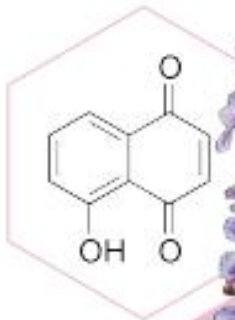
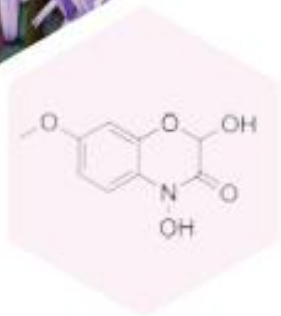


# ALELOPATIJA I ALELOPATSKI SPOJEVI



Sabina Dahija  
Erna Karalija



Prirodno-matematički fakultet  
Sarajevo, 2021.

Autori: Sabina Dahija, Erna Karalija

Naziv djela: Alelopatija i alelopatski spojevi

Broj izdanja: 1.

Izdavač: Prirodno-matematički fakultet; Univerzitet u Sarajevu

Recenzenti: prof. dr. Jasmina Čakar, prof. dr. Adisa Parić

Dizajn naslovne strane: Irtijana Zukić

Lektor: Samira Mazalović

Tehnički urednik: Erna Karalija

DTP: Erna Karalija

Godina izdanja i godina štampanja: 2021.

Tiraž: e-izdanje (Dostupno na [www.pmf.unsa.ba](http://www.pmf.unsa.ba))

CIP - Katalogizacija u publikaciji  
Nacionalna i univerzitetska biblioteka  
Bosne i Hercegovine, Sarajevo  
633.8:632.51(075.8)

DAHIJA, Sabina

Alelopatija i alelopatski spojevi [Elektronski izvor] : Sabina Dahija, Erna Karalija. - 1.

izd. - El. knjiga. - Sarajevo : Prirodno-matematički fakultet Univerziteta, 2021

Način pristupa (URL): <https://pmf.unsa.ba/>. - Nasl s nasl. ekrana. - Opis izvora dana 18. 11.

2021. - Bibliografija: str. 175-244. - Registar.

ISBN 978-9926-453-39-8

1. Karalija, Erna

COBISS.BH-ID 46238982

-----



Univerzitet u Sarajevu  
Prirodno-matematički fakultet

Sabina Dahija, Erna Karalija

## ALELOPATIJA I ALELOPATSKI SPOJEVI

Sarajevo, 2021.



# SADRŽAJ

UVOD U ALELOPATIJU .....	1
Definicija alelopatije .....	1
Historija alelopatiskih istraživanja .....	3
<b>1 POGLAVLJE ALELOPATSKI SPOJEVI.....</b>	<b>5</b>
1.1 Porijeklo alelopatiskih spojeva .....	5
1.2 Putevi sinteze alelopatiskih spojeva.....	8
1.2.1 Acetat-derivati.....	9
1.2.1.1 Masne kiseline i derivati .....	9
1.2.1.2 Voskovi.....	11
1.2.2 Poliketidi.....	11
1.2.3 Kinoni, naftokinoni i antrakinoni .....	12
1.2.3.1 Kinoni .....	12
1.2.3.2 Naftokinoni.....	13
1.2.3.1 Antrakinoni .....	14
1.2.4 Put šikiminske kiseline .....	15
1.2.4.1 Benzoksazolinoni.....	15
1.2.4.2 Fenilpropanoidi.....	16
1.2.4.2.1 Cimetna kiselina .....	16
1.2.4.2.2 C <sub>6</sub> C <sub>3</sub> komponente .....	18
1.2.4.2.3 Alilbenzeni .....	18
1.2.4.2.4 Kumarini.....	19
1.2.4.2.5 Lignani.....	20
1.2.4.3 Fenilpropanoidi sa acetatnom grupom .....	21
1.2.4.4 Stilbeni .....	22
1.2.4.5 Flavonoidi .....	22
1.2.4.6 Izoflavonoidi.....	24
1.2.4.7 Tanini.....	24
1.2.4.7.1 Hidrolizirajući tanini .....	24
1.2.4.7.2 Kondenzirani tanini .....	24
1.2.5 Aminokiselinski derivati .....	26
1.2.5.1 Neprroteinske aminokiseline .....	26
1.2.5.2 Cijanogeni glikozidi.....	27

1.2.5.3	Glukozinolati.....	28
1.2.6	Terpeni .....	30
1.2.6.1	DOXP-derivati terpena .....	31
1.2.6.1.1	Hemiterpeni .....	31
1.2.6.1.2	Monoterpeni.....	31
1.2.6.1.3	Iridoid monoterpeni .....	32
1.2.6.1.4	Diterpeni.....	33
1.2.6.1.5	Tetraterpeni .....	34
1.2.6.2	Terpeni derivati mevalonske kiseline.....	35
1.2.6.2.1	Seskviterpeni .....	36
1.2.6.2.2	Triterpeni i steroidi.....	38
1.2.6.2.3	Tetranortriterpenoidi i dekanortriterpenoidi .....	38
1.2.7	Saponini.....	39
1.2.8	Alkaloidi .....	40
1.2.8.1	Amini i jednostavni alkaloidi, poliamini i poliaminski alkaloidi .....	40
1.2.8.2	Piridinski alkaloidi .....	41
1.2.8.3	Pirolidin i piperidin alkaloidi, tropan i peletierin alkaloidi .....	41
1.2.8.4	Pirolizidin, kinolizidin i indolizidin alkaloidi.....	42
1.2.8.5	Alkaloidi derivati antranilne kiseline.....	43
1.2.8.6	Izokinolin i benzilizokinolinski alkaloidi.....	44
1.2.8.7	Alkaloidi derivati fenilalanina i tirozina .....	44
1.2.8.8	Indol alkaloidi derivati monoterpena .....	45
1.2.8.9	Drugi indol alkaloidi.....	47
1.2.8.10	Alkaloidi derivati terpena.....	48
1.2.8.11	Betalaini.....	49
1.2.9	Ostale komponente.....	50

## 2 POGLAVLJE FUNKCIJA ALELOPATSKIH SPOJEVA.....51

2.1	Raspored alelohemikalija u biljci.....	52
2.2	Načini otpuštanja alelohemikalija .....	52
2.3	Biološka ispitivanja funkcije alelohemikalija.....	55
2.4	Ciljna mjesta djelovanja alelohemikalija .....	56
2.4.1	Struktura membrane i transport kao ciljno mjesto alelohemikalija.....	56
2.4.1.1	Fluidnost membrane .....	58
2.4.1.2	Plazma membrana.....	58
2.4.1.3	Prenos energije.....	59
2.4.1.4	Organizacija transporta u biljnim membranama .....	60
2.4.1.5	Inhibitori prenosa energije.....	61

2.4.1.6	P-tip ATPaze i Ca <sup>2+</sup> -pumpajuće ATPaze.....	61
2.4.1.7	Singlet kisik i slobodni radikali u biljkama.....	62
2.4.2	Alelohemikalije kao generatori singlet kisika.....	64

### **3 POGLAVLJE EFEKTI ALELOPATSKIH SPOJEVA NA FOTOSINTEZU .....66**

3.1	Sadržaj hlorofila.....	67
3.2	Stomatalni odgovor.....	68
3.2.1	Gubitak vode uzrokovan alelohemikalijama.....	68
3.2.2	Uticaj alelohemikalija na stome.....	68
3.3	Smanjenja funkcija PSII (fotoinhibicija) i transport elektrona.....	69
3.4	Metabolizam ugljikohidrata.....	70
3.5	Uticaj na produktivnost fotosinteze.....	71

### **4 POGLAVLJE INDUKCIJA ALELOPATSKOG STRESA .....72**

4.1	Strukturne i ultrastrukturne promjene u ćelijama.....	72
4.2	Inhibicija ćelijske diobe.....	72
4.3	Reaktivne vrste kisika (ROS) i oksidativni stres.....	73
4.4	Povećavanje propustljivosti ćelijske membrane.....	73
4.5	Efekat na biljni hormonalni sistem.....	74
4.6	Efekat na funkciju i aktivnost enzima.....	75
4.7	Efekat na fotosintetske pigmente.....	76
4.8	Efekat na fotosintezu.....	77
4.9	Efekat alelohemikalija na respiraciju.....	78
4.10	Efekat alelohemikalija na vodni status i mineralnu ishranu.....	79
4.11	Efekat alelohemikalija na biosintezu i metabolizam proteina.....	79
4.12	Efekat alelohemikalija na morfologiju i anatomiju biljaka.....	80
4.13	Efekat alelohemikalija na mikroorganizme tla.....	81
4.14	Otpornost biljaka na alelopatske efekte.....	82
4.15	Tlo i sudbina alelohemikalija.....	83

### **5 POGLAVLJE MEHANIZMI FITOTOKSIČNOSTI ALELOPATSKIH SPOJEVA.84**

5.1	Alelohemikalije sa poznatim načinom djelovanja.....	84
5.1.1	Mehanizam djelovanja na fotosistem II (PSII).....	84
5.1.2	Mehanizam djelovanja na fotosistem I (PSI).....	88
5.1.3	Mehanizam djelovanja na fotofosforilaciju.....	88



5.1.4	Mehanizam djelovanja na 4-hidroksifenilpiruvat dioksigenazu (HPPD)	90
5.1.5	Mehanizam djelovanja na respiraciju .....	92
5.1.6	Inhibitori mitotičkih procesa .....	93
5.1.7	Glutamin sintetaza .....	95
5.1.8	Asparagin sintetaza .....	95
5.2	Alelohemikalije sa nepoznatim načinom djelovanja .....	95
5.2.1	Artemizinin .....	95
5.2.2	(-)-Katehin.....	96
5.2.3	Dehidrozaluzanin C .....	97
<b>6</b>	<b>POGLAVLJE ALELOPATIJA I OKOLIŠNI STRES.....</b>	<b>98</b>
6.1	Abiotički stres.....	98
6.1.1	Koncept „stresa“ .....	99
6.1.2	Alelopatija i stres izazvan sušom.....	100
6.1.3	Nedostatak nutrijenata i toksičnost .....	101
6.2	Biotički stres.....	102
6.2.1	Alelopatija i patogeneza .....	102
6.2.2	Ostaci usjeva i korova kao izvor stresa .....	103
6.2.3	Autotoksičnost.....	104
6.2.4	Kompeticija.....	105
6.2.5	Parazitizam .....	108
6.2.6	Infestacija herbivorima.....	109
<b>7</b>	<b>POGLAVLJE ALELOPATIJA I TLO.....</b>	<b>111</b>
7.1	Mineralna tla .....	112
7.1.1	Priroda mineralnih tala .....	112
7.1.2	pH tla .....	113
7.1.3	Kapacitet izmjene kationa i aniona, površinski napon i adsorpcija .....	114
7.1.4	Aeracija tla .....	115
7.1.5	Priroda organske tvari u tlu.....	116
7.1.6	Djelovanje organske tvari u tlu.....	117
7.1.7	Raspodjela organskih tvari.....	118
7.1.8	Otopine tla.....	119
7.2	Organske kiseline u sistemima tla.....	121
7.2.1	Sudbina fenolnih alelohemikalija u tlu.....	121

7.3	Mikroorganizmi i alelopatija.....	123
7.3.1	Mikoriza .....	125
7.3.2	Odgovor biljaka na mikrobiom.....	126
7.3.2.1	Fitoaleksini i fitoanticipini.....	127
7.3.2.1.1	Signalizacija.....	128
7.3.2.2	Dijelovi biljaka i odbrambene strategije .....	129
7.3.2.3	Ekološki trošak.....	131

## 8 POGLAVLJE ALELOPATIJA U VODENIM EKOSISTEMIMA ..... 133

8.1	Uloga alelopatije u vodenim ekosistemima.....	134
8.2	Organizmi sa alelopatskim djelovanjem u slatkovodnim ekosistemima	135
8.3	Akvatične makrofite .....	135
8.4	Ekološki značaj alelohemikalija.....	138
8.4.1	Aktivnost protiv potencijalnih kompetitora .....	139
8.4.2	Izlučivanje alelohemikalija kod akvatičnih makrofita .....	140
8.4.3	Uticaj alelopatskih interakcija .....	141

## 9 POGLAVLJE ALELOPATIJA U ŠUMSKIM EKOSISTEMIMA..... 142

9.1	Invazija egzotičnih vrsta biljaka.....	142
9.2	Regeneracija drveća .....	143
9.3	Hemijska komunikacija između biljaka .....	145
9.4	Uticaj na karakteristike tla .....	145

## 10 POGLAVLJE ALELOPATIJA U AGROEKOSISTEMIMA ..... 147

10.1	Pojam korova .....	147
10.2	Alelopatski korovi .....	150
10.3	Reproduktivne strategije tri vrste korova.....	151
10.3.1	<i>Portulaca oleracea</i> L. ....	151
10.3.2	<i>Chenopodium album</i> L.....	152
10.3.3	<i>Amaranthus retroflexus</i> L.....	153
10.4	Alelopatski usjevi.....	154
10.5	Alelopatsko drveće u agrošumarstvu.....	156
10.6	Mikroorganizmi i alelopatija u agroekosistemima .....	158
10.7	Alelopatija u funkciji dugoročne održivosti agroekosistema .....	159
10.7.1	Alelopatski ostaci usjeva i kontrola korova.....	159

10.8	Alelohemijski spojevi iz viših biljaka kao izvor herbicida.....	160
10.9	Fitotoksini iz mikroorganizama sa sposobnošću suzbijanja korova.....	161
10.10	Alelopatija i unapređenje usjeva.....	162
10.11	Alelopatija i upravljanje štetočinama.....	163

## 11 POGLAVLJE ALELOPATIJA U EKOLOŠKI ODRŽIVOJ POLJOPRIVREDI ..... 165

11.1	Održavanje plodnosti tla.....	166
11.1.1	Rotacija usjeva.....	166
11.1.2	Biološka fiksacija azota.....	167
11.1.3	Faktori koji utiču na brzinu biološke fiksacije azota kod leguminoza.....	169
11.1.4	Značaj leguminoza u ekološki održivoj poljoprivredi.....	170
11.1.5	Miješanje usjeva ili interkroping.....	171
11.1.6	Transfer azota u interkroping sistemima.....	171
11.2	Alelopatija u regulisanju rasta poljoprivrednih kultura.....	172

## 12 LITERATURA..... 175

## INDEKS POJMOVA ..... 245

## PREDGOVOR

Kada smo planirali sadržaj ove knjige, smatrali smo da bi trebala uključivati što više različitih gledišta u cjelokupnoj integriranoj općoj shemi. Alelopatija se može posmatrati iz različitih perspektiva, sa informacijama koje dolaze iz mnogih naučnih disciplina. Ova knjiga predstavlja repozitorij naprednih istraživanja alelopatije i alelopatskih spojeva te obuhvata cjelovitu viziju alelopatskog procesa. I pored raznolikosti tema, tekst ima puno dodirnih tačaka i pokriva širok spektar alelopatije, od molekularnih do ekoloških procesa, uključujući, naravno, i fiziološko stajalište. Pokušali smo uvrstiti sve ključne karakteristike alelopatije koje su neophodne za uspješno istraživanje i primjenu alelopatije.

Široko prepoznavanje alelopatije kao vitalnog fenomena „biljnih interakcija“ uslijedilo je tokom posljednja dva desetljeća. Stoga se ukazala potreba za sveobuhvatnim popisom referentnih izvora u ovoj oblasti, kako za srodne istraživače na terenu, tako i kao okvir za alelopatske aspirante.

Sadržaj knjige je raznolik i privući će pažnju studenata, istraživača i naučnika koji su zainteresovani za informacije o dosadašnjim dostignućima iz ove oblasti.

Autorice se zahvaljuju recenzentima prof. dr. Jasmini Čakar i prof. dr. Adisi Parić na kritičkom osvrtu i sugestijama koje su doprinijele kvaliteti naše knjige.

Sabina Dahija

Erna Karalija

2021.





## UVOD U ALELOPATIJU

U ovom dijelu date su opće definicije alelopatije te osnovni historijski pregled istraživanja pojave alelopatije i alelopatskih spojeva.

### Definicija alelopatije

Alelopatija kao pojava bila je poznata već antičkim narodima. Prvi i najstariji pisani podaci o alelopatiji dolaze od Demokrita u 5. st. pr. n. e. i Teofrasta 3 st. pr. n. e. (Narwal, 2004). Iako je alelopatija kao važna pojava u biljnom svijetu prepoznata još od davnina, pravi napredak u objašnjenju alelopatskih mehanizama i interakcija zabilježen je tek u 20. stoljeću. Pojam alelopatija u znanost prvi uvodi Molisch 1937. godine. On je riječ alelopatija izveo iz grčkog jezika **allelon** – međusoban/uzajaman i **pathos** - trpjeti, patiti, tj. negativan uticaj nekoga na ostale. Definirao ju je kao sve biohemijske interakcije (inhibitorne i stimulirajuće) između svih vrsta biljaka, uključujući i mikroorganizme (Rice, 1984; Zimdahl, 1999a; Singh i sar., 2001; Narwal, 2004; Narwal i sar., 2005).

Naučnici su godinama pojam alelopatije interpretirali na različite načine i to kako slijedi:

- interspecifično (antibiotsko) kao i intraspecifično (autotoksično) hemijsko djelovanje,
- štetan učinak jedne biljke na drugu kroz proizvodnju hemijskih tvari koje dospijevaju u okoliš,
- inhibicija klijanja, rasta i metaboličkih procesa jedne biljke prema drugoj usljed oslobađanja organskih hemikalija, i
- štetan učinak biljke jedne vrste (biljka donor) na klijanje, rast i razvoj druge biljke (biljka recipijent).

Na temelju Molischovog koncepta, američki naučnik Elroy Leon Rice 1984. godine definira alelopatiju kao direktni ili indirektni, pozitivni ili negativni uticaj jedne biljke (uključujući mikroorganizme) na drugu putem hemijskih spojeva koji su otpušteni u prirodnu okolinu (Singh i sar., 2001). Između ostalog, Grummer (1955) je predložio posebne izraze za hemijske agense uključene u alelopatiju ovisno o međusobnim uticajima biljaka, i to:

- antibiotik - hemijski inhibitori koje proizvode mikroorganizmi i učinkoviti su na druge mikroorganizme,

- fitoncidi - inhibitori koje proizvode više biljke i djelotvorni su protiv mikroorganizama,
- marasmini - spojevi koje proizvode mikroorganizmi i štetni su za više biljke, i
- kolini - hemijski inhibitori koje proizvode više biljke i učinkoviti su protiv viših biljaka.

S druge strane, autointoksikacija je pojava kad biljka proizvodi toksične supstance koje inhibiraju njen vlastiti rast (Chou i Lin, 1976; Chou, 1999). Početkom 20. stoljeća, alelopatija i autointoksikacija skrenule su veliku pažnju u poljoprivrednoj proizvodnji, naročito na monokulture koje uzrokuju smanjen prinos usjeva (Bode, 1940; Evenari, 1949; Börner, 1960). Do kasnih 60-tih godina, alelopatija se prvenstveno primjenjivala u biljnoj ekologiji razjašnjavajući mehanizme biljne interferencije (Muller, 1969) te je pokazala značajnu ulogu u biljnoj dominaciji, sukcesiji, stvaranju biljnih zajednica i produktivnosti usjeva (Rice 1984; Rizvi i Rizvi, 1992; Chou, 1999). Muller (1966) je dokazao da vrsta *Salvia leucophylla*, sadrži monoterpe, kao što su  $\alpha$ -pinin,  $\beta$ -pinin, cineole, kamfor, koji suzbijaju rast mnogih zeljastih biljaka u blizini. Muller i njegovi učenici također su pridonijeli značajnim nalazima na ostalim grmovima, kao što su *Adenostoma fasciculatum* (McPherson i Muller, 1969) i *Arctostaphylos glandulosa* var. *zacaensis* (Chou i Muller, 1972).

Muller se najčešće bazirao na biljnu interferenciju koja je uključivala i kompeticiju i alelopatiju. Definisao je kompeticiju kao proces gdje jedna biljka preuzima potrebne spojeve iz staništa kako bi štetno uticala na rast drugih biljaka koje imaju zahtjeve za istim spojevima. S druge strane, alelopatija je proces kada biljka oslobađa fitotoksične spojeve u okoliš kako bi spriječila rast biljaka koji dijele isto stanište. Whittaker i Feeny (1971) objavili su rad pod naslovom "Allelochemicals: chemical interaction between species" u kojem su napisali da su "hemijski agensi od velikog značaja u prilagodbi vrsta i organizaciji zajednica."

Nadalje, termin „alelohemikalija“ prvi su koristili Chou i Waller (1983), te su postali popularni u poljoprivredi izučavajući mehanizme hemijske interakcije između organizama, kao što su biljka-biljka, biljka-insekt, insekt-insekt, biljka-mikroorganizam te mikroorganizam-mikroorganizam.

Istraživanja alelopatije su se u međuvremenu proširila na nova područja uključujući interakcije između biljaka, insekata, nematoda te vodene ekosisteme. Međunarodno alelopatičko društvo (IAS-International Allelopathy Society) osnovano 5. septembra 1994. (Narwal, 2001), 1996. godine proširuje



definiciju alelopatije na "svaki proces koji uključuje sekundarne metabolite biljaka, mikroorganizama, virusa i gljiva, a koji utiče na rast i razvoj poljoprivrednih i bioloških sistema" (Narwal i sar., 2005). Od 60-tih godina prošlog stoljeća, alelopatija je sve više prepoznavana kao važan ekološki mehanizam koji utiče, kako na dominantnost biljaka i formiranje biljnih sastojina u prirodnim ekosistemima, tako i na biljnu proizvodnju. Biljke i mikroorganizmi proizvode stotine hiljada sekundarnih produkata metabolizma (alelohemikalija) od kojih mnogi imaju ulogu "hemijskog oružja" i potencijalno mogu biti korišteni kao prirodni herbicidi.

## Historija alelopatskih istraživanja

Spoznaje o alelopatskim sposobnostima biljaka sežu još iz antičkog doba, iako je pojam alelopatija tek prvi put definiran u prvoj polovici 20. stoljeća. Najraniji zapisi potiču od grčkih filozofa Demokrita (460 – 370. pr. n. e.) i Teofrasta (372 – 286. pr. n. e.). Teofrast prvi spominje fitotoksične uticaje u svom djelu „Enquiry into Plants“, a kao primjer navodi da slanetak (*Cicer arietinum* L.) ne poboljšava već iscrpljuje tlo (Rizvi i Rizvi, 1992).

Kasnije, u 1. st. rimski filozof i prirodoslovac Plinije Stariji, u svom djelu „Naturalis Historia“ daje brojne primjere alelopatskih interakcija, pa tako navodi da slanetak, ječam i lećasta grahorica uništavaju obradive površine (Rizvi i Rizvi, 1992), opisuje sjenu krošnje oraha (*Juglans regia* L.) kao "tešku", sa sposobnošću oštećenja biljaka koje rastu u blizini i uzrokovanja glavobolje kod čovjeka. Isti autor navodi da bor "ubija" travu i tvrdi kako se paprat (*Pteridium aquilinum* L.) može suzbiti rezanjem stabljike kako bi biljni sok iscurio i uništio vlastiti korijen.

Culpeper (1633) je primijetio da određene biljke nikada ne rastu zajedno ili jedna blizu druge i navodi primjer vinove loze i kupusa. Lee i Monsi (1963) serijom istraživanja utvrđuju da kiša ili rosa ispiru lišće japanskog crvenog bora (*Pinus densiflora* Siebold & Zucc.) i tako štete biljkama koje rastu ispod bora. Young (1804) tvrdi da usjev djeteline često podbaci u prinosu kad se stalno uzgaja na istom području (monokultura) i to objašnjava zasićenjem tla usjevom, te da se zasićenje tla može izbjeći višegodišnjim intervalima između usjeva djeteline (plodosmjena).

Znatno kasnije u 19. st. švicarski naučnik A. P. de Candolle, započinje sa opširnijim ispitivanjima, te 1832. godine objavljuje svoje eksperimente vezane za plodorede. Na temelju eksperimenta, Candolle je savjetovao, da je pojava „bolesti tla“ koja predstavlja veliki problem u poljoprivredi, povezana i sa

izlučivanjem toksina iz korijenja pojedinih biljnih vrsta (Willis, 2007). Također, navodi neke vrste koje imaju štetan uticaj na druge (osjak-zob).

U 20. st. znatno intenzivnije i dinamičnije započinju istraživanja na području alelopatije. Jedan od naistaknutijih naučnika i pionira alelopatije je austrijski naučnik Hans Molisch.

H. Molisch je 1937. godine prvi definirao alelopatiju, a svojim je istraživačkim radom i objavljivanjem knjige „The influence of one plant on another: allelopathy“ dao veliki doprinos u budućem razvoju alelopatije. Zbog svoje velike uloge prozvan je „ocem alelopatije.“

Od drugih značajnijih istraživača na području alelopatije, ističe se američki naučnik Elroy Leon Rice. On je objavivši knjigu „Allelopathy“ 1974. godine kao i niz naučnih radova tokom 70 - tih i 80 - tih godina prošlog stoljeća bio jedan od najplodonosnijih istraživača na polju alelopatije.

Nakon što je H. Molisch definirao i uveo pojam alelopatije, značajnija istraživanja su uslijedila u drugoj polovici 20. st., razvojem tehnika koje su omogućile provođenje raznih analitičkih metoda (ekstrakcija, biotest, hemijska izolacija i identifikacija).

U posljednjih četrdesetak godina veliki dio istraživanja se usmjerio i na poljoprivrednu proizvodnju. Putnam i Duke 1974. godine su prvi istražili mogućnosti korištenja alelopatskih sposobnosti usjeva u suzbijanju rasta korova (Weston, 2005). Oni su kasnije (1986. godine) izvijestili o 90 korovskih vrsta dokazanog alelopatskog djelovanja.

Kazinczi 1999. godine navodi 103 biljne vrste u Mađarskoj koje pokazuju alelopatsko djelovanje, dok Quasem i Foy (2001) izvještava o 240 vrste korova dokazanog alelopatskog djelovanja prema kulturnim biljkama.

Glavni razlog istraživanja u poljoprivredi je određivanje budućih smjernica u korištenju hemijskih sredstava pesticida i herbicida, tj. pronalaženju alternativnih metoda kojima bi se reducirali negativni učinci sintetičkih pesticida odnosno kontaminacija poljoprivrednih kultura, vode i okoliša.

# 1 POGLAVLJE

## ALELOPATSKI SPOJEVI

Alelohemikalije ili alelopatski spojevi obuhvataju različite tipove substanci sa širokim spektrom kompleksnosti. U ovom poglavlju razjašnjeno je porijeklo pojma alelohemikalije/alelopatski spojevi, klase alelohemikalija i primjeri njihovog djelovanja.

### 1.1 Porijeklo alelopatskih spojeva

Rice (1984) je definirao alelohemikalije kao sekundarne metabolite biljaka i mikroorganizama koji nemaju značajnu ulogu u primarnom metabolizmu, odnosno tvari koje nemaju direktnu funkciju u primarnim biohemijskim procesima. Rice-ova definicija je općeprihvaćena i do danas se nije mijenjala. Putnam i Tang (1986) navode da korovi i usjevi izlučuju tvari koje stimuliraju ili inhibiraju rast i razvoj drugih biljaka. Izlučevine su uglavnom organske kiseline, alkaloidi, glikozidi, aldehidi ili neke druge tvari. Wardle i sar. (1998) su mišljenja da alelohemikalije imaju ulogu regulatora uzajamnih odnosa na način da utiču na razvoj i promjenu biljnog sastava u biogeocenozi.

Diverzitet metabolita je velik. Quasem i Foy (2001) procjenjuju da se broj sekundarnih metabolita u prirodi kreće oko 400 000. Rice (1984) tvrdi da postoje hiljade sekundarnih metabolita biljaka koji ne sudjeluju u baznom metabolizmu biljke, ali je ograničen broj onih koji imaju ulogu u fenomenu alelopatije. Autor navodi kako alelohemikalije pripadaju različitim hemijskim skupinama te da djeluju na jednake procese kao i hemijski sintetizirani herbicidi, što je dodatan poticaj u traženju prirodnog herbicida putem alelopatskih istraživanja. Alelopatski spojevi prisutni u ekstraktima biljaka mogu se koristiti za suzbijanje širenja invazivnih biljaka poput *Ailanthus altissima* što je zabilježeno i u istraživanju od strane Karalija i sar. (2020).

Rice (1974) je alelohemikalije razvrstao u 14 kategorija bazirajući se na njihovu hemijsku sličnost. Prema novijoj literaturi (Li i sar., 2010) identifikovane alelohemikalije su svrstane u 10 kategorija na osnovu svoje strukture i svojstava kako je prikazano u Tabeli 1.1. Biljka koja izlučuje alelohemikalije u okolinu označava se kao emiter, dok se biljka na koju djeluju izlučene alelohemikalije označava kao recipijent (Soltys i sar., 2013).

Veći broj alelohemikalija biljka emiter izlučuje u aktivnom obliku, dok se pojedine druge aktiviraju djelovanjem mikroorganizama ili pri specifičnim ekološkim uslovima (pH, temperatura, svjetlost) (Inderjit i sar., 2011; Li i sar., 2015). Mikroorganizmi preuzimaju alelohemikalije iz zemljišta, transformišu ih i na taj način smanjuju ili povećavaju njihovu toksičnost (De Albuquerque i sar., 2011). Osim toga, izlučene alelohemikalije mogu da stimulišu mikroorganizme da produkuju neke druge alelohemikalije koje će djelovati na okolne biljke.

Međusobni odnosi među biljkama, kao i odnosi između biljke i spoljašnje sredine, utiču na alelopatsku komunikaciju mjenjajući alelopatski potencijal izlučenih supstanci (Inderjit i sar., 2011). Alelopatski uticaj je izraženiji ukoliko zajednički djeluje više komponenti u poređenju sa istom koncentracijom alelopatskih supstanci koje djeluju pojedinačno (Sikora i Berenji, 2008).

**Tabela 1.1. Kategorije alelohemikalija na osnovu strukture i svojstava (Li i sar., 2010).**

1.	Organske kiseline rastvorljive u vodi
	Nerazgranati alkoholi
	Alifatični aldehidi
	Ketoni
2.	Prosti nezasićeni laktoni
3.	Masne kiseline dugog niza i poliacetileni
4.	Benzokinoni, antrakinoni i kompleksni kinini
5.	Fenoli
6.	Cimetna kiselina i njeni derivati
7.	Kumarini
8.	Flavonoidi
9.	Tanini
10.	Steroidi i terpenoidi (seskviterpenski laktoni, diterpeni i triterpenoidi)

Pored toga što alelohemikalije utiču na mikroorganizme koje se nalaze u okolini biljke koja ih izlučuje (Weißhuhn i Prati, 2009), indirektno utiču i na životinje koje se hrane biljkama, zatim na dekompoziciju organskih materija u zemljištu, kao i na kruženje azota u prirodi (Inderjit i sar., 2011). Alelopatski odnosi koji su široko rasprostranjeni u biljnom svijetu, manifestuju se preko različitih

biohemijskih mehanizama, uz učešće različitih fiziološki aktivnih jedinjenja, s različitom brzinom djelovanja i različitim posljedicama. Veliki broj alelopatskih interakcija je negativnog karaktera, dok su pozitivni odnosi rijetkost (Soltys i sar., 2013).

Od davnina se zna da oko pojedinih biljnih vrsta ne rastu druge zeljaste biljke. Dokazana je toksičnost juglona (5-hidroksinaftokinon) iz oraha (*Juglans regia* L.) za mnoge biljke i insekte (Ercisli i sar., 2005). Tako veliki broj vrsta zeljastih biljaka ne može da raste u neposrednoj okolini oraha. Ista pojava se zapaža na zemljištu u blizini grmlja žalfije (*Salvia leucophyta* Greene, Lamiaceae) i pelina (*Artemisia californica* Less., Asteraceae). Ovaj efekat se pripisuje dejstvu etarskog ulja koje sadrži monoterpena kamfor i 1,8-cineol, poznate inhibitore klijanja i rasta klijanaca različitih vrsta zeljastih biljaka. U neposrednoj blizini eukaliptusa (*Eucalyptus camaldulensis* Dehnh., Myrtaceae), uočeno je alelopatsko djelovanje na proces klijanja sjemena vrste *Bromus rigidus* Roth (Poaceae) gdje se pretpostavlja da komponente etarskog ulja  $\alpha$ - i  $\beta$ -pinen,  $\alpha$ -felandren i 1,8-cineol iz eukaliptusa djeluju inhibitorno na ovu vrstu trave (del Moral i Muller, 1970). Monoterpeni borneol, (-) kamfor i pulegon posjeduju izražen sinergistički efekat u procesu inhibicije klijanja sjemena. Navodi se da je pulegon u kombinaciji sa (-) kamforom smanjio klijavost sjemena rotkve (*Raphanus sativus* L. (Brassicaceae)) za 80% (Asplund, 1969).

U žitaricama, kao što su kukuruz (*Zea mays* L.), pšenica (*Triticum aestivum* L.), raž (*Secale cereale* L.), ječam (*Hordeum vulgare* L.), pirinač (*Oryza sativa* L.) i sirak (*Sorghum bicolor* L.), identifikovano je prisustvo supstanci sa alelopatskim djelovanjem uključujući fenolne kiseline, flavonoide, kumarine i alkaloide. Kakve će se posljedice javiti u biljci koja je bila izložena uticaju alelohemikalija zavisi od strukture prisutnih jedinjenja, primijenjene doze kao i od biotičkih i abiotičkih faktora (Bravo i sar., 2013).

Muller i saradnici (1964) pokazali su jedinstven obrazac alelopatije kod vrste *Salvia leucophylla* u polupustinjskom području južne Kalifornije. Zbog sušne klime u vrijeme ljeta, isparljive komponente, kao što su 1,8-cineol, pinin i kamfor se oslobađaju i suzbijaju rast zeljastih biljaka oko dominantne vrste *S. leucophylla*. Ovaj fenomen je naročito vidljiv u mediteranskoj regiji. S druge strane, znatna količina prirodnih produkata se oslobađa iz biljaka kroz kišne kapljice u tropskom i subtropskom regionu. Većina oslobođenih alelopatskih spojeva su hidrofilni, kao što su fenolne kiseline, alkaloidi, flavonoid glikozidi itd.

Dobro je poznato da određena količina nerazgrađenih biljnih dijelova ostane u tlu nakon žetve usjeva. Tokom mikrobne dekompozicije i enzimatske degradacije, širok spektar hemikalija se otpušta u tlo, gdje mnogi imaju važnu biološku aktivnost, kao što je inhibicija klijavosti sjemena, rast biljaka i smanjen prinos mnogih usjeva (Börner, 1960; McCalla, 1971; Patrieck, 1971; Chou i Patrick, 1976; Chou i Lin, 1976). Mikroorganizmi tla, naročito *Fusarium*, *Pseudomonas* i *Thielaviopsis* su uključeni u proces dekompozicije biljnih ostataka u zemljištu gdje tokom ovog procesa nastaju mnogi alelopatski spojevi kao npr. masne kiseline kratkog lanca, fenolne kiseline i alkalodi, što može rezultirati fitotoksičnim djelovanjem na rast usjeva.

Što se tiče alelopatskih spojeva oslobođenih izlučivanjem kroz korijen, Rovira (1971) je napravio sveobuhvatni pregled prirode eksudata korijena, metoda sakupljanja, faktore koji utiču na izlučivanje, mehanizme takvog izlučivanja te odnos eksudata korijena sa nutrijentima i mikroflorom zemljišta.

## 1.2 Putevi sinteze alelopatskih spojeva

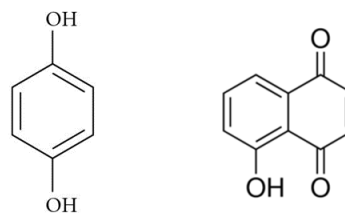
Alelopatija, definisana kao hemijski elicirana interakcija između biljaka i drugih organizama, posredovana je mnogim tipovima komponenti (Seigler, 1996). Mnoge komponente uključene u ovaj tip interakcija su izolovane i dobro okarakterisane. Poznati efekti alelopatskih komponenti uključuju efekte na rast i razvoj biljaka. Zatim, alelopatski spojevi mogu djelovati kroz inhibiciju sinteze, akumulacije ili utroška supstanci bogatih energijom kao što su masne kiseline i triacilgliceroli. Brojni koraci sačinjavaju put sinteze, akumulacije, transporta i metabolizma ovih komponenti.

Alelopatija se obično definira kao bilo koji učinak: direktni ili indirektni, stimulatívni ili inhibicijski, posredovan hemijskim spojem koji biljka ili mikroorganizam ispušta u okoliš (Rice, 1984). Te hemikalije, nazvane sekundarni metaboliti, alelohemikalije, prirodni proizvodi ili inhibitori rasta biljaka, glavni su faktor u regulaciji strukture biljnih zajednica (Smith i Martin, 1994).

Alelohemikalije se otpuštaju u okoliš kroz različite mehanizme:

- isparavanjem iz listova,
- izlučivanjem iz korijena, i
- ispiranjem iz otpadaka listova i biljnih ostataka (Putnam, 1983).

Hemijska interakcija između biljaka bila je poznata hiljadama godina, prije nego što ju je Molisch (1937) nazvao alelopatija. Prvi alelopatiski učinci su zabilježeni kod stabla oraha (*Juglans nigra* i *J. regia*). Stablo oraha je možda najpoznatija alelopatiska biljka, koja izlučuje hidrokinon u zemljište zbog čega mnogi usjevi i druge biljke u njegovoj blizini propadaju i umiru. Listovi, korijenje i plodovi biljke stvaraju hidrokinon, koji se u okolišu oksidira u juglon (Slika 1.1), spoj odgovoran za toksične učinke na ostale biljke (Kocacaliskan i Terzi, 2001).



Hidrokinon

Juglon

Slika 1.1. Struktura hidrokinona i juglona

(Kocacaliskan i Terzi, 2001)

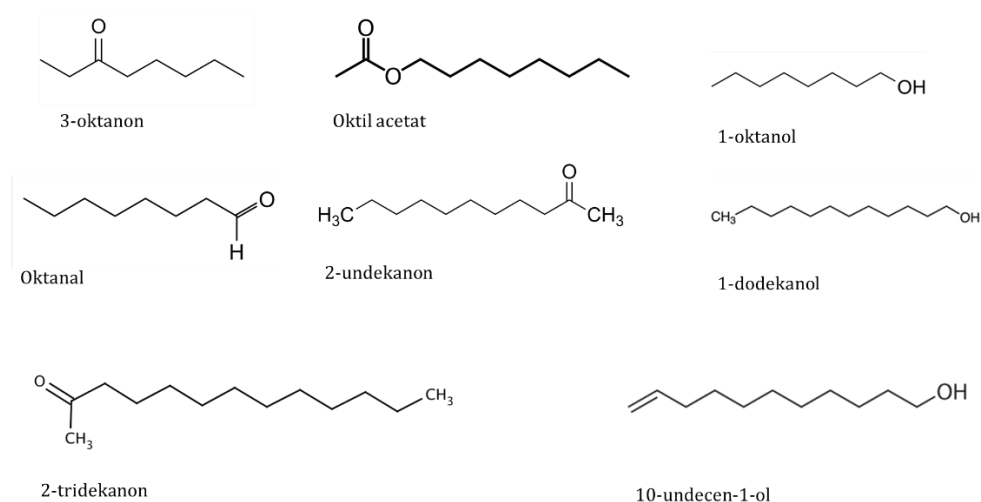
## 1.2.1 Acetat-derivati

### 1.2.1.1 Masne kiseline i derivati

Masne kiseline i njihovi derivati su najčešći tip lipida kod biljaka. Masne kiseline nastaju iz acetil-CoA i malonil-CoA preko intermedijera kompleksnog puta koji uključuje tri glavna koraka:

- prvi je spajanje malonil-ACP (acil prenoseći protein) i acetil-CoA,
- drugi korak uključuje seriju reakcija koje vode formiranju palmitoil-CoA,
- finalni korak uključuje njegovu konverziju u stearoil-CoA. Ove komponente se dalje prevode u triacilglicerole serijom kompleksnih koraka koji uključuju plastide i endoplazmatski retikulum u citoplazmi biljnih ćelija (Buchanan, 2000).

Kao važan dio fosfolipida i galaktolipida, masne kiseline čine glavnu komponentu biljnih membrana (Buchanan i sar., 2000). Suprotno ovim vezanim formama, slobodne masne kiseline su toksične za biljnu ćeliju. Masne kiseline niže molekulske mase su toksične za gljive djelimično usljed promjene pH. Metabolizirane masne kiseline (Slika 1.2) često imaju funkciju kao atraktanti insekata (Buchanan i sar., 2000), a acetat i propionat su poznati po njihovom jakom antifungalnom efektu (Seigler, 1998).

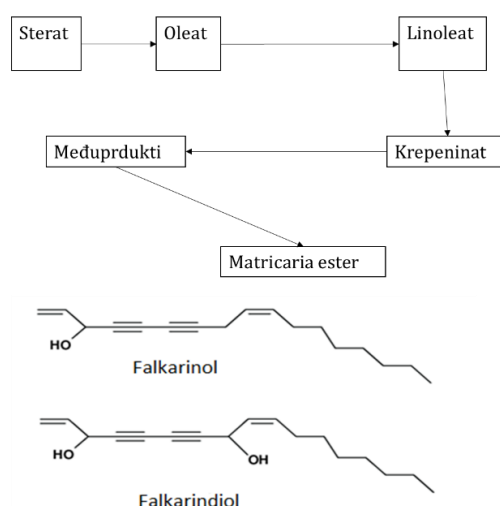


Slika 1.2. Neki derivati masnih kiselina sintetisani u biljkama  
(Reigosa i sar., 2006)

Masne kiseline se kod biljaka prevode u brojne druge bioaktivne komponente (Slika 1.3). Jedna od njih je i jasmonska kiselina, supstanca uključena u regulaciju biljnog rasta, sekundarni glasnik unutar biljnih ćelija i signalna molekula između biljaka te biljaka i insekata (Parchman i sar., 1997; Watanabe i sar., 2001). Jasmonati također imaju ključnu ulogu u signaliziranju pri razvoju polena.

Fosfatidil inozitol ima značajnu ulogu u transdukciji signala (Buchanan i sar., 2000). Većina acetilenskih komponenti porijeklom je iz masnih kiselina (Seigler,

1998). Neki acetileni su aktivni pri interakcijama između algi i gljiva. S obzirom da su ograničeni na mali broj familija smatra se da nemaju širok značaj. Obično se mogu naći kod pripadnika porodice Asteraceae i Apiaceae.



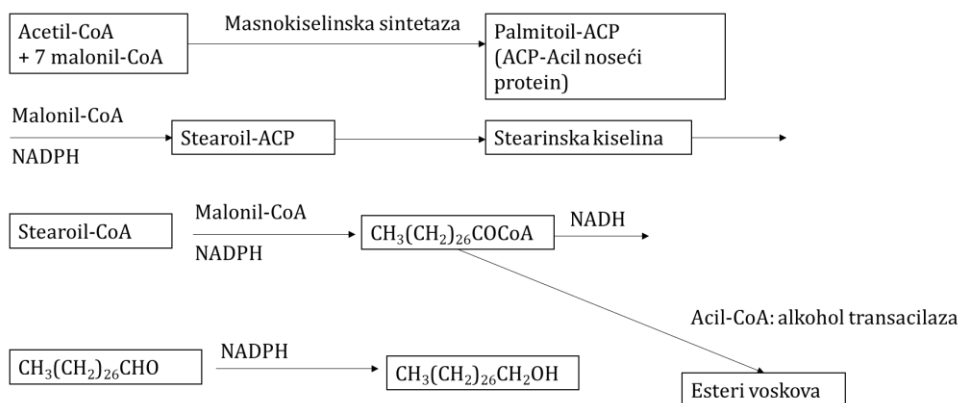
Slika 1.3. Sinteza bioaktivnih komponenti iz masnih kiselina  
(Reigosa i sar., 2006)



### 1.2.1.2 Voskovi

Voskovi su smjesa hidrokarbona, aldehida, alkohola, kiselina i estera formiranih iz masnih kiselina (Slika 1.4). Enzim uključen u elongaciju masnokiselinskog lanca nema velike sličnosti sa drugim kondenzirajućim enzimima (Buchanan i sar., 2000).

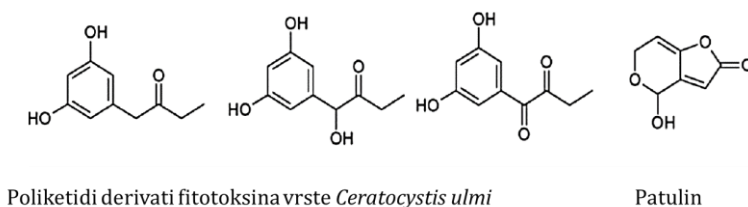
Kompleksni esteri hidroksimasnih kiselina, koji često sadrže fenolne komponente, odlažu se u epidermalnu površinu biljnih ćelija. Značajni su za zaštitu biljaka od desikacije (isušivanja), te fungalnih i bakterijskih napada. Mnogi insekti prepoznaju njihove domaćine preko sastava epidermalnog voštanog premaza. Vežanje fungalnih i bakterijskih spora uključuje također prepoznavanje epidermalne površine. Fenolne komponente u ovom sloju pružaju zaštitu i od štetnog UV zračenja.



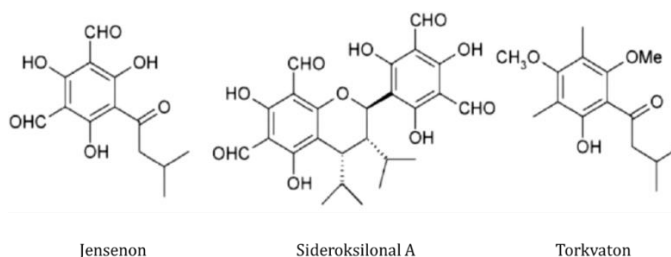
Slika 1.4. Put sinteze voskova  
(Reigosa i sar., 2006)

### 1.2.2 Poliketidi

Poliketidi su uobičajeni produkti gljiva i lišajeva, a mogu se proizvoditi i kod viših biljaka (Cutler, 1992). Mnogi poliketidi gljiva (Slika 1.5) su toksični za sisare, a drugi kao što su tetraciklini su važni antibiotici za ljude. Ove komponente su uključene u razgradnju membrana omogućavajući gljivi apsorpciju nutrijenata iz ćelija biljke domaćina.



Slika 1.5. Primjeri poliketida kod gljiva  
(Reigosa i sar., 2006)



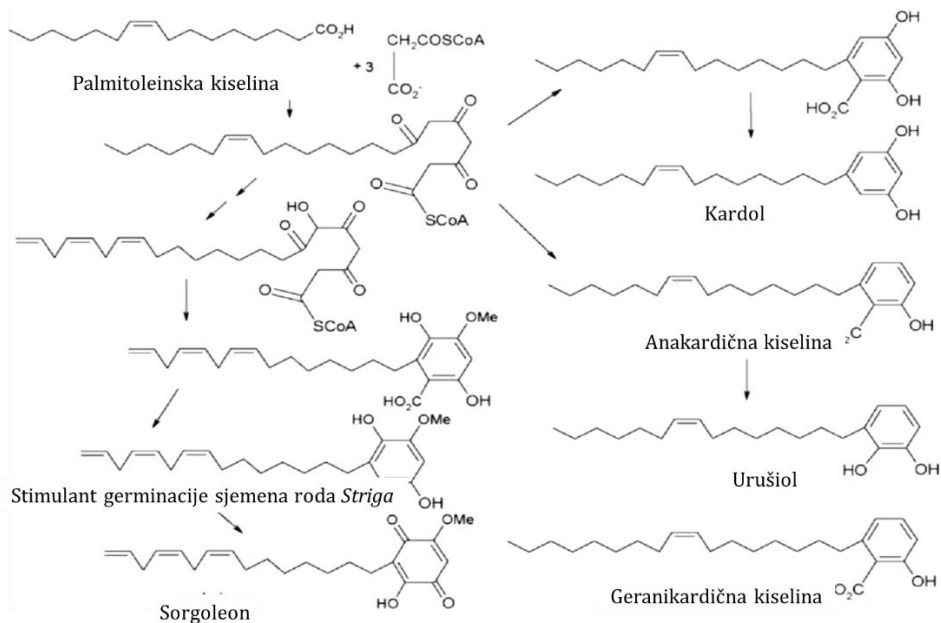
Slika 1.6. Primjeri poliketida kod biljaka  
(Reigosa i sar., 2006)

Biljni poliketidi (Slika 1.6.), uključujući jensenon, sideroksilonal i floriglucinole se akumuliraju kod vrsta roda *Eucalyptus* i igraju ulogu u ograničavanju ispaše sisara (McLean i sar., 2004), a aldehidne grupe ovih komponenti su odgovorne za pomenutu ulogu.

## 1.2.3 Kinoni, naftokinoni i antrakinoni

### 1.2.3.1 Kinoni

Prvi stimulans germinacije, prekursor sorgoleona (Slika 1.7), izoliran je iz vrste *Sorghum bicolor* (Galindo i sar., 2004). Ovaj hidroksikinon se izlučuje u kapljicama iz korijenskih dlačica biljke domaćina i oksidira se u stabilnu kinoidnu formu. Reducirana forma se lokalizuje blizu korijena čime se osigurava da parazit klija samo u neposrednoj blizini korijena domaćina (Galindo i sar., 2004). *Sorghum bicolor* i druge srodne vrste imaju sposobnost da inhibiraju rast većeg broja kompetitivnih korovskih vrsta (Weston i sar., 1999). Sorgoleon nastaje iz prekursora masnih kiselina čija biosinteza je praćena ciklizacijom. Ova supstanca je glavna komponenta (>85%) eksudata *Sorghum bicolor*, a veže se za Q<sub>B</sub> vezno mjesto kompleksa fotosistema II kod viših biljaka (Czarnota i sar., 2001).

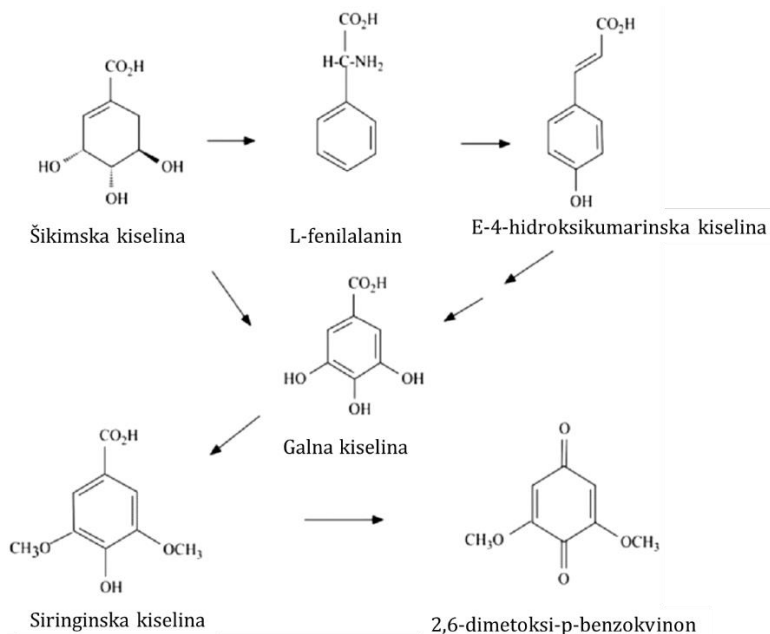


Slika 1.7. Sinteza sorgoleona

(Reigosa i sar., 2006)

### 1.2.3.2 Naftokinoni

Naftokinon juglon je jedan od naboljih primjera alelopatskih komponenti. Ova komponenta, izolovana uglavnom kod vrsta roda *Juglans* ima sposobnost inhibicije rasta mnogih biljaka, a izlučuje se uglavnom preko korijena, a dijelom i preko listova i plodova (Seigler, 1998). 2,6-DMBQ (2,6-dimetoksibenzokinon) (Slika 1.8) izolovan je iz *Rauvolfia vomitoria* i *Tibouchina pulchra* i ima antibakterijska, mutagena, citotoksična i hepatotoksična svojstva (Brambilla i sar., 1988; Canonero i Poggi, 1988; Mazzei i sar., 1988; Chan i sar., 2008).

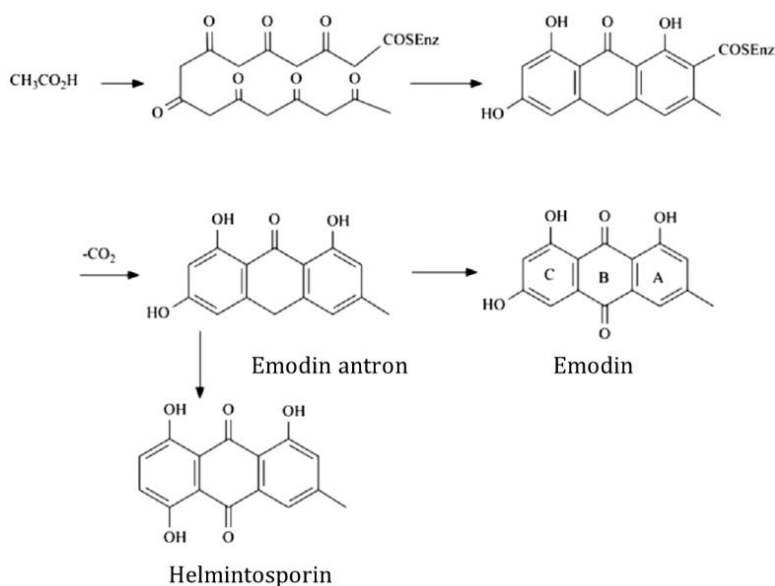


Slika 1.8. Sinteza 2,6 DMBQ (2,6-dimetoksibenzokinona)

(Reigosa i sar., 2006)

### 1.2.3.1 Antrakinoni

Antrakinoni su uobičajeni kod biljaka, lišajeva i viših biljaka. Emodin, porijeklom iz poliketidnih puteva (Slika 1.9) je jedan od najčešćih antrakinona (Izhaki, 2002). Ova komponenta je identifikovana kod 17 biljnih porodica. Emodin štiti biljke od herbivora, patogena, kompetitora i faktora kao što je svjetlost; može štiti nezrelo sjeme od prerane disperzije i potpomoći disperziju potpuno zrelog sjemena. Smatra se da emodin ima negativan efekat na biljke kroz eliminaciju fosfata iz tla.



Slika 1.9. Sinteza emodina

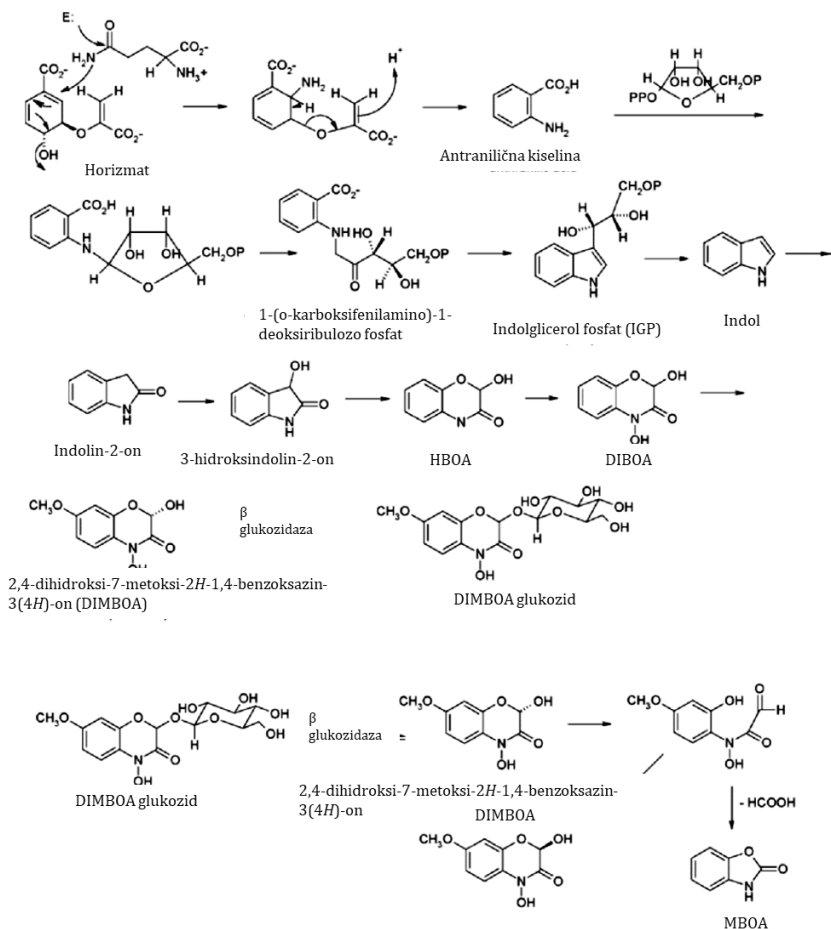
*(Reigosa i sar., 2006)*

## 1.2.4 Put šikiminske kiseline

Šikiminska kiselina je ključni intermedijer u formiranju brojnih tipova sekundarnih metabolita kod bakterija, gljiva i biljaka (Seigler, 1998).

### 1.2.4.1 Benzoksazolinoni

DIMBOA (2,4-dihidroksi-7-metoksi-1,4-benzoksazin-3-on) i brojne srodne komponente se sintetišu iz triptofana. Ove supstance ograničene su na mali broj biljnih porodica: među njima su Acanthaceae, Poaceae, Ranunculaceae i Scrophulariaceae (Sicker i sar., 2004). Lako se razlažu, tako npr. DIMBOA glukozid se razlaže na DIMBOA i MBOA (6-metoksi-benzoksazolin-2-on) (Slika 1.10). DIMBOA je aktivna alelopatska komponenta kod kukuruza (*Zea mays*) i pšenice (*Triticum aestivum*). Velike koncentracije DIMBOA nađene su i kod spelte (*T. speltoides*) (Quader i sar., 2001).



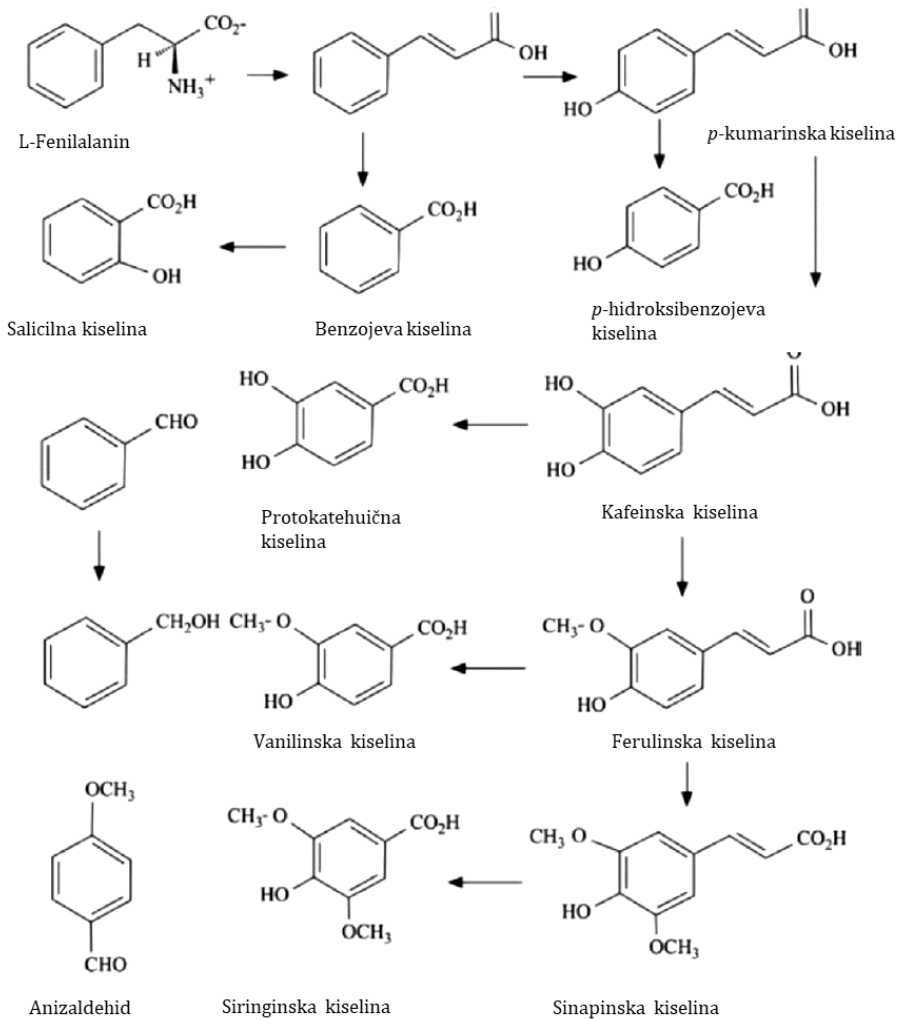
Slika 1.10. Sinteza DIMBOA i MBOA

(Reigosa i sar., 2006)

### 1.2.4.2 Fenilpropanoidi

#### 1.2.4.2.1 Cimetna kiselina

Mnogi jednostavni derivati cimetne kiseline ( $C_6C_3$  komponente ili fenilpropanoidi) su široko zastupljeni u biljkama. Da bi se ove komponente smatrale funkcionalnim alelohemikalijama, moraju se javljati u aktivnoj formi (obično protonizirana kiselina), moraju biti uključene u hemijski posredovane biljka-mikrobne interakcije i koncentracije moraju biti dostatne da modifikuju odgovor biljke ili mikroba.



Slika 1.11. Sinteza cimetnih kiselina

(Reigosa i sar., 2006)

Među najbolje poznatim cimetnim kiselinama su: kafena, ferulinska, *p*-kumarinska, protokatehuična, sinapinska i vanilinska kiselina (Slika 1.11) (Blum, 2004). Navedene komponente snižavaju hidrauličnu provodljivost korijena i ukupni unos nutrijenata preko korijena. Ovi efekti su najčešće reverzni kad se ukloni data fenolna kiselina (npr. djelovanjem mikroorganizama). Iz ovog razloga, interakcija sa mikroorganizmima je značajna u alelopatiskim problemima koji uključuju ovu grupu spojeva (Blum, 2004). Ove promjene na nivou korijena vode promjeni jonskog balansa, odnosa voda-biljka, stomatalne funkcije te stepena fotosinteze i disanja (Einhellig, 2004). Cimetna kiselina je

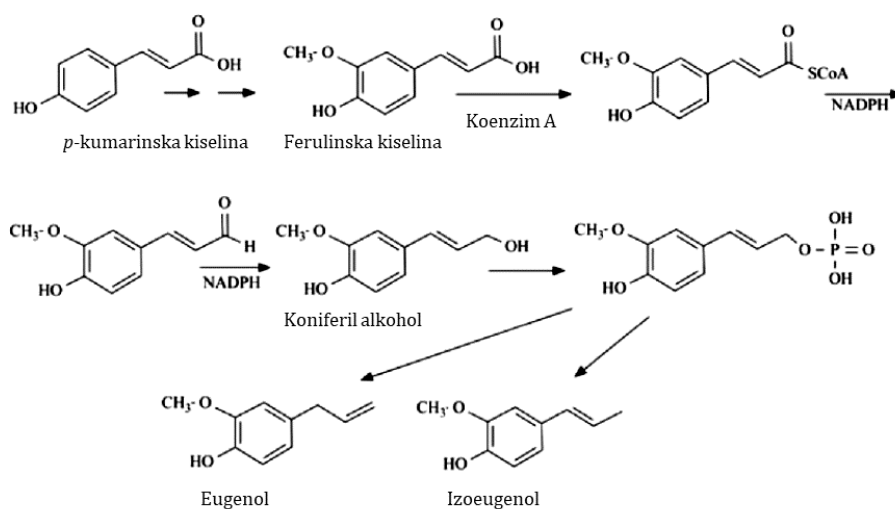
poznata po autotoksičnom djelovanju što je uočeno kod vrste *Parthenium argentatum* (Seigler, 1998).

#### 1.2.4.2.2 C<sub>6</sub>C<sub>3</sub> komponente

C<sub>6</sub>C<sub>3</sub> komponente imaju dobro poznatu alelopatsku aktivnost (Seigler, 1998). Niz C<sub>6</sub>C<sub>3</sub> i C<sub>6</sub>C<sub>1</sub> komponenti je izolovano iz *Adenostoma fasciculatum* i vrsta roda *Arbutus*. Ove komponente inhibiraju germinaciju i rast mnogih biljaka. Komponente kao što su vanilinska i siringinska kiselina generalno imaju iste osobine kao C<sub>6</sub>C<sub>3</sub> komponente (Einhellig, 2004). Salicilna kiselina se ponekad može naći u alelopatskim smjesama (Seigler, 1998; Buchanan i sar., 2000) i može usporiti senescenciju petala, indukovati cvjetanje i uključena je u rezistenciju biljaka na bolesti (Raskin, 1995).

#### 1.2.4.2.3 Alilbenzeni

Alilfenoli, otparljivi fenilpropanoidni spojevi, imaju poznatu alelopatsku aktivnost. Niz ovih komponenti izolovani kod vrsta roda *Pimpinella* inhibiraju germinaciju sjemena (Cutler, 1992). Sintetišu se iz kumarinske kiseline, a primjeri su eugenol i izoeugenol (Slika 1.12).



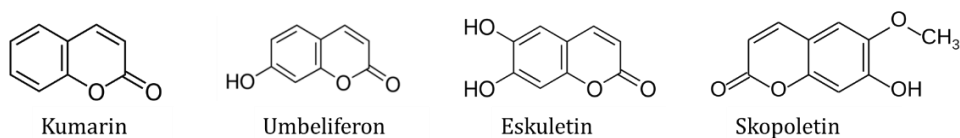
Slika 1.12. Sinteza eugenola i izoeugenola  
(Reigosa i sar., 2006)



## 1.2.4.2.4 Kumarini

Jednostavni kumarini su široko rasprostranjeni kod biljaka i većina njih je jako aktivna. Kumarin sam po sebi može imati negativno i pozitivno alelopatsko dejstvo (Abenavoli i sar., 2001). U koncentraciji od 25  $\mu\text{M}$  do 1 mM, kumarin uzrokuje razvojne promjene kod korijena pšenice (*Triticum durum*) u korelaciji sa povećanim unosom nutrijenata.

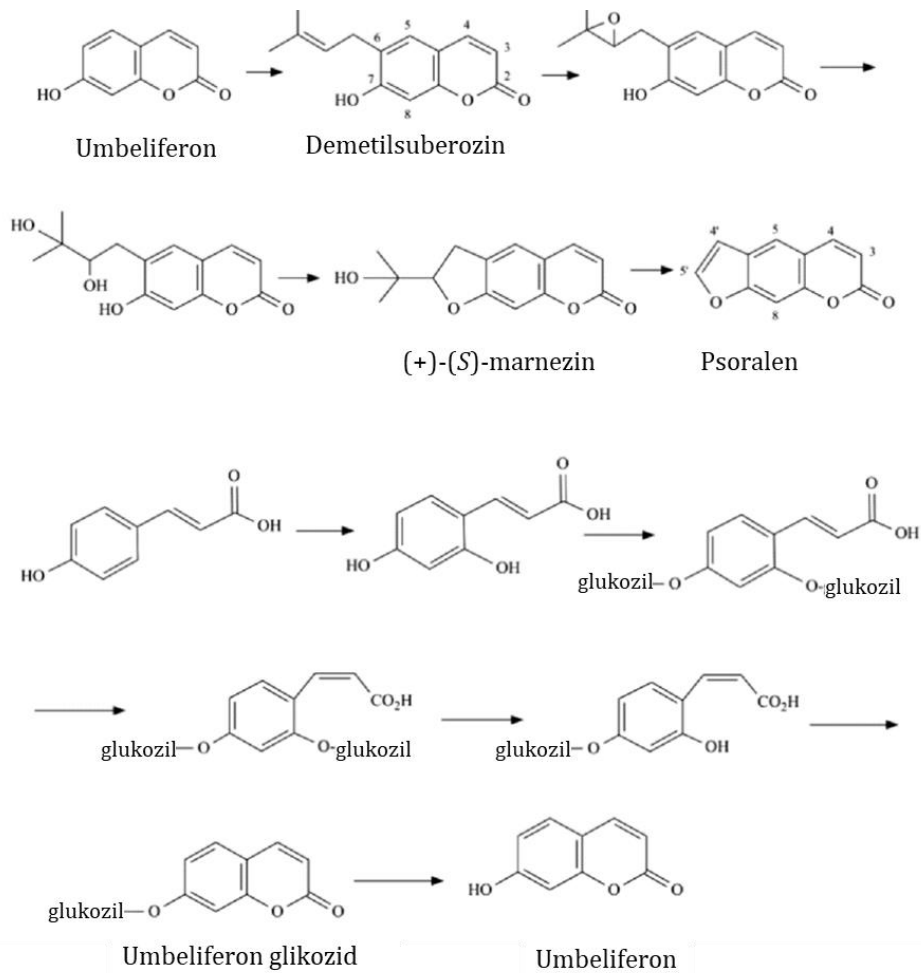
Kod rezistentnih linija suncokreta (*Helianthus annuus*), 7-hidroksilizirani kumarini (npr. skopoletin i njegov glikozid skopolin; Slika 1.13) učestvuju u odbrani od parazitskih biljaka, kao što je vrsta *Orobanche cernua*, inhibirajući germinaciju sjemena parazita kao i njegovo vezanje za domaćina (Serghini i sar., 2001). Ove supstance sprečavaju penetraciju korijena domaćina, vezanje za vaskularni sistem i formiranje tuberkula.



Slika 1.13. Primjeri kumarina  
(Reigosa i sar., 2006)

Furokumarini (furanokumarini), građeni od furanskog prstena spojenog sa kumarinom, također imaju alelopatsku aktivnost (Aliotta i Cafiero, 1999). Sintetišu se dijelom kroz fenilpropanoidni put i mevalonatni put, uparivanjem dimetilalil pirofosfata i 7-hidroksikumarina (umbeliferona; Slika 1.14).

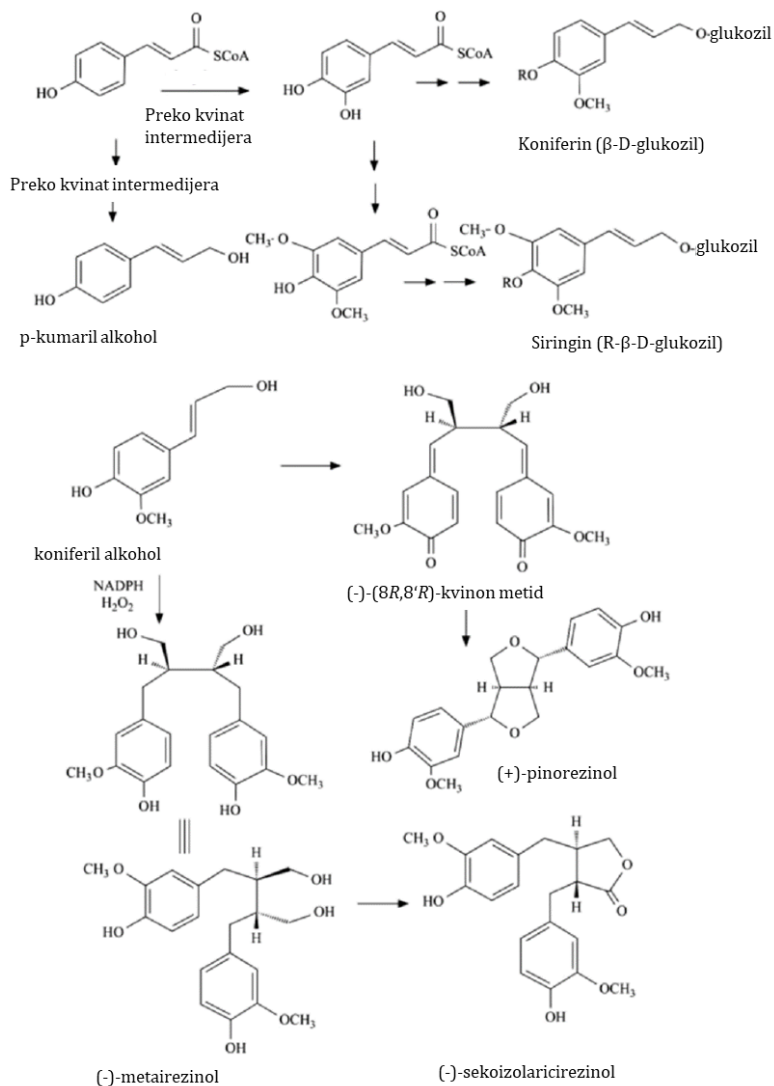
Linearni tipovi furokumarina vežu se na DNK. Kod biljaka ovi kumarini inhibiraju usvajanje vode, imbibiciju sjemenog omotača i endosperma, i izduživanje ćelija radikule kod rotkvice (*Raphanus sativus*) (Aliotta i Cafiero, 1999).



Slika 1.14. Sinteza furanokumarina  
(Reigosa i sar., 2006)

#### 1.2.4.2.5 Lignani

Lignani su velika skupina polifenola niske molekularne mase koje sintetišu biljke, a naročito ih ima dosta u sjemenu. Prekursori su fitoestrogena i igraju značajnu ulogu u odbrani biljaka. Lignani izolovani iz *Leucophyllum frutescens* su odgovorni za fitotoksičnu aktivnost ove vrste (Rimando i sar., 1999) i to diajangambin, epijangambin i diasesartemin koji inhibiraju sve faze diobe ćelija korijena luka. Primjeri lignana su matairezinol i sekoizolaricirezinol (Slika 1.15).



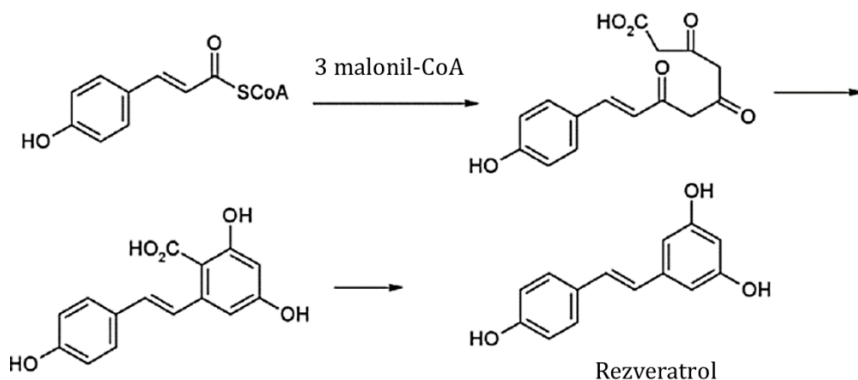
Slika 1.15. Sinteza lignana  
(Reigosa i sar., 2006)

### 1.2.4.3 Fenilpropanoidi sa acetatnom grupom

Niz fenilpropanoida sa dodatkom tri malonatne grupe može se kondenzirati na dva načina. Produkti koji nastaju andolnim tipom kondenzacije su stilbeni, dok oni koji nastaju Klajzenovim tipom kondenzacije su flavonoidi.

#### 1.2.4.4 Stilbeni

Stilbeni su široko rašireni u prirodi i većina ih ima naglašenu biološku aktivnost. Mnogi imaju antifungalno dejstvo, a neki se indukuju kao fitoaleksini. Lunularna kiselina i niz strukturno srodnih stilbena iz vrsta roda *Hydrangea* pokazuju alelopatsku aktivnost (Cutler, 1992). Resveratrol (Slika 1.16) i picetanol izolovani iz vrste *Scirpus maritimus* (Cyperaceae) imaju efekat i na biljke i na životinje. Picetanol inhibira rast vrsta roda *Lemna* (Cutler, 1992).



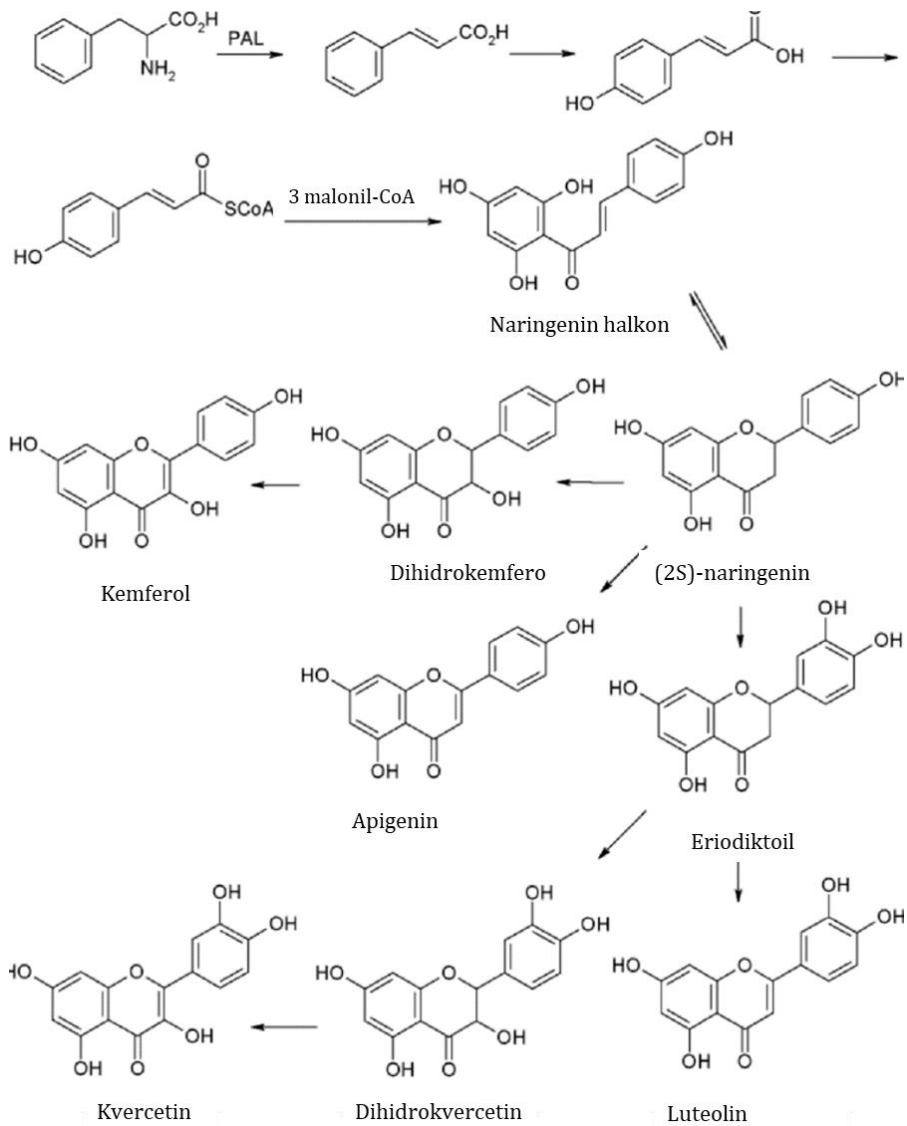
Slika 1.16. Sinteza resveratrola

(Reigosa i sar., 2006)

#### 1.2.4.5 Flavonoidi

Flavonoidi nastaju u fenilpropanoidnom metabolizmu produženjem *p*-kumaril CoA prekursora sa tri malonatne jedinice (Slika 1.17). Ove komponente koje se mogu naći kod gotovo svih biljaka imaju ulogu u polinaciji. Pored te uloge, flavonoidi učestvuju i u suzbijanju herbivora, te zaštiti biljaka od ultravioletnog zračenja. Mnogi flavonoidi su uključeni u fiksaciju azota, zatim u aktivaciju gena kod *Rhizobium meliloti* odgovornih za proces nodulacije.

Flavon luteolin, koji izlučuju klijanci i sjemeni omotač lucerke, pruža jedan od signala koji indukuju nodulacijske gene *R. meliloti*. Slične komponente su odgovorne za vezikularno-arbuskularnu mikorizalnu kolonizaciju (Walker i sar., 2003).



Slika 1.17. Sinteza nekih flavonoida

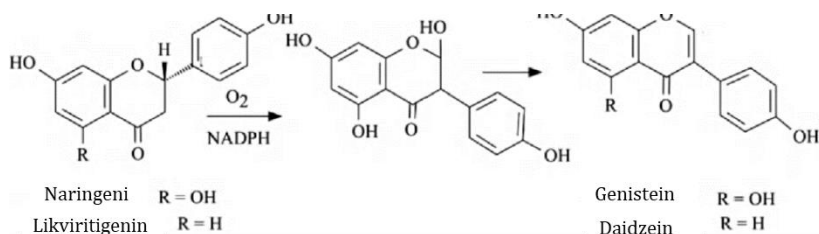
(Reigosa i sar., 2006)

Flavonoidi se aktivno sekretuju iz korijena mnogih biljaka te otpuštaju preko lišća koje truhne u zemljištu. Flavoni vrste *Celaenodendron mexicanum* (Euphorbiaceae) inhibiraju rast sjemena i izdanaka vrsta rodova *Amaranthus* i *Echinocloa*. Flavonoid vrste *Tithonia diversifolia* inhibira germinaciju rotkvice (*Raphanus sativus*), krastavca (*Cucumis sativus*) i luka (*Allium cepa*) (Berhow i Vaughn, 1999).

#### 1.2.4.6 Izoflavonoidi

Mnogi izoflavonoidi imaju alelopatska svojstva. Ove komponente vode porijeklo iz istih metaboličkih puteva kao i flavoni i flavonoli (Slika 1.17 i Slika 1.18), ali se primarno za razliku od njih nalaze kod malog broja porodica, kao što su Fabaceae i Asteraceae.

Niz flavonona, flavona i izoflavon glikozida koje luči *Pluchea lanceolata* inhibiraju rast korijena gorušice te rast klijanaca šparoge (Berhow i Vaughn, 1999). Akumulacija izoflavonoida crvene djeteline (*Trifolium pratense*) u zemljištu odgovorna je za bolest koja se naziva „bolest crvene djeteline“ (Berhow i Vaughn, 1999).



Slika 1.18. Primjer sinteze nekih izoflavonoida

(Reigosa i sar., 2006)

#### 1.2.4.7 Tanini

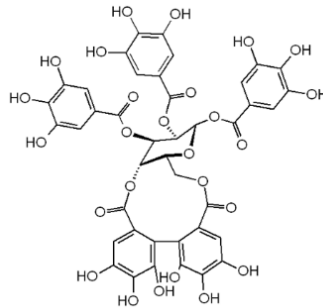
##### 1.2.4.7.1 Hidrolizirajući tanini

Hidrolizirajući tanini pokazuju algicidalnu aktivnost, npr. telimagrandin II (Slika 1.19) iz vrste *Myriophyllum spicatum*. Još jedna vodena biljka, *Trapa bicornis*, također proizvodi ovu komponentu (Gross, 1999). Telimagrandin II najvjerojatnije inhibira aktivnost alkalne fosfataze kod algi.

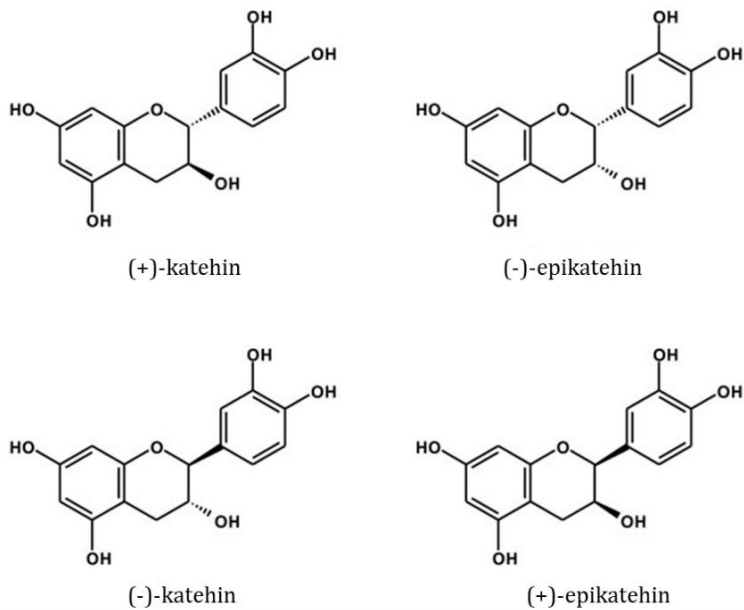
##### 1.2.4.7.2 Kondenzirani tanini

Monomerne jedinice koje čine kondenzirane tanine, flavan-3-ole smatraju se netoksičnim. Ekskrecija (-)-katehina od strane vrste *Centaurea maculosa* uzrokuje negativne korijen-korijen komunikacije (Walker i sar., 2003; Veluri i sar., 2004). Međutim, (+)-katehin (Slika 1.20) inhibira neke od bakterija u zemljištu. Smjesa ove dvije komponente ekskretuje se iz korijenskog sistema biljaka (Veluri i sar., 2004). Biosintetski proces koji vodi ka formiranju (-)-katehina nije poznat.

Dimer propelargonidin i odgovarajući monomer afcelahin inhibiraju rast klijanaca riže i vjerovatno su odgovorni za limitiran rast klijanaca breskve (Ohigashi i sar., 1982). Sekretija propelargonidina može objasniti problem ponovne sadnje kajsija (*Prunus persica*) na isto područje, (Ohigashi i sar., 1982), dok npr. katehini i procijanidini promovišu rast kultura drugih vrsta roda *Prunus* (Feucht i Treutter, 1999).



Slika 1.19. Struktura telimagrandina II  
(Reigosa i sar., 2006)

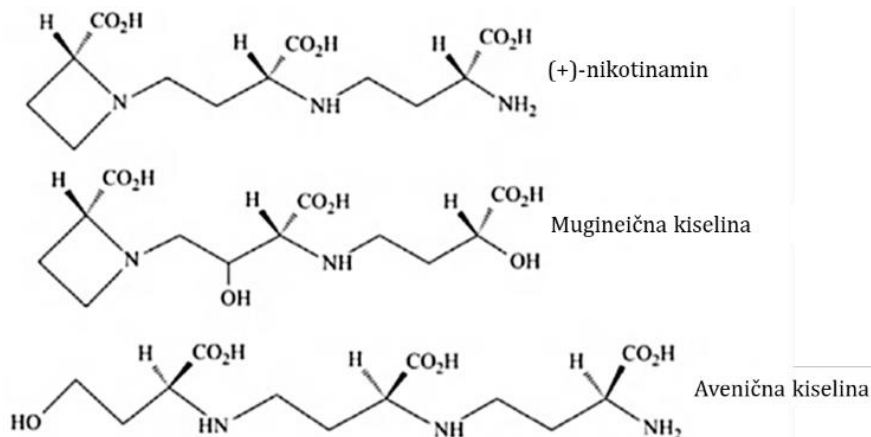


Slika 1.20. Struktura katehina i epikatehina  
(Reigosa i sar., 2006)

## 1.2.5 Aminokiselinski derivati

### 1.2.5.1 Nепroteinske aminokiseline

Oko 300 neproteinskih aminokiselina se javlja kod biljaka sa širokim spektrom biološke aktivnosti, a većina ih je toksična jer ih organizmi mogu zamijeniti sa proteinskim aminokiselinama u različitim sintetskim procesima biljaka, životinja i mikroorganizama (Seigler, 1998). Ove komponente se najčešće javljaju kod vrsta iz porodica Fabaceae, Hippocastanaceae, Aceraceae, Sapindaceae, Liliaceae i Cucurbitaceae. Komponente kao što su (+)-nikotinamin (Slika 1.21) uključene su u transport željeza kod biljaka (npr. paradajz). Slične komponente kao što su mugineinska kiselina i aveninska kiselina produkuj se kod trava i mogu služiti kao siderofore (male molekule visokog afiniteta za heliranje željeza koje obično sekretuju mikroorganizmi). Ove molekule aktivno heliraju željezo iz okoline i jedan su od elemenata zbog kojih trave dominiraju u različitim habitatima (Buchanan i sar., 2000). Pomenute fitosiderofore mogu također vezati  $Zn^{++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Mn^{++}$ ,  $Ni^{++}$  i  $Co^{++}$ . Slične komponente, nazvane fitohelatini, mogu biti uključeni u aktivni unos ovih jona. Neke biljke, naročito one koje efektivno unose Zn i Cd, mogu se koristiti za fitoremedijaciju. Siderofore bakterija su obično peptidi i također su uključene u alelopatske interakcije.



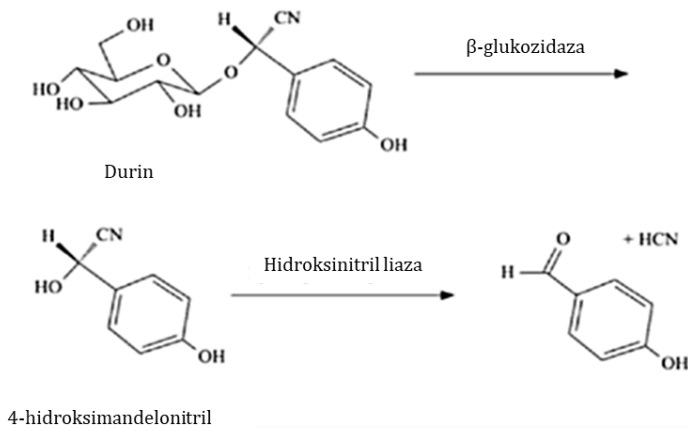
Slika 1.21. Strukture nekih neproteinskih aminokiselina

(Reigosa i sar., 2006)

Patogene bakterije i gljive produkuj seriju peptida i drugih aminokiselinskih supstanci koje pomažu razgradnju tkiva i oslabljuju biljku domaćina. Ove komponente najčešće imaju molekulsku masu manju od 600. Fitotoksini bakterija nemaju veliku specifičnost. S druge strane, npr. gljiva *Fusarium oxysporum* specifično inficira paradajz pri čemu se produkuj fuzarična kiselina



i likomarazmin (Seigler, 1998). Fuzarična kiselina uključena je u heliranje metalnih jona, dok je likomarazmin uključen u regulaciju vodnog permeabiliteta.



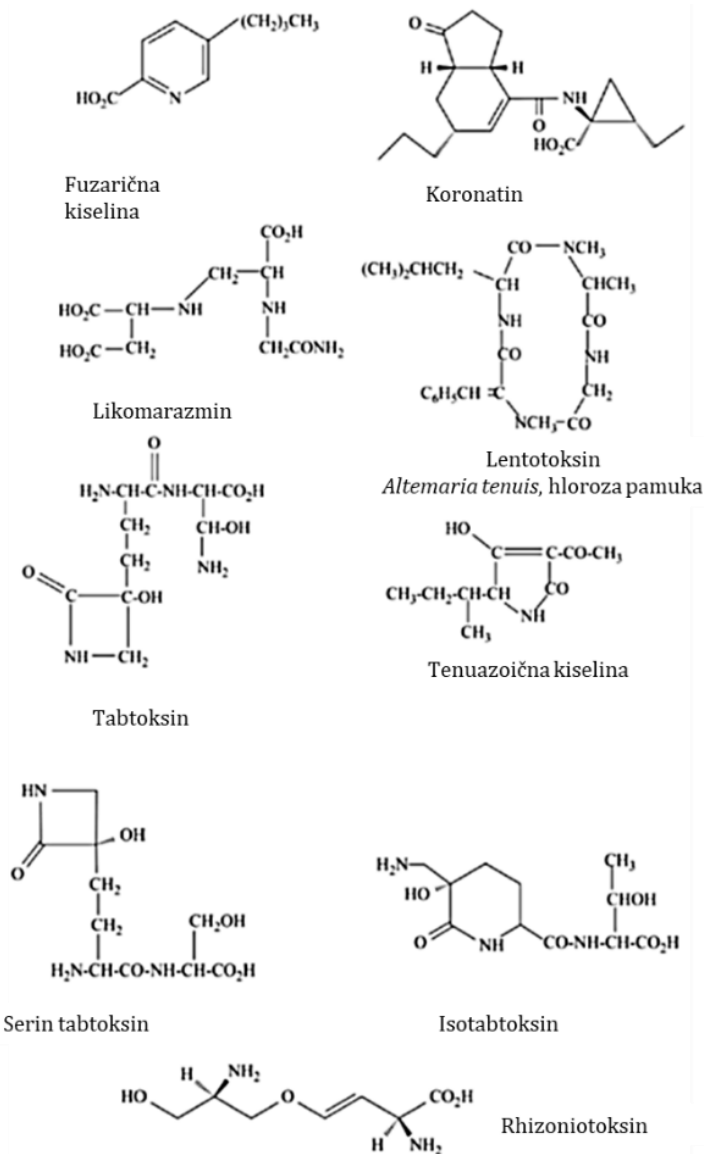
Slika 1.22. Degradacija durina  
(Reigosa i sar., 2006)

### 1.2.5.2 Cijanogeni glikozidi

Cijanogeni glikozidi (Slika 1.23) nastaju iz niza proteinskih i jedne neproteinske aminokiseline (2-ciklopetenil) glicin. Njihova toksičnost dolazi do izražaja prilikom oštećenja biljaka, usljed njihove razgradnje pomoću glikozidaza u svrhu dobijanja glukoze, aldehida ili ketona pri čemu se oslobađa toksični hidrogen cijanid.

Cijanogeni glikozidi i njihovi produkti razgradnje se smatraju problemom prilikom ponovne sadnje kultura (Barazani i Friedman, 1999). Trava iz roda *Sorghum* djeluje veoma inhibitorno na mnoge kompetitivne vrste. Ova biljka sadrži cijanogeni glikozid durin (Slika 1.22) (Weston i sar., 1999).

Komponenta prunasin je uobičajena kod biljaka roda *Prunus*. Iako se smatra da su cijanid i druge bioaktivne komponente odgovorne za alelopatsku aktivnost vrsta roda *Sorghum*, naročito pri ponovnoj sadnji voćaka iz roda *Prunus*, ipak aldehidi (u ovom slučaju vjerovatno benzaldehid i *p*-hidroksibenzaldehid) su ustvari zaslužni za alelopatski efekat. Često se takvi alelopatski efekti mogu pripisati i alelopatskim bakterijama (Barazani i Friedman, 1999). Drugi autori su sugerisali da se alelopatski efekti mogu javiti zbog prisustva kondenziranih tanina (Ohigashi i sar., 1982). U slučaju vrsta iz roda *Sorghum* alelopatski efekat je vjerovatno rezultat prisustva sorgoleona.



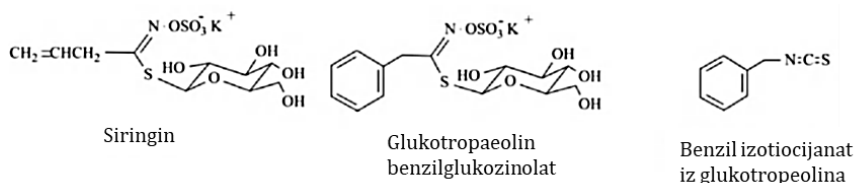
Slika 1.23. Primjeri cijanogenih glikozida

(Reigosa i sar., 2006)

### 1.2.5.3 Glukozinolati

Glukozinolati (Slika 1.24) nastaju iz nekoliko proteinskih aminokiselina. Veliki broj ih ima inhibitornu aktivnost na germinaciju sjemena i biljni rast. U praksi, aktivnost je najčešće pripisana izotiocijanatima, tiocijanatima i nitrilima koji su rezultat razgradnje glukoze. S obzirom da su ove komponente uobičajeno

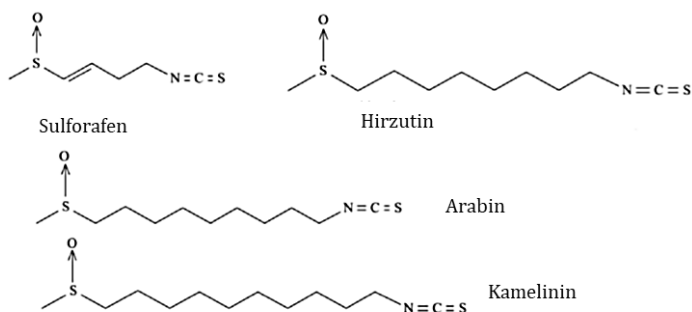
prisutne kod vrsta iz porodice Brassicaceae i srodnih porodica, većina vrsta iz navedenih porodica ima alelopatsku aktivnost.



Slika 1.24. Primjeri glukozinolata

(Reigosa i sar., 2006)

Etil acetatni ekstrakti vrste *Rorippa indica* sadrže izotiocijanate hirzutin, arabin, kamelinin (Slika 1.25) i niz glukozinolata. Ove komponente jako inhibiraju rast hipokotila i korijena kod salate čak i pri malim koncentracijama od 0.01mM (Yamane i sar., 1992).



Slika 1.25. Struktura nekih glukozinolata

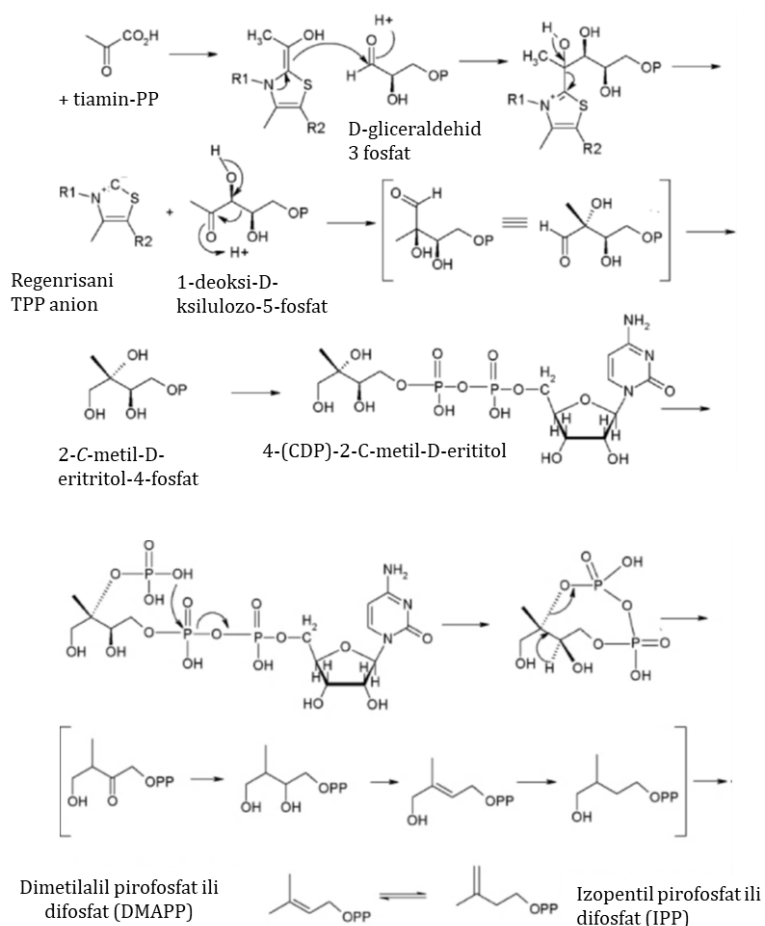
(Reigosa i sar., 2006)

*Brassica napus* (repica) oslobađa glukozinolate koji se razgrađuju do alil izotiocijanata, komponente sa jakim antibiotskim dejstvom (Choesin i Boerner, 1991). Repica može proizvoditi alil glukozinolat i spriječiti rast kompetitivne vrste lucerke (*Medicago sativa*). U drugim studijama izotiocijanati iz repe, *Brassica rapa*, inhibirali su klijanje sjemena mnogih vrsta trava (Petersen i sar., 2001). Uključivanje produkata dobijenih od vrsta porodice Brassicaceae u ulja inhibira brojne biljne nametnike (Brown i sar., 1991).

## 1.2.6 Terpeni

Terpeni su najveća od svih grupa biljnih i fungalnih sekundarnih metabolita. Nastaju iz dva ključna intermedijera, izopentil pirofosfata (ili izopentil difosfat, IPP) ili dimetilalil pirofosfata (ili dimetilalil difosfat DMAPP).

Iako se smatralo da IPP i DMAPP nastaju iz jednog prekursora, mevalonske kiseline (MVA) postalo je jasno da IPP i DMAPP (Slika 1.26) u biosintetskom sistemu sinteze monoterpena, diterpena i tetraterpena ili karotenoida, nastaju iz druge serije prekursora uglavnom asociranih sa plastidima biljnih ćelija. Ovo nije slučaj kod gljiva gdje je mevalonska kiselina uglavnom uključena u formiranje svih terpena.



Slika 1.26. Sinteza izopentil pirofosfata (IPP) i dimetilalil pirofosfata (DMAPP)

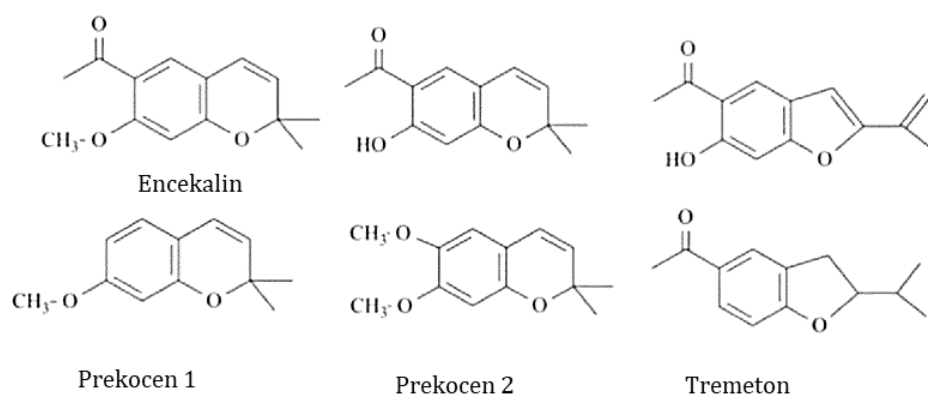
(Reigosa i sar., 2006)

### 1.2.6.1 DOXP-derivati terpena

Otkrićem DOXP (1-deoksi-D-ksiluloza 5-fosfat) puta, mnoge nedoumice označavanja prekursora i distribucije terpena u biljkama i biljnim grupama postale su dosta jasnije. IPP i DMAPP iz DOXP puta asociranog sa plastidima su odgovorni za formiranje monoterpena, diterpena i tetraterpena.

#### 1.2.6.1.1 Hemiterpeni

Porijeklo ove male grupe komponenti uključujući i jednu jedinicu DMAPP ili u nekim slučajevima IPP nije do kraja razjašnjeno. Mnoge ove komponente (Slika 1.27) su bioaktivne i mogu ometati razvoj insekata (Seigler, 1998).



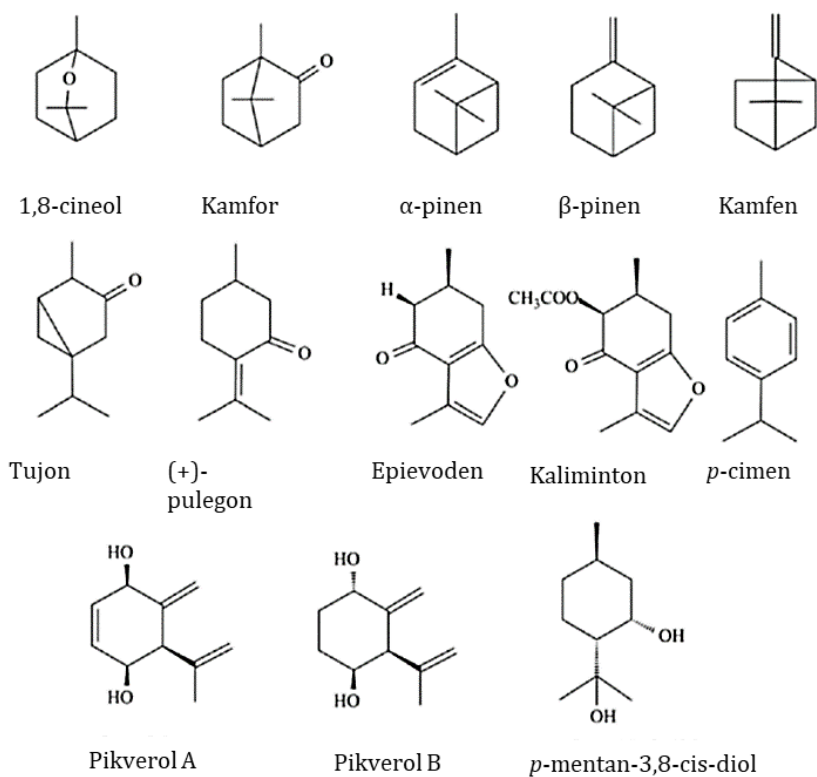
Slika 1.27. Primjeri hemiterpena  
(Reigosa i sar., 2006)

#### 1.2.6.1.2 Monoterpeni

Mnogi monoterpeni (Slika 1.28) su fitotoksični i nekoliko ih je predloženo kao početne strukture herbicida (Duke i Oliva, 2004). Relativno visoka koncentracija 1,8-cineola inhibira mitohondrijalno disanje izoliranih organela te inhibira sve faze mitoze. I 1,4 i 1,8-cineol su jaki inhibitori rasta. Ciljna molekula za 1,4-cineol je asparagin sintetaza. Kamfor također ima efekte na mitozu i disanje, slično kao i 1,8-cineol (Duke i Oliva, 2004).

Mnogi otparljivi monoterpeni inhibiraju germinaciju sjemena. Ove supstance također inhibiraju rast klijanaca i korijena (Cutler, 1992; Seigler, 1998). Iako se radi o otparljivim molekulama, mogu biti dovoljno topive u vodi naročito u prisustvu ursolične kiseline (Weidenhamer i sar., 1993). Najefektivniji toksin za vrstu *Salvia leucophylla* bili su  $\alpha$ -pinen,  $\beta$ -pinen i kamfen, za *Artemisia californica*

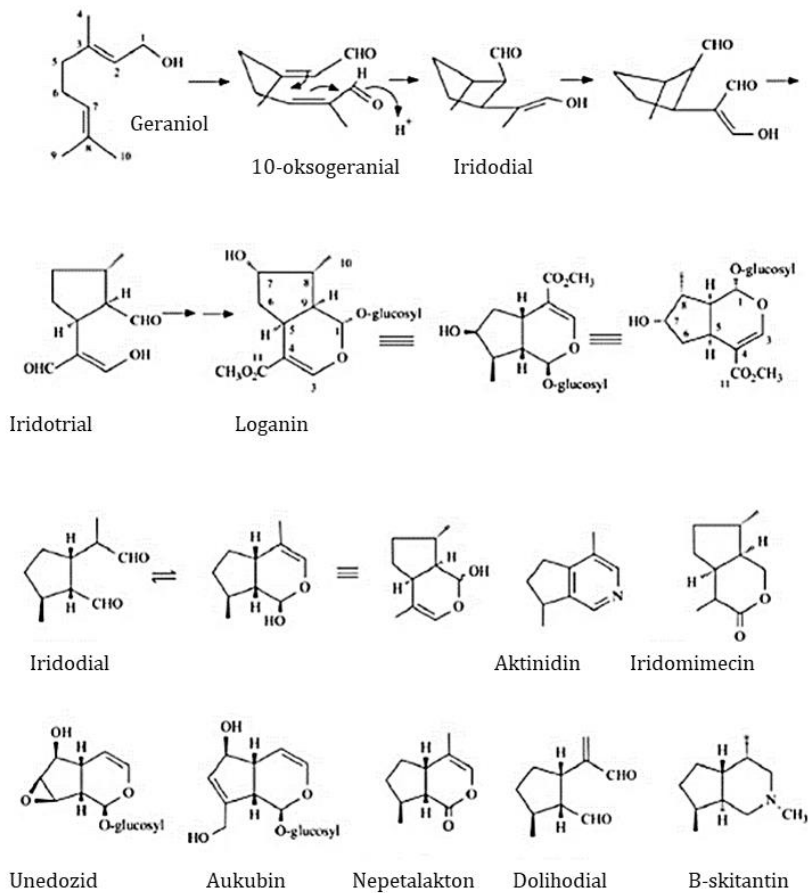
to su 1,8-cineol i kamfor. Cineol i  $\alpha$ -pinen su najefektivniji za *Eucalyptus camaldulensis* (Seigler, 1998).



Slika 1.28. Primjeri monoterpena  
(Reigosa i sar., 2006)

### 1.2.6.1.3 Iridoid monoterpeni

Iridoid monoterpeni imaju formu ciklopentanopirana, a biosintetski su porijeklom od 8-oksogeraniala. Obično se u biljkama nalaze u formi glikozida. Dokazano je da sekologanin, prekursor monoterpenskih derivata indol alkaloida, nastaje preko DOXP puta (Contin i sar., 1998), što sugerira da većina drugih tipova iridoid monoterpena također vodi isto porijeklo. Primjeri nekih iridoid monoterpena dati su na slici 1.29.



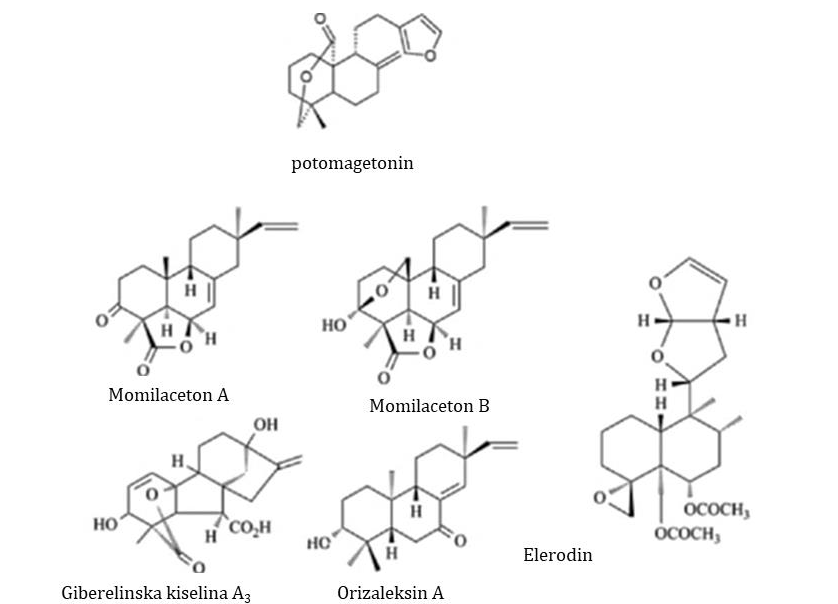
Slika 1.29. Primjeri iridoid monoterpena  
(Reigosa i sar., 2006)

#### 1.2.6.1.4 Diterpeni

Klasa terpena sastavljena iz četiri izoprenske jedinice, kod biljaka kao i životinja i gljiva, sintetiše se preko 3-hidroksi-metilglutaril-koenzim-A-reduktaza (HMG-Coa reduktaza) puta (mevalonat put, izoprenoid put), sa geranil geranil pirofosfatom kao primarnim intermedijerom. Klerodan, diterpen iz vrste *Viguiera tucuanensis*, inhibira germinaciju i rast korijena vrste *Sorgum halapense* i *Chenopodium album* (Vaccarini i sar., 1999). Niz diterpena, primarno ent-labdanski derivati iz *Potomageton natans* i *Ruppia maritima* imaju toksično dejstvo na mnoge vrste životinja, ali i algi *Selenastrum capricornornutum* (DellaGreca i sar., 2004), a potomagetonin je najaktivnija komponenta.

Duvateriendiol iz listova duhana je fitotoksičan za travu *Echinochloa crus-galli* (Duke i Oliva, 2004).

Giberelini nastaju iz diterpenskog puta. Ovi biljni hormoni su uključeni u brojne procese. Odgađaju senescenciju listova i plodova i promovišu germinaciju sjemena. Nekoliko gljiva ima sposobnost za produkciju ovih komponenti (Buchanan i sar., 2000). Primjeri diterpena dati su na slici 1.30.

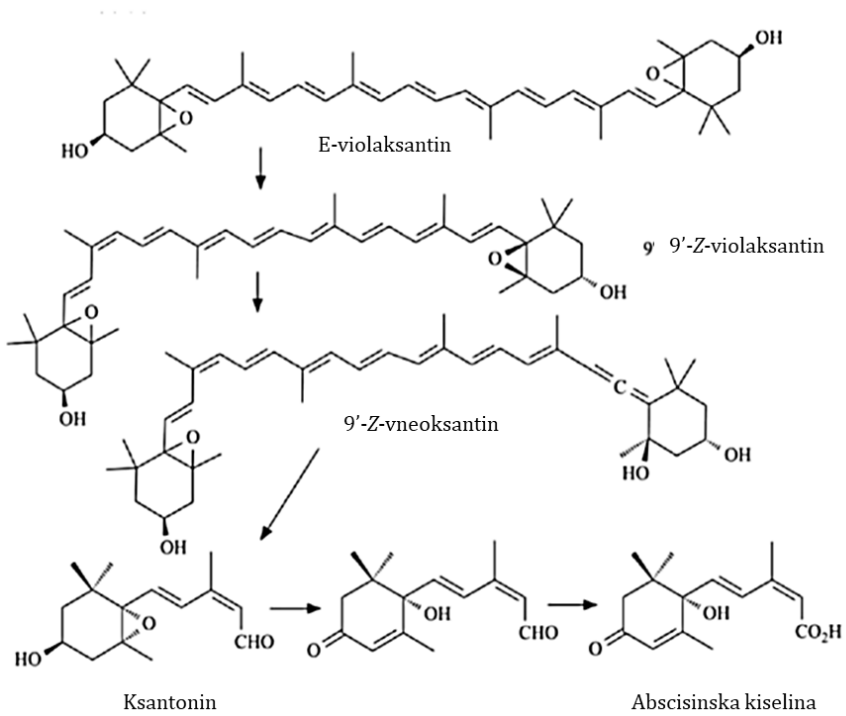


Slika 1.30. Primjeri diterpena  
(Reigosa i sar., 2006)

#### 1.2.6.1.5 Tetraterpeni

Tetraterpeni predstavljaju terpene sastavljene iz osam terpenskih jedinica. Biljni hormon, abscisinska kiselina, uključen je u dormanciju biljaka, a nastaje iz puta karotenoida. Komponenta se proizvodi kao seskviterpen od strane nekoliko gljiva (Seigler, 1998). Primjeri sinteze tetraterpena (ksantonin i abscisinska kiselina) dati su na slici 1.31.



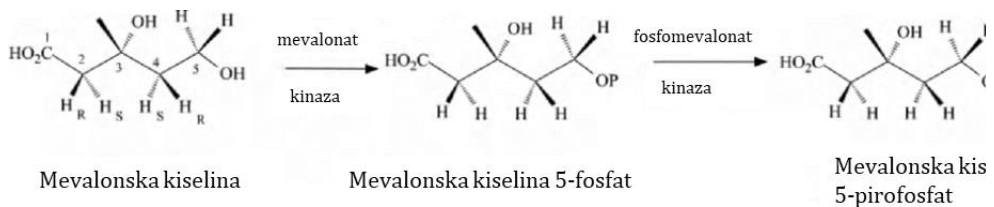


Slika 1.31. Sinteza ksantonina i abscisinske kiseline

(Reigosa i sar., 2006)

### 1.2.6.2 Terpeni derivati mevalonske kiseline

IPP i DMAPP prekursori druge velike grupe terpena, seskviterpeni, triterpeni i steroidi, glikozidi i modifikovani triterpeni, uglavnom prisutni kod vrsta iz porodica Rutaceae, Meliaceae i Simaroubaceae, kao i politerpeni nastaju iz mevalonske kiseline (Slika 1.32). Sintaza ovih komponenti vezana je za citoplazmu, tačnije endoplazmatski retikulum.



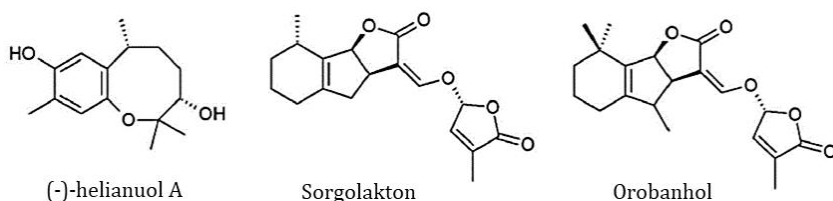
Slika 1.32. Sinteza derivata mevalonske kiseline

(Reigosa i sar., 2006)

### 1.2.6.2.1 Seskviterpeni

Seskviterpeni (Slika 1.33) su jedni od najbrojnijih sekundarnih metabolita. Sastoje se iz tri izoprenske jedinice, mogu biti aciklični ili ciklični (sadrže prsten). Javljaju se u svim biljkama, većini gljiva i mnogim životinjama (Seigler, 1998). Ove komponente su često biološki aktivne (Duke i Oliva, 2004). Glavna su komponenta esencijalnog ulja vrste *Callicarpa japonica*. Ovo ulje je fitotoksično za vrstu *Agrostis stolonifera* i salatu (Kobaisy i sar., 2002).

Iako fitotoksična aktivnost se ne može pripisati jednoj komponenti, određeni seskviterpeni imaju značajan inhibitorni efekat na rast biljke. Mješavina  $\beta$ -bisabolena,  $\alpha$ -guaiena,  $\alpha$ -bulnezena,  $\beta$ -pačulina i bergamotena iz vrste *Ambrosia artemisiifolia* jako inhibira klijanje sjemena luka, zobi, riže i *Amaranthus palmeri* (Fischer, 1991). Helianani, grupa seskviterpena iz *Helianthus annuus* imaju izražena fitotoksična svojstva (Macias i sar., 2004).

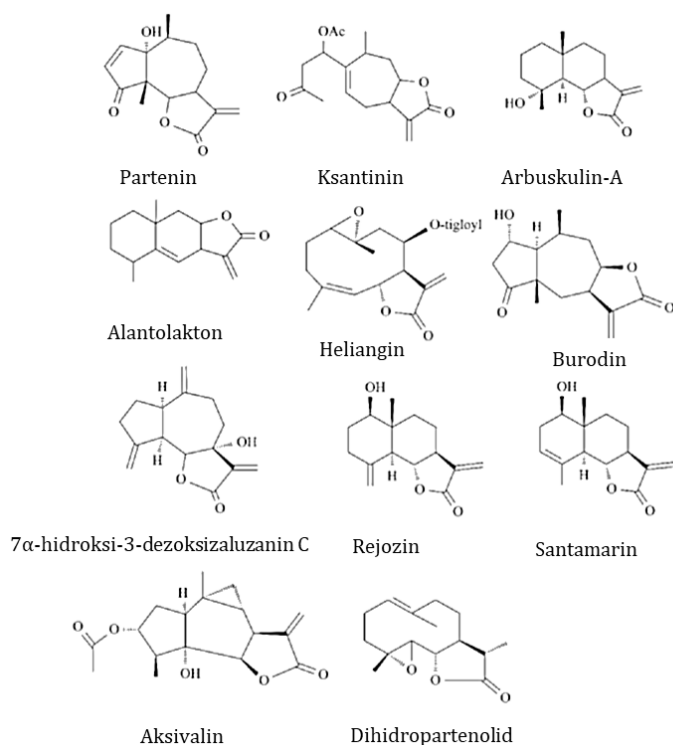


Slika 1.33. Primjeri seskviterpena

(Reigosa i sar., 2006)

Nekoliko terpenoidnih komponenti služe kao atraktanti gljivičnih gameta. Seskviterpen sirenin uključen je u privlačenje muških gameta ka ženskim gametangijama vrste *Allomyces macrogynus* (Seigler, 1998). Abscisinska kiselina, iako porijeklom od tetraterpenoida kod viših biljaka, formira se iz mevalonske kiseline, a kod gljiva predstavlja seskviterpenoid. Ova biljna komponenta ima jaku biološku aktivnost i uključena je u mnoge biljne procese rasta i razvoja (Seigler, 1998). Brojni seskviterpenski laktoni također mogu indukovati germinaciju vrste *Striga asiatica*, naročito spojevi germakranolid dihidropartenolid i eudesmanolid reynosin i santamarin (Galindo i sar., 2004). Artemizin iz vrste *Artemisia annua* je visokoaktivni hidroperoksid (Duke i Oliva, 2004). Iako je najpoznatiji po svojoj aktivnosti kao antimalarik, ova komponenta inhibira disanje kod vrste *Lemna minor* i sve mitotičke faze ćelija korijena luka.

Mnoge biljke koje proizvode seskviterpenske laktone (Slika 1.34) imaju alelopatska svojstva. Ove komponente su najčešće kod porodice Asteraceae (Seigler, 1998). Partenin i koronopolin iz *Parthenium hysterophorus* imaju efekat na brojne kultivarske vrste. Arbuskulin-A iz *Artemisia* spp. odgovoran je za mnoga alelopatska svojstva ovih biljaka. Alantolakton koji je prisutan kod mnogih pripadnika porodice Asteraceae inhibira klijanje sjemena i rast vrsta *Amaranthus retroflexus* i *Chenopodium strictum* var. *glaucophyllum* (Picman, 1986). Seskviterpenski laktoni burocin, konfertiflorin, desacetilkonfertiflorin, dihidropartenolid, partenin i 7 $\alpha$ -hidroksi-3-desoksizaluzanin C inhibiraju ili promoviraju germinaciju sjemena 16 dikotiledonih i devet monokotiledonih vrsta (Fischer i sar., 1989).

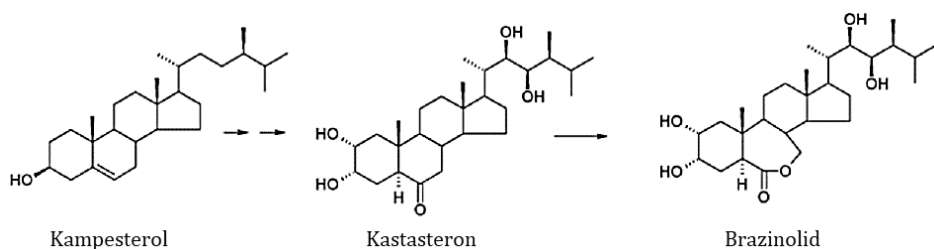


Slika 1.34. Primjeri seskviterpenskih laktona  
(Reigosa i sar., 2006)

### 1.2.6.2.2 Triterpeni i steroidi

Mnogi triterpeni nisu fitotoksični, iako mogu služiti u nekim slučajevima za omogućavanje rastvaranja drugih bioaktivnih komponenti. Alelopatski monoterpeni su otparljivi, a mogu biti i rastvorljivi u vodi naročito u prisustvu ursolične kiseline te biti efektivni alelopatski agensi (Weidenhamer i sar., 1993).

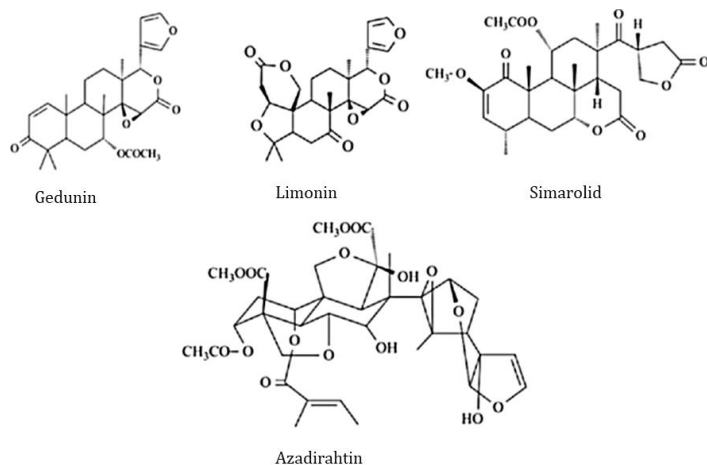
Steroli su uobičajene komponente biljnih membrana (Buchanan i sar., 2000). Brazinosteroidi, sa više od 40 identifikovanih tipova, su pronađeni kod svih biljaka, ali ih nema kod mikroorganizama. Ove komponente su uključene u rast polenove cjevčice, elongaciju internodija, odmotavanje listova trave, savijanje listova trave na mjestu zgloba i smatraju se biljnim regulatorima rasta (Buchanan i sar., 2000). Nastaju iz kampesterola (Slika 1.35). Anteridiol i oogoniol su komponente gametskih atraktanata kod gljiva roda *Achlya* (Seigler, 1998).



Slika 1.35. Primjeri fitosterola (fitosteroida)  
(Reigosa i sar., 2006)

### 1.2.6.2.3 Tetranortriterpenoidi i dekanortriterpenoidi

Niz tetranortriterpenoida i dekanortriterpenoida (Slika 1.36) se javlja kod vrsta iz porodica Rutaceae, Meliaceae, Cneoraceae i Simaroubaceae. Brojne komponente imaju repelentnu aktivnost za insekte dok ih nekoliko ima antimalarijsku aktivnost. Mnoge vrste ovih familija imaju alelopatsku aktivnost. Jedna od njih, *Ailanthus altissima*, Simaroubaceae, je korovska vrsta široko rasprostranjena u svijetu sa visoko fitotoksičnom komponentom, kvazinooidom ailantonom (Line i sar., 1995).



Slika 1.36. Primjeri tetranotriterpenoida i dekanotriterpenoida

(Reigosa i sar., 2006)

### 1.2.7 Saponini

Saponini, steroidne ili triterpenske komponente substituirane sa različitim karboksil, karbonil ili hidroksil grupama, obično sadrže šećerne lance. Često su odgovorni za promjene membranske permeabilnosti, curenje i hemolizu. Ove komponente su široko rasprostranjene kod biljaka, a određeni tipovi saponina mogu stimulirati ili inhibirati germinaciju sjemena, razvoj korijena i izdanaka (Oleszek i sar., 1999).

Aglukoni sojasapogenoli B i E mogu inducirati formiranje haustorijuma kod parazitske vrste *Agalinus purpurea* (Oleszek i sar., 1999). Saponini bazirani na sojasapogenolima promovišu rast pšenice. Ove komponente su uobičajene kod mnogih biljaka porodice Fabaceae. Najšire rasprostranjeni saponini sa alelopatskim efektom su oni identifikovani kod lucerke. Sastoje se od 30 glikozid varijeteta sa triterpenoidnom osnovom (Bialy i sar., 1999; Oleszek i sar., 1999). Korijen lucerke često sadrži i do 5% saponina. Ovi saponini se sastoje od mono-, bi-, i tridezmozida i imaju 2-7 vezanih šećernih komponenti. Odgovorni su za autotoksični efekat i alelopatske učinke pripisane ovoj vrsti (Oleszek i sar., 1999). Kada se uzgaja pamuk na istim poljima sa lucerkom dolazi do značajne redukcije prinosa, a zabilježeno je i toksično dejstvo saponina iz korijena lucerke na pamuk. Međutim, bitno je napomenuti da mikroflora tla jako brzo razgrađuje saponine porijeklom od lucerke te se ne zadržavaju dugotrajno u tlu (Oleszek i sar., 1999).

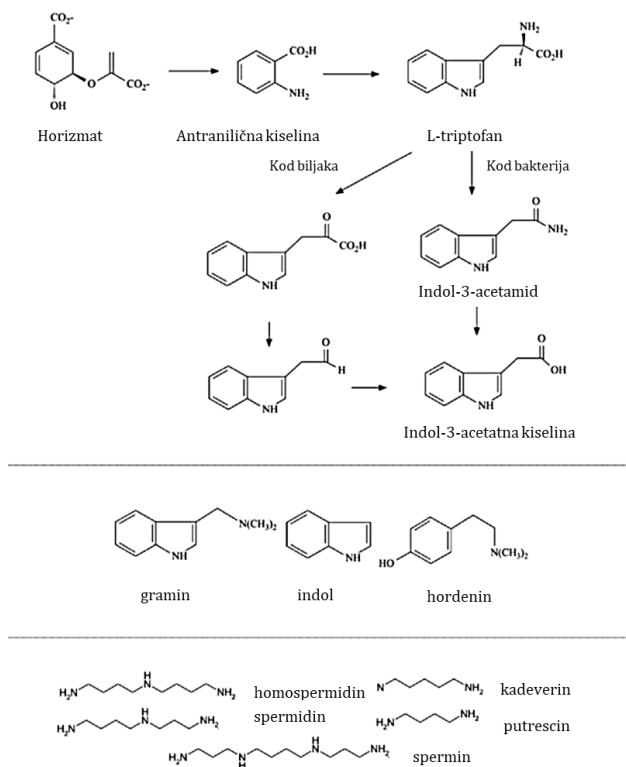
## 1.2.8 Alkaloidi

Alkaloidi su grupa koja nije dovoljno istražena u pogledu njihove alelopatske aktivnosti. Pojedine skupine alkaloida su ispitivane kroz različite bioeseje u svrhu procjene njihovog alelopatskog učinka (Wink i sar., 1999).

### 1.2.8.1 Amini i jednostavni alkaloidi, poliamini i poliaminski alkaloidi

Među aminima i jednostavnim alkaloidima, indol-3-sirćetna kiselina (IAA) je najvažnija. Ovaj fitohormon produkuju kako biljke tako i gljive, ali kroz različite biosintetske puteve. Hordenin i gramin iz ječma se smatraju alelopatskim i obično polja ječma su bez trava (Slika 1.37) (Seigler, 1998). Gramin inhibira rast korijena nekoliko biljnih vrsta (Wink, 1993).

Poliamini su relativno jednostavnog biosintetskog porijekla. Ove komponente igraju ulogu u fundamentalnim procesima biljne ćelije, između ostalog i u produkciji etilena.

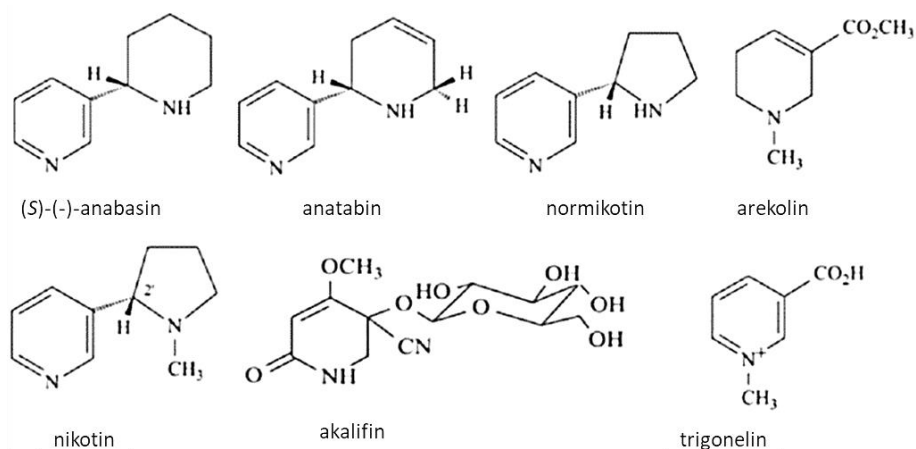


Slika 1.37. Sinteza nekih amina i poliamina (Reigosa i sar., 2006)

Etilen se oslobađa iz neproteinske aminokiseline 1-aminociklopropan-1-karboksilne kiseline koji se formira iz iste serije puteva koji vode ka sintezi mnogih poliamina (Seigler, 1998).

### 1.2.8.2 Piridinski alkaloidi

Nikotin, piridinski alkaloid, inhibira rast radikule roda *Lepidium* i toksičan je za rod *Lemna* (Wink i sar., 1999). Trigonelin, široko rasprostranjen kod biljaka, promoviše zaustavljanje ćelija u G2-fazi ćelijskog ciklusa (Slika 1.38) (Seigler, 1998). Salsolin blago inhibira sintezu proteina (Wink i sar., 1999).

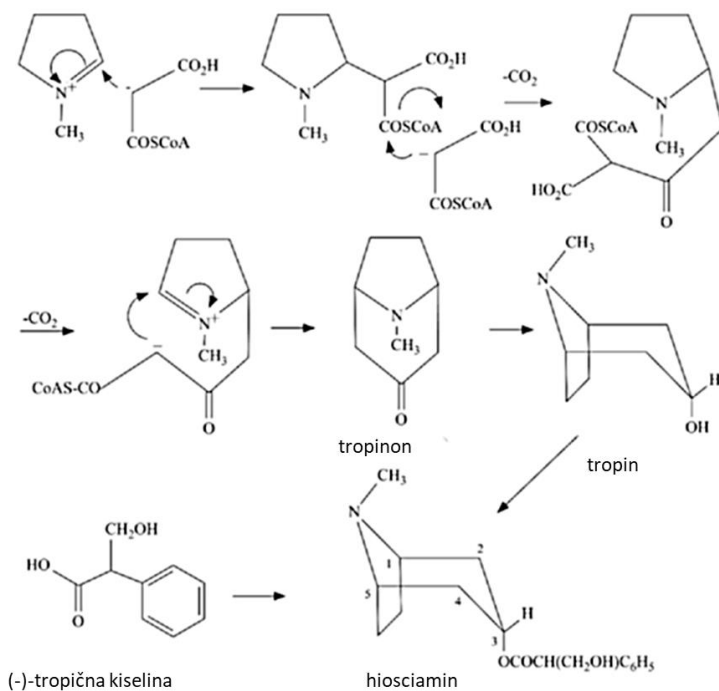


Slika 1.38. Primjeri piridinskih alkaloida

(Reigosa i sar., 2006)

### 1.2.8.3 Pirolidin i piperidin alkaloidi, tropan i peletierin alkaloidi

Alkaloidi pirolidin i piperidin, tropan i peletierin se formiraju iz diamina putrescina ili kadaverina. Fagomin, piperidin alkaloid, je jedan od alelopatiskih alkaloida izolovanih iz vrste *Fagopyrum esculentum* (Iqbal i sar., 2002). Ovaj tip alkaloida oponaša šećer, a mnogi od ovih alkaloida imaju biološku aktivnost (Seigler, 1998). Lobelin, piperidinski alkaloid, inhibira DNK polimerazu I, reverznu transkriptazu i sintezu proteina (Wink i sar., 1999). Tropinska kiselina je polazna tačka za sintezu atropina i hioscijamina (Slika 1.39).



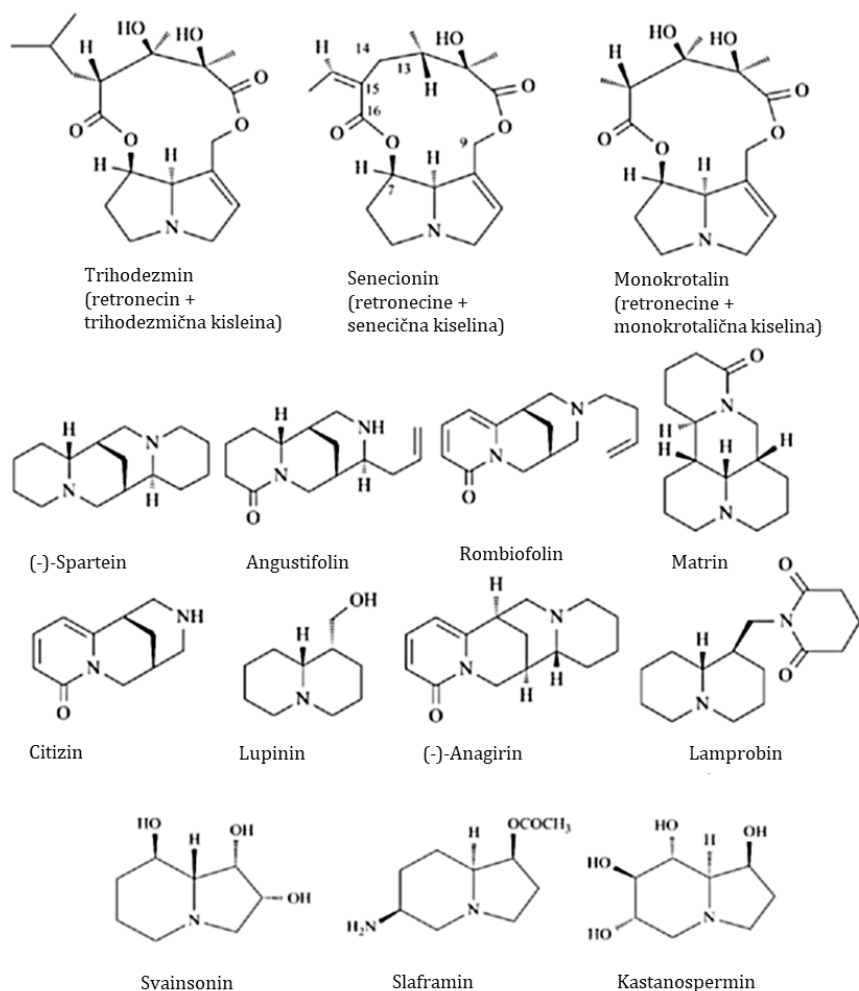
Slika 1.39. Sinteza hioscijamina

(Reigosa i sar., 2006)

#### 1.2.8.4 Prolizidin, kinolizidin i indolizidin alkaloidi

Prolizidin, kinolizidin i indolizidin alkaloidi (Slika 1.40) imaju ograničenu distribuciju u biljkama. Prolizidin alkaloidi su hepatotoksični kod sisara, ali su uključeni u brojne interakcije biljaka i insekata. Derivati ovih alkaloida imaju ulogu kao afrodizijaci kod nekih insekata. Postoji svega nekoliko nalaza alelopatske aktivnosti ove grupe alkaloida. Indolizidin alkaloidi se uglavnom mogu naći kod nekoliko vrsta, a najčešće se javljaju kod rodova *Astragalus* i *Swainsona*. Iako su jako biološki aktivni, ovi alkaloidi nemaju alelopatsku aktivnost. Trave su naročito bogate kinolizidin alkaloidima koji čine i do 8% ukupne mase sjemena. Ove komponente mogu inhibirati germinaciju i rast drugih biljaka (Wink, 2004).

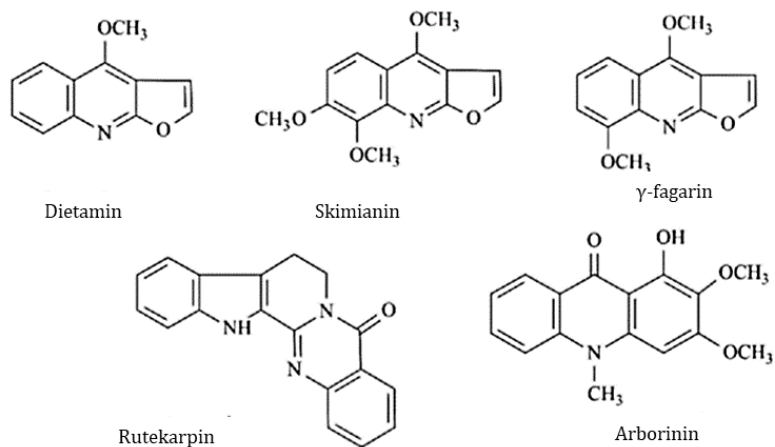




Slika 1.40. Primjeri pirolizidin, kinolizidin i indolizidin alkaloida  
(Reigosa i sar., 2006)

#### 1.2.8.5 Alkaloidi derivati antranilne kiseline

Niz alkaloida nastalih iz antranilne kiseline su značajni konstituenti rute (*Ruta graveolens*) i drugih pripadnika porodice Rutaceae, a uobičajeni su i kod nekih drugih porodica. Među komponentama koje su povezane sa alelopatskim efektima su: arborinin, rutekarpin, skimianin, 6-metoksidiktamin,  $\gamma$ -fagarin i graveolin (Slika 1.41).



Slika 1.41. Primjeri derivata antranilne kiseline

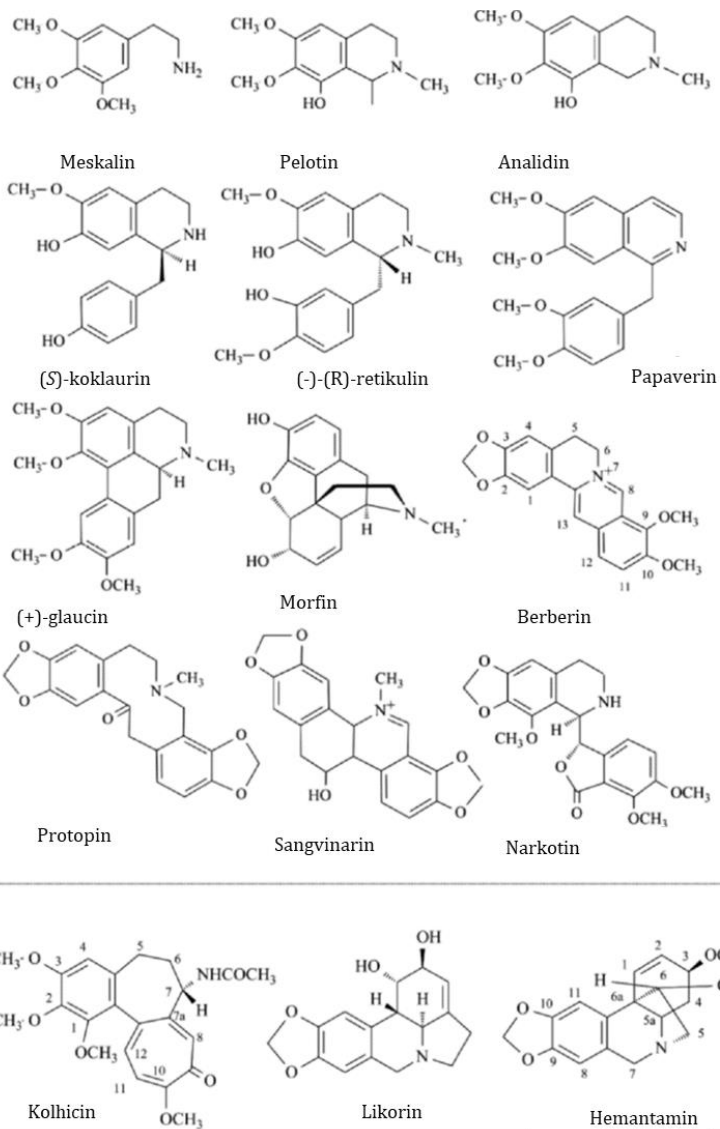
(Reigosa i sar., 2006)

#### 1.2.8.6 Izokinolin i benzilizokinolinski alkaloidi

Izokinolin i benzilizokinolinski alkaloidi su jedni od najznačajnijih alkaloidnih grupa. Nekoliko alkaloida ove grupe stupa u interakciju sa osnovnim molekulama (Wink i sar., 1999). Boldin, berbamin, berberin i sangvinarin se vežu za DNK. Sangvinarin, berberin, berbamin i boldin inhibiraju DNK polimerazu I. Sangvinarin, berbamin, berberin, papaverin i boldin inhibiraju RNK reverznu transkriptazu. Papaverin, boldin i berberin inhibiraju sintezu proteina.

#### 1.2.8.7 Alkaloidi derivati fenilalanina i tirozina

Jedan od značajnih predstavnika alkaloida koji nastaju iz fenilalanina i tirozina jeste kolhicin (Slika 1.42) koji inhibira ćelijsku diobu. Amarilidejski alkaloidi likoricidinol i likoricidin iz vrste *Lycoris radiata* inhibiraju rast koleoptila roda *Avena*. Narciklasin i narciprimin iz narcisa posjeduju antimitotičku aktivnost (Seigler, 1998).

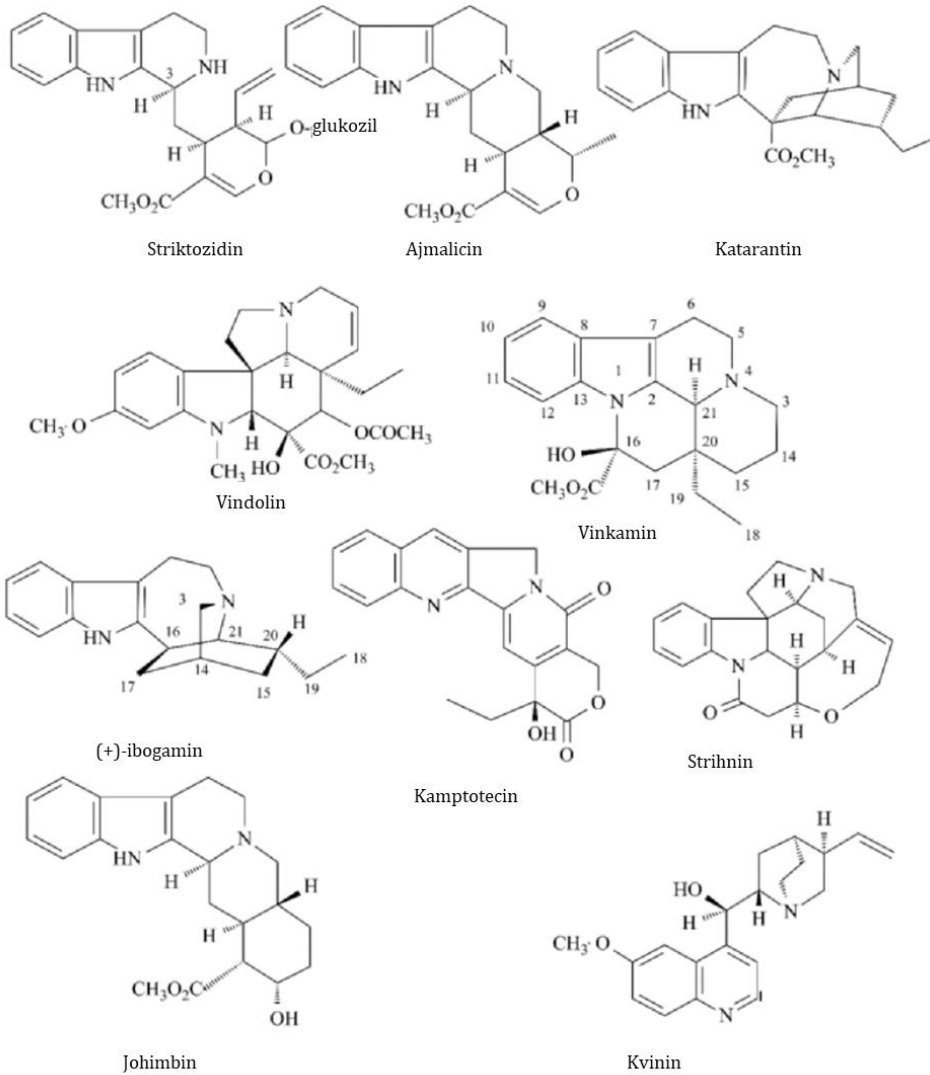


Slika1.42. Primjeri alkaloidnih derivata fenilalanina i tirozina  
(Reigosa i sar., 2006)

### 1.2.8.8 Indol alkaloidi derivati monoterpena

Sekaloganin, prekursor indol alkaloida derivata monoterpena su izvan DOXP puta (Contin i sar., 1998). Ajmalin, cinhonin, cinhonidin, kinidin i kinin (Slika 1.43) se uklapaju u strukturu DNK. Cinhonin, cinhonidin, kinidin i kinin inhibiraju DNK polimerazu I. Ajmalacin, cinhonin, cinhonidin, kinidin, kinin i strihnin inhibiraju RNK reverznu transkriptazu. Ajmalin, cinhonidin, kinidin,

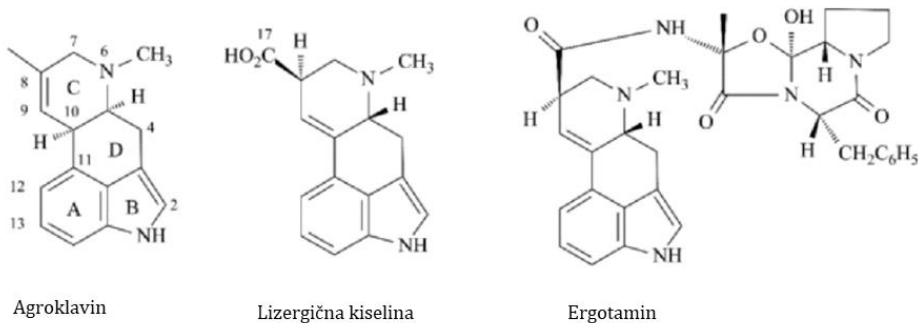
kinin i johimbin inhibiraju sintezu proteina (Wink i sar., 1998). Ovi alkaloidi su uglavnom ograničeni na porodice Apocynaceae, Loganiaceae i Rubiaceae, ali se mogu javljati i kod drugih porodica u pojedinačnim slučajevima.



Slika 1.43. Primjeri indol alkaloida derivata monoterpene  
(Reigosa i sar., 2006)

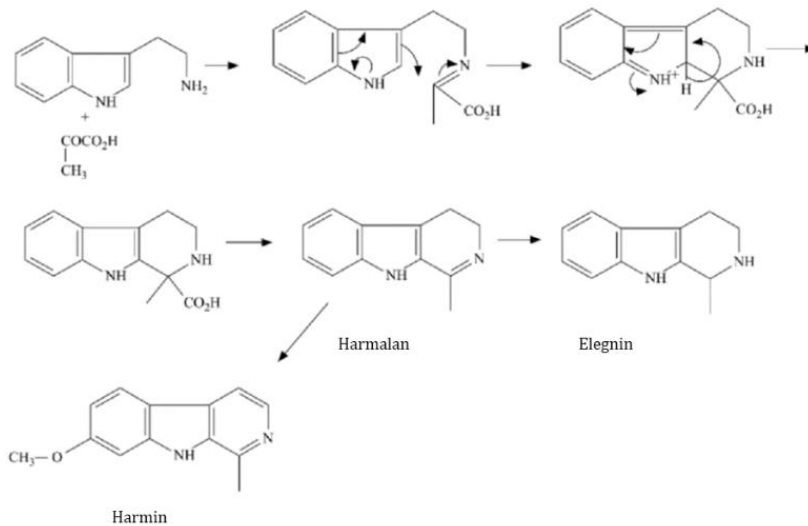
## 1.2.8.9 Drugi indol alkaloidi

Iako indol alkaloidi derivati monoterpena su najčešći tip u prirodi i drugi alkaloidi sa indol-prstenom u svojoj strukturi se mogu naći u prirodi (Slika 1.44). Najčešći su ergot alkaloidi iz porodice gljivica Claviceptaceae i porodice Convolvulceae (Seigler, 1998). Ergometrin, harmalin, harmin i norharman inhibiraju DNK polimerazu I. Ergometrin, harmalin, harmin i norharman inhibiraju RNK reverznu transkriptazu, a harmalin, harmin i norharman inhibiraju sintezu proteina (Wink i sar., 1999).



Slika 1.44. Primjeri alkaloida sa indol-prstenom u strukturi (koji nisu derivati monoterpena)

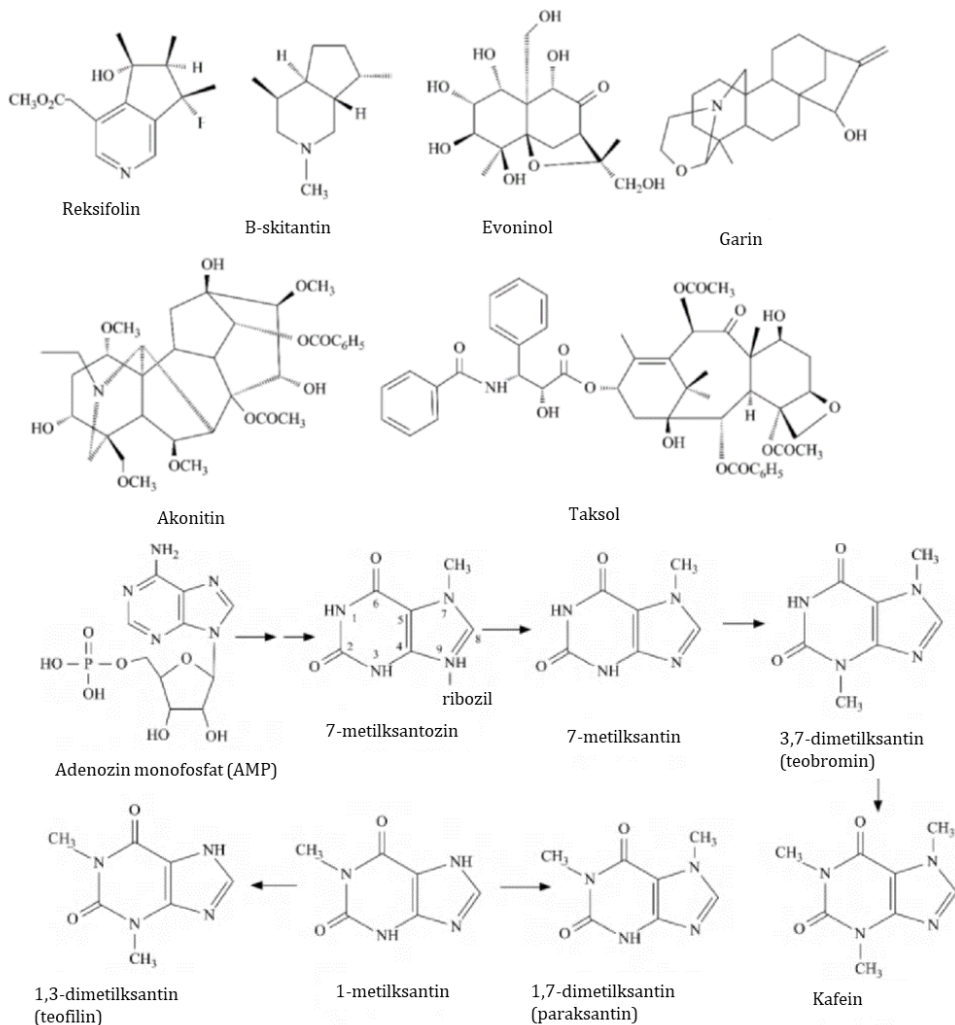
(Reigosa i sar., 2006)



Slika 1.45. Sinteza harmina

(Reigosa i sar., 2006)

Harmin (Slika 1.45) iz korijena vrste *Oxalis tuberosa* ima inhibitoran efekat na insekte i smatra se da se ova komponenta aktivira svjetlošću (fotoaktivna; Walker i sar., 2003).



## 1.46. Primjeri alkaloida derivata terpena

(Reigosa i sar., 2006)

### 1.2.8.10 Alkaloidi derivati terpena

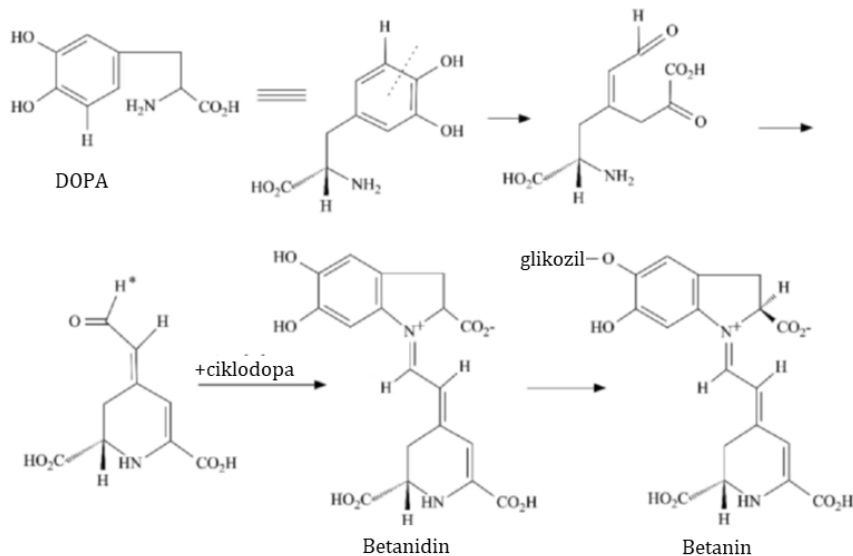
Veliki broj alkaloida je porijeklom od terpenskih jedinica uključujući većinu glavnih grupa terpena (Slika 1.46). Alkaloid solanin iz roda *Solanum* inhibira RNK reverznu transkriptazu, sintezu proteina i uzrokuje hemolizu membrana (Wink i sar., 1999). Kafein i srodni ksantin alkaloidi su poznati po alelopatskim

karakteristikama. Kafein je autotoksičan za vrstu *Coffea arabica*. Kafein, teobromin i teofilin inhibiraju rast klijanaca salate i određenih vrsta biljaka (Wink, 1993).

### 1.2.8.11 Betalaini

Pigment betalain, porijeklom iz tirozina i drugih aminokiselina je ograničen na oko 10 porodica unutar reda Caryophyllales. Ovi pigmenti se javljaju u svim biljnim dijelovima. Poznato je oko 50 komponenti ovog tipa (Seigler, 1998). Nekad se smatralo da su betalaini tip antocijana jer su obje komponente (i betalaini i antocijani) rastvorljive u vodi i pohranjene u vakuoli biljne ćelije. Međutim, betalaini su strukturno i hemijski različiti od antocijana jer betalaini sadrže azot, a antocijani ne, i biljka nikad ne posjeduje i antocijane i betalaine. Dvije su kategorije betalaina:

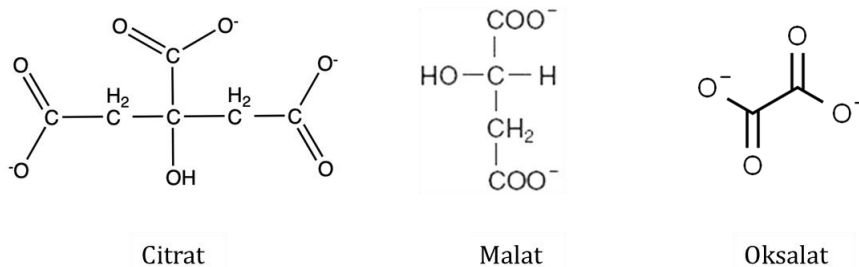
- betacijani - ljubičasti betalain pigmenti: betanin (Slika 1.47), probetanin, izobetanin i neobetanin, i
- betaksantini - žuti ili narančasti betalaini, a uključuju vulgaksantin, miraksantin, portulaksantin i indikaksantin.



1.47. Sinteza betanina  
(Reigosa i sar., 2006)

### 1.2.9 Ostale komponente

Mnoge biljke imaju sposobnost izlučivanja organskih kiselina u svrhu promjene pH tla. Najčešće ova sposobnost je povezana sa tolerancijom aluminijuma (Buchanan i sar., 2000; Ma i sar., 2001). Citrat, malat i oksalat (Slika 1.48) se obično otpuštaju kod aluminijum tolerantnih vrsta.



Slika 1.48. Prikaz strukture citrata, malata i oksalata

(Reigosa i sar., 2006)



## 2 POGLAVLJE

### FUNKCIJA ALELOPATSКИH SPOJEVA

Prema Whittakeru (1970) i Whittakeru i Finneyju (1971), većina alelohemikalija su sekundarni metaboliti. Proizvodnju alelohemikalija potiče biotički i abiotički stres. Alelohemikalije se označavaju/poistovjećuju sa sekundarnim metabolitima zbog činjenice da se dobivaju razgranavanjem glavnih metaboličkih puteva ugljikohidrata, masti i aminokiselina. Iz strukturne raznolikosti alelohemikalija očito je da alelopatija mora uključivati više od jednog mehanizma djelovanja, različite obrasce sinergizma i različite ciljeve interakcije. Prema tome, velika raznolikost molekula može uključivati alelohemikalije, ali ne moraju svi spojevi koji pripadaju nekoj od kategorija biti alelohemijski. Nadalje, uz dodatak ili umjesto da djeluju kao alelopatski agensi, mnogi od ovih spojeva mogu zaštititi biljke od biljojeda ili mikrobne infekcije ili djelovati kao atraktanti za polinatore i životinje koje raspršuju sjeme.

Alelopatija je pojava ovisna o koncentraciji, a alelohemikalije se unose u okoliš zajedno sa velikim brojem drugih sekundarnih metabolita. Stoga je vjerovatno da sinergijski učinci poboljšavaju promatrane aktivnosti (Putnam i sar., 1986).

Trenutno istraživanje alelopatije je interdisciplinarno i za postizanje značajnog napretka potreban je doprinos agronoma, biologa, biohemičara, ekologa, organskih hemičara, fiziologa, pedologa i teoretskih hemičara.

Čak i kad se određena alelohemijska supstanca može precizno identificirati, izuzetno je teško ispitati njezinu ulogu u interakciji biljka-biljka. Još je teže analizirati primarno mjesto i mehanizam djelovanja i razlikovati ih od sekundarnih lokacija ili mehanizama djelovanja. Mjerenje količine alelohemijske tvari oslobođene i apsorbirane također je komplikovano zbog interakcija molekula s različitim tipovima tla i razgradnjom ili modifikacijom od strane mikroorganizama. Često se iz prirodnog izvora mogu izolirati samo male količine aktivnog spoja.

## 2.1 Raspored alelohemikalija u biljci

Dosadašnja istraživanja ukazuju da različiti biljni dijelovi iste vrste korova mogu imati različit alelopatski uticaj na klijavost i rast biljaka (Aziz i sar., 2008). Listovi najčešće imaju najveći alelopatski učinak koji se može pripisati većoj koncentraciji i jačem inhibitornom učinku alelohemikalija koje se nalaze u listovima (Xuan i sar., 2004; Sisodia i Siddiqui, 2010; Tanveer i sar., 2010). Nasuprot tome, u korijenu i rizomima se nalazi najmanja količina alelohemikalija, koje su ujedno i najmanje potentne, ali u nekim slučajevima može biti i obrnuto (Rice, 1974; Narwal, 2004). Stabljika također sadrži alelohemikalije i ponekad je glavni izvor toksičnosti. Iako istraživanja nisu tako brojna, u dijelovima cvijeta također se nalaze alelohemikalije. Postoje dokazi da polen kukuruza i još nekih vrsta imaju alelopatska svojstva te je dokazano da i mnogi plodovi sadrže toksične tvari i djeluju inhibitorno na rast mikroorganizama i klijanje sjemena. I konačno, sjeme mnogih biljnih porodica i vrsta djeluje inhibitorno na klijanje sjemena drugih vrsta i rast mikroorganizama. Tako da možemo reći da se u svim biljnim dijelovima nalazi određena količina alelohemikalija. Osim biljnih dijelova koncentracija alelohemikalija u biljci ovisi i o fenologiji biljne vrste. Tako Narwal (1994) navodi da se neke alelohemikalije u biljci nakupljaju u određenom stadiju rasta, dok su druge ovisne o razdoblju dana ili godine.

## 2.2 Načini otpuštanja alelohemikalija

Alelohemikalije iz viših biljaka se otpuštaju u okoliš isparavanjem, ispiranjem, izlučivanjem putem korijena i razgradnjom biljnih ostataka (Rice, 1984; Chou, 1999; Narwal, 2004) (Slika 2.1). Količina i toksičnost izlučenih alelohemikalija nije uvijek ista s obzirom da na gore navedene procese utiče veliki broj različitih faktora.

Rice (1984) smatra da na količinu izlučenih alelohemikalija uticaj ima vrsta, radijacija, intenzitet svjetla te dužina dana. Pored navedenog, genetska predispozicija biljaka igra važnu ulogu. Dostupnost mineralnih tvari, vodeni stres, temperatura, alelohemikalije drugih biljaka, starost biljnih organa te uzročnici biljnih bolesti i predatori mogu da utiču na količinu izlučenih alelohemikalija. Otpuštene alelohemikalije dolaze u „živi medij“ tj. u doticaj s različitim faktorima okoliša pod čijim uticajem se mijenjaju. One mogu biti mikrobiološki ili hemijski razgrađene, reagovati s drugim alelohemikalijama i/ili hemijskim spojevima, apsorbirane od strane biljaka, vezane na adsorpcijski

kompleks tla, odnesene erozijom, isprane kišom u dublje slojeve tla itd. Količina dostupne vode u tlu ima direktan uticaj na rezultat alelopatskog djelovanja (Reinhardt i sar., 1999). Iz navedenog je vidljivo da su alelohemikalije, nakon otpuštanja, uključene u brojne metaboličke i fizičko-hemijske procese. Stoga, njihova koncentracija u okolišu ovisi o brojnim faktorima kao i o svojstvima alelohemikalije.

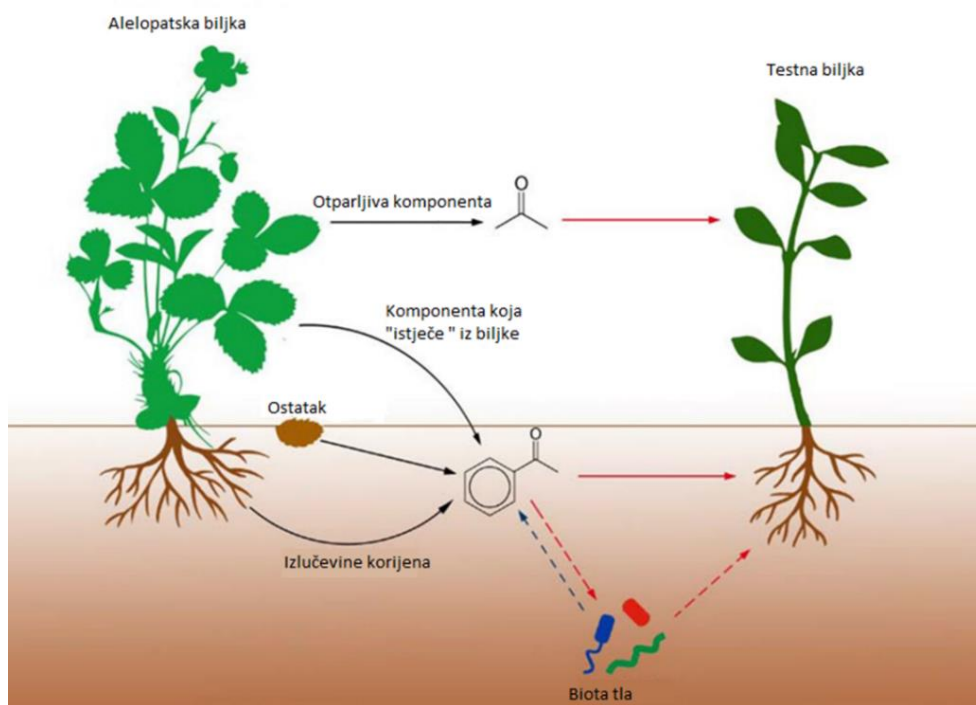
Jedan od načina otpuštanja alelohemikalija je i kroz proces isparavanja koji je potaknut visokim temperaturama i ima važnu ulogu u aridnim i semiaridnim područjima. You i Wang (2011) su dokazali da korovna vrsta bijeli kužnjak (*Datura stramonium* L.) sadrži isparljive alelohemikalije koje ispušta u okoliš i tako inhibira rast biljaka u svojoj okolini. Ako isparene alelohemikalije nisu apsorbirane od susjednih biljaka, mogu se kondenzirati te u obliku rose pasti na tlo i vezati na dijelove tla ili biti apsorbirane iz otopine tla (Muller, 1966; Narwal, 2004). Drugim riječima, mogu završiti u tlu kao alelohemikalije koje su u okoliš dospjele na drugi način tj. ispiranjem s biljnih organa. Colton i Einhellig (1980) su ustanovili da tvari isprane s listova europskog mračnjaka (*Abutilon theophrasti* Med.) djeluju inhibitorno na soju. Obzirom da europski mračnjak često zakorovljuje usjeve soje, jedan dio gubitka prinosa od ove vrste svakako treba pripisati alelopatiji (tj. interferenciji, a ne samo kompeticiji).

Eksudati iz korijena, kao način otpuštanja alelohemikalija, interesantne su mnogim autorima iako su identifikacija i kvantitativno utvrđivanje alelohemikalija otežani, zbog velike mikrobiološke aktivnosti u zoni korijena. Ipak su u zoni korijena osjaka (*Cirsium arvense* (L.) Scop) u visokim koncentracijama identificirani fenoli koji se smatraju glavnim alelohemikalijama odgovornim za alelopatsko djelovanje ovog korova (Zhakharenko i Arefeva, 1998; Kazinczi i sar., 2001). Bais i sar. (2003) su dokazali da *Centaurea maculosa* Lam., invazivna vrsta u zapadnom dijelu SAD-a, potiskuje autohtono bilje izlučivanjem fitotoksina katehina iz korijena. Katehin djeluje tako što inhibira rast i klijanje kod osjetljivih vrsta, kao što je *Arabidopsis thaliana* (L.) Heynh., te može izazvati uvenuće biljke. Nakon uvenuća, alelohemikalije prisutne u biljnim organima dopijevaju u tlo na kojem je biljka rasla.

Razgradnja biljnih ostataka je način otpuštanja alelohemikalija u okoliš kojim se oslobađa najveća količina alelohemikalija. Važni faktori koji utiču na konačan učinak razgradnje su vrsta biljnog materijala, tip tla i uslovi razgradnje. Ovisno o uslovima razgradnje, iz istog biljnog materijala mogu nastati visokotoksične, inertne ili stimulirajuće tvari (Narwal, 2004). Batish i sar. (2004) su dokazali da se razgradnjom biljnog materijala u tlu višestruko povećava koncentracija

fenola, koji su jedan od uzroka inhibitornog djelovanja. Koncentracija fenola u tlu može biti promijenjena navodnjavanjem ili gnojidbom.

Nakon uvenuća biljke, kad membrana izgubi svoju permeabilnost, dolazi do oslobađanja vodotopivih inhibitora. Oni manje topljivi, kao primjerice većina flavanoida, oslobađaju se tek nakon razgradnje biljnog materijala (Rice, 1984). Obzirom da biljni materijal u prirodi nije nikad jednako raspoređen, postoji mogućnost da biljne vrste na istoj lokaciji različito reagiraju na prisutne alelohemikalije. Pojedine biljke će doći u dodir s raspadajućim biljnim materijalom (alelohemikalijama) te se razvijati i rasti pod direktnim uticajem njihovog djelovanja, dok u neposrednoj blizini takvog uticaja na druge biljke neće biti ili će biti smanjenog intenziteta.



Slika 2.1. Različiti putevi oslobađanja alelohemikalija

*Alelopatrska biljka (lijevo) može oslobađati alelohemikalije kroz četiri puta (crne strelice): ispiranje kišom, razgradnja biljnih ostataka, izlučivanje iz korijena i isparavanje. Alelohemikalije mogu uticati na test biljku direktno (crvene strelice) ili indirektno svojim učinkom na biotu tla (isprekidane crvene strelice). Biota tla također može uticati na alelohemikalije, poput pretvorbe ili razgradnje alelohemikalija (Zhang i sar., 2021).*

Neki od simptoma toksičnih uticaja raspadajućih biljnih ostataka na druge biljke su inhibicija klijanja, prestanak rasta, inhibicija primarnog i pojačan razvoj sekundarnog korijenja, otežano usvajanje hranjivih materija, hloroza, sporo dozrijevanje i odgoda ili slaba reprodukcija (Patrick i Koch, 1958; Narwal, 2004). Ovi simptomi slični su simptomima koje ispoljavaju pri tretiranju smanjenim subletalnim dozama herbicida.

## 2.3 Biološka ispitivanja funkcije alelohemikalija

Najčešće korištena biološka ispitivanja alelohemikalija su ispitivanja klijanja sjemena i studije rasta sadnica. U najjednostavnijem obliku ovih ispitivanja sjeme odabranih biljnih vrsta stavlja se na filter papir ili agar u Petrijevu posudu ili u malu kulturu tkiva i tretira sa otopinom alelohemikalije u različitim koncentracijama. Stopa klijanja i rast sadnica (dužina korijena i izdanaka) tada se prati u odnosu na kontrolne uzorke. Najvažnije prilikom ovih studija je odabir ciljnih vrsta iz skupina mono- i dikotildonih biljaka kako bi se utvrdila potencijalna selektivnost alelohemikalija. Najčešći model je zelena salata (*Lactuca sativa* L.). Široko se koristi kao testni organizam zbog brzog klijanja i visoke osjetljivosti (Rasmussen i Einhelling, 1979). *Lemna* sp. često se koristi za ispitivanje interakcija biljka - biljka u vodenom okruženju (Elakovich, 1999), dok su *Echinochloa crus-galli*, *Sphenoclea zeylanica* i *Heteranthera limosa* mnogo važniji za proučavanje alelopatije u riži (Dilday i sar., 2000). Početni skrining može se provesti pomoću doza - odgovor krivulje za koncentraciju alelohemikalija u rasponu od  $10^{-4}$  do  $10^{-9}$  M.

Dokazi eksperimentalnih rezultata u stakleničkim i poljskim uslovima nužni su kako bi se izbjegli varljivi rezultati i lažni zaključci o alelopatskom djelovanju određenih biljnih vrsta. Willis (1985) je nabrojao uslove koji su potrebni za pružanje dokaza o alelopatskom djelovanju, iako svi ne dokazuju da je alelopatija operativna, već nude samo najrazumnije objašnjenje uočenog obrasca. Budući da je odvajanje ili potpuna izolacija kompeticije od alelopatskog učinka teška na terenu, ali je i dalje moguće razviti dobro i pažljivo osmišljenu tehniku uzimajući u obzir pozitivne i negativne aspekte uključene u interakcije biljaka u prirodi. Međutim, kao što je ranije spomenuto, dostupne tehnike za studije alelopatije su brojne i različite (Qasem, 2012), a neke su već pregledane, evaluirane i prethodno kritizirane (Qasem 1989, Qasem, 2012).

## 2.4 Ciljna mjesta djelovanja alelohemikalija

Nemoguće je očekivati da će fiziološko djelovanje brojnih alelohemikalija biti isto. Međutim, većina je istraživanja koristila zajednički put da će se štetni učinci alelopatije izraziti smanjenjem ili odgađanjem klijanja i zaustavljanjem rasta osjetljive biljke. Očigledno, alelohemijske tvari mogu mijenjati različite fiziološke procese i teško je odvojiti primarne od sekundarnih odnosa pri tumačenju uticaja tih fitotoksina na rast biljaka ili klijanje sjemena. Odvajanje primarnih od sekundarnih učinaka može biti izazov kada se ništa ne zna o načinu djelovanja spoja.

Morfologija uzgajanih sadnica u prisutnosti alelohemikalija može također dati važne podatke. Konkretno, abnormalne strukture korijena mogu ukazivati na način djelovanja spojeva koji su inhibitori spajanja mikrotubula. Stimulacija bočnog rasta korijena na štetu primarnog korijena također ukazuje na poremećaj hormonske ravnoteže. Ispitivanje mogućeg uticaja na podjelu ćelija korijena treba provesti mjerenjem učinka spoja na mitotički indeks ćelija korijena biljke. Kvalitativna mjerenja uključuju analizu morfologije korijena i izdanaka i vizuelnu ocjenu fitotoksičnog učinka spoja. Objektivna kvantitativna mjerenja uključuju mjerenje dužine i težine dijelova biljke. Mjerenja površine listova mogu pružiti informacije povezane sa inhibicijom razvoja biljaka.

Zbog toga, proučavanje fiziološke i biohemijske uloge potencijalnih ciljnih mjesta alelopatijskih spojeva igra najvažniju ulogu u istraživanjima alelopatije te uključuju: modifikaciju strukture membrane i svih vrsta transportnih receptora nasuprot signalizaciji, izmijenjene značajke morfologije ćelije, ometanje ćelijskog ciklusa (replikacija, sinteza proteina, mitozu), modifikaciju fitohormonske aktivnosti, poremećaj energetskeg metabolizma (disanje i fotosinteza), modifikaciju vodne ravnoteže i rada stoma, inhibiciju sinteze pigmenta i/ili razgradnju i blokadu funkcije za brojne enzime, uglavnom regulatorne enzime.

### 2.4.1 Struktura membrane i transport kao ciljno mjesto alelohemikalija

Ćelijske membrane sastoje se od dvosloja polarnih molekula lipida i pridruženih proteina. U većini ćelijskih membrana, lipidi i proteini (glikoproteini) daju približno jednak doprinos masi membrane. Lipidi spadaju u nekoliko klasa, uključujući fosfolipide, galaktozilgliceride, glukocerebrozide i sterole. Te molekule imaju važno fizičko-hemijsko svojstvo: amfipatične su, sadrže i

hidrofilne i hidrofobne domene. Kad se dovedu u kontakt s vodom, te se molekule spontano samosklapaju u strukture višeg reda.

Hidrofilne glave maksimiziraju svoje interakcije sa molekulama vode, dok hidrofobni repovi međusobno djeluju, minimizirajući njihovu izloženost vodenoj fazi. Za većinu membranskih lipida, dvoslojna konfiguracija je struktura samosklapanja s minimalnom energijom. Studije kretanja fosfolipida u dvosloju pokazuju da svaki fosfolipid može difundirati bočno, okretati se, savijati svoj hidrofobni rep, kretati se gore i dolje.

Membranski lipidi postoje u dva različita fizička stanja: kao gel i kao tekućina. Promjena stanja poznata je i kao fazni prelaz. Geliranje zaustavlja većinu membranskih aktivnosti i povećava propusnost.

Mnoge biljke svakodnevno preživljavaju temperaturne oscilacije do 30°C. Kako organizmi prilagođavaju fluidnost svojih membrana da odgovaraju njihovoj promjenjivoj okolini? Membranski steroli služe kao "puferi" membranske fluidnosti, povećavajući fluidnost na nižim temperaturama sa narušavanjem geliranja fosfolipida i smanjujući fluidnost pri visokim temperaturama ometajući pokrete savijanja repova masne kiseline. Kao i sve ćelijske molekule, membranski lipidi imaju ograničen vijek trajanja i moraju se redovno prenamjenjivati. Taj promet također omogućava biljnim ćelijama da prilagode lipidni sastav svojih membrana kao odgovor na sezonske promjene u temperaturi okoline. Alelohemijske tvari mogu solubilizirati fosfolipid(e) i poremetiti funkciju membrane koja oponaša ponašanje sterola i tako izazvati inhibiciju rasta. Alelohemijske tvari mogu također promijeniti fluidnost membrane i na taj način izmijeniti transportne procese kojima je potrebna fluidnost. Može postojati direktna inhibicija interakcije između nosača ili transportera i sekundarnih metabolita što rezultira inhibicijom transporta.

Membranski proteini povezuju se s lipidnim slojevima. Fluidni mozaik membrane uključuje dvije osnovne vrste membranskih proteina: periferni i integralni proteini. Periferni proteini su topivi u vodi i mogu se ukloniti ispiranjem membrana u vodi ili u otopini soli ili kiseline koje ne narušavaju lipidni sloj. Periferni proteini se vežu bilo na integralne proteine ili na lipide kroz nekovalentne interakcije između dva jonizovana mjesta, elektrostatičke interakcije, vodikove veze ili neku njihovu kombinaciju. Određeni periferni proteini također pružaju vezu između membrana i citoskeletnog sistema. Suprotno tome, integralni proteini nisu topivi u vodi. Budući da se barem jedna domena nalazi u hidrofobnoj unutrašnjosti dvosloja, integralni protein se može

ukloniti i solubilizirati samo uz pomoć deterdženata ili organskih otapala, koji razgrađuju dvosloj.

#### *2.4.1.1 Fluidnost membrane*

Fluidnost membrane uključuje kretanje ne samo molekula lipida, već i integralnih proteina koji obuhvaćaju dvosloj i različitih vrsta površinski vezanih proteina membrane. Kolizione interakcije ključne su za prenos supstrata između mnogih enzima vezanih za membranu i za prolazak elektrona kroz elektron transportni lanac kloroplasta i mitohondrija. Takva kretanja su također kritična za sastavljanje multiproteinskih membranskih kompleksa. Pored toga, mnogi signalni putevi ovise o prolaznim interakcijama između definiranih skupina proteina integralne membrane i perifernih ili lipidno usidrenih proteina. Ti se višeproteinski sklopovi mogu izmijeniti alelohemijским hemikalijama i inhibirati normalne membranske procese.

Lipidni dvosloji su vrlo nepropusni za ione i većinu polarnih i nabijenih molekula, ali su fluidne strukture što im omogućava da budu otapala membranskim proteinima.

Ćelijske membrane su bogate holesterolom, koji ima ključnu ulogu u regulaciji fluidnosti membrana. Struktura holesterola sadrži planarnu jezgru od četiri fuzionirana prstena na koju je vezana polarna glava (hidroksilna skupina) i ugljikovodonični lanac. Holesterol se u membranu umeće tako da njegova slabo polarna hidroksilna glava veže polarnu glavu lipida, dok nepolarni rep pri visokim temperaturama onemogućuje preslobodno gibanje masnih kiselina fosfolipida, a pri niskim temperaturama ih sprečava da se previše približe.

Općenito, fluidnost membrana smanjuju sfingolipidi i holesterol, a fosfogliceridi je povećavaju.

#### *2.4.1.2 Plazma membrana*

Plazma membrana predstavlja krajnju granicu žive ćelije i funkcionira kao aktivna veza ćelije i njenog okoliša. U ovom svojstvu, ona kontrolira transport molekula u ćeliju i izvan nje, prenosi signale iz okoliša u unutrašnjost ćelije, sudjeluje u sintezi i sastavljanju molekula ćelijskog zida i osigurava fizičke veze između elemenata citoskeleta i izvanćelijskog matriksa. Zajedno sa specijaliziranim domenama ER-a, plazma membrana stvara plazmodezme, membranske cijevi koje presijecaju ćelijske zidove i pružaju direktne kanale za komunikaciju između susjednih ćelija. Kao rezultat ovih plazmodezmalnih veza, gotovo sve žive biljne ćelije imaju fizičku kontinuiranu plazma membranu.



U plazma membranama kod biljaka omjer klasa lipida značajno se razlikuje između različitih organa u određenoj biljci i među identičnim organima u različitim biljkama. Plazma membrana korijena ječma sadrži dvostruko više molekula slobodnog sterola od fosfolipida.

Većina proteina plazma membrana uključenih u transmembranske aktivnosti kao što su transport i signalizacija, pričvršćivanje citoskeletnih elemenata u molekule ćelijskog zida i sastavljanje celuloznih vlakana iz citosolnih supstrata su integralnog tipa. Međutim, ti proteini često tvore veće komplekse sa perifernim proteinima.

H<sup>+</sup>-ATP-aza plazma membrane (P-tip H<sup>+</sup>-ATPaza) je glavni primarni aktivni transportni sistem biljnih ćelija. Na primjer, dva biljna sistema regulišu unos K<sup>+</sup>, što je potrebno za rast i osmoregulaciju. Jedan sistem odgovara K<sup>+</sup> kanalu niskog afiniteta, a drugi visokom afinitetnom nosaču K<sup>+</sup>, ovisnom o H<sup>+</sup> gradijentu. Dehidrozaluzanin C je seskviterpenol, koji je izoliran iz korijena različitih vrsta unutar porodice Compositae. Inhibira rast korijena i klijanje biljaka. Vrijednost IC<sub>50</sub><sup>1</sup> za rast korijena salate je 500 μM (Galindo i sar., 1999). Čak i u koncentraciji od 50 μM uzrokuje plazmolizu i narušava integritet membrane.

Vrsta mlječiike (*Euphorbia esula*) potiskuje mnoge domaće biljne vrste, a dokazano je da *Antennaria microphylla* djeluje alelopatski na ovu vrstu. Izolacijom alelohemikalija iz *Antennaria microphylla* utvrđeno je prisustvo hidrokinona, arbutina, monoglukozid hidrokinona i kafeinske kiseline. Hidrokinon i kafeinska kiselina su inhibitorni klijanja sjemena mlječiike i izduživanje korijena. Zabilježeno je i smanjenje transpiracije pri izlaganju kafeinskoj kiselini, smanjena je i fluorescencija hlorofila. Kao glavni mehanizam za inhibiciju rasta mlječiike identifikovan je poremećaj vodnog odnosa, a kao glavno ciljno mjesto kafeinske kiseline akvaporin.

Transport je omogućen proteinima koji se protežu u membrani unutar lipidnog dvosloja. Transportni sistemi mogu se smatrati konvencionalnim enzimima u gotovo svim odnosima. Kao i enzimi, svi transportni sistemi pokazuju određeni stupanj specifičnosti supstrata i djeluju smanjujući aktivacijsku energiju potrebnu za transport.

#### 2.4.1.3 Prenos energije

Membranski transport leži u središtu konverzije slobodne energije u biološki korisne oblike. Svjetlosna energija stimulira fotosintetski elektron transportni

---

<sup>1</sup> IC<sub>50</sub> označava koncentraciju supstance neophodne za 50% inhibicije rasta

lanac da pumpa  $H^+$  u tilakoidni lumen. Slično tome, oksidacija NADH u mitohondrijama daje energiju za ispumpavanje  $H^+$  iz matriksa u međumembranski prostor. U svakom slučaju za stvaranje ATP se koristi spontani protok  $H^+$  nazad kroz membranu. Razumijevanje mehanizama pomoću kojih se svjetlosni i visokoenergetski elektroni koriste za fosforilaciju ADP-a, zahtijeva znanje o membranskom transportu. Mjesto proizvodnje energije je primarno ciljno mjesto alelohemikalije.

Anonaceogeni acetogenini (ACG) prisutni su u sjemenkama tropskog voća komercijalno eksploatiranog kao što je graviola (*Annona muricata*) i čerimoja (*Annona cherimolia*). ACG imaju snažnu aktivnost i kao insekticidi, akaricidi, fungicidi, antiparazitici, herbicidi i inhibitori rasta tumorskih ćelija. Ovi spojevi pripadaju širokoj skupini prirodnih proizvoda izoliranih iz nekoliko vrsta porodice Annonaceae, koje uključuju više od 250 molekula raznolike hemijske strukture (Zafra-Polo i sar., 1996a, 1996b). Mitohondrijalna NADH: ubikinon oksidoreduktaza, poznata i kao kompleks I mitohondrijalnog elektron transportnog lanca su glavne mete djelovanja ACG-a (Esposti i sar., 1994; Zafra-Polo i sar., 1996a, 1996b).

Kompleks I (NADH dehidrogenaza) prenosi elektrone sa NADH na ubikinon i povezuje ovaj proces s translokacijom protona kroz membranu stvarajući elektrohemijski gradijent koji pokreće sintezu ATP-a. Inhibicija kompleksa I otvara zanimljivu perspektivu za razvoj nove generacije antitumorskih lijekova, ovim, specifičnim načinom djelovanja. Većina studija s ACG-om provedena je određivanjem njihove citotoksičnosti na nekoliko ćelijskih linija humanih tumora (Oberlies i sar., 1995, 1997). Ipak, inhibicija rasta kultura tumorskih ćelija ovisi o mnogim dodatnim faktorima, poput intracelularne raspodjele i difuzije kroz biološke membrane.

#### 2.4.1.4 Organizacija transporta u biljnim membranama

Protoni ( $H^+$ ) čine jednu od glavnih komponenti biljne ćelije, uporedno sa NAD(P)H i ATP-om. Na unutrašnjoj mitohondrijskoj membrani i na tilakoidnim membranama stvara se transmembranski  $H^+$  potencijal koji se koristi za aktiviranje sinteze ATP-a.

Na svim ostalim membranama u ćeliji,  $H^+$ -pumpe hidroliziraju ATP da bi pokrenule transport protona iz citosola, uspostavljajući i elektrohemijske potencijale preko ovih membrana. Rezultirajući transmembranski  $H^+$  potencijali tada se koriste za napajanje transporta drugih iona i molekula kroz membrane. pH vrijednosti citosola obično je 7,5; pH apoplasta je blizu 5,5, a razlika u membranskom potencijalu je oko  $-150$  mV. U tim bi uslovima rezultirajuća

proton motivirajuća sila (proton-motive force, PMF) bila  $-268$  mV. Vrijednosti u rasponu od  $-200$  do  $-300$  mV uobičajene su u biljnim ćelijama.

Aktivni transport dovodi do nakupljanja rastvora s jedne strane membrane. Termodinamički je nepovoljan i javlja se samo kada je povezan (direktno ili indirektno) s anaboličkim procesom, poput apsorpcije sunčeve svjetlosti, reakcija oksidacije, razgradnje ATP-a ili istovremenog protoka nekih drugih hemijskih vrsta niz koncentracijski gradijent.

#### *2.4.1.5 Inhibitori prenosa energije*

F-tip  $H^+$  -pumpajuća ATP-aza iz hloroplasta predstavlja ciljno mjesto za alelohemikalije, stoga se euparin, pikverol A (Méndoza i sar., 1994), dehidrokostus lakton, kostunolid, 7-okso-7-deacetoksigidunin, gedunin i 5-*O*- $\beta$ -D-galaktopiranozil-7metoksi-3', 4'-dihidroksi-4-fenilkoumarin ponašaju kao inhibitori prenosa energije, to jest inhibitori F-tipa  $H^+$  -pumpajuće ATP-aze. Svi ovi spojevi inhibiraju aktivnost  $Mg^{2+}$  -ATPaze tilakoidne membrane, kao što to čine i inhibitori prenosa energije.

Komparacija aktivnosti limonoida, odoratola,  $\alpha$ -fotogedunin acetata i  $\beta$ -fotogedunin acetata, otkrila je da priroda heterocikličkog prstena na C-17 određuje mehanizam i cilj ove vrste spojeva. U slučaju geduninskog tipa, koji posjeduje furanski prsten na C-17, uočeno je da se ponaša kao inhibitor prenosa energije. Međutim,  $\alpha$ -fotogedunin acetat i  $\beta$ -fotogedunin acetat koji imaju ketalni prsten na istom položaju ponašaju se kao inhibitori Hill-ove reakcije.

#### *2.4.1.6 P-tip ATPaze i $Ca^{2+}$ -pumpajuće ATPaze*

P-tip ATPaze je pojedinačni polipeptid od oko 100 KD koji i veže ATP i katalizira  $H^+$  transport, a kodira ga 10 gena u *Aarabidopsis*-u i duhanu. Čini se da izoforme P-tipa  $H^+$  ATP-aze djeluju posebno i mogu se različito eksprimirati u specifičnim tkivima i tokom određenih faza razvoja. Mnogi metabolički putevi rezultiraju neto proizvodnjom  $H^+$ , od kojih neki moraju biti uklonjeni kako bi se spriječilo zakiseljavanje citosola. To se provodi pomoću  $H^+$  -ATPaze plazma membrane. ATP-aza plazma membrane pumpa jedan  $H^+$  iz ćelije za svaki hidrolizirani  $MgATP$ . Tokom hidrolize,  $\gamma$ -fosfat ATP-a postaje prolazno, ali kovalentno vezan za ostatak aspartila u enzimu, tvoreći acil-fosfat. Hidroliza ove acilfosfatne veze daje pokretačku silu reakcijskog ciklusa, u kojoj različite konformacije enzima, poznate kao stanja E1 i E2, izlažu mjesto vezanja  $H^+$  na alternativne strane membrane.

Sve ATPaze tipa P inhibiraju ortovanadati ( $H_2VO_4$ ), koji tvore analog E-P prijelaznog stanja i blokiraju reakcijski ciklus. U paradajzu i duhanu postoje tkivno specifične  $H^+$ -ATPaze, na primjer, AHA3 se eksprimira selektivno u ćelijama pratilecama tkiva floema, mikropilama i funikulusu sjemena. Suprotno tome, AHA10 se eksprimira uglavnom u sjemenu u razvoju, posebno u sjemenoj opni koja okružuje embrio. Regulacija  $H^+$ -ATPaze plazma membrane uglavnom je reakcija na sniženi citosolni pH.

$Ca^{2+}$ -pumpajuće ATPaze nalaze se u plazma membrani, ER, ovojnici hloroplasta i vakuolarnim membranama. Ti enzimi izbacuju  $Ca^{2+}$  iz citosola, održavajući tako citosolnu koncentraciju slobodnog  $Ca^{2+}$  na oko  $0,2 \mu M$ . Ovako niska koncentracija slobodnog  $Ca^{2+}$  mora se održavati u ćelijama kako bi se spriječilo taloženje fosfata. *Arabidopsis* ima ER-tip  $Ca^{2+}$ -ATPaze. U plazma membranama, aktivnost  $Ca^{2+}$ -ATPaze pojačana je kalmodulinom. Jedna od  $Ca^{2+}$ -ATPaza povezana je s membranom unutrašnje ovojnice hloroplasta; druga se nalazi u vakuolarnoj membrani. Negativni membranski potencijal protivi se izvozu dvovalentnih kationa s dvostruko većom djelotvornom silom koja se primjenjuje na monovalentne katione.

#### 2.4.1.7 Singlet kisik i slobodni radikali u biljkama

Singlet kisik ( $^1O_2$ ), potencijalni produkt fotohemijskih reakcija hloroplasta, štetan je faktor za sve žive organizme. Kako nastaje i kontrolira se  $^1O_2$  unutar biljaka? Ima li možda ulogu u odbrani biljaka?

Osnovno stanje kisika je triplet, s dva nesparena elektrona koji zauzimaju različite orbitale. Stoga, triplet kisik može oksidirati neradikalni (singletni) atom ili molekulu samo ako sadrži par elektrona s paralelnim spinovima u slobodnim orbitalama. Međutim, parovi elektrona obično imaju suprotna spin stanja. To ograničava reakcije triplet kisika s većinom organskih molekula. Singletni kisik nema ograničenje spina, a ta činjenica znatno povećava njegovu reaktivnost.

U hloroplastima ne samo hlorofili, već i prekursori hlorofila, poput hlorofilida i protohlorofilida, kao i hlorofilni kataboliti, mogu djelovati kao fotosenzibilizatori i dovesti do generiranja  $^1O_2$ . Singlet kisik se također može proizvesti u odjeljcima ćelija osim hloroplasta u nizu enzimatskih reakcija uključujući reakcije hem proteina i lipoksigenaze. Drugi izvori  $^1O_2$  u biljkama mogu biti fitoaleksini, odbrambeni spojevi koji se sintetiziraju pri napadu patogena i nakupljaju u biljnim organima. Iako je  $^1O_2$  metastabilan i njegov vijek trajanja u ćelijama je kratak, dio  $^1O_2$  se može raspršiti do znatne udaljenosti u polarnom i nepolarnom okruženju. Životni vijek  $^1O_2$  može se razlikovati ovisno o organskim rastvaračima. U staničnoj kulturi životni vijek  $^1O_2$  je oko  $10^{-6}$  s te

može difundirati na udaljenosti od oko 155 nm. U tkivima  $^1\text{O}_2$  napada susjedne biomolekule kao što su DNK, pigmenti, lipidi i proteini, uzrokujući oksidaciju i oštećenja. Singlet kisik u ćelijama brzo oksidira molekule koje sadrže dvostruke veze C-C, formirajući hidroperoksidi ili endoperoksidi. Nastali hidroperoksidi mogu pokrenuti lančane reakcije u kojima nastaju slobodni radikali, npr. nakon interakcije sa svjetlom ili sa hidroksil radikalima.

Karotenoidi imaju važnu ulogu u gašenju viška pobuđene energije u fotosintetskom aparatu. U normalnim uslovima, hlorofil dostiže singletno pobuđeno stanje nakon apsorpcije fotona. Hlorofil prenosi elektron na plastokinon i brzo se vraća u osnovno stanje primajući elektron cijepanjem vode. Pod pretjeranim intenzitetom svjetlosti, fotosintetski prenos elektrona može postati zasićen, a hlorofil može dosegnuti stabilnije triplet stanje. Obično se taj višak energije prenosi karotenoidima međusistemskim križanjem i oslobađa se na neradijacijski način. U nedostatku karotenoida, fotosintetski aparat se destabilizira. Višak energije iz hlorofila u njihovom trostrukom stanju prenosi se na kisik, uzrokujući stvaranje singletnog kisika. Singletni kisik je visokoreaktivan i uzrokuje razgradnju pigmenata i peroksidaciju lipida u membranama. Navedeni simptomi (npr. razgradnja hlorofila i istjecanje elektrolita) uočeni su *in vivo* u sadnicama tretiranim (-)-usničnom kiselinom, što upućuje na to da je primarni mehanizam djelovanja usnične kiseline povezan s inhibicijom HPPD-a (inhibitori enzima 4-hidroksifenilpiruvat dioksigenaze (HPPD) značajnog u katabolizmu tirozina i anabolizmu plastokinona, tokoferola i kasnije biosinteze karotenoida).

Specifične aminokiseline, najviše histidin, metionin i triptofan, podložne su oksidaciji  $^1\text{O}_2$  sa mogućom posljedicom inaktivacije enzima. Razaranje membrane, uobičajeno svojstvo fotodinamičkih reakcija, nastaje usljed peroksidacije lipida koja je pokrenuta stvaranjem hidroperoksida iz reakcije  $^1\text{O}_2$  na nezasićene masne kiseline. Od nukleinskih kiselina, guanin je posebno osjetljiv na napad  $^1\text{O}_2$ . Druge klase spojeva mogu ugasiti, kao i reagirati s  $^1\text{O}_2$ , na primjer, fenol,  $\alpha$ -tokoferol (vit E), karotenoidi i određeni amini (Knox i Dodge, 1985).

Pojedine odbrambene alelohemikalije sposobne su učiniti reakcije fotoosjetljivim uključujući prenos svjetlosne energije na kisik, kao što je  $^1\text{O}_2$ . Drugi sekundarni biljni metaboliti (Knox i Dodge, 1985) mogu imati fiziološku ulogu u tome što štite biljku od oštećenja fotodinamičkih reakcija gašenjem pobuđenog singletnog stanja kisika.

## 2.4.2 Alelohemikalije kao generatori singlet kisika

Biljke proizvode niz fotodinamičkih spojeva koji stvaraju singlet kisik u prisustvu molekularnog kisika i svjetlosti. Ovi spojevi su općenito citotoksični, dok su neki uključeni i u interakciju biljka - biljka.

Neki proučavani fotodinamički spojevi iz biljaka su: hipericin, određeni kinoni, porfirini, furanokumarini, tiofeni i poliacetileni (Towers i Arnason, 1988; (Rebeiz i sar., 1994).

Hipericini izolovani iz roda *Hypericum* odgovorni su za fotosenzibilizaciju koja se javlja prilikom ispaše životinja ovom biljkom. Stanje intenzivne iritacije kože poznato je kao hipericizam. Smatra se da je hipericin, izoliran iz čašičnih listića *Hypericum hirsutum*, sposoban indukovati stvaranje  $^1O_2$ , a samim tim i lipidnu peroksidaciju.

Fotodinamičke reakcije hipericina aktiviraju se vidljivom svjetlošću (500-600 nm). Pokazalo se da je hipericin fototoksičan za ličinke komarca *Aedes atropalpus*. Cercosporin, gljivični toksin kojeg proizvodi pripadnik roda *Cercospora*, uključuje gljivice odgovorne za bolesti lisnih pjega širokog spektra biljaka od ekonomskog značaja. Fotodinamičko djelovanje ovog toksina rezultira peroksidacijom lipida i oštećenjem membrane. Dokazi govore da je cercosporin sposoban za fotohemijsko stvaranje  $^1O_2$ .

Furanokumarini (psoralen) su karakteristični za porodice Rutaceae i Apiaceae. Nalaze se u svim dijelovima biljaka i to najčešće u uljnim žlijezdama i kanalima, sjemenskim omotačima i voštanom sloju na površini listova. Izazivaju fotosenzibilnost kože sisara što proizlazi iz njihove sposobnosti da se vežu na pirimidinske baze DNK, pri izlaganju dugotalasnom UV zračenju (320-400 nm). Ova aktivnost ne uključuje molekularni kisik. Međutim, očito je da su furanokumarini sposobni i za fotodinamičku reakciju koja uključuje kisik.

Poliacetileni i njihovi derivati tiofena su raznolika klasa spojeva koji se javljaju pretežno kod porodice Compositae. Ti se spojevi također aktiviraju u prisustvu UV zračenja (320-400 nm), ali se razlikuju od furanokumarina po tome što ne reaguju s DNK molekulom. Poliketileni se nalaze u svim dijelovima biljaka, uključujući kutikulu, ali često su ograničeni na posebne organe kao što je korijen.

Izolacija  $\alpha$ -tertienila iz korijena roda *Tagetes*, pokazala je da se njegova nematocidna aktivnost pojačava sa svjetlošću te je također efikasan generator  $^1O_2$ . Glavni mehanizam djelovanja je fotodinamički poremećaj membrane. Dokazana je njegova fitotoksičnost na mikroorganizme, insekte i biljke. Prema tome, smatra se da je  $\alpha$ -tertienil alelopatički spoj s herbicidnim potencijalom.

Fenilheptatrin koji se nalazi u listovima *Bidens pilosa* najjači je proučavani poliacetilen, a pokazuje i fototoksično djelovanje kao i „antifeedant” učinak.

Furanokinolinski alkaloidi poput diktamina (Rutaceae) fototoksični su protiv mikroorganizama i ličinki komaraca. Nekoliko β-karbolinskih alkaloida poput harmalina i izokinolina i alkaloida (berberina) također su fototoksični. Benzofurani iz roda *Encelia*, mogu proizvesti fototoksične reakcije. Zabilježeno je da fotoaktivacija UV svjetlosti niza izoflavonoidnih fitoaleksina uključuje pojavu slobodnih radikala sa  $^1O_2$ . Smatra se da proizvodnja  $^1O_2$  tokom autooksidacije tanina ima zaštitnu ulogu zbog njihovih fungistatskih i deterrentnih učinaka.

Sekundarni metaboliti iz biljaka različitog biogenetskog porijekla sposobnih za fotogeneraciju  $^1O_2$  sugerira široku upotrebu ovog moćnog toksičnog agensa kao zaštitnog i odbrambenog oblika i kao potencijalnog herbicida. Također je moguće da oštećenje  $^1O_2$  uključuje mnoga stanja stresa u biljkama, kao što su visoka svjetlost, ograničena količina vode, prisutnost herbicida. Specifičnost alelohemikalija koje stvaraju  $^1O_2$  potrebna je kako bi se izbjegla nespecifična fitotoksičnost.

## 3 POGLAVLJE

### EFEKTI ALELOPATSKIH SPOJEVA NA FOTOSINTEZU

Alelopatija u prirodnim i poljoprivrednim ekosistemima dobija sve veću pažnju jer alelohemikalije utiču na rast biljaka i smanjuju prinose usjeva (Rice, 1984; Korner i Nicklish, 2002; Leu i sar., 2002; Inderjit i Duke, 2003). Dokazano je da se alelohemikalije u značajnim količinama oslobađaju u okoliš putem korijenskih eksudata (izlučevina), sa listova, korijena i ostalih biljnih dijelova, a uključuju širok spektar fenolnih kiselina poput benzojeve i cimetine kiseline, alkaloida, terpenoida i drugih (Rice, 1984). Poznato je da ovi spojevi modificiraju rast i razvoj biljaka, uključujući klijanje i rani rast sadnica.

Alelohemikalije mijenjaju razne fiziološke procese i teško je odvojiti primarne od sekundarnih učinaka. Sve je više dokaza da alelohemikalije imaju značajne učinke na ćelijsku diobu, diferencijaciju ćelija, ionski i vodni unos, vodni status, metabolizam fitohormona, disanje, fotosintezu, funkciju enzima, transdukciju signala, kao i ekspresiju gena (Singh i Thapar, 2003; Belz i Hurle, 2004). Sasvim je moguće da alelohemikalije mogu proizvesti više od jednog učinka na ćelijske procese koji su odgovorni za smanjeni rast biljaka. Međutim, detalji biohemijskog mehanizma kroz koji određeni spoj djeluje toksično na rast biljaka nisu dobro poznati.

Fotosinteza je osnovni fizičko-hemijski proces rasta biljaka, kojim biljke, alge i fotosintetske bakterije koriste svjetlosnu energiju za pokretanje sinteze organskih spojeva. Ukupna jednažba za fotosintezu je varljivo jednostavna, dok u stvari predstavlja složeni skup fizičko-hemijskih reakcija koje se moraju odigrati koordinirano kako bi se sintetizirali ugljikohidrati. Proces fotosinteze kod biljaka i algi događa se u hloroplastima. Fotosintetske reakcije tradicionalno se dijele na dvije faze: 1) svjetlosne reakcije, koje se sastoje od reakcija prenosa elektrona i protona, i 2) od svjetlosti neovisne reakcije, koje se sastoje od biosinteze ugljikohidrata iz CO<sub>2</sub>. Svjetlosne reakcije odvijaju se u složenom membranskom sistemu koji čine proteinski kompleksi, nosači elektrona, antenski pigmenti i molekule lipida. U svjetlosnim reakcijama dva različita reakciona centra, poznata kao fotosistem II i fotosistem I, djeluju istovremeno, ali određenim nizom. Kao rezultat toga, elektroni se prenose sa molekule vode na NADP<sup>+</sup>, stvarajući reducirani oblik, NADPH. NADPH zajedno s ATP-om, nastalim u svjetlosnim reakcijama, osigurava energiju za drugu fazu fotosinteze,



od svjetlosti neovisne reakcije koje su poznate i kao Kalvinov ciklus. Kalvinov ciklus uključuje niz enzimskih reakcija. Reakcije katalizira protein Rubisko (Ribulozo 1,5-bifosfat karboksilaza/oksigenaza) koji veže CO<sub>2</sub>, apsorbiran kroz stome, na spoj s pet ugljika (Ribulozo 1,5-bifosfat) i stvara dvije molekule spoja sa tri ugljika (Raghavendra, 1998).

Na fotosintezu uveliko utiču okolišni faktori kao što su svjetlost, temperatura, koncentracija CO<sub>2</sub>, vodni status i mikroorganizmi. Nedavna istraživanja pokazala su da alelohemikalije također značajno utiču na fotosintezu. Smanjenje asimilacije CO<sub>2</sub> je zapaženo u mnogim biljkama nakon tretiranja alelohemikalijama. Očito je da alelohemikalije mogu potencijalno narušiti performanse tri glavna procesa fotosinteze: stomatalnu kontrolu usvajanja CO<sub>2</sub>, tilakoidni transport elektrona (svjetlosna reakcija) i ciklus redukcije ugljika (Kalvinov ciklus). Međutim, detaljan mehanizam smanjene asimilacije, koji je u većini studija potaknut od strane neke alelohemikalije, ostaje uglavnom nejasan.

### 3.1 Sadržaj hlorofila

Hlorofili su komponenta pigmentno-proteinskih kompleksa ugrađenih u fotosintetske membrane koje igraju glavnu ulogu u fotosintezi. Očekuje se da će svaka promjena sadržaja hlorofila dovesti do promjene u fotosintezi. Često se navodi smanjeni udio hlorofila u biljkama tretiranim alelohemikalijama. Einhellig i Rasmussen (1979) i Patterson (1981) otkrili su da tretman soje fenolnim kiselinama poput ferulinske, p-kumarne i vanilične kiseline smanjuje biomasu, što je povezano sa redukcijom sadržaja hlorofila u listovima. Slični rezultati uočeni su i kod vrsta kao što su *Partenium hysterophorus* (Kanchan i Jayachandra, 1980) i *Cucumis sativus* (Pramanik i sar., 2001).

Alelohemikalije mogu smanjiti akumulaciju hlorofila na tri načina:

- inhibicijom sinteze hlorofila,
- stimulacijom razgradnje hlorofila i
- kombinovano.

Rice (1984) sugerira da neke alelohemijske tvari mogu ometati sintezu porfirina, prekursora biosinteze hlorofila.

## 3.2 Stomatalni odgovor

### 3.2.1 Gubitak vode uzrokovan alelohemikalijama

Korijen biljke često prvi dolazi u kontakt s alelohemijskim spojevima, pa je logično proučiti učinke alelohemikalija na usvajanje iona i vode. Smanjeni unosi vode i iona dobro su dokumentirani (Glass, 1974; Yu i Matsui, 1997). Smanjenje usvajanja iona direktno je povezano s promjenama na membrani i dovodi do poremećaja ravnoteže u odnosu biljka-voda, ili rezultira nedostatkom minerala što posredno mijenja vodni režim. Ove promjene mogu biti posljedica ometanja normalne funkcije membrane i poremećaja aktivnog transporta (Glass, 1974; Barkosky i sar., 1999, 2000).  $H^+$ -ATP-aza biljne ćelije i pridruženi membranski proteini igraju ključnu ulogu u održavanju ćelijskog turgora i unosu minerala neophodnih za rast biljaka. Svaka promjena  $H^+$ -ATP-aze, zajedno s smanjenjem unosa iona i vode korijenom, dovela bi do zatvaranja stoma, smanjenog ćelijskog turgora listova i indirektnih učinaka na ostale bitne funkcije biljaka poput fotosinteze.

### 3.2.2 Uticaj alelohemikalija na stome

Tretman alelohemikalijama utiče na smanjenje stomatalne provodljivosti praćene gubitkom turgora listova. Kod krastavca, alelopatički agensi su rezultirali smanjenjem stomatalne provodljivosti nekoliko sati nakon tretmana (Yu i sar., 2003). Precizan mehanizam koji je uključen u ove procese je složen jer su mnogi faktori povezani sa regulacijom otvaranja stoma. Smanjena asimilacija  $CO_2$  se može pripisati smanjenju stomatalne provodljivosti, jer i stomatalni i nestomatalni faktori mogu rezultirati smanjenjem asimilacije  $CO_2$ . U slučaju stomatalnog ograničenja, smanjena stomatalna provodljivost općenito je praćena smanjenjem koncentracije unutarćelijskog  $CO_2$ .

Suprotno tome, nestomatalna ograničenja okarakterisana su smanjenom stomatalnom provodljivošću i povećanom koncentracijom unutarćelijskog  $CO_2$  (Farquhar i Sharkey, 1982). Uočeno je da se smanjenje stomatalne provodljivosti podudaralo sa padom asimilacije  $CO_2$  i smanjenjem koncentracije unutarćelijskog  $CO_2$ , što sugerira da je smanjenje brzine fotosinteze izazvano alelohemijskim sastojcima dijelom posljedica zatvaranja stoma.

Mehanizam reakcije stoma nije jednostavno objasniti sa aspekta djelovanja pojedinačnog stresnog faktora jer one svojim otvaranjem odnosno zatvaranjem mogu reagovati na više stresnih faktora iz spoljašnje sredine. Naime, poznato je

da stome reaguju na hemijske signale – prvenstveno biljne hormone i to abscisinsku kiselinu (ABA), zatim na koncentraciju  $K^+$  kao i na vodni status. Nema dovoljno dokaza da su alelohemikalije uključene u regulaciju otvaranja stomatalnog aparata. Jedna je mogućnost da su alelohemikalije indirektno uticale na stomatalni otvor mijenjajući vodni potencijal, ravnotežu hormona i unos iona. Budući da je korijen prvi organ koji u većini slučajeva dođe u kontakt sa alelohemikalijama, ometan unos vode i iona i povećana akumulacija ABA su najčešći mogući mehanizmi uključeni u ove procese. S druge strane, Rai i sar. (2003) utvrdili su da isparljive komponente esencijalnih ulja iz listova vrste *Prinsepia utilis* L. uveliko inhibiraju otvaranje stoma i smanjuju stomatalnu provodljivost kod bobica (*Vicia faba* L.). Nadalje, uočili su da je koncentracija iona K u ćelijama zatvaračicama značajno smanjena prilikom tretmana sa uljima te su zaključili da je stomatalno zatvaranje direktno povezano s njihovom sposobnošću inhibiranja influksa K u ćelije zatvaračice.

### **3.3 Smanjenja funkcija PSII (fotoinhibicija) i transport elektrona**

Fotosistem (PS) koristi svjetlosnu energiju da pokrene dvije hemijske reakcije - oksidaciju vode i redukciju plastokinona. Mnogi stresori u okolišu smanjuju sposobnost fotosintetskog sistema za iskorištavanje svjetlosti, što dovodi do procesa fotoinhibicije. Fotoinhibicija fotosinteze obično se karakterizira kao smanjenje kvantnog prinosa fotohemije fotosistema (PS) II i smanjenje fluorescencije hlorofila (Chl). Mjerenjem maksimalne Chl fluorescencije (Fv/Fm) moguće je pratiti stepen fotoinhibicije.

Barkosky i sar. (2000) izvijestili su da je izloženost kafeinskoj kiselini dovela do značajnog povećanja difuzijske otpornosti i brzine transpiracije nakon 12 dana od tretmana i značajnog smanjenja Fv/Fm nakon 28 dana. Slični rezultati zabilježeni su i kod listova vrste *Euphorbia esula* nakon tretmana hidrosikinsonom (Barkosky i sar., 1999). Autori su zaključili da je poremećaj vodnog odnosa u biljci primarni mehanizam inhibicije rasta, a dugoročno smanjenje dostupnog  $CO_2$  i vodnog stresa mogući su uzroci smanjenja Fv/Fm. Bez obzira na fotoinhibiciju, smanjeni fotosintetski transport elektrona ( $\phi PSII$ ) često je primijećen u biljkama tretiranim alelohemikalijama. Postoje dva moguća razloga za smanjenje  $\phi PSII$ , jedna je oslabljena funkcija PSII zbog fotoinhibicije, a druga je smanjen zahtjev za NADPH i ATP. Budući da nema dovoljno dokaza koji pokazuju da alelohemikalije induciraju fotoinhibiciju,

smanjenje  $\phi$ PSII može se pripisati smanjenju kapaciteta za fiksiranje CO<sub>2</sub> o kojem će biti govora kasnije.

U nekoliko studija navedeno je da su alelohemikalije iz viših biljaka, cijanobakterija i algi pokazale inhibiciju sinteze ATP, djelujući na transport nevezanih elektrona i fosforiliranje protoka elektrona. Hernandez-Terrones i sar. (2003) otkrili su da trahioban-19-oinska kiselina, spoj izoliran iz *Iostephane heterophylla*, djeluje kao inhibitor Hill-ove reakcije. Spojevi ksantorizol (Gonzalez i sar., 2003) i trahioban-19-oinska kiselina iz *Iostephane heterophylla* (Hernandez-Terrones, 2003), sorgoleon (Gonzalez i sar., 1997) i resorcinolni lipidi (Rimando i sar., 2003) iz *Sorghum bicolor*, polifenolne alelohemikalije iz vodene makrofite *Myriophyllum spicatum* (Leu i sar., 2002), mogu značajno inhibirati PSII.

Gotovo svi ovi eksperimenti su, međutim, provedeni s izoliranim hloroplastima ili tilakoidnim membranama i ta istraživanja nisu pružila uvjerljive dokaze o ulozi ovih spojeva u intaktnim biljkama. Kod viših biljaka, alelohemikalije se moraju apsorbirati u korijen i transportovati kroz ksilem u hloroplast prije nego što djeluju kao inhibitor prenosa elektrona PSII. Pojava poremećaja transporta elektrona kroz PSII *in vivo* ne mora nužno značiti da je to primarni ili direktni mehanizam inhibicije fotosinteze posredovane alelohemikalijama. Treba napomenuti da neke alelohemikalije u vodenim ekosistemima mogu imati direktne učinke na transport elektrona, jer lako dopiru i ulaze u fotosintetski aparat algi.

### 3.4 Metabolizam ugljikohidrata

U posljednje vrijeme sve je jasnije da se asimilacija CO<sub>2</sub> reguliše na sofisticiran način. S tim u vezi, smatra se i da je metabolizam ugljikohidrata povezan s asimilacijom CO<sub>2</sub>. Inhibicija sinteze krajnjeg proizvoda, oslabljena aktivnost stromalne bisfosfataze i aktivnosti enzima Rubisko tri su potencijalne komponente uključene u regulaciju fotosinteze.

Znatno povećanje stope asimilacije CO<sub>2</sub> primjećuje se u biljkama kao odgovor na prelazak iz ambijentalnih u nefotorespiratorne uslove. Dokumentovano je da mnoge alelohemikalije štetno djeluju na unos fosfata, ali nije jasno da li inhibirani unos fosfata rezultira ograničenjem anorganskog fosfata (Pi) u fotosintezi. Nadalje, zakržljali rast s povećanim udjelom ugljikohidrata često je primijećen kod biljaka koje su tretirane alelohemikalijama. Povećanje sinteze

ugljikohidrata dovodi do smanjenja asimilacije CO<sub>2</sub> što je zabilježeno kod nekih biljaka izloženih stresu.

Gotovo da nema dokaza o uticaju alelohemikalija na Rubisko i stromalne bisfosfataze. Utvrđeno je da tretman cimetnom kiselinom praćeno inokulacijom patogene gljivice *Fusarium* znaćajno smanjuje fotosintetsku aktivnost listova krastavca što je dovelo do redukcije učinkovitosti karboksilacije i regeneracije RuBP-a. Smanjenje sadržaja i aktivnosti enzima Rubisko izazvano biotićkim i abiotićkim stresom dobro je dokumentovano kod biljaka (Allen i Ort, 2001).

### **3.5 Uticaj na produktivnost fotosinteze**

Rast biljaka i produktivnost u pravilu su povezani sa ukupnom površinom lista i brzinom fotosinteze po jedinici lista. Poznato je da tretman sa alelohemikalijama znaćajno smanjuje biomasu biljaka, zajedno sa redukcijom površine lista i zakrćljalim rastom biljaka. Faktori povezani sa smanjenjem fotosintetskog kapaciteta po jedinici površine lista koje induciraju alelohemikalije diskutirani su ranije. Uz to, alelohemijski spojevi imaju štetne učinke na diobu ćelija te potiću smanjenje površine listova. Prema tome, smanjenje sposobnosti hvatanja fotosintetski aktivnog zraćenja takodćer je glavni faktor u određivanju redukcije fotosintetske produktivnosti biljaka izloženih alelohemikalijama.

## 4 POGLAVLJE

### INDUKCIJA ALELOPATSKOG STRESA

Alelopatski stres je multidimenzionalni stres, a njegovi učinci na biljke se javljaju na molekularnom, biohemijском, fiziološkom, morfološkom i na kraju ekološkom nivou (Inderjit i Einhellig, 1993; Kohli i sar., 2001; Gniazdowska i Bogatek, 2005).

#### 4.1 Strukturne i ultrastrukturne promjene u ćelijama

Na oblik i strukturu biljnih ćelija mogu uticati i alelohemikalije. Na primjer, neke alelohemikalije (poput hlapljivih monoterpena) mogu dovesti do abnormalnosti jedra, povećati broj vakuola i skraćivati ćelije korijena (Bakkali i sar., 2008; Pawlowski i sar., 2012). Spojevi koji postoje u polenovim zrnima biljaka, posebno kukuruza, smanjuju mitotsku aktivnost za više od 50%, ne samo u biljnim ćelijama već i u životinjskim (Cruz Ortega i sar., 1988; Sunar i sar., 2013).

Izloženost hordeninu, alelohemikaliji iz ječma, može dovesti do oštećenja ćelijskih zidova, povećanja veličine i broja vakuola, dezorganizacije organela i indukcije ćelijske autofagije (Liu i Lovett, 1993; Kaur i Kaushik, 2005). Cimetna kiselina i njezini derivati značajno deformišu ultrastrukturu hloroplasta i mitohondrija što dovodi do poremećaja njihovih normalnih funkcija (Wu i sar., 2004). Citral kao hlapljivo esencijalno ulje agruma kao što je limun može uzrokovati poremećaj mikrotubula u biljnim ćelijama. Uzimajući u obzir mitotičke mikrotubule, a potom i ćelijske diobe, citral može promijeniti ultrastrukturu ćelije (Dudai i sar., 1999; Chaimovitsh i sar., 2010, 2012). Zadebljanje ćelijskih zidova, smanjena međućelijska komunikacija i izmjene u stvaranju korijenskih dlačica su neki od učinaka alelohemikalija (Graña i sar., 2013).

#### 4.2 Inhibicija ćelijske diobe

Alelopatski fenomen ne utiče samo na ultrastrukturu ćelija već i na rast i ekspanziju ćelija. Alelohemikalije, uključujući kamfor, cineol, beta- i alfa-pinen i kamfen, utiču na proliferaciju ćelija i sintezu DNK u biljnim meristemima (Nishida i sar., 2005; Sanchez-Moreiras i sar., 2008). Kolhicin i sorgoleon smanjuju broj ćelija u svakoj ćelijskoj diobi, oštećujući tubuline i rezultujući

poliploidnim jedrima, te dovode do stvaranja poliploidnih ćelijskih linija (Hallak i sar., 1999). Ekstrakti nekih alelopatskih korova inhibiraju primarnu elongaciju korijena i razvoj bočnog korijenja, smanjuju dužinu i gustoću korijenskih dlačica, inhibiraju diobu ćelija u vrhovima korijena i regeneraciju ćelija korijenske kape i u konačnici smanjuju rast korijena (Burgos i sar., 2004; Cai i Mu, 2012). Alelohemikalije uglavnom imaju inhibitorno djelovanje na mitozu ćelija korijena usljed oštećenja i poremećaja u organizaciji hromatina (Cai i Mu, 2012).

### **4.3 Reaktivne vrste kisika (ROS) i oksidativni stres**

Općenito, izloženost biljaka alelohemikalijama dovodi do stvaranja reaktivnih vrsta kisika (ROS), a potom i promjene metabolizma biljaka (Bais i sar., 2003, 2006; Ding i sar., 2007; Sun i sar., 2014). Ravnoteža redoks stanja u ćeliji igra važnu ulogu u homeostazi biljnih ćelija (Bais i sar., 2003, 2006). Iako je oksidativni stres sekundarni stres i pojavljuje se nakon inicijalnog stresa, povećanje koncentracije ROS-a ne dešava se odjednom. Proizvodnja slobodnih radikala započinje u ranim fazama stresa kod biljaka, ali biljni antioksidativni sistemi kontrolišu i regulišu njihovu koncentraciju. Povećanjem oštećenja ćelija smanjuje se njihov potencijal za uklanjanje slobodnih radikala, a koncentracija ROS-a dostiže kritičan nivo i pokreće se oksidativni stres (Giazdowska i sar., 2015). Alelohemikalije koje indukuju proizvodnju slobodnih radikala indirektno dovode do oštećenja membrane, razgradnje makromolekula poput hlorofila i proteina, poremećaja u putu transdukcije hormonskog signala i dr. (Maighany, 2003; Haddadchi i Gerivani, 2009; Dehghani i sar., 2014; Singh i Sunaina, 2014). Studije pokazuju da se aktivnost antioksidativnih enzima poput katalaza (CAT) (Ahrabi i sar., 2011), peroksidaza (POD) (Zeng i sar., 2001; Yu i sar., 2003; Singh i Sunaina, 2014), polifenol-oksidaze (Haddadchi i Gerivani, 2009; Batish i sar., 2008), superoksid dismutaza (SOD) (Zeng i sar., 2001; Yu i sar., 2003; Xiao-Jun i sar., 2013) i askorbat peroksidaza (APX) (Zuo i sar., 2012a, b) povećava kod biljaka usljed alelopatskog stresa. Sinteza osmotski kompatibilnih spojeva, poput prolina, koji sprečavaju stvaranje radikala, zabilježena je u brojnim studijama (Haddadchi i Massoodi Khorasani, 2006).

### **4.4 Povećavanje propustljivosti ćelijske membrane**

Mnoga istraživanja pokazuju da alelohemikalije značajno inhibiraju aktivnost antioksidativnog sistema biljaka i povećavaju nivo slobodnih radikala. Slobodni radikali napadaju lipide membrane, koji su najzastupljenije makromolekule u

ćeliji, i dovode do peroksidacije ovih molekula (Lin i sar., 2000; Zeng i sar., 2001; Lin, 2010; Harun i sar., 2014; Sunmonu i Van Staden, 2014). Peroksidacija lipida usljed ROS-a i posljedična promjena membranskog potencijala dovode do povećanja propustljivosti membrane i propuštanja (curenja) elektrolita u međućelijski prostor. Povećanje koncentracije vodikovog peroksida i malondialdehida (MDA) u ćelijama, posebno u blizini membrana, još jedan je efekat alelohemikalija (Farhoudi i sar., 2012; Zuo i sar., 2012a, b; Farhoudi i Lee, 2013). Visoka propustljivost membrane važan je faktor koji utiče na pokretanje ostalih alelopatičkih učinaka. Povećanjem propustljivosti membrane i uništavanjem njezinog integriteta, alelohemikalije lako ulaze u ćelije i imaju priliku akumulirati se u citosolu i time pokrenuti druge alelopatičke učinke. Poznati primjer ove pojave je smanjenje aktivnosti citosolnih enzima SOD (superoksid dizmutaza) i APX (askorbat peroksidaza) u krompiru nakon tretmana ekstraktom iz listova pšenice.

#### 4.5 Efekat na biljni hormonalni sistem

Alelohemikalije mogu uticati na rast i razvoj poljoprivrednih biljaka kroz efekte na sadržaj regulatora rasta biljaka (fitohormona) i narušavanje ravnoteže u hormonalnom sistemu (Peterson i sar., 2002; Yang i sar., 2005; Wasternack i Hause, 2013). Jedan od učinaka toksičnosti alelohemikalija u biljkama jeste ometanje aktivnosti auksina. Većina fenolnih alelohemikalija može stimulirati aktivnost IAA oksidaze (peroksidaze koja djeluje poput oksidaze) i uticati na nivo endogene indol-3-sirćetne kiseline (IAA) (Maighany, 2003; Yang i sar., 2005). Neki od ovih spojeva pokazuju antihormonsko djelovanje umanjujući učinak npr. giberelinske kiseline (GA) i abscisinske kiseline (ABA), dok drugi ubrzavaju učinak tih hormona (Inderjit i Einhellig, 1993; Kohli i sar., 2001). Inhibicija rasta uočena je kod biljaka izloženih visokim koncentracijama ferulinske kiseline. Ovaj se učinak može objasniti nakupljanjem IAA, GA i citokinina (CK), kao i istovremenim porastom endogene ABA (Leslie i Romani, 1988; Lin i sar., 2001; Soltys i sar., 2012). Poremećaj hormonske ravnoteže jedan je od inhibicijskih efekata alelohemikalija, što ukazuje na njihov efekat na rast i razvoj biljaka. S obzirom na činjenicu da su hormoni glavni faktori koji učestvuju u regulaciji ekspresije vitalnih gena u biljkama, alelohemikalije indirektno time mogu uticati i na ekspresiju gena (Weir i sar., 2004; Yang i sar., 2005; Wasternack i Hause, 2013).

Alelohemikalije vjerovatno imaju neovisni efekat na ekspresiju gena, ali malo je studija proučavalo prirodu njihovih potencijalnih receptora, mjesto receptora i



komponente uključene u puteve transdukcije signala. Čini se da alelohemikalije umjesto da direktno utiču na ekspresiju gena potiču alelopatski proces djelujući na makromolekule poput enzima (sa ili bez fizičke veze) (Inderjit i Einhellig, 1993; Yang i sar., 2005).

Biljni hormoni također su uključeni u alelopatsku aktivnost, a njihovi efekti na ovaj fenomen mogu se ispitati na nekoliko općih načina:

1. Hormoni su regulatori rasta i razvoja i mogu učestvovati u alelopatskom fenomenu kroz njihovo dejstvo na diferencijaciju tkiva (Maighany, 2003; Yang i sar., 2008).
2. Biljni hormoni utičući na biosintezu sekundarnih metabolita, koji uključuju i alelohemikalije proizvedene u ovim biosintetskim putevima, regulišu koncentraciju metabolita u biljkama. Jasmonska kiselina je jedan od fitohormona (Maighany, 2003; Wasternack i Hause, 2013) koji reguliše sintezu nekoliko sekundarnih metabolita poput nikotina, antocijanina, artemizininina (kinina) i glukozinolata putem aktivnosti proteina COI1/JAZ. Još je zanimljivije to što je biosinteza vinblastina, alolohemikalije proizvedene u ćelijama *Catharanthus roseus* L., put ovisan o jasmonskoj kiselini (Wasternack i Hause, 2013).
3. Brojni biljni hormoni direktno su uključeni u alelopatsku interakciju. S druge strane, neki hormoni ili njihovi derivati pripadaju u skupinu alelohemikalija. Jasmonati i salicilati, posebno metilni derivati i derivati brasinosteroida kao što su 24-epibrasinolid i 28-homobrasinolid etilen (Leslie i Romani, 1988; Peterson i sar., 2002; Graña i sar., 2013; Wasternack i Hause, 2013) primjeri su hormona sa alelopatskim učinkom.
4. Neki biljni hormoni, poput jasmonata, utiču na biosintezu alelohemikalija, kao što su i sami alelopatski spojevi (Maighany, 2003; Wasternack i Hause, 2013).

#### **4.6 Efekat na funkciju i aktivnost enzima**

Alelohemikalije mogu uticati na sintezu, funkciju, sadržaj i aktivnost različitih enzima (Rice, 1984; Einhellig, 1995; Liu i Hu, 2001; Sunar i sar., 2013). Mnoge alelohemikalije spominju se kao inhibitori ili stimulatori različitih enzima poput auksin oksidaze, amilaze, invertaze, celulaze, poligalakturonaze, pepsina, sukcinat dehidrogenaze, fenilalanin amonijak lijaze (Rice, 1984; Einhellig, 1995; Liu i Hu, 2001; Maighany, 2003; Gu i sar., 2009; Sunar i sar., 2013), polifenol oksidaza (Haddadchi i Gerivani, 2009), CAT (Haddadchi i Gerivani 2009; Ahrabi

i sar., 2011; Xiao-Jun i sar., 2013; Dehghani i sar., 2014) proteinaze, SOD (Haddadchi i Gerivani, 2009; Xiao-Jun i sar., 2013), dehidrogenaza, POD (Haddadchi i Gerivani, 2009; Ahrabi i sar., 2011; Dehghani i sar., 2014) i dekarboksilaza (Maighany, 2003).

U nekim slučajevima pojedini alelopatski spojevi, uglavnom fenolni spojevi, djeluju kao kofaktor određenih enzima i mijenjanjem aktivnosti enzima dovode do fizioloških i morfoloških promjena u ciljnim biljkama (Haddadchi i Gerivani, 2009). Jedan od najvažnijih enzimskih kompleksa pod uticajem alelopatskih spojeva je H<sup>+</sup>-ATPaza u plazma membrani. Značajno je to što oštećenje funkcije ovog enzima u konačnici uzrokuje promjenu u fiziološkom pH, a utiče i na aktivnost drugih enzima. Uz ćelijsku homeostazu, održavanje integriteta membrane i posljedično, prenos hranjivih sastojaka kroz ćelijske membrane uveliko ovisi o aktivnosti ovog enzimskog kompleksa (Inderjit i Einhellig, 1993; Kohli i sar., 2001; Singh i sar., 2001; Maighany, 2003). Membrane su jedna od najvažnijih ćelijskih komponenti, a održavanje unutarćelijske homeostaze ovisi o održavanju membranskog integriteta ćelija. Često alelohemijski proizvodi (poput fenolnih spojeva) uzrokuju depolarizaciju membrane, što je značajno za aktivnost H<sup>+</sup>-ATPaze plazmatske membrane (Inderjit i Einhellig, 1993; Maighany, 2003; Ahrabi i sar., 2011).

Nedavne studije pokazale su da je aktivnost enzima nitrat-reduktaze smanjena kod biljaka izloženih alelopatskom stresu (Kohli i sar., 2001; Zhou i sar., 2010; Singh i Sunaina, 2014), što je vjerovatno jedan od razloga smanjenja rasta usjeva. Također su studije otkrile da neki alelopatski spojevi inhibiraju aktivnost glutation sintetaze, te dolazi do nakupljanja aminokiselina, smanjenja redoks potencijala antioksidativnog sistema i smanjenja fiksacije azota usljed smanjenja aktivnosti nitrat-reduktaze (Ma, 2005).

#### **4.7 Efekat na fotosintetske pigmente**

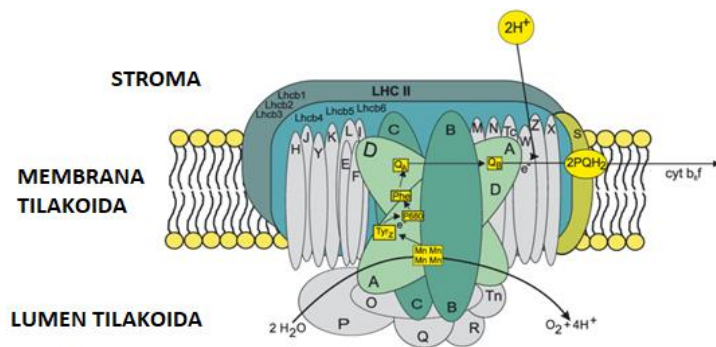
Redukcija sadržaja hlorofila u listovima opći je odgovor usjeva na alelohemikalije, što je vjerovatno rezultat oštećenja ćelija. Nije poznato da li je smanjenje sadržaja hlorofila posljedica njegove veće razgradnje ili smanjenja sinteze (Maighany, 2003; Borella i sar., 2014; Dehghani i sar., 2014; Singh i Sunaina, 2014). Slobodni radikali čija proizvodnja se potiče alelohemikalijama usljed oksidacijskog stresa mogu negativno djelovati na makromolekule poput hlorofila i uzrokovati njihovu razgradnju.

Koncentracija biljnih karotenoida pokazuje dramatičan porast kao odgovor na alelopatski stres. Čini se da je ovaj porast posljedica povećane aktivnosti ciklusa ksantofila koji je uključen u uklanjanje slobodnih radikala i jedan je od mehanizama uključenih u otpornost na oksidativni stres (Kohli i sar., 2001; Ahrabi i sar., 2011; Dehghani i sar., 2014). Uz promjenu sadržaja fotosintetskih pigmenata, dolazi do povećanja sadržaja biljnog pigmenta antocijanina kao odgovor na alelopatski stres. Karotenoidi i antocijanini su antioksidativni spojevi sa niskomolekularnom masom čija se koncentracija povećava i u drugim stresnim uslovima kao što su vodni stres, toksičnost teških metala, itd. (Ahrabi i sar., 2011).

#### **4.8 Efekat na fotosintezu**

Direktni uticaji alelohemikalija na fotosintezu uglavnom se ogledaju kroz inhibiciju i/ili oštećenje fotosintetskog aparata, te ubrzanje razgradnje fotosintetskih pigmenata. Promjene u strukturi hloroplasta, smanjenje sadržaja fotosintetskih pigmenata, opadanje energije i prenosa elektrona usljed smanjenja aktivnosti sinteze ATP-a i smanjenje stomatalne provodljivosti i brzine transpiracije mogu indirektno uticati na fotosintezu (Meazza i sar., 2002; Wu i sar., 2004.; Yu i sar., 2003, 2006).

Glavni efekat alelohemikalija na fotosintezu vidljiv je kroz njihovo djelovanje na funkciju PSII (Wink i Latzbruning, 1995; Wasternack i Hause, 2013; Achigan-Dako i sar., 2014; Sunmonu i Van Staden, 2014). Studije pokazuju da je podjedinica D1 ovog fotosistema (Slika 4.1) vrlo osjetljiva na alelohemikalije, koje se direktno ili indirektno eliminišu povećavanjem koncentracije slobodnih radikala u fotosintetskom prostoru. S obzirom da je ovaj protein (D1) prvi emiter elektrona u lancu transporta elektrona, njegovo narušavanje može poremetiti čitav sistem (Gonzalez i sar., 1997; Shao i sar., 2009; Uddin i sar., 2012). Neuspjeh u prenosu elektrona u takvim uslovima dovodi do stvaranja ROS-a. Studije pokazuju da alelopatski spojevi mogu uticati i na fotosintezu ometajući puteve signalne transdukcije hormona kao što je ABA (Inderjit i Einhellig, 1993; Maighany, 2003; Weir i sar., 2004). I pored smanjenja intenziteta fotosinteze, koncentracija solubilnih šećera povećava se usljed alelopatskog stresa (Dehghani i sar., 2014).



Slika 4.1. Shematski prikaz modela strukturne organizacije fotosistema II (PSII)

Pigment vezujući proteini PSII su označeni zelenom bojom (Lucinski i Jackowski, 2006)

#### 4.9 Efekat alelohemikalija na respiraciju

Alelohemikalije utiču na rast biljaka djelujući na različite faze disanja, poput prenosa elektrona u mitohondrijima, oksidativne fosforilacije, stvaranja CO<sub>2</sub> i aktivnosti enzima ATPaze. Neke alelohemikalije mogu smanjiti unos kisika, spriječiti oksidaciju NADH, inhibirati ili smanjiti sintezu ATP u mitohondrijima, poremetiti oksidacijsku fosforilaciju kod biljaka i u konačnici inhibirati disanje (Cruz Ortega i sar., 1988; Inderjit i Einhellig, 1993; Purvis, 2000; Abraham i sar., 2003a, b; Hejl i Koster, 2004a, b). Ekstrakti iz polenovih zrna trava inhibiraju lanac prenosa elektrona u mitohondrijama.

α-pinen je spoj iz borove smole koji inhibira vezu između oksidativne fosforilacije i prenosa elektrona, tako da prenos elektrona ne dovodi do stvaranja ATP-a što konačno uzrokuje poremećaj u metabolizmu disanja (Rasmussen i sar., 1992; Hejl i Koster, 2004a, b). Iako se glavni efekat alelopatijskih spojeva na respiratorni metabolizam ispoljava kroz inhibiciju elektron transportnog lanca, u nekim je studijama dokazana uloga tih spojeva i u smanjenju potencijala membrane mitohondrija (Abraham i sar., 2003a, b).

## **4.10 Efekat alelohemikalija na vodni status i mineralnu ishranu**

Gotovo sve alelohemikalije utiču na apsorpciju hranjivih sastojaka kroz korijen, izazivajući vodni stres i smanjenje dostupnosti vode i hranjivih sastojaka u agronomskim biljkama. U uslovima alelopatskog stresa, povećanje nivoa ABA mijenja vodni status u biljkama i, posljedično, unos iona usljed zatvaranja stoma (Inderjit i Einhellig, 1993; Maighany, 2003). Alelopatski spojevi utiču na H<sup>+</sup> ATPaznu pumpu u plazma membrani koja je uključena u proces usvajanja i transport esencijalnih iona kroz membranu, što rezultira poremećajem u usvajanju iona poput K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> i dr. (Kohli i sar., 2001; Maighany, 2003).

Neke alelohemikalije poput ferulinske kiseline uzrokuju interferenciju usvajanja fosfata, nitrata i sulfata i stimuliraju neaktivni izlaz fosfata iz korijena biljaka (Bradow i Connick, 1987; Ahrabi i sar., 2011). Sorgoleon, siringinska kiselina i umbeliferon također ometaju unos Ca<sub>2</sub><sup>+</sup>, Mg<sub>2</sub><sup>+</sup>, Fe<sub>2</sub><sup>+</sup> i Cl<sup>-</sup> (Yu i Matsui, 1997; Yu i sar., 2003). Studije su pokazale da alelohemikalije često utiču na usvajanje iona mijenjajući propustljivost membrane i aktivnost protonske pumpe. Alelohemikalije, poput cimetine kiseline i *p*-hidroksibenzojeve kiseline, snažno inhibiraju aktivnost korijenske dehidrogenaze i nitrat-reduktaze, čime inhibiraju unos K<sup>+</sup> i NO<sub>3</sub> putem korijena i asimilaciju nitrata (Yuan i sar., 1998; Lv i sar., 2002). Također je zabilježen pad apsorpcije molibdena tokom alelopatskog stresa, što može biti jedan od faktora koji dovodi do smanjenja fiksacije azota kod leguminoza (Barros i sar., 2014).

## **4.11 Efekat alelohemikalija na biosintezu i metabolizam proteina**

Alkaloidi su važni spojevi koji sudjeluju u fenomenu alelopatije. Zbog sličnosti nekih alkaloida sa DNK strukturom, oni se mogu inkorporirati u DNK strukturu i dovesti do denaturacije lanca DNK. Neki od njih mogu inhibirati DNK polimerazu I i spriječiti transkripciju i translaciju DNK dok drugi alkaloidi mogu inhibirati biosintezu proteina (Wink i Latzbruning 1995; Achigan-Dako i sar., 2014; Sunmonu i Van Staden, 2014). Većina alelohemikalija može promijeniti apsorpciju i prenos aminokiselina u odnosu na sintezu proteina i izazvati rast ćelija (Abenavoli i sar., 2003). Sve fenolne kiseline mogu uticati na integritet DNK i RNK.

Alelopatski učinci rezultat su vjerovatno svih interakcija alelopatskih spojeva s njihovim glavnim ciljevima u ćelijama kao što su DNK, RNK, proteini i drugi

procesi povezani s njima (Li i sar., 2010; Mahmood i sar., 2013; Xiao-Jun i sar., 2013). Istraživanje profila ekspresije gena u biljkama izloženim alelopatskom stresu pokazalo je da alelohemikalije mogu biti uključene u jedan od sljedećih puteva (Golisz i sar., 2008):

- (1) odgovor biljaka na okoliš,
- (2) unutarćelijsku lokaciju,
- (3) u aktivnosti proteina kao inhibitora ili kofaktora,
- (4) zaštita ćelija od toksina,
- (5) odbrambeni odgovori, i
- (6) metabolizam.

Općenito, biljke pokazuju slične reakcije na nebiološke i biološke stresore, uključujući alelopatski stres. To sugerira da alelopatski spojevi imaju slične unakrsne veze u putevima transdukcije signala s biotičkim i abiotičkim stresorima, na primjer, u proizvodnji slobodnih radikala (Bais i sar., 2003; Baerson i sar., 2005; Golisz i sar., 2008, 2011). Otkrića pokazuju da alelohemikalije utiču na ekspresiju *psbA*, *mcyB*, *prx* i *faab* (Shao i sar., 2009). Cijanamid je alelohemikalija koja mijenja ekspresiju gena ekspanzina, *LeEXPA9* i *LeEXPA18*, koji su odgovorni za remodeliranje ćelijskih zidova nakon citokineze (Soltys i sar., 2012).

U alelopatskim interakcijama odgovor biljke - recipijenta na alelohemikalije koje proizvode biljke - donori je od izuzetnog značaja. Biljke - recipijenti uglavnom će odgovoriti (ili reagirati) na biljke - donore indukcijom promjena u ekspresiji gena. Kod biljaka koje su bile izložene alelopatskom stresu uočava se pojačana ekspresija gena za fenilalanin amonijak lijazu (PAL), cinamat-4-hidroksilazu (C4H), 5-hidroksilaza feruličnu kiselinu (F5H) i *O*-metiltransferazakafeinsku kiselinu (COMT) (He i sar., 2012a, b).

## 4.12 Efekat alelohemikalija na morfologiju i anatomiju biljaka

Studije pokazuju da alelohemikalije inhibiraju klijanje sjemena različitih vrsta i dovode do smanjenja vijabilnosti sjemena (Maighany, 2003; Haddadchi i Massoodi Khorasani, 2006; Dayan i sar., 2009). Pojedine alelohemikalije, poput kolhicina, uzrokuju nepravilnosti u procesu ćelijske diobe i također mijenjaju brzinu diobe (Inderjit i Einhellig, 1993). Neke od njih uzrokuju oštećenja ćelijskih zidova prekidima funkcije biosintetskih enzima i ometanjem signalnog

puta hormona koji sudjeluju u biogenezi ćelijskog zida (Inderjit i Einhellig, 1993; Haddadchi i Gerivani, 2009).

Gubitak organizacije organela i povećanje broja vakuola neki su od anatomskih efekata alelohemikalija na ćelijskom nivou, a što se reflektuje i na izgled čitave biljke (Inderjit i Einhellig, 1993). Biljke tretirane alelohemikalijama pokazuju morfološke razlike u odnosu na kontrolne biljke naročito u ranim fazama rasta. Najvažnije razlike uključuju pojavu kratkih korijena sa smeđim vrhovima, smanjenje brzine rasta, smanjenje dužine korijena i izdanka i pojavu etiolacije. Neki od ovih efekata vrlo su intenzivni te biljka umire u ranoj fazi, drugi su umjereni i ne uzrokuju brzu smrt biljke, ali smanjuju mogućnost preživljavanja i potencijal kompeticije biljke, kao i moć reprodukcije (Shao-Lin i sar., 2004; Dayan i sar., 2009).

#### **4.13 Efekat alelohemikalija na mikroorganizme tla**

Utvrđene su značajne veze između rasta usjeva i mikroorganizama tla pri alelopatskom stresu (Barazani i Friedman, 1999; Bais i sar., 2006; Mishra i sar., 2013). Indirektni efekti alelopatije mogu biti važniji od njenih direktnih efekata posredstvom mikroorganizama tla (Zeng, 2014).

Nakon oslobađanja alelohemikalija iz donor biljke javlja se kaskada hemijskih i fotohemijskih reakcija koje su ključne u sudbini alelopatskog fenomena. Mikroorganizmi su glavni faktori ove kaskade te su također i jedan od glavnih ciljeva alelohemikalija (Li i sar., 2002; Abenavoli i sar., 2003; Stinson i sar., 2006; Dayan i sar., 2009; Huang i sar., 2013). Alelopatski fenomen može negativno uticati na rast i razvoj agronomskih biljaka, kao i na raspoloživost elemenata u tlu, indirektno uticajem na mikrofloru tla (Macias i sar., 2003). Asocijacija mnogih mikroorganizama tla s usjevima može imati pozitivne efekte na njihov rast. Među njima se mogu istaknuti simbiotski odnosi i sve veća tolerancija mikroorganizama na stres okoline. Alelopatski spojevi, promjenom ravnoteže mikroorganizama u tlu i smanjenjem korisne mikroflora za biljke, mogu pružiti priliku patogenim mikroorganizmima da djeluju u rizosferi (Mishra i sar., 2012). Alelohemijski proizvodi poput nekih laktona i sulfidnih spojeva djeluju antibakterijski (Khan i sar., 2011; Chadwick i sar., 2013).

Uticaj na mikroorganizme samo je mali dio efekta alelopatske interakcije na ekosisteme i ekološke odnose. Alelopatski spojevi utičući na fiziološke i morfološke osobine biljaka mijenjaju njihov odgovor na okoliš kao i njihovo ekološko ponašanje (Fernandez i sar., 2013). Promjena u strukturi i frekvenciji

flore još je jedan od efekata alelopatije na ekološkom nivou. Alelopatske interakcije mogu dovesti do ravnoteže u populaciji biljaka i mikroorganizama, suzbijanju štetnika u prirodnom i agronomskom okruženju te raznolikosti flore, faune i mikroflore u različitim regijama.

Zapravo je alelopatija fenomen koji je nastao evolucijom kroz prirodnu selekciju. Alelopatija je jedan od evolucijskih alata prirodne selekcije i utiče na mnoge aspekte evolucije biljaka (Inderjit i Einhellig, 1993; Chou, 1999; Anaya, 1999; Kohli i sar., 2001; Abenavoli i sar., 2003; Weir i sar., 2004; Field i sar., 2006; Inderjit i sar., 2011; Zheng i sar., 2015).

#### **4.14 Otpornost biljaka na alelopatske efekte**

Usjevi imaju mehanizme za rezistenciju na alelopatske spojeve koji obično uključuju toleranciju toksina ili njihovu neutralizaciju. Tolerancija biljaka na alelohemikalije može se povezati s nekoliko mehanizama (Kohli i sar., 2001; Maighany, 2003):

1. izlučivanje toksina na površini korijena ili listova,
2. kompartmentizacija toksina u apoplastima, vakuolama i ćelijskim zidovima radi uklanjanja toksičnih spojeva iz aktivnih metaboličkih ćelijskih centara,
3. pohranjivanje alelohemikalija sekrecijom u trihome,
4. pohranjivanje alelohemikalija u citoplazmi, i
5. detoksifikacija alelohemikalija, koja se može pokrenuti ili inducirati ovisno o biljnoj vrsti.

Svi odbrambeni mehanizmi biljaka od alelopatskih toksina imaju tri koraka. Prvi korak je metabolički odgovor na izloženost toksinima koji se događa kroz molekularnu hidrosilaciju i dealkilaciju te povećavanje polariteteta molekula. Drugi je korak detoksifikacija alelohemikalija putem konjugacije sa šećerima, aminokiselinama i malonskom kiselinom, što povećava topivost tih spojeva u vodi. Konačno, treći je korak prebacivanje u kompartmente za skladištenje, poput vakuola i ćelijskih zidova, ili izlučivanje na biljnu površinu. Zapravo je opći cilj ova tri koraka povećati topivost toksičnih spojeva u vodi radi olakšavanja lučenja spojeva iz ćelija, što također može uključivati izlučivanje u vakuole (Anaya, 1999; Chou, 1999; Kohli i sar., 2001; Maighany, 2003).

Neki usjevi su sposobni uključiti alelohemikalije u puteve sinteze sekundarnog metabolizma. Ta sposobnost ovisi o biljnoj vrsti i tipu alelopatskih spojeva u



okolišu. Na primjer, krastavac povećava biosintezu lignina u prisutnosti ferulinske kiseline u supstratu (Dos Santos i sar., 2008). U konačnici, svi ti putevi vode do stvaranja spojeva koji se nakupljaju u apoplastu ili vakuolama (Maighany, 2003).

#### **4.15 Tlo i sudbina alelohemikalija**

Količina alelohemikalija u tlu ovisi o biljnoj biomasi i gustoći, kao i o koncentraciji oslobođenih spojeva i topivosti u tlu (Vidal i Bauman, 1997; Maighany, 2003). Alelopatski spojevi uklanjaju se iz tla ispiranjem, hemijskim procesima, razgradnjom mikroorganizmima i apsorpcijom od strane biljaka. Stupanj jačine uticaja alelohemijskih sredstava ovisi o udaljenosti od mjesta postanka i vremenu prenosa ovih spojeva u tlu. Smanjenjem udaljenosti i vremena prenosa povećava se stepen učinkovitosti (Inderjit i Einhellig, 1993; Vidal i Bauman, 1997). Nakon otpuštanja alelohemikalija u tlo one mogu imati različitu sudbinu (Inderjit i Einhellig, 1993; Narwal, 2000; Kohli i sar., 2001; Gimsing i sar., 2009; Maqbool i sar., 2013):

1. zadržavanje na tlu zbog adsorpcije alelohemikalija na koloide pri čemu je sadržaj koloida u tlu odlučujući faktor za nakupljanje alelohemikalija u tlu,
2. transformacija, uglavnom posredstvom mikroorganizama. U početku su alelohemikalije aktivne i toksične u tlu, ali ta koncentracija i toksičnost postupno se smanjuju kroz razgradnju mikroorganizmima, i
3. neke alelohemijske tvari također dopiru do biljke recipijenta ili dalje od nje tokom prenosa kroz tlo.

Uz interakciju između alelohemikalija i mikroorganizama u tlu, i druge karakteristike tla djeluju na alelopatski fenomen (Maighany, 2003; Soltys i sar., 2013). U mnogim studijama uočeno je da efektivnost i toksičnost alelohemikalija ovise o teksturi tla. Alelopatski spojevi u pjeskovitim tlima pokazuju jači inhibitorni učinak u odnosu na glinovita tla, što je posljedica manje stope adsorpcije čestica tla i veće količine u otopini tla (Kohli i sar., 2001; Singh i sar., 2001; Maighany, 2003). pH, organski ugljik i koncentracija kationa također utiču na brzinu apsorpcije alelohemikalija u tlu. Apsorpcija alelohemikalija raste s povećanjem količine organske tvari i multivalentnih kationa, a samim tim i povećanja mikrobne aktivnosti tla (Inderjit i Einhellig, 1993; Vidal i Bauman, 1997; Kohli i sar., 2001).

# 5 POGLAVLJE

## MEHANIZMI FITOTOKSIČNOSTI ALELOPATSKIH SPOJEVA

Relativno je malo poznato o načinu djelovanja prirodnih fitotoksina, u usporedbi sa načinom djelovanja sintetskih herbicida (Devine i sar., 1993; Fedtke i Duke, 2005). Većina naučne literature o mehanizmima djelovanja prirodnih fitotoksina bavi se spojevima mikrobnog porijekla. Razmjerno malo napora uloženo je za proučavanje načina djelovanja fitotoksina, uključujući alelohemikalije koje učestvuju u interakcijama biljka/biljka.

U dovoljno visokim koncentracijama, gotovo bilo koji spoj će uticati na *in vitro* aktivnost enzima ili na fiziološki proces poput disanja. Ako je spoj uglavnom *in vitro* aktivan samo u milimolarnim koncentracijama, malo je vjerovatno da će u prirodi djelovati kao fitotoksin. Dakle, usredotočit ćemo se na spojeve koji imaju *in vitro* efekte u submilimolarnim koncentracijama.

Za mnoge ovdje opisane spojeve postoji malo dokaza da djeluju kao alelohemikalije u interakciji biljka/biljka u prirodi. Fitotoksična molekula može da djeluje na nekoliko molekularnih ciljnih mjesta što uveliko otežava uspostavljanje načina djelovanja, a može biti još jedan razlog zašto je način djelovanja relativno malog broja fitotoksina dobro protumačen.

### 5.1 Alelohemikalije sa poznatim načinom djelovanja

#### 5.1.1 Mehanizam djelovanja na fotosistem II (PSII)

Fotosistem II (PSII) lokaliziran je u tilakoidnim membranama hloroplasta i uključen je u sistem fotosintetskog prenosa elektrona (PET). Kad je osvijetljen, voda - oksidirajući kompleks PSII pretvara molekulu vode u  $\frac{1}{2} O_2$  i  $2 H^+$  i oslobađa 2 elektrona. Ti se elektroni transportuju kroz niz elektron nosača koji u konačnici dovode do stvaranja NADPH. Istovremena akumulacija protonskog gradijenta unutar lumena tilakoida također dovodi do stvaranja ATP-a. Većina inhibitora PSII kompetitivni su za mjesto vezanja plastokinona (PQ) na D1 protein PSII. PQ je lipofilni benzokinon koji prima dva elektrona iz D1 proteina PSII i dva  $H^+$  iz strome hloroplasta. Tada redukovani oblik PQ (plastohidrokinon) prelazi preko tilakoidne membrane i donira dva elektrona kompleksu citohroma

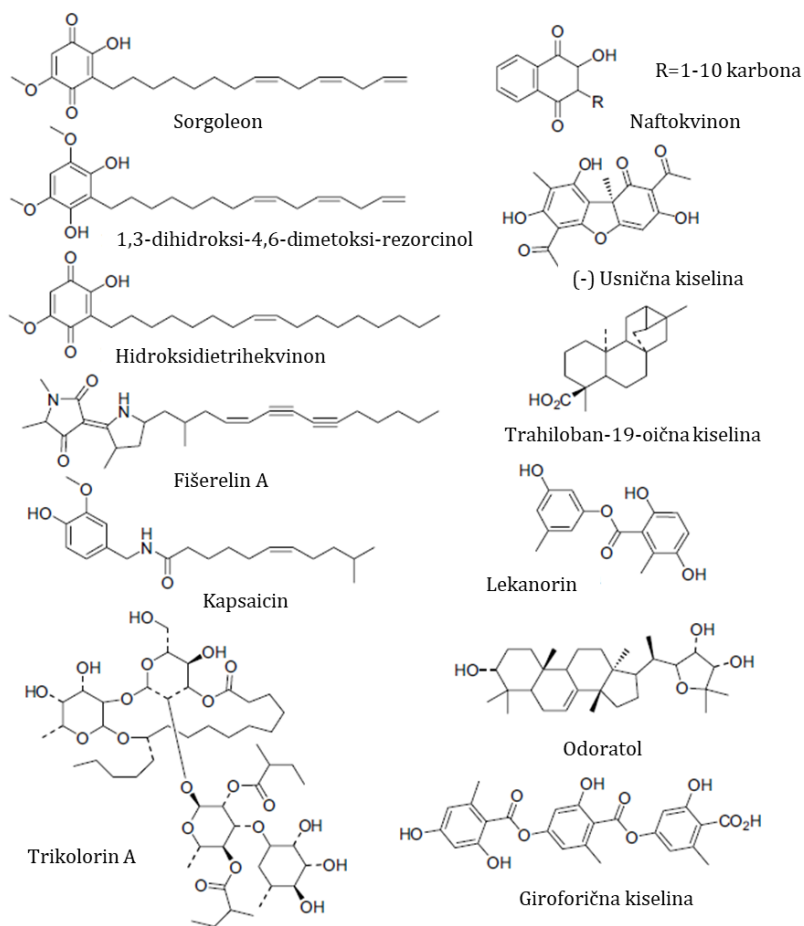
$b_6/f$  koji na kraju prenosi elektrone u fotosistem I (PSI) i oslobađa  $2 H^+$  u lumen. Ovaj je proces važan za sve biljke i inhibiranje ovog puta prenosa elektrona je letalno.

Veliki broj komercijalnih herbicida, uključujući triazine i supstituiranu ureu, cilja PSII nadmećući se za mjesto vezanja PQ na protein D1 (Draber i sar., 1991). PII-inhibitori *p*-kinoni koji inhibiraju PSII su strukturni analozi PQ koji se nadmeću za isto mjesto vezivanja na PSII (Draber i sar., 1995), mjesto vezanja QB. Kinoni također oponašaju funkciju PQ prihvaćanja elektrona. Nakon spajanja na mjesto vezanja QB, ovi inhibitori prekidaju normalan fotosintetski protok elektrona ometajući PQ vezanje. Iako bi prekid fotosintetskog prenosa elektrona bio sam po sebi smrtonosan nakon nekog vremena, biljke izložene inhibitorima PSII relativno brzo umiru, prvenstveno zbog oksidacijskog stresa povezanog sa prenaelektrisanim molekulima hlorofila. Što je veći fotoprotok, to je stres jači.

Mnogo različitih prirodnih kinona iz biljaka inhibira PSII. Sorgoleon, alelohemijski proizvodi iz korijena vrste *Sorghum* spp. je posebno moćan inhibitor (Slika 5.1) (Einhellig i sar., 1993; Nimbali i sar., 1996; Gonzalez i sar., 1997). Svi sorgoleonski i rezorcinolinski lipidi (npr. 1,3-dihidroksi-4,6-dimetoksi-5-alkil rezorcinol) proizvedeni od strane *Sorghum* spp. čini se da ciljaju i PSII, sugerišući da svi oni mogu doprinijeti ukupnom alelohemijskom potencijalu korijenskih eksudata (Slika 5.1) (Rimando i sar., 1998, Rimando i sar., 2003; Kagan i sar., 2003).

Strukturne karakteristike i inhibicijska aktivnost kinona iz *Sorghum* sp. ukazuju da oni imaju isti mehanizam djelovanja kao i drugi kinoni koji inhibiraju PSII (Draber i sar., 1995). Sorgoleon i atrazin nadmeću se za isto mjesto vezanja na PSII (Nimbali i sar., 1996). Međutim, otpornost na inhibitore tipa kinona javlja se pri tačkastoj mutaciji His-215, dok se rezistencija na sintetičke inhibitore triazina, poput atrazina, javlja pri supstitucijama u Ser-264 (Draber i sar., 1995). Stoga kinoni vjerojatno djeluju s različitim aminokiselinskim ostacima.

Herbicidni kinonski hidroksidietrihekinon (izoliran iz *Cyperus javanicus*) dobar je inhibitor PET-a (Slika 5.1) (Morimoto i sar., 2001). U skladu sa ostalim prirodnim kinonima koji ciljaju PSII, hidroksidietrihekinon ima duge alifatičke repove koji im najvjerojatnije omogućavaju odjeljivanje unutar tilakoidne membrane.



Slika 5.1. Strukture nekih fotosintetskih inhibitora

(Reigosa i sar., 2006)

Jewess i sar. (2002) istražili su aktivnosti 2-hidroksi-3-alkil-*p*-naftokinona (Slika 5.1) na PSII. Utvrdili su da odnos između dužine i lipofilnosti 3-alkilnog bočnog lanca ukazuje na optimalnu *in vitro* aktivnost pri dužini lanca od 9 do 12 ugljika. Ti spojevi imali su log *P* vrijednosti (particijski koeficijent - odnos tvari raspodijeljene između organskog otapala i vode; povećava se s povećanjem hidrofobnosti tvari) u rasponu od 6 do 8. Ove relativno visoke vrijednosti odražavaju činjenicu da je njihovo ciljno mjesto lokalizovano unutar tilakoidnih membrana. Naftokinoni s kraćim 3-alkilnim repovima bili su manje aktivni, vjerovatno zato što njihova lipofilnost nije bila dovoljna za efikasno odjeljivanje u tilakoidnim membranama. S druge strane, optimalno herbicidno djelovanje dobiveno je sa spojevima koji imaju 3-alkilne repove u rasponu od 4 do 8 ugljika.

To je vjerovatno zbog činjenice da više lipofilnih spojeva s dužim repovima nemaju odgovarajuća fizičko-hemijska svojstva za unos i translokaciju.

Za širok spektar drugih prirodnih proizvoda koji nisu povezani s kinonima postoje dokazi da ciljaju PSII. Takvi su metaboliti lišajeva lekanorin, giroforna kiselina i usnična kiselina (Slika 5.1) koji inhibiraju fotosintetski transfer elektrona (PET) (Rojas i sar., 2000). Ovi spojevi mogu djelovati kao alelopatski agensi, pružajući konkurentsku prednost lišajevima koji ih proizvode u odnosu na okolne više biljke.

Fišerelin A (Slika 5.1) (alohemikalija koju proizvodi *Fischerella muscicola*) i kapsaicin (Slika 5.1) (izoliran iz crvene paprike) snažni su inhibitori PSII (Hagmann i Juettner, 1996; Spyridaki i sar., 2000). Ovi nekainoidni spojevi imaju duge lipofilne repove koji nisu previše različiti od onih nađenih u benzokinonima i naftokinonima, što sugerira da i oni imaju sposobnost odjeljivanja u tilakoidnoj membrani. Složenije molekule poput limonoidnog terpenskog odoratola (izoliranog iz *Cedrela odorata*) i tetrasaharidnog makrolaktona trikolorina A (Slika 5.1) (izoliranog iz *Ipomoea tricolor*) također inhibiraju PSII nadmećući se za mjesto vezanja PQ (Achnine i sar., 1998; 1999b). Trahiloban, diterpenska trahiloban-19-oična kiselina koju proizvodi *Helianthus annuus* inhibira PSII na nivou QA do QB umjesto tipične domene vezivanja QB koja je gore opisana (Hernandez-Terrones i sar., 2003).

Ciklični dekaeptid, oscilatorin, izoliran iz cijanobakterije *Oscillatoria laetevirens* je inhibitor PSII (Shrivastava i sar., 2001). Ovaj spoj djeluje više poput komercijalnog herbicida metribuzina nego triazina. Oscilatorin je također moćan inhibitor proteaze (Sano i Kaya, 1996).

Elagitanin, telimagrandin II, koji proizvodi vodena makrofita *Myriophyllum spicatum* je inhibitor PSII (Leu i sar., 2002). Vrsta *Cedrela salvadorensis* L. sadrži dva bioaktivna epimerna fotogenidinska acetata koja inhibiraju fotosintetski protok elektrona (Céspedes i sar., 1998). Inhibicija zahtijeva izlaganje spojeva svjetlu. Aktivnost  $\alpha$ -fotogedunin acetata lokalizirana je na QB nivou, dok  $\beta$ -fotogedunin acetat inhibira PSI protok elektrona bez uticaja na PSII protok elektrona, međusobno djelujući na nivou cit b6f i u rasponu od P700 do Fx.

Biflavonoid krasifolin te flavonoidi tefrobotin i glabranin iz *Tephrosia* spp. su inhibitori PSII (Céspedes i sar., 2001). Grandinol, homograndinol i acilfloroglucinol, sastojci *Eucalyptus* spp. su inhibitori PET-a (Yoshida i sar., 1988; Yoneyama i sar., 1989). Strukturni zahtjevi za inhibicijom PET-a u tim spojevima slični su, ali nisu identični inhibitorima fenolnog tipa (Devine i sar., 1993).

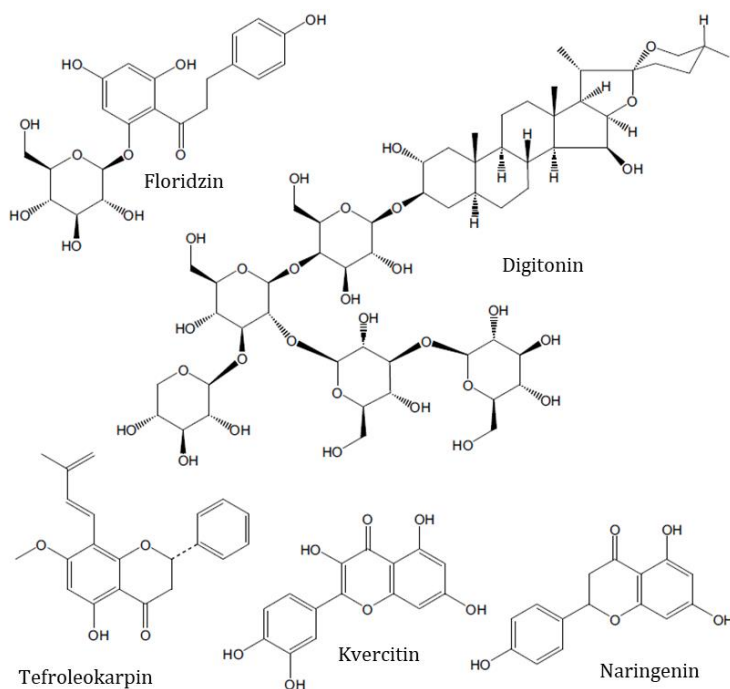
Inhibitori PSII bili su i nastavljaju biti važan alat za suzbijanje korova u poljoprivredi. Ipak, daljnja pojava korova otpornih na komercijalne inhibitore PSII izaziva zabrinutost. Možda je moguće razviti nove klase PSII inhibicijskih herbicida na temelju kinona koje mogu pomoći u rješavanju problema otpornosti na herbicide, budući da kinoni ne djeluju u interakciji sa istom aminokiselinom u domeni vezivanja za PQ. Većina prirodnih inhibitora PSII spomenutih u ovom pregledu imaju log  $P$  vrijednosti od 6 ili više, ističući relativno visoke potrebe za lipofilnošću ovih spojeva na odjeljivanje u tilakoidnoj membrani. Ovakva visoka lipofilna svojstva možda nisu baš prikladna za razvoj herbicida koji se moraju translocirati kroz membranu.

### 5.1.2 Mehanizam djelovanja na fotosistem I

Sintetički herbicidi parakvat i dikvat prihvataju elektrone iz PSI i formiraju slobodne radikale koji u interakciji sa molekularnim kisikom stvaraju visok nivo superoksidnog radikala koji nadvladava zaštitne mehanizme biljke (Devine i sar., 1993). Neki prirodni proizvodi iz biljaka mogu na prvi pogled djelovati na isti način. Na primjer, nostocin A, ljubičasti pigment koji proizvodi slatkovodna cijanobakterija *Nostoc spongiaeforme* TISTR 8169 prilično je fitotoksičan (Hirata i sar., 2003). Utvrđeno je da nostocin A reduciran s  $\text{NaBH}_4$ , oksidira na zraku, što rezultira stvaranjem superoksidnih radikala te ukazuje da PSI- reduciran nostocin A može stvoriti superoksid na isti način kao i sintetski herbicid parakvat.

### 5.1.3 Mehanizam djelovanja na fotofosforilaciju

Niti jedan komercijalni herbicid ne djeluje na fotofosforilaciju. Fotofosforilacija se može zaustaviti inhibicijom fotosintetskog transporta elektrona (PET-a), odvajanjem ili direktnom inhibicijom  $\text{CF}_1$  ATP-aze. Prvi otkriveni biljni inhibitor  $\text{CF}_1$  ATP-aze bio je dihidrohalkonski florizin (također poznat kao floridzin) (Slika 5.2), spoj nađen kod vrsta iz roda *Malus* (Izawa i sar., 1966). To je inhibitor prenosa energije  $\text{CF}_1$  ATP-aze (Spencer i Wimmer, 1985). Analogni, 4,6'-dihidroksi-dihidrohalkon 2'glukozid, jednako je specifičan, ali oko 10 puta jači od florizina (Winget i sar., 1969).



Slika 5.2. Strukture nekih inhibitora fotosinteziranja

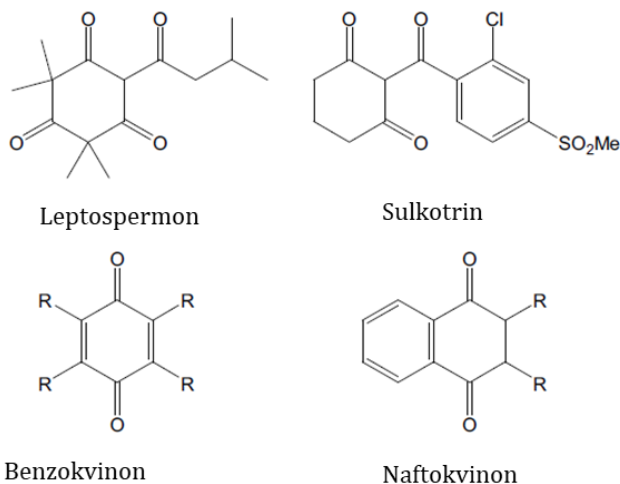
(Reigosa i sar., 2006)

Flavonoidi kvercitin i naringenin snažno inhibiraju CF<sub>1</sub> ATP-azu (Slika 5.2) (Moreland i Novitzky, 1987). Ovi spojevi imaju manje učinke kao inhibitori PET-a. Samo visoke koncentracije naringenina istiskivale bi <sup>14</sup>C-atrazin sa QB veznog mjesta. U relativno visokim koncentracijama (oko 0,2 mM), limonoidni 7-okso-7-deacetoksigidunin iz vrste *Guarea grandiflora* inhibira fotosinteziranje bez uticaja na protonski unos ili PET u tilakoidima špinata (Achnine i sar., 1999a), što sugerira da je inhibitor prenosa energije. Céspedes i sar. (2001) ustanovili su da flavonoidi, tefroleokarpin i metilglabranin inhibiraju fotosinteziranje inhibicijom prenosa energije CF<sub>1</sub> ATP-aze. 5-O-β-D-galaktopiranozil-7-metoksi-3',4'-dihidroksi-4-fenilkumarin izoliran iz *Exostema caribaeum* (Rubiaceae) djeluje kao inhibitor prenosa energije u hloroplastima blokirajući transport protona kroz nosač (CF<sub>0</sub>) smješten u hidrofobnoj regiji na ili blizu funkcionalnog mjesta vezivanja za CF<sub>1</sub> ATPazu (Calera i sar., 1995).

Epigalokatehin i epigalokatehin galat mogu potaknuti fotosinteziranje u malim koncentracijama i inhibirati u višim koncentracijama (Tatarintsev i sar., 1984). Takva je uloga predložena i za kvercitin i flavonole općenito.

### 5.1.4 Mehanizam djelovanja na 4-hidroksifenilpiruvat dioksidenu (HPPD)

Studije o fitotoksičnosti alelohemijskog leptospermona, prirodnog triketona izoliranog iz *Calispermon* spp. (Knudsen i sar., 2000), omogućile su sintezu triketonskih herbicida (tj. sulkotrina) (Slika 5.3). Naknadna ispitivanja prepoznala su da su ovi spojevi snažni inhibitori enzima 4-hidroksifenilpiruvat dioksidenu (HPPD) (Schulz i sar., 1993; Lee i sar., 1997; Pallett i sar., 1998).



Slika 5.3. Strukture nekih inhibitora 4-hidroksifenilpiruvat dehidrogenaze (Reigosa i sar., 2006)

Inhibicija HPPD dovodi do gubitka karotenoida i hlorofila (izbjeljivanja) listova. Ovi simptomi su identični onima koje pokazuju biljke izložene inhibitorima fitoen desaturaze (PDS) (Lee i sar., 1997). Međutim, mehanizam djelovanja HPPD inhibitora je različit i složeniji od onog kod PDS inhibitora. HPPD katalizira stvaranje homogentisata (HGA), prekursora  $\alpha$ -tokoferola i plastokinona. Budući da je plastokinon važan kofaktor aktivnosti PDS-a (Norris i sar., 1995), inhibicija HPPD-a indirektno utiče na aktivnost PDS-a smanjenjem ćelijske koncentracije plastokinona (Pallett i sar., 1998).

Naknadno smanjenje nivoa karotenoida uzrokuje izbjeljivanje listova jer fotosintetski aparat više nije zaštićen od fotodestrukcije. Karotenoidi gase suvišnu ekscitiranu energiju u fotosintetskom aparatu koja nastaje pod jakim intenzitetom svjetla (Zubay, 1993). U nedostatku karotenoida, višak energije iz



klorofila u njihovom triplet stanju prenosi se na kisik, uzrokujući stvaranje singlet kisika. Singlet kisik je visoko reaktivan i uzrokuje gubitak pigmenata i lipidnu peroksidaciju membrana.

Za razliku od većine dioksigenaza, HPPD je ne-hem enzim, ovisan o  $\alpha$ -keto kiselinama (Que i Ho, 1996). Mehanizam složene reakcije kataliziran sa HPPD-om uključuje oksidacijsku dekarboksilaciju 2-oksokiselinskog bočnog lanca 4-hidroksifenilpiruvatom (4-HPP), praćen hidroksilacijom aromatskog prstena i migracijom karboksimetilne skupine (Que i Ho, 1996; Crouch i sar., 1997). Komercijalni inhibitori HPPD oponašaju reakcijski intermedijer i obično su vremenski ovisni (čvrsto vezani) inhibitori ovog enzima. Triketonski herbicidi vezuju se polako, ali vrlo čvrsto na katalitičko mjesto HPPD-a i konkurentno u odnosu na 4-HPP.

Otkrivanje inhibitora HPPD rezultat je istraživanja sa leptospermonom, ali većina dostupnih informacija za ovo molekularno ciljno mjesto fokusirano je na sintetičke spojeve. Međutim, postoje podaci da prirodni triketon iz lišaja, te nekoliko benzokinona i naftokinona također inhibiraju HPPD (Romagni i sar., 2000b; Meazza i sar., 2002). Usnična kiselina (Slika 5.1) strukturni je analog sintetskih komercijalnih triketonskih inhibitora HPPD-a, dok se benzo- i naftokinoni strukturno razlikuju od komercijalnih spojeva (Slika 5.3).

(-) - Usnična kiselina pokazala se kao najjači inhibitor HPPD-a, s IC<sub>50</sub> od 70 nM, nadmašujući aktivnost dobivenu komercijalnim herbicidom sukotrionom (Slika 5.3). Usnična kiselina posjeduje 2-keto-cikloheksan-1,3-dion koji je uobičajen za mnoge triketonske herbicide, gdje spada i sukotrion. Kao njegovi sintetički strukturni analozi usnična kiselina nepovratno se veže za HPPD.

Dok benzokinoni i naftokinoni mogu inhibirati HPPD, kinetika vezivanja koja se primjećuje s tim spojevima bila je različita od one opažene u triketonskoj klasi prirodnih proizvoda, s linijama koje se presijecaju na mjestu njihova porijekla, što sugerira da benzokinoni i naftokinoni ne stupaju u interakciju sa HPPD-om u vremenski ovisan način čvrstog vezivanja (Meazza i sar., 2002).

Činjenica da se prirodni proizvodi tipa triketon, poput (-) - usnične kiseline, čvrsto vežu za HPPD može se lako objasniti prethodnim istraživanjima sintetskih triketona. Triketonska funkcionalnost inhibitora oponaša  $\alpha$ -keto kiselinsku jedinicu 4-HPP i natječu se za mjesto vezanja prirodnog supstrata (Garcia i sar., 2000). Ti intermedijari tvore stabilne enzimske međuprodukte zajedno sa željezom na katalitičkom mjestu. S druge strane, benzokinoni i naftokinoni su strukturno krutiji (planarni) od triketona i ne mogu oponašati  $\alpha$ -keto kiselinsku skupinu 4-HPP. Umjesto toga, njihove okosnice mogu ličiti na

konformaciju jednog od kasnijih posrednih koraka u reakcijskom mehanizmu HPPD-a. Na aktivnost *p*-benzokinona pozitivno utiče prisutnost 2-hidroksilne skupine i smanjene metoksi derivata, što sugerira da atomi kisika mogu još uvijek komunicirati sa metalima željeza HPPD-a.

Iako je jasno da mnogi prirodni proizvodi mogu biti značajni inhibitori HPPD-a, tek treba pokazati da njihov *in vivo* mehanizam djelovanja uključuje inhibiciju HPPD-a.

### 5.1.5 Mehanizam djelovanja na respiraciju

Veći dio prethodnog ispitivanja načina djelovanja alelohemikalija obuhvatilo je njihove učinke na disanje, možda zato što su metode za takve studije bile lako dostupne. Nažalost, dobar dio tih radova uključuje jednostavno ispitivanje učinaka na usvajanje kisika od strane tretiranih biljaka, organa ili tkiva (Chispusio i sar., 2000). Bilo koji fitotoksin na kraju će imati učinak na disanje, bilo direktno ili ne.

Međutim, neki od ranijih radova, poput onoga, koji su napravili Demos i sar. (1975) su otkrili da taninska, gentizinska i *p*-kumarinska kiselina inhibiraju mitohondrijsko disanje kod biljaka te su sugerisali da ovi spojevi imaju direktne efekte na funkciju mitohondrija.

Na respiraciju fitohemikalije mogu direktno uticati na više načina. Na primjer,  $\alpha$ -pinen istovremeno inhibira oksidacijsku fosforilaciju i inhibira mitohondrijski transport elektrona (Abraham i sar., 2003). Pretpostavlja se da su oba učinka posljedica poremećaja na unutrašnjoj membrani mitohondrija. Vjerovatno je da mnogi inhibitori PET-a također inhibiraju mitohondrijski transport elektrona, jer to je slučaj kod mnogih sintetskih inhibitora PSII (Devine i sar., 1993), a slično se bilježi i za sorgoleon (Rimando i sar., 1998; Rasmussen i sar., 1992) kao i za hidroksidietrihekinon iz *Cyperus javanicus* (Morimoto i sar., 2001).

Dokazano je da neki spojevi dobiveni iz biljaka inhibiraju mitohondrijsko disanje životinja, ali nisu proučavani na biljnim mitohondrijama. Na primjer, nekoliko jatrofan-diterpena iz mliječnog sadržaja vrste *Euphorbia obtusifolia* inhibira NADH oksidazu mitohondrijskog elektronskog lanca kod sisara (Betancur-Galvis i sar., 2003). Dva naftokinona iz *Calceolaria andina* inhibiraju mitohondrijsko disanje kod insekata (Khambay i Jewess, 2000).

Cijanamid je bio jedan od prvih sintetičkih herbicida (Sturkie, 1937). Pretpostavlja se da je inhibitor disanja. Nedavno je pronađeno da cijanamid

izolovan iz *Vicia villosa* pokazuje fitotoksični efekat što može objasniti alelopatiska svojstva ove vrste (Kamo i sar., 2003).

U nekim slučajevima jaki fitotoksini potiču potrošnju kisika pogođenih tkiva (Galindo i sar., 1999). Artemizinin potiče potrošnju kisika kod korijena (Dayan i sar., 1999), ali inhibira disanje vrsta iz roda *Lemna* (Stiles i sar., 1994). U studiji (Céspedes i sar., 2002), usporedba nekoliko fitotoksina, poput 10,11-epoksi-4-hidroksi tremetona, na nekoliko fizioloških parametara ukazuje da je primarni način djelovanja vjerovatno inhibicija disanja.

Nađeno je da su neki spojevi koji imaju učinke na disanje mnogo aktivniji u drugim metaboličkim procesima. Na primjer, juglon je mnogo snažniji inhibitor HPPD-a nego disanja (Meazza i sar., 2002).

### 5.1.6 Inhibitori mitotičkih procesa

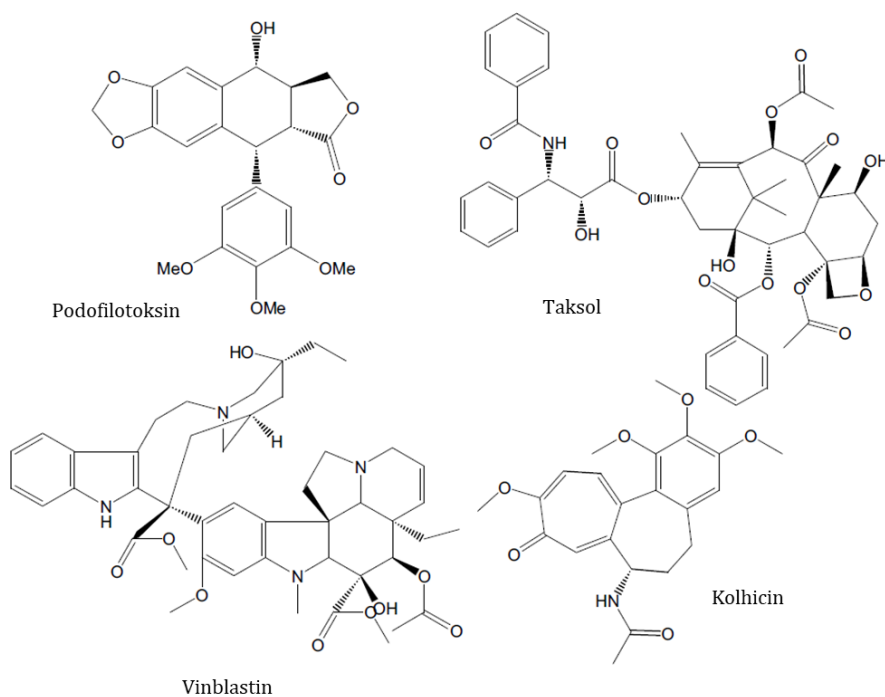
Nekoliko komercijalnih herbicida, poput trifluralina, ciljaju primarne komponente mitotskog procesa (Devine i sar., 1993). Čini se da relativno veliki broj fitohemikalija ima direktne učinke na mitozu interakcijom s tubulinom ili drugim komponentama mitotičkog aparata. Prikaz načina djelovanja nekoliko mitotičkih inhibitora biljaka nalazi se u Tabeli 5.1.

<b>Tabela 5.1. Način djelovanja određenih fitohemikalija na mitozu</b>			
<i>Jedinjenje</i>	<i>Vrsta</i>	<i>Način djelovanja</i>	<i>Referenca</i>
Betulin	Nekoliko vrsta	Inhibicija topoizomeraze	Wada i sar., 2001.
Kamptotecin	<i>Camptotheca acuminata</i>	Inhibicija topoizomeraze I	Hsiang i sar., 1985.
Kolhicin	<i>Colchicum autumnale</i>	Inhibicija formiranja mikrotubula	Iwasaki, 1998.
Podofilotoksin	<i>Podophyllum peltatum</i>	Inhibicija formiranja mikrotubula	Gordazlia i sar., 2000.
Taksol	<i>Taxus</i> spp.	Hiperstabilizacija mikrotubula	Leu i sar., 1994.
Vinblaston	<i>Vinca</i> spp.	Inhibicija formiranja mikrotubula	Iwasaki, 1998.

Neki od ovih spojeva, poput taksola, vinblastina/vinkristina i podofilotoksina (Slika 5.4) poznatiji su po učinku na mitozu životinjskih ćelija, za koje se koriste kao lijekovi protiv raka (karcinoma). Međutim, nađeno je da i na biljne ćelije imaju slične uticaje. Na primjer, podofilotoksin je i antimitotički spoj za ćelije karcinoma kod ljudi (Gordiliza i sar., 2000) ali i kod biljaka ima antimitotički

efekat (Oliva i sar., 2002). Dva sintetska derivata podofiloksina inhibitori su topoizomeraze II.

Neki mitotički inhibitori mogu imati više od jednog načina djelovanja. Na primjer, navodi se da narciklastin ima antimitotička svojstva slična kolhicinu na biljnim i životinjskim ćelijama (Ceriotti, 1967), ali ima snažne učinke na neke enzime i stvaranje peptidnih veza u eukariotskim ribosomima. Učinak na ribosome povezan je s njegovim antimitotičkim djelovanjem (Baez i Vazquez, 1978). Nekoliko antimitotičkih spojeva dobivenih iz biljaka (kolhicin, taksol, vinblastin) vežu se na tubulin, bilo destabilizirajući ili hiperstabilizirajući mikrotubule potrebne za ćelijsku diobu i širenje ćelija.



Slika 5.4. Strukture nekih mitotičkih inhibitora

(Reigosa i sar., 2006)

Sorgoleon inhibira diobu ćelija apikalnog meristema korijena graha (*Phaseolus vulgaris* L.) (Hallak i sar., 1999). Također je dokazano da sorgoleon utiče na mitozu smanjujući postotak ćelija u profazi, metafazi i telofazi. Galna kiselina izazvala je destrukciju mikrotubula u *Arabidopsis thaliana* (L.) (Rudrappa i sar., 2007). Isti autori otkrili su da je vodeni ekstrakt (20%, v/v) iz trske (*Phragmites*

*australis* Cav.) uzrokovao poremećaj u mreži mikrotubula ćelija korijena kod *A. thaliana*.

### 5.1.7 Glutamin sintetaza

Glutamin sintetaza (GS) je ključni enzim u metabolizmu aminokiselina i fotorespiraciji (Lydon i Duke, 1999). Mnogi mikrobn spojevi su snažni inhibitori GS-a, a jedan od njih, fosfinotricin, sintetizira se i prodaje kao vrlo uspješan herbicid glufosinat. Jedini GS inhibitor biljnog porijekla je metionin sulfoksimin (Jeannoda i sar., 1985). Ovaj spoj je bio poznat kao moćan sintetički GS inhibitor prije nego što je pronađen u prirodi.

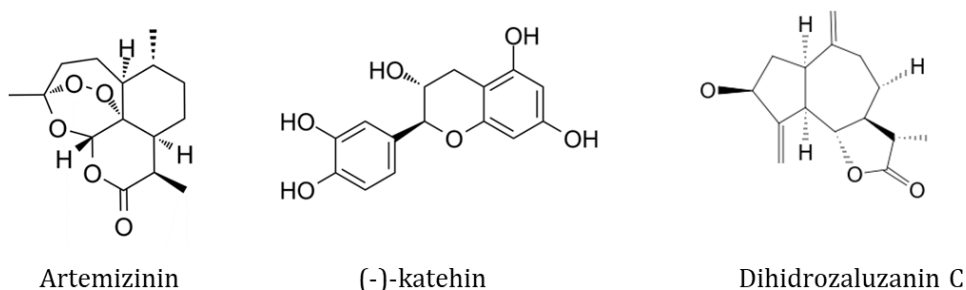
### 5.1.8 Asparagin sintetaza

Asparagin sintetaza (AS) je ključni enzim u sintezi asparagina kod biljaka. AS katalizira reakciju ovisnu o ATP-u, gdje se amino grupa glutamina prenosi direktno na aspartat (Richards i Schuster, 1998). AS je identificiran kao potencijalno ciljno mjesto herbicida kada je otkriveno da je egzogena opskrba asparaginom poništila inhibiciju rasta uzrokovanu prirodnim fitotoksinom 1,4-cineolom (Romagni i sar., 2000a). Usvajanje asparagina iz korijena povećalo se u prisutnosti inhibitora, dok na unos aspartata nije bilo uticaja. Pretpostavlja se da je fitotoksični učinak 1,4-cineola posljedica *in vivo* inhibicije AS aktivnosti, jer je *in vitro* imao vrlo inhibitorno dejstvo na AS.

## 5.2 Alelohemikalije sa nepoznatim načinom djelovanja

### 5.2.1 Artemizinin

U literaturi se može naći veliki broj radova o načinu djelovanja seskviterpenskog endoperoksidnog laktona artemizina (Slika 5.5) (Duke i Oliva, 2003). Ovaj je spoj vrlo toksičan i za biljke i za skupinu organizama pod nazivom *Apicomplexa* koji obuhvataju različite nametnike poput parazita malarije (*Plasmodium* spp.) (Klayman, 1985). Organizmi iz ove skupine imaju vestigijalne plastide (Lang-Unnasch i sar., 1998), što sugerira da molekularno mjesto djelovanja može biti lokalizovano na plastidima, kao što je molekularno ciljno mjesto većine komercijalnih herbicida.



Slika 5.5. Strukture nekih fitotoksina s nepoznatim načinima djelovanja  
(Reigosa i sar., 2006)

Eckstein-Ludwig i sar. (2003) pokazali su da artemizinin cilja sarko-endoplazmatski retikulum ATP-aze (SERCA). Pokazano je da artemizinin inhibira SERCA jednako efikasno kao i tapsigargin (još jedan seskviterpenski lakton i visoko specifični inhibitor SERCA). Artemizinin može stvarati spojeve s drugim proteinima (Meshnick, 2002) te može reagovati i sa drugim spojevima poput glutationa (Wang i Wu, 2000). U reakciji sa sulfhidrilnim skupinama cisteina poništava se fitotoksična aktivnost artemizininina (Duke i sar., 1988). Reducirani glutation je neophodan za funkciju ćelijskog ciklusa, pa smanjivanje glutationa artemizininom može inhibirati mitozu (Dayan i sar., 1999).

### 5.2.2 (-) - Katehin

Alelopatski spoj (-) - katehin (Slika 3.5) je korijenski eksudat iz vrste *Centaurea maculosa* (Bais i sar., 2002, 2003a; Veluri i sar., 2004). Ova vrsta stvara mješavinu katehina ( $\pm$ ), ali za samo (-) - katehin je utvrđena fitotoksičnost. (-) - katehin izaziva porast reaktivnih vrsta kisika (ROS) (Bais i sar., 2003b). Ovaj podatak suprotan je činjenici da se katehini smatraju jakim antioksidansima (Higdon i Frei, 2003). Bais i sar. (2003b) pokazali su da povišeni ROS uzrokuje programiranu ćelijsku smrt ovisnu o  $\text{Ca}^{2+}$  (apoptoza). Pelargonska kiselina, fitohemikalija koja se prodaje kao herbicid (Bradley i Hagood, 2002), uzrokuje apoptozu kod nekih vrsta životinjskih ćelija (Fourey i sar., 1998). Je li ovo način djelovanja u biljkama nejasno je s obzirom na brzinu dejstva ovog kontaktnog herbicida.

### 5.2.3 Dehidrozaluzanin C

Dehidrozaluzanin C (DHZ) (Slika 3.5) je seskviterpenski lakton koji je uglavnom citotoksičan, dobar je fungicid (Wedge i sar., 2000), herbicid (Galindo i sar., 1999; Macías i sar., 2000), antiprotozoalni spoj (Fournet i sar., 1993) i opći toksin za ćelije bakterija i sisara. Također je i snažan inhibitor rasta i inicijator ćelijskog curenja kod biljaka (Galindo i sar., 1999). Glutation je dobar protulijek zbog kovalentnog vezivanja DHZ na sulfhidrilne skupine ovog spoja (Galindo i sar., 1999). S druge strane, izozaluzanin C (IC), 3 $\alpha$ -hidroksi derivat DHZ inhibira rast, ali ne uzrokuje ćelijsko curenje.

Smatra se da je inhibicija rasta posljedica egzometilen- $\gamma$ -laktonske grupe koju posjeduju i DHZ i IC, dok su učinci na funkciju membrane posljedica  $\alpha$ ,  $\beta$ -nezasićenog karbonila ciklopentanonskog dijela DHZ-a. DHZ nije imao uticaja na enzim NADH oksidaze plazma membrane (Galindo i sar., 1999) što ukazuje na nekoliko načina djelovanja DHZ. Selektivna reakcija DHZ-a sa sulfhidrilnim skupinama određenih funkcionalnih proteina može izazvati bilo koji učinak.

# 6 POGLAVLJE

## ALELOPATIJA I OKOLIŠNI STRES

### 6.1 Abiotički stres

Obično kažemo da je biljka pod stresom kada postoji smanjenje neke fiziološke stope (apsorpcija vode ili hranjivih tvari, fotosinteza, disanje, rast, razvoj, reprodukcija ili drugo) ispod maksimalno moguće stope izražene pod optimalnim uslovima (Salisbury i Ross, 1992; Lambers i sar., 1998), te time ne postižu svoj genotipski potencijal. Postoji mnogo faktora okolišnog stresa koji mogu ograničiti rast i razvoj biljaka. Levitt (1980) je predložio da se ti faktori klasificiraju u biotičke i abiotičke (Slika 6.1), koji posljedično uzrokuju biotički ili abiotički stres kod biljaka.



Slika 6.1. Prirodni (biotički i abiotički) i faktori povezani s čovjekom koji mogu proizvesti stres kod biljaka

(Levitt, 1980; Larcher, 1995; Lichtenthaler, 1998; Reigosa i sar., 1999, 2002)



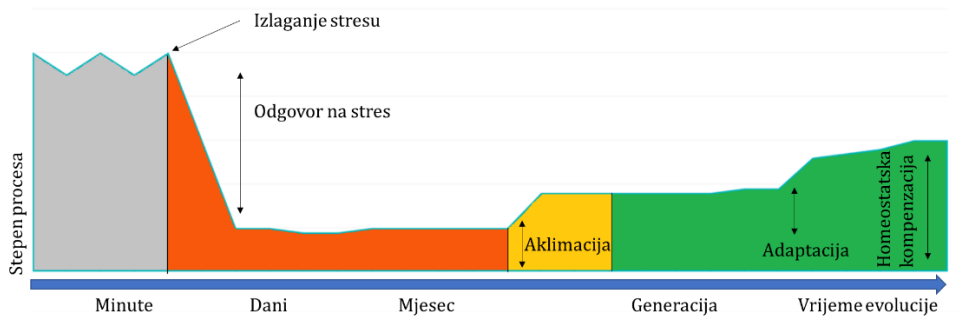
Biljne vrste stalno su izložene nepovoljnim uslovima okoliša, kao što su suša, poplave, ekstremne temperature, prekomjerne koncentracije soli, teški metali, visoki intenzitet zračenja, alelohemikalije te infekcije uzrokovane patogenima.

### 6.1.1 Koncept „stresa“

Trenutno prihvaćeni i opći koncept biljnog stresa (Larcher, 1995; Lichtenthaler, 1998) razvijen je s dva glavna cilja:

- (i) razlikovati homeostatske promjene biljaka kao odgovor na dnevne male ekološke fluktuacije i stvarne odgovore na stres, kao što su trajni ili adaptivni (nasljedni) odgovori, i
- (ii) uspostavljanje jasne razlike između faktora stresa (vanjski signal) i odgovora na stres.

Stres biljaka definiran je kao “stanje u kojem povećani vanjski zahtjevi dovode do destabilizacije biljnih funkcija, nakon čega slijedi faza normalizacije i poboljšanja otpora. Ako je biljka izbačena iz svojih granica tolerancije i kada je kapacitet aklimatizacije prošao, rezultat može biti trajno oštećenje ili čak smrt biljke“ (Levitt, 1980). Lichtenthaler (1996) uključio je mogućnost i regeneracije (oporavka), koja se može dogoditi nakon uklanjanja faktora stresa.



Slika 6.2. Faze odgovora na djelimično obnovljive uslove stresa

Stres je, prema prethodnim objašnjenjima, dinamičan proces. Slika 6.2 prikazuje dugoročne učinke stresa. Prva faza, prije početka stresa, pokazuje varijabilno okruženje (stvarajući, na primjer, oscilacije u fotosintezi) koje se ne smatra stresnim. Kada stres počne, dolazi do manje-više brzog i snažnog odgovora koji može trajati nekoliko minuta, dana ili čak sedmica. Nakon toga, ako stresni faktori nastave djelovati, počinje aklimatizacija.

Aklimatizacija je proces koji omogućuje biljkama toleranciju i poboljšanje performansi u stresnim uslovima. Aklimacija ima genetsku osnovu, što znači da

genotip uključuje nekoliko mogućih alternativa za obavljanje fizioloških procesa, a neke od njih su funkcionalne samo pod uticajem stresa, a posredovan je efektima okoliša. Naravno, ako stresni faktori nastave djelovati, dolazi do adaptacije, što znači da postoji promjena u ekspresiji gena prilagođenih populacija.

Kratkoročni do srednjoročni odgovor na stres biljaka obuhvata:

- (1) fazu alarma, koju karakteriše fiziološka promjena, s povećanjem katabolizma i smanjenjem anabolizma, te strukturna destabilizacija,
- (2) faza otpornosti ili aklimatizacije: kada akutno oštećenje ne uzrokuje smrt, biljke mogu izdržati i aklimatizirati se, reparirajući oštećenja nastala pod uticajem stresa,
- (3) faza iscrpljivanja: ako se stresni faktor nastavi (dugotrajni stres), dolazi do hroničnih oštećenja biljke kroz procese senescencije (starenje) i u konačnici vodi ka smrti biljke, i
- (4) konačno, ako se oštećenje može povratiti i stresni agent završi svoje djelovanje, može nastupiti i četvrta faza, s potpunom ili djelomičnom regeneracijom (oporavkom). Ponekad se konačne fiziološke funkcije nakon ove faze mogu poboljšati u odnosu na biljke koje nisu bile izložene stresu.

U svakom slučaju, efekti stresa ovise o dozi (Lichtenthaler, 1996), intenzitetu i vremenu djelovanja stresora, ali također ovise o vrsti, raznolikosti i individualnim uslovima okoliša. Lichtenthaler (1996) čak razlikuje *eu*-stres od *dis*-stresa, prvi djeluje kao stimulans i aktivator biljnih procesa te može imati efekat kao pozitivan element razvoja, dok je drugi ozbiljan stres koji negativno utiče na biljku i uzrokuje znatna oštećenja.

### 6.1.2 Alelopatija i stres izazvan sušom

Studije su pokazale da se tokom suše povećava alelopatijski potencijal biljaka. Ova pojava ne samo da je rezultat povećanja količine otpuštenih toksina već ovisi i o povećanju njihove koncentracije u tlu zbog manjeg sadržaja vode i smanjene aktivnosti mikroorganizama. Pod sušnim stresom smanjuje se rast i razvoj usjeva kao mehanizam otpornosti jer se na taj način smanjuje gubitak vode (Inderjit i Einhellig, 1993). Studije su pokazale da postoji obrnuta povezanost između veličine biljke i koncentracije alelohemikalija. S druge strane, smanjenje veličine biljke, na koju utiče pad sadržaja slobodne vode u biljkama, povećava koncentraciju alelohemikalija. Općenito, stres izazvan sušom ubrzava alelopatijski fenomen s gledišta donora ili biljke recipijenta (Kohli i sar., 2001).

Alelopatija u pustinjskim ekosistemima je ozbiljnija zbog nedostatka vode, ograničenih izvora hranjivih sastojaka i povećane toksičnosti spojeva zbog slabe aktivnosti mikroorganizama. Studije su pokazale da su u većini slučajeva alelopatski učinci veći u dehidriranim uslovima i da njihova efektivnost opada sa povećanjem dostupnosti vode. Razlog većih alelopatskih efekata u pustinjama leži i u činjenici da uslovi suše povećavaju proizvodnju i nakupljanje sekundarnih metabolita u biljkama.

Postoji dvostrani odnos između alelopatije i stresa izazvanog sušom, jer alelopatija može i indukovati stanje slično suši (Maighany, 2003). Niska vlažnost tla posljedica je dehidracije tla ili povećanja spojeva koji upijaju vodu u tlu. Alelohemikalije smanjuju vodni potencijala tla povećanjem osmotskog pritiska i usisne snage tla, što dovodi do indukcije pseudo-suše ili fiziološke suše (Cheema i Khaliq, 2000; Maighany, 2003; Cheema i sar., 2004).

### **6.1.3 Nedostatak nutrijenata i toksičnost**

Biljke donori koje su izložene nedostatku mineralnih elemenata, posebno azota, pokazuju značajan porast koncentracije alelohemikalija (Inderjit i Einhellig, 1993). Manja dostupnost mineralnih elemenata pojačat će alelopatsko djelovanje biljaka. Biljke donori povećavaju količinu toksičnih spojeva, kao i brzinu njihovog ispuštanja u okoliš, kako bi kontrolisale uslove sredine u svoju korist, kao što je eliminacija kompetitora (Maighany, 2003; Geng i sar., 2009).

Dodavanje gnojiva na poljoprivredna polja radi nadomještanja nedostatka mineralnih elemenata jedan je od načina smanjenja alelopatskih interakcija, premda upotreba gnojiva ima složen efekat kako na biljke tako i na tlo (Sodaiezhadeh i Hosseini, 2012). Studije su pokazale da nakon uklanjanja stresa usljed nedostatka mineralnih elemenata, biljke donori nastavljaju svoj rast i razvoj brže od ostalih biljaka. To je zato što biljke donori mogu koristiti alelohemikalije kao mineralne helatore. Sekundarni metaboliti poput fenolnih spojeva sposobni su vezati elemente kao što je željezo (Kohli i sar., 2001).

Neka alelohemijska sredstva ometaju unos hranjivih sastojaka, uzrokujući nedostatak ili toksičnost. Ti spojevi uglavnom uključuju fenolne spojeve, poput hlorogenske kiseline, gdje se u biljkama egzogeno tretiranim ovom kiselinom zapaža nakupljanje azota, te uočavaju i simptomi njegove toksičnosti. Toksičnost azota jedan je od stresora koji se rijetko viđaju u određenim okruženjima; međutim, pod uticajem alelohemikalija može doći do ovog fenomena (Inderjit i Einhellig, 1993; Einhellig, 1995; Khalaj i sar., 2013).

## 6.2 Biotički stres

Okolišni stresori, uključujući i abiotičke i biotičke, su često naglašavani kao važni faktori koji djeluju na ispoljavanje alelopatije u prirodi (Einhelling, 1984, 1987, 1996, 1999, 2004; Anaya, 1999; Reigosa i sar., 1999, 2002; Inderjit i Keating, 1999; Inderjit i Nayyar, 2002). Pored toga, Einhelling (1987, 1999), Chou (1999), Inderjit i Nayyar (2002), Reigosa i sar. (2002) navode da je alelopatija izraženija kada su biljke recipijenti pod djelovanjem okolišnog stresa. U tom smislu, alelopatija je uključena u procese evolutivnih prilagodbi biljaka i ima pozitivan efekat na povećanje tolerancije/otpornosti na nepovoljne uslove. Sa druge strane, postoji tvrdnja da su biljke izložene alelopatskom stresu manje otporne i tolerantne prema ostalim stresnim faktorima (Patrick i sar., 1964; Reigosa i sar., 2002). Postoji zajedničko mišljenje da stres iz okoliša, najčešće, povećava alelopatsku učinkovitost kod ciljnih biljaka kroz povećanje koncentracije alelohemikalija i/ili snižavanjem praga koncentracije alelopatskog spoja koji vrši alelopatski učinak (Einhelling, 1996, 2003).

Biljke izložene biotičkom stresu, kao što su patogeni mikroorganizmi, biljojedi i male životinje, reaguju sličnim odbrambenim mehanizmima i to najčešće produkcijom u većim koncentracijama i/ili sintezom *de novo* odbrambenih molekula kao što su sekundarni metaboliti. Studije su pokazale da prisutnost ostataka alelohemikalija u okolišu može povećati infektivnost patogena kao što je *Fusarium*, gljive odgovorne za truhljenje korijena i povećati trajanje djelovanja same infekcije (Peng i sar., 2004; Odeyemi i sar., 2013; Wu i sar., 2015).

Interakcije između biotičkog stresa i alelohemikalija mogu se uzeti u obzir s najmanje tri tačke gledišta:

- uticaj stresa na alelopatski potencijal od strane biljaka izloženih stresu,
- učinak alelopatije kao rezultat djelovanja biotičkog stresa na biljku domaćina, i
- učinci međudjelovanja između gore navedenog na hemiju i biološku raznolikost agroekosistema.

### 6.2.1 Alelopatija i patogenezna

U biljkama izloženim patogenim organizmima pokreću se odbrambeni mehanizmi koji dovode do povećane produkcije, degradacije konjugata i/ili *de novo* sinteze sekundarnih metabolita koji često pokazuju i alelopatsku aktivnost.

Postoji nekoliko radova u kojima su opisani eksperimenti koji se baziraju na učinku patogena na alelopatsku aktivnost. Sutherland i sar. (1999) su proučavali moguće alelopatske učinke višegodišnjeg ljulja (*Lolium perenne*) zaraženog endofitnom gljivicom (*Neothypodium lolii* = *Acremonium lolii*) na bijelu djetelinu (*Trifolium repens*) te je dokazana značajna inhibicija rasta bijele djeteline vodenim ekstraktima *L. perenne* zaraženog sa endofitama u odnosu na ekstrakt bez endofita. Supresija je varirala (11 - 47%) i pokazivala je karakteristike ovisne o koncentraciji. Međutim, u eksperimentu su korišteni sojevi u zajednici ljulja/endofita koji su se razlikovali u proizvedenim alkaloidima: peraminu, ergovalinu i lolitreemu B te nije moguće utvrditi koji od njih je odgovoran za potisnuti rast bijele djeteline.

Suprotno gore navedenom i općem mišljenju da bi stres povećao alelopatsku aktivnost zahvaćene biljke, nekoliko autora (Einhelling, 1987, 1999; Reigosa i sar., 2002; Kong i sar., 2002) navode suprotno. U studijama istraživanja alelopatske aktivnosti vrste *Ageratum conyzoides* koja je izložena multiplom stresu uključujući infekciju s *Erysiphe cichoracearum*, autori su pokazali smanjen fitoinhibitorski učinak protiv svih ispitivanih vrsta: kikiriki (*Arachis hypogaea*), štir (*Amaranthus retroflexus*), krastavac (*Cucumis sativus*) i ljulj (*Lolium multiflorum*) u usporedbi s neinficiranom *A. conyzoides*. Zanimljivo je da se 18 od 24 analiziranih isparljivih metabolita oslobađa u okoliš u znatno većim količinama, bez inhibitornih učinaka na testirane biljne vrste. Međutim, ove alelohemijske tvari imale su inhibitorni učinak na rast tri vrste gljivica: *Rhizoctonia solani*, *Sclerotinia sclerotiorum* i *Botrytis cinerea*.

## 6.2.2 Ostaci usjeva i korova kao izvor stresa

Biljni ostaci usjeva, korova i prirodne vegetacije, u usklađenom djelovanju s mikroorganizmima u tlu tokom razgradnje, mogu na nekoliko načina generirati biotički stres za nove biljke. Tokom razgradnje ostataka, mikroorganizmi koriste energiju, neke mineralne elemente, vodu i kisik te ako ih nema dovoljno u okolišu tla rezultiraju konkurencijom za ograničene resurse, što će dovesti do biotičkog stresa. Osim toga, iako su neki produkti razgradnje ostataka vegetacije korisni i mogu imati nutritivnu vrijednost za novu vegetaciju, drugi su fitotoksični i zajedno sa aktivnošću mikroorganizama mogu imati alelopatski efekat na biljke. Problem može biti ozbiljniji ako su ostaci biljaka koje su tokom vegetacije pretrpile stres jer su najvjerovatnije proizvodile alelohemikalije u većim koncentracijama (Einhelling, 1999) i nakon toga, kada se puste u okoliš, potencijalno imaju veću alelopatsku aktivnost prema ciljnoj biljci.

Inderjit i Duke (2003) ističu da bi alelohemijski obogaćena tla mogla generirati hemijski stres, što bi zauzvrat dovelo do većeg sadržaja alelohemikalija u biljkama recipijentima, bilo zbog unosa ili *de novo* sinteze kao odgovor na izloženost alelopatskom stresu. Zabilježen je veći sadržaj fenola u sjemenu šparoge (*Vigna unguiculata* var. *sesquipedalis*) uzgojene u tlu s ostacima vrste *Pluchea lanceolata* u usporedbi s tlom bez ostataka *P. lanceolata*.

Alelohemikalije u tlu također izazivaju, iako indirektno, još jedan biotički stres na biljke recipijente putem učinka na vezikularnu arbuskularnu mikorizu (VAM) - raznoliku skupinu gljiva poznatu od koristi za zdravlje i produktivnost biljaka, kao i za strukturu tla. Studije o efektima vodenih ekstrakata izdanaka i korijenskih eksudata agresivne višegodišnje trave *Imperata cylindrica* na VAM kod sedam vrsta mahunarki (*Lathyrus aphaca*, *Medicago denticulata*, *Melilotus parviflora*, *Phaseolus vulgaris*, *Trifolium resupinatum*, *Vicia sativa* i *Vigna radiata*) su jasno dokazale da su alelopatski spojevi *I. cylindrica* redukovali VAM kolonizaciju kod svih testiranih vrsta (Bajwa i sar., 1996; Afzal i sar., 2000). Utvrđeno je smanjene micelijske i arbuskularne infekcije u korijenu pet vrsta (*L. aphaca*, *M. denticulata*, *M. parviflora*, *T. resupinatum* i *V. sativa*).

Istraživanja na *P. vulgaris* i *V. radiata* pokazala su, osim gore navedenog, da alelohemikalije sadržane u vodenim ekstraktima izdanaka *I. cylindrica* također značajno smanjuju rast, prinos i nodulaciju biljaka (Afzal i sar., 2000). Također se pretpostavlja da su alelopatski spojevi odgovorni za promjene u infekciji VA mikorizom u korijenu 11 jednogodišnjih i 3 višegodišnje vrste korova u zajednici sa *Dicanthium annulatum* (Forssk) Stapt. (Javaid i sar., 1996) te je generalno uočena veća osjetljivost jednogodišnjih biljaka.

Osim direktnog toksičnog učinka alelohemikalija, inhibicija VA mikorize, koja rezultira smanjenim unosom vode i hranjivih tvari, također može pridonijeti inhibiciji rasta i gubitku prinosa kod *P. vulgaris* i *V. radiata*. To potvrđuju i rezultati Čatska (1994) gdje je zabilježeno da inokulacija VAM gljiva *Glomus fasciculatum* i *G. macrocarpum* na sadnice jabuke povećava biomasu sadnica zbog promjena u sastavu mikrobiološke kulture rizosfere pomoću VAM.

### 6.2.3 Autotoksičnost

Autoalelopatija (autotoksičnost, autointoksikacija), biotički stres alelohemijske štetne interferencije između biljaka iste vrste, koja se javlja u prirodnim i agroekosistemima, stvara ozbiljan problem u presađivanju voća (breskvi, jabuka, marelica, trešnje), citrusa, grmova i višegodišnjih nasada (grožđe,

šparoge, kafa, čaj, lucerka) i kod nekih usjeva uzgajanih sukcesivno iz godine u godinu (Singh i sar., 1999a; Yu, 1999).

Osim autotoksičnosti kao biotičkog stresa, postoje dokazi da problemi s presađivanjem nastaju ne samo kao direktni učinak alelohemikalija koje se ispuštaju u okoliš kroz biljne ostatke, već, u određenoj mjeri, također zbog pojave ili pojačanja biotičkog stresa fitopatogeneze.

To je jasno pokazano u istraživanjima autotoksičnosti kod šparoge (*Asparagus officinalis* L.). Pojava smanjenog rasta kod šparoge nakon izlučivanja alelohemikalija dobivenih iz tkiva šparoge, njihova izolacija i karakterizacija uključujući fiziološke efekte na šparoge je već dobro dokumentovana (Hartung i Stephens, 1983; Young, 1986; Pierce i Colby, 1987; Hartung i sar., 1990). Osim gore navedenog Hartung i Stephens (1983) utvrdili su dramatično smanjenje suhe mase sadnica šparoge zajedno s dramatičnim povećanjem truleži korijena uzrokovanog gljivicama *Fusarium moniliforme* (Sheld.) Emend. Snyd. & Hans. i *Fusarium oxysporum* (Schlecht.) Snyd. & Hans. f. sp. *asparagii* Coheand. Pierce i Colby (1987) također su uočili pojavu redukcije rasta šparoge i povećanu infekciju sa *F. oxysporum* f. sp. *asparagii* u prisutnosti filtrata korijena šparoge. Ovi rezultati jasno pokazuju da sinergističke interakcije između autotoksina porijeklom od šparoge i infekcija sa gljivicama iz roda *Fusarium* doprinose smanjenju prinosa šparoge. Singh i sar. (1999a) u istraživanjima o autotoksičnosti su istaknuli da kod presada biljaka, osim autoalelopatije, ključnu ulogu imaju mikroorganizmi, patogeni i nematode.

#### 6.2.4 Kompeticija

Alelopatija se može odvojiti od ostalih mehanizama biljnih interakcija jer je štetan učinak rezultat oslobađanja hemijskih inhibitora (alelohemikalija) i po tome se razlikuje od kompeticije, koja uključuje uklanjanje ili smanjenje jednog ili više faktora potrebnih za normalan rast i razvoj, a reducirani su zbog potreba biljke koja raste u istom životnom prostoru. Faktori koji mogu biti reducirani su najčešće voda, minerali i svjetlost. Kako je prikazano u Tabeli 6.1., razlike između alelopatije i kompeticije su brojne, ali je ipak vrlo teško odvojiti ove pojave u spoljašnjim uslovima (Qasem i Foy, 2001).

**Tabela 6.1. Razlike između alelopatije i kompeticije (Qasem i Foy, 2001)**

<i>Alelopatija</i>	<i>Kompeticija</i>
Odvija se preko hemijskih spojeva ispuštenih u okoliš.	Nastaje zbog smanjenja zaliha okolišnih faktora.
Nema specifičnih karakteristika kod alelopatijskih biljaka.	Postoje određene osobine kod biljaka kompetitora.
Može imati učinak u bilo kojem stadiju rasta donorske vrste i toksični spojevi su najviše koncentrirani za vrijeme cvjetanja i u kasnim stadijima rasta.	Uticaj je intenzivniji u ranim fazama rasta i tokom kritičnih perioda zakorovljenosti.
Ne može se savladati niti preokrenuti povećanjem opskrbljenosti faktora rasta.	Može biti obrnuta u određenim fazama rasta povećanjem faktora rasta u okolišu.
Karakterizira određene biljne vrste i najčešće višegodišnje i agresivne jednogodišnje korove.	Sve biljne vrste mogu uzrokovati kompeticiju, ali u određenoj gustoći.
Može se odvijati bez prisutnosti donorske vrste koja ne mora biti na istom mjestu u isto vrijeme s ciljanom vrstom (isparavanje, ispiranje, biljni ostaci itd.).	Kompetitorske vrste moraju biti zajedno u vremenu i prostoru.
Veliki uticaj imaju mikroorganizmi tla i drugi faktori tla. Mikroorganizmi mogu pojačati ili smanjiti uticaj alelopatije	Manje pogođena faktorima tla, naročito mikroorganizmima, koji svojim uticajem ne mogu spriječiti kompeticiju, ali mogu smanjiti uticaj većom opskrbom hranjivima, naročito bakterije koje fiksiraju azot.
Ne zahtijeva određenu gustoću donorske vrste za odvijanje.	Potrebna je određena gustoća da bi nastala.
Pogođene vrste pokazuju morfološke, fiziološke i anatomske simptome.	Uticaj se uglavnom odražava na općeniti izgled svih uključenih vrsta.
Samo ciljana biljka je pogođena djelovanjem alelopatije.	Sve kompetitorske biljke su negativno pogođene, ali u različitim nivoima, ovisno o njihovim kompetitorskim sposobnostima.
Može biti uzrokovana živim ili mrtvim biljkama.	Odvija se samo između živih organizama biljkama.
Smanjenjem rasta ili veličine biljke toksični spojevi postaju jače koncentrirani i učinkovitiji.	Sa smanjenjem rasta i veličine biljke kompeticija se smanjuje.



**Tabela 6.1. Razlike između alelopatije i kompeticije (Qasem i Foy, 2001)**

<i>Alelopatija</i>	<i>Kompeticija</i>
Simptomi se pokazuju u obliku trovanja, smanjenja rasta, postepene smrti ćelija i tkiva ili potpunog, nepopravljivog kolapsa cijele biljke.	U većini slučajeva prisutni su simptomi nedostatka minerala, ali uglavnom biljke mogu završiti svoj životni ciklus.
Neke alelopatijske vrste imaju aromatične ili specijalne mirise ili proizvode hlapljive spojeve.	Miris i hlapljive tvari nemaju bitan uticaj.
Prekomjerna količina faktora rasta ne uzrokuje alelopatiju niti pomaže prevladavanju njenog uticaja.	Prekomjerna količina faktora rasta vodi do trovanja ili negativnog uticaja.
Može uticati na klijanje sjemena.	Ne utiče na klijanje, ali utiče na razvoj, rast i prinos.
Poljoprivredna praksa ne može ukloniti uticaj nakon uklanjanja donorske biljke.	Poljoprivredna praksa može potpuno ukloniti kompeticiju uklanjanjem jedne kompetitorske vrste.
Može biti selektivna.	Nije selektivna i sve vrste mogu biti pogođene.
Ima unutrašnji i vanjski uticaj na ciljanu biljku ili se unutrašnji uticaj odražava na vanjski izgled biljke.	Uticaj je uglavnom vanjski, ali se može odražavati i unutrašnji.
Može biti demonstrirana samo na jednoj biljci.	Više biljaka mora biti uključeno da bi nastao i pokazao se uticaj.
Izraženija je kod divljih vrsta.	Najčešće je pronađena i ima jak uticaj među kultiviranim vrstama.

Muller 1969. (citat Rice, 1984) nepovoljan učinak biljaka koje rastu u zajednici naziva interferencijom (ometanjem) i zaključuje da u interferenciji sudjeluju alelopatija i kompeticija. Zimdahl (1999b) definira interferenciju kao "nepovoljan učinak biljaka jednih prema drugima, a uključuje alelopatiju i kompeticiju." Međutim, ova definicija uključuje samo negativne efekte i nije u skladu s definicijom alelopatije prema International Allelopathy Society (IAS) zasnovanoj na Molischevom shvatanju tog pojma. Takva definicija interferencije isključuje bilo kakvo stimulativno djelovanje i Quasem i Foy (2001) predlažu proširenje iste. Alelopatiju i kompeticiju je vrlo teško, ako ne i nemoguće odvojiti u spoljašnjim uslovima, ali oba područja su vrlo dobro istražena u kontrolisanim uslovima. Zanimljivo je gledište nekih autora koji su mišljenja da štetni alelopatijski učinak dolazi do izražaja tek kao posljedica kompeticijskog pritiska.

Zapravo, smatra se da biljka koja je uskraćena u opskrbi svjetlom, vodom i hranjivom oslabi i postaje žrtva alelopatskog napada.

Kompeticija je još jedan biotički stres, koji aktivira ili mijenja alelopatska svojstva biljke. Alelopatski potencijal biljaka koje se bore za ograničene resurse, kao što su hranjive tvari, voda, kisik ili svjetlost se poboljšava zbog povećane biosinteze alelohemijskih tvari te štetni učinci alelokomponenti mogu biti veći na ciljane biljke (Einhelling, 1999). Kong i sar. (2002) u svojim eksperimentima pokazali su da se alelopatska aktivnost vrste *Ageratum conyzoides* povećava kada je izložena kompeticiji s *Bidens pilosa*. Otparljivi sastojci biljaka koje rastu u kompeticiji imaju značajan alelopatski inhibicijski učinak na sve ispitivane vrste, npr. kikiriki, crveni amarant, ljulj i krastavac. Ukupna količina otparljivih tvari koje sintetizira *A. conyzoides* kad se ta vrsta nađe u kompeticiji je znatno veća.

Divlji sirak (*Sorghum halepense*) i zubača (*Cynodon dactylon*) se često sreću u usjevima kukuruza i pamuka i poznato je da imaju alelopatsko djelovanje koje je uzrok smanjenja prinosa ovih usjeva. Eksudati korijena divljeg ovsa (*Avena* spp.) sadrže supstance koje inhibitorno djeluju na rast i razviće pšenice. U našim uslovima je utvrđeno da alelohemikalije koje luči kukolj (*Agrostema githago*) stimulatивно djeluju na rast i razviće pšenice. Dikotiledone vrste *Ambrosia artemisiifolia*, *Abuthilon theophrasti*, *Datura stramonium*, *Cirsium arvense*, *Iva xanthifolia* i *Asclepis syriaca* su jaki kompetitori za usjeve suncokreta. Osim kompetitivnog djelovanja, ove vrste u usjevima suncokreta ispoljavaju i alelopatske inhibitorne efekte, zbog čega su u prednosti pri kompeticiji za životni prostor, što ih čini i invazivnim.

### 6.2.5 Parazitizam

Kada se na biljke nastane parazitske ili hemiparazitske vrste, one su pod biotičkim stresom zbog potpune ili djelomične ovisnosti o domaćinu u pogledu energije, hranjivih tvari i vode kao i u pogledu njihovog dejstva na okoliš. Vrste iz rodova *Orobanche* i *Striga* napadaju usjeve (žitarice, mahunarke, krstašice, paradajz, suncokret, konoplju, duhan), imaju ogroman uticaj na biljke i ozbiljna su prijetnja za poljoprivredu u nekim dijelovima svijeta.

Interakcije između domaćina i parazita posredovane su sekundarnim metabolitima od kojih su neki poznati po svojoj alelopatskoj aktivnosti (Hegazy, 1999; Hegazy i Fahmy, 1999). Parazitski stres može uticati na alelopatska svojstva domaćina, a za nekoliko vrsta je zabilježena povećana alokacija ugljičnih skeleta unutar sekundarnih metabolita kod biljke domaćina.

Goldwasser i sar. (1999) u komparativnim studijama na rezistentnoj ljubičastoj grahorici *Vicia atropurpurea* kultivar Popany i osjetljivoj *Vicia sativa* kultivar Yovel inficiranoj sa *Orobanchae aegyptiaca* pokazali su povećanu koncentraciju vezanih i slobodnih fenola, lignina kao i veću aktivnost peroksidaza u rezistentnom genotipu u usporedbi s neinficiranim kontrolnim skupinama. Iako je kao odgovor na invaziju kod osjetljivog genotipa Yovel također došlo do porasta fenola, lignina i aktivnosti peroksidaze, te su vrijednosti bile dosta niže u odnosu na sortu Popany. Autori su zaključili da su razlike u biohemiji sekundarnih metabolita kao odgovor na *O. aegyptiaca* vjerovatno dio odbrambenog mehanizma otporne sorte Popany nastale formiranjem mehaničkih i hemijskih barijera protiv napada parazita.

Kada je suncokret zaražen vrstom *Orobanchae cernua* Loefl. zabilježena je veća akumulacija kumarina i veća eksudacija putem korijena u rezistentnim genotipovima u odnosu na osjetljive genotipe (Serghini i sar., 2001). Prema Tsanuo i sar. (2003) zaštita od vrste *Striga hermonthica* u *Desmodium uncinatum* uključuje izoflavone iz alelopatskih eksudata korijena *D. uncinatum*.

Gore opisane promjene u hemiji sekundarnih metabolita, iako čine primarne korake odbrambenih mehanizama protiv parazitizma, imaju alelopatsku prirodu. Promjene alelopatskih svojstava biljaka domaćina također se mogu očekivati usljed promjene koncentracije sekundarnih metabolita domaćina. Adler (2000) je utvrdio da hemiparazit *Castilleja indivisa* uzima alkaloidne iz domaćina *Lupinus texensis* i *L. albus* što potencijalno može rezultirati nižim sadržajem alkaloida kod ovih vrsta.

## 6.2.6 Infestacija herbivorima

Biljke koje napadaju herbivori aktiviraju odbrambene odgovore koji se sastoje od nekoliko mehanizama, uključujući povećanje koncentracije sekundarnih metabolita, od kojih su mnogi fenolni spojevi (Dalton, 1999). Fenolni spojevi, s druge strane, su među onima koji funkcioniraju kao alelohemikalije (Einhelling, 1985, 2004; Inderjit, 1996). U literaturi se nalazi jako puno podataka o promjenama biosinteze fenola kao i drugih odbrambenih sekundarnih metabolita usljed hranjenja lisnih vaši, grinja ili gusjenica. Međutim, budući da se često pretpostavlja da bi zaražena biljka, koja ima veće koncentracije fenolnih spojeva, imala veću alelopatsku aktivnost kada bi se ti spojevi otpustili u okoliš (Einhelling, 1999), analizirat ćemo nekoliko primjera.

Listovi breze (*Betula pendula*) kada su napadnuti ličinkama *Apocheima pilosaria* imaju veće koncentracije fenolnih kiselina i veću aktivnost fenilalanin amonij

lijaze (Hartley i Firn, 1989). Porast fenolnih spojeva zabilježen je kod šparoga (*Asparagus officinalis*) zaraženih vašima *Brachycorynella asparagi* (Mordvilko) i *Myzus persicae* (Sulzer) (Leszczynski i sar., 1990) te u zimskoj pšenici infestiranoj vašima *Rhopalosiphum padi* (L.) i *Sitobion avenae* F. (Leszczynski, 1985; Niraz i sar., 1988). Veća otpornost paradajza (*Lycopersicon esculentum* Mill.) sorte Slonka na grinje (*Tetranychus cinnabarinus* Boisduval), između ostalog, također se pripisuje povećanoj koncentraciji slobodnih fenola (Kielkiewicz-Szaniawska, 2003).

Walker i sar. (2003) u istraživanjima metaboličkog profiliranja eksudata korijena *Arabidopsis thaliana* utvrdili su da šest od deset spojeva iz eksudata korijena tretiranog elicitorima ima alelopatska svojstva. U radu autora Kong i sar. (2002) prikazani su rezultati studije interakcija između infestacije biljojedima i alelopatije. U ovom radu, autori su utvrdili smanjenje alelopatskog potencijala otparljivih tvari *Ageratum conyzoides* kada je ova vrsta bila podvrgnuta biotičkom stresu generiranom hranjenjem biljne vaši *Aphis gossipi*. Smanjenje alelopatske aktivnosti zabilježeno je kod svih ispitivanih biljnih vrsta: kikirikija (*Arachis hypogaea*), štira (*Amaranthus retroflexus*), krastavca (*Cucumis sativus*) i ljulja (*Lolium multiflorum*).

## 7 POGLAVLJE

### ALELOPATIJA I TLO

Tla su po svom sastavu i ponašanju vrlo raznolika zbog udjela minerala, gline, organske tvari, vlage. Neka su kisela, druga alkalna, neka reducirana ili jako oksidirana. Osim toga, tla sadrže brojne žive organizme (npr. mikroorganizme, faunu) i biljne organe (korijenje, rizome, gomolje, lukovice). Stoga, ako želimo razumjeti neki postupak unutar određenog tla, naprimjer, alelopatisku interakciju, tada se taj proces mora promatrati i razumjeti unutar specifičnih ograničenja okoliša tog tla.

Da bi se mogle generalizirati alelopatске interakcije istraživanja su usmjerena na proučavanje mehanizama alelopatских interakcija u kontekstu kako na djelovanje alelopatских spojeva utiču slične karakteristike tla. Tako je, naprimjer, objavljen niz publikacija o tome kako alelopatски агенси stupaju u interakciju s frakcijama tla ili specifičnim komponentama tla kao što su gline (Greenland, 1965; Whitehead i sar., 1983; Dao, 1987; Lehman i sar., 1987; Dalton, 1999), mikrobi tla (Blum i Shafer, 1988; Smith i Ley, 1999; Blum, 2003), i korijenje (Glass i Böhm, 1971; Harper i Balke, 1981; Blum i Rebbeck, 1989). Ovaj redukcionistički pristup je koristan, ali ima svoja ograničenja, jer isključuje brojne interakcije različitih sastojaka tla. Međutim, sada ima dovoljno podataka o ponašanju pojedinih sastojaka tla, posebno u pogledu njihove interakcije s jednostavnim fenolnim kiselinama, kako bi se utvrdila vrijednost takvog redukcionističkog pristupa za razumijevanje uloge organskih kiselina u složenijem okruženju tla (Smith i Ley, 1999; Blum, 2003).

U ovom poglavlju bit će opisane karakteristike sistema tla koji su od interesa (tj. priroda mineralnih tala s naglaskom na organsku tvar, organizme u tlu i procese u tlu) te će se raspravljati o tome kako se alelopatски агенси topljivi u vodi, posebno organske kiseline, ponašaju u sistemu tala.

## 7.1 Mineralna tla

### 7.1.1 Priroda mineralnih tala

Tla imaju strukturalna i biološka svojstva koja ih razlikuju od stijena (tj. matičnog supstrata) i sedimenata iz kojih potiču. Oni su dinamični sistemi koji biljkama pružaju podršku, vodu, hranjive tvari i zrak kao i stanište za široke populacije faune i mikroorganizama koji sudjeluju u recikliranju organskih materijala (tj. dekompoziciji). Na svim prostornim i vremenskim razmjerima, glavni uticaji koji definiraju okoliš koji postoji unutar tla ovise o fizičkim, hemijskim i površinskim svojstvima njihovih komponenata (npr. minerala, organske tvari, vode, plinova, živih organizama) i njihovoj prostornoj raspodjeli (Lavelle i Spain, 2001).

Minerali stijena gotovo su uvijek različite kristalne tvari koje su uglavnom spojevi kisika, silicija i aluminijska, ponekad s primjetnim količinama željeza, kalcija, natrija, kalija ili magnezija. Naprimjer, ovih osam elemenata u prosjeku čine 98% magmatskih stijena, dok titan, fosfor, mangan čine uglavnom manje od 1% (Greenland i Hayes, 1978). Silicijev oksid je najzastupljeniji mineral u svim magmatskim stijenama, dok ostalih šest elemenata varira u mineralnom sastavu. Dominantni minerali u vapnencu, pješčenjaku, škriljevcu i mramoru su kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ), kvarc ( $\text{SiO}_2$ ) i glina (Brady, 1984).

Raspodjela veličine grubih i sitnih čestica određuje teksturu tla (npr. glina, ilovača, pjeskovita ilovača), gustoću čestica (težina krutih čestica podijeljena s volumenom čestica - ne uključuje prostore pora) i volumetrijsku gustoću (masa tla podijeljena s ukupnim volumenom - uključuje prostore pora). Budući da su organske tvari vrlo porozne i imaju gustoću čestica od 1,2 do 1,5 g/cm<sup>3</sup>, ugradnja organske tvari u mineralno tlo općenito će smanjiti gustoću čestica. Tipično mineralno tlo sadrži 45% minerala, 5% organske tvari i 50% pora (Hartel, 1998).

Postoji pet glavnih prepoznatih horizonata, od kojih svaki ima potencijalne subhorizonte. Bilo koje od navedenih tala može ili ne mora imati sve ove horizonte.

Glavni horizonti su sljedeći:

- a) O horizont - nerazloženi i djelomično raspadnuti organski sloj koji se formira upravo na vrhu mineralnog tla,
- b) A horizont - gornji mineralni sloj koji sadrži humificiranu organsku tvar,

- c) E horizont - zona ispod horizonta A gdje se događa maksimalno ispiranje oksida gline, željeza i aluminijske i najveća koncentracija otpornih minerala poput kvarca,
- d) horizont B - područje maksimalnog nakupljanja materijala kao što su oksidi željeza i aluminijske i silikatne gline, i
- e) C horizont - zona nekonsolidiranih materijala (Brady, 1984).

Većina biološke aktivnosti (npr. položaj i aktivnost korijenja, mikroorganizama i faune), uključujući alelopatske interakcije, odvija se unutar i na sučeljima O i A horizonta.

### 7.1.2 pH tla

Važno svojstvo bilo kojeg tla je njegov pH (Brady, 1984). Kisela tla imaju  $\text{pH} < 7$ , a alkalna tla imaju  $\text{pH} > 7$ . pH mineralnih tala obično se kreće od 3,5 do 8,5. Organska tla mogu imati niži pH. Kada pH se spusti ispod 6, aluminij može zauzeti značajan dio faze izmjenjivača kationa (Buol i sar., 1997), dok su izmjenjive baze (npr.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) dominantnije pri višim pH tla (tj. zasićenost baze je veća). Tla sa pH između 8 i 8,5 obično sadrže kalcit.

Veća pH vrijednost ( $> 9$ ) može se pojaviti u sušnim zonama s visokim nivoima topivih soli, posebno natrija. Stoga postoji opći trend smanjenja bazne zasićenosti i povećanja zasićenja kiselim ionima ( $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{H}^+$ ) kako pH opada. Izvori protona koji doprinose smanjenju pH i povećanju kiselosti tla (prisutni protoni i izmjenjivi Al) uključuju atmosfersko taloženje kiselina poput  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{HNO}_3$  nastalih atmosferskom reakcijom između vode i plinovitih  $\text{NO}_x$  i  $\text{SO}_x$  iz emisija fosilnih goriva,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  proizvedenih vodenim otapanjem atmosferskog  $\text{CO}_2$  ili biološki proizvedenog  $\text{CO}_2$  iz tla i biološku aktivnost (npr. disanje, proizvodnja organskih kiselina, nitrifikacija mineraliziranog N ili amonijevog gnojiva i neravnoteže u usvajanju kationima i anionima od strane biljaka).

Brzina zakiseljavanja tla povezana je sa stopama unosa kiselina u odnosu na kapacitet puferiranja tla. pH tla uglavnom je puferiran otapanjem kalcita i ostalih karbonata ( $\text{pH} > 7$ ), kation izmjene baza  $\text{H}^+$  i  $\text{Al}^{3+}$  (ili njegovom vrstom hidrolize) ( $\text{pH} 7$  do  $5$ ), otapanjem minerala koji sadrže Al ( $\text{pH} < 5$ ) i otapanje Fe nosećih minerala ( $\text{pH} < 4$ ) (van Bremen i sar., 1983; Hesterberg, 1993).

Fitotoksičnost jednostavnih organskih kiselina najočitija je u kiselim uslovima kada se organske kiseline protoniraju, tj. neutralno su naelektrisane, a gube se kada organske kiseline djelomično disociraju u neutralnim i baznim uslovima, tj.

kada su negativno naelektrisane (Harper i Balke, 1981; Blum i sar., 1985; Shann i Blum, 1987; Blum i sar., 1999; Lehman i Blum, 1999).

### 7.1.3 Kapacitet izmjene kationa i aniona, površinski napon i adsorpcija

Koloidi tla (organska materija i minerali gline - filosilikati, poput kaolinita, vermikulita, smektita, miksa, hlorita) i oksidi (Fe-, Al- i Mn-oksidi) imaju mješavinu pozitivno i negativno nabijenih mjesta na svojim površinama te tako privlače niz organskih i anorganskih iona (Lavelle i Spain, 2001). U većini tala prevladavaju negativni naboji koji daju negativan naboj tlu. Pozitivan naboj može se pojaviti u određenim tlima, posebno pri niskom pH. Ovakav naboj je od velikog značaja za prehranu biljaka, jer određuju kapacitet izmjene kationa i aniona u tlu.

Organska tvar u mineralnim tlima osigurava od 20 do 80% kapaciteta za izmjenu kationa (Wagner i Wolf, 1998). Čista organska tvar ima kapacitet kationske izmjene (CEC) od 240 centimola (+)/kg i kapacitet izmjene aniona (AEC) od 1 centimola (-)/kg (Hartel, 1998). Čisti smektit i kaolinit, dvije gline, imaju CEC od 118 i 7 i AEC od 1 i 4. Budući da su tla sastavljena od različitih mješavina gline, pijeska, mulja (pijesak i mulj sami po sebi malo doprinose CEC i AEC) i organske tvari, vrijednosti CEC i AEC znatno se razlikuju od tla do tla.

Za organsku materiju tla, 75% negativnog naboja ovisi o pH koji potiče od djelomične disocijacije fenolnih (C6-OH), enolnih (-OH) i organskih kiselinskih ostataka (-COOH) humusa (Brady, 1984). Minerali gline posjeduju nekoliko vrsta negativnih naboja. Na rubovima čestica gline hidroksidni (-OH) radikali disociraju (-O-) pri neutralnom do visokom pH. Pored toga, negativni naboji nastaju kao rezultat izomorfne supstitucije aluminijskih ( $Al^{+3}$ ), drugim dvovalentnim kationima, poput magnezija ( $Mg^{+2}$ ) i željeza ( $Fe^{+2}$ ) ili supstitucijom silicija ( $Si^{+4}$ ) aluminijem ( $Al^{+3}$ ), što rezultira trajnim negativnim nabojima koji se neutraliziraju površinskom adsorpcijom kationa (Brady, 1984). Za smektit 5%, a za kaolinit 57% negativnih naboja ovisi o pH.

Za organske tvari u tlu protonirane grupe kao što su ( $-OH_2^+$ ) i ( $-NH_3^+$ ) mogu proizvesti male količine pozitivnog naboja, ali ukupni naboj organske tvari u tlu je negativan (Bohn i sar., 1985). Glineni minerali posjeduju nekoliko vrsta pozitivnog naboja. Pozitivni naboj nastaje protonacijom hidroksila na rubovima silikatnih gline i na površini oksida željeza i aluminijskih (npr. goethit [ $FeOOH$ ], gibsit [ $Al(OH)_3$ ], hematit [ $Fe_2O_3$ ], ferihidriti [slabo kristalni Fe-oksidi], nekristalni Al-hidroksid i alofani).



Proizašli AEC je obrnuto povezan s pH tla (Foth, 1990). Dakle, isto mjesto može biti negativno, neutralno ili pozitivno, ovisno o pH. Komparativni nivo naboja za čisti gipsit i geothit je 6 (+) i 6 (-) centimola/kg, odnosno 4 (+) i 4 (-) centimola/kg (Brady, 1984). Međutim, budući da se nabijena mjesta na glinama i organskim tvarima uravnotežuju odgovarajućim kationima ili anionima, tla su elektroneutralna.

Važno je također razumjeti da mnogi "adsorpcijski procesi", posebno oni koji uključuju ione poput kationa metala u tragovima (npr.  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ) i aniona (npr.  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ) ne zahtijevaju CEC ili AEC sam po sebi, ali su rezultat hemijskih reakcija na glinenim površinama (Brown i Parks, 2001; Hesterberg, 2002). Količina adsorpcije ovisi o koncentraciji iona metala, afinitetu tog iona na površini gline u odnosu na otopinu tla, pH i prisutnosti konkurentskih iona.

Konačno, na sorpciju/desorpciju jednostavnih organskih kiselina u tlima, a time i na njihovu potencijalnu ulogu kao alelopatskih agenasa, također utiče izmjena kationa i aniona, površinski naboj i hemisorpcija.

#### **7.1.4 Aeracija tla**

Atmosfera tla sadrži različite količine azota, ugljičnog dioksida, kisika, vodene pare i niz drugih plinova. Kisik je posebno važan za većinu živućih organizama tla kao i za korijenje. Kisik je potreban za reakcije redukcije-oksidacije aerobne faune, mikroorganizama i korijena te za određivanje stanja redukcije i oksidacije hemijskih elemenata u tlu. Koncentracija kisika u tlu određena je količinom kisika u porama ispunjenim zrakom, biotičkom i abiotičkom potrebom za kisikom i stopama difuzije kisika. Koncentracije kisika opadaju s dubinom tla. Niska količina kisika u tlu često je povezana sa:

- a) velikom potražnjom kisika od strane dekompozitora i korijena,
- b) slabo dreniranim tlima ili dobro dreniranim tlima nakon jake kiše,
- c) tlima s ograničenom poroznošću (zbijena tla, loša struktura tla), i
- d) niskom brzinom difuzije kisika.

Možda najbolja mjera aeracijskog stanja tla je brzina difuzije kisika (Brady, 1984). Ova brzina ( $\text{g O}_2 \times 10^{-8}/\text{cm}^2/\text{minuta}$ ) ukazuje na to koliko brzo se kisik može nadopuniti unutar tla. Brzina je u velikoj mjeri određena koncentracijskim gradijentima kisika između atmosfere (21%  $\text{O}_2$ ) i atmosfere tla te volumena i vrste pora (mikro odnosno makropora). Općenito, kada se stope difuzije kisika smanje na  $20 \text{ g O}_2 \times 10^{-8}/\text{cm}^2/\text{minute}$  prestaje rast korijena (Brady, 1984).

Normalan rast izdanka zahtijeva brzinu difuzije kisika od oko 30 do 40 g O<sub>2</sub> × 10<sup>-8</sup>/cm<sup>2</sup>/minutu.

Postoji obrnuta veza između kisika i ugljičnog dioksida u atmosferi tla. Koncentracije ugljičnog dioksida obično su veće u tlu (do nekoliko stotina puta) od zraka (0,03% CO<sub>2</sub>) i produkt su aktivnosti faune, mikroorganizama i korijenskog disanja (Brady, 1984). Budući da se ugljični dioksid rastvara u vodi i formira ugljičnu kiselinu, nivo ugljičnog dioksida može uticati na pH otopine tla (izvor H<sup>+</sup>), na topljivost minerala u tlu i organskih tvari, te na fitoksičnost organskih kiselina.

Prisutnost ili odsutnost kisika značajno će modificirati krajnje produkte raspadanja. Aerobnom razgradnjom organske tvari u tlu nastaju oksidovani elementi (npr. CO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, oksidi željeza, oksidi mangana), dok će anaerobnim raspadanjem, koje je mnogo sporije, nastati redukovani elementi (npr. CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sub>2</sub>S, S<sub>2</sub><sup>-</sup>, oksidi željeza i oksidi mangana). Pored toga, u anaerobnim uslovima, mogu se proizvoditi i akumulirati fitotoksični nivoi etilena, mliječne kiseline, buterne kiseline, mravlje kiseline, benzojeve i cimetne kiseline (npr. p-hidroksibenzojeva, ferulinska), amina i mnogih drugih posrednih produkata raspada organske tvari u tlu (Brady, 1984).

### 7.1.5 Priroda organske tvari u tlu

Živi organizmi (tj. biljke, mikroorganizmi, fauna) dodaju razne organske tvari i recikliraju organsku tvar u tlima. Na primjer, dodavanje organske tvari od strane viših biljaka proizlazi iz:

- a) ispiranja sa listova, grančica, stabljika, cvjetova i/ili plodova oborinskim pojavama,
- b) taloženja, ispiranja i umetanja listova, grančica, stabljika, cvjetova i/ili plodova na ili u tlo,
- c) korijenskog eksudata i sekreta
- d) proizvodnje sluzavih materijala pomoću korijena i pridruženih mikroorganizama u rizosferi, i
- e) raspadanja i ispiranja korijena, rizoma, lukovica i stabljike gravitacijskom i kapilarnom vodom.

Dio rastvorljive organske materije koju viša biljka otpušta u tlo bit će usvojena putem korijena, ali većinu ove organske tvari, i rastvorljive i nerastvorljive, koristit će fauna tla i mikroorganizmi kao energetske i hranjive izvor za njihov rast, razvoj i reprodukciju. Tokom korištenja ovih resursa mijenja se organska

tvar i stvaraju se razne nove i jedinstvene organske tvari (molekule, spojevi, polimeri). Tla tako sadrže složene mješavine organskih tvari: lipide, masne kiseline, voskove, ugljikohidrate topive u vodi (mono- i disaharidi), hemicelulozu, celulozu, poliuionide, organske kiseline, melanine, fenolne kiseline, lignin, proteine, aminokiseline, DNK, RNK, nukleotide, vitamine, tanine, ugljikovodike, keratin, hitin, huminske kiseline, fulvične kiseline i humin itd. (Flaig, 1971; Paul i Clark, 1989; Lavelle i Spain, 2001). Dobro drenirana mineralna tla sadrže organsku tvar u rasponu od 1 do 10% težine (Brady, 1984).

### 7.1.6 Djelovanje organske tvari u tlu

Struktura tla nastaje kada se pojedine čestice gline međusobno koheziraju više od čestica gline koje ih okružuju i tvore agregate tla. Ovi agregati tla mogu se skupiti u složene agregate. Rezultirajuće hijerarhijske strukture agregata klasificiraju se ili kao mikroagregati (<250 µm ekvivalentni cilindrični promjer (ECD)) ili kao makroagregati (>250 µm ECD). Koloidni oblici organske tvari dobiveni iz biljaka, mikroorganizama i faune, oksidi željeza i aluminijska, te visoko nesređeni minerali silikatne gline pomažu u cementiranju i zbližavanju ovih agregata (Lavelle i Spain, 2001). Veće makroagregate (>2 mm), s druge strane, često drži zajedno trodimenzionalna mreža sitnih korijena, korijenskih dlaka, mikoriznih hifa i hifa saprofitskih gljiva. Agregati su okruženi međusobno povezanim pornim mjestima koji dopuštaju infiltraciju i kretanje vode, otapala i plinova kroz matricu tla. Niža otpornost na rast korijena povezana s poroznošću tla također dovodi do bržeg rasta korijena (Barely, 1962; Taylor, 1971; Greenland i Hayes, 1981). Agregacija tla nije samo bitna za rast korijena, povećanje stope prodiranja oborina, smanjenje erozije i povećanje aeracije tla, već se također pokazala kao jedan od najvažnijih faktora koji kontroliraju faunu i mikrobnu aktivnost te promet organske tvari u tlu. Većina organizama u tlu koji sudjeluju u prometu organske tvari postoje na vanjskim površinama agregata i u porama između njih; razmjerno malo njih živi unutar mikroagregata (Paul i Clark, 1989).

Važnost izmjene kationa i aniona u zadržavanju hranjivih tvari opisana je u prethodnom odjeljku. Organska tvar također čuva hranjive tvari u organskim oblicima smanjujući brzo iscrpljivanje hranjivih tvari iz korijenske zone, prvenstveno horizonata O i A. Zapravo, organske tvari tla daju približno od 50 do 80% fosfata, 80% sumpora, veliki dio bora i molibdena i gotovo sav nitrogen iz tla koji biljke apsorbiraju iz neplodnih, umjerenih tala (Brady, 1984; Bohn i sar., 1985). Organska tvar tla također formira stabilne komplekse sa  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,

Zn<sup>2+</sup> i drugim polivalentnim kationima povećavajući dostupnost elemenata u tragovima višim biljkama (Stevenson, 1982).

Organske tvari daju tlu tamniju boju što povećava apsorpciju sunčevog zračenja i prosječnu temperaturu tla. Pod pretpostavkom da ništa drugo nije limitirajuće, porast prosječne temperature tla trebao bi značiti veći metabolizam, rast i/ili razmnožavanje za organizme tla i korijenje tijekom vegetacijske sezone. Takva povećanja temperature mogu također dovesti do ranijeg rasta korijena u proljeće i nastavka rasta korijena u kasnu jesen/ranu zimu, jer je temperatura tla jedan od glavnih faktora regulacije rasta korijena (Lyr i Hoffman, 1967).

Organske tvari puferiraju pH tla u blago kiselom, neutralnom i alkalnom rasponu što pomaže u održavanju ujednačenije pH okoline (Stevenson, 1982). Ovo je važno jer mnogi procesi tla, uključujući fitotoksičnost organskih kiselina, ovise o pH.

Konačno, ovisno o koncentraciji i hemiji otopine tla, topljivi organski ioni, molekule i/ili spojevi u otopinama tla mogu djelovati kao inhibitori rasta i/ili promotori rasta biljaka, mikroorganizamam i faune. To je, naravno, primarno u fokusu istraživača koji proučavaju alelopatske interakcije.

### **7.1.7 Raspodjela organskih tvari**

Položaj organske tvari prvenstveno je u blizini površine tla i u korijenskoj zoni (najčešće u blizini horizonata O i A). Promet detritusa je reguliran od strane okoliša, a specifičan je za vrste i tkiva i samim tim je prilično promjenjiv te se najveći promet događa u proljeće i početkom ljeta. Vodoravna distribucija nadzemnog detritusa u velikoj mjeri određena je biljnim vrstama, gustoćom i rasprostranjenošću, unosom detritusa, kretanjem, fragmentacijom i raspadanjem.

Budući da se za više biljke od 40 do 85% primarne produktivnosti događa ispod zemlje (Fogel, 1985) te se tamo i događa većina međusobnih pretvaranja i sinteze novih organskih tvari, distribucija korijena postaje važna odrednica raspodjele organske tvari u tlu. Većina korijena (brojnost i biomasa) nalazi se u gornjih 30 cm tla, a broj korijena i biomasa brzo opada s dubinom nakon toga (Kutschera, 1960; Böhm, 1979). Međutim, to ne znači da korijenje ne može doseći velike dubine. Na primjer, korijen uobičajenih kultura poput kukuruza, soje i pšenice koja raste u dobro obradivom tlu lako može doseći 2 m ili više u dubinu (Kutschera, 1960; Böhm, 1979; Rendig i Taylor, 1989).

Oslobađanje i proizvodnja alelopatskih tvari u tlu trebala bi usko odgovarati raspodjeli organske tvari u tlu (tj. prvenstveno u horizontima O i A). Pored toga, budući da detritus od listova može biti više ili manje fitotoksičniji od korijenskog (Lehman i Blum, 1997; Staman i sar., 2001; Blum i sar., 2002), njihova funkcionalna toksičnost (tj. toksičnost u terenskim uslovima), te vodoravna i vertikalna distribucija trebala bi pružiti značajan uvid u izvore i lokacije potencijalnih alelopatskih agenasa.

### **7.1.8 Otopine tla**

Sadržaj vode u tlu u zoni korijena je dinamičan i velikim dijelom rezultat oborinskih pojava (Kramer i Boyer, 1995). Postoje tri tekuća oblika vode u tlu:

- a) higroskopna ili vezana voda koja je nedostupna organizmima u tlu ili korijenju,
- b) kapilarna voda koja je dostupna organizmima i korijenju, i
- c) gravitacijska voda koja ima limitiranu vrijednost za organizme tla i korijenje zbog svoje pokretljivosti.

Omjer ova tri oblika vode za bilo koje tlo određuje se teksturama tla (npr. proporcijama pijeska, mulja, gline), strukturom tla (npr. prostorom pora) i sadržajem vode. Kretanje vode u tlima odvija se kroz složen kontinuum pora koji se razlikuju u veličini i obliku. Budući da mikropore zadržavaju vodu u većoj napetosti od mezo- i makropora, preferirani protok vode događa se kroz ove tipove pora (Jardine i sar., 1990). Previše vode tokom dužeg razdoblja može dovesti do anaerobne i visoko reducirane sredine tla. Premalo kapilarne vode duže vrijeme može dovesti do visoko oksidiranog i sušnog okoliša tla.

Otopina tla definirana je kao voda koja sadrži razne koncentracije anorganskih i organskih tvari i plinova u otopljenom ili suspendiranom stanju smještenim u porama tla (Adams, 1974; Greenland i Hayes, 1981). Zbog promjena u sastavu tla i strukturi pora tla, otopine tla na malo različitim mjestima mogu sadržavati vrlo raznovrsne količine otopljenih tvari. Koncentracije tvari otopljenih u rastvoru tla su određene izvorima (npr. glinama, organskim tvarima, korijenjem), unosima (npr. organske tvari koje se oslobađaju iz korijena, mikroorganizama i/ili faune, dekompozicije organske tvari, reakcije izmjene kationa i aniona, otapanja taloga), fizičko-hemijskom prirodom otopine tla (npr. pH, temperatura, vrste vodenih kompleksa [ionski parovi] između kationa i aniona) i gubicima (npr. ispiranje, usvajanje korijenjem, taloženje itd). U bilo kojem trenutku otopine tla sadržavat će samo mali udio (manje od 2%) ukupnih

anorganskih i organskih tvari/materija u tlima (Bardy, 1984). Tla su, međutim, izvanredan sistem po tome što se otopljeni kationi, anioni ili neutralne tvari kad se uklone iz otopine tla (npr. usvajanjem korijenom, sorpcijom) zamjenjuju drugim kationima, anionima ili neutralnim tvarima (npr. iz korijenskih eksudata, izlučevina i protonskih pumpi, desorpcijom). Za biljke ova zamjena je osobito važna jer su hranjivi elementi u većini otopina tla znatno manji nego što je potrebno za rast biljaka. Ova zamjena također može biti vrlo važna za izražavanje alelopatskih učinaka. Međutim, koncentracije otopljenih tvari koje su previsoke mogu dovesti do stresa izazvanog sušom, solnog stresa i/ili toksičnosti.

Još jedno važno svojstvo bilo koje otopine tla je njena kiselost, neutralnost ili alkalnost. Ova stanja su obično povezana s pH. pH otopine može odrediti topljivost i ionsko stanje i anorganskih i organskih supstanci. Sljedeća četiri primjera trebala bi pokazati važnost ovog svojstva:

- a) kod pH vrijednosti ispod 5, aluminij, željezo i mangan mogu biti topljivi u dovoljnim koncentracijama da budu toksični za rast biljaka (Moore, 1974; Foth, 1990),
- b) fosfor u tlu nikada nije lahko dostupan korijenu biljaka, ali njegova je raspoloživost uglavnom najveća u rasponu od oko pH 6,5 (Brady, 1984),
- c) jednostavne fitotoksične fenolne kiseline, poput ferulinske kiseline, imaju pKa od približno 4,5 (Blum i sar., 1999). To znači da je pri pH 3,5 ferulinska kiselina protonirana 90% (neutralna) i 10% negativno nabijena, pri pH 4,5 odnos je 50/50, pri pH 5,5 je omjer 10/90, a pri pH 6,5 omjer 1/99. Sve su indikacije da se korijenski kontakt i unos fenolnih kiselina, poput ferulinske kiseline, događaju kada su molekule u protoniranom stanju a odbacuju se/ne usvajaju u svom negativnom stanju (Harper i Balke, 1981, Blum i sar., 1985; Shann i Blum, 1987; Lehman i Blum, 1999), i
- d) većina organizama u tlu ima preferirani raspon pH (Paul i Clark, 1989). Na primjer, bakterije općenito preferiraju gotovo neutralni raspon pH, dok gljive imaju više kiseli raspon. Aktinomicete, s druge strane, ne podnose dobro kisela stanja. Kišna glista preferira neutralan do lagano bazičan pH, a artropode koje se hrane detritusom preferiraju kiseliji raspon (Lavelle i Spain, 2001).

Stoga pH vrijednost otopine može imati ogroman uticaj na stopu prometa organske tvari u tlu. Biljne vrste mogu se kategorizirati i prema rasponu pH kojeg mogu podnijeti ili najbolje rasti. Na primjer, lucerka i djetelina najbolje

rastu u umjereno kiselim do blago alkalnim tlima, a borovnice i azaleje najbolje rastu na jako kiselim tlima (Brady, 1984).

## 7.2 Organske kiseline u sistemima tla

Postoji mnogo podataka u literaturi o predloženim mehanizmima djelovanja pojedinih organskih kiselina, posebno fenolnih kiselina (Rice, 1984; Einhellig, 1986, 1995, 2002; Prasad i Devi, 2002). Čini se da se u svakom slučaju primarno mjesto djelovanja nalazi na nivou membrane ćelija korijena (tj. djeluje poput kontaktnih herbicida), ali u konačnici, kroz kaskadu učinaka, smetnje na membrani korijenskih ćelija dovode do poremećaja ishrane biljaka, vodnih odnosa i/ili energetske fiksacije (Glass i Dunlop, 1974; Harper i Balke, 1981; Bergmark i sar., 1992; Booker i sar., 1992; Einhellig, 1986, 1995, 2002; Blum i sar., 1999; Prasad i Devi, 2002). Stoga, nema ništa jedinstveno u vezi s reakcijama biljaka na inhibitorne koncentracije ove vrste alelopatskih spojeva u usporedbi s raznim drugim stresorima iz okoliša. Postoji jako malo podataka o tome kako interaktivne, inhibicijske i/ili stimulatívne koncentracije različitih organskih tvari u otopinama tla utiču na promjenu ponašanja biljaka.

### 7.2.1 Sudbina fenolnih alelohemikalija u tlu

Budući da se fenolne kiseline i njihovi derivati nalaze u osnovi u svim kopnenim tlima, treba razumjeti da prisutnost fenolnih kiselina u tlu ne znači automatski da su funkcionalne alelohemikalije. U teoriji, fenolne kiseline u tlima, ovisno o njihovom hemijskom stanju, koncentraciji i uključenim organizmima mogu da nemaju nikakav učinak, zatim da djeluju stimulatívno ili inhibitorno na bilo koji biljni ili mikrobní proces. Da bi se fenolne kiseline u tlu klasificirale kao alelohemikalije zahtijeva se da:

- a) fenolne kiseline budu u aktivnom obliku (npr. slobodne i protonirane),
- b) da su uključene u hemijski posredovane interakcije biljaka, mikroorganizama ili biljaka/mikroorganizama, i
- c) da su koncentracije aktivnih oblika u otopini tla dovoljni za promjenu ponašanja biljaka ili mikroorganizama, bilo u pozitivnom ili negativnom smislu.

Fenolne kiseline [kafeinska (3,4-dihidroksicimetna kiselina), ferulinska (4-hidroksi-3-metoksicimetna kiselina), *p*-kumarinska (*p*-hidroksicimetna kiselina), protokatehúična (3,4-dihidroksibenzojeva kiselina), sinapinska (3,5-dimetoksi-4-hidroksicimetna kiselina), *p*-hidroksibenzojeva, siringinska (4-

hidroksi-3,5-metoksibenzojeva kiselina) i vanilinska kiselina (4-hidroksi-3-metoksibenzojeva kiselina)] su identificirane kao potencijalni alelopatski agensi. Primarni alelopatski učinci ovih fenolnih kiselina na biljne procese su fitotoksični (tj. inhibitorni); smanjuju konduktivitet i neto unos hranjivih sastojaka korijenjem. Smanjena brzina fotosinteze i alokacije ugljika u korijenu, povećana sinteza abscisinske kiseline i smanjena brzina transpiracije i ekspanzije listova smatraju se sekundarnim učincima. Većina tih učinaka lako je reverzibilna nakon što se fenolne kiseline potroše iz rizosfere (površina oko korijena i rizoplane (površina korijena) (Blum i Dalton, 1985).

Izvori (tj. ulaz) slobodnih fenolnih kiselina u otopine tla prvenstveno su od procjednih voda sa listova i detritusa, eksudata korijena, oslobađanja vezanih oblika i transformacijom mikroorganizmima tla (Blum i sar., 1999). Inaktivacija i gubici (tj. izlazi) slobodnih fenolnih kiselina iz otopina tla prvenstveno su rezultat ionizacije, oksidacije, sorpcije na česticama tla, fiksacije u organsku tvar (npr. polimerizacija), usvajanjem kroz sjeme i korijen te transformacija i upotreba od strane mikroorganizama tla (Blum i sar., 2000). Od ovih procesa, transformacija i upotreba fenolnih kiselina od strane mikroorganizama tla se smatra da ima najviše uticaja na koncentracije fenolne kiseline u otopinama tla.

Vrste mikroorganizama u tlu su vrlo raznolike (od  $10^4$  do  $10^6$  bakterijskih vrsta po gramu tla) i imaju širok spektar metaboličkih kapaciteta. One kataliziraju reakcije koje mogu promijeniti fizička i hemijska svojstva tla i nalaze se u aktivnom ili neaktivnom stanju. Relativna gustoća naseljenosti određene mikrobne vrste u tlu određuje se njenom sposobnošću razmnožavanja i nadmetanja s drugim organizmima (npr. mikroorganizmi, korijen) za resurse kad god su fizički i hemijski zahtjevi iznad potrebnog minimalnog nivoa za tu vrstu. Većina mikrobnih vrsta formirat će neaktivna stanja mirovanja (tj. i/ili strukture preživljavanja (npr. spore, endospore, sklerocije; tj. forme mirovanja), kad god uslovi padnu ispod njihovih minimalnih zahtjeva. Ove mirne i uspavane forme se ponovno aktiviraju čim se prekorače njihovi minimalni zahtjevi za resursima.

Fizička, hemijska i biološka svojstva tla neprestano se mijenjaju; kako se svojstva tla mijenjaju, tako se mijenjaju i aktivnosti mikrobnih vrsta unutar tla. Promjene mikrobne aktivnosti, a time i, na primjer, transformacija i/ili utilizacija fenolnih kiselina, može se pratiti promjenama u aktivnosti enzima (npr. peroksidaze, katalaze, dioksigenaze), supstratima (npr. fenolne kiseline), produktima (transformirane fenolne kiseline, produkti razgradnje), disanjem ili veličinom populacije. Zbog složenosti i interakcije procesa tla, nijedna od ovih



promjena, nažalost, nije precizno i dosljedno povezana s transformacijom i/ili korištenjem fenolnih kiselina mikroorganizmima tla.

### **7.3 Mikroorganizmi i alelopatija**

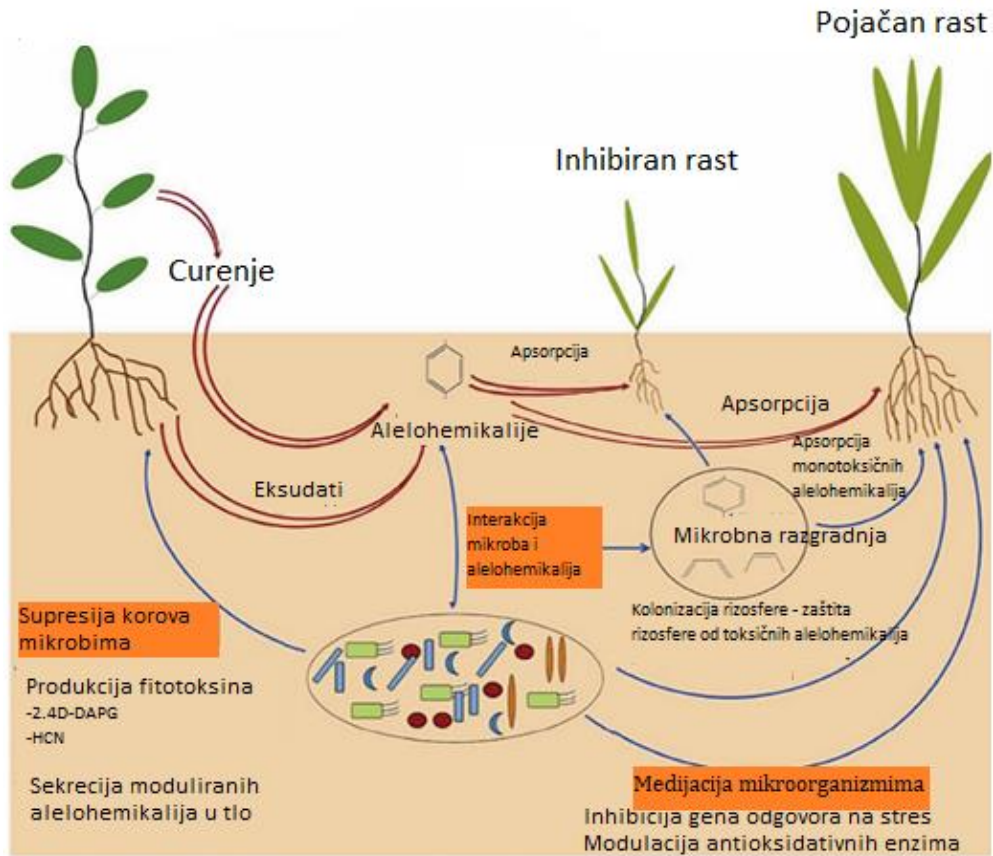
Interakcije biljka-mikroorganizmi oblikuju uslove koji održavaju život. Alelopatske interakcije predstavljaju veliki i vrlo važan dio istih. Kao što je Rice izjavio 1974. godine, istaknuta tačka alelopatije je da njezin učinak ovisi o hemijskom spoju (uglavnom sekundarnom metabolitu) koji se dodaje u okoliš. Ovo je ključno pitanje koje razlikuje alelopatiju od kompeticije. U slučaju alelopatskih interakcija biljka-mikroorganizam, alelopatski agens može biti ili biljka ili mikroorganizam. Ovo poglavlje je dosta kompleksno i obuhvatit će samo određena područja s obzirom na veliku raznovrsnost mikroorganizama, sekundarnih metabolita, staništa u kojima dva agensa međusobno djeluju i procesa u kojima su uključeni. Stoga nećemo pokriti cijeli spektar, već ćemo se ograničiti na raspravu o interakcijama sljedećeg karaktera:

- u kopnenom okruženju, prvenstveno u prirodnim/poluprirodnim ekosistemima,
- među višim biljkama i mikroorganizmima, i
- sa biljkama koje predstavljaju izvor alelohemikalija.

Mikroorganizmi imaju izvanrednu sposobnost konverzije, sinteze, uklanjanja, detoksikacije ili korištenja sekundarnih metabolita kao izvora ugljika i energije. Često ih koriste brzo i učinkovito, reagujući na promjene u količini i kvaliteti resursa, indukcijom enzima, mutacijom ili izmjenama u strukturi svojih zajednica. Neki se spojevi brzo transformišu u tlu, dok drugi ostaju dugo nepromijenjeni. Aktivan život alelohemikalija ovisi o edafsko-klimatskim uslovima; njihova interakcija s mikroorganizmima tla je presudna za to. Proizvodi razgradnje mogu se povećati, smanjiti ili uopće ne djelovati u odnosu na molekule iz kojih potiču. Postoji ogromna količina podataka u literaturi koji se bave istraživanjem uticaja rezidua ili ostataka različitih biljnih izvora na druge biljke. Takve interakcije biljka-biljka uključuju mikrobnog posredovanje tokom različitih faza procesa dekompozicije (Slika 7.1).

### Alelopatski donor

### Alelopatski recipijent



**Slika 7.1.** Shematski prikaz različitih uloga mikroorganizama u moduliranju interakcije alelopatskih vrsta donor-recipijent

(Barazani i Friedman, 1999; Bais i sar., 2006; Mishra i sar., 2013)

Crvene strelice s dvostrukim crtama označavaju fenomen alelopatije, a plave strelice s pojedinačnim crtama ukazuju na sudjelovanje različitih mikrobioloških procesa u smanjenju/pojačavanju alelopatske inhibicije mikroorganizmima tla. Ova slika objašnjava da korisne rizobakterije mogu minimizirati fitotoksičnost alelopatskog donora prema alelopatskom recipijentu korištenjem različitih rizosfernih procesa poput kolonizacije rizosfere, stvaranja biofilma i razgradnje/transformacije toksičnih alelohemikalija ili modulacije odbrambenog mehanizma u recipijentima inducirajući ekspresiju gena koji reagiraju na stres ili aktivnost antioksidativnih enzima. Nadalje, mikroorganizmi također mogu igrati važnu ulogu u aktivaciji alelohemikalija, npr. oslobađanjem netoksičnih glikozida praćenih mikrobnom razgradnjom da bi se oslobodio aktivni alelohemijski spoj.

### 7.3.1 Mikoriza

Većina viših biljaka uz samo nekoliko izuzetaka, poput predstavnika porodice Brassicaceae, imaju mikorizu. Riječ je o zajednici korijena s gljivicama koje se javljaju uglavnom u obliku ektomikoriza ili vezikularnih arbuskula. Gljivice su primarno dobavljači mineralnih materija domaćinu. Studije s ektomikorizom pokazale su da se fosfor, azot i kalcij kreću duž gljivičnih hifa u korijenu domaćina (Harley i Smith, 1983). Zabilježeno je i da vezikularna arbuskularna mikoriza pojačava unos fosfora. Newsham i sar. (1994) utvrdili su da glavna korist koju arbuskularne mikorizne gljive pružaju jednogodišnjoj travi *Vulpia ciliata* nije unošenje fosfata, već zaštita od korijenskih patogenih gljivica.

Za alelopatske interakcije biljka-biljka često se pretpostavlja da su uzročnici neuspjeha prirodne obnove šuma ili naporima za pošumljavanje. Ove interakcije mogu biti direktne ili indirektne, putem posredovanja mikroorganizama. S obzirom na prednosti koje gljive koje stvaraju mikorizu nude biljkama domaćinu, postoji značajan istraživački napor u vezi sa njihovom manipulacijom kao inokula za sadnice stabala koje se koriste u pošumljavanjima.

*Kalmia angustifolia* je grm iz porodice Ericaceae koji često napada sadnice crne smreke (*Picea mariana*). Na mnogim mjestima, gdje raste *K. angustifolia*, sadnice crne smreke postaju hlorotične i zakržljale. Otkriveno je da alelohemikalije iz vrste *K. angustifolia* utiču na rast i razvoj crne smreke, ali i na rast određenih ektomikoriznih gljivica (Yamasaki i sar., 1998). Mallik i Zhu (1995) proučavali su uticaj ekstrakata listova i humusa roda *Kalmia*, kao i osam fenolnih kiselina izoliranih iz tih ekstrakata na rast korijena crne smreke. Učinak je uvijek bio inhibicijski. Suprotno tome, nekoliko izolata ektomikoriznih gljivica tolerantno je na ekstrakte lista roda *Kalmia*, a četiri su imala stimulatorno dejstvo. Sadnice crne smreke inokulirane ovim gljivičnim izolatima imale su bolji rast u prisutnosti *Kalmia* nego kontrolne biljke (Mallik, 1999), pri čemu je jedan izolat uzrokovao dva do tri puta povećanje biomase sadnice.

Ispitan je i neuspjeh prirodne regeneracije u šumama subalpske smreke (*Picea abies*). Fenolni spojevi (katehol, protokatehinska kiselina, p-hidroksibenzojeva kiselina i p-hidroksiacetofenon) proizvedeni od vrsta *Vaccinium myrtillus*, *Ahtyrium filix-femina* i *Picea abies* i prisutni u humusnim otopinama su testirani na respiraciju dvije mikorizne gljive smreke *Cecococcum graniforme* i *Laccaria laccata*. Pokazalo se da imaju biološku aktivnost čak i u ekstremno niskim koncentracijama, što upućuje na mogući doprinos ovih biljnih vrsta u alelopatskoj inhibiciji mikoriznih gljivica (Pellissier, 1993; Boufalis i Pellissier, 1994). Fenoli u humusnoj otopini testirani su i na *Hymenoscyphus ericae*

(simbiont *V. myrtillus*) i *Hebeloma crustuliniforme* (simbiont *P. abies*). Kako je *H. ericae* reagirao bolje od *H. crustuliniforme*, zaključeno je da se time može objasniti dominacija *V. myrtillus* u prizemnom sloju šumske vegetacije (Souto i sar., 2000).

Vrste iz porodice Ericaceae su dobro poznate u suzbijanju regeneracije četinara. Ove vrste proizvode velike količine polifenolnih jedinjenja koje se mogu vezati za organski N iz tla te formirati kalcitantne proteinsko-fenolne komplekse. Također se zna da su u simbiotskim vezama s raznim mikorizama, od kojih su neke posebno prilagođene staništima siromašnim hranjivim tvarima, mogu koristiti protein-N koji je udružen s taninskom kiselinom ili koristiti tanin kao izvor ugljika (što većina drugih mikorize ne može). Čini se, prema tome, da su biljke iz porodice Ericaceae sposobnije od četinjača u korištenju organskih i anorganskih resursa iz svog okoliša (Mallik, 1999).

Drugi primjer ometanog rasta koji može biti posredovan interakcijama biljaka i mikorize je slučaj crvenog hrasta (*Quercus rubra*). U mnogim kiselim tlima, gdje je zasađen crveni hrast, sadnice se ne mogu uspostaviti zbog agresivnosti trave *Molinia caerulea*. U svojim eksperimentima, Timbal i sar. (1990) utvrdili su da je *Molinia* odgovorna za smanjeni rast crvenog hrasta, ali i za promjene u mikoriznom statusu korijena, sugerirajući indirektni alelopatski učinak koji uključuje ektomikorizne simbiote.

### 7.3.2 Odgovor biljaka na mikrobiom

Ogromne razlike u hemijskom sastavu biljnih vrsta često se objašnjavaju reakcijom na biotičke i abiotičke faktore koji utiču na njih. S obzirom da se ne mogu kretati, često reaguju na pritiske iz okoliša proizvodeći hemikalije koje utiču na njihove interakcije. Ove fitohemikalije najčešće nude višestruku otpornost. Zbog ove opće aktivnosti, mogu biti i toksične za biljku koja ih proizvodi. Stoga se moraju izbjeći ili kontinuirano izlučivati kako bi se izbjeglo samotrovanje. Čini se da su žlijezde, smolni kanali, idioblasti i specijalizirani ćelijski slojevi najveći izvori sekundarnih metabolita koji imaju autotoksična svojstva.

Uspješna invazija patogena ovisi o njegovoj sposobnosti da zaobiđe ili izbjegne biljne zaštitne hemikalije. Biljna patogena gljivica *Stagonospora avenae* sposobna je detoksificirati steroidne toksične saponine vrste *Avena sativa* i zaraziti je (Wittstocki Gershenzon, 2002). Primjer strategije za izbjegavanje odbrane su neke gljivice koje mogu klijati i ostati mirne na biljnim tkivima sve dok se antifungalni spojevi ne smanje na netoksični nivo u tkivima, a zatim započnu

invazivni rast (Osbourn, 1999). Veliki broj sekundarnih metabolita ispitan je u pogledu njihove antimikrobne aktivnosti, uglavnom u *in vitro* studijama. Esencijalna ulja i različite klase fenolnih spojeva čine većinu ovih studija.

Kada je riječ o alkaloidima, Biavatti i sar. (2002) otkrili su da furanokinolinski alkaloidi iz južnobrazilske endemične vrste *Raulinoa echinata* imaju antifungalno djelovanje protiv *Leucoagaricus gongylophorus*, gljive koja stupa u simbiotsku vezu sa mravima. Park i Choi (1999) proučavali su baktericidna i fungicidna svojstva stabla vrste *Phellodendron amurense*, bogatog berberinom. Oliva i sur. (2003) izvijestili su o visokoj do umjerenoj aktivnosti kinolin i kinolon alkaloida izoliranih iz *Ruta graveolens* na velikom broju vrsta gljiva.

### 7.3.2.1 Fitoaleksini i fitoanticipini

Sekundarni metaboliti s fitoprotektivnom ulogom stvaraju se prije ili poslije infekcije patogenima. Drugim riječima, oni su dio konstitutivnih ili indukovanih odbrambenih mehanizama. Konstitutivne odbrambene hemikalije obično se opisuju kao fitoanticipini. Pojam uključuje veliki broj spojeva nastalih različitim metaboličkim putevima; oni čine prvu liniju biljne hemijske odbrane od patogena. Fitoaleksini, s druge strane su inducibilni spojevi. Sintetiziraju se kao odgovor na napade patogena i nakupljaju se u ozlijeđenim biljnim tkivima ubrzo nakon infekcije; njihova proizvodnja uključuje sintezu enzima *de novo*. Obično se antimikrobni spojevi i inducirani fitoaleksini mogu naći u istoj biljci.

I fitoanticipini i fitoaleksini uključuju različite klase strukturno nesrodnih spojeva koji spadaju u tri glavne skupine sekundarnih metabolita - fenoli, terpenoidi i azotni spojevi. Fitoanticipini obično služe kao višenamjenska zaštitna sredstva protiv ne samo mikroorganizama, već i drugih štetočina i abiotičkih stresora. Sinteza fitoaleksina prilično je rasprostranjena odbrambena strategija biljaka, prvenstveno protiv gljivičnih patogena, a susreće se i kod gimnospermi i angiospermi. Ipak, postoje biljne porodice, poput mahunarki, koje su učinkovitije od ostalih kao što su Rosaceae i Curcubitaceae, u proizvodnji fitoaleksina (Ingham, 1981; Grayer i Harborne, 1994). Više od 300 hemijskih struktura okarakterizirano je kao fitoaleksini. Fitoaleksini obično su hemijski povezani s već postojećim konstitutivnim odbrambenim agensima (Harborne, 1999).

Čini se da je sinteza konstitutivnih ili indukovanih odbrambenih hemikalija povezana s učestalošću i težinom napada patogena. Biljke koje trpe česte ili ozbiljnije povrede, više ulažu na konstitutivnu odbranu, dok biljke koje su rijetko napadnute se mogu oslanjati pretežno na indukovanu odbranu (Wittstock i Gershenzon, 2002). Isti spoj može služiti kao fitoanticipin kod jedne vrste, a kao

fitoaleksin kod druge i ne samo vrste, već i dijelovi biljaka mogu se razlikovati s obzirom na sadržaj odbrambenih hemikalija.

Genetički transformirane biljke mogu pružiti uvid u zaštitnu ulogu fitoaleksina i fitoanticipina. Uvođenje novog fitoaleksina resviratrola (porijeklom iz vinove loze) u lucerku (*Medicago sativa*) rezultiralo je smanjenjem simptoma bolesti pjegavosti lista uzrokovanih patogenom *Phoma medicaginis* (Hipskind i Paiva, 2000), dok je prekomjerna ekspresija izoflavona *O*-metiltransferaza u istoj biljci rezultirala bržom i povećanom proizvodnjom fitoaleksina medikarpina, nakon infekcije *P. medicaginis* (He i Dixon, 2000). Takvi rezultati pokazuju da sekundarni metaboliti služe kao odbrambeni spojevi biljke protiv njenih patogena, ali i da je veza između stvaranja fitoaleksina i otpornosti na bolest složena i ovisna o patogenima (Dixon, 2001).

#### 7.3.2.1.1 Signalizacija

Sinteza fitoleksina povezana je s nizom događaja koji se dešavaju nakon napada patogena. U ovom nizu, rani odbrambeni odgovor je brza ćelijska smrt na mjestu invazije, aktiviranje gena koji kodiraju proteine povezane s patogenezom (PR), pojava fitoaleksina lokaliziranih u ili u blizini nekrotičnih ćelija i pojačanje strukturnih barijera (Pierce i sar., 1996; Kombrink i Schmelzer, 2001).

Uz lokalizirani odgovor otpornosti, biljke mogu sintetizirati signal na mjestu infekcije, koji se širi i u zaraženim i neinficiranim dijelovima biljaka i dovodi do povećane i dugotrajne otpornosti. Salicilna kiselina igra ključnu ulogu kao signalna molekula čija se koncentracija naglo povećava nakon napada. Slijedi ekspresija PR proteina i druge reakcije, a uspostavljen je sistemski imunitet u cijeloj biljci poznat kao sistemski stečena rezistencija (SAR) (Feys i Parker, 2000; Kunkel i Brooks, 2002).

Osim doprinosa konstitutivnoj i indukovanoj odbrani, fenolni spojevi obuhvataju još jednu važnu značajnu skupinu spojeva nazvanih ksenognozini sa specifičnom i izuzetno važnom ulogom. Otkriveno je nekoliko ksenognostičkih agenasa koji kontrolišu i patogenezu i simbiozu u različitim organizmima. Aromatski prsten i fenolna funkcionalna skupina zajednička su obilježja ovih spojeva (Tok i sar., 1997). Neke molekule koje su prepoznate kao ksenognozini nemaju aktivnost direktno, već tek nakon što se oksidiraju. To je slučaj ksenognozina A i B, koji signaliziraju biljkama da pređu s vegetativnog na parazitski rast, ali nakon što se pretvore u kinone [npr. do 2,6 dimetil-1,4-benzokinona (DMBQ)]. Flavonoidi mogu inducirati signale za specifične domaćin leguminoza-rizobium interakcije, jedan od takvih flavonoida jeste i luteolin (Siqueira i sar., 1991; Tok i sar., 1997).



Otkrivena je i druga vrsta interakcija biljaka i mikroorganizama, posredovanih sekundarnim metabolizmom, koja je povezana s percepcijom veličine populacije, „*Quorum sensing*“ (Fray, 2002). Mnoge bakterije usklađuju različite procese u odnosu sa svojom veličinom populacije. Bakterijski kvorum podrazumijeva minimalnu, kritičnu koncentraciju bakterijskih ćelija u populaciji potrebnih da se dogodi zajednička genska ekspresija i koordinirani odgovor na promjene u njihovom okolišu. *Quorum sensing* tako se može definisati kao regulacija genske ekspresije u skladu sa gustoćom bakterijske populacije. Bakterije proizvode i ispuštaju hemijske signalne molekule, tzv. autoinduktore. Izvanćelijska koncentracija tih molekula raste kao funkcija gustoće bakterijskih ćelija. Kada koncentracija tih signalnih molekula dosegne minimalni stimulatorni prag, bakterije usklađeno odgovaraju genskom ekspresijom i mijenjaju svoje ponašanje. Ti signali koje proizvode i detektuju bakterije čine da se populacija ponaša kao jedna cjelina. Signali za *Quorum sensing* koji Gram-negativne bakterije najčešće koriste su *N*-acilhomoserinski laktoni (AHLs).

Sve je više dokaza da neke biljke mogu sintetizirati furanone i neke druge spojeve koji još nisu identificirani, a koji stimuliraju ili inhibiraju sintezu AHLs. Također, transgene biljke koje proizvode visoku količinu AHLs dramatično su promijenile osjetljivost na infekciju patogenom vrstom *Erwinia* (Fray, 2002). Interferencija biljnih sekundarnih metabolita sa bakterijskom signalizacijom čini još jedan vrlo intrigantan aspekt biljnih odbrambenih mehanizama.

### 7.3.2.2 Dijelovi biljaka i odbrambene strategije

Filosfera predstavlja stanište za taloženje mikroorganizma koji cirkulišu u atmosferi kroz suhe ili vlažne precipitate ili kroz drugi organizam koji djeluje kao nosilac. Epifitski mikroorganizmi koji se razmnožavaju na površini stabljike, listova i sjemena biljaka nazivaju se mikroorganizmi filofsere. Više od 90% epifitskih mikroorganizama su bakterije (Lindow, 1996).

Biljke se moraju suočiti s ovim opterećenjem bakterija, patogenih ili ne, kao i svih drugih organizama koji se pojavljuju na njihovim nadzemnim dijelovima. Nekoliko *in vitro* bioloških ispitivanja pokazalo je da različiti konstitutivni metaboliti koji se pojavljuju u listovima pokazuju antimikrobno djelovanje prema fitopatogenima.

Pokušavajući povezati hemiju sekundarnih metabolita i mikrobnu infekciju, ispitivani su uticaji sekundarnih metabolita na bakterijsku kolonizaciju filofsere kod četiri aromatske vrste koje se javljaju u mediteranskom području (Karamanoli i sar., 2000). U tu svrhu procijenjena je ukupna populacija bakterija, sadržaj esencijalnih ulja u listu i njihov kvalitativni i kvantitativni sastav, kao i

sadržaj fenola. Nadalje, proučavan je uticaj sekundarnih metabolita ovih biljaka na dvije bakterije, *Pseudomonas syringae* i *Erwinia herbicola*. Uočeno je da su razlike u bakterijskoj kolonizaciji njihove filofsere povezane sa sadržajem sekundarnih metabolita i njihovom antimikrobnom aktivnošću u biljkama. Čini se da sličan obrazac postoji i za ostale nearomatske vrste mediteranskog područja (Karamanoli i sar., 2000).

Monoterpeni igraju važnu ulogu u otpornosti četinarara na infekciju. Kod nekoliko vrsta drveća utvrđeno je da koncentracija monoterpena raste nakon napada patogena iz porodice Scolytidae (Cook i Hain, 1986, Paine i sar., 1987). Klepzig i sar. (1996) pružili su dokaze da monoterpeni djeluju kao odbrambene hemikalije protiv insekata i patogena. Između ostalog, čini se da  $\alpha$ -pinen ima glavnu ulogu u toj odbrani. U biološkim ispitivanjima s ekstraktima crvenog bora (*Pinus resinosa*), niže koncentracije  $\alpha$ -pinena se povezuju sa povećanjem uspješnosti infekcija uzrokovanih insektima i gljivama (Klepzig i sar., 1995).

I fitoanticipini i fitoaleksini nastaju u listovima. Na primjer, riža proizvodi široku paletu spojeva protiv gljivičnih infekcija. Neki spojevi poput silikata, alkilresorcinola i niza masnih kiselina ponašaju se kao fitoanticipini. Ostali koji pripadaju flavonoidima i diterpenoidima ponašaju se kao fitoaleksini (Susuki i sar., 1996; Grayer i Kokubun, 2001). Kumarin, skopoletin i ajapin, moćni antifungalni spojevi, zabilježeni su kao fitoaleksini kod duhana. Nivo skopoletina i ajapina kod suncokreta (*Helianthus*) raste usljed napada patogena *Helminthosporium carbonum*. Također, diterpenske kiseline, rasprostranjene među različitim vrstama *Helianthus*, imaju fungicidna svojstva.

Kao i za filofsferu, tako i za rizosferu, utvrđeni su i fitoanticipini i fitoaleksini različitih hemijskih struktura na čiju proizvodnju od strane korijena se može uticati i elicitacijom. Zaražene lukovice *Allium cepa* proizvele su dva alifatska diona koji nisu bazirani na sumporu poput većine sekundarnih metabolita vrsta iz roda *Allium* (Tverskoy i sar., 1991). *Sanguisorba minor* jedini je predstavnik porodice Rosaceae koji je dao pozitivan odgovor na elicitaciju fitoaleksina, kroz produkciju jednostavnog fenola u korijenu (Kokubun i sar., 1994). U porodici Compositae gomolji *Polymnia sonchifolia* proizvode tri različita acetofenona, kad se inokuliraju sa *Pseudomonas cichorii* (Harborne, 1999). U drugoj studiji, rizomi banane inficirani sa *Fusarium oxysporum* bili su u stanju sintetizirati četiri različita fitoaleksina, musanolone s vrlo specifičnom strukturom tipa fenalonona (Luis i sar., 1996). Jedno od ranih otkrića u povijesti fitoaleksina (Kuc, 1982) bilo je da gomolji krompira sintetiziraju najmanje dvadeset različitih fitoaleksina seskviterpenoidne strukture.



Sekundarni metaboliti s antimikrobnim djelovanjem koji su prisutni u sjemenu mogu djelovati kao konzervansi koji sprečavaju njegovo propadanje. Rice (1979) je smatrao da je to vjerovatno jedna od najvažnijih i univerzalnih ekoloških uloga alelopatije kod višegodišnjih biljaka koje rastu u prirodnim ekosistemima. Kako su fenolni spojevi s antimikrobnim djelovanjem rasprostranjeni u voću i sjemenkama (posebno u sjemenskom omotaču i vanjskom sloju plodova), zaključio je da iako se ti dokazi ne odnose direktno na sprečavanje propadanja sjemena, sigurno imaju važnu indirektnu ulogu.

Flavonoidi, terpenoidi i azotni metaboliti glavni su sastojci sjemena biljaka. Konjugirani oblici spojeva su topivi u vodi i mogu se lako otpustiti nakon imbibicije. Kao što tvrde Ndakidemi i Dakora (2003), jednom kada su u tlu, ti su metaboliti prvi na redu da bi poslužili kao eko-senzorski signali za pogodne rizobije i arbuskularne mikorizne partnere potrebne za uspostavu simbiotskih odnosa i oni mogu poslužiti kao odbrambene molekule protiv patogena.

Saponini su važan izvor antifungalnih triterpenoida i steroida, a neki pokazuju fungicidno djelovanje u vrlo niskim koncentracijama, čak i ispod 5 ppm (Oleszek, 1999). Relativno visoka učestalost hemolitičnih sjemenki pronađena je u sekcijama Spirocarpos, Lupularia i Geocarpa, što je vjerovatno odgovor na povećanu potrebu za zaštitom i od mikroorganizama i od insekata. Sveukupno, uprkos naizgled vrlo zanimljivom slučaju alelopatskih interakcija sjemena i mikroorganizama, potrebno je provesti još istraživanja.

### *7.3.2.3 Ekološki trošak*

Odbrambeni mehanizmi su važni za opstanak biljaka, ali su skupi s obzirom na utrošak hranjivih tvari i energije. Na primjer, azot je potreban za sintezu alkaloida, ali i aminokiselina. Kada je azot u nedostatku, biljke moraju pronaći zlatnu sredinu u pokrivanju zahtjeva za rast, reprodukciju i odbranu.

Također potreban je visok utrošak energije. Metabolički putevi povezani s proizvodnjom odbrambenih hemikalija obično su složeni i uključuju nekoliko enzima. U pogledu energije, terpenoidi su skuplji od bilo kojeg primarnog (i sekundarnog) metabolita (Gershenzon, 1994). Utrošak energije postaje još veći jer biljka mora pronaći sredstva kojima će izbjeći sopstveno trovanje.

Jedna strategija biljaka koju primjenjuju jeste razvijanje diferenciranih ćelijskih struktura gdje se mogu pohraniti toksični odbrambeni spojevi koji se oslobađaju tek nakon oštećenja tkiva. Druga je strategija pohranjivanje takvih spojeva kao neaktivnih prekursora, na primjer glukozida, odvojeno od enzima koji ih aktiviraju. Glukozinolati koji se nalaze kod predstavnika reda Capparales

odvojeno se skladište od njihovog aktivirajućeg enzima, tioglukozidaza mirozinaze (Wittstock i Gershenzon, 2002).

Istraživanja na *Arabidopsis thaliana* pokazala su da se glukozinolati pohranjuju u velikim količinama u ćelijama bogatim sumporom koje se nalaze između floema i endodermisa cvjetne drške, dok je mirozinaza lokalizovana u susjednim ćelijama parenhima floema (Koroleva i sar., 2000, Andréasson i sar., 2001). Kao odgovor na raspad tkiva, glukozinolati stupaju u kontakt s mirozinazom i hidroliziraju se u nestabilni aglikon, koji se zauzvrat rearanžira u različite biološki aktivne spojeve, uključujući supstituirane izotiocijanate, nitril, tiocijanate i oksazolidinone.

## 8 POGLAVLJE

### ALELOPATIJA U VODENIM EKOSISTEMIMA

Kao i u kopnenim ekosistemima, primarni producenti u vodenim staništima međusobno su u kompeticiji za različite resurse, kao što su hranjive tvari, CO<sub>2</sub> i svjetlo. Njihova dostupnost utiče na strukturu i sastav cijelog ekosistema.

Hranjive tvari mogu igrati važnu ulogu u kompeticiji između algi i/ili cijanobakterija koje se nalaze zajedno u staništu (Keating, 1999) te u sastavu i sukcesiji fitoplanktonskih zajednica (Keating, 1977, 1978). CO<sub>2</sub> je često ograničavajući faktor u makrofitskim zajednicama zbog visoke fotosintetske aktivnosti i zbog njegove izrazito smanjene difuzije u vodi. Među svim resursima, svjetlost je najvažnija jer svi fotoautotrofi ovise o njoj. Tako rast submerznih makrofita uglavnom je ograničen dostupnošću svjetla (Phillips i sar., 1978), a ne hranjivim tvarima, budući da makrofite dobivaju neophodne hranjive tvari (azot i fosfor) uglavnom iz sedimenta (bogatih hranjivim tvarima) (Bristow i Whitcombe, 1971; Toetz, 1974; Carignan i Kalff, 1980).

Intenzitet svjetlosti se uvijek smanjuje pod vodom i ne može se zamijeniti drugim resursom, kao što je to slučaj npr. s CO<sub>2</sub>, koji se može zamijeniti preko HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> – kod nekih biljaka (*Elodea* i *Hydrilla*). Osim toga, svjetlost se ne može pohraniti (kao što neke alge i cijanobakterije mogu pohraniti fosfor) i koristiti kada nije prisutna u okolnoj vodi. Svjetlosni uslovi pod vodom vrlo su specifični i izuzetno se razlikuju od onih na kopnu. Prvo, intenzitet fotosintetski aktivnog zračenja (PAR) eksponencijalno opada s povećanjem dubine vode. To je normalan proces i znači da su svjetlosni uslovi na niskim dubinama znatno lošiji nego na površini vode, čak i u čistim vodama.

Osim smanjenja količine svjetlosti, mijenja se i kvalitet svjetla (tj. talasna dužina). Oba fenomena dovode do vertikalne zonacije i mnogi submerzni fotoautotrofi su tako razvili morfološke i fiziološke prilagodbe u uslovima slabog osvjetljenja. Alge i cijanobakterije imaju posebne pigmente; tipične prilagodbe kod makrofita su fino razdijeljeni listovi, tanka kutikula ili povećan broj hloroplasta u epidermalnom sloju (Wetzel, 2001). Međutim, ove prilagodbe mogu biti nedovoljne kada se svjetlost dodatno smanji potrošnjom kroz konkurentne fotoautotrofe. Fitoplankton u vodenom stubu i epifiti na listovima makrofita dodatno smanjuju inherentno slabe svjetlosne uslove pod vodom. Fitoplankton pri maksimalnoj gustoći može uzrokovati i do 70% vertikalnog prigušenja svjetla (Tilzer, 1983).

Vrste iz roda *Lemna* koje slobodno plutaju na površini vode uzrokuju ogromnu zasjenjenost vegetacije ispod, a prema Den Hartog i Van der Veldeu (1988), samo nekoliko vrsta (*Potamogeton pectinatus*, *Elodea nuttallii*, *Ceratophyllum* sp. i *Utricularia* sp.) mogu tolerirati ovu situaciju duži vremenski period. Epifiti mogu doprinijeti i do 86% ukupnog prigušenja svjetla (Sand-Jensen i Søndergaard, 1981) i uzrokovati ograničenje svjetla za podvodnu vegetaciju. Da bi se spriječilo ovo ograničenje i njihove štetne posljedice, biljke moraju razviti prilagodbe na uslove slabog osvjetljenja.

## 8.1 Uloga alelopatije u vodenim ekosistemima

Naznake alelopatskih interakcija između vodenih organizama postoje već gotovo 100 godina, a na početku su opisane uglavnom autotoksične interakcije. Prve podatke o biohemijским interakcijama između vodenih primarnih producenata zabilježio je Hardera (1917) koji je primijetio negativnu interakciju između ćelija plavozelene alge *Nostoc punctiforme*. Slična opažanja autoinhibicije zabilježena su i u *Chlorella* kulturama (Pratt i Fong, 1940). Uočeni su i negativni odnosi između submerznih makrofita i fitoplanktona (Schreiter, 1928) koji su i potvrđeni eksperimentalno (Hasler i Jones, 1949) gdje je zabilježeno da ribnjaci s vrstama iz roda *Elodea* imaju nižu gustoću fitoplanktona od ribnjaka bez ovih vrsta.

Niske gustoće fitoplanktona često se bilježe u jezerima u kojima dominira makrofitska vegetacija (Jeppesen, 1998; Wetzel, 2001), a ne samo *Elodea*. Posljednjih godina, alelopatija u vodi privlači sve više pažnje među naučnicima, što se odražava na sve veći broj naučnih radova koji spominju alelopatiju prisutnu kod različitih vrsta mikro- i makrofita u vodenim sistemima (Rice, 1984; Gopal i Goel, 1993; Inderjit i Dakshini, 1994; Elakovich i Wooten, 1995; Gross, 1999; Neori i sar., 2000; Gross, 2003). Tako alelopatija sad obuhvata u širem smislu i ekološke i matematičke modele interakcija među organizmima (Scheffer i sar., 1993; Mukhopadhyay i sar., 1998). Razlog za povećanje interesovanja za alelopatiju leži u mogućnosti primjene alelopatskih biljaka ili alelohemikalija u kontroli neželjenih korova i cvjetanja algi. U skladu s tim, istraženo je mnogo primarnih vodenih producenata zbog njihovog alelopatskog potencijala i za mnoge je utvrđeno da su alelopatski aktivni.

Trend deskriptivnih studija (Hasler i Jones, 1949; McNaughton, 1968; Fitzgerald, 1969) mijenja se u analitičke studije proučavanja alelopatije koje se fokusiraju na izolaciju i identifikaciju aktivnih spojeva (npr. Della Greca i sar., 1989; Aliotta i sar., 1992). Kroz te studije identificiran je širok spektar

alelohemikalija sa različitim svojstvima, kao što su spojevi koji sadrže sumpor, derivati masnih kiselina, poliacetileni i polifenoli.

Cilj ovog poglavlja je dati pregled sadašnjih spoznaja o alelopatiji u slatkovodnim ekosistemima s naglaskom na submerzne makrofite te diskutovati o tome sa ekološkog stajališta. Nadalje, prikazane su i druge moguće funkcije biljnih sekundarnih metabolita osim alelopatskih učinaka.

## 8.2 Organizmi sa alelopatskim djelovanjem u slatkovodnim ekosistemima

Svi fotoautotrofi iz vodenih sredina uključeni su u neki vid alelopatskog djelovanja, ali najčešće istraživani organizmi su alge/cijanobakterije i submerzne makrofite. Dok su u morskim ekosistemima makroalge široko rasprostranjene, slatke vode sadrže vrlo malo makroalgi. To su uglavnom vrste unutar rodova *Chara*, *Nitella* i *Nitellopsis*. Neki autori uključuju velike filamentozne zelene alge, poput roda *Cladophora*, u njihovu definiciju makrofita, ali mi ćemo ih u ovom poglavlju tretirati kao 'alge', slijedeći definiciju slatkovodnih makrofita prema Cook-u (1974). Močvarne biljke budući da rastu na prelazu voda-zemlja, nisu u kompeticiji sa kopnenim biljkama i tako predstavljaju poseban slučaj u vodenim sistemima. Kod močvarnih biljaka nije uvijek lako razlikovati vodene i kopnene alelopatske interakcije. Najčešći istraženi helofiti (močvarne biljke) u alelopatiji su emergentne vodene biljke kao što su *Typha*, *Phragmites* ili *Juncus* i njihove prateće vrste.

## 8.3 Akvatične makrofite

Istraživanje alelopatije kod biljaka iz slatkovodnih ekosistema počelo je oko 1980. godine, iako su prva zapažanja koja ukazuju na alelopatiju već postojala mnogo godina ranije (Schreiter, 1928; Hasler i Jones, 1949). Od tada su provedena brojna istraživanja koja pokazuju da mnoge vodene biljke imaju alelopatski potencijal (Gopal i Goel, 1993; Elakovich i Wooten, 1995; Gross, 2003). U većini slučajeva razmatrani su negativni učinci biljaka na ciljne organizme.

Mnoge alelopatske vrste zabilježene su unutar roda *Eleocharis* (Elakovich i Wooten, 1995). *Eleocharis coloradoensis* može istisnuti mnoge druge vodene vrste, kao što su *Potamogeton* spp., *Najas guadalupensis* ili *Elodea* spp., a fitotoksični spoj, dihidroaktinidiolid, inhibira elongaciju korijena vrste

*Nasturtium officinale* (Stevens i Merril, 1980). Kasnije, Ashton i sar. (1985) su testirali medij na kojem je uzgajana kultura *E. coloradoensis* protiv *Hydrilla verticillata* i salate i zaključili da aktivna supstanca koja inhibira rast korijena mora biti prisutna u mediju. Druge alelopatski aktivne vrste iz roda *Eleocharis* su *E. acicularis*, *E. cellulosa*, *E. equisetoides*, *E. flavescens*, *E. interstincta*, *E. montana*, *E. obtusa*, *E. Palustris* i *E. quadrangulata* (Szczepanski, 1977; Elakovich i Wooten, 1995). Kod *E. microcarpa*, trihidroksicikloptenil masna kiselina i neke druge masne kiseline su određene kao alelohemikalije. Alelopatija kod drugih helofita proučavana je od strane Szczepanski (1977). Najaktivnija vrsta u njegovoj studiji bila je *Typha latifolia*, koja je suzbila razvoj srodne *T. angustifolia* za 64%. Ostale srodne vrste bile su manje pogođene. *Typha latifolia* sadrži tri steroida i tri masne kiseline, među kojima je linolna i  $\alpha$ -linolenska kiselina, koja inhibira rast nekih mikroalgi (Aliotta i sar., 1990). Na većinu organizama djelovala je  $\alpha$ -linolenska kiselina, a najosjetljiviji organizmi bili su cijanobakterije *Synechococcus leopoliensis* i *Anabaena flos-aquae* koje su bile osjetljive na sve spojeve osim na jedan steroid ( $\beta$ -sitosterol). Pet bioaktivnih spojeva izolirano je iz lipofilnih ekstrakata *T. domingensis*, tri fenolne kiseline, linolna i  $\alpha$ -linolenska kiselina.

Masne kiseline koje pokazuju alelopatsku aktivnost i druge lipofilne alelohemikalije (steroli, fenilpropanoidi i  $\alpha$ -asaron) također su izolirane iz *Pistia stratiotes*, a  $\alpha$ -asaron je najaktivniji spoj protiv algi i cijanobakterija (Aliotta i sar., 1991). Pokazalo se da ovaj spoj mijenja fiziologiju i ultrastrukturu vrste *Selenastrum capricornutum* (Pollio i sar., 1993).

Elakovich i Wooten (1989) testirali su 17 ekstrakata vodenih i močvarnih vrsta biljaka protiv salate i obične vodene sočivice, *Lemna minor*. Svi ekstrakti testiranih vrsta su značajno smanjili rast klijanaca salate te su mnoge biljke imale negativne učinke na rast listova vrste *Lemna minor*. *Nymphaea odorata* i *Brasenia schreberi* pokazale su se kao najaktivnije vrste u ovom istraživanju.

Klijanci *Nuphar lutea* oslobađaju značajne količine rezorcinola koji ima ulogu alelohemikalija, ali se ne mogu primijetiti značajni učinci na zelene alge ili cijanobakterije; umjesto toga, rezorcinol ima negativne učinke na zooplankton (Sütfeld i sar., 1996). Još jedna plutajuća makrofita sa alelopatskim potencijalom je *Potamogeton natans*. Utvrđeno je da ova vrsta sadrži laktonske diterpene s antialgalnom aktivnošću (Cangiano i sar., 2001; Della Greca i sar., 2001).

Najistaknutiji primjer alelopatije u submerznim slatkovodnim angiospermama je rod *Myriophyllum*. Prva vrsta ovog roda testirana na alelopatsku aktivnost bila je *M. verticillatum*, ali nije bilo učinka pri primjeni vodenih ekstrakata na

*Lepidium sativum* (Kleiven i Szczepanska, 1988). Aliotta i sar. (1992) izolirali su tri različita fenilpropanoidna glukozida iz *M. verticillatum* koji su inhibirali rast *Synechococcus leopoliensis*. Spojevi sa alelopatskom aktivnošću su prisutni u srodnim vrstama, *M. spicatum* i *M. brasiliense* kao što je telimagrandin II (Saito i sar., 1989; Gross i sar., 1996). Alelopatska aktivnost *M. spicatum* poznata je od ranije kad je zabilježena inhibicija rasta jedne submerzne makrofite, *Najas marina* (Agami i Waisel, 1985), ali alelohemikalije nisu izolovane. *M. spicatum* može također inhibirati rast algi i cijanobakterija, što je utvrđeno kroz nekoliko testova koegzistencije s drugim vrstama te ispitivanjima biljnih ekstrakata (Nakai i sar., 1996; Nakai i sar., 1999).

Telimagrandin II sprečava razvoj različitih cijanobakterija i nekih zelenih algi (Gross i sar., 1996). Količine od 5 µg (5.3 nmol) imaju značajan efekat na nekoliko vrsta rodova *Anabaena* sp., *Synechococcus* sp., *Synechocystis* sp., *Trichormus* (*Anabaena*) *variabilis* i *Nannochloris* sp. Kulture *Scenedesmus falcatus* i *Stigeoclonium tenue* bile su manje osjetljive. Medij kulture *M. spicatum* smanjio je rast *Microcystis aeruginosa* (Nakai i sar., 1999) te su identifikovana četiri bioaktivna (poli) fenola u mediju (Nakai i sar., 2000).

Način djelovanja alelohemikalija *M. spicatum* dobro je istražen i nije ograničen samo na jedno ciljno mjesto u zahvaćenim organizmima. Polifenoli često međusobno djeluju s proteinima, a telimagrandin II deaktivira egzoenzim alkalne fosfataze koju sintetišu mnoge alge (Gross i sar., 1996). Također je otkriveno da ekstrakti biljaka kao i pročišćeni telimagrandin II utiču na fotosistem (PS) II cijanobakterija i algi (Körner i Nicklisch, 2002; Leu i sar., 2002).

Sljedeća submerzna makrofita s alelohemikalijama koje utiču na fotosintetsku aktivnost u ciljnim vrstama je *Ceratophyllum demersum*. U testovima rasta prirodnog fitoplanktona vodeni ekstrakti *C. demersum* uzrokuju smjenu cijanobakterija sa hlorofitama (Jasser, 1995), što ukazuje da bi moglo biti uključeno više alelohemijskih spojeva. Inhibicija cijanobakterija također se može opaziti u eksperimentima koegzistencije (Nakai i sar., 1999) i testovima izlučivanja (egzudata) upotrebom membranske dijalize (Jasser, 1995). U sličnim eksperimentima pokazalo se da interferencija PS II aktivnosti uzrokuje inhibiciju rasta nekoliko vrsta fitoplanktona (Körner i Nicklisch, 2002). Svi ovi rezultati su dodatno podržani studijom Grossa i sar. (2003) koji su utvrdili cijanobaktericidnu aktivnost ekstrakta i egzudata *C. demersum*.

Iako alelopatski aktivan, i sam *Ceratophyllum* može biti pogođen dejstvom alelohemikalija. To bi moglo objasniti zašto *C. demersum* i *C. muricatum* nikada

ne koegzistiraju s *Hydrilla verticillata* u istim vodama. Biljni ekstrakti *Hydrilla* i *Hygrorrhize* znatno smanjuju biomasu *C. muricatum*, dok druge vrste nisu pogodne (Kulshreshtha i Gopal, 1983).

Vrste roda *Elodea* su vrlo konkurentne i invazivne neofite u Evropi, te često istiskuju endemične vodene makrofite. Da li je alelopatija jedan od faktora u ovom procesu, treba razjasniti, ali vrste roda *Elodea* spp. sintetiziraju hemijske tvari s alelopatskom aktivnošću. Vodeni ekstrakti *E. nuttallii* uzrokovali su smanjenje rasta te germinaciju nekoliko kopnenih indikatorskih vrsta (El-Ghazal i Riemer, 1986). Metanolni ekstrakti i eksudati *E. nuttallii* pokazali su cijanobaktericidna i antialgalna svojstva primjenom disk difuzione metode, kao i u ispitivanjima s tekućim kulturama (Erhard, 2001). Čini se da *E. canadensis* ima isti alelopatski potencijal protiv algi i cijanobakterija. Ekstrakti *E. canadensis* trebali bi uticati na fotosintezu *Nitzschia palea* (Wium-Andersen, 1987), ali nije bilo učinka na fotosintetsku aktivnost s aktivnim ekstraktima koji su se koristili u istraživanju Erharda (2001), što ukazuje na drugi način djelovanja (Leu, 2001).

## 8.4 Ekološki značaj alelohemikalija

Mnogi slatkovodni autotrofi pokazuju visok alelopatski potencijal, što ukazuje da alelopatija utiče na biocenoze u prirodnim ekosistemima. Međutim, mišljenja se razlikuju da li je alelopatija uistinu toliko važna u prirodi. Jedna hipoteza je da se alelopatija javlja samo između vrsta koje nisu koevoluirale i stoga bi trebale biti najvjerojatnije u umjetnim skupinama ("Rabotnovljeva hipoteza", Rabotnov, 1974; Willis, 1985). To sugeriše da uticaj alelopatskih interakcija može biti ograničen na posebne situacije, npr. kada nova vrsta napadne već formiranu biljnu zajednicu (Reigosa i sar., 1999).

S druge strane, smatra se da alelopatija igra ulogu u kontroli distribucije vjerovatno svih biljaka (Rice, 1984).

Da bi se ispitala efikasnost alelopatije, treba uzeti u obzir šest tačaka u istraživanju:

- (1) mora postojati obrazac inhibicije,
- (2) biljka mora proizvesti toksin,
- (3) toksin mora biti oslobođen u okoliš,
- (4) taj se toksin mora transportirati ili se mora akumulirati u okolišu,
- (5) ciljna biljka mora uzeti toksin, i
- (6) obrazac inhibicije ne može se objasniti samo fizičkim ili drugim biotičkim faktorima (Willis, 1985).



Početni kriteriji u alelopatskim istraživanjima su tačke (1-3), ali mnoga istraživanja u proučavanju alelopatije u vodenim ekosistemima nisu ispunila tačku (1). Teško je prenijeti rezultate vještačkih sistema ispitivanja na prirodne interakcije organizama. Čak i ako je tačka (1) ispunjena, uočeni negativni učinak nije neizbježno posljedica alelopatskih efekata, već može biti posljedica kompeticije za hranjivim tvarima ili svjetlosti. Primjer za to je vrsta *Stratiotes aloides*. Vode nastanjene ovom vrstom imaju nisku gustoću fitoplanktona, ali se smatra da je to posljedica kompeticije za esencijalne hranjive tvari i promjene ionskog sastava, a ne alelopatije (Brammer, 1979). Tačka (2) je najviše ispunjen kriterij, iako nisu identificirane sve alelohemijske tvari.

### 8.4.1 Aktivnost protiv potencijalnih kompetitora

Mnoge alelohemikalije ili ekstrakti iz vodenih biljaka testirani su na standardne ciljne organizme, najčešće sadnice rotkvice ili salate. Na primjer, El-Ghazal i Riemer (1986) su ispitivali ekstrakte vrste *Elodea nuttallii* na sadnice tri različite kopnene vrste, te alelopatski efekti drugih vodenih biljaka ispitivani su na salati (Elakovich i Wooten, 1995). Takvi eksperimenti mogu pokazati da ispitivane vrste imaju određeni alelopatski potencijal, ali s ekološkog gledišta te interakcije su poprilično upitne. Vodene vrste nisu u kompeticiji sa salatom u njihovom prirodnom staništu.

Neophodno je ispitati alelopatski potencijal biljaka (i aktivnost) protiv organizama iz istog staništa, tj. vodenih primarnih producenata. Potencijalni ciljni organizmi pri ispitivanju alelopatije u vodi su alge, cijanobakterije i vodene makrofite. Većina algi i cijanobakterija komercijalno je dostupna iz kultura i ne predstavljaju nužno konkurente koji se javljaju u prirodi. Međutim, budući da te kulture potiču iz vodenih staništa, one su bolji ciljni organizmi od kopnenih biljaka.

Isto vrijedi i za *Lemna* biološke testove. Oni predstavljaju vještačke sisteme i razlog za korištenje testova vodene sočivice nije uvijek ekološki, nego tehnički. Ipak, *Lemna* je potencijalni ciljni organizam od strane alelohemikalija vodenih biljaka jer može uzrokovati ograničenje svjetla za mnoge submerzne žive vrste (den Hartog i van der Velde, 1988). S obzirom na upotrebu testnih organizama, mnoga istraživanja alelopatije nemaju ekološku pozadinu i interpretacija rezultata trebala biti sa dozom opreza. Elakovich i Wooten (1995) naveli su 97 biljnih vrsta s alelopatskim potencijalom, ali ih je najmanje 38 ispitano protiv organizama koji nisu bili vodeni. Najčešće korištena ciljna vrsta bila je salata. Novija istraživanja alelopatije viših slatkovodnih biljaka sve više smatraju alge,

cijanobakterije ili vodene makrofite ciljnim organizmima umjesto kopnenih biljaka. Primjeri su studije Nakai i sar. (1996; 1999) na nekoliko vodenih vrsta ili publikacije o *C. demersum* (Körner i Nicklisch, 2002; Gross i sar., 2003).

#### 8.4.2 Izlučivanje alelohemikalija kod akvatičnih makrofita

Inhibicijski efekti biljnih ekstrakata na ispitivane organizme u laboratorijskim biološkim testovima jasno ukazuju na alelopatsku aktivnost biljaka, ali ne dokazuju alelopatiju *in situ*. Alelopatija može biti relevantna samo u prirodnim sistemima kada se aktivne tvari ispuštaju u okoliš i dopiru do ciljanih organizama. Stoga je neophodno utvrditi, u vodi ili okolnom mediju, alelohemikalije koje se također nalaze u ekstraktima.

Alelohemikalije se mogu osloboditi ili aktivnim izlučivanjem ili pasivnim putem, npr. ispiranjem iz ćelija biljnog tkiva/alg, povredama biljnog tkiva ili dekompozicijom biljaka u tlu. Druga mogućnost otpuštanja alelohemikalija je izlučivanje aktivne supstance na ćelijskoj površini tako da se njihov prenos postiže direktnim kontaktom ćelija-ćelija. Taj slučaj bi bio moguć kod epifita ili organizama biofilma (npr. bentoske cijanobakterije). Međutim, kod submerznih biljaka ovakav način prenosa nije moguć jer im nedostaje kutikula.

U mnogim eksperimentima ispitivanja alelopatije kod algi, za laboratorijske testove korištene su žive ćelije, mediji kulture bez ćelija ili jezerska voda, a ne ekstrakti. Alelopatski aktivni spojevi oslobođeni u okolnom mediju su na taj način i ekološki relevantni. Za razliku od algi, ispitivanja na makrofitama uglavnom izvještavaju o velikom broju potencijalnih alelohemikalija koje su prisutne u makrofitama, ali često nedostaje dokaz za njihovo oslobađanje. Tako npr. Wiium-Andersen i sar. (1982) utvrdili su prisustvo dva spoja sumpora kod roda *Chara* sa alelohemijom protiv *Nitzschia palea*, ali način izlučivanja ovih spojeva nije utvrđen.

*M. spicatum* je jedina submerzna makrofita za koju je dokazano izlučivanje alelohemikalija, te su detektovani i identifikovani aktivni spojevi poput telimagrandin II (Gross i sar., 1996), a pretpostavlja se da biljka ima više fenolnih spojeva s alelopatskom aktivnošću (Nakai i sar., 2000).

S druge strane postoje podaci o izlučivanju nekih aktivnih spojeva sa alelopatskim dejstvom kod submerznih makrofita iako sami spojevi nisu izolirani niti identifikovani. Eksperimenti koji su koristili membrane za dijalizu pokazali su oslobađanje alelohemikalija kod *Ceratophyllum demersum* (Jasser,

1995; Körner i Nicklisch, 2002). Gross i sar. (2003) su dalje testirali eksudaciju alelohemikalija kod *Ceratophyllum demersum* i *Najas marina*, te pokazali da eksudati ove dvije vrste inhibiraju rast cijanobakterija.

### 8.4.3 Uticaj alelopatskih interakcija

Raznolikost alelopatskih spojeva prisutnih u vodenim sistemima nudi širok spektar različitih načina djelovanja koji uzrokuju višestruke učinke kod ciljnih organizama. Alelohemikalije često ciljaju različita mjesta, čak i unutar istog organizma. Telimagrandin II, glavni alelopatski spoj *Myriophyllum spicatum*, može dovesti do inhibicije rasta na dva načina. Može da inaktivira alkalnu fosfatazu (Gross i sar., 1996), egzoenzim mnogih algi i bakterija koji se sintetizira pri uslovima niske koncentracije fosfora. Inhibicija putem alelohemikalija sprečava opskrbu ciljnih organizama fosforom što može dovesti do ograničenog unosa fosfora u algama i bakterijama. Drugo ciljno mjesto telimagrandina II je fotosistem II (Leu i sar., 2002).

Učinak alelopatskih interakcija posebno za submerzne makrofite može biti ogroman. Iako su mnoge submerzne vrste prilagođene uslovima niskog intenziteta osvjtljenja, zasjenjivanje epifitima ili fitoplanktonom može dovesti do negativnih posljedica za biljke. *Najas marina*, na primjer, posjeduje vrlo nisku svjetlosnu kompenzacionu tačku (Agami i sar., 1980) čiji intenzitet nije dovoljno visok za potpuni životni ciklus koji završava proizvodnjom sjemena. Budući da je *Najas* jednogodišnja biljka, proizvodnja sjemena je neophodna za održavanje života i opstanak vrste. Prema tome, alelopatija predstavlja uspješnu osobinu uz druge vrste prilagodbe za sprečavanje zasjenjenja i dobijanje dovoljne količine energije za metaboličku aktivnost i reprodukciju (Gross i sar., 2003). Ako alelopatija poveća kompeticijsku snagu vodenih biljaka i omogući uspostavu stabilnih makrofitskih zajednica, očekuje se indirektni učinak i na cijelu litoralnu zajednicu (Gopal i Goel, 1993).

Vodeni makrofiti nisu samo važni primarni proizvođači. Oni služe i kao supstrati za mrijest puževa, riba ili vodozemaca ili funkcionišu kao sklonište i utočište za mlade ribe i beskičmenjake (Cook, 1974). U gustim sastojinama makrofita, brzina strujanja i turbulencija vode često se usporavaju (Sand-Jensen i Pedersen, 1999), što dovodi do stabilizacije sedimenata i smanjenja resuspenzije hranjivih tvari pohranjenih u njima.

## 9 POGLAVLJE

### ALELOPATIJA U ŠUMSKIM EKOSISTEMIMA

Šumski ekosistemi su zajednice biljaka, životinja i mikroorganizama u kojima drveće i druga drvenasta vegetacija određuje strukturne i funkcionalne odnose na određenom staništu i pri određenim ekološkim uslovima. Biljke su uspostavile odnose kako bi se nadmetale za resurse, a mnoge biljke su razvile strategije korištenja hemikalija kako bi dobile veći dio raspoloživih resursa. Neki od tih odnosa uključuju alelopatske interakcije jer više biljke ne mogu mijenjati mjesto klijanja, već se prilagođavaju okolini i obezbjeđuju različite mehanizme za unapređenje vlastitog rasta. Ovi mehanizmi su razvijeni tokom evolucije gdje su hemijske tvari igrale važnu ulogu (Nishimura i Mizutani, 1995) što je ovisno o ekološkom kontekstu u kojem se proučava (Hierro i Callaway, 2003): invazija egzotičnih vrsta, regeneracija drveća, hemijske informacije između drveća, inhibicija rasta biljaka koje rastu ispod krošnje drveća, uticaj na fizičko-hemijske i biološke karakteristike zemljišta.

Produkcija hemijskih komponenti koje se otpuštaju od strane drveća u okoliš su su predmet brojnih istraživanja (Souto i sar., 1994; González i sar., 1995; Souto i sar., 1995; Gallet i Pellissier, 1997; Sivagurunathan i sar., 1997; Peñuelas i Llusia, 1998; Rawat i sar., 1998; Reigosa i sar., 2000; Souto i sar., 2001; Harris i sar., 2003).

#### 9.1 Invazija egzotičnih vrsta biljaka

Primjeri jakih alelopatskih učinaka mogu se naći unutar roda *Acacia*, *Ailanthus*, *Eucalyptus*, *Juglans*, *Leucaena* i kod nekih vrsta iz roda *Quercus*. Većina primjera alelopatije kod drveća povezana je s egzotičnim vrstama koje djeluju kao osvajači ili postaju dominantne. S obzirom da su većina alelohemikalija sekundarni metaboliti (eksudati) biljaka, veća je vjerovatnoća da će biti učinkoviti u konkurenciji s biljkama izvan native zajednice (Rabotnov, 1982; Reigosa i sar., 1999a). Za egzotične vrste biljaka koje djeluju kao agresivni osvajači i smanjuju brojnost i raznolikost vrsta postoje različita objašnjenja (Rich, 2004) i razlozi zbog kojih mnoge egzotične vrste drveća konkurentno isključuju i eliminišu svoje susjede u rezidentnim zajednicama, ali koegzistiraju u relativnom miru sa susjedima u njihovoj nativej zajednici (Hierro i Callaway, 2003). Predloženo je nekoliko hipoteza koje objašnjavaju invaziju biljaka

(Rejmanek, 2000) što je vezano za biljnu biologiju osvajača i određene karakteristike rezidentne zajednice (Levine i sar., 2003). Vodeća teorija za izniman uspjeh invazivnih vrsta biljaka je njihov bijeg od prirodnih neprijatelja koji ih drže pod kontrolom, oslobađajući ih da iskoriste svoj puni potencijal kompeticije za resursima (Keane i Crawley, 2002).

Iako postoje mnogi dokazi o važnosti alelopatije u agroekosistemima, još uvijek postoje određene sumnje (Narwal i Tauro, 1994). Narušavanje nativnih zajednica sa alelohemikalijama ili oslobađanje hemikalija u većim koncentracijama u različitim vremenskim razdobljima od strane egzotične vrste sugerira da invazije ometaju ko-evoluirane interakcije među autohtonim vrstama (Wilson, 1997).

Čini se da je alelopatija intenzivnija u siromašnim tlima (Inderjit i Callaway, 2003, Beltz i Hurle, 2004; Suding i sar., 2004). Hipoteza da alelopatija povećava invazivni potencijal egzotičnih biljaka u okruženjima s niskom raspoloživošću resursa čeka procjenu, ali je vjerovatnija (Hierro i Callaway, 2003). Ova pretpostavka daje nam razlog da predvidimo da neke biljke postanu invazivni monotipovi putem oslobađanja alelohemikalija koje inhibiraju rast i klijanje vrsta u introduciranom području. Istraživanja suzbijanja rasta vrste *Ailanthus altissima* upućuju na mogućnost suzbijanja klijanja sjemena ove vrste upotrebom ekstrakata drugih biljnih vrsta (Karalija i sar., 2020).

## 9.2 Regeneracija drveća

Jedan od najvećih izazova biljne ekofiziologije je obnova prirodnih šuma. Ta obnova zahtijeva razumijevanje složenih procesa koji oblikuju sukcesivne puteve, uključujući biokemijske interakcije između drveća i drugih biljaka. Neke vrste grmlja često brzo osvajaju oštećeno šumsko tlo (Duncan i Chapman, 2003) i čine gustu vegetaciju ispod krošnje drveća koja dobro raste u uslovima slabog osvjetljenja te mogu promijeniti prirodnu regeneraciju drveća nakon uklanjanja krošnji sječom šuma (Mallik i Prescott, 2001).

Obično se neke vrste iz prizemne vegetacije kao što su vrste iz porodice Ericaceae ili Compositeae očuvaju u zajednici nakon sječe šuma, zahvaljujući njihovim strategijama tolerancije stresa. Predloženi su različiti mehanizmi koji objašnjavaju neuspjeh prirodne obnove drveća na nivou ekosistema (Mallik, 2003), pri čemu je degradacija staništa alelohemikalijama iz vrsta prizemne vegetacije kao i šiblja i grmlja posljednjih godina dobila na značaju.

Nije jasno da li alelopatija ima primarnu ulogu u sukcesiji šuma nakon oštećenja. Negativan uticaj nekih grmova na rast drveća prije se vezuje za kompeticiju korijena za hranjivim tvarima nego za alelopatski učinak (Mallik i Prescott, 2001). Uklanjanje drveća i neadekvatno upravljanje šumama mogu uzrokovati dugotrajno zauzimanje prostora vegetacijom šikara i grmlja te nepovratnom degradacijom staništa, pretvarajući šume četinaru u vrištine.

Različiti eksperimenti upućuju na to da je fenomen inhibicije rasta stabla na ovakvom području više nego samo slučaj nedostatka hranjivih tvari (Mallik, 2001). S druge strane, pokazalo se da prisutnost biljaka utiče na obrasce raspoloživosti hranjivih tvari u različitim ekosistemima mijenjajući količinu i kvalitetu organske tvari u obližnjem tlu (Chen i Stark, 2000). Ovi učinci su specifični za pojedine vrste, budući da se biljke razlikuju po količini proizvedenog humusa kao i njegovom hemijskom sastavu.

Vrištine imaju visok sadržaj fenolnih spojeva (Gallet i sar., 1999) koji mogu imati dominantnu ulogu u kontroli mnogih aspekata biljka-biljka interakcija kroz tlo, posebno onih koji se odnose na dinamiku organske tvari i ciklus hranjivih tvari (Northup i sar., 1998). Jedno od najkarakterističnijih svojstava fenolnih spojeva je njihova sposobnost stvaranja kompleksa s proteinima i na taj način modificiranje dostupnosti hranjivih tvari (Hättenschwiler i Vitousek, 2000). Značajne količine fenolnih spojeva mogu se osloboditi putem kiša iz listova i raspadanjem stelje (Gallet i Pellissier, 1997), što utiče na kruženje hranjivih tvari.

Ekološki značaj fenolnih spojeva u degradiranim šumama može biti od posebnog interesa, osobito u azot-limitiranim sistemima, kao što su borealni ekosistemi, gdje prevladavaju spororastuće vrste s visokim koncentracijama sekundarnih metabolita na bazi ugljika (Castells i sar., 2003). Zatim, slab rast sadnica drveća koji se primjećuje kod nekih usjeva drveća ili u prirodnim šumama, može biti posljedica štetnih učinaka podzemne stelje, uzrokujući alelopatiju i neravnotežu hranjivih tvari.

Međutim, još uvijek nije jasno jesu li npr. promjene u ciklusu azota povezane s biljnim fenolnim spojevima (Souto i sar., 2001) pronađenim u prirodnim uslovima jer su ti učinci uglavnom testirani u laboratorijskim eksperimentima s pojedinačnim spojevima ili uzorcima tla. Castells i sar. (2003) podupiru hipotezu da potencijalno negativne interakcije među biljkama mogu biti uzrokovane promjenama dinamike hranjivih tvari iako alelopatski učinci ne mogu biti isključeni. U šumskom ekosistemu alelohemikalije se mogu ispustiti u tlo na nekoliko načina. Raspadanje ostataka je obično dominantno, ali u sistemima

šumskih usjeva biomasa korijenja je vrlo važna (Huang i sar., 2000), a sadržaj alelopatskih spojeva u korijenu je znatno veći u odnosu na ostatak biljke (Bertin i sar., 2003). Tako fenoli iz korijena imaju alelopatski uticaj na klijanje sjemena drveća i rast klijanaca (Huang i sar., 2000).

### **9.3 Hemijska komunikacija između biljaka**

Signalizacija biljka-biljka predstavlja protok informacija između individua. Interakcija se smatra informativnom kada uključuje razmjenu neznatnih količina tvari ili energije (Aphalo i sar., 1999). Organizmi da bi povećali reprodukciju koriste informacije koje su najčešće sastoje od hemijskih signala (Bais i sar., 2004). Ovdje ćemo razmatrati mehanizme pomoću kojih biljka može signalizirati susjednoj biljci i tako izazvati fiziološki odgovor. Postoje detaljne informacije o tome kako biljke reaguju na podražaje iz okoliša i regulišu svoje fiziološke procese kao odgovor na faktore stresa, uključujući napad insekata ili infekciju patogenima (Hunter, 2000). Biljke su podvrgnute višestrukim interakcijama u njihovom prirodnom okruženju i često reaguju indukcijom odbrambenih puteva koji obično povećavaju proizvodnju sekundarnih metabolita, te u evolucijskom smislu mogu poboljšati kondiciju (fitnes) biljaka (O'Reilly-Wapstra i sar., 2004).

Poznato je da biljke imaju ekološku dobit iz odnosa s mikroorganizmima u tlu. Organizacija mnogih šumskih ekosistema ovisi o sposobnosti korijena da komunicira s mikroorganizmima. Povezanost između biljaka i mnogih bakterija i gljivica često se regulira eksudatima korijena (Bais i sar., 2004). Mehanizam kojim se proteini izlučuju nije u potpunosti shvaćen, ali je predloženo da se proteini aktivno izlučuju iz epidermalnih ćelija korijena (Flores i sar., 1999). Detaljnije informacije o interakciji mikroorganizama tla sa biljkama dat je u poglavlju 7.

### **9.4 Uticaj na karakteristike tla**

Alelopatija utiče na ekologiju drveća i tla te mijenja odnose između organizama u šumi (Bertin i sar., 2003). Sastav drveća i grmlja u zajednici utiče na strukturu tla, međutim razumijevanje prirode i mehanizma tog uticaja je još uvijek nepotpuno (Augusto i sar., 2002). Sekundarni metaboliti koje biljke ispuštaju u okolno tlo mogu uticati na abiotičke i biotičke procese u tlu koji pogađaju druge biljke te je teško razlikovati direktnu alelopatiju od tih procesa (Inderjit i Weiner, 2001). Postoji značajna veza između korijena biljaka i tla kroz hemijske

interakcije i to uglavnom preko spojeva koji sadrže ugljik (Uren, 2000). Ukupna količina korijenskih eksudata proizvedenih u ekosistemu drveća varira s obzirom na biljnu vrstu, kultivar, dob i faktore stresa (Uren, 2000). Korijenje drveća izlučuje organske spojeve visoke molekulske težine kao što su flavonoidi, enzimi, masne kiseline, regulatori rasta, nukleotidi, tanini, ugljikohidrati, steroidi, terpenoidi, alkaloidi, poliacetileni i vitamini (Rovira, 1969) koji pružaju pogodno okruženje za rast i razvoj mikroorganizama putem uspostave mucigela (Bertin i sar., 2003).

Korijenski sistem drveća izlučuje i mnoge raznovrsne supstance niske molekulske težine, uključujući šećere i jednostavne polisaharide, aminokiseline, organske kiseline i fenolne spojeve (Bertin i sar., 2003) s alelopatskom aktivnošću (Reigosa i sar., 1998; Reigosa i sar., 1999b). Ti korijenski eksudati igraju važnu ulogu u brojnim biljno-mikrobnim odnosima (Inderjit i Weston, 2003) te u definisanju strukture mikrobne zajednice u rizosferi drveća (Grayston i sar., 1994). Alelohemikalije koje dospiju u okolno tlo međusobno djeluju s organskim i anorganskim tvarima koje regulišu ne samo njihovu bioraspoloživost u tlu, nego i njihov transport u biljke (Bertin i sar., 2003). Nadalje, alelohemikalije utiču i na mikrofloru tla, koja dalje mijenja stanje hranjivih tvari razgradnjom i mineralizacijom organskih tvari (Hodge i sar., 2000).



# 10 POGLAVLJE

## ALELOPATIJA U AGROEKOSISTEMIMA

Za biološka ispitivanja alelopatije u polju najčešće se koristila metoda germinacije sjemena. Većina istraživanja bila je usredotočena na nekoliko biljnih vrsta, posebno poljoprivredno sjeme da bi se otkrili biohemijski i fiziološki aspekti klijanja sjemena. Postavlja se pitanje u kojoj mjeri se rezultati dobiveni u laboratoriju s tim sjemenima koja su podvrgnuta čovjekovom odabiru mogu ekstrapolirati u polju.

Agroekosistem je reguliran ekološkim principima gdje svi biotički i abiotički faktori igraju važnu ulogu. Ovi ekosistemi temelje se na vanjskim inputima ili sporednoj energiji u obliku gnojiva, pesticida, životinjskog i ljudskog rada i fosilnih goriva. Usjevi, korov pa čak i drveće sastavni su vidljivi biotički dijelovi agroekosistema. Osim toga, važnu ulogu ima i raznolikost mikroorganizama tla. Agroekosistemi su evoluirali od jednostavnih i tradicionalnih do modernih, gdje visokovrijedni kultivari i oportunistički korovi i štetnici (bez obzira na njihovo uklanjanje sofisticiranim metodama) cvjetaju u okruženju s ostacima gnojiva i pesticida. Fenomen alelopatije vrlo je čest u agroekosistemima (Kohli i sar., 1998; Singh i sar., 2001; Weston i Duke, 2003). Zapravo, prvih nekoliko izvještaja o alelopatiji opaženo je na usjevima, npr. slanutka (Theophrastus, 300. godina prije nove ere). Poznato je također da brojni usjevi, korov i drveće imaju važnu alelopatsku ulogu u agroekosistemima (Kohli i sar., 1998; Rizvi i sar., 1999; Batish i sar., 2001; Qasem i Foy, 2001).

### 10.1 Pojam korova

Korovske vrste mogu se definisati kao one biljke „izvan mjesta“ sa antropocentričkog stanovišta. Temeljna osnova za zdravo suzbijanje korova u poljoprivredi je poznavanje:

- a) prisutnih vrsta i nivoa zaraze,
- b) biologije i ekologije rasprostranjenih vrsta,
- c) interferencije između prisutnih vrsta korova, i
- d) tehnički učinkovite, ekonomski održive i ekološki sigurne metode kontrole (Labrada i Parker, 1994).

Pregled najozbiljnijih korova globalno, a na temelju njihove rasprostranjenosti i prisutnosti u usjevima dat je u Tabeli 10.1. Taksonomski i etnografski dokazi pokazuju da su važni korovi i usjevi usko povezani i da potiču od zajedničkog pretka (tj. *Avena fatua* i *A. sativa*; *Sorghum halepense* i *S. vulgare*).

<b>Tabela 10.1. Najčešći korovi u svijetu (Holm i sar. 1977)</b>		
Rang	Vrsta	Pripadnost i životna forma
1	<i>Cyperus rotundus</i> L.	Monokotila, Cyperales, Cyperaceae, Geofita <sup>2</sup>
2	<i>Cynodon dactylon</i> (L.) Pers.	Monokotila, Graminales, Gramineae, Geofita
3	<i>Echinochloa crus-galli</i> (L.) Beauv.	Monokotila, Graminales, Gramineae, Terofita
4	<i>Echinochloa colonum</i> (L.) Link.	Monokotila, Graminales, Gramineae, Terofita
5	<i>Eleusine indica</i> (L.) Gaertner	Monokotila, Graminales, Gramineae, Terofita
6	<i>Eichhornia crassipes</i> (Mart.) Solms.	Monokotila, Liliiflorae, Pontederiaceae, Hidrofitna
7	<i>Portulaca oleracea</i> L.	Dikotila, Centrospermae, Portulacaceae, Terofita
8	<i>Chenopodium album</i> L.	Dikotila, Centrospermae, Chenopodiaceae, Terofita
9	<i>Digitaria sanguinalis</i> (L.) Scop.	Monokotila, Graminales, Gramineae, Terofita
10	<i>Convolvulus arvensis</i> L.	Dikotila, Tubiflorae, Convolvulaceae, Hemikriptofita
11	<i>Sorghum halepense</i> (L.) Pers.	Monokotila, Graminales, Gramineae, Geofita
12	<i>Imperata cylindrica</i> (L.) Beauv.	Monokotila, Graminales, Gramineae, Geofita
13	<i>Avena fatua</i> L.	Monokotila, Graminales, Gramineae, Terofita
14	<i>Amaranthus retroflexus</i> L.	Dikotila, Centrospermae, Amaranthaceae, Terofita

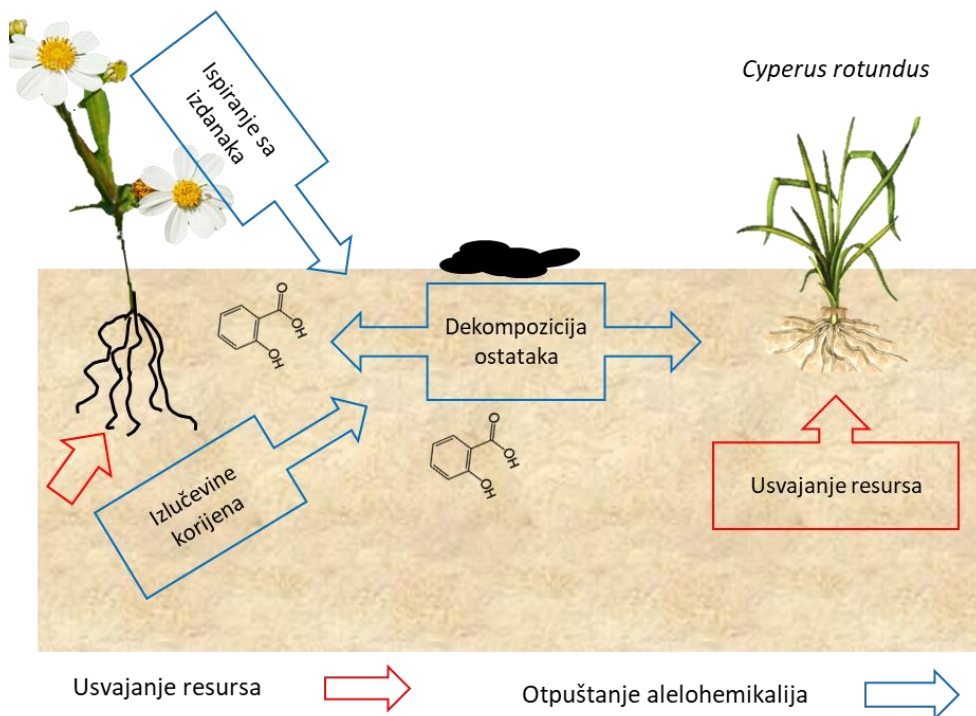
*Cyperus rotundus* L. je višegodišnja biljka iz porodice Cyperaceae koja posjeduje fotosintetski put C4 te spada među najotrovnije korove na Zemlji (Bendixen i

<sup>2</sup> Raunkierovi životni oblici biljaka zasnovani na položaju organa koji preživljavaju. *Geofita* - biljka preživljava nepovoljnu sezonu u formi lukovice, rizoma, gomolja ili korijena bez nadzemnih dijelova. *Terofita* - nepovoljnu sezonu preživljava kao sjeme, *Hemikriptofita* - preživljavaju pupoljci na ili ispod samog nivoa tla. *Hidrofitna* - vodeno bilje sa pupoljcima koji preživljavaju nepovoljnu sezonu zakopani u tlu ispod vode.

Nandihalli, 1987; Peerzada, 2017). Ova vrsta razmnožava se uglavnom gomoljima, rijetko sjemenom (Baloch i sar., 2015). Nakon klijanja, vrsta *Cyperus rotundus* može formirati nove gomolje u roku 4–6 sedmica. Istraživanja pokazuju da *Cyperus rotundus* može uzrokovati smanjenje prinosa kupusa, paradajza, krastavca, graha, mrkve, paprike, crvenog i bijelog luka i mnogih drugih usjeva za 35–89% (Cirujeda i sar., 2011).

Istraživanja Hsueh i sar. (2020) su pokazala da vrsta *Bidens pilosa* L. var. *radiata* Sch. Bip. smanjuje rast i broj gomolja vrste *Cyperus rotundus* (Slika 10.1). Nadalje, *Bidens pilosa* L. var. *radiata* Sch. BIP. (BPr) posjeduje značajan alelopatski učinak inhibicije na mnoge biljne vrste. Xuan i Khanh (2016) ukazali su na 301 spoj (uključujući poliacetilene, flavonoide, fenolne kiseline, terpene, masne kiseline, itd.) koji su izolirani iz različitih dijelova *B. pilosa*. Među tim spojevima, alelohemikalije odgovorne za fitotoksičnost uglavnom su bili poliacetileni i fenoli. Campbell i sar. (1982) utvrdili su da fenilheptatrin (PHT) iz listova *Bidens pilosa* značajno inhibira rast sadnica *Asclepias syriaca* L., *Chenopodium album* L., *Phleum pratense* L. i *Trifolium pratense* L.

*Bidens pilosa* var. *radiata*



**Slika 10.1.** Interakcija alelopatije i kompeticije između *Bidens pilosa* L. var. *radiata* i *Cyperus rotundus*

## 10.2 Alelopatski korovi

Korovi su sastavni i ekološki važni dijelovi agroekosistema. Uprkos njihovom velikom uklanjanju iz tih sistema, korovi se i dalje razvijaju i predstavljaju prijetnju usjevima. Korovi su se razvili zajedno s biljnim kulturama. Imaju brojne fiziološke, agronomske i reproduktivne karakteristike koje ih čine uspješnima u odnosu na druge biljke (Kohli i sar., 2004). U agroekosistemima se natječu s biljnim kulturama za resurse, miješaju se sa žitaricama, smanjuju prinos usjeva i pogoršavaju njihovu kvalitetu, a time stvaraju i ogroman financijski gubitak. Gotovo 12% ukupnog gubitka prinosa usjeva pripisano je samo korovu (Anaya, 1999). Brojni korovi koji se posebno nalaze u agroekosistemima također su poznati po tome što posjeduju alelopatska svojstva koja ih dodatno čine konkurentnijim i time nepovoljno utiču na usjeve (Putnam i Weston, 1986; Kohli i sar., 1998; Weston i Duke, 2003). Qasem i Foy (2001) izvijestili su o gotovo 240 korova koji imaju alelopatska svojstva.

Među alelopatskim korovima, *Parthenium hysterophorus* uzrokuje veliku štetu u Indiji, Australiji i drugim dijelovima svijeta (Kohli i Rani, 1994; Evans, 1997). To je invazivni korov koji posjeduje nekoliko karakteristika uključujući alelopatiju koja pogoduje njegovom brzom širenju (Kohli i Rani, 1994). Svi dijelovi ovog korova, uključujući osušene ostatke, su alelopatske i tako doprinose većem udjelu alelohemikalija u okolišu (Kohli i Batish, 1994; Batish i sar., 2002; Singh i sar., 2003c). Neke od alelohemikalija *P. hysterophorus* su topive u vodi, dok su druge netopive, te se uglavnom oslobađaju kroz procjedne vode, mikrobnom razgradnjom i kroz eksudate korijena. Hemijski su najčešće terpenoidi (seskviterpen laktoni) kao i fenoli (fenolne kiseline) (Kanchan i Jayachandra, 1980; Kohli i Batish, 1994). Među seskviterpenskim laktonima, partenin je vrlo čest i nalazi se u većoj količini i najvjerojatnije se pohranjuje u trihome kako bi se izbjegla toksičnost unutar biljaka (Picman i Picman, 1984). Poznato je da partenin djeluje fitotoksično protiv mnogih biljaka (Batish i sar., 2002) uključujući vrste *Avena fatua* i *Bidens pilosa*. Naime, partenin kod ovih vrsta je djelovao na smanjenje dužine korijena i izdanka te suhe mase sadnica. Inhibicija rasta korijena bila je veća nego kod rasta izdanaka. Pored toga, partenin je uzrokovao smanjenje sadržaja hlorofila i gubitak vode u korovskim vrstama. U tlu gdje raste *Parthenium hysterophorus*, među fenolnim kiselinama, zabilježene su kafeinska, ferulinska, *p*-kumarinska, *p*-hidroksibenzojeva i anizinska kiselina. Ova vrsta uzrokuje brojne štete među kojima su zdravstveni problemi kod ljudi i životinja, smanjenje nutrijenata u travnjacima, ekološke probleme u vidu gubitka prinosa u poljoprivrednim sistemima (Kohli i Rani, 1994).

*Ageratum conyzoides* L. - je još jedan korov koji postaje prijetnja u agroekosistemima. To je jednogodišnji invazivni korov koji potiče iz Južne Amerike i koji je postao naturaliziran u raznim dijelovima jugoistočne Azije. Spada u korove poljoprivrednog zemljišta i zahvata polja usjeva čime se znatno otežava rast usjeva te dovodi do smanjenja prinosa (Kohli, 1997). Utvrđeno je da ozbiljno utiče na usjeve kukuruza, pšenice i riže. Vodeni ekstrakti pripremljeni iz listova, stabljike, korijena ili cjelokupnog nadzemnog dijela i ostaci korova suzbijali su klijavost i rast biljaka kao što su pšenica, rotkvice i gorušica (Kohli, 1997). Tlo prikupljeno iz zaraženog područja sa vrstom *Ageratum conyzoides* je također fitotoksično za usjeve, što se objašnjava prisutnošću fenola topivih u vodi (Singh i sar., 2003a). Osim fenola, alelopatska svojstva korova pripisana su oslobađanju hlapljivih eteričnih ulja bogatih mono- i seskviterpenima, te nekoliko flavonoida identificiranih u vodenim ekstraktima (Kong i sar., 1999, 2002; Okunade, 2002; Singh i sar., 2003a).

### 10.3 Reproductive strategije tri vrste korova

Rasijavanje sjemena i klijanje sjemena su kritične faze u životnom ciklusu biljke, a tokom tih faza snage prirodne selekcije imaju maksimalnu priliku da izvrše svoj uticaj.

#### 10.3.1 *Portulaca oleracea* L.

*Portulaca oleracea* ili tušt (Slika 10.2) je sukulentna vrsta sa stabljikama koje mogu rasti uspravno ili strše, ovisno o svjetlosnim uslovima. To je jedan od korova koji je najuspješniji u kolonizaciji obradive zemlje širom svijeta (Allard, 1965). Ova biljka je glavni otrovni korov za 45 tipova usjeva u 81 zemlji, a plodni sloj tla zasađen kukuruzom sadrži oko 220.000 sjemenki ove vrste po m<sup>2</sup>. Može ozbiljno smanjiti prinos usjeva poput pšenice (*Triticum aestivum* L.), kukuruza (*Zea mays* L.),



Slika 10.2. *Portulaca oleracea*<sup>3</sup>

<sup>3</sup><https://worldofsucculents.com/portulaca-oleracea-common-purslane-little-hogweed-moss-rose/>

paradajza (*Solanum lycopersicum* L.) i ostalog povrća (Holm i sar., 1977). Ova vrsta korova je identificirana kao alelopatska biljka koja sadrži terpene (Xin i sar., 2008), tanine (Keys, 1976), saponine (Iwu, 1993), alkaloidne (Xiang, 2005), fenolne kiseline i flavonoide (Zhu i sar., 2010; Erkan, 2012).

Plod se sastoji od gotovo okruglih do jajolikih kapsula, obično dugačkih oko 4–8 mm, koje se otvaraju otprilike oko sredine kako bi se oslobodile sjemenke. Sjemenke su sitne, promjera manje od 1 mm, kružnog oblika do jajolikog, spljoštene i smeđe do crne. Biljka proizvodi veliki broj sjemenki. Njegova unutrašnja struktura je potpuno prilagođena što učinkovitijoj disperziji sjemena doprinoseći korovitosti ove vrste u obradivom zemljištu.

### 10.3.2 *Chenopodium album* L.

Smatra se da je bijela loboda (Slika 10.3) jedna od najuspješnijih kolonizacijskih vrsta. Biljka je uspravna, kruta, blijedozelena i raste do 2 metra u bogatom, vlažnom tlu, te razvija snažan korijen. Tokom dugih fotoperioda od 16 do 18 sati u umjerenoj zoni, biljka snažno raste i postiže veliku visinu prije nego što je kratkim danima potaknuta na cvatnju. Budući da nema poseban sistem raspršivanja sjemena, većina njezinog sjemena odlaze se u blizini matične biljke: takvo taloženje uzrokuje da raste u zakrpama u usjevima. Ova vrsta uspijeva na svim vrstama tla. Najveću visinu postiže na plodnim teškim tlima bogatim nitratima. Plod je orašica, a sjeme je obično prekriveno tankim slojem perikarpa.



Slika 10.3. *Chenopodium album*<sup>4</sup>

Razmnožavanje *Chenopodium album* L. je iz sjemena, a samo sjeme je heteromorfno. Boja sjemena kod iste biljke može varirati od crne i sjajne, do smeđe i smeđe zelene. Cvijet se razvija od jula do septembra, a sjeme dozrijeva od augusta do prvog mraza. Sjemenke su horizontalno pljosnate, glatke i sjajne. Dimenzije sjemenki lobode u prosjeku su širine 1,2 mm, a dužine 1,3 mm. Klijanje sjemena

<sup>4</sup> [https://en.wikipedia.org/wiki/Chenopodium\\_album](https://en.wikipedia.org/wiki/Chenopodium_album)



započinje probijanjem sjemenog omotača u mikropilarnoj regiji čime se nadvladava stanje mirovanja (Aliotta i sar., 2002).

Prethodna istraživanja pokazala su da postoje alelopatski učinci *C. album* na pšenicu (*T. aestivum*) uz efekte smanjenja klijavosti sjemena, smanjenja dužine izdanka i korijena (Daizy i sar., 2006.); također *C. album* ima efekat na klijanje i rast rotkve (Malik i sar., 1994.) i šafrana (Rezaie i Yarnia, 2009).

### 10.3.3 *Amaranthus retroflexus* L.

Neke vrste roda *Amaranthus* (Slika 10.4) su ozbiljni korovi širom svijeta, kao što su: *Amaranthus retroflexus*, *A. spinosus*, *A. viridis*, *A. hybridus*, *A. lividus* i *A. blitoides*. *Amaranthus spinosus*, *A. retroflexus* i *A. viridis* pripadaju među najčešće korove, a *A. retroflexus* i *A. spinosus* nadmeću se s drugim korovima i travama na pašnjacima, usjevima i oko urbane zone.

*Amaranthus retroflexus* (štir) je vrsta koja je najrasprostranjenija, te pokazuje otpornost na triazinske herbicide i razvila je otporne biotipove, pa su od 1990-ih intenzivno proučavana njena biološka i alelopatska svojstva (Suma i sar., 2002). *A. retroflexus* ima zeljastu uspravnu stabljiku, sitno dlakavu, slobodno razgranatu, a može narasti do 2 m. Glavni korijen je ružičast ili crven, listovi su naizmjenični, jajoliki do 10 cm dugi; cvjetovi mnogobrojni, mali, obrasli gustim tupim bodljicama dužine 1 do 5 cm, gusto nagomilani na terminalnoj cvati dužine 5 do 20 cm.



Slika 10.4. *Amaranthus retroflexus*<sup>5</sup>

Cvijet čini pet tepala koje su mnogo duže od plodova, jedan tučak i pet prašnika; plod je kapsula, spljošten, dugačak 1,5 do 2 mm, odvajajući se po sredini poprečnom linijom; sjeme je ovalno do jajasto, pomalo spljošteno, dužine od 1 do 1,2 mm, sjajno crne ili tamno crveno-smeđe boje.

Ekstrakti štira sadrže alelohemikalije poput aldehida, alkaloida, apokarotenoida, flavonoida, steroida, ksiloida, hlorogenske kiseline i saponina (Anaya i sar., 1987). Alelohemikalije izlučuju nadzemni organi odakle se potom

<sup>5</sup> [https://en.wikipedia.org/wiki/Amaranthus\\_retroflexus](https://en.wikipedia.org/wiki/Amaranthus_retroflexus)

otpuštaju u tlo potpomognuti kišom ili vodom za navodnjavanje (Karimi, 1995; Khanh i sar., 2006).

Treba napomenuti da sva tri korova imaju istu embriologiju sjemena. Zapravo, sjeme je sočivasto, sjemenka je obično crna, a na njegovoj perifernoj strani nalazi se otvor: mikropila. Embrio je zakrivljen oko škrobastog tvrdog perisperma i prekriven tankim endospermom. Zanimljiva je uloga endosperma koji tokom klijanja strši prekrivajući radikulu štiteći je od spoljašnjih faktora.

## 10.4 Alelopatski usjevi

Uočeno je da pored toga što su autotoksični, brojni usjevi pokazuju alelopatske efekte na druge usjeve i korove (Batish i sar., 2001). Od prisutnih interakcija, autotoksičnost usjeva u agroekosistemima je veoma značajna (Singh i sar., 1999b; Batish i sar., 2001) a često se taj problem naziva bolest tla ili umor tla (Yu, 1999a). Glavni uzroci autotoksičnosti usjeva uključuju namjerno ostavljanje ostataka usjeva ili starog korijenja sa fitotoksinima koji se oslobađaju u zemlju, a koji mogu direktno uticati na naredne usjeve, uzrokujući mikrobnu neravnotežu, mijenjajući organski sastav tla, povećavanjem propuštanje iona, remećenjem unosa hranjivih tvari i imobilizacijom istih. Neki od visoko važnih usjeva koji pokazuju autotoksičnost su riža, pšenica, kukuruz, šećerna trska, lucerka, krastavac, mrkva, komorač, lubenica, patlidžan, paradajz i grašak (Singh i sar., 1999b; Yu, 1999a).

Osim toga, ostaci prethodnih usjeva također utiču na učinkovitost drugih usjeva oslobađanjem alelohemikalija (Batish i sar., 2001; Singh i sar., 2001). Usjevi i njihovi ostaci oslobađaju različite fitotoksine/alelohemikalije koje su topive u vodi, netopive ili hlapljive. Te hemikalije se akumuliraju u tlu i utiču na sposobnost klijanja drugih kultura koje rastu u blizini što dovodi do ozbiljnih efekata na kvalitet i količinu prinosa usjeva (Batish i sar., 2001). Osim toga, poznato je da usjevi utiču na rast i uspostavljanje alelopatije koja se može iskoristiti za održivo upravljanje korovom (Singh i sar., 2003b).

Identificirana je velika raznolikost alelohemikalija iz usjeva koji se otpuštaju u okoliš (Tabela 10.2). Koncentracija alelohemikalija varira u ovisnosti od godina, kultivara i organa biljaka, a njihova količina se često pojačava različitim biotičkim i abiotičkim stresnim faktorima (Einhellig, 1996). Mehanizam djelovanja alelohemikalija iz usjeva je slabo razjašnjen zbog njihove složene prirode i porijekla te sinergističkog djelovanja. Dobro je objašnjen mehanizam funkcioniranja sorgoleona, koji inhibira ćelijsko disanje (Rasmussen i sar., 1992)



i fotosintezu djelujući kao PSII inhibitor (Gonzalez, 1997). Usjevi, osobito novije sorte, imaju manju količinu alelohemikalija u poređenju sa divljim srodnicima ili priključenim i koegzistirajućim korovima (Lovett, 1985). Alelopatija usjeva može biti korisna, ako je mehanizam interferencije s korovom dobro poznat, za vraćanje tradicionalnih korisnih praksi i poboljšavanja usjeva kroz alelopatisko djelovanje i selektivno uklanjanje korova (Anaya, 1999; Foley, 1999; Batish i sar., 2001).

**Tabela 10.2. Alelohemikalije identificirane iz usjeva s alelopatiskim djelovanjem i sposobnošću suzbijanja korova**

Usjev	Alelohemikalije	Reference
<i>Avena sativa</i> L.	Skopoletin, Fenolne kiseline	Guenzi i McCalla, 1966; Rice, 1984.
<i>Brassica</i> sp.	Glukozinolati i njihovi produkti razgradnje poput izotiocijanata, nitrila, epitinitrila, ionskih tiocijanata	Brown and Morra, 1995; Al-Khatib i Boydston, 1999.
<i>Fagopyrum esculentum</i> Moench.	Masne kiseline (palmitinska, stearinska, arahidna i behenska kiselina), fagomin, 4-pipedon i 2-piperdinmetanol	Tsuzuki i sar., 1987; Eskelsen i Crabtree, 1995; Iqbal i sar., 2002.
<i>Hordeum vulgare</i> L.	Gramin, hordenin	Liu i Lovett, 1993a,b
<i>Ipomoea tricolor</i> Cav.	Trikolorin A	Anaya i sar., 1990.
<i>Medicago sativa</i> L.	Medikarpin, 4-metoksi medikarpin, sativan, 5-metoksi sativan, kanavanin, saponini i fenolne kiseline poput ferulinske, hlorogenske i salicilne kiseline	Miller, 1983; Miller i sar., 1988; Dornbos i sar., 1990; Gorski i sar., 1991; Wyman-Simpson i sar., 1991; Waller i sar., 1995.
<i>Mucuna pruriens</i> (L.) DC	L-DOPA (L-3,4dihidroksifenilalanin)	Fujii, 1999a,b
<i>Secale cereale</i> L.	2,4-dihidroksi-1,4 (2H) benzoksazin-3-on (DIBOA) i 2 (3H) -benzoksazolinon (BOA), $\beta$ -hidroksi-buterna kiselina, fenolne kiseline (ferulinska, p-hidroksibenzojeva, salicilna, o-kumarna i jantarna)	Patrick, 1971; Chou i Patrick, 1976; Shilling i sar., 1985; Barnes i sar., 1987.
<i>Sorghum</i> sp.	Sorgoleon (p-benzokinon), durin (cijanogeni glikozid), produkti razgradnje poput p-hidroksibenzojeve kiseline i p-hidroksibenzaldehida	Guenzi i McCalla, 1966; Nicollier i sar., 1983; Netzley i sar., 1988; Weston, 1996.

**Tabela 10.2. Alelohemikalije identificirane iz usjeva s alelopatskim djelovanjem i sposobnošću suzbijanja korova**

Usjev	Alelohemikalije	Reference
<i>Trifolium</i> sp.	Fenolne kiseline	Rice, 1995; Breland, 1996; Ohno i Doolan, 2001.
<i>Triticum aestivum</i> L.	DIMBOA (2,4-dihidroksi-7-metoksi-1,4-benzoksazin-3-on) i fenolne kiseline poput siringinske, vanilinske, trans-ferulinske, cis-ferulinske, trans-p-kumarinske, cis-p-kumarinske i p-hidroksibenzojeve kiseline	Guenzi i McCalla, 1966; Shilling i sar., 1985; Lodhi i sar., 1987; Wu i sar., 2000.
<i>Vicia villosa</i> Roth.	Cianamid	Fujii, 1999a

## 10.5 Alelopatsko drveće u agrošumarstvu

Osim korova i usjeva, drveće je također sastavni dio poljoprivrede. Zapravo, agrošumarstvo se sada prakticira u različitim klimatskim uslovima. Nekoliko je studija pokazalo da ova praksa povećava produktivnost, poboljšava kvalitetu tla, mikroklimu i kruženje hranjivih tvari, čuva tlo, upravlja korovom i povećava ukupnu održivost (Young, 1989; Nair, 1993), iako je određen broj negativnih interakcija (uključujući alelopatske) također dokazan (Ong, 1991; Rao i sar., 1997; Kohli i sar., 1998a; Kohli i sar., 2000).

Rizvi i sar. (1999) naveli su preko 80 vrsta drveća uzgajanih pod agrošumarskim programom koji pokazuju alelopatiju. Neka od tih vrsta drveća su *Acacia* spp., *Albizia lebeck*, *Eucalyptus* spp., *Grewia optiva*, *Gliricidia sepium*, *Leucaena leucocephala*, *Moringa oleifera* i *Populus deltoides*, a utiču na učinak usjeva kroz fenomen alelopatije (Kohli i sar., 1998a; Rizvi i sar., 1999; Singh i sar., 2001). U većini slučajeva, ostaci drveća ometaju rast i uspostavljanje susjednih biljnih kultura. Nažalost, učinjeno je vrlo malo kako bi se razumjele alelopatske implikacije u agrošumarskim sistemima, iako je to važan faktor u određivanju uspjeha drveća, kao što je npr. *Eucalyptus* sp., *Populus deltoides* i *Leucaena leucocephala*, koje se intenzivno uzgajaju u agrošumarskim programima.

Inhibicijski učinak crnog oraha (*Juglans nigra*) na pridružene biljne vrste jedan je od najstarijih primjera alelopatije. Hemikalija odgovorna za alelopatiju oraha je juglon (5-hidroksi-1,4 naftokinon) (Davis, 1928; Rice, 1984). Juglon je izoliran iz mnogih biljaka unutar porodice oraha (Juglandaceae), uključujući *J. nigra*, *J. regia* i ostale (Daglish, 1950; Prataviera i sar., 1983; Sharma i sar., 2009). Bezbojni netoksični reducirani oblik, koji se naziva hidrojuglon, se nalazi u

velikim količinama posebno u listovima, ljusci ploda i korijenu oraha. Kada je hidrojuglon izložen zraku ili nekom oksidansu on se oksidira u toksični oblik, juglon. (Segura-Aguilar i sar., 1992). Kiša sapire juglon s listova i prenosi ga u tlo. Juglon inhibira rast biljaka smanjujući fotosintezu i ćelijsko disanje (Hejl i sar., 1993; Jose i Gillespie, 1998), a povećava oksidativni stres (Segura-Aguilar i sar., 1992). Za drvo oraha je dokazano da je otrovno i za zeljaste i drvenaste vrste (Funk i sar., 1979; Rietveld, 1983). Uz ove efekte zabilježeno je i da je juglon uključen u odbrambene mehanizme biljaka od patogena.

Vrstama iz roda *Eucalyptus* se zbog brzog rasta, prilagodljivost različitim uslovima sredine i komercijalnoj vrijednosti, pridaje veliki značaj u agrošumarstvu. Nekoliko je studija pokazalo da monokulturne plantaže eukaliptusa imaju malu ili gotovo zanemarivu vegetaciju ispod drveća (del Moral i Muller, 1969; Kohli, 1990). Uočeno je da je alelopatija razlog smanjenja biljne raznolikosti pod stablima eukaliptusa. Isto tako, u agroekosistemima je poznato da se eukaliptus uzgaja uz granice polja kao vjetrobran ili zaštitni pojas, koji utiču na prinos usjeva, posebno blizu linije eukaliptusovih stabala (Jensen, 1983; Onyewotu, 1985; Igbuanugo, 1988; Kohli, 1990; Kohli i sar., 1990; Singh i Kohli, 1992).

Veći broj autora (Kohli i sar., 1990; Singh i Kohli, 1992) su uočili značajno smanjenje rasta usjeva uzgajanih u blizini linije eukaliptusovih stabala (do 11 m na južnoj strani od linije eukaliptusa) a koje se odnosi na smanjenje gustoće usjeva, dužine korijena i biomase, što je posljedica alelopatskog učinka drveća. Identificirano je više otparljivih i neotparljivih alelohemikalija iz eukaliptusa (Kohli, 1990). Među otparljivim uljima, identificirani su različiti monoterpeni poput cineola, limonena, citronelola, citronelala, grandinola i  $\alpha$ -pinena, koji su vrlo toksični za klijanje i rast drugih biljaka (Kohli, 1990). Otparljiva ulja bogata monoterpenima difunduju kroz lišće, spuštaju se prema dolje jer su teži od zraka, apsorbuju se na čestice tla i utiču na vegetaciju. Među neotparljivim alelohemikalijama identifikovane su različite fenolne kiseline iz stabla, posebno iz njegove kore, sa fitotoksičnim dejstvom (Kohli, 1990). U prirodnim uslovima alelohemikalije eukaliptusa neprestano se otpuštaju u okoliš i tako utiču na druge biljke uključujući i usjeve.

Poznato je da različite vrste iz roda *Populus* ispoljavaju alelopatski učinak na druge biljke uključujući i biljne kulture (Kohli i sar., 2000). Među raznim vrstama, *P. deltoides* je najčešća vrsta u ispitivanjima alelopatskog dejstva. Dostupno je nekoliko radova koji ukazuju na štetne učinke *P. deltoides* na usjeve, uključujući pšenicu sa posebnim naglaskom na gubitak prinosa (Ralhan i sar., 1992; Singh i sar., 1998, 1999c). Pokazalo se da je alelopatija mogući razlog za

ovaj uočeni negativni učinak (Singh, 1996; Kohli i sar., 1997; Singh i sar., 1998, 1999c). Određeni broj alelohemikalija, uključujući fenolnu kiselinu i salicin (fenolni glukozid), otkriven je u vodenim ekstraktima listova i zemljištu sakupljenom pod krošnjama odraslih stabala *P. deltoides* (Singh, 1996).

*Leucaena leucocephala* je još jedno brzorastuće drvo koje fiksira azot i koje se preporučuje za plantaže pod različitim agrošumarskim programima. Međutim, na plantažama *L. leucocephala* nalazi se vrlo malo vegetacije koja raste ispod krošnje ovog drveća (Chou i Kuo, 1986). Vodeni ekstrakti pripremljeni od listova ove vrste imaju štetne učinke na brojne biljne vrste, uključujući kulture kao što su sirak, crni grah i suncokret (Suresh i Rai, 1987). Razne studije pokazale su da mimozin (neproteinska aminokiselina) kao i brojne fenolne kiseline daju alelopatska svojstva ovom drveću (Chou i Kuo, 1986).

Iz navedenog, jasno je da alelopatija (osobito drveća) igra značajnu ulogu u agrošumskim sistemima. Međutim, ako se ispravno shvate i objasne prirode hemikalija koje su uključene u proces alelopatije, takvi se mehanizmi mogu učinkovito iskoristiti za povećanje produktivnosti usjeva upravljanjem korovom, nematodama, patogenima i insektima (Kohli i sar., 1998; Rizvi i sar., 1999).

## 10.6 Mikroorganizmi i alelopatija u agroekosistemima

Mikroorganizmi imaju veliki učinak na alelopatsku aktivnost viših biljaka jer se zna da mijenjaju i/ili transformiraju količinu alelohemikalija, posebno fenola. Međutim, njihova uloga ovisi o dostupnom izvoru ugljika i drugim faktorima okoliša (Blum i sar., 1999). Mikroorganizmi mogu uticati na alelohemikalije dodavanjem ili brisanjem određenih grupa, polimerizacijom, proizvodnjom drugih organskih molekula i/ili ugrađivanjem ugljika iz drugih fenolnih spojeva u mikrobnu biomasu (Blum i sar., 1999) što rezultira promjenom aktivnosti alelohemikalija. Nadalje, u tlu preferencijalno korištenje izvora ugljika može također uticati na sistem biljka-mikrob-tlo i alelopatsko djelovanje (Pue i sar., 1995).

Alelohemikalije iz mikroorganizama su općenito nespecifične i inhibiraju rast pojedinih jednogodišnjih i višegodišnjih vrsta (Hoagland, 1990). Oni mogu biti učinkoviti u vrlo niskoj koncentraciji, kao naprimjer cikloheksimid već pri koncentraciji od 1 ug/1 (Heisey i sar., 1988) te imaju drugačiji učinak na različite sorte (Alstrom, 1991). Alelohemikalije mogu pozitivno ili negativno djelovati na rast mikroorganizama i time posredno uticati na dostupnost hranjivih tvari u

tlu, posebno azota i fosfora (Anaya, 1999; Blum i sar., 1999). Osim toga, fenolni spojevi koji se oslobađaju u tlo razgradnjom ostataka mogu uzrokovati mikrobnu neravnotežu (Chou, 1999). Prisustvo *Penicillium expansum* u voćnjacima jabuka olakšava oslobađanje alelohemijskih tvari (Berestetsky, 1972). Vezikularna arbuskularna mikoriza (VAM) također pomaže u promjeni mikroflore rizosfere što utiče na povećanje biomase sadnica jabuka (Catska, 1994). U voćnjacima breskve poznato je da nematode igraju važnu ulogu u oslobađanju i hidroliziranju amigdalina - cinogenkog spoja koji uzrokuje autotoksičnost i problem s presađivanjem. Kod vrste iz roda *Asparagus* je uočeno da alelohemijske tvari sinergiziraju s gljivičnim patogenima i time značajno povećavaju učestalost bolesti (Peirce i Colby, 1987).

## 10.7 Alelopatija u funkciji dugoročne održivosti agroekosistema

### 10.7.1 Alelopatski ostaci usjeva i kontrola korova

Za ostatke nekoliko usjeva, kao što su pšenica, riža, sirak, ječam i suncokret, poznato je da potiskuju korove svojim alelopatskim učincima. Prisutnost ostataka usjeva na površini tla suzbija korov i smanjuje upotrebu herbicida (Weston, 1996; Batish i sar., 2001). Općenito, učinak ostataka usjeva na upravljanje korovom opada nakon 4-6 sedmica zbog gubitka mase ostataka i razgradnje alelohemikalija (Smeda i Weller, 1996). Jones i sar. (1999) su izvijestili da ostaci usjeva kao što su ječam, pšenica i kanola smanjuju klijavost, rast i biomasu nekoliko korova, a među njima je najefikasniji ječam. U slučaju pšenice, ostaci na tlu potiskuju rast štira (*Amaranthus retroflexus* L.), trnovitog amaranta (*Amaranthus spinosus* L.) i visokog ladoleža (*Ipomoea purpurea* [L.] Roth.) (Banks i Robinson, 1980; Alsaadawi, 2001). Međutim, kontrola korova pomoću ostataka pšenice ovisi o količini tla pokrivenog ostacima. Pokazalo se da je pokrovnost tla od 60% s ostacima pšenice optimalna za suzbijanje korova sljedeće sezone (Bilalis i sar., 2003). Inhibitorna aktivnost pšeničnog ostatka posljedica je alelopatske interferencije (Worsham, 1984). Kod pšenice je identificirano više alelohemijskih spojeva kao što su DIMBOA i fenolne kiseline (Tabela 10.2). Isto tako, ostaci riže, kada se nalaze u tlu, smanjuju učestalost korova (Khan i Vaishya, 1992; Lin i sar., 1992). Inhibitorni učinak ostataka riže je posljedica oslobađanja alelohemikalija iz njih. Brojne alelohemikalije, uključujući fenolne kiseline, identificirane su iz ostataka riže (Chou i sar., 1981; Mattice i sar., 1998) kao i momilakton iz korijenskih eksudata (Kato-Noguchi i

sar., 2002). Uočeno je da ostaci iz *Sorghum* spp. smanjuju učestalost i rast brojnih vrsta korova (Panasiuk i sar., 1986; Hoffman i sar., 1996; Cheema i Khaliq, 2000). Ostaci iz ove vrste oslobađaju niz alelohemijskih tvari kao što je sorgoleon, cijanogeni glikozidi - durin i brojni produkti razgradnje koji dovode do supresije korova (Tablela 10.2). Vodeni ekstrakti od ostataka lucerke inhibiraju klijanje i rast brojnih širokolisnih i travnatih korova (Xuan i sar., 2001, 2003). Iako biljni ostaci imaju veliki potencijal kao strategija za suzbijanje korova, ipak postoje podaci da alelohemikalije koje iz njih se otpuštaju mogu također uticati na mnoge druge kulture (Rice, 1984, 1995; Batish i sar., 2001).

## 10.8 Alelohemijski spojevi iz viših biljaka kao izvor herbicida

Mnoge alelohemikalije koje se nalaze u biljkama i mikroorganizmima mogu se koristiti kao herbicidi bilo direktno ili indirektno služeći kao vodeći spojevi za sintezu novih klasa herbicida (Duke i sar., 2002; Singh i sar., 2003b). Najviše obećavajuće alelohemikalije uključuju isparljive monoterpene, seskviterpenske laktone, benzoksazinone i sorgoleon. Među njima, monoterpene koji posjeduju izoprenoidni prsten detaljno su istraženi za strategije koje se koriste u suzbijanju korova (Vaughan i Spencer, 1993; Singh i sar., 2002a, c; Singh i sar., 2003b). Cineole (i 1,4- i 1,8-) inhibiraju klijanje i rast korova kao što su *Cassia obtusifolia* L. i *Echinochloa crus-galli* [L.] Beauv. sa različitim načinima djelovanja (Romagni i sar., 2000). Dokazano je da cineol i citronelal suzbijaju klijanje, rast, utiču na sadržaj hlorofila i respiratornu aktivnost korova *Ageratum conyzoides* L. (Singh i sar., 2002c). Među seskviterpenskim laktonima, uočeno je da artemizinin i parthenin kao i njihovi derivati posjeduju herbicidnu aktivnost koja pokazuje fitotoksičnost prema brojnim vrstama korova (Dayan, 1999; Batish i sar., 2002; Singh i sar., 2002b). Parthenin potiskuje rast korova poput *Ageratum conyzoides* L., *Avena fatua* L., *Bidens pilosa* L. i niza vodenih korova (Pandey, 1996; Batish i sar., 1997, 2002). Singh i sar. (2002b) su pokazali da osim smanjenja rasta *Ageratum conyzoides* L., parthenin također negativno utiče na sadržaj različitih makromolekula te narušava aktivnost enzima. Zbog navedenog, parthenin može poslužiti za sintezu novog herbicida.

Poznato je da benzoksazinoidi DIBOA i DIMBOA, prisutni u brojnim žitaricama kao što su pšenica, kukuruz i raž, sprečavaju rast korova kao što je *Digitaria* spp., *Panicum miliaceum* i *Avena fatua* L. (Barnes i Putnam, 1987). Sorgoleon pronađen u korijenskim eksudatima vrsta iz roda *Sorghum* je još jedan važan

spoj koji pripada klasi benzokinona. Može se koristiti kao herbicid, te je fitotoksičan prema brojnim vrstama korova (Weston i Czarnota, 2001).

## 10.9 Fitotoksini iz mikroorganizama sa sposobnošću suzbijanja korova

Patogeni i nepatogeni mikroorganizmi također su izvor potencijalnih herbicida i veliki broj mikrobioloških izolata se testira u tu svrhu (Hoagland, 2001; Mallik, 2001; Singh i sar., 2003b). Fitotoksini mikrobnog porijekla bili su predmet istraživanja nekoliko autora (Omura, 1986; Hoagland, 2001; Mallik, 2001; Duke i sar., 2002). Nažalost, njima je posvećeno malo pozornosti uglavnom zbog problema prilikom kultivacije i specifičnosti domaćina.

Neki od značajnih izvora mikrobnih fitotoksina s herbicidnim djelovanjem su *Streptomyces* spp. (posebno *S. hygroscopicus* i *S. viridochromogenes*), *Alternaria alternata*, *Fusarium* spp. i *Dreschlera* spp. (Hoagland, 2001). Najuspješniji primjer mikrobnih proizvoda s herbicidnim potencijalom su bialafos i njegov produkt razgradnje ili herbicidni dio fosfinotricin koji proizvode *Streptomyces viridochromogenes* i *S. hygroscopicus*. Bialafos je proherbicid, koji se razlaže u fosfinotricin u ciljnim vrstama. Inhibitorno dejstvo ima samo L-izomer - prirodni oblik fosfinotricina. I bialafos i fosfinotricin imaju kratko vrijeme poluraspada od 2-3 dana odnosno 4-7 dana u tlu. Herbicidno djelovanje bialafosa može se pojačati kombinacijom azotnih gnojiva. Istraživanja su pokazala da fosfinotricin nema genotoksične, kancerogene ili bilo koje druge toksikološke efekte na neciljane vrste (Hoagland, 2001).

Bialafos je djelotvoran u kontroli određenog broja monokotiledonih i dikotiledonih korova brže od glifosata, ali sporije od parakvata (Duke, 1986). Komercijalna herbicidna formulacija fosfinotricina je poznata kao glufosinat, koji je njegova amonijeva sol. Opći simptomi glufosinata su hlороza i uvenuće unutar 3-5 dana nakon primjene. Fosfinotricin je snažan inhibitor glutamin sintetaze. Bialafos i fosfinotricin su jedinstveni po tome što su antibiotici i herbicidi.

Patentirano je na stotine jakih mikrobnih fitotoksina, ali samo je nekoliko komercijaliziranih zbog njihove toksičnosti prema sisarima kao i drugih toksikoloških implikacija. Na primjer, poznato je da je AAL-toksin, sekundarni metabolit izolovan iz *Alternaria alternata*, učinkovit protiv brojnih vrsta korova koje pokazuju jaku herbicidnu aktivnost (Abbas i sar., 1995). Međutim, on je također toksičan za životinje, stoga se ne koristi kao herbicid.



Lišajevi, iako ne spadaju u mikrobe, još su jedan izvor sekundarnih metabolita, osobito usnična kiselina i antrakinoni. To su jedinstvene hemikalije koje pokazuju nova molekularna ciljna mjesta i herbicidno djelovanje (Dayan i Romagni, 2001). Usnična kiselina inhibira p-hidroksifenilpiruvatoksigenazu (HPPD) - enzim biosinteze karotenoida. Nađeno je da je *in vitro* aktivnost usnične kiseline superiorna u odnosu na bilo koji drugi inhibitor ovog molekularnog ciljnog mjesta. Od antrakinona dobivenih iz lišajeva, emodin i rodokladonska kiselina vrlo su aktivni protiv sadnica viših biljaka, osobito trava. Zbog svoje jednostavne hemijske prirode i sinteze ovi spojevi su idealni kandidati za proizvodnju novih herbicida (Dayan i Romagni, 2001).

## 10.10 Alelopatija i unapređenje usjeva

Iz gore navedenog jasno je da se u agroekosistemima javlja mnoštvo alelopatijskih interakcija između usjeva, korova, drveća i mikroba. Različiti pristupi usjevima, čak i sortama, razlikuju se u njihovom alelohemijskom sadržaju koji im pruža različit nivo selektivne prednosti u odnosu na korove (Wu i sar., 1999; Singh i sar., 2003b).

Sorte brojnih usjeva (uglavnom riža, pšenica, sirak i raž) se proučavaju s ciljem odabira onih s višim alelohemijskim sadržajem u odnosu na sposobnost suzbijanja korova (Singh i sar., 2003b). Najviše studija je urađeno na riži zbog njene sposobnosti suzbijanja korova (Dilday i sar., 2001). Najveći alelopatijski potencijal riže uočen je protiv vrste *Ammania coccinea* Rottb., zatim *Heteranthera limosa* [Sw.] Willd.) te na *Echinochloa crus-galli*.

U pšenici su proučavani spojevi koji bi se koristili protiv korova, posebno ljulja (*Lolium* spp.), dok je sposobnost suzbijanja korova povezana s količinom alelohemijskog sadržaja u njima posebno fenolnih kiselina (Wu i sar., 2002). Isto tako, ispitivanja su rađena na hordeninu i graminu u ječmu i sorgoleonu u sirku (Singh i sar., 2003b). Na temelju skrininga pokrenuti su različiti programi poboljšanja usjeva korištenjem molekularno-genetskih tehnika, ali je mali uspjeh postignut vjerojatno zbog kvantitativnih karaktera alelopatijskih osobina i poligenske prirode njihovog nasljeđivanja.

U tom smjeru, Duke i sar. (2001) i Scheffler i sar. (2001) su predložili dva pristupa:

1. povećanje alelopatijskog potencijala određene kulture i
2. proizvodnju alelopatijskih transgena umetanjem gena koji kodiraju određenu alelohemikaliju.



Za prvi pristup, određeni genotipovi su odabrani uz pomoć DNK markera kao što je PCR, RFLP, RAPD i AFLP. Uspješno su korišteni u riži za selekciju fenotipa (Rimando i sar., 2001), te za proizvodnju glukozinolata u uljanoj repici (Toroser i sar., 1995). Čak i različite biljne genomske i proteomske tehnike mogu se koristiti za povećanje sposobnosti za suzbijanje korova (Birkett i sar., 2001).

### 10.11 Alelopatija i upravljanje štetočinama

Osim za suzbijanje korova, alelopatske interakcije i alelohemikalije također se mogu koristiti za suzbijanje raznih štetočina kao što su nematode, gljivice i insekti (Rice, 1995; Cutler, 1999; Rizvi 1999; Singh i sar., 2001). Za brojne divlje biljke i vrste korova utvrđeno je da imaju antifungalnu aktivnost protiv fitopatogenih gljivica (Al-Abed i sar., 1993; Qasem i Abu-Blan, 1995; Qasem, 1996). Zapravo, prirodni biljni proizvodi i alelohemikalije nude jedan od najboljih ekološki održivih metoda kontrole bolesti biljaka. Alelohemikalije oslobođene iz ostataka alelopatskih biljnih kultura mogu uveliko smanjiti učestalost patogena koji se prenose u tlo (Yu, 1999b). Gaspar i sar. (1999) izvijestili su da triterpenoidi i druge alelohemikalije oslobođene iz pšenične slame igraju važnu ulogu u odbrani biljaka djelujući u transdukciji signala.

DIMBOA i DIBOA - alelohemikalije u pšenici, kukuruzu i raži također igraju važnu ulogu protiv štetnih predatora kao što su insekti, gljivice i bakterije (Friebe, 2001). Alelohemikalije iz korova kao što je *Ranunculus asiaticus* također inhibiraju rast i razvoj mnogih biljnih patogenih gljiva i bakterijskih vrsta (Qasem, 1996).

Vrste iz roda *Brassica* su široko poznate po svojim antipesticidnim svojstvima jer inhibiraju rast i razvoj velikog broja fitopatogenih gljiva u tlu, što se pripisuje prisutnosti glukozinolata i njihovih proizvoda razgradnje (Olivier i sar., 1999; Vaughn, 1999). Budući da su produkti razgradnje iz vrsta roda *Brassica* otparljivi u prirodi, oni su također korišteni kao potencijalni biofumiganti (sredstva za suzbijanje štetočina i patogena iz tla korištenjem biljaka koje sadrže biološki aktivne materije). Isto tako, saponini prisutni u korijenju viših biljaka poput lucerke (*Medicago sativa* L.), *Phytolacca dodecandra* L'Herit i plodova *Swartzia madagascariensis* Desv. posjeduju fungicidna svojstva protiv brojnih fitopatogenih gljiva (Oleszek, 1999; Waller, 1999).

Uočeno je fungicidno svojstvo brojnih flavonoida protiv gljivica koje se razmnožavaju sjemenom (Weidenborner i sar., 1992; Dixon, 1999). Nadalje, utvrđeno je da brojni alelopatski spojevi iz mikroba posjeduju fungicidni

potencijal protiv fitopatogena (Hoagland, 2001). Nekoliko sekundarnih metabolita iz bakterija također učestvuju u suzbijaju bolesti korijena.

Alelopatija se također može iskoristiti za suzbijanje štetnih insekata (Anaya, 1999). Poznato je da je azadirachtin učinkovit protiv gotovo 300 štetnika insekata (Devakumar i Parmar, 1993). Alelohemikalije iz biljaka imaju veliki potencijal za borbu protiv nematoda. Zeleno gnojivo uljane repice, ekstrakti iz gorušice i glukozinolati (uglavnom AITC) pokazali su se učinkovitim protiv brojnih nematoda kao što su *Meloidogyne chitwoodi*, *Caenorhabditis elegans*, *Heterodera schachtii* i *H. rostochiensis* (Mojtahedi i sar., 1991, 1993; Lazzeri i sar., 1993; Vaughan, 1999).

# 11 POGLAVLJE

## ALELOPATIJA U EKOLOŠKI ODRŽIVOJ POLJOPRIVREDI

Nesumnjivo korištenje nove poljoprivredne tehnologije [agrohemičarije (gnojiva, pesticidi itd.) i višestruka sadnja usjeva u navodnjavanim područjima], za uspjeh moderne poljoprivrede:

- učinila je da naša tla budu siromašnija,
- uzrokovala zagađenje okoliša,
- izazvala otpornosti štetočina (insekti, patogeni itd.), i
- pojavu toksičnih materija u našoj hrani.

Nova tehnologija u kratkom razdoblju od 35 do 40 godina izazvala je ove probleme, koji su uticali na stanje tla, zdravlje ljudi i životinja, okoliš i kvalitetu života. To pokazuje da nova tehnologija nije održiva tokom dugih razdoblja. Moderna poljoprivreda iskorištava resurse rasta i uzrokuje razne probleme kao što su onečišćenje okoliša putem:

- onečišćenja podzemnih resursa pitke vode pesticidima i nitratima,
- kontaminacije hrane i stočne hrane ostacima pesticida, nitrata i antibiotika,
- i oba gore navedena problema uzrokuju štetu radnicima na farmi (Pretty, 1995), uzrokujući: loše zdravlje tla i produktivnost tla i lošu kvalitetu seoskog života.

Sve je više dokaza da se prinosi žitarica u modernoj poljoprivredi ne mogu održati na trenutnom nivou, npr. rotacija riže-pšenice. U posljednjih 20 godina, prinos zrna riže i pšenice na Filipinima, Indoneziji, Indiji i Pakistanu bilježi pad od 25-30% bez obzira na korištenje preporučenih kulturnih praksi (Pretty, 1995). Poznavanje ekoloških interakcija koje se odvijaju unutar agroekosistema i održivo funkcionisanje sistema u cjelini postalo je sveobuhvatni pristup. Održivost se može postići u poljoprivredi ako je ekološki ispravna, brine o očuvanju resursa i ne degradira okoliš.

Stoga je dostupno nekoliko definicija održive/ ekološke/ ekološki prihvatljive/ organske poljoprivrede, ali za ovo poglavlje, ekološka održiva poljoprivreda znači da „poljoprivrednik uzgaja usjeve s raspoloživim resursima na farmi, smanjuje ovisnost o inputima izvan farme i održava produktivnost tla kao i čisto

okruženje tokom dugog vremenskog razdoblja. " Poljoprivrednik čuva osnovne resurse kako bi smanjio vještačke unose izvan farme i upravlja štetočinama (korovima, insektima, nematodama, patogenima) kroz interne mehanizme regulacije temeljene na ekološkim načelima i principima (Stinner i House, 1987). Ekološki održiva poljoprivreda teži integriranom korištenju širokog raspona štetočina, hranjivih tvari i tehnologijama upravljanja tlom (Pretty, 1995).

Produktivnost monokultura opada nakon nekoliko godina uglavnom zbog povećanja štetočina, patogena, bolesti tla itd. Ovi problemi mogu biti prevaziđeni kroz rotacije usjeva i interkropne sisteme, koji imaju štetne učinke na napasnike kroz različite hemijske interakcije (alelopatija) te uzrokuju fizičke prepreke za ograničavanje kretanja štetočina. Isto tako, biološka raznolikost koju osiguravaju mješavine usjeva imaju štetan učinak na štetočine i bolesti. Ti indirektni sinergijski učinci također pridonose većoj produktivnosti usjeva. Ako se ovi učinci pravilno koriste, moguće je smanjiti upotrebu hemijskih pesticida i herbicida.

## **11.1 Održavanje plodnosti tla**

Plodnost tla definirana je sposobnošću tla da maksimizira produktivnost biljaka, često unutar ekonomskih ograničenja. Mnoge države u svijetu se suočavaju s izazovom opadanja plodnosti tla, a azot se smatra glavnim ograničavajućim faktorom u rastu usjeva (Keston i sar., 2013). Azot predstavlja važan element za rast i razvoj biljaka i ključan je u poljoprivredi jer je važan sastojak biljnih ćelija na strukturnom, genetičkom i metaboličkom nivou, te se uključuje u mnoge procese rasta i razvoja biljaka, što na kraju dovodi do povećanja prinosa (Salon i sar., 2011). Studija Unkovich i sar. (2008) ukazuje da azotna gnojiva doprinose rješavanju izazova s kojim se svijet danas suočava, međutim fiksacija atmosferskog N<sub>2</sub>, pomoću mahunarki nudi najučinkovitiji način povećanja produktivnosti loših tala bilo u monokulturi, interkropingu, rotaciji usjeva ili mješovitim kroping sistemima.

### **11.1.1 Rotacija usjeva**

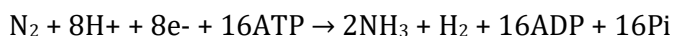
Planirana rotacija usjeva održiv je i jednostavan način za postizanje boljih prinosa usjeva, održavanje plodnosti tla i suzbijanje štetnih korova povezanih sa sistemom usjeva (Chhokar i sar., 2008; Kumar i sar., 2013b; Chauhan i Gill, 2014). Planirane rotacije usjeva omogućavaju raznolikost sistema usjeva i na taj način mijenjaju makro i mikroklimu postojećih korova (Locke i sar., 2002).

Uključivanje alelopatskih kultura u rotaciju također pomaže u suzbijanju korova (Farooq i sar., 2011; Jabran i sar., 2015). Muška uskolisna bokvica, *Plantago minor* učinkovito se kontrolira uključivanjem djeteline i zobi u tipični sistem usjeva riže i pšenice nakon svake treće godine (Chhokar i Malik, 2002; Kumar i sar., 2013a). Krompir, suncokret i djetelina kao zamjenski usjevi značajno su smanjili gustoću i biomasu *A. fatua*. Ispravna shema rotacije pšenice, kukuruza i soje pokazala se učinkovitom u suzbijanju širokog spektra korova ovih kultura. Rotacija usjeva je učinkovit alat protiv razvoja otpornosti na herbicide jer smanjuje selekcijski pritisak.

### 11.1.2 Biološka fiksacija azota

Biološka fiksacija azota je biohemijski proces pomoću kojeg se inertni dinitrogen ( $N_2$ ), plin iz atmosfere pretvara u reaktivni N, amonijak ( $NH_3$ ), u prisutnosti biološkog katalizatora, enzima dinitrogenaze (Sylvia i sar., 2005; Brady i Weil, 2008; Mokhele i sar., 2012). Dinitrogenazu obično proizvode određene prokariotske vrste koje se nazivaju dijazotrofi (Giller, 2001; Santi i sar., 2013). Uobičajeni dijazotrofi uključuju nekoliko vrsta simbiotskih bakterija roda *Rhizobium*, aktinomyceta i cijanobakterija, te slobodnoživuće prokariote poput *Azospirillum*, *Herbaspirillum* i *Azotobacter* (Sylvia i sar. 2005; Brady i Weil, 2008; Santi i sar., 2013). Treba napomenuti da se pojam *Rhizobium* zadržao povijesno, ali predstavlja niz mikrobnih skupina, trenutni podaci ukazuju na više od 10 rodova koji uključuju *Allorhizobium*, *Bradyrhizobium*, *Mesorhizobium*, *Rhizobium*, *Sinorhizobium*, *Azorhizobium*, *Burkholderia*, *Microlohi*, *Phylgabac*, *Ochrobacterium*, *Methylobacterium* i *Shinella* (Weir, 2016).

Najučinkovitiji procesi fiksiranja azota odvijaju se u simbiotskom ili mutualističkom odnosu s biljkama. Uobičajeni mutualistički odnos je povezanost rizobije i korijena biljaka mahunarki gdje se  $N_2$  pretvara u  $NH_3$  u biljnim nodulama.  $NH_3$  proizveden u ovoj interakciji koristi biljci jer ga biljka asimilira u aminokiseline i bjelančevine, dok mikrosimbiont, rizobija, ima koristi zbog opskrbe produktima fotosinteze (Lodwig i sar., 2003; Sylvia i sar., 2005). Sažetak niza reakcija koje se odvijaju tokom biološke fiksacije azota može se dati jednačinom (Gilleru, 2001):

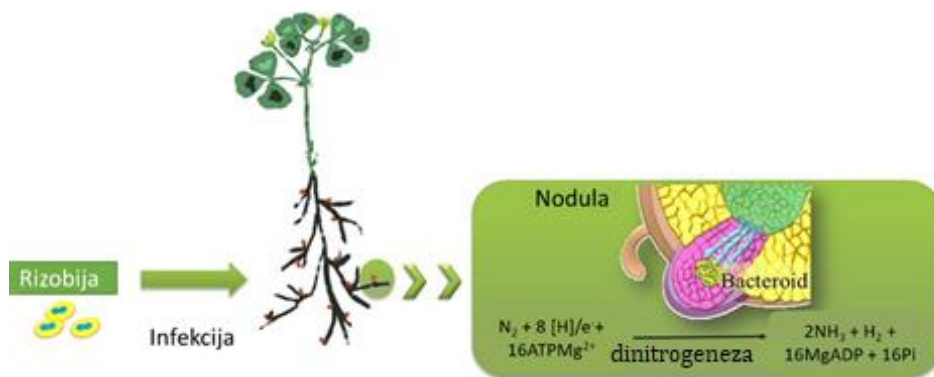


ATP nastao disanjem (oksidativna razgradnja šećera i povezanih molekula) u biljci se koristi kao izvor energije (Brady i Weil, 2008). Reakcija ovisi o katalitičkoj aktivnosti dinitrogenaze. Obično dinitrogenaza kod rizobije postoji kao kompleks koji sadrži dvije komponente proteina (Giller, 2001; Sylvia i sar.,

2005; Nelson i Cox, 2008). Prva komponenta ima aktivno mjesto na kojem je  $N_2$  zapravo redukovano, a poznat je kao molibden željezo (MoFe) protein ili dinitrogenaza, dok druga komponenta obezbjeđuje elektrone za redukciju  $N_2$  i poznata je kao Fe protein ili dinitrogenaza reduktaza (Giller, 2001; Sylvia i sar., 2005; Cheng, 2008).

Aktivnost dinitrogenaze integrira se s normalnim metabolizmom biljke preusmjeravanjem redukcijjskih ekvivalenata, elektrona, na ferodoksin ili flavodoksin koji doniraju elektrone Fe proteinu (Taiz i Zeiger, 2006). Prvo, Fe protein se redukuje elektronima doniranim ferodoksinom (donorom elektrona) (Giller, 2001). Reducirani Fe protein veže dvije molekule magnezijevog adenosin trifosfata (MgATP) i redukuje MoFe protein (prenos elektrona) (Giller, 2001; Cheng, 2008). Za svaki prenos elektrona iz Fe proteina u MoFe protein, slijedi hidroliza dvije vezane MgATP molekule, dajući dvije MgADP molekule (Slika 11.1). Uključivanje molekula ATP u proces daje energiju za cijepanje trostruke veze  $N_2$  i omogućava da se atomi vodika kombiniraju s N atomima. MoFe protein donira dva elektrona koja su praćena s dva atoma vodika po ciklusu u  $N_2$  da bi se dobio  $NH = NH$ .

U dva naredna ciklusa ovog postupka (od kojih svaki zahtijeva elektrone donirane ferodoksinom),  $HN = NH$  reducira se na  $H_2N-NH_2$  te se zauzvrat smanjuje na  $2NH_3$  (Giller, 2001). Treba napomenuti da je za svaku reakciju fiksacije  $N_2$  preneseno osam elektrona, od kojih je šest potrebno da se  $N_2$  reducira na dvije molekule  $NH_3$ , a preostala dva za proizvodnju jedne molekule  $H_2$  (Havlin i sar., 2005; Nelson i Cox, 2008). Svaki prenos elektrona popraćen je hidrolizom dviju molekula ATP-a, stoga se 16ATP hidrolizira u 16ADP i 16P<sub>i</sub> molekula (Giller, 2001; Cheng, 2008).



Slika 11.1. Shema fiksacije azota pomoću rizobija (Teng i sar., 2015)

### **11.1.3 Faktori koji utiču na brzinu biološke fiksacije azota kod leguminoza**

Na brzinu fiksacije azota utiču brojni faktori, uključujući temperaturu, vlagu, reakciju tla, raspoloživi azot, dostupnost esencijalnih biljnih nutrijenata, postupak obrade tla i uticaj vezikularno arbuskularne mikorize ( VAM) (Giller, 2001; Sylvia i sar., 2005; Brady i Weil, 2008; Makoi i Ndakidemi, 2009; Mohammadi i sar., 2011).

Temperatura utiče na fiksaciju azota tako što djeluje na preživljavanje i metaboličke aktivnosti rizobija, jer visoke temperature denaturišu proteine uključujući enzime dok vrlo niske temperature dovode do gubitka funkcije mikrobne membrane i smanjenog afiniteta prema supstratima (Nedwell, 1999). Ekstremne temperature utiču i na nodulaciju smanjujući razmjenu signala između simbiotskih partnera, čime se sprečava infekcija korijenskih dlačica, diferencijacija bakteroida unutar nodula i aktivnost dinitrogenaze (Mohammadi i sar., 2011; Lebrazi i Benbrahim, 2014). Variranja u mikrobnoj toleranciji na različite temperaturne vrijednosti pripisuju se genetskim razlikama pri čemu sojevi koji podnose vrlo visoke i vrlo niske temperature posjeduju gene toplinskog šoka i gene hladnog šoka (Nedwell, 1999; Rodrigues i sar., 2006). Ovi geni omogućuju tolerantnim mikrobnim sojevima da proizvode toplinske i hladno stabilne proteine u toplim i hladnim okruženjima, omogućavajući im normalno obavljanje metaboličkih procesa (Coyne, 1999).

Hranjive tvari iz biljaka mogu uticati na fiksiranje azota i negativno i pozitivno. Mohammadi i sar. (2011) izvijestili su o negativnom eksponencijalnom odnosu između stope N gnojiva i fiksacije  $N_2$ . Višak nitrata u tlu može smanjiti aktivnost dinitrogenaze jer je njegova proizvodnja inhibirana prisutnošću produkta (Sylvia i sar., 2005).

Na prisutnost učinkovitih rizobijalnih sojeva donekle utiču i faktori okoline, pri čemu ekstremne vrijednosti pH tla, nivo vlage i saliniteta utiču negativno na njihov opstanak (Abd-Alla i sar., 2014). Suho i slano okruženje smanjuju preživljavanje mikroorganizama dovodeći do skupljanja citoplazme, oštećenja membrane i strukture ribosoma, te smanjenog rasta (Abd-Alla i sar., 2014). Brojna su istraživanja pokazala smanjenje aktivnosti dinitrogenaze, broja nodula i biološke fiksacije azota zbog solnog stresa i suhih uslova (Shereen i sar., 1998).

Brojna istraživanja pokazuju da sorte mahunarki, postupci obrade tla, kropping sistemi i vezikularne arbuskularne mikorizne gljivice utiču na nodulaciju i biološku fiksaciju azota.

#### 11.1.4 Značaj leguminoza u ekološki održivoj poljoprivredi

Članovi porodice Fabaceae uglavnom se sastoje od zeljastih biljaka, grmlja i malo drveća. Leguminoze ili mahunarke su na drugom mjestu u pogledu proizvodnje i prehrambenih aspekata na globalnom nivou, odmah nakon žitarica. Sadrže i mnoge druge mineralne komponente u značajnim količinama pa se mahunarke smatraju značajnim izvorom bjelančevina. Mahunarke imaju ne samo korisnu ulogu kao hrana za ljude, već također imaju pozitivne učinke na svojstva tla. Pomažu u obnovi tla i snadbjevaju azotom tlo pomoću biološke fiksacije azota, povećavaju zalihe organskog ugljika u zemlji, što je korisno za poboljšanje potencijala prinosa usjeva (Dhakai i sar., 2016). Mahunarke mogu dodati N u tlo biološkom fiksacijom azota što ne samo da štedi okoliš od prekomjerne upotrebe gnojiva, već i smanjuje gubitak N u poljoprivrednom polju (Graham i Vance-Carroll 2003; Dhakai i sar., 2016).

U prošlosti, kada hemijska gnojiva nisu bila dostupna, biološka fiksacija azota, usitnjavanje i primjena stajskog gnojiva, bili su jedini praktični koraci za održavanje plodnosti tla i osiguravanje bitnih hranjivih tvari za usjeve. Čak i danas u sušnim područjima koja primaju manje od 300 mm padavina godišnje, poljoprivrednici ne primjenjuju hemijska gnojiva zbog nesigurnosti proizvodnje usjeva. U takvim regijama, mahunarke su glavna komponenta sistema uzgoja, koji putem biološke fiksacije azota održava plodnost tla i također osigurava hranu bogatu proteinima i hranu za stoku.

U navodnjavanim područjima, neprekidna kultura žitarica zahtijeva korištenje velikih količina azotnih gnojiva što rezultira razvojem nepoželjnih svojstava tla i kontaminacijom podzemnih vodnih resursa. U takvim uslovima, uključivanje mahunarki u uzgojni sistem i upotreba plavozelenih algi (*Azolla*) je imperativ, budući da organski azot iz biološke fiksacije azota može biti prikladniji od azota iz gnojiva, jer se postupno oslobađa kako bi postao dostupan u vrijeme kada su uslovi povoljni za mikrobnu aktivnost i rast biljaka. U ekološki održivom uzgoju, mahunarke bi trebale alternirati sa žitaricama koje su zahtjevnije za uzgoj uz pravilno osmišljene plodorede (Lampkin, 1992).

U plodoredu se prenos azota odvija razgradnjom ostataka mahunarki i mineralizacijom organskog azota. Mineralizirani oblici azota se zatim



apsorbiraju u sljedećem usjevu. Količina prenesenog azota ovisi o ukupnoj utvrđenoj količini i krajnjem korištenju mahunarki, tj. zelenog gnojiva, stočne hrane ili žitarica, ostataka uklonjenih / dodanih u tlo i drugih faktora.

Stoga je za smanjenje onečišćenja okoliša azotnim hemijskim gnojivima nužno uključiti mahunarke (zrna mahunarki, krmne leguminoze, usjeve za stajsko gnojivo) u godišnjim plodoredima.

### **11.1.5 Miješanje usjeva ili interkroping**

Interkroping podrazumijeva rast dva ili više usjeva zajedno, na istom mjestu u isto vrijeme. Cilj je pronaći sistem gdje je cjelina veća od broja dijelova, načina na koje biljke zajedno rade bolje nego kao pojedinačni usjevi. Prirodni sistemi su raznoliki, uključujući mnoge biljke, životinje, mikroorganizme i gljivice.

Interkroping sistemi su jedan od načina da se ta raznolikost primjeni u agroekosistemima. Oni su manje uobičajeni u ekstenzivnim ratarskim kulturama, gdje je sa pojedinačnim usjevima lakše upravljati. Interkropi mogu imati različite oblike: jednogodišnje biljke s trajnicama, višegodišnje smjese, mješavine vrsta ili mješavina sorti.

Interkropiranje ima određene prednosti u pogledu proizvodnje, zdravlja tla i produktivnosti sistema (Farooq i sar., 2011; Cheema i sar., 2013). Pored toga, interkroping imaju značajnu ulogu u suzbijanju korova usljed pojačane konkurencije, fizičke dominacije, zauzimanja prostora i alelopatskog uticaja (Singh i sar., 2015). Interkroping alelopatskih usjeva s drugim usjevima može omogućiti suzbijanje korova zbog biohemijskih učinaka i, na taj način, može poboljšati suzbijanje korova u glavnim usjevima (Cheema i sar., 2013; Jabran i sar., 2015). U petogodišnjem eksperimentu, Banik i sar. (2006) izvijestili su da je interkroping pšenice i slanutka poboljšao suzbijanje korova u usporedbi s monokropingom (uzgoj jednog usjeva iz godine u godinu). Integracija interkropinga uz optimalan razmak redova i ručno plijevljenje pruža odličnu kontrolu korova.

### **11.1.6 Transfer azota u interkroping sistemima**

Poljoprivrednici i agronomi primijetili su korisne učinke mahunarki (porodica Fabaceae) u poljoprivrednim sistemima, zbog njihovog doprinosa azotom. Razne vrste mahunarki stoljećima se koriste u rotacijama usjeva i u interkroping sistemima raznih vrsta. U interkroping sistemima koji sadrže mahunarke kao dominantnu komponentu, glavni izvori azota su: atmosferski azot, azot

dostupan iz tla u organskom ili anorganskom obliku i azot sadržan u primijenjenim gnojivima. Gubici azota uglavnom nastaju denitrifikacijom, ispiranjem i isparavanjem. Iako u nekim okolnostima, interkroping sa mahunarkama možda neće znatno pridonijeti ukupnoj ekonomiji azota, gubitak istog u usporedbi sa nemahunarkama bit će mnogo veći. Općenito, interkroping sa mahunarkama će održavati sistem u pozitivnoj azotnoj ravnoteži.

U interkroping sistemima, transfer azota iz leguminoza u neleguminozne komponente se događa putem korijenskih eksudata (direktni transfer), preko VAM (vezikularno-arbuskularnih mikoriza) ili putem raspadanja i mineralizacije N iz opalog lišća, mrtvog korijenja i nodula (rezidualni prenos). Korijenski eksudati mahunarki sadrže razne azotne komponente koje se direktno apsorbiraju iz rizosfere miješanjem sa korijenjem neleguminoza.

Dva su procesa ključna za održavanje nivoa azota. Prvi se odnosi na učinkovitost kojom mahunarke fiksiraju atmosferski azot, a to zauzvrat ovisi o zdravlju leguminoze. Drugi se odnosi na prenos fiksiranog azota, bilo direktno na popratni usjev u tekućoj vegetacijskoj sezoni (direktni prenos) ili na tlo, i njegovu naknadnu dostupnost popratnim neleguminozama u tekućoj sezoni (indirektni prenos ili usjevima koji se kasnije uzgajaju (rezidualni prenos). Općenito, prenos tokom tekuće sezone je mali, a većina prenosa se događa na kraju ciklusa usjeva mahunarki. Da bi se unaprijedio prenos azota u neleguminoze u interkroping sistemu, prvi korak je težnja za većom biomasom mahunarki sa visokom koncentracijom azota, a zatim unapređenje tehnike za direktni biljka-biljka transfer (npr. mikorize) ili odgovarajuće upravljanje ostacima mahunarki sa ciljem stvaranja organske tvari u tlu kako bi se potaknuo unos do neleguminoza (Stern, 1993).

## **11.2 Alelopatija u regulisanju rasta poljoprivrednih kultura**

U modernoj poljoprivredi manipuliranje rastom biljaka ima veoma važnu ulogu. Na rast biljaka utiču spojevi koji, prisutni u vrlo niskim koncentracijama, kontroliraju fiziološke i biohemijske procese u biljci. Fiziološki procesi na koje regulatori rasta djeluju uključuju razvoj, cvjetanje, regulaciju hemijskih spojeva biljke i kontrolu usvajanja minerala iz tla. Regulatori rasta mogu biti biljnog, životinjskog, mineralnog i sintetičkog porijekla, a uključuju široku lepezu hemijskih spojeva. Pored biljnih hormona kao regulatora rasta, alelohemikalije mogu pri niskim koncentracijama poboljšati rast i prinos usjeva stimulirajući regulatorni sistem prirodnog rasta (Subtain i sar., 2014). Pored regulatora rasta

koji imaju primarnu ulogu u regulisanju rasta, alelopatski spojevi koji se također smatraju djelotvornima su lepidimoid (LM) iz vrste *Lepidium sativum* L., lepidimoična kiselina (LMA) iz *Arabidopsis thaliana* L. te arktigenin i arktigenska kiselina iz čička (*Arctium lappa* L) (Abbas i sar., 2017).

Uticaj alelohemikalija na rast biljaka može se koristiti na različite načine, npr. uključivanjem biljaka sa stimulativnim djelovanjem u plodosmjesu, kao i folijarnom primjenom njihovih vodenih pripravaka. Dokazano je stimulatивно djelovanje vodenih pripravaka nekih kupusnjača na određene biljne vrste (kukuruz, riža, grah). Spoj koji se smatra odgovornim za ovakvo djelovanje je prirodni hormon brasinolid (Subtain i sar., 2014). Nakon tretiranja graha brasinolidom primijećeno je da su tretirane biljke otpornije na vodni stres. Uz to je prisutna i veća nodulacija korijena, s kojom je povezana i bolja fiksacija azota, ali i veći prinos mahuna. Također je utvrđeno da sjeme rotkvice tretirano brasinolidom ima veću toleranciju na toksični uticaj kadmija u tlu koji inhibira klijanje i rast klijanaca rotkvice. Dostupno je relativno malo informacija o stimulativnom djelovanju alelohemikalija, jer su istraživanja uglavnom fokusirana na njihovo inhibitorno djelovanje (du Jardin, 2015). Rezultati koji su postignuti istraživanjem stimulativnog djelovanja pokazuju da alelohemikalije kao stimulatori rasta mogu pronaći svoju primjenu u poljoprivredi. Npr., dokazano je da tretman ekstraktom listova *Moringa oleifera* L. potiču rast paradajza u ranoj vegetativnoj fazi te dovode do povećanja prinosa od 20 do 35% (Abbas i sar., 2017).

Prilikom primjene tretmana u svrhu poticanja rasta potrebno je obratiti pažnju na određene faktore. Alelopatsko djelovanje je selektivno, pa se samo kod određenih vrsta može postići stimulacija. Također je važno vrijeme primjene, jer tretirane vrste ne reagiraju jednako na tretman u svim fazama rasta. Uz navedeno, važni su i temperatura, udio mineralnih soli u tlu te kompeticija. Pri temperaturi između 18 i 24 °C dokazano je da invazivna vrsta *Parthenium hysterophorus* L. povećava razvoj salate za 61%, dok se pri višim temperaturama ovo djelovanje znatno smanjuje. Suprotno od ovog primjera, vodeni ekstrakti vrste *Ipomoea cairica* L. povećavaju klijanje i rast rotkvice pri povišenim temperaturama. Iako se može reći da se alelohemikalije mogu koristiti kao stimulatori rasta, potreban je oprez jer isto tako mogu poticati rast neželjenih vrsta. Stoga su neophodna daljnja istraživanja, kao i bolje razumijevanje alelohemikalija s potencijalom stimulativnog djelovanja (Abbas i sar., 2017).



## 12 LITERATURA

Abbas, T., Nadeem, M.A., Tanveer, A., Syed, S., Zohaib, A., Farooq, N., Shehzad, M.A. (2017): Allelopathic influence of aquatic weeds on agro-ecosystems: a review. *Planta Daninha*, 35.

Abbas, H.K., Tanaka, T., Duke, S.O., Boyette, C.D. (1995): Susceptibility of various crop and weed species to AAL-toxin, a natural herbicide. *Weed Technology*, 9(1): 125-130.

Abd-Alla, M.H., Issa, A.A., Ohshima, T. (2014): Impact of harsh environmental conditions on nodule formation and dinitrogen fixation of legumes. In: Ohshima T, (ed.): *Advances in biology and ecology of nitrogen fixation*. Rijeka, Croatia: InTech Open.

Abenavoli, M.R., Sorgonà, A., Sidari, M., Badiani, M., Fuggi, A. (2003): Coumarin inhibits the growth of carrot (*Daucus carota* L. cv. Saint Valery) cells in suspension culture. *Journal of Plant Physiology*, 160(3): 227-237.

Abenavoli, M.R., De Santis, C., Sidari, M., Sorgonà, A., Badiana, M. Cacco, G. (2001): Influence of coumarin on the net nitrate uptake in durum wheat. *New Phytologist*, 150(3): 619-627.

Abraham, D., Francischini, A.C., Pergo, E.M., Kelmer-Bracht, A.M., Ishii-Iwamoto, E.L. (2003a): Effects of alpha-pinene on the mitochondrial respiration of maize seedlings. *Plant Physiology and Biochemistry*, 41(11-12):985-991.

Abraham, D., Takahashi, L., Kelmer-Bracht, A.M., Ishii-Iwamoto, E.L. (2003b): Effects of phenolic acids and monoterpenes on the mitochondrial respiration of soybean hypocotyl axes. *Allelopathy Journal*, 11(1): 21-30.

Abraham, D., Braguini, W.L., Kelmer-Bracht, A.M. and Ishii-Iwamoto, E.L. (2000): Effects of four monoterpenes on germination, primary root growth and mitochondrial respiration of maize. *Journal of chemical ecology*, 26(3): 611-624.

Achigan-Dako, A.G., Sogbohossou, O.E.D., Maundu, P. (2014): Current knowledge on *Amaranthus* spp.: research avenues for improved nutritional value and yield in leafy amaranthus in subSaharan Africa. *Euphytica Springer Press*, 197:1-15.

Achnine, L., Mata, R., Iglesias-Prieto, R., Lotina-Hennsen, B. (1998): Impairment of photosystem II donor side by the natural product odoratol. *Journal of agricultural and food chemistry*, 46(12): 5313-5317.

Achnine, L., Mata, R., Lotina-Hennsen, B. (1999a): Interference of the natural product 7-oxo7-deacetoxygedunin with CF<sub>o</sub> of H<sup>+</sup>-ATPase of spinach chloroplasts. *Pesticide biochemistry and physiology*, 63(3): 139-149.

Achnine, L., Pereda-Miranda, R., Iglesias-Prieto, R., Moreno-Sanchez, R., Lotina-Hennsen, B. (1999b): Tricolorin A, a potent natural uncoupler and inhibitor of photosystem II acceptor side of spinach chloroplasts. *Physiologia Plantarum*, 106(2): 246-252.

Adams, F. (1974): Soil solution. In: Carson, E.W. (ed.): *The Plant Root and its Environment*. University Press of Virginia, Charlottesville, pp. 441-481.

Adler, L.S. (2000): Alkaloid uptake increases fitness in a hemiparasitic plant via reduced herbivory and increased pollination. *The American Naturalist*, 156(1): 92-99.

Afzal, B., Bajwa, R., Javaid, A. (2000): Allelopathy and VA mycorrhiza VII: cultivation of *Vigna radiata* and *Phaseolus vulgaris* under allelopathic stress caused by *Imperata cylindrica*. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 3(11): 1926-1928.

Agami, M., Beer, S., Waisel, Y. (1980): Growth and photosynthesis of *Najas marina* L. as affected by light intensity. *Aquatic Botany*, 9: 285-289.

Agami, M., Waisel, Y. (1985): Inter-relationship between *Najas marina* L. and three other species of aquatic macrophytes. *Hydrobiologia*, 126: 169-173.

Ahrabi, F., Enteshari, S., Moradshahi, A. (2011): Allelopathic potential of Para-hydroxybenzoic acid and coumarin on canola: talaieh cultivar. *Journal of Medicinal Plants Research*, 5(20):5104–5109.

Al-Abed, A.S., Qasem, J.R., Abu-Blan, H.A. (1993): Antifungal effects of some wild plant species on certain plant pathogenic fungi. *Dirasat. Series B, Pure and Applied Sciences*, 20(3): 149-158.

Aliotta, G., Cafiero, G. (1999): Biological properties of rue (*Ruta graveolens* L.): Potential use in sustainable agricultural systems. In: Inderjit, K., Dakshini, M.M., Foy, C.L. (eds.): *Principles and Practices in Plant Ecology. Allelochemical Interactions*, CRC Press. Boca Raton, pp. 551-563.

- Aliotta, G., Della Greca, M., Monaco, P., Pinto, G., Pollio, A., Previtiera, L. (1990): *In vitro* algal growth inhibition by phytotoxins of *Typha latifolia* L. Journal of chemical Ecology, 16(9): 2637-2646.
- Aliotta, G., Molinaro, A., Monaco, P., Pinto, G., Previtiera, L. (1992): Three biologically active phenylpropanoid glucosides from *Myriophyllum verticillatum*. Phytochemistry, 31: 109-111.
- Aliotta, G., Monaco, P., Pinto, G., Pollio, A., Previtiera, L. (1991): Potential allelochemicals from *Pistia stratiotes* L. Journal of chemical Ecology, 17(11): 2223-2234.
- Al-Khatib, K., Boydston, R. (1999): Weed control with Brassica green manure crops. In: Narwal, S.S (ed.): Allelopathy Update. Vol. 2. Basic and Applied Aspects, Oxford and IBH, New Delhi, India, pp. 255-270.
- Allard, R. (1965): Genetic systems associated with colonizing ability in predominantly self-pollinated species. In: Baker, H., Stobbins, G. (eds.): The Genetics of Colonizing Species. New York: Academic Press.
- Allen, D.J., Ort, D.R., (2001): Impact of chilling temperature on photosynthesis in warm-climate plants. Trends in plant science, 6(1): 36-42.
- Allett, K.E., Little, J.P., Sheekey, M., Veerasekaran, P. (1998): The mode of action of isoxaflutole I. Physiological effects, metabolism, and selectivity. Pesticide Biochemistry and Physiology, 62(2): 113-124.
- Alsaadawi, I.S. (2001): Allelopathic influence of decomposing wheat residues in agroecosystems. Journal of crop production, 4(2): 185-196.
- Alström, B. (1991): Role of bacterial cyanide production in differential reaction of plant cultivars to deleterious rhizosphere pseudomonads. Plant and soil, 133(1): 93-100.
- Anaya, A.L. (1999): Allelopathy as a tool in the management of biotic resource in agroecosystems. Critical reviews in plant sciences, 18(6): 697-739.
- Anaya, A.L. and Pelayo-Benavides, H.R. (1997): Allelopathic potential of *Mirabilis jalapa* L. (Nyctaginaceae): effect on germination, growth and cell division of some plants. Allelopathy Journal, 4: 57-68.
- Anaya, A.L., Calera, M.R., Mata, R., Pereda-Miranda, R. (1990): Allelopathic potential of compounds isolated from *Ipomoea tricolor* Cav. (Convolvulaceae). Journal of Chemical Ecology, 16(7): 2145-2152.

Andréasson, E., Jørgensen, L.B., Höglund, A.S., Rask, L., Meijer, J. (2001): Different myrosinase and idioblast distribution in *Arabidopsis* and *Brassica napus*. *Plant Physiology*, 127(4): 1750-1763.

Aphalo, P.J., Ballaré, C.L., Scopel, A.L. (1999): Plant-plant signaling, the shade-avoidance response and competition. *Journal of Experimental Botany*, 50(340): 1629-1634.

Ashton, F.M., Di Tomaso, J.M., Anderson, L.W.J. (1985): Spikerush (*Eleocharis* spp.): A source of allelopathics for the control of undesirable aquatic plants. In: Thompson, A.C. (ed.): *The chemistry of allelopathy. Biochemical interactions among plants*. American Chemical Society, Washington, D.C., pp. 401-414.

Asplund, R.O. (1969): Some quantitative aspects of the phytotoxicity of monoterpenes. *Weed Science*, 17(4): 454-455.

Augusto, L., Ranger, J., Binkley, D., Rothe, A. (2002): Impact of several common tree species of European temperate forests on soil fertility. *Annals of Forest Science*, 59(3): 233-253.

Aziz, A., Tanveer, A., Ali, A., Yasin, M., Babar, B.H., Nadeem, M.A. (2008): Allelopathic effect of cleavers (*Galium aparine*) on germination and early growth of wheat (*Triticum aestivum*). *Allelopathy Journal*, 22(1): 25-34.

Baerson, S.R., Sanchez-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): 21867-21881.

Baez, A., Vazquez, D. (1978): Binding of [3H]-narciclasine to eukaryotic ribosomes. A study on structure - activity relationship. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Nucleic Acids and Protein Synthesis*, 518(1): 95-103.

Bais, H.P., Park, S.W., Weir, T.L., Callaway, R.M., Vivanco, J.M. (2004): How plants communicate using the underground information superhighway. *Trends in Plant Science*, 9(1): 26-32.

Bais, H.P., Weir, T.L., Perry, L.G., Gilroy, S., Vivanco, J.M. (2006): The role of root exudates in rhizosphere interactions with plants and other organisms. *Annual Review of Plant Biology*, 57:233-266.

Bais, P.B., Vepachedu, R., Gilroy, S., Callaway, R.M., Vivanco, J.M. (2003b): Allelopathy and exotic plant invasion: from molecules and genes to species interactions. *Science*, 301: 1377-1380.



- Bais, P.B., Walker, T.S., Kennan, A.J., Stermitz, F.R., Vivanco, J.M. (2003a): Structure-dependent phytotoxicity of catechins and other flavonoids: flavonoid conversions by cell-free protein extracts of *Centaurea maculosa* (spotted knapweed) roots. *Journal of agricultural and food chemistry*, 51(4): 897-901.
- Bais, P.B., Walker, T.S., Stermitz, F.R., Ruh, A.H., Vivanco, J.M. (2002): Enantiomeric-dependent phytotoxicity and antimicrobial activity of ( $\pm$ )-catechins. A rhizosecreted racemic mixture from spotted knapweed. *Plant Physiology*, 128(4): 1173-1179.
- Bajwa, R., Javaid, A., Tasneem, Z., Nasim, G. (1996): Allelopathy and VA mycorrhiza I. Suppression of VA mycorrhiza in leguminous plants by phytotoxic exudates of *Imperata cylindrica* (L.) Beauv. *Pakistan Journal of Phytopathology*, 8(1): 25-27.
- Bakkali, F., Averbeck, S., Averbeck, D., Idaomar, M. (2008): Biological effects of essential oils-a review. *Food and chemical toxicology*, 46(2):446-475.
- Baloch, A.H., Rehman, H., Ibrahim, Z., Buzdar, M.A., Ahmad, S. (2015): The biology of Balochistani weed: *Cyperus rotundus* Linnaeus. A Review. *Pure and Applied Biology, Quetta*, 4(2): 171-180.
- Banik, P., Midya, A., Sarkar, B.K. and Ghose, S.S. (2006): Wheat and Chickpea Intercropping Systems in an Additive Series Experiment: Advantages and Weed Smothering. *European Journal of Agronomy*, 24(4): 325-332.
- Banks, P.A., Robinson, E.L. (1980): Effect of straw mulch on pre-emergence herbicides. *Proceedings Southern Weed Science Society*, 33: 286.
- Barazani, O., Friedman, J. (1999): Allelopathic bacteria and their impact on higher plants. *Critical reviews in plant sciences*, 18(6):741-755.
- Barazani, O., Friedman, J. (1999): Allelopathic bacteria. In: Inderjit, K., Dakshini, M.M., Foy, C.L. (eds.): *Principles and Practices in Plant Ecology. Allelochemical Interactions*, CRC Press. Boca Raton, pp. 149-163.
- Barely, K.P. (1962): The effects of mechanical stress on root growth. *Journal of Experimental Botany*, 13:95-110.
- Barkosky, R.R., Butler, J.L., Einhellig, F.A. (1999): Mechanisms of hydroquinone-induced growth reduction in leafy spurge. *Journal of Chemical Ecology*, 25(7): 1611-1621.

Barkosky, R.R., Einhellig, F.A., Butler, J.L. (2000): Caffeic acid-induced changes in plant-water relationships and photosynthesis in leafy spurge *Euphorbia esula* Journal of Chemical Ecology, 26(9): 2095-2109.

Barnes, J.P., Putnam, A.R. (1987): Role of benzoxazinones in allelopathy by rye (*Secale cereale* L.). Journal of Chemical Ecology, 13(4): 889-906.

Barnes, J.P., Putnam, A.R., Burke, B.A., Aasen, A.J. (1987): Isolation and characterization of allelochemicals in rye herbage. Phytochemistry, 26: 1385-1390.

Barros de Morais, C.S., Silva Dos Santos, L.A., Vieira Rossetto, C.A. (2014): Oil radish development agronomic affected by sunflower plants reduces. Bioscience Journal, 30:117-128.

Batish, D.R., Singh, H.P., Kaur, S., Arora, V., Kohli, R.K. (2004): Allelopathic interference of residues of *Ageratum conyzoides*. Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz XIX, Zbornik radova 22nd German Conference on Weed Biology and Weed Control, 02.-04.03.2004, Stuttgart Hohenheim, Njemačka, pp. 293-299.

Batish, D.R., Singh, H.P., Kaur, S., Kohli, R.K., Yadav, S.S. (2008): Caffeic acid affects early growth, and morphogenetic response of hypocotyls cuttings of mung bean (*Phaseolus aureus*) Journal of Plant Physiology, 165(3):297-305.

Batish, D.R., Kohli, R.K., Singh, H.P., Saxena, D.B. (1997): Studies on herbicidal activity of parthenin – a constituent of *Parthenium hysterophorus* towards bill-goat weed. Current Science, 73: 369-371.

Batish, D.R., Singh, H.P., Kohli, R.K., Kaur, S. (2001): Crop allelopathy and its role in ecological agriculture. J Crop Prod 4: 121-161.

Batish, D.R., Singh, H.P., Kohli, R.K., Saxena, D.B., Kaur, S. (2002): Allelopathic effects of parthenin against two weedy species, *Avena fatua* and *Bidens pilosa*. Environmental and experimental botany, 47(2): 149-155.

Belz, R.G. and Hurle, K. (2004): A novel laboratory screening bioassay for crop seedling allelopathy. Journal of Chemical Ecology, 30(1): 175-198.

Bendixen, L. E. and U. B. Nandihalli. (1987): World-wide distribution of purple and yellow nutsedge (*Cyperus rotundus* and *C. esculentus*). Weed Technology 1(1): 61-65.

- Berestetsky, O.A. (1972): Formation of phytotoxic substances by soil microorganisms on root residues of fruit trees. In: Grodzinsky, A.M. (ed.): Physiological-Biochemical Basis of Plant Interactions in Phytocenoses, Naukova-Dumka, Kiev (In Russian with English summary), Vol 3, pp. 121-124.
- Berhow, M.A., Vaughn, S.F. (1999): Higher plant flavonoids. Biosynthesis and chemical ecology. In: Inderjit, K., Dakshini, M.M., Foy, C.L. (eds.): Principles and Practices in Plant Ecology. Allelochemical Interactions, CRC Press. Boca Raton, pp. 423-438.
- Bertin, C., Yang, X. and Weston, L.A. (2003): The role of root exudates and allelochemicals in the rhizosphere. *Plant and Soil*, 256(1): 67-83.
- Betancur-Galvis, L., Checa, J., Marco, J.A., Estornell, E. (2003): Jatropane diterpenes from the latex of *Euphorbia obtusifolia* with inhibitory activity on the mammalian mitochondrial respiratory chain. *Planta Medica* 69(2): 177-178.
- Bialy, Z., Jurzysta, M., Oleszek, W., Piacente, S., Pizza, C. (1999): Saponins in alfalfa (*Medicago sativa* L.) root and their structural elucidation. *Journal of agricultural and food chemistry*, 47(8): 3185-3192.
- Biavatti, M.W., Vieira, P.C., da Silva, M.F.D.F., Fernandes, J.B., Victor, S.R., Pagnocca, F.C., Albuquerque, S., Caracelli, I., Zukerman-Schpector, J. (2002): Biological activity of quinoline alkaloids from *Raulinoa echinata* and X-ray structure of flindersiamine. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 13: 66-70.
- Bilalis, D., Sidoras, N., Economou, G., Vakali, C. (2003): Effect of different levels of wheat straw soil surface coverage on weed flora in *Vicia faba* crops. *Journal of Agronomy and Crop Science*, 189(4): 233-241.
- Birkett, M.A., Chamberlain, K., Hooper, A.M., Pickett, J.A. (2001): Does allelopathy offer real promise for practical weed management and for explaining rhizosphere interactions involving higher plants? *Plant and soil*, 232(1): 31-39.
- Blum, U. (2004): Fate of Phenolic allelochemicals in soils – The role of soil and rhizosphere microorganisms In: Macías, F.A., Galindo, J.C.G., Molinillo, J.M.G., Cutler, H.G. (eds.): Allelopathy. Chemistry and Mode of Action of Allelochemicals, CRC Press. Boca Raton, pp. 57-76.
- Blum, U. (1999): Designing laboratory plant debris-soil bioassays: Some reflections. In: Dakshini, K.M.M., Foy, C.L. (eds.): Principles and Practices in Plant Ecology: Allelochemical Interactions. CRC Press, Boca Raton, pp. 17-23.

Blum, U. (2003): Fate of phenolic allelochemicals in soils: The role of soil and rhizosphere microorganisms. In: Galindo, J.C.G., Macias, F.A., Molinillo, J.M.G., Cutler, H.G. (eds.): Allelopathy: Chemistry and Mode of Action of Allelochemicals. CRC Press, Boca Raton, pp. 55-72.

Blum, U., Dalton, B. R. (1985): Effects of ferulic acid, an allelopathic compound, on leaf expansion of cucumber seedlings grown in nutrient culture. *Journal of Chemical Ecology*, 11(3): 279-301.

Blum, U., Dalton, B.R., Shann, J.R. (1985): Effects of ferulic acid and p-coumaric acid in nutrient culture of cucumber leaf expansion as influenced by pH. *Journal of Chemical Ecology* 11(11):1567-1582.

Blum, U., King, L.D., Brownie, C. (2002): Effects of wheat residues on dicotyledonous weed emergence in a simulated no-till system. *Allelopathy Journal*, 9:159-176.

Blum, U., Rebbeck, J. (1989): The inhibition and recovery of cucumber roots given multiple treatments of ferulic acid in nutrient culture. *Journal of Chemical Ecology*, 15(3):917-928.

Blum, U., Shafer, S.R., Lehman, M.E. (1999): Evidence for inhibitory allelopathic interactions involving phenolic acids in field soils: Concepts vs. an experimental model. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 18(5): 673-693.

Blum, U., Shafer, S.R. (1988): Microbial populations and phenolic acids in soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 20(6):793-800.

Bode, H.R. (1940): Über die Blattausscheidungen des wermuts and ihre Wirkung auf andere Pflanzen. *Planta*, 30: 567-572.

Böhm, W. (1979): *Methods of studying root systems*. Springer-Verlag, New York.

Bohn, H.L., McNeal, B.L., O'Connor, G.A. (1985): *Soil chemistry*. Ed 2. John Wiley and Sons, New York.

Borella, J., Martinazzo, E.G., Aumonde, T.Z., Do Amarante, L., De Moraes, D.M., Villela, F.A. (2014): Performance of radish seeds and seedlings under action of aqueous extract of leaves of *Trema micrantha* (Ulmaceae). *Bioscience Journal*, 30(1):108-116.

Börner, H. (1960): Liberation of organic substances from higher plants and their role in soil sickness problem. *The Botanical Review*, 26(3): 393-424.

- Boufalis, A., Pellissier, F. (1994): Allelopathic effects of phenolic mixtures on respiration of two spruce mycorrhizal fungi. *Journal of Chemical Ecology* 20(9): 2283-2289.
- Bradley, K.W., Hagood, E.S. (2002): Evaluations of selected herbicides and rates for long-term mugwort (*Artemisia vulgaris*) control. *Weed technology*, 16(1): 164-170.
- Bradow, J.M., Connick, J.W.J. (1987): Allelochemicals from palmer amaranth, *Amaranthus palmeri* S. Wats *Journal of Chemical Ecology*, 13(1):185–202.
- Brady, N.C., Weil, R.R. (2008): *The Nature and Properties of Soils*. (Revised 14th Ed.), Pearson Prentice Hall, New Jersey, pp. 975.
- Brady, N.C. (1984): *The nature and properties of soils*. Ed 9. MacMillian Pub. Co., New York.
- Brambilla, G., Robbiano, L., Cajelli, E., Martelli, A., Turmolini, F., Mazzei, M. (1988): Cytotoxic, DNA-damaging and mutagenic properties of 2,6-dimethoxy-1,4-benzoquinone, formed by dimethophrine-nitrite interaction. *The Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 244(3): 1011-5.
- Brammer, E.S. (1979): Exclusion of phytoplankton in the proximity of dominant water-soldier (*Stratiotes aloides*). *Freshwater Biology*, 9(3): 233-249.
- Bravo, R.H., Copaja, V.S., Lamborot, M. (2013): Phytotoxicity of Phenolic Acids From Cereals. In: Price, A., Kelton, J. (eds.): *Herbicides-Advances in Research*. InTech, Rijeka, Croatia, Pp. 38-49.
- Breland, T.A. (1996): Phytotoxic effects of fresh and decomposing cover crop residues. *Norwegian Journal of Agricultural Sciences (Norway)*, 10: 355-362.
- Bristow, J.M., Whitcombe, M. (1971): The role of roots in the nutrition of aquatic vascular plants. *American Journal of Botany*, 58(1): 8-13.
- Brown, P.D., Morra, M.J., McCaffrey, J.P., Auld, D.L., Williams III, L. (1991): Allelochemicals produced during glucosinolate degradation in soil. *Journal of Chemical Ecology*, 17(10): 2021-2034.
- Brown, Jr., G.E., Parks, G.A. (2001): Sorption of trace elements on mineral surfaces. Modern perspectives from spectroscopic studies, and comments on sorption in marine environments. *International Geology Review*, 43(11):963-1073.

Brown, P.D., Morra, M.J. (1995): Glucosinolate-containing plant tissues as bioherbicides. *Journal of Agricultural and food Chemistry*, 43: 3070-3074.

Buchanan, B.B., Gruissem, W., Jones, R., (2000): *Biochemistry and molecular biology of Plants*, Maryland: American Society for Plant Physiology, Rockville, MD, pp. 610-628.

Buol, S.W., Hole, F.D., McCracken, R.J., Southard, R.J. (1997): *Soil genesis and classification*. Ed 4. Iowa State Press, Ames.

Burgos, N.R., Talbert, R.E., Kim, K.S., Kuk, Y.I. (2004): Growth inhibition and root ultrastructure of cucumber seedlings exposed to allelochemicals from rye (*Secale cereale*). *Journal of Chemical Ecology*, 30(3):671–689.

Cai, S.L., Mu, X.Q. (2012): Allelopathic potential of aqueous leaf extracts of *Datura stramonium* L. on seed germination, seedling growth and root anatomy of *Glycine max* (L.) Merrill. *Allelopathy Journal*, 30:235–245.

Calera, M.R., Mata, R., Anaya, A.L., Lotina-Hennson, B. (1995): 5-O- $\beta$ -D-galactopyranosyl-7-methoxy 3',4'-dihydroxy-4-phenylcoumarin, an inhibitor of photophosphorylation in spinach chloroplasts. *Photosynthesis research*, 45(2): 105-110.

Campbell, G., Lambert, I.D.H., Arnason, T., Towers, G.H.N. (1982): Allelopathic properties of uterthienyl and phenylheptatriyne, naturally occurring compounds from species of Asteraceae. *Journal of Chemical Ecology*, 8(6): 961-972.

Cangiano, T., Della Greca, M., Fiorentino, A., Isidori, M., Monaco, P., Zarrelli, A. (2001): Lactone diterpenes from the aquatic plant *Potamogeton natans*. *Phytochemistry*, 56(5): 469-473.

Canonero, R., Poggi, C. (1988): Mutagenic activity of 2,6-dimethoxy-1,4-benzoquinone, produced during the nitrosation of dimethophrine, in V 79 cells. *Bollettino della Societa italiana di biologia sperimentale*, 64(1): 61-8.

Carignan, R., Kalff, J. (1980): Phosphorus sources for aquatic weeds: Water or sediments? *Science*, 207(4434): 987-989.

Castells, E., Peñuelas, J. and Valentine, D.W. (2003): Influence of the phenolic compound bearing species *Ledum palustre* on soil N cycling in a boreal hardwood forest. *Plant and soil*, 251(1): 155-166.

- Čatská, V. (1994): Interrelationships between vesicular-arbuscular mycorrhiza and rhizosphere microflora in apple replant disease. *Biologia plantarum*, 36(1): 99-104.
- Ceriotti, G. (1967): Narciclasine: an antimitotic substance from *Narcissus* bulbs. *Nature* 213(5076): 595-596.
- Céspedes, C.L., Achnine, L., Lotina-Hennsen, B., Salazar, J.R., Gomez-Garibay. (2001): Inhibition of Photophosphorylation and electron transport by flavonoids and biflavonoids from endemic *Tephrosia* spp. of Mexico. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 69(2): 63-76.
- Céspedes, C.L., Calderon, J.S., King-Diaz, B., Lotina-Hennsen, B. (1998): Phytochemical and biochemical characterization of epimeric photogedunin derivatives. Their different sites of interaction on the redox electron transport carrier of *Spinacea oleracea* L. chloroplasts. *Journal of agricultural and food chemistry*, 46(7): 2810-2816.
- Chadwick, M., Trewin, H., Gawthrop, F., Wagstaff, C. (2013): Sesquiterpenoids lactones: benefits to plants and people. *International journal of molecular sciences*, 14(6):12780–12805.
- Chaimovitsh, D., Abu-Abied, M., Belausov, E., Rubin, B., Dudai, N., Sadot, E. (2010): Microtubules are an intracellular target of the plant terpene citral *The Plant Journal*, 61(3):399–408.
- Chaimovitsh, D., Rogovoy Stelmakh, O., Altshuler, O., Belausov, E., Abu-Abied, M., Rubin, B. et al (2012): The relative effect of citral on mitotic microtubules in wheat roots and BY2 cells. *Plant biology*, 14(2):354–364.
- Chan, Katie, Jensen, Neil, O'Brien, Peter, J. (2008): Structure-activity relationships for thiol reactivity and rat or human hepatocyte toxicity induced by substituted p-benzoquinone compounds. *Journal of Applied Toxicology*, 28(5): 608-620.
- Chauhan, B.S. and Gill, G.S. (2014): Ecologically based weed management strategies. In: Chauhan, B.S., Mahajan, G (eds.): *Recent Advances in Weed Management*, New York, NY: Springer Science+Business Media, pp. 1–11.
- Cheema, Z.A., Khaliq, A. (2000): Use of sorghum allelopathic properties to control weeds in irrigated wheat in a semi arid region of Punjab. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 79(2-3):105–112.

Cheema, Z.A., Khaliq, A., Saeed, S. (2004): Weed control in maize (*Zea mays* L.) through sorghum allelopathy. *Journal of Sustainable Agriculture*, 23(4):73–86.

Cheema, Z.A., Khaliq, A. (2000): Use of sorghum allelopathic properties to control weeds in irrigated wheat in semi-arid region of Punjab. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 79(2-3): 105-112.

Chen, J. and Stark, J.M. (2000): Plant species effects and carbon and nitrogen cycling in a sagebrush-crested wheatgrass soil. *Soil biology and biochemistry*, 32(1): 47-57.

Cheng, Q. (2008) Perspectives in biological nitrogen fixation research. *Journal of integrative plant biology*, 50(7): 786–798.

Chhokar, R.S. and Malik, R.K. (2002): Isoproturon resistant *Phalaris minor* and its response to alternate herbicides. *Weed Technology*, 16(1): 116-123.

Chhokar, R.S., Sharma, R.K. and Singh, R.K. (2008c): Persistent herbicides management on cropsucceeding wheat. *Indian Farming*, 58(4): 23-26.

Chhokar, R.S., S., Singh and R.K. Sharma. (2008): Herbicides for control of isoproturon-resistant little seed Canary grass (*Phalaris minor*) in wheat. *Crop Protection*, 27(3-5): 719–726.

Chiapusio, G., Sanchez, A.M., Reigosa, M.J., Gonzalez, L., Pellissier, F. (2000): Does the knowledge of the relationships of primary and secondary effects improve allelopathy research? In: Macias, F.A., Galindo, J.C.G., Molinillo, J.M.G., Cutler, H.G. (eds.): *Recent Advances in Allelopathy. Vol. I. A Science for the Future*. Servicio de Publicaciones – Univ. Cadiz, Spain, pp. 57-62.

Choesin, D.N., Boerner, R.E.J. (1991): Allyl isothiocyanate release and the allelopathic potential of *Brassica napus* (Brassicaceae). *American journal of botany*, 78(8): 1083-1090.

Chou, C.H. (1999): Roles of allelopathy in plant biodiversity and sustainable agriculture. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 18(5): 609–636.

Chou, C.H. and Lin, H. J. (1976): Autointoxication mechanism of *Oryza sativa*. I. Phytotoxic effects of decomposing rice and residues in paddy soil. *Journal of Chemical Ecology*, 2(3): 353-367.

Chou, C.H. and Muller, C.H. (1972): Allelopathic mechanism of *Arctostaphylos glandulosa* var. *zacaensis*. *The American Midland Naturalist*, 88: 324-347.



Chou, C.H. and Patrick, Z.A. (1976): Identification and phytotoxic activity of compounds produced during decomposition of corn and rye residues in soil. *Journal of Chemical Ecology*, 2(3): 369-387.

Chou, C.H. and Waller, G.R. (1983): *Allechemicals and Pheromones*. Institute of Botany, Academia Sinica Monograph Series No. 5, Taipei, Taiwan.

Chou, C.H., Chiang, Y.C., Cheng, H.H. (1981): Autointoxication mechanism of *Oryza sativa*. III. Effect of temperature on phytotoxin production during rice straw decomposition in soil. *Journal of Chemical Ecology*, 7(4): 741-752.

Chou, C.H., Kuo, Y.L. (1986): Allelopathic research of subtropical vegetation in Taiwan. III. Allelopathic exclusion of understory by *Leucaena leucocephala* (Lam.) de Wit. *Journal of Chemical Ecology*, 12(6): 1431-1438.

Chou, C.H., Patrick, Z.A. (1976): Identification and phytotoxicity of compounds produced during the decomposition of corn and rye residue in soil. *Journal of Chemical Ecology*, 2(3): 369-387.

Cirujeda, A., Aibar, J., Zaragoza, C. (2011): Remarkable changes of weed species in Spanish cereal fields from 1976 to 2007. *Agronomy for Sustainable Development*, 31(4):675-688.

Colton, C.E. and Llig, F.A. (1980): Allelopathic mechanisms of velvetleaf (*Abutilon theophrastic* Medic., Malvaceae) on soybean. *American Journal of Botany*, 67(10):1407-1413.

Contin, A., Van der Heijden, R., Lafeber, A.W.M., Verpoorte, R. (1998): The iridoid glucoside secologanin is derived from the novel triose phosphate/pathway in a *Catharanthus roseus* cell culture. *FEBS Letters*, 434(3): 413-416.

Cook, C.D.K. (1974): *Water plants of the world: a manual for the identification of the genera of freshwater macrophytes*. Junk, The Hague.

Cook, S.P., Hain, F.P. (1986): Defensive mechanisms of loblolly and shortleaf pine against attack by southern pine beetle, *Dendroctonus frontalis* Zimmerman (Coleoptera: Scolytidae) and its fungal associate, *Ceratocystis minor* (Hedgecock) Hunt. *Journal of Chemical Ecology*, 12(6): 1397-1406.

Coyne, M.S. (1999): *Soil Microbiology: An Exploratory Approach*. Delmar Publishers, Albany, NY.

Crouch, N.P., Adlington, R.M., Baldwin, J.E., Lee, M.-H., Mackinnon, C.H. (1997): A mechanistic rationalization for the substrate specificity of recombinant

mammalian 4-hydroxyphenylpyruvate dioxygenase (4-HPPD). *Tetrahedron* 53(20): 6993-7010.

Cruz-Ortega, R., Anaya, A.L., Ramos, L. (1988): Effects of allelopathic compounds of corn pollen on respiration and cell division of watermelon. *Journal of Chemical Ecology*, 14(1):71–86.

Cruz-Ortega, R., Ayala-Cordero, G. & Anaya, A.L. (2002): Allelochemical stress produced by the aqueous leachate of *Callicarpa acuminata*: effects on roots of bean, maize, and tomato. *Physiologia plantarum*, 116(1): 20– 27.

Culpeppe, N. (1633): *English Physitian and Complete Herball*. Foulsham, London.

Cutler, H.G. (1992): Herbicidal compounds from higher plants. In Nigg HN, Seigler DS (eds) *Phytochemical Resources for Medicine and Agriculture*, Plenum Press. New York,pp. 205-226.

Czarnota, M.A., Paul, R.N., Dayan, F.A., Nimbai, C.I., Weston, L.A. (2001): Mode of action, localization of production, chemical nature, and activity of sorgoleone: A potent PSII inhibitor in *Sorghum* spp. root exudates. *Weed technology*, 15(4): 813-825.

Daglish, C. (1950): The determination and occurrence of a hydrojuglone glucoside in the walnut. *Biochemical Journal*, 47(4):458–462.

Daizy, R., P.S., Harminder, R., Nipunika and K.K., Ravinder. (2006): Assessment of allelopathic interference of *Chenopodium album* through its leachates, debris extracts rhizosphere and amended soil. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 52(6): 705-715.

Dalton, B.R. (1999): The occurrence and behavior of plant phenolic acids in soil environments and their potential involvement in allelochemical interference interactions: Methodological limitations in establishing conclusive proof of allelopathy. In: Dakshini, K.M.M., Foy, C.L. (eds.): *Principles and Practices in Plant Ecology: Alleochemical Interactions*. CRC Press, Boca Raton,pp. 57-74.

Dao, T.H. (1987): Sorption and mineralization of plant phenolic acids in soils. In: Waller, G.R. (ed.): *Allelochemicals: Role in Agriculture and Forestry*. ACS Symposium Series 330. American Chemical Society, Washington,pp 358-370.

Davis, E.F. (1928): The toxic principle of *Juglans nigra* identified with synthetic juglone and its toxic effects on tomato and alfalfa plants. *American journal of botany*, 15:620.

- Dayan, F.E., Howell, J., Weidenhamer, J.D. (2009): Dynamic root exudation of sorgoleone and its in planta mechanism of action. *Journal of Experimental Botany*, 60(7):2107–2117.
- Dayan, F. E. (2006): Factors modulating the levels of the allelochemical sorgoleone in *Sorghum bicolor*. *Planta*, 224(2):339–346.
- Dayan, F.E., Hernandez, A., Allen, S.N., Moraes, R.M., Vroman, J.A., Avery, M.A., Duke, S.O. (1999): Comparative phytotoxicity of artemisinin and several sesquiterpene analogues. *Phytochemistry*, 50(4): 607-614.
- Dayan, F.E., Romagni, J. (2001): Lichens as a potential source of pesticides. *Pesticide Outlook*, 12(6), 229-232.
- 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(2):379–395.
- De Candolle, M.A.P. (1832): *Physiologie Vegetable*. Bechet Jeune, Lib., Fac. Med., Paris. Tome-III, pp. 1474-1475.
- De la Fuente, J.R., Uriburu, M.L., Burton, G., Sosa, V.E. (2000): Sesquiterpene lactone variability in *Parthenium hysterophorus* L. *Phytochemistry*, 55(7): 769-772.
- Dehghani, F., Yahyaabadi, S., Ranjbar, M. (2014): Allelopathic potential of petal, leaf and seed extracts of sunflower different ecotypes on *Zea mays*. *International Journal of Biosciences*, 5:136–144.
- Del Moral, R., Muller, C.H. (1969): Fog drip: a mechanism of toxin transport from *Eucalyptus camaldulensis*. *Bulletin of the Torrey Botanical Club*, 83: 254-282.
- Della Greca, M., Fiorentino, A., Isidori, M. (2004): Bioactive compounds from Potamogetonaceae on aquatic organisms In: Macías, F.A., Galindo, J.C.G., Molinillo, J.M.G., Cutler, H.G. (eds.): *Allelopathy. Chemistry and Mode of Action of Allelochemicals*, CRC Press. Boca Raton, pp. 35-56.
- Della Greca, M., Fiorentino, A., Isidori, M., Monaco, P., Temussi, F., Zarrelli, A. (2001): Antialgal furano-diterpenes from *Potamogeton natans* L. *Phytochemistry*, 58(2): 299-304.

Della Greca, M., Monaco, P., Previtiera, L., Aliotta, G., Pinto, G., Pollio, A. (1989): Allelochemical activity of phenylpropanes from *Acorus gramineus*. *Phytochemistry*, 28(9): 2319-2322.

Demos, E.K., Woolwine, M., Wilson, R.H., McMillan, C. (1975): Effects of ten phenolic compounds on hypocotyl growth and mitochondrial metabolism on mung bean. *American Journal of Botany*, 62(1): 97-102.

Den Hartog, C., Van der Velde, G. (1988): Structural aspects of aquatic plant communities. In: Symoens, J.J. (ed.): *Vegetation of inland waters*, Vol 15/1. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 113-153.

Devakumar, C., Parmar, B.S. (1993): Pesticides of higher plant and microbial origin. In: Parmar, B.S., Devakumar, C. (eds.): *Botanical and Pesticides*, SPS Publication No. 4, Society of Pesticide Science, India and Westvill Publishing House, New Delhi, pp. 1-73.

Devine, M.D., Duke, S.O., Fedtke, K. (1993): *Physiology of Herbicide Action*. P T R Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs.

Dhakal, Y., Meena, R. S., & Kumar, S. (2016): Effect of INM on nodulation, yield, quality and available nutrient status in soil after harvest of greengram. *Legume Research-An International Journal*, 39(4): 590-594.

Dilday, R.H., Mattice, J.D., Moldenhauer, K. Yan, W. (2001): Allelopathic potential in rice germplasm against ducksalad, redstem and Barnyard grass *Journal of crop production*, 4(2): 287-302.

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.

Dixon, R.A. (1999): Isoflavonoids: biochemistry, molecular biology, and biological functions. In: Sankawa, U. (ed): *Comprehensive Natural Products Chemistry*, Elsevier Sci., Netherlands, Vol. 1 pp. 773-823.

Dixon, R.A. (2001): Natural products and plant disease resistance. *Nature*, 411(6839): 843-847.

Dmitrović, S., Simonović, A., Mitić, N., Savić, J., Cingel, A., Filipović, B., Ninković, S. (2015): Hairy root exudates of allelopathic weed *Chenopodium murale* L. induce oxidative stress and down-regulate core cell cycle genes in *Arabidopsis* and wheat seedlings. *Plant growth regulation*, 75(1): 365 – 382.

Dornbos, D.L., Spencer, G.F., Miller, R. (1990) Medicago delays alfalfa seed germination and seedling growth. *Crop Science*, 30(1): 162-166.

Dos Santos, W.D., Ferrarese, M., De Lourdes, L., Ferrarese-Filho, O. (2008): Ferulic acid: an allelochemical troublemaker. *Functional Plant Science and Biotechnology*, 2(1):47-5.

Draber, W., Tietjen, K., Kluth, J.F., Trebst, A. (1991): Herbicides in photosynthesis research. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 30(12): 1621-1633.

Draber, W., Trebst, A., Oettmeier, W. (1995): Structure-activity relationships of quinone and acridone photosystem II inhibitors. In: Hansch, C., Fujita, T. (eds.) *Classical and Three-Dimensional QSAR in Agrochemistry*. American Chemical Society Symposium Series, Washington DC., pp. 186-198.

Du Jardin, P. (2015): Plant biostimulants: definition, concept, main categories and regulation. *Scientia Horticulturae*, 196: 3-14.

Dudai, N., Poljakoff-Mayber, A., Mayer, A.M., Putievsky, E., Lerner, H.R. (1999): Essential oils as allelochemicals and their potential use as bioherbicides. *Journal of Chemical Ecology*, 25(5):1079-1089.

Duke, S.O., Oliva, A. (2004): Mode of action of Phytotoxic terpenoids. In: Macias, F.A., Galindo, J.C.G., Molinillo, J.M.G., Cutler, H.G. (eds.): *Allelopathy. Chemistry and mode of action of allelochemicals*. Boca Raton, FL: CRC Press, pp. 201-216.

Duke, S.O., Dayan, F.E., Rimando, A.M., Schrader, K.K., Aliotta, G., Oliva, A., Romagni, J.G. (2002): Chemicals from nature for weed management. *Weed science*, 50(2): 138-151.

Duke, S.O., Paul, R.N., Lee, S.M. (1988): *Biologically Active Natural Products*. American Chemical Society, ACR Publications.

Duke, S.O., Scheffler, B.E., Dayan, F.E., Weston, L.A., Ota, E. (2001): Strategies for using transgenes to produce allelopathic crops. *Weed technology*, 15(4): 826-834.

Duncan, R.S. and Chapman, C.A. (2003): Tree-shrub interactions during early secondary forest succession in Uganda. *Restoration Ecology*, 11(2): 198-207.

Eckstein-Ludwig, U., Webb, R.J., van Goethem, I.D.A., East, J.M., Lee, A.G., Kimura, M., O'Neill, P.M., Bray, P.G., Ward, S.A., Krishna, S. (2003): Artemisinin target the SERCA of *Plasmodium falciparum*. *Nature*, 424(6951): 957-96.

Einhellig, F.A. (2004): Mode of allelochemical action of phenolic compounds. In: Macías, F.A., Galindo, J.C.G., Molinillo, J.M.G., Cutler, H.G. (eds.): Allelopathy. Chemistry and Mode of Action of Allelochemicals, CRC Press. Boca Raton,pp. 217- 238.

Einhellig, F.A. (1995): Allelopathy-current status and future goals. In: Inderjit, A., Dakshini, K.M.M., Einhellig, F.A. (eds.): Allelopathy: organisms, processes, and applications. American Chemical Society Press, Washington, DC, pp 1–24.

Einhellig, F.A., Rasmussen, J.A. (1979): Effects of three phenolic acids on chlorophyll content and growth of soybean and grain sorghum seedlings. *Journal of Chemical Ecology*, 5(5): 815-824.

Einhellig, F.A., Rasmussen, J.A., Hejl, A.M., Souza, I.F. (1993): Effects of root exudate sorgoleone on photosynthesis *Journal of Chemical Ecology*, 19(2): 369-375.

Einhellig, F.A. (1984): Allelopathy – a natural protection, allelochemicals. *Handbook of Natural Pesticides: Methods*, vol. 1. In: Mandava, H.B. (ed.): CRC Handbook of natural pesticides: methods. Press, Inc. Boca Raton Florida, pp. 161-200

Einhellig, F.A. (1985): Effects of allelopathic chemicals on crop productivity. In: Hedin, P. (ed.): Bioregulators for pest control. ACS Symposium series no.276, pp.109-129.

Einhellig, F.A. (1987): Interactions among allelochemicals and other stress factors of the plant environment. In: Waller, G.R. (ed.): Allelochemicals: Role in Agriculture and Forestry, ACS Symposium Series Vol. 330, Amer Chemical Society. Washington DC. pp. 343-357.

Einhellig, F.A. (1996): Interactions involving allelopathy in cropping systems. *Agronomy Journal*, 88(6): 886-893.

Einhellig, F.A. (1999): An integrated view of allelochemicals amid multiple stresses. In: Dakshini, K.M.M., Foy, C.L. (eds.): Principles and practices in plant ecology allelochemical interactions. CRC Press LLC, Boca Raton, USA, pp. 479-494.

Einhellig, F.A. (2004): Mode of allelochemical action of phenolic compounds. In: Macias, F.A., Galindo, J.C.G., Molinillo, J.M.G., Cutler, H.G. (eds.): Allelopathy chemistry and mode of action of allelochemicals, CRC Press LLC, Boca Raton, Florida,pp. 217-238.

Elakovich, S.D., Wooten, J.W. (1989): Allelopathic potential of sixteen aquatic and wetland plants. *Toxicology*, 17: 129-182.

Elakovich, S.D., Wooten, J.W. (1995): Allelopathic, herbaceous, vascular hydrophytes. In: Dakshini, K.M.M., Einhellig, F.A. (eds.): *Allelopathy: Organisms, processes, and applications*. American Chemical Society, Washington DC., pp. 58-73.

Dakshini, K. M. M., & Foy, C. L. (eds.). (1999). *Principles and practices in plant ecology: allelochemical interactions*. CRC press, Boca Raton, FL., pp. 45-56.

El-Ghazal, R.A.K., Riemer, D.N. (1986): Germination suppression by extracts of aquatic plants. *Journal of Aquatic Plant Management*, 24: 76-79.

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.

Erhard, D. (2001): *Allelopathische Aktivität der submersen Makrophyten Elodea nuttallii und Najas marina mit Algen und Cyanobakterien*. Diploma thesis. University of Konstanz, Konstanz.

Erkan, N. (2012): Antioxidant activity and phenolic compounds of fractions from *Portulaca oleracea* L. *Food Chemistry*, 133(3): 775-781.

Eskelsen, S.R., Crabtree, G.D. (1995): The role of allelopathy in buckwheat (*Fagopyrum sagittatum*) inhibition of Canada thistle (*Cirsium arvense*). *Weed Science*, 43: 70-74.

Esposti, D.M., Ghelli, A., Ratta, M., Cortes, D., Estornell, E. (1994): Natural substances (acetogenins) from the family Annonaceae are powerful inhibitors of mitochondrial NADH dehydrogenase (Complex I). *The Biochemical Journal*, 301(1): 161-167.

Evans, H.C. (1997): *Parthenium hysterophorus*: a review of its weed status and the possibilities for biological control. *Biocontrol News and Information*, 18: 389-398.

Farhoudi, R., Lee, D.J. (2013): Allelopathic effects of barley extract (*Hordeum vulgare*) on sucrose synthase activity, lipid peroxidation and antioxidant enzymatic activities of *Hordeum spontaneum* and *Avena ludoviciana*. *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section B: Biological Sciences*, 83(3):447-452.

Farhoudi, R., Zangane, H.S., Saeedipour, S. (2012): Allelopathical effect of barley [*Hordeum vulgare* (L.) cv. Karon] on germination and lipid peroxidation of wild mustard seedling. *Research on Crops*, 13(2):467–471.

Farooq, M., Jabran, K., Cheema, Z.A., Wahid A., Siddique K.H. (2011): The role of allelopathy in agricultural pest management. *Pest management science*, 67(5): 493–506.

Farquhar, G.D., Sharkey, T.D. (1982): Stomatal conductance and photosynthesis. *Annual review of plant physiology*, 33(1): 317-345.

Fedtke, K., Duke, S.O. (2005): Herbicides. In: Hock, .B, Elstner, E.F. (eds.): *Plant Toxicology*. Marcel Dekker, New York, pp. 247-330.

Fernandez, C., Santonja, M., Gros, R., Monnier, Y., Chomel, M., Baldy, V. et al (2013): Allelochemicals of *Pinus halepensis* as drivers of biodiversity in Mediterranean open mosaic habitats during the colonization stage of secondary succession. *Journal of Chemical Ecology*, 39(2):298–311.

Feucht, W., Treutter, D. (1999): The role of flavan-3-ols and proanthocyanidins in plant defense. In: Inderjit, K., Dakshini, M.M., Foy, C.L. (eds.): *Principles and Practices in Plant Ecology. Allelochemical Interactions*, CRC Press. Boca Raton, pp. 307-338.

Feys, B.J., Parker, J.E. (2000): Interplay of signaling pathways in plant disease resistance. *Trends in Genetics*, 16(10): 449-455.

Field, B., Jordan, F., Osbourn, A. (2006): First encounters–deployment of defence-related natural products by plants. *New Phytologist*, 172(2):193–207.

Fischer, N.H. (1991): Plant terpenoids as allelopathic agents. In: Harborne, J.B., Tomás-Barberà, T.A. (eds.): *Ecological Chemistry and Biochemistry of Plant Terpenoids*. Phytochemical Society of Europe, Oxford University Press, Oxford. Vol. 31, pp. 377-398.

Fischer, N.H., Weidenhamer, J.D., Bradow, J.M. (1989): Inhibition and promotion of germination by several sesquiterpenes. *Journal of chemical ecology*, 15(6): 1785-1793.

Fitzgerald, G.P. (1969): Some factors in the competition or antagonism among bacteria, algae, and aquatic weeds. *Journal of Phycology*, 5(4): 351-359.

Flaig, W. (1971): Organic compounds in soil. *Soil Science*, 111:19-33.



Flores, H.E., Vivanco, J.M. and Loyola-Vargas, V.M. (1999): 'Radicle' biochemistry: the biology of rootspecific metabolism. *Trends in Plant Science*, 4(6): 220-226.

Fogel, R. (1985): Roots as primary producers in below-ground ecosystems. In: Fitter, A.H., Atkinson, D., Read, D.J., Usher, M.B. (eds.): *Ecological Interactions in Soil. Plants, Microbes, and Animals.* Blackwell Sci. Pub., Oxford, pp. 23-36

Foley, M.C. (1999): Genetic approach to the development of cover crops for weed management *Journal of crop production*, 2(1): 77-93.

Forsberg, C., Kleiven, S., Willen, T. (1990): Absence of allelopathic effects of *Chara* on phytoplankton in situ. *Aquatic Botany*, 38(2-3): 289-294.

Foth, H.D. (1990): *Fundamentals of soil science*. Ed 8. John Wiley and Sons, New York.

Fourey, R.J., Shahidullah, H., Sands, C., McVittie, E., Aldridge, R.D., Hunter, J.A.A., Howie, S.E.M. (1998): Epidermal Langerhans cell apoptosis is induced *in vivo* by nonanoic acid but not by sodium lauryl sulfate. *The British journal of dermatology*, 139(3): 453-461.

Fournet, A., Munoz, V., Roblot, F., Hocquemiller, R., Cave, A., Gantier, J.C. (1993): Antiprotozoal activity of dehydrozaluzanin C, a sesquiterpene lacton isolated from *Munnozia maronii* (Asteraceae). *Phytotherapy Research*, 7(2): 111-115.

Fray, R.G. (2002): Altering plant-microbe interaction through artificially manipulating bacterial quorum sensing. *Annals of Botany*, 89(3): 245-253.

Friebe, A. (2001): Role of benzoxazinones in cereals. *Journal of crop production*, 4(2): 379-400.

Fujii, Y. (1999a): Allelopathy of hairy vetch and *Mucuna*: their application for sustainable agriculture. In: Chou, C.H., Waller, G.R., Reinhardt, C. (eds.): *Biodiversity and Allelopathy: From Organisms to Ecosystems in the Pacific*, Academia Sinica, Taipei, Taiwan, pp. 289-300.

Fujii, Y. (1999b): Allelopathy of velvetbean: Determination and identification of L-DOPA as a candidate of allelopathic substances. In: Cutler, H.G., Cutler, S.J. (eds.): *Biologically Active Natural Products*, CRC Press, Boca Raton, FL., pp. 33-48.

Funk, D.T., Case, P.J., Rietveld, W.J., Phares, R.E. (1979): Effects of juglone on the growth of coniferous seedlings. *Forest Science*, 25(3): 452-454.

Galindo, J.C.G., Macías, F.A., García-Díaz, M.D., Jorrín, J. (2004): Chemistry of host-parasite interactions. In: Macías, F.A., Galindo, J.C.G., Molinillo, J.M.G., Cutler, H.G. (eds.): Allelopathy. Chemistry and Mode of Action of Allelochemicals, CRC Press. Boca Raton, pp. 125-148.

Galindo, J.C.G., Hernandez, A., Dayan, F.E., Teñllez, M.R., Macias, F.A., Paul, R.N., Duke, S.O. (1999): Dehydrozalanin C, a natural sesquiterpenolide, causes rapid plasma membrane leakage. *Phytochemistry*, 52(5): 805–813.

Gallet, C., Pellissier, F. (1997): Phenolic compounds in natural solutions of a coniferous forest. *Journal of Chemical Ecology* 23(10): 2401-2412.

Gallet, C., Nilsson, M.C., Zachrisson, O. (1999): Phenolic metabolites of ecological significance in *Empetrum hermaphroditum* leaves and associated humus. *Plant and Soil* 210(1): 1-9.

Garcia, I., Job, D., Matringe, M. (2000): Inhibition of p-hydroxyphenylpyruvate dioxygenase by the diketonitrile of isoxaflutole: A case of half-site reactivity. *Biochemistry* 39(25): 7501-7507.

Gaspar, E.M.M.S.M., Neves, H.J.C., Pereira, M.M.A. (1999): Triterpenoids and other potentially active compounds from wheat straw: isolation, identification, and synthesis. In: Cutler, H.G., Cutler, S.J. (eds.): *Biologically Active Natural Products*, CRC Press, Boca Raton, FL., pp. 69-80.

Geng, G.D., Zhang, S.Q., Cheng, Z.H. (2009): Effects of different allelochemicals on mineral elements absorption of tomato root. *China Vegetables*, 4:48–51.

Gershenzon, J. (1994): Metabolic cost of terpenoid accumulation in higher plants. *Journal of Chemical Ecology*, 20(6): 1281-1328.

Giller, K. E. (2001): *Nitrogen Fixation in Tropical Cropping Systems*. Wallingford: CABI Publishing.

Gimsing, A.L., Baelum, J., Dayan, F.E., Locke, M.A., Sejero, L.H., Jacobsen, C.S. (2009): Mineralization of the allelochemical sorgoleone in soil. *Chemosphere* 76(8):1041–1047.

Glass, A.D.M. (1974): Influence of phenolic acid on ion uptake. 4. Depolarization of membrane potentials. *Plant Physiology*, 54(6): 855-858.

Glass, A.D.M., Böhm, B.A. (1971): The uptake of simple phenols by barley roots. *Planta* 100(2):93-105.

Gniazdowska, A., Krasuska, U., Andrzejczak, O., Soltys, D. (2015): Allelopathic compounds as oxidative stress agents: yes or no. In: Gupta, K.J., Igamberdiev, A.U. (eds.): Reactive oxygen and nitrogen species signaling and communication in plants. Licensee Springer Press, New York.

Gniazdowska, A., R. Bogatek. (2005): Allelopathic interaction between plants. Multi site action of allelochemicals. *Acta Physiologiae Plantarum*, 27(3):395-407.

Goldwasser, Y., Hershenhorn, J., Plakhine, D., Kleifeld, Y., Rubin, B. (1999): Biochemical factors involved in vetch resistance to *Orobanche aegyptiaca*. *Physiological and Molecular Plant Pathology*, 54(3-4): 87-96.

Golisz, A., Sugano, M., Fujii, Y. (2008): Microarray expression profiling of *Arabidopsis thaliana* L. in response to allelochemicals identified in buckwheat *Journal of experimental botany*, 59(11):3099–3109.

Golisz, A., Sugano, M., Hiradate, S., Fujii, Y. (2011): Microarray analysis of *Arabidopsis* plants in response to allelochemical L-DOPA. *Planta*, 233(2):231–240.

González, L., Souto, X.C., Reigosa, M.J. (1995): Allelopathic effects of *Acacia melanoxylon* R. Br. *phyllodes* during their decomposition. *Forest Ecology and Management*77: 53-63.

Gonzalez, V.M., Kazimir, J., Nimbai, C.I., Weston, L.A., Cheniae, G.M. (1997): Inhibition of a photosystem II electron transfer reaction by the natural product sorgoleone. *Journal of Agricultural and food Chemistry*, 45(4): 1415-1421.

Gonzalez-Bernardo, E., Aguilar, M.I., Delgado, G., King-Diaz, B., Lotina-Hennsen, B. (2003): Photosynthetic electron transport interaction of xanthorrhizol isolated from *Iostephane heterophylla* and its derivatives. *Physiologia Plantarum*, 119(4): 598-604.

Gopal, B., Goel, U. (1993): Competition and allelopathy in aquatic plant communities. *The Botanical Review*, 59(3): 155-210.

Gordaliza, M., Castro, M.A., Miguel Del Corral, J.M., San Feliciano, A. (2000): Antitumor properties of podophyllotoxin and related compounds. *Current pharmaceutical design*, 6(18): 1811-1839.

Gorski, P.M., Miersch, J., Ploszynski, M. (1991): Production and biological activity of saponins and canavanine in alfalfa seedlings. *Journal of chemical ecology*, 17(6): 1135-1143.

Graham, P.H., Vance, C.P. (2003): Legumes: importance and constraints to greater use. *Plant physiology*, 131(3):872–877.

Graña, E., Sotelo, T., Diaz-Tielas, C., Araniti, F., Krasuska, U., Bogatek, R. Reigosa M.J., Sánchez-Moreiras A.M. (2013): Citral induces auxin and ethylene-mediated malformations and arrests cell division in *Arabidopsis thaliana* roots. *Journal of chemical ecology*, 39(2):271–282.

Grayer, R.J., Harborne, J.B. (1994): A survey of antifungal compounds from higher plants 1982-1993. *Phytochemistry*, 37(1):19-42.

Grayer, R.J., Kokubun, T. (2001): Plant-fungal interactions: the search of phytoalexins and other antifungal compounds from higher plants. *Phytochemistry*, 56(3): 253-263.

Grayston, S.J., Campbell, C.D. and Vaughan, D. (1994): Microbial diversity in the rhizospheres of different tree species. In: Parkhurst, C.E., Doube, B.M., Gupta, W.S.R., Grace, P.R. (eds.): *Soil biota: Management in sustainable farming systems*. CSIRO Press, Melbourne, Australia, pp.155-157.

Greenland, D.J. (1965): Interactions between clays and organic compounds in soils. Part I. Mechanisms of interactions between clays and defined organic compounds. *Soils and Fertilizers*, 28(6):415-425.

Greenland, D.J., Hayes, M.H.B. (1978): Soils and soil chemistry. In: Greenland, D.J., Hayes, M.H.B. (eds.): *The Chemistry of Soil Constituents*. John Wiley and Sons, New York, pp. 1-27.

Greenland, D.J., Hayes, M.H.B. (1981): The soil processes. In: Greenland, D.J., Hayes, M.H.B. (eds.) *The Chemistry of Soil Processes*. John Wiley and Sons, Chichester, pp. 1-35.

Gross, E.M. (1999): Allelopathy in benthic and littoral areas: Case studies on allelochemicals from benthic cyanobacteria and submersed macrophytes. In: Dakshini, K.M.M., Foy, C.L. (eds.): *Principles and practices in plant ecology: Allelochemical interactions*. CRC Press, LLC, pp. 179-199.

Gross, E.M. (2003): Allelopathy of aquatic autotrophs. *Critical reviews in plant sciences*, 22(3-4): 313-339.

Gross, E.M., Erhard, D., Ivanyi, E. (2003): Allelopathic activity of *Ceratophyllum demersum* L. and *Najas marina* ssp. *intermedia* (Wolfgang) Casper. *Hydrobiologia*, 506(1): 583-589.

- Gross, E.M., Meyer, H., Schilling, G. (1996): Release and ecological impact of algicidal hydrolysable polyphenols in *Myriophyllum spicatum*. *Phytochemistry*, 41(1): 133-138.
- Grummer, G. (1955): Die gegenseitige Beeinflussung hoherer Pflanzen-Allelopathie; Fischer, Jena.
- Gu, Y., Wang, P., Kong, C.H. (2009): Urease, invertase, dehydrogenase and polyphenoloxidase activities in paddy soil influenced by allelopathic rice variety. *European Journal of Soil Biology*, 45(5-6):436-441.
- Guenzi, W.D., McCalla, T.M. (1966): Phenolic acids in oats, wheat, sorghum and corn residues and their phytotoxicity. *Agronomy Journal*, 58(3): 303-304.
- Karimi, H. (1995): Weeds in Iran. Nashre Daneshgahi Publication, Iran.
- Haddadchi, G.R., Gerivani, Z. (2009): Effects of phenolic extracts of canola (*Brassica napus* L.) on germination and physiological responses of soybean (*Glycin max* L.) seedlings. *International journal of plant production*, 3(1):63-74.
- Haddadchi, G.R., Massoodi Khorasani, F. (2006): Allelopathic effects of aqueous extracts of *Sinapis arvensis* on growth and related physiological and biochemical responses of *Brassica napus*. *Journal of Science (University of Tehran)*, 32(1):23-28.
- Hagmann, L., Juettner, F. (1996): Fischerellin A: a novel photosystem-II-inhibiting allelochemical of the cyanobacterium *Fischerella muscicola* with antifungal and herbicidal activity. *Tetrahedron letters*, 37(36): 6539-6542.
- Hallak, A.M.G., Davide, L.C., Souza, I.F. (1999): Effects of sorghum (*Sorghum bicolor* L.) root exudates on the cell cycle of the bean plant (*Phaseolus vulgaris* L.) root. *Genetics and Molecular Biology*, 22(1):95-99.
- Harborne, J.B. (1999): The comparative biochemistry of phytoalexin induction in plants. *Biochemical Systematics and Ecology*, 27(4): 335-367.
- Harder, R. (1917): Ernährungsphysiologische Untersuchungen an Cyanophyceen, hauptsächlich dem endophytischen *Nostoc punctiforme*. *Z Bot IX*: 145-242.
- Harley, J.L., Smith, S.E. (1983): Mycorrhizal symbiosis. Academic Press, London.
- Harper, J.R., Balke, N.E. (1981): Characterization of the inhibition of K<sup>+</sup> absorption in oat roots by salicylic acid. *Plant Physiology*, 68(6):1349-1553.

Harris, M.R., Lamb, D. and Erskine, P.D. (2003): An investigation into the possible inhibitory effects of white cypress pine (*Callitris glaucophylla*) litter on the germination and growth of associated ground cover species. *Australian Journal of Botany*, 18(51): 93-102.

Hartel, P.G. (1998): The soil habitat. In: Sylvia, D.M., Fuhrmann, J.J., Hartel, P.G., Zuberer, D.A. (eds.): *Principles and Applications of Soil Microbiology*. Prentice Hall Inc., New Jersey, pp. 21-43.

Hartley, S.E., Firn, R.D. (1989): Phenolic biosynthesis, leaf damage, and insect herbivory in birch (*Betula pendula*). *Journal of Chemical Ecology*, 15(1): 275-283.

Hartung, A.C., Nair, M.G., Putnam, A.R. (1990): Isolation and characterization of phytotoxic compounds from asparagus (*Asparagus officinalis* L.) roots. *Journal of chemical ecology*, 16(5): 1707-1718.

Hartung, A.C., Stephens, C.T. (1983): Effects of allelopathic substances produced by asparagus on incidence and severity of asparagus decline due to *Fusarium* crown rot. *Journal of chemical ecology*, 9(8): 1163-1174.

Harun Maya, Robinson, R.W., Johnson, J., Uddin, M.N. (2014): Allelopathic potential of *Chrysanthemoides monilifera* subsp. *monilifera* (boneseed): a novel weapon in the invasion processes. *South African Journal of Botany*, 93:157-166.

Hasler, A.D., Jones, E. (1949): Demonstration of the antagonistic action of large aquatic plants on algae and rotifers. *Ecology*, 30: 359-364.

Hättenschwiler, S., Vitousek, P.M. (2000): The role of polyphenols in terrestrial ecosystem nutrient cycling. *Trends in ecology & evolution*, 15(6): 238-243.

Havlin, J.L., Beaton, J.D., Tisdale, S.L., Nelson, W.L. (2005): *Soil Fertility and Fertilizers: An Introduction to Nutrient Management*. (7th Ed.), Pearson Prentice Hall, New Jersey, pp. 515.

He, H., Wang, H., Fang, C., Wu, H., Guo, X., Liu, C., Lin, Z., Lin, W. (2012b): Barnyard grass stress up regulates the biosynthesis of phenolic compounds in allelopathic rice. *Journal of plant physiology*, 169(17):1747-1753.

He, H.B., Wang, H.B., Fang, C.X., Lin, Z.H., Yu, Z.M., Lin, W.X. (2012a): Separation of allelopathy from resource competition using rice/barnyardgrass mixed-cultures. *PLoS One*, 7(5):37201.

He, X-Z., Dixon, R.A. (2000): Genetic manipulation of isoflavone 7-O-methyltransferase enhances the biosynthesis of 4'-O-methylated isoflavonoid phytoalexins and disease resistance in alfalfa. *The Plant Cell*, 12(9): 1689-1702.

Hegazy, A.K. (1999): Allelopathy in desert ecosystems: an overview, problems and prospects. In: Narwal, S.S. (ed.): *Allelopathy update volume 2 basic and applied aspects*. Science Publishers Inc., Enfield, NH, USA, pp.163-175.

Hegazy, A.K., Fahmy, G.M. (1999): Host-parasite allelopathic potential in desert plants. In: Macias, F.A., Galindo, J.C.G., Molinillo, J.M.G., Cutler, H.G. (eds.): *Recent advances in allelopathy volume I a science for the future*. SAI, Puerto Real, Cadiz, Spain, pp. 301-312.

Heisey, R.M., Mishra, S.K., Putnam, A.R., Miller, J.R., Whitenack, C.J., Keller, J.E., Huang, J. (1988): Production of herbicidal and insecticidal metabolites by soil microorganisms. In: Cutler, H.G., Cutler, S.J. (eds.): *Biologically Active Natural Products*, CRC Press, Boca Raton, FL., pp. 65-78.

Hejl, A.M., Einhellig, F.A., Rasmussen, J. (1993): Effects of juglone on growth, photosynthesis and respiration. *Journal of Chemical Ecology*, 12(9): 559-568.

Hejl, A.M., Koster, K.L. (2004a): The allelochemical sorgoleone inhibits root H<sup>+</sup>-ATPase and water uptake. *Journal of chemical ecology*, 30(11):2181-2191.

Hejl, A.M., Koster, K.L. (2004b): Juglone disrupts root plasma membrane H<sup>+</sup>-ATPase activity and impairs water uptake, root respiration, and growth in soybean (*Glycine max*) and corn (*Zea mays*). *Journal of chemical ecology*, 30(2):453-471.

Hernandez-Terrones, M.G., Aguilar, M.I., King-Diaz, B., Lotina-Hennsen, B. (2003): Interference of methyl trachyloban-19-oate ester with CF<sub>0</sub> of spinach chloroplast H<sup>+</sup>-ATPase. *Archives of biochemistry and biophysics*, 418(1): 93-97.

Hernandez-Terrones, M.G., Aguilar, M.I., King-Diaz, B., Lotina-Hennsen, B. (2003): Inhibition of photosystem II in spinach chloroplasts by trachyloban-19-oic acid. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 77(1): 12-17.

Hesterberg, D. (1993): Effects of stopping liming on abandoned agricultural land. *Land Degradation & Development*, 4(4):257-267.

Hesterberg, D. (2002): Metal-clay interactions. *Encyclopedia of soil science*. Marcel Dekker, Inc., New York.

Hierro, J.L., Callaway, R.M. (2003) Allelopathy and exotic plant invasion. *Plant and Soil*, 256(1): 29-39.

Higdon, J.V., Frei, B. (2003): Tea catechins and polyphenols: health effects, metabolism, and antioxidant functions. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 43: 89-143.

Hipskind, J.D., Paiva, N.L. (2000): Constitutive accumulation of a resveratrol – glucoside in transgenic alfalfa increases resistance to *Phoma medicaginis*. *Molecular Plant-Microbe Interactions*, 13(5): 551-562.

Hirata, K., Yoshitomi, S., Dwi, S., Iwabe, O., Mahakhant, A., Polchai, J., Miyamoto, K. (2003): Bioactivities of nostocine A produced by a freshwater cyanobacterium *Nostoc spongiaeforme* TISTR 8169. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 95(5): 512-517.

Hoagland, R.E. (1990): Microbes and microbial products as herbicides: an overview. In: Hoagland, R.E. (ed.): *Microbes and Microbial Products as Herbicides*, ACS Symposium Series 439. American Chemical Society, Washington DC., pp. 2-52.

Hoagland, R.E. (2001): Microbial allelochemicals and pathogens as bioherbicide agents. *Weed Technology*, 15(4): 835-857.

Hodge, A., Robinson, D., Fitter, A.H. (2000): Are microbes more effective than plants at competing for nitrogen? *Trends in plant science*, 5(7): 304-308.

Hoffman, M.L., Weston, L.A., Snyder, J.C., Regnier, E.E. (1996): Allelopathic influence of germinating seeds and seedlings of cover crops on weed species. *Weed Science*, 44(3): 579-584.

Holm, L.G., Plucknett, D.L., Pancho, J.V., Herberger, J.P. (1977): *The World's Worst Weeds Distribution and Biology*. Honolulu, The University Press of Hawaii.

Holm, L.G., Plucknett, D.L., Pancho, J.V., Herberger, J.P. (1977): *The World's Worst Weeds: Distribution and Biology*; University Press of Hawaii: Honolulu, HI, USA.

Hsiang, Y.H., Hertzberg, R., Hecht, S., Liu, L.F. (1985): Camptothecin induces protein-linked DNA breaks via mammalian DNA topoisomerase I. *Journal of Biological Chemistry*, 260(27): 14873-14878.



- Hsueh, M. T., Fan, C., Chang, W. L. (2020): Allelopathic Effects of *Bidens pilosa* L. var. *radiata* Sch. Bip. on the Tuber Sprouting and Seedling Growth of *Cyperus rotundus* L. *Plants* (Basel, Switzerland), 9(6): 742.
- Huang, L.F., Song, L.X., Xia, X.J., Mao, W.H., Shi, K., Zhou, Y.H., Yu J.Q. (2013): Plant-soil feedbacks and soil sickness: from mechanisms to application in agriculture. *Journal of chemical ecology*, 39(2):232–242.
- Huang, Z., Liao, L., Wang, S., Cao, G. (2000): Allelopathy of phenolics from decomposing stump-roots in replant Chinese fir woodland. *Journal of Chemical Ecology*, 26(9): 2211-2219.
- Hunter, M.D. (2000): Mixed signals and cross-talk: interactions between plants, insect herbivores and plant pathogens. *Agricultural and Forest Entomology*, 2: 155-160.
- Igboanugo, A.B.I. (1988): Morphology and yield of chilli (*Capsicum annum*) in relation to distance from lemon-scented eucalyptus (*Eucalyptus citriodora*) stands. *Indian Journal of Agricultural Sciences*, 58: 317-319.
- Inderjit, I. (2002): Multifaceted approach to study allelochemicals in an ecosystem. In: *Allelopathy from Molecules to Ecosystems*. Reigosa, M. J., Pedrol, N. (eds.): Plymouth, UK: Science Publishers, Inc.
- Inderjit, I., Weiner, J. (2001): Plant allelochemicals interference or soil chemical ecology? *Perspectives in Plant Ecology, Evolution and Systematics*, 4(1): 3-12.
- Inderjit, I., Weston, L.A. (2003): Root exudation: an overview. In de Kroon and Visser EJW (eds) *Root ecology*. Springer-Verlag. Heidelberg, Germany, pp. 235-255.
- Inderjit, D.K.M.M., Einhellig, F.A. (1993) Allelopathy: organism, processes and applications. *American Chemical Society*, 123:7518–7533.
- Inderjit, I., Wardle, D.A., Karban, R., Callaway, R.M. (2011): The ecosystem and evolutionary contexts of allelopathy. *Trends in ecology & evolution*, 26:655–662.
- Inderjit, D.K.M.M., Dakshini, K.M.M. (1994): Algal allelopathy. *Botanical Review*, 60: 182-196.
- Inderjit, D.K.M.M., Dakshini, K.M.M. (1992): Interference potential of *Pluchea lanceolata* (Asteraceae): growth and physiological responses of asparagus bean, *Vigna unguiculata* var. *sesquipedalis*. *American journal of Botany*, 79: 977-981.

Inderjit, D.K.M.M., Duke, S.O. (2003): Ecophysiological aspects of allelopathy. *Planta*, 217: 529-539.

Inderjit, D.K.M.M., Keating, K.J. (1999): Allelopathy: Principles, procedures, processes and promises for biological control. *Advances in agronomy*, 67: 142-206.

Inderjit, Nayyar, H. (2002): Shift in allelochemical functioning with selected abiotic stress factors. In: Mallik, A.U. (eds.): *Chemical Ecology of Plants: Allelopathy in Aquatic and Terrestrial Ecosystems*, pp. 199-218.

Ingham, J.L. (1981): Phytoalexin induction and its taxonomic significance in the Leguminosae. In: Polhill, R.M., Raven, P.H. (eds.): *Advances in Legume Systematics*, HMSO, London, pp. 599-626.

International Allelopathy Society (1996): Department of Biochemistry, Oklahoma State University, Stillwater, USA.

Iqbal, Z., Hiradate, S., Noda, A., Isojima, S., Fujii, Y. (2002): Allelopathy of buckwheat: Assessment of allelopathic potential of extract of aerial parts of buckwheat and identification of fagomine and other related alkaloids as allelochemicals. *Weed Biology and Management*, 2: 110-115.

Iwasaki, S. (1998): Natural organic compounds that affect to microtubule functions. *Yakugaku zasshi: Journal of the Pharmaceutical Society of Japan*, 118(4): 112-126.

Iwu, M. (1993): *Handbook of African Medicinal Plants*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, pp. 183-184.

Izawa, S., Winget, G.D., Good, N.E. (1966): Phlorizin, a specific inhibitor of photophosphorylation and phosphorylation-coupled electron transport of chloroplasts. *Biochemical and biophysical research communications*, 22(2): 223-226.

Izhaki, I. (2002): Emodin – A secondary metabolite with multiple ecological functions in higher plants. *New Phytologist*, 155(2): 205-217.

Jabran, K., Mahajan, G., Sardana, V., Chauhan, B.S. (2015): Allelopathy for weed control in agricultural systems. *Crop protection*, 72: 57-65.

Jardine, P.M., Wilson, G.V., Luxmore, R.J. (1990): Unsaturated solute transport through forest soil during rain storm events. *Geoderma*, 46:103-118.

Jasser, I. (1995): The influence of macrophytes on a phytoplankton community in experimental conditions. *Hydrobiologia*, 306: 21-32.

Javaid, A., Bajwa, R., Tasneem, Z., Nasim, G. (1996): Allelopathy and VA mycorrhiza II. Effect of allelopathic exudates of *Dicanthium annulatum* (Forssk) Stapt. on VA mycorrhizae of associated perennila and annual winther weeds. *Pakistan Journal of Phytopathology*, 8(2): 103-106.

Jeannoda, V.L.R., Valisolalao, J., Creppy, E.E., Dirheimer, G. (1985): Identification of the toxic principle of *Cnestis glabra* as methionine sulfoximine. *Phytochemistry*, 24(4): 854-855.

Jeppesen, E. (1998): The Ecology of Shallow Lakes – Trophic Interactions in the Pelagial. Doctor's Dissertation (DSc). University of Copenhagen, Copenhagen.

Jewess, P.J., Higgins, J., Berry, K.J., Moss, S.R., Boogaard, A.B., Khambay, B.P.S. (2002): Herbicidal action of 2- hydroxy-3-alkyl-1,4-naphthoquinones. *Pest Management Science: formerly Pesticide Science*, 58(3): 234-242.

Jones, E., Jessop, R.S., Sindel, B.M., Hout, A. (1999): Utilising crop residues to control weeds. In: Bishop, A., Boersma, M., Bames, C.D. (eds.): *Proceedings 12th Australian Weed Conference*, Tasmanian Weed Science Society, Devonport, Australia, pp. 373-376.

Jose, S., Gillespie, A.R. (1998): Allelopathy in black walnut (*Juglans regia* L.) alley cropping: II. Effects of juglone on hydroponically grown corn (*Zea mays* L.) and soybean (*Glycine max* L. Merr.) growth and physiology. *Plant and Soil*, 203: 199-205.

Kagan, I.A., Rimando, A.M., Dayan, F.E. (2003): Chromatographic separation and in vitro activity of sorgoleone congeners from the roots of *Sorghum bicolor*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 7589-7595.

Kalemba, D., Kunicka, A. (2003): Antibacterial and antifungal properties of essential oils. *Current Medicinal Chemistry*, 10: 813-829.

Kamo, T., Hiradate, S., Fujii, Y. (2003): First isolation of natural cyanamide as a possible allelochemical from hairy vetch, *Vicia villosa*. *Journal of chemical ecology*, 29: 275-283.

Kanchan, S.D., Jayachandra. (1980): Pollen allelopathy: a new phenomenon. *New Phytologist*, 84: 739-746.

Kanchan, S.D., Jayachandra. (1980): Allelopathic effects of *Parthenium hysterophorus* L. II. Leaching of inhibitors from aerial vegetative parts. *Plant and Soil*, 55: 61-66.

Karalija, E., Dahija, S., Parić, A., Zeljković, S.Ć. (2020): Phytotoxic potential of selected essential oils against *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle, an invasive tree. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 15:100219.

Karamanoli, K., Vokou, D., Menkissoglu, U., Constantinidou, H.I. (2000): Bacterial colonization of the phyllosphere of Mediterranean aromatic plants. *Journal of Chemical Ecology*, 26: 2035-2048.

Kato, N.H., Ino, T., Ichii, M. (2003): Changes in release level of momilactone B into the environment from rice throughout its life cycle. *Functional plant biology*, 30: 995-997.

Kato-Noguchi, H., Ino, T. (2005): Possible involvement of momilactone B in rice allelopathy. *Journal of plant physiology*, 162:718-721.

Kato-Noguchi, H., Ino, T., Sata, N., Yamamura, S. (2002): Isolation and identification of a potent allelopathic substance in rice. *Physiologia Plantarum*, 115: 401-405.

Kato-Noguchi, H. (2004): Allelopathic substance in rice root exudates: rediscovery of momilactone B as an allelochemical. *Journal of plant physiology*, 161(3): 271-6.

Kaur, H., Kaushik, S. (2005): Cellular evidence of allelopathic interference of benzoic acid to mustard (*Brassica juncea* L.) seedling growth. *Plant physiology and biochemistry*, 43:77-81.

Kazinczi, G. (1999): Research on allelopathy in Hungary. In: S.S. Narwal (ed.). *Allelopathy Update: Volume 1*, International Status, Enfield, NH: Science Publishers, Inc., pp. 49-64.

Kazinczi, G., Beres, I., Narwal, S. S. (2001a): Allelopathic plants. 1. Canada thistle (*Cirsium arvense* (L.) Scop). *Allelopathy Journal*, 8(2): 29-40.

Keane, R.M. and Crawley, M.J. (2002): Exotic plant invasions and the enemy release hypothesis. *Trends in Ecology and Evolution*, 17: 164-170.

Keating, K.I. (1977): Allelopathic influence on blue-green bloom sequence in a eutrophic lake. *Science*, 196: 885-887.

Keating, K.I. (1978): Blue-green algal inhibition of diatom growth: transition from mesotrophic to eutrophic community structure. *Science*, 199: 971-973.

Keating, K.I. (1999): Allelochemistry in plankton communities. In Inderjit, KMM Dakshini, CL Foy, eds, *Principles and practices in plant ecology: Allelochemical interactions*. CRC Press, LLC, pp. 165-178.

Keston, O. W. N., Patson, C. N., George, Y. K., & Max William, L. (2013): Effects of sole cropped, doubled-up legume residues and inorganic nitrogen fertilizer on maize yields in Kasungu, Central Malawi. *Agricultural Science Research Journals*, 3(3): 97-106.

Keys, J.D. (1976): *Chinese Herbs: Their Botany, Chemistry, and Pharmacodynamics*; Charles, E., Ed.; Tuttle Company, Inc.: Rutland, VT, USA; Tokyo, Japan.

Khalaj, M.A., Amiri, M., Azimi, M.H. (2013): Allelopathy: physiological and sustainable agriculture important aspects. *International Journal of Agronomy and Plant Production*, 4:950-962.

Khambay, B.P., Jewess, P. (2000): The potential of natural naphthoquinones as the basis for a new class of pest control agents - an overview of research at IACR-Rothamsted. *Crop Protection*, 19: 597-601.

Khan, M.A., Iqbal, M., Jameel, M., Nazeer, W., Shakir, S., Aslam, M.T., Iqbal, B. (2011): Potentials of molecular based breeding to enhance drought tolerance in wheat (*Triticum aestivum* L.). *African Journal of Biotechnology*, 10:11340-11344.

Khan, A.H., Vaishaya, R.D. (1992): Allelopathic effects of different crop residues on germination and growth of weeds. In: Tauro, P.N., Narwal, S.S. (eds.): *Proceedings of National Symposium Allelopathy in Agroecosystems*, Indian Society of Allelopathy, Haryana Agricultural University, Hisar, India, pp. 59-60.

Kielkiewicz-Szaniawska, M. (2003): Strategie obronne roślin pomidorów (*Lycopersicon esculentum* Miller) wobec przędziorka szklarniowca (*Tetranychus cinnabarinus* Boisduval, Acari: Tetranychidae). [Defense strategies of glasshouse tomato plants against the carmine spider mite infestation]. *Treatises and Monographs*. Warsaw Agricultural University Press., pp. 1-147.

Klayman, D.L. (1985): Qinghaosu (artemisinin): an antimalarial drug from China. *Science*, 228: 1049-1055.

Kleiven, S., Szczepanska, W. (1988): The effects of extracts from *Chara tomentosa* and two other aquatic macrophytes on seed germination. *Aquatic botany*, 32(1-2): 193-198.

Klepzig, K.D., Smalley, E.B., Raffa, K.F. (1996): Combined chemical defenses against an insect-fungal complex. *Journal of Chemical Ecology*, 22: 1367-1388.

Knox, J.P., Dodge, A.D. (1985): Singlet Oxygen and Plants. *Phytochemistry* 5: 889-896.

Knudsen, C.G., Lee, D.L., Michaely, W.J., Chin, H.-L., Nguyen, N.H., Rusay, R.J., Cromartie, T.H., Gray, R., Lake, B.H., Fraser, T.E.M., Cartwright, D. (2000): Discovery of the triketone class of HPPD inhibiting herbicides and their relationship to naturally occurring  $\beta$ -triketones. In: Narwal, S.S, Hoagland, R.E., Dilday, R.H., Reigosa, M.J. (eds.): *Allelopathy in Ecological Agriculture and Forestry*, pp. 101-111.

Kobaisy, M., Tellez, M.R., Dayan, F.E., Duke, S.O. (2002): Phytotoxicity and volatile constituents from leaves of *Callicarpa japonica*. *Phytochemistry*, 61: 37-40.

Kocacaliskan, I., Terzi, I. (2001): Allelopathic effects of walnut leaf extracts and juglone on seed germination and seedling growth. *Journal of Horticultural Science and Biotechnology*, 76: 436-440.

Kohli, R.K., Singh, H.P., Batish, D.R. (2001): *Allelopathy in agroecosystems*. Food Products Press, New York.

Kohli, R.K. (1990): *Allelopathic Potential of Eucalyptus*. Project Report, MAB-DOEn Project, India.

Kohli, R.K. (1997): *Ageratum Caused Threat to Plant Diversity*. Project Report, MAB-DOEn Project, India.

Kohli, R.K., Batish, D., Singh, H.P. (1998): Allelopathy and its implications in agroecosystems. *Journal of Crop Production*, 1(1): 169-202.

Kohli, R.K., Batish, D.R. (1994): Exhibition of allelopathy by *Parthenium hysterophorus* in agroecosystems. *Tropical Ecology*, 35: 295-307.

Kohli, R.K., Batish, D.R., Singh, H.P. (2004): *Weeds and Their Management – Rationale and Approaches*. In: Singh, H.P., Batish, D.R., Kohli, R.K. (eds.): *Handbook of Sustainable Weed Management*, In Press. Haworth Press, Inc., USA.

Kohli, R.K., Batish, D.R., Singh, H.P., Arora, V. (2000): Allelopathic interactions in some forest and plantation systems. In: Kohli, R.K., Singh, H.P., Vij, S.P., Dhir, K.K.,

Batish, D.R., Khurana, D.K. (eds.): Man and Forests, DNAES, IUFRO, ISTS, Botany Department and Centre for Vocational Studies, Panjab University, Chandigarh, India, pp. 135-154.

Kohli, R.K., Rani, D. (1994): *Parthenium hysterophorus* - a review. Research Bulletin of the Panjab University, Science, 44(1/4): 105- 149.

Kohli, R.K., Singh, D., Verma, R.C. (1990): Influence of eucalypt shelterbelt on winter season agroecosystems. Agriculture, ecosystems & environment, 33(1): 23-31.

Kokubun, T., Harborne, J.B., Eagles, J. (1994): 2',6'-Dihydroxy-4'methoxyacetophenone, a phytoalexin from the roots of *Sanguisorba minor*. Phytochemistry, 35: 331-333.

Kombrink, E., Schmelzer, E. (2001): The hypersensitive response and its role in local and systematic disease resistance. European Journal of Phytopathology, 107: 69-78.

Kong, C., Hu, F., Xu, T., Lu, Y. (1999): Allelopathic potential and chemical constituents of volatile oil from *Ageratum conyzoides*. Journal of chemical ecology, 25: 2347-2356.

Kong, Ch., Hu, F., Xu, X. (2002): Allelopathic potential and chemical constituents of volatiles from *Ageratum conyzoides* under stress. Journal of chemical ecology, 28: 1173-1182.

Körner, S., Nicklisch, A. (2002): Allelopathic growth inhibition of selected phytoplankton species by submerged macrophytes Journal of phycology, 38(5): 862-871.

Koroleva, O.A., Davies, A., Deeken, R., Thorpe, M.R., Tomos, A.D., Hedrich, R. (2000): Identification of a new glucosinolate - rich cell type in *Arabidopsis* flower stalk. Plant Physiology, 599-608.

Kramer, P.J., Boyer, J.S. (1995): Water relations of plants and soils. Academic Press, Orlando.

Kuc, J. (1982): Phytoalexins from the Solanaceae. In: Bailey, J.A., Mansfield, J.W. (eds.): Phytoalexins, Blackie, Glasgow, pp. 81- 105.

Kulshreshtha, M., Gopal, B. (1983): Allelopathic influence of *Hydrilla verticillata* (L.f.) Royle on the distribution of *Ceratophyllum species*. Aquatic Botany, 16: 207-209.

Kumar, V., Singh, S., Chhokar, R.S., Malik, R.K., Brainard, D.C., Ladha, J.K. (2013a): Weed management strategies to reduce herbicide use in zero-till rice-wheat cropping systems of the Indo-Gangetic Plains. *Weed Technol Weed Technology*, 27(1):241-254.

Kumar, S.K., Barpete, S., Kumar, J., Gupta, P., Sarker, A. (2013b): Global lentil production: constraints and strategies. *SATSA Mukhapatra-Annual Technical*, 17: 1-13.

Kunkel, B.N., Brooks, D.M. (2002): Cross talk between signaling pathways in pathogen defense. *Current Opinion in Plant Biology*, 5: 325-331.

Kutschera, L. (1960): *Wurtzelatlas: Mitteleuropaischer Ackerunkraute und Kulturpflanzen*. DLG-Verlag, Frankfurt am Main.

Taiz, L., Zeiger, E. (2006): *Plant Physiology*, Sinauer Associates, Sunderland.

Anaya, L., Ramos, L. CruzR.H., Fernandez, J.G., Nava, V. (1987): Perspectives on Allelopathy in Mexican Traditional Agroecosystems: A Case Study in Taxcala. *Journal of Chemical Ecology*, 13: 2083-2101.

Lambers, H., Chapin III, F.S., Pons, T.L. (1998): *Plant Physiological Ecology*. Springer-Verlag, New York.

Lang-Unnasch, N., Reith, M.E., Munholland, J., Barta, J.R. (1998): Plastids are widespread and ancient in parasites of the phylum Apicomplea. *International journal for parasitology*, 28: 1743-1754.

Larcher, W. (1995): *Physiological Plant Ecology*. III Ed. Springer-Verlag, Berlin.

Lavelle, P., Spain, A.V. (2001): *Soil ecology*. Kluwer Academic Pub. Dordrecht.

Lazzeri, L., Tacconi, R., Palmieri, S. (1993): In vitro activity of some glucosinolates and their reaction products toward the population of nematode *Heterodera schachtii*. *Journal of Agricultural and food chemistry*, 41(5): 825-829.

Lebrazi, S., Benbrahim, K.F. (2014): Environmental stress conditions affecting the N<sub>2</sub> fixing *Rhizobium*-legume symbiosis and adaptation mechanisms. *African Journal of Microbiology Research*, 8(53): 4053-4061.

Lee, D.L., Prisbylla, M.P., Cromartie, T.H., Dagarin, D.P., Howard, S.W., Provan, W.M., Ellis, M.K., Fraser, T., Mutter, L.C. (1997): The discovery and structural requirements of inhibitors of phydroxyphenylpyruvate dioxygenase. *Weed Science*, 45: 601-609.



- Lee, I.K., Monsi, M. (1963): Ecological studies on *Pinus densiflora* forest. Botanical Magazine Tokyo, 76: 400-413.
- Lehman, M.E., Blum, U. (1997): Cover crop debris effects on weed emergence as modified by environmental factors. Allelopathy Journal, 4:69-88.
- Lehman, M.E., Blum, U. (1999): Evaluation of ferulic acid uptake as a measurement of allelochemical dose: Effective concentrations. Journal of Chemical Ecology, 25(11):2585-2600.
- Lehman, R.G., Cheng, H.H., Harsh, J.B. (1987): Oxidation of phenolic acids by soil iron and manganese oxides. Soil Science Society of America Journal, 51(2):352-356.
- Leslie, C.A., Romani, R.J. (1988): Inhibition of ethylene biosynthesis by salicylic acid. Plant physiology, 88(3):833-837.
- Leszczynski, B. (1985): Changes in phenols content and metabolism in leaves of susceptible and resistant winter wheat cultivars infested by *Rhopalosiphum padi* (L.) (Hom. Aphididae). Zeitschrift für angewandte Entomologie, 4: 343-348.
- Leszczynski, B., Cone, W.W., Wright, L.C. (1990): Changes in the metabolism of phenolic compounds in the tissues of asparagus plants attacked by the asparagus aphid and the green peach aphid. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, 392: 247-257.
- Leu, E. (2001): Wirkung von Allelochemikalien aus submersen Makrophyten auf die Photosynthese. Diploma thesis. University of Freiburg, Freiburg.
- Leu, E., Krieger-Lszkay, A., Goussias, C., Grosss, E.M. (2002): Polyphenolic allelochemicals from the aquatic angiosperm *Myriophyllum spicatum* inhibit photosystem II. Plant physiology, 130: 2001-2018.
- Leu, J.G., Chen, B.X., Diamanduros, A.W., Erlanger, B.F. (1994): Idiotypic mimicry and the assembly of a supramolecular structure: an anti-idiotypic antibody that mimics taxol in its tubulin-microtubule interactions. Proceedings of the National Academy of Sciences, 91(22): 10690-10694.
- Levine, J.M., Vila M., D'Antonio, C.M., Dukes, J.S., Grigulis, K. and Lavelle, S. (2003): Mechanisms underlying the impacts of exotic plant invasions. Proceedings of Royal Society of London. Series BiologyScience, 270:775-781.
- Levitt, J. (1980): Responses of Plants to Environmental Stresses (2 vol.). Academic Press, NewYork.

Li, S.T., Zhou, J.M., Wang, H.Y., Chen, X.Q. (2002): Research surveys of allelopathy in plants. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 10:72–74.

Li, Y.P., Feng, Y.L., Chen, Y.J., Tian, Y.H. (2015): Soil microbes alleviate allelopathy of invasive plants. *Science Bulletin*, 60(12): 1083–1091.

Li, Z.H., Wang, Q., Ruan, X., Pan, C.D., Jiang, D.A. (2010): Phenolics and plant allelopathy. *Molecules*, 15: 8933 – 8952.

Li, Y., Allen, V.G., Chen, J., Hou, F., Brown, C.P. Green, P. (2013): Allelopathic Influence of a Wheat or Rye Cover Crop on Growth and Yield of No-Till Cotton. *Agronomy Journal*, 105: 1581-1587.

Lichtenthaler, H.K. (1998): The stress concept in plants: an introduction. In: Csermely, P. (ed.): *Stress of Life: From Molecules to Man*. *Ann NY Acad Sci* 851: pp187-198.

Lin, W.X. (2010): Effect of self-allelopathy on AOS of *Casuarina equisetifolia* forst seedling. *Fujian Journal of Agricultural Sciences*, 25:108–113.

Lin, W.X., He, H.Q., Guo, Y.C., Liang, Y.Y., Chen, F.Y. (2001): Rice allelopathy and its physiobiochemical characteristics. *Ying Yong Sheng tai xue bao= The Journal of Applied Ecology*, 12(6):871–875.

Lin, J., Smith, R.J. Jr., Dilday, R.H. (1992): Comparison of allelopathy and herbicides for weed control in rice. In: *Proceedings of 24th Rice Technical Working Group*, Little Rock, Arkansas, pp. 127.

Lindow, S.E. (1996): Role of immigration and other process in determining epiphytic bacterial populations. In: Morris, C.E., Nicot, P.C., Nguyen-The, C. (eds.): *Aerial Plant Surface Microbiology*, Plenum Press, New York, pp. 155-168.

Liu, D.L., Lovett, J.V. (1993): Biologically active secondary metabolites of barley. II. Phytotoxicity of barley allelochemicals. *Journal of Chemical Ecology*, 19(10):2231–2244.

Liu, X.F., Hu, X.J. (2001): Effects of allelochemical ferulic acid on endogenous hormone level of wheat seedling. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 9:96–98.

Liu, D.L., Lovett, J.V. (1993a): Biologically active secondary metabolites of barley. I. Developing techniques and assessing allelopathy in barley. *Journal of Chemical Ecology*, 19: 2217-2230.

- Liu, D.L., Lovett, J.V. (1993b): Biologically active secondary metabolites of barley. II. Phytotoxicity of barley allelochemicals. *Journal of Chemical Ecology*, 19: 2231-2244.
- Locke, M.A., Reddy, K.N., Gaston, L.A., Zablotowicz, R.M. (2002): Adjuvant modification of herbicide interactions in aqueous soil suspension. *Soil Science: An interdisciplinary Approach to Soils Research*, 167: 444-452.
- Lodhi, M.A.K., Bilal, R., Malik, K.A. (1987): Allelopathy in agroecosystems: wheat phytotoxicity and its possible roles in crop rotation *Journal of Chemical Ecology*, 13: 1881-1891.
- Lodwig, E.M., Hosie, A.H.F., Bourdes, A., Findlay, K., Allaway, D., Karunakaran, R., Downie, J.A., Poole, P.S. (2003): Amino-acid cycling drives nitrogen fixation in the Legume-Rhizobium symbiosis. *Nature*, 422: 722 - 726.
- Lovett, J.V. (1985): Defensive strategies of plants, with special reference to allelopathy. *Papers and Proceedings of the Royal Society of Tasmania*, 119: 31-37.
- Luciński, R., Jackowski, G. (2006): The structure, functions and degradation of pigment-binding proteins of photosystem II. *Acta biochimica polonica*, 53(4): 693-708.
- Luis, J.G., Quinones, W., Echeverri, F., Grillo, T.A., Kishi, M.P., Garcia, F., Torres, F., Cardona, G. (1996): Musalones; Four 9-phenalenones from rhizomes of *Musa acuminata*. *Phytochemistry*, 41: 753-757.
- Lv, W.G., Zhang, C.L., Yuan, F., Peng, Y. (2002): Mechanism of allelochemicals inhibiting continuous cropping cucumber growth. *Scientia agricultura Sinica*, 35:106-109.
- Lydon, J., Duke, S.O. (1999): Inhibitors of glutamine biosynthesis. In: Singh, B.K., (ed.): *Plant Amino Acids: Biochemistry and Biotechnology*, Marcel Dekker, New York, pp. 445-464.
- Lyr, H., Hoffman, G. (1967): Growth rates and growth periodicity of tree roots. In: *International review of forestry research*, vol. 2, Elsevier, pp. 181-236..
- Rodrigues, M.A., Pereira, A., Cabanas, J.E., Dias, L., Pires, J., Arrobas, M. (2006): Crops use-efficiency of nitrogen from manures permitted in organic farming, *European Journal of Agronomy*, 25(4): 328-335.

Ma, Y.Q. (2005): Allelopathic studies of common wheat (*Triticum aestivum* L.). *Weed Biology and Management*, 5:93–104.

Ma, J.F., Ryan, P.R., Delhaize, E. (2001): Aluminium tolerance in plants and the complexing role of organic acids. *Trends in plant science*, 6: 273-278.

Macias, F.A., Marin, D., Oliveros-Bastidas, A., Varela, R.M., Simonet, A.M., Carrera, C.A, Molinillo, J.M.G. (2003): Allelopathy as a new strategy for sustainable ecosystems development. *Biological Sciences in Space*, 17:18–23.

Macías, F.A., Molinillo, J.M.G., Chinchilla, D., Galindo, J.C.G. (2004): Heliannanes – A structure-activity relationship (SAR) study. In: Macías, F.A., Galindo, J.C.G., Molinillo, J.M.G., Cutler, H.G. (eds.) *Allelopathy. Chemistry and Mode of Action of Allelochemicals*, CRC Press. Boca Raton, pp. 103-124.

Macias, F.A., Galindo, J.C.G., Molinillo, J.M.G., Castellano, D. (2000): Natural products as allelochemicals 10. Dehydrozaluzanin C: a potent plant growth regulator with potential use as a natural herbicide template. *Phytochemistry*, 54: 165-171.

Mahmood, A., Cheema, Z.A., Mushtaq, M.N., Farooq, M. (2013): Maize-sorghum intercropping systems for purple nutsedge management. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 59:1279–1288.

Maighany, F. (2003): *Allelopathy: from concept to application*. Partoe vaghee Iran, Tehran.

Mallik, A.U. (2003): Conifer regeneration problems in boreal and temperate forests with ericaceous understory: Role of disturbance, seedbed limitation and keystone species change. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 22(3-4): 341-366.

Mallik, A.U., Prescott, C.E. (2001): Growth inhibitory effects of salal on western hemlock and western red cedar. *Agronomy Journal*, 93:85-92.

Mallik, A.U. (1999): Problems and prospects of conifer regeneration with ericaceous understory: Competition, Allelopathy and Mycorrhization. In: Macias, F.A., Galindo, J.C.C., Molinillo, M.G., Gutler, H.G. (eds.): *Recent Advances in Allelopathy. A Science for the Future*, Servicio de Publicaciones-Universidad de Cadiz, Cadiz, Vol 1, pp. 313-324.

Mallik, A.U. (2002): On the question of paradigm in the science of allelopathy. In: Reigosa, M. J., Pedrol, N. (eds.): *Allelopathy from Molecules to Ecosystems*. Plymouth, UK: Science Publishers, Inc.

Mallik, A.U., Zhu, H. (1995): Overcoming allelopathic growth-inhibition by mycorrhizal inoculation. *Allelopathy*, 582: 39-57.

Mallik, M.A.B. (2001): Selective isolation and screening of soil microorganisms for metabolites with herbicidal potential. *Journal of Crop Production*, 4(2): 219-236.

Mallik, M.A.B., Puchala, R., Grosz, F.A. (1994): A growth inhibitory factor from lambsquarters (*Chenopodium album*). *Journal of chemical ecology*, 20(4): 957-967.

Maqbool, N., Wahid, A., Farooq, M., Cheema, Z.A., Siddique, K.H.M. (2013): Allelopathy and abiotic stress interaction in crop plants. In: Cheema, Z.A., Farooq, M., Wahid, A. (eds.): *Allelopathy*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, pp. 451-468.

Mattice, J., Lavy, T., Skulman, B., Dilday, R. (1998): Searching for allelochemicals in rice that control ducksalad. In: Olofsdotter, M. (ed.): *Allelopathy in Rice - Proceedings of the Workshop on Allelopathy in Rice*, International Rice Research Institute, Manila, Philippines, pp. 81-98.

Mazzei, M., Roma, G., Balbi, A., Sottofattori, E., Robbiano, L. (1988): Formation of 2,6-dimethoxy-1,4-benzoquinone, a highly genotoxic compound, from the reaction of sodium nitrite with the sympathomimetic drug dimethoprine in acidic aqueous solution. *Il Farmaco; edizione scientifica*, 43(6): 523-38.

McCalla, T. M. (1971): Studies on phytotoxic substances from microorganisms and crop residues at Lincoln, Nebraska. In: *Biochemical Interactions Among Plants*. National Academy of Sciences U. S. A., Washington, DC., pp. 39-42.

McLean, S., Brandon, S., Davies, N.W., Foley, W.J., Muller, H.K. (2004): Jensenone: Biological reactivity of a marsupial antifeedant from Eucalyptus. *Journal of Chemical Ecology*, 30: 19-36.

McNaughton, S.J. (1968): Autotoxic feedback in relation to germination and seedling growth in *Typha latifolia*. *Ecology*, 49: 367-369.

McPherson, J. K. and Muller, C. H. (1969): Allelopathic effects of *Adenostoma fasciculatum* "chamise", in the California chaparral. *Ecological Monographs*, 39: 177-198.

Meazza, G., Scheffler, B.E., Tellez, M.R., Rimando, A.M., Nanayakkara, N.P.D., Khan, I.A., Abourashed, E.A., Romagni, J.G., Duke, S.O., Dayan, F.E. (2002): The

inhibitory activity of natural products on plant p- hydroxyphenylpyruvate dioxygenase. *Phytochemistry*, 59: 281-288.

Méndoza, J.L., Jiménez, M., Lotina-Hennsen, B. (1994): Piquerol A and diacetyl piquerol act as energy transfer inhibitors of photosynthesis. *Pesticide science*, 40: 37-40.

Meshnick, S.R. (2002): Artemisinin: mechanisms of action, resistance and toxicity. *International journal for parasitology*, 32: 1655-1660.

Miller, D.A. (1983): Allelopathic effects of alfalfa. *Journal of chemical ecology*, 9: 1059-1072.

Miller, R.W., Kleiman, R. Powell, R.G., Putnam, A.R. (1988): Germination and growth inhibitors of alfalfa. *Journal of Natural Products*, 51(2): 328-330.

Mishra, S., Mishra, A., Chauhan, P.S., Mishra, S.K., Kumari, M., Niranjana, A. et al (2012): *Pseudomonas putida* NBRIC19 dihydrolipoamide succinyl transferase (SucB) gene controls degradation of toxic allelochemicals produced by *Parthenium hysterophorus*. *Journal of applied microbiology*, 112:793-808.

Mishra, S., Upadhyay, R.S., Nautiyal, C.S. (2013): Unravelling the beneficial role of microbial contributors in reducing the allelopathic effects of weeds. *Applied microbiology and biotechnology*, 97:5659-5668.

Mohammadi, K., Ghalavand, A., Aghaalikhani, M. (2011): Effect of different soil fertility strategies on absorption metabolism and molecular nitrogen fixation in chickpea (*Cicer arietinum*). *Iran J pashuhesh Sazandegi*, 91: 78-89.

Mojtahedi, H., Santo, G.S., Hang, A.N., Wilson, J.H. (1991): Suppression of root-knot nematode populations with selected rapeseed cultivars as green manure. *Journal of nematology*, 23: 170-174.

Mojtahedi, H., Santo, G.S., Wilson, J.H., Hang, A.N. (1993): Managing *Meloidogyne chitwoodi* on potato with rapeseed as green manure. *Plant disease*, 77(1): 42-46.

Mokhele, B., Zhan, X., Yang, G. and Zhang, X. (2012): Nitrogen assimilation in crops and its affecting factors. *Canadian Journal of Plant Science*, 92: 399 – 405.

Molisch, H. (1937): *Der Einfluss einer Pflanze auf die Andere Allelopathie*. Fischer, Jena, Germany.

- Moore, D.P. (1974): Physiological effects of pH on roots. In Carson EW (ed) *The Plant Root and Its Environment*. University Press of Virginia, Charlottesville, pp. 134-151.
- Moreland, D.E., Novitzky, W.P. (1987): Effects of phenolic acids, coumarins, and flavonoids on isolated chloroplasts and mitochondria. ACS symposium series. American Chemical Society, 330: 247-261.
- Morimoto, M., Shimomura, Y., Mizuno, R., Komai, K. (2001): Electron transport inhibitor in *Cyperus javanicus*. *Bioscience, biotechnology, and biochemistry*, 65(8): 1849-1851.
- Mukhopadhyay, A., Chattopadhyay, S.K., Tapaswi, P.K. (1998): A delay differential equations model of plankton allelopathy. *Mathematical biosciences*, 149: 167-189.
- Muller, C.H. (1966): The role of chemical inhibition (allelopathy) in vegetational composition. *Bulletin of the Torrey Botanical Club*, 93: 332-351.
- Muller, C.H. (1969): Allelopathy as a factor in ecological process. *Vegetatio*, 18: 348-357.
- Muller, C.H., Muller, W.H., Haines, B.L. (1964): Volatile growth inhibitors produced by aromatic shrubs. *Science*, 143: 471-473.
- Nair, P.K.R. (1993:) *An Introduction to Agroforestry*. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.
- Nakai, S., Hosomi, M., Okada, M., Murakami, A. (1996): Control of algal growth by macrophytes and macrophyte-extracted bioactive compounds. *Water Science and Technology*, 34(7-8): 227-235.
- Nakai, S., Inoue, Y., Hosomi, M., Murakami, A. (1999): Growth inhibition of blue-green algae by allelopathic effects of macrophytes. *Water Science and Technology*, 39: 47-53.
- Nakai, S., Inoue, Y., Hosomi, M., Murakami, A. (2000): *Myriophyllum spicatum*-released allelopathic polyphenols inhibiting growth of blue-green algae *Microcystis aeruginosa*. *Water Research*, 34(11): 3026-3032.
- Narwal, S. S. (2001): Prof. E. L. Rice: A tribute and some reminiscences. *Allelopathy Journal*, 8(1): 3-10.
- Narwal, S.S., Palaniraj, R., Sati S.C. (2005): Role of allelopathy in crop production. *Herbologia*, 6(2): 1-66.

Narwal, S.S. (2000): Weed management in rice: wheat rotation by allelopathy. *Critical reviews in plant sciences*, 19(3):249–266.

Narwal, S.S. and Tauro, P. (1994): *Allelopathy in Agriculture and Forestry*. Scientific Publishes. Jodhpur, India.

Narwal, S. S. (2004): *Allelopathy in Crop Production*, Scientific Publishers, Jodhpur.

Ndakidemi, P.A. and J.H.J.R., Makoi. (2009): Effect of NaCl on the productivity of four selected common bean cultivars (*Phaseolus vulgaris* L.). *Scientific Research and Essays*, 4(10): 1066-1072.

Ndakidemi, P.A., Dakora, F.D. (2003): Legume seed flavonoids and nitrogenous metabolites as signals and protectants in early seedling development. *Functional plant biology*, 30: 729-745.

Nedwell, D.B., T.D., Jickells, M., Trimmer and R., Sanders. (1999): Nutrients in Estuaries. In: D. B. Nedwell and D. G. Raffaelli (Eds.). *Advances in Ecological Research - Estuaries*. San Diego, Academic Press., pp. 43-92.

Nelson, D.L., Cox, M.M. (2008): *Lehninger Principles of Biochemistry*. 5th Edition, pp. 1-1294.

Neori, A., Reddy, K.R., Ciskova-Koncalova, H., Agami, M. (2000): Bioactive chemicals and biological/biochemical activities and their functions in rhizospheres of wetland plants. *The Botanical Review*, 66(3): 350-378.

Netzley, D.H., Reopel, J.L., Ejeta, G., Butler, L. (1988): Germination stimulants of witchweed (*Striga asiatica*) from hydrophobic root exudate of Sorghum (*Sorghum bicolor*). *Weed Science*, 36(4): 441-446.

Newsham, K.K., Fitter, A.H., Watkinson, A.H. (1994): Root pathogenic and arbuscular mycorrhizal fungi determine fecundity of asymptomatic plants in the field. *Journal of Ecology*, 82: 805-814.

Nicollier, J.F., Pope, D.F., Thompson, A.C. (1983): Biological activity of dhurrin and other compounds from johnsongrass (*Sorghum halepense*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 31: 744-748.

Nimbal, C.I., Yerkes, C.N., Weston, L.A., Weller, S.C. (1996): Herbicidal activity and site of action of the natural product sorgoleone. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 54(1): 73-83.



Niraz, S., Urbanska, A., Marciniuk, M., Matok, H., Bakowski, T., Zielinska, M., Leszczynski, B. (1988): Changes in the contents of phenol compounds in winter wheat under the influence of the grain aphid (*Sitobion avenae* F.). *Materiały XXVIII Sesji Naukowej IOR*, pp.25-29.

Nishida, N., Tamotsu, S., Nagata, N., Saito, C., Sakai, A. (2005): Allelopathic effects of volatile monoterpenoids produced by *Salvia leucophylla*: inhibition of cell proliferation and DNA synthesis in the root apical meristem of *Brassica campestris* seedlings. *Journal of chemical ecology*, 31:1187–1203.

Nishimura, H. and Mizutani, J. (1995): Identification of allelochemicals in *Eucalyptus citriodora* and *Polygonum sachalinense*. In: Inderjit, D.K.M.M. Einhellig, F.A. (eds.): *Allelopathy: organisms, processes and applications*. American Chemical Society, Washington DC, pp. 75-85.

Norris, S.R., Barrette, T.R., DellaPenna, D. (1995): Genetic dissection of carotenoid synthesis in *Arabidopsis* defines plastoquinone as an essential component of phytoene desaturation. *The Plant Cell*, 7: 2139-2149.

Northup, R.R., Dahlgren, R.A. and McColl, J.G. (1998): Polyphenols as regulators of plant–litter–soil interactions in northern California’s pygmy forest: a positive feedback? *Biogeochemistry*, 42: 189-220.

O Reilly-Wapstra, J.M., McArthur, C. and Pptts, B.M. (2004): Linking plant genotype, plant defensive chemistry and mammal browsing in a *Eucalyptus* species. *Functional Ecology*, 18(5): 677-684.

Oberlies, N.H., Chang, J.L., McLaughlin, J.L. (1997): Structure-activity relationships of diverse Annonaceous acetogenins against multidrug resistant human mammary adenocarcinoma (MCF-7/Adr) cells. *Journal of Medicinal Chemistry*, 40: 2102-2106.

Oberlies, N.H., Jones, J.L., Corbett, T.H., Fotopoulos, S.S., McLaughlin, J.L. (1995): Tumor cell growth inhibition by several Annonaceous acetogenins in an in vitro disk diffusion assay. *Cancer Letters*, 96(1): 55-62.

Odeyemi, I.S., Afolami, S.O., Adigun, J.A. (2013): Plant parasitic nematode relative abundance and population suppression under *Chromolaena odorata* (Asteraceae) fallow. *International Journal of Pest Management*, 59:79–88.

Ohigashi, H., Minami, S., Fukui, H., Koshimizu, K., Mizutani, F., Sugiura, A., Tomana, K.T. (1982): Flavanols as plant growth inhibitors from the roots of

peach *Prunus persica* "Hakuto". *Agricultural and Biological Chemistry*, 46: 2555-2561.

Ohno, T., Doolan, K. (2001): Effects of red clover decomposition on phytotoxicity to wild mustard seedling growth. *Applied Soil Ecology*, 16: 187-192.

Okunade, A.L. (2002): *Ageratum conyzoides* L. (Asteraceae). *Fitoterapia*, 73: 1-16.

Oleszek, W.A., Hoagland, R.E., Zablotowicz, R.M. (1999): Ecological significance of plant saponins. In: Inderjit, K.D.M.M., Foy, C.L. (eds.): *Principles and Practices in Plant Ecology. Allelochemical Interactions*, CRC Press. Boca Raton, pp. 451-465.

Oleszek, W. (1999): Allelopathic significance of plant saponins. In: Macias, F.A., Galindo, J.C.C., Molinillo, M.G., Gutler, H.G. (eds.): *Recent Advances in Allelopathy. A Science for the Future*, Servicio de Publicaciones-Universidad de Cadiz, Cadiz. Vol 1, pp. 167-178.

Oliva, A., Meepagala, K.M., Wedge, D.E., Harries, D., Hale, A.L., Aliotta, G., Duke, S.O. (2003): Natural fungicides from *Ruta graveolens* L. leaves, including a new quinolone alkaloid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 890-896.

Oliva, A., Moraes, R.M., Watson, S.B., Duke, S.O., Dayan, F.E. (2002): Aryltertralin lignans inhibit plant growth by affecting formation of mitotic microtubular organizing centers. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 72: 45-54.

Olivier, C., Vaughn, S.F., Mizubuti, E.S.G., Loria, R. (1999): Variation in allyl isothiocyanate production within *Brassica* species and correlation with fungicidal activity. *Journal of chemical ecology*, 25: 2687-2701.

Omura, S. (1986): Philosophy of new drug discovery. *Microbiol Rev* 50: 259-279.

Ong, C.K. (1991): A framework for quantifying the various effects of tree-crop interactions. In: Ong, C.K., Huxley, P. (eds.): *Tree-Crop Interactions*, CAB International, Wallingford, UK., pp. 1-23.

Onyewotu, L.O.Z. (1985): Shelterbelt effects on the yield of agricultural crops: a case study of a semi-arid environment in northern Nigeria. Centre de Recherches pour le Development Internationale Rapport Manuscript IDRC-MR117ef, Ottawa, Canada.

Osborn, A.E. (1999): Antimicrobial phytoprotectants and fungal pathogens: a commentary. *Fungal Genetics and Biology*, 26: 163-168.

Paine, T.D., Blanche, T.D., Nebeker, T.E., Stephen, F.M. (1987): Composition of loblolly pine resin defenses: Comparison of monoterpenes from induced lesion and sapwood resin. *Canadian Journal of Forest Research*, 17: 1202-1206.

Pallett, K.E., Little, J.P., Sheekey, M., Veerasekaran, P. (1998): The mode of action of isoxaflutole I. Physiological effects, metabolism, and selectivity. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 62: 113-124.

Pandey, D.K. (1996): Phytotoxicity of sesquiterpene lactone parthenin on aquatic weeds. *Journal of chemical ecology*, 22: 151-160.

Parchman, S., Gundlach, H., Mueller, M.J. (1997): Induction of 12-oxo-phytodienoic acid in wounded plants and elicited plant cell cultures. *Plant Physiology*, 115: 1057-1064.

Park, Y.G., Choi, M.S. (1999): Allelopathic effects for cork tree (*Phellodendron amurense* Rupr.) on microorganisms growth. In: Macias, F.A., Galindo, J.C.C., Molinillo, M.G., Gutler, H.G. (eds.): *Recent Advances in Allelopathy. A Science for the Future*, Servicio de Publicaciones Universidad de Cadiz, Cadiz. Vol 1, pp. 81-88.

Patrick, Z.A. (1971): Phytotoxic substances associated with decomposition in soil of plant residues. *Soil Science*: 111: 13-18.

Patrick, Z.A., L.W., Koch. (1958) Inhibition of respiration, germination and growth by substances arising during the decomposition of certain plant residues in soil. *Canadian Journal of Botany*, 36: 621-647.

Patrick, Z.A., Toussoun, T.A., Koch, L.W. (1964): Effect of crop-residue decomposition products on plant roots. *Annual Review of Phytopathology*, 2: 267-292.

Patterson, D.T. (1981): Effects of allelochemicals on growth and physiological responses of soybean (*Glycine max*). *Weed Science*, 29: 53-59.

Paul, E.A., Clark, F.E. (1989): *Soil microbiology and biochemistry*. Academic Press, San Diego.

Pawlowski, A., Kaltchuk-Santos, E., Zini, C.A., Caramao, E.B., Soares, G.L.G. (2012): Essential oils of *Schinus terebinthifolius* and *S. molle* (Anacardiaceae): mitodepressive and aneugenic inducers in onion and lettuce root meristems. *South African Journal of Botany*, 80:96-103.

Peerzada, A.M. (2017): Biology, agricultural impact, and management of *Cyperus rotundus* L. the world's most tenacious weed. *Acta Physiologiae Plantarum*, 39(12): 270.

Peirce, L.C., Colby, L.W. (1987): Interaction of asparagus-root filtrate with *Fusarium oxysporium* f. sp. *asparagi*. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 112: 35-40.

Pellissier, F. (1993): Allelopathic inhibition of spruce germination. *Acta Oecologica*, 14:211-218.

Pellissier, F. (1993): Allelopathic effect of phenolic acids from humic solutions on two spruce mycorrhizal fungi, *Cecococcum graniforme* and *Laccaria laccata*. *Journal of Chemical Ecology*, 19: 2105-2114.

Peng, S.L., Wen, J., Guo, Q.F. (2004): Mechanism and active variety of allelochemicals. *Acta botanica sinica-english edition*, 46:757-766.

Peñuelas, J., Llusia, J. (1998): Influence of intra and inter specific interference on terpene emission by *Pinus halepensis* and *Quercus ilex* seedlings. *Biologia Plantarum*, 41: 130-143.

Petersen, J., Belz, R., Walker, F., Hurle, K. (2001): Weed suppression by release of isothiocyanates from turnip-rape mulch. *Agronomy Journal*, 93: 37-43.

Peterson, C.A., Betts, H., Baldwin, I.T. (2002): Methyl jasmonate as an allelopathic agent: sagebrush inhibits germination of a neighbouring tobacco, *Nicotiana Attenuata*. *Chemical ecology*, 28:441-446.

Phillips, G.L., Eminson, D., Moss, B. (1978): A mechanism to account for macrophyte decline in progressively eutrophicated freshwaters. *Aquatic botany*, 4: 103-126.

Picman, J., Picman, A.K. (1984): Autotoxicity in *Parthenium hysterophorus* and its possible role in control germination. *Biochemical Systematics and Ecology*, 12: 287-292.

Pierce, M.L., Cover, E.C., Richardson, P.E., Scholes, V.E., Essenberg, M. (1996): Adequacy of cellular phyto-alexin concentrations in hypersensitively responding cotton leaves. *Physiological and Molecular Plant Pathology*, 48:305-324.

Pollio, A., Pinto, G., Ligrone, R., Aliotta, G. (1993): Effects of the potential allelochemical  $\alpha$ -asarone on growth, physiology and ultrastructure of two unicellular green algae. *Journal of applied phycology*, 5: 395-403.

Pramanik, M.H.R., Asao, T., Yamamoto, T., Matsui, Y. (2001): Sensitive bioassay to evaluate toxicity of aromatic acids to cucumber seedlings. *Allelopathy journal*, 8: 161-169.

Prataviaera, A.G., Kuniyuki, A.H., Ryogo, K. (1983): Growth inhibitors in xylem exudates of Persian walnut (*Juglans regia* L.) and their possible role in graft failure. *Journal of the American Society of Horticultural Science*, 108: 1043-1050.

Pratt, R., Fong, J. (1940): Studies on *Chlorella vulgaris* II. Further evidence that *Chlorella* cells form a growth-inhibiting substance. *American journal of botany*, 27: 431-436.

Pretty, I.N. (1995): *Regenerating Agriculture*. London: Earthscan Publications, pp. 320.

Pue, K.J., Blum, U., Gerig, T.M., Shafer, R. (1995): Mechanism by which non-inhibitory concentrations of glucose increase inhibitory activity of p-coumaric acid on morning-glory seedling biomass accumulation. *Journal of chemical ecology*, 21: 833-847.

Purvis, W. (2000): *Lichens*. Smithsonian Books, Washington, DC.

Putnam, A.R., Defrank, J., Barnes, J.P. (1983): Exploitation of allelopathy for weed control in annual and perennial cropping systems. *Journal of Chemical Ecology*, 9: 1001- 1010.

Putnam, A.R., Duke, W.B. (1974): Biological suppression of weeds: evidence for allelopathy in accessions of cucumber. *Science*, 185: 370-2.

Putnam, A.R., Weston, L.A. (1986): Adverse impacts of allelopathy in agricultural systems. In Putnam AR, Tang CS (eds) *The Science of Allelopathy*, John Wiley and Sons. Inc., USA, pp. 43-56.

Putnam, A.R., Tang, C.S. (1986): In *The Science of allelopathy*; Eds, Wiley: New York, pp. 1-22.

Qasem, J.R. (2012): Allelopathy in Crop -Weed Interaction, *Field Studies. Allelopathy Journal*, 30: 159-176.

- Qasem, J.R., Hill, T.A. (1989): On difficulties with allelopathy methodology. *Weed Research*, 29: 345-347.
- Qasem, J.R. (1996): Fungicidal activity of *Ranunculus asiaticus* and other weeds against *Fusarium oxysporium* f. sp. *lycopersici*. *Annals of applied biology*, 128: 533-540.
- Qasem, J.R., C.L., Foy. (2001): Weed allelopathy, its ecological impacts and future prospects. *Journal of Crop Production*, 4:43- 119.
- Quader, M., Daggard, G., Barrow, R., Walker, S., Sutherland, M.W. (2001): Allelopathy, DIMBOA production and genetic variability in accessions of *Triticum speltoides*. *Journal of chemical ecology*, 27: 747-760.
- Que, L., Ho, R.Y.N. (1996): Dioxygen activation by enzymes with mononuclear non-heme iron active sites. *Chemical reviews*, 96: 2607-2624.
- Rabotnov, T.A. (1982): Importance of the evolutionary approach to the study of allelopathy. *Soviet Journal of Ecology*, 12: 127-130.
- Rabotnov, T.A. (1974) On the allelopathy in the phytocoenoses. *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., ser. Biol.* 6: 811-820.
- Raghavendra, A.S.(1998) *Photosynthesis, a Comprehensive Treatise*. Cambridge University Press. Cambridge.
- Rai, V.K., Gupta, S.C., Singh, B. (2003): Volatile monoterpenes from *Prinsepia utilis* L. leaves inhibit stomatal opening in *Vicia faba* L. *Biologia Plantarum*, 46: 121-124.
- Ralhan, P.K., Singh, A., Dhanda, R.S. (1992): Performance of wheat as intercrop under poplar (*Populus deltoides* Bartr.) plantations in Punjab (India). *Agrofor Syst* 19: 217-222.
- Rao, M.R., Nair, P.K.R., Ong, C.K. (1997): Biophysical interactions in tropical agroforestry system. *Agroforestry systems*, 38: 3-50.
- Raskin, I. (1995): Salicylic acid. In: Davies, P.J. (ed.): *Plant Hormones: Physiology, Biochemistry*. Kluwer. Dordrecht, pp. 188-205.
- Rasmussen, J.A., Hejl, A.M., Einhellig, F.A., Thomas, J.A. (1992): Sorgoleone from root exudate inhibits mitochondrial functions. *Journal of chemical ecology*, 18:197-207.

- Rasmussen, J.A., Einhellig, F.A. (1979): Inhibitory effects of three phenolic acids on grain sorghum germination. *Plant Science Letters*, 14: 69-74.
- Rawat, S.M.S., Geeta, P., Devi, P., Joshi, R.K., Pnade, C.B., Pant, G., Prasad, D. (1998): Plant growth inhibitors (proanthocyanidins) from *Prunus armeniaca*. *Biochemical Systematics and Ecology*, 26: 13-23.
- Ray, S., Shrivastava, R., Bagchi, S.N. (2003): Isolation and partial characterization of a *Synechococcus* sp. PCC 7942 mutant resistant to a natural herbicide. *Plant Science*, 165: 785-791.
- Rebeiz, C.A., Amindari, S., Reddy, K.N., Nandihalli, U.B., Moubarak, M.B., Velu, J.A. (1994):  $\delta$ Aminolevulinic acid based herbicides and tetrapyrrole biosynthesis modulators. ACS symposium series. American Chemical Society, 559: 48-64.
- Reigosa, M.J., González, L., Souto, X.C., Pastoriza, J.E. (2000): Allelopathy in forest ecosystems. In: Narwal, S.S, Hoagland, R.E., Dilday, R.H., Reigosa, M.J. (eds.): *Allelopathy in ecological agriculture and forestry*. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht. Holland, pp. 183-194.
- Reigosa, M.J., Sánchez-Moreiras, A., González, L. (1999a): Ecophysiological approaches to allelopathy. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 18(5): 577-608.
- Reigosa, M.J., Souto, X.C., González, L. (1999b): Effect of phenolic compounds on the germination of six weed species. *Plant Growth Regulation*, 28: 83-88.
- Reigosa, M.J., Souto, X.C., González, L., Bolaño, J.C. (1998): Allelopathic effects of exotic tree species on microorganisms and plants in Galicia (Spain). In Sassa K (ed) *Environmental forest science*. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht. Holland, pp. 293-300.
- Reigosa, M.J., Sanchez-Moreiras, A., Gonzalez, L. (1999): Ecophysiological approach in allelopathy. *Critical reviews in plant sciences*, 18: 577-608.
- Reigosa, M.J., Pedrol, N., Sánchez-Moreiras, A., González, L. (2002): Stress and allelopathy. In: Reigosa, M.J., Pedrol, N. (eds.): *Allelopathy from molecules to ecosystems*, Science Publisher Inc. Enfield, NH., pp. 231-256.
- Reinhardt, C. F., Khalil, S., Bezuidenhout, S. (1999): Bioassay Tehniques in Assessing the Allelopathic Effects of Weeds on Crop and Plantation Species. In: Galindo J. C. G., Molinillo J. M. G., Cutler H. G., Macías F. A., (eds.): *Recent Advances in Allelopathy. A Science for the Future*. Servicio de publicaciones Universidad de Cádiz, Cádiz, pp. 29-46.

Rejmanek, M. (2000): Invasive plants: approaches and predictions. *Australian Ecology*, 25: 497-506.

Rendig, V.V., Taylor, H.M. (1989): Principles of plant-soil-plant interrelationships. McGraw-Hill Pub. Co., New York.

Rezaie, F., M. Yarnia. (2009): Allelopathic effects of *Chenopodium album*, *Amaranthus retroflexus* and *Cynodon dactylon* on germination and growth of safflower. *Journal of Food, Agriculture and Environment*, 7(2): 516-521.

Rice, E.L. (1984): Allelopathy. Second Edition, Academic Press Inc., Orlando, Florida.

Rice, E.L. (1995): Biological Control of Weeds and Plant Diseases - Advances in Applied Allelopathy. University of Oklahoma Press, Norman, USA.

Rich, E.L. (2004): Investigation of allelopathy in an invasive introduced tree species, Norway maple (*Acer platanoides* L.). Ph D Thesis. Drexel University. USA.

Richards, N.G. and Schuster, S.M. (1998): Mechanistic issues in asparagine synthetase catalysis in *Advances in Enzymology and Related Areas of Molecular Biology: Amino Acid Metabolism Part A* John Wiley & Sons, Inc., pp. 145-198.

Rietveld, W.J. (1983): Allelopathic effects of juglone on germination and growth of several herbaceous and woody species. *Journal of Chemical Ecology*, 9: 295-308.

Rimando, A., Dayan, F., Mikell, J., Moraes, R. (1999): Phytotoxic lignans of *Leucophyllum frutescens*. *Natural toxins*, 7: 39-43.

Rimando, A.M., Dayan, F.E., Streibig, J.C. (2003): PSII inhibitory activity of resorcinolic lipids from *Sorghum bicolor*. *Journal of Natural Products*, 66: 42-45.

Rimando, A.M., Dayan, F.E., Czarnota, M.A., Weston, L.A., Duke, S.O. (1998): A new photosystem II electron transfer inhibitor from *Sorghum bicolor* (L.). *Journal of Natural Products*, 61: 927-930.

Rimando, A.M., Dayan, F.E., Streibig, J.C. (2003): PSII inhibitory activity of resorcinolic lipids from *Sorghum bicolor*. *Journal of Natural Products*, 66: 42-45.

Rimando, A.M., Olofsdotter, M., Dayan, F.E., Duke, S.O. (2001): Searching for rice allelochemicals: an example of bioassay guided isolation. *Agronomy journal*, 93: 16-20.



Rizvi, S. G. H. and Rizvi, V., Eds. (1992): *Allelopathy: Basic and Applied Aspects*. Chapman and Hall, London.

Rizvi, S.J.H., Tahir, M., Rizvi, V., Kohli, R.K., Ansari, A. (1999): Allelopathic interaction Agroforestry systems. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 18: 773-796.

Rojas, I.S., Lotina-Hennsen, B., Mata, R. (2000): Effect of lichen metabolites on thylakoid electron transport and photophosphorylation in isolated spinach chloroplasts. *Journal on natural products*, 63: 1396-1399.

Romagni, J.G., Allen, S.N., Dayan, F.E. (2000) Allelopathic effects of volatile cineoles on two weedy plant species. *Journal of chemical ecology*, 26: 303-313.

Romagni, J.G., Meazza, G., Nanayakkara, N.P.D., Dayan, F.E. (2000b): The phytotoxic lichen metabolite, usnic acid, is a potent inhibitor of plant p-hydroxyphenylpyruvate dioxygenase. *FEBS Letters*, 480: 301-305.

Romero-Romero, T., Sanchez-Nieto, S., San Juan-Badillo, A., Anaya, A.L. & Cruz-Ortega, R. (2005): Comparative effects of allelochemical and water stress in roots of *Lycopersicon esculentum* Mill. (Solanaceae). *Plant Science*, 168: 1059– 1066.

Roth, C. M., James, P. S., and Gary, M. P. (2000): Allelopathy of sorghum on wheat under several tillage systems. *Agronomy journal*, 92:855–860.

Rovira, A.D. (1969): Plant root exudates. *Botanical Reviews*, 35: 35-57.

Rovira, A. D. (1971): Plant root exudates. In "Biochemical Interactions among Plants." National Academy of Sciences, U. S. A., Washington, DC., pp. 19-24.

Rudrappa, T., Bonsall, J., Gallagher, J.L., Seliskar, D.M., Bais, H.P. (2007): Root-secreted allelochemical in the noxious weed *Phragmites australis* deploys a reactive oxygen species response and microtubule assembly disruption to execute rhizotoxicity. *Journal of chemical ecology*, 33:1898–1918.

Saito, K., Matsumoto, M., Sekine, T., Murakoshi, I., Morisaki, N., Iwasaki, S. (1989): Inhibitory substances from *Myriophyllum brasiliense* on growth of blue-green algae. *Journal of natural products*, 52: 1221-1226.

Salisbury, F.B., Ross, C.W. (1992): *Fisiología vegetal*. Grupo Editorial Iberoamericana, México.

Salon, C., Avicé, J. C., Larmure, A., Ourry, A., Prudent, M., Voisin, A. S. (2011): Plant N fluxes and modulation by nitrogen, heat and water stresses: A review based

on comparison of legumes and non legume plants. In :A. S. A. B. Venkateswarlu (Ed.), *Abiotic Stress in Plants-Mechanism and Adaptation*. Intech Open Access Publisher, Rijeka, Croatia, pp79-118.

Sanchez-Moreiras, A.M., De La Pena, T.C., Reigosa, M.J. (2008): The natural compound benzoxazolin2(3H)-one selectively retards cell cycle in lettuce root meristems. *Phytochemistry*, 69:2172–2179.

Sand-Jensen, K., Pedersen, O. (1999): Velocity gradients and turbulence around macrophyte stands in streams. *Freshw. Biology*, 42: 315-328.

Sand-Jensen, K., Søndergaard, M. (1981): Phytoplankton and epiphyte development and their shading effect on submerged macrophytes in lakes of different nutrient status. *Int. Revue ges. Hydrobiology*, 66: 529-552.

Sano, T., Kaya, K. (1996): Oscillatorin, a chymotrypsin inhibitor from toxic *Oscillatoria agardhii*. *Tetrahedron Letters*, 37: 6873-6876.

Santi, C., Bogusz, D., Franche, C. (2013): Biological nitrogen fixation in non-legume plants. *Annals of botany*, 111(5): 743–767.

Scheffer, M., Hosper, S.H., Meijer, M.L., Moss, B., Jeppesen, E. (1993): Alternative equilibria in shallow lakes. *TREE*, 8: 275-279.

Scheffler, B.E., Duke, S.O., Dayan, F.E., Ota, E. (2001): Crop allelopathy: enhancement through biotechnology. In *Recent Advances in Phytochemistry*, vol. 35, Elsevier, pp. 257-274.

Schreiter, T. (1928): Untersuchungen über den Einfluß einer Helodeawucherung auf das Netzplankton des Hirschberger Großteiches in Böhmen in den Jahren 1921-1925 incl. Nákladem ministerstva zemědělství republiky Československé. 61: 98.

Schulz, A., Ort, O., Beyer, P., Kleinig, H. (1993): SC-0051, a 2-benzoyl-cyclohexane-1,3-dione bleaching herbicide, is a potent inhibitor of the enzyme p-hydroxyphenylpyruvate dioxygenase. *FEBS Letters*, 318: 162-166.

Segura-Aguilar, J., Jönsson, K., Tiddefelt, U., Paul, C. (1992): The cytotoxic effects of 5-OH-1,4-naphthoquinone and 5,8-diOH-1,4-naphthoquinone on doxorubicin-resistant human leukemia cells (HL-60). *Leukemia research*, 16: 631–637.

Seigler, D.S. (1998): *Plant secondary metabolism*. Kluwer, Boston.

Seigler, D.S. (1996): Chemistry and mechanism of allelopathic interactions. *Agronomy Journal*, 88:876–885.

Serghini, K., Pérez de Luque, A., Castejón-Muñoz, M., García-Torres, L., Jorrín, J.V. (2001): Sunflower (*Helianthus annuus* L.) response to broomrape (*Orobancha cernua* Loeffl.) parasitism: Induced synthesis and excretion of 7-hydroxylated simple coumarins. *Journal of Experimental Botany*, 52: 2227-2234.

Shann, J.R., Blum, U. (1987): The uptake of ferulic and p-hydroxybenzoic acids by *Cucumis sativus*. *Phytochemistry*, 26:2959-2694.

Shao, J., Wu, Z., Yu, G., Peng, X., Li, R. (2009): Allelopathic mechanism of pyrogallol to *Microcystis aeruginosa* PCC7806 (Cyanobacteria): from views of gene expression and antioxidant system. *Chemosphere*, 75:924–928.

Shao-Lin, P., Jun, W., Qin-Feng, G. (2004): Mechanism and active variety of allelochemicals. *Acta botanica sinica-english edition*, 53:511–517.

Sharma, N., Ghosh, P., Sharma, U.K., Sood, S., Sinha, A.K., Gulati, A. (2009): Microwave-assisted efficient extraction and stability of juglone in different solvents from *Juglans regia*: Quantification of six phenolic constituents by validated RP-HPLC and evaluation of antimicrobial activity. *Analytical letters*, 42: 2592– 2609.

Shereen, A., Ansari, R., Naqvi, S.S.M., Soomro, A.Q. (1998): Effect of salinity on *Rhizobium* species, nodulation and growth of soybean (*Glycine max* L.). *Pakistan Journal of Botany*, 30: 75 – 81.

Shilling, D.G., Liebl, R.A., Worsham, A.D. (1985): Rye (*Secale cereale* L.) and wheat (*Triticum aestivum* L.) mulch: The suppression of certain broadleaf weeds and the isolation and identification of phytotoxins. In: Thompson, A.C. (ed.): *The Chemistry of Allelopathy*, ACS Symposium Series 268. American Chemical Society, Washington DC., pp. 243-271.

Shrivastava, R., Ray, S., Bagchi, S.N. (2001): Action of an algicide from a cyanobacterium, *Oscillatoria laetevirens*, on photosystem II. *Indian Journal of Experimental Biology*, 39: 1268-73.

Sicker, D., Hao, H., Schulz, M. (2004): Benzoxazolin-2(3 H)-ones – Generation, effects, and detoxification in the competition among plants In Macías FA, Galindo JCG, Molinillo JMG, Cutler HG (eds) *Allelopathy. Chemistry and Mode of Action of Allelochemicals*, CRC Press. Boca Raton, pp. 77-102.

Sikora, V., Berenji, J. (2008): Allelopathic potential of sorghums (*Sorghum* sp.). Bilten za hmelj, sirak i lekovito bilje. Bulletin for Hops, Sorghum and Medicinal Plants, 40(81): 5-15.

Singer, M.J., Munns, D.N. (1999): Soils: An Introduction. Ed 4. Prentice-Hall Inc. London.

Singh H.P., Batish D.R., Kohli R.K. (2001): Allelopathy in Agroecosystems: An Overview. U: Allelopathy in Agroecosystems (ur. Kohli R. K., Singh H. P., Batish D. R.), Food Products Press, New York, pp. 1-41.

Singh, N.B., Sunaina, D. (2014): Allelopathic stress produced by Bitter Gourd (*Momordica charantia* L.). Journal of Stress Physiology & Biochemistry, 10:5–14.

Singh, N.B., Thapar, R. (2003): Allelopathic influence of *Cannabis sativa* on growth and metabolism of *Parthenium hysterophorus*. Allelopathy journal, 12: 61-70.

Singh, D., Kohli, R.K. (1992): Impact of *Eucalyptus tereticornis* Sm. shelterbelts. Agroforestry systems, 20: 253- 266.

Singh, H.P. (1996): Phytotoxic Effects of *Populus* in Natural and Agroecosystems. Ph.D. Thesis Panjab University, Chandigarh, India.

Singh, H.P., Batish, D.R., Kaur, S., Kohli, R.K. (2003a): Phytotoxic interference of *Ageratum conyzoides* with wheat. Journal of agronomy and crop science, 189: 341-346.

Singh, H.P., Batish, D.R., Kaur, S., Ramezani, H., Kohli, R.K. (2002a): Comparative phytotoxicity of four monoterpenes against *Cassia occidentalis*. Annals of Applied Biology, 141: 111-116.

Singh, H.P., Batish, D.R., Kohli, R.K. (1999b): Autotoxicity: concept, organisms and ecological significance. Critical Reviews in Plant Sciences, 18: 757-772.

Singh, H.P., Batish, D.R., Kohli, R.K. (2001): Allelopathy in agroecosystems: an overview. Journal of Crop production, 4(2): 1-41.

Singh, H.P., Batish, D.R., Kohli, R.K. (2002c): Allelopathic effects of two volatile monoterpenes against bill goat weed (*Ageratum conyzoides* L). Crop protection, 21: 347-350.

Singh, H.P., Batish, D.R., Kohli, R.K. (2003b): Allelopathic interactions and allelochemicals: new possibilities for sustainable weed management. Critical reviews in plant sciences, 22: 239-311.

- Singh, H.P., Batish, D.R., Kohli, R.K., Saxena, D.B., Arora, V. (2002b): Effect of parthenin – a sesquiterpene lactone from *Parthenium hysterophorus*, on early growth and physiology of *Ageratum conyzoides*. *Journal of chemical ecology*, 28: 2169-2179.
- Singh, H.P., Batish, D.R., Pandher, J.K., Kohli, R.K. (2003c): Assessment of allelopathic properties of *Parthenium hysterophorus* residues. *Agriculture, ecosystems & environment*, 95: 537-541.
- Singh, H.P., Kohli, R.K., Batish, D.R. (1998): Shelter effects of poplar (*Populus deltoides*) on growth and yield of wheat in North India. *Agroforestry Systems*, 40: 207-213.
- Singh, H.P., Kohli, R.K., Batish, D.R. (1999c): Impact of *Populus deltoides* and *Dalbergia sissoo* shelterbelts on wheat – a comparative study. *International Tree Crops Journal*, 10: 51-60.
- Singh, H.P., Batish, D.R., Kohli, R.K. (1999a): Autotoxicity: concept, organisms, and ecological significance. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 18: 757-772.
- Singh, A., Singh, D., Singh, N. B. (2015): Allelopathic activity of *Nicotiana glauca* at various phenological stages on sunflower. *Allelopathy Journal*, 36(2):315-325.
- Singh N. B, Sunaina, D. (2014): Allelopathic stress produced by bitter melon (*Momordica charantia* L.). *Journal of Stress Physiology and Biochemistry*, 10: 5-14.
- Singh, N.B., Thapar, R.I.T.I. (2003): Allelopathic influence of *Cannabis sativa* on growth and metabolism of *Parthenium hysterophorus*. *Allelopathy Journal*, 12(1): 61-70.
- Siqueira, J.O., Nair, M.G., Hammerschmidt, R., Safir, G.R. (1991): Significance of phenolic compounds in plant-soil-microbial systems. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 10: 63-121.
- Sisodia, S., Siddiqui M.B. (2010): Allelopathic effect by aqueous extracts of different parts of *Croton bonplandianum* Baill. on some crop and weed plants. *Journal of Agricultural Extension and Rural Development*, 2(1): 22-28.
- Sivagurunathan, M., Devi, G.S., Ramasamy, K. (1997): Allelopathic compounds in *Eucalyptus* spp. *Allelopathy Journal*, 4: 313-320.

Smeda, R.J., Weller, S.C. (1996): Potential of rye (*Secale cereale*) for weed management in transplant tomatoes (*Lycopersicon esculentum*). *Weed Science*, 44: 596-602.

Smith, A.E., Martin, L.D. (1994): Allelopathic characteristics of 3 cool-season grass species in the forage ecosystem. *Agronomy Journal*, 86: 243-246.

Smith, S.K., Ley, R.E. (1999): Microbial competition and soil structure limit the expression of allelochemicals in nature. In: Inderjit, D.K.M.M., Foy, C.L. (eds.): *Principles and Practices in Plant Ecology: Alleochemical Interactions*. CRC Press, Boca Raton, pp. 339-351.

Sodaeizadeh, H., Hosseini, Z. (2012): Allelopathy an environmentally friendly method for weed control. *International Conference on Applied Life Sciences*, 18:387–392.

Soltys, D., Rudzinska-Langwald, A., Gniazdowska, A., Wisniewska, A., Bogatek, R. (2012): Inhibition of tomato (*Solanum lycopersicum* L.) root growth by cyanamide is due to altered cell division, phytohormone balance and expansin gene expression. *Planta*, 236:1629–1638.

Soltys, D., Krasuska, U., Bogatek, R., Gniazdowska, A. (2013): “Allelochemicals as bioherbicides—present and perspectives” in *Herbicides-Current research and case studies in use*. IntechOpen.

Soltys, D., Rudzinska-Langwald, A., Kurek, W., Gniazdowska, A., Sliwinska, E., Bogatek, R. (2011): Cyanamide mode of action during inhibition of onion (*Allium cepa* L.) root growth involves disturbances in cell division and cytoskeleton formation. *Planta*, 234: 609 – 621.

Souto, X.C., Bolaño, J.C., González, L. and Reigosa, M.J. (2001): Allelopathic effects of tree species on some soil microbial populations and herbaceous plants. *Biología Plantarum*, 44(2): 269-275.

Souto, X.C., González, L. and Reigosa, M.J. (1995): Allelopathy in forest environments in Galicia (NW Spain) *Allelopathy Journal*, 2(1): 67-78.

Souto, X.C., González, L. and Reigosa, M.J. (1994): Comparative analysis of the allelopathic effects produced by four forestry species during the decomposition process in their soils in Galicia (NW Spain). *Journal of Chemical Ecology*, 20(11): 3005-3015.

Souto, C., Pellissier, F., Chiapusio, G. (2000): Allelopathic effects of humus phenolics on growth and respiration of mycorrhizal fungi. *Journal of Chemical Ecology*, 26: 2015-2023.

Spencer, J.G., Wimmer, M.J. (1985): Mechanisms by which reactions catalyzed by chloroplast coupling factor 1 are inhibited: ATP synthesis and ATP-water oxygen exchange. *Biochemistry*, 24: 3884-3890.

Spyridaki, A., Fritzsich, G., Kouimtzoglou, E., Baciou, L., Ghanotakis, D. (2000): The natural product capsaicin inhibits photosynthetic electron transport at the reducing side of photosystem II and purple bacterial reaction center: structural details of capsaicin binding. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1459: 69-76.

Staman, K., Blum, U., Louws, F., Robertson, D. (2001): Can simultaneous inhibition of seedling growth and stimulation of rhizosphere bacterial populations provide evidence for phytotoxin transfer from plant residues in the bulk soil to the rhizosphere of sensitive species? *Journal of chemical ecology*, 27:807-829.

Stern, W. (1993): Nitrogen fixation and transfer in intercrop systems. *Field crops research*, 34:335-356.

Stevens, K.L., Merrill, G.B. (1980): Growth inhibitors from Spikerush *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 28: 644-646.

Stevenson, F.J. (1982): *Humus chemistry*. John Wiley and Sons, New York.

Stiles, L.H., Leather, G.R., Chen, P.K. (1994): Effects of two sesquiterpene lactones isolated from *Artemisia annua* on physiology of *Lemna minor* L. *Journal of chemical ecology*, 20: 969-978.

Stinner, B.R. and House, G.J. (1987): Role of ecology in lower input, sustainable agriculture: An Introduction. *American Journal of Alternative Agriculture*, 2: 146-147.

Stinson, K.A., Campbell, S.A., Powell, J.R., Wolfe, B.E., Callaway, R.M., Thelen, G.C. et al (2006): Invasive plant suppresses the growth of native tree seedlings by disrupting below ground mutualisms. *PLoS Biology*, 4:140.

Sturkie, D.G. (1937): Control of weeds in lawns with calcium cyanamide. *Journal of the American Society of Agronomy*, 29: 803-808.

Subtain, M.U., Hussain, M., Tabassam, M.A.R., Ali, M.A., Ali, M., Mohsin, M., Mubushar, M. (2014): Role of allelopathy in the growth promotion of plants. *Scientia Agriculture*, (3): 141-145.

Suding, K.N., LeJeune, K.D. and Seastedt, T.R. (2004): Competitive impacts and responses of an invasive weed: dependencies on nitrogen and phosphorus availability. *Oecologia*, 141: 526-535.

Suma, S., Ambika, S.R., Kazinczi, G., Narwal, S.S. (2002): Allelopathic plants. 6. *Amaranthus* spp. *Allelopathy journal*, 10(1):1.

Sun, X.M., Lu, Z.Y., Liu, B.Y., Zhou, Q.H., Zhang, Y.Y., Wu, Z.B. (2014): Allelopathic effects of pyrogalllic acid secreted by submerged macrophytes on *Microcystis aeruginosa*: role of ROS generation. *Allelopathy journal*, 33:121-129.

Sunar, S., Yildirim, N., Aksakal, O., Agar, G. (2013): Determination of the genotoxic effects of *Convolvulus arvensis* extracts on corn (*Zea mays* L.) seeds. *Toxicology and industrial health*, 29:449-459.

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.

Suresh, K.K., Rai, R.S.V. (1987): Studies on allelopathic effects of some agroforestry tree crops. *International Journal of Farm Sciences*, 4: 109-115.

Susuki, Y., Esumi, Y., Hyakutake, H., Kono, Y., Sakurai, A. (1996): Isolation of 5-(8'Zheptadecanyl)resorcinol from etiolated rice seedlings as an antifungal agent. *Phytochemistry*, 41: 1485-148.

Sütfeld, R., Petereit, F., Nahrstedt, A. (1996): Resorcinol in exudates of *Nuphar lutea*. *Journal of chemical ecology*, 22: 2221-2231.

Sutherland, B.L., Hume, D.E., Tapper, B.A. (1999): Allelopathic effects of endophyte-infected perennial ryegrass extracts on white clover seedlings. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 42: 19-26.

Sylvia, D.M., Furhmann, J.J., Hartel, P.G. and Zuberer, D.A. (2005): Principles and application of soil microbiology. 2nd Edition. Pearson Prentice Hall. New Jersey, pp. 640.

Szczepanski, A.J. (1977): Allelopathy as a means of biological control of water weeds. *Aquatic Botany*, 3: 193-197.



Khanh, T.D., Chung, I.M., Tawata, S., Xuan, T.D. (2006): Weed Suppression by *Passiflora edulis* and Its Potential Allelochemicals. *Weed Research*, 46: 296-303.

Taiz, L., Zeiger, E. (2006): *Plant Physiology*. (4th Ed.), Sinauer Associates, Inc., Publishers, Sanderland, pp. 764.

Tanveer, A., Rehman, A., Javaid, M.M., Abbas, R.N., Sibtain, M., Ahmad, A.U.H., Ibin-i-zamir, M.S., Chaudhary, K.M., Aziz, A. (2010): Allelopathic potential of *Euphorbia helioscopia* L. against wheat (*Triticum aestivum* L.), chickpea (*Cicer arietinum* L.) and lentil (*Lens culinaris* Medic.). *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 34: 75-81.

Tatarintsev, N.P., Lebedeva, A.I., Muzafarov, E.N., Nazarova, G.I., Makarov, A.D., Buzun, G.A. (1984): Effects of catechins on the ATPase activity of CF<sub>1</sub>, photophosphorylation and photoreduction of NADP<sup>+</sup> in chloroplasts. *Biokhimiya (Moscow)*, 49: 924-927.

Taylor, H.M. (1971): Root behavior as affected by soil structure and strength. In Carson EW (ed) *The Plant Root and Its Environment*. University Press of Virginia, Charlottesville, pp. 271-291.

Teng, Y., Wang, X., Li, L., Li, Z., Luo, Y. (2015): Rhizobia and their bio-partners as novel drivers for functional remediation in contaminated soils. *Frontiers in plant science*, 6:32.

Theophrastus (ca 300BC) *Enquiry into Plants and Minor Works on Odours and Weather Signs*. 2 Vols. Translated to English by Hort A, Heinemann W. London, 1916.

Tilzer, M. (1983): The importance of fractional light absorption by photosynthetic pigments for phytoplankton productivity in Lake Constance. *Limnol Oceanography*, 28: 833-846.

Timbal, J., Gelpe, J., Garbaye, J. (1990): Preliminary study of the depressive effect of *Molinia caerulea* on early growth and mycorrhizal status of *Quercus rubra* seedlings. *Annales des Sciences Forestières*, 47: 643-649.

Toetz, D.W. (1974): Uptake and translocation of ammonia by freshwater hydrophytes. *Ecology*, 55: 199-201.

Tok, J.B.H., Tzeng, Y.L., Lee, K., Zeng, Z., Lynn, D.G. (1997): Mechanisms for the initiation of pathogenesis. *Phytochemicals for pest control*, ACS Symposium Series, 658: 108-116.

Toroser, D., Thormann, C.E., Osborn, T.C., Mithen, R. (1995): RFLP mapping of quantitative trait loci controlling seed aliphatic-glucosinolate content in oil seed rape (*Brassica napus* L.). *Theoretical and Applied Genetics*, 91: 802-808.

Towers, G.H.N., Arnason, J.T. (1988): Photodynamic herbicides. *Weed Technology*, 2: 545-549.

Tsanuo, M.K., Hassanali, A., Hooper, A.M., Khan, Z., Kaberia, F., Pickett, J.A., Wadhams, L.J. (2003): Isoflavanones from the allelopathic aqueous root exudate of *Desmodium uncinatum*. *Phytochemistry*, 64: 265-273.

Tsuzuki, E., Yamamoto, Y., Shimizu, T. (1987): Fatty acids in buckwheat are growth inhibitors. *Annals of botany*, 60: 69-70.

Turk, I. (2008): Utjecaj ekstrakta ploda teofrastovog mrčnjaka (*Abutilon theophrasti* Med.) na klijanje cikle, salate i mrkve. Završni rad. Agronomski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, pp. 25.

Tverskoy, L., Dmitriev, A., Kozlovsky, A., Grodinsky, J. (1991): Two phytoalexins from *Allium cepa* bulbs. *Phytochemistry*, 30: 799-800.

Uddin, M.R., Park, K.W., Han, S.M., Pyon, J.Y., Park, S.U. (2012): Effects of sorgoleone allelochemical on chlorophyll fluorescence and growth inhibition in weeds. *Allelopathy journal*, 30:61-70.

Uddin, M.R., Park, W.T., Kim, Y.K., Pyon, J.Y., Park, S.U. (2011): Effects of auxins on sorgoleone accumulation and genes for sorgoleone biosynthesis in sorghum roots. *Journal of agricultural and food chemistry*, 59:12948-12953.

Unkovich, M.J., Pate, J.S., Sanford, P., Armstrong, E.L. (1994): Potential precision of the delta 15N natural abundance method in field estimates of nitrogen fixation by crop and pasture legumes in South-West Australia. *Australian Journal of Agricultural Research*, 45: 119-132.

Uren, N.C. (2000): Types, amounts, and possible functions of compounds released into the rhizosphere by soil-grown plants. In: Pinton, R., Varanini, Z. Nannipieri, P. (eds.): *The rhizosphere: biochemistry and organic substances at the soil-plant interface*. Marcel Dekker, Inc. New York. USA, pp. 19-40.

Vaccarini, E.E., Palacios, S.M., Meragelman, K.M., Sosa, V.E. (1999): Phytogrowth-inhibitory activities of a clerodane from *Viguiera tucumanensis*. *Phytochemistry*, 50: 227-230.

Van Aller, R.T., Pessoney, G.F., Rogers, V.A., Watkins, E.J., Leggett, H.G. (1985): Oxygenated fatty acids: a class of allelochemicals from aquatic plants. In AC Thompson, ed, The chemistry of allelopathy. Biochemical interactions among plants. American Chemical Society, Washington, D.C., pp. 387-400.

Van Breemen, N., Mulder, J., Driscoll, C.T. (1983): Acidification and alkalization of soils. *Plant and Soil*, 75:283-308.

Vaughan, S.F., Spencer, G.F. (1993): Volatile monoterpenes as potential parent structures for new herbicides. *Weed Science*, 41: 114-119.

Vaughn, S.F. (1999): Glucosinolates as natural pesticides. In: Cutler, H.G., Cutler, S.J. (eds.): *Biologically Active Natural Products: Agrochemicals*, CRC Press, Boca Raton, USA, pp. 81-94.

Veluri, R., Weir, T.L., Bais, H.P., Stermitz, F.R., Vivanco, J.M. (2004): Phytotoxic and antimicrobial activities of catechin derivatives *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52: 1077-1082.

Vidal, R.A., Bauman, T.T. (1997): Fate of allelochemicals in the soil. *Ciência Rural*, 27:351-357.

Wada, S., Lida, A., Tanaka, R. (2001): Screening of triterpenoids isolated from *Phyllanthus flexuosus* for DNA topoisomerase inhibitory activity. *Journal of Natural Products*, 64: 1545-1547.

Wagner, G.H., Wolf, D.C. (1998): Carbon transformation and soil organic matter formation. In Sylvia DM, Fuhrmann JJ, Hartel PG, Zuberer DA (eds) *Principles and Applications of Soil Microbiology*. Prentice Hall Inc., New Jersey, pp. 218-258.

Walker, T.S., Bais, H.P., Grotewald, E., Vivanco, J.M. (2003): Root exudation and rhizosphere biology. *Plant Physiology*, 132: 44-51.

Walker, T.S., Bais, H.P., Halligan, K.M., Stermitz, F.R., Vivanco, J.M. (2003): Metabolic profiling of root exudates of *Arabidopsis thaliana*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 2548-2554.

Waller, G.R. (1999): Recent advances in saponins used in foods, agriculture, and medicine. In: Cutler, H.G., Cutler, S.J. (eds.): *Biologically Active Natural Products: Agrochemicals*, CRC Press, Boca Raton, USA, pp. 243-274.

Waller, G.R., Jurzysta, M., Thorne, R.L.Z. (1995): Root saponins from alfalfa (*Medicago sativa* L.) and their allelopathic activity on weeds and wheat. *Allelopathy journal*, 2: 21-30.

Wang, D.Y., Wu, Y.L. (2000): A possible antimalarial action mode of qinghaosu (artemisinin) series compounds. Alkylation of reduced glutathione by C-centered primary radicals produced from antimalarial compound qinghaosu and 12-(2,4-dimethoxyphenyl)-12-deoxoqinghaosu. *Chemical Communications*, 22: 2193-2194.

Wardle, D.A., Nilsson, M.C., Gallet, C., Zackrisson, O. (1998): An ecosystem-level perspective of allelopathy. *Biological Reviews of the Cambridge Philosophical Society* 73: 305-319.

Wasternack, C., Hause, B. (2013): Jasmonates: biosynthesis, perception, signal transduction and action in plant stress response, growth and development. *Annals of botany*, 111: 1021-1058.

Watanabe, T., Seo, S., Sakai, S. (2001): Wound-induced expression of a gene for 1-aminocyclopropane- 1- carboxylate synthase and ethylene production are regulated by both reactive oxygen species and jasmonic acid in *Cucurbita maxima*. *Plant Physiology Biochemistry*, 39: 121-127.

Wedge, D.E., Galindo, J.C.G., Macias, F.A. (2000): Fungicidal activity of natural and synthetic sesquiterpene lactone analogs. *Phytochemistry*, 53: 747-757.

Weidenborner, M., Hindorf, H., Weltzien, H.C., Jha, H.C. (1992): An effective treatment of legume seeds with flavonoids and isoflavonoids against storage fungi of the genus *Aspergillus*. *Seed science and technology*, 20: 447.

Weidenhamer, J.D., Macías, F.A., Fischer, N.H., Williamson, G.B. (1993): Just how insoluble are monoterpenes? *Journal of chemical ecology*, 19: 1799-1807.

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.

Weir, B.S. (2016) The current taxonomy of rhizobia. NZ Rhizobia website.

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.

Weston, L.A., Nimbal, C.I., Jeandet, P. (1999): Allelopathic potential of grain sorghum [*Sorghum bicolor* (L.) Moench] In Inderjit K, Dakshini MM, Foy CL (eds) *Principles and Practices in Plant Ecology. Allelochemical Interactions*, CRC Press. Boca Raton, pp. 467-477.

- Weston, L. (2005): History and Current Trends in the Use of Allelopathy for Weed Management. *Horttechnology*, 15(3): 529-534.
- Weston, L.A. (1996): Utilization of allelopathy for weed management in agroecosystems. *Agronomy journal*, 88: 860-866.
- Weston, L.A., Czarnota, M.A. (2001): Activity and persistence of sorgoleone, a long-chain hydroquinone produced by *Sorghum bicolor*. *Journal of Crop Production*, 4(2): 363-377.
- Weston, L.A., Duke, S.O. (2003): Weed and crop allelopathy. *Critical reviews in plant sciences*, 22: 367-389.
- Wetzel, R.G. (2001): *Limnology - Lake and river ecosystems*, Ed 3. Academic Press, San Diego.
- Whitehead, D.C., Dibb, H., Hartley, R.D. (1983): Bound phenolic compounds in water extracts of soils, plant root and leaf litter. *Soil Biology and Biochemistry*, 15: 133-136.
- Whittaker, R.H. and Feeny, P.P. (1971): Allelochemicals: chemical interactions between species. *Science*, 171: 757-770.
- Whittaker, R.H. (1970): The biochemical ecology of higher plants. In *Chemical Ecology*, Sondheimer, E; Simeone, JB; (Eds), New York, Academic, pp. 43-70.
- Willis, R.J. (1985): The historical bases of the concept of Allelopathy. *Journal History of Biology*, 18: 71-102.
- Willis, R. J. (2007): *The history of allelopathy*. – Springer.
- Wilson, D.S. (1997): Biological communities as functionally organized units. *Ecology*, 78: 2018-2024.
- Winget, G.D., Izawa, S., Good, N.E. (1969): Inhibition of photophosphorylation by phlorizin and closely related compounds. *Biochemistry*, 8: 2067-2074.
- Wink, M. (1993): Allelochemical properties or the raison d'être of alkaloids In Cordell GA (ed.) *The Alkaloids*, Academic Press, New York, Vol. 43, pp. 1-105.
- Wink, M. (2004): Allelochemical properties of quinolizidine alkaloids In: Macías, F.A., Galindo, J.C.G., Molinillo, J.M.G., Cutler, H.G. (eds.): *Allelopathy. Chemistry and Mode of Action of Allelochemicals*, CRC Press. Boca Raton, pp. 125-148.

Wink, M., Latzbruning, B. (1995): Allelopathic properties of alkaloids and other natural-products possible modes of action. In: Inderjit A, Dakshini, K.M.M., Einhellig, F.A. (eds.): Allelopathy: organisms, processes, and applications. American Chemical Society Press, Washington, DC, pp. 117-126.

Wink, M., Latz-Brüning, B., Schmeller, T. (1999): Biochemical effects of allelopathic alkaloids. In: Inderjit, K.D.M.M., Foy, C.L. (eds.): Principles and Practices in Plant Ecology. Allelochemical Interactions, CRC Press. Boca Raton, pp. 411-438.

Wittstock, U., Gershenzon, J. (2002): Constitutive plant toxins and their role in defense against herbivores and pathogens. *Current Opinion in Plant Biology*, 5: 300-307.

Wium-Andersen, S., Anthoni, U., Christophersen, C., Houen, G. (1982): Allelopathic effects on phytoplankton by substances isolated from aquatic macrophytes (Charales). *OIKOS*, 39: 187-190.

Wium-Andersen, S., Jorgensen, K.H., Christophersen, C., Anthoni, U. (1987): Algal growth inhibitors in *Sium erectum* HUDS. *Archiv für Hydrobiologie*, 111: 317-320.

Worsham, A.D. (1984): Crop residues kill weeds. Allelopathy at work with wheat and rye. *Crops and Soils*, 37: 18-20.

Wu, F.Z., Pan, K., Ma, F.M., Wang, X.D. (2004): Effects of cinnamic acid on photosynthesis and cell ultrastructure of cucumber seedlings. *Acta Horticulturae Sinica*, 31:183-188.

Wu, Z., Yang, L., Wang, R., Zhang, Y., Shang, Q., Wang, L. et al (2015): In vitro study of the growth, development and pathogenicity responses of *Fusarium oxysporum* to phthalic acid, an autotoxin from Lanzhou lily. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 31:1227-1234.

Wu, H., Haig, T., Pratley, J., Lemerle, D., An, M. (2000): Distribution and exudation of allelochemicals in wheat *Triticum aestivum*. *Journal of chemical ecology*, 26: 2141-2154.

Wyman-Simpson, C.L., Waller, G.R., Jurzysta, M., McPherson, J.K., Young, C.C. (1991): Biological activity and chemical isolation of root saponins of six cultivars of alfalfa. (*Medicago sativa* L.). *Plant and Soil*, 135: 83-94.

Xiang, L., Xing, D., Wang, W., Wang, R., Ding, Y., Du, L. (2005): Alkaloids from *Portulaca oleracea* L. *Phytochemistry*, 66: 2595-2601.

- Xiao-Jun, Y., Hui-Xing, S., Guang-Li, L., Qi-Bing, C. (2013): Allelopathic effects of *Paeonia decomposita* on seed germination and protective enzymes activities of wheat. *Journal of Medicinal Plants Research*, 7:1057–1062.
- Xin, H.L., Xu, Y.F., Hou, Y.H., Zhang, Y.N., Yue, X.Q., Lu, J.C., Ling, C.Q. (2008): Two novel triterpenoids from *Portulaca oleracea* L. *Helvetica Chimica Acta*, 91: 2075–2080.
- Xuan, T.D., Khanh, T.D. (2016): Chemistry and pharmacology of *Bidens pilosa*: An overview. *Journal of pharmaceutical investigation*, 46:91–132.
- Xuan, T.D., E., Tsuzuki, S., Tawata, Khanh, T.D. (2004): Methods to determine allelopathic potential of crop plants for weed control. *Allelopathy Journal*, 13:149-164.
- Xuan, T.D., Tsuzuki, E., Terao, H., Mitsuo, M., Khanh, T.D., Murayama, S., Hong, N.H. (2003): Alfalfa, rice by-products and their incorporation for weed control in rice. *Weed biology and management*, 3: 137-144.
- Xuan, T.D., Tsuzuki, E., Uematsu, H., Terao, H. (2001): Weed control with alfalfa pellets in transplanting rice. *Weed biology and management*, 1: 231-235.
- Yamane, A., Fujikura, J., Ogawa, H., Mizutani, J. (1992): Isothiocyanates as allelopathic compounds from *Rorippa indica* Hiern. (Cruciferae) roots. *Journal of chemical ecology*, 18: 1941-1954.
- Yamasaki, S.H., Fyles, J.W., Egger, K.N., Titus, B.D. (1998): The effect of *Kalmia angustifolia* on the growth, nutrition, and ectomycorrhizal symbiont community of black spruce. *Forest Ecology and Management*, 105: 197-207.
- Yang, C.M., Lee, C.N., Zhou, C.H. (2002): Effects of three allelopathic phenolics on chlorophyll accumulation of rice (*Oryza sativa*) seedlings: I. Inhibition of supply-orientation. *Botanical Bulletin of Academia Sinica*, 43: 299-304.
- Yang, G.Q., Wan, F.H., Liu, W.X., Guo, J.Y. (2008): Influence of two allelochemicals from *Ageratina adenophora* Sprengel on ABA, IAA, and ZR contents in roots of upland rice seedlings. *Allelopathy journal*, 21:253–262.
- Yang, Q.H., Ye, W.H., Liao, F.L., Yin, X.J. (2005): Effects of allelochemicals on seed germination. *Acta Agrestia Sinica*, 24:1459–1465.
- Yoneyama, K., Asami, T., Wilfrid, D., Takahashi, N., Yoshida, S. (1989): Photosynthetic electron transport inhibition by phlorophenone derivatives. *Agricultural and biological chemistry*, 53: 471-475.

Yoshida, S., Asami, T., Kawano, T., Yoneyama, K., Crow, W.D., Paton, D.M., Takahashi, N. (1988): Photosynthetic inhibitors of *Eucalyptus grandis*. *Phytochemistry*, 27: 1943-1946.

You, L.X., Wang, S.J. (2011): Chemical composition and allelopathic potential of the essential oil from *Datura stramonium* L. In: *Advanced Materials Research*, vol. 233,. Trans Tech Publications Ltd, pp. 2472-2475

Young, A. (1989): *Agroforestry for Soil Conservation*. CAB International, Wallingford, UK and ICRAF, Nairobi.

Young, A. (1804): *The Farmers Calender*. London.

Young, Ch. (1986): Autointoxication of *Asparagus officinalis* L. In: Putnam, A.R., Tang, C.S. (eds.): *The science of allelopathy*, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc, USA, pp. 101-110.

Yu, J.H., Zhang, Y., Niu, C.X., Li, J.J. (2006): Effects of two kinds of allelochemicals on photosynthesis and chlorophyll fluorescence parameters of *Solanum melongena* L. seedlings. *Ying yong sheng tai xue bao= The journal of applied ecology*, 17:1629-1632.

Yu, J.Q., Matsui, Y. (1997): Effects of root exudates of cucumber (*Cucumis sativus*) and allelochemicals on ion uptake by cucumber seedling. *Journal of chemical ecology*, 23: 817-827.

Yu, J.Q., Ye, S.F., Zhang, M.F., Hu, W.H. (2003): Effects of root exudates, aqueous root extracts of cucumber (*Cucumis sativus* L.) and allelochemicals on photosynthesis and antioxidant enzymes in cucumber. *Biochemical systematics and ecology*, 31: 129-139.

Yu, J.Q. (1999a): Autotoxic potential of vegetable crops. In: Narwal, S.S. (ed.): *Allelopathy Update: Basic and Applied Aspects*, Science Publishers, Inc., NY, USA, pp. 149-162.

Yu, J.Q. (1999b): Allelopathic control of soil-borne diseases in vegetable crops. In: Narwal, S.S. (ed.): *Allelopathy Update: Basic and Applied Aspects*, Science Publishers, Inc., NY, USA, pp. 335-344.

Yuan, G.L., Ma, R.X., Liu, X.F., Sun, S.S. (1998): Effect of allelochemicals on nitrogen absorption of wheat seeding. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 3:9-41.



- Zafra-Polo, M.C., González, M.C., Estornell, E., Sahpaz, S., Cortés, D. (1996b): Acetogenins from annonaceae, inhibitors of mitochondrial complex I. *Phytochemistry*, 42: 253-271.
- Zafra-Polo, M.C., González, M.C., Tormo, J.R., Estornell, E., Cortés, D. (1996a): Polyalthidin: new prenylated benzopyran inhibitor of the mammalian mitochondrial respiration chain. *Journal of natural products*, 59(10): 913- 916.
- Zakharenko, A.V. and Arefeva, V.A. (1998): Allelopathic activity in the rhizosphere of Cirsium weed under various systems of soil treatment. *Izvestiya Timiryazevski Sel'skohozyaistvennaja Akademii*, 4:210-213.
- Zeng, R.S. (2014): Allelopathy—the solution is indirect. *Journal of chemical ecology*, 40:515–516.
- Zeng, R.S., Luo, S.M., Shi, Y.H., Shi, M.B., Tu, C.Y. (2001): Physiological and biochemical mechanism of allelopathy of secalonic acid F on higher plants. *Agronomy journal*, 93:72–79.
- Zhang, Z., Liu, Y., Yuan, L., Weber, E., van Kleunen, M. (2021): Effect of allelopathy on plant performance: a meta-analysis. *Ecology Letters*, 24(2): 348-362.
- Zheng, Y-L., Feng, Y-L., Zhang, L-K., Callaway, R.M., Valiente-Banuet, A., Luo, D-Q., Liao, Z-Y., Barclay, G.F., Silva-Pereyra, C. (2015): Integrating novel chemical weapons and evolutionarily increased competitive ability in success of a tropical invader. *New Phytologist*, 205: 1350–1359.
- Zhou, K., Wang, Z.F., Hao, F.G., Guo, W.M. (2010): Effects of aquatic extracts from different parts and rhizospheric soil of chrysanthemum on the rooting of stem cuttings of the same species. *Acta Botanica Boreali-Occidentalia Sinica*, 76:762–768.
- Zhu, H., Wang, Y., Liu, Y., Xia, Y., Tang, T. (2010): Analysis of flavonoids in *Portulaca oleracea* L. by UV–vis spectrophotometry with comparative study on different extraction technologies. *Food Analytical Methods*, 3: 90–97.
- Zimdahl, R.L. (1999a): *Fundamentals of weed science*. Academic Press, San Diego.
- Zimdahl, R.L. (1999b): My view. *Weed Science*, 47:1.
- Zubay, G. (1993): *Biochemistry*, Wm C Brown Publishers, DuBuque, Iowa, Ed 3, pp. 1104.

Zuo, S.P., Liu, G.B., Li, M. (2012a): Genetic basis of allelopathic potential of winter wheat based on the perspective of quantitative trait locus. *Field Crops Research*, 135:67–73.

Zuo, S.P., Ma, Y.Q., Ye, L.T. (2012b): *In vitro* assessment of allelopathic effects of wheat on potato. *Allelopathy journal*, 30:1–10.

# Indeks pojmova

## A

Abiotički stres, 99  
 Abscisinska kiselina, 36  
*Agalinus purpurea*, 39  
*Ageratum conyzoides*, 109, 111, 155, 164, 184, 212, 222, 232, 233  
 Agroekosistem, 151  
 agroekosistemi, 103, 151, 154, 163, 169  
*Agrostis stolonifera*, 36  
 Ajmalacin, 45  
 Aktivni transport, 61  
 Alelohemikalije, 51, 54, 74, 75, 76, 80, 85, 96, 102, 105, 142, 143, 149, 159, 162, 167, 5, 6, 51, 52, 54, 55, 60, 61, 67, 68, 70, 71, 72, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 83, 84, 85, 100, 102, 104, 105, 109, 110, 123, 127, 138, 141, 142, 147, 149, 153, 157, 158, 161, 162, 163, 164, 167, 168  
 Alelopatija, 1, 8, 51  
   insekti, 168  
   u poljoprivredi, 67  
   u pustinjama, 102  
 alelopatski stres, 80, 82  
 Alelopatski stres, 73  
 Alelopatski usjevi, 158  
 Alelopatsko drveće, 160  
 alfalfa, 39, 185, 192, 194, 201, 204, 205, 219, 240, 243  
 Alilbenzeni, 18  
 Alkaloidi, 40, 41, 43, 44, 48, 80  
*Alternaria alternata*, 165  
*Amaranthis retroflexus*, 111  
*Amaranthus retroflexus*, 37, 104, 152, 157, 163, 228  
*Ambrosia artemisiifolia*, 109  
 antibiotici, 11, 165  
 antranilična kiselina, 43, 44  
 Apocynaceae, 46  
*Arabidopsis thaliana*, 53, 96, 111, 134, 176, 200, 201, 239  
*Arachis hypogaea*, 104, 111  
 Arbuskulin-A, 37

*Artemisia annua*, 36, 235  
 Artemisin, 36  
 artemisinin, 76, 96, 97  
 Artemisinin, 94, 96, 97, 219  
*Asclepis syriaca*, 109  
 Asparagin sintetaza, 96  
*Astragalus*, 42  
 ATPaze, 61, 62, 77, 80  
 Autoalelopatija. *See* autotoksičnost  
 autointoksikacija, 2  
 Autotoksičnost, 105  
*Avena fatua*, 152, 154, 164, 184  
*Avena sativa*, 128, 159

## B

benzokinoni, 92, 93  
 Benzoksazolinoni  
   DIMBOA, 15  
 berberin, 44  
 Betacijani, 49  
 Betaksantini, 49  
 betalain, 49  
 Biljni hormoni, 76  
 Biotički stres, 103  
*Brachycorynella asparagi*, 111  
 Brassicaceae, 7, 29, 127, 190  
 Brazinosteroidi, 38

## C

*Chenopodium album*, 33, 152, 153, 156, 192, 218, 228  
 Cijanamid, 81, 94  
 Cijanogeni glukozidi, 27  
   prunasin, 27  
 Cimetna kiselina, 16, 17, 73  
*Cirsium arvense*, 53, 109, 197, 210  
 Citral, 73, 201  
 Citrat, 50  
*Cyperus rotundus*, 152, 153, 183, 184, 206, 224

## D

*Datura stramonium*, 53, 109, 188, 244  
Dehidrozaluzanin, 59, 98  
dekanortriterpenoida, 38  
detoksifikacija, 83  
DIBOA, 159, 164, 167  
DIMBOA, 16, 160, 163, 164, 167, 226  
disanj, 17, 79, 85, 94, 118  
Diterpeni, 33  
DMAPP, 30, 31, 35  
DOXP, 31, 32, 45

## E

*Eleocharis*, 137, 182  
enzimi, 58, 61, 63, 67, 74, 75, 76, 77, 79, 85,  
91, 92, 124, 125, 126, 129, 133, 134, 164  
Epigalokatehin, 91  
Ergometrin, 47  
*Eucalyptus*, 7, 12  
*Eucalyptus*, 32, 88, 145, 160, 161, 193, 206,  
211, 218, 221, 222, 232, 234, 244

## F

Fagomin, 41  
Fenilpropanoidi  
cimetne kiseline, 16, 67, 80, 118  
Lignani, 20  
fenolne kiseline, 7, 8, 59, 80, 119, 122, 123,  
124, 138, 153, 154, 156, 159, 160, 161,  
162, 163  
ferulinska kiselina, 17, 118, 122, 123  
fiksacija azota, 171, 174  
Filosfera, 131  
fitoaleksini, 22, 129, 132  
fitoleksini, 130  
fitoplankton, 136, 139, 141  
fitoremedijacija, 26  
fitotoksičnost, 91  
fitotoksini, 53, 56, 85, 94, 97, 165  
flavonoidi, 21, 22, 88, 90, 149  
Flavonoidi, 6, 22, 23, 90, 133  
fotoautotrofi, 135, 137  
Fotosinteza, 67  
Fotosistem, 70, 85, 89  
Fotosistem II, 85

Furanokumarini, 64  
*Fusarium*, 8, 26, 72, 103, 106, 132, 165,  
203, 224, 226, 242  
*Fusarium oxysporum*, 106, 132, 242

## G

germinacija sjemena, 18, 19, 28, 31, 34, 37,  
39  
Giberelini, 34  
glikoproteini, 56  
Glukozinolati, 28, 133, 159  
Glutamin sintetaza, 96  
gramin, 40

## H

harmalin, 47  
harmin, 47  
Harmin, 48  
*Helianthus annuus*, 19, 36, 88, 231  
Hemiterpeni, 31  
herbicidi, 3, 4, 5, 31, 55, 60, 65, 85, 86, 88,  
89, 91, 92, 94, 96, 97, 123, 163, 164, 165,  
166, 170  
herbivori, 110  
hidroksidietrihekinon, 86  
Hidrolizirajući tanini, 24  
Hipericini, 64  
hirzutin, 29  
hlorofili, 68, 74, 77, 86, 91, 92, 154, 164  
Hlorofili, 68  
Hordenin, 40, 159  
*Hydrilla verticillata*, 138, 140, 213  
*Hymenoscyphus ericae*, 128

## I

indol alkaloidi, 47  
indolizidin alkaloidi, 42  
Interakcije, 103, 109, 125  
intercropping, 175  
*Ipomoea cairica*, 177  
IPP, 30, 35  
Iridoid monoterpeni, 32  
izoflavonoidi, 24  
Izokvinolin, 44

**J**

johimbin, 46  
*Juglans*, 3, 7, 9, 13, 145, 160, 209, 225, 231  
*Juglans nigra*, 9, 160

**K**

Kafein, 48  
 kafeinska kiselina, 59  
 kafena kiselina, 17  
*Kalmia angustifolia*, 127, 243  
 Kalvinov ciklus, 68  
 karotenoidi, 30, 34, 63, 78, 91, 92, 166  
 katehin, 24, 97  
 klijanje sjemena, 29, 36, 37, 52, 56, 81, 108, 155  
 Koloidi tla, 116  
 kompeticija, 2, 107, 108, 146, 147  
 Kompeticija, 106, 107, 109  
 Kompleks I, 60  
 Kondenzirani tanini, 24  
 korov, 4, 52, 53, 74, 89, 104, 136, 151, 154, 155, 156, 158, 159, 160, 163, 164, 165, 166, 167, 170, 171, 175  
 Korov, 154  
 Korovske vrste, 151  
 Kumarini, 6, 19  
   Furokumarini, 19  
 kvinin, 45  
 Kvinoni  
   Antrakvinoni, 14  
   Emodin, 14, 208  
   juglon, 9, 13, 94, 160, 161  
   sorgoleon, 12, 13, 27

**L**

lekanorin, 88  
*Leucaena*, 145, 160, 162, 191  
 Lišajevi, 166  
 Loganiaceae, 46  
*Lolium multiflorum*, 111  
*Lycoris radiata*, 44

**M**

malat, 50

Masne kiseline, 6, 9, 10, 138, 159  
 matairezinol, 20  
*Medicago sativa*, 29, 130, 159, 167, 185, 240, 243  
 Membranski transport, 59  
*Microcystis aeruginosa*, 139, 220, 231, 236  
 Mikoriza, 127  
 mikrobi, 113, 166, 175  
 mikroorganizmi, 1, 3, 5, 6, 26, 38, 51, 52, 64, 65, 82, 83, 84, 101, 102, 103, 104, 107, 118, 124, 127, 145, 149, 162, 163, 165, 173  
 Mikroorganizmi, 6, 8, 82, 107, 125, 162  
 MIKROORGANIZMI, 125  
 mitotički inhibitori, 95  
 Monoterpeni, 31, 132  
*Myriophyllum spicatum*, 24, 71, 88, 143, 202, 214, 220  
*Myzus persicae*, 111

**N**

Nikotin, 41  
 nodulacija, 22

**O**

Odbrambeni mehanizmi, 133  
 oksalat, 50  
 Organske tvari, 120  
 organske tvari u tlu, 116, 118, 119, 120, 122, 176  
 Orobanche, 19, 109, 200, 231  
 oscilatorin, 88  
*Oxalis tuberosa*, 48

**P**

Papaverin, 44  
*Parthenium hysterophorus*, 37, 177, 184, 193, 197, 209, 212, 219, 225, 232, 233  
 Patogeneza, 103  
 patogeni, 82, 103  
 Patogeni, 165  
 pesticidi, 4, 151, 169, 170  
 pH tla, 50, 115, 116, 120, 173  
*Phellodendron amurense*, 129, 223  
 p-hidroksifenilpiruvat dioksigenaza, 91

*Phoma medicaginis*, 130, 205  
*Picea abies*, 127  
Picetanol, 22  
*Pinus resinosa*, 132  
piridinski alkaloidi, 41  
Pirrolizidin, 42  
*p*-kumarinska kiselina, 17, 93, 154  
plastokinon, 70, 85, 91  
podofilotoksin, 95  
Poliamini, 40  
Poliketidi, 11  
*Polymnia sonchifolia*, 132  
poljoprivreda, 169  
*Portulaca oleracea*, 152, 155, 197, 243, 245  
*Potamogeton natans*, 138, 188, 193  
*Pseudomonas cichorii*, 132

## Q

*Quercus rubra*, 128, 237

## R

*Rauwolfia vomitoria*, 13  
respiracij. *See* disanje  
*Rhizobiummeliloti*, 22  
*Rorippa indica*, 29, 243  
Rubiaceae, 46, 90  
*Ruta graveolens*, 43, 129, 180, 223

## S

Salicilna kiselina, 18, 130  
Sangvinerin, 44  
Saponini, 39, 133  
Sekaloganin, 45  
sekologanin, 32  
*Selenastrum capricornutum*, 138  
Seskviterpeni, 36  
Simaroubaceae, 35, 38

sinapinska kiselina, 17, 123  
Singlet oksigen, 62  
*Sorghum halepense*, 109, 152, 221  
Sorgoleon, 12, 86, 96, 159, 164  
steroidi, 35, 38, 149  
Steroli, 38  
stilobeni, 21  
Stilobeni, 22  
stome, 68, 69  
Striga, 36, 109, 221  
štetočine, 129, 167, 169, 170  
Šumski ekosistemi, 145

## T

Telimagradin II, 24  
Terpeni, 30, 35  
tetranortriterpenoida, 38  
Tetraterpeni, 34  
*Tibouchina pulchra*, 13  
Tlo, 84, 113, 114, 115, 118, 121  
*Trichormus*, 139  
Triterpeni, 38  
Tropična kiselina, 41  
*Typha latifolia*, 138

## U

usjevi, 2, 3, 4, 7, 8, 67, 77, 82, 101, 104, 106,  
109, 148, 153, 154, 155, 158, 159, 160,  
161, 162, 163, 166, 169, 170, 171, 174,  
175, 176  
Usjevi, 83, 151, 158  
Usnična kiselina, 92

## V

vanilinska kiselina, 17, 123  
vodni status, 67, 68, 80  
Voskovi, 11

