desempenhar importante papel no desenvolvimento de fungos micorriza, no solo. A exemplo desse aspecto, Boufalis & Pellissier (1994) verificaram que misturas de fenóis em concentração de 10-7M promoveram reduções na taxa respiratória de micorrizas. Estudos de mesma natureza realizados por Pellissier (1993) mostraram efeitos similares sobre a respiração dos fungos *Cenococcum grandiforme* e *Laccaria loccata*. Essas informações permitem a constatação de que os ácidos fenólicos da solução húmica do solo têm atividade biológica a concentrações extremamente baixas, sugerindo a contribuição de espécies de plantas produtoras de ácidos fenólicos para a inibição alelopática das micorrizas.

Fatores que Interferem na Ação dos Aleloquímicos

Einhellig & Eckrich (1984) desenvolveram trabalhos visando testar a hipótese de que os efeitos alelopáticos do ácido ferúlico podem ser alterados pelas condições de temperatura do ambiente de crescimento. Os resultados indicaram que o desenvolvimento do sorgo granífero e da soja, após um período de dez dias, mostrou que ocorre uma interação significativa entre a temperatura ambiental e o tratamento com o ácido ferúlico. O crescimento do sorgo a temperatura média de 37 °C, e da soja, a 34 °C apresentam maiores reduções no peso seco, causadas pelo ácido ferúlico, do que quando em ambiente com temperaturas inferiores a 8 °C e 11 °C. O crescimento do sorgo foi de 0,2 mm em condições quentes e 0,4 mm com as condições frias, indicando que o estresse de temperatura aumenta a inibição aleloquímica.

Quando se trata de substâncias alelopáticas oriundas da decomposição de resíduos de culturas, Einhellig & Leather (1988) mostram que o tempo de decomposição, as condições climáticas, o tipo de solo e a posição relativa do resíduo em relação as plantas são cruciais. Os efeitos alelopáticos são freqüentemente mais severos em solos de textura leve e mal drenados; em solos pesados, o problema pode ser acentuado. A localização do resíduo, a concentração do aleloquímico no ambiente de uma semente germinada e de uma radícula são importantes componentes nos efeitos dos aleloquímicos.

Rice (1984) mostra que a inibição ou estimulação do crescimento de uma planta por um aleloquímico originado do resíduo de um cultivo depende da idade do resíduo, do estádio da decomposição, da concentração dos compostos e da cultivar.

Um outro fator que parece desempenhar papel relevante na ação de uma aleloquímico é o pH, conforme apresentado na Fig. 2. Como se pode observar, a concentração

de ácido salicílico requerido para um determinado grau de inibição depende do pH da solução. Com o decréscimo do pH, a quantidade de ácido salicílico requerido para produzir um dado efeito diminui. À concentrações igual ou superiores a $10^{-5}M$, a absorção foi substancialmente inibida a pH 4,5 e 5,5. Nenhuma inibição aparente ocorreu a pH 6,5 em concentrações abaixo de $10^{-4}M$; e a pH 7,5 foi observada apenas a concentração de $5 \times 10^{-4}M$ e superior.

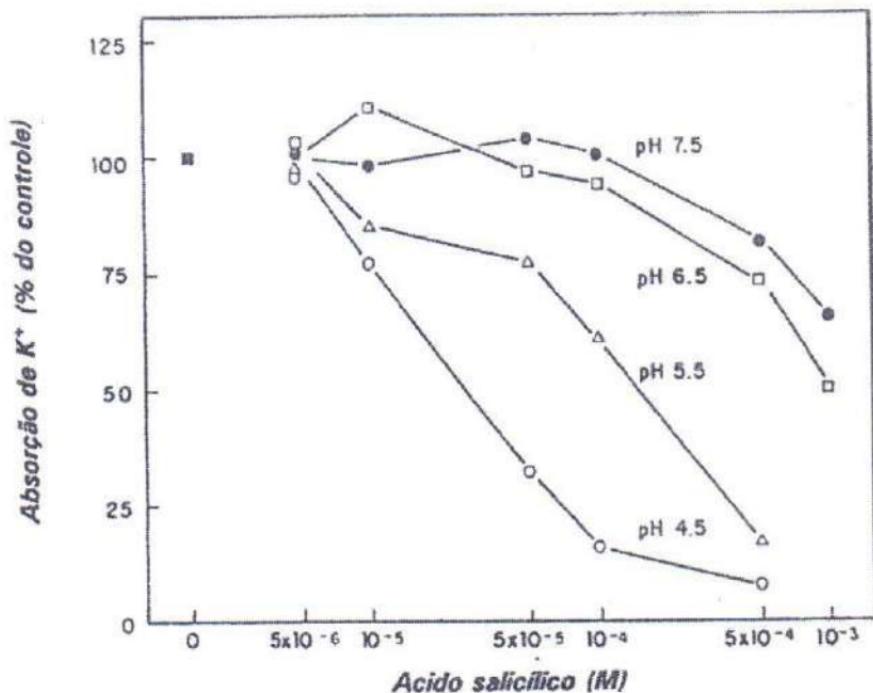


Fig. 2. Influência da concentração do ácido salicílico na absorção de K^+ a quatro diferentes valores de pH.

Fonte: Harper & Balke (1981).

As informações disponíveis mostram ainda que a inibição de uma determinada planta-alvo depende de uma regular exposição ao agente alelopático (Blum & Rebbeck, 1989). Ao que tudo indica, um pequeno, porém constante fluxo de aleloquímicos no solo, se continuadamente absorvido pela espécie alvo, pode ter significante efeito inibitório sobre o crescimento, embora altas concentrações na solução do solo nunca tenham sido atingidas (Williamson & Weidenhamer, 1990).

Referências Bibliográficas

- ARNTZEN, C.J.; HAUGH, M.F.; BOBICK, S. Induction of stomatal closure by *Helminthosporium naydis*. **Plant Physiology**, v.52, p.569-594, 1973.
- BALKE, N.E. Effects of allelochemicals on mineral uptake and associated physiological processes. In: THOMPSON, A.C. **The chemistry of allelopathy**. Washington: American Chemical Society. 1985. p.161-178. (ACS. Symposium Series, 268).
- BALKE, N.E.; HODGES, T.K. Inhibition of ion absorption in oat roots: comparison of diethylstilbestrol and oligomycin. **Plant Science Letters**, v.10, p.319-325, 1977.
- BIGG, W.L.; DANIEL, T.W. Effects of nitrate ammonium and pH on the growth of conifer seedling and their production of nitrate reductase. **Plant and Soil**, v.50, p.371-185, 1978.
- BLUM, U.; REBBECK, J. Inhibition and recovery of cucumber roots given multiple treatments of ferulic acid in nutrient culture. **Journal of Chemical Ecology**, v.15, n.3, p.917-928, 1989.
- BOUFLALIS, A.; PELLISSIER, F. Allelopathic effects of phenolic mixtures on respiration of two spruce mycorrhizal fungi. **Journal of Chemical Ecology**, v.20, n.9, p.2283-2289, 1994.

- BUCHHOLTZ, K.P. The influence of allelopathy on mineral nutrition. In: **Biochemical interaction among plants**. Washington: National Academic Science, 1971. p.86-89.
- CAMERON, H.J.; JULIAN, G.R. Inhibition of protein synthesis in lettuce (*Lactuca sativa* L.) by allelopathic compounds. **Journal of Chemical Ecologi**, v.6, p.989-995, 1980.
- CORCORAN, M.R.; GEISSMAN, T.A.; PHINNEY, B.O. Tannins as gibberellin antagonists. **Plant Physiology**, v.49, p.323-330. 1972.
- CORNMAN, J. Alteration of mitosis by coumarin and parasorbic acid. **American Journal of Botany**, v.33, p.217, 1946.
- DANKS, M.L.; FLETCHER, J.S.; RICE, E.L. Influence of ferulic acid on mineral depletion and uptake of ^{86}Rb by Paul's scarlet rose cell- suspension cultures. **American Journal of Botany**, v.62, p.749-755, 1975.
- EINHELLIG, F.A. Effects of tannic acid on growth and stomatal aperture in tobacco. **Proceedings of the South Dakota Academic of Science**, v.50, p.205-209, 1971.
- EINHELLIG, F.A. Mechanism of action of allelochemicals in allelopathy. In: DARSHINI, K.M.M.; EINHELLIG, F.A. **Allelopathy: organisms, processes and applications**. Washington: American Chemical Society. 1995. p.97-116. (ACS. Symposium Series, 582).
- EINHELLIG, F.A. Mechanismo and mode of action of allelochemicals. In: PUTNAM, A.R.; TANG, C.S. (Ed.). **The science of allelopathy**. New York: John Wiley & Sons, 1986. p.171-188.

EINHELLIG, F.A.; ECKRICH, P.C. Interactions of temperature and ferulic acid stress on grain sorghum and soybeans. **Journal of Chemical Ecology**, v.10, n.1, p.161-170, 1984.

EINHELLIG, F.A.; LEATHER, G.R. Potential for exploiting allelopathy to enhance crop production. **Journal of Chemical Ecology**, v.14, n.10, p.1829-1844, 1988.

EINHELLIG, F.A.; RASMUSSEN, J.A.; HEJL, A.M.; SOUZA, I.F. Effects of root exudate sorgoleone on photosynthesis. **Journal of Chemical Ecology**, v.19, n.2, p.369-375, 1993.

EINHELLIG, F.A.; RICE, E.L.; RISER, P.G.; WENDER, S.H. Effects of scopoletin on growth, CO₂ exchange rates, and concentration of scopoletin, scopolin, and chlorogenic acids in tobacco, sunflower, and pigweed. **Bulletin of Torrey Botanical Club**, v.97, p.22-33, 1970.

EINHELLIG, F. A.; KUAN, L. Effects of scopoletin and chologenic acid on stomatal aperture in tobacco and sunflower. **Bulletin of Torrey Botanical Club**, v.98, p.155-162, 1971.

GLASS, A.D.M.; DUNLOP, J. Influence of phenolic acids on ions uptake: IV. Despolarization of membrane potentials. **Plant Physiology**, v.54, p.855-858, 1974.

HARPER, J.R.; BALKE, N.E. Characterization of inhibition of K⁺ absorption in oat roots by acid salicylic. **Plant Physiology**, v.68, p.1349-1353, 1981.

HEJL, A.M.; EINHELLIG, F.A.; RASMUSSEN, J.A. Effects of juglone on growth photosynthesis and respiration. **Journal of Chemical Ecology**, v.19, n.3, p.559-568, 1993.

JANKAY, P.; MULLER, W.H. The relationships among umbelliferone, growth, and peroxidase levels in cucumber roots. **American Journal of Botany**, v.63, p.126-132, 1976.

KAPUSTKA, L.A.; RICE, E.L. Acetylene reduction (N₂-fixation) in soil and old field succession in central Oklahoma. **Soil Biological Biochemistry**, v.8, p.497-503, 1976.

KECK, R.W.; HODGES, T.K. Membrane permeability in plants: changes induced by host-specific pathotoxins. **Phytopathology**, v.63, p.226-230, 1973.

LEE, T.T. Effects of phenolic substances on metabolism of exogenous indole-3-acetic acid in maize stems. **Physiology Plantarum**, v.50, n.2, p.107-112, 1980.

LEE, T.T.; SKOOG, F. Effects of hydroxybenzoic acids on indolacetic acid inactivation by tobacco callus extracts. **Physiology Plantarum**, v.18, p.577-585, 1965.

LEE, T.T.; STARRATT, A.N.; JEVNIKAR, J.J. Regulation of enzymic oxidation of indol-3-acetic acid by phenols: structure-activity relationships. **Phytochemistry**, v.21, n.3, p.517-523, 1982.

LODHI, M.A.K.; KILLINGBECK, K.T. Allelopathic inhibition of nitrification and nitrifying bacteria in a ponderosa pine (*Pinus ponderosa* Dougl.) community. **American Journal of Botany**, v.67, p.1423-1429, 1980.

LOTINA-HENNSEN, B.; BERNAL-MORALES, C.; VIVAR, A.R.; PEREZ, A.L.C.; CASTRO, R.A.; AGUILAR-MARTINEZ, M. Inhibition of oxygen evolution by Zaluzanin-C. **Journal of Chemical Ecology**, v.18, n.11, p.1891-1900, 1992.

MULLER, C.H. Inhibitory terpenes volatilized from *Salvia* Shrubs. **Bulletin of Torrey Botanical Club**, v.92, p.38-45, 1965.

OLSEM, R.A. Triterpeneglycosides as inhibitors of fungal growth and metabolism. VIII. Induced leakage of nucleotide materials. **Physiology Plantarum**, v.33, p.75-82, 1975.

PATTERSON, D.T. Effects of allelopathic chemicals on growth and physiological response of soybean (*Glycine max*). **Weed Science**, v.29, p.53-59, 1981.

PATTERSON, G.M.L.; HARRIS, D.D.; COHEN, W.S. Inhibition of photosynthetic and mitochondrial electron transport by a toxin substance isolated from the alga *Pandorina morum*. **Plant Science Letters**, v.15, p.293-300, 1979.

PELLISSIER, F. Alliopathic effect on phenolic acids from humic solutions on two spruce mycorrhizal fungi *Cenococcum grandiforme* and *Laccaria loccata*. **Journal of Chemical Ecology**, v.19, n.10, p.2105-2124, 1993.

PUTNAM, A.R.; WESTON, L.A. Adverse impacts of allelopathy in agricultural systems. In: PUTNAM, A.R.; TANG, C.H. (Ed.). **The science of allelopathy**. New York: J. Wiley, 1986. p.43-55.

RASMUSSEN, J.A.; HEJL, A.M.; EINHELLIG, F.A. Sorgholeone from root exudate inhibits mitochondrial functions. **Journal of Chemical Ecology**, v.18, n.2, p.197-207, 1992.

RAY, S.D.; GURUPRASAD, K.N.; LALORAYA, M.M. Antagonistic action of phenolic compounds on abscisic acid - induced inhibition of hypocotyl growth. **Journal of Experimental Botany**, v.31, n.125, p.1651-1656, 1980.

RICE, E.L. Allelopathic effects on nitrogen cycling. In: RIZVI, S.J.H.; RIZVI, V. (Ed.). **Allelopathy**. New York: Chapman & Hall, 1992. p.31-58.

RICE, E.L. **Allelopathy**. New York: Academic Press. 1974. 353p.

RICE, E.L. **Allelopathy**. New York: Academic Press. 1984. 422p.

- RICE, E.L.; LIN, C.Y.; HUAG, C.Y. Effects of decomposing rice straws on growth of and nitrogen fixation by *Rhobium*. **Journal of Chemical Ecology**, v.7, p.333-344, 1981.
- RICE, E.L.; LIN, C.Y.; HUANG, C.Y. Effects of decaying rice straw on growth and nitrogen fixation of a bluegreen alga. **Botanical Bulletin** Taipei: Academica Sinica, v.21, p.111-117, 1980.
- RIZVI, S.J.H.; HAQUE, H.; SING, V.K.; RIZVI, V. A discipline called allelopathy. In: RIZVI, S.J.H.; RIZVI, V. (Ed.). **Allelopathy**. New York: Chapman & Hall. 1992. p.1-10.
- ROSHCHINA, V.D.; ROSHCHINA, V.V. Influence of water-soluble secretions from the woody species leaves on cytoplasm permeability for anthocyanin. In: GRODZINKY, A.M. (Ed.). **Physiological, biochemical basis of plant interaction in phytocenoses**. Kiev: Naukova-Dunka, 1970. p. 257-262.
- STENLID, G. Flavonoids as inhibitors of the formation of adenosine triphosphate in plant mitochondria. **Phytochemistry**, v.9, p.2251-2256, 1970.
- SWAIN, T. Allelopathy as a means of biology control of water weeds. **Aquatic Botany**, v.3, p.193-197, 1977.
- TOMASZEWSKI, M.; THIMANN, K.V. Interaction of phenolic acids, metallic ions and chelatin agents on auxin-induced growth. **Plant Physiology**, v.41, p.1443-1454, 1966.
- VAN DEN DRIESESCHE, R. Response of douglas fir seedling to nitrate and ammonium nitrogen sources at different levels of pH and iron supply. **Plant and Soil**, v.49, p.607-623, 1978.
- VAN SUMERE, C.F.; COTTENEIS, J.; DeGREEF, J.; KINT, J. Biochemical studies in relation to the possible germination regulatory role of naturally occurring coumarin and phenolics. **Recent Advances Phytochemistry**, v.4, p.165-221, 1971.

WILLIAMSON, G.B.; WEIDENHAMER, J.D. Bacterial degradation of juglone: evidence against allelopathy. *Journal of Chemical Ecology*, v.16, p.1739-1742, 1990.

YODER, O.C.; SCHEFFER, R.P. Effects of *Helminthosporium carbonum* toxin on nitrate uptake and reduction by corn tissues. *Plant Physiology*, v.52, p.513-517, 1973.

Capítulo 7

Alelopatia em Agroecossistemas

Antonio Pedro da Silva Souza Filho

Por definição, agroecossistemas são sistemas manipulados. Assim sendo, a produtividade dos campos agrícolas, aí incluídas as áreas de pastagens, de cultivos temporários como aqueles que envolvem os cultivos de arroz, feijão, milho e outros, e permanentes, bem como os ambientes agroflorestais, é rotineiramente influenciado pela alelopatia. Em tais condições, a fonte dos aleloquímicos pode ser tanto as plantas cultivadas como os microorganismos envolvidos nos processos de decomposição ou as plantas invasoras. Alternadamente, qualquer um desses componentes poderia ser a espécie afetada ou aquela promotora dos efeitos deletérios.

O conhecimento das principais interações entre plantas cultivadas e plantas daninhas poderá ser de grande utilidade prática para se estabelecer um controle eficiente de plantas daninhas (Altieri & Doll, 1978). A alelopatia também é vista como um dos mecanismos pelos quais as plantas daninhas interferem no crescimento das plantas, influenciando, decisivamente, na produtividade das espécies cultivadas.

Na Fig. 1 ilustram-se, hipoteticamente, as prováveis interrelações alelopáticas que ocorrem em agroecossistemas. Como se pode verificar, a complexidade é muito grande não só pela quantidade de fatores envolvidos (plantas, animais, organismos, etc.) como, também, porque as substâncias químicas

presentes no meio podem não vir diretamente de um simples organismo ou planta, mas sim, surgirem como resultado dos processos de transformação que ocorrem no solo, conforme mencionam Hale & Orcutt (1987). As diferentes vias de interferências indicam que o mecanismo da alelopatia não está restrito tão somente a um dado momento. Dependendo de determinadas condições ambientais e das especificações das substâncias químicas envolvidas nas interferências alelopáticas, os efeitos podem se estender às culturas posteriores, e nesse caso, tanto os efeitos alelopáticos como os autotóxicos merecem especial atenção.

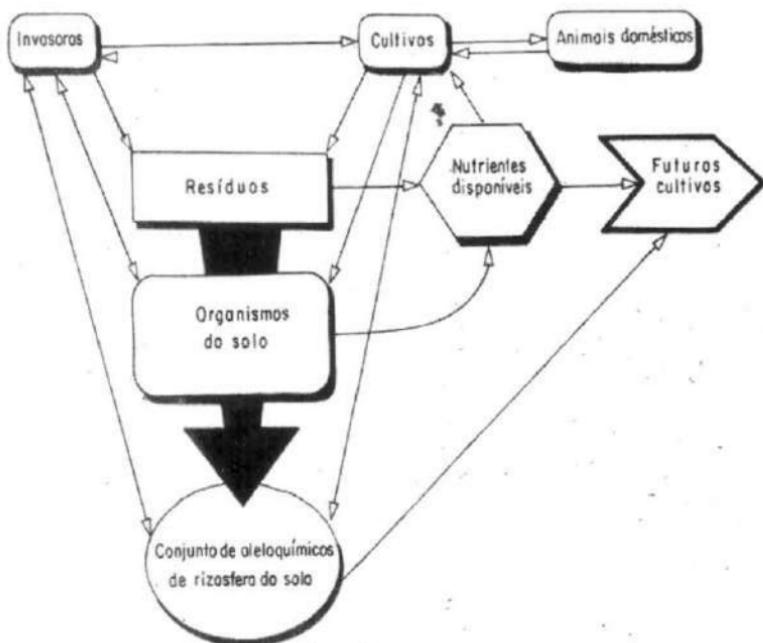


Fig. 1. Esquema hipotético de prováveis interrelações alelopáticas em áreas de cultivos.

Fonte: Waller (1989).

Obviamente que alelopatia tem participação direta nos problemas de interferências que ocorrem entre culturas e invasoras, culturas e culturas, toxicidez dos resíduos das culturas e invasoras e/ou exsudado das culturas e invasoras no crescimento de outras espécies. Problemas de autotoxicidez em replantios de pomares e regeneração de florestas estão também relacionados à alelopatia. Atualmente, sabe-se que as interações alelopáticas, negativas ou positivas, podem ser exploradas no manejo dos recursos bióticos em agroecossistemas. As estratégias básicas para explorar esse fenômeno poderiam envolver práticas tanto no sentido de minimizar como maximizar os efeitos alelopáticos negativos. No primeiro viés, práticas de rotação de cultura, seleção de cultivares com baixa atividade alelopática, ou o planejamento de configurações de plantio poderiam ser adotados. Paralelamente, um efetivo e prático sistema de controle daquelas invasoras onde atividade alelopática já tenha sido comprovada, em especial para a espécies que estejam sendo cultivadas, é fator determinante com vista à amenizar os efeitos alelopáticos.

No sentido de maximizar os efeitos da alelopatia, especialmente no que concerne à diminuição dos efeitos competitivos das plantas invasoras e do ataque dos inimigos naturais como os insetos e fungos, a estratégia poderia ser direcionada para a seleção de espécies de plantas com propriedades biológicas para esses fins, ou seja, capacidade de produção de substâncias químicas com atividade alelopática que possibilitasse a redução da competitividade das plantas invasoras e/ou dos inimigos naturais como os insetos e os fungos. Naturalmente, que para os agroecossistemas em que mais de uma espécie cultivada está envolvida, como é o caso das pastagens cultivadas consorciadas, ou mesmo os consórcios envolvendo duas ou mais culturas, a estratégia envolveria cuidados especiais no sentido de utilização de espécies que embora fossem extremamente alelopáticas para as plantas invasoras, essa atividade fosse insignificante ou inexistente entre as espécies de interesse agronômico.

Alelopatia em Áreas de Pastagens Cultivadas

A instabilidade nos diferentes componentes de um ecossistema de pastagem cultivada, notadamente em condições de pastagens consorciadas, tem sido atribuída a um conjunto de fatores, que vão desde a competição por elementos essenciais à sobrevivência de cada componente como água, luz, nutriente e outros, às dificuldades de se manejar grupos de plantas fisiologicamente diferentes entre si, como é o caso das gramíneas e das leguminosas forrageiras.

À luz do atual conhecimento, entretanto, tem sido postulado que uma planta pode, direta ou indiretamente, interferir no desempenho de outras plantas em sua vizinhança, através da produção e liberação de compostos químicos, denominados de alelopáticos. Nas últimas três décadas, tem sido publicado um conjunto de trabalhos mostrando que a alelopatia é um fator que pode estar envolvido nos insucessos verificados nas tentativas de se estabelecer pastagens consorciadas de gramíneas e leguminosas forrageiras. Além do que, a alelopatia pode ser um dos mecanismos pelos quais as plantas produzem alterações na dinâmica populacional das plantas. Esse aspecto parece ser de grande importância para os casos de infestação das pastagens por plantas daninhas.

Muitas espécies de gramíneas e leguminosas que fornecem forragem na forma de pasto são semeadas em mistura. A utilização de leguminosas em áreas de pastagens tem sido largamente estimulada; tendo em vista a melhoria da qualidade da forragem que é oferecida aos animais, não só pela qualidade das leguminosas como alimento, mas também pela capacidade que possuem de fixar e transferir, para as gramíneas em consórcio, o nitrogênio do ar.

Entretanto, as sementes de muitas plantas forrageiras podem conter substâncias fitotóxicas, as quais inibem a germinação de outras sementes em suas imediações. Quando as sementes de espécies forrageiras, que são comumente semeadas juntas, contêm substâncias inibidoras, a germinação e o estabelecimento de uma ou mais espécies na mistura, poderão ser afetados, comprometendo o desempenho do pasto. Muller (1986) comenta que, quando a germinação de sementes de plantas forrageiras ocorre em condições onde haja contato com substâncias alelopáticas, como os monoterpenos, o resultado será a redução acentuada do crescimento das raízes, afetando, por conseguinte, a capacidade competitiva e produtiva da planta, o que favorece a dominância, no pasto, das espécies indesejáveis, repercutindo, negativamente, na longevidade da pastagem e nos custos de manutenção da mesma.

Atividades Alelopáticas em Gramíneas Forrageiras

Tendo em vista que a alelopatia é uma ciência relativamente nova, as informações disponíveis mostrando os efeitos potencialmente alelopáticos em gramíneas forrageiras são bastante limitados. Basicamente, as informações disponíveis demonstram apenas atividades potencialmente alelopáticas, havendo poucas informações comprovando, efetivamente, atividades alelopáticas. Na Tabela 1 são listadas algumas gramíneas forrageiras onde já foram identificadas potencialidades alelopáticas.

Grande parte dos dados disponíveis na literatura trata de análises de extratos aquosos de diferentes partes das plantas sobre a germinação e o alongamento da radícula de plantas receptoras. A exemplo desses resultados, Cope (1982) preparou extratos aquosos de sementes de oito espécies de plantas

forrageiras, e observou que a germinação das sementes e o desenvolvimento das plântulas de uma mesma espécie não foi inibida pelo extrato de sua própria semente. Também não houve fitotoxicidade em nenhuma gramínea pelo extrato de qualquer outra gramínea. Nesse mesmo sentido, Souza Filho (1995) não verificou reduções significativas na porcentagem de germinação de sementes de qualquer gramínea quando submetida ao extrato de sementes da própria gramínea. Ao que tudo indica, os inibitórios presentes nas sementes afetam apenas a germinação das sementes adjacentes de outras espécies. Tais substâncias não induzem à auto-inibição, mas funcionam meramente como agentes alelopáticos, uma vez liberados para o meio ambiente (Friedman & Waller, 1983).

Tabela 1. Espécies de gramíneas forrageiras com atividades alelopáticas.

Espécies		Fontes
<i>Brachiaria brizantha</i>	cv. Marandu	Carvalho (1993)
<i>Brachiaria decumbens</i>		Almeida (1993)
<i>Brachiaria humidicola</i>		Almeida (1993)
<i>Lolium perene</i> Azavém	Azevém anual	Snell & Quigley (1993)
<i>Critesion purillum</i>	Cevadinha	Smith & Martin (1994)
<i>Festuca arundinacea</i>		Luu et al. (1982)
<i>Cencrus ciliates</i>		Lovett (1986)
<i>Holcus lanatus</i>		Wardle et al. (1992)
<i>Avena sativa</i>	Aveia	Medeiros et al. (1990)
<i>Hemarthria altissima</i>	cv. Bigalta	Young & Bartolomew (1981)

Chou & Young (1975) analisaram 12 espécies de gramíneas subtropicais quanto à presença de fitotoxinas: *Acroceras macrum*, *Andropogon nodosus*, *Brachiaria mutica*, *Chloris gayana*, *Costaderia sellona*, *Cynodon dactylon*, *Digitaria decumbens*, *Eragrostis curvula*, *Panicum maximum*, *Paspalum plicatulum*, *Setaria sphacelata* e *Tripsacum laxum*. Extratos aquosos das folhas de todas as espécies inibiram a germinação de sementes e o crescimento de radícula de alface. Os extratos de *A. macrum*, *C. gayana*, *D. decumbens* e *P. maximum* não foram inibitórios e *C. sellona* foi a espécie onde foi observada menor atividade biológica. Seis ácidos fenólicos foram identificados, e estavam diferentemente distribuídos nas gramíneas. A maioria das substâncias foi também encontrada no solo coletado sob as várias espécies, no campo, e o solo controle, sem gramínea, ou outras gramíneas tinham menores concentrações da fitotoxina do que o solo com as gramíneas. Para esses autores as fitotoxinas no solo sob as plantas-teste, provavelmente se originaram das gramíneas, devido à lixiviação durante a chuva, exsudação pelas raízes, decomposição dos resíduos das gramíneas, ou por todos esses processos. Em subseqüente estudos, Chou (1977) relatou que numerosas fitotoxinas permaneceram na fração aquosa dos extratos de 12 gramíneas, porém nenhuma foi identificada.

Um dos poucos trabalhos em que foram identificadas as substâncias alelopáticas envolvidas com os efeitos promovidos por gramíneas forrageiras são apresentados na Tabela 2. Por cromatografia de papel, foram identificados seis fitotoxinas fenólicas, ao mesmo tempo em que, por HPLC, foram determinadas, para cada espécie de gramínea estudada, as quantidades de cada uma. *Digitaria decumbens* apresentou maiores concentrações de ácido ferúlico, ácido p-cumárico, ácido p-hidroxifenilacético e a quantidade total de fitotoxina. *P. repens* apresentou maiores quantidades do ácido 2,4-dihidroxibenzóico e ácido vanílico. A *Brachiaria mutica* foi, dentre as três espécies estudadas, a que apresentou as menores concentrações das fitotoxinas identificadas. Independentemente da espécie, o ácido p-hidroxifenilacético foi o que apresentou maiores concentrações nas três espécies de plantas.

Tabela 2. Comparação quantitativa de fitoxinas em gramíneas.

Substância identificada	Concentração (10^{-7} /g de amostra)		
	<i>D. decumbens</i>	<i>P. repens</i>	<i>B. mutica</i>
Ácido ferúlico	1,00	0,86	0,53
Ácido p-cumárico	2,50	1,00	0,30
Ácido 2,4-dihidroxibenzólico	0,25	0,50	0,25
Ácido vanílico	1,00	1,30	0,67
Ácido p-hidroxibenzólico	0,50	0,50	0,50
Ácido p-hidroxifenilacético	2,50	2,50	0,75
Total	7,75	6,66	3,00

Fonte: Chou (1989).

No trabalho desenvolvido por Souza Filho & Alves (1999), com a gramínea *Brachiaria brizantha* cv. Marandu, foram encontradas várias classes de substâncias com propriedades alelopáticas. Paralelamente, a análise fitoquímica de material vegetativo, seco em estufa, de diferentes espécies de forrageiras, é apresentado na Tabela 3. Os dados mostram certa similaridade entre as classes de compostos químicos entre as espécies *B. humidicola* e *B. brizantha*. Porém, isso não é indicativo de que as substâncias químicas pertencentes a essas classes de aleloquímicos sejam as mesmas. Em comparação ao *Panicum maximum* cv. Tobiatã, observa-se uma diferença em relação às duas espécies *Brachiaria*, especialmente com relação ao alcalóides que estão presentes no *P. maximum* cv. Tobiatã e não estão nas duas espécies de *Brachiaria*, ao mesmo tempo em que os derivados da benzoquinona são observados nas duas *Brachiaria* e não no *P. maximum* cv. Tobiatã.

Tabela 3. Principais classes de substâncias químicas relacionadas à alelopacia presentes em gramíneas forrageiras.

Classes de aleloquímicos	Espécies de gramíneas forrageiras		
	<i>B. humidicola</i>	<i>B. brizantha</i>	<i>P. maximum</i>
Ácidos orgânicos	N	N	N
Açúcares redutores	P	P	P
Alcalóides	N	N	P
Antraquinonas	N	N	N
Azulenos	P	P	N
Carotenóides	P	P	P
Catequinas	N	N	N
Depsidios e depsidonas	N	N	M
Derivados da benzoquinona	P	P	N
Derivados da cumarina	N	N	N
Esteróides e triterpenóides	P	P	P
Flavonóides	N	N	N
Glicosídeos cardíacos	N	N	N
Lactonas	N	N	N
Polissacarídios	N	N	N
Proteínas e aminoácidos	P	P	P
Purinas	N	N	N
Saponinas espumídica	P	P	N
Taninos	P	P	P

M = mescido; N = ausente; P = presente

Fonte: Souza Filho & Alves (dados não publicados).

Atividades Alelopáticas em Leguminosas Forrageiras

À semelhança das informações disponíveis para as gramíneas, pouco tem sido abordado em termos de alelopacia em leguminosas forrageiras. Os resultados dos estudos já realizados mostram potencialidades para várias espécies. Na Tabela 4 são apresentados alguns exemplos de leguminosas forrageiras onde potencialidades alelopáticas já foram documentadas.

Tabela 4. Espécies de leguminosas forrageiras com potencial alelopático.

Espécies		Fontes
<i>Leucaena leucocephala</i>		Kuo et al. (1982)
<i>Stylosanthes guianensis</i>	cv. Mineirão	Souza Filho (1995)
<i>Medicago sativa</i>		Miller (1983)
<i>Pueraria phaseoloides</i>		Souza Filho & Alves (1998)
<i>Calopogonium mucunoides</i>		Souza Filho (2001a)
<i>Canavalia ensiformis</i>	Feijão-de-porco	Magalhães & Franco (1962)

Em plantações envolvendo a leguminosa forrageira *Leucaena leucocephala*, existe uma ausência de plantas que crescem sob elas que não as próprias leucenas. Isso é devido, primariamente, às fitotoxinas, incluindo oito ácidos fenólicos, flavonóides e à mimosina, que são liberadas pelas folhas e liter. Esses compostos podem inibir o crescimento de muitas invasoras e espécies florestas, tais como *Acacia confusa*, *Ageratum conzoides*, *Liquidambar formosana*, *Casuarina glauca*, *Mimosa pudica*, e *Alnus formosana* (Chou & Kuo, 1986). A despeito dos efeitos alelopáticos da mimosina, poucas informações do modelo de ação são conhecidos. Rizvi et al. (1999) mencionam que a mimosina inibe um grande número de parâmetros fisiológicos e bioquímicos em espécies como *Vigna mungo* e *Phaseolus aureus*, como o vigor das plântulas, eficiência na mobilização de alimentos, solubilidade do amido e atividade da amilase. Prasad & Subhashini (1994) também confirmaram que o efeito inibitório da mimosina na germinação e no crescimento das plântulas é mediado através dos efeitos sobre a nitrato redutase, catalase, IAA-oxidase, peroxidase e sua isoenzima.

Mucuna spp. é uma importante leguminosa tropical utilizada em muitos estados do México, onde os fazendeiros usam essa leguminosa para controle de plantas invasoras e como adubo verde. Resultados de bioensaios “in vitro” mostraram que extratos aquosos de mucuna têm efeito seletivo sobre o crescimento de fungos patogênicos, promovendo inibição da ordem de 55% no desenvolvimento do fungo *Helminthosporium sativum* (Anaya et al. 1992). Trabalhos desenvolvidos por Fujii et al. (1991) mostraram que o principal aleloquímico encontrado em *Mucuna pruriens* é o L-3,4-dihidroxi-fenilalanina (L-DOPA).

Analizando os efeitos de extrato aquoso da parte aérea da leguminosa forrageira *Calopogonium mucunoides* (calopogônio) sobre a germinação de sementes e o índice de velocidade de germinação de quatro plantas forrageiras, Souza Filho (2001a) observou que a variação na intensidade da atividade potencialmente alelopática, em função do número de sementes/m². A tendência observada foi de redução nos efeitos com o aumento da densidade de semeadura, sendo essa redução dependente do tamanho das sementes. Para espécies como a malva (com maior peso, 1,73 g) e mata-pasto (peso de 1,42 g) a redução nos efeitos foi extremamente mais expressivo do que em espécies de sementes menores como malícia (a que apresentou menor peso, 0,41 g) e fedegosa (peso de 0,67 g; média de 10 pesagen de 100 sementes cada). Considerando que o volume de extrato utilizado para cada placa de Petri foi o mesmo, as reduções nos efeitos alelopáticos com o aumento da densidade podem ser atribuídos à participação das substâncias químicas com atividade alelopática entre as sementes. Com o aumento da densidade, há menor disponibilidade das substâncias para as sementes, diminuindo, consequentemente, a quantidade total de substâncias absorvidas por sementes, baixando o nível requerido para promover as inibições. Esse aspecto é mais relevante para sementes grandes do que para sementes pequenas (Tabela 5).

Tabela 5. Variações nos efeitos de extratos aquosos da parte aérea do calopogônio na germinação de sementes de plantas invasoras de pastagens cultivas. Dados expressos em porcentual de germinação.

Parâmetro analisado	Espécie receptora	Densidade de sementes/m ²				
		500	1.000	2.000	3.000	4.000
Germinação	Mata-pasto	53,0	65,0	83,0	95,0	96,0
	Malícia	0,0	16,0	23,0	59,0	73,0
	Fedegoso	37,0	54,0	69,0	85,0	96,0
	Malva	75,0	89,0	94,0	95,0	97,0
IVG	Mata-pasto	13,11	17,27	25,43	31,01	38,90
	Malícia	0,0	7,90	8,13	17,24	28,38
	Fedegoso	6,50	9,70	16,30	31,57	53,93
	Malva	37,10	43,33	45,41	46,60	47,10

IVG = Índice de velocidade de germinação.

Fonte: Souza Filho (2001a).

Estudos desenvolvidos por Souza Filho et al. (1997) mostraram reduções expressivas sobre a germinação de sementes e o alongamento da radícula de três importantes plantas invasoras de pastagens cultivadas da Região Amazônica, promovidas por três espécies de leguminosas forrageiras. A intensidade dos efeitos variou em função da especificidade entre espécies receptora e doadora. Comparativamente, as reduções promovidas sobre o alongamento da radícula foi mais intenso do que aqueles verificados sobre a germinação das sementes. O assa-peixe foi, dentre as espécies receptoras, a que evidenciou menor sensibilidade aos efeitos dos extratos aquosos (Tabela 6).

Tabela 6. Efeitos dos extratos aquosos da parter aérea de leguminosas forrageiras sobre plantas invasoras de pastagens. Dados expressos em proporção da testemunha (água).

Bioensaios	Espécie receptora	Espécie doadora		
		Leucena	Mineirão	Calopogônio
Germinação	Desmódio	0,64	0,87	0,55
	Guanxuma	0,86	0,63	0,56
	Assa-peixe	0,74	0,97	0,67
Along. Radícula	Desmódio	0,70	0,40	0,34
	Guanxuma	0,63	0,60	0,38
	Assa-peixe	0,73	0,70	0,63

Fonte: Souza Filho et al. (1997).

Em algumas regiões da Amazônia, o feijão-de-porco (*Canavalia ensiformis*) tem sido largamente utilizado em cobertura morta, em diferentes tipos de cultivos. Essa prática tem por principal objetivo a diminuição no número de capinhas, face à redução que ela propicia no grau de infestação dos cultivos, por plantas daninhas. Embora esses efeitos possam ser atribuídos a aspectos relacionados a competição, redução da incidência da luz solar, por exemplo, há grandes possibilidades de que tais observações estejam associadas à alelopisia, via liberação de substâncias químicas para o solo, pelas mais diferentes formas, conforme já abordado anteriormente. Com relação a esse aspecto, Magalhães & Franco (1962) observaram que plantas de tiririca, quando submetidas ao tratamento com extrato de nódulos de raízes dessa leguminosa, evidenciaram inibição do brotamento dos tubérculos e folhas cloróticas. Anaya (1999), analisando outro

aspecto do feijão-de-porco, encontrou que quando adicionado ao solo, reduz em mais de 50% o índice de incidência de nematóides de raízes de tomateiros.

Trabalho desenvolvido com o feijão-de-porco, onde estudaram-se as variações na atividade potencialmente alelopática inibitória da germinação e do alongamento da radícula de diferentes plantas invasoras, que ocorrem com frequência nas áreas de pastagens cultivadas da Região Amazônica, em função da parte da planta analisada e da concentração do extrato, mostraram que independentemente da planta receptora e do parâmetro analisado, as sementes foram a principal fonte de substâncias alelopáticas solúveis na solução hidroalcoólica, vindo em seguida as raízes e a parte aérea. A concentração do extrato esteve positivamente associada à intensidade das inibições (Tabela 7).

Análise fitoquímica realizada nas leguminosas forrageiras *Pueraria phaseoloides* e *Stylosanthes guianensis* cv. Mineirão (Tabela 8) mostram as principais classes de aleloquímicos que podem estar relacionadas às atividades alelopáticas observadas nessas espécies. Basicamente, as classes de aleloquímicos são as mesmas nas duas espécies, havendo diferença apenas quanto aos Azulenos que foram identificados no *S. guianensis* cv. Mineirão e não foram na *P. phaseoloides*.

As reduções efetivadas por plantas de pastagens (gramíneas e leguminosas forrageiras) sobre a germinação e o desenvolvimento das plântulas de espécies de invasoras de pastagens assumem aspecto importante sob o ponto de vista ecológico, isso porque com a diminuição na germinação das sementes há uma redução no número de plantas indesejáveis na área, reduzindo, consequentemente, o poder de competição dessas plantas por fatores essenciais às espécies de pastagens como luz, água e nutrientes. Além disso, com a redução no desenvolvimento do sistema radicular, as plantas invasoras têm a sua capacidade

agressiva reduzida, diminuindo, também, a capacidade para competir com as gramíneas e leguminosas. Em consequência desses dois aspectos, haverá maior possibilidade de se estabelecer estandes mais densos de plantas forrageiras em áreas de pastagens cultivadas, com reflexos favoráveis na produtividade e longevidade dessas.

Tabela 7. Efeitos de extratos hidroalcoólicos de feijão-de-porco na germinação e alongamento da radícula de plantas invasoras de pastagens. Dados expressos em porcentual de inibição em relação ao tratamento considerado testemunha (água destilada).

Parâmetro Analizado	Espécie receptora	Parte planta doadora	Concentração do extrato (%)		
			1	2	4
Germinação	Malícia	Parte aérea	7,0	68,0	89,0
		Sementes	61,0	78,0	90,0
		Raízes	23,0	77,0	90,0
	Malva	Parte aérea	5,0	46,0	89,0
		Sementes	39,0	69,0	91,0
		Raízes	20,0	68,0	90,0
Alongamento da raiz	Malícia	Parte aérea	38,0	62,0	77,0
		Semente	48,0	56,0	67,0
		Raízes	62,0	88,0	91,0
	Malva	Parte aérea	54,0	86,0	93,0
		Sementes	78,0	87,0	93,0
		Raízes	64,0	85,0	92,0

Fonte: Souza Filho (2001b).

Tabela 8. Principais classes de aleloquímicos identificados em leguminosas forrageiras.

Classes de fitoquímicos	Espécies de leguminosas forrageiras	
	<i>Pueraria phaseoloides</i>	<i>Stylosanthes guianensis</i>
Ácidos orgânicos	N	N
Açúcares redutores	P	P
Alcalóides	P	P
Antraquinonas	N	N
Azulenos	P	N
Carotenóides	P	P
Catequinas	N	N
Depsídios e depsidonas	M	M
Derivados da benzoquinona	N	N
Derivados da cumarina	N	N
Esteróides e triterpenóides	P	P
Flavonóides	N	N
Glicosídos cardíacos	N	N
Lactonas	N	N
Polissacarídios	N	N
Proteínas e aminoácidos	P	P
Purinas	N	N
Saponina espumídica	P	P
Taninos	P	P

M = Mascarado; N = negativo; P = positivo.

Fonte: Souza Filho & Alves (dados não publicados).

Atividades Alelopáticas em Plantas Invasoras de Pastagens

Comparativamente, há mais informações a respeito de atividades alelopáticas em plantas invasoras do que em gramíneas e leguminosas forrageiras. Na Tabela 9 são apresentadas algumas plantas invasoras com atividades alelopáticas. Existe ainda um considerável estoque de informações onde atividades potencialmente alelopáticas são atribuídas às plantas invasoras.

Tabela 9. Espécies de plantas invasoras de pastagens com potencial alelopático.

Espécie	Fontes
<i>Carduus nutans</i>	Wardle et al. (1991)
<i>Anthemis cotula</i>	Smith (1987)
<i>Eupatorium capillifolium</i>	Smith (1990)
<i>Helenium amarum</i>	Smith (1989b)
<i>Agropiron repens</i>	Weston & Putnam (1985)
<i>Imperata cylindrica</i>	Sajise & Lales (1975)
<i>Eragrostis plana</i>	Coelho (1986)
<i>Desmodium adscendens</i>	Souza Filho & Alves (2000)
<i>Sida rhombifolia</i>	Souza Filho & Alves (2000)
<i>Euphorbia prostata</i>	Alssaadwi et al. (1990)
<i>Vernonia polyanthes</i>	Souza Filho & Alves (2000)
<i>Amaranthus palmeri</i>	Menges (1988)
<i>Lantana camara</i>	Sahid & Sugav (1993)
<i>Chromolaena odorata</i>	Sahid & Sugav (1993)
<i>Pluchea lanceolata</i>	Inderjit & Dakshini (1996)
<i>Lotus tenuis</i>	Laterra & Bazzalo (1999)
<i>Lotus tenuis</i> Waldst et Kit	Laterra & Bazzalo (1999)
<i>Artemisis vulgaris</i>	Inderjit & Foy (1999)
<i>Lantana camara</i>	Achhireddy & Singh (1984)

O trabalho desenvolvido por Smith (1989b) mostra que o extrato aquoso da invasora bitter sneezeweed (*Helenium amarum*) reduziu em 50% o crescimento da alfafa e do azevém, em concentrações de 0,5%. O extrato da folha foi mais fitotóxico do que o do colmo ou da raiz. Em estudos de mesma natureza, Sajise & Lales (1975) verificaram que a produção de pastagem de estilosantes (*Stylosanthes guianensis*) reduz-se quando infestada pela invasora *Imperata cylindrica*.

Estudos desenvolvidos por Li et al. (1992) envolvendo o uso da rizosfera da planta invasora *Sasa cernua*, mostraram significativos efeitos inibitórios sobre a germinação de sementes e o crescimento de diferentes espécies de plantas, entre elas a alface e a gramínea de curral. Os ácidos p-cumárico, ferúlico, vanílico e p-hidroxibenzóico e p-hydroxibenzaldeído foram identificados como os principais aleloquímicos envolvidos nos efeitos efetivados pela invasora *S. cernua*.

Coelho (1986) cultivou azevém, trevo-branco e cornichão em dois tipos de solos: um, onde o capim-annoni-2, planta invasora de áreas de pastagens cultivadas do Rio Grande do Sul, vinha vegetando por dez anos consecutivos e o outro, onde essas invasoras não vegetaram. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 10. O capim-annoni-2 não afetou a germinação e o peso seco das raízes e parte aérea do cornichão. Entretanto, promoveu reduções na germinação das sementes e no peso seco da parte aérea do trevo-branco e peso de raízes e parte aérea do azevém.

Especialmente para os efeitos das invasoras sobre as leguminosas, Weston & Putnam (1985) mostram decréscimo no número de nódulos, no peso dos nódulos e na fixação do nitrogênio em soja, em função da aplicação de extratos da invasora *Agropiron repens*. Em estudos posteriores desenvolvidos com a mesma invasora, Weston & Putnam (1986) concluíram que o efeito da alelopatia não era diretamente sobre o crescimento da espécie de *Rhizobium* em associação com a leguminosa, mas sobre a formação dos pêlos da raiz, com comprometimento indireto da fixação do nitrogênio.

Tabela 10. Efeitos fitotóxicos do capim-annoni-2 sobre plantas forrageiras.

Parâmetro	Condição do solo	Espécie receptora		
		Azevém	Trevo-branco	Cornichão
Germinação ¹	Sem capim-annoni-2	98,4a	94,2a	67,8a
	Com capim-annoni-2	99,8a	59,2b	57,3a
Peso seco raiz ²	Sem capim-annoni-2	11,4a	1,3a	1,3a
	Com capim-annoni-2	1,7b	0,3a	0,6a
Peso seco PA ²	Sem capim-annoni-2	6,8a	1,8a	1,7a
	Com capim-annoni-2	1,5b	0,1b	0,4a

¹Dados expressos em porcentual.²Dados expressos em g/vaso.

Médias com a mesma letra, na mesma coluna, dentro de cada parâmetro, não diferem entre si, pelo teste de Duncan (5%).

Fonte: Coelho (1986).

Estudos desenvolvidos com a invasora de pastagens *Senecio jacobaea*, envolvendo a utilização de extratos preparados da parte aérea da planta colhida em duas fases de desenvolvimento: vegetativo e floração, mostraram que não houve diferença na atividade alelopática entre as duas fases do desenvolvimento da planta. Entretanto, extratos aquosos e tecidos em decomposição demonstraram fortes efeitos alelopáticos, particularmente para planta em fase de floração. Das espécies receptoras (uma gramínea e quatro leguminosas forrageiras), a gramínea (*Lolium perenne*) foi a menos suscetível aos efeitos da planta invasora (Ahmed & Wardle, 1994).

Souza Filho & Alves (1999- dados não publicados) identificaram as principais classes de substâncias químicas com atividades alelopáticas presentes na parte aérea e raízes (rizomas) da invasora de pastagens cultivadas na Região Amazônica *Imperata*

Alelopatia
Princípios Básicos e Aspectos Gerais

brasiliensis, capim-sapé (Tabela 11). Poucas diferenças são observadas quanto à presença de classes de aleloquímicos nas duas partes do capim-sapé analisadas. Na parte aérea das plantas são encontrados taninos e flavonóides que não estão nas raízes (rizomas) da planta invasora, enquanto nas raízes são observados os derivados da benzoquinona que não estão na parte aérea da invasora.

Tabela 11. Principais classes de aleloquímicos presentes na planta invasora *Imperata brasiliensis* (capim-sapé).

Classes de aleloquímicos	Partes da planta	
	Parte aérea	Raízes (rizoma)
Ácidos orgânicos	N	N
Açúcares redutores	P	P
Alcalóides	N	N
Antraquininas	N	N
Azulenos	N	N
Carotenóides	P	N
Catequinas	N	N
Depsídios e depsidonas	M	N
Derivados da benzoquinona	N	P
Derivados da cumarina	N	N
Esteróides e triterpenóides	P	P
Flavonóides	P	N
Glicosídios cardíacos	N	N
Lactonas	N	N
Polissacarídios	N	N
Proteínas e aminoácidos	P	P
Purinas	N	N
Saponinas espumídica	N	N
Taninos	P	N

M = mascarado; N = negativo; P = presente

Fonte: Souza Filho & Alves (dados não publicados).

Metabólitos Secundários das Plantas e a Nutrição de Ruminantes

Quando se trata do fenômeno alelopisia em plantas forrageiras, além dos aspectos ambientais e ecológicos, ambos extremamente relevantes, é de suma importância considerar os impactos das substâncias químicas com atividade alelopática, não só na alimentação dos animais como, também, na saúde dos mesmos, especialmente no tocante a fatores tóxicos. Embora a lignina seja o principal fator limitante da digestibilidade do alimento, outros componentes da planta, envolvidos em sua proteção, podem limitar o valor nutritivo. Esses componentes representam larga variação de classes de substâncias químicas que podem exercer diferentes efeitos. Algumas substâncias que possuem atividade de defesa das plantas agem como inibitórios, tanto pela interferência no metabolismo como pela inibição das bactérias do rúmen.

Um bom exemplo a ser considerado, nesse aspecto, diz respeito à leguminosa forrageira *Leucaena leucocephala*, uma das mais importantes leguminosas para as regiões tropicais do mundo. Originária da península de Yucatan no México, tem sido estudada exaustivamente em países como a Colômbia, a Austrália e o Brasil, havendo um acervo considerável de conhecimento disponível sobre essa leguminosa no tocante às suas características como alimento.

Conquanto possua alto valor nutritivo, em face do seu elevado teor protéico e de cálcio, o uso da leucena na alimentação de ruminantes merece cuidados especiais em função do alto teor de mimosina – aminoácido não protéico e que tem sido relacionado à atividade alelopática de leucena. Segundo Tergas et al. (1989), a mimosina constitui de 3% a 5% da proteína da leucena. Durante a fermentação da leucena no rúmen, a

mimosina é transformada em dihidroxipiridina (Fig. 2) que, uma vez absorvida, interfere no metabolismo da tireoíde, levando ao hipotireoidismo e bócio (Gomide & Queiroz, 1993). A mimosina interfere ainda na ação celulolítica da flora ruminal e no consumo de matéria seca (NAS, 1977). Após ingestão prolongada de leucena, como dieta exclusiva, aparecem os sintomas de toxicidade (NAS, 1977), que são minimizados a medida em que, à dieta dos animais, deixa de ser fornecido a leucena. .

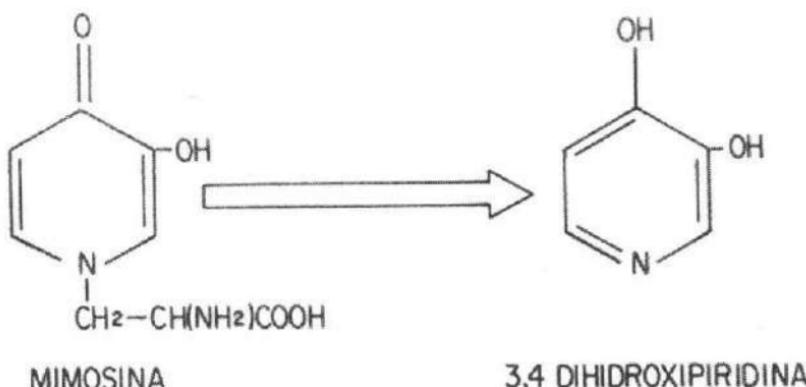


Fig. 2. Processo de transformação da mimosina em ruminantes.

Alcalóides

Os alcaloides se constituem em outra importante classe de substâncias químicas com atividades alelopáticas a serem consideradas em nutrição animal. Eles ocorrem largamente em plantas superiores e inferiores, bem como em bactérias e fungos (Willaman & Li, 1970). Alcaloides indólicos ocorrem em gramínea canário vermelho, cevada, *Hosdeum* spp. e *Arundo donax*.

L. (Fahey Jr., 1994). Os alcalóides incluem uma ampla classe de compostos com nitrogênio, que podem exibir atividades farmacológicas como também inibição da digestão. O único fator comum entre seus membros é a presença, em sua molécula, do nitrogênio. Nem todos os alcalóides são tóxicos. A betanina, um pigmento vermelho da beterraba é uma substância fenilpropanóide nitrogenada que fornece, principalmente, cor às flores. Outros, como a cafeína e a teobromina, que ocorrem em café e chá, são geralmente não-tóxicos, embora exerçam atividades farmacológicas (Van Soest, 1994).

A principal consequência dos alcalóides indólicos é a redução da palatabilidade das plantas forrageiras (Marten et al. 1976), refletindo diretamente na redução do consumo pelos animais. Os alcalóides estão associados a um número de toxicoses em bovinos, como é o caso da hipertermia, necrose na gordura, redução no ganho de peso e redução na produção de leite (Schmidt & Osborn, 1993; Thompson & Stuedemann, 1993). A presença de alcalóides tóxicos em gramíneas cultivadas inclui substâncias indolalquilamina em gramínea canário vermelho, a perlolina em *Festuca arundinacea* e a substância tipo ergostina, que causa doença na pata do gado.

Têm sido reportado problemas associados a animais pastejando plantas do gênero *Lupinus*. Esses problemas estão correlacionados aos alcalóides produzidos por *Lupinus* spp., tais como derivados da quinolizidina de estrutura com anel bi – tri e tetracíclico (Fahey Jr., 1994). Tais alcalóides ocorrem em outros gêneros e famílias, porém, em *Lupinus*, ocorrem em concentrações acima de 30 g/kg. As principais espécies forrageiras que produzem esses alcalóides são *L. albus* (L.), *L. angustifolius* (L.) e *L. luteus* (L.) e os alcalóides são: lupinina bicíclico, cistinina tricíclico, e substâncias lupinina tetracíclico e esparteína (Keeler, 1989). Aslanov et al. (1987), por sua vez listaram mais de 100 alcalóides quinolizídicos.

Nos Estados Unidos, animais pastejando *Festuca arundinacea* Schreb. frequentemente exibem sintomas de toxicidez. Paralelamente, foi estabelecido que gramíneas infestadas com fungos endofíticos são responsáveis pelos sintomas de toxicidez observados (Stuedemann & Hoveland, 1988). Pelo menos cinco classes de alcalóides anti-herbívoro, alguns intrínsecos e outros extrínsecos, são conhecidos como sendo produzidos pelas associações *F. arundinacea* e fungos endofíticos. Dentre os alcalóides envolvidos nos efeitos observados; os diazafenantreno são conhecidos por serem intrínsecos, enquanto a pirrolizidina foi isolada apenas do complexo hospedeiro-endofítico (Fahey Jr., 1994).

Fenóis

Muitas substâncias fenólicas em plantas forrageiras afetam a qualidade e a aceitabilidade da forragem, exercendo uma variedade de atividades antimetabólicas no animal (Ceeke, 1989). A lignina é composta por fenóis de baixo peso molecular e fenóis altamente condensados. A lignina é o componente da forragem mais negativamente correlacionado com a digestibilidade. Altas concentrações de estrógenos nas plantas como cumestranas, isoflavonas e isoflavins estão associadas com reduções na taxa de concepção em animais domésticos (Fahey Jr., 1994). Geralmente, os efeitos são temporários, entretanto, esterilidade permanente pode ocorrer em ovelhas quando expostas a altas concentrações de plantas estrogênicas por sucessivas estações de pastejo (Adams, 1985). Plantas estrogênicas ocorrem em diferentes espécies. Farnsworth et al. (1975) listaram um conjunto de 145 espécies de plantas que provavelmente são estrogênicas e 200 que contêm isoflavonóides. O *Trifolium subterraneum* L. e a alfafa são dois bons exemplos de plantas forrageiras com atividades estrogênicas.

Ísoflavonas e cumarinas

Muitas isoflavonas são substâncias metabolicamente ativas, frequentemente com atividade hormonal (Setchell & Adlercreutz, 1988). As cumarinas são membros dessa série, as quais estão largamente distribuídas nas leguminosas, sendo bem comuns aos trevos (Cansunar et al. 1990). O veneno do feno da forragem doce é devido ao dicumarol, um produto da fermentação da cumarina. A ação hemorrágica do dicumarol e seus derivados é devido à atividade anti-vitamina K; outros efeitos da cumarina é a toxicidez em animais (Wong, 1973). Os compostos isoflavonóides são encontrados principalmente em Fabaceae, e as isoflavonas fitoestrógenas mais conhecidas são: Genisteina, Biochaina A, Daidzeina e Formononetina. Esses compostos são mais importantes no gênero *Trifolium*, especialmente nas espécies *T. repens*, *T. pratense* e *T. subterraneum*. A atividade dessas plantas estrógenas pode ser comparada ao dietilstilbestrol, porém em face do fato de que eles podem ocorrer em concentrações altas na forragem, propicia alta ingestão, e problemas de saúde nos animais são observados (Fahey Jr., 1994).

Muitas isoflavonas têm baixo, porém, variável nível de atividade estrogênica, suficiente para promover problemas em animais que pastejam leguminosas forrageiras. Essas substâncias podem afetar a fertilidade de carneiros machos e causar ainda esterilidade em fêmeas (Van Soest, 1994). A atividade estrogênica é, para alguns graus, o resultado do metabolismo das Isoflavonas no rúmen, desde que os produtos resultantes da fermentação possam ser mais ativo do que as substâncias pais (Van Soest, 1994). Nilsson et al. (1967) mencionam que os casos envolvendo problemas reprodutivos observados em carneiros pastejando trevo, pode estar relacionado a esses fatores. As substâncias estrogênicas em feno de leguminosas podem ser responsáveis pelo uso mais eficiente do alimento por bovinos de corte e vacas em lactação.

Taninos

Os taninos são geralmente classificados em dois grupos, os condensados e os hidrolizados. Os taninos condensados, também referidos como proantocianidinas, são flavan-3-ol poliméricos, na qual as ligações entre as unidades flavânicas estão normalmente entre os anéis "B" e "A" (C_4 a C_8), com peso molecular variando de 500 a 3.000. Os taninos hidrolizáveis são derivados do ácido gálico e polióis, normalmente a glucose. Esses taninos podem ser hidrolizados por ácidos ou bases.

O principal efeito observado dos polifenóis simples na dieta tem sido a redução na ingestão do alimento (Fahey Jr., 1994). O mecanismo, em si, da redução não é bem entendido e pode ser tanto reflexo da influência sobre a digestão dos nutrientes como desordens no metabolismo. Os mecanismos poderiam incluir reduções na palatabilidade pela ligação à proteína ou receptores do paladar e redução da digestibilidade pela ligação a enzimas digestoras (proteína) ou ao substrato protéico (Mole, 1989).

Existem várias possíveis explicações para os efeitos adversos observados dos taninos na nutrição dos ruminantes, como também alguns efeitos benéficos. Os mais expressivos entre os efeitos benéficos é a prevenção do inchaço e a proteção das proteínas contra a rápida digestão no rúmen (Fahey Jr., 1994). Price & Butler (1980) sugerem os seguintes efeitos adversos dos taninos: 1) depressão da ingestão do alimento; 2) ligação com a proteína da dieta; 3) complexação com enzimas digestivas; 4) ligação com proteínas endógenas; 5) interação com o trato digestivo; e 6) efeitos tóxicos diretos.

Trabalhos desenvolvidos por Barry & Duncan (1984) e Barry & Manley (1984) indicam que altas concentrações de taninos condensados em *Lotus pedunculatus* reduzem a ingestão de energia metabolizável, tanto pela redução da ingestão voluntária

como pela digestão da matéria orgânica. Entretanto, os taninos condensados podem ter efeitos benéficos, como aquele associado à formação de ligações com proteínas e, dessa maneira, aumentando a disponibilidade de aminoácidos para absorção pós-ruminal (Fahey Jr., 1994). Excesso de taninos "livres" daqueles ligados à proteína, provavelmente, são responsáveis pelo decréscimo da ingestão e digestão do carboidrato no rúmen (Barry & Manley, 1986).

Van Soest (1994) menciona que os taninos podem estar ligados à proteína da saliva, produzindo, desse modo, sabor adstringente familiar. Os taninos podem, também, ser efetivos inibitórios enzimáticos. Sua diversidade pode significar que alguns taninos reagem especificamente com certas proteínas e não com outras, e isso leva ao questionamento de que se eles são geralmente precipitantes e inativadores ou inibidores específicos de enzimas.

A extração dos taninos solúveis pode aumentar a digestibilidade da parede celular. Em contrapartida, a adição de extratos de taninos a uma forragem padrão, em cultura de rúmen "in vitro" reduz a digestibilidade da parede celular e da proteína (Van Hoven & Furstenburg, 1992).

O destino que os taninos tomam após o processo de digestão pode variar, dependendo do tipo do tanino. Muitos taninos formam complexos com a proteína na saliva. Os taninos hidrolizáveis, hidrolise no ácido gástrico além do rumén, liberando proteína, aminoácidos e pequenas unidades de substâncias fenólicas, que provavelmente passam para a urina (Martin, 1982). Os efeitos dos taninos condensados sobre a digestão das proteínas, normalmente são mais negativos do que aqueles dos taninos hidrolizáveis. Van Suster (1994) mostra que a secagem de alimentos promove a combinação dos taninos com as proteínas da planta antes de ingestão, enquanto a ingestão de alimentos frescos com taninos, pode ter um efeito menor.

Um outro possível efeito dos taninos é o aumento do fluxo salivar em animais alimentados com forragens com taninos. A síntese microbiana de proteína fornece quantidade adequada de uréia na saliva, levando ao mecanismo de desintoxicação e que fornece proteína extra para os animais. Um número de estudos indica aumento na proteína microbiana após o fornecimento de níveis moderados de alimentos com taninos (Beever & Siddons, 1986). Paradoxalmente, o balanço do nitrogênio aumenta em animais que são alimentados com taninos (Terrill et al. 1989), embora a digestibilidade do carboidrato possa ser reduzida. Esse efeito é mais marcante em material congelado do que em forragem seca.

Em termos de pastagens nos trópicos, o exemplo mais evidente dos efeitos do taninos no consumo das plantas é a leguminosa *Desmodium ovalifolium*. Os dados disponíveis na literatura a respeito dessa leguminosa forrageira mostram, quando comparada com outras leguminosas, baixo consumo pelos animais, sendo esse efeito atribuído, principalmente, ao seu alto teor de tanino.

Glicosídios

Glucosinatos, glicosídios cardíacos, glicosídios cianogênicos, glicosídios calcinogênicos, glicosídios carcinogênicos e alguns glicosídios específicos são produzidos por diferentes plantas, sendo os glicosídios cianogênicos os mais frequentemente encontrados em plantas forrageiras, os quais estão presentes em mais de 3.000 espécies de plantas superiores, distribuídas em mais de 110 famílias (Fahey Jr., 1994). Algumas plantas forrageiras, como é o caso do *Sorghum* spp., do trevo branco, do *Lotus* sp. e *Vicia* sp. contêm glicosídios cianogênicos. Quando o tecido das plantas é mecanicamente destruído, como

pela mastigação dos animais, ocorre a quebra do glicosídio cianogênico, liberando o HCN e um aldeído ou cetona (Poulton, 1990). O HCN é rapidamente absorvido pelo trato digestivo dos ruminantes, promovendo inibições da citocromo oxidase na respiração da cadeia de transporte de elétrons (Tewe & Iyayi, 1989).

Terpenóides e óleos essenciais

A classe dos terpenóides incluem os terpenóides voláteis, saponinas e esteróides. Os óleos essenciais constituem um grupo diferente de substâncias orgânicas nas plantas, que têm propriedades comuns de volatilidade e solubilidade em solventes orgânicos (Van Soest, 1994). Ésteres, éter, fenóis e membros da família do ácido cinâmico relacionado à lignina são óleos essenciais. Os terpenos e óleos essenciais são compostos de baixo peso molecular. Os fenóis e, provavelmente, alguns terpenóides, exibem atividade antimicrobiana, assumindo, assim, papel relevante na atividade de digestão no rúmen. Algumas plantas com alto teor de óleos, por exemplo a *Artemisia*, são conhecidas por possuirem princípios antiselulolíticos. Porém, os ruminantes podem adaptar-se a essa condição e detoxificar esses compostos. Outro exemplo de adaptação verificado em animais que consomem *Artemisia* é a excreção dos produtos detoxificados na urina. Os terpenóides voláteis, em coníferas, são provavelmente repartidos da mesma maneira (Oh et al. 1968).

As saponinas podem ser tóxicas para herbívoros não ruminantes e são apresentadas como agente causador do inchaço em ruminantes. Segundo Oleszek (1988), as saponinas estão largamente distribuídas nas leguminosas, e podem causar a formação de espumas estáveis; elas promovem ainda a hemólise nas células vermelhas do sangue. Outro efeito diz respeito à

inibição do crescimento em muitos organismos, incluindo os fungos celulolíticos *Trichoderma viride*. Entretanto, Van Soest (1994) indica que não se sabe se as saponinas inibem as bactérias do rúmen.

Alelopatia em Cultivos de Cereais

O entendimento das relações entre plantas invasoras e os cultivos que elas infestam se reveste, cada vez, da maior importância para o sucesso do empreendimento. Nesse contexto, o fator alelopatia passa a assumir papel relevante como estratégia de manejo, possibilitando não só reduzir os efeitos promovidos pelas plantas indesejáveis como possibilitando a seleção de espécies com características alelopáticas marcantes. Roder et al. (1995) mostraram que *Ageratum conyzoides*, uma importante planta invasora que ocorre em agroecossistemas nas regiões tropicais e subtropicais, afeta, sobremaneira, a produtividade de diferentes culturas. Análise posterior realizada das folhas frescas dessa espécie por Kong et al. (1999), indicou a presença de óleos voláteis com atividade alelopática, sendo os principais componentes responsáveis pela atividade alelopática: preceno-I; preceno-II; 3,3-dimetil-5-tert-butilin-dona; β -cariofileno; γ -bisaboleno e acetato de fenchil.

O milho é uma espécie que contém um grupo de metabólito secundário conhecido como benzoxazolinonas. Essa substância tem sido apresentada como agente de proteção na defesa dessa gramínea contra insetos. Recentemente, foi isolada de plântulas de milho uma nova benzoxazolinona que foi identificada como 5-cloro-6-metoxi-2-benzoxazolinona (CI-MBOA). Bioensaios desenvolvidos com essa substância mostraram grande poder de inibição do desenvolvimento de raízes e brotos de *Avena sativa*, *Phleum pratense*, *Difitaria sanguinalis*, *Lolium*

multiflorum, *Amaranthus caudatus*, *Lepidium sativum* e *Lactuca sativa*. O aumento da concentração do CI-MBOA correspondeu a aumentos na inibição (Kato-Noguchi et al. 1998).

Estudos envolvendo a análise do exsudado radicular de quatro tipos de cereais (trigo, aveia e duas cultivares de cevada) sobre a germinação de sementes e o desenvolvimento radicular e da parte aérea da invasora *Brasica kaber* (DC) L.C. mostraram que não houve efeitos negativos na germinação de *B. kaber*, porém todas as concentrações do exsudado inibiram o desenvolvimento da radícula e do hipocótilo da invasora. O aumento da concentração correspondeu a decréscimos no desenvolvimento. A análise dos exsudados de todos os cereais continham ácidos benzóico, cafeíco, ferúlico, 0-cumárico e vanílico, e, também, escopoletina. O ácido para-hidroxibenzóico foi encontrado no exsudado de trigo, aveia e nas duas cultivares de cevada. O ácido gentísico foi encontrado apenas na aveia e cevada. Os ácidos vanílico e 0-cumárico, juntamente com escopoletina, foram os responsáveis pelos efeitos alelopáticos das cultivares de cevada, trigo e aveia (Baghestati et al. 1999).

Macias et al. (1999) isolaram e elucidaram estruturalmente 13 substâncias produzidas nas folhas da cultivar de girassol Peredovick. Dois novos sesquiterpenos lactonas halivipolide D e helivipolide E, e o bisnorsesquiterpeno anuionona D, os quais foram relatados pela primeira vez como produto natural, foram identificados.

Alelopácia em Espécies Florestais

A tarefa de investigar interações mediadas quimicamente pode ser um desafio maior e, talvez mais interessante nas florestas tropicais. Nessas, a densidade e abundância de metabólitos secundários de plantas aparenta ser maior que em

florestas temperadas (Coley & Aide, 1991). O atual nível de entendimento da defesa química nas plantas, particularmente naquelas do trópico, está em sua juventude. Entretanto, em função de sua excepcional alta diversidade biológica, o estudo da química ecológica das florestas tropicais poderá ser extremamente produtiva. Primeiro, a grande diversidade de metabólitos secundários fornece uma riqueza de estruturas para estudos. Segundo, a ocorrência de muitas espécies estreitamente correlacionadas permite conduzir estudos comparativos para examinar como as diferenças em ninhos ecológicos podem ser relacionadas com a bioquímica. Alguns autores têm demonstrado a ocorrência do fenômeno alelopatia em áreas florestais, ressaltando a importância que ela pode exercer sob o aspecto ecológico e de manejo das espécies florestais (Mallik, 1992).

A utilização de espécies arbóreas em associação com cultivos agrícolas tem merecido cada vez mais atenção por parte da comunidade científica, especialmente am regiões tropicais; onde predominam os solos ácidos e de baixa fertilidade natural. O principal argumento da utilização dos sistemas agroflorestais está no fato de que se trata de um sistema de exploração mais equilibrado sob o ponto de vista ambiental e da sustentabilidade do que aqueles sistemas tradicionalmente em uso, nos quais a monocultura predomina. Desde que em sistemas agroflorestais as árvores são cultivadas em associação com culturas ou forrageiras ou mesmo fruteiras, existe uma boa chance de que aleloquímicos produzidos pelas árvores afetem o desenvolvimento dá planta em cultivo, ou ao contrário, a planta em cultivo afete a espécie arbórea, comprometendo, em qualquer uma das situações, o equilíbrio do sistema. Desta maneira, parece essencial que a compatibilidade entre as espécies que compõem os sistemas agroflorestais, em termos de alelopatia, seja desejável. Entretanto, a inclusão de espécies arbóreas pode ser benéfica para as culturas

em associação, principalmente porque pode desempenhar papel relevante no controle de espécies de plantas invasoras. Rizvi et al. (1999) listaram mais de 80 espécies florestais com atividade alelopática, com destaque para aquelas pertencentes aos gêneros *Acacia*, *Eucalyptus*, *Ficus*, *Gliricidia*, *Terminalia* e *Prunus*. Adicionalmente, na Tabela 12 são apresentadas algumas espécies florestais em que atividades alelopáticas já foram identificadas.

Tabela 12. Alguns exemplos de espécies florestais com potencialidades alelopáticas.

Espécie	Fonte
<i>Cunninghania lanceolata</i>	Chou (1992)
<i>Eucalyptus</i> sp.	Paulino et al. (1987)
<i>Oinus taeda</i>	Smith (1989 ^a)
<i>Eucalyptus tereticornis</i>	Puri & Khara (1991)
<i>Pinus densiflora</i>	Kil & Yang-Jai (1993)
<i>Acacia melanoxylon</i>	González et al. (1995)
<i>Quercus robur</i>	González et al. (1995)
<i>Eucalyptus macrorrhyncha</i>	Bansal et al. (1992)
<i>Eucalyptus youmanii</i>	Bansal et al. (1992)
<i>Cunninghania lanceolata</i>	Zhang (1993)
<i>Eucalyptus citriodora</i>	Nashimura et al. (1984)
<i>Acacia melanoxylon</i>	González et al. (1995)
<i>Cabralea canjeranaa</i>	Borges et al. (1993)
<i>Lecythis pisonis</i>	Borges et al. (1993)
<i>Mimosa bimucronata</i>	Jacobi & Ferreira (1991)
<i>Vouacapoua americana</i>	Souza Filho & Alves (1999)

Bansal et al. (1992) mencionam que muitas espécies de *Eucaliptus* têm potencial alelopático e, assim, elas afetam a estrutura e a distribuição de comunidades de plantas em sistemas agrossilviculturais. Evidências da atividade alelopática em *Eucalyptus grandis*, através da inibição do crescimento e da nodulação de leguminosas foram apresentadas por Moura et al. (1996). Ainda com relação aos eucaliptos, Lovett (1986) mostra que fenóis solúveis em água, terpenóides voláteis e outros inibidores do crescimento são encontrados nas folhas do eucalipto. Del Moral & Muller (1969) relatam a produção, pelas folhas de eucalipto, de compostos fenólicos tais como os ácidos elágico, clorogênico, p-cumarilquinico, gentísico e gálico, como também terpenóides voláteis como α -pinino, β - pineno, α - felandreno e cineol. No trabalho de Puri & Khara (1991), os efeitos observados foram atribuídos a substâncias solúveis em água presentes nos extratos, porém desconhecidas.

Lisanework & Michelsen (1993) analisaram os efeitos potencialmente alelopáticos das espécies *Cupressus lusitanica*, *Eucalyptus globulus*, *E. camaldulensis* e *E. saligna* na germinação e no crescimento da radícula das plântulas de *Cicer arietinum* (Chickpea), *Zea mays* (milho), *Pisum sativum* (ervilha) e *Eragrostis tef* (teff). Os extratos aquosos da folha de todas as espécies reduziram significativamente a germinação e o crescimento da radícula da maioria das culturas, principalmente nas concentrações de 1,0% e 2,5%. O aumento do peso seco das raízes e da parte aérea foi significativamente reduzida após dez semanas de tratamento, com os extratos da folha. Em ordem crescente, as maiores atividades alelopáticas foram apresentadas por *C. lusitanica*; *E. globulus*; *E. saligna* e *E. camaldulensis*.

Análise fitoquímica comparativa entre plantas de acácia (*Acacia melanoxylon*) e de carvalho (*Quercus robur*) mostram diferenças quantitativas e qualitativas entre essas plantas (Tabela 13). Independentemente da parte das plantas analisadas, casca ou folhas, há supremacia da acácia sobre as plantas de carvalho.

Tabela 13. Compostos fenólicos presentes em folhas e cascas de plantas de acácia e carvalho.

Compostos fenólicos	Carvalho	Acácia
Casca		
Ácido gálico	+	-
Luteolina	-	++
Apigenina	-	++
Vanilina	+	+
Ácido elágico	+++++	+
Elagitaninas	+++++	+
Folhas		
Apigenina	-	+++++
Elagitaninas	++	-
4-Hidroxibenzoaldehído	+	-
4-Hidroxi-3-metoxibenzoíl alcool	-	+++++
Ácido ferúlico	-	+
Quercetin 3-glicosideo	-	+++
Ácido 3,4-Dihidroxibenzoico	+	-
Ácido vanílico	+	++
Quercitrina	+++	-
Quercetina	+++	-
Ácido elágico	+++	-
Vanilina	-	+
Luteolina	-	+++++
Kaempferol	+++	-

Fonte: González et al. (1995).

Há muito se sabe que o *Pinus densiflora* contém substâncias inibidoras da germinação e do crescimento de outras espécies que se desenvolvem sob essa espécie, e que a concentração dessas está contida em ordem decrescente nas folhas frescas e caídas, raízes e solo onde a espécie esteja sendo cultivada. Kil & Yang-Jai (1993) analisaram a produção de substâncias alelopáticas envolvidas nos efeitos observados sobre a germinação e o desenvolvimento de outras plantas, e encontraram o ácido benzóico e onze ácidos fenólicos – salicílico; cinâmico; p-hidroxibenzóico; gentístico; protocatecuico; sirílico; p-cumárico; gálico; ferúlico; caféico e vanílico- sendo o ácido benzóico considerado por ser o fator chave da atividade alelopática na espécie *P. densiflora*.

Suresh & Vinaya (1987) compararam as atividades alelopáticas entre três espécies arbóreas: *Eucalyptus tereticornis*, *Casuarina equisetifolia* e *Leucaena leucocephala* sobre a germinação de sementes e o desenvolvimento de plantas de sorgo, caupi e girassol (Tabela 14). Os resultados indicaram que o eucalipto apresentou efeitos inibitórios sobre os parâmetros analisados superiores ao das demais espécies. Basicamente, *C. equisetifol* e *L. leucocephala* não diferiram entre si com relação à capacidade de reduzir a germinação e o desenvolvimento da raiz e dos brotos de sorgo, caupi e girassol.

Em sistemas agroflorestais, gliricidia (*Gliricidia sepium*), uma espécie florestal, é freqüentemente adicionada como cobertura ou então como adubo verde, visando aumentar a produção das culturas. Nos últimos anos, tem havido aumento no interesse da incorporação dessa espécie nos sistemas agroflorestais. Entretanto, em testes de laboratório, o crescimento de plantas de milho foi significativamente afetado pela adição de extratos dessa espécie. Em condições de campo, clorose em plantas de milho e de caupi ocorrem quando é adicionado gliricidia em cobertura – sendo o número de folhas afetadas positivamente com o aumento da taxa de cobertura (Tian & Kang, 1994). A classe de substâncias fitotóxicas envolvidas nos efeitos promovidos pela gliricidia é, principalmente, os ácidos fenólicos (Glass, 1976). Essas substâncias fenólicas são liberadas com a decomposição dos resíduos da planta, resultando na diminuição da fitotoxicidade.

Tabela 14. Efeitos de diferentes espécies arbóreas sobre a germinação e o crescimento de cultivos.

Espécie	Germinação (%)	Comprimento broto (cm)	Comprimento raiz (cm)	DMP (mg/planta)
Eucalipto	75,2	12,7	7,2	842
Casuarina	80,0	14,7	7,9	1089
Leucena	80,0	13,9	8,1	1106
Testemunha	90,0	16,9	8,4	1585
Sed	2,5	5,1	0,09	45
CD (5%)	5,0	ns	0,19	89

Em estudos desenvolvidos com a *Gliricidia sepium* por Ramamoorthy & Paliwal (1993), foram identificadas 15 substâncias fitotóxicas: ácido gálico; ácido protocatecuico; ácido p-hidroxibenzoíco; ácido gentisia; ácido β - resorciclia; ácido vanílico; ácido siringico; ácido p-cumárico; ácido m-cumárico; ácido o-cumárico; ácido ferúlico; ácido sinapínico (nas formas cis e trans), cumarina; e miricetina. Desse total, 13 são ácidos fenólicos e apenas um miricetina e um flavanol. Das 15 substâncias identificadas, os ácidos p-cumárico, m-cumárico e o-cumárico corresponderam, respectivamente, a 18,55%, 14,91% e 20,09% do total.

Jobidon (1986) analisou os efeitos fitotóxicos dos extratos frescos de folhas e liter das espécies arbóreas *Abies balsamea*, *Picea mariana*, *Pinus resinosa*, *Pinus divaricata* e *Thuya occidentalis* sobre a germinação de sementes e o crescimento de quatro espécies de plantas invasoras: *Phleum pratense*; *Poa pratensis*; *Agropyron repens* e *Epilobium angustifolium*. Os resultados mostraram que todas as espécies de invasoras tiveram a germinação inibida pelos extratos, e quanto maior a concentração maior a inibição. Das espécies doadoras *Abies balsamea* e *Pinus resinosa* foram as que apresentaram maior potencial para inibir a germinação. Das plantas receptoras *Phleum pratense* foi a menos afetada pelos tratamentos.

Referências Bibliográficas

- ACHHIREDDY, N.R.; SINGH, M. Allelopathic effects of lantana (*Lantana camara*) on milkweedvine (*Morreia odorata*). **Weed Science**, v.32, p.757-761, 1984.
- ADAMS, N.R. Phytoestrogens. In: CHEEKE, P.R. (Ed.). **Toxicants of plant origin**. Boca Raton: CRS Press, 1985. p.23-51.
- AHMED, M.; WARDLE, D.A. Allelopathic potential of vegetative and flowering ragwort (*Senecio jacobaea* L.) plants against associated pasture species. **Plant and Soil**, v.164, p.61-68, 1994.
- ALMEIDA, A.R.P. Efeitos alelopáticos de espécies de *Brachiaria* Griseb sobre algumas leguminosas forrageiras tropicais. Piracicaba: USP, 1993. 73p. Tese de Mestrado.
- ALSSAADAIN, I.S.; SAKERI, F.A.K.; AL-DULAIMY, S.M. Allelopathic inhibition of *Cynodon dactylon* (L.) Pers and other plant species by *Euphorbia prostrata* L. **Journal Chemical Ecology**, v.16, n.9, p.1747-1754, 1990.
- ALTIERE, M.A.; DOLL, J.D. The potential of allelopathy as a tool for weed management in crop fields. **Pans**, v.24, n.4, p.495-502, 1978.
- ANAYA, A.L. Allelopathy as a tool in the management of biotic resource in agroecosystems. **Critical Reviews in Plant Science**, v.18, n.6, p.697-738, 1999.
- ANAYA, A.L.; CRUZ, O.R.; RODRÍGUEZ, V.N. Impact of allelopathy in the traditional management of agroecosystems in Mexico. In: RIZVI, S.J.H.; RIZIV, V. (Ed.). **Allelopathy: basic and applied aspects**. London: Chapman & Hall, 1992. p.271-301.
- ASLANOV, K.A.; KUSHMURADON, Y.K.; SADYKOV, A.S. Dupin alkaloids. In: BROSSI, A. (Ed.). **The alkaloids – chemistry and pharmacology**. San Diego: Academic Press, 1987. p.117-192.

- BAGHESTANIA, A.; LEMIEUX, C.; LEROUX, G.D.; BAZIRAMA KENGA, R.; SIMARD, R.R. Determination of allelochemicals in spring cereal cultivars of different competitiveness. **Weed Science**, v.47, p.498-504, 1999.
- BANSAL, G.L.; NAYYAR, H.; BEDI, Y.S. Allelopathic effect of *Eucalyptus macrorhyncha* and *E.youmanii* on seedling growth of wheat (*Triticum aestivum*) and radish (*Raphanus sativus*). **Indian Journal of Agricultural Science**, v.62, n.11, p.771-772, 1992.
- BARRY, T.N.; DUNCAN, S.J. The role of condensed tannins in the nutritional value of *Lotus pendunculatus* for sheep. 1. Coluntary intake. **British Journal Nutrition**, v. 51, p.485-491, 1984.
- BARRY, T.N.; MANLEY, T.R. Interactions between concentrations of total condensed tannin, free condensed tannin and lignin in *Lotus* sp. and their possible consequence in ruminant nutrition. **Journal Science of Food Agriculture**, v.37, p.248-254, 1986.
- BARRY, T.N.; MANLEY, T.R. The role of condensed tannins in the nutritional value of *Lotus pendunculatus* for sheep. 2. Quantitative digestão of carbohydrates and proteins. **British Journal Nutrition**, v.51, p.493-504, 1984.
- BEEVER, D.E.; SIDDONS, R.C. Digestion and metabolism in the grazing ruminant. In: MILLIGAN, L.P.; GROVUM, W.L.; DOBSON, A. (Ed.). **Control of digestion and metabolism of ruminants**. Englewood: Prentice Hall, 1986. p.479-497.
- BORGES, E.E.L.; LOPES, E.S.; SILVA, G.F. Avaliação de substâncias alelopáticas em vegetação de uma floresta secundária. 1-árvores. **Revista Árvore**, v.17, n.1, p.69-84, 1993.
- CANSUNAR, E.; RICHARDSON, A.J.; WALLACE, G.; STEWART, C.S. Effect of coumarin on glucose uptake by anaerobic rumen fungi in the presence and absence of *Methanobrevibacter smithii*. **Microbiology Letters**, v.70, p.157-160, 1990.

- CARVALHO, S.J.C. Caracterização dos efeitos alelopáticos de *Brachiaria brizantha* cv. Marandu no estabelecimento das plantas de *Stylosanthes guianensis* var. *vulgaris* e cv. Bandeirante. Viçosa: UFV. 72p. 1993. Tese de Mestrado.
- CEEKE, P.R. **Toxicants of plant origin**. Boca Raton: CRS Press, 1989. 458p.
- CHOU, C.H. Allelopathic research of subtropical vegetation in Taiwan. IV. Comparative phytotoxic nature of leachate from four subtropical grasses. **Journal of Chemical Ecology**, v.15, n.7, p.2149-2159, 1989.
- CHOU, C.H. Allelopathy in relation to agricultural productivity in Taiwan: problem and prospects. In: RIZVI, S.J.H.; RIZVI, V. (Ed.). **Allelopathy**. New York: Chapman & Hall, 1992. p.179-203.
- CHOU, C.H. Phytotoxic substances in twelve subtropical grasses. I. Additional evidences of phytotoxicity in the aqueous fractions of grass extracts. **Botanical Bulletin Academic Sinica**, v.8, p.131-141, 1977.
- CHOU, C.H.; KUO, Y.L. Allelopathic research of subtropical vegetation in Taiwan. III. Allelopathic exclusion of understory by *Leucaena leucocephala* (Lam.) de Wit. **Journal of Chemical Ecology**, v.13, n.6, p.1431-1448, 1986.
- CHOU, C.H.; YOUNG, C.C. Phytotoxic substances in twelve subtropical grasses. **Journal of Chemical Ecology**, v.1, p.183-, 1975.
- COELHO, R.W. Substâncias fitotóxicas presentes no capim-annoni-2. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.21, n.3, p.255-263, 1986.
- COLEY, P.D.; AIDE, T.M. A comparison of herbivory and plant defenses in temperate and tropical broad-leaved forests. In: PRICE, P.W.; LEWINSOHN, T.M.; FERNANDES, G.W.; BENSON, W.W. (Ed.). **Evolutionary ecology, in tropical and temperate region**. New York: J. Wiley, 1991. p.25-49.

COPE, W.A. Inhibition of germination and seedling growth of eight forage species by leachates from seeds. **Crop Science**, v.22, p.1109-1111, 1982.

DEL MORAL, R.; MULLER, C.H. Fog drip: a mechanism of toxin transport from *Eucalyptus globuem*. **Bulletin Torrey of Botanical Club**, v.96, p.467-457, 1969.

FAHEY JR., G.C. **Forage quality, evaluation and utilization**. Madison: University of Nebraska, 1994. 997p.

FARNSWORTH, N.P.; BINGEL, A.S.; CORDELL, G.A.; CRANE, F.A.; FONG, H.N.S. Potential value of plants as sources of new anti-fertility agents. **Journal of Pharmacology Science**, v.64, p.717-754, 1975.

FRIEDMAN, J.; WALLER, G.R. Seeds as allelopathic agents. **Journal of Chemical Ecology**, v.9, p.1107-1117, 1983.

FUJII, Y.; SHIBUYA, T.; YASUDA, T. L-3,4-Dihydroxyphenylalanine as a allelochemical candidate from *Mucuna pruriens* (L.)Dc var. Utilis. **Agriculture Biological Chemistry**, v.55, p.617-618, 1991.

GLASS, A.D.M. The allelopathic potential of phenolic acids associated with the rhizosphere of *Pteridium aquilinum*. **Canadian Journal of Botany**, v.54, p.2440-2444, 1976.

GOMIDE, J.A.; QUEIROZ, D.S. Valor nutritivo de leguminosas arbóreas e arbustivas. In: SIMPÓSIO SOBRE USOS MÚLTIPLOS DE LEGUMINOSAS ARBUSTIVAS E ARBÓREAS. 1., 1993. Nova Odessa, SP. **Anais...** Nova Odessa: Instituto de Zootecnia, 1993. p.31-62.

GONZÁLES, L.; SOUTO, X.C.; REIGOSA, M.J. Allelopathic effects of *Acacia melanoxylon* R. Br. Phyllodes during their decomposition. **Forest Ecology and Management**, v.77, n.1-3, p.53-63, 1995.

- HALE, M.G.; ORCUTT, D.M. **The physiology of plants under stress.** New York: J. Wiley, 1987. 206p.
- INDERJIT; DAKSHINI, K.M.M. Allelopathic potential of *Pluchea lanceolata*: comparative studies of cultivated field. **Weed Science**, v.44, n.2, p.393-396, 1996.
- INDERJIT; FOY, C. Nature of the interference mechanism of mugwort (*Artemisia vulgaris*). **Weed Technology**, v.13, p.176-182, 1999.
- JACOBI, U.S.; FERREIRA, ^aG. Efeitos alelopáticos de *Mimosa bimicronata* (DC) OK. Sobre espécies cultivadas. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.26, n.7, p.935-943, 1991.
- JOBIDOM, R.. Allelopathic potential of Coniferous species to old-field weeds in Eastern Quebec. **Forest Science**, v.32, n.1, p.112-118, 1986.
- KATO-NOGUCHI, H.; HOSEMURA, S.; YAMAMURA, S. Allelopathic potential of 5-chloro-6-methoxy-2-benzoxazodinone. **Phytochemistry**, v.48, n.3, p.433-435, 1998.
- KEELER, R. Quinolizidine alkaloids in range grain lupins. In: CHEEKE, P.R. (ed.). **Toxicants of plant origin**. Boca Raton: CRS Press, 1989. p.133-167.
- KILL, B.S.; YANG-JAI, Y. Allelopathic effects of *Pinus densiflora* on undergrowth of red pine forest. **Journal of Chemical Ecology**, v.9, n.8, p.1135-1151, 1993.
- KONG, C.; HU, F.; XU, T.; LU, P. Allelopathic potential and chemical constituents of volatile from *Ageratum conyzoides*. **Journal of Chemical Ecology**, v.25, n.10, p.2347-2356, 1999.
- KUO, Y.L.; CHOU, C.H.; HU, T.W. Allelopathy potential of *Leucaena leucocephala*. **Leucaena Research Report**, v.3, p.65-70, 1982.

- LATERRA, P.; BAZZALO, M.E. Seed-to-seed allelopathic effects between two invaders of burned pampa grassland. **Weed Research**, v.39, p.197-308, 1999.
- LI, H.H.; NISHIMURA, H.; HASEGAWA, K.; MIZUTANI, J. Allelopathy of *Sasa cernua*. **Journal of Chemical Ecology**, v.18, n.10, p.1785-1796, 1992.
- LISANEWORK, N.; MICHELSEN, A. Allelopathy in agroforestry systems: the effects of leaf extracts of *Cupressus lusitanica* and *Eucalyptus* spp. On four ethiopian crops. **Agroforestry Systems**, v.21, n.1, p.63-74, 1993.
- LOVETT, J.V. Allelopathy: the Australian experience. In: PUTNAM, A.R.; TANG, C.S. (Ed.). **The science of allelopathy**. New York: John Wiley & Sons, 1986. p.75-99.
- LUU, K.T.; MATCHES, A.G.; PETERS, E.J. Allelopathic effects on tall fescue on birdsfoot trefoil as influence by fertilization and seasonal changes. **Agronomy Journal**, v.74, n.5, p.805-808, 1982.
- MACIAS, F.A.; MOLINILLO, J.M.G.; VARELA, R.M.; TORRES, A.; GALINDO, J.C.G. Bioactive compounds from genus *Helianthus*. In: MACIAS, F.A.; GALINDO, J.C.G.; MOLINILLO, J.M.G.; CUTLER, H.G. (Eds.). **Recent advances in allelopathy: a science for the future**. Cadiz: International Allelopathy Society, 1999. V.1, Cap.12, p.121-148.
- MAGALHÃES, A.C.; FRANCO, C.M. Toxicidade de feijão-de-porco sobre tiririca. **Bragantia**, v.21, n.LIII-LVII, 1962.
- MALLIK, A.V. Poossible role of allelopathy in growth inhibition of softwood seedling in newfoundland. In: RIZVI, S.J.H.; RIZVI, V. (Ed.). **Allelopathy: basic and applied aspects**. London: Chapman & Hall, 1992. p.321-340.
- MARTEN, G.C.; FORDAN, R.M.; HOVIN, A.W. Biological significance of reed canarygrass alkaloids and associated

palatability variation to grazing sheep and cattle. **Agronomy Journal**, v.68, p.908-914, 1976.

MARTIN, M.M. The role of ingested enzymes in the digestive processes of insects. In: SYMPOSIUM BRITISH MYCOLOGICAL SOCIETY. Cambrifgs, 1982. Cambridge: Cambrigde: University Press, 1982. p.155-172.

MEDEIROS, A.R.M.; CASTRO, L.A.S.; LUCCHESI, A.A. Efeitos alelopáticos de algumas leguminosas e gramíneas sobre a flora invasora. **Amais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz**, v.47, n.1, p.1-10, 1990.

MENGES, R.M. Allelopathic effects of palmer amaranth (*Amaranthus palmeri*) on seedling growth. **Weed Science**, v.36, p.325-328, 1988.

MILLER, D.A. Allelopathic effects of alfalfa. **Journal of Chemical Ecology**, v.9, n.8, p.1059-1072, 1983.

MOLE, S. Polyphenolics and the nutritional ecology of herbivores. In: CHEEKE, P.R. (Ed.). **Toxicants of plant origin**. Boca Raton: CRS Press, 1989. p.191-223.

MOURA, V.T.L.; MARQUES, M.S.; GONÇALVES, L.M.B.; SCOTTI, M.R.M.M.; VALLE, M.T.S.; LEMOS FILHO, J.P. Nodulação e crescimento de leguminosas cultivadas em solos coletados sob eucaliptal e sob mata atlântica: relação com os efeitos alelopáticos do *Eucalyptus*. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, v.20, p.399-405, 1996.

MULLER, C.H. Allelochemical mechanisms in the inhibition of herbs by Chaparral shrubs. In: PUTNAM, A.R.; TANG, C.S. (Ed.). **The science of allelopathy**. New York: John Wiley & Sons, 1986. p.189-199.

NATIONAL ACADEMY OF SOCIETY OF SCIENCE, Washington, USA. ***Leucaena* promising forage and tree-crop for the tropics**. Washington, National Research Council, 1977. 115p.

NASHIMURA, H.; NAKAMURA, T.; MIZUTANI, J. Allelopathic effects of p-menthane-3,8-diols in *Eucalyptus citriodora*. **Phytochemistry**, v.23, n.12, p.2777-2779, 1984.

NILSSON, A.; HILL, J.L.; DAVIES, H.L. Na in vitro study of formonetin and biochanin A metabolism in rumen fluid from sheep. **Biochemical et Biophysica Acta**, v.148, p.92, 1967.

OH, H.K.; JONES, M.B.; LONGHURST, W.M. Comparasion of rumen microbial inhibition resulting from various essential oils isolated from relatively impalatable plant spicies. **Applied Microbiology**, v.16, p.39-44, 1968.

OLESZEK, W. Solid-phase extraction fractionation of alfalfa saponins. **Journal of Science Food Agriculture**, v.44, p.43, 1988.

PAULINO, V.T.; SANCHEZ, M.J.F.; WERNER, J.C.; GONÇALVEZ, M.A.Z. Efeitos alelopáticos do Eucaliptus no desenvolvimento de forrageiras. **Revista da Agricultura**, v.62, n.1, p.17-35, 1987.

POULTON, J.E. Cyanogenic in plant. **Plant Physiology**, v.94, p.401-405, 1990.

PRASAD, M.N.V.; SUBHASHINI, P. Mimosine-inhibition seed germination, seedling growth and enzymes of *Oryza sativa* L. **Journal of Chemical Ecology**, v.20, p.1689-1696, 1994.

PRICE, M.L.; BUTLER, L.G. Tannins and nutrition. Lafayette: Purdue University, 1980. p.1-37.

PURI, S.; KHARA, A. Allelopathic effects of *Eucalyptus tereticornis* on *Phaseolus vulgaris* seedlings. **International Tree Crops Journal**, v.6, p.287-293, 1991.

RAMAMOORTHY, M.; PALIWAL, K. Allelopathic compounds in leaves of *Gliricidia sepium* (Jacq.) Kunth ex Walp. And its effects. **Journal of Chemical Ecology**, v.19, n.8, p.1691-1701, 1993.

Alelopatis
Princípios Básicos e Aspectos Gerais

- RIZVI, S.J.H.; TAHIR, M.; RIZVI, V.; KOHLI, R.K.; ANSARI, A. Allelopathy interaction in agroforestry systems. **Critical Reviews Plant Science**, v.18, n.6, p.773-796, 1999.
- RODER, W.; PHENCHANH, S.; KEOBOULAPHA, B. Relationships between soil, fallow-and-burn system of Laos. **Plant and Soil**, v.17, p.27-36, 1995.
- SAHID, I.B.; SUGAV, J.B. Allelopathic effect of lantana (*Lantana camara*) and sian weed (*Chromolaena odorata*) on selected crops. **Weed Science**, v.41, n.2, p.303-308, 1993.
- SAJISE, P.E.; LALES, J.S. Allelopathy in a mixture of congo (*Imperata cylindrica*) and *Stylosanthes guianensis*. **Journal of Biology**, v.4, p.155-164, 1975.
- SCHMIDT, S.P.; OSBORN, T.G. Effects of endophyte infested tall fescue on animal performance. **Agriculture Ecosystems Environmental**, v.44, p.233-262, 1993.
- SETCHELL, K.D.R.; ADLERCREUTZ, H. Mammalian lignans and phyto-oestrogens: recent studies on their formation, metabolism and biological role in health and disease. In: ROWLAND, I.R. (Ed.). **Role of the gut flora in toxicity and cancer**. New York: Academic Press, 1988. p.316-345.
- SMITH, A.E. Increasing importance and control of mayweed chamomile in forage crop. **Agronomy Journal**, v.79, n.4, p.657-660, 1987.
- SMITH, A.E. Interference with loblolly pine (*Pinus taeda*) seedling growth by three grass species. **Weed Technology**, v.3, n.4, p.696-698, 1989a.
- SMITH, A.E. Potential allelopathy influence of certain pasture weeds. **Crop Protection**, v.9, n.6, p.410-414, 1990.
- SMITH, A.E. The potential allelopathic characteristics of bitter sneezeweed (*Helenium amarum*). **Weed Science**, v.37, p.665-669, 1989b.

SMITH, A.E.; MARTIN, D.L. Allelopathic characteristics of three cool-season grass in the forage ecosystems. *Agronomy Journal*, v.8, n.2, p.243-246, 1994.

SNELL, F.J.; QUIGLEY, P.E. Allelopathy of endophyte in perennial ryegrass residues on young *subterraneum* clover plants. In: INTERNATIONAL GRASSLAND CONGRESS, 17., Queensland. *Proceedings*...Queesland, 1993. p.343-344.

SOUZA FILHO, A.P.S. Variações na intensidade dos efeitos potencialmente alelopáticos do calopogônio em função da densidade de sementes. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ZOOTECNIA, 38., 2001a. Piracicaba, SP. *Anais*...Piracicaba: SBZ, 2001a. CD-ROM.

SOUZA FILHO, A.P.S. Atividade potencialmente alelopática em extrato hidroalcoólico de feijão-de-porco (*Canavalia ensiformis*). In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ZOOTECNIA, 38., 2001b. Piracicaba, SP. *Anais*... Piracicaba: SBZ. 2001b. CD-ROM.

SOUZA FILHO, A.P.S. **Potencialidades alelopáticas envolvendo gramineas e leguminosas forrageiras e plantas invasoras de pastagens.** Jaboticabal: FVAV/UNESP, 1995. 137p. Tese de Doutorado.

SOUZA FILHO, A.P.S.; ALVES, S.M. Allelopathic potential of pasture weeds on forage legumes. *Plant Growth Regulator Society American*, v.28, n.4, p.146-156, 2000.

SOUZA FILHO, A.P.S.; ALVES, S.M. Atividade potencialmente alelopática em plantas de acapu (*Vouacapuna americana* Aublet). I – Efeitos de extratos aquosos da casca. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ZOOTECNIA, 36., 1999. Porto Alegre. RS. *Anais*... Porto Alegre: SBZ, 1999. CD-ROM.

Alelopatia
Princípios Básicos e Aspectos Gerais

- SOUZA FILHO, A.P.S.; ALVES, S.M. Efeitos potencialmente alelopáticos e autotóxicos em *Pueraria phaseoloides*. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ZOOTECNIA. 34., 1998. Botucatu, SP. Anais...Botucatu: SBZ, 1998. V.2, p.88-89.
- SOUZA FILHO, A.P.S.; RODRIGUES, L.R.A.; RODRIGUES, T.J.D. Efeitos do potencial alelopático de três leguminosas forrageiras sobre três invasoras de pastagens. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.32, n.2, p.165-170, 1997.
- STUDEMAN, J.A.; HOVELAND, C.S. Fescue endophyte: history and impact on animal agriculture. **Journal of Product Agriculture**, v.1, p.39-44, 1988.
- SURESH, K.K.; VINAYA RAY, R.S. Studies on the allelopathic effects of some agroforestry tree crops. **International Tree Crops Journal**, v.4, p.109-115, 1987.
- TERGAS, L.E.; MARTINEZ, R.M.; CRUZ, A.V. Forage production and nutritive value of *Leucaena leucocephala* in southhern Puerto Rico. In: INTERNATIONAL GRASSLAND CONGRESS, 16., 1989. Nice. **Proceedings...** Nice, v.2, 1989. p.937-938.
- TERRILL, T.H.; WINDHAN, W.R.; HOVELAND, C.S.; AMOS, H.E. Forage preservation method influence on tannin concentration, intake and digestibility of *Sericea lespedeza* by sheep. **Agronomy Journal**, v.81, p.435-439, 1989.
- TEWE, O.O.; IYAYI, E.A. Cyanogenic glucosides. In: CHEEK, P.R. (Ed.). **Toxicants of plant Origin**. V.2. Boca Raton: CRR Press, 1989. p.43-60.
- THOMPSON, F.N.; STUDEMAN, J.A. Pathophysiology of fescue toxicosis. **Agriculture Ecosystems Environmental**, v.44, p.263-282, 1993.

TIAN, G.; KANG, B.T. Evaluation of phytotoxic effects of *Gliricidia sepium* (Jacq.) Walp prunings on maize and cowpea seedling. **Agroforestry Systems**, v.26, n.3, p.249-254, 1994.

VAN HOVEN, W.; FURSTENBURG, D. The use of purified condensed tannin as a reference in determining its influence on rumen fermentation. **Comparative Biochemistry and Physiology**, v.101A, p.381-385, 1992.

VAN SOEST, P.J. **Nutritional ecology of ruminant**. New York: Cornell University, 1994. 476p.

WALLER, G.R. Biochemical frontiers of allelopathy. **Biologia Plantarum**, v.36, n.6, p.418-447, 1989.

WARDLE, D.A.; AHMED, M.; NICHOLSON, K.S. Allelopathic influence of nodding thistle (*Carduus nutans* L.) seeds on germination and radicle growth of pasture plants. **New Zealand Journal of Agriculture Research**, v.34, n.2, p.185-191, 1991.

WARDLE, D.A.; NICHOLSON, K.S.; RAHMED, A. Influence of pasture grass and legumes swards on seedling emergence and growth of *Carduus nutans* L. and *Cirsium vulgare* L. **Weed Research**, v.32, n.2, p.119-128, 1992.

WESTON, L.A.; PUTNAM, A.R. Inhibition of growth, nodulation and nitrogen fixation of legumes by quackgrass. **Crop Science**, v.25, p.561-565, 1985.

WESTON, L.A.; PUTNAM, A.R. Inhibition of legume seedling growth residues and extracts of quackgrass (*Agropyron repens*). **Weed Science**, v.34, n.3, p.366-372, 1986.

WILLAMAN, J.J.; LI, H. Alkaloid bearing plant and their contained alkaloids. **Journal Natural Products**, v.33, p.1-126, 1970.

WONG, E. Plant phenolics. In: BUTLER, G.W.; BAILEY, R.W. **Chemistry and biochemistry of herbage**. London: Academic Press, 1973. p.265-322.

Alelopatia
Princípios Básicos e Aspectos Gerais

YOUNG, C.C.; BARTOLOMEW, D.P. Allelopathy in grass-legumes association. I. Effects of *Hemarthria altissima* (Poir) Stapf. And Hubb. Root residues on the growth of *Desmodium intortum* (Mill) Urb. And *Hemarthria altissima* in a tropical soil. **Crop Science**, v.21, p.770-774, 1981.

ZHANG, Q. Potential role of allelopathy in the soil and the decomposing root of chinese-fir replant woodland. **Plant and Soil**, v.151, n.2, p.205-209, 1993.

Capítulo 8

Alelopatia e a Produção de Biodefensivos Agrícolas

Sérgio de Mello Alves, Adolfo Henrique Muller,
Antonio Pedro da Silva Souza Filho

O desenvolvimento de processos de controle de plantas invasoras pode ser dividido em três períodos distintos. O primeiro, antes de 1945, foi marcado pelo uso de herbicidas inorgânicos e orgânicos, que se caracterizavam pela baixíssima atividade e nenhuma seletividade, por exemplo sulfato de cobre e dinitro - orto - cresol "DN". A idéia básica da utilização dos herbicidas nas atividades agrícolas era o emprego de um produto que matasse ou reduzisse, em níveis aceitáveis, as plantas daninhas e deixasse a cultura sem prejuízos. Com a descoberta dos herbicidas fenoxi, em meados dos anos 40, teve início a era moderna, que permitiu a substituição pelas fenilureias, triazinas, glifosato e outros. Eles permitiram pela primeira vez o uso de produtos seletivos pré e pós-emergentes no controle de invasoras. Por fim, a descoberta dos herbicidas sulfaniluréia em meados dos anos 70, significou o início da presente época do uso de herbicidas químicos em baixas doses, a qual é caracterizada pelo controle seletivo de invasoras, em dosagens extremamente baixas (Macias, 1995).

Nas últimas décadas, a dependência de agroquímicos produzidos de fontes de energia de fósseis, tais como fertilizantes e pesticidas para as produções agrícola e florestais, tem crescido. Entretanto, esse aumento pode não ser sustentável no tempo, especialmente porque a matéria-prima não é renovável como,

também, porque promovem poluição do meio ambiente e contaminam os alimentos dos animais em geral e o do próprio homem. Em função dessas peculiaridades, tem crescido as insatisfações sociais com relação ao uso desses produtos na agricultura. Além disso, em muitos sistemas agrícolas, raças resistentes de insetos estão emergindo e, ao mesmo tempo, tem sido observado aumento de espécies de plantas invasoras resistentes (tolerantes) aos modernos herbicidas, como também mudanças na composição populacional de invasoras, em direção à espécie estreitamente correlacionada aos cultivos que eles infestam. Esses fatores, associados ao aumento das dificuldades de desenvolvimento de novos herbicidas pela química tradicional, indicam que novas estratégias de controle devem emergir (Duke, 1986; Niemeyer & Perez, 1995). Obviamente que quaisquer que sejam os novos produtos a serem disponibilizados para o controle de plantas invasoras, deve levar em conta dois aspectos: 1) ter a mesma eficiência que os atuais produtos sintéticos disponíveis no mercado; e 2) não reproduzir os mesmos problemas ambientais e de saúde que os atuais produtos provocam, e que tanta insatisfação de ordem social redundam.

A demanda social por ambientes livres de pesticidas sintéticos e reguladores do crescimento tem dado renovada ênfase ao desenvolvimento de produtos naturais para tais propósitos. Tipicamente, o tempo de permanência dos produtos naturais em um ecossistema é menor e suas toxicidades são, também, menores. Rizvi et al. (1980) mencionam que os pesticidas originários de substâncias químicas produzidas por plantas são mais sistêmicos e mais facilmente biodegradáveis do que os pesticidas sintéticos. As fitotoxinas produzidas naturalmente compartilham adicional característica que pode ser benéfica para o usuário e para o meio ambiente. Como suas biossínteses são comandadas enzimaticamente através do metabolismo, sua susceptibilidade à decomposição microbiana é geralmente alta (Cutler, 1988; Duke

& Lydon, 1987). Logo, os produtos naturais representam relativamente pouco risco para a rotação de culturas ou então para a acumulação no solo ou na água; para o meio ambiente; para a vida silvestre e para o próprio homem.

Os compostos secundários das plantas e microorganismos têm sido reconhecidos por serem tóxicos para insetos, microorganismos e plantas invasoras por muitos anos. Tais compostos podem ser usados, sucessivamente, tanto em estado natural como em forma modificada como inseticida, fungicida e herbicida. Nos últimos anos, tem aumentado o interesse nesse tópico, até porque há uma percepção global da necessidade de reduzir a dependência da agricultura em relação aos pesticidas sintéticos mas não têm sido obtidos pelos procedimentos científicos tradicionais, que são limitados pelo custo da síntese da molécula final. Henkel et al. (1999) demonstraram numa comparação entre a molécula biologicamente ativa sintética e natural, que o produto natural geralmente tem maior peso molecular e maior complexidade estrutural do que as substâncias sintéticas e átomos “pesados” tais como os halogênios (como flúor, cloro, iôdo, bromo e outros) raramente estão presentes. Por sua vez, os produtos naturais têm maior proporção de oxigênio e nitrogênio que a maioria dos compostos sintéticos (Duke et al. 2000).

As milhares de substâncias secundárias produzidas pelas plantas e microorganismos fornecem uma surpreendente diversidade de estruturas químicas, as quais oferecem oportunidades para a produção de novos pesticidas, estimulante do crescimento ou reguladores do crescimento. O isolamento e teste de substâncias com atividades biológicas é um dos grandes objetivos de muitas companhias agroquímicas. Importantes inseticidas têm suas bases em produtos naturais, porém os benefícios dos herbicidas originários de fontes de plantas e microbiano tem sido mais difícil. Comparativamente, as

substâncias de fontes dos microorganismos aparentemente têm maiores potenciais como herbicidas do que muitos dos aleloquímicos produzidos por plantas. As substâncias de origem microbiana são freqüentemente mais seletivas e têm maior fitotoxicidade. Das muitas substâncias naturais com atividade herbicida, apenas duas, de origem bacteriana não-patógenas, são vendidas: Bialapos, um tripeptídio; e Glufosinato, um análogo do ácido amino fosfonato (Enhellig, 1995).

A determinação de novos sítios moleculares de ação de herbicidas é de grande importância, em especial porque podem oferecer a oportunidade de combater/controlar espécies de plantas invasoras que manifestem resistência, ou tolerância, aos herbicidas disponíveis hoje no mercado. Esse aspecto assume importância crucial quando se sabe que os herbicidas comerciais têm limitado número de sítios moleculares de ação (alvos), embora haja um número considerável de produtos disponíveis no mercado. O sítio molecular de ação de muitos herbicidas comerciais são conhecidos, todavia o mesmo não acontece para as toxinas naturais, embora, para algumas, tenham sido determinadas. Duke & Abbas (1995) mencionam que existe alguma similaridade entre os sítios ativos dos atuais produtos sintéticos com determinadas substâncias alelopáticas (Tabela 1). Várias substâncias alelopáticas, bem como, alguns herbicidas sintéticos, mostram efeitos sobre a respiração e a fosforilação oxidativa (Jacobson & Jacobson, 1980; Moreland & Novitzky, 1987; Moreland & Huber, 1979). Entretanto, Dayan et al. (1999) reportam que existe pouca sobreposição entre os sítios moleculares afetados por toxinas sintéticas e naturais. Desta forma, as substâncias secundárias derivadas de plantas podem fornecer fontes alternativas para a produção de herbicidas ambientalmente desejáveis, com novos sítios moleculares de ação. A propósito das possibilidades de descobertas de novos sítios de ação, Berg et al. (1999) estimam que exista aproximadamente 3.000 sítios alvo para ação dos herbicidas.

Tabela 1. Sítios moleculares de ação de herbicidas comerciais e de fitotoxinas naturais.

Sítio molecular de ação	Herbicida comercial	Fitotoxina natural
Fotossistema II	Muitos, incluindo triazinas Uréis substituídas, uracilas, etc	Cianobacterina, auraxinas
Protoporfirinogena oxidase	Éter difenil e outros	Não reportado
Acetil Co A carboxilase	Ariloxifenoxipropionatos Ciclohexanodionas	Não reportado
Acetolactato sintase	Sulfunilureias, Imidazolinonas, Sulfonanilidas	Não reportado
Tubalina	Dintroanilines, Amidas fosfóricas	Nenhum potente
Fitoene desaturase	Muitos, piridazinonas	incluso Não reportado
HPSP sintase	Glifosato	Não reportado
Fotossistema I	Bipiridilios	Não reportado
Dihidropterato sintase	Asulan	Não reportado
Licopeno ciclase	Aminotriazole	Não reportado
Glutamina sintase	Glufisinato	Muitos incluindo fosfinotricina, bialapos, tabtoxina
Celulase sintase?	Diclobenil	Fitoxazolina A?
CF1 ATPase	Não reportado	Tentoxina
Aciltransferase	Não reportado	Fumonisinas, AIA
β - Cistationase	Não reportado	Rizobitoxina
Ornithina carbamail transferase	Não reportado	Faseolatoxina
Aspartato amino transferase	Não reportado	Talves cornexitina
Acetil-CoA transaculase	Não reportado	Tiolactomicina
ATPase da membrana	Não reportado	Fusicoccina
Plasmática		
3-oxoacil-ACP sintase	Não reportado	Cerulenina
ALA sintase	Não reportado	Gabaculina
Receptores do ácido Jasmônico	Não reportado	Coronatina

Fonte: Duke & Abbas (1995).

Segundo Macias (1995), as fontes para agentes alelopáticos podem ser classificadas em três grupos:

1. metabólitos secundários originários de espécies pertencentes a um mesmo ecossistema estudado (natural ou agroecossistemas);

2. metabólitos secundários originários de outros ecossistemas, não necessariamente relacionados com um determinado estudo (por exemplo organismos marinhos);

3. síntese similar de aleloquímicos.

Conseqüentemente, três diferentes estratégias podem ser formuladas, dependendo da origem da substância alelopática:

1. pesquisa de modelos de herbicida natural originário de um particular ecossistema (natural ou cultivado) com aplicação no próprio ecossistema;

2. pesquisa de modelos de herbicida natural de um particular ecossistema com aplicação em um outro (diferente) ecossistema;

3. síntese de similares de substâncias alelopáticas com o objetivo de estabelecer uma estrutura básica necessária para especifica bioatividade.

Alguns metabólitos microbianos e de plantas poderiam ter potencial de aplicação direta, enquanto que outros podem fornecer novas substâncias químicas que podem ser modificadas com vista a aumentar sua atividade biológica. Embora os aspectos que levam ao desenvolvimento de um herbicida seja quase claro na literatura, algumas substâncias químicas naturais têm obviamente servido como estrutura-modelo para a obtenção de novos produtos. Vários herbicidas fenoxi são auxinas análogas, além do que, substâncias como o ácido benzóico são freqüentemente relacionados com a alelopatia, e a utilização de seus derivados como herbicida (TBA, TIBA, dicamba, etc.) é bem conhecida (Einhellig & Leather, 1988).

A chave para o desenvolvimento de agentes biológicos, tais como os micoerbicidas, como componentes efetivos e práticos do sistema de manejo de controle de invasoras significa um processo prático, confiável e eficaz para a sua produção, estabilização, formulação e aplicação (Boyette & Abbas, 1995). Algumas das vantagens dos micoerbicidas sobre os herbicidas químicos tradicionais são a sua especificidade para a invasora alvo; ausência de efeitos adversos sobre os humanos, à vida selvagem ou animais domésticos; rápida degradação e ausência de resíduos na superfície ou água do solo, culturas, solo ou cadeia alimentar.

Potencial de Substâncias Químicas Produzidas por Plantas como Herbicida

Os aleloquímicos representam numerosos grupos químicos e que já foram isolados em mais de 30 famílias de plantas terrestres e aquáticas. Nos últimos anos têm crescido a atenção sobre esses produtos naturais das plantas, com especial foco para o desenvolvimento de bioerbicidas. Anualmente, algumas centenas de substâncias químicas naturais são isoladas e identificadas em plantas superiores, as quais podem levar a novos herbicidas. Yang & Tang (1988), em ampla revisão sobre plantas usadas no controle de pestes, encontraram referências para 267 plantas contendo atividade pesticida, muitas delas também exibiam potencial alelopático.

Uma das primeiras e mais potentes fitotoxina a ser bem estudada em plantas é o 1,8-cineol (Fig. 1). Essa substância é produzida por muitas espécies de plantas e foi apontada como um dos mais potentes aleloquímicos liberados por *Artemisia* spp. (Halligan, 1975). Estudos de laboratório e de campo mostram que essa substância suprime o crescimento de várias espécies de plantas invasoras (Romagni et al. 2000a). É completamente fitotóxica mas é também demais volátil para ser usada efetivamente

como um herbicida. Modificações do 1,8-cineol levam à cinmetilina (Fig. 2), um herbicida sintético que foi desenvolvido pela SHELL. A molécula contém apenas átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio, e os impactos ambientais são minorizados. Esse produto possui potencial para controlar muitas gramíneas anuais e algumas invasoras de folhas largas como pré-emergente, entretanto em face da sua alta volatilidade, seu uso efetivo como herbicida impõe barreiras à sua comercialização (Duke & Abbas, 1995; Einhellig & Leather, 1988). Aparentemente, tanto cinmetilina como 1,4-cineol compartilham o mesmo mecanismo de ação, causando inibição da asparagine sintetase (Romagni et al. 2000b). A parte do éter benzila da cinmetilina deve ser ativada para gerar o toxofore (mais parece o *cis*-2-hidroxi-1,4-cineol), enquanto o lado da cadeia do éter de benzila aumenta as propriedades físicas da cinmetilina pela redução de sua volatilidade. Esse tamanho do grupo, aparentemente, impede a atividade biológica de centro do monoterpeno (Duke et al., 2000).

Canifeno, uma fitotoxina relativamente fraca, quando polialogenada para produzir uma mistura de feromônios de quase 200 permutações chamada toxafeno, foi vendida tanto como inseticida como herbicida. Entretanto, esse produto foi removido do mercado devido sua toxicologia. No entanto, a substância fitotóxica na mistura poderia ter passado por uma revisão toxicológica, o que possibilitaria não só sua identificação e isolamento, como ainda seu aproveitamento na produção de biodefensivos agrícolas.

Muitos reguladores naturais do crescimento de plantas, tais como agrostemina, podem ser usados para controlar plantas invasoras. Agrostemina é obtida da *Agrostemma githago* L. uma invasora comum nos campos de trigo e de outros cereais. A substância tem sido largamente usada em países do leste Europeu e não é prejudicial nem para os animais e nem para os humanos. Adicionalmente, produtos naturais extraídos da planta *Azadirachta indica* têm, também, sido usados extensivamente na Índia como inseticida, herbicida, fungicida e nematicida (Chou, 1995).

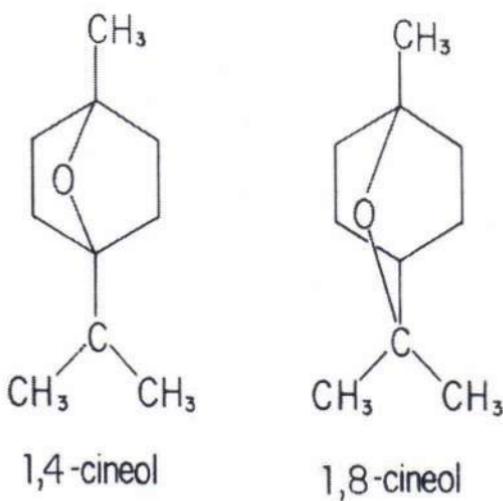


Fig. 1. Estrutura química do 1,4 e 1,8-cineol.

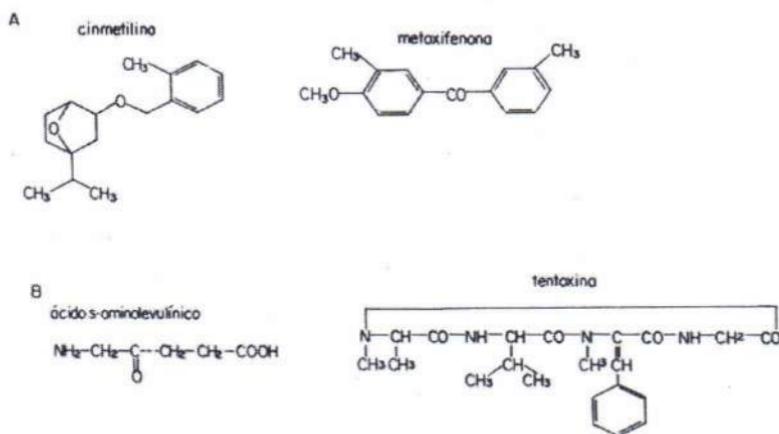


Fig. 2. Estrutura química de substâncias com potencial herbicida.

Os óleos essenciais podem ser excelentes fontes de estruturas para a produção de bioerbicidas. Dudai et al. (1999), por exemplo, estudaram os óleos essenciais de três espécies de plantas aromáticas com propriedades alelopáticas. A germinação de várias espécies de plantas, incluindo o trigo, foi fortemente inibida pelos óleos essenciais quando aplicados em concentrações de 20 – 80 ppm, porém quanto maior a concentração, maiores foram os efeitos inibitórios.

Ailanthus altissima (Mill.) é uma espécie arbórea originária da China que se caracteriza tanto por apresentar crescimento rápido como pela agressividade com que invade ambientes sujeitos a constantes distúrbios (Pan & Bassuk, 1986). A agressividade invasora desta espécie tem sido atribuída à sua capacidade de produzir e liberar, para o meio ambiente, substâncias tóxicas a outras plantas. Heisey (1990) mostrou que a fitotoxina produzida por essa espécie está mais concentrada nas raízes e cascas do colmo do que em outros órgãos da planta. Estudos subseqüentes desenvolvidos com *A. altissima* por Heisey (1996), mostraram que a atividade alelopática desta espécie é atribuída à substância ailantona (Fig. 3). A análise da atividade herbicida indicou que esta substância exibe uma forte atividade herbicida quando borrifada na superfície do solo, indicando a possibilidade de sua utilização como pré-emergente. No entanto, os efeitos herbicida foram mais drásticos quando ailantona foi borrifada sobre as plântulas após sua emergência do solo (Heisey, 1996). O conjunto dessas informações mais os resultados obtidos por Lin et al. (1995) sugerem que o aleloquímico ailantona tem potencial para o desenvolvimento de um produto natural herbicida, sendo seu maior potencial de uso como pós-emergente. Além disso, sua rápida degradação no solo é uma outra vantagem, pois evita efeitos residuais tóxicos (Heisey, 1996).

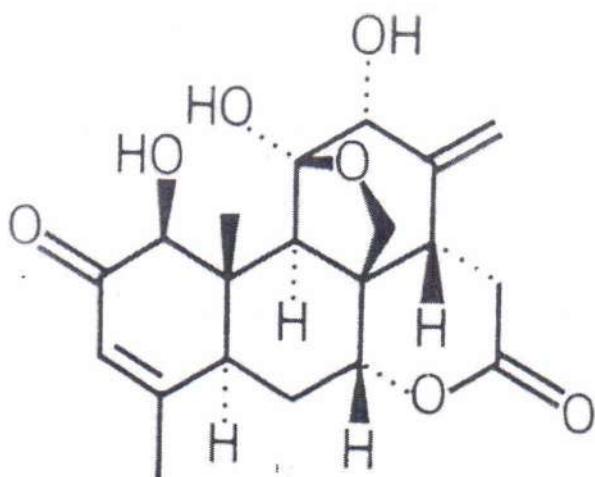


Fig. 3. Estrutura química de ailantona.

Azadirachta indica (comumente conhecida como neem, ou simplesmente por nim, como é conhecida no Brasil) é uma espécie arbórea, pertencente à família Meliaceae, que tem sido utilizada durante séculos pelas suas propriedades medicinais e pesticidas. É originária do subcontinente indiano, mas está sendo introduzida em outras regiões do mundo, como é o caso de algumas áreas nos Estados de São Paulo e do Pará, no Brasil. Desde 1928 que se tem conhecimento a respeito das propriedades repelentes a insetos do nim, na Índia. As folhas e as sementes são as partes da planta que têm recebido maior atenção, embora a casca, madeira e frutos tenham sido examinados quimicamente. Os produtos dessa espécie, variando de folhas simples e o pó das amêndoas das sementes, seu extrato, óleo, pasta, substâncias ativas e vários produtos comerciais têm sido testados contra 450 a 500 espécies de insetos (Rizvi et al. 1999). Schmutterer (1995) listou 413 espécies ou subespécies de insetos que são susceptíveis aos produtos do nim. As duas primeiras substâncias isoladas do nim foram nimicina

e nimbinina. Posteriormente, aproximadamente uma centena de constituintes foram isolados de diferentes partes da planta e suas estruturas elucidadas. Esses incluem protolimonóides, limonóides ou tetrnortriterpenóides, pentanortriterpenóides, hexanortriterpenóides e nortriterpenóides. Outras substâncias que não os nortriterpenóides, isolados de diferentes partes de árvores de nim envolvem hidrocarbonetos, ácidos graxos, diterpenóides, steróis, fenóis, flavonóides e glicosídios. Alguns dos aleloquímicos encontrados nessa espécie, testados por sua eficiência contra vários insetos são: azadiraquinas, azadironas, Nimo-e-nim-bocinolídeos, salaninas, vilasininas, nimbenena, and 6-Deacetilnimbinena, margosinolídeos, melantriol, alcanos e muitas substâncias contendo enxofre (Koul, 1992). Na Fig. 4 são apresentadas algumas estruturas químicas de substâncias isoladas de árvores do nim. O nim é ainda uma espécie de planta que tem sido estudada visando o controle de nematóides. Várias partes do nim ou seus extratos tem apresentado propriedades nematicidas contra *Meloidogyne incognita* (Rizvi et al. 1999).

A seguir são apresentadas algumas substâncias isoladas de espécies de plantas cujas atividades têm despertado o interesse da comunidade científica.

Hiosciamina. É um alcalóide tropano extraído da invasora *Datura stramonium*. Foi encontrado tanto em extrato aquoso de sementes como de folhas (Fig. 5) (Lovett et al. 1981). Sob condições de laboratório, a sua fitotoxicidade persiste de 5 a 8 meses, dependendo do tipo de solo. Tem sido apontada como extremamente tóxica para o girassol e vários cereais (Levitt et al. 1984).

Cafeína ou 1, 3, 7-Trimetilxantina. Também é um alcalóide que foi isolado em plantas de café (*Coffee arabica* L.) e de chá (*Canellia sinensis* L.). Altas concentrações de cafeína ou 1,3,7-trimetilxantina (Fig. 6) foram ainda isoladas em solo ao redor de plantas de café (Waller et al., 1986), indicando mecanismos eficientes de liberação dessas substâncias para o meio ambiente.

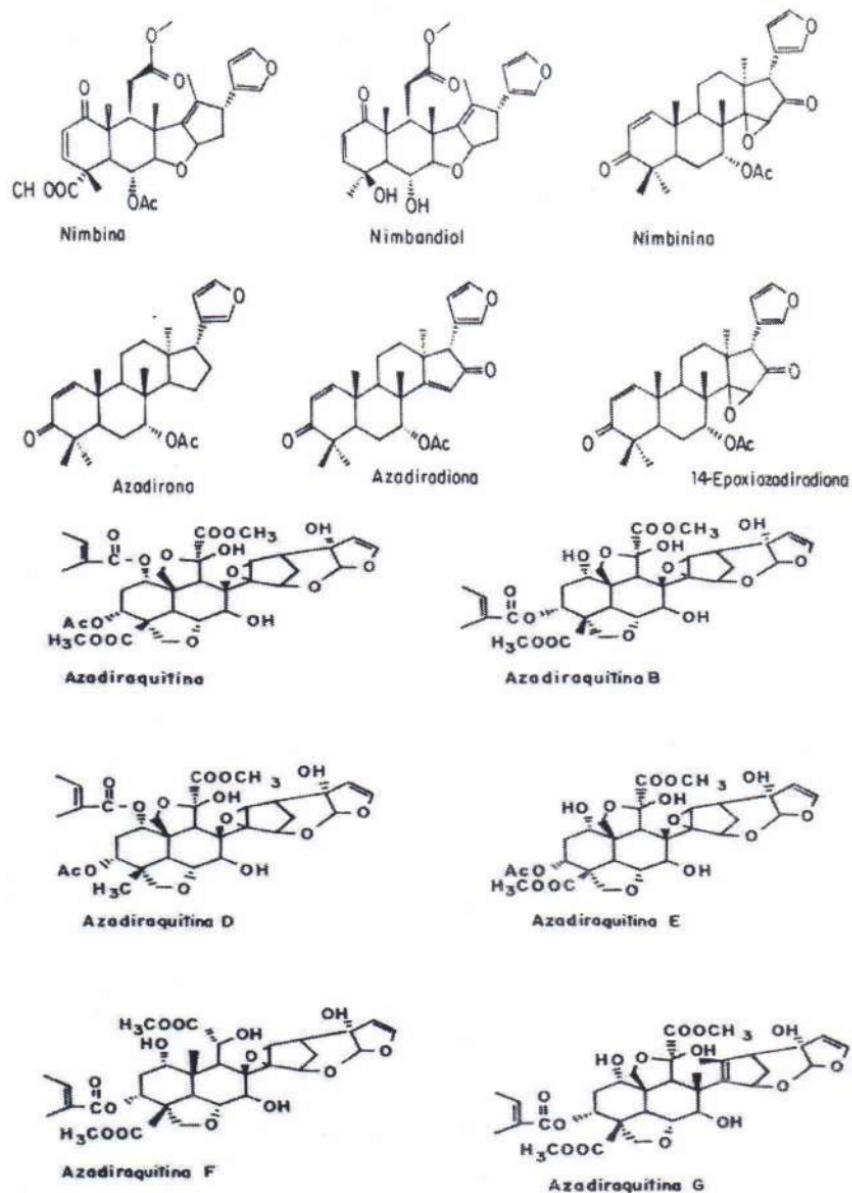


Fig. 4. Estruturas químicas de substâncias isoladas de árvores de nim com atividade biodefensiva.

Cálculos realizados tendo por base folhas e frutos em decomposição indicam que eles poderiam liberar de 1 g a 2 g de cafeína/m² por ano. As possibilidades de uso da cafeína como herbicida seletivo foi levantada por Rizvi et al. (1981).

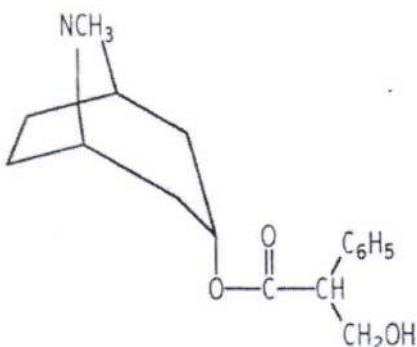


Fig. 5. Estrutura química de hiosciamina.

Benzoxazinona. As benzoxazinonas são complexos hidroxamatos, os quais ocorrem em plantas na forma de glicosídeos (Hofman & Hofmanova, 1971). As agliconas são liberadas através da atividade da enzima hidrolítica β - glucosidase. Após a hidrólise, as agliconas se rearranjam para formar as oxalolinonas (Ioannov et al. 1980).

Extratos aquosos preparados de material verde do centeio foram avaliados com relação as suas atividades, em diferentes bioensaios. Os dois compostos mais ativos isolados foram 2,4-dihidroxi-1,4(2H)-benzoxazina-3-ona (DIBOA) e o produto da quebra, 2(H)-benzoxazolinona (BOA) (Fig. 7). Ambos mostraram potencial para inibir o crescimento de plântulas de muitas espécies de invasoras (Barnes & Putnam, 1987).

	Nome comum	R ¹	R ³	R ⁷
Xantina		H	H	H
1,3-Dimetilxantina	Teofilina	CH ₃	CH ₃	H
3,7-Dimetilxantin	Teobromina	H	CH ₃	CH ₃
1,7-Dimetilxantina	Paraxantina	CH ₃	H	CH ₃
1,3,7-	Cafeína	CH ₃	CH ₃	CH ₃
Trimetilxantina				

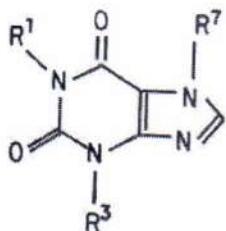


Fig. 6. Estruturas químicas de substâncias produzidas por café ou chá.

Anteriormente, Hofman & Hofmanova (1971) concluíram que DIBOA devia existir em plantas de milho (*Zea mays* L.), em forma conjugada. Wolf et al. (1989) encontraram o glicosídeo DIBOA em sementes de *Acanthus mollis*, uma planta dicotiledônea.

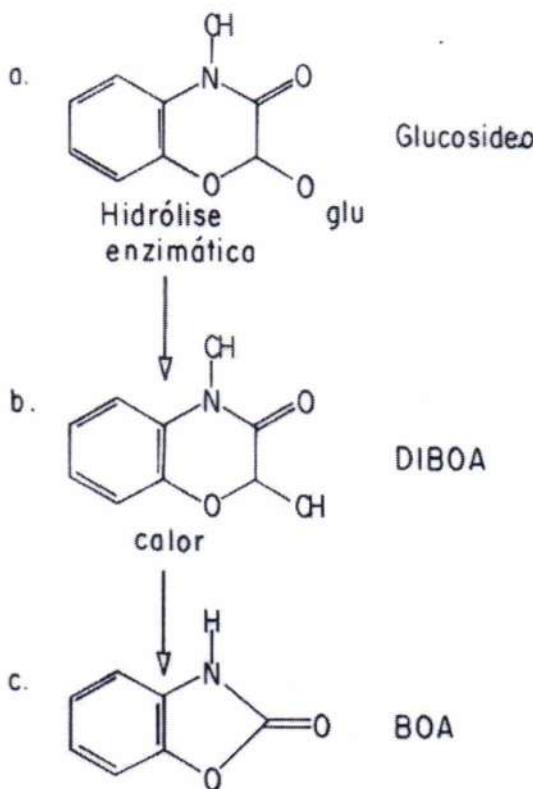


Fig. 7. Estruturas químicas de
produtos originários hidroxâmicos.

Whitenack et al. (1988) observaram que BOA pode ser transformada pelos microorganismos do solo a uma diazoperóxido, 2,2-oxo-1,1' azobenzeno. Essa substância apresentou de oito a dez vezes mais atividade herbicida do que DIBOA e BOA, quando testadas em várias espécies de plantas daninhas. As propriedades biológicas do análogo metoxilado, DIMBOA, e seus compostos correspondentes têm sido estudados mais extensivamente por causa de suas atividades contra fungos e insetos (Woodward et al. 1979; Sullivan et al. 1974).

Potencial de Substâncias Químicas Produzidas por Fungos como Herbicida

Muitos patógenos de plantas, bem como alguns microorganismos, produzem substâncias tóxicas, as quais são responsáveis pelos efeitos nocivos diretos nas espécies cultivadas. Tais toxinas podem agir sinergisticamente com outras atividades de um patógeno, uma vez que ele invade o tecido das plantas. Muitas dessas toxinas possuem única, e algumas vezes complexas, estruturas química. Suas utilidades como bioherbicida ou no desenvolvimento de novas classes de herbicidas sintéticos vêm recebendo cada vez mais atenção, não só por parte da comunidade científica mas, também, pelas empresas que se dedicam à produção de defensivos agrícolas (Duke & Abbas, 1995; Hoagland, 1990).

Produtos de origem microbiana com atividade biológica são candidatos atrativos para possíveis usos na agricultura. Eles podem ser obtidos pela fermentação, usados em seu estado natural ou submetidos a modificações sintéticas para usos específicos. Esses produtos naturais são caracterizados pela alta atividade específica e alta seletividade, e são ainda, biodegradáveis (Cutler, 1988). As estruturas são extremamente diferentes e representam muitas classes de substâncias, variando desde muito complexas a bem simples.

Provavelmente, o mais importante exemplo na agricultura de toxina produzida por microorganismo não-patogênico sejam bialapos (um tripeptídeo), produzido pelos microorganismos de solo *Streptomyces viridochromogenes* e *S. hygroscopicus*, e fosfinotricina, inicialmente isolada do *S. hygroscopicus* (Hoagland, 1996). Bialapos é metabolizado pela peptidase em plantas para produção de uma muito potente, não-seletiva fitotoxina, fosfinotricina (Omura et al. 1984), a qual tem sido quimicamente sintetizada, e está sendo comercializada como herbicida glufosinato. O sítio de ação da fosfinotricina é a inibição da glutamina sintase. Esta enzima é ainda inibida por vários produtos naturais de origem de microorganismos e de plantas (Hoagland, 1990).

Bialapos é apresentado como candidato à matar tanto espécies de plantas mono como dicotiledôneas, é efetivo para espécies perenes e tem sido utilizado no Japão como herbicida (Fig. 8). Trabalhos desenvolvidos com cultura de *Nigrospora sacchari* revelou forte atividade herbicida, em testes desenvolvidos em casa de vegetação. A principal substância, que exibiu o efeito mais expressivo, foi identificada como (+)-fomalactona, 6-(1-propenil)-5,6-diidro-5-hidroxi-2H-piran-2-ona. O principal efeito observado foi a desestruturação celular (Fukushima et al., 1998).

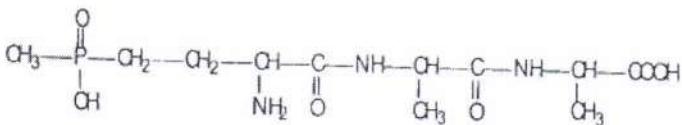


Fig. 8. Estrutura química de bialapos.

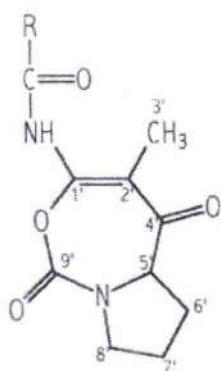
Sevina, um produto sintético (1-nafitalenol metilcarbamato), tornou-se um dos inseticidas de maior sucesso em todos os tempos. Quando usado em doses variando de 500 a 700 mg/kg, esse produto foi considerado como não poluente. Posteriormente, descobriu-se que derivados do carbamato poderiam ser obtidos como produtos naturais de origem microbiana. Isogai et al. (1986) descobriram a ciclocarbamida A e B (Fig. 9) em cultura de uma raça desconhecida de *Streptoverticillium*.

A seguir são apresentadas algumas substâncias isoladas de microorganismos e que têm apresentado potencialidades para a produção de bioerbicidas.

Nigerazinas. São produzidos por *Aspergillus niger*. São produtos naturais derivados de microorganismos os quais têm atividade biológica. São diversificadas na estrutura e variam desde moléculas simples a complexas. Duas variantes foram encontradas até o momento: nigerazina A foi identificada como N-metil-cis-2,5-dimetil-N óleo de cinamoma pipetazina (Iwamoto et al. 1985), enquanto nigerazina B, como N-metil-trans-2,5-dimetil-N óleo de cinamomo piperazina (Iwamoto et al. 1983) (Fig. 10). Ambas as moléculas A e B são passíveis de modificações sintéticas, incluindo a redução do 1'carbomil a um grupo hidroxil, redução seletiva das ligações duplas 2' – 3', e halogenação do anel fenil.

Citreoviridina. É um outro metabólito que tem demonstrado atividade herbicida seletiva e potente. Foi isolado de diferentes espécies de *Penicillium*, incluindo o *P. charlessi* (Cole et al. 1981) (Fig. 11). Considerando o tamanho relativamente grande da molécula, apenas três grupos funcionais estão disponíveis para adaptações sintéticas: O C1 carbonil e os grupos hidroxil no C15 e no C16. Poder-se-ia especular a existência do congênere hidroxil no C3, o qual poderia ter maior atividade biológica. Uma possibilidade futura seria dividir a molécula no C9 para determinar se a metade sozinha é ativa.

Alelopatia
Princípios Básicos e Aspectos Gerais



Ciclocarbamida A : R = $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
B : R = $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$

Fig. 9. Estrutura química da ciclocarbamida.

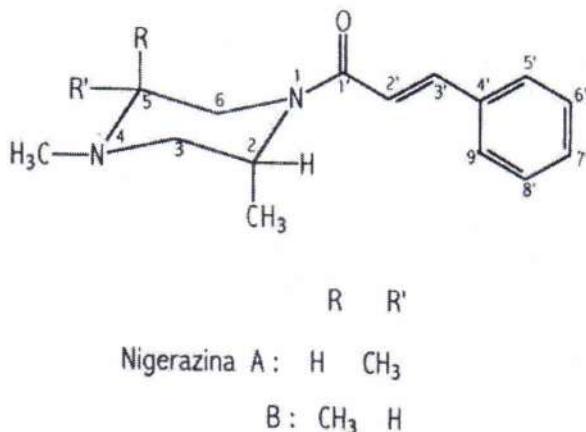


Fig. 10. Estrutura da Nigerazina.

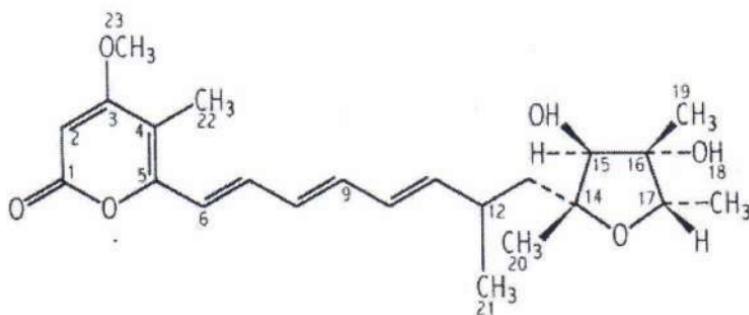


Fig. 11. Estrutura química da Citreoviridina

Eremofilanas. São sesquiterpenóides bicíclicos. Mais de 200 compostos desse grupo já foram caracterizados em plantas superiores (Pinder, 1977). Um, o Capsidiol, é uma potente fitoalexina produzida por *Capsicum annuum* L. (Stillman et al. 1981). Numerosas eremofilanas têm sido encontradas também em fungos. Esses incluem: fomenona (*Phoma exigua*); faseolinona (*Macrophomina phaseolina*); esporogena AO-1 (*Aspergillus oryzae*) e o PR-toxina (*Penicillium roqueforti*) (Kenfield et al. 1988).

A primeira eremofilana com propriedades tóxicas foi isolada do fungo *Bipolaris cynodontis*, que ataca a gramínea *Cynodon dactylon* (L.) (Sugawara et al. 1985). Esse patógeno produz duas eremofilanas – bipolaroxina (Fig. 12) e sua análoga reduzida,

o diidrobipolaroxina. Bipolaroxina provoca lesões em *C. dactylon* a concentrações de 30 μ M, enquanto uma concentração de 0,7 mM é requerida para produzir sintomas detectáveis em *Avena fatua* L. e *Saccharum officinarum*, enquanto diidrobipolaroxina é totalmente inativa (Kenfield et al. 1988).

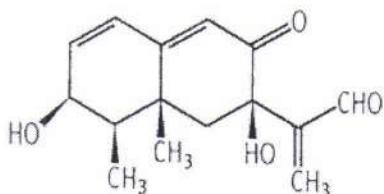


Fig. 12. Estrutura química da Bipolaroxina.

Estudos desenvolvidos com a finalidade de avaliar a fitoatividade de substâncias produzidas por *Drechslera gigantea*, um patógeno sem grande importância encontrado no capim *C. dactylon* e na invasora *Agropyron repens* (L.), por Kenfield et al. (1988) mostraram que os extratos orgânicos de cultura filtrada contêm numerosas eremofilanas, muitas das quais com estruturas novas. A estrutura básica das eremofilanas de *D. gigantea* inclui um rígido sistema bicíclico com um grupo ceto no C8, insaturação na ligação C9-C10, um hidroxil no C3 e grupos metil cis no C4 e C3. Variabilidade biogênica ocorrem via hidroxilação, epoxidação e desitratação do C6 até o C13.

Gigantenona e petasol (Fig. 13), duas eremofilanas extratidas de *D. gigantea* simulam a atividade da auxina em sua habilidade para estimular o desenvolvimento das raízes de feijão (*Vigna radiata* L.) (Dekhuijzen, 1976). Em cultura de tecido, essas substâncias promovem calo nas raízes do girassol comum (*Helianthus annuus* L.). Quando testado sobre *Asparagus officinalis* (L.), uma monocotiledónea, nenhum efeito sobre o desenvolvimento das raízes foi observado, porém os brotos foram maiores e mais ramificados do que o controle.

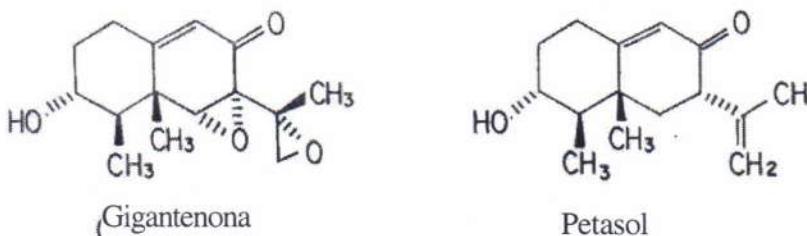


Fig. 13. Estrutura química da Gigantenona e Petasol.

A resposta semelhante à mistura de fitormônios do tecido da planta a esses eremofilanas oferece uma outra ferramenta para explorar a biorregulação de importantes processos fisiológicos variando desde a senescência até o desenvolvimento das raízes. Paralelamente, as diferentes respostas de mono e dicotiledoneas têm implicações na agricultura para herbicidas seletivos, como também para efeitos promotores do crescimento. Estudos do destino desses produtos químicos, uma vez que eles entram na planta, usando petasol radiomarcado, indicam que ele é convertido a um produto polar, solúvel em água, dentro de 12 horas após a aplicação. A bioatividade desses produtos convertidos é desconhecida, porém não é indicada para explicar as “ilhas verdes” quando extraídas de folhas tratadas e reaplicadas em tecido fresco. Aparentemente esses produtos contêm fragmentos de petasol.

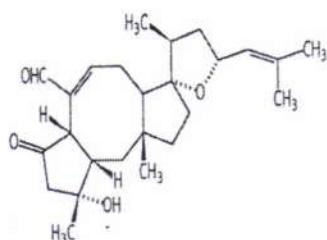
Finalmente, gigantenona e seus correspondentes químicos, agregam ziniol e poliidroximatos como as únicas substâncias produzidas por patógenos com absoluta identidade química, conhecida por causa das “ilhas verdes” (Atkin & Neilands, 1972; Robeson & Strobel, 1986). Numerosas pesquisas têm descrito essa atividade nas plantas superiores à base-púrica, como a citocininas, porém o suporte químico dessa especulação é incompleto (Dekhuijzen, 1976). O possível envolvimento de eremofilanas e de seus derivados nas funções fisiológicas normais das plantas necessita de maiores atenções.

Ofiobolinas. Um segundo grupo de terpenos reconhecidos como tóxicos são as ofiobolinas, um grupo de sesterterpenóides. Ofiobolina A é o original e mais largamente estudado membro desse grupo. Acima de 20 análogos biogênicos são conhecidos. Espécies de *Drechslera* são reconhecidas por produzirem um contigente de ofiobolinas. *D. maydis* produz o ofiobolina A (ophio-A), 6-epiofiobolina A (epi-A), 25-hidroxiofiobolina I (25-OH-I), 3-anidro-6-epiofiobolina A (6-epianidro-A), ofiobolina I (ophio-I) e o previamente conhecido ofiobolina C (Ophio-C) (Fig.14).

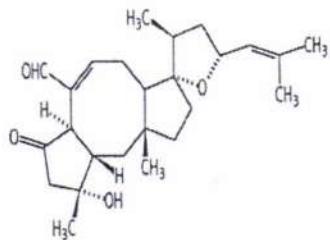
Epi-A, a qual difere da ophio-A apenas na orientação do hidrogênio no C6, pode seletivamente inibir a fixação do CO₂ no citoplasma de milho tipo Tms em concentrações três vezes menores daquela requerida para o mesmo efeito no citoplasma de milho comum (Kenfield, 1988).

D. sorgbicolor, um patógeno de *Sorghum halense* (L.) produz todas as ofiobolinas encontradas em *D. maydis*, exceto ophio-C a 6-epianhidro-A. *D. oryzae* agente promotor da mancha marrom sobre arroz, também produz o contigente de ofiobolinas encontradas em *D. maydis*. Adicionalmente, várias novas ofiobolinas ocorrem, incluindo ofiobolina J (ophio-J) o qual mostrou modesta seletividade sobre variedades de arroz (Kenfield et al., 1988). A compatibilidade genética entre as três espécies de *Drechslera* poderia fazer desses fungos, excelente fonte de material para experimentos e subsequente avaliação da produção dos correlatos ofiobolina com patogenicidade.

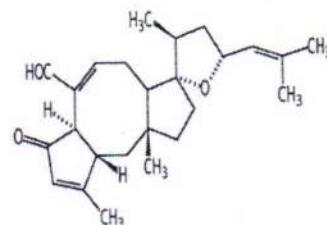
Curvulinas. É um policetídeo cíclico produzido por numerosos fungos. Sua estrutura química foi identificada no final dos anos 60, entretanto, praticamente nada se sabe a respeito de sua atividade biológica. Curvulina foi isolado de *D. indica*, um patógeno comum em *Portulaca oleracea* (L.) e em *Amaranthus spinosus* (L.), e sua estrutura química foi confirmada por cristalografia de raios - X cristilografia (Dhar et al., 1982). Uma outra substância, o ácido 0-metilcurvulinico, foi também obtido (Fig. 15).



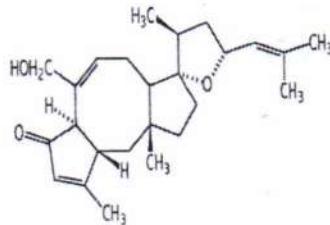
Ofiobolina A



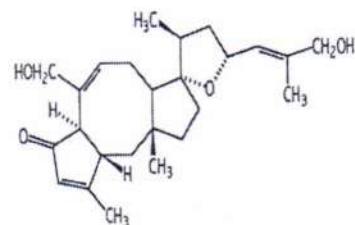
6-Epiofiobolina A



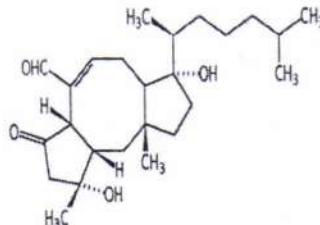
3-Anidro-6-Epiofiobolina A



Ofiobolina I

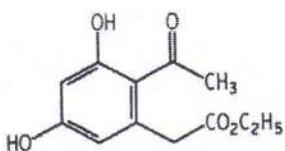


25-HIDROXIOFIOBOLINA I

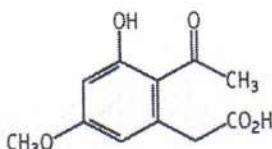


OFIOBOLINA B

Fig. 14. Estruturas químicas de alguns membros da classe de ofiobolinas.



Curvulina



Ácido 0-metil curvulínico

Fig. 15. Estruturas químicas de representantes da classe curvulina.

Na concentração nanomolar, curvulina foi um tanto seletiva para *P.oleracea* e *A. spinosus* (Dhar et al. 1982). Com o aumento da concentração, curvulina torna-se em geral mais tóxica. O ácido 0-metilcurvulínico, o ácido livre metilado da curvulina foi geralmente tóxico, embora um número reduzido de plantas fossem insensíveis. Uma dúzia de análogos da curvulina é conhecida como sendo produzida por vários fungos, oferecendo excelentes possibilidades para desenvolver estruturas ativas relacionadas com esses cetídeos. Também, curvulina é rapidamente sintetizada por métodos orgânicos, tornando-se acessível a manipulações de suas estruturas ativas (Kenfield et al. 1988).

D. siccans é um patógeno encontrado em plantas de *Lolium perenne* (L.) e em *Avena sativa* (L.). Extratos tóxicos desse fungo contêm D-0-metildiportina, uma nova isocouumarina (Fig. 16). A toxina é não-específica e efetiva quando aplicada em concentração nanomolar na superfície abaxial das folhas. De-0-metildiportina é notável porque muito poucas cumarinas têm sido isoladas de fungos. Sem dúvida, o papel das cumarinas como substâncias antifungo de plantas superiores (Tietjen et al. 1983), e como substâncias alelopáticas (Duke, 1986) tem sido pouco documentado na literatura.

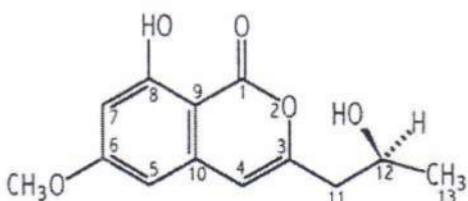


Fig. 16. Estrutura química de D-0-metildiaportina.

Triticonas. São novas toxinas, contendo uma rara porção constituída de gama-lactama expirocíclica (Kenfield et al. 1988). Essas substâncias são encontradas em *D. tritici-repentis*, as quais causam manchas marrom claras sobre plantas de trigo e em *Curvularia clavata*. Outras espécies de fungos causadoras de doenças em sementes de monocotiledôneas parecem também ser produtoras de triticonas (Strobel et al. 1991). Das oito triticonas conhecidas, apenas as triticonas A e B – as quais contêm ligações duplas exocíclicas adjacentes às cetonas – são tóxicas.

A triticona A (Fig. 17) causa necroses sobre numerosas plantas, mata o protoplasma do trigo e inibe a atividade da esterase e a fixação do CO₂ no trigo. Dentre as espécies de invasoras que são sensíveis, encontram-se *Chemopodium album* L., *Amaranthus retroflexus* L., *Taraxacum officinale* Weber. Quando testadas sobre cloroplasto isolados de trigo, aveia e espinafre, elas inibem o transporte de elétrons na fotossíntese.

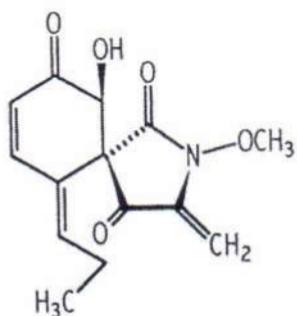
Outro paradoxo semelhante é que a triticona A elimina a atividade protease nos fungos que o produzem. Nem a beta-glucosidase nem a atividade esterase nesses fungos são afetadas. Nos testes em tubos de ensaios, triticona A reage estequiométricamente com a cisteína em menos de 1 minuto. Essa afinidade para os grupos sulfidril pode ser responsável por

algumas de suas atividades biológicas – a premissa é reforçada pela capacidade da triticona A em inibir a ficina, uma protease sulfidril conhecida. Desta forma, quando tecidos ou organelas são analisados, triticona A parece não ser seletiva. Na molécula, entretanto, ela é seletiva, e tem grande potencial como uma ferramenta analítica para estudos de sítios ativos sobre enzimas e sítio específico de sensitividade em sistemas de multi-componentes tais como PS-ETS.

Triptofol (Fig. 18) é um importante metabólito em cultura filtrada de *D. nodulosum*, um patógeno encontrado em *Eleusine indica* (L.) (Sugawara & Strobel, 1987). Em concentrações de 0,6 mM, triptofol é seletivamente tóxico para folhas jovens de *E. indica*. Com o aumento da concentração para 6 mM, a seletividade é perdida, e triptofol torna-se tóxico para muitas gramíneas e dicotiledôneas.

Cladosporina. Um derivado de produto natural microbiano que também tem potencial como um herbicida seletivo é o diacetato de cladosporina. Cladosporina, o precursor da molécula, foi isolado originalmente do *Cladosporium cladosporioides* (Scott et al. 1971), *Aspergillus flavus* (Grove, 1972), *Eurotium* spp. (Anke et al., 1978) e, posteriormente, de *Aspergillus repens* (Springer et al., 1981). A molécula da cladosporina tem dois grupos funcionais disponíveis para elaborações sintéticas futuras: os grupos hidroxil no C6 e C8 (Fig. 19).

Macrolídeos: Os 12 membros de macrolídeos são pertencentes a um grupo de produtos naturais muito estudados devido às suas características de atividade geral e diversificada. Por exemplo, na agregação de feromônio, o qual pertence a essa família de compostos, é produzida biossinteticamente por insetos de grãos, *Cryptolestes ferrugineus*. Um outro macrolídeo, recifeolídeo (Vesonder et al., 1971), o qual é um produto do fungo *Cephalosporium recifei* (Fig. 20), difere da agregação do feromônio *Aggregation pheromone* apenas pela colocação de uma simples ligação dupla dentro do sistema de anéis.



Triticona A.

Fig. 17. Estrutura química de representante da classe triticonas.

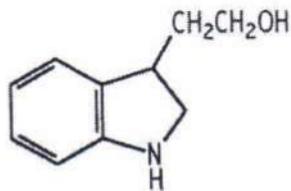


Fig. 18. Triptofol.

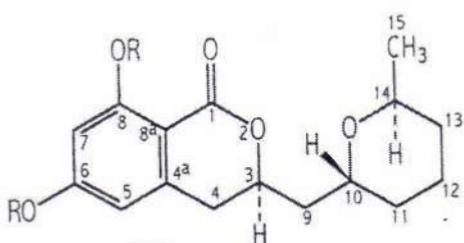


Fig. 19. Representante da classe cladosporina.

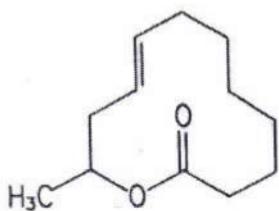
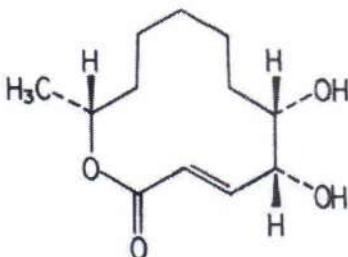
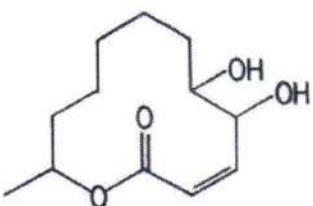


Fig. 20. Recifeolídeo.

Ambas as formas geométricas e estereoquímicas desempenham importante papel na atividade dos macrolídeos. Cladospolídeos A e B (Fig. 21) são exemplos disso, e têm sido isolados de *Cladosporium cladosporioides* (Hirota et al., 1985). Cladospolídeo A tem promovido efeitos inibitórios do crescimento de radícula de alface, enquanto cladospolídeo B promoveu o desenvolvimento da radícula. A estereoquímica da molécula faz a diferença entre inibição e estímulo significantes com uma dada espécie de planta. Aparentemente não existem informações que indiquem se esses isômeros atuam sobre o mesmo sítio molecular.



Cladospolídeo A



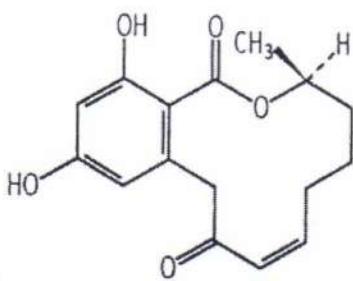
Cladospolídeo B

Fig. 21. Cladospolídeos A e B.

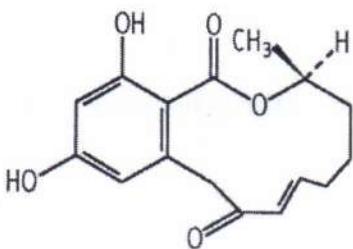
Resorciclídeos: foram descobertos primeiramente como uma espécie não identificada de *Penicillium*. Dois isômeros, cis e trans, foram identificados, sendo diferentes na sua estereoquímica nas insaturações adjacentes alfa e beta do grupo cetona (Fig. 22). O isômero cis é relativamente inativo; contudo o trans-resorciclídeo é citotóxico e antimicrobiano, e inibe o crescimento das raízes de plantas juvenis de arroz numa concentração de aproximadamente 1ppm. Esses dois isômeros e o análogo saturado foram identificados recentemente em extratos de *D. phlei*. O isômero trans causa necrose no milho e na *Digitaria sanguinalis* a 0,06 µg por folha. A 2 µg/folha *Phleum pratense* e o girassol (*Helianthus annuus*) são também muito sensíveis. O isômero cis foi inativo a 1 µg/folha (Strobel et al. 1991).

As estruturas cis e trans – resorciclídeos rapidamente chamaram a atenção dos químicos, em face da presença do grupo hidroxil, que está disponível para prováveis derivações. Pequenas alterações químicas podem afetar a bioatividade desses compostos e demonstram o potencial para desenvolvimento de importantes herbicidas a partir dessas toxinas. Por exemplo, o que aconteceria à atividade se o lado da cadeia fosse eliminado? O que aconteceria ainda se o lado da cadeia fosse substituído por um lado de cadeia modificado, insaturado? A adição de uma estrutura cíclica, possibilita a inclusão de átomos halogênicos, aumenta a atividade ?.

Herbicidinas: um grupo de metabólitos que tem futuro como herbicida seletivo são as herbicidinas, as quais são produzidas pelo *Streptomyces sagavonensis*. Herbicidinas A e B (Fig.23) têm sido extensivamente testadas em gramíneas e espécies de folhas largas. As herbicidinas E, F e G têm apenas sido caracterizadas estruturalmente, e aguardam testes para fitotoxicidade. Herbicidinas A e B, quando aplicadas em espécies de gramíneas controlam as gramas ao redor do celeiro, grama de jardim, tufo de gramas aquáticas e panicum verde, porém não promovem qualquer efeito sobre o arroz. Ambos metabólitos foram fitotóxicos para *Portulaca oleracea*, *Achyranthes* spp., *Raphanus sativus*, *Polygonum* spp., *Amaranthus* spp. e outras espécies.



CIS



TRANS

Fig. 22. Representantes da classe resorcicídeos (cis e trans).

Não existem dados na literatura tratando de derivações sintéticas dessas moléculas. Grupos carboxil livres poderiam facilmente ser sintetizados a partir de herbicidinas A, B, E e F, deste modo, permitindo a produção de um sal.

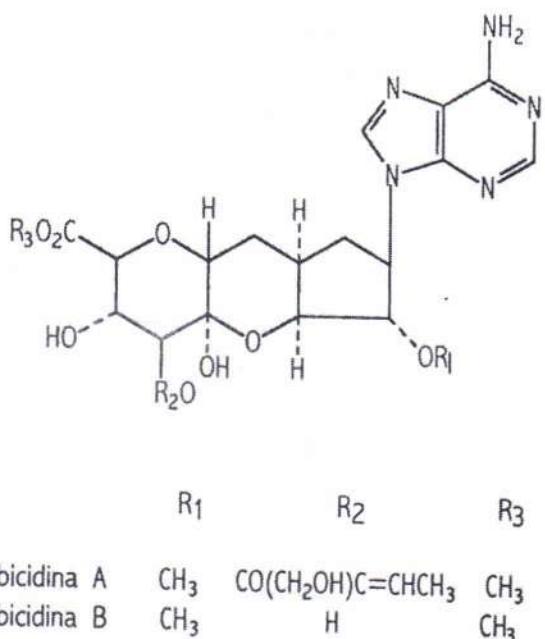


Fig. 23. Herbicidinas A e B.

Perilenequinonas: enquanto muitos herbicidas são produzidos para uso na agricultura, existe também um mercado para herbicidas que erradicam invasoras aquáticas. Uma dessas invasoras que tem sido problema na América do Norte e do Sul, Austrália, Ilhas do Pacífico e Caribe é a *Eichhornia crassipes*, uma invasora que parece proliferar rapidamente, obstruindo as vias marítimas, dificultando a navegação. Existe um patógeno, *Alternaria eichorniae*, que ataca essa invasora, produzindo lesões que reduzem a eficiência fotossintética da planta, ou uma infecção que leva a planta à morte. A *A.eichorniae* produz alteiquiina (Fig. 24), uma substância a qual, quando aplicada sobre a invasora induz lesões necróticas similar ao do patógeno.

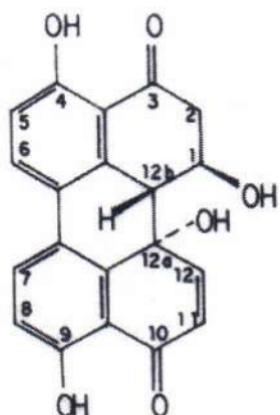
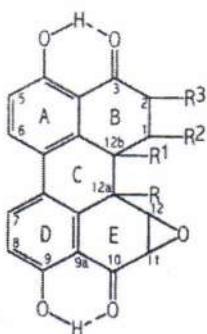


Fig. 24. Estrutura química da alteiquina.

Um outro organismo, *Stemphylium botyosum* var. Lactucum, que causa manchas nas folhas de alface, também produz substâncias relacionadas à alteiquina, como as estenfilotoxinas I, II, III, IV e o estenfiperilenol (Fig. 25) (Arnone et al. 1986). Desta maneira, a classe inteira desses produtos naturais, a perilenequinonas tem sido relacionada em fitotoxicidade através do estenfilotoxinas, havendo ainda a necessidade de passar por rigorosos testes.

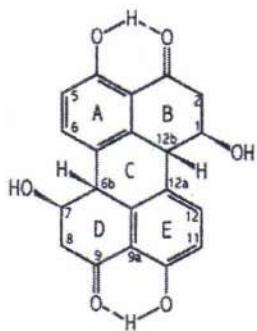
Estenfilotoxinas I, II, III, e IV, todas contêm um anel epóxido, porém nem estenfiperilenol nem alteiquina contêm esses fragmentos. Entretanto, os dois últimos compostos são biologicamente ativos. A disponibilidade de grupos hidroxila para futuras derivações abre novos caminhos para investigações.

Alelopatia
Princípios Básicos e Aspectos Gerais



(*Stemphylium botryosum* var. *Lacticum*)

Estenfilotoxinas	R	R1	R2	R3
I	—H	---OH	---OH	H ₂
II	—H	---OH	H ₂	H ₂
III	—H	---OH	H	H
IV	H	OH		Cl—O—C ₂ C



Estenfiperilenol
(*Stemphylium botryosum* var. *Lacticum*)

Fig. 25. Estrutura química da estenfilotoxina e estenfiperilenol.

Cornexistina. É uma substância carboxílica com um anel de nove membros e um ou mais anidridos cílicos de cinco membros, isolada de uma cultura filtrada do basidiomiceto *Palciolomyces variotii* (Fig. 26) (Nakajima et al. 1989). Tem atividade herbicida pós-emergente sobre várias plantas invasoras, tanto mono como dicotiledôneas, à taxa de 0,5 kg/ha, sendo o milho uma planta tolerante a esta substância (Amagosa et al. 1994).

Em bioensaios desenvolvidos por Amagosa et al. (1994) com a planta invasora *Lemma pausicostata*, cornexistina a uma concentração de 333nM causou pronunciada inibição do crescimento dentro de 72 horas. Na ultra-estrutura, o primeiro sintoma observado foi o encolhimento, seguido do desaparecimento do amido do cloroplasto dos grãos, seguido pelo rompimento da membrana plasmática e tonoplasto. A fixação do CO₂ foi reduzida em uma forma linear por 10 μM de cornexistina, resultando em completa inibição após 24 horas. Os parâmetros fotossintéticos mais diretamente associados com as reações da luz, P-515 eletrocromia transitória e fluorescência da clorofila são variáveis mais lentamente afetadas pela cornexistina .

Gostatina. É um metabólito produzido pelo *Streptomyces sumanensis* que foi reportado por inibir irreversivelmente o amino aspartato transferase (Nishino & Murao, 1983). Uma parte da molécula da gostatina (Fig. 27) é uma estrutura análoga ao do produto de redução da hidrólise da cornexistina. Desta maneira, é possível que esse produto da cornexistina seja metabolizado para amino aspartato transferase, um inibidor análogo a gostatina. Sendo verdadeiro, então, os altos níveis de atividade da amino aspartato tranferase extraído, indica que a inibição é reversível.

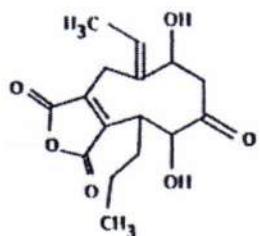


Fig. 26. Estrutura química da Cornexistina.

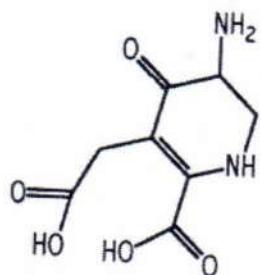


Fig. 27. Estrutura química da Gostatina.

Potencial de Substâncias Químicas Produzidas por Bactérias como Herbicida

A interação entre plantas e microorganismos não-patogênicos alelopáticos está principalmente na zona da raiz, sobre a superfície da mesma, incluindo os pêlos radiculares, ou dentro da camada do solo, que é influenciada pela raiz, a rizosfera. As bactérias que colonizam a raiz são normalmente classificadas como rizobactérias, promotoras ou deletérias do crescimento de plantas (Khoepper & Schroth, 1978; Suslow & Schroth, 1982). Quando a bactéria libera aleloquímicos que influenciam diretamente o crescimento de plantas, ou indiretamente pelos efeitos simbióticos ou parasitários, a alelopatia é manifestada (Barazani & Friedman, 1999). Embora inúmeros trabalhos indiquem que as bactérias patogênicas afetem o crescimento de plantas superiores, a natureza química alelopática não tem sido elucidada.

Os efeitos alelopáticos de microorganismos do solo em um habitat natural foram primeiramente estudados por Kaminsky (1981). Desde então, as bactérias e seus aleloquímicos têm sido avaliados como agentes biocontrole. O fato de que os produtos naturais sejam frequentemente biodegradados rapidamente na natureza é um indicativo de que não são acumulados no solo e não contaminam o lençol freático. Em função desse aspecto altamente desejável sob o ponto de vista ambiental, um grande número de aleloquímicos associados a uma ampla variedade de grupos de substâncias químicas tem sido isolados e caracterizados de bactérias não-patogênicas do solo, nas últimas décadas. Cianobactérias são microorganismos fotossintéticos antigos, os quais têm prosperado na terra por mais do que três bilhões de anos, com alguns gêneros apresentando apenas pequenas alterações morfológicas desde aquela época.

Considerando-se que esse grupo de microorganismo tem preservado propriedades enzimáticas e sequência de reações que levam à síntese de estruturas que foram perdidas durante o desenvolvimento das plantas superiores, tornam-se importantes fontes a serem consideradas nas estratégias de desenvolvimento de tecnologia de uso amplo na agricultura.

Ao contrário dos efeitos dos aleloquímicos que frequentemente caracterizam os microorganismos patogênicos, os aleloquímicos liberados pelas bactérias saprófitas são não-específicos, afetando muitas espécies de plantas (Hoagland, 1990). Por exemplo, herbicidina, produzida por *Streptomyces saganonensis*, quando aplicada em dosagens de 30 a 300 ppm inibiu muitas plantas anuais e perenes, tanto monocotiledôneas como dicotiledôneas (Cutler, 1988). Todavia, certos aleloquímicos exibem alguma especificidade. É o caso da blasticidina e do S 5-Hidroxilmetyl-blasticidina produzido por *Streptomyces* sp. (não-patogênico), que aplicados em forma de spray foliar a 100 mg/m² foram mais tóxicos para dicotiledôneas do que para mono. Quando esses compostos foram aplicados no solo, as plantas dicotiledôneas foram inibidas por 98% e 64%, respectivamente, enquanto as mono não foram quase afetadas (Scacchi et al. 1992).

Muitos aleloquímicos são isolados de simples espécies de bactérias, é o caso dos geldanamicinas e nigericinas produzidos por *Streptomyces hygroscopicus*. Em concentração de 1 a 2 ppm esses compostos inibiram em 50% o crescimento da radícula de *Lepidium sativum* (Heisey & Putnam, 1986). Na Fig. 28 são apresentadas várias estruturas de substâncias químicas produzidas por bactérias com potencial fitotóxico para a produção de biodefensivos agrícolas.

Em recente estudo desenvolvido por Hagmann & Jüttner (1996), eles reportaram-se sobre o caráter biológico e bioquímico da fisquerelina A (Fig. 29), a qual é o principal agente anticianobacteriano e algicida de *Fischerella muscicola*, que é também um potente inibidor do fotossistema II.

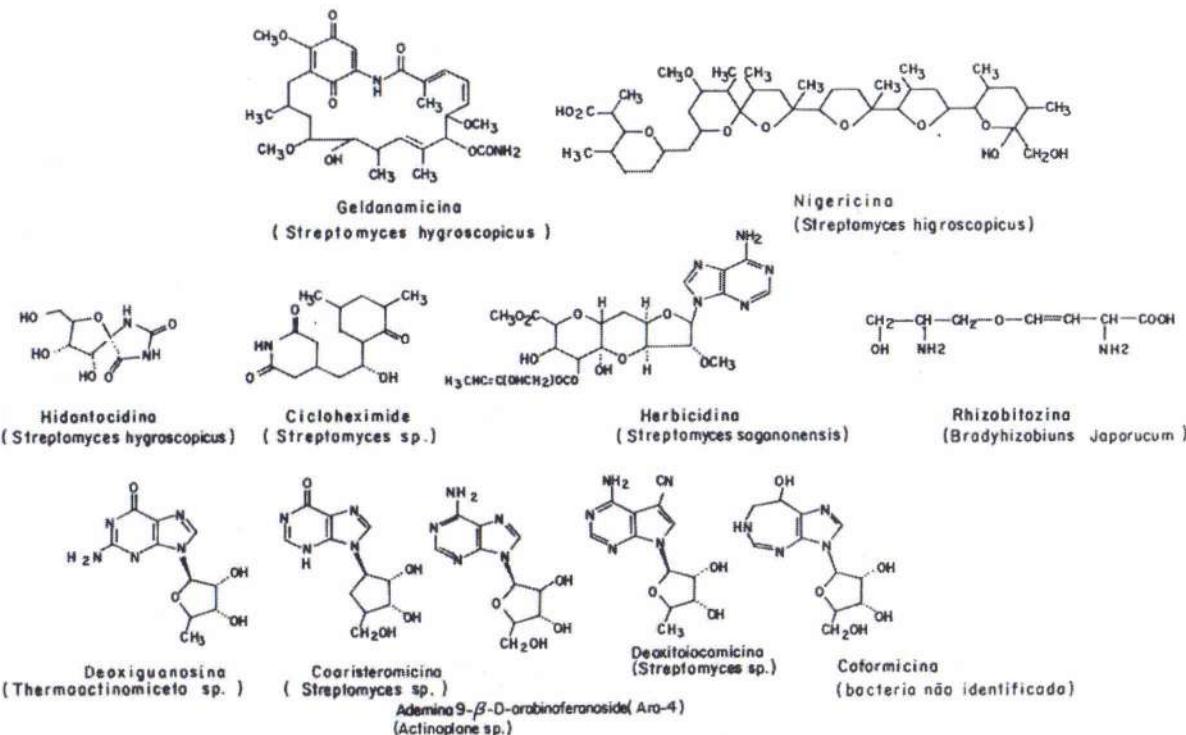
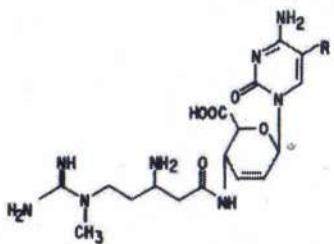
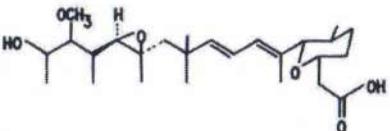


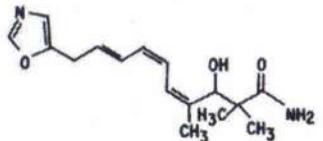
Fig. 28. Aleloquímicos produzidos por bactérias com potencial para regular o crescimento de plantas.



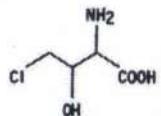
R= H Blasticidino-S
 R=CH₂OH 5'- hidroxilmethyl-blasticidino S
 (*Streptomyces* spp.)



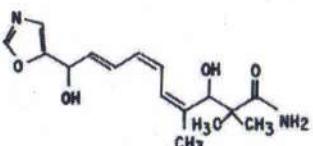
Herboxidiene
 (*Streptomyces chromeofuscus*)



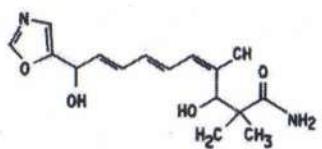
Fitoxazolina A
 (*Streptomyces* spp.)



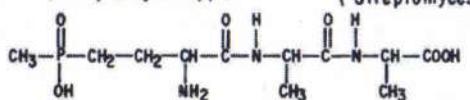
4-Chlorotreonina
 (*Streptomyces* spp.)



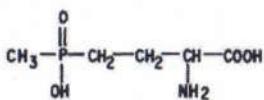
Filoxazolina B,C
 (*Streptomyces* spp.)



Fitoxazolina D
 (*Streptomyces* spp.)



Bialopos



Forfinotricino

Continuação da Fig. 28.

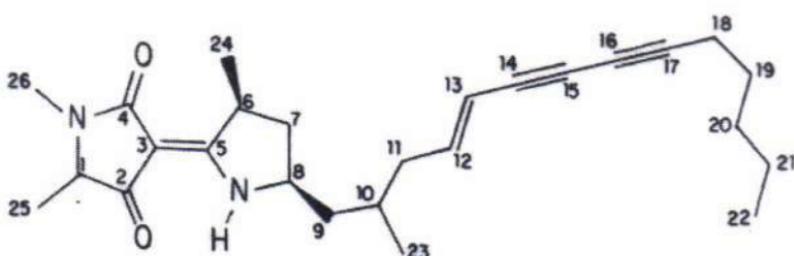


Fig. 29. Estrutura da fisquerelina A

Potencial de Substâncias Químicas Produzidas por Algas como Herbicida

Outra grande fonte de substâncias químicas com propriedades desejáveis para estudos visando a proteção do meio ambiente são as algas. Notadamente em ambientes aquáticos, essas substâncias químicas podem desempenhar papel excelente no controle de plantas invasoras. Infelizmente as informações ainda deixam muito a desejar na abordagem dessa fonte química. Em comparação às plantas, o progresso das pesquisas em alelopatia de algas é lento, a despeito do entendimento da presença de toxinas nas algas. Harder (1917) foi quem primeiro observou atividades potencialmente alelopáticas nas algas. Posteriormente, Akehurst (1931) relatou a alelopatia como mecanismo de interferência na sucessão de algas. Inderjit & Dakshini (1994) mencionam que a alelopatia nas algas poderia ser operativa em quatro maneiras: 1) as substâncias químicas de uma alga afetando o crescimento de outras algas; 2) as substâncias químicas secretadas por uma alga

inibindo o seu próprio crescimento (autotoxicidade); 3) a toxina da alga influenciando o crescimento de outro microorganismo; e 4) a toxina da alga afetando o crescimento das plantas superiores. Obviamente que esse último ponto é de grande interesse para a atividade agrícola pois abre a possibilidade da utilização de toxinas produzidas pelas algas como fator de controle das plantas daninhas que infestam as áreas de cultivos nas mais diferentes regiões agrícolas do mundo.

Conquanto sejam limitadas as informações disponíveis, essas indicam grande potencial para o uso das algas como fontes alternativas para fornecimento de novas estruturas químicas para a produção de biodefensivos agrícolas. Algumas informações disponíveis na literatura relatam a influência de toxinas produzidas por algas no crescimento de plantas superiores, é o caso da cianobacterna, um metabólito secundário produzido por BGA *Scytonema hofmannii*, que inibiu o crescimento da invasora aquática *Lenna gibba* e de várias espécies de plantas terrestres tais como: *Setaria viridis*, *Avena fatua*, *Rumex cespitosus* e *Polygonum convolvulus*, e matou as plântulas de *Zea mays* e *Pisum sativum* (Gleason & Case, 1986). Esses efeitos foram atribuídos à inibição no transporte de elétrons, sendo o sítio molecular de ação o fotossistema II. Estudos desenvolvidos por Manson et al. (1982) envolvendo esse aleloquímico, mostrou inibição do crescimento de células ou filamentos em Cyanophyceae, Chlorophyceae, Rhodophyceae e Euglenophyceae. A estrutura desse metabólito foi estabelecida por Pignatello et al. (1983).

Existem alguns estudos a respeito das cianotoxinas, toxinas de algas vermelhas, e toxinas produzidas por outros tipos de algas. Entretanto, menos ainda tem sido feito no sentido de elucidar a natureza dessas toxinas. Carmichael (1992) sugeriu que as cianotoxinas são biologicamente ativas para algas, bactérias, fungos e tecido de mamíferos. Muitas cianobactérias que possuem

toxinas pertencem as ordens Nostocales e Stigonematales, as quais estão distribuídas principalmente na água e terra. As cianotoxinas são classificadas principalmente em: 1) biotoxinas; 2) neurotoxinas e 3) hepatoxinas. As biotoxinas são produzidas principalmente por *Anabaena*, *Nortoc*, *Aphanizomenon* e *Oscillatoria*, enquanto as hepatoxinas são produzidas por *Microcystis*, *Anabaena*, *Nodularia*, *Oscillatoria* e *Nortoc*; e as hepatoxinas não identificadas foram encontradas como sendo produzidas por *Cylindrospermum*, *Aphanizomenon*, *Gloeotrichia* e *Coelosphaerium* (Carmichael, 1992).

Custo de Produção de um Biodefensivo Agrícola

Segundo Duke & Abbas (1995), os custos de produção são um fator crítico na decisão de se comercializar um produto natural como um herbicida. Numerosos e promissores herbicidas naturais têm sido abandonados devido ao seu alto custo de síntese. Os produtos naturais podem ser obtidos por fermentação ou síntese modificada. A moderna biologia molecular permite a transferência da biossíntese de produtos secundários de um organismo para outros.

A biossíntese por fermentação poderia ser apenas uma opção viável para substâncias com estruturas complexas. Entretanto, esse método de produção pode apenas ser economicamente viável para mercados especializados tais como os herbicidas para arroz, comercializado no Japão, onde os produtores podem despesar acima de duzentos dólares por hectare com o manejo químico de invasoras. Desta forma, ainda existem vários problemas de ordem técnica no processo de fermentação como a estabilidade do grupo. Avanços na biotecnologia estão melhorando a produção e a qualidade dos processos de fermentação. Esses avanços aumentam os prospectos para a utilização de substâncias naturais para uso como herbicida.

A síntese química é provavelmente a única opção viável para muitas substâncias neste momento. Se uma substância natural não leva à síntese econômica, atividade análoga pode estar disponível para síntese.

Referências Bibliográficas

- AKEHURST, S.C. Observations on pond life with special reference to the possible causation of swarming of phytoplankton. **R. Microsc. Soc. J.**, v.51, p.237-265, 1931
- AMAGOSA, T.; PAUL, N.; HEITHOLT, J.J.; DUKE, S.O. Physiological effects of cornexistin on *Lemma pausicostata*. **Pesticide Biochemical and Physiology**, v.49, n.1, p.37-52, 1994.
- ANKE, H.; ZAEHNER, H.; KOENIG, W.A. Metabolic products of microorganisms: 170. On the antibiotic activity of cladosporin. **Archives of Microbiology**, v.116, p.253-258, 1978.
- ARNONE, A.; NASINI, G.; MERLINI, L.; ASSANTE, G. Secondary mould metabolites. Part 16.- Stemphytoxins, new reduced perylenequinone metabolites from *Stemphylium botryosum* var. *Lactucum*. **Journal of Chemical Society Perkin Transactions**, v.1, p.525-530, 1986.
- ATKIN, C.L.; NEILANDS, J.B. Leaf infections: siderochromes (natural polyhydroxymates) mimic the "green island" effect. **Science**, v.176, p.300-301, 1972.
- BARAZANI, O.; FRIEDMAN, J. Allelopathic bacteria and their impact on higher plants. **Critical Reviews in Plant Science**, v.18, n.6, p.741-755, 1999.
- BARNES, J.P.; PUTNAM, A.R. Role of benzoxazinones in allelopathy by rue (*Secale cereale* L.). **Journal of Chemical Ecology**, v.3, p.889-906, 1987.

BERG, D.; TIETJEN, K.; WOLLWEBER, D.; HAIN, R. From genes to targets impact of functional genomics on herbicide discovery. **Proceedings of Brighton Conference Weeds**, v.2, p.491-500, 1999.

BOYTTE, C.D.; ABBAS, H.K. Weed control with mycoherbicides and phytotoxins. In: INDERJIT; DAKSHINI, K.M.M.; EINHELLIG, F.A. **Allelopathy: organisms, processes and applications**. Washington D.C.: American Chemical Society, 1995. p.280-299. (ACS. Symposium Series, 582).

CARMICHAEL, W.W. Cyanobacteria secondary metabolites- the cyanotoxins. **Journal of Applied Bacteriology**, v.72, p.445-459, 1992.

CHOU, C.H. Allelopathy and sustainable agriculture. In: INDERJIT; DAKISHINI, K.M.M.; EINHELLIG, F.A. (Ed.). **Allelopathy: organism, processes and applications**. Washunton. (ACS. Symposium Series 582). p.211-223, 1995.

COLE, R.J.J.W.; DORNER, R.H.; HILL, R.A.; CUTLER, H.G.; WELLS, J.M. Isolation of citreovirin from *Penicillium charlesii* cultures and molded decan fragments. **Applied Environmental Microbiology**, v.42, p.677-681, 1981.

CUTLER, H.G. Perspectives on discovery of microbial phytotoxins with herbicidal activity. **Weed Technology**, v.2, p.525-532, 1988.

DAYAN, F.E.; ROMAGNI, J.G.; TELLEZ, M.R.; RAIMANDO, A.M.; DUKE, S.O. Managing weeds with natural products. **Pesticide Outlook**, v.5, p.185-188, 1999.

DEKHUIJZEN, H. Endogenous cytokinins in healthy and diseased plants. In: HEITEFUSS, R.; WILLIAMS, P.H. (Ed.). **Physiological plant pathology**. New York: Springer – Verlag, p.538-540. 1976.

Alelopatia
Princípios Básicos e Aspectos Gerais

- DHAR, T.K.; SIDDIQUI, K.; ALI, E. Structure of phascolinone, a novel phytotoxin from *Macrophomina phaseolina*. **Tetrahedron Letters**, v.23, p.5459-5462, 1982.
- DUDAI, N.; POLJAKOFF-MAYBER, A.; MAYER, A.M.; PUTIEVSKY, E.; LERNER, H.R. Essential oils as allelochemicals and their potential use as bioherbicides. **Journal of Chemical Ecology**, v.25, n.5, p.1079-1089, 1999.
- DUKE, S.O. Naturally occurring chemical compounds as herbicides. **Weed Science**, v. 2, p.15-44, 1986.
- DUKE, S.O.; ABBAS, H.K. Natural products with potential use as herbicides. In: INDERJIT; DAKSHINI, K.M.M.; EINHELLIG, F.A. **Alelopathy: organisms, processes and applications**. Washington D.C.: American Chemical Society, 1995. p.348-362. (ACS. Symposium Series, 582).
- DUKE, S.O.; LYNDON, J. Herbicides from natural compounds. **Weed Technology**, v.1, p.122-128, 1987.
- DUKE, S.O.; ROMAGNI, J.G.; DADYAN, F.E. Natural products as sources for new mechanism of herbicidal actions. **Crop Production**, v.19, p.583-589, 2000.
- EINHELLIG, F.A. Mechanism of action of allelochemicals in allelopathy. In: DARSHINI, K.M.M.; EINHELLIG, F.A. **Alelopathy: organisms, processes and applications**. Washington: American Chemical Society. 1995. p.97-116. (ACS. Symposium Series, 582).
- EINHELLIG, F.A.; LEATHER, G.R. Potential for exploiting allelopathy to enhance crop production. **Journal of Chemical Ecology**, v.14, n.10, p.1829-1844, 1988.
- FUKUSHIMA, T.; TANAKA, M.; GOHBARA, M.; FUJIMORI, T. Phytotoxicity of three lactones from *Nigrospora saccharia*. **Phytochemistry**, v.48, n.4, p.625-630, 1998.

GLEASON, F.K.; CASE, D.E. Activity of the natural algicide cyanobacterin on angiosperm. **Plant Physiology**, v.80, p.834-837, 1986.

GROVE, J.F. New metabolic products of *Aspergillus flavus*. Part 1. Asperentin, its methyl ethers and 5'-hydroxyasperentin. **Journal of Chemical Society Perkin Transactions**, v.1, p.2400-2406, 1972.

HAGMANN, L.; JÜTTNER, F. Fischerellin A, a novel photosystem II – inhibiting of the cyano bacterium *Fischerella muscicola* and herbicidal activity. **Tetrahedron Letters**, v.37, n.36, p.6539-6542, 1996.

HALLINGAN, J.P. Toxic terpenes from *Artemisia californica*. **Ecology**, v.56, p.999-1003, 1975.

HARDER, R. Ernahrungsphysiologische untersuchungen na cyanophycean, haptischlich dem endophytischen *Nostoc punctiforme*. **Zeitschrift fuer Botanik**, v.9, p.154-242, 1917.

HEISEY, R.H. Identification of a allelopathy compound from *Ailanthus altissima* (Simaroubaceae) and characterization of its herbicidal activity. **American Journal of Botany**, v.83, n.2, p.192-200, 1996.

HEISEY, R.M. Allelopathic and herbicidal effects of extracts from trees of heaven (*Ailanthus altissima*). **American Journal of Botany**, v.77, n.5, p.662-670, 1990.

HEISEY, R.M.; PUTNAM, A.R. Herbicidal effects of gildanamycin and nigericin antibiotics from *Streptomyces hygroscopicus*. **Journal Nature Products**, v.49, p.859-865, 1986.

HENKEL, T.; BRUNNE, R.N.; MÜLLER, H.; REICHEL, F. Statistical investigation into the structural complementarity of natural products and synthetic compounds. **Angew Chemie International Edition in English**, v.38, p.643-647, 1999.

HIROTA, A.; SAKAI, H.; ISOGAI, A. New plant growth regulators cladospolide A and B macrolides produced by *Cladosporium cladosporioides*. **Agriculture Biology Chemistry**, v.49, p.731-735, 1985.

HOAGLAND, R.E. Chemical interactions with bioherbicides to improve efficacy. **Weed Technology**, v.10, n.3, p.651-674, 1996.

HOAGLAND, R.E. Microbes and microbial products as herbicides: na overview. In: HOAGLAND, R.E. (Ed.). **Microbes and microbial products as herbicides**. Washington: ACS Books, 1990. p. 2-52. (American Chemical Society. Symposium Series, 439).

HOFMAN, J.; HOFMANOVA, O. 1,4-benzoxane derivatives in plant:absence of 2,4-dihydroxy-7-methoxy-2H-1,4-benzoxazin-3(4H)-one from uninjured *Zea mays* plants. **Phytochemistry**, v.10, p.1441-1443, 1971.

INDERJIT; DAKISHINI, K.M.M. Alga allelopathy. **Botanical Review**, v.60, n.2, p.182-196, 1994.

IOANNOV, U.M.; DAUTERMAN, W.C.; TUCKER, W.P. Degradarion of diazinon by 2,4-diihydroxy-1-metox-2H-1,4-benzoxazin-3(4H)-one in maize. **Phytochemistry**, v.9, p.1607-1609, 1980.

ISOGAI, A.S.; SAKUDA, K.; SHINDO, S.; WATANABE, A.; SUZUKI, S.; FURUYA, T. Structure of cyclocarbamides A and B, new plant growth regulators from *Streptoverticillium* sp. **Tetrahedron**, v.27, p.1161-1164, 1986.

IWAMOTO, T.; HIROTA, A.; SHIMA, S.; SAKAI, H.; ISOGAI, A. Nigerazine A, na isomer of nigerazine B, from *Aspergillus niger*. **Agriculture Biology Chemistry**, v.49, p.3323-3325, 1985.

IWAMOTO, T.; SHIMA, S.; HIROTA, A.; ISOGAI, A.; SAKA, H. Nigerazine B, a new metabolite from *Aspergillus niger*, screening, isolation and chemical and biological proprieties. **Agriculture Biology Chemistry**, v.47, p.739-743, 1983.

JACOBSON, A.; JACOBSON, L. Inhibition of respiration and ion uptake by 2,3,5-triodobenzoic acid in excised barley roots. **Plant Physiology**, v.65, p.1220-1223, 1980.

KAMINSKÝ, R. The microbial origin of the allelopathic potential of *Adenostoma fasciculatum* H&A. **Ecology Monography**, v.51, p.365-382, 1981.

KENFIELD, D.; BUNKERS, G.; STROBEL, G.A.; SUGAWARA, F. Potential new herbicides-phytotoxins from plant pathogens. **Weed Technology**, v.2, n.4, p.519-524, 1988.

KHOEPPER, J.W.; SCHROTH, M.N. Plant growth promoting rhizobacteria on radishes. In: **INTERNATIONAL CONFERENCE ON PLANT PATHOGENIC BACTERIA. 4th. Proceedings...** Gilbert-Clarey, 1978. p.879-8822.

KOUL, O. Neem allelochemicals and insect control. In: RIZVI, S.J.H.; RIZVI, V. eds. **Allelopathy**. New York: Chapman & Hall, 1992. p.389-412.

LEVITT, J.; LOVETT, J.V.; GARLICK, P.R. *Datura stramonium* allelochemicals: longevity in soil and ultrastructural effects on root tip cells *Helianthus annuus* L. **New Phytologist**, v.97, p.213-218, 1984.

LIN, L.J.G.; PEISER, B.P.; YING, K.; MATHIA, E.F.; KARASINA, Z.; WONG, J.; ITATANI, L.; HWANG, Y.S. Identification of plant growth inhibitory principles in *Ailanthus altissima* and *Castela tortuosa*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.43, p.1708-1711, 1995.

Alelopatia
Princípios Básicos e Aspectos Gerais

- LOVETT, J.V.; LEVITT, J.; DUFFIELD, A.M.; SMITH, N.G. Allelopathic potential of *Datura stramonium* (thornapples). **Weed Research**, v.21, p.165-170, 1981.
- MACIAS, F.A. Allelopathy in search of natural herbicide models. In: DAKSHINI, K.M.M.; EINHELLIG, F.A. **Allelopathy: organisms, processes and applications**. Washington: American Chemical Society, 1995. p.310-329. (ACS. Symposium Series, 582).
- MANSON, C.P.; EDWARDS, K.R.; CARLSON, R.E.; PIGNATELLO, J.; GLEASON, F.K.; WOOD, J.M. Isolation of chlorine containing antibiotic from the freshwater cyanobacterium, *Scytonema hofmanni*. **Science**, v.215, p.400-402, 1982.
- MORELAND, D.E.; HUBER, S.C. Inhibition of photosynthesis and respiration by substituted 2,6-dinitroaniline herbicides. **Pesticides of Biochemical Physiology**, v.65, p.147-157, 1979.
- MORELAND, D.E.; NOVITZKY, W.P. Effects of phenolic acids, coumarins, and flavonoids on isolated chloroplasts and mitochondria. In: WALLER, G.R. (Ed.). **Allelochemicals: role in agriculture and forestry**. Washington: American Chemical Society, 1987. p.247-261.
- NAKAJIMA, M.; ITOI, K.; TAKAMATSU, Y.; SATO, S.; FUROKAWA, T.; FURUYA, K.; HONMA, T.; KOTANI, Y.; KOZASA, M.; TANEISHI, T. Cornexin: a new fungal metabolite with herbicidal activity. **Journal of Antibiotics**, v.44, p.1065-1068, 1989.
- NASHINO, T.; MURAO, S. Isolation and some properties of an aspartate aminotransferase inhibitor, gostatin. **Agriculture Biological Chemistry**, v.47, p.1961-1968, 1983.

NIEMEYER, H.M.; PEREZ, F.J. Potential of hydroxamic acids in the control of cereal pest, diseases and weeds. In: DAKSHINI, K.M.M.; EINHELLIG, F.A. (Ed.). **Allelopathy: organisms, processes and applications**. Washington: American Chemical Society, 1995. p.260-270.

OMURA, S.; MURATA, M.; HANAKI, H.; HINOTOZAWA, K.; OIWA, R.; TANAKA, H. Phosalacine, a new herbicidal antibiotic containing phosphinothricin fermentation, isolation, biological activity and mechanism of action. **Journal of Antibiotics**, v.37, p.829-835, 1984.

PAN, E.; BASSUK, N. Establishment and distribution of *Ailanthus altissima* in the urban environment. **Journal of Environmental Horticulture**, v.4, n.1, p.1-4, 1986.

PIGNATELLO, J.J.; PORWALL, J.; CARLSON, R.E.; XAVIER, A.; GEASON, F.K.; WOOD, J.M. Structure of the antibiotic cyanobacterin, a chlorine-containing Y-lactone from freshwater cyanobacterium, *Scytonema hofmanni*. **Journal of Organic Chemistry**, v.48, p.4035-4038, 1983.

PINDER, A.R. The chemical of the eremophilane and related sesquiterpene. **Fortschr Chemical Organic Naturalist.**, v.34, p.81-186, 1977.

RIZVI, S.J.H.; MUKERJEG, D.; MATHER, S.N. Selective phytotoxicity of 1,3,7 trimethylxanthine between *Phaseolus mungo* and some weeds. **Agriculture Biology Chemistry**, v.45, p.1255-1256, 1981.

RIZVI, S.J.H.; MUKERJI, D.; MATHEUS, S.N. A new report on a possible source of natural herbicide. **Indian Journal Experimental Biology**, v.18, p.777-778, 1980.

RIZVI, S.J.H.; TAHIR, M.; RIZVI, V.; KOHLI, R.K.; ANSARI, A. Allelopathy interaction in agroforestry systems.

Critical Reviews Plant Science, v.18, n.6, p.773-796, 1999.

ROBESON, D.J.; STROBEL, G.; Zinniol induces chlorophyll retention in barley leaves: the selective action of a non-host-specific phytotoxin. **Phytochemistry**, v.23, p.1597-1599, 1986.

ROMAGNI, J.G.; ALLEN, S.N.; DAYAN, F.E. Allelopathic effects of volatile cineols on two weeds plant especies. **Journal of Chemical Ecology**, v.26, p. 03-13, 2000a.

ROMAGNI, J.G.; DUKE, S.O.; DAYAN, F.E. Inhibition of asparagine synthetase by 1,4-cineole, the key to the mode of action of cinmethylin. **Plant Physiology**, v.123, p.725-732, 2000b.

SCACCHI, A.; BORTOLO, R.; CASSANI, G.; PIRALI, G.; NIELSEN, E. Detection, characterization and phytotoxic activity of the nucleoside antibiotics, blasticidin S and 5-hydroxymethyl-blasticidin S. **Journal Plant Growth Regulator**, v.11, p.39-46, 1992.

SCHMUTTERER, H. **The neem tree**. Weinheim: Verlags-Gesellschaft. 1995. 438p.

SCOTT, P.M.; VAN WALBECK, W.; McCLEAN, M. Cladosporium, a new antifungal metabolite from *Cladosporium cladosporioides*. **Journal of Antibiotics**, v.24, p.747-755, 1971.

SPRINGER, J.P.; CUTLER, H.G.; CRUMLEY, F.G.; COX, R.H.; DAVIS, E.E.; THEAN, J.E. Plant growth regulatory effects and stereochemistry of cladosporium. **Journal of Agriculture Food Chemistry**, v.29, p.853-855, 1981.

STILLMAN, M.J.; STOHERS, J.J.B.; STOESSL, A. Capsidiol and 1-epicapsidiol: absolute configuration, NMR and optical spectra of the dibenzoates. **Canadian Journal of Chemistry**, v.59, p.2303-2305, 1981.

- STROBEL, G.; KENFIELD, D.; BUNKERS, G.; SAGAUWARA, F.; CLARDY, J. Phytotoxins as potential herbicides. *Experientia*, v. 47, p.819-826, 1991
- SUGAWARA, F.; STROBEL, G.A. Tryptophol a phytotoxin produced by *Drechslera nodulosum*. *Phytochemistry*, v.26, p.1349-1351, 1987.
- SUGAWARA, F.; STROBEL, L.E.; FISHER, G.D.; VAN DUYNE, G.; CLARDY, J. Bipolaroxin, a selective phytotoxin produced by *Bipolaris cynodontis*. *Proceedings National Academic Science*, v.82, p.8291-8294, 1985.
- SULLIVAN, S.L.; GRACEN, V.E.; ORTEGA, A. Resistance of exotic maize varieties to the European corn borer *Ostrinia nubilalis* (Hubner). *Environmental Entomology*, v.3, p.718-720, 1974.
- SUSLOW, T.V.; SCHROTH, M.N. Role of deleterious rhizobacteria as minor pathogens in reducing crop growth. *Phytopathology*, v.72, p.111-115, 1982.
- TIETJEN, K.G.; HUNKLER, D.; MATERN, V. Differential response of culture parsley cells to elicitors from two nonpathogenic strains of fungi. I. Identification of induced products as coumarin derivatives. *European Journal Biochemistry*, v.131, p.409-413, 1983.
- VESONDER, R.F.; STODOLA, F.H.; WICKERHAM, L.J.; ELLIS, J.J.; ROHWEDDER, W.K. 11-hydroxyl-trans-8-dodecenoic acid lactone e 12-membered-ring compound from a fungus. *Canadian Journal of Chemistry*, v.49, p.20029-2032, 1971.
- WALLER, G.R.; KUMARI, D.; FREEDMAN, J.; FREEDMAN, N.; CHOU, C.H. Caffein autotoxicity in *Coffea arabica* L. In: PUTNAM, A.R.; TANG, C.S. (Ed.). *The science of allelopathy*. New York: J. Wiley, 1986. p.243-269.

Alelopacia
Princípios Básicos e Aspectos Gerais

WHITENACK, C.J.; NAIR, J.M.G.; PUTNAM, A.R. 2,2'-oxo-1-azobenzene: a potential allelopathic compound from breakdown of rye (*Secale cereale*) residues. **Weed Science Society American**, v.28, p.44, 1988.

WOLF, R.B.; SPENCER, G.F.; PLATTNER, R.D. Benzoxazalinone, 2,4-dihydroxy-1,4-benzoxazin-3-one and its glucoside from *Acanthus mollis* seeds inhibit velvetleaf germination and growth. **Journal Natural Products**, v.49, p.59, 1989.

WOODWARD, M.D.; CORCUERA, L.J.; SCHNOES, H.K.; HELGESON, J.P.; UPPER, C.O. Identification of 1,4-benzoxazin-3-ones in maize extracts by GLC and MS. **Plant Physiology**, v.63, p.9-13, 1979.

YANG, R.Z.; TANG, C.S. Plants used for pest control in China: a literature review. **Economic Botany**, v.42, p.376-406, 1988.



Amazônia Oriental
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
Trav. Dr. Enéas Pinheiro s/n, Caixa Postal 48,
CEP 66095-100 - Belém, Pará, Brasil
Fone: (91) 299-4500 - Fax: (91) 276-9845
www.cpatu.embrapa.br

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA,
PECUÁRIA E ABASTECIMENTO

Governo do
BRASIL

ISBN 85-87690-13-2



9 788587 690135