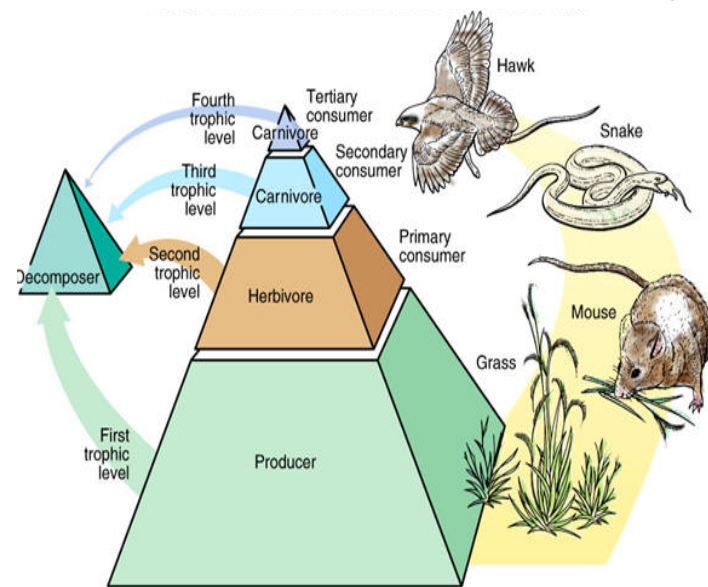


POVRŠINSKA ZAŠTITA I SPECIJALIZIRANI METABOLITI

Biljke žive u interakciji s mnogim drugim vrstama:

- Neke od tih interakcija su korisne za oba organizma (npr. veza s gljivama u mikorizi ili s kukcima oprašivačima)
- Većina interakcija biljaka s drugim organizmima nije korisna za biljke
Kao primarni producenti biljke su na početku većine hranidbenih lanaca i meta napada velikog broja herbivornih životinja (oblići, kukci, puževi i dr.), patogenih mikroorganizama (virusi, bakterije, gljive) i ljudi



Što biljka može učiniti u interakcijama s drugim organizmima koje su za nju štetne?

- Mnogo neprijatelja koji napadaju sa svih strana
- Nema upozorenja
- Veliko tijelo
- Nemogućnost bijega

Različite metode obrane (ovise o biljnoj vrsti, starosti biljke, okolišnim uvjetima, izloženosti stresu i dr.)

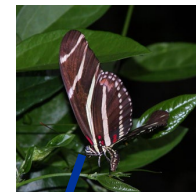
- bez utroška energije - npr. mutualizam i mimikrija
- uz utrošak energije
 - strukturalna svojstva
 - biokemijska obrana

- Biljke se mogu boriti protiv herbivora bez ulaganja energije u kemijsku i fizičku obranu - npr. mutualistički odnos vrsta roda *Acacia* i mrava



U Središnjoj Americi oko 90% vrsta roda *Acacia* zaštićeno je od herbivora cijanogenim spojevima u listovima; preostale akacije štiti mutualistički odnos s mravima: akacija pruža mravima dom u šupljim trnovima, proteine (Beltova tjelešca na vrškovima liski) i nektar (izlučuje se na bazi listova). Mravi (*Pseudomyrmex*) štite biljku na različite načine - izlučuju tvari neugodna mirisa, napadaju i uklanjaju herbivorne kukce, uklanjaju penjačice koje bi mogle prerasti akaciju i uništavaju rastuće izdanke susjednih biljaka koje bi mogle biti konkurencija. Osim toga mravi uklanjaju suho lišće s tla u blizini biljke i tako akaciju štite od oštećenja vatrom.

- Neke biljke koriste se **mimikrijom** da bi izbjegle predatore: npr. ženke leptira *Heliconius* ne polažu jajašca blizu lista na kojem se već nalaze jajašca žuto zlatne boje jer su larve ove vrste izrazito kanibalističke. Neke vrste roda *Passiflora* (cijanogeni glikozidi, alkaloidi i dr.) štite se od tih leptira razvijanjem žljezdanih izraslina (nektariji koji luče šećer i privlače mrave) u blizini baze lista ili na drugim dijelovima biljke koje oblikom, veličinom i bojom nalikuju jajašcima leptira ("lažna jaja").



STRUKTURNA SVOJSTVA

(1) TRAJNO PRISUTNA

- **Epiderma i periderma** - prva linija obrane od infekcije tj. fizička barijera
 - virusi, bakterije te spore i hife gljiva mogu u biljku ući kroz oštećenja ili prirodne otvore, npr. puči
 - nakon ulaska patogena biljka stvara spojeve koji djeluju kao druga linija obrane → ubijaju patogene i/ili sprečavaju njihovo širenje
- **Kutikula** (otežava prodiranje); kutin - glavni sastojak kutikule uglavnom prisutan u nadzemnim dijelovima biljke (polimer mnogo dugih lanaca zasićenih masnih kiselina međusobno povezanih esterskim vezama u trodimenzijsku mrežu)
- **Epikutikularni voskovi** - otežavaju prodiranje, smanjuju vlažnost; nalaze se i u slojevima koji sadrže kutin i u slojevima koji sadrže suberin (složene smjese slobodnih dugih lanaca lipida)
- **Suberin** - polimer sličan kutinu, sastojak stanične stijenke, Casparyjeve pruge, vanjske stanične stijenke podzemnih organa, stvara se na mjestima otpadanja listova i područjima oštećenim bolešću ili ranjavanjem
- **Trnje i dlake** - odbijaju; sprečavaju dopiranje do površine stanice
- **Stanice zapornice** (oblik, gustoća i veličina mogu otežati prodiranje)
- **Zadebljanje stanične stijenke** (sprečava ulaz patogena i širenje bolesti)

(2) RAZVIJAJU SE KAO ODGOVOR NA NAPAD

- **Na razini tkiva**
 - **Sloj pluta** (sprečava daljnju invaziju i širenje toksina; lišava tkivo i patogene hranjivih tvari)
 - **Rastavni sloj** (stanice oko inficiranog tkiva ugibaju i taj dio otpada)
 - **Guma** (odlaže se u međustanične prostore i izolira patogen)
- **Na razini stanica** (promjene u staničnoj stijenci - odlaganje kaloze, celuloze, lignina)
- **Na razini citoplazme** (citoplazma postaje granularna i gusta, pojavljuju se peroksisomi - micelij ugiba i infekcija se smanjuje)
- **Nekrotičke reakcije** (dezintegracija stanice, stanica ugiba)



BIOKEMIJSKA OBRANA

(1) TRAJNO PRISUTNA

- **Inhibitori koji se otpuštaju u okoliš** (fungitoksični/fungistatični spojevi izlučuju se na površini listova ili su ugrađeni u voskove i kutikulu; fenolni spojevi; terpeni)

(2) NEDOSTATAK ESENCIJALNIH FAKTORA

- **Neprepoznavanje** (ne može se uspostaviti odnos domadar/patogen)
- **Nepostojanje mjesta osjetljivih na toksin** (patogen stvara otrov koji nije toksičan za domadara)
- **Nedostatak kritične hranjive tvari** (npr. varijeteti krumpira koji sadrže više šećera nego škroba osjetljiviji su na bakteriju *Erwinia*)

(3) STVARAJU SE KAO ODGOVOR NA NAPAD

SPECIJALIZIRANI BILJNI METABOLITI

SEKUNDARNE TVARI
KOJE SADRŽE DUŠIK

FENOLNI SPOJEVI

TERPENI

Poznato ih je gotovo 200.000 (istraženo malo biljaka)

Nemaju neposrednu funkciju u rastu i razvitku biljaka tj. nemaju ulogu u primarnom metabolizmu kao npr. klorofil, nukleotidi, aminokiseline, CHO ali mnogi imaju važnu ekološku funkciju:

- ☺ zaštita od herbivora i infekcije mikrobima, primamljivanje oprašivača i rasprostranjivača plodova, alelopatija, mehanička potpora
- ☺ tijekom evolucije razvili su se kao rezultat nasljednih mutacija, prirodne selekcije i evolucijskih promjena
- ☺ često su prisutni u samo jednoj biljnoj vrsti ili skupini taksonomski srodnih vrsta
- ☺ sadržaj sekundarnih tvari u pojedinim organima, tkivima i stanicama je različit i mijenja se tijekom razvitka, starenja i godišnjih doba; na sadržaj i sintezu utječe snabdjevenost hranjivim tvarima i stresni uvjeti

SPECIJALIZIRANI BILJNI METABOLITI

SEKUNDARNE TVARI
KOJE SADRŽE DUŠIK

FENOLNI SPOJEVI

TERPENI

Poznato ih je gotovo 200 000 - 1 mil.

Zašto prvotni naziv sekundarni metaboliti? Nemaju neposrednu funkciju u rastu i razvitku biljaka tj. nemaju ulogu u primarnom metabolizmu kao npr. klorofil, nukleotidi, aminokiseline, CHO.....

No, uključeni su u fiziološke procese poput rasta, u obranu i adaptaciju na promjenjive uvjete okoliša → specijalizirani metaboliti

- ☺ zaštita od herbivora i infekcije mikrobima, primamljivanje oprašivača i rasprostranjivača plodova, alelopatija, mehanička potpora
- ☺ tijekom evolucije razvili su se kao rezultat nasljednih mutacija, prirodne selekcije i evolucijskih promjena
- ☺ često su prisutni u samo jednoj biljnoj vrsti ili skupini taksonomski srodnih vrsta
- ☺ sadržaj sekundarnih tvari u pojedinim organima, tkivima i stanicama je različit i mijenja se tijekom razvitka, starenja i godišnjih doba; na sadržaj i sintezu utječe snabdjevenost hranjivim tvarima i stresni uvjeti

ULOGE SPECIJALIZIRANIH METABOLITA

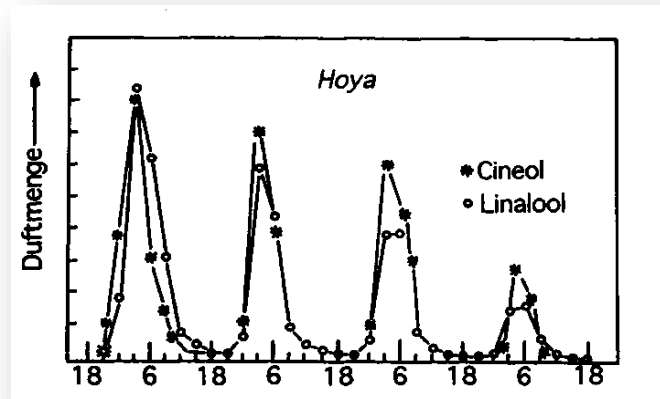
PRIVLAČENJE OPRAŠIVAČA I RASPROSTRANJIVAČA

- Obojane tvari u membranama (karotenoidi), staničnim stijenkama (smeđi filobafen, crni melanin) i staničnom soku (antocijani, cijanogeni glikozidi)

BOJA	TVAR	ZASTUPLJENOST	OPRAŠIVAČI
bijelo, krem	leukantocijanidin kvercetin	često	većinom opnokrilci
žuto	karotenoid, flavonol, halkon	često	opnokrilci, leptiri, ptice
žuto/purpurno	betalain	<i>Caryophyllaceae</i>	opnokrilci, leptiri
narančasto	karotenoid pelargonidin + auron	npr. <i>Lilium</i>	opnokrilci, leptiri, ptice
ružičasto	peonidin	npr. <i>Antirrhinum</i>	opnokrilci*, dvokrilci, leptiri, ptice
crveno/purpurno	pelargonidin cijanidin	<i>Paeonia</i> <i>Rosa rugosa</i>	opnokrilci*, dvokrilci, leptiri, ptice
plavo	cijanidin, delfinidin	često	opnokrilci, leptiri, ptice
ljubičasto	delfinidin	<i>Centaurea</i> , <i>Gentiana</i>	opnokrilci, leptiri
zeleno	klorofil	<i>Helleborus</i> , <i>Dorstenia</i>	opnokrilci, dvokrilci, leptiri, šišmiši

*opnokrilci (*Hymenoptera*) ne vide crvenu boju, na crvene cvjetove ih privlače UV-mrlje i žuti ili plavi prašnici

- Mirisne tvari privlače kukce, ptice i sisavce u doba otvaranja cvjetova ili kada su plodovi zreli; smjesa plinovitih sekundarnih tvari (monoterpeni - eterična ulja, alifatski alkoholi, ketoni i esteri, masne kiseline, aromatske tvari, amini, indolski derivati) - često je otpuštanje tih tvari usklađeno s dnevnom aktivnošću oprašivača ili rasprostranjivača



Oslobađanje mirisa iz cvjetova tijekom dana. Razvoj mirisa kod vrste *Hoya carnosa* pokazuje dnevni ritam. Mirisne tvari se oslobađaju ekskrecijom.

Mužjaci jedne vrste pčela (*Euglossa gibba*) koriste mirisnu tvar koju luče neke epifitske orhideje kao prekursor u proizvodnji feromona kojima privlače ženke (na udaljenosti do 23 km) - na taj način oprašuju malobrojne i prostorno udaljene orhideje.

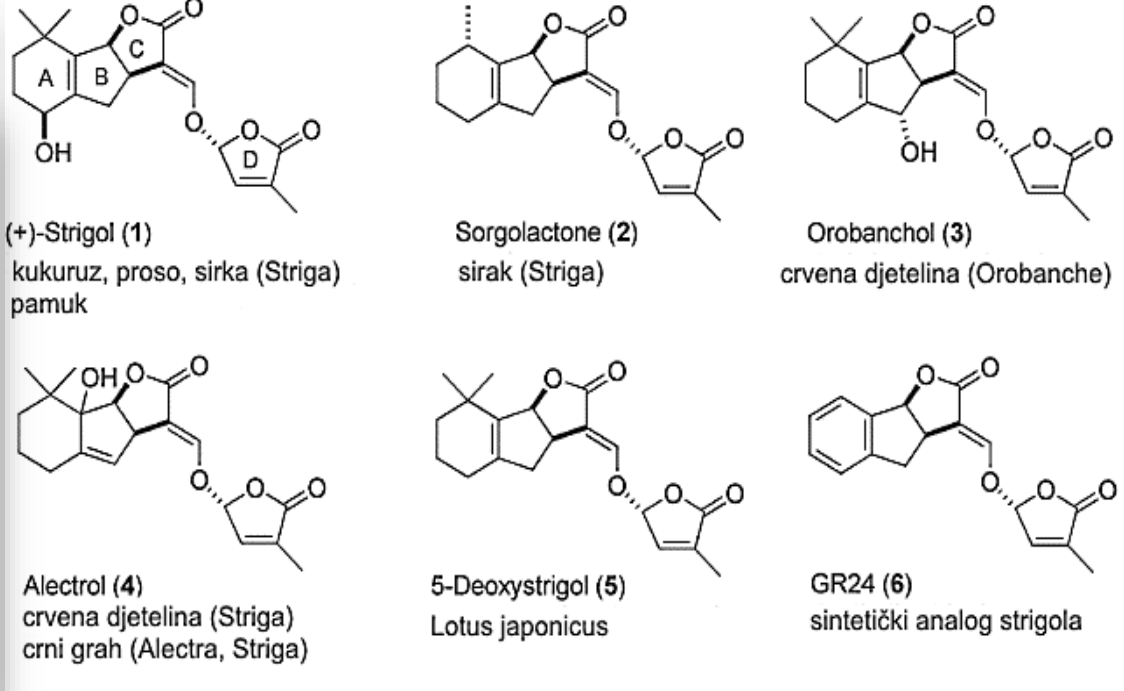


STIMULACIJA TVARIMA ZA PREPOZNAVANJE

- Sjemenke parazitskih biljaka (npr. sjemenke parazitskih biljaka iz por. *Scrophulariaceae*, *Orobanchaceae*, *Rafflesiaceae*) prokliju tek kada prime kemijski signal od biljke domadara a domadar luči te tvori (strigolaktone) da stimulira rast simbiotskih mikoriznih gljiva (↑ mogućnost kontakta); privlačenje rizobija *Rhizobium leguminosarum* na korijenje mahunarki.

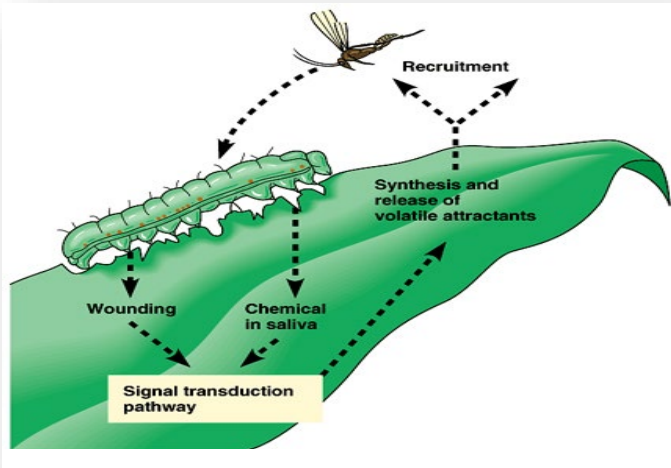


Strigolaktoni - terpeni koji potječu od karotenoida



Korijenje domadara izlučuje terpeni (seskviterpenski laktoni) koje potiču klijanje sjemenki vrste *Striga asiatica*. Stimulatori klijanja izlučuju se u području 3 do 6 mm od vrška korijena, a sjemenke ne smiju biti na udaljenosti većoj od 2 cm.

- Privlačenje predatora za obranu od specifičnih herbivora



Iz listova oštećenih napadom gusjenica oslobađaju se hlapljivi eterični spojevi koji privlače parazitske ose koje uništavaju gusjenice (polažu jaja u gusjenice a razvijene ličinke hrane se tkivom gusjenica).

Primjer: *Helicoverpa zea* (kukuruzni moljac)

ALELOPATSKE TVARI

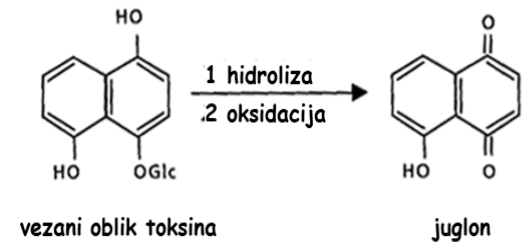
- Alelopatija - kemijsko sprječavanje konkurencije
- Alelopatske tvari (npr. kratkolančane masne kiseline, eterična ulja, fenolni spojevi, alkaloidi, steroidi, derivati kumarina) se mogu osloboditi izlučivanjem kroz žlijezde na korijenu ili listovima, truljenjem otpalog lišća ili uginulog korijenja, ispiranjem iz listova kišom ili maglom te hlapljenjem u zrak odakle dopijevaju u tlo.
- Djelovanje alelopatskih tvari mijenja značajke i intenzitet fiziološko-biokemijskih procesa u biljkama kao što su klijanje, rast, mineralna prehrana, fotosinteza i disanje.
- Alelopatske tvari osim na biljke mogu djelovati na mikroorganizme, životinje i čovjeka.

• Listovi i korijenje crnog oraha (*Juglans nigra*) sadrže glukozidno vezani derivat naftalena koji ne djeluje alelopatski sve dok se djelovanjem mikroorganizama ne hidrolizira u hidrojuglon i **juglon** (5-hidroksi- α -naftakinon) koji sprječava klijanje sjemenki i rast biljaka na udaljenosti od 15 do 18 m od stabla oraha.

• Simptomi djelovanja juglona su venuće vršnih izdanaka nakon kojeg slijedi ireverzibilno venuće ostatka biljke (stvaranje kalusa u ksilemu)

• Osjetljive vrste ugibaju u roku od 2 mj. od proklijavanja

• Ako je biljka slabo osjetljiva na juglon, reakcija će biti blaža: smanjen rast i slabiji razvitak cvjetova



Pajasen (*Ailanthus altissima*) -

jedna od najinvazivnijih drvenastih biljnih vrsta na svijetu

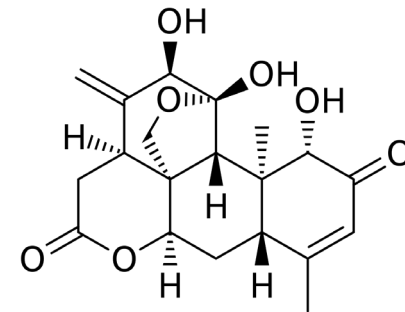
Mergen (1959) - testiranje vodenih ekstrakata listova pajasena

na 46 drvenastih vrsta \rightarrow alelopatski učinak

Kasnija istraživanja (1990 nadalje) - ekstrakcija ailantona iz kore korijena

Ailanton - alelokemikalija (kvazinoidi) - koncentriran u korijenu i kori pajasena, polaran (lako se premješta)

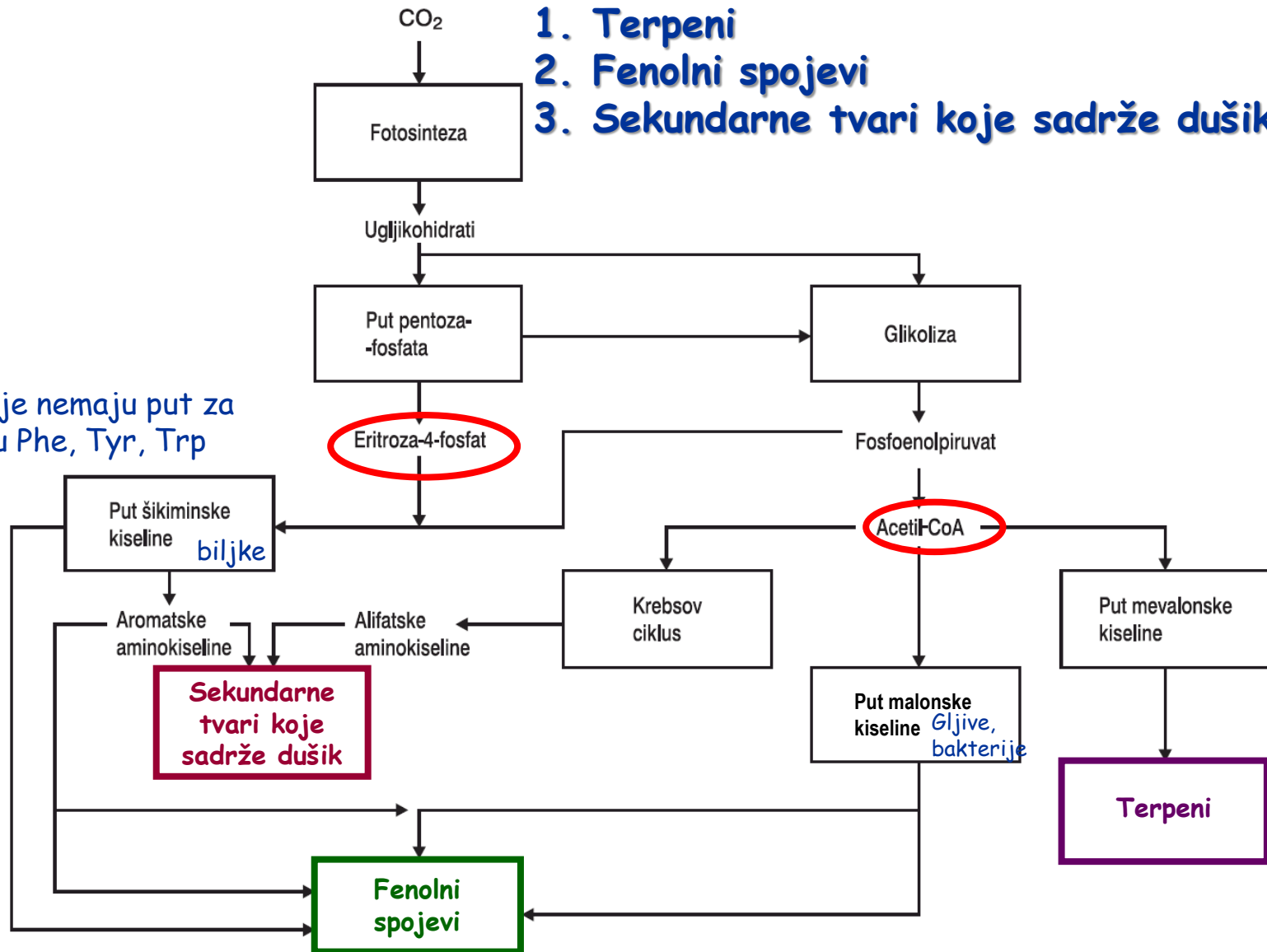
Herbicidna aktivnost ailantona na korovne vrste - zamjena na glifosat??



Podjela specijaliziranih metabolita na temelju načina biosinteze:

1. Terpeni
2. Fenolni spojevi
3. Sekundarne tvari koje sadrže dušik

Životinje nemaju put za Sintezu Phe, Tyr, Trp



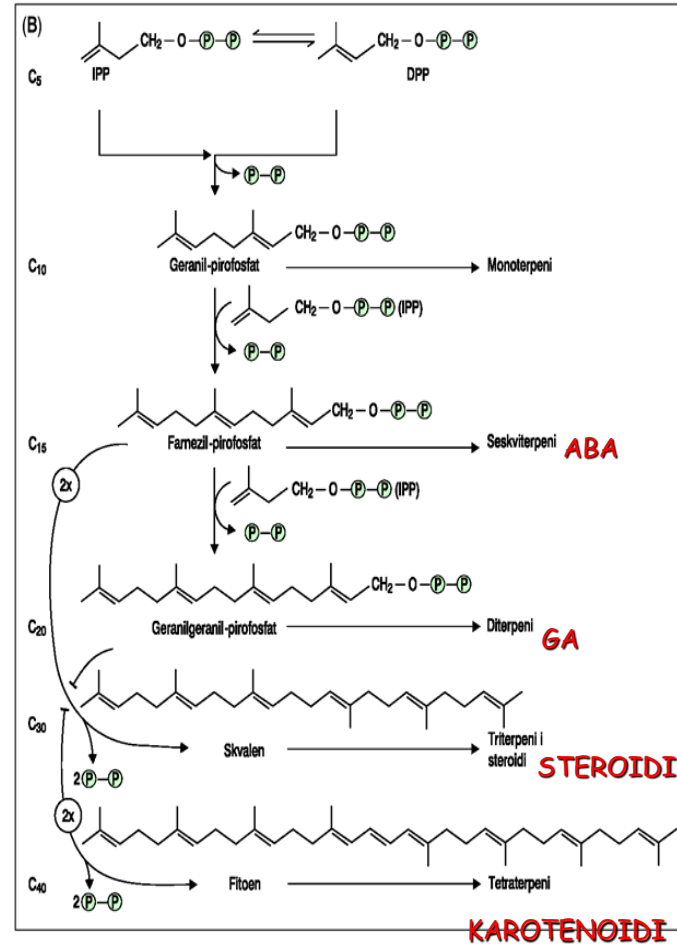
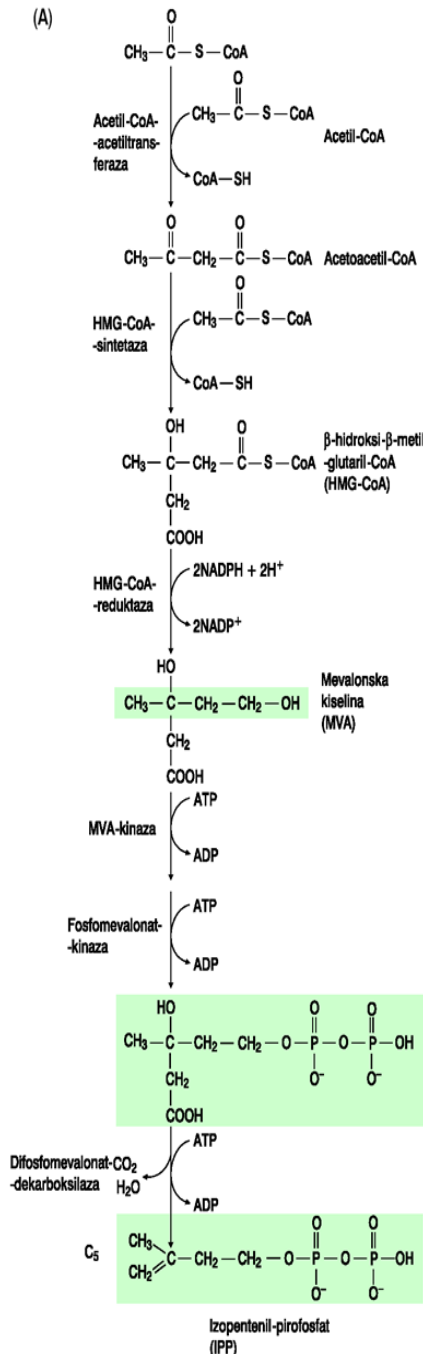
TERPENI

SINTEZA TERPENA

- Najveća skupina; netopivi u vodi
- Osnovni strukturni elementi su (izopentenske) izoprenske jedinice (C_5H_8); sintetiziraju se iz acetil-CoA u putu mevalonske kiseline
- Za svaku jedinicu od pet C-atoma potrebne su tri molekule acetil-CoA
- Klasificiraju se na temelju broja C_5 -jedinica koje sadrže
- **Monoterpeni** (C_{10}), **seskviterpeni** (C_{15}) i **diterpeni** (C_{20}) nastaju postupnim dodavanjem C_5 -jedinica
- **Triterpeni** (C_{30}) nastaju spajanjem dviju C_{15} -jedinica, **tetraterpeni** (C_{40}) spajanjem dviju C_{20} -jedinica, a **politerpeni** spajanjem većeg broja C_5 -jedinica ($n > 20$)
- **Otrovni** za brojne kukce i sisavce

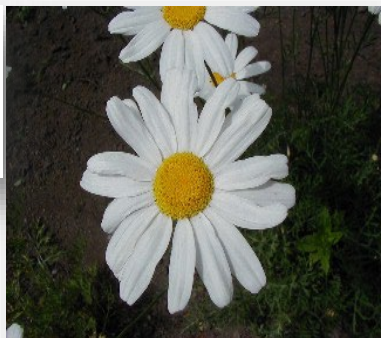
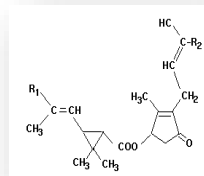
Terpeni se sintetiziraju iz acetil-CoA u putu mevalonske kiseline. Za svaku jedinicu od pet C-atoma potrebne su tri molekule acetil-CoA.

Monoterpeni, seskviterpeni i diterpeni nastaju postupnim dodavanjem C_5 -jedinica. Triterpeni nastaju spajanjem dviju C_{15} -jedinica, a tetraterpeni) spajanjem dviju C_{20} -jedinica.



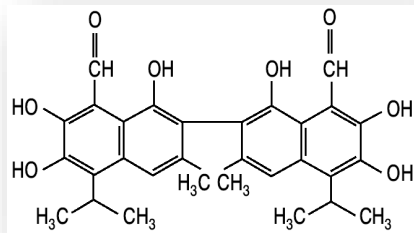
MONOTERPENI (C₁₀) - mnogi su otrovni za kukce

Piretrin - monoterpeni ester iz listova i cvjetova krizanteme, npr. *Chrysanthemum cinerariaefolium* djeluje otrovno na živčani sustav kukaca pa oni više ne mogu koordinirati pokrete; kukci se mogu oporaviti ako doza nije bila smrtonosna; nije otrovan za sisavce; koristi se u proizvodnji insekticida piretroida.



SESKVITERPENI (C₁₅)

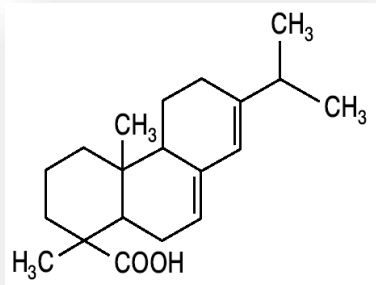
- antiherbivorni agensi
- obrana od gljivičnih i bakterijskih patogena



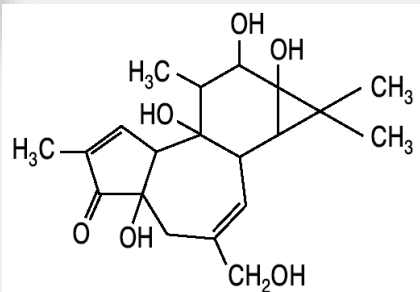
Gosipol je aromatski dimer seskviterpena u subepidermskim žlijezdama pamuka; odgovoran za otpornost pamuka prema kukcima; u ljudi djeluje kao muški kontraceptiv.

DITERPENI (C₂₀) - mnogi su herbivorni otrovi

Abietinska kiselina je nađena u smoli borova i nekih drvenastih tropskih mahunarki.

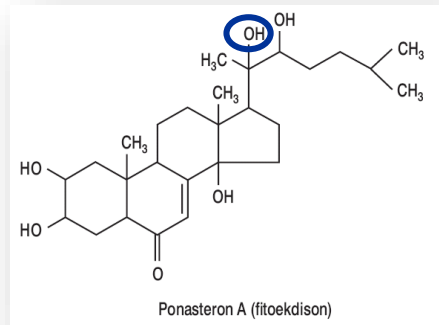


Diterpenski esteri **forbola** prisutni u vrstama iz por. Euphorbiaceae iritiraju kožu i toksični su za sisavce.

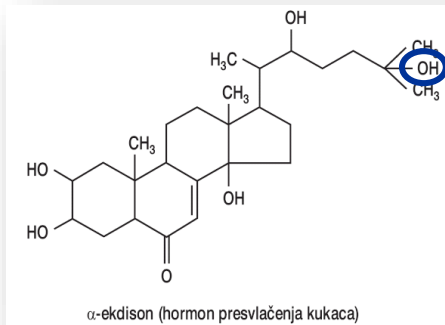


TRITERPENI (C₃₀)

Fitoekdisoni imaju strukturu vrlo sličnu onoj hormona presvlačenja u kukaca - prekidaju ciklus presvlačenja interferirajući s odbacivanjem starog i stvaranjem novog egzoskeleta.



Rhaponticum carthamoides -
pasji dren



Kukurbitacin - u biljkama iz por Cucurbitaceae, npr. bundevi i krastavcu odvrća herbivore; herbivornim sisavcima ima gorak okus.

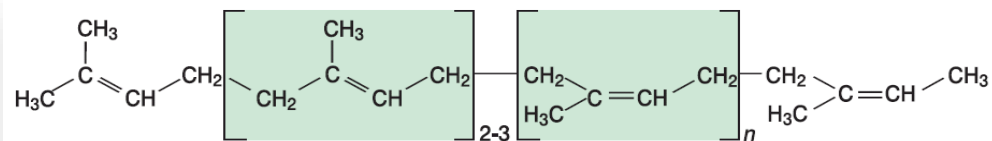
Kardenolidi - triterpenski glikozidi; gorak okus, vrlo toksični za životinje; u točno definiranim dozama djeluju na Na⁺-K⁺-crpku usporavajući i ojačavajući rad srca.

Digitanid (*Digitalis*), **konvalarin** (*Convallaria majalis*) i **oleandrin** (*Nerium oleander*)

POLITERPENI (C₅)_n

Guma - polimer 1500-15000 izopentenskih jedinica; nađena u cca 2000 vrsta, komercijalno važna - *Hevea brasiliensis*

- u obliku malih čestica u lateksu provodnih elemenata (laticifera)
- zaštitna uloga (zacjeljivanje oštećenja)
- obrambena uloga (protiv herbivora i mikroorganizama)



Struktura gume: sve dvostruke veze, osim onih u prve dvije ili tri jedinice, imaju *cis* konfiguraciju.

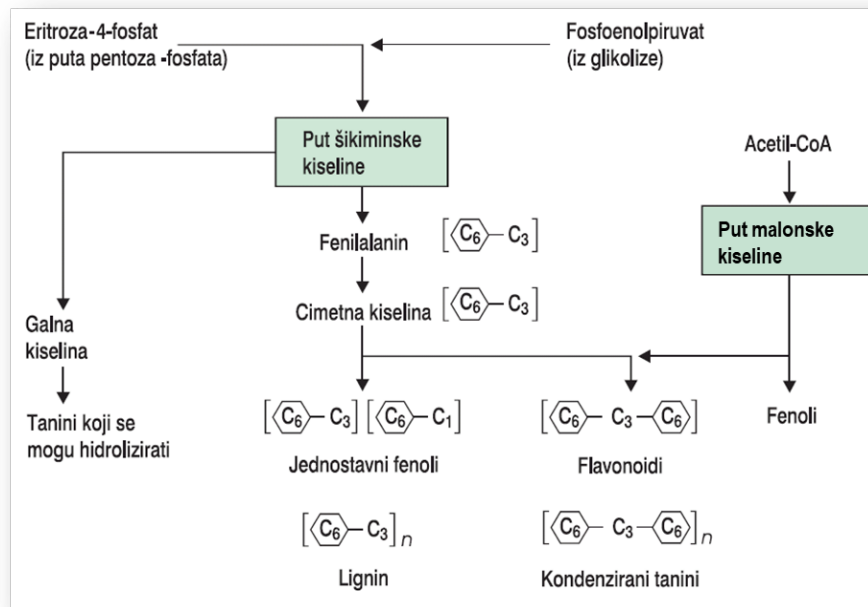


FENOLNI SPOJEVI

Heterogena skupina spojeva koji sadrže fenolnu (OH skupina na aromatskom prstenu) skupinu; topivi u organskim otapalima ili vodi, veliki netopivi polimeri

- obrana od herbivora
- mehanička potpora
- privlačenje oprašivača i rasprostranjivača plodova
- redukcija rasta susjednih biljaka

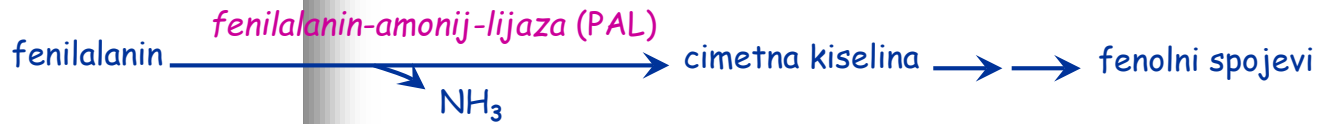
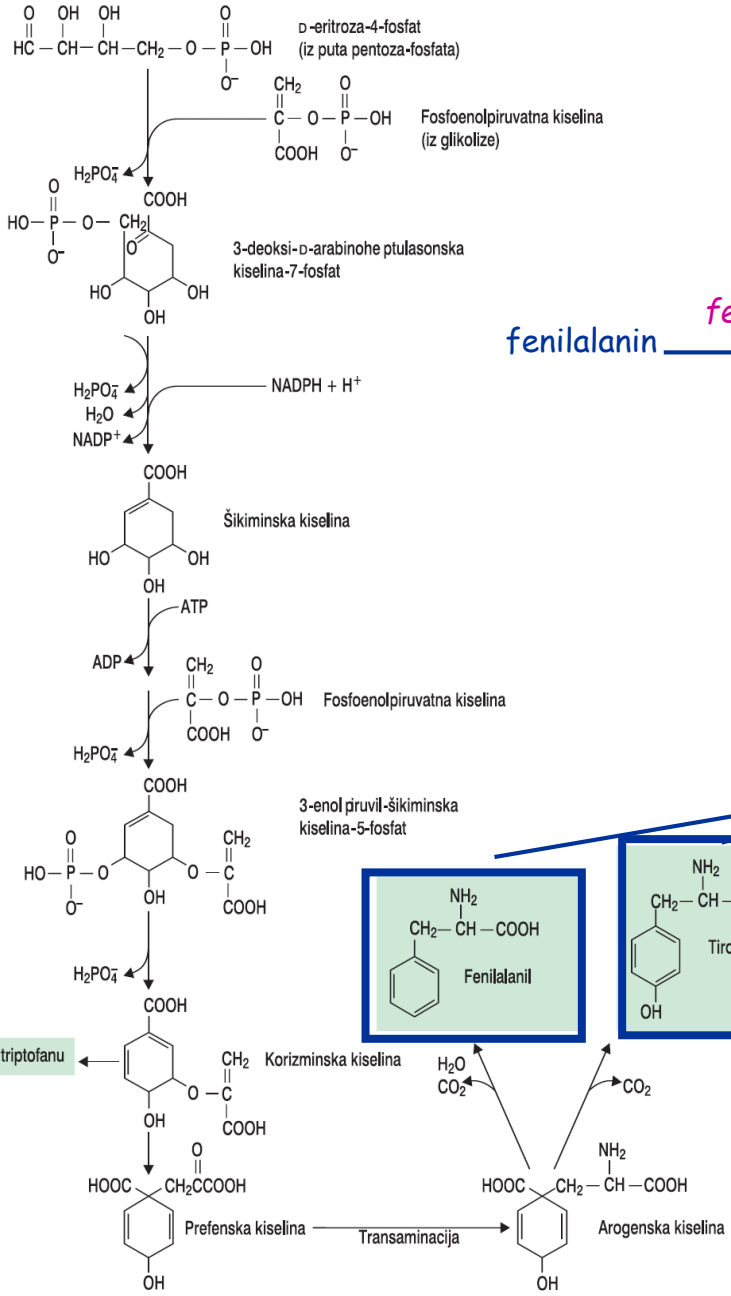
SINTEZA FENOLNIH SPOJEVA



(1) **put šikiminske kiseline** - sinteza aromatskih aminokiselina tirozina, triptofana i fenilalanina iz ugljikohidratnih prekursora iz ciklusa pentoza-fosfata (d-eritroza-4-fosfat) i glikolize (fosfoenolpiruvat)

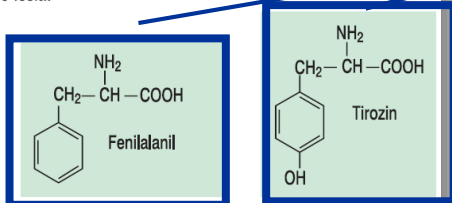
(2) **put malonske kiseline** (gljive i bakterije)

U putu šikiminske kiseline aromatske aminokiseline se sintetiziraju iz ugljikohidratnih prekursora iz ciklusa pentoza-fosfata (d-eritroza-4-fosfat) i glikolize (fosfoenolpiruvat).



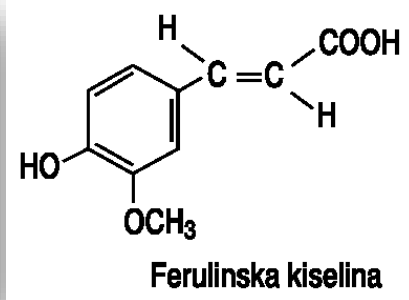
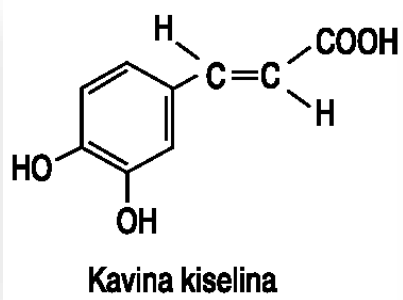
Aktivnost **PAL** je pod kontrolom brojnih okolišnih i endogenih čimbenika - npr. regulatora rasta, opskrbe hranjivim tvarima, svjetlosti, gljivičnih infekcija, ranjavanja i sl. Kontrolna točka je najvjerojatnije na razini poticanja transkripcije - npr. gljivična infekcija potiče sintezu mRNA za PAL.

Prekursori u sintezi većine sekundarnih fenolnih tvari



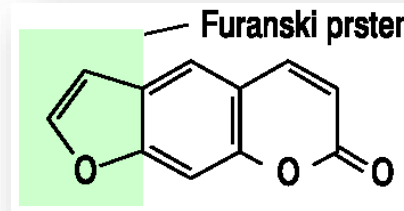
JEDNOSTAVNI FENILPROPANI

Trans-cimetna, kavina i ferulinska kiselina mogu inhibirati rast susjednih biljaka (alelopatska aktivnost)



FENILPROPANSKI LAKTONI ILI KUMARINI

Furanokumarini - većina vrsta por. Umbelliferae (peršin, celer, pasternak)



Furanokumarin **psoralen** je fototoksičan, a aktivira ga svjetlost valne duljine 320-400 nm (UV-A). Aktivirani furanokumarin se ugrađuje u dvostruku zavojnicu DNA herbivora i veže na pirimidinske baze citozin i timin - blokira transkripciju i popravak što može uzrokovati smrt stanice.



Furanokumarini se mogu vezati na DNA ili reagirati s lipidima i proteinima.



Ruta graveolens



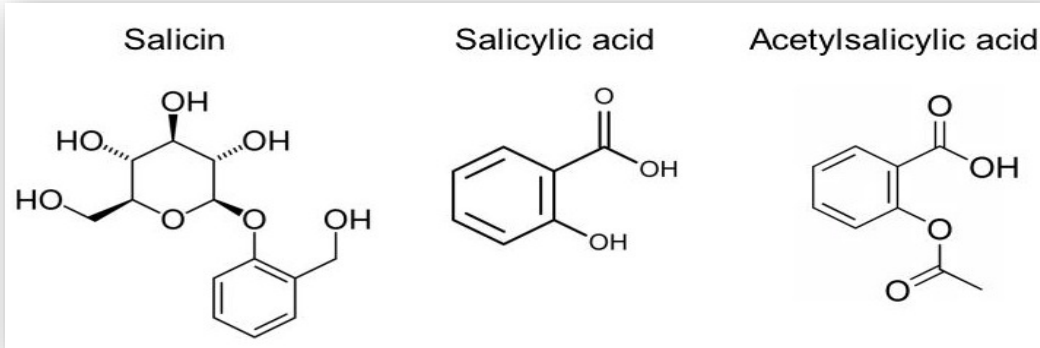
Neki kukci mogu živjeti u smotanim listovima koji nisu izloženi aktivirajućoj valnoj duljini svjetlosti.

DERIVATI BENZOJEVE KISELINE

Salicilna kiselina je česta u mnogim biljkama, a uključena je u otpornost biljaka na patogene. Kod ljudi - antibiotski učinak, učinak kod akutnih i kroničnih upala, bolova i temperature jer blokira sintezu prostaglandina (aspirin).



Salix alba - kuhanjem kore se dobivala salicilna kiselina)



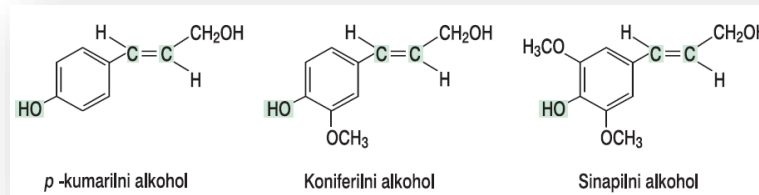
Prekursor salicilne kiseline

LIGNIN

Visokorazgranjeni polimer fenilpropanskih skupina; nastaje dehidratacijskom polimerizacijom triju fenilpropanskih alkohola: kumarila, koniferila i sinapila.

Mehanička uloga: čvrstoća lignina učvršćuje stabljiku i provodna tkiva, omogućavajući uspravan rast i provođenje vode i mineralnih tvari kroz ksilem

Zaštitna uloga: tvrdoća djeluje odvratajuće; neprobavljivost → lignifikacija je čest odgovor na infekcije ili oštećenja.

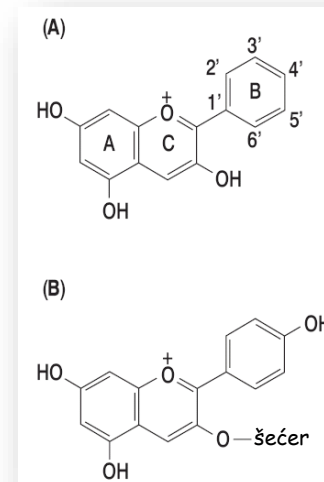
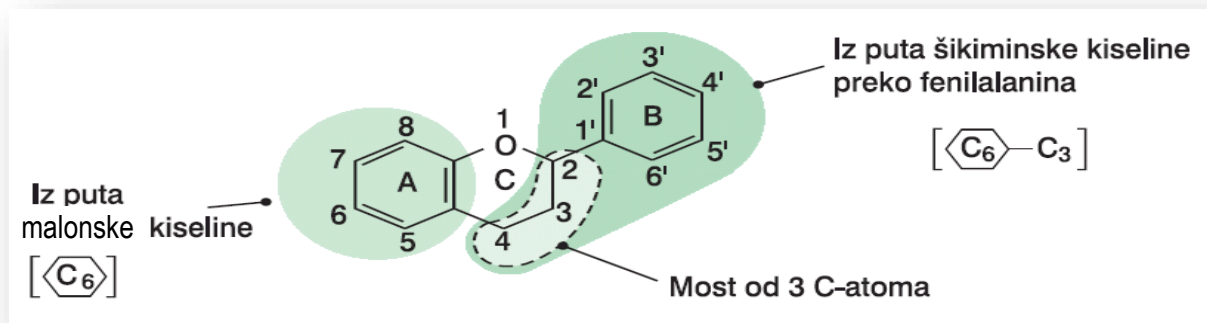


FLAVONOIDI

Jedna od najvećih skupina biljnih fenola

Osnovni kostur flavonoida sadrži 15 C-atoma; sintetiziraju se iz produkata puta šikiminske i malonske kiseline a klasificiraju se na temelju stupnja oksidacije mosta od 3 C-atoma: antocijanini, flavoni, flavonoli i izoflavoni

U biosintezi flavonoida sudjeluje enzim halkon-sintetaza



Antocijanini (ili antocijani)

Obojani flavonoidni glikozidi sa šećerom na položaju 3 (bez šećera su antocijanidini) u cvjetovima i plodovima koji pomažu privlačenju oprašivača i rasprostranjivača plodova; odgovorni za većinu crvene, ružičaste i plave boje; zaštita od herbivora "slijepih" na crvene valne duljine; zaštita stanica od fotoinhibicije- apsorbiraju UV- i plavu svjetlost (crveni listovi mladih biljaka, listovi u jesen)

Uobičajeni biljni antocijanidini i njihove boje. Strukture se razlikuju samo po supstituentu vezanom na prsten B. Porast broja hidroksilnih skupina rezultira apsorpcijom većih valnih duljina i daje plavije tonove. Zamjena hidroksilne skupine metoksilnom skupinom uzrokuje apsorpciju kraćih valnih duljina i daje crveniju boju.

Antocijanidin	Supstituenti	Boja
Pelargonidin	4'-OH	narančasto crvena
Cijanidin	3'-OH, 4'-OH	purpurno crvena
Delfinidin	3'-OH, 4'-OH, 5'-OH	plavkasto purpurna
Peonidin	3'-OCH ₃ , 4'-OH	ružičasto crvena
Petunidin	3'-OCH ₃ , 4'-OH, 5'-OCH ₃	purpurna

Na promjenu boje antocijanina djeluju:

- Broj hidroksilnih i metoksilnih skupina na prstenu B
- pH vrijednost vakuole u kojoj su pohranjeni (porastom pH vrijednosti od 1 do 13 boja se mijenja od crvene, purpurne, plave, zelene pa čak do žute)
- Aromatske kiseline esterificirane na osnovni skelet
- Prisutnost metala (helati), Fe i Al
- Prisutnost flavonskih kopigmenata
- Upotreba kao pH indikatora - jer im se boja mijenja s pH



Olea europaea - plodovi masline

- Glavni pigment su antocijani
- Sadržaj se povećava tijekom dozrijevanja
- U prezrelim plodovima sadržaj se smanjuje
- Svjetlost povećava sintezu (10 puta više antocijanina u plodovima koji su dozrijevali na svjetlosti nego u onima u tami)

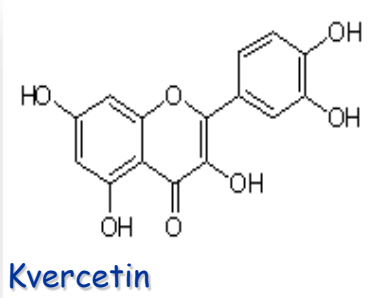
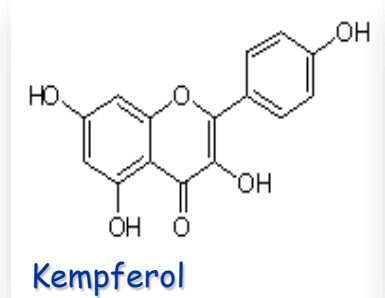
plodovi bobičastog voća, crnog grožđa, patlidana...

- Glavni pigment su antocijani (u epidermi i/ili usplođu)
- Vrste roda *Vaccinium* (borovnica, brusnica), *Rubus* (malina, kupina) ribizl, višnja, crno grožđe, patlidan, breskve (crvena boja), crveni kupus
- Najveća količina izmjerena u sjemenoj lupini crne soje (2000 mg/100g), te u aroniji (1480 mg/100g)

Flavoni



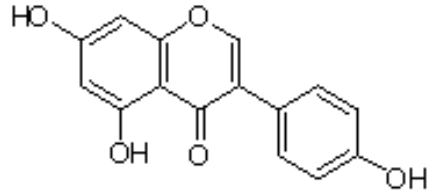
Flavonoli



Apsorbiraju svjetlost kraćih valnih duljina nego antocijanini (nevidljivi ljudskom oku); prisutni u cvjetovima, listovima i stabljikama svih zelenih biljaka (štite biljku od prejakog UV-B zračenja kojeg apsorbiraju). U cvjetovima često tvore simetrične uzorke pruga, točaka ili koncentričnih krugova. Oni koje u tlo luči korijenje mahunarki reguliraju ekspresiju gena u nodulirajućim dušik-fiksirajućim bakterijama.

Izoflavonoidi

- izmijenjen položaj prstena B
- djeluju insekticidno (npr. **rotenoidi**)
- neki imaju antiestrogeni učinak pa izazivaju neplodnost sisavaca, npr. **genistein** u sjemenkama soje



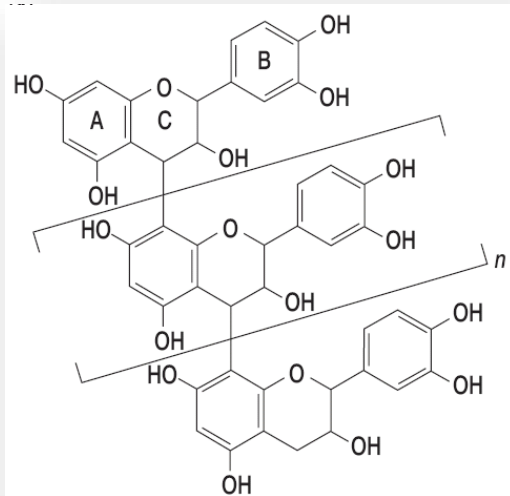
Djeluju kao **fitoaleksini** - antimikrobni spojevi koji se sintetiziraju i nakupljaju u većim količinama nakon bakterijske ili gljivične infekcije i ograničavaju širenje patogena.

TANINI

Fenolni polimeri; obrambeni učinak pripisuje se sposobnosti vezanja proteina; vežu kolagene proteine kože povećavajući otpornost na vodu, toplinu i mikrobe (štavljenje kože)

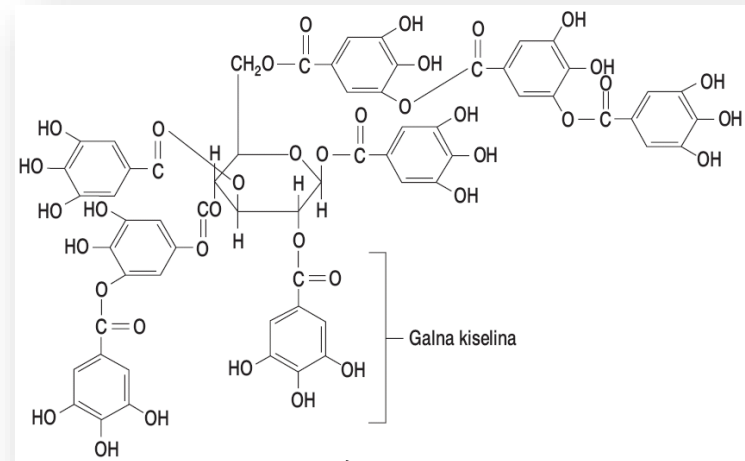
Kondenzirani tanini

- nastaju vezanjem flavonoidnih jedinica
- mogu se hidrolizirati do antocijanidina djelovanjem jakih kiselina



Tanini koji se mogu hidrolizirati

- heterogeni polimeri koji sadrže fenolne kiseline (posebice galnu kiselinu) i jednostavne šećere
- manji su od kondenziranih tanina i lakše se hidroliziraju



Tanini - otrovi koji značajno reduciraju rast i preživljavanje mnogih herbivora kada se dodaju u njihovu hranu.

SEKUNDARNE TVARI KOJE SADRŽE DUŠIK

ALKALOIDI

Prisutni u 20-30% biljaka, obrambene tvari (većina je otrovna za životinje), betacijanini i betaksantini daju crvenu i žutu boju cvjetovima i plodovima

Sintetiziraju se iz alifatskih i aromatskih aminokiselina

DJELOVANJE NA STANIČNOJ RAZINI:

- vežu se na živčane receptore i djeluju na neurotransmisiju
- djeluju na membranski transport
- djeluju na sintezu proteina i aktivnost enzima



Morfin - protiv bolova; acetilacijom morfina dobiva se heroin

Kodein - protiv kašlja



(*Papaver somniferum*)

Sušenjem → sirovi opijum
(do 26% morfina)

Kofein - stimulator; u sjemenkama i listovima kakaovca, kave, čaja.

Kokain - stimulator; stari Inke su ga koristili kao stimulator pri penjanju na velike visine; korišten kao lokalni anestetik.

Piperin - odgovoran za okus i miris crnog papra; koristio se kao insekticid

Kinin - lijek protiv malarije; gorka tvar u toniku.

Koniin - izrazito toksičan - uzrokuje paralizu motoričkih neurona; sadrže ga neke mesojedne biljke a pomaže im u hvatanju kukaca; prvi sintetizirani alkaloid.

Kapsaicin - Sisavci imaju receptore za kapsaicin u mukoznim membranama → bol (odbija ih od hranjenja)
Ptice nemaju receptore ali kapsaicin djeluje kao laksativ (bolje rasprostranjivanje sjemenki)

Betacijanini - prisutni u staničnom soku kao glikozidi; aglikon: betacijanidin (derivat piridina + derivat indola)



Cikla - betanidin



Phyllocactus - filokaktin

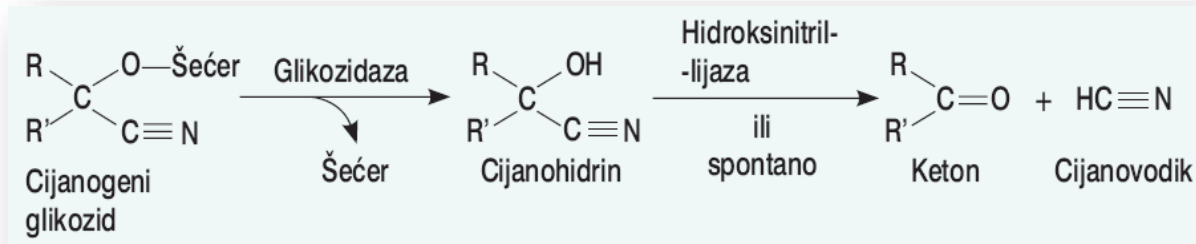
Betaksantini - derivati piridina i prolina



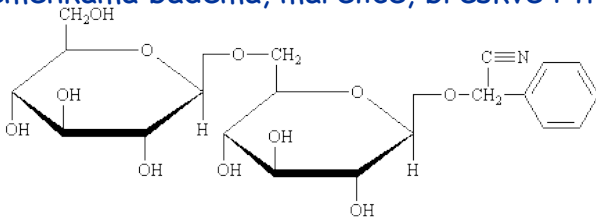
Opuntia ficus-indica - indikaksantin

CIJANOGENI GLIKOZIDI

Široko rasprostranjeni; česti u mahunarkama, travama i por. Rosaceae; zaštita od kukaca, puževa i drugih herbivora.



Enzimom katalizirana hidroliza cijanogenog glikozida do cijanovodika. R i R' označavaju različite alkilne ili arilne supstituente. Ako je R fenil, R' vodik, a šećer disaharid β -gentiobioza, spoj je **amigdalín** - čest cijanogeni glikozid u sjemenkama badema, marelice, breskve i trešnje.



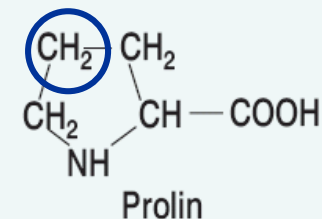
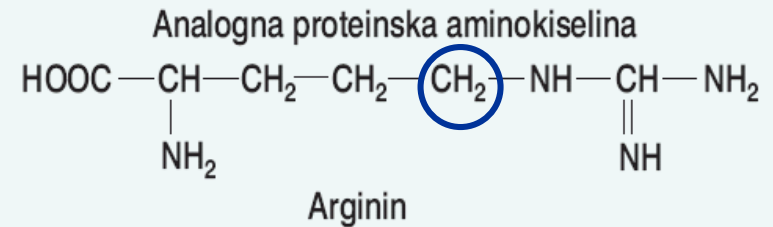
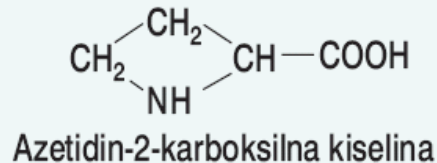
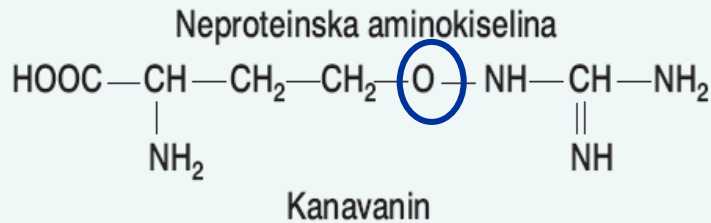
- u intaktnim biljkama se ne razgrađuju, jer su cijanogeni glikozid i enzim prostorno odvojeni.
- Kod vrsta roda *Sorghum* cijanogeni glikozid **durin** nalazi se u vakuolama epidermskih stanica a hidrolitički i litički enzimi smješteni su u mezofilnim stanicama.
- Kada se list ošteti, oni dolaze u dodir i oslobađa se cijanovodik.
- U prirodnoj populaciji vrste *Lotus corniculatus* prisutne su biljke koje sadrže cijanogene glikozide i one koje ih ne sadrže - herbivori odabiru samo one biljke koje ne sadrže cijanogene glikozide.

NEPROTEINSKE AMINOKISELINE

Neproteinske aminokiseline se ne ugrađuju u proteine biljne stanice a u stanicama su prisutne u slobodnom obliku (biljke koje sintetiziraju neproteinske aminokiseline nisu osjetljive na njih).

- blokiraju sintezu ili primanje proteinskih aminokiselina u herbivora
- pogrešno se ugrađuju u proteine herbivora → to će djelovati na konformaciju a time i na funkciju proteina što može dovesti do smrti herbivora

Neproteinske aminokiseline i analogne proteinske aminokiseline.



OBRAMBENI PROTEINI

Sprečavaju djelovanje proteolitičkih enzima herbivora

Inhibitori proteinaza - ulaze u probavni sustav herbivora i sprečavaju probavu proteina vežući se na aktivno mjesto tripsina i kimotripsina koji hidroliziraju proteine (u rajčici njihovu sintezu induciraju herbivori)

Lektini - vežu se na epitelne stanice u probavnom sustavu herbivora na ugljikohidrate ili proteine koji sadrže ugljikohidrate i interferiraju s apsorpcijom hranjivih tvari

- Različiti sekundarni metaboliti se mogu razgraditi do jednostavnih primarnih metaboličkih spojeva → mogu služiti kao pričuva energije, dušika ili fiksiranog ugljika i/ili kao prekursori.
- Neki sekundarni metaboliti koje sadrže dušik nađene su u visokim koncentracijama u sjemenkama gdje predstavljaju značajan dio ukupnog sadržaja dušika.

RASPODJELA OBRAMBENIH SPECIJALIZIRANIH METABOLITA UNUTAR BILJKE

Ovisi o biljnoj vrsti i vrsti sekundarnog metabolita, starosti biljke i okolišnim uvjetima

Mnoge vrste obrambenih tvari su potencijalno toksične i za biljke koje ih proizvode i za herbivorne organizme koji se njima hrane. Npr. tanini se mogu vezati i na biljne proteine, mnogi terpeni inhibiraju rast biljaka, a otpuštanje cijanovodika u biljci blokira stanično disanje.

- ✓ Mogu se pohranjivati kao neaktivni prekursori odvojeni od enzima koji na njih djeluju (npr. cijanogeni glikozidi i glukozinolati)
- ✓ Pohranjivanje na mjestima udaljenim od metaboličkih procesa: u vakuoli (npr. fenoli i alkaloidi), izvanstaničnim prostorima (epidermski voskovi, žljezdaste dlake, smolni kanali, laticiferi; npr. mnogi terpeni i nepolarni fenoli)
- ✓ Neke biljke mogu imati modificirane enzime, receptore ili druge stanične komponente neosjetljive na toksičan učinak sekundarne tvari koju sintetiziraju npr. sposobnost razlikovanja arginina i neproteinske aminokiseline kanavanina (biljke koje stvaraju kanavanin imaju promijenjenu arginin-aminoacil-tRNA-sintetazu koja može razlikovati arginin i kanavanin)

RASPODJELA OBRAMBENIH SPECIJALIZIRANIH METABOLITA UNUTAR BILJKE

Ovisi o biljnoj vrsti i vrsti sekundarnog metabolita, starosti biljke i okolišnim uvjetima

Mnoge vrste obrambenih tvari su potencijalno toksične i za biljke koje ih proizvode i za herbivorne organizme koji se njima hrane. Npr. tanini se mogu vezati i na biljne proteine, mnogi terpeni inhibiraju rast biljaka, a otpuštanje cijanovodika u biljci blokira stanično disanje.

- ✓ Mogu se pohranjivati kao neaktivni prekursori odvojeni od enzima koji na njih djeluju (npr. cijanogeni glikozidi i glukozinolati)
- ✓ Pohranjivanje na mjestima udaljenim od metaboličkih procesa: u vakuoli (npr. fenoli i alkaloidi), izvanstaničnim prostorima (epidermski voskovi, žljezdaste dlake, smolni kanali, laticiferi; npr. mnogi terpeni i nepolarni fenoli)
- ✓ Neke biljke mogu imati modificirane enzime, receptore ili druge stanične komponente neosjetljive na toksičan učinak sekundarne tvari koju sintetiziraju npr. sposobnost razlikovanja arginina i neproteinske aminokiseline kanavanina (biljke koje stvaraju kanavanin imaju promijenjenu arginin-aminoacil-tRNA-sintetazu koja može razlikovati arginin i kanavanin)