

UDK: 632.954:632.95.028

Janjić V., Đalović I., Jovović Z.¹

**APSORPCIJA, TRANSLOKACIJA I METABOLIZAM
HERBICIDA SULFONILUREA U BILJKAMA**
*ABSORPTION, TRANSLOCATION AND METABOLISM OF
HERBICIDE SULFONILUREA IN PLANTS*

Izvod

Otkriće sulfonilurea kao herbicida sedamdesetih godina prošlog veka, označilo je početak nove ere u tehnologiji hemijskog suzbijanja korova. Vrlo izražena efikasnost i izuzetno male količine primene ovih jedinjenja ukazuju na njihov specifičan mehanizam delovanja.

Imajući navedeno u vidu u radu se veoma detaljno razmatra apsorpcija, translokacija i metabolizam ove grupe herbicida u biljkama, i posebno ukazuje na njihovu selektivnost koja se zasniva u brzini metabolizma u osetljivoj i tolerantnoj vrsti.

Cilj ovoga rada je da se našoj, pre svega stručnoj, ali i naučnoj javnosti prezentiraju ova jedinjenja i stavi na uvid svetska literatura o tome.

Ključne reči: apsorpcija, translokacija, metabolizam, sulfoniluree, selektivnost.

Abstract

Discovering of sulfonylurea as an herbicide in seventies of last century marks the beginning of new age in technology of chemical control of the weeds. Very high efficacy and extremely low quantities in application of these compounds indicate to their specific mechanism of activity.

Taking into account mentioned facts, in the paper it is detailed considered absorption, translocation and metabolism of this herbicide group in

¹ Dr Vaskrsija Janjić, Institut za istraživanja u poljoprivredi "Srbija", Centar za pesticide i zaštitu životne sredine - Beograd, Ivica Đalović, Agronomski fakultet - Čačak, dr Zoran Jovović, Biotehnički institut - Podgorica

plants, and especially indicates to their selectivity which is based in metabolism speed in susceptible and tolerant species.

The aim of this work is to present these compounds to our, first of all professional, but also scientific publicity and also to present world literature regarding this matter.

Key words: absorption, translocation, metabolism, sulfonylurea, selectivity.

UVOD

Brojni istraživači u poslednje vreme ističu da će hemijska zaštita biljaka, uprkos zanimljivim rešenjima na polju biološke borbe i u narednom veku igrati dominantnu i značajnu ulogu.

Današnje sinteze herbicida idu za tim da daju jedinjenja veoma specifičnog načina delovanja i izrazite selektivnosti, a koja, istovremeno, ispoljavaju malu toksičnost za čoveka i druge korisne organizme.

Kao rezultat toga, herbicidi su često jedinjenja koja remete metaboličke procese koji su svojstveni samo biljkama. Najočiglednija metabolička razlika između životinja i biljaka je da biljke dobijaju energiju preko fotosinteze, pa otuda i nije iznenađujuće da oko polovine herbicida deluje na ovaj proces. (Milka Budimir i Slavica Gašić, 1997).

Inhibicija biosinteze amino kiselina je mehanizam delovanja koji je u saglasnosti sa tehnologijom modernih herbicida, pa je do danas razvijeno više grupa herbicida inhibitora enzima koji učestvuju u ovim biosintetičkim procesima, kao što su: glifosat, koji inhibira 5-enol-piruvil-šikimat-3-fosfat sintazu (biosinteza aromatičnih amino kiselina), fosfinotricin, koji inhibira glutamin sintazu (biosinteza glutamina), aminotriazol, koji inhibira imidazol glicerol fosfat dehidratazu (biosinteza histidina), ili sulfoniluree koje inhibiraju acetolaktat sintazu (biosinteza esencijalnih aminokiselina) (Falco i sar., 1987).

Otkriće sulfonilurea kao herbicida sedamdesetih godina, označilo je početak nove ere u tehnologiji hemijskog suzbijanja korova (Levit i sar., 1981., cit. Brown i Cotterman, 1994). Skoro u isto vreme otkriveni su i imidazolinoni (Schaner i sar., 1984), a potom dolazi do otkrivanja triazolpirimidina (Kleschick i sar., 1990) i derivata salicilne kiseline (Takahashi i sar., 1991). Međutim svaka grupa herbicida kao i njihova efikasnost umnogome zavisi od apsorpcije, translokacije i/ili metabolizma, jer ovi procesi utiču na njihovo dospevanje do mesta delovanja (Owen 1989, cit. Ackley i sar., 1999). Navedeni procesi imaju značajnu ulogu u selektivnosti herbicida, a u pojedinim slučajevima i u razvoju rezistentnosti korovskih biljaka na njih.

Apsorpcija herbicida može da se shvati kao njihov prolazak kroz seriju barijera od kojih svaka može da ograniči ili spreči njihovo delovanje. U slučaju korova i gajenih biljaka, uspešna funkcija tih barijera često je osnov selektivnosti (Zimdahl, 1999). Biljke usvajaju herbicide preko korena, stabla i lista, što zavisi od načina njihove primene, kao i od anatomske građe, hemijskog sastava i opšteg fiziološkog stanja ovih organa (Janjić, 2002). Sulfoniluree se apsorbuju podzemnim i nadzemnim biljnim organima. Zahvaljujući translokaciji herbicidi stižu do mesta delovanja, pri čemu se translociraju na kratka i duga rastojanja. Iz ćelije u ćeliju prenose se preko citoplazmatičnih niti, a na duga rastojanja posredstvom ksilema i floema. Sulfoniluree se translociraju akropetalno i bazipetalno, s tim što su eksperimentalni rezultati više istraživača (Hageman i Behrens, 1984, Lycan i Hart, 1999, Petersen i Swisher, 1985 cit. Askew i Wilcut, 2002) pokazali da je njihova translokacija bolja ksilemom nego floemom.

Metabolizam herbicida u biljkama odvija se preko serije hemijskih reakcija, koje su u najvećem broju slučajeva katalizovane specifičnim enzimima (Janjić, 1996). U gajenim i korovskim biljkama sulfoniluree podležu različitim metaboličkim transformacijama, koje obično vode ka njihovoj inaktivaciji (Roberts, 1998). Na sve navedene procese (apsorpciju, translokaciju i metabolizam) utiču različiti faktori, kao što su: uslovi spoljašnje sredine, morfo-anatomske i fiziološko-biohemijske osobine biljaka, način primene herbicida i dr.

Herbicidi sulfoniluree su otkriveni sredinom sedamdesetih godina prošlog veka (Roberts, 1998), a prvi herbicid iz ove grupe koji je uveden 1982. godine u komercijalnu proizvodnju i primenu bio je preparat na bazi hlorsulfurona (Saari i sar., 1990, cit. Foes i sar., 1999). Aktivnost ove grupe herbicida se zasniva na inhibiciji acetolaktat sintetaze (ALS), tj. esencijalnog enzima u biosintezi aminokiselina razgranatog lanca—valina, leucina i izoleucina. Herbicidi iz grupe ALS inhibitora, gde se svrstavaju i sulfoniluree, u osetljivim biljkama onemogućavaju da enzim ALS katalizuje reakcije koje vode stvaranju navedenih amino kiselina, a to dalje inhibira deobu ćelija meristemskih tkiva i na taj način zaustavlja rast biljaka. Kod osetljivih biljaka ovi herbicidi prouzrokuju oštećenja u vidu nekroze apikalnih meristema, koja dalje zaustavljaju rast biljaka u slučaju primene preko zemljišta, dok pri folijarnoj primeni dovode do pojave ljubičaste boje duž središnjeg lisnog nerva (Abranthy, 1992 cit. Lovell i sar., 1996).

Imajući u vidu navedeno u radu se razmatraju osnovna pitanja vezana za apsorpciju, translokaciju i metabolizam sulfonilurea u biljci, zatim faktori koji utiču na ove procese, kao i uloga navedenih procesa u selektivnosti te grupe herbicida za korovske i gajene biljke.

APSORPCIJA SULFONILUREA I UTICAJ RAZLIČITIH FAKTORA NA OVAJ PROCES

Herbicidi mogu da prodiru u biljke preko korena i nadzemnih delova, s tim što je građa korena bolje prilagođena za razmenu rastvorenih supstanci nego građa lista, koja je bolje prilagođena za razmenu gasova. Herbicidi iz grupe sulfonilurea mogu da se primenjuju u različito vreme, tj. neki se primenjuju pre, a neki posle nicanja korova. Različito vreme primene herbicida ove grupe je moguće zahvaljujući tome što se apsorbuju i podzemnim i nadzemnim biljnim organima, tj. korenom i listom. Propustljivost za molekule herbicida nije podjednaka za ćelije različitih tkiva, niti je nepromenjena za istu ćeliju u toku njenog života. Na apsorpciju sulfonilurea utiču različiti faktori, kao što su: faza razvoja u kojoj se biljka nalazi, temperatura vazduha, vlažnost zemljišta, dodatak đubriva herbicidima, primena u kombinaciji sa drugim herbicidima, surfaktanti, biljna vrsta ili sorta, način primene herbicida, razni aditivi.

Vrsta *Elytrigia repens* (L.) Nevski folijarno je apsorbovala više ^{14}C -nikosulfurona u fazi kada je imala razvijen jedan list nego u fazi kada je imala 5 razvijenih listova (Bruce i sar., 1996), uprkos tome što je apsorpciona površina bila veća kada je biljka bila starija. Isti istraživači su uočili da je navedena vrsta apsorbovala više ^{14}C -nikosulfurona pri povećanoj vlažnosti zemljišta u uslovima temperature $21/16^{\circ}\text{C}$ (dan/noć), dok uticaj vlažnosti zemljišta nije zapažen u temperaturnim uslovima $11/6^{\circ}\text{C}$ i $31/26^{\circ}\text{C}$. Sa povećanjem temperature vazduha sa $11/6^{\circ}\text{C}$ (dan/noć) na $31/26^{\circ}\text{C}$ dva puta se povećala apsorbovana količina radioaktivno obeleženog herbicida.

Ako se herbicidima, koji se primenjuju posle nicanja korova, dodaju đubriva kao što su urea amonijum nitrat, amonijum polifosfat i amonijum sulfat, povećava se usvajanje herbicida, jer amonijumovi katjoni povećavaju propustljivost ćelija. Međutim, kalcijum smanjuje propustljivost ćelija i može da neutrališe efekat amonijumovih jona (Poovaiah i sar., 1976, cit. Beckett i Stoller, 1991). Dodatak $0,16\text{ M NH}_4^+$ (u obliku urea amonijum nitrata) je povećao ukupno usvajanje ^{14}C -tifensulfurona od strane korovske vrste *Abutilon theophrasti* Medik. sa 16 na 40%, dok je dodatak $0,16\text{ M}$ metilamin hidrohlorida usvajanje navedenog herbicida povećao sa 16 na 66% (Beckett i Stoller, 1991). Osim toga, postoji više podataka o uticaju tečnog đubriva amonijum nitrata na povećanje apsorpcije nekih sulfonilurea, kao što su nikosulfuron (Bruce i sar., 1993), tifensulfuron (Beckett i Stoller, 1991, Fielding i Stoller, 1990) i hlorimuron (Fielding i Stoller, 1990). Takođe, Feling i Stoller (1990) su dobili rezultate koji su potvrdili da korovska vrsta *A.*

theophrasti apsorbuje više ^{14}C -tifensulfurona pri dodatku nejonskog surfaktanta ili 28% urea amonijum nitrata. Penetracija metsulfuron–metila u lišće se povećava sa dodatkom nejonskog surfaktanta (Beyer i sar., 1988 cit. Hollaway i sar., 1996). I drugi aditivi utiču na apsorpciju sulfonilurea. Tako su vrste *Oxytropis sericea* Nutt. ex T.&G. i *Astragalus mollissimus* Torr. bolje apsorbivale metsulfuron pod uticajem acetona, etanola i dizel ulja, negu u slučaju primene metsulfurona bez ovih aditiva (Sterling i Jochem, 1995).

Primena herbicida u kombinaciji sa drugim herbicidima radi proširenja spektra delovanja na korove može da utiče na apsorpciju istog. Shaw i Wesley (1993) su tretirali vrstu *Xanthium strumarium* L. mešavinom ^{14}C -hlorimurona i acilfluorfena, kao i mešavinom ^{14}C -hlorimurona i laktofena, da bi utvrdili uticaj navedena dva herbicida na apsorpciju ^{14}C -hlorimurona. Pokazalo se da su acilfluorfen i laktofen uticali na povećanje apsorpcije ovog herbicida. Takođe, utvrdili su da je uticaj acilfluorfena na apsorpciju bio izraženiji. Nasuprot tome, u prisustvu bentazona vrste *Setaria faberi* Herrm. i *Sorghum bicolor* L. Moench apsorbuju manje primisulfurona, nego u njegovom odsustvu (Hart i sar., 1992b). Osim toga, zabeleženi su slučajevi odsustva uticaja drugih herbicida na apsorpciju nekih sulfonilurea, kada su primenjeni u kombinaciji. Npr. vrsta *Apocynum cannabinum* L. je apsorbivala istu količinu ^{14}C -nikosulfurona kada je primenjen u kombinaciji sa dikambom, kao i kada je primenjen bez mešanja sa ovim herbicidom (Kalnay i Glenn, 2000).

Neki istraživači su zapazili razlike u apsorpciji herbicida usled sinergističkih interakcija sa insekticidima. Npr. Hamill i Penner (1973 cit. Frazier i sar., 1993) su utvrdili da ječam (*Hordeum vulgare* L.) bolje apsorbuje alahlor, koji je primenjen u kombinaciji sa insekticidom karbofuranom, nego kada je primenjen samostalno. Međutim, rezultati proučavanja uticaja nekih insekticida (terbufosa i malationa) na apsorpciju sulfonilurea pokazali su da navedeni insekticidi ne utiču na apsorpciju herbicida ove grupe. Pri tretmanu kukuruza (*Zea mays* L.) kombinacijom primisulfurona i terbufosa apsorpcija primisulfurona je bila ista kao i kada je samostalno primenjen (Frazier i sar., 1993). Kreuz i Fonne-Pfister (1992, cit. Frazier i sar., 1993) su takođe utvrdili da biljke kukuruza podjednako apsorbuju primisulfuron bez obzira na prisustvo ili odsustvo insekticida malationa.

Brzina apsorpcije jednog istog herbicida iz grupe sulfonilurea od strane različitih vrsta i sorti može da bude različita (Moseley i sar., 1993). Različite vrste istog roda mogu različito da apsorbuju isti herbicid, kao što je bio slučaj sa vrstama roda *Solanum spp.*, koje su apsorbivale različite količine rimsulfurona (Ackley i sar., 1999).

Način na koji je herbicid primenjen (folijarno ili preko zemljišta) utiče na nivo apsorpcije. Reddy i Bendixen (1989, cit. Moseley i sar. 1993) su

utvrdili da koren vrsta *Cyperus esculentus* L. i *C. rotundus* L. usvaja nizak nivo hlorimurona dok je nivo apsorpcije istog herbicida bio daleko veći, kada je tretiran nadzemni deo.

Folijarna apsorpcija sulfonilurea

Većina herbicida koji se primenjuju folijarno u biljku prodiru penetracijom kroz kutikulu (Zimdahl, 1999), s tim što je ona najznačajnija barijera za folijarnu apsorpciju herbicida.

Kutikula predstavlja voštani sloj na površini lista, koji ima ulogu da štiti fotosintetski aktivni mezofil od mehaničkih oštećenja, obilnog vlaženja ili isušivanja i napada parazitnih mikroorganizama, dok omogućava razmenu ugljendioksida i kiseonika (Hartley i Graham-Bryce, 1980). Ona se razlikuje zavisno od starosti biljke, biljne vrste, a takođe postoje i razlike između različitih delova iste biljke. Na formiranje kutikule lista značajno utiču i uslovi sredine u kojima biljka raste. Apсорpcija kroz kutikulu ostvaruje se bez obzira na prisustvo i veličinu stoma, a kada se herbicidi pravilno formulišu i primene ovaj vid apsorpcije se olakšava (Zimdahl, 1999). Prodiranje kroz kutikulu je moguće i kada su stome zatvorene.

Stoma je otvor koji se nalazi između dve posebno građene stomine ćelije (ćelije zatvaračice). Osim navedenih ćelija u sastav stominog aparata ulaze pomoćne i susedne ćelije. Osnovna uloga stoma je da olakšaju razmenu gasova, pre svega usvajanje ugljendioksida i regulisanje odavanja vodene pare, tj. transpiracije. Osim toga, one mogu da imaju ulogu u apsorpciji herbicida. Pokazalo se da je usvajanje nekih herbicida bilo bolje preko površina sa stomama, nego preko površina na kojima su stome odsutne. Zimdahl (1999) navodi da stomatalna penetracija predstavlja veoma pogodan način za postizanje brze apsorpcije. Ograničavajuća okolnost u apsorpciji herbicida preko stoma je ta što su stome obično, ali ne uvek, smeštene samo sa naličja, dok veći deo herbicida dospeva sa suprotne strane lista (Zimdahl, 1999). Stoma je očigledno mesto ulaska herbicida, ali ne toliko značajno, zato što otvorenost stoma varira u poljskim uslovima i maksimalna otvorenost može da bude u različito vreme u odnosu na vreme aplikacije. Ulazak herbicida kroz stome zahteva nizak površinski napon i visok stepen vlažnosti, a tu kombinaciju uslova je teško obezbediti. Brzo sušenje rastvora, takođe, pruža malo vremena za stomatalnu penetraciju (Zimdahl, 1999).

Prema rezultatima više istraživača folijarna apsorpcija sulfonilurea je relativno niska. Vrste *C. esculentus* L. i *C. rotundus* L. folijarno su apsorbovale samo 12-14% hlorimurona (sa 0,2% surfaktanta) 24^h nakon tretmana (Reddy i sar., 1988 cit. Beckett i Stoller, 1991). Listovi vrste *Allium vineale* L.

apsorbovali su 18% metsulfurona i hlorsulfurona (sa 0,2% surfaktanta) 48^h nakon tretmana (Leyset i sar., 1988 cit. Beckett i Stoller, 1991). Vrsta *Cirsium arvense* (L.) Scop. apsorbivala je 39% hlorsulfurona 48^h nakon tretmana (Petersen i sar., 1985 cit. Beckett i Stoller, 1991). Vrsta *A. theophrasti* listovima je apsorbivala samo 4% tifensulfurona (bez aditiva) 84^h nakon tretmana (Fielding, 1989 cit. Beckett i Stoller, 1991).

Apsorpcija sulfonilurea korenom

Generalno se smatra da herbicidi prodiru u koren preko korenovih dlaka i simplasta (svih živih ćelija, koje su u biljnom organizmu povezane u jedinstvenu celinu) istim putem kao i neorganski joni biljnih hraniva. Usvajanje herbicida korenom može da bude aktivno i pasivno, ali veći deo usvajanja je pasivan, sa apsorbovanom vodom i kreće se zajedno sa njom u apoplastu (kontinuiranoj celini koju čine neživi ćelijski zidovi). Za aktivno usvajanje herbicida biljka koristi energiju, nastalu disanjem i kiseonik, pri čemu herbicid ulazi u protoplast i kreće se u simplastu. Sulfoniluree koje se apsorbuju korenom (npr. azimsulfuron), kreću se apoplastom naviše (Zimdahl, 1999).

TRANSLOKACIJA SULFONILUREA I UTICAJ RAZLIČITIH FAKTORA NA OVAJ PROCES

Posle usvajanja, bilo podzemnim ili nadzemnim organima, herbicid se dalje premešta, da bi dospeo do mesta delovanja. Herbicidi se u biljci kreću lokalno, od ćelije do ćelije i na velika rastojanja, od mesta usvajanja do udaljenih tkiva (Devine 1990). Transport na velika rastojanja odvija se preko ksilema i/ili floema. Ksilem je provodno tkivo, čija je uloga da provodi vodu i neorganske materije od korena prema listovima. Osnovna funkcija floema je da provodi rastvore organskih materija iz fotosintetski aktivnih delova do delova koji aktivno rastu. Postoje podaci o direktnoj korelaciji između folijarnog usvajanja i transporta floemom, kao i usvajanja korenom i transporta ksilemom (Zimdahl, 1999). Pored toga, jedan isti herbicid može da se translocira u dva različita smera. Tako, amidosulfuron, koji se apsorbuje uglavnom nadzemnim biljnim organima, translocira se i akropetalno i bazipetalno (Hacker i sar., 1990 cit. D'Souza i sar., 1993). Kretanje herbicida kroz membrane biljnih ćelija i njihovo raščlanjivanje između floema i ksilema tesno je povezano sa fizičko-hemijskim osobinama molekula herbicida (Devine, 1990). Translokacija floemom ima značajnu ulogu u aktivnosti mnogih herbicida. Međutim, kao što je napred već navedeno, sulfoniluree se bolje translociraju ksilemom nego floemom. Tako npr. akropetalno kretanje hlorsulfurona u vrsti *C. arvense* (L.)



Scop. bilo je 9% od primenjene količine dok se bazipetalno translociralo samo 2% (Petersen i Swisher, 1985 cit. Askew i Wilcut, 2002). Ograničena bazipetalna translokacija trifloksisulfurona u pamuku (*Gossypium hirsutum* L.) ukazuje na ograničenu pokretljivost ovog herbicida floemom (Askew i Wilcut, 2002). Međutim, Obrigawitch i sar., (1990 cit. Kalnay i Glenn, 2000) su utvrdili da se nikosulfuron translocira samo floemom.

Translokacija sulfonilurea u biljci može da zavisi od više faktora, kao što su: vlažnost zemljišta, antagonističko dejstvo drugih herbicida (u slučaju primene herbicidnih kombinacija), aditivi, đubriva, i dr. Da bi se obezbedila translokacija sulfonilurea u korovskim biljkama i u vezi s tim njihovo suzbijanje neophodna je adekvatna vlažnost zemljišta (Olson i sar., 1999 cit. Green i Strek, 2001). Antagonističko dejstvo atrazina na efikasnost primisulfurona (kada se primene u kombinaciji) pri suzbijanju korovske vrste *S. bicolor* i antagonističko dejstvo dikambe na efikasnost istog herbicida pri suzbijanju *S. faberi* može da se objasni kao uticaj navedenih herbicida na smanjenje translokacije ili povećanje metabolizma primisulfurona (Hart i sar., 1992a). Nasuprot tome, dodatak metil amonijuma ili urea amonijum nitrata, povećava apsorpciju i translokaciju tifensulfurona, što se odražava na povećanje efikasnosti ovog herbicida za suzbijanje korovske vrste *A. theophrasti* (Beckett i Stoller, 1991). Takode, apsorpcija i translokacija hlorimurona u *A. theophrasti* je bila povećana dodatkom nejonskog surfaktanta i 28% urea amonijum nitrata, što je dovelo do povećanja efikasnosti ovog herbicida (Fielding i Stoller, 1990 cit. Simpson i Stoller, 1996).

METABOLIZAM SULFONILUREA U BILJCI I FAKTORI KOJI UTIČU NA OVAJ PROCES

Nakon dospevanja u biljku herbicid može da ostane u nepromenjenom obliku ili da se transformiše, pri čemu njegova aktivnost može da se poveća, smanji ili potpuno izgubi. Metabolizam herbicida u biljkama odvija se preko serije hemijskih reakcija, koje su u najvećem broju slučajeva katalizovane specifičnim enzimima. Kako su metabolički procesi katalizovani enzimima, faktori koji utiču na rad enzimskih sistema (temperatura, redoks-potencijal koji vlada u unutrašnjosti ćelije, koncentracija herbicida i produkata njegovog metabolizma), utiču istovremeno i na puteve i brzinu metabolizma. Hemijski procesi u biljnom organizmu, kojima se metabolišu herbicidi su mnogobrojni i raznovrsni, ali i međusobno isprepletani na različite načine (Janjić, 1996).

Metabolizam sulfonilurea je dvostepeni proces koji podrazumeva hidrosilaciju na određenom mestu u molekulu (fenilov prsten, heterociklični prsten), koja je praćena stvaranjem konjugata sa glukozom na mestu

hidroksilacije (Fonne-Pfister i Kreuz, 1990, Neighbors i Privalle, 1990 cit. Hinz i Owen, 1996). Harms i saradnici (1990, cit. Hinz i Owen, 1996) smatraju da je navedena hidroksilacija ograničavajući faktor u metabolizmu ove grupe herbicida. Reakciju hidroksilacije katališe enzim citohrom P450 monooksigenaza (Fonne-Pfister i sar., 1990, Frear i sar., 1991, Kreuz i Fonne-Pfister, 1992, Mougín i sar., 1991, Neighbors i Privalle, 1990 cit. Siminszky i sar., 1995). Postoje dokazi da je citohrom P450 donor elektrona u reakciji hidroksilacije prstena (Hinz i Owen, 1996). Fonne-Pfister i Kreuz (1990 cit. Hinz i Owen, 1996) pokazali su da je metabolizam primisulfurona linearno zavistan od količine citohroma P 450. Barret i saradnici (1995 cit. Werck-Reichhart, 1995) su utvrdili da citohrom P450 učestvuje i u metabolizmu sulfonilurea, pored njegovog učešća u metabolizmu nekih drugih pesticida, kao što su bentazon, imidazolinoni, hlortoluron i organofosfatni insekticidi. Hidroksilaciju fenilovog prstena herbicida iz grupe sulfonilurea pomoću citohroma P450 utvrdilo je više istraživača (Frear i Swanson, 1996, Frear i sar., 1991, Neighbors i Privalle, 1990 cit. Olson i sar., 2000).

Na metabolizam sulfonilurea u biljci mogu da utiču različiti faktori: temperatura, vlažnost zemljišta, biljna vrsta, mešavine sa drugim pesticidima i dr. Sa povećanjem temperature povećava se i metabolička aktivnost biljaka, što može da prouzrokuje bržu detoksikaciji herbicida (Cole i sar., 1987), a to može da se odrazi i na njegovu selektivnost. Nasuprot tome, inhibicija citohroma P450 do koje dolazi usled smanjene fotosinteze na nižim temperaturama, ukazuje na mogući razlog smanjenja metaboličke aktivnosti sulfosulfurona u uslovima niske temperature (Tiaz i Zeiger, 1991, cit. Olson i sar., 2000). Olson i sar. (2000) su zaključili da niska temperatura vazduha drastično smanjuje metabolizam sulfosulfurona u više ispitivanih vrsta, a naročito u vrstama *A. fatua* L. i *Bromus tectorum* L.. Insekticidi mogu da izazovu smanjenje ili inhibiciju metabolizma sulfonilurea. Npr. insekticid terbufos smanjuje tolerantnost biljaka na nikosulfuron i primisulfuron, tako što inhibira citohrom P450, koji učestvuje u hidroksilaciji ovih herbicida (Frazier i sar., 1993; Diehl i sar., 1995 cit. Simpson i Stoller, 1996). Takođe, tifensulfuron je izazvao oštećenja soje (*Glycine max* L.), usled inhibicije metabolizma, kada je primenjen u mešavini sa karbarilom, hlörpirifosom, malationom i metomilom (Ahrens, 1990 cit. Simpson i Stoller, 1996). U nekoliko slučajeva se pokazalo da organofosfatni insekticidi inhibiraju reakcije hidroksilacije pirimidinog prstena sulfonilurea *in vivo* i *in vitro* u kukuruzu (Frazier i sar., 1993; Diehl i sar., 1995, Baerg i sar., 1996, Hinz i sar., 1997 cit. Roberts, 1998).

Iako je u većini zabeleženih slučajeva rezistentnost korovskih vrsta na sulfoniluree zasnovana na smanjenoj osetljivosti ALS enzima, neki rezultati ukazuju da ubrzani metabolizam takođe može da bude mehanizam

rezistentnosti korova na herbicide iz navedene grupe (Christopher i sar., 1992, cit. Manley i sar., 1999).

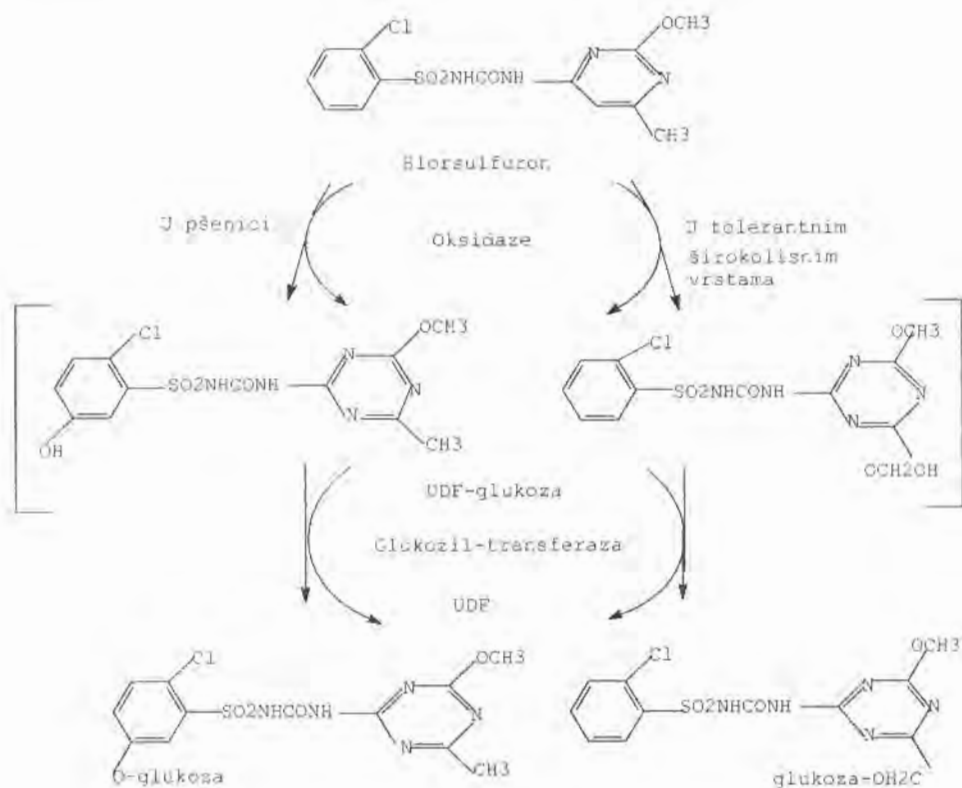
Sulfoniluree su osjetljive na različite primarne transformacije koje vode ka inaktivaciji herbicida u tolerantnim gajenim i korovskim vrstama, uključujući hidrolizu estara, aril i alifatičnu hidroksilaciju, koja je praćena karbohidratnom konjugacijom, O- i N-demetilacijom, konjugacijom sa glutationom i cepanjem sulfonilureinog mosta (Roberts, 1998). Reakcije hidrolize sulfonilureinog mosta podrazumevaju dejstvo vode na karbonilni ugljenik ovog mosta, pri čemu se stvara CO₂, aril sulfonamid i heterociklični amino delovi polaznog molekula (Roberts, 1998). Hidroliza N-metil sulfonilureinog mosta zastupljena je kod herbicida tribenuron-metila, dok je reakcija skraćivanja sulfonilureinog mosta karakteristična za flazasulfuron, rimsulfuron i flupirsulfuron metil. Kod navedenih herbicida pod uticajem azota iz ureinog mosta na poziciju 2 piridinovog prstena, oslobađa se SO₂ i stvara produkt koji ima »skraćeni most« (Roberts, 1998). Intramolekularno kidanje estera je jedinstven mehanizam hidrolize, koji je zastupljen kod tiflusufluron metila. Njegovom hidrolizom se stvara 6-metilsaharin, koji bi pre mogao da se svrsta u trjazin amine, nego u sulfonamide.

Različiti herbicidi iz grupe sulfonilurea kao produkte metabolizma daju različita jedinjenja, s tim što jedan isti herbicid u različitim biljnim vrstama može da se metaboliše različitim metaboličkim putevima. Carey i saradnici (1982, cit. Olson i sar., 2000) su utvrdili da se metabolizam nikosulfurona razlikuje u vrstama *Z. mays*, *Sorghum halepense* (L.) Pers., *Echinochloa crus-galli* L. i *S. faberi*. Takođe, uočene su razlike u metabolizmu hlorsulfurona u pšenici (*Triticum aestivum* L.) i tolerantnoj korovskoj vrsti *Solanum nigrum* L. Navedene razlike (šema 1.) su uočene proučavanjem metabolizma ovog herbicida u pšenici (Du Pont, 1985, cit. Janjić, 2002) i tolerantnim širokolisnim biljkama (Hutchison i sar., cit. Janjić, 2002). U listovima pšenice prvo dolazi do hidroksilacije aril grupe u položaju 5 fenilovog prstena molekula hlorsulfurona, pomoću O₂, što katališu oksigenaze. Dobijeni produkt hidroksilacije i dalje ispoljava slabu aktivnost. Međutim, on se ne akumulira u listovima, već se brzo konjuguje sa glukozom. Taj korak katališe uridin difosfat (UDP) glukozil transferaza. Dobijeni konjugat ne ispoljava nikakvo herbicidno delovanje. Metabolička inaktivacija hlorsulfurona u vrsti *S. nigrum*, koja je tolerantna na ovaj herbicid sastoji se u alifatičnoj hidroksilaciji, čiji je proizvod 4-hidroksil metil derivat. Stvaranje ovog derivata katališu oksigenaze, a navedena izmena hlorsulfurona četverostruko smanjuje njegovu aktivnost. Dobijeni metabolit veoma brzo stvara konjugat sa glukozom (Janjić i sar., 2002). Hutchison et al., 1984 (cit. Budimir i Gašić, 1997) navode da u umereno tolerantnim vrstama, kao što su *Linum usitatissimum* L. i *S. nigrum* hlorsulfuron podleže

hidroksilaciji, koja je praćena formiranjem konjugata sa glukozom na triazini metil-grupi ovog herbicida. Dva glavna metabolita hlorimurona u soji identifikovani su kao konjugat hlorimurona i homoglutationa i deesterifikovana slobodna kiselina koja je formirana hidrolizom etil estra hlorimurona (Brown i Neighbors, 1987 cit. Moseley i sar., 1993). Metabolizam hlorimurona u kukuruzu je složeniji i uključuje različite metaboličke puteve. Najzastupljeniji metabolit u kukuruzu je slobodan hidroksilovan derivat hlorimurona koji se zatim konjuguje sa glukozom (Lamoureux i sar., 1991 cit. Moseley i sar., 1993). Kao produkt metabolizma nikosulfurona u kukuruzu stvara se herbicidno neaktivan 5-hidroksipirimidinil derivat, koji nastaje hidroksilacijom aril grupe, a on se potom konjuguje sa glukozom (Brown i sar., 1991 cit. Siminszky i sar., 1995). Koeppe i Brown (1995, cit. Ackley i sar., 1999) su utvrdili da se rimsulfuron u tolerantnom kukuruzu transformiše hidroksilacijom pirimidinog prstena, koja je praćena konjugacijom dobijenog derivata sa glukozom. U kukuruzu hlorsulfuron može da se metaboliše na isti način kao i u pšenici hidroksilacijom fenilovog prstena, a zatim konjugacijom sa glukozom. Takođe, postoji i sekundarni metabolički put koji uključuje promene na triazinskom delu molekula, ali se taj metabolit ne konjuguje brzo i zadržava značajnu herbicidnu aktivnost (Sweetser, 1985). O-demetilacija dimetoksipirimidin sulfonilurea je beznačajna u kukuruzu, dok je to glavni put deaktivacije ove grupe herbicida u pirinču (*Oryza sativa* L.). Ovi herbicidi u kukuruzu podležu hidroksilaciji pirimidinog prstena (Roberts, 1998).

Nasuprot napred navedenom, različite sulfoniluree u jednoj istoj biljnoj vrsti mogu da se metabolišu na isti način. Tako, halosulfuron metil (Dubelman i sar., 1997 cit. Roberts, 1998), nikosulfuron (Kenyon i Scott, unpublished information, Brown i sar. 1991, Diehl i sar., 1995 cit. Roberts, 1998), primisulfuron metil (Fonne-Pfister i sar., 1990, Neighbors i Privale, 1990, cit. Roberts, 1998) i rimsulfuron (Hirata i sar., 1997 cit. Roberts, 1998) se u kukuruzu inicijalno metabolišu hidroksilacijom u poziciji 5 pirimidinog prstena, koja je praćena brzim karbohidratnom konjugacijom. Postoji mogućnost da se izvestan % herbicida u istoj biljci metaboliše na jedan, a ostatak na drugi način, kao što je slučaj sa amidosulfuronom (šema 2).

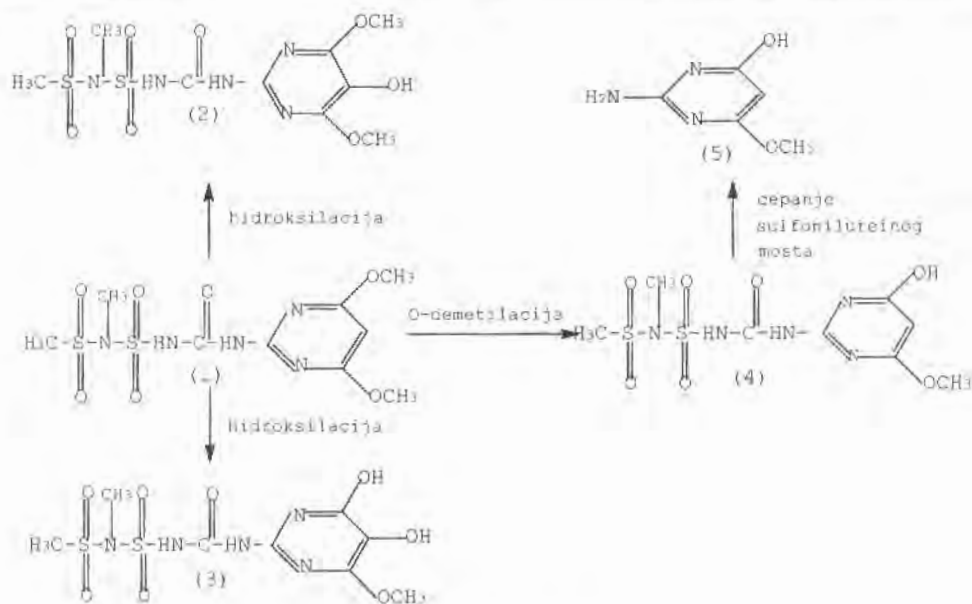
Primarna metabolička reakcija amidosulfurona (1) u pšenici je O-demetilacija, pri čemu je glavni metabolit 3-(4-metoksi-6-hidroksipirimidin-2-il)-1-(N-metil-N-etilsulfonilaminosulfonil)-urea (4). Manje zastupljena reakcija je hidroksilacija, pri čemu nastaje 3-(4-metoksi-5,6-dihidroksi-pirimidin-2-il)-1-(N-metil-N-metilsulfon-aminosulfonil)-urea (3) i 3-(4,6-dimetoksi-5-hidroksipirimidin-2-il)-1-(N-metil-N-etilsulfonilaminosulfonil)-urea (2), kao i kidanje sulfonilureinog mosta, pri čemu se stvara 4-metoksi-6-hidroksi-2-aminopirimidin (5) (Roberts, 1998).



Šema 1. Metabolizam hlorsulfurona u pšenici i tolerantnim širokolisnim vrstama (Janjić, 2002)

ULOGA APSORPCIJE, TRANSLOKACIJE I METABOLIZMA SULFONILUREA U ISPOLJAVANJU NJIHOVE SELEKTIVNOSTI

Selektivnost se može definisati kao različit efekat herbicida na različite biljke, koji zavisi od osobina biljke i činioca spoljne sredine (Ashton i Crafts, 1981, cit. Budimir i Gašić, 1997). Razlike u apsorpciji, translokaciji i osetljivosti mesta delovanja, kao osnov selektivnosti ispitivali su Hess (1985, cit. Cole i sar., 1987) i Gressel (1985 cit. Cole i sar., 1987). Janjić i saradnici (2002, 2004) takode navode da razlike u osetljivosti biljaka mogu da postoje usled razlika u osetljivosti primarnog mesta delovanja, apsorpciji, translokaciji i u metabolizmu herbicida.



Šema 2. Metabolizam amidosulfurona u pšenici

Utvrđeno je da su mnoge gajene i korovske biljke tolerantne na ALS inhibitore, pa prema tome i na sulfoniluree (Sarri i sar., 1994 cit. Anderson i sar., 1998). Otpornost pojedinih biljnih vrsta prema ovoj grupi herbicida zavisi od mesta metabolisanja molekula, brzine metabolizma i brzine formiranja konjugata sa umanjenom herbicidnom aktivnošću (Janjić i Jevtić, 1992). Prirodna tolerantnost korova na navedene herbicide se objašnjava njihovom brзом detoksikacijom, tako što ih tolerantne vrste metabolišu u nefitotoksične komponente putem reakcija hidroksilacije uz učesće citohrom-P450 monooksigenaza (Brown, 1990, Fonne-Pfister i sar., 1990, Frear i sar., 1991 cit. Anderson i sar., 1998).

U pokušaju da odrede osnov selektivnosti hlorsulfurona Sweetser et al. (1982, cit. Cole i sar., 1987) su ispitivali njegovo usvajanje, translokaciju i metabolizam za različite tolerantne i osetljive biljke. Rezultati njihovog ispitivanja ukazuju da nije bilo korelacije između selektivnosti i procesa usvajanja i translokacije. Nasuprot tome, postojala je jasna veza između fitotoksičnosti i količine metabolisanog hlorsulfurona. U mladim biljkama osetljivog pamuka, soje, slačice i šećerne repe nakon 24^h ostalo je neizmenjeno 80–97 % primenjenog herbicida. U tolerantnim vrstama, kao što su pšenica, ječam, *A. fatua*, *Poa annua*, neizmenjeno je ostalo samo 10 % primenjenog hlorsulfurona. Na osnovu tretmana sa β -glukozidazom zaključili su da je glavni metabolit u tolerantnim travnim vrstama bio O-glukozid. Takođe, pokazalo se

da je osnov selektivnosti između tolerantnog *Solanum ptycanthum* L. i osetljivog *A. theophrasti* razlika u metabolizmu, dok razlike u usvajanju i translokaciji nisu uočene (Hageman i Behrens, 1984 cit. Cole i sar., 1987). Rezultati većeg broja istraživača, koji su ispitivali ulogu apsorpcije i translokacije u selektivnosti sulfonilurea prema raznim biljnim vrstama pokazali su da ne postoji uticaj ova dva procesa na pomenutu pojavu (Hageman i Behrens, 1984, Sweetser i sar., 1982, cit. Sterling i Jochem, 1995). Da apsorpcija ne utiče na selektivnost pokazali su i Carey i sar. (1997), kada su utvrdili da je vrsta *S. halepense* u toku vremenskog perioda od 72 h folijarno apsorbovala istu količinu ^{14}C -nikosulfurona, a takođe i ^{14}C -primisulfurona kao i vrsta *Z. mays*, s tim što je prva osetljiva, a druga tolerantna na oba herbicida (Carey i sar., 1997). U svim navedenim slučajevima ubrzani metabolizam je bio osnov tolerantnosti pojedinih korovskih i gajenih biljaka. I drugi istraživači (Brown i Neighbors, 1987, Lamoureaux i sar., 1991, cit. Moseley i sar., 1993; Brown, 1990, cit. Shulte i sar., 1993; Koeppe i sar., 1993; Rodaway i sar., 1993; Brown i sar., 1990, Cotterman i Saari 1989, Eberlain i sar., 1989 cit. Hatzios, 1993; Wittenbach, 1994; Dastgheib i sar., 1994, Kocher i Dickerhof cit. Budimir i Gašić, 1997; Brown i Cotterman, 1994, Green i Green, 1989, Koeppe i Brown, 1995 cit. Ackley i sar., 1999) su u svojim istraživanjima došli do zaključka da je tolerantnost različitih biljnih vrsta na pojedine sulfoniluree zasnovana na brzom, za datu vrstu specifičnom metabolizmu.

Međutim, iako je ubrzani metabolizam najčešći razlog tolerantnosti biljaka na sulfoniluree, mnogi rezultati ukazuju da i razlike u apsorpciji mogu da imaju značajnu ulogu u ispoljavanju selektivnosti sulfonilurea u odnosu na različite biljne vrste (Moseley i sar., 1993; Brown i Neighbors, 1987, Simpson i sar., 1994, Walker i sar., 1994, Wilcut i sar., 1989 cit. Manley i sar., 1999). Tako su Rodaway i sar. (1993) objasnili da je tolerantnost ječma i pšenice na primenjeni herbicid ciklosulfamuron, bila uslovljena kako brzim metabolizmom, tako i smanjenom folijarnom apsorpcijom ovog herbicida. Takođe i tolerantnost pamuka na trifloksisulfuron je verovatno uslovljena kako ubrzanim metabolizmom, tako i ograničenom apsorpcijom (Askew i Wilcut, 2002).

Postoje podaci da i razlike u translokaciji mogu da budu osnov selektivnosti nekih sulfonilurea za različite biljne vrste. Carey i sar. (1997) su utvrdili da tolerantnosti vrste *S. ptycanthum* na nikosulfuron ograničena translokacija ovog herbicida daje značajan doprinos. Oni su takođe utvrdili da je translokacija ^{14}C -nikosulfurona bila veća u osetljivim biljkama, kao što su *S. halepense*, *E. Crus-galli* i *S. faberi*, nego u tolerantnim kao što su *Z. mays* i *S. ptycantum*.

Različiti herbicidi iz grupe sulfonilurea mogu podjednako da se translociraju u biljci, a da ona pri tome ispoljava različitu osetljivost na njih. Pri translokaciji iste količine nikosulfurona i primisulfurona u biljkama vrste *E. crus-galli*, ova vrsta je bila osetljiva na nikosulfuron, a tolerantna na primisulfuron (Carey i sar., 1997). U nekim slušajevima pokazalo se da apsorpcija i osetljivost nisu uvek u korelaciji. Tako, dešava se da jedna ista vrsta apsorbuje više herbicida na koji je manje osetljiva nego onog na koji je osetljivija. *S. faberi* je apsorbovala više ^{14}C -primisulfurona nego ^{14}C -nikosulfurona pri čemu je osetljivija na nikosulfuron nego na primisulfuron (Carey i sar., 1997). Takođe, *E. crus-galli* je apsorbovala više ^{14}C -primisulfurona nego ^{14}C -nikosulfurona, s tim što je tolerantna na primisulfuron, a osetljiva na nikosulfuron (Carey i sar., 1997), što ukazuje da uzrok tolerantnosti nije bila smanjena apsorpcija. Osim toga zapaženo je da jedna ista vrsta koja apsorbuje iste količine dva različita herbicida iz grupe sulfonilurea, ispoljava različitu osetljivost prema njima. Korovska vrsta *S. ptycanthum* je apsorbovala iste količine ^{14}C -nikosulfurona i ^{14}C -primisulfurona, s tim što je tolerantna na nikosulfurona, a osetljiva na primisulfuron (Carey i sar., 1997). Pojedini autori (Brown, 1990, Cotterman i Saari, 1992 cit. Hinz i Owen, 1996) ukazuju da biljke mogu da se smatraju tolerantnim na sulfoniluree ako za 5^h mogu da metabolišu 50% usvojenog herbicida.

Osim toga što se procesima usvajanja, translokacije i metabolizma pripisuje uloga u selektivnosti herbicida, navedeni procesi mogu da učestvuju i u razvoju rezistentnosti pojedinih korovskih vrsta na odgovarajuće herbicide. Naime, usled smanjene apsorpcije i translokacije, kao i ubrzanog metabolizma do primarnog mesta delovanja može da dospe manja količina herbicida, od one koja je neophodna za ispoljavanje efikasnosti istog. Takođe, biljka može da preživi herbicidni efekat ukoliko raspolaže takvim metabolizmom koji će joj omogućiti da se zaštiti od toksičnih komponenata nastalih u procesu aktivacije herbicida (Powles i Schaner, 2001). Hart i sar. (1992b) su ispitivali fiziološke osnove rezistentnosti šećerne repe (*Beta vulgaris* L.) na hlorsulfuron i utvrdili da u navedenom slučaju razlike u folijarnoj apsorpciji ne mogu da se ocene kao mehanizam rezistentnosti.

ZAKLJUČNA RAZMATRANJA

Od uvođenja sulfonilurea u komercijalnu proizvodnju i primenu (1982. godine) do danas, ovi herbicidi su imali značajnu ulogu u suzbijanju korova, zahvaljujući svojim pozitivnim osobinama. S obzirom na njihovu široku primenu veoma je važno poznavati procese usvajanja, translokacije i

metabolizma ovih herbicida u biljci, jer navedeni procesi imaju značajnu ulogu u ispoljavanju efikasnosti istih.

Sulfoniluree se apsorbuju podzemnim i nadzemnim biljnim delovima i zahvaljujući tome neki herbicidi iz ove grupe se primenjuju pre, a neki posle nicanja korova. Mogućnost njihove primene tokom dužeg vremenskog perioda čini sulfoniluree veoma podesnim za efikasno suzbijanje korova. Na apsorpciju herbicida navedene grupe utiče više faktora, kao što su: faza razvoja u kojoj se biljka nalazi, temperatura vazduha, vlažnost zemljišta, dodatak đubriva herbicidima, primena u kombinaciji sa drugim herbicidima, surfaktanti, biljna vrsta ili sorta, način primene herbicida, razni aditivi. Mnogobrojna istraživanja njihovog uticaja na apsorpciju su pokazala da neki od navedenih faktora utiču na povećanje, a neki na smanjenje apsorpcije. Osim toga apsorpcija zavisi i od površinskog napona tečnosti, površine lista, veličine kapi, zapremine tečnosti i folijarnih karakteristika. Translokacija herbicida iz grupe sulfonilurea zavisi od toga da li se apsorbuju preko korena ili preko lista, pri čemu postoji korelacija između folijarnog usvajanja i transporta floemom, kao i usvajanja korenom i transporta ksilemom. Dakle, ovi herbicidi se translociraju i akropetalno i bazipetalno, ali je uočeno da se većina bolje translocira ksilemom nego floemom. Na njihovu translokaciju utiče više faktora, kao što su: vlažnost zemljišta, antagonističko dejstvo drugih herbicida, aditivi i dr. pri čemu je neki od njih povećavaju, a neki smanjuju.

U biljci sulfoniluree preko niza hemijskih reakcija podležu metaboličkim promenama, što najčešće dovodi do njihove inaktivacije. Različita jedinjenja iz ove grupe metabolišu se preko različitih hemijskih reakcija (alifatična hidroksilacija, cepanje sulfonilureinog mosta, hidroksilacija fenilovog i hidroksilacija heterocikličnog prstena, hidroliza estra, hidroliza sulfonilureinog mosta, intramolekularno kidanje estra, N–demetilacija, O–demetilacija, skraćivanje sulfonilureinog mosta) pri čemu daju vrlo različite produkte metabolizma. Jedno isto jedinjenje može da se metaboliše na više načina u različitim biljnim vrstama, pa čak i u istoj biljci. Nasuprot tome različite sulfoniluree u istoj biljnoj vrsti mogu da se metabolišu na isti način. Na metaboličke promene sulfonilurea mogu da utiču: temperatura, vlažnost zemljišta, biljna vrsta, mešanje sa drugim pesticidima i dr.

Osim toga što navedeni procesi imaju odlučujuću ulogu u efikasnosti sulfonilurea, oni daju značajan doprinos selektivnosti pojedinih herbicida iz ove grupe za različite gajene i korovske vrste. U nekim slučajevima razlike u osetljivosti biljnih vrsta na sulfoniluree povezane su sa svim navedenim procesima, dok u mnogim slučajevima na selektivnost utiču samo pojedini od ovih procesa, a to je najčešće metabolizam. Pored toga što usvajanje, translokacija i metabolizam predstavljaju osnov tolerantnosti korova i gajenih

biljaka na sulfoniluree, isti procesi mogu da imaju ulogu u razvoju rezistentnosti biljaka na navedene herbicide.

LITERATURA

- Ackley J. A., K. K. Hatzios and H. P. Wilson: Absorption, Translocation and Metabolism of Rimsulfuron in Black Nightshade (*Solanum nigrum*), Eastern Black Nightshade (*Solanum ptycanthum*) and Hairy Nightshade (*Solanum sarrachoides*). *Weed Technology*, 13, 151-156, 1999.
- Anderson D. D., S. J. Nissen, A. R. Martin and F. W. Roeth: Mechanism of primisulfuron resistance in shattercane (*Sorghum bicolor*) biotype. *Weed Science*, 46, 158-162, 1998.
- Askew S. D. and J. W. Wilcut: Absorption, translocation and metabolism of foliar-applied CGA 362622 in cotton, peanut and selected weeds. *Weed Science*, 50, 293-298, 2002.
- Beckett T. H. and E. W. Stoller: Effects of Methylammonium and Urea Ammonium Nitrate on Foliar Uptake of Thifensulfuron in Velvetleaf (*Abutilon theophrasti*). *Weed Science*, 39, 333-338, 1991.
- Brown, H. G. (1990): Mode of Action, Crop Selectivity and Soil Relations of the Sulfonylurea Herbicides. *Pestic. Sci.*, 29, 263-281.
- Bruce J. A., D. Penner and J. J. Kells: Absorption and Activity of Nicosulfuron and Primisulfuron in Quackgrass (*Elytrigia repens*) as Affected by Adjuvants. *Weed Science*, 41, 218-224, 1993.
- Bruce J. A., J. B. Carey, D. Penner and J. J. Kells: Effect of Growth Stage and Environment on Foliar Absorption, Translocation, Metabolism and Activity of Nicosulfuron in Quackgrass (*Elytrigia repens*). *Weed Science*, 44, 447-454, 1996.
- Budimir M. i S. Gašić: Herbicidi inhibitori acetolaktat sintaze. *Pesticidi*, 12, 77-102, 1997.
- Carey J. B., D. Penner and J. J. Kells: Physiological basis for nicosulfuron and primisulfuron selectivity in five plant species. *Weed Science*, 45, 22-30, 1997.
- Cole D. J., R. Edwards and W. J. Owen: The role of metabolism in herbicide selectivity. In: *Herbicides* (Ed.: Hutson D. H. and Roberts T. R.), 1987, pp. 1-55.
- D' Souza D. S. M., I. A. Black and R. T. Hewson: *Amidosulfuron*- a new sulfonylurea for the control of *Galium aparine* and other broad-leaved weeds in cereals. *BCPC-Weeds*, Brighton, U. K., 1993, pp. 567-572.
- Devine M. D.: Mechanism of Herbicide Absorption and Translocation in Plants. *Weed Science*, 38, 279, 1990.

- Falco, S. C., Knowlton, R. A., LaRossa, R. A., Smith, J. K., Mazur, B. J. (1987): Herbicides that inhibit amino acid biosynthesis: The sulfonylureas-a case study. 149-151 In: 1987 British Crop Prot. Conf.-Weeds, Surrey, U. K., BCPC Publications.
- Fielding R. J. and E. W. Stoller: Effects of Additives on the Methyl Ester of Thifensulfuron. *Weed Science*, 38, 172-178, 1990.
- Foes M. J. , G. Vigue, E. W. Stoller and P. J. Tranel: A kochia (*Kochia scoparia*) biotype resistant to triazine and ALS inhibiting herbicides. *Weed Science*, 47, 20- 27, 1999.
- Frazier T. L., S. J. Nissen, D. A. Mortensen and L. J. Meinke: The Influence of Terbufos on Primisulfuron Absorption and Fate in Corn (*Zea mays*). *Weed Science*, 41, 664-668, 1993.
- Green J. M. and H. J. Streck: Influence of weather on the performance of acetolactate synthase inhibiting herbicides. The BCPC Conference-Weeds, Brighton, U. K., 2001, pp. 505-512.
- Hart S. E., J. J. Kells and D. Penner: Influence of Adjuvants on the Efficacy, Absorption and Spray Retention of Primisulfuron. *Weed Technology*, 6, 592-598, 1992a.
- Hart S. E., J. W. Saunders and D. Penner: Chlorsulfuron- Resistant Sugarbeet: Cross-Resistance and Physiological Basis of Resistance. *Weed Science*, 40, 378-383, 1992b.
- Hartley G. S. and I. J. Graham- Bryce: Penetration of Pesticides into Higher Plants. *Physical Principles of Pesticide Behaviour*, 2, 544-657, 1980.
- Hatzios K. K.: Mode of action of naphthalic anhydride as a maize safener for thifensulfuron-methyl. Brighton crop protection conference- Weeds, Brighton, U. K., 1993, pp. 1259-1266.
- Hinz J. R. R. and M. D. K. Owen: Nicosulfuron and Primisulfuron Selectivity in Corn (*Zea mays*) and Two Annual Grass Weeds. *Weed Science*, 44, 219-223, 1996.
- Hollaway K. L., N. D. Halla and A. G. Fynn : Synergistic joint action of MCPA ester and metsulfuron-methyl. *Weed Research*, 36, 369-374, 1996.
- Janjić V. i S. Jevtić: Osnovne hemijske, fiziološke, toksikološke i druge osobine herbicida sulfonilurea, imidazolinona i triazolopirimidina. *Acta herbologica*, 1, 37-53, 1992.
- Janjić V.: Sulfoniluree, Institut za istraživanja u poljoprivredi Srbija i Akademija nauka i umjetnosti Republike Srpske, Beograd, 2002, pp. 45-63 i 79-88.
- Janjić V.: Triazinski herbicidi, Institut za istraživanja u poljoprivredi Srbija i Dizajn DB studio, Beograd, 1996, pp. 46-61 i 77-81.

- Janjić, V. (1996): Savremena istraživanja prirode i delovanja herbicida. Zbornik radova Petog kongresa o korovima. 74–121. Banja Koviljača.
- Janjić, V., Lj. Jovanović, T. Blanuša i D. Milošević: Sulfonylurea herbicides-mode of action. In: Plant Physiology in the New Millennium. (Ed.: Quarrie S. A., Krstić B. and Janjić V.), Yugoslav Society of Plant Physioplogy and Agricultural Research Institute Serbia, Belgrade, 2002, pp. 101-108.
- Janjić, V., Milošević, D., Đalović, I. (2004): *Uticaj herbicida, derivata sulfoniluree i njihovih kombinacija sa drugim jedlinjenjima na korovsku sinuziju useva kukuruza*. Herbologija, Vol. 5, No 1. str. 41–51.
- Kalnay P. A. and S. Glenn: Translocation of Nicosulfuron and Dicamba in Hemp Dogbane (*Apocynum cannabinum*). Weed Technology, 14. 476-479, 2000.
- Koepe M. K., V. A. Wittenbach, F. T. Lichtner, W. T. Zimmerman and R. W. Reiser: Basis of selectivity of the herbicide triflurosulfuron methyl in sugar beet. Brighton crop protection conference-Weeds, Brighton, U. K., 1993, pp. 177-182.
- Koskinen, W. S. and Harper, S. S.: (1990): The Retention Processes: Mechanism. In: Pesticides in the Soil Environmental (Chang, H. H., ed.). Soil Sci. Soc. Am., Madison, USA, pp. 51–77.
- Lovell S. T., L. M. Wax, M. J. Horak and D. E. Peterson: Imidazolinone and Sulfonylurea Resistance in a Biotype of Common Waterhemp (*Amaranthus rudis*). Weed Science, 44, 789-794, 1996.
- Manley B. S., K. K. Hatzios and H. P. Wilson: Absorption, translocation and Metabolism of Chlorimuron and Nicosulfuron in Imidazolinone-Resistant and -Susceptible Smooth Pigweed (*Amaranthus hybridus*). Weed Technology, 13, 759-764, 1999.
- Moseley C., K. K. Hatzios and E. S. Hagoood: Uptake, Translocation and Metabolism of Chlorimuron in Soybean (*Glycine max*) and Morningglory (*Ipomea spp.*). Weed Technology, 7, 343-348, 1993.
- Olson B. L. S., K. Al-Khatib, P. Stahlma and P. J. Isakson: Efficacy and metabolism of MON 37500 in *Triticum aestivum* and weedy grass species as affected by temperature and soil moisture. Weed Science, 48, 541-548, 2000.
- Powles, S. B. and D. L. Shaner: Herbicide Resistance and World Grains. CRC Press, London, New York, 2001.
- Roberts T. R. (Ed.): Metabolic Patways of Agrochemicals. Part I: Herbicides and Plant Growth Regulators. The Royal Society of Chemistry, Science Park, Cambridge, U.K., 1998, pp. 451-578.

- Rodaway S. J., B. Teclé and D. L. Shaner: Mechanisms of selectivity of AC 322,140 in paddy rice, wheat and barley. BCPC-Weeds, Brighton, U. K., 1993, pp. 239-246.
- Schulte M., K. Kreuz, N. Nelgen, M. Hudetz and W. Meyer: CGA 152'005—a new herbicide for control of broadleaved weeds in European maize. BCPC-Weeds, Brighton, U. K., 1993, pp. 53-59.
- Shaw D. R. and M. T. Wesley: Interacting Effects on Absorption and Translocation from Tank Mixtures of ALS-Inhibiting and Diphenylether Herbicides. *Weed Technology*, 7, 693-698, 1993.
- Siminszky B., F. T. Corbin and Y. Sheldon: Nicosulfuron Resistance and Metabolism in Terbufos- and Naphtalic Anhydride- Treated Corn. *Weed Science*, 43, 163-168, 1995.
- Simpson D. M. and E. W. Stoller: Physiological Mechanisms in the Synergism between Thifensulfuron and Imazetapir in Sulfonylurea- Tolerant Soybean (*Glycine max*). *Weed Science*, 44, 209-214, 1996.
- Sterling T. M. and H. S. Jochem: Uptake, Translocation and Metabolism of Picloram and Metsulfuron Methyl by Two Locoweed Species. *Weed Science*, 43, 13-17, 1995.
- Sweetser P. B.: Safening of sulfonilurea herbicides to cereal crops: mode of herbicide antidote action. BCPC-Weeds, Brighton, U. K., 1985, pp. 1147-1154.
- Takahashi, S. Shigematsu, S., Morita, A., Nezu, M., Claus, J. S. and Williams, C. S. (1991): KIH-2031, A New Herbicide for Cotton. *Bright. Crop Protect. Conference-Weeds*, 1, 57-62.
- Werck- Reichhart D.: Herbicide metabolism and selectivity role of cytochrome P 450. Brighton crop protection conference-Weeds, Brighton, U. K., 1995, pp. 813-822.
- Zimdahl R. L.: Physiology of herbicides in plants. *Fundamentals of Weed Science*, second edition, 1990, pp. 352-370.

**ABSORPTION, TRANSLOCATION AND METABOLISM OF
HERBICIDE SULFONILUREA IN PLANTS**

by

¹Vaskrsija Janjić., ²Ivica Đalović., ³Zoran Jovović

¹Institute for research in agriculture "Srbija", Center for pesticide and environment protection - Belgrade, ²Faculty of Agronomy-Cacak,

³Biotechnical institute, Podgorica

Summary

Efficacy of herbicide sulfonilurea depends on processes of absorption, translocation and metabolism. These processes have an important role in expressing their selectivity and they can influence to plant resistance development towards mentioned herbicide group. Sulfonilurea can be absorbed by underground and above ground parts of plant, and absorption level depends on numerous factors, such as: development phase of the plant, air temperature, soil humidity, addition of fertilizers to herbicides, application in combination with other herbicides, surfactants, plant species or variety, way of herbicide application, various additives. After uptaking, herbicide moves in order to reach the effect site, while direction of translocation depends on way of absorption. Foliar absorbed sulfonilurea is translocated mostly in bazipetal way, and acropetal translocation is in correlation with absorption by root. Besides, some of the herbicides that belong to this group are translocated in both directions. Level and speed of translocation depends on: soil humidity, antagonistic effect of other herbicides (in the case of application of herbicide combinations), additives, fertilizers, etc. Sulfonilurea in plants comes under different metabolic changes that lead to their inactivation. It is considered that those transformations are catalyzed by enzyme system cytochrom P450 monooxygenase. At the end, also this process is influenced by several factors: temperature, soil humidity, plant species, possibility to mix with other pesticides etc.