



ПОЉОПРИВРЕДНИ
ФАКУЛТЕТ
УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПОЉОПРИВРЕДНИ ФАКУЛТЕТ

ОСНОВЕ АЛЕЛОПАТИЈЕ

Проф. др Јована Т. Шућур Елез

Нови Сад, 2025.

ЕДИЦИЈА
ОСНОВНИ УЏБЕНИК

ОСНИВАЧ И ИЗДАВАЧ ЕДИЦИЈЕ

Универзитет у Новом Саду, Пољопривредни факултет Нови Сад,
Нови Сад, Трг Доситеја Обрадовића 8

ГОДИНА ОСНИВАЊА
1954.

ГЛАВНИ И ОДГОВОРНИ УРЕДНИК ЕДИЦИЈЕ

др Ненад Магазин, редовни професор
декан Пољопривредног факултета Нови Сад

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ ЗА ИЗДАВАЧКУ ДЕЛАТНОСТ

др Марица Петровић, ванредни професор, председник
др Зорица Срђевић, редовни професор, члан
др Ивана Давидов, редовни професор, члан
др Дејан Беуковић, доцент, члан
др Ксенија Мачкић, ванредни професор, члан

CIP - Каталогизација у публикацији
Народна библиотека Србије, Београд

581.524.13(075.8)

ШУЋУР Елез, Јована Т., 1987-

Основе алелопатије / Јована Т. Шућур Елез. - Нови Сад : Универзитет,
Пољопривредни факултет, 2025 (Земун : Бирограф). - 114 стр. : илустр.
; 30 см. - (Едиција Основни уџбеник / Универзитет у Новом Саду,
Пољопривредни факултет)

Ауторкина слика. - Тираж 20. - Биографија аутора: стр. 113. -
Библиографија: стр. 102-111.

ISBN 978-86-7520-638-5

а) Алелопатија

Аутор

др Јована Т. Шућур Елез, ванредни професор
Пољопривреди факултет Нови Сад

Главни и одговорни уредник

др Ненад Магазин, редовни професор
Декан Пољопривредног факултета Нови Сад

Уредник

др Ђорђе Крстић, редовни професор
Директор Департмана за ратарство и повртарство
Пољопривредни факултет Нови Сад

Технички уредник

др Јована Т. Шућур Елез

Рецензенти:

др Ђорђе Маленчић, редовни професор
Универзитет у Новом Саду, Пољопривреди факултет Нови Сад

др Катарина Смиљанић, научни саветник
Универзитет у Београду, Хемијски факултет Београд

Издавач:

Универзитет у Новом Саду, Пољопривредни факултет, Нови Сад
Забрањено прештампавање и фотокопирање. Сва права задржава издавач.

Штампа:

Штампање одобрила Комисија за издавачку делатност Наставно-научног већа
Пољопривредног факултета Нови Сад

Тираж: 20 примерака

Место и година штампања: Нови Сад, 2025.

Предговор

Књига „Основе алелопатије“ је уџбеник за истоимени предмет који се проучава на мастер академским студијама, у програму „Земљиште, биљка и генетика“, на модулу под називом „Молекули и биљка“, на Пољопривредном факултету, на Универзитету у Новом Саду. Садржај уџбеника је у складу са актуелним акредитованим програмом за наведени предмет. Уједно је и први уџбеник на Пољопривредном факултету у Новом Саду, који се бави хемијском комуникацијом између биљака.

Појам непомичне биљке која се суочава са непријатељима и улази у такозвани „хемијски рат“ са њима привлачи многе. Универзално је прихваћено да је синтеза низа токсичних секундарних метаболита код биљака последица изложености биљака нападима од стране биљоједа, а у сврху одбране од таквих напада, или неких других, свакако неповољних услова за раст и развој биљака. У наведеним околностима, где биљка синтетише и ослобађа метаболите у околину, који потом испољавају утицај на друге организме у непосредној близини, биљка ступа у хемијску комуникацију са њима, односно, можемо рећи да се одвијају алелопатске интеракције. Дакле, алелопатија представља случајну појаву током одбране биљке јер деловању метаболита нису изложени само непријатељи те биљке, због којих је она покренула свој механизам одбране, већ и сви организми који се нађу у њеном непосредном окружењу. Алелопатија се сматра поддисциплином алелохемије, познатије као еколошка хемија, а она изучава све хемијске интеракције међу организмима.

Овај уџбеник даје одговоре на које све начине биљке остварују комуникацију са другим биљкама и са организмима присутним у њиховом окружењу. Објашњена је улога биљних метаболита и алелохемикалија у комуникацији међу биљкама, као и у комуникацији између биљака и других организама, могућим позитивним и негативним ефектима који се на тај начин остварују, као и механизми којима алелохемикалије остварују те ефекте. Наведени су примери примене алелопатских интеракција и алелохемикалија у пољопривреди. Савладавањем градива, студенти ће стећи знања која ће им бити од значаја у примени зелене хемије у одрживој пољопривреди.

„Највећа нада сваке земље лежи у примереном школовању младих“ – Еразмо Ротердамски (лат. Desiderius Erasmus)

У Новом Саду, 2025. године

Аутор

Садржај

Увод.....	3
Интеракције између биљака.....	4
Увод у алелопатију.....	6
Алелопатске интеракције	9
Алелохемикалије	14
Подела алелохемикалија и механизми којима се остварују интеракције између биљака	16
Алелохемикалије којима се остварују интеракције између биљака	17
Фенолна једињења	18
Деривати бензоеве киселине	19
Деривати циметне киселине.....	21
Кумарини	22
Хинони.....	23
Флавоноиди	25
Танини.....	31
Механизми деловања алелохемикалија у интеракцијама између биљака	32
Продукција реактивних кисеоничних врста и оксидативни стрес.....	32
Нарушавање структуре ћелијске мембране и транспорта кроз мембрану	37
Нарушавање процеса фотосинтезе	38
Нарушавање процеса респирације.....	42
Нарушавање ћелијског метаболизма	42
Алелохемикалије укључене у одбрану биљака од напада патогена.....	43
Алкалоиди.....	43
Цијанохидрини и цијаногени гликозиди.....	48
Глукозинолати.....	51
Бензоксаиноиди	56
Аминокиселине и пептиди	60
Масне киселине дугог низа и полиацетилени	62
Алелохемикалије које су укључене и у интеракције између биљака и у одбрану биљака од напада патогена	66
Терпеноиди.....	66
Начини деловања алелохемикалија у интеракцијама између биљака и њиховој одбрани од напада патогена	77
Фактори који утичу на ефекат алелохемикалија	80
Фактори који своју активност испољавају на нивоу биљке	80
Фактори који свој утицај испољавају на нивоу земљишта	81

Примена алелопатије у пољопривреди	84
Контрола корова	88
Примена водених екстраката биљака.....	88
Гајење у здруженом усеvu	93
Малчирање.....	94
Контрола инсеката	95
Контрола патогених микроорганизама	97
Алелохемикалије као природни пестициди	98
Епилог	101
Литература	102
Захвалница	112
Биографија аутора.....	113
Изводи из рецензија	114

Увод

Историјат алелопатије почиње са подацима који долазе из друштва која су међу првима имала забележене податке о пољопривреди, укључујући старе цивилизације Кине, Индије, Грчке и Рима. Најранија запажања о узајамним односима гајених култура и корова забележена су у трећем веку пре нове ере, у Теофрастовом делу „*Peri phyton historia*“, у ком је описано да леблебија (*Cicer arietinum* L.) исцрпљује земљиште и негативно утиче на развој корова. Овакве појаве дешавају се као последица два процеса, а то су алелопатске интеракције између биљака и њихово такмичење (компетиција) за природним ресурсима. Иако алелопатске интеракције између биљака и њихово такмичење за природним ресурсима доводе до истих последица, једна биљка омета раст и развој друге; алелопатија се разликује од компетиције у томе што се интеракције одвијају преко ослобођених супстанци, секундарних метаболита биљака, које ослобађа једна биљка у околину, а које утичу на биљке и друге организме у окружењу. Секундарни метаболити биљака су основни актери у хемијским интеракцијама биљака са спољашњом средином. Могу имати улогу у односу између две биљке, као и у интеракцијама биљака са инсектима, микроорганизмима, биљоједима, и тако даље. Без секундарних метаболита, биљке никада не би еволуирале до тако великог броја различитих врста и не би успеле да опстану у својим стаништима у присуству других врста.

Популарност алелопатије је током времена расла и опадала. Интересовање за алелопатске интеракције достигло је врхунац крајем XVIII и почетком XIX века. Данас је несумњиво једна од актуелнијих тема, а разлог за то се огледа у значају примене алелопатских интеракција и алелохемикалија у пољопривреди.

Интеракције између биљака

Интеракције између биљака су веома комплексне и динамичне. Односи између биљака могу бити непосредни (механички или физички, такође и физиолошки или биохемијски) и посредни (кроз промену физичких и хемијских услова средине).

Непосредни или директни утицаји представљају механичке или физичке, и физиолошке и биохемијске утицаје до којих долази у директном контакту између две биљке. Пример директног утицаја су контактни или симбиотски односи (**симбиоза** - заједница два или више организама, симбионата), у ком најчешће једна биљна врста стиче предност у односу на другу, у таквом односу биљка домаћин трпи штету.

Посредни или индиректни утицаји представљају интеракције у којима биљке утичу на факторе спољашње средине, а тиме посредно утичу на раст и развој других биљака. Пример посредног утицаја су конкуренција и алелопатија. Једна биљна врста такође може негативно утицати на раст и развој друге биљне врсте кроз уdomљавање патогена или биљоједа на које је осетљива друга биљна врста.

Конкуренција или такмичење за природне ресурсе је процес у ком два или више организама покушавају да користе исте ресурсе, чије су количине ограничене. Када једна биљка искористи ресурсе за своје потребе смањује количину расположивих ресурса за другу биљку. Конкуренција представља пример негативне интеракције између биљака или њихово међусобно ометање. Три главне групе ресурса које ограничавају раст и развој биљака су минералне материје (нутријенти), вода и светлост (енергија сунца). Тако се разликују:

- конкуренција за сунчеву енергију,
- конкуренција за воду
- и конкуренција за нутријенте.

Осим за природне ресурсе, биљке се такмиче и за надземни и подземни животни простор:

- конкуренција за животни простор.

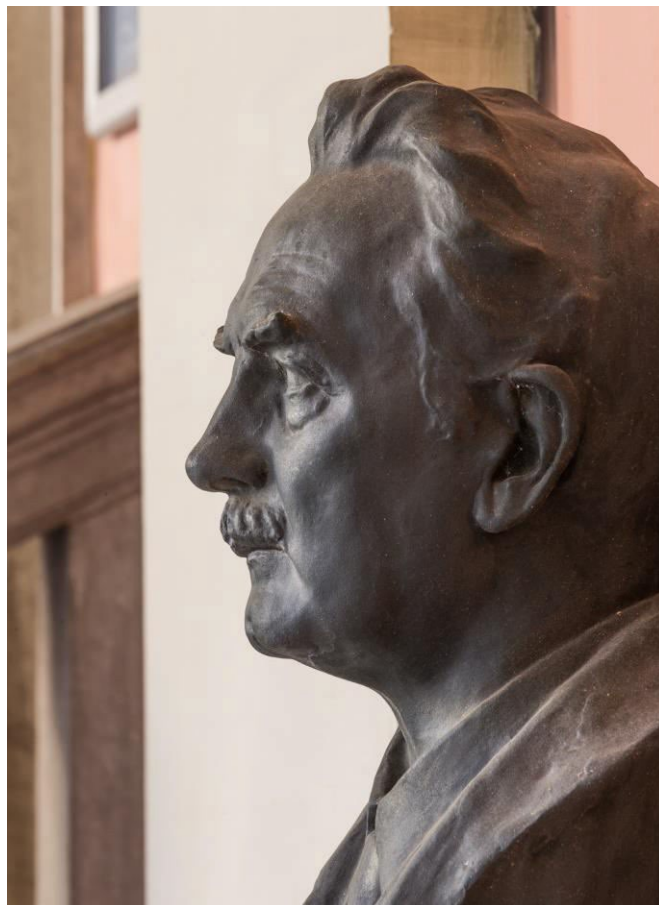
У биљкама се синтетишу, и ослобађају у околину, хемијска једињења која могу да инхибирају или стимулишу клијање и раст других биљака у окружењу, или да индиректно утичу на њихов раст кроз инхибицију микоризе или симбиозе са азотофиксаторима. Овакве интеракције називају се „биохемијска комуникација између биљака“ или алелопатија.

Алелопатија или биохемијска комуникација између биљака остварује се кроз ослобађање супстанци, углавном секундарних метаболита, у околину, и оне затим утичу на остале организме. Ослобађањем супстанци у спољашњу средину биљка може у потпуности да спречи раст друге биљке у непосредном окружењу.

Алелопатске интеракције и конкуренција између биљних врста често се одвијају истовремено. Тешко се утврђује која од ове две појаве је узрок промена на биљци. Иако се алелопатија концептуално разликује од конкуренције, у томе што се остварује кроз ослобађање секундарних метаболита од стране једне биљке у околину, који затим утичу на остале биљке и друге организме у окружењу, док конкуренцију карактерише међусобна борба биљака за ресурсима, крајњи исход често може да буде веома сличан.

Увод у алелопатију

Термин **алелопатија** (изведен од две грчке речи „άλληλο“ - једни на друге, и „παθός“ - патити, сензитивност) први пут је употребио аустријски ботаничар **Ханс Молиш** (нем. Hans Molisch (1937)) (Слика 1) за означавање **утицаја једне биљке на раст и развој друге биљке** у непосредном окружењу. Иако језичко порекло термина алелопатија указује само на негативне ефекте, Молиш је под овим термином, поред инхибиторних интеракција, подразумевао и стимулаторне ефекте.



Слика 1. Ханс Молиш

Скоро све супстанце показују двојни ефекат (стимулаторни и инхибиторни). На ефекат који ће бити испољен утиче примењена доза. Једна супстанца, када се примени у већим дозама, може да има инхибиторне ефекте на друге биљке и иста та супстанца може да испољи стимулаторни ефекат када се примени у мањим дозама, и обрнуто. Двојни ефекат супстанци препознао је немачки алхемичар, који се сматра „оцем токсикологије“, **Парацелзус** (нем. *Theophrastus Philippus Aureolus Bombastus von Hohenheim*) реченицом: „Све ствари јесу и нису отров; само доза чини ту ствар неотровном.“. Алелопатија се често сматра штетним феноменом и понекад се описује као „**хемијски рат између биљака**“.

Доајен америчких истраживача алелопатије, у светлу дуалног инхибиторног и стимулаторног ефекта супстанци, **Елрој Рајс** (енгл. Elroy Rice), размотрио је и редефинисао термин алелопатија. Тако 1984. године дефинише алелопатију као **директан или индиректан, позитиван или негативан утицај једне биљке (укључујући и микроорганизме) на другу преко синтетисаних и излучених хемијских једињења**.

Међународна заједница за алелопатију (енгл. *The International Allelopathy Society*) 1996. године проширује дефиницију по којој се термин алелопатија односи на **било који процес који укључује секундарне метаболите, које производе биљке и микроорганизми, а који могу да имају позитивне или негативне ефекте на друге организме, чиме се утиче на пољопривредне културе**.

Последњих неколико година истраживачи који се баве алелопатским односима све више усвајају првобитну, једноставнију дефиницију, по којој се алелопатија дефинише као **штетан ефекат који једна биљка има на другу биљку преко метаболита које отпушта у околину**.

Алелохемија се сматра доменом свих хемијских интеракција између организама. Унутар овог оквира, алелопатија се сматра поддисциплином алелохемије, која је данас познатија као еколошка хемија.

До данас је идентификован велики број различитих секундарних метаболита у биљкама и гљивицама за које се претпоставља да морају вршити неки утицај када се излуче у околину. Пољопривредници одавно указују на то да одређени усеви „контаминирају“ земљиште за друге усеве. Са друге стране, не може се порећи да је раст махунарки користан за усеве који се гаје после њих на истом земљишту, због акумулације азота у земљишту као последица азотофиксације.

Једна од биљака за коју се зна да утиче на друге биљке, преко својих метаболита, јесте орах. Многи пољопривредници и баштовани могу да посведоче о штетном утицају ораховог дрвета, нарочито америчког црног ораха (*Juglans nigra* L.), на биљке у непосредном окружењу. Иста појава се запажа и у околини манзаните (*Arctostaphylos viscida* Parry). То је пример алелопатије у ком једна биљна врста показује доминацију или искључује другу врсту. Наведени ефекат запажа се и код одређеног полупустињског жбуња, попут жалфије (нпр. врсте *Salvia leuocophylla* Greene) и пелина (нпр. *Artemisia tridentata* Nutt.), и мањег дрвећа из породице ружа (нпр. *Adenostoma fasciculatum* Hook. & Arn.).

Други пример алелопатије укључује проучавање одређених аспеката, такозване „болест земље“ и „умор земље“, или „проблем поновног сађења“. Наведени термини односе се на ситуацију када земљиште које подржава исти усеви у континуитету, показује смањен принос, без обзира на адекватне физичке услове, као што су светлост и влажност, и доступни нутријенти. Ова појава је присутна код многих воћних садница, пре свега код јабуке, брескве и цитруса, као и код неких усева, укључујући шпарглу, пшеницу, и махунарке, попут грашка и луцерке.

У прошлости, методолошке потешкоће да се докажу алелопатске интеракције, имале су за резултат то да постоје они који верују у алелопатију и они који у њу не верују. Британски еколог Џон Харпер (енгл. John Harper (1975)) изјавио је да је скоро немогуће доказати да ли штетан ефекат у једној биљци потиче од алелопатских интеракција или је последица борбе за нутријенте. Много труда је уложено да се раздвоје ефекти такмичења и алелопатске комуникације.

Интересовање за алелопатију је нагло порасло након 1964. године, после објављивања фотографије „Зона инхибиције око жбунова *Salvia leucophylla* Greene и *Artemisia californica* Less.“, на насловној страни часописа „*Science*“ коју је пратио и чланак о алелопатији. Како је аутор Ц. Н. Милер приметио, нису подаци привукли пажњу јавности и обезбедили средства за финансирање истраживања, већ је фотографија била заслужна за то.

Данас је универзално прихваћено да је синтеза низа токсичних секундарних метаболита код биљака последица напада од стране биљоједа, пре свега инсеката и патогених микроорганизама. Алелопатија се објашњава као случајна појава у којој биљке синтетишу и ослобађају у спољашњу средину биолошки активне супстанце да би се одбраниле од непријатеља у окружењу. Појам непомичне биљке која се суочава са животињским и биљним непријатељима, и улази у „хемијски рат“ са њима, привлачи многе.

Ефекти биолошки активних супстанци које ослобађају биљке у околину су несумњиво повезани са микроорганизмима у земљишту, и у вези су са симбиозама и транспортним процесима који се дешавају током усвајања нутријената и воде, хемијским саставом земљишта, и тако даље.

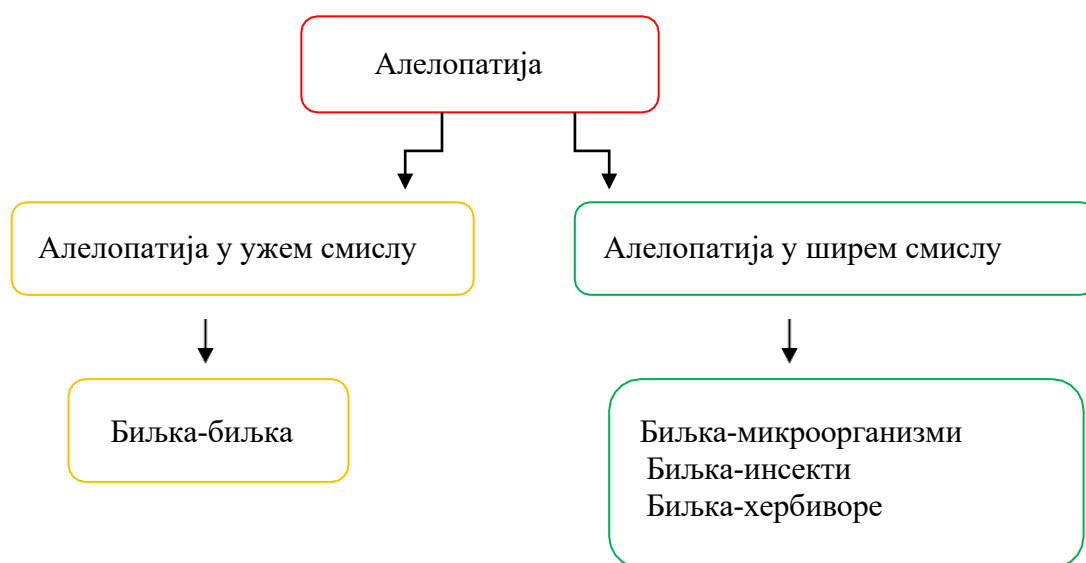
Значајни резултати долазе из студија о генетским варијацијама у алелопатском потенцијалу домаћих биљака са великим генетским фондом, нпр. пиринча и пшенице. Спроведене студије показују да алелопатија може бити адаптивнија него што се раније мислило. Иако се већ неко време зна да напади биљоједа на биљку доводе до промена у синтези секундарних биомолекула у нападнутој биљци, недавно је показано да и присуство друге биљке, или њених метаболита, може да узрокује повећање алелопатских супстанци у пиринчу.

У прошлости се тврдило, иако је мало доказа за то, да алелопатија може имати важну улогу у одржавању диверзитета врсте. Спроведене студије на врстама фитопланктона указују да токсичне врсте могу спречити компететивно искључивање врсте, и стога одржавати разноврсност врста.

Биљке су сложенији ентитети него што се раније мислило. Селективна токсичност алелопатских супстанци, и сезонски и развојни диверзитет ових супстанци, области су које захтевају пажњу. Биохемијски метаболити које излучују биљке не утичу само на друге биљке у окружењу, оне имају утицај и на функционисање екосистема.

Алелопатске интеракције

Иако се термин алелопатија најчешће употребљава за описивање биохемијских интеракција између две биљке (алелопатија у ужем смислу), може да се употреби и за описивање биохемијске комуникације између биљака и микроорганизама, биљака и инсеката или биљака и хербивора (алелопатија у ширем смислу) (Слика 2).

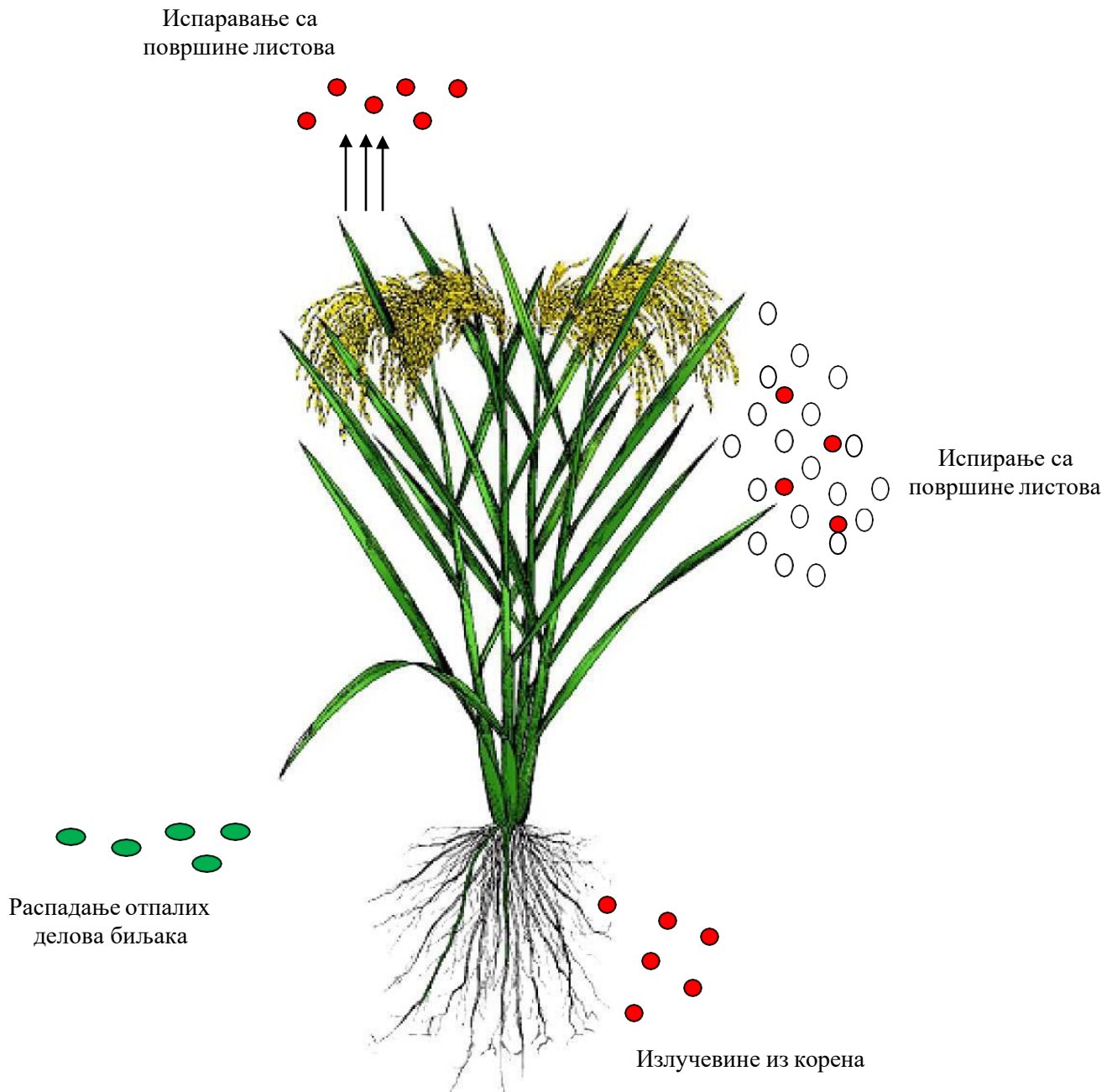


Слика 2. Подела алелопатских интеракција

Супстанце путем којих се остварују алелопатске интеракције зову се „алелохемикалије“. **Алелохемикалије** су секундарни или, ређе, примарни производи метаболизма биљака, синтетисани у ацетогенинском, шикиматном или изопреноидном путу, који немају велику улогу у примарном метаболизму, важном за преживљавање самих врста, али имају веома важну улогу у биохемијским интеракцијама између биљака и патогена. Алелохемикалије су присутне у готово свим органима биљака (листу, цвету, плоду, стабљивици, корену и семену).

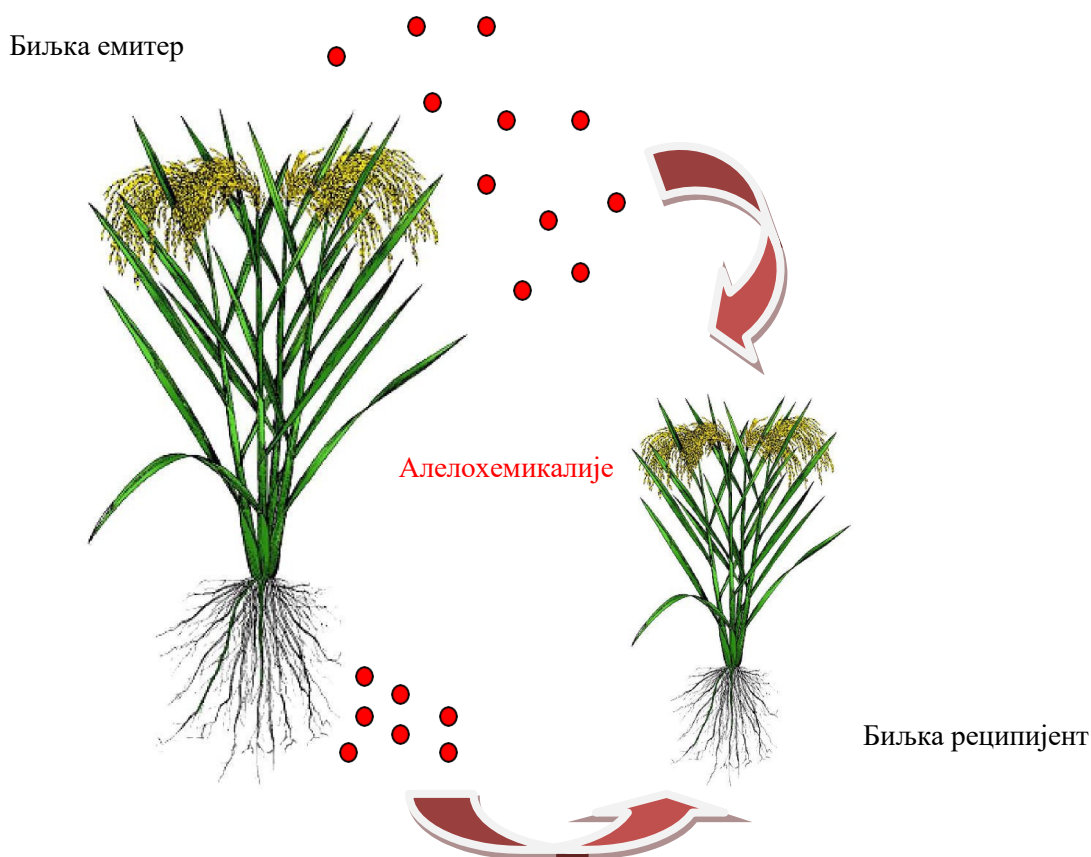
Алелохемикалије се ослобађају у спољашњу средину на више начина (Слика 3):

- **спирањем** са површине листова,
- **испаривањем (евапорацијом)** са површине листова,
- **преко излучевина (ексудата)** корена,
- **распадањем** отпалих, изумрлих делова биљака.



Слика 3. Ослобађање алелохемикалија у спољашњу средину

Биљка која излучује алелохемикалије у спољашњу средину означава се као **емитер**, док се биљка на коју делују излучене алелохемикалије означава као **реципијент** (Слика 4). Већи број алелохемикалија биљка емитер излучује у активном облику, док се поједине друге активирају деловањем микроорганизама или при специфичним еколошким условима, као што су рН, температура и светлост. Микроорганизми преузимају алелохемикалије доступне у земљишту, трансформишу их и на тај начин смањују или повећавају њихову токсичност (Слика 5). Осим тога, излучене алелохемикалије могу да стимулишу микроорганизме да произведу неке друге алелохемикалије којима ће деловати на околне биљке (Слика 6). Међусобни односи између биљака, као и односи између биљке и спољашње средине, утичу на алелопатску комуникацију, мењајући алелопатски потенцијал излучених једињења.



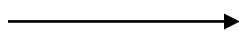
Слика 4. Алелопатске интеракције: Биљка емитер ослобађа алелохемикалије које утичу на раст биљке реципијента

Биљка емитер



Алелохемикалије

Микроорганизми



Биљка реципијент



Модификоване алелохемикалије

Слика 5. Аллопатске интеракције: Биљка емитер ослобађа алелохемикалије које даље модификују или активирају микроорганизми присутни у земљишту у модификоване алелохемикалије, које тако измењене утичу на биљку реципијента

Биљка емитер



Алелохемикалије

Микроорганизми

Биљка реципијент



Алелохемикалије произведене од стране микроорганизама

Слика 6. Аллопатске интеракције: Биљка емитер ослобађа алелохемикалије које стимулишу микроорганизме да произведу алелохемикалије, које утичу на раст биљке реципијента

Ослобођене алелохемикалије делују на клијање, раст и развој биљака у непосредном окружењу, тако што утичу на процес фотосинтезе, респирацију, водни режим, баланс хормона, активност ензима, као и на структуру и пропустљивост (пермеабилност) ћелијске мембране.

Најчешће видљиве промене које се дешавају као последица алелопатских интеракција су:

- инхибиција или ретардација клијања семена,
- инхибиција раста кореновог система,
- пуцање коренчића,
- недостатак коренских длачица,
- издуживање колеоптила и др.

Промене које се не виде, а последица су активност алелопатских супстанци, су утицаји алелохемикалија на физиолошке процесе у биљкама:

- утицај алелопатских једињења на деобу, издуживање и ултраструктуру ћелија,
- утицај инхибитора раста на хормонски индукован раст,
- утицај на пропустљивост ћелијске мембране,
- утицај на усвајање минерала,
- утицај на процес фотосинтезе,
- утицај на процес респирације,
- утицај на баланс воде,
- утицај на синтезу протеина, метаболизам липида и органских киселина,
- утицај на инхибицију/стимулацију активности специфичних ензима,
- утицај на синтезу деоксирибонуклеинских киселина (DNK) и рибонуклеинских киселина (RNK).

Микроорганизми су први организми који ступају у контакт са алелохемикалијама у земљишту, које могу да испоље, како корисно тако и штетно, деловање на присутне микроорганизме, стога молекули са алелопатским деловањем углавном одређују микробиолошки састав земљишта. Током шездесетих и седамдесетих година прошлог века Рајс и његови студенти показали су да алелопатске супстанце које ослобађају биљке могу инхибирати раст азотофиксатора, микроорганизама који врше везивање атмосферског азота, нарушавајући тиме равнотежу амонијака и нитрата у земљишту.

Поред утицаја на микроорганизме који се налазе у околини биљке која их излучује, алелохемикалије индиректно утичу и на животиње које се хране биљкама, а затим и на декомпозицију органских материја у земљишту, као и на кружење азота у природи.

Да би се утврдило на који начин биљке остварују међусобну комуникацију и којим механизмима утичу на међусобни раст и развој, неопходно је дефинисати које алелохемикалије синтетишу биљке, а потребно је дефинисати и њихову хемијску структуру, и потенцијални ефекат на биљке, микроорганизме и хербиворе.

Алелохемикалије

Биомолекули биљака подељени су у две велике групе, у зависности од тога да ли имају или немају важну улогу у примарним метаболичким процесима, а то су:

- примарни биомолекули
- и секундарни биомолекули.

Примарни биомолекули су биомолекули које синтетишу биљке, и други живи организми, а који су неопходни за опстанак организама. Налазе се у свим ћелијама и имају важну улогу у метаболичким путевима.

Секундарни биомолекули су природни производи биљака који немају директну улогу у примарним метаболичким процесима неопходним за одржавање живота. Значајни су за биљке, јер их, аналогно имуном систему животиња, штите од напада бактерија, вируса и гљивица. Многе класе секундарних биомолекула биљака испољавају биолошку активност у самом метаболизму биљака - **физиолошка активност**, као и у комуникацији биљке са околином која је окружује - **еколошка активност**.

Имају битну улогу у расту (сигнална функција, заштита од UV зрачења, и др.) и размножавању биљака (опрашивање и расејавање плодова), као и у сложеним односима у оквиру биљних заједница (компетиција, паразитизам, алелопатија, и др.). Веома су важни за адаптацију на абиотичке и биотичке факторе животне средине.

Секундарни биомолекули биљака подељени су у две групе:

- молекули који не садрже атоме азота: фенолна једињења и изопреноиди
- и молекули који садрже атоме азота: алкалоиди, цијаногени гликозиди и глукозинолати.

Најзначајнији биосинтетски путеви секундарних биомолекула обухватају:

- Шикиматни пут којим се синтетише главна класа биљних фенола - фенилпропаноиди (C_6-C_3), од аминокиселине фенилаланина
- Ацетат-малонатни (поликетидни) пут који представља биосинтетски пут за неке биљне хиноне и пут биосинтезе бочно продуженог ланца фенилпропаноида, као нпр. велике групе флавоноида ($C_6-C_3-C_6$);
- Ацетат-мевалонатни пут којим се синтетишу неки изопреноиди (првенствено монотерпени).

Секундарни биомолекули биљака су веома важни као молекули којима биљке остварују комуникацију са својом околином тако што их отпуштају у спољашњу средину, где они постају доступни другим организмима. Посебно су интересантни у комуникацији између биљака, алелопатским интеракцијама, због чега су добили назив алелохемикалије.

Алелохемикалије се могу сврстати у 14 категорија на основу хемијске структуре, као што је приказано у Табели 1.

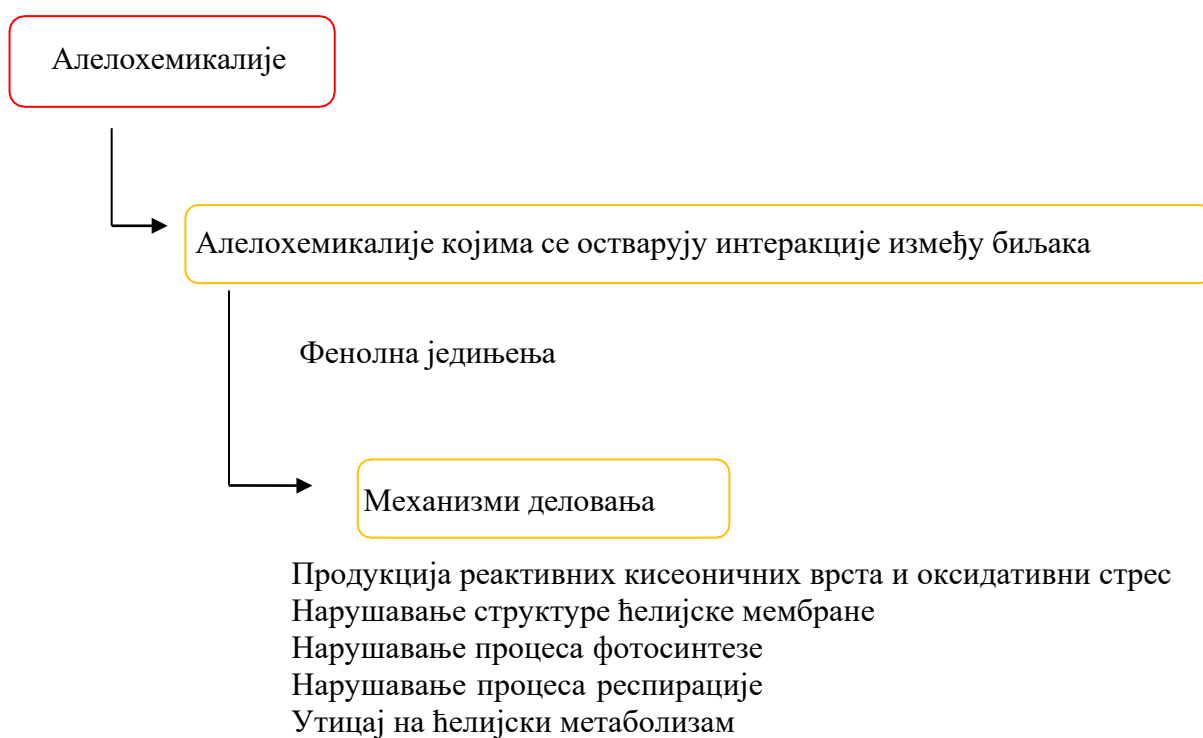
Табела 1. Категорије алелохемикалија на основу хемијске структуре

1.	Прости феноли, бензоева киселина и њени деривати
2.	Циметна киселина и њени деривати
3.	Кумарини
4.	Бензохинони, антрахинони, и комплексни хинони
5.	Флавоноиди
6.	Танини
7.	Стероиди и терпеноиди (сесквитерпенски лактони, дитерпени и тритерпени)
8.	Аминокиселине и пептиди
9.	Алкалоиди
10.	Цијанохидрини
11.	Глукозинолати
12.	Бензоксаиноиди
13.	Масне киселине дугог низа и полиацетилени

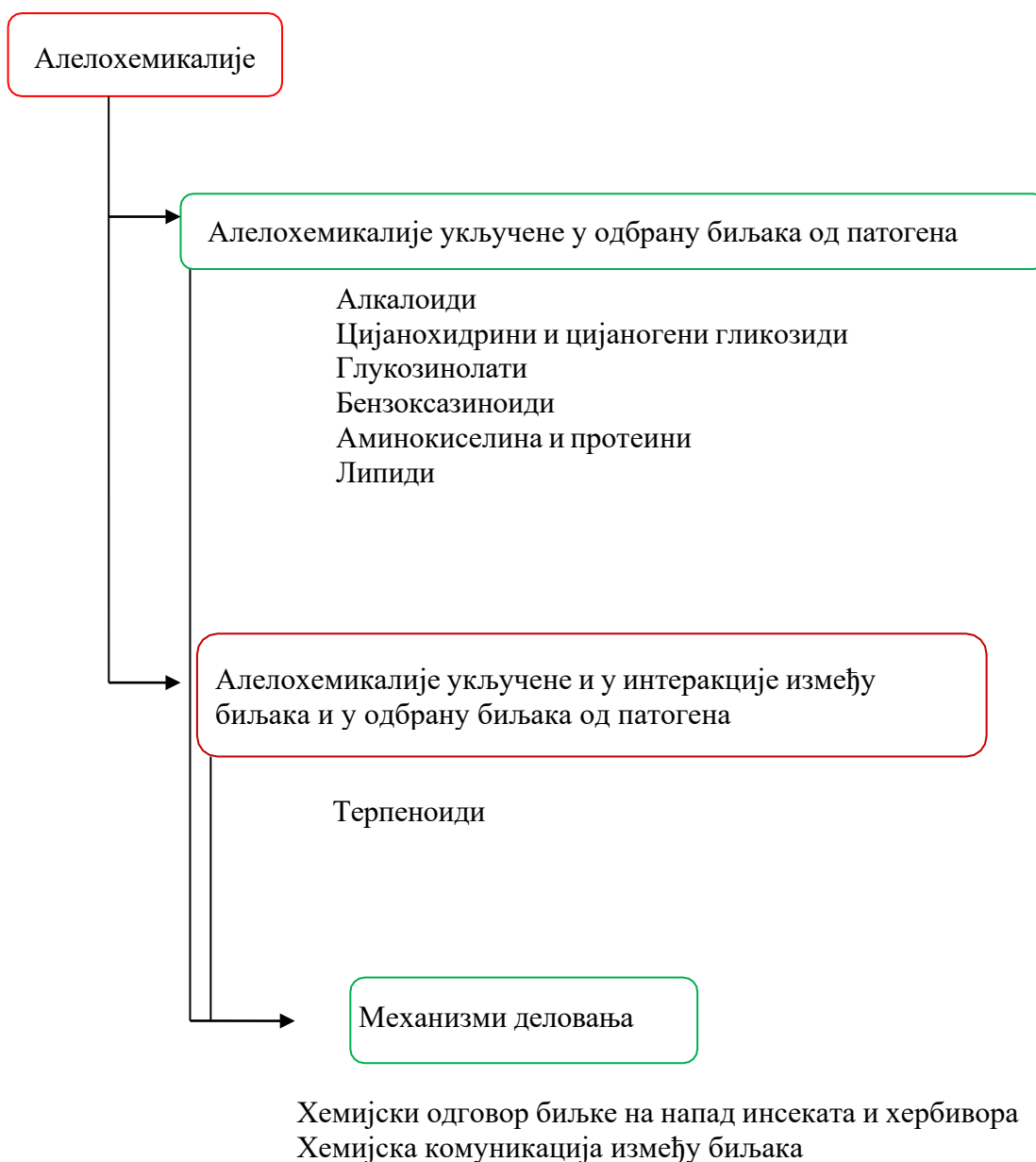
Различите алелохемикалије инхибирају раст биљака кроз различите механизме. Ослобођене алелохемикалије једне биљке директно се укључују у комуникацију са другим биљкама, при чему испољавају свој утицај на циљне биљке у окружењу. Могуће је да алелохемикалије могу произвести више од једног ефекта на ћелијске процесе одговорне за смањење раста биљака. Други вид алелопатске комуникације подразумева ефекте које алелохемикалије имају у одбрани биљака, које их синтетишу од напада патогена. Синтеза одређених алелохемикалија за одбрану дешава се током или након напада патогена (слично имуном одговору животиња).

Подела алелохемикалија и механизми којима се остварују интеракције између биљака

У овом уџбенику биће разматране алелохемикалије које учествују у интеракцијама између биљака (Слика 7) и алелохемикалије укључене у одбрану биљака од патогена (Слика 8), као и механизми њиховог деловања.



Слика 7. Алелохемикалије и механизми којим се остварују интеракције између биљака



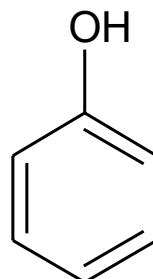
Слика 8. Алелохемикалије и начини којима се биљка брани од напада патогена

Алелохемикалије којима се остварују интеракције између биљака

Алелопатија у ужем смислу подразумева хемијску комуникацију између биљака. Хемијске интеракције између две биљке најчешће се остварују ослобађањем фенолних једињења.

Фенолна једињења

Фенолна једињења су једна од најбројнијих класа секундарних биомолекула биљака која не садрже азот, а које карактерише присуство бар једног ароматичног прстена, супституисаног са бар једном хидроксилном групом (Слика 9).



Слика 9. Структура фенола

Биљна фенолна једињења су класификована према структурној комплексности и биосинтетском пореклу (Табела 2).

Табела 2. Класификација фенолних једињења

Структура	Класа	Примери
C ₆	Прости феноли	Катехол, хидрохинон
C ₆ -C ₁	Хидроксибензојеве киселине	<i>p</i> -хидроксибензојева киселина, салицилна киселина
C ₆ -C ₂	Фенилсирћетне киселине	<i>p</i> -хидроксифенилсирћетна киселина
C ₆ -C ₃	Циметне киселине	Кафена киселина
	Фенилпропени	Еугенол
	Кумарини	Ескулетин
	Хромони	Еугенин
C ₆ -C ₄	Нафтохинони	Југлон
C ₆ -C ₁ -C ₆	Ксантони	Мангиферин
C ₆ -C ₂ -C ₆	Стилбени	Резвератрол
	Антрахинони	Емодин
C ₆ -C ₃ -C ₆	Флавоноиди	Кверцетин, рутин
(C ₆ -C ₃) ₂	Лигнани	Пинорезинол
(C ₆ -C ₃ -C ₆) ₂	Бифлавоноиди	Аментофлавон
(C ₆ -C ₃) _n	Лигнини	Гвајацил лигнин
(C ₆ -C ₃ -C ₆) _n	Кондензовани танини	Полимери катехина

Фенолна једињења представљају важну класу секундарних биомолекула биљака, која има структурну улогу (изграђују ћелијски зид). Захваљујући антиоксидантној активности, имају способност да директно везују слободне радикалске честице (кисеоника и азота), стварају комплексе са металним јонима и активирају антиоксидативне ензиме.

Фенолне киселине су подгрупа биљних фенола, која је широко распрострањена у биљкама. Ова једињења се синтетишу као одговор на еколошке факторе стреса (светлост, ниске/високе температуре и загађење), у циљу обнављања оштећених делова биљног ткива. Фенолне киселине заступљене у биљном свету представљају **деривате бензоеве киселине** и **деривате циметне киселине**.

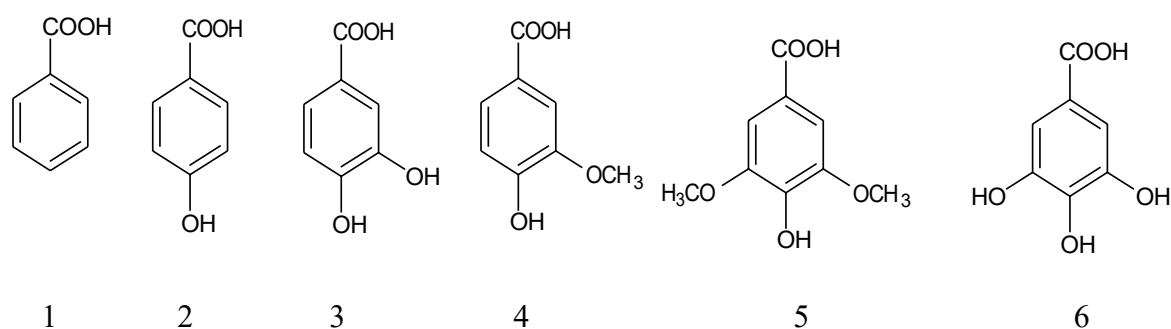
Деривати бензоеве киселине

Деривати бензоеве киселине (хидроксibenзоеве киселине) имају **C₆-C₁ структуру**, тј. састоје се од фенолног језгра и бочног низа који садржи један угљеников атом.

Могућа су два пута биосинтезе деривата бензоеве киселине:

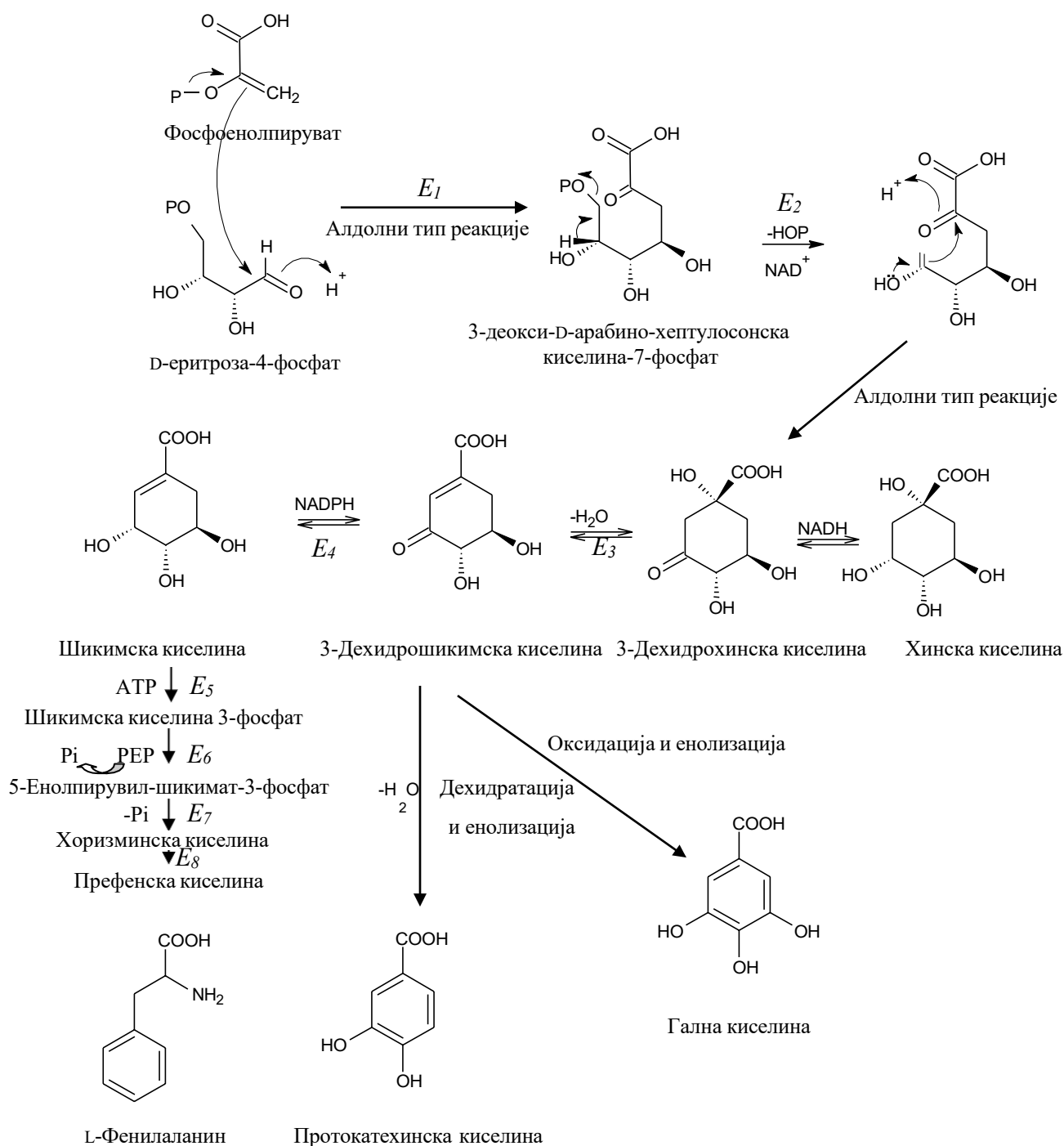
- директно из шикимске киселине
- и деградацијом бочног низа одговарајућих циметних киселина.

Варијације у структури настају хидроксилацијом или метилацијом ароматичног прстена. У биљном свету се најчешће јављају *p*-хидроксibenзоева киселина, протокатехинска киселина, ванилинска киселина, сиригинска киселина и гална киселина (Слика 10). Иако се у биљним ткивима најчешће налазе у виду естара са шећерима, могу да се нађу и слободне.



Слика 10. Структуре деривата бензоеве киселине: (1) бензоева киселина, (2) *p*-хидроксibenзоева киселина, (3) протокатехинска киселина, (4) ванилинска киселина, (5) сиригинска киселина, (6) гална киселина

Већина фенолних киселина настаје у шикимат-арогенатном (шикиматном) путу, који почиње купловањем фосфоенолпирувата и D-еритроза-4-фосфата, при чему настаје 3-деокси-D-арабино-хептулосонска киселина-7-фосфат (Слика 11). Секвенцом реакција настаје 3-дехидрохинска киселина, која може или да се редукује до хинске киселине или да у реакцијама дехидратације и редукције пређе у шикимску киселину. Кондензацијом шикимске киселине са фосфоенолпируватом настаје хоризминска киселина. Даљим перицикличним премештањем типа Клајзенове кондензације настаје префенат. Реакцијама декарбоксилације, ароматизације и трансминације настаје аминокиселина **L-фенилаланин**.



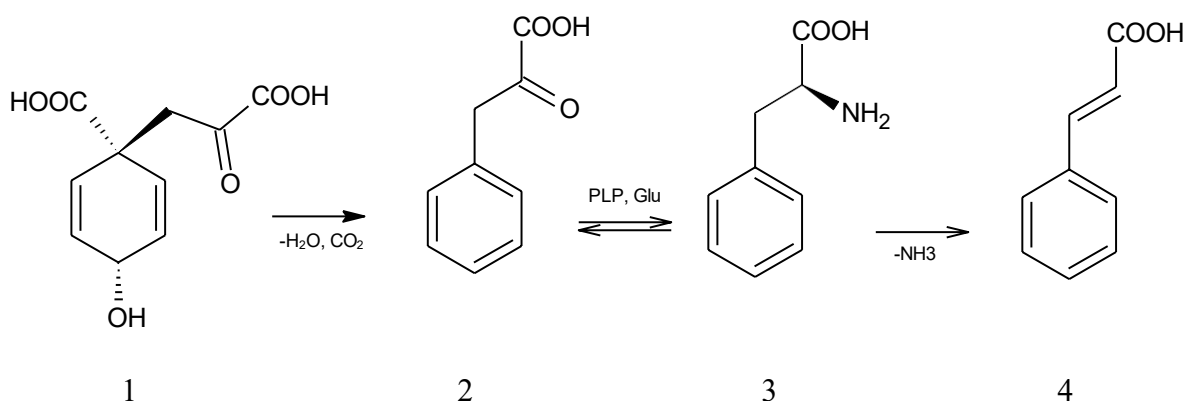
Слика 11. Биосинтеза фенолних киселина путем шикимске киселине

(E_1 – 2-дехидро-3-деокси-фосфохептонат алдолаза, E_2 – 3-деоксихинат синтаза, E_3 – 3-дехидрохинат дехидратаза, E_4 – шикимат-3-дехидрогеназа, E_5 – шикимат-киназа, E_6 – 5-енолпирувил-шикимат-3-фосфат синтаза, E_7 – хоризмат синтаза, E_8 – хоризмат мутаза)

Деривати циметне киселине

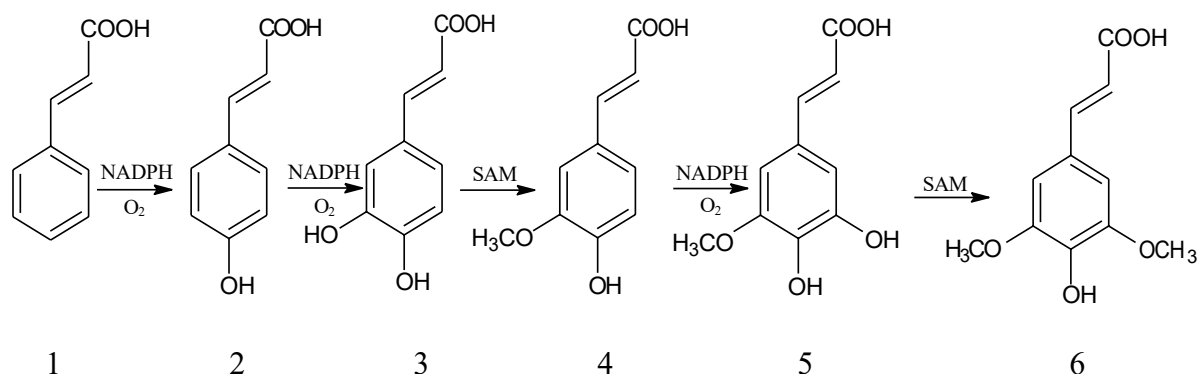
Деривати циметне киселине (хидроксициметне или фенилпропенске киселине) имају **C₆-C₃ структуру**, тј. састоје се од фенолног језгра и бочног низа који садржи три угљеникова атома.

L-фенилаланин, синтетисан у циклусу шикимске киселине, је прекурсор у синтези већине полифенолних једињења у биљкама. Деаминацијом L-фенилаланина настаје **циметна киселина** (Слика 12).



Слика 12. Биосинтеза циметне киселине: (1) префенска киселина, (2) фенилпирогрођана киселина, (3) L-фенилаланин, (4) циметна киселина

Циметна киселина се даље трансформише реакцијама хидроксилације и метилације до кумаринске киселине (*p*-хидроксициметне киселине), кафене киселине (2,3-дихидроксициметне киселине), ферулне киселине (2-метокси-3-хидроксициметне киселине) и синапинске киселине (2,4-диметокси-3-хидроксициметне киселине) (Слика 13). Наведене фенолне киселине у природи се јављају у различитим коњугованим облицима, најчешће као естри са хинском киселином (хлорогенске киселине).



Слика 13. Биосинтеза фенолних киселина: (1) циметна киселина, (2) *p*-кумаринска киселина, (3) кафена киселина, (4) ферулна киселина, (5) 5-хидроксиферулна киселина, (6) синапинска киселина

Да би фенолне киселине C₆-C₃ структуре деловале као алелохемикалије треба да буду присутне у концентрацији која је довољна да доведе до позитивног или негативног одговора биљака или микроорганизама у околини.

Фенолне киселине делују на нивоу ћелијске мембране, мењају ток јона, смањују хидрауличку проводљивост корена и унос хранљивих материја путем корена, чиме утичу на проводљивост корена.

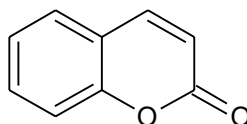
Водени екстракт пламеног (ватреног) дрвета (*Delonix regia* (Boj. Ex Hook.) Raf.) инхибира раст зелене салате (*Lactuca sativa* L.). Као доминантне компоненте у воденом екстракту пламеног дрвета присутне су следеће фенолне киселине: хлорогенска киселина, протокатехинска киселина, гална киселина, 3,4-дихидроксibenзалдехид, *p*-хидроксibenзоева киселина, кафена киселина и 3,5-динитробензоева киселина.

Фенолна једињења из *Chenopodium murale* L. инхибиторно делују на садржај хлорофила, садржај макромолекула (протеина и угљених хидрата), раст корена и надземног дела биљке леблебије (*Cicer arietinum* L.) и грашка (*Pisum sativum* L.).

Неке алелохемикалије спречавају клијање семена тако што утичу на активност метаболичких ензима укључених у процесе гликолизе и пентозофосфатног пута. Утврђено је да неке фенолне киселине (ванилинска киселина, *p*-кумаринска киселина, *p*-хидроксibenзоева киселина и протокатехинска киселина) инхибирају активност гликолитичких ензима (алдолаза и глукозафосфат-изомераза), иако тачан механизам инхибиције није познат.

Кумарини

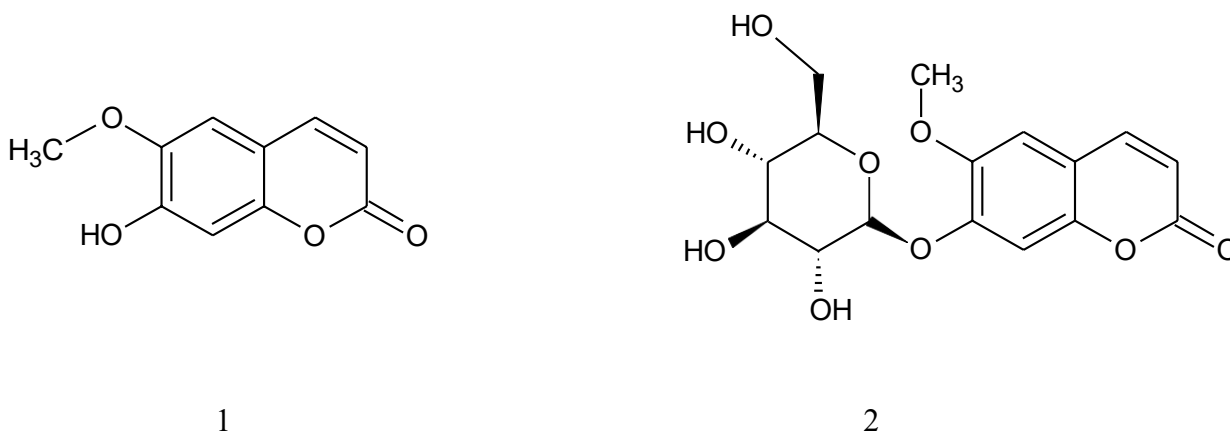
Кумарини представљају биљне метаболите **фенилпропаноидне структуре** (C₆-C₃), са **5,6-бензо-2-пиронским скелетом** (Слика 14). Називају се још и бензопиранони. Прекурсори у биосинтези кумарина су фенилпропенске киселине хидроксиловане у положају 2.



Слика 14. Структура кумарина

Поред простих кумарина (7-хидроксикумарин), у биљкама су присутни и линеарни фуранокумарини (псорален), ангуларни фуранокумарини (ангелицин), пиранокумарини (сеселин) и пирон-супституисани кумарини (4-хидроксикумарин). Имају заштитну улогу која се заснива на антимикуробним и репелентним својствима.

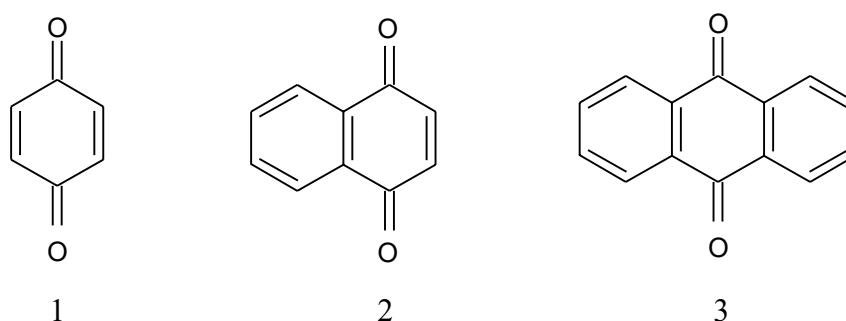
Истраживања су показала да кумарини могу да имају како негативне, тако и позитивне ефекте на окружење. Да ли ће деловати инхибиторно или стимулативно зависи од примењене концентрације. У концентрацијама од 25 μ M до 1 mM утичу на развој корена пшенице (*Triticum durum* L.), што је у корелацији са повећаним усвајањем азота. Хидроксикумарини, **скополетин** и његов гликозид **скополин**, инхибирају клијање семена паразитске биљке воловода (*Orobanchе cernua* Loefl.), која паразитира на биљкама сунцокрета (*Helianthus annuus* L.) (Слика 15).



Слика 15. Структура (1) скополетина и (2) скополина

Хинони

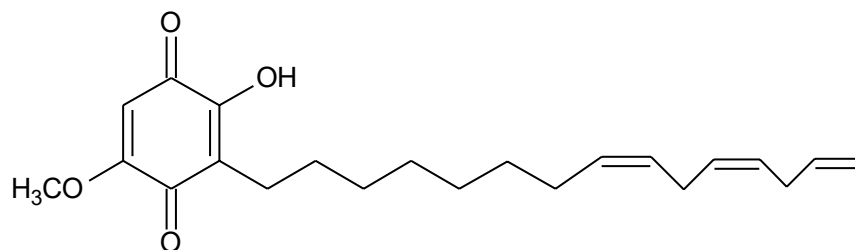
Хинони су у природи присутни као **бензохинони**, **нафтохинони** и **антрахинони** (Слика 16). Заједничка карактеристика им је да садрже фенолно језгро, иако настају у различитим биосинтетским путевима.



Слика 16. Структуре хинона: (1) бензохинон, (2) нафтохинон, (3) антрахинон

Алелохемикалије делују токсично на биљке, **фитотоксичне** су, и њихов утицај се манифестује кроз различите промене на биљкама као што су оштећења на листовима или закржљалост у расту.

Највише проучаван механизам фитотоксичног деловања алелохемикалија је инхибиција фотосинтезе, која се јавља као последица интеракције алелохемикалија са компонентама фотосистема II. Један од инхибитора фотосистема II је **бензохинон** – **сорголеон** из сирка (*Sorghum bicolor* L.) (Слика 17). Сорголеон је главна компонента ексудата сирка (>85%), утврђено је да фитотоксични ефекат сирка потиче управо од сорголеона. Има способност да инхибира раст великог броја конкурентских коровских врста. Истраживања су показала да сорголеон инхибира раст широколисних и травнастих корова у концентрацији од 10 μM .

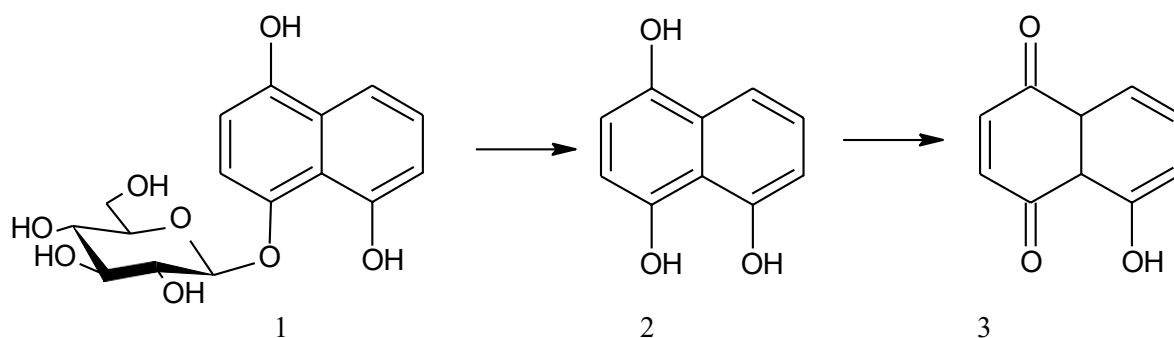


Слика 17. Структура сорголеона

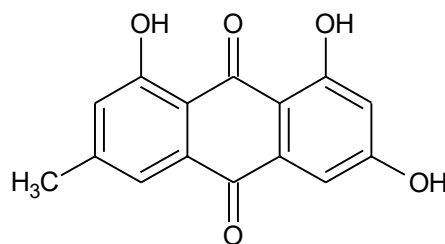
Токсичност **5-хидрокси-1,4-нафтохинона – југлона** (3, Слика 18) из ораха (*Juglans regia* L.) позната је за многе биљке и инсекте. Низ врста зељастих биљака, осетљивих на токсичност југлона, не може да расте у непосредној близини ораха.

Године 1887. југлон је први пут синтетисан, док је 1928. године потврђен фитотоксични ефекат. На фитотоксичност југлона утичу фактори средине (pH, температура, органске материје), микроорганизми земљишта (неки микроорганизми имају способност да разграде југлон, док други, као нпр. бактерија *Pseudomonas* да га искористе као извор угљеника), концентрација и положај на ком долази у контакт са кореном циљне биљке.

У дрвету ораха југлон се складишти у облику нетоксичног гликозида, који је веома нестабилан и лако хидролизује на глукозу и α -хидројуглон. α -хидројуглон се, у контакту са кисеоником, оксидује у фитотоксични југлон (Слика 18). Ослобађа се највише ексудацијом из корена, али и из листова и плодова (љуски).

Слика 18. Синтеза југлона: (1) хидројуглон-гликозид, (2) α -хидројуглон, (3) југлон

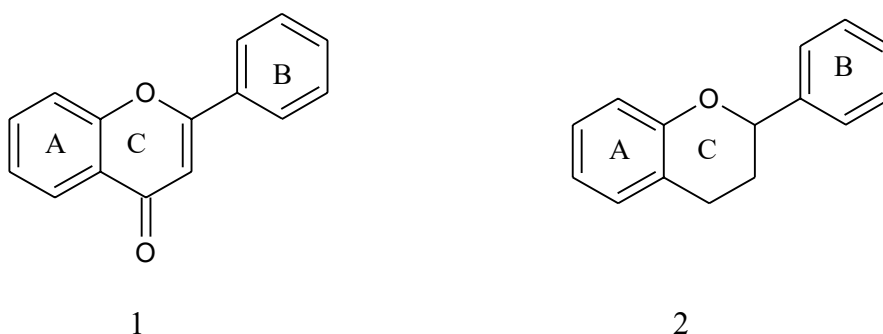
Антрахинони су карактеристични за бактерије, гљивице и лишајеве, као и неке фамилије виших биљака. Најзаступљенији је **емодин**, токсичан за многе биљоједи и патогене (Слика 19). У концентрацији од 10-100 mg/L инхибира раст сунцокрета (*Helianthus annuus* L.) и кукуруза (*Zea mays* L.), а у концентрацији од 50 mg/L инхибира раст зелене салате (*Lactuca sativa* L.).



Слика 19. Структура емодина

Флавоноиди

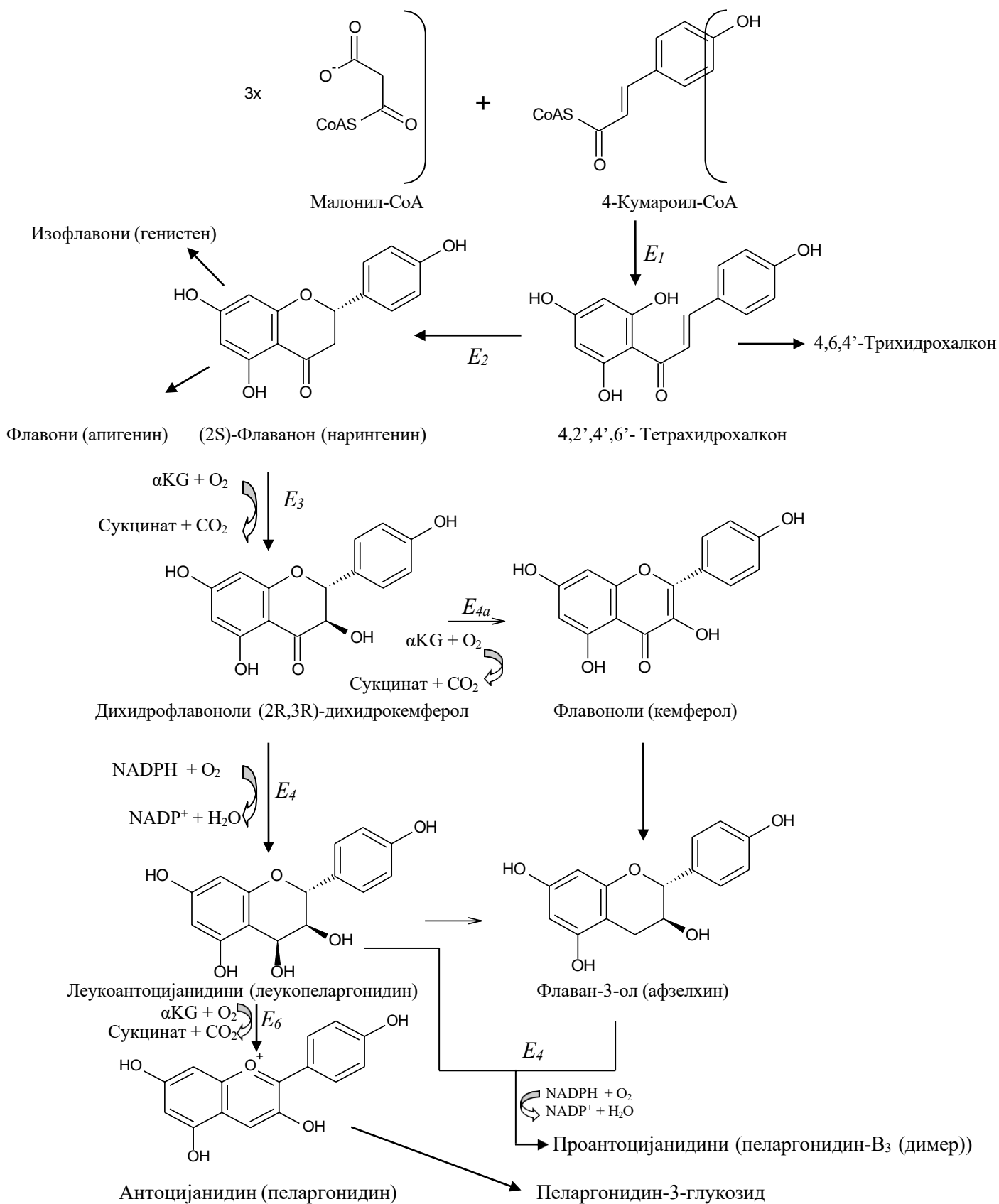
Флавоноиди представљају $C_6-C_3-C_6$ групу фенолних једињења 2-фенил-бензопиранске ((под)група флавана) или 2-фенил-1,4-бензопиранске структуре ((под)група флавана) (Слика 20).



Слика 20. Структура (1) 2-фенил-1,4-бензопирона и (2) 2-фенил-бензопирана

Настају мешовитим биосинтетским путем (ацетогенинским путем и путем шикимске киселине). Биосинтеза флавоноида почиње кондензацијом три молекула малонил- CoA са молекулом 4-кумароил- CoA . На овај начин формира се халкон, 4,2',4',6'-тетрахидрохалкон, чијом циклизацијом настаје пирански прстен и формира се молекул нарингенин (флаванон) (Слика 21). Даљим трансформацијама настају сви остали типови флавоноидних молекула: флавони, флавоноли, флаванони, дихидрофлавоноли, флаван-3,4-диоли, флаван-3-оли, флаван-4-оли, антоцијанидини, аурони, халкони, изофлавоноиди и проантоцијанидини.

Разноврсност и велики број флавоноида последица су бројних модификација њихове основне структуре, као што су хидроксилације, метилације хидроксилних група, димеризације и гликозилације. У биљкама су најчешће присутни у коњугованој форми, везани углавном у облику O -гликозида. Гликозилација је најчешће у позицији $C-3$ (флавоноли) и $C-7$ (флавоноли). Поред O -гликозида, постоје и C -гликозиди, где је шећерна компонента везана директно за C -атом основног скелета флавоноида.

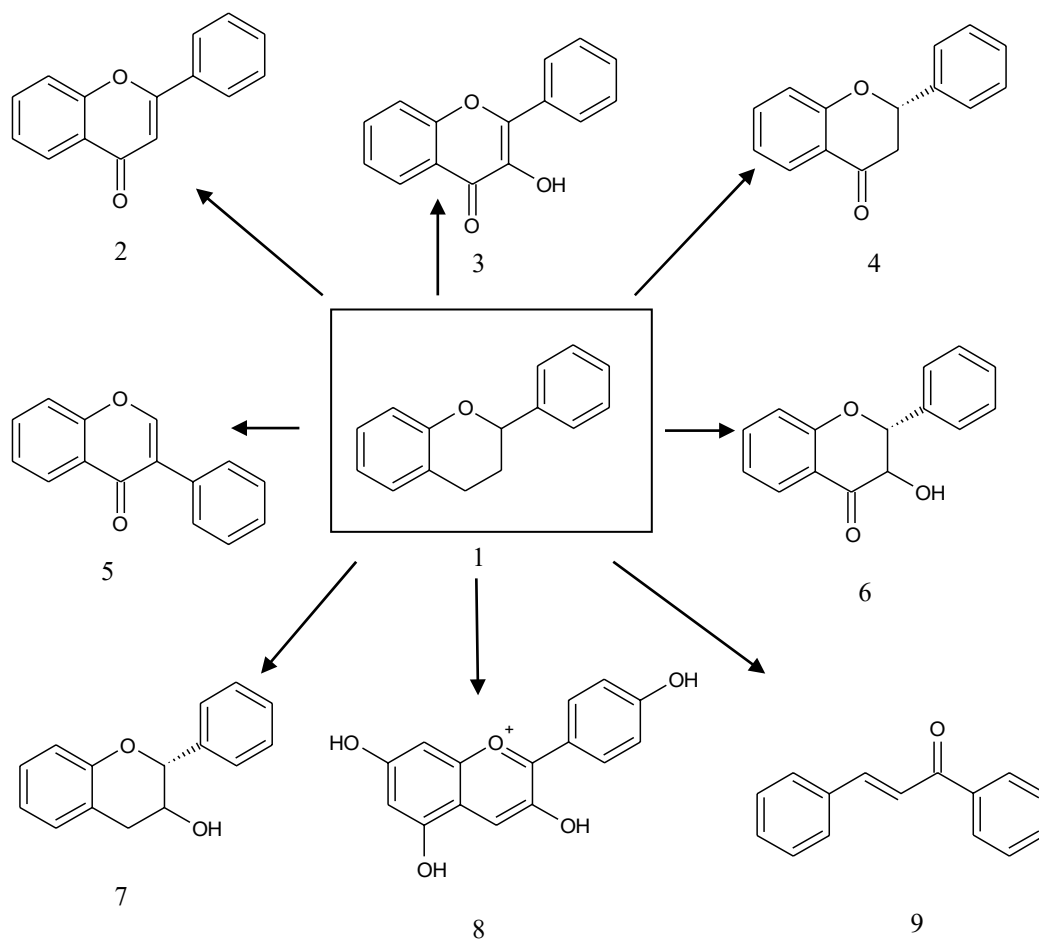


Слика 21. Шема биосинтезе флавоноида

(*E*₁ – нарингенин-халкон синтаза, *E*₂ – халкон изомераза, *E*₃ – флаванон диоксигеназа, *E*₄ – дихидрокемферол 4-редуктаза, *E*_{4a} – флавонол синтаза, *E*₅ – леукоцијанидин редуктаза, *E*₆ – леукоцијанидин оксигеназа)

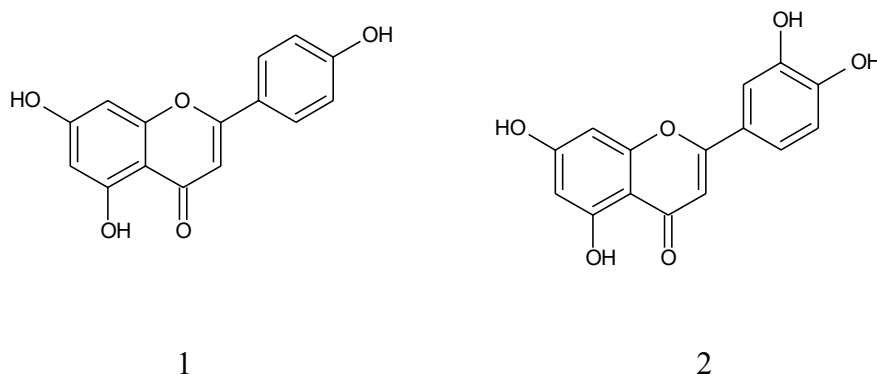
Флавоноиди се класификују на основу степена оксидације централног пирановог прстена (прстена C), као и позиције прстена B. По наведеном критеријуму деле се на подгрупе (Слика 22):

- флавоне,
- флавоноле,
- флаваноне,
- дихидрофлавоноле (флавананоле),
- флаван-3,4-диоле (леукоантоцијанидине),
- флаван-3-оле (катехине),
- флаван-4-оле,
- антоцијанидине,
- једињења без C прстена – халконе, дихидрохалконе и ретрохалконе,
- ауроне,
- изофлавоноиде,
- олиго- и полимере флаванола (проантоцијанидине).



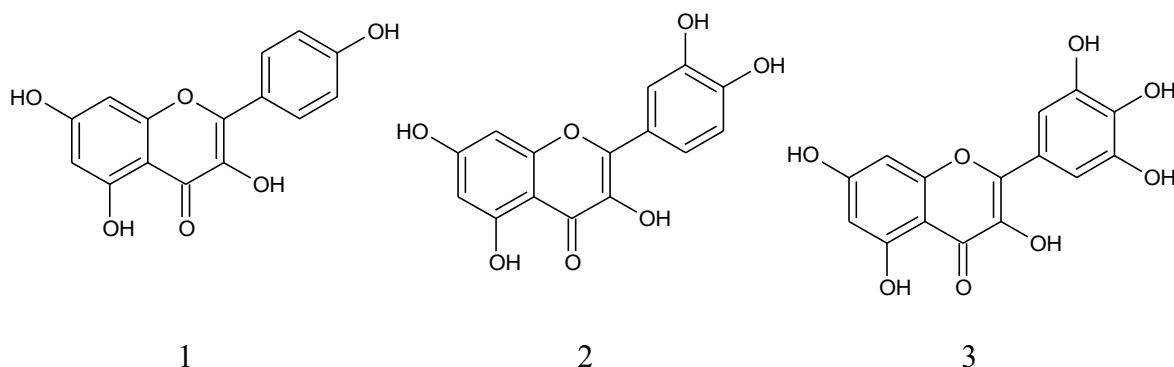
Слика 22. Подгрупе флавоноида: (1) флаван (основна структура флавоноида), (2) флавони, (3) флавоноли, (4) флавонони, (5) изофлавонони, (6) флавононоли, (7) флаван-3-оли, (8) антоцијанидини, (9) халкони

Од **флавона** у биљкама су најзаступљенији **апигенин** и **лутеолин** (Слика 23). Лутеолин је укључен у активацију гена бактерије *Rhizobium meliloti* одговорне за процес нодулације, чиме утиче на процес азотофиксације.



Слика 23. Структура представника флавона: (1) апигенин и (2) лутеолин

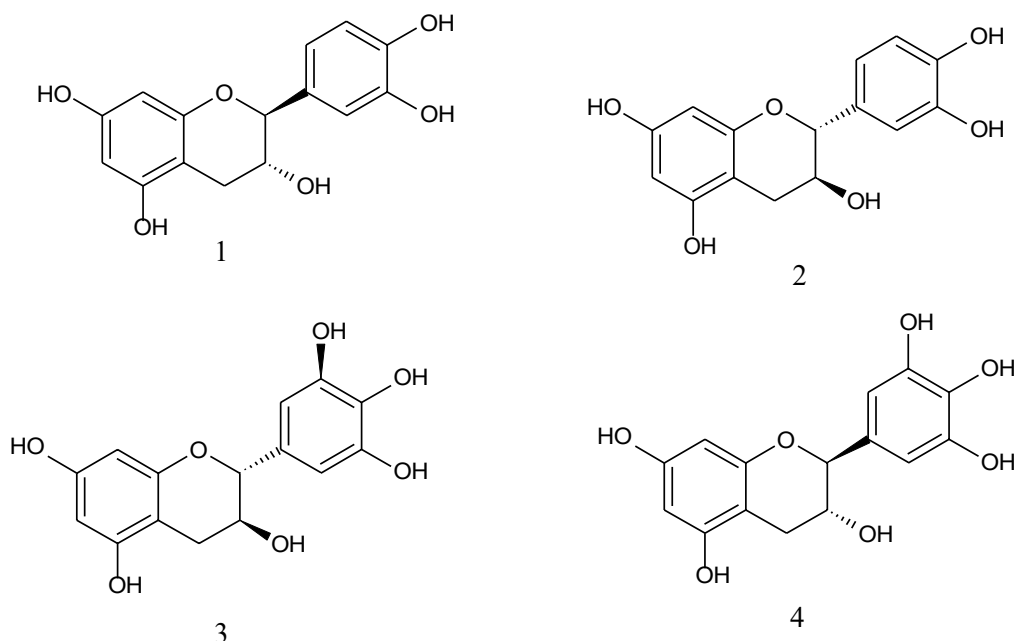
Од **флавонола** су најзаступљенији **кемферол**, **кверцетин** и **мирицетин** (Слика 24).



Слика 24. Структура представника флавонола: (1) кемферол, (2) кверцетин, и (3) мирицетин

Од **флаван-3-ола** у биљкама су најзаступљенији **(+)-катехин**, **(-)-епикатехин**, **(+)-галокатехин** и **(-)-епигалокатехин** (Слика 25). За разлику од осталих класа флавоноида, који су присутни углавном у облику гликозида, флаван-3-оли су присутни углавном у виду агликона (без везане шећерне компоненте). **(-)-катехин**, из корена *Centaurea maculosa* L. показује инхибиторни ефекат на раст корена *Commelina diffusa* Burm.f. Специфичност токсичности катехина је изузетна по томе што фитотоксични ефекат испољава само **(-)-катехин**, а за разлику од њега, **(+)-катехин** не испољава фитотоксични ефекат, иако делује антибактеријски.

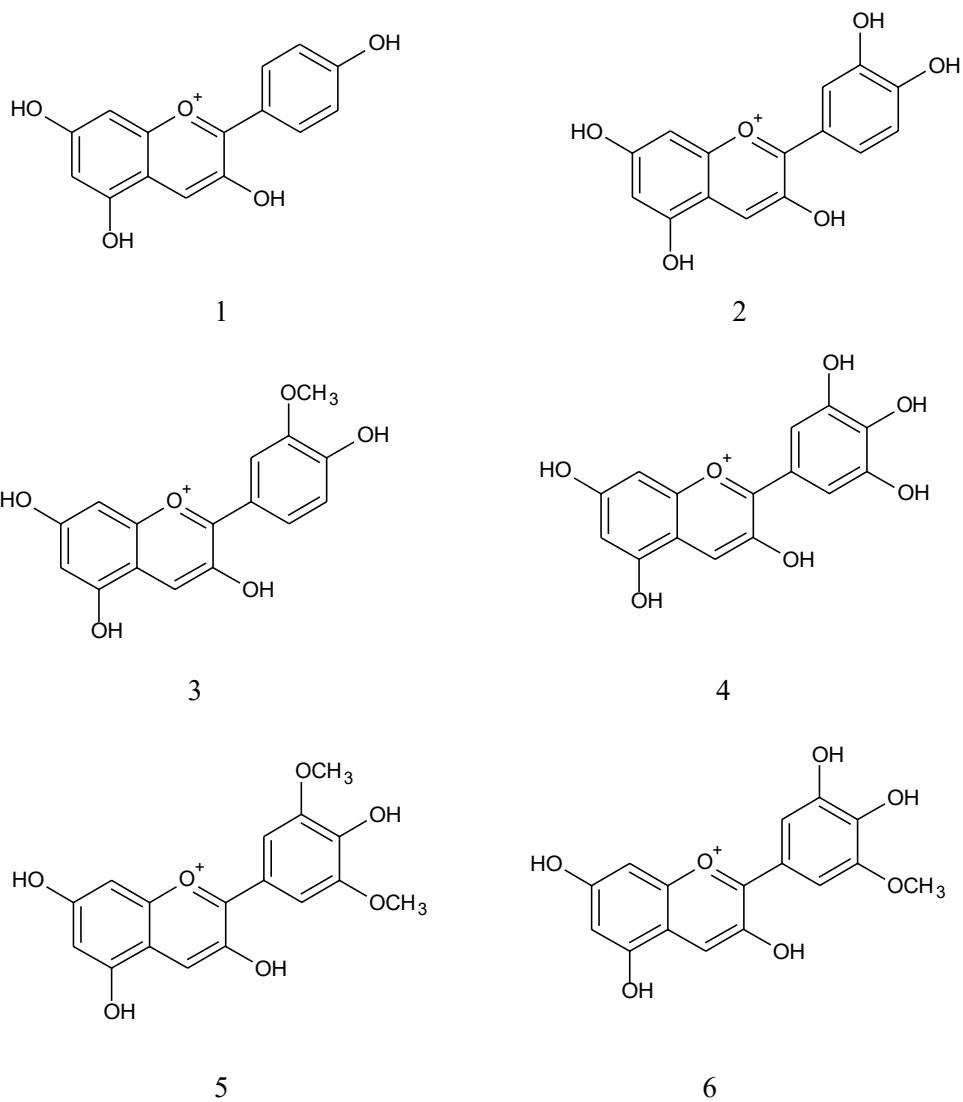
Студије које су спроведене у наставку, показале су још изузетније резултате који истичу важност адаптације појединих врста на ослобођене алелохемикалије. Утврђено је да популације неких врста које расту у околини која је изложена дугорочним инвазијама *C. diffusa* имају већу отпорност на утицај катехина. Биљке показују способност брзе природне адаптације, која се огледа у развијању њихове отпорности, односно смањењу инвазивности *C. diffusa* према тим биљкама.



Слика 25. Структуре флаван-3-ола: (1) (-)-катехин, (2) (+)-катехин, (3) (+)-галокатехин, (4) (-)-епигалокатехин

Најзаступљенији **антоцијанидини** су **пеларгонидин**, **цијанидин**, **делфинидин**, **петунидин** и **малвидин**, који су нарочито заступљени у обојеним плодовима (Слика 26). Антоцијанидини и њихови гликозиди антоцијани су битна група биљних пигмената, изузетно су важни у комуникацији између биљака и инсеката јер својом бојом привлаче инсекте опрашиваче. Стога су ово алелохемикалије карактеристичне за алелопатију у ширем смислу, међутим, како представљају подгрупу флавоноида, приказани су у овом поглављу.

Флавоноиди се излучују путем корена многих биљака и испољавају алелопатску активност. Тако флавоноиди из *Celaenodendron mexicanum* (Euphorbiaceae) инхибирају раст семена и изданка врста рода *Amaranthus* и *Echinocloa*, а флавоноиди из *Tithonia diversifolia* (Asteraceae) инхибирају клијање семена ротквице (*Raphanus sativus* L.), краставца (*Cucumis sativus* L.) и лука (*Allium cepa* L.).



Слика 26. Структуре антоцијанидина: (1) пеларгонидин, (2) цијанидин, (3) пеонидин, (4) делфинидин, (5) малвидин, (6) петунидин

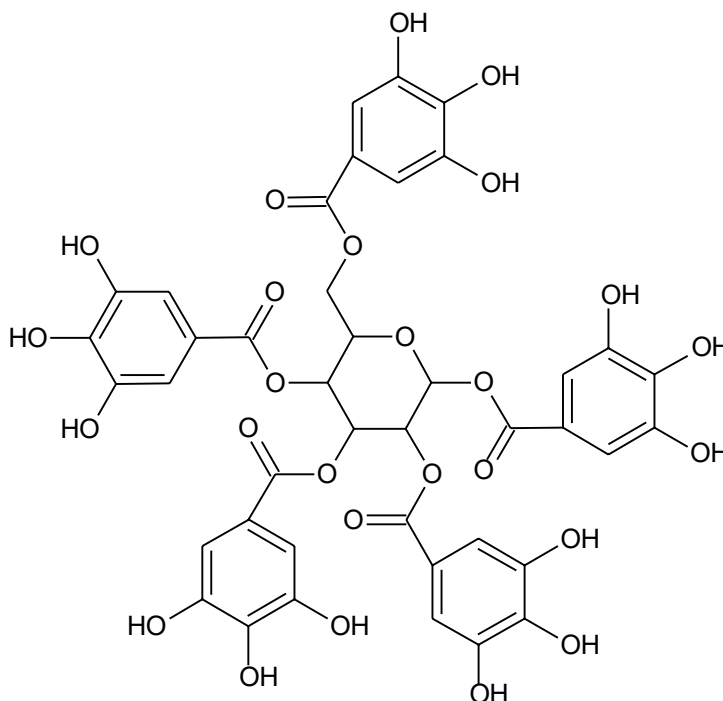
Танини

Танини су полифенолна једињења, велике молекулске масе која формирају нерастворне комплексе са протеинима (адстригентно дејство). На основу структуре деле се на:

- хидролизујуће танине
- и кондензоване танине.

Хидролизујући танини у основи структуре садрже угљенохидратну компоненту чије су хидроксилне групе естерификоване фенолним киселинама (углавном гална киселина или ексахидроксидифенилна киселина).

Телимаграндин II из воденог корова *Myriophyllum spicatum* L. испољава алгицидну и антибактеријску активност (Слика 27). Претпоставка је да телимаграндин II инхибира активност ензима алкалне фосфатазе. Нарушава интегритет ћелијског зида, што узрокује губитак садржаја цитоплазме.



Слика 27. Структура телимаграндина II

Кондензовани танини (проантоцијанидини) су полимери флавоноида. Прекурсори у биосинтези проантоцијанидина су обично мономерни флавоноиди флаван-3-оли (флавоноли) и флаван-3,4-диоли.

Механизми деловања алелохемикалија у интеракцијама између биљака

Механизми којима ослобођене алелохемикалије од стране једне биљке делују на друге биљке у непосредном окружењу обухватају:

- утицај на продукцију реактивних кисеоничних врста и оксидативни стрес,
- нарушавање структуре ћелијске мембране и транспорта кроз мембрану,
- нарушавање процеса фотосинтезе,
- нарушавање процеса респирације
- и утицај на ћелијски метаболизам.

Продукција реактивних кисеоничних врста и оксидативни стрес

Један од ефеката алелохемикалија који доводи до ћелијске смрти јесте повећана продукција и акумулација **реактивних кисеоничних врста** (енгл. **ROS** – Reactive Oxygen Species) које доводе до **оксидативног стреса** у биљци на коју делују.

Радикали који потичу од кисеоника представљају најзначајнију класу слободних радикалских врста у живим системима. Слободни радикали су веома нестабилни и реактивни облици који настају уклањањем једног електрона из електронског пара или примањем електрона који је одговоран за њихову нестабилност. Присуство једног или више неспарених електрона омогућава слободним радикалима да брзо реагују са молекулима са којима долазе у контакт и да изазову оштећења.

Најважније реактивне кисеоничне честице су:

1. Слободни радикали: супероксид-радикал, $O_2^{\cdot-}$; хидроксил-радикал, $\cdot OH$; хидропероксил-радикал, $HO_2^{\cdot}$; пероксил-радикал, $RO_2^{\cdot}$; алкоксил-радикал, $RO^{\cdot}$; карбонатни радикал, $CO_3^{\cdot-}$; угљендиоксидни радикал, $CO_2^{\cdot-}$.
2. Нерадикалски облици: водоник-пероксид, H_2O_2 ; хипобромна киселина, $HOBr$; хипохлорна киселина, $HOCl$; озон, O_3 ; синглет кисеоник, $^1\Delta gO_2$; органски пероксиди, $ROOH$; пероксинитрит, $ONOO^-$; и пероксинитритна киселина, $ONOOH$.

Оксидативни стрес је стање у коме је дошло до поремећаја између продукције реактивних кисеоничних врста и система антиоксидативне заштите организма. Оксидативни стрес изазван алелохемикалијама доводи до повећања интензитета липидне пероксидације ћелијских мембрана, чиме се нарушава интегритет мембрана и активан транспорт кроз њих, као и до повећања активности антиоксидативних ензима. Алелохемикалије растворене у води тада у већој мери улазе у корен, те долази до губитка електролита из оштећених делова кореновог система. Управо се токсичност хинона и фенола објашњава формирањем семихинон-радикала, донора електрона молекулу кисеоника, који на тај начин прелази у супероксид анјон радикал.

Липидна пероксидација је ланчани слободнорадикалски процес у којем радикали оксидују већи број молекула полинезасићених масних киселина. Интензивна липидна пероксидација доводи до нарушавања структуре и промене пермеабилности и флуидности биолошких мембрана, опадања вредности мембранског потенцијала, повећања пермеабилности према H^+ и другим јонима, чиме се нарушава интегритет ћелије и долази до отпуштања њеног садржаја. Пероксиди настали у току овог процеса и њихови деградациони производи могу да реагују са протеинима и молекулима ДНК делујући као мутагени агенси.

Пероксидација липида одвија се у три фазе: **иницијација**, **пропагација** и **терминација** (Слика 28). Током прве фазе липидне пероксидације, фазе **иницијације**, долази до елиминације водониковог атома метиленске групе молекула незасићене масне киселине (LH) под утицајем снажног оксиданта, нпр. хидроксил-радикала, пероксил-радикала и других.

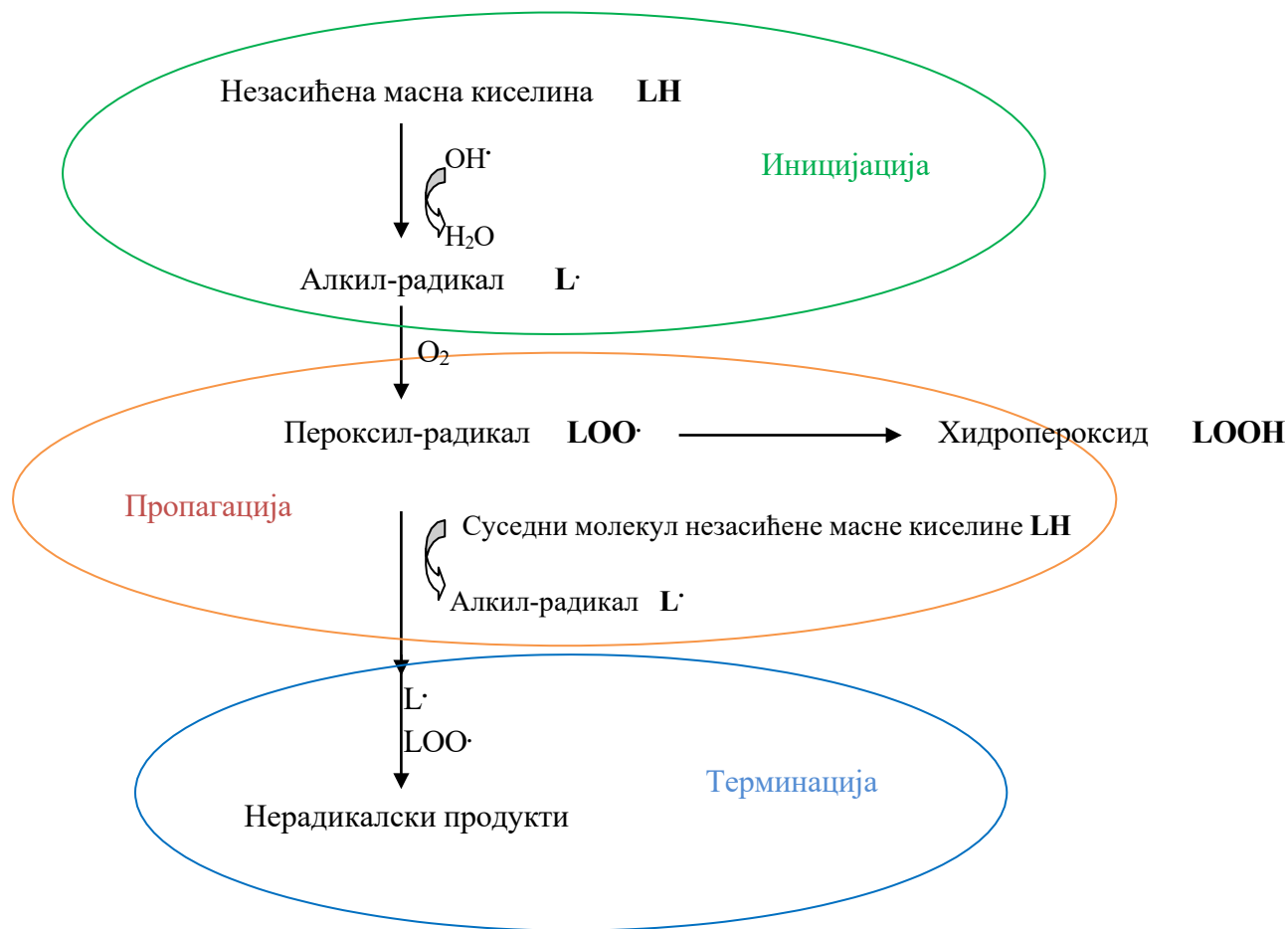
Настали алкил-радикал ($L\cdot$) у другој фази липидне пероксидације, фази **пропагације**, интрамолекулским премештањем двоструке везе прелази у коњуговани диен који са кисеоником гради пероксил-радикал ($LOO\cdot$). Пероксил-радикал омогућава наставак ланчане реакције одузимањем водониковог атома суседног молекула незасићене масне киселине, при чему се формира нови алкил-радикал, док се пероксил-радикал стабилизује градећи хидропероксид ($LOOH$). На овај начин се фаза пропагације понавља више пута. Хидропероксиди подлежу даљим реакцијама при чему се стварају нови слободни радикали, или се разлажу до алдехида, најчешће малондиалдехида (MDA) и испарљивих угљоводоника.

Трећа фаза липидне пероксидације, **терминација**, обухвата реакције које се одигравају између слободних радикала (два алкил-радикала, два пероксил-радикала или комбинација ова два) при чему настају терцијарни продукти оксидације, стабилни и нереактивни димери и полимери.

Да би се заштитиле од оксидативних оштећења изазваних реактивним кисеоничним честицама, биљке су током еволуције развиле ензимске и неензимске системе заштите који могу да спрече или смање интензитет оксидативних процеса у њиховим ткивима и органима – **антиоксиданте**.

Антиоксиданти су супстанце које, присутне у мањој концентрацији у односу на супстрат који се оксидује, могу да спрече његову оксидацију. Са функционалног аспекта антиоксиданти се могу поделити у две категорије:

- превентивне антиоксиданте, који деактивирају активне кисеоничне врсте спречавајући их да формирају нове радикале
- и антиоксиданте који прекидају ланчане реакције оксидације, који делују као „хватачи“ кисеоничних радикала, трансформишући их у стабилне, нерадикалске производе.

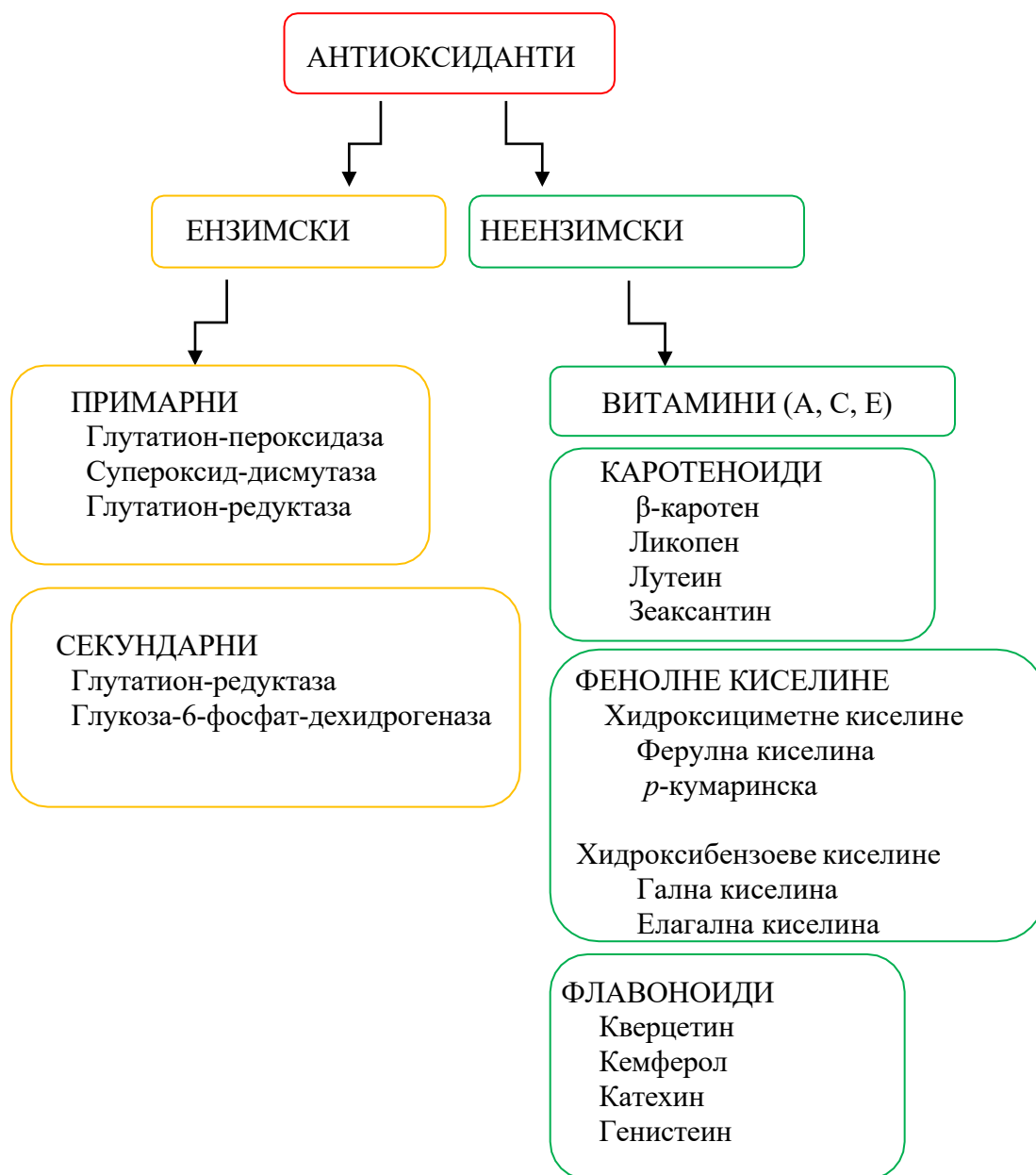


Слика 28. Фазе пероксидације липида

Према начину деловања антиоксиданти се деле на (Слика 29):

- ензимске (прва линија одбране)
- и неензимске (секундарна линија одбране).

Повећана продукција реактивних врста кисеоника може да доведе до повећане активности ензима антиоксидантног одговора попут супероксид-дизмутазе (SOD; EC 1.15.1.1), каталаза (CAT; EC 1.11.1.6), пероксидазе (POD; EC 1.11.1.7), аскорбат-пероксидаза (APOD; EC 1.11.1.11), глутатион-редуктаза (GR; EC 1.6.4.2) који имају важну улогу у заштити ћелије. Са друге стране, прекомерна акумулација водоник-пероксида може да доведе и до инхибиције ензимске активности, при чему биљка остаје незаштићена, тј. подложна оксидативном стресу проузрокованим слободним радикалима.



Слика 29. Подела антиоксиданата

Фенолна једињења антиоксидантну активност испољавају на два начина. Први подразумева њихову способност да делују као „хватачи“ кисеоничних радикала, донирајући водоник или електрон, чиме прекидају ланчане реакције оксидације. Други начин подразумева способност фенолних једињења да хелатирају јоне метала (првенствено Fe(II) јоне) који учествују као катализатори у реакцијама продукције токсичних кисеоничних радикала чиме се спречава њихово одвијање.

Аутооксидацијом фенолних једињења формирају се семихинон-радикали, донори електрона молекулу кисеоника, при чему кисеоник прелази у реактивни супероксид-анјон радикал. Наведена прооксидативна активност заснива се на редукционом потенцијалу фенолних једињења.

Да ли ће фенолна једињења испољавати антиоксидантну активност или ће деловати прооксидативно зависи од концентрација и природа присутних јона прелазних метала, концентрација фенолних једињења и рН средине. Присуство јона Fe(III) и Cu(II) повећава прооксидативну активност фенолних једињења, што је повезано са способношћу фенола да редукују јоне метала (јоне Fe(III) до јона Fe(II)) чији се редуковани облици реоксидују у реакцијама у којима се производе слободни радикали односно једињења са редукционим потенцијалом интензивирају реакције у којима настају слободни радикали. Присуство јона бабра стимулише аутооксидацију катехина, док присуство бора спречава одвијање ове реакције.

На антиоксидантну и прооксидативну активност флавоноида утичу концентрација ових једињења и рН вредност медијума. Неки флавоноиди су ефикасни антиоксиданти при ниским концентрацијама, док су при вишим концентрацијама или неефикасни или испољавају прооксидативну активност.

Деривати бензоеве и циметне киселине могу да испољавају антиоксидантну и прооксидативну активност у зависности од концентрације. Кафена и ферулна киселина делују као прооксиданти при вишим концентрацијама. На активност фенола утиче и њихова структура, тако моносупституисани феноли показују прооксидативну активност, док структуре са две хидроксилне групе у *ortho*- положају испољавају антиоксидантно деловање. На антиоксидантну активност утиче број присутних хидроксилних група и метоксилација.

У семену беле слачице (*Sinapis alba* L.), које је наклијавано на филтер хартији, навлаженој екстрактом листа сунцокрета (*Helianthus annuus* L.), утврђено је значајно повећање активности ензима антиоксидантне заштите. Доказано је да екстракт сунцокрета узрокује оксидативни стрес повећавајући концентрацију водоник-пероксида у семену беле слачице, што прати повећан интензитет липидне пероксидације.

Екстракт листа сунцокрета (*Helianthus annuus* L.) доводи до значајног повећања активности ензима антиоксидативне заштите код беле слачице (*Sinapis alba* L.). Екстракти сунцокрета проузрокују оксидативни стрес повећавајући концентрацију водоник-пероксида у ткивима беле слачице, што прати повећан интензитет липидне пероксидације.

Циметна киселина изазива оксидативни стрес, повећавајући концентрацију супероксид анјон радикала и водоник-пероксида у корену краставца (*Cucumis sativus* L.), што доводи до повећане активности ензима супероксид-дизмутазе, каталазе и гвајакон-пероксидазе.

Кафена киселина стимулише процес липидне пероксидације, индукујући оксидативни стрес у биљкама. Тако је повећање концентрације малондиалдехида (MDA), као крајњег производа липидне пероксидације, и повећање садржаја водоник-пероксида, услед излагања утицају кафене киселине, уочено у корену пасуља (*Phaseolus vulgaris* L.) и купуса (*Brassica oleracea* var. *capitata*).

И за друге фенолне компоненте је показано да имају негативан утицај на раст и развој суседних биљака. Сматра се да је за инхибиторни утицај житарица на раст неких коровских врста одговорно присуство *p*-хидроксibenзоеве, ванилинске, *p*-кумаринске, сиригинске и ферулне киселине.

Водени екстракти биљака *Vachellia sieberiana*, *Albizia adianthifolia* и *Rapanea melanophloeos* у почетку доводе до повећања супероксидазне, каталазне и пероксидазне активности у садницама салате. Међутим, дуже излагање садница салате утицају наведених екстраката доводи до дозно-зависне инхибиције ензимске активности.

Нарушавање структуре ћелијске мембране и транспорта кроз мембрану

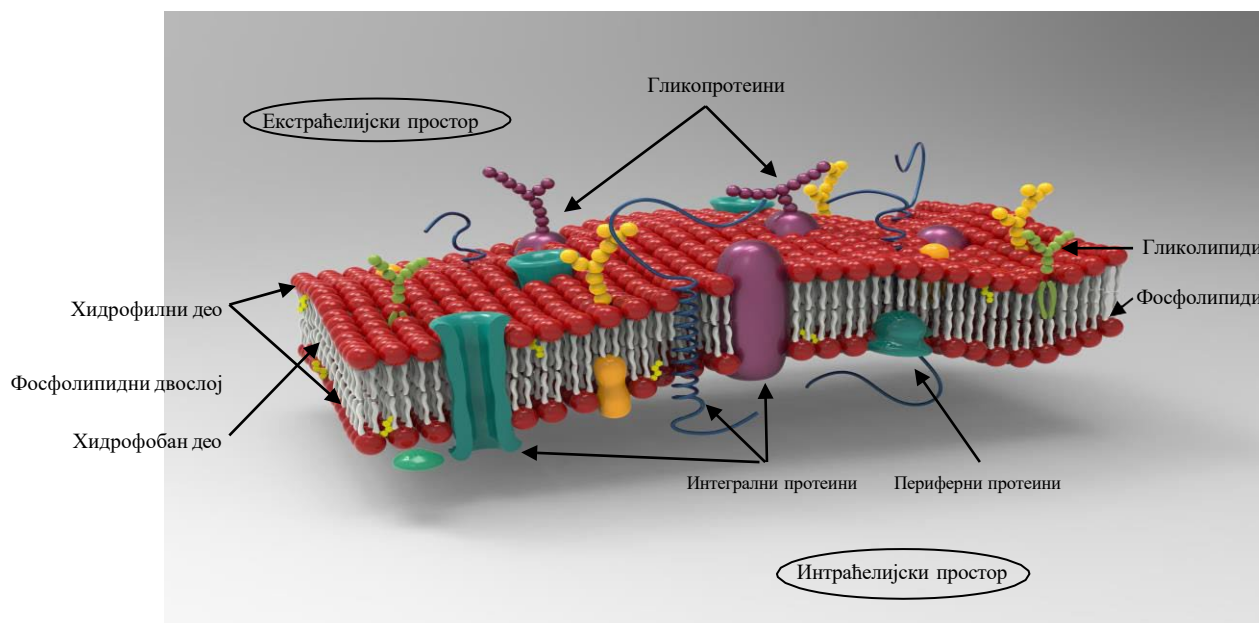
Ћелијска мембрана, чија је улога да одваја унутрашњост ћелије од околине, изграђена је од два слоја липида (претежно фосфолипида који образују фосфолипидни двослој) и протеина. Унутрашњост мембране чине неполярни делови структуре липида, што чини унутрашњост мембране неполярном - **хидрофобном**, док су на површини мембране поларни делови молекула липида, што чини површину мембране поларном – **хидрофилном**.

Флуидно-мозаични модел мембране описује ћелијску мембрану као мозаик протеина распоређених у липидном двослоју. Липидни слој представља вискозну течност у којој се крећу протеини. Поред улоге коју има у раздвајању унутрашњости ћелије од околине, ћелијска мембрана је важна и у обављању других функција: структурне, рецепторске, каталитичке и транспортне.

Мембрана има својство рецептора уколико протеини на мембрани везују биолошки важне молекуле који изазивају биохемијске реакције унутар ћелије. Каталитичка улога се огледа у одвијању ензимски катализованих реакција на мембрани уколико су ензими чврсто везани за мембрану. Ћелијске мембране су **семипермеабилне** (полупропустљиве) баријере за транспорт супстанци у ћелију или из ћелије. Интегрални протеини имају важну улогу у транспорту материја кроз ћелијску мембрану (Слика 30).

Мембрански липиди могу да егзистирају у течном агрегатном стању или да пређу у стање гела. Прелазак у стање гела доводи до заустављања већине мембранских активности и повећава пропустљивост мембране. Такве мембране нарушавају интегритет ћелије.

Алелохемикалије које имају својства детерџената могу да растворе фосфолипиде мембране и да ремете њену функцију. Могу да промене агрегатно стање мембране (из течног у гел), чиме се нарушавају транспортни процеси кроз мембрану којима је потребна флуидност.



Слика 30. Структура ћелијске мембране

Директном инхибицијом интеракције између носача или транспортера и секундарног метаболита инхибира се транспорт кроз мембрану. Наведени механизам инхибиције има важну улогу у нарушавању преноса електрона у електрон-транспортном ланцу који се одвија на унутрашњој мембрани митохондрија и мембрани хлоропласта, чије неометано одвијање је наопходно за одвијање процеса респирације, у првом случају, и фотосинтезе у другом.

Нарушавање процеса фотосинтезе

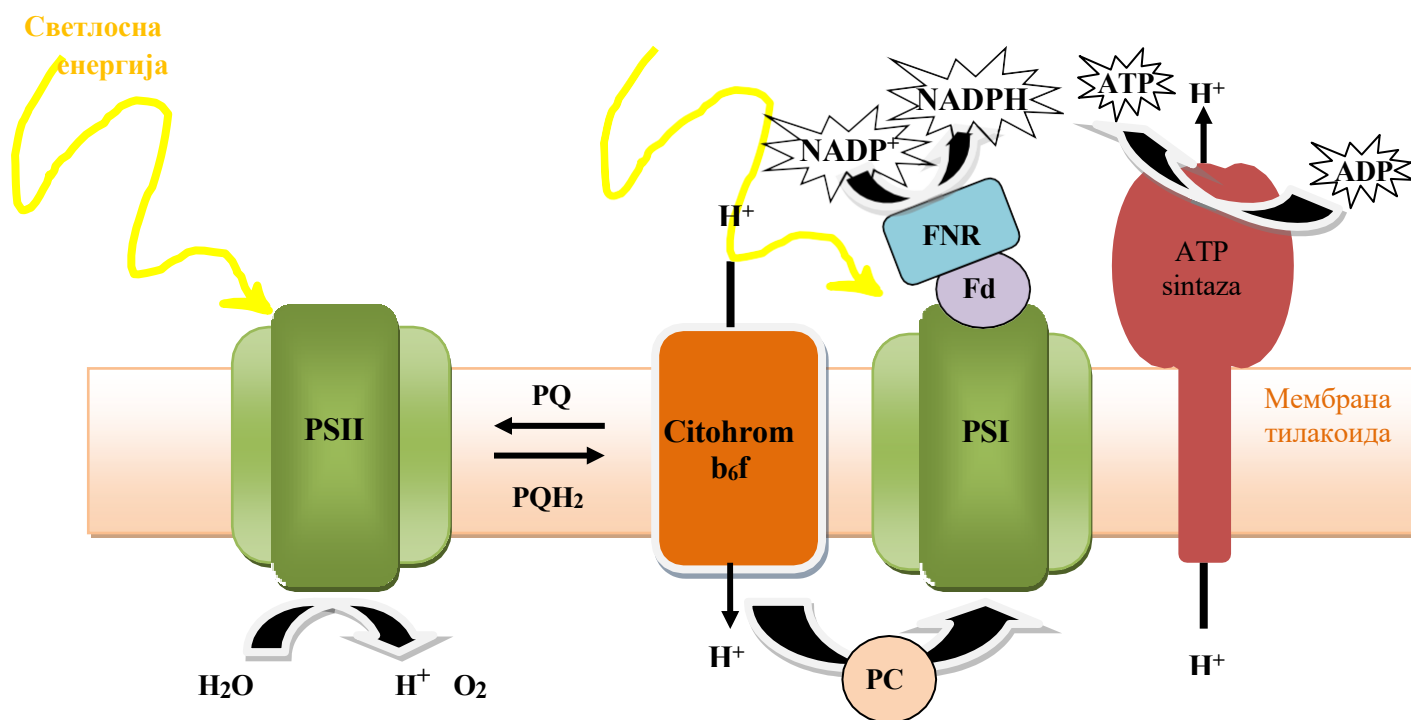
Фотосинтеза је основни физичко-хемијски процес којим биљке, алге и фотосинтетичке бактерије, користе светлосну енергију за синтезу органских једињења. Са хемијског аспекта представља низ реакција оксидација и редукција у којима се помоћу светлосне енергије из воде (H_2O) и угљеник (IV)-оксида (CO_2) синтетишу органске супстанце, првенствено угљени хидрати из којих се даље синтетишу остале органске материје. Користи се енергија видљивог дела спектра која омогућава кретање електрона од воде до крајњег акцептора угљеник (IV)-оксида.

Реакције фотосинтезе деле се на две фазе:

- светла фаза фотосинтезе
- и тамна фаза фотосинтезе.

Светла фаза фотосинтезе одвија се на мембрани тилакоида која садржи мултипротеинске фотосинтетичке комплексе: фотосистем I (PSI) и фотосистем II (PSII). Фотосистем I и фотосистем II садрже реакционе центре чија је улога хватање и конверзија светлосне енергије (енергије сунца) у хемијску. Ова два реакциона центра раде истовремено, али у низу, и део су електрон-транспортног ланца који се налази на унутрашњој мембрани тилакоида, а чија је улога пренос електрона са молекула воде у лумен тилакоида на молекуле NADP^+ (оксидовани облик никотинамид аденин динуклеотид фосфата), који се редукују до NADPH. У светлој фази вода је главни дозор електрона, а NADP крајњи акцептор (Слика 31).

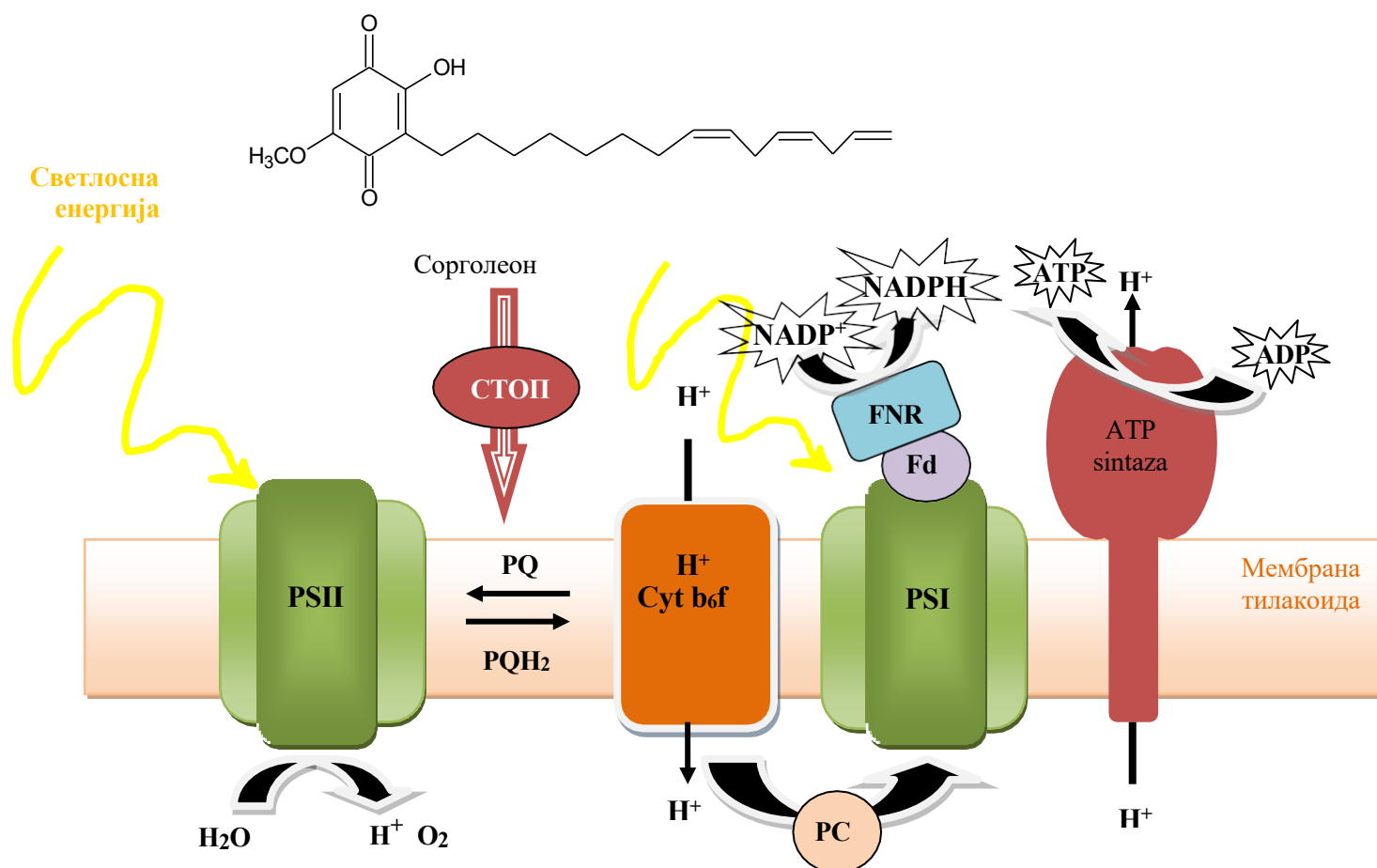
У мембрани тилакоида, на крају електрон-транспортног ланца, налази се комплекс АТР-синтаза помоћу које се врши редукција аденозин дифосфата (ADP) до енергијом богатог једињења аденозин трифосфата (ATP). У светлој фази долази до производње кисеоника који се ослобађа у атмосферу. Формирани редуковани коензими NADPH и ATP обезбеђују потребну енергију за одвијање тамне фазе фотосинтезе, познате као Калвинов циклус или фотосинтетички циклус редукције угљеника. **Калвинов циклус** се одвија у строми хлоропласта и укључује низ ензимских реакција у којима се врши редукција CO_2 тј. фиксација CO_2 у органска једињења.



Лумен тилакоида

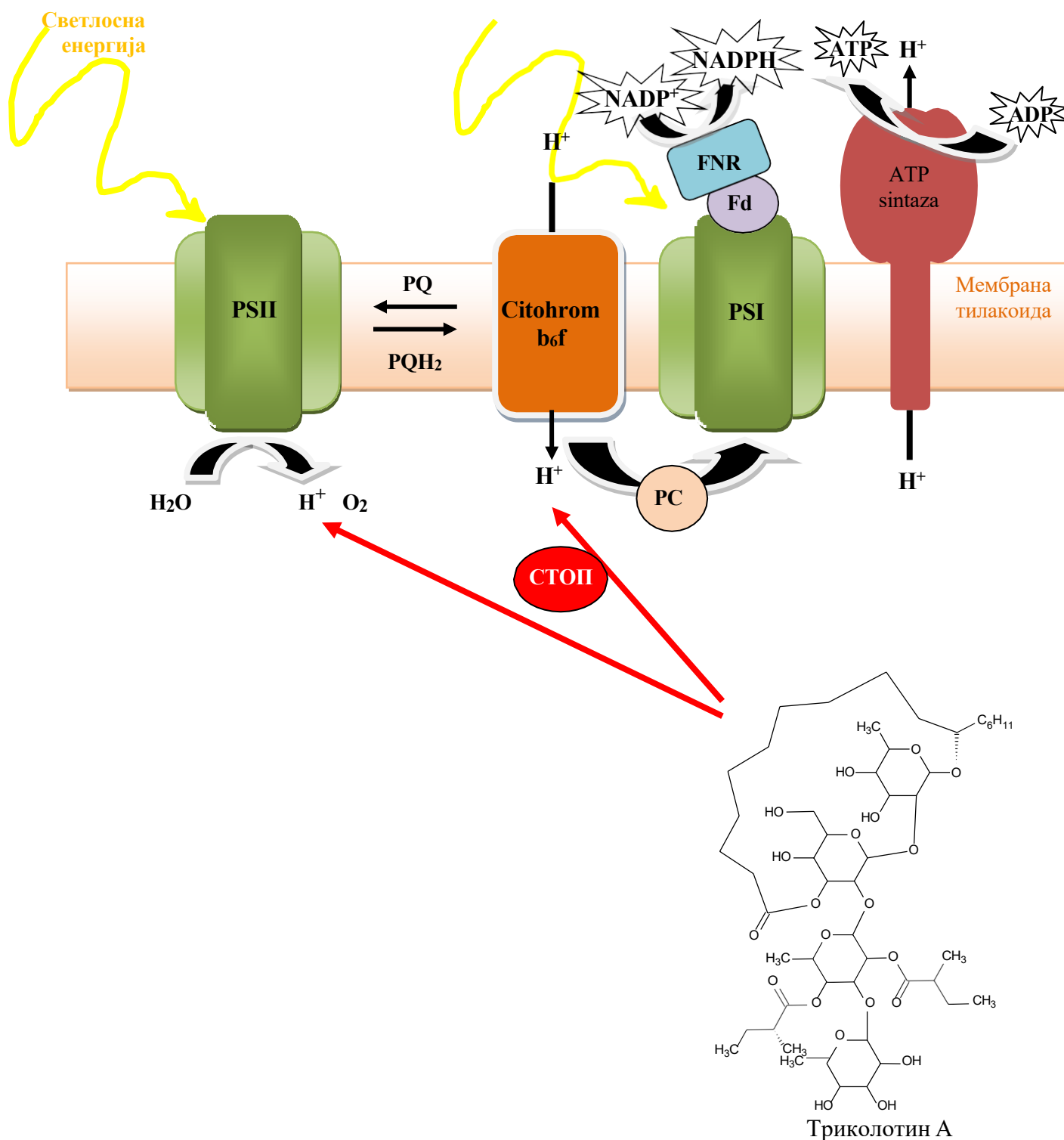
Слика 31. Фотосистем I (PSI) и фотосистем II (PSII): Када хлорофил из фотосистема I апсорбује фотон (светлосна енергија), прелази у побуђено стање и отпушта електроне, при чему се оксидује. Ослобођене електроне предаје редокс молекулу који се примањем електрона редукује. Електрони даље прелазе на фередоксин (F_d), који их предаје даље флавопротеину (FNR). Оксидацијом флавопротин ослобађа 2 електрона који редукују $NADP^+$ у $NADPH$. Примањем фотона из фотосистема I, и фотосистем II ослобађа електроне. Хлорофил се оксидује и предаје електроне редокс молекулу који се редукује. Редокс молекул се оксидује и предаје електроне феродоксину. Феродоксин предаје електроне пластохинону (PQ), пластохинон предаје електроне цитохрому b_6f . Цитохром b_6f се оксидује и враћа електроне фотосистему I. Фотосистем II своје електроне надокнађује фотолизом воде, при чему се такође ослобађа кисеоник. Током преноса електрона у електрон-транспортном ланцу, транспортују се и протони (H^+) из строми у интратилакоидни простор чиме се образује протонски градијент (висока вредност pH у строми и ниска вредност pH у интратилакоидном простору). Ток протона назад у строму (са места веће на место мање концентрације) кроз протеински комплекс ATP-синтазу обезбеђује енергију за синтезу ATP-а.

Највише проучаван механизам фитотоксичног деловања алелохемикалија је инхибиција фотосинтезе, која се јавља као последица интеракције алелохемикалија са компонентама фотосистема II. Један од инхибитора фотосистема II је бензохинон **сорголеон** из сирка (*Sorghum bicolor* L.). У земљиште доспева ексудацијом преко корена, где се везује за атразин-везно место у фотосистему II, спречавајући редукцију пластохинона, што за последицу има инхибицију електрон-транспортног ланца (Слика 32).



Слика 32. Инхибиција фотосинтезе везивањем сорголеона за PSII

Светлу фазу фотосинтезе инхибира и **триколотин А**, лактонски олигосахарид изолован из екстракта биљке *Ipomoea tricolor*. Студије на спанаћу су показале да механизам инхибиторног деловања укључује инхибицију стварања протонског градијента у лумену тилакоида. Како протонска пумпа користи градијент концентрације H^+ јона за синтезу АТФ-а редукцијом АДФ-а, инхибицијом стварања протонског градијента, инхибира се и синтеза АТФ-а (Слика 33).



Слика 33. Инхибиција светле фазе фотосинтезе триколотином А

Нарушавање процеса респирације

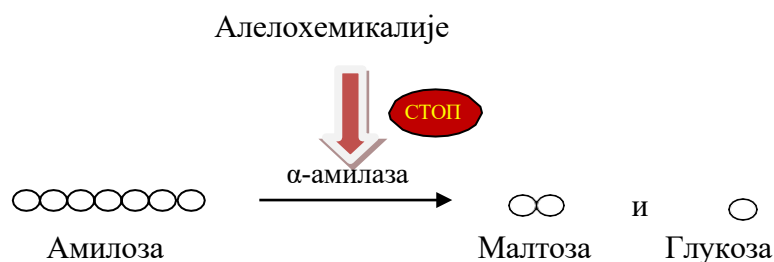
Респирација или ћелијско дисање је катаболички процес у коме се органске материје оксидују, при чему као крајњи производи оксидације настају CO_2 , вода и енергија у облику молекула АТФ-а. Супстрат који се оксидује у процесу ћелијског дисања може бити било које органско једињење, најчешће су то угљени хидрати (шећери) и липиди (масти).

Реакције ћелијског дисања одвијају се у цитоплазми, митохондријама и једним делом у пластидима. Када се током ћелијског дисања оксидују липиди, онда се неки делови процеса одвијају у посебним органелама као што су сферозоми и глиоксизоми.

Кверцетин инхибира ћелијско дисање при нижим концентрацијама инхибицијом оксидације супстрата нарушавањем процеса преноса електрона у електрон-транспортном ланцу. Други предложени механизам подразумева инхибицију апсорпције фосфата. Нарушавање процеса респирације (ћелијског дисања) у митохондријама услед деловања алелохемикалија може да поремети и друге процесе у ћелији који захтевају енергију, као што је нпр. усвајање јона активним транспортом, што даље може представљати основу поремећаја раста и развића биљака.

Нарушавање ћелијског метаболизма

Многе алелохемикалије негативно утичу на процес клијања семена, тако што нарушавају ћелијски метаболизам и успоравају мобилизацију резервних материја, која је интензивна у раној фази клијања. Алелохемикалије могу да делују **на активност појединих ензима који су кључни у мобилизацији резерви** семена током клијања. Тако нпр. алелохемикалије присутне у екстракту Јасмина (*Jasminum officinale* L.) при већим концентрацијама, инхибирају активност ензима **α -амилазе**, у семену Великог мухара (*Echinochloa crus-galli* L. Beauv). α -амилаза је ензим чија је активност важна за разградњу скроба, процеса у коме се ослобађа енергија за процес клијања семена (Слика 34).



Слика 34. Инхибиција активности ензима α -амилазе неопходног за разградњу скроба

Нека фенолна једињења инхибирају клијање семена тако што смањују активност ензима укључених у гликолизу, процес разградње глукозе у коме се ослобађа енергија неопходна за клијање семена. Такође, могу да инхибирају ензиме пентозо-фосфатног пута, у коме настају једињења неопходна за биосинтетске процесе.

Даље, неке фенолне киселине инхибиторно делују на активност ензима глиоксилатног циклуса, процеса важног за мобилизацију триглицерида. Најчешће инхибиран ензим је **изоцитрат-лиаза**, ензим који својом активношћу омогућава интензиван метаболизам липида, који обезбеђује енергију неопходну за клијање семена.

Алелохемикалије укључене у одбрану биљака од напада патогена

Алелопатија у ширем смислу, односно хемијска комуникација између биљака и микроорганизама, биљака и инсеката, биљака и хербивора подразумева одбрану биљака које су нападнуте од стране неког патогена. Нападнута биљка синтетише и ослобађа алелохемикалије како би се заштитила од развоја болести узрокованих патогеним микроорганизмима или како би се одбранила или спречила напад инсеката или хербивора.

У алелохемикалије које се синтетишу у сврху одбране биљака од напада или током напада патогена сврставају се **алкалоиди, цијанохидрини и цијаногени гликозиди, глюкозинолати и бензоксаиноиди**.

Поред наведених секундарних метаболита у одбрани биљака од напада патогена укључени су и метаболити примарног метаболизма као што су **аминокиселине, протеини и липиди**.

Алкалоиди

Алкалоиди представљају веома разноврсну групу секундарних биомолекула биљака са једним или више атома азота, који имају специфично деловање на организме. Често се дефинишу као базна једињења (азотне базе), иако међу бројним базним алкалоидима има оних са неутралним или сасвим slabим базним карактером. Базни карактер условљен је присуством атома азота у молекулу који се обично налази у хетероцикличном прстену. У биљкама се налазе у облику соли. Садржај алкалоида у биљкама зависи од биљне врсте и услова у којима се биљка развија.

Алкалоиди се према положају атома азота могу поделити у три групе:

- **Хетероциклични алкалоиди (прави алкалоиди)** – базна једињења која садрже атом азота у хетероцикличном прстену.
- **Егзоциклични алкалоиди (протоалкалоиди)** – једноставни амини код којих атом азота није део хетероцикличног прстена.
- **Псеудоциклични алкалоиди (псеудоалкалоиди)** су алкалоиди који не воде порекло од аминокиселина. Деле се на терпенске псеудоалкалоиде и стероидне псеудоалкалоиде који у основи своје структуре садрже циклопентаноперхидрофенантренско језгро.

Основни прекурсори у биосинтези хетероцикличних и егзоцикличних алкалоида су протеиногене аминокиселине (најчешће L-лизин, L-триптофан, L-фенилаланин, L-хистидин, затим орнитин, антранилна киселина и никотинска киселина), псеудоциклични алкалоиди настају од ацетата или терпеноида.

Алкалоиди се складиште највише у ткивима која су значајна за преживљавање и репродукцију, што укључује млада ткива активног раста, кору корена и стабла, цветове, клијанце, фотосинтетички активна ткива и (нарочито) семена. Врсте алкалоида и њихов садржај се мењају током развића биљака, тако се њихова концентрација значајно смањује са старењем ткива. У биљкама су присутни у облику соли са органским киселинама (јабучна, лимунска, винска и др.).

Неки алкалоиди делују као стимулатори и инхибитори раста, док други штите биљке од патогена као што су бактерије и гљивице. Алкалоиди су и репеленти хербивора због горког укуса, а представљају и резервоаре азота. Имају главну улогу у хемијској одбрани биљака од биљоједа на шта указује чињеница да многи алкалоиди имају висок афинитет за рецепторе неуротрансмитера који су присутни код животиња.

У наставку ће бити наведени примери хетероцикличних алкалоида за које је показано да испољавају алелопатску активност.

Хетероциклични алкалоиди (прави алкалоиди)

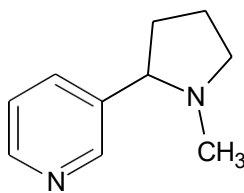
У састав хетероцикличних алкалоида, алкалоида који садрже један или више атома азота у хетероцикличном прстену, сврставају се различити хетероциклични системи:

- пиридински,
- пиперидински,
- пиролизидински,
- хинолизидински,
- изохинолизидински,
- индолни,
- и тропански алкалоиди

чему одговара и подела алкалоида која се заснива на подели на основу структуре.

Пиридински алкалоиди

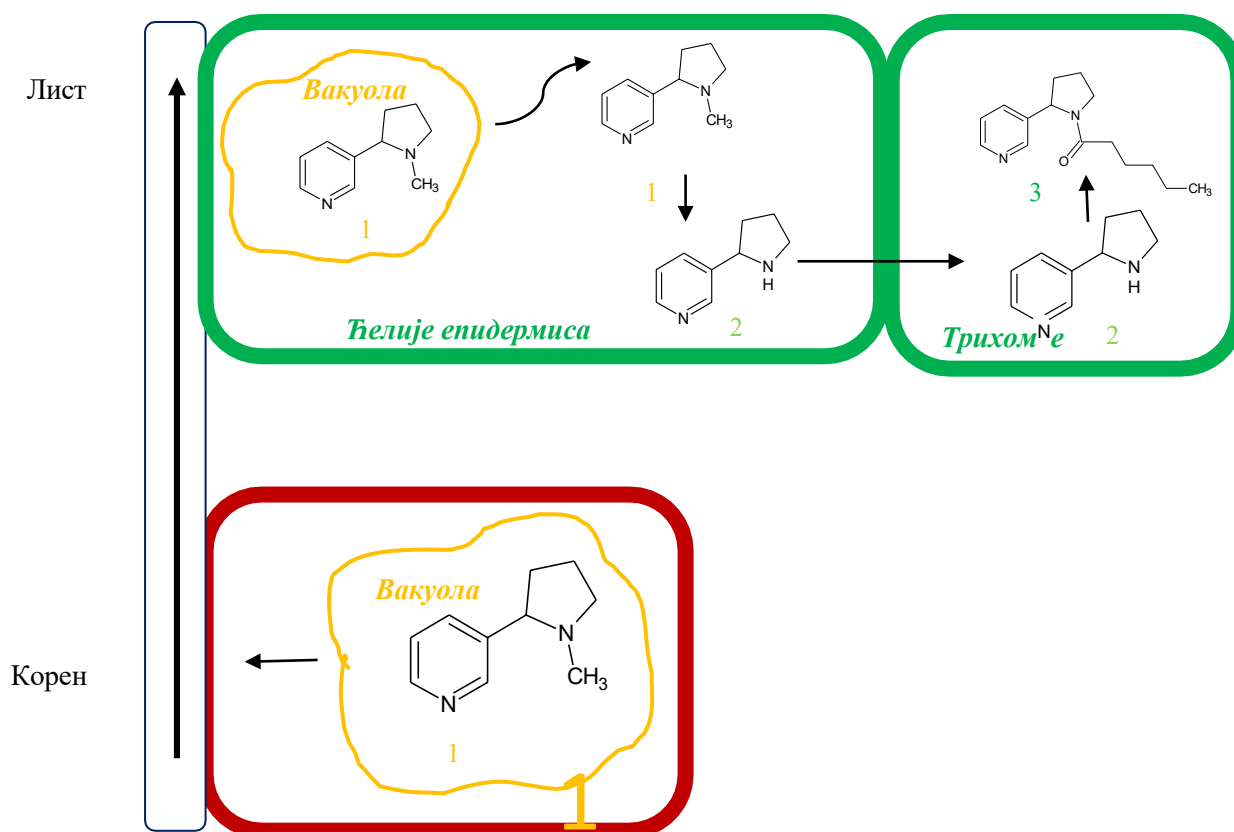
По биосинтези алкалоида познате су биљке из фамилије Solanaceae, којима припада и дуван (*Nicotiana tabacum* L.), иако је цео род *Nicotiana* познат по синтези ових метаболита. Биосинтеза алкалоида је сложен процес. Пиридински алкалоид **никотин** у својој структури има два прстенаста дела, **пиридински прстен** никотина који је изведен из **никотинске киселине** и **тетрахидропиролов прстен** који потиче од полиамина **путресцина** који се синтетише се из аминокиселине **L-орнитина** (Слика 35).



Слика 35. Структура никотина

Пиридински алкалоиди су токсична једињења која имају важну улогу у одбрани биљке. Синтетишу се у корену биљака, након чега се транспортују до листова, где се складиште и користе у одбрани против напада биљоједа. Пут од корена до листова подразумева транспорт велике удаљености и одвија се кроз ксилем (проводно ткиво биљака) уз учешће транспортера. Никотин, након транспорта од корена до листова, може да се подвргне реакцији деметилације, чиме настаје нови метаболит норникотин. Норникотин се даље ацилује до N-ацилнорникотина (NacNN) у диференцијалним ћелијама епидермалног ткива листова (трихомама), где делује у одбрани против биљоједа (Слика 36).

Синтеза алкалоида је стимулисана нападима биљоједа. У неоштећеним биљкама никотин представља 0,1-1% суве масе, док се код биљака, које су нападнуте од стране биљоједа, проценат повећава и до 4%.

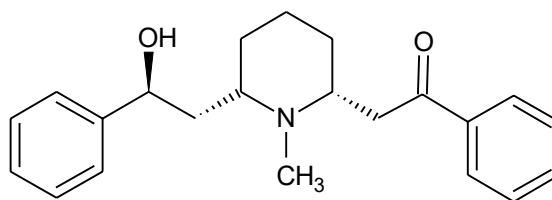


Слика 36. Транспорт никотина од корена до листова и трансформација никотна у листовима: (1) никотин, (2) норникотин, (3) N-ацилнорникотин

Накупљање већих концентрација алкалоида је предуслов њихове алелопатске активности и одбрамбеног деловања за биљку. **Никотин** примењен у већим концентрацијама испољава алелопатску активност тако што утиче на клијање семена других биљака. Инхибира раст биљака рода *Lepidium* L. и испољава токсичност према воденим биљкама рода *Lemna* L.

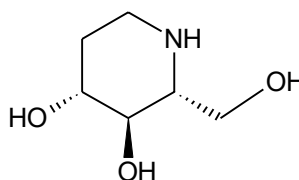
Пиперидински алкалоиди

Пиперидински алкалоиди синтетишу се из аминокиселине **L-лизина**, преко интермедијера **кадаверина**. Оксидативном деаминацијом формира се 5-аминопентал који спонтано циклизује у Δ^1 -пиперидеин из ког се синтетишу пиперин, пелетиерин и лобелин. **Лобелин** (Слика 37) инхибира активност DNK полимеразе, RNK реверсне транскриптазе, и синтезу протеина.



Слика 37. Структура лобелина

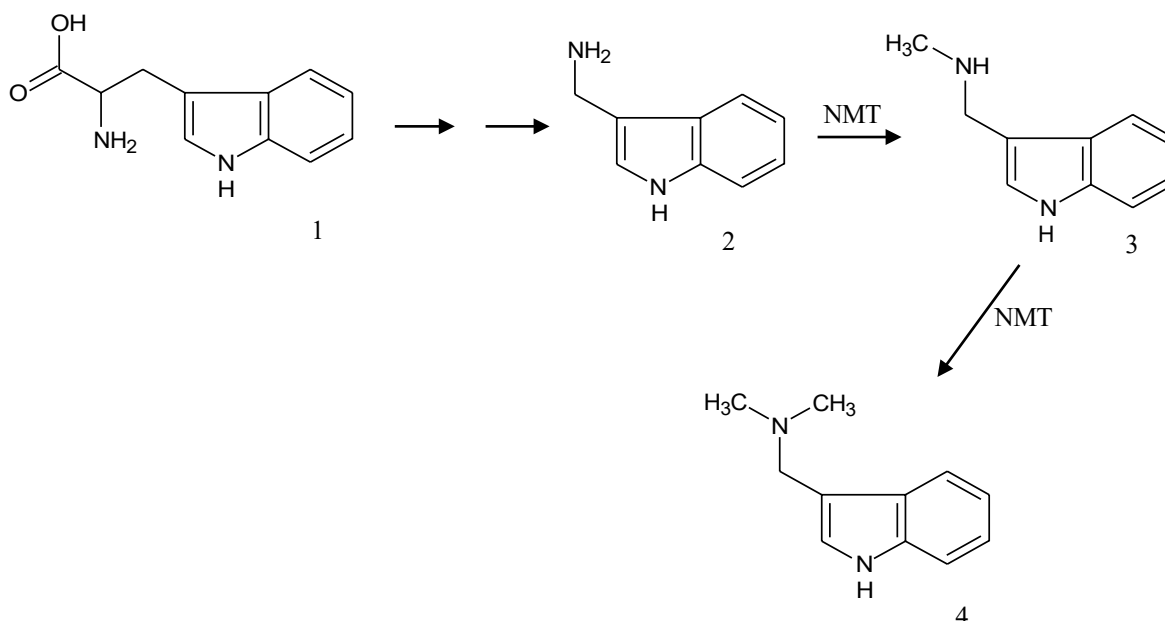
Фагомин (Слика 38) је један од изолованих пиперидинских алкалоида из хељде (*Fagopyrum esculentum* Moench) који испољава алелопатску активност.



Слика 38. Структура фагомина

Индолни алкалоиди

Индолни алкалоиди синтетишу се из аминокиселине **L-триптофана**. У биосинтетском путу индолног алкалоида **грамина** из триптофана укључена су два интермедијера, први је 3-аминометилиндол (механизам синтезе још увек није познат), након чега 3-аминометилиндол (АМІ) подлеже реакцији метилације (две узастопне метилације). Након прве реакције метилације настаје производ N-метил-3-аминометилиндол (МАМІ), затим у другој реакцији метилације настаје грамин (Слика 39).



Слика 39. Биосинтеза грамина: (1) L-триптофан, (2) 3-аминометилиндол, (3) N-метил-3-аминометилиндол, (4) грамин

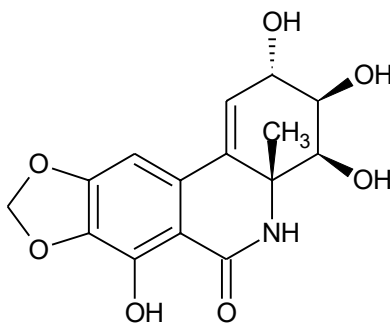
Грамин из јечма (*Hordeum vulgare* L.) испољава алелопатску активност, и из тог разлога су поља јечма углавном без коровских врста. Грамин инхибира клијавост пшенице (*Triticum durum* L.) и зоба (*Avena Sativa* L.), док умерено делује на клијавост семена салате (*Lactuca sativa* L.).

Индолни алкалоиди ајмалин, цинхонидин, кинидин и кинин, као и ергот-алкалоиди ергометрин, хармалин, хармин и норхарман инхибирају DNK полимеразу II, RNK реверсну транскриптазу, и синтезу протеина.

Алкалоиди који се синтетишу из L-фенилаланина

Неки од алкалоида који се синтетишу из аминокиселина L-фенилаланина и L-тирозина такође испољавају алелопатску активност. Биљке фамилије Amaryllidaceae, коју чине украсне биљне врсте амарилис и нарцис, познате су по својим метаболитима који су специфични управо за ове биљне врсте.

Narcissi spp. испољавају алелопатску активност која се приписује алкалоидима које синтетишу ове биљне врсте. Идентификовано једињење је нарцикласин (Слика 40) које је изоловано у слузи луковица нарциса као један од узрочника инхибиторног деловања на раст и развој пластида у котиледонима ротквице. Нарцикласин неповољно утиче и на друге украсне врсте из тог разлога је неопходно избегавати гајење и чување нарциса са осталим украсним биљкама.



Слика 40. Структура нарцикласина

Полазна једињења у биосинтези **нарцикласина** из нарциса (*Narcissus poeticus* L.) су аминокиселине L-фенилаланин и L-тирозин, преко интермедијера норбеладина и 4'-O-метил-норбеладина, који служе као централни интермедијери биосинтетских путева који воде да различитих структурних типова.

Пиролизидински алкалоиди

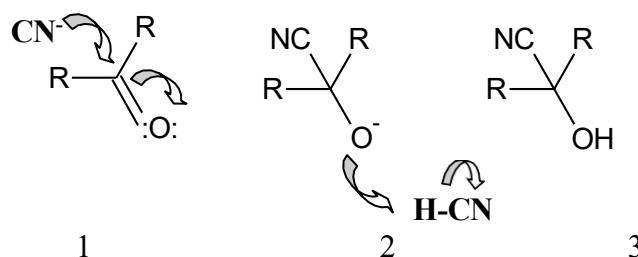
Пиролизидински алкалоиди су хепатотоксични за сисаре, али су укључени и у многе интеракције између биљака и инсеката.

Хинолизидински алкалоиди

Хинолизидински алкалоиди се такође синтетишу из базне протеиногене аминокиселине L-лизина. Углавном се налазе у семену, могу чинити чак и 8% укупне тежине семена, могу инхибирати клијање семена и раст других биљака.

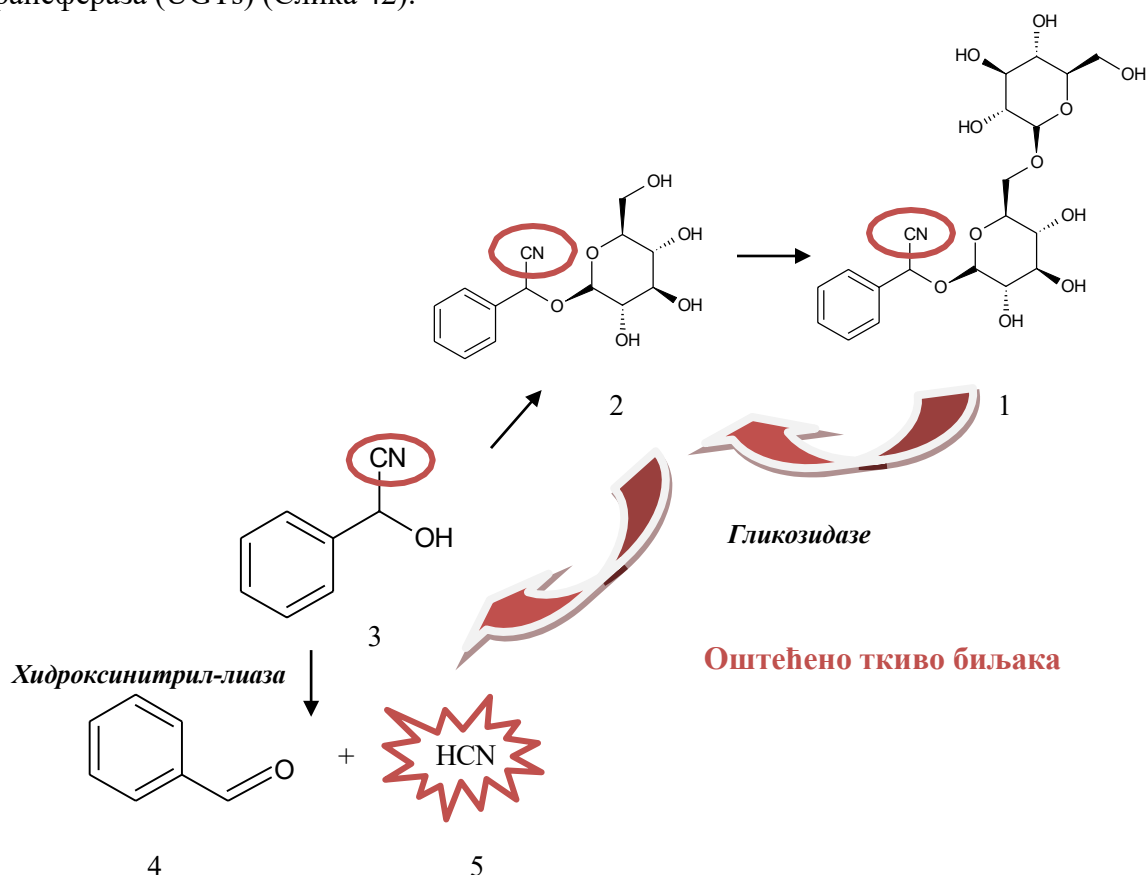
Цијанохидрини и цијаногени гликозиди

Цијанохидрини или оксинитрили јесу једињења која настају адицијом цијановодоника, HCN, на молекулу алдехида или кетона (Слика 41).



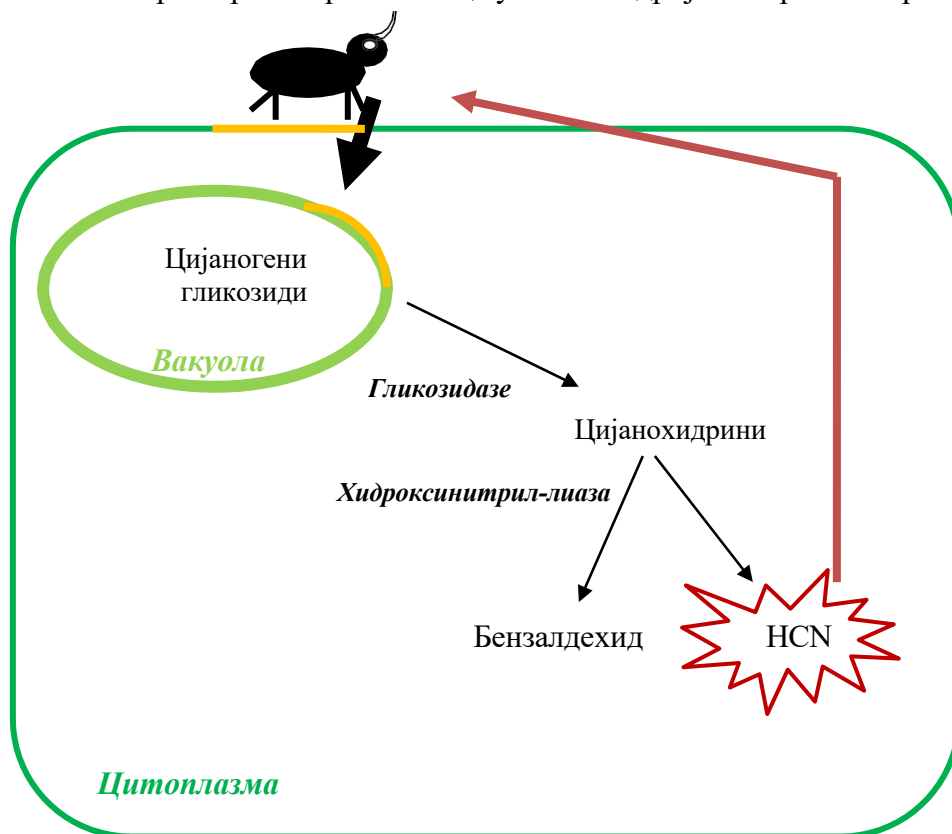
Слика 41. Синтеза цијанохидрина: (1) напад цијанида на кетон, (2) алкоксид анјон, (3) цијанохидрин

Цијанохидрини се у биљкама налазе везани за угљенохидратну компоненту у облику **цијаногених гликозида**, који су релативно стабилна једињења. Слободни цијанохидрини су мање стабилни и подлежу реакцији хидролизе која може да се одвија спонтано у воденом окружењу или уз учешће ензима хидроксинитрил-лиазе. Примарна улога им је у одбрани биљака од напада биљоједа и патогена, ослобађањем токсичног молекула цијановодоника. Прекурсори у биосинтези цијаногених гликозида су аминокиселине, из којих се синтетише цијанохидрин, који подлеже реакцији гликозилације. Реакцију катализује ензим UDP-гликозил-трансфераза (UGTs) (Слика 42).



Слика 42. Разградња цијанохидрина до токсичног цијановодоника: (1) амигдалин, (2) прунасин, (3) цијанохидрин манделонитрил, (4) бензалдехид, (5) цијановодоник

Цијаногени гликозиди и ензими који их разграђују су физички одвојени у биљним ћелијама. Цијаногени гликозиди се складиште у вакуолама, док се ензими гликозидаза и α -хидроксинитрил-лиаза налазе у цитоплазми. На овај начин су здраве биљке заштићене од штетног ефекта производа разградње цијаногених гликозида и у нормалним физиолошким условима се хидролиза не одвија, чиме се спречава аутоксичност. Уколико биљоједи нападну биљку, тј. уколико се њом хране, оштетиће биљни материјал, при чему долази до мешања садржаја у вакуоли и цитоплазми, што доводи до иницирања цијаногенезе и хидролизе, тј. разградње цијаногених гликозида и ослобађања токсичног цијановодоника (Слика 43). Ослобођени цијановодоник је снажни инхибитор цитохром С оксидазе, важне компоненте електрон-транспортног ланца у митохондријама аеробних организама.



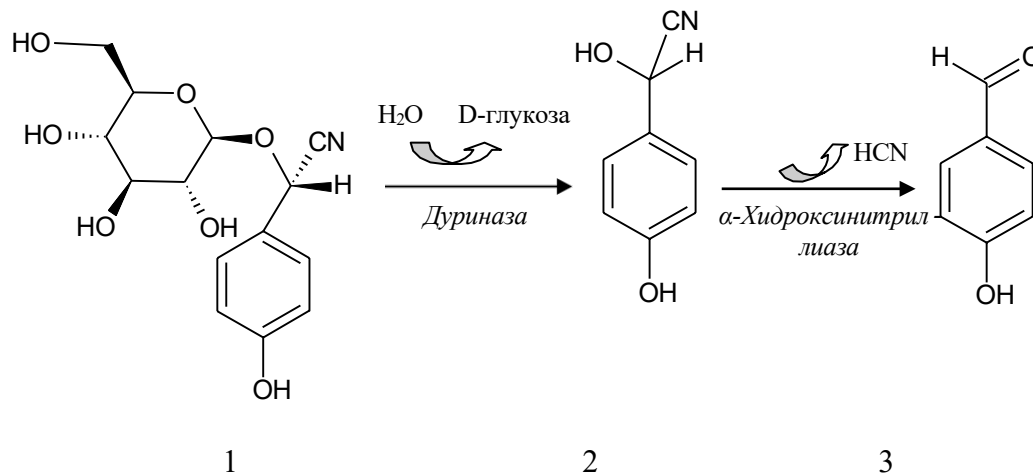
Слика 43. Одбрана биљке деградацијом цијаногених гликозида од напада биљоједа

Цијаногени гликозиди се налазе у многим биљним врстама, укључујући важне усеве, као што су сирак (*Sorghum bicolor* Moench), врсте фамилије Rosaceae као што је јабука (*Malus domestica* Borkh. nom. illeg.) и *Prunus* spp (коштуничаво воће и бадеми).

Сирак садржи цијаногени гликозид **дурин** који снажно инхибира конкурентске биљне врсте. Међутим, велика одговорност за негативне алелопатске интеракције сирка приписује се и бензохинону сорголеону.

Ензимска хидролиза дурина одвија се у два корака. Први корак подразумева хидролизу дурина до D-глюкозе и нестабилног интермедијера p-хидрокси-(S)-манделонитрила. Реакцију катализује ензим дуриназа из групе β -глюкозидаза (β -D-глюкозид глюкохидролаза), групе ензима које карактерише широка специфичност за

β -D-глюкозиде. У другом кораку се од *p*-хидрокси-(S)-манделонитрила одваја нитрилна група, чиме се ослобађа цијановодоник, и формира *p*-хидроксибензалдехид. Реакција је катализована ензимом α -хидроксинитрил-лиазом (Слика 44).



Слика 44. Разградња цијаногеног гликозида дурина: (1) дурин, (2) *p*-хидрокси-(S)-манделонитрил, (3) *p*-хидроксибензалдехид

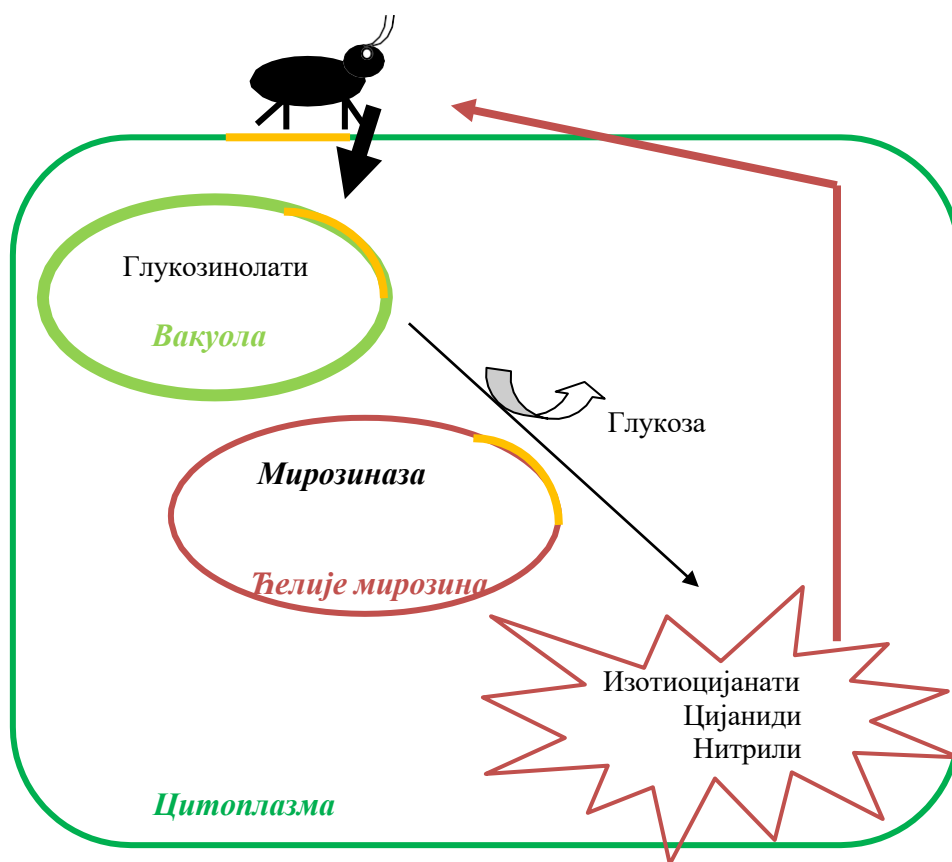
Глукозинолати

Глукозинолати су секундарни метаболити биљака који се првенствено налазе у биљкама из породице купусњака (*Brassicaceae*) у коју се убрајају купус, ротквица, и хрен. По структури то су β -тиоглукозид-N-хидроксисулфати. Представљају метаболите добијене од аминокиселина. У зависности од које аминокиселине су добијени, структуре им се разликују по бочном остатку, и по том критеријуму су подељени у три групе:

- алифатични глукозинолати (метаболити метионина, аланина, леуцина, изолеуцина, и валина),
- ароматични глукозинолати (метаболити фенилаланина и тирозина)
- и индолни глукозинолати (метаболити триптофана).

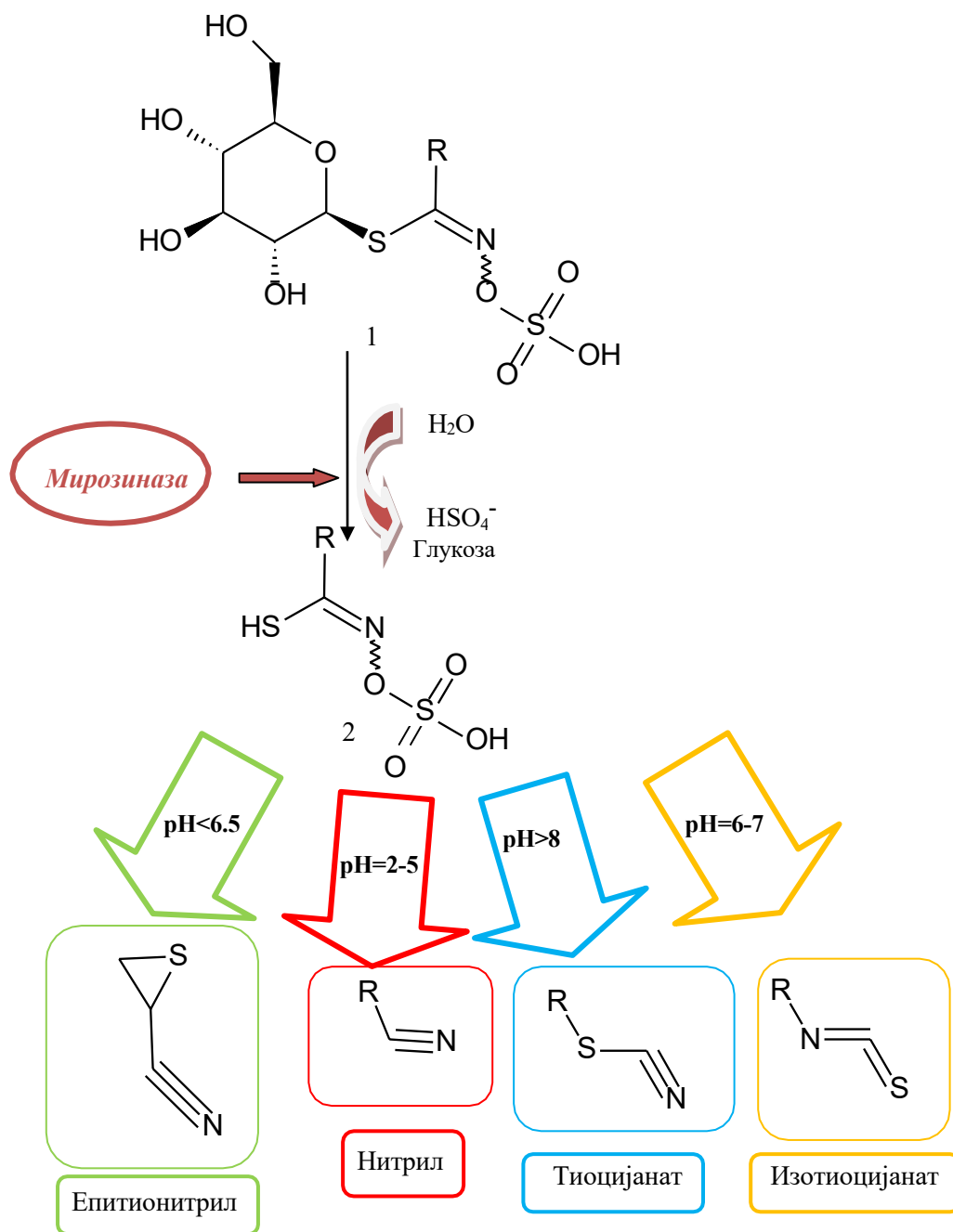
Алифатични глукозинолати, који представљају метаболите аминокиселине метионин, доминирају у свим органима биљака и готово у свим њиховим развојним фазама. Током развоја биљке, рани листови садрже мање глукозинолата у поређењу са садржајем у листовима у каснијим фазама развоја. Репродуктивни органи, првенствено семе, садрже највише глукозинолата, при чему су ароматични глукозинолати присутни искључиво у семену. Привлаче велику пажњу истраживача због потенцијалне улоге у отпорности биљака на бактерије и гљивице, и њихову одбрану од инсеката. Повезани су са метаболичким путевима важним за раст и развој биљака и њиховој интеракцији са животном средином.

Мирозиназа (β -тиоглукозид-глукохидролаза) је ензим који катализује хидролизу глукозинолата. У биљкама је ензим физички одвојен од глукозинолата. Ензим је смештен у мирозинским телима специјализованих ћелија мирозина, а глукозинолати се налазе у вакуолама ћелија, што онемогућава њихову хидролизу. Међутим, уколико дође до оштећења биљних ткива, ензим мирозиназа долази у контакт са глукозинолатима и долази до њихове разградње. Први корак у разградњи представља уклањање глукозе, реакција коју катализује ензим мирозиназа. Други корак представља даљу разградњу глукозинолата до њихових финалних производа (Слика 45). Глукозинолати нису биолошки активни, биолошку активност испољавају производи њихове деградације који настају током ензимске хидролизе ендогеним биљним ензимом мирозиназом.



Слика 45. Одбрана биљке деградацијом глукозинолата од напада биљоједа

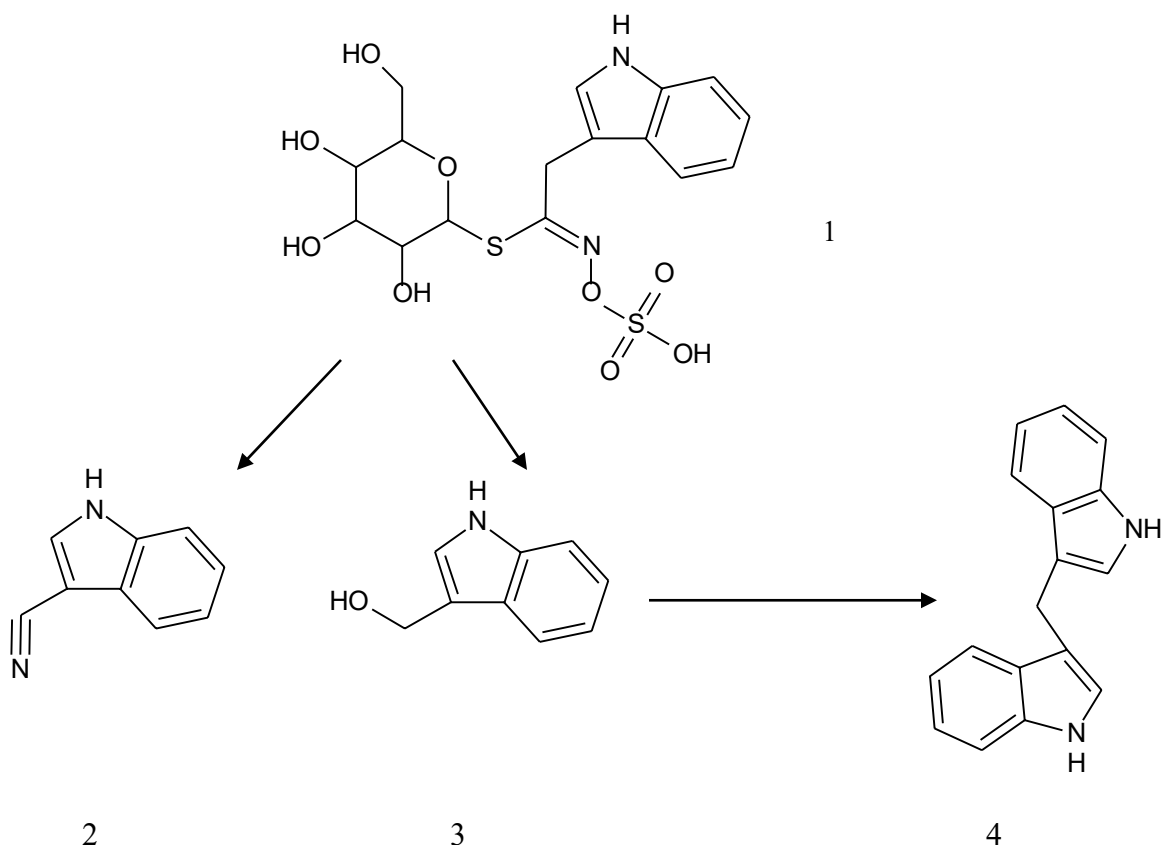
Деградацијом глукозинолата настаје низ различитих биолошки активних производа као што су изотиоцијанати, цијаниди, оксазолидинтиони и нитрили (Слика 46). Којим путем ће тећи разградња зависи од врсте присутних глукозинолата, дела биљке у ком се налазе, и услова у којим се одвија реакција, као што је рН средине. Тако на рН вредностима већим од 8 настају тиоцијанати, изотиоцијанати настају при рН 6-7, на рН вредностима нижим од 6,5 настају епитионитрили, док у киселој средини (рН=2-5), у присуству јона Fe^{2+} , настају нитрили. Производи хидролизе могу бити подвргнути даљим модификацијама.



Слика 46. Хидролиза глюкозинолата и производи који настају њиховом деградацијом: (1) општи облик глюкозинолата, (2) нестабилни тиохидроксимат-О-сулфонат

Већина производа који настају хидролизом глюкозинолата су стабилни, међутим, има изузетака. β -хидроксиизотиоцијанат је нестабилан и спонтано циклизује у оксазолидин-2-тион.

Индол глюкозинолати (нпр. глюкобрасин) разлагањем дају нестабилне изотиоцијанате који подлежу даљој хидролизи до 3-индолкарбинола, 3-индолацетонитрила и 3,3'-дииндолилметана, који даље подлежу реакцијама кондензације у димере, тримере и тетрамере (Слика 47).



Слика 47. Производи разградње глюкобрасицина: (1) глюкобрасицин, (2) индол-3-ацетонитрил, (3) индол-3-карбинол, (4) 3,3'-дииндолилметан

Производи разградње глюкозинолата, изотиоцијанати, тиоцијанати и нитрили инхибиторно делују на клијање семена и раст биљака. Биљке репице производе алил-глюкозинолате који инхибирају раст конкурентских биљака луцерке (*Medicago sativa* L.). Изотиоцијанати из уљане репице (*Brassica napus* L.) инхибирају клијање семена бројних коровских врста.

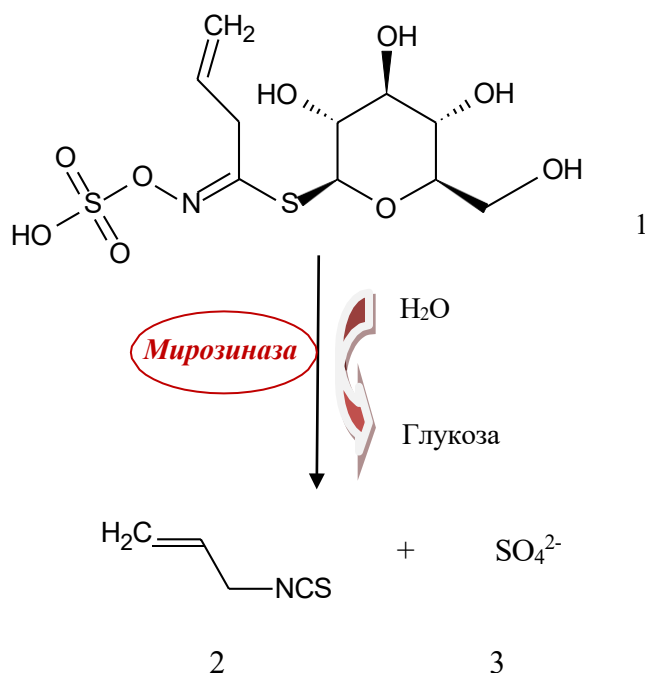
Етил-ацетатни екстракт *Rorippa indica* садржи изотиоцијанате хирсутин, арабин, камелинин и низ глюкозинолата који инхибирају формирање хипокотила и раст корена код зелене салате (*Lactuca sativa* L.).

Органски цијаниди и изотиоцијанати су активна једињења у зеленим ђубривима, међутим, проучава се и њихова директна токсичност за нематодe и употреба као биопестицида.

Начини токсичног деловања су и даље нејасни, иако се за изотиоцијанате зна да реагују са протеинима. Поред тога, и нитрили и изотиоцијанати могу да утичу на ћелијско дисање преко цијановодоника (HCN).

Изоловани и пречишћени глюкозинолати из семена купусњака не испољавају нематодцидну активност. Међутим, када се глюкозинолати изложе ензиму мирозинази, деградациони производи показују различите нивое нематодцидне активности у зависности од примењене концентрације и дужине излагања.

Тако алил-изотиоцијанат, производ разградње глюкозинолата синигрина, испољава три пута већу токсичност од самог синигрина (Слика 48).



Слика 48. Хидролиза синигрина: (1) синигрин, (2) алил изотиоцијанат, (3) сулфатни анјон

Позната је токсичност производа разградње глюкозинолата према инсектима, у чему се посебно истичу изотиоцијанати. Инсекти узрокују више од 20% губитка приноса пољопривредних култура широм света. Оштећење усева је углавном узроковано инсектима који жваћу лишће или воће. Инсекти, хранећи се листовима, могу отворити улазне тачке за инфекцију бактеријама, гљивицама и вирусима.

Глукозинолати имају важну улогу у одбрани биљака. Производи разградње глюкозинолата одбијају инсекте биљоједе. Међутим, постоје инсекти који су развили висок степен прилагођености на производе разградње глюкозинолата. Интеракције између биљака и патогена, као и активирање одбрамбених механизма биљака на нападе патогена, веома су сложени. Више фактора утиче на исходе.

Глукозинолати тј. производи њихове деградације могу да заштите нападнуту биљку на више начина:

1. Испарљиви изотиоцијанати одбијају инсекте и пружају заштиту биљци.
2. Повећање концентрације глюкозинолата у листовима утиче на раст и развој ларви инсеката.
3. Храњењем инсеката нападнутом биљком повећава се синтеза 4-метоксииндол-3-илметилглукозинолата.

Међутим, инсекти могу да прилагођавају своју позицију на листу и храњење даље од глюкозинолата и ензима мирозиназе чиме се спречава покретање хидролизе глюкозинолата и активирања негативног деловања продуката разградње глюкозинолата према инсектима.

Неки инсекти могу да се адаптирају на присуство глюкозинолата на више начина:

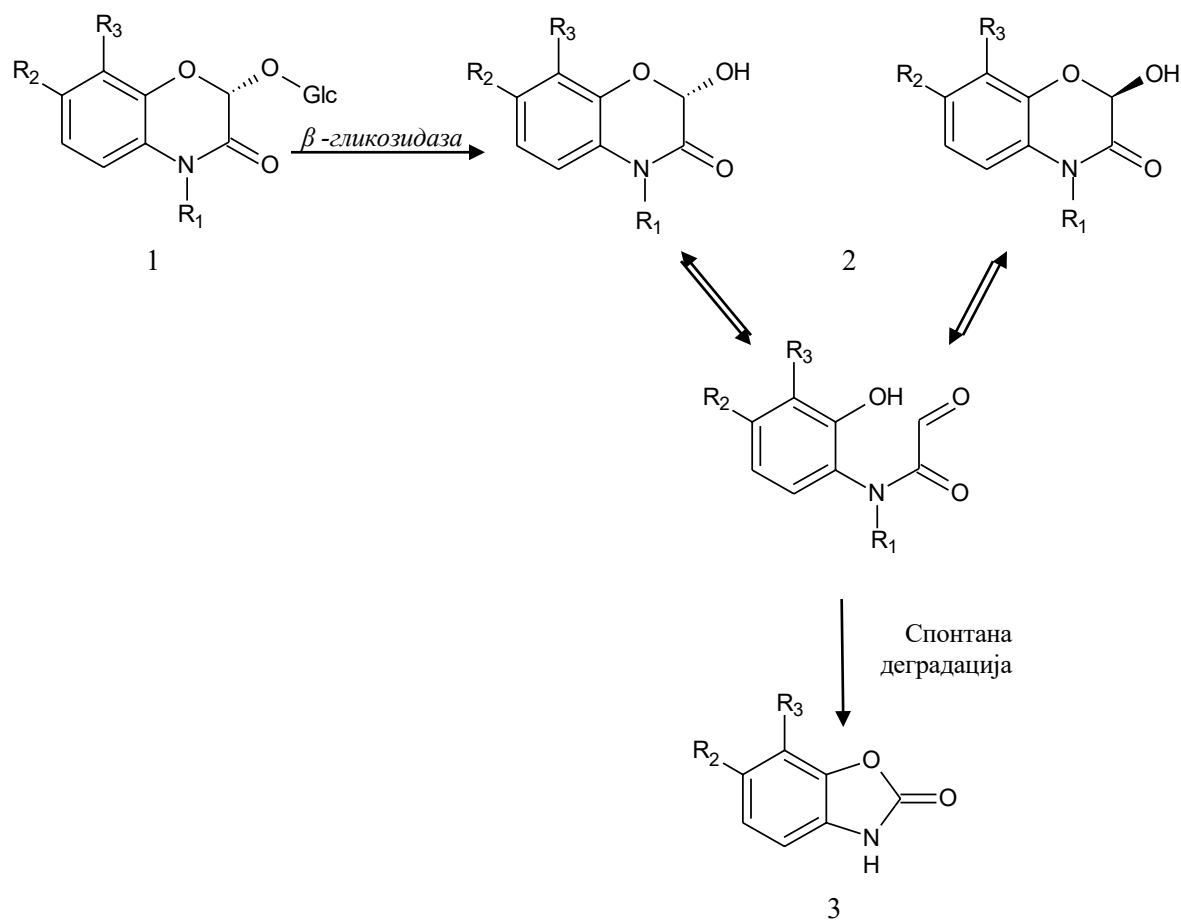
1. Конверзијом нестабилних агликоне, производа хидролизе глюкозинолата, у организму инсеката у мање токсичне нитриле.
2. Претварањем глюкозинолата у десулфоглукозинолате које мирозиназа не може да хидролизује.
3. Излучивање прогутаног глюкозинолата пре његове хидролизе на токсичне производе.

Бензоксазиноиди

Бензоксазиноиди су група метаболита важних за одбрану биљака, широко распрострањених у травама (Poaceae). Међутим, присутни су и код економски важних усева као што су кукуруз, пшеница и раж. Представљају метаболите који се синтетишу из индола и сматрају се општим одбрамбеним метаболитима у биљкама, јер су повезани са широким спектром деловања као антихранљиви, инсектицидни, антимикробни и алелопатски агенси.

Због структурне разноликости, термин „бензоксазиноиди“ се користити за **бензоксазиноне** (гликозиде и одговарајуће агликоне који садрже 2-хидрокси-2Н-1,4-бензоксазин-3(4Н)-он скелет) и производе њихове разградње, **бензоксазолиноне**. Најзаступљенији бензоксазиноиди у природи, поједностављени путеви њихове активације и деградације и најчешће коришћени акроними представљени су у уџбенику (Слика 49).

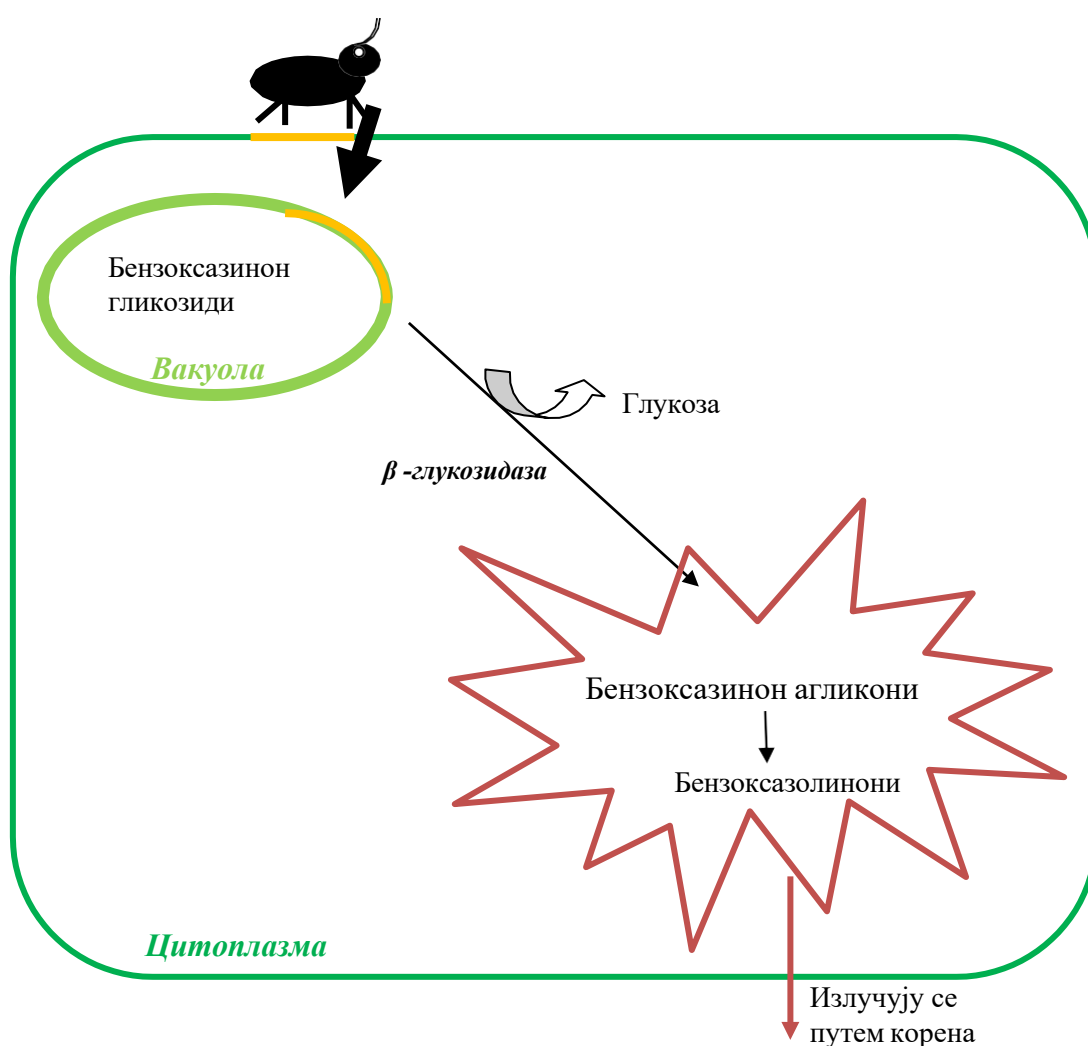
Ратарске културе, као што су пшеница (*Triticum aestivum* L.) и раж (*Secale cereal* M.Bieb.) производе бензоксазиноиде: 2-бензоксазолинон (ВОА) и 6-метокси-бензоксазолинон (МВОА) из прекурсора 2,4-дихидрокси-1,4-бензоксазин-3(4Н)-он (DIBOA) и 2,4-дихидрокси-7-метокси-1,4-бензоксазин-3(4Н)-он (DIMBOA). Даљи производи разградње су идентификовани као 2-амино-3Н-феноксазин-3-он (АРО) и 2-амино-7-метокси-3Н-феноксазин-3-он (АМРО) из ВОА и МВОА. Синтеза АРО из ВОА врши се преко интермедијера 2-аминофенола.



Бензоксазинони	R ₁	R ₂	R ₃	Бензоксазолинони	R ₂	R ₃
HBOA	H	H	H	BOA	H	H
DHBOA	H	OH	H	MBOA	OMe	H
HMBOA	H	OMe	H	M ₂ BOA	OMe	OMe
HM ₂ BOA	H	OMe	OMe			
DIBOA	OH	H	H			
TRIBOA	OH	OH	H			
DIMBOA	OH	OMe	H			
DIM ₂ BOA	OH	OMe	OMe			
HDMBOA	OMe	OMe	H			
HDM ₂ BOA	OMe	OMe	OMe			

Слика 49. Представници бензоксазиноида: (1) бензоксазинони гликозиди, (2) бензоксазинони агликони, (3) бензоксазолинони

Бензоксазинони се складиште као гликозиди у вакуолама неоштећених биљних ћелија. Ензими гликозидазе које их разграђују, присутне су у пластидима, цитоплазми и ћелијским зидовима, тј. просторно су одвојени од својих гликозидних супстрата. Након оштећења ткива и његове пратеће ћелијске организације, узроковане, на пример, нападом биљоједа или патогена, стабилни гликозиди долазе у контакт са β -гликозидазама, ензимима који катализују њихову хидролизу, чиме се активира одбрамбени одговор биљке синтезом токсичних интермедијера (Слика 50). Настали нестабилни бензоксазинон-агликони и њихови продукти разградње бензоксазолинони сматрају се једињењима која су носиоци биолошке активности бензоксазиноида. Ослобођени бензоксазинон-агликони могу бити излучени преко корена и слободно дифундовати у земљишту где испољавају своје ефекте на микроорганизме присутне у земљишту. Агликони DIBOA и DIMBOA су доминантни бензоксазинони који се излучују из корена биљака *Secale cereale*, *Triticum aestivum*, *Triticum durum* и *Triticum spelta*.



Слика 50. Одбрана биљке деградацијом бензоксазиноида

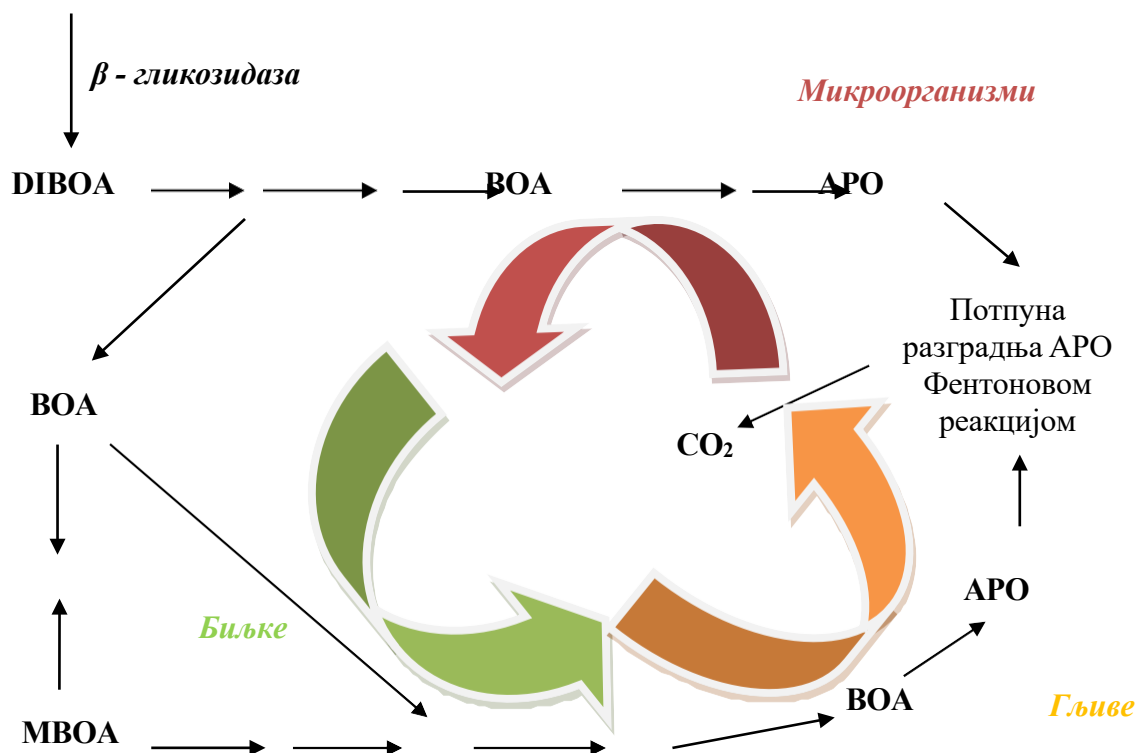
Овако подељени систем који се састоји од стабилног једињења и активирајућег ензима подсећа на друге активираних двокомпонентне одбрамбене системе у биљкама, као што су глюкозинолати и цијаногени гликозиди.

Бензоксазиноиди функционишу у биљци као фактори отпорности на биљоједу, патогене и друге биљке. Испољавају инхибиторне и токсичне ефекте на широк спектар циљних ензима и организама, посебно на инсекте биљоједу. Испољавају активност на важне врсте штеточина усева житарица и инсекте из различитих еколошких савеза: гусенице (спадају у биљоједу који жваћу), лисне уши (биљоједи који сишу) и коренске црве (биљоједи корена).

Бензоксазолинон (BOA/MBOA), је производ деградације бензоксазиноида (DIBOA/DIMBOA) који у земљиште ослобађају житарице ексудацијом преко корена. Микроорганизми у земљишту могу да мењају или разграђују ослобођене биолошки активне молекуле, при чему настају нови облици.

Поред наведених секундарних метаболита у одбрани биљака од напада патогена укључени су и метаболити примарног метаболизма аминокиселине и пептиди, као и масне киселине дугог низа и полиацетилени који ће бити приказани у наставку.

DIBOA -гликозид



Слика 51. Трансформација бензоксазолинона (BOA/MBOA) у земљишту

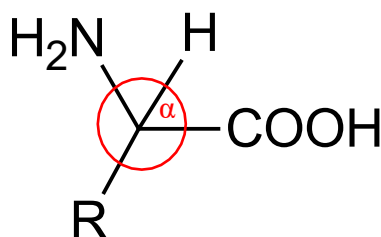
Поред наведених секундарних метаболита у одбрани биљака од напада патогена укључени су и метаболити примарног метаболизма аминокиселине и пептиди, као и масне киселине дугог низа и полиацетилени који ће бити приказани у наставку.

Аминокиселине и пептиди

Аминокиселине су органске киселине код којих је на α -C атому, првом угљениковом атому до карбоксилне функционалне групе (-COOH), дошло до супституције једног водониковог атома amino-групом (-NH₂) и другог водониковог атома алифатичним, ароматичним или хетероцикличним остатком (R) (Слика 52).

Могу да се поделе у две групе:

- протеиногене
- и непротеиногене аминокиселине.

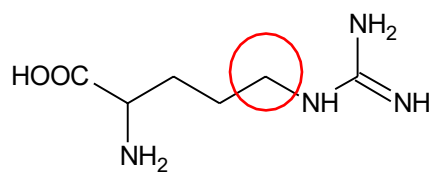


Слика 52. Општи облик аминокиселина

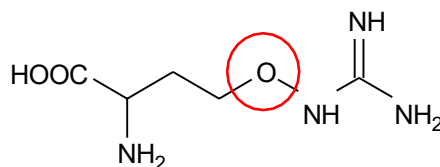
Протеиногене аминокиселине представљају структурне јединице протеина и од њиховог састава, редоследа и особина зависе и особине протеина који изграђују.

Непротеиногене аминокиселине имају широк спектар биолошких активности. Многе испољавају директну токсичност или су токсичне јер могу да се уграде у протеине уместо протеиногених аминокиселина у различитим синтетичким процесима у биљкама, животињама и микроорганизмима. Пример непротеиногених аминокиселина са токсичним деловањем су канаванин, мимозин и β -цијаноаланин.

Канаванин се складишти у семену биљака које га синтетишу (легуминозе), и има улогу да заштити семе од напада хербивора. По структури је сличан L-аргинину, аминокиселини која изграђује протеине. Разлику у структури чини атом кисеоника који је присутан у молекулу канаванина, уместо метиленске групе, која се налази у молекулу L-аргинина (Слика 53).



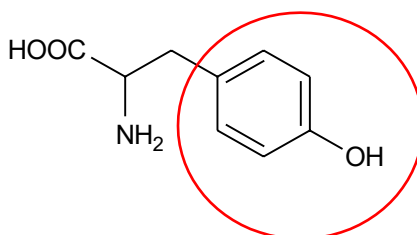
1



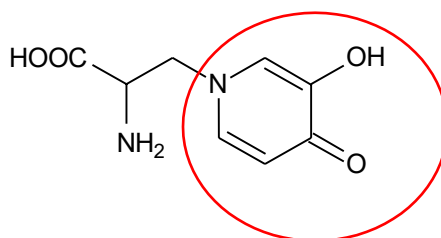
2

Слика 53. Структура (1) аргинина и (2) канаванина

Непротеиногена аминокиселина **мимозин**, заступљена у биљним врстама које припадају роду *Mimosa*, аналог је протеиногеној аминокиселини L-тирозину. Мимозин инхибира синтезу протеина и нуклеинских киселина код сисара, тако што инхибира репликацију DNK (Слика 54).



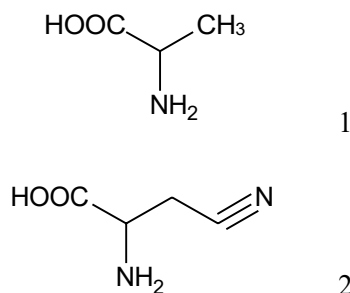
1



2

Слика 54. Структура (1) тирозина и (2) мимозина

Непротеиногена аминокиселина **β-цијаноаланин**, заступљена у биљним врстама које припадају роду *Vicia*, токсичан је за сисаре јер изазива конвулзије и смрт (Слика 55). По структури је сличан протеиногеној аминокиселини L-аланину.



Слика 55. Структура (1) аланина и (2) β-цијаноаланина

Примери пептида (полипептида) са токсичним деловањем су α-аманитин и вискотоксин.

α-Аманитин је веома токсичан бициклични октапептид (изграђен из осам аминокиселина). Производи га гљивица *Amanita phalloides*. Токсичност α-аманитина приписује се високом афинитету према RNK полимеразу II, ензиму одговорном за синтезу информационих рибонуклеинских киселина (iRNK). Као инхибитор ензима RNK полимеразе II и синтезе iRNK, сврстава се у супстанце са токсичним ефектом према еукариотским ћелијама. За токсични ефекат одговорне су првенствено две од присутних осам аминокиселина: *trans*-4-хидрокси-пролин и (2*S*,3*R*,4*R*)-4,5-дихидрокси-изолеуцин.

Вискотоксин је токсични полипептид, изграђен из 46 аминокиселина, међу којима доминира аминокиселина цистеин. Синтетише га бела имела (*Viscum album* L.).

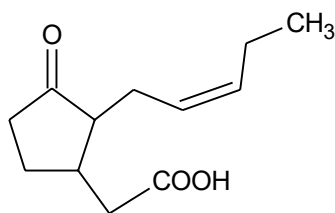
Непротеиногене аминокиселине могу да буду укључене у транспорт гвожђа у биљкама. Непротеиногене аминокиселине активно усвајају гвожђе из окружења, што траве чини доминантним врстама одређеног станишта.

Масне киселине дугог низа и полиацетилени

Масне киселине и њихови деривати су најзначајнија група липида са алелопатским деловањем. У примарном метаболизму обезбеђују велики део резервне енергије код биљака и животиња. Као важни структурни елементи фосфолипида и гликолипида, главне су компоненте ћелијских мембрана. Структурни липиди, синтетисани у примарним метаболичким путевима, пружају заштиту биљкама тако што чине баријеру за улазак патогена.

Међутим, слободне масне киселине, за разлику од наведених комбинованих облика, су токсичне за биљне ћелије и за гљивице. Даље, биљке могу да произведу модификоване масне киселине које имају сложену хемијску структуру и важну улогу у одбрани биљака од патогена (функционишу као сигнални или антимикробни агенси), као одговор на биотички стрес.

Молекули који се синтетишу из масних киселина показују биолошку активност. Пример за то је **линолеинска киселина**, незасићена масна киселина изграђена из 18 угљеникових атома и три двоструке ковалентне везе (C18:3), а која се користи у секундарном метаболизму за синтезу **јасмонске киселине** (Слика 56).

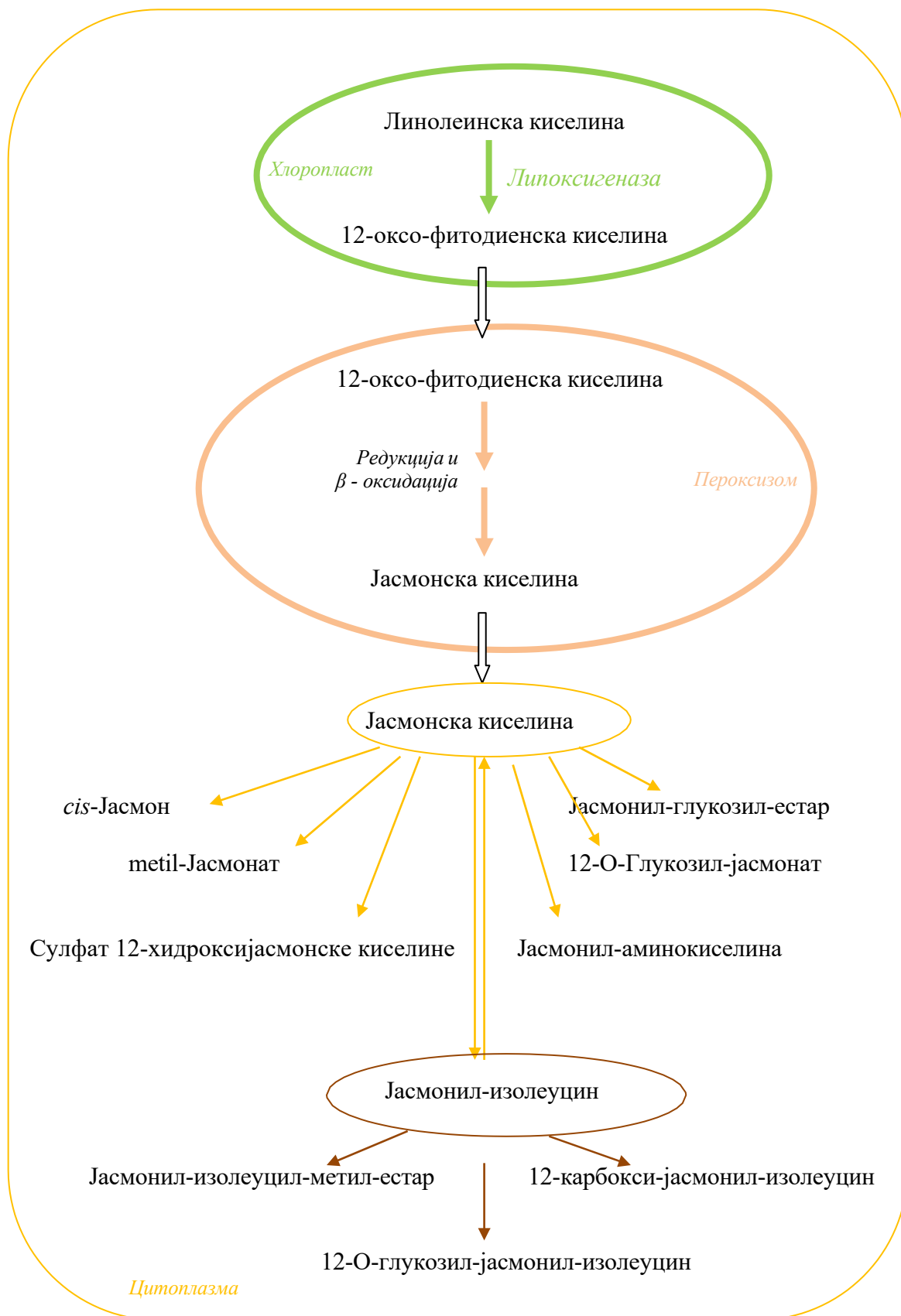


Слика 56. Структура јасмонске киселине

Јасмонска киселина се сврстава у регулаторе раста биљака, има улогу секундарног гласника унутар ћелије и у сигнализацији између биљака, а и у интеракцији између биљака и инсеката. На пример, јасмонска киселина може индуковати отварање стома, инхибирати биосинтезу ензима Рибиско, најважнијег ензима у процесу исхране биљака, утицати на усвајање азота и фосфора и на транспорт органске материје као што је глукоза. Као сигнални молекул, јасмонска киселина може ефикасно посредовати у одговорима на стресове околине индукујући серију експресије гена. Сигнални путеви посредовани са јасмонском киселином и салицилном киселином углавном су повезани са резистенцијом биљака, подстичући реакције биљака на спољашња оштећења (механичка оштећења, оштећења која узрокују биљоједи и инсекати) и инфекцију патогеном, чиме се индукује експресија гена који повећавају отпорност.

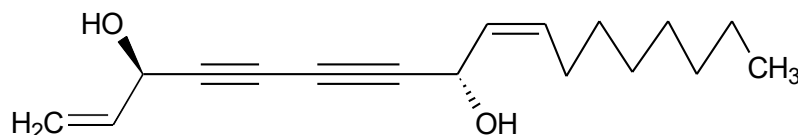
Биосинтеза јасмонске киселине одвија се кроз узастопну активност ензима присутних у пластидима, пероксизомима и цитоплазми. Абиотички и биотички стимуланси активирају фосфолипазе у мембрани пластида промовишући синтезу линолеинске киселине. Линолеинска киселина се конвертује у 12-оксо-фитодиенску киселину (12-охо-PDA) активношћу липоксигеназе, ален-оксид-синтетазе и ален-оксид-циклазе. Из 12-охо-PDA синтетише се јасмонска киселина активношћу редуктазе 12-оксо-фитодиенске киселине и одвијање три циклуса β -оксидације.

У цитоплазми синтетисана јасмонска киселина може да се конвертује у више од 30 различитих активних или неактивних деривата у зависности од хемијских модификација којима се подвргава. Неки од деривата који настају модификацијом јасмонске киселине су јасмонил-изолеуцин (JA-Ile), *cis*-јасмон, јасмонил-глукозил-естар, метил-јасмонат (MeJA), јасмонил-аминокиселина, сулфат 12-хидроксијасмонске киселине (12-H₂SO₄-JA), 12-О-глукозил-јасмонат. У стресним условима најактивнији дериват јасмонске киселине је јасмонил-изолеуцин (JA-Ile), чија концентрација је веома ниска у нормалним условима. Након стимулације стресом јасмонска киселина се подвргава епимеризацији до JA-Ile, која се акумулира у цитоплазми листова. Формирана JA-Ile може да се транспортује и у друге листове и да доведе до одбрамбеног одговора. Јасмонил изолеуцин може даље да се конвертује до јасмонил-изолеуцил-метил-естра, 12-карбокси-јасмонил-изолеуцина, и 12-О-глукозил-јасмонил-изолеуцина, а који су познати као јасмонати (Слика 57).



Слика 57. Биосинтеза јасмонске киселине и јасмоната

Већина ацетиленских једињења се синтетише из масних киселина. **Ацетилени** су високо модификовани липиди широко распрострањени у биљном свету. **Фалкариндиол** (Слика 58) је представник ацетиленских липида присутан у шаргареци, парадајзу и целеру, и инхибира раст гљивица. Синтетише се из **линолне киселине**, масне киселине изграђене из 18 угљеникових атома и две двоструке ковалентне везе (C18:2). Неки ацетилени су активни у интеракцијама између биљака и алги. Алгицидну активност испољавају **фалкариндиол** и **фалкариндол** из *Berula erecta*.



Слика 58. Структура фалкариндиола

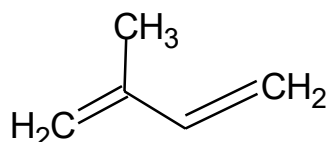
Воскови су важни за заштиту биљака од прекомерног одавања воде и од напада патогених гљивица и бактерија. По хемијској структури то су естри монохидроксилних алкохола дугих угљоводоничних низова, тзв. масни алкохоли и виших масних киселина. Важни су у комуникацији између биљака и инсеката јер многи инсекти препознају своје домаћине по саставу воскова на површини листова. Хемијска структура и састав воскова варира од биљке до биљке, а мења се током растења, развића и сазревања. Угљоводоници (алкани) чине висок проценат у биљним восковима. Алкани са непарним бројем угљеникових атома су доминантни због пута њихове синтезе. Моноестри алкохола дугих ланаца и масне киселине, алкохоли веома дугих ланаца (C22-C34) и засићене масне киселине, исто веома дугих ланаца, уобичајене су компоненте воскова. Удео наведених једињења може да варира од неколико процената до скоро половине укупног састава воска. Кетони и β-дикетони такође могу бити главни конституенти неких воскова.

Алелохемикалије које су укључене и у интеракције између биљака и у одбрану биљака од напада патогена

У алелохемикалије које су укључене и у интеракције између биљака и у одбрану биљака од напада патогена свратсвају се **терпеноиди**.

Терпеноиди

Терпеноиди, познати и као изопреноиди, представљају велику групу секундарних биомолекула биљака, изграђених из више изопренских јединица (изопренска јединица, изопрен или 2-метилбута-1,3-диен представља угљоводоник од 5 С-атома, структуре C_5H_8 (Слика 59)). Изопренске јединице су међусобно повезане по систему „глава-реп”.



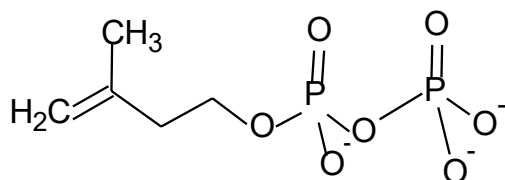
Слика 59. Структура изопрена

Број присутних изопренских јединица одређује назив терпеноида. Основне класе изопреноида присутних у биљкама дате су у Табели 3.

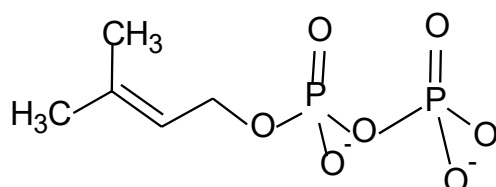
Табела 3. Основне класе терпеноида

Назив	Број изопренских јединица	Број С-атома	Општа формула
Хемитерпеноиди	1	5	C_5H_8
Монотерпеноиди	2	10	$C_{10}H_{16}$
Сесквитерпеноиди	3	15	$C_{15}H_{24}$
Дитерпеноиди	4	20	$C_{20}H_{32}$
Сестерпеноиди	5	25	$C_{25}H_{40}$
Тритерпеноиди	6	30	$C_{30}H_{48}$
Тетратерпеноиди	8	40	$C_{40}H_{64}$
Политерпеноиди	>8	>40	$(C_5H_8)_n$

Најзначајније откриће у расветљавању путева биосинтезе терпеноида познато је као „биогенетско изопренско правило”, које је поставио Лавослав (Леополд) Ружичка, награђено Нобеловом наградом за хемију, које сугерише да се изопреноиди синтетишу из простих ацикличних супстанци изопренске структуре, изопентенил-пирофосфата (IPP) и диметилалил-пирофосфата (DMAPP), које су формиране у мевалонатном (MVA) путу из молекула ацетил-CoA (Слика 60).



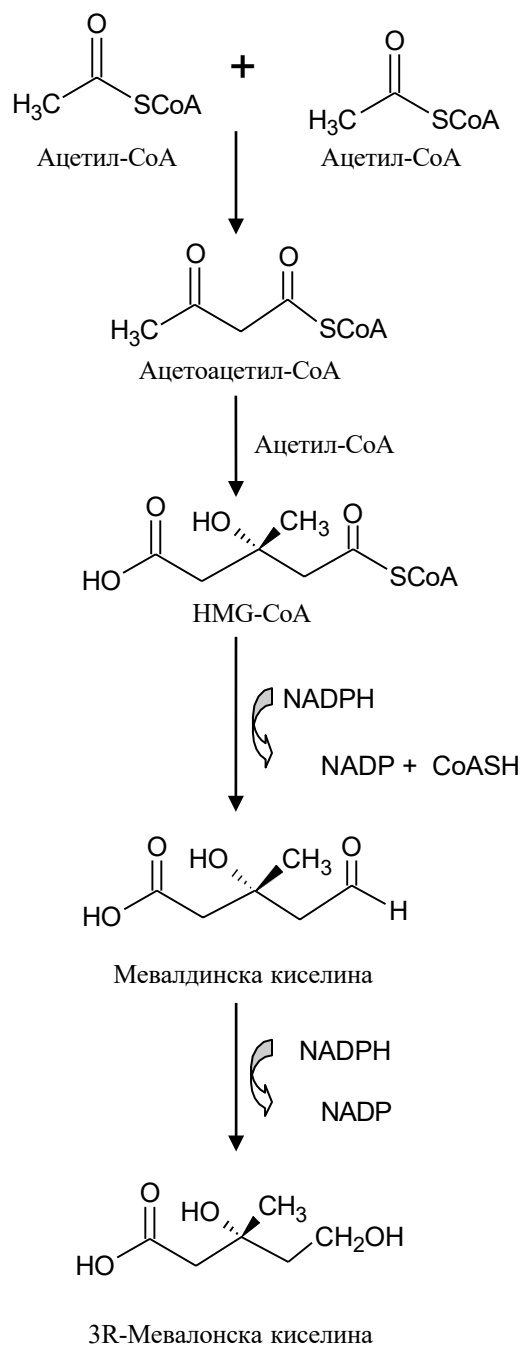
1



2

Слика 60. Структуре (1) изопентенил-пирофосфата и (2) диметилалил-пирофосфата

Биосинтеза мевалонске киселине започиње кондензацијом два молекула ацетил-CoA у ацетоацетил-CoA, за који се везује још један молекул ацетил-CoA, уз настајање хидроксиметил-глутарил-CoA (HMG-CoA). Из њега постепеном редукцијом једне од карбонилних група настаје мевалонска киселина. Реакција је катализована ензимом хидроксиметилглутарил-CoA-редуктазом (HMGR; EC 1.1.1.34) (Слика 61).



Слика 61. Биосинтеза мевалонске киселине

Настала мевалонска киселина се даље постепено фосфорилише, формирани пирофосфат мевалонске киселине декарбоксилацијом и отцепљењем фосфатног остатка прелази у изопентенил-пирофосфат (IPP), који у реакцији изомеризације прелази у диметилаллил-пирофосфат (DMAPP). DMAPP се кондензује са следећим молекулом IPP и даје геранил-пирофосфат (GPP). GPP је кључни интермедијер у биосинтези моно- и сесквитерпеноида. GPP се кондензује са следећим молекулом IPP, формирајући фарнезил-пирофосфат (FPP), који је прекурсор у биосинтези

сесквитерпеноида. Даљом полимеризацијом настаје геранилгеранил-пирофосфат (GGPP), из кога настају дитерпеноиди. Димеризацијом C₂₀-GPP настају интермедијери типа C₄₀ (тетратерпеноиди) (Слика 62).



Слика 62. Основни путеви у биосинтези изопреноида

Монотерпеноиди

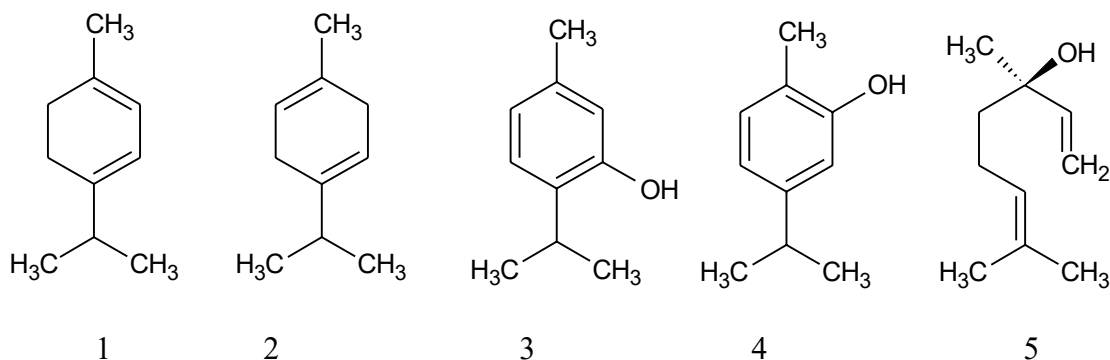
Монотерпеноиди су класа терпеноида изграђена из **10 угљеникових атома**, тј. две изопренске јединице. На основу структуре подељени су у подгрупе:

- ациклични монотерпеноиди,
- моноциклични монотерпеноиди,
- бициклични монотерпеноиди
- и трициклични монотерпеноиди.

У оквиру сваке групе, монотерпеноиди могу бити прости незасићени угљоводоници или могу имати функционалне групе (алкохолну, алдехидну или кето). Примери ацикличних монотерпеноида су линалол, гераниол и цитрал. Представници цикличних монотерпеноида су α -терпинен, тимол, лимонен и ментол. Бициклични монотерпеноиди се могу поделити на класе према величини другог прстена. Први прстен је шесточлани за сваку класу, док други прстен може бити трочлани (6+3), четворочлани (6+4) или петочлани (6+5). Представник класе 6+3 је тујон, представници 6+4 класе су α -пинен и β -пинен, док борнеол и камфор припадају 6+5 класи.

То су биолошки активна једињења пријатног мириса, због чега су нашла широку примену у фармацеутској и козметичкој индустрији. Многи од њих су фитотоксични јер инхибирају клијање семена и развој биљака. Циклични монотерпеноиди са 6 C-атома (циклохексаноидни монотерпеноиди) **1,8-цинеол** и **камфор** испољавају негативан ефекат на раст биљака. Делују тако што инхибирају ћелијско дисање у митохондријама, као и све фазе митозе. **γ -Терпинен, α -терпинен, тимол, карвакрол** и ациклични монотерпеноид **линалоол** испољавају инсектицидну активност (Слика 63). Поред тога што делују токсично и репелентно за многе инсекте, велики број монотерпеноида испољава антимикробну, антибактеријску и антифунгалну активност.

Компоненте старског уља еукалиптуса (*Eucalyptus camaldulensis* Dehnh. (Myrtaceae)) α -пинен, β -пинен, α -феландрен, и 1,8-цинеол инхибирају клијање коренка (*Bromus rigidus* Roth (Poaceae)). α -Пинен, β -пинен, лимонен, и цитронелол из *Amaranthus retroflexus* L. инхибирају раст стабла поморанце (*Citrus aurantium* L.) ако су у близини. Као инхибитори клијања наводе се и борнеол, (+)-камфор и пулегон.



Слика 63. (1) α -терпинен, (2) γ -терпинен, (3) тимол, (4) карвакрол, и (5) (-)-линалоол

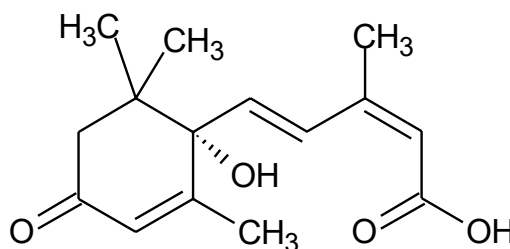
Сесквитерпеноиди

Сесквитерпеноиди су изграђени из **15 угљеникових атома**, тј. три изопренске јединице. Сматра се да се у неким биљкама сесквитерпеноиди синтетишу као одговор на стрес. Показују својства инсект-антифидних супстанци, инсекатских хормона и феромона, фитоалексина, антибиотика и регулатора раста биљака. Делују као инхибитори раста. Негативни ефекат испољавају тако што инхибирају синтезу АТР-а, утичу на активност хормона, граде комплексе са протеинима, везују слободне стероле и инхибирају респирацију.

Према основном скелету могу се класификовати у три групе и то:

- ацикличне сесквитерпеноиде,
- моноцикличне сесквитерпеноиде
- и бицикличне сесквитерпеноиде.

Пример моноцикличног сесквитерпеноида је **апсцисинска киселина (АВА)**, која се сврстава у регулаторе раста биљака (Слика 64). Има важну улогу као сигнал стресних услова и у одговору биљака на услове стреса изазваних сушом.



Слика 64. Структура апсцисинске киселине

Познато је да биљке свој метаболизам и изглед прилагођавају условима средине. Процеси прилагођавања укључују промену у кореновом систему, развој изданка, мировање семена и регулисање отварања/затварања стома. Коренов систем показује висок степен осетљивости на поромене у земљишту. Као одговор на стрес проузрокован променом састава соли у земљишту апсцисинска киселина стимулише издуживање примарног и бочног корена, омогућавајући корену да расте дубље до воде. Међутим, у условима када је земљиште добро заливено апсцисинска киселина делује као инхибитор развоја корена. У условима када је биљка изложена високим температурама, апсцисинска киселина иницира затварање стома и инхибира њихово отварање, спречавајући претерану транспирацију. Стоме имају важну улогу у одбрани биљака од патогена јер се сматрају местом уласка патогених гљивица, бактерија и вируса у биљку. Регулисањем отварања стома апсцисинска киселина покреће одбрану биљке од напада патогена. Може да повећа отпорност биљке на напад патогених гљивица тако што промовише таложење полисахарида у апопласту, чије присуство отежава улазак патогена. Поред апсцисинске киселине, и само рањавање биљног ткива или инфекција патогеном може да доведе до таложења полисахарида у циљу одбране биљке.

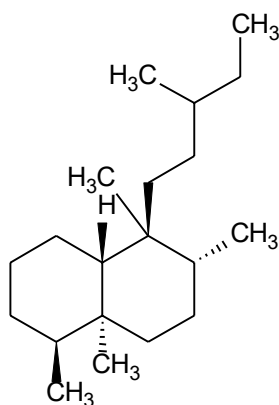
У биљкама су распрострањени и **бициклични сесквитерпеноидни лактони** који имају различиту функцију. Из *Xanthium pennsylvanicum* L. је изолован бициклични сесквитерпеноидни лактон **ксантин** који је антагонист ауксину. Већина сесквитерпеноидних лактона има горак укус. Присуство еокси- и карбонил-функционалних група у структури сесквитерпеноидних лактона вероватно има важну улогу у интеракцијама биљака са другим организмима.

Сесквитерпеноиди (присутни у старском уљу *Callicarpa japonica* Thunb.) делују токсично на семе зелене салате, док они присутни у амброзији (*Ambrosia artemisiifolia* L.) снажно инхибирају клијање семена лука (*Allium cepa* L.), оваса (*Avena sativa* L.) и љуља (*Lolium perenne* L.).

Дитерпеноиди

Дитерпеноиди су изграђени из **20 угљеникових атома**, тј. **четири изопренске јединице**. Већином су биљног и фунгалног порекла. Јављају се као смеше врло сличних, ретко ацикличних, углавном ди-, три- и тетрацикличних једињења.

Пример дицикличног дитерпеноида са алелопатским деловањем је **клеродин** (Слика 65). Клеродин изолован из *Viguiera tucumanensis* (Hoo. & Arn.) Griseb. инхибира клијање семена и раст корена дивљег сирка (*Sorghum halepense* L.) и пепељуге (*Chenopodium album* L.).

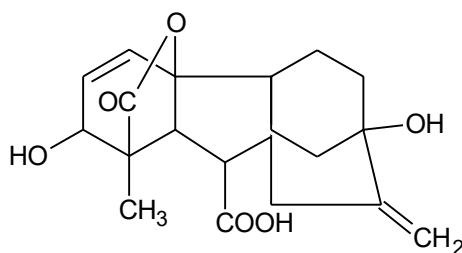


Слика 65. Структура клеродина

Пример тетрацикличних дитерпеноида су **гиберелини**, есенцијални за нормалан раст и развој биљака. Гиберелини су регулатори развојних процеса код биљака као што су издуживање стабла, развоја плода и семена, клијања и мировања семена. Први пут су изоловани из гљивице *Gibberella fujikuroi* која паразитира на пиринчу. Откривено је да паразитска гљивица излучује хормон у ткиво домаћина (пиринча) због чега се стабло пиринча јако издужује и биљке полежу. Код житарица гиберелини стимулишу синтезу α -амилазе и других ензима у току ницања семена. Индукују синтезу DNK, као и специфичних iRNK.

Гиберелинска киселина (GA) има кључну улогу у клијању семена (Слика 66). Клијање семена је процес који је регулисан равнотежом између апсцисинске

киселине (која промовише мировање семена) и гибберелинске киселине које делују антагонистички у путевима сигнализације и биосинтезе



Слика 66. Структура гибберелинске киселине

Тритерпеноиди

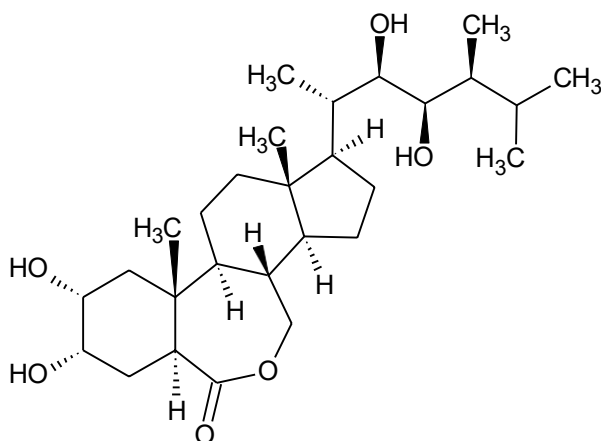
Тритерпеноиди су изграђени из **30 угљеникових атома**, тј. **шест изопренских јединица**. Имају комплексну структуру, на основу хемијске структуре могу се поделити у четири структурна типа:

- чисте тритерпеноиде,
- фитостероле,
- сапонине
- и карденолиде.

Већина **чистих тритерпеноида** није високо фитотоксична, иако могу послужити у неким случајевима као компоненте које побољшавају растворљивост других алелопатских агенаса омогућавајући им да делују ефикасније.

Фитостероли су компоненте ћелијских мембрана биљака. Неки од њих, нпр. брасиностероиди, сматрају се регулаторима раста биљака.

Брасиностероиди (БР) су по хемијској структури полихидроксилни стероли. Присутни су у ниским концентрацијама, у којима промовишу раст и деобу ћелија код младих биљака. Сprovedена истраживања на екстракту полена уљане репице (*Brassica napus* L.) указивала су да примењени екстракт снажно стимулише издуживање ћелија пасуља. Идентификована активна компонента екстракта полена репице био је лактонски стероид са 28 угљеникових атома које је назван **брасинолид** (Слика 67). Брасинолид је био уједно и први изоловани брасиностероид (1979. године). Синтетише се из мембранског стерола кампестерола у реакцијама редукције, хидроксилације, епимеризације и оксидације.



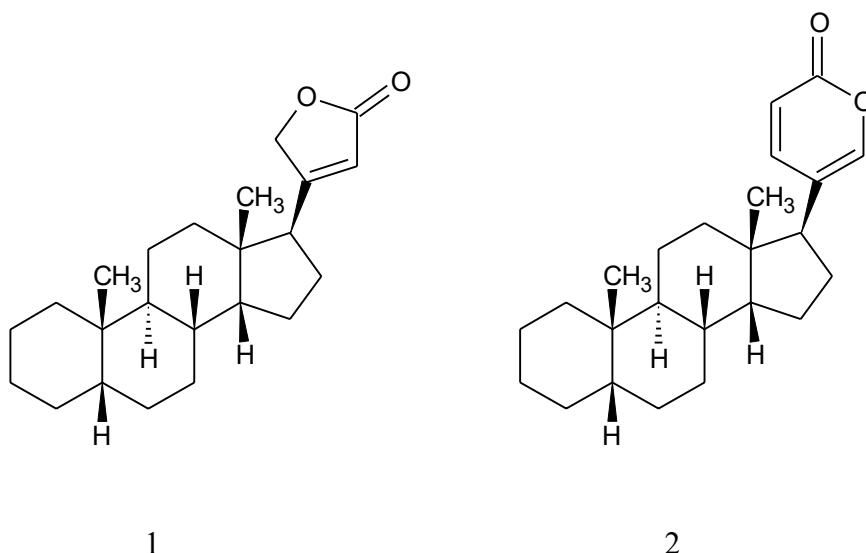
Слика 67. Структура брасинолида

Полен и незрело семе су богат извор брасиностероида, док је њихова концентрација у вегетативним органима веома ниска. Контролишу многе развојне физиолошке процесе у биљкама укључујући регулацију експресије гена, деобу и експанзију ћелија, клијање, вегетативни и репродуктивни развој, раст корена, апоптозу (програмирану ћелијску смрт) и хомеостазу. Имају динамичку улогу и у заштити биљака против абиотичког и биотичког стреса.

Сапонини или **сапонингликозиди** су посебна група гликозида који у свом саставу поред угљенохидратне компоненте садрже и тритерпеноидна или стероидна једињења. Како су изграђени из угљених хидрата који су хидрофилног карактера и тритерпеноида или стероида који су липофилни (хидрофобни), представљају биполарна једињења која поседују особине емулгатора. Када им се раствори мешају, стварају пену, по чему су и добили назив. Често су одговорни за промену у пропустљивости ћелијске мембране, иницирајући цурење и хемолизу што значи да могу да доведу до оштећења ћелијске мембране. Одређени сапонини утичу на клијање семена, могу да промовишу или инхибирају развој корена и изданка, у зависности од врсте на коју делују.

Највише проучавани сапонини су изоловани из луцерке (*Medicago sativa* L.). Одговорни су за антинутритивне аспекте луцерке, аутоксичне ефекте и алелопатско деловање. Сапонини корена луцерке токсични су за памук. Међутим, на алелопатски ефекат утиче временски период након ког се гаји нека култура осетљива на сапонине јер микроорганизми земљишта смањују њихову токсичност тако што их разграђују. Уколико се памук гаји на истим пољима након луцерке приноси су знатно смањени.

Карденолиди или **кардиотонични гликозиди** представљају групу гликозида код којих су агликони стероидна једињења (садрже стероидни скелет): карденолиди и буфадиенолиди. Карденолиди садрже стероидни скелет изграђен из 23 атома угљеника (са петочланим лактонским прстеном), док су буфадиенолиди изграђени из 24 угљеникова атома (са шесточланим лактонским прстеном) (Слика 68).



Слика 68. Структуре основног скелета (1) карденолида и (2) буфадиенолида

Тетратерпеноиди

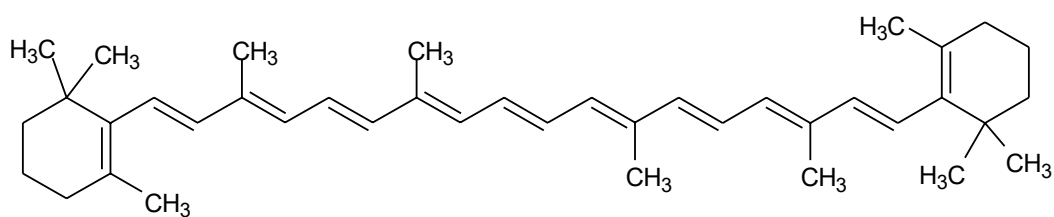
Тетратерпеноиди су изграђени из **40 угљеникових атома**, тј. **осам изопренских јединица**. На основу структуре подељени су у две групе:

- каротени - тетратерпени који су изграђени само из атома угљеника и водоника (угљоводоници)
- и ксантофили – тетратерпеноиди који садрже атом кисеоника у својој структури (оксидациони производи каротена).

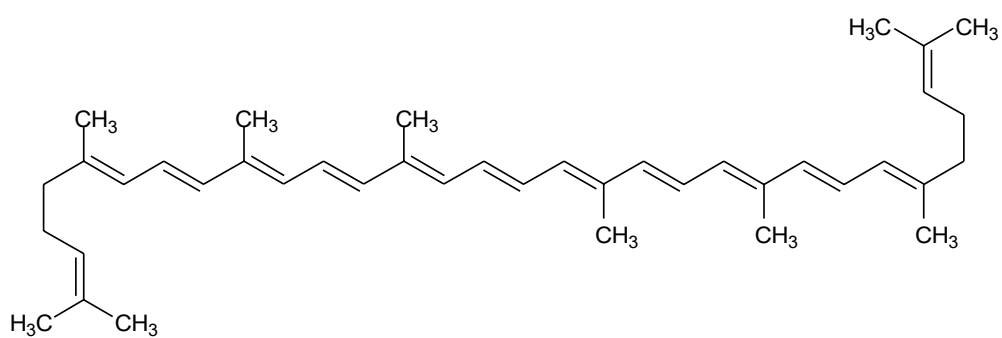
Могу бити ациклични (ликопен) или да садрже петочлане или шесточлане прстенове на једном или оба краја молекула (β -каротен) (Слика 69).

Најпознатија група тетратерпеноида су биљни пигменти **каротеноиди**, чија боја варира од жуте до црвене. **β -каротен** је наранџасти пигмент присутан у шаргареци, док је **ликопен** одговоран за црвену боју парадајза. Имају важне биолошке функције:

- важна су компонента фотосинтетичког апарата где делују као фотопротективни пигменти и доприносе у апсорпцији светлосне енергије,
- испољавају антиоксидантно деловање,
- имају важну улогу као прекурсори у биосинтези биљних хормона (нпр. апсцисинске киселине).



1



2

Слика 69. Структура (1) β -каротена и (2) ликопена

Начини деловања алелохемикалија у интеракцијама између биљака и њиховој одбрани од напада патогена

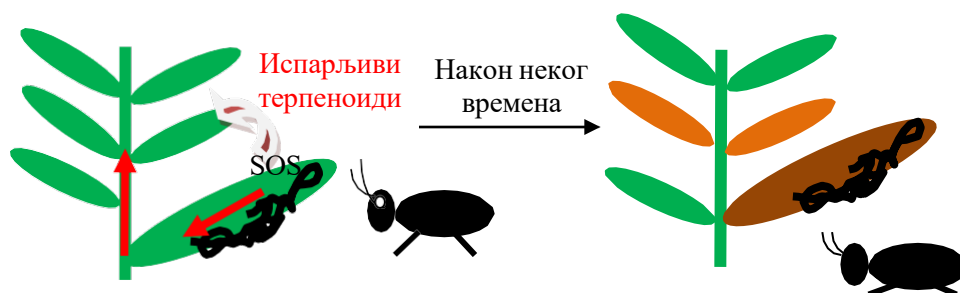
Биљке се од напада патогена штите различитим механизмима; који механизам ће бити покренут зависи од врсте патогена који напада биљку. Тако разликујемо механизме који укључују:

- хемијски одговор биљке на напад инсеката и хербивора
- и хемијску комуникацију између биљака.

Често се у природи дешава да након напада биљке од стране патогена, прво биљка даје хемијски одговор на тај напад синтезом одређене групе молекула, након чега ступа у хемијску комуникацију са биљкама у окружењу.

Биљке које су нападнуте од стране инсеката или микроорганизама производе испарљиве супстанце путем којих комуницирају са другим биљкама у окружењу. Нападнута биљка отпуштањем испарљивих једињења брани се на два начина:

- Први начин одбране подразумева да заражени листови нападнуте биљке ослобађају сигналне молекуле из групе испарљивих терпеноида (нпр. (E)- β -оцимен) да би повећали отпорност незаражених листова стимулацијом експресије гена задужених за одбрану, чиме би биљка заштитила остале листове од напада (Слика 70).



Слика 70. Хемијска комуникација између зараженог листа и незаражених листова исте биљке

- Други начин одбране, који може да се посматра и као наставак одбране и да се надовеже на први начин одбране, сугерише да заражена биљка шаље сигнал суседној биљци да трпи стрес, на тај сигнал суседна биљка одговара тако што покреће свој механизам одбране у виду продукције молекула који имају заштитну, одбрамбену улогу, и директно негативно делују на штеточину или ослобађа молекуле као што су неки испарљиви терпеноиди који ће својим мирисом привући природне непријатеље штеточине која је напала биљку, чиме се нападнута биљка индиректно одбранила (Слика 71).



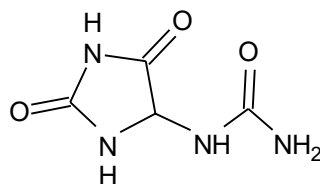
Слика 71. Хемијска комуникација између нападнуте биљке и биљке у окружењу

Класа секундарних биомолекула који се синтетишу као одговор на напад инсеката су испарљиви монотерпеноиди и сесквитерпеноиди. Истраживања на кукурузу су показала да при механичком оштећењу, услед напада патогена *Spodoptera exigua* Hübner, покреће се механизам одбране кроз ослобађање испарљивих терпеноида који привлаче паразитску осу, која је природни непријатељ *S. exigua*. Ослобађање терпеноида изостаје уколико нема механичких оштећења на кукурузу.

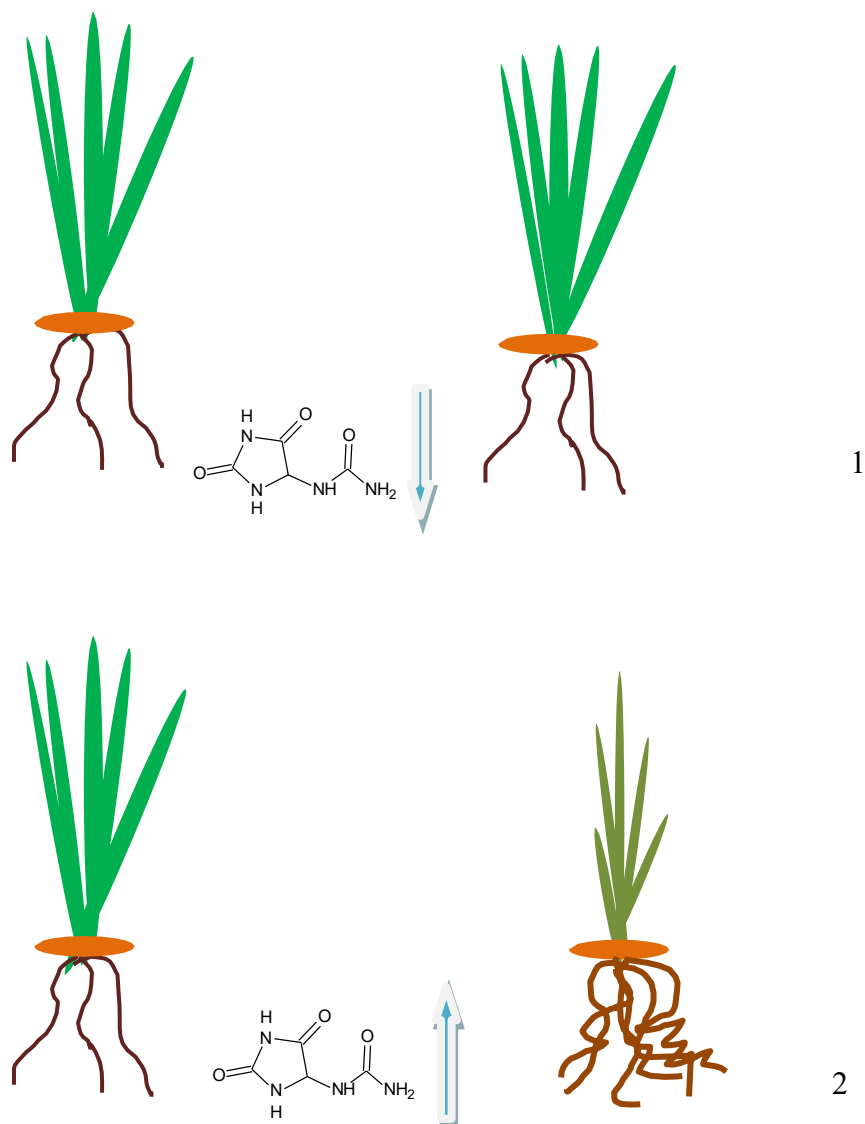
Хемијска комуникација између биљака подразумева комуникацију биљака помоћу испарљивих молекула са другим биљкама исте или различите врсте, па чак и са инсектима и/или сисарима. Један вид такве комуникације је и препознавање сродника између биљака.

Препознавање сродника је способност биљке да разликује однос између генетичких сродника и оних који то нису. У препознавању сродника важну улогу имају испарљива органска једињења која представљају најједноставније и најбрже хемијске сигнале које једна биљка може да пошаље другој. Препознавањем сродника избегава се трошење ресурса у конкуренцији између биљака.

Препознавање сродника биљака пиринча посредовано је молекулом **алантоином** (глиоксилдиуреид, диуреид глиоксилатне киселине) који лучи корен (Слика 72). Студије спроведене на биљкама пиринча у контролисаним условима показале су да препознавање сродника између биљака пиринча утиче на смањење конкуренције између њих, што се огледа у уједначеном развоју корена и надземних делова биљака. Код биљака које нису сродници изражена је конкуренција због чега се корен и надземни делови неуједначено развијају. Лучење алантоина је смањено када су биљке окружене сродницима, а повећено је када то није случај (Слика 73).



Слика 72. Структура алантоина



Слика 73. Развој биљака које су генетички сродници (1); Развој биљака које нису генетички сродници (2)

Фактори који утичу на ефекат алелохемикалија

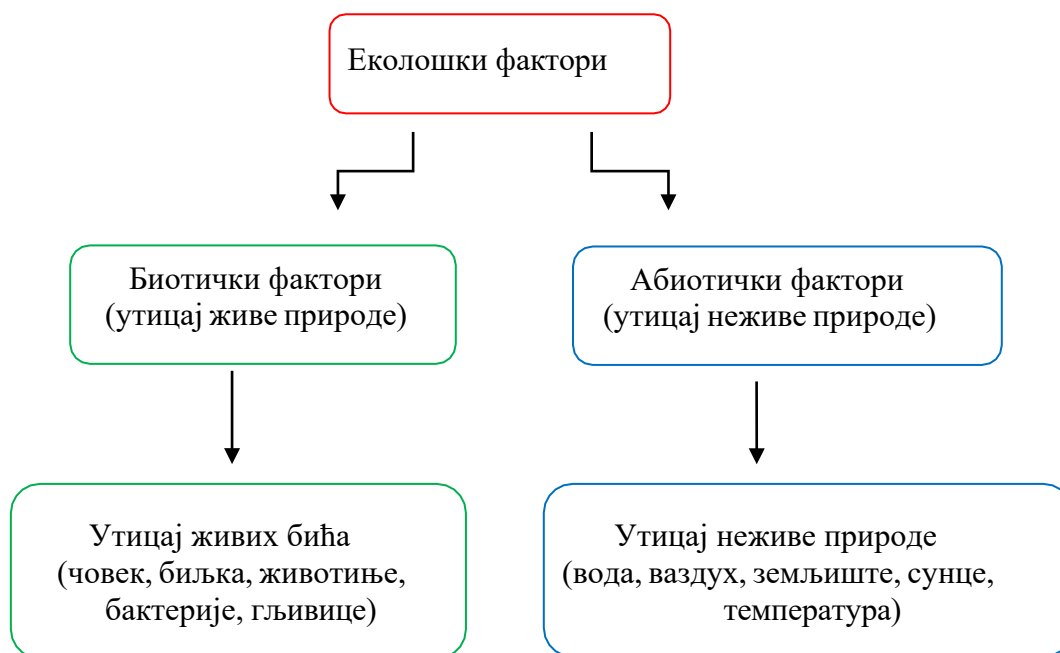
Ослобађањем у земљиште, алелохемикалије постају део сложеног система биљка-земљиште у коме различити фактори утичу на њихову доступност, а самим тим и на њихов ефекат на циљану биљку. Тако разликујемо факторе који своју активност и утицај испољавају на нивоу биљке и факторе који свој утицај испољавају на нивоу земљишта. У прву групу се сврставају различити типови абиотичког и биотичког стреса, док друга група обухвата физичкохемијске процесе у земљишту и микроорганизме присутне у земљишту.

Фактори који своју активност испољавају на нивоу биљке

Различити типови **абиотичког и биотичког стреса** (различити еколошки фактори) утичу на производњу и ослобађање алелохемикалија током виталног циклуса биљака (Слика 74).

Абиотички фактори као што су суша, зрачење, повишена температура, биотички фактори односно болести и оштећења од инсеката, затим ограничење хранљивих материја и конкуренција су истакнути као фактори који могу да изазову повећано ослобађање алелохемикалија из биљака. Аутотоксичност јечма је појачана у условима тешке суше. Биљке које су током свог раста изложене ултраљубичастом зрачењу показују већи алелопатски потенцијал према другим биљкама. Биљке сунцокрета (*Helianthus annuus* L.) уколико се гаје у условима смањене ухрањености испољавају јачи инхибиторни ефекат на клијање штира (*Amaranthus retroflexus* L.) од биљака које имају доступне хранљиве материје.

Када су **под нападом инсеката или патогена**, биљке се подвргавају сложеним биохемијским променама као одговор на напад биљоједа и појаву болести, укључујући повећану синтезу и повећано ослобађање алелохемикалија.



Слика 74. Фактори који утичу на ослобађање алелохемикалија

Фактори који свој утицај испољавају на нивоу земљишта

Појаве као што је **спирање**, затим **физичко-хемијски процеси који се дешавају у земљишту, микробиолошко разлагање и усвајање од стране других биљака** су фактори који утичу на смањење концентрације алелохемикалија у земљишту. Постоје тврдње да алелохемикалије, слично синтетичким хербицидима, могу постати недоступне биљкама због њиховог везивања за органске материје и глину у земљишту. Текстура тла може директно утицати на спирање алелохемикалија.

Индиректни ефекти који се постижу током хемијске комуникације две биљке су понекад важнији од директних инхибиторних ефеката. Веома је важна веза између биљака и микроорганизама присутних у земљишту када се примењују алелохемикалије или алелопатске биљке.

Микроорганизми у земљишту могу да усвајају алелохемикалије и да их разграђују. Микробиолошке трансформације алелохемикалија имају за последицу или њихову детоксикацију или стимулацију микроорганизама да синтетишу и ослобађају токсичније алелохемикалије. Типичан пример је појава AZOB-а (2,2'-оксо-1,1'-азобензен)-азопероксид) у нестерилизованом земљишту након додавања BOA (бензоксазолин-2(3H)-он) или DIBO-а (2,4-дихидрокси-2H-1,4-бензоксазин-3(4H)-он) (алелохемикалије које ослобађа раж).

Анализирањем ослобођених бензоксазиноида у земљишту потврђено је да DIMBOA брзо деградира при чему се формира међупроизвод MBOA. MBOA, међупроизвод на путу деградације од DIBOA до 2-амино-7-метокси-3H-феноксазин-3-он (AMPO), је више отпоран на биоразградњу.

Неки PGPR (енгл. Plant Growth-Promoting Rhizobacteria) микроорганизми, бактерије у земљишту које се налазе у близини корена биљака и помажу развој биљака као што је нпр. *Pseudomonas sp.*, утичу на експресију гена код биљака, чиме регулишу синтезу алелохемикалија и повећавају одбрамбену способност у одговору биљке на биотичке и абиотичке стресоре.

Микроорганизми имају способност да мењају структуру алелохемикалија, мењајући и њихову активност, чиме се истиче значај микроорганизама у хемијској комуникацији између биљака и што сугерише да ће алелопатске интеракције вероватно утицати на вегетативни састав и биодиверзитет.

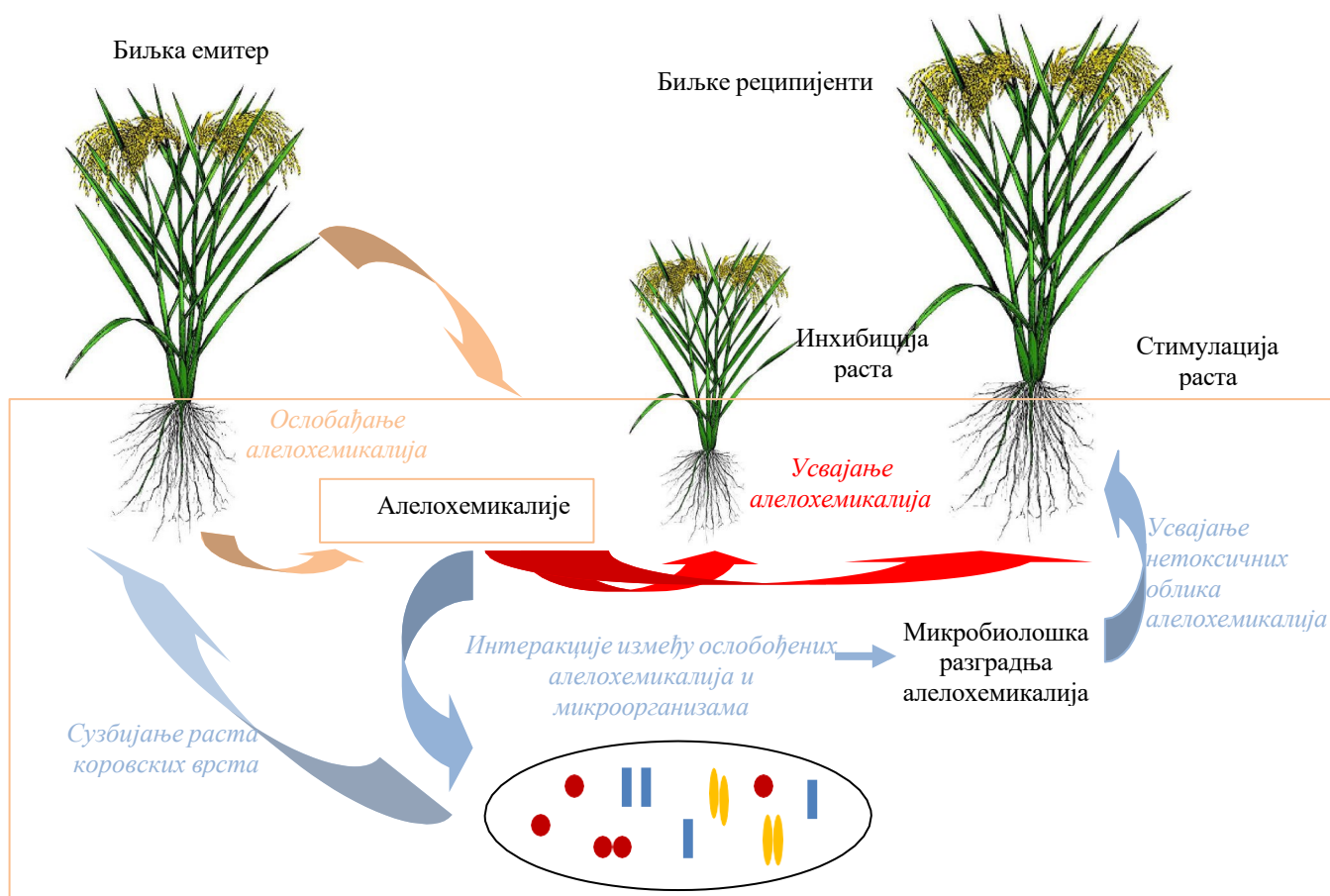
Деловање алелопатских супстанци на микроорганизме у земљишту може имати индиректне ефекте на конкурентске биљке у окружењу (Слика 75):

1. Биљка емитер преко ослобођених алелохемикалија може да **инхибира раст бактерија и гљивица** које су неопходне за раст и развој биљака у окружењу, а које нису неопходне за раст и развој биљке емитера.
2. Излучивање алелохемикалија у земљиште може да доведе до негативног **одговора микроорганизама присутних у земљишту**. Бактерије могу помоћи у инхибицији раста коровских врста **активирањем нетоксичних облика алелохемикалија**. На пример, деловањем микроорганизама негликозилована једињења ослобођена из биљке се модификују у земљишту и постају токсична.
3. Корисне ризобактерије могу да **смање фитотоксичност ослобођених алелохемикалија** биљке емитера према биљци реципијенту помоћу процеса који се одвијају у ризосфери као што су:
 - колонизација ризосфере или формирање биофилма,
 - деградација/трансформација токсичних алелохемикалија
 - и модулација одбрамбеног механизма код биљке реципијента путем експресије гена који реагују на стрес или активност антиоксидативних ензима.

Формирани бактеријски биофилм у ризосфери штити места колонизације од фитотоксичног деловања алелохемикалија, а може и да смањи токсичност алелохемикалија тако што их разграђује.

Микробиолошка деградација или трансформација алелохемикалија у земљишту утиче на дозу присутних алелохемикалија чиме се утиче и на инхибиторни ефекат које те алелохемикалије имају.

Бактерије такође **помажу осетљивим биљним врстама** да превазиђу биотички стрес изазван коровима у окружењу, умањујући алелопатски инхибиторни ефекат короа изазивењем промена у експресији гена одговорних за различите функције које на крају доводе до процеса самоодбране осетљиве биљке.



Слика 75. Алелопатске интеракције између биљака и микроорганизама које се одвијају у земљишту

Црвене стрелице указују на директан утицај ослобођених алолохемикалија једне биљке на раст и развој других биљака у непосредном окружењу, са позитивним и негативним ефектом. Плаве стрелице указују на учешће микроорганизама и различитих микробиолошких процеса у смањењу или појачавању инхибиторног ефекта ослобођених алолохемикалија.

Примена алелопатије у пољопривреди

Интересовање за алелопатским односима у пољопривредној пракси је у порасту, пажњу посебно привлаче алелохемикалије које значајно смањују раст коровских биљака. Ослобођене алелохемикалије, преко излучевина корена, испаравањем са површине листова, или разградњом опалих делова биљака, а које укључују деривате бензоеве и циметне киселине, алкалоиде, терпеноиде и друге, модификују раст и развој биљака укључујући клијање семена и рани раст биљака. Примена алелопатије у пољопривреди обухвата како корисне алелопатске интеракције, тако и штетно деловање алелохемикалија (Слика 76).



Слика 76. Врсте алелопатских интеракција

Појава природне алелопатске активности у усевама има важне позитивне и негативне импликације на системе усева. Примена алелопатских својстава неких усева предложена је за сузбијање корова због могућности смањења примене скувих синтетичких хербицида. Са друге стране, пољопривредне праксе као што су плодород, употреба зеленог ђубрива, минимална обрада земљишта, покривени усеви и други, захтевају претходна, озбиљна сазнања о алелопатским интеракцијама које се могу јавити између биљних врста.

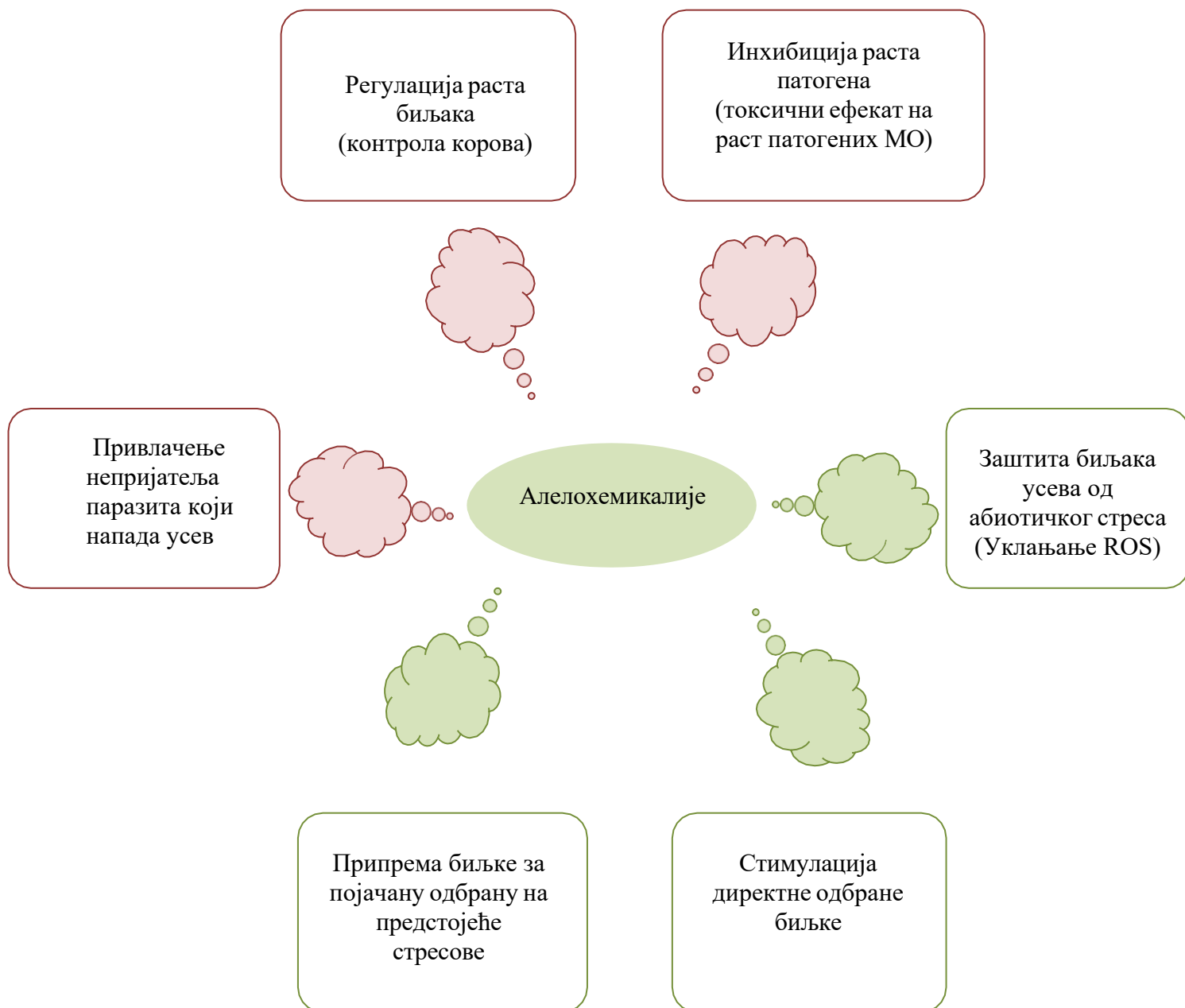
Посебна пажња се усмерава на расветљавање хетеротоксичних и аутоксичних ефеката. **Хетеротоксичност** је појава када одређена врста производи и ослобађа алелохемикалије које могу да изазову штету другим биљним врстама. На овој појави се заснива употреба алелохемикалија у контроли корова. Под појмом **аутоксичност** подразумева се сопствени негативан утицај биљке на клијање и развој.

Са агрономске тачке гледишта, интересовање за аутоксичност налази се у решавању проблема за поновну сетву или прекомерно засејавање усева. Аутоксичност је проучавана код краставца, лубенице и диње. Бензоева и циметна киселина спадају међу алелохемикалије које излучује корен ових биљака. Циметна киселина, метаболит који излучује корен краставца, изазива стрес праћен одумирањем ткива корена краставца, што потврђује да делује аутоксично за ову културу.

Заштита усева у пољопривреди, коју омогућавају алелопатске интеракције са позитивним ефектима, врши се на два начина. Први подразумева примену алелохемикалија за сузбијање раста других биљака које негативно утичу на гајени усеви, као и заштиту од патогених микроорганизама (развоја болести) и напада инсеката. Други аспект обухвата заштиту усева, али кроз покретање механизма одбране у самим биљкама које се гаје (Слика 77).

Биљне културе су алелопатски активне, та активност може бити или већа или мања у зависности од сорте, климатских услова, плодности земљишта, доступности воде и конкурентских корова.

Алелохемикалије представљају богат извор природних хербицида и инсектицида, као и продуката за антимикуробну заштиту усева. Многа истраживања и интересовања научника усмерена су ка расветљавању алелопатских интеракција у наведене сврхе.



Слика 77. Могући начини примене алелохемикалија у пољопривреди

Примери алелопатских усева и њихове одговарајуће алелохемикалије су представљене у Табели 4.

Табела 4. Алелопатски усеви и алелохемикалије које излучују

Усев	Алелохемикалије
Луцерка (<i>Medicago sativa</i> L.)	Хлорогенска киселина, фенолна једињења, сапонини.
Раж (<i>Secale cereale</i> L.)	Феноне киселине (β -фенил-млечна киселина (PLA) и β -хидроксипутерна киселина (HBA)). Хидроксамске киселине (2,4-дихидрокси-1,4- бензоксазин-3-он (DIBOA), 2-бензоксазолинон (BOA) и 2,2'-оксо-1,1'-азобензен (AZOB)).
Пшеница (<i>Triticum aestivum</i> L.)	Фенолне киселине (<i>p</i> -хидроксибензојева, ванилинска киселина, <i>p</i> -кумаринска киселина, сиригинска киселина и ферулинска киселина). Хидроксамске киселине и кратколанчане масне киселине. 6-метоксибензоксазолин-2-он (MBOA) и 2-хидрокси-7-метокси-1,4- бензоксазин-3-он (HMBOA)
Јечам (<i>Hordeum vulgare</i> L.)	Ферулинска киселина, ванилинска киселина и <i>p</i> -хидроксибензојеве киселине. Алкалоиди грамин (N,N-диметил-1H-индол-3-метанамин) и хорденин (<i>p</i> -[2-(диметиламино)етил]фенол).
Пиринач (<i>Oryza sativa</i> L.)	Масне киселине, бензоксазиноиди, индоли, фенолне киселине, фенилалканске киселине и терпеноиди (момилактон В дитерпеноид), флавор (5,7,4'- трихидрокси-3', 5'-диметоксифлавор) и циклохексенон (3-изопротил-5-ацетоксициклохексен-2-он-1).
Сунцокрет (<i>Helianthus annuus</i> L.)	Сесквитерпенски лактони хеливиполид D и хеливиполид E; и биснорсесквитерпен ануионон D (први пут пријављени као природни производ)

Примена алелохемикалија директно у међусобним интеракцијама биљака, или у облику екстракта (или етарских уља) може да нађе примену у контроли корова, контроли инсеката и контроли микроорганизама.

Контрола корова

Компетиција је један од главних начина интеракције између гајених култура и биљака у окружењу. Алелопатија је хемијски механизам који обезбеђује биљкама предност у надметању за ограничене ресурсе. Алелопатија усева се може ефикасно користити за сузбијање корова у пољу. Применом алелопатије као перспективне стратегије за контролу корова, смањује се употреба синтетичких хербицида и других пестицида који загађују животну средину.

Ослобађање алелохемикалија једне биљке може имати значајну улогу у инхибицији раста и развоја друге конкурентске биљке. Биљке из породице купусњака (*Brassicaceae*) синтетишу глукозинолате које ослобађају у околину. Ослобођени глукозинолати се разграђују на компоненте једноставније структуре, међу којима су најзначајнији изотиоцијанати, који инхибирају раст и развој коровских врста. Интеракције између усева и корова могу да доведу до смањене продуктивности. Из ових чињеница је произашла идеја о примени алелопатије као перспективне стратегије за контролу корова.

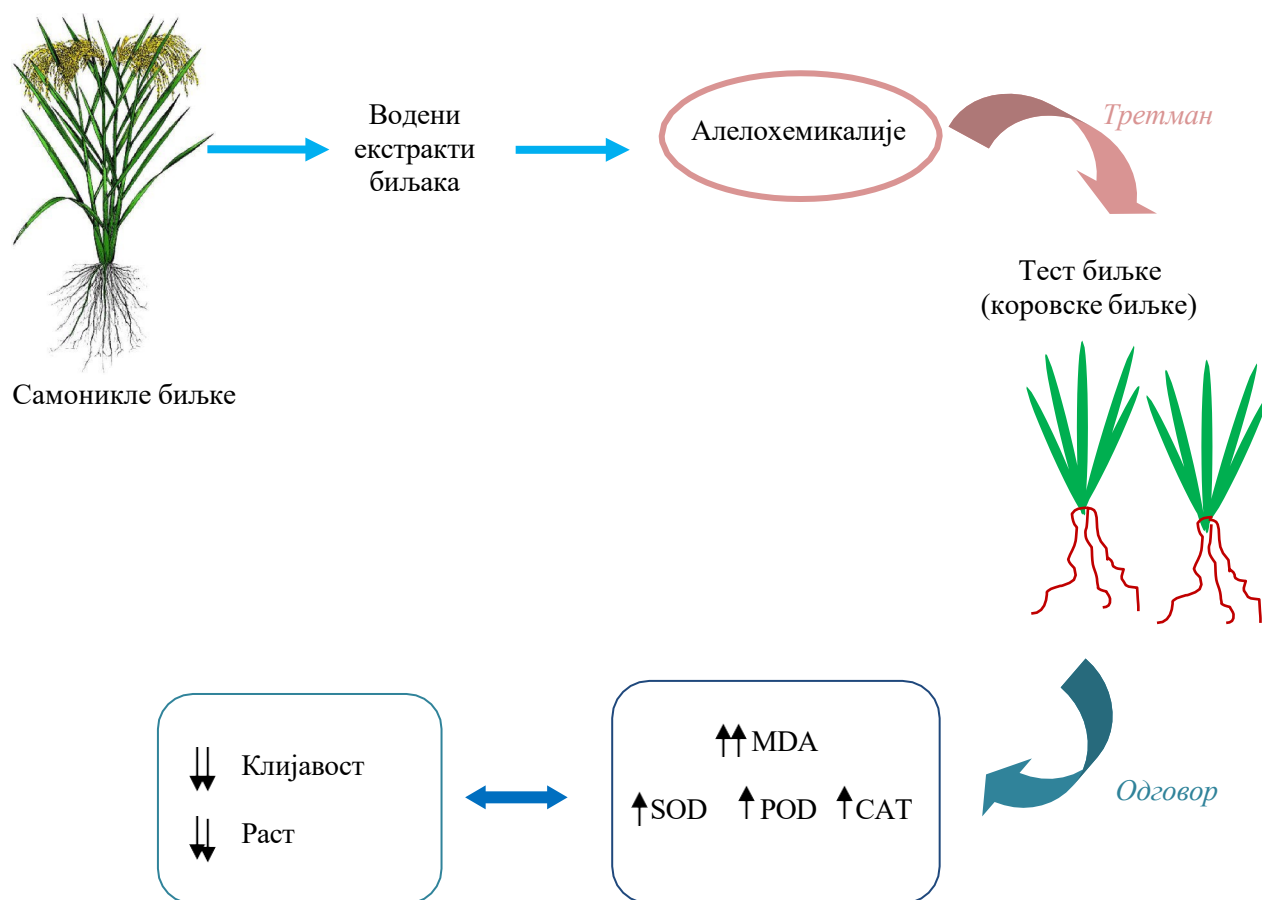
Начини примене алелохемикалија у контроли корова:

- примена водених екстраката биљака,
- гајење у здруженом усеву
- и малчирање.

Примена водених екстраката биљака

Примена водених екстраката биљака у контроли корова подразумева следећу процедуру (Слика 78):

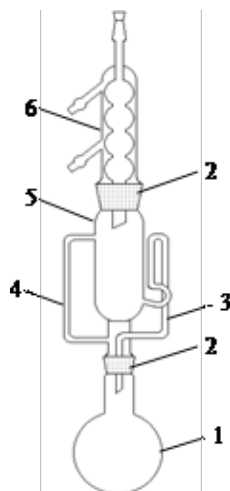
1. проналажење биљака са алелопатским деловањем (биљка-емитер),
2. припрему екстракта алелохемикалија,
3. идентификација алелохемикалија
4. и испитивање утицаја алелохемикалија на друге биљке (биљка-реципијент).



Слика 78. Примена водених екстраката у контроли корова

Водени екстракти биљака, у којима су изоловане алелохемикалије синтетисане у биљкама поступком екстракције, успешно спречавају раст корова. **Екстракција** је поступак изоловања неког састојка из појединих делова биљака. Као резултат екстракције добија се екстракт тј. сложена смеша једињења растворена у растварачу коришћеном за екстракцију. За изоловање алелохемикалија из биљака користи се чврсто-течна екстракција, у којој је растварач вода.

Потпуно издвајање компонената из биљног материјала постиже се тако што се наведени поступак екстракције (једнократна екстракција) понови више пута (вишеструка екстракција која се изводи дисконтинуално) или извођењем екстракције у апарату за континуалну екстракцију чврстих материја - екстрактор по Сокслету (*Soxhlet*) (Слика 79).



Слика 79. Екстрактор по Сокслету за вишеструку континуалну екстракцију (1-балон са растварачем; 2-шлифовани део; 3- преливна цевчица (сифонски врх); 4- цев кроз коју пролазе паре растварача; 5-тело ексикатора; 6-хладњак)

Након вишечасовне екстракције, екстракт се одваја од биљног материјала филтрацијом. Добијени екстракти су водени екстракти (Слика 80).



Слика 80. Водени екстракти биљака

Примери природних биохербицида су водени екстракти сирка (*Sorghum bicolor* L.) и сунцокрета (*Helianthus annuus* L.) који су се показали као веома ефикасна заштита гајених биљака од корова, без губитака у приносу (Слика 81).

*Sorghum bicolor* L.*Helianthus annuus* L.

Слика 81. Ратарске биљке чији водени екстракти испољавају биохербицидну активност

Водени екстракти биљке *Thymus kotschyanus* Boiss. & Hohen. (Lamiaceae) испољавају дозно-зависне алелопатске ефекте на клијање семена и раст клијанаца *Bromus tomentellus*. Различите концентрације воденог екстракта жалфије (*Salvia officinalis* L.) показују снажан инхибиторни ефекат на клијавост семена штира (*Amaranthus retroflexus*). Водени екстракти лаванде (*Lavandula officinalis*) инхибирају клијање семена штира (*Amaranthus retroflexus*) и делују негативно на дужину корена и масу сувог биљног материјала (Слика 82).

*Thymus kotschyanus**Salvia officinalis* L.*Lavandula officinalis*

Слика 82. Самоникле биљке чији водени екстракти испољавају биохербицидну активност

Практична примена алелопатије се највише истраживала и фокусирала на проблеме сузбијања корова у пиринчаним пољима.

Идентификоване потенцијалне алелохемикалије у екстрактима и ексудатима пиринча припадају различитим класама једињења. У воденим екстрактима су идентификоване фенолне киселине: *p*-хидроксибензојева, ванилинска, *p*-кумаринска и ферулна киселина. Фенолне киселине, у поређењу са осталим класама секундарних

метаболита, имају водећу улогу у алелопатији. Поред фенолних једињења велики утицај испољавају и други метаболити као што је дитерпеноид момилактон В у пиринчу, најзначајније једињење које алелопатски делује на корове.

У Табели 5. наведене су биљке и њихове активне супстанце које делују инхибиторно на клијање семена и раст корова, и врсте корова на које делују инхибиторно.

Табела 5. Алелопатске супстанце изоловане из биљака које делују инхибиторно на клијање семена и раст корова

Алелохемикалија	Биљка из које је изолована	Коров на који делује
Изотиоцијанати	Ротквица	<i>Sonchus asper</i> L. Hill <i>Matricaria inodora</i> L. <i>Amaranthus hybridus</i> L. <i>Convolvulus arvensis</i> L. <i>Daucus carota</i> L. <i>Hirschfeldia incana</i> L. <i>Phalaris minor</i> Retz. <i>Coronopus didymus</i> L. <i>Cyperus rotundus</i> L. <i>Solanum nigrum</i> L. <i>Amaranthus retroflexus</i> L. <i>Ambrosia atrtemisiflora</i> L.
Сорголеон	Сирак	<i>Echinochloa colonum</i> L. <i>Amaranthus lividus</i> L. <i>Digitaria sanguinalis</i> L. <i>Poa annua</i> L.
Момилактон	Пиринач, маховина	<i>Ipomoea lacunose</i> L. <i>Portulaca oleracea</i> L. <i>Lemna minor</i> L.
Артемисинин	Пелин	<i>Leptochloa filiformis</i> (Lam) Beauv. <i>Taraxacum</i> sp. Wigg <i>Chenopodium album</i> L.
Сарментин	Бибер	<i>Cassia occidentalis</i> (L.) Link <i>Lolium rigidum</i> Gaudin
Етарска уља	Еукалиптус	

Гајење у здруженом усеву

Гајење у здруженом усеву (енгл. *intercropping*) представља гајење два или више усева истовремено на истом пољу, што може да буде корисно у контролисању раста коровских врста (Слика 83). Гајењем алелопатских култура у здруженом усеву може да се спречи раст корова на које делују ослобођене алелохемикалије. Поред директног алелопатског деловања на корове постиже се и ефекат сенке и конкуренција између усева и корова што додатно може да допринесе спречавању раста коровских врста.



Слика 83. Гајење у здруженом усеву

Гајењем сирка (*Sorghum bicolor* L.), сусама (*Sesamum indicum* L.), и соје (*Glycine max* L. Merr.) у пољу памука (*Gossypium hirsutum* L.) постигнути су већи приноси узгајаних култура и значајна инхибиција раста *Cyperus rotundus* L. у поређењу са приносом када се гаји само памук. Гајењем кукуруза са дуваном (*Nicotiana tabacum* L.), постиже се побољшан раст кукуруза. Супротан ефекат се постиже када се са дуваном гаји златни мунго пасуљ (*Vigna radiata* (L.) R. Wilczek 1753.), када долази до инхибиције раста златног мунго пасуља.

У житарицама, као што су кукуруз (*Zea mays* L.), пшеница (*Triticum aestivum* L.), раж (*Secale cereale* L.), јечам (*Hordeum vulgare* L.), пиринач (*Oryza sativa* L.) и сирак (*Sorghum bicolor* L.), идентификовано је присуство супстанци са алелопатским деловањем, укључујући фенолне киселине, флавоноиде, кумарине и алкалоиде. Последице које се јављају у биљци (интензитет алелопатије) која је била изложена утицају алелохемикалија зависи од структуре присутних једињења, примењене дозе, као и од биотичких и абиотичких фактора.

Малчирање

Још једна област у којој је алелопатија нашла примену је коришћење остатака усева ради контроле корова, чиме се смањује негативан утицај пољопривредне праксе на животну средину. Усеви попут уљане репице (*Brassica napus* L.) и сунцокрета (*Helianthus annuus* L.) жању се највише због свог семења, и стога се производе велике количине вегетативног биљног материјала, који је богат алелохемикалијама.

Велик се број истраживања врши, нарочито у Европи, ради проналажења начина коришћења ове зелене материје на комерцијално одржив начин ради контролисања штеточина, укључујући и корове. Ове студије оправдавају традиционалне пољопривредне праксе које се односе на „усеве који гуше”, попут ражи, која се узгаја и потом претвара у земљиште, да би се спречио будући раст корова приликом наредне садње усева.

Малчирањем, односно прекривањем усева остацима других биљака, побољшава се плодност земљишта, као и влажност земљишта, и спречава раст коровских врста (Слика 84). Алелохемикалије које се ослобађају у земљиште током процеса малчирања инхибирају клијање семена и раст корова, и смањују појаву штеточина и болести. При примени ове методе треба водити рачуна да су остаци биљака који се користе микробиолошки исправни, односно незаражени.



Слика 84. Малчирање земљишта

Предност поступка малчирања се огледа у повећању садржаја органске материје у земљишту и побољшању плодности земљишта. Негативни ефекти примене поступка малчирања се огледају у виду повећања односа угљеника и азота (C:N) у земљишту, или у случају употребе контаминираниог биљног материјала, што за последицу може да има проширење зараза. Највише је испитивана употреба сирка у процесу малчирања, која доводи до смањења раста корова до 37% у усевама кукуруза и до 65% у усевама памука.

Примена остатака пшенице (*Triticum aestivum* L.) инхибира раст коровских врста које припадају роду *Ipomoea* L. у пољима кукуруза и соје. Примена остатака ражи (*Secale cereale* L.) значајно смањује клијавост семена и раст неколико проблематичних агрономских трава и широколисних корова.

Алелопатска природа усева мора се узети у обзир код гајења у здруженом усеву и малчирања.

Контрола инсеката

Лековито биље представља богат извор потенцијалних природних пестицида, посебно инсектицида. Биљни екстракти привлаче велику пажњу као еколошки прихватљивија алтернатива за сузбијање штеточина. Природни производи су знатно мање токсични од синтетичких инсектицида и биоразградиви су.

Етарска уља представљају смеше различитих хемијских једињења, међу којима преовладавају терпеноиди (монотерпеноиди, сесквитерпеноиди, и дитерпеноиди), ређе испарљиви феноли и нетерпенска алифатична једињења (Слика 85). То су лако испарљиве уљасте течности, добијене из ароматичних биљака различитим физичким поступцима.

Етарско уље биљака, поред терпена, сачињавају и алифатична једињења типа додекана, тридекана, тетрадекана, деканола и др.; ароматична једињења попут деривата бензоеве киселине, фенил-пропаноиди, кумарини, еугенол, апиол, миристицин и др.; азотна једињења непријатног мириса, најчешће деривати индола или алифатичних амина; сумпорна једињења, изосулфоцијанати и органски дисулфиди, љутог и непријатног мириса.

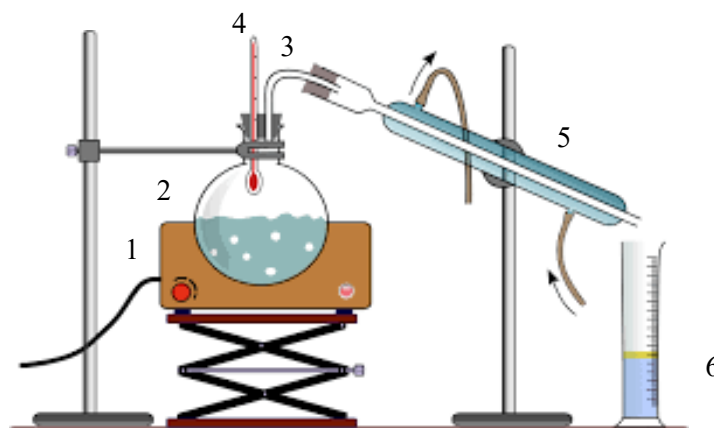


Слика 85. Етарско уље

Етарска уља имају **физиолошку функцију** (у метаболизму биљака), и **еколошку функцију** (у биохемијским интеракцијама биљака са спољашном средином). Еколошка улога етарског уља условљена је физичко-хемијским особинама његових компоненти, које омогућавају да оне буду основни агенси биохемијске интеракције биљке са спољашном средином. Разликује се улога етарских уља у алелопатским односима, у односу биљка-животиња и значај етарских уља за човека.

Етарска уља имају значајну улогу у редукцији броја хербивора и паразита. Поред фармацеутске, прехранбене и козметичке индустрије, нашли су примену и у заштити екосистема, људи, животиња и хране.

Из биљака се изолују поступком који се зове **дестилација помоћу водене паре** (Слика 86).



Слика 86. Дестилација помоћу водене паре
(1-грејно тело; 2-балон са водом и биљним материјалом; 3-цев кроз коју пролазе паре; 4-термометар; 5-хладњак; 6-дестилат)

Мирис биљака, који је значајан фактор у привлачењу инсеката-опрашивача, углавном потиче од испарљивих компоненти етарских уља. Неке од компоненти, одговорне за привлачење инсеката, јесу цитрал, линалол, мирцен и лимонен. Поједине компоненте етарских уља могу да делују привлачно на једну групу инсеката, а другу да одбијају. Присуство етарских уља у биљкама представља један од бројних развијених механизма одбране биљака од инсеката и патогених гљивица.

Етарска уља су веома значајна као фактор редукције бројности штетних инсеката. Карвакрол, сам или у комбинацији са другим активним састојцима етарских уља, делује репелентно на многе инсекте (нпр. комарце, крпеље, бубашвабе). Карвакрол, и његов изомер тимол, главни су мирисни и лековити (антисептички, антихелминтични) састојци мајчине душице, враниловке и других биљака из фамилије Lamiaceae.

Производи на бази еукалиптуса пружају осмочасовну заштиту од уједа комараца, тј. етарско уље еукалиптуса, у ком је у већим количинама присутан монотерпен 1,8-цинеол, испољава репелентно дејство на комарце.

Етарска уља биљака фамилије Lamiaceae (*Micromeria fruticosa*, *Nepeta racemosa* i *Origanum vulgare*) показују инсектицидну активност. Активне компоненте доминантне у уљу су γ -терпинен, α -терпинен, тимол, карвакрол и линалол.

Контрола патогених микроорганизама

Поред тога што делују токсично и репелентно за многе инсекте, велики број монотерпена испољава антимикробну, антибактеријску и антифунгалну активност. Поједини секундарни биомолекули могу испољити бактерицидно и фунгицидно дејство на микроорганизме присутне у животној средини.

Већина етарских уља различитих биљних врста поседују антимикробну активност због њиховог липосолубилног карактера, што им омогућава лак пролаз кроз фосфолипидни двослој ћелијске мембране микроорганизма.

Етарско уље мускатне жалфије (*Salvia sclarea* L.) поседује снажно бактерицидно и фунгицидно дејство. Етарско уље биљке *Clinopodium menthifolium* Host, као и пулегон присутан у уљу, такође показују антимикробну и антифунгалну активност. Етарска уља изолована из *Callistemon lanceolatus*, *Eucalyptus tereticornis*, *Ageratum conyzoides* и *Ocimum kelmandeschereum* спречавају раст фитопатогених гљивица *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus terreus*, *Aspergillus parasiticus*, *Alternaria alternata*, *Fusarium oxysporum*, *Colletotrichum truncatum*, *Trichoderma viride*, и *Helminthosporium tericum*.

Ефекат етарских уља на гљивице се може пратити на морфолошком нивоу (изостанак спорулације, губитак пигмента, аберантни развој конидиофора, промена у броју конидија, повећано гранање хифа или промена у њиховој величини) као последица деловања уља на ензимски катализоване реакције синтезе ћелијског зида што утиче на раст гљивица и на морфогенезу, као и на повлачење цитоплазме у хифама што доводи до смрти мицелијума. На нивоу ћелије, етарска уља најчешће делују тако што инхибирају синтезу ћелијског зида или ометају активност ензима у респираторном ланцу унутрашње мембране митохондрија.

Усеви који испољавају алелопатско деловање могу да се уграде у земљиште и на тај начин да се спречи раст фитопатогена. Сирови екстракти добијени од усева са алелопатским деловањем могу да се употребљавају у виду спреја за уклањање патогена присутних у ваздуху.

Алелохемикалије као природни пестициди

Појам „агрохемикалије” обухвата широк спектар хемијских производа који поседују различиту биолошку активност, а који се употребљавају за заштиту биљака од разних штетних организама, као и да подстакну раст и развој гајених биљних култура.

Агрохемикалије се класификују према биолошким особинама и према врсти организама на који делују, а познате су као:

- хербициди,
- инсектициди,
- фунгициди,
- акарициди,
- бактерициди,
- нематоциди,
- родентициди,
- авициди,
- репеленти (одбијају инсекте),
- феромони (ремете нормално понашање инсеката и др.).

За све ове класе агрохемикалија користи се заједнички назив пестициди и имају огромну примену широм света. Интензивна, често и прекомерна, примена синтетичких пестицида довела је до озбиљних поремећаја у животној средини. Под пестицидима подразумева се широк спектар хемијских материја који поседују различиту биолошку активност, а које се употребљавају за заштиту биљака од разних штетних организама.

Због велике потребе за употребом пестицида настоји се да се пронађу алтернативни путеви за заштиту биљних култура који су мање опасни за екосистеме од синтетичких. Применом природних пестицида (хербицида, инсектицида и фунгицида) биљног порекла, штити се и чува плодност и микробиолошка активност пољопривредног земљишта.

Негативан ефекат алелохемикалија на раст и развој других биљака представља потенцијал за развој природних хербицида који би могли да смање употребу синтетичких. За неке биљке је већ познато да њихови екстракти или изоловане компоненте показују хербицидну активност.

Последњих деценија етарска уља добијају све више на значају у научним истраживањима као потенцијални фумиганти и контактни инсектициди.

Као лако испарљива једињења, која карактерише ниска токсичност према сисарима, представљају добру алтернативу за заштиту ускладиштених производа.

Фумигантним деловањем етарских уља постиже се сузбијање различитих развојних стадијума инсеката.

Новија истраживања указују да етарска уља могу бити коришћена као алтернативе конвенционалним инсектицидима. Мање су токсични од синтетичких инсектицида.

Алелохемикалије као природни хербициди

Да би **алелохемикалије** могле да се употребљавају као природни хербициди, морају да буду **довољно ефикасне и безбедне по животну средину**. Из тих разлога, неопходно је да имају:

- фитотоксичну активност према коровским врстама у ниским концентрацијама,
- идентификовану хемијску структуру,
- познат начин деловања у биљкама и време задржавања у земљишту,
- познат утицај на микроорганизме,
- испитана екотоксиколошка својства,
- испитану токсичност за људе и сисаре.

Употреба алелохемикалија као природних хербицида има своје како предности, тако и недостатке.

Предности употребе алелохемикалија као природних хербицида су:

- Већина алелохемикалија је растворљива у води што омогућава њихову примену без додатних реагенса за разлику од синтетичких хербицида, који се слабо растварају у води и земљишту и имају способност акумулације у организмима биљака и животиња.
- Биоразградиви су, садрже релативно мали број такозваних „тешких атома“, карактерише их одсуство „неприродних“ прстенова што их чини еколошки бољом опцијом од синтетичких хербицида. Ове одлике спречавају нагомилавање штетних једињења у земљишту и негативан утицај на друге биљке.
- Разноврсност и присуство великог броја једињења омогућава им да делују на корове који су развили резистентност на конвенционалне хербициде.
- Велики број изолованих алелохемикалија испољава своју биолошку активност у ниским (10^{-5} – 10^{-6} mol/dm³) или изузетно ниским концентрацијама (10^{-10} mol/dm³).

Недостаци употребе алелохемикалија као природних хербицида су:

- Сложеност структуре их чини реактивнијим и нестабилним, брза трансформација једне од функционалних група може значајно да смањи биопестицидну активност целог једињења.
- Неселективне су и мање специфичне од синтетичких хербицида.

- Немогућност комерцијализације производа услед отежаног поступка добијања производа уједињеног квалитета, из разлога што састав и концентрација секундарних биомолекула биљака зависе од услова у којима самоникле биљке расту, тј. од читавог низа фактора животне средине.
- Монокотиледоне биљке (којима припада већина житарица) су отпорније на алелохемикалије него дикотиледоне биљке, стога је могуће коришћење алелоједињења као потенцијалних хербицида, али је употреба ограничена на третирање одређених усева са дефинисаним саставом корова.

Епилог

Уџбеник „Основе алелопатије” даје одговоре на које све начине биљке остварују комуникацију са другим биљкама и са организмима присутним у њиховом окружењу. Међутим, наведени подаци приказују тренутно стање и досадашња сазнања на ову тему. Обзиром да је мање од 1% биљних терестријалних врста секвенцирано, расветљавање односа и комуникације између биљака је тек започето. До краја 2024. године, секвенцирано је и објављено нешто више од **1.800 биљних врста**. Како на свету постоји преко **390.000 познатих биљних врста**, то значи да је **више од 99% биљака и даље без секвенцираног генома** — посебно оне које су: **еколошки специфичне** (нпр. планинске, пустињске, водене), **етноботанички значајне**, али **некомерцијализоване**, и **ретке, ендемске или недовољно истражене**.

Наведено указује да огромна већина **мање комерцијалних, не-моделских биљака** још увек није генетички декодирана. Код тих несеквенцираних врста нису познати њихови **биосинтетски путеви**, многи **ензими који производе секундарне метаболите** још увек нису откривени, потенцијално **нова једињења** са лековитим, ароматичним или еколошким значајем остају **непозната**. На пример ензими у **шикиматном, мевалонатном или терпенском** путу могу бити јединствени код одређених биљака и производити ретке алкалоиде, флавоноиде или испарљиве супстанце. Без геномских података, не можемо идентификовати **гене који кодирају те ензиме**, нити можемо биоинжењерски производити та једињења на одржив начин.

Литература

- Abuja, P.M., Albertini, R. (2001): Methods for monitoring oxidative stress, lipid peroxidation and oxidation resistance of lipoproteins. *Clinica Chimica Acta*, **306**: 1–17.
- Akbarzadeh, M., Bajalan, I., Qalayi, E. (2013): Allelopathic effect of Lavender (*Lavandula officinalis*) on seed germination of velvet flower and purslane. *International Journal of Agronomy and Plant Production*, **4(6)**: 1285–1289.
- Ali, M.S., Baek, K.H. (2020): Jasmonic Acid Signaling Pathway in Response to Abiotic Stresses in Plants. *International Journal of Molecular Sciences*, **21(2)**:621. doi: 10.3390/ijms21020621.
- An, M., Liu, D.L., Johnson, I.R., Lovett, J.V. (2003): Mathematical modelling of allelopathy: II. The dynamics of allelochemicals from living plants in the environment. *Ecological Modelling*, **161**: 53–66.
- An, Z.Y., Yan, Y.Y., Peng, D., Ou, T.M., Tan, J.H., Huang, S.L., An, L.K., Gu, L.Q., Huang, Z.S. (2010): Synthesis and evaluation of graveoline and graveoline derivatives with potent anti-angiogenesis activities. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **45(9)**: 3895–903. doi: 10.1016/j.ejmech.2010.05.043.
- Bachheti, A., Sharma, A., Bachheti, R.K., Husen, A., Pandey, D.P. (2019): Plant Allelochemicals and Their Various Applications. In: Merillon, J.M., Ramawat, K. (eds) Co-Evolution of Secondary Metabolites. Reference Series in Phytochemistry. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-76887-8_14-1
- Baerson, S.R., Sánchez-Moreiras, A., Pedrol-Bonjoch, N., Schulz, M., Kagan, I.A., Agarwal, A.K., Reigosa, M.J., Duke, S.O. (2005): Detoxification and transcriptome response in Arabidopsis seedlings exposed to the allelochemical benzoxazolin-2(3H)-one. *Journal of Biological Chemistry*, **280(23)**:21867–81. doi: 10.1074/jbc.M500694200.
- Bais, H.P. (2018): We are family: kin recognition in crop plants. *New Phytologist*, **220(2)**: 357–359. <https://doi.org/10.1111/nph.15399>
- Bais, H.P., Vepachedu, R., Gilroy, S., Callaway, R.M., Vivanco, J.M. (2003): Allelopathy and exotic plant invasion: from molecules and genes to species interactions. *Science*, **301(5638)**:1377–80. doi: 10.1126/science.1083245.
- Bajalan, I., Oregani, K.E., Moezi, A.A., Gholami, A. (2013): Allelopathic Effects of Aqueous Extract from *Salvia officinalis* L. On Seed Germination of Wheat and Velvet flower. *Technical Journal of Engineering and Applied Sciences*, **3(6)**: 485–488.
- Barrera, G. (2012): Oxidative Stress and Lipid Peroxidation Products in Cancer Progression and Therapy. *International Scholarly Research Notices*, **2012**: 1–21.
- Batish, D.R., Lavanya, K., Singh, H.P., Kohli, R.K. (2007): Phenolic allelochemicals released by *Chenopodium murale* affect the growth, nodulation and macromolecule content in chickpea and pea. *Plant Growth Regulation*, **51**: 119–128.
- Batish, D.R., Singh, H.P., Kohli, R.K., Kaur, S. (2008): Eucalyptus essential oil as a natural pesticide. *Forest Ecology and Management*, **256**: 2166–2174.
- Beecher, G.R. (2003): Overview of Dietary Flavonoids: Nomenclature, Occurrence and Intake. *The Journal of Nutrition*, **133**: 3248–3254.
- Bell, E.A. (1960): Canavanine in the Leguminosae. *Biochemical Journal*, **75**: 618–620.

- Bell, A.E., Charlwood, B.V. (1980): Secondary Plant Products, u: A.E. Bell, B.V. Gharlwood (ur.), Encyclopedia of Plant Physiology Vol 8: 11–21, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Bhadoria, P.B.S. (2011): Allelopathy: A Natural Way towards Weed Management. *American Journal of Experimental Agriculture*, **1(1)**: 7–20.
- Blanco, J.A. (2007): The representation of allelopathy in ecosystem-level forest models. *Ecological Modelling*, **209**: 65–77.
- Bogatek, R., Gniazdowska, A. (2007): ROS and Phytohormones in Plant-Plant Allelopathic Interaction. *Plant Signaling & Behavior*, **2(4)**: 317–318.
- Bogatek, R., Gniazdowska, A., Zakrzewska, W., Oracz, K., Gawroski, S.W. (2006): Allelopathic effects of sunflower extracts on mustard seed germination and seedling growth. *Biologia Plantarum*, **50(1)**: 156–158.
- Boter, M., Diaz, I. (2023): Cyanogenesis, a Plant Defence Strategy against Herbivores. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(8):6982. doi: 10.3390/ijms24086982.
- Bravo, R.H., Copaja, V.S., Lamborot, M. (2013): Phytotoxicity of Phenolic Acids From Cereals, Herbicides-Advances in Research, doi:10.5772/55942.
- Bruneton, J. (1999): Pharmacognosy, Phytochemistry, Medicinal Plants, Editions TEC & DOC, Paris, France.
- Çalmaşur, O., Aslan, I., Sahin, F. (2005): Insecticidal and acaricidal effect of three Lamiaceae plant essential oils against *Tetranychus urticae* Koch and *Bemisia tabaci* Genn. *Industrial Crops and Products*, **23**: 140–146.
- Cao, P., Liu, C., Li, D. (2011): Effects of different autotoxins on antioxidant enzymes and chemical compounds in tea (*Camellia sinensis* L.) Kuntze. *African Journal of Biotechnology*, **10(38)**: 7480–7486.
- Castada, H.Z., Liu, J., Ann Barringer, S., Huang, X. (2020): Cyanogenesis in *Macadamia* and Direct Analysis of Hydrogen Cyanide in *Macadamia* Flowers, Leaves, Husks, and Nuts Using Selected Ion Flow Tube–Mass Spectrometry. *Foods*, 9(2):174. <https://doi.org/10.3390/foods9020174>
- Castellano, G. (2012): Classification of Phenolic Compounds by Chemical Structural Indicators and Its Relation to Antioxidant Properties of *Posidonia Oceanica* (L.) Delile. *MATCH Communications in Mathematical and in Computer Chemistry*, **67**: 231–250.
- Chadwick, M., Trewin, H., Gawthrop, F., Wagstaff, C. (2013): Sesquiterpenoids Lactones: Benefits to Plants and People. *International Journal of Molecular Sciences*, **14**: 12780–12805.
- Cheng, F., Cheng, Z. (2015): Research Progress on the use of Plant Allelopathy in Agriculture and the Physiological and Ecological Mechanisms of Allelopathy. *Frontiers in Plant Science* 6:1020. doi: 10.3389/fpls.2015.01020
- Chhajed, S., Mostafa, I., He, Y., Abou-Hashem, M., El-Domiaty, M., Chen, S. (2020): Glucosinolate Biosynthesis and the Glucosinolate–Myrosinase System in Plant Defense. *Agronomy*, 10, 1786. <https://doi.org/10.3390/agronomy10111786>
- Chou, C.H. (2006): Introduction to allelopathy, u: M.J. Regiosa, N. Pedrol, L. González (ur.), Allelopathy: A Physiological Process with Ecological Implications Vol 1: 1–9, Springer, Dordrecht, The Netherlands.
- Chovanová, R., Mikulášová, M., Veverková, Š. (2013): *In Vitro* Antibacterial and Antibiotic Resistance Modifying Effect of Bioactive Plant Extracts on Methicillin-Resistant *Staphylococcus epidermidis*. *International Journal of Microbiology*, 2013: 1–7 (<https://doi.org/10.1155/2013/760969>).
- Cipollini, D., Rigsby, C.M., Kathryn Barto, E. (2012): Microbes as Targets and Mediators of Allelopathy in Plants. *Journal of Chemical Ecology*, 38:714–727.

- Clouse, S. (2001): Brassinosteroids. *Current Biology*, 11(22).
- Čeković, Ž. (2006): Zaštita bilja pomoću prirodnih pesticida. *Hemijska industrija*, **60**(5–6): 113–119.
- Daniela Lopes, A., Graciela Iecher Faria Nunes, M., Paulo Francisco, J., Henrique dos Santos, E. (2023): Potential Allelopathic Effect of Species of the Asteraceae Family and Its Use in Agriculture. *Environmental Sciences*, Available from: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.108709>
- Dayan, E.F. (2006): Factors modulating the levels of the allelochemical sorgoleone in *Sorghum bicolor*. *Planta*, **224**(2): 339–346.
- De Albuquerque, M.B., Dos Santos, R.C., Lima, L.M., Melo Filho, P.A., Nogueira, R.J.M.C., Da Camara, C.A.G., Ramos, A.R. (2011): Allelopathy, an alternative tool to improve cropping systems. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, **31**: 379–395.
- Degenhardt, J., Köllner, G.T., Gershenzon, J. (2009): Monoterpene and sesquiterpene synthases and the origin of terpene skeletal diversity in plants. *Phytochemistry*, **70**: 1621–1637.
- Demirci, B., Temel, H.E., Portakal, T., Kirmizibekmez, H., Demirci, F., Başer, K.H.C. (2011): Inhibitory effect of *Calamintha nepata* subsp. *glandulosa* essential oil on lipoxygenase. *Turkish Journal of Biochemistry*, **36**(4): 290–295.
- Ding, J., Sun, Y., Xiao, C.L., Shi, K., Zhou, Y.H., Yu, J.Q. (2007): Physiological basis of different allelopathic reactions of cucumber and figleaf gourd plants to cinnamic acid. *Journal of Experimental Botany*, **58**(13): 3765–3773.
- Dmitrović, S. (2012): Alelopatski efekti transformisanih korenova. *Doktorska disertacija*, Biološki fakultet, Univerzitet u Beogradu.
- Dotan, Y., Lichtenberg, D., Pinchuk, I. (2004): Lipid peroxidation cannot be used as a universal criterion of oxidative stress. *Progress in Lipid Research*, **43**: 200–227.
- Džamić, A., Soković, M., Ristić, M., Grujić-Jovanović, S., Vukojević, J., Marin, P.D. (2008): Chemical composition and antifungal activity of *Salvia sclarea* (Lamiaceae) essential oil. *Archives of Biological Science*, **60**(2): 233–237.
- Ercisli, S., Esitken, A., Turkkal, C., Orhan, E. (2005): The allelopathic effects of juglone and walnut leaf extracts on yield, growth, chemical and PNE compositions of strawberry cv. Fern. *Plant, Soil and Environment*, **51**(6): 283–287.
- Fakoorziba, M.R., Moemenbellah-Fard, M.Dj., Azizi, K., Shekarpoor, H., Alipoor, H. (2014): Excito-Repellency Effects of *Salvia sclarea* L. (Lamiaceae) Extracts on Adult House Flies, *Musca domestica* L. (Diptera: Muscidae). *Journal of Health Sciences and Surveillance System*, **2**(1): 2–7.
- Felemban, A., Braguy, J., Zurbruggen, M.D., Al-Babili, S. (2019): Apocarotenoids Involved in Plant Development and Stress Response. *Frontiers in Plant Science*, 10:1168. doi: 10.3389/fpls.2019.01168.
- Finkelstein R. (2013): Absciscic Acid synthesis and response. *Arabidopsis Book*. 11:e0166. doi: 10.1199/tab.0166. PMID: 24273463; PMCID: PMC3833200.
- Fleig Zenkner, F., Margis-Pinheiro, M., Cagliari, A. (2019): Nicotine Biosynthesis in *Nicotiana*: A Metabolic Overview. *Tobacco Science*, 56(1): 1–9.
- Gao, Q., Li, Y., Li, Y., Zhang, Z., Liang, Y. (2022): Antioxidant and prooxidant activities of phenolic acids commonly existed in vegetables and their relationship with structures. *Food Science and Technology*, 42, e07622, 2022 1.
- Gatti, A.B., Ferreira, A.G., Arduin, M., Perez, S.C.G.A. (2010): Allelopathic effects of aqueous extracts of *Artistolochia esperanzae* O. Kuntze on development of *Sesamum indicum* L. seedlings. *Acta Botanica Brasilica*, **24**: 454–461.
- Gašić, O. (1992): Biohemija biljaka. Naučna knjiga, Beograd, Srbija.

- Gella, D., Ashagre, H., Negewo, T. (2013): Allelopathic effect of aqueous extracts of major weed species plant parts on germination and growth of wheat. *Journal of Agricultural and Crop Research*, **1(3)**: 30–35.
- Ghasemzadeh, A., Ghasemzadeh, N. (2011): Flavonoids and phenolic acids: Role and biochemical activity in plants and human. *Journal of Medicinal Plants Research*, **5**: 6697–6703.
- Girotti, A.W. (1985): Mechanisms of lipid peroxidation. *Journal of Free Radicals in Biology & Medicine*, **1**: 87–95.
- Gniazdowska, A., Bogatek, R. (2005): Allelopathic interactions between plants. Multi site action of allelochemicals. *Acta Physiologiae Plantarum*, **27**: 395–407.
- Hajnal Jafari, T., Stamenov, D., Đurić, S. (2020): Proizvodnje i primena biopreparata. Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Novom Sadu.
- Halliwell, B., Whiteman, M. (2004): Measuring reactive species and oxidative damage in vivo and in cell culture: how should you do it and what do the results mean?. *British Journal of Pharmacology*, **142**: 231–255.
- Hodgson, E. (2012): Chapter Fourteen - Toxins and Venoms. *Progress in Molecular Biology and Translational Science*, **112**: 373–415.
- Inderjit, Mukerji, K.G. (2006): Allelochemicals: Biological Control of Plant Pathogens and Diseases. Springer. Dordrecht, The Netherlands.
- Inderjit, I., Wardle, D.A., Karban, R., Callaway, R.M. (2011): The ecosystem and evolutionary contexts of allelopathy. *Trends in Ecology and Evolution*, **26**: 655–662.
- Inzé, D., Van Montagu, M. (1995): Oxidative stress in plants. *Current Opinion in Biotechnology*, **6**: 153–158.
- Jančić, R., Stošić, D., Mimica-Dukić, N., Lakušić, B. (1995): Aromatične biljke Srbije, NIP dečje novine, Beograd, Srbija.
- Janjić, V., Stanković-Kalezić, R., Radivojević Lj. (2008): Prirodni proizvodi sa alelopatskim, herbicidnim i toksičnim delovanjem. *Acta Herbologica*, **17**: 1–22.
- Jeon, J.E., Kim, J.G., Fischer, C.R., Mehta, N., Dufour-Schroif, C., Wemmer, K., Mudgett, M.B., Sattely, E. (2020): A Pathogen-Responsive Gene Cluster for Highly Modified Fatty Acids in Tomato. *Cell*, **180(1)**: 176–187.e19. doi: 10.1016/j.cell.2019.11.037.
- Jovetić, B. (2020): Uticaj dodavanja tanina u obroke na metabolički profil, proizvodne i reproduktivne osobine krava Holštajn-Frizijske rase. Doktorska disertacija. Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Beogradu.
- Kato-Noguchi, H. (2004): Allelopathic substance in rice root exudates: Rediscovery of momilactone B as an allelochemical. *Journal of Plant Physiology*, **161**: 271–276.
- Kato-Noguchi, H., Ino, T. (2003): Rice seedlings release momilactone B into the environment. *Phytochemistry*, **63**: 551–554.
- Kato-Noguchi, H., Ino, T. (2005): Concentration and release level of momilactone B in the seedlings of eight rice cultivars. *Journal of Plant Physiology*, **162**: 965–969.
- Kato-Noguchi, H., Ino, T. (2005): Possible involvement of momilactone B in rice allelopathy. *Journal of Plant Physiology*, **162**: 718–721.
- Kejík, Z., Kaplánek, R., Masařík, M., Babula, P., Matkowski, A., Filipenský, P., Veselá, K., Gburek, J., Sýkora, D., Martásek, P., Jakubek, M. (2021): Iron Complexes of Flavonoids-Antioxidant Capacity and Beyond. *International Journal of Molecular Sciences*, **22(2)**: 646.
- Kelly da Silva, A., Cazarin, C.B.B., Colomeu, T.C., Batista, A.G., Meletti, L.M.M., Paschoal, J.A.R., Bogusz, S., Furlan, M.F., Reyes, F.G.R., Augusto, F., Marostica, M.R., Zollner, R. (2013): Antioxidant activity of aqueous extract of passion fruit (*Passiflora edulis*) leaves: *in vitro* and *in vivo* study. *Food Research International*, **53**: 882–890.

- Kohnen-Johannsen, K.L., Kayser, O. (2019): Tropane Alkaloids: Chemistry, Pharmacology, Biosynthesis and Production. *Molecules*, **24**, 796; doi:10.3390/molecules24040796.
- Kong, C.H., Li, H.B., Xu, X.H. (2006): Allelochemicals released by rice roots and residues in soil. *Plant Soil*, **288**:47–56. DOI 10.1007/s11104-006-9033-3
- Kong, C.H., Xuan, T.D., Khanh, T.D., Tran, H.D., Trung, N.T. (2019): Allelochemicals and Signaling Chemicals in Plants. *Molecules*, **24**, 2737; doi:10.3390/molecules24152737
- Kostić, I., Marković, T., Krnjajić, S. (2012): Sekretorne strukture aromatičnih biljaka sa posebnim osvrtom na strukture sa etarskim uljima, mesta sinteze ulja i njihove važnije funkcije. *Lekovite Sirovine*, **32**: 3–25.
- Kovačević, D., Momirović, N. (2000): Uloga integralnih sistema u suzbijanju korova u konceptu održive poljoprivrede. *Acta Herbologica*, **9**: 29–40.
- Kuthan, H., Haussmann, H.J., Werrigloer, J. (1986): A spectrophotometric assay for superoxide dismutase activities in crude tissue fractions. *Biochemical Journal*, **237**: 175–180.
- Larsson, K.A., Saheed, S.A., Gradin, T., Delp, G., Karpinska, B., Botha, C.E., Jonsson, L.M. (2011): Differential regulation of 3-aminomethylindole/N-methyl-3-aminomethylindole N-methyltransferase and gramine in barley by both biotic and abiotic stress conditions. *Plant Physiol Biochem.* **49**(1):96-102. doi: 10.1016/j.plaphy.2010.10.005.
- Li, Y., Hu, T., Zeng, F., Chen, H., Wu, X. (2013): Effects of *Eucalyptus grandis* Leaf Litter Decomposition on the Growth and Resistance Physiology Traits of *Eremochloa ophiuroides*. *Journal of Plant Studies*, **2**(1): 158–165.
- Li, Z., Mu, C., Wang, B., Jin, J. (2016): Graveoline Analogs Exhibiting Selective Acetylcholinesterase Inhibitory Activity as Potential Lead Compounds for the Treatment of Alzheimer's Disease. *Molecules*, **21**(2):132. doi: 10.3390/molecules21020132.
- Li, Z.H., Wang, Q., Ruan, X., Pan, C., Jiang, D.A. (2010): Phenolics and Plant allelopathy. *Molecules*, **15**: 8933–8952.
- Lievens, L., Pollier, J., Goossens, A., Beyaert, R., Staal, J. (2017): Absciscic Acid as Pathogen Effector and Immune Regulator. *Frontiers in Plant Science*, **8**:587. doi: 10.3389/fpls.2017.00587
- Liu, Y., Li, F., Huang, Q. (2013): Allelopathic effects of gallic acid from *Aegiceras corniculatum* on *Cyclotella caspia*. *Journal of Environmental Sciences*, **25**(4): 776–784.
- Lopez-Alarcona, C., Denicolab, A. (2013): Evaluating the antioxidant capacity of natural products: A review on chemical and cellular-based assays. *Analytica Chimica Acta*, **763**: 1–10.
- Lu, N., Zhang, L., Tian, Y., Yang, J., Zheng, S., Wang, L., Guo, W. (2023): Biosynthetic pathways and related genes regulation of bioactive ingredients in mulberry leaves. *Plant Signal Behav.* **18**(1):2287881. doi: 10.1080/15592324.2023.2287881.
- Malenčić, Dj. (2001): Biohemijska istraživanja odabranih samoniklih vrsta roda *Salvia* iz Vojvodine. *Doktorska disertacija*, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu.
- Márquez-Rodríguez, A.S., Grajeda-Iglesias, C., Sánchez-Bojorge, N.A., Figueroa-Espinoza, M.C., Rodríguez-Valdez, L.M., Fuentes-Montero, M.E., Salas, E. (2018): Theoretical Characterization by Density Functional Theory (DFT) of Delphinidin 3-O-Sambubioside and Its Esters Obtained by Chemical Lipophilization. *Molecules*, **23**: 1587. <https://doi.org/10.3390/molecules23071587>

- Mandal, C., Ghosh, N., Adak, M.K., Dey, N. (2013): Interaction of polyamine on oxidative stress induced by exogenously applied hydrogen peroxide in *Salvinia natans* Linn. *Theoretical and Experimental Plant Physiology*, **25(3)**: 203–212.
- Marnett, L.J. (1999): Lipid peroxidation-DNA damage by malondialdehyde. *Mutation Research*, **424**: 83–95.
- Meda, A., Lamien, E.C., Romito, M., Millogo, J., Nacoulma, G.O. (2005): Determination of the total phenolic, flavonoid and proline contents in Burkina Fasan honey, as well as their radical scavenging activity. *Food Chemistry*, **91**: 571–577.
- Medic, A., Zamljen, T., Hudina, M., Veberic, R. (2022): Time-Dependent Degradation of Naphthoquinones and Phenolic Compounds in Walnut Husks. *Biology*, **11**, 342. <https://doi.org/10.3390/biology11020342>
- Mimica-Dukić, N., Bugarin, D., Grbović, S., Mitić-Ćulafić, D., Vuković-Gačić, B., Orčić, D., Jovin, E., Couladis, M. (2010): Essential Oil of *Myrtus communis* L. as a Potential Antioxidant and Antimutagenic Agents. *Molecules*, **15**: 2759–2770.
- Mochizuki, M., Yamazaki, S., Kano, K., Ikeda, T. (2002). Kinetic analysis and mechanistic aspects of autoxidation of catechins. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*, **1569(1-3)**: 35–44.
- Moharram, A.H., Youssef, M.M. (2014): Methods for Determining the Antioxidant Activity: A Review. *Alexandria Journal of Food Science and Technology*, **11(1)**: 31–42.
- Mortensen, M.S., Ruiz, J., Watts, J.L. (2023). Polyunsaturated Fatty Acids Drive Lipid Peroxidation during Ferroptosis. *Cells*, **12**, 804. <https://doi.org/10.3390/cells12050804>
- Nagegowda, A.D. (2010): Plant volatile terpenoid metabolism: Biosynthetic genes, transcriptional regulation and subcellular compartmentation. *FEBS Letters*, **584**: 2965–2973.
- Nguyen, D.M., Seo, D.J., Lee, H.B., Kim, I.S., Kim, K.Y., Park, R.D., Jung, W.J. (2013): Antifungal activity of gallic acid purified from *Terminalia nigrovenulosa* bark against *Fusarium solani*. *Microbial Pathogenesis*, **56**: 8–15.
- Niki, E. (1987): Lipid antioxidants: how they may act in biological systems. *British Journal of Cancer*, **8**: 153–157.
- Niki, E. (2010): Assessment of Antioxidant Capacity in vitro and in vivo. *Free Radical Biology & Medicine*, **49**: 503–515.
- Niki, E., Yoshida, Y., Saito, Y., Noguchi, N. (2005): Lipid peroxidation: Mechanisms, inhibition, and biological effects. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, **338**: 668–676.
- Nikolić, M., Đorđević, S. (2003): Alkaloidi u farma ceutskoj industriji: Struktura, izolovannje I primena. *Hemijska industrija*, **57(10)**:471-478.
- Oppenheim, E.W., Nasrallah, I.M., Mastri, M.G., Stover, P. (2000): Mimosine Is a Cell-specific Antagonist of Folate Metabolism. *Journal of Biological Chemistry*, **275(25)**:19268–19274.
- Oracz, K., Bailly, C., Gniazdowska, A., Côme, D., Corbineau, F., Bogatek, R. (2007): Induction of Oxidative Stress by Sunflower Phytotoxins in Germinating Mustard Seeds. *Journal of Chemical Ecology*, **33**: 251–264.
- Orčić, D. (2010): Vrste Tribusa scandiceae (Apiaceae Lindley 1836, subfam. Apioideae). Potencijalni izvor biološki i farmakološki aktivnih sekundarnih biomolekula. *Doktorska disertacija*, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu.
- Popović, M. (2001): Biohemija biljaka, Poljoprivredni fakultet, Novi Sad, Srbija.
- Popović, M., Gašić, O., Simmonds, M., Malenčić, Đ. (1997): Antimikrobna aktivnost sekundarnih biomolekula nekih vrsta familije Asteraceae. *Arhiv za Farmaciju*, **5**: 630–631.

- Popović, M., Malenčić, Đ. (2006): Aktivni principi ukrasnog bilja, Poljoprivredni fakultet, Novi Sad, Srbija.
- Popsavin, M., Vukojević, N., Hranisavljević, J., Kovačević, I., Srećo Zelenović, B., Svirčev, M. (2018): Praktikum iz hemije prirodnih proizvoda, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, Srbija.
- Putnam, R.A. (1988): Allelochemicals from Plants as Herbicides. *Weed Technology*, **2**(4): 510–518.
- Rahal, A., Kumar, A., Singh, V., Yadav, B., Tiwari, R., Chakraborty, S., Dhama, K. (2014): Oxidative Stress, Prooxidants, and Antioxidants: The Interplay. *BioMed Research International*, **2014**: 1–19.
- Reigosa, M.J., Pedrol, N., González, L. (2006): Allelopathy A Physiological Process with Ecological Implications. Springer. Dordrecht, The Netherlands.
- Rice, E.L. (1979): Allelopathy—An update. *The Botanical Review* **45**, 15–109. <https://doi.org/10.1007/BF02869951>
- Roth, C.M., Shrozer, J.P., Paulsen, G.M. (2000): Allelopathy of Sorghum on Wheat under Several Tillage Systems. *Agronomy Journal*, **92**: 855–860.
- Sachdev, S., Ansari, S.A., Ansari, M.I. (2023): Reactive Oxygen Species (ROS): An Introduction. In: Reactive Oxygen Species in Plants. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-19-9884-3_1
- Safari, H., Tavili, A., Saberi, M. (2010): Allelopathic effects of *Thymus kotschyanus* on seed germination and initial growth of *Bromus tomentellus* and *Trifolium repens*. *Frontiers of Agriculture in China*, **4**(4): 475–480.
- Saha, M., Sarkar, S., Sarkar, B., Sharma, B.K., Bhattacharjee, S., Tribedi, P. (2015): Microbial siderophores and their potential applications: a review. *Environmental Science and Pollution Research*. DOI 10.1007/s11356-015-4294-0.
- Sandhar, H.K., Kumar, B., Prasher, S., Tiwari, P., Salhan, M., Sharma P. (2011): A Review of Phytochemistry and Pharmacology of Flavonoids. *Internationale Pharmaceutical Scienza*, **1**: 25–41.
- Savić, A. (2020): Kompeticija vrsta *Ambrosia trifida* L. i *Ambrosia artemisifolia* L. u prirodnom ekosistemu. Doktorska disertacija. Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Beogradu.
- Schulz, M., Marocco, A., Tabaglio, V. (2012): BOA detoxification of four summer weeds during germination and seedling growth. *Journal of Chemical Ecology*, **38**(7):933–946. doi: 10.1007/s10886-012-0136-4.
- Schulz, M., Sicker, D., Baluska, F., Sablofski, T., W., H., Martin, F. (2012): Benzoxazolinone Detoxification and Degradation – A Molecule's Journey. InTech. doi: 10.5772/32624.
- Sharma, M., Satsangi, P.G. (2013): Potential Allelopathic Influence of Sunflower (*Helianthus annuus* L.) on Germination and Growth behavior of Two Weeds *in vitro* Condition. *International Journal of Biotechnology and Bioengineering Research*, **4**(5): 421–426.
- Sikora, V., Berenji, J. (2008): Alelopatski potencijal Sirkova (*Sorghum* sp.). *Bilten za Hmelj, Sirak i Lekovito Bilje*, **40**(81): 5–14.
- Sikorska-Zimny, K., Beneduce, L. (2021): The Metabolism of Glucosinolates by Gut Microbiota. *Nutrients*, **13**, 2750. <https://doi.org/10.3390/nu13082750>
- Singh, A., Desgagné-Penix, I. (2014): Biosynthesis of the Amaryllidaceae alkaloids. *Plant Science Today*, **1**(3): 114–120.
- Singh, H.P., Kaur, S., Batish, D.R., Kohli, R.K. (2009): Caffeic acid inhibits *in vitro* rooting in mung bean [*Vigna radiata* (L.) Wilczek] hypocotyls by inducing oxidative stress. *Plant Growth Regulation*, **57**: 21–30.

- Singh, N.B., Sunaina, Yadav, K., Amist, N. (2013): Phytotoxic Effects of Cinnamic Acid on Cabbage (*Brassica oleracea* var. capitata). *Journal of Stress Physiology & Biochemistry*, **9**(2): 307–317.
- Soltys, D., Krasuska, U., Bogatek, R., Gniazdowska, A. (2013): Allelochemicals as Bioherbicides-Present and Perspectives, Herbicides – Current Research and Case Studies in Use, doi: 10.5772/56185.
- Stanišić, M. (2019): Alelopatski potencijal sekundarnih metabolite transformisanih korenova jabuke – efekat floretina i florizina u kulturi *in vitro*. Doktorska disertacija. Biološki fakultet. Univerzitet u Beogradu.
- Stanković, Ž., Petrović, M., Krstić, B., Erić, Ž. (2006): Fiziologija biljaka, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, Srbija.
- Strack, D. (1997): Phenolic metabolism, u: P.M. Dey, J.B. Harborne (ur.), *Plant Biochemistry*, p. 387–437, Academic Press, New York, USA.
- Strugstad, M.P., Despotovski, S. (2012): A summary of extraction, synthesis, properties, and potential uses of juglone: A literature review. *Journal of Ecosystems and Management*, **13**(3):1–16.
- Sunmonu, T.O., Van Staden, J. (2014): Phytotoxicity evaluation of six fast-growing tree species in South Africa. *South African Journal of Botany*, **90**: 101–106.
- Štefan, L., Tepšić, T., Zavidović, T., Urukalo, M., Tota, D., Domitrović, R. (2007): Lipidna peroksidacija-uzroci i posledice. *Medicina*, **43**: 84–93.
- Stević, T. (2013): Komparativna analiza agenasa za biološku kontrolu patogenih gljiva izolovanih sa lekovitih biljaka. *Lekovite sirovine*, **33**:119–131.
- Šalić, A., Šamec, D. (2022): Changes in the content of glucosinolates, polyphenols and carotenoids during lactic-acid fermentation of cruciferous vegetables: A mini review. *Food Chemistry: X*, **16**:1000457
- Šošević, S. (2012): Biološka aktivnost saponina na primjeru zlatice. *Hrana u zdravlju i bolesti, znanstveno-stručni časopis za nutricionizam i dijetetiku*, **1**(2): 48-51.
- Šućur, J. (2015): Biopesticidna aktivnost ekstrakata odabranih biljnih vrsta familije Lamiaceae. *Doktorska disertacija*, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu.
- Takahashi, L., Aparecida Sert, M., Kelmer-Bracht, A., Bracht, A., Ishii-Iwamoto, E.L. (1998): Effects of rutin and quercetin on mitochondrial metabolism and on ATP levels in germinating tissues of *Glycine max*. *Plant Physiology and Biochemistry*, **36**(7):495–501. [https://doi.org/10.1016/S0981-9428\(98\)80174-5](https://doi.org/10.1016/S0981-9428(98)80174-5)
- Tarar, A., Alyami, E.M., Peng, C.-A. (2022): Eradication of Myrosinase-Tethered Cancer Cells by Allyl Isothiocyanate Derived from Enzymatic Hydrolysis of Sinigrin. *Pharmaceutics* **2022**, *14*, 144. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14010144>
- Taulavuouri, E., Hellström, E.K., Taulavuouri, K., Laine, K. (2001): Comparison of two methods used to analyse lipid peroxidation from *Vaccinium myrtillus* (L.) during snow removal, reacclimation and cold acclimation. *Journal of Experimental Botany*, **52**(365): 2375–2380.
- Teerarak, M., Laosinwattana, C., Charoenying, P., Kato-Noguchi, H. (2012): Allelopathic activities of *Jasminum officinale* f. var. *grandiflorum* (Linn.) Kob.: Inhibition effects on germination, seed imbibition, and α -amylase activity induction of *Echinochloa crus-galli* (L.) Beauv. *African Journal of Biotechnology*, **11**(31):7850–7854.
- Tongnuanchan, P., Benjakul, S. (2014): Essential Oils: Extraction, Bioactivities, and Their Uses for Food Preservation. *Journal of Food Science*, **79**: 1231–1249.
- Tucakov, J. (1996): Lečenje biljem, Rad, Beograd, Srbija.
- Uddin, M.R., Thwe, A.A., Kim, Y.B., Park, W.T., Chae, S.C., Park, S.U. (2013): Effects of Jasmonates on Sorgoleone Accumulation and Expression of Genes for Sorgoleone Biosynthesis in Sorghum Roots. *Journal of Chemical Ecology*, **39**:712–722.

- Vučinić, M., Nedeljković-Trailović, J., Trailović, S., Ivanović, S., Milovanović, M., Krnjić, D. (2011): Karvakrol kao ekološki insekticid i akaricid od značaja za humanu i veterinarsku medicinu. *Veterinarski glasnik*, **65**: 433–441.
- Vulić, J. (2012): Funkcionalne i Antioksidativne osobine tropa cvekle (*Beta vulgaris*). *Doktorska disertacija*, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu.
- Wang, J., Zhu, F., Zhou, X.M., Niu, C.Y., Lei, C.L. (2006): Repellent and fumigant activity of essential oil from *Artemisia vulgaris* to *Tribolium castaneum* (Herbst) (Coleoptera: Tenebrionidae). *Journal of Stored Products Research*, **42**: 339–347.
- Weir, T.L., Park, S.W., Vivanco, J.M. (2004): Biochemical and physiological mechanisms mediated by allelochemicals. *Current Opinion in Plant Biology*, **7**: 472–479.
- Weißhuhn, K., Prati, D. (2009): Activated carbon may have undesired side effects for testing allelopathy in invasive plants. *Basic and Applied Ecology*, **10**: 500–507.
- Willis, R.J. (2007): The History of Allelopathy. Springer. Dordrecht, The Netherlands.
- Wouters, F.C., Blanchette, B., Gershenzon, J., Vassão, D.G. (2016): Plant defense and herbivore counter-defense: benzoxazinoids and insect herbivores. *Phytochemistry Reviews*, **15**(6):1127-1151. doi: 10.1007/s11101-016-9481-1.
- Wójcicka, A. (2010): Cereal Phenolic Compounds as Biopesticides of Cereal Aphids. *Polish Journal of Environmental Studies*, **19**(6): 1337–1343.
- Wu, H., Haig, T., Pratley, J., Lemerle, D., An, M. (2000): Allelochemicals in Wheat (*Triticum Aestivum* L.): Variation of Phenolic Acids in Root Tissues. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **48**: 5321–5325.
- Yoshida, Y., Ito, N., Shimakawa, S., Niki, E. (2003): Susceptibility of plasma lipids to peroxidation. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, **305**: 747–753.
- Yousefvand, S., Fattahi, F., Hosseini, S.M., Urech, K., Schaller, G. (2022): Viscotoxin and lectin content in foliage and fruit of *Viscum album* L. on the main host trees of Hyrcanian forests. *Sci Rep* **12**, 10383. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-14504-3>
- Zeman, S., Fruk, G., Jeremić, T. (2011): Alelopatski odnosi biljaka: pregled djelujućih čimbenika i mogućnost primjene. *Glasnik zaštite bilja*, **34**(4): 52–59.
- Zhang, H., Qiu, M., Chen, Y., Chen, J., Sun, Y., Wang, C., Fong, H.H.S. (2011): Plant terpenes. *Phytochemistry and Pharmacognosy. Encyclopedia of Life Support Systems*, <http://www.eolss.net/sample-chapters/c06/e6-151-05-00.pdf>.
- Zhang, S., Deng, Z., Borham, A., Ma, Y., Wang, Y., Hu, J., Wang, J., Bohu, T. (2023): Significance of Soil Siderophore-Producing Bacteria in Evaluation and Elevation of Crop Yield. *Horticulturae*, **9**, 370. <https://doi.org/10.3390/horticulturae9030370>
- Xie, Y., Tian, L., Han, X., Yang, Y. (2021): Research Advances in Allelopathy of Volatile Organic Compounds (VOCs) of Plants. *Horticulturae*, **7**(278), <https://doi.org/10.3390/horticulturae7090278>

Извори слика:

https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c6/Hans_Molisch_%28Nr._25%29_Bust_in_the_Arkadenhof%2C_University_of_Vienna_2235.jpg
<https://www.flickr.com/photos/ricephotos/13596682363>
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cell_membrane_drawing_virgin.svg
https://stockcake.com/i/green-science-beauty_1868749_1238309
<https://www.flickr.com/photos/iita-media-library/6892776998>
<https://www.flickr.com/photos/atgeist/25066100956>

<https://www.pickpik.com/essential-oils-flower-aromatherapy-perfume-essential-nature-38136>
<https://identify.plantnet.org/sr/k-world-flora/species/Sorghum%20bicolor%20%28L.%29%20Moench/data>
https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/d8/Helianthus_annuus_0001.JPG
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Thymus_kotschyanus_kz02.jpg
https://www.flickr.com/photos/sun_sand_sea/7995997429
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Lavandula_angustifolia_%27Hidcote%27_%27English_Lavender%27_%28Labiatae%29_plant.JPG
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Soxhlet_extractor.gif
<https://openclipart.org/detail/340532/distillation-process>
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Membrana_plasm%C3%A1tica_dise%C3%B1o_3D.jpg

Захвалница

Захваљујем се рецензентима др Ђорђу Маленчићу, редовном професору биохемије на Пољопривредном факултету Универзитета у Новом Саду и др Катарини Смиљанић, научном саветнику на Хемијском факултету Универзитета у Београду на корисним сугестијама и несебичној помоћи.

Захваљујем се др Милану Поповићу, редовном професору биохемије у пензији који ме је не тако давне 2011. године увео у свет еколошке биохемије и указао на њен значај у пољопривреди.

Захваљујем се др Наташи Симин, редовном професору биохемије на Природно-математичком факултету Универзитета у Новом Саду на корисним смерницама током писања уџбеника.

Захваљујем се својим родитељима на подршци коју су ми пружали свих ових година колико су трајала истраживања и учења која су претходила писању овог уџбеника. Захваљујем се свом супругу на стрпљењу и подршци која ми је била неопходна током писања овог уџбеника и наравно, посебно се захваљујем свом сину који је мој извор енергије.

Биографија аутора



др Јована Т. Шуħур Елез, ванредни професор, рођена је 10.02.1987. године у Новом Саду. Завршила је Основну школу „Ђура Јакшић“ у Каћу као добитница Вукове дипломе. Након завршене Гимназије „Светозар Марковић“ у Новом Саду уписала је Природно-математички факултет у Новом Саду, одсек за хемију, смер биохемија. Мастер рада одбранила је 2011. године, а четири године касније и докторску дисертацију под називом „Биопестицидна активност екстракта одабраних биљних врста фамилије Lamiaceae“. Од 2016. године запослена је на Пољопривредном факултету у Новом Саду, на Департману за ратарство и повртарство. Од 2012. године ангажована је на извођењу наставе (вежби) на предметима из уже научне области Хемија и биохемија. Ментор је кандидатима на свим нивоима студија. Учесник је домаћих и међународних пројеката. Аутор је и коаутор више од 80 научних радова, монографије и практикума. Удата је и мајка је једног детета. Живи у Новом Саду.

Изводи из рецензија

Читање овог уџбеника, намењеног студентима мастер студија на смеру „Земљиште, биљка и генетика”, модул „Молекули и биљка”, уверило ме је да је аутор написао изврстан уџбеник из наведене области, који ће се моћи користити и на другим предметима, као додатна уџбеничка литература, попут предмета „Биохемија биљака” на основним академским студијама, за студенте Заједничких основа биљне производње, као и на предмету наведеног модула на мастер студијама - „Хемијска одбрана биљака од штеточина и патогена”. Уџбеник је универзитетског карактера и покрива све области алелопатије и алелопатских супстанци.

др Ђорђе Маленчић, редовни професор

Овај рукопис представља драгоцен допринос домаћој наставној литератури, не само због интригантне теме и првих покушаја да се ова област интегрише у академску наставу кроз уџбеник, већ и због начина на који је обрађена - систематично, јасно и са педагошком осетљивошћу. Ауторка је успела да повеже биохемијске аспекте са агрономским импликацијама, што уџбенику даје интердисциплинарну вредност и чини га корисним и ван оквира ужег предмета. Структура текста је логична, стил је примерен академском нивоу, а језик приступачан студентима. Посебно ценим присуство конкретних примера, табела и илустрација које доприносе разумевању сложених појмова.

др Катарина Смиљанић, научни саветник

