

Pregledni rad  
Review Paper  
UDK: 632.954

# Apsorpcija, translokacija i metabolizam sulfonilurea herbicida u biljci

Ibrahim Elezović, Dragana Božić i Sava Vrbničanin

*Poljoprivredni fakultet, Beograd-Zemun*

## REZIME

Apsorpcija, translokacija i metabolizam su procesi od kojih zavisi efikasnost sulfonilurea herbicida, s tim što navedeni procesi imaju značajnu ulogu u ispoljavanju njihove selektivnosti. Isti procesi mogu da utiču na razvoj rezistentnosti biljaka na navedenu grupu herbicida. Sulfoniluree mogu da se apsorbuju podzemnim i nadzemnim biljnim delovima, a nivo apsorpcije zavisi od većeg broja 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.

Nakon usvajanja herbicid se premešta da bi dospelo do mesta delovanja, pri čemu smer translokacije zavisi od načina apsorpcije. Folijarno apsorbovane sulfoniluree se, uglavnom, translociraju bazipetalno, a akropetalna translokacija je u korelaciji sa apsorpcijom preko korena. Osim toga, neki herbicidi iz ove grupe se translociraju u oba smera. Nivo i brzina translokacije zavise od: vlažnosti zemljišta, antagonističkog dejstva drugih herbicida (u slučaju primene herbicidnih kombinacija), aditiva, đubriva i dr. Sulfoniluree u biljci podležu različitim metaboličkim promenama, koje uglavnom dovode do njihove inaktivacije. Smatra se da te transformacije katališe enzimski sistem citohrom P-450 monoooksigenaza. Na kraju, i na ovaj proces utiče nekoliko faktora: temperatura, vlažnost zemljišta, biljna vrsta, mešavine sa drugim pesticidima i drugo.

**Ključne reči:** Apsorpcija; translokacija; metabolizam; sulfoniluree; selektivnost

## UVOD

Efikasnost herbicida zavisi od apsorpcije, translokacije i/ili metabolizma, zato što 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 rastoja-  
nja posredstvom ksilema i floema. Sulfo-  
niluree se translociraju akropetalno i  
bazipetalno, s tim što su eksperimen-  
talni 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 (Ja-  
njić, 1996). U gajenim i korovskim  
biljkama sulfoniluree podležu različitim  
metaboličkim transformacijama, koje  
obično vode ka njihovoj inaktivaciji  
(Roberts, 1998). Na sve navedene pro-  
cese (apsorpcija, translokacija i meta-  
bolizam) utiču različiti faktori, kao što  
su: uslovi spoljašnje sredine, morfo-  
anatomske i fiziološko-biohemijske  
osobine biljaka, način primene herbicida  
i drugo.

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). Aktiv-  
nost ove grupe herbicida se zasniva na  
inhibiciji acetolaktat sintetaze (ALS), tj.  
esencijalnog enzima u biosintezi amino-  
kiselina razgranatog lanca-valina, leuci-  
na i izoleucina. Herbicidi iz grupe ALS  
inhibitora, gde se svrstavaju i sulfoni-  
luree, u osetljivim biljkama onemoguća-  
vaju da enzim ALS katalizuje reakcije  
koje vode stvaranju navedenih aminoki-  
selina, a to dalje inhibira deobu ćelija  
meristemskih tkiva i na taj način zaustav-  
lja 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 listnog  
nerva (Abranth, 1992, *cit.* Lovell i sar.,  
1996).

U ovom radu razmatraju se osnovna  
pitanja vezana za apsorpciju, transloka-  
ciju i metabolizam sulfonilurea u biljci,  
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, neki se primenjuju pre, a  
neki posle nicanja korova. Različito  
vreme primene ovih herbicida moguće je  
zahvaljujući tome što se oni apsorbuju i  
podzemnim i nadzemnim biljnim orga-  
nima, 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 sulfo-  
nilurea 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 fo-  
lijarno apsorbuje više <sup>14</sup>C-niskosulfu-  
rona u fazi kada ima razvijen jedan list

nego u fazi kada ima pet razvijenih listova (Bruce i sar., 1996), uprkos tome što je apsorpciona površina veća kada je biljka starija. Isti istraživači su uočili da navedena vrsta apsorbuje više  $^{14}\text{C}$ -nikosulfurona, pri povećanoj vlažnosti zemljišta u uslovima temperature 21/16°C (dan/noć), dok uticaj vlažnosti zemljišta nije zapažen u temperaturnim uslovima 11/6°C i 31/26°C. Sa povećanjem temperature vazduha sa 11/6°C (dan/noć) na 31/26°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 M  $\text{NH}_4^+$  (u obliku urea amonijum-nitrata) je povećao ukupno usvajanje  $^{14}\text{C}$ -tifensulfurona od strane korovske vrste *Abutilon theophrasti* Medik. sa 16 na 40%, dok je dodatak 0.16 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  $^{14}\text{C}$ -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 vrste *Oxytropis sericea* Nutt. ex T. & G. i *Astragalus mollissimus* Torr. bolje apsorbuju metsulfuron pod uticajem acetona, etanola i dizel-ulja, nego u slučaju primene metsulfurona bez ovih aditiva (Sterling i Jochem, 1995).

Primena sulfonilurea herbicida u kombinaciji sa drugim herbicidima radi proširenja spektra delovanja na korove, može da utiče na njegovu apsorpciju. Shaw i Wesley (1993) su tretirali vrstu *Xanthium strumarium* L mešavinom  $^{14}\text{C}$ -hlorimurona i acilfluorfena, kao i mešavinom  $^{14}\text{C}$ -hlorimurona i laktofena, da bi utvrdili uticaj navedena dva herbicida na apsorpciju  $^{14}\text{C}$ -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 apsorbovala istu količinu  $^{14}\text{C}$ -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. 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 kar-

bofuranom, 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 ovih herbicida. 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 malation.

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 apsorbovale 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. slabo usvaja hlormuron, 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 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

ugljen-dioksida i kiseonika (Hartley i Graham-Bryce, 1980). Ona se razlikuje zavisno od starosti biljke, biljne vrste, a 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 ugljen-dioksida i regulisanje odavanja vodene pare, tj. transpiracije. Osim toga, one mogu da imaju ulogu u apsorpciji herbicida. Pokazalo se da je usvajanje nekih herbicida bolje preko površina sa stomama, nego preko površina na kojima ih nema (Sargent i Blackman, 1962. i 1965, *cit.* Hartley i Graham-Bryce, 1980). 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 apsorbivale samo 12-14% hlorsulfurona (sa 0.2% surfaktanta) 24 sata nakon tretiranja (Reddy i sar., 1988, *cit.* Beckett i Stoller, 1991). Listovi vrste *Allium vineale* L. apsorbivale su 18% metsulfurona i hlorsulfurona (sa 0.2% surfaktanta) 48 sati nakon tretmana (Leyset i sar., 1988, *cit.* Beckett i Stoller, 1991), vrsta *Cirsium arvense* (L.) Scop. apsorbivale je 39% hlorsulfurona 48 sati nakon tretmana (Petersen i sar., 1985, *cit.* Beckett i Stoller, 1991), a vrsta *A. theophrasti* listovima je apsorbivale samo 4% tifensulfurona (bez aditiva) 84 sati 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 apsorbivanim 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 apsorbivaju korenom (npr. azimsulfuron), kreću se apoplastom navise (Zimdahl, 1999).

### TRANSLOKACIJA SULFONILUREA I UTICAJ RAZLIČITIH FAKTORA NA OVAJ PROCES

Posle usvajanja, bilo podzemnim ili nadzemnim organima, herbicid se dalje premešta, da bi dospelo 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 se amidosulfuron, koji se apsorbivuje uglavnom nadzemnim biljnim organima, translocira 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 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 saradnici, (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 drugo. Da bi se obezbedila translukacija 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 kombi- naciji) 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). Takođe, apsorpcija i translokacija hlorimurona u *A. theophrasti* je bila povećana dodatkom nejonskog surfaktanta i 28% urea-amonijumnitrata, 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 međusobno isprepletani na različite načine (Janjić, 1996).

Metabolizam sulfonilurea je dvostepeni proces koji podrazumeva hidroksilaciju 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 P-450 monooksigenaza (Fonne-Pfister i sar., 1990; Frear i sar., 1991; Kreuz i Fonne-Pfister, 1992; Mougin i sar., 1991; Neighbors i Privalle, 1990, *cit.* Siminszky i sar., 1995). Postoje dokazi da je citohrom P-450 donor i 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 zavisano od količine citohroma P-450. Barret i saradnici (1995, *cit.* Werck-Reichhart, 1995) su utvrdili da citohrom P-450 učestvuje i u metabolizmu sulfonilurea, pored njegova

vog učešća u metabolizmu nekih drugih pesticida, kao što su bentazon, imidazolinoni, hlortoluron i organofosfatni insekticidi. Hidroksilaciju fenilovog prstena herbicida iz grupe sulfonilurea pomoću citohroma P-450 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 drugo. Sa povećanjem temperature povećava se i metabolička aktivnost biljaka, što može da prouzrokuje bržu detoksikaciju herbicida (Cole i sar., 1987), a to može da se odrazi i na njegovu selektivnost. Nasuprot tome, inhibicija citohroma P-450 do koje dolazi usled smanjene fotosinteze na nižim temperaturama, ukazuje na mogućí razlog smanjenja metaboličke aktivnosti sulfosulfurona u uslovima niske temperature (Tiaz i Zeiger, 1991, *cit.* Olson i sar., 2000). Olson i saradnici (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 P-450 koji učestvuje u hidroksilaciji ovih herbicida (Frazier i sar., 1993); Diehl i sar., 1995, *cit.* Simpson i Stoller, 1996). Takođe, tifen-sulfuron je izazvao oštećenja soje (*Glycine max* L.), usled inhibicije metabolizma, kada je primenjen u mešavini sa karbarilom, hlorspirifosom, malationom i metomilom (Ahrens, 1990, *cit.* Simpson i Stoller, 1996). U nekoliko slučajeva se pokazalo da organofosforni insekticidi

inhibiraju reakcije hidroksilacije pirimidinovog 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 osetljive na različite primarne transformacije (Tabela 1) 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 CO<sub>2</sub>, 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 dva piridinovog prstena, oslobađa se SO<sub>2</sub> i stvara produkt koji ima "skraćeni most,, (Roberts, 1998). Intramolekularno kidanje estra je jedinstven mehanizam hidrolize, koji je zastupljen kod tiflusulfuron-metila. Njegovom hidrolizom se stvara 6-metilsaharin, koji bi pre mogao da se svrsta u triazin-amine, nego u sulfonamide.

Herbicidi iz grupe sulfonilurea kao produkte metabolizma daju različita jedinjenja, s tim što jedan isti herbicid u različitim biljnim vrstama može da se metabolizuje 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 crusgalli* 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 (Slika 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 hidrosilacije aril grupe u položaju pet fenilovog prstena molekula hlorsulfurona, pomoću O<sub>2</sub>, što katališu oksigenaze. Dobijeni produkt hidrosilacije 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 hidrosilaciji, čiji je proizvod 4-hidroksil metil-derivat. Stvaranje ovog derivata katališu oksigenaze, a navedena izmena hlorsulfurona četvorostruko smanjuje njegovu aktivnost. Dobijeni metabolit veoma brzo stvara konjugat sa glukozom (Janjić i sar., 2002). Hutchison i saradnici (1984, *cit.* Budimir i Gašić, 1997) navode da u umereno tolerantnim vrstama, kao što su *Linum usitatissimum* L. i *S. nigrum*, hlorsulfuron

podleže hidrosilaciji, koja je praćena formiranjem konjugata sa glukozom na triazinil metil-grupi ovog herbicida. Dva glavna metabolita hlormurona u soji identifikovani su kao konjugat hlormurona i homoglutationa, i deesterifikovana slobodna kiselina koja je formirana hidrolizom etil-estra hlormurona (Brown i Neighbors, 1987, *cit.* Moseley i sar., 1993). Metabolizam hlormurona u kukuruzu je složeniji i uključuje različite metaboličke puteve. Najzastupljeniji metabolit u kukuruzu je slobodan hidrosilovan derivat hlormurona 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-hidroksipirimidil derivat, koji nastaje hidrosilacijom 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 hidrosilacijom pirimidinovog prstena, koja je praćena konjugacijom dobijenog derivata sa glukozom. U kukuruzu glorsulfuron može da se metabolizuje na isti način kao i u pšenici, hidrosilacijom fenilovog prstena, a zatim konjugacijom sa glukozom. Takođe, postoji i sekundarni metabolički put koji uključuje promene na triazin-skom 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 hidrosilaciji pirimidinovog prstena (Roberts, 1998).



**Tabela 1.** Primeri primarnih metaboličkih transformacija sulfonilurea**Table 1.** Examples of primary metabolic sulfonilurea transformation

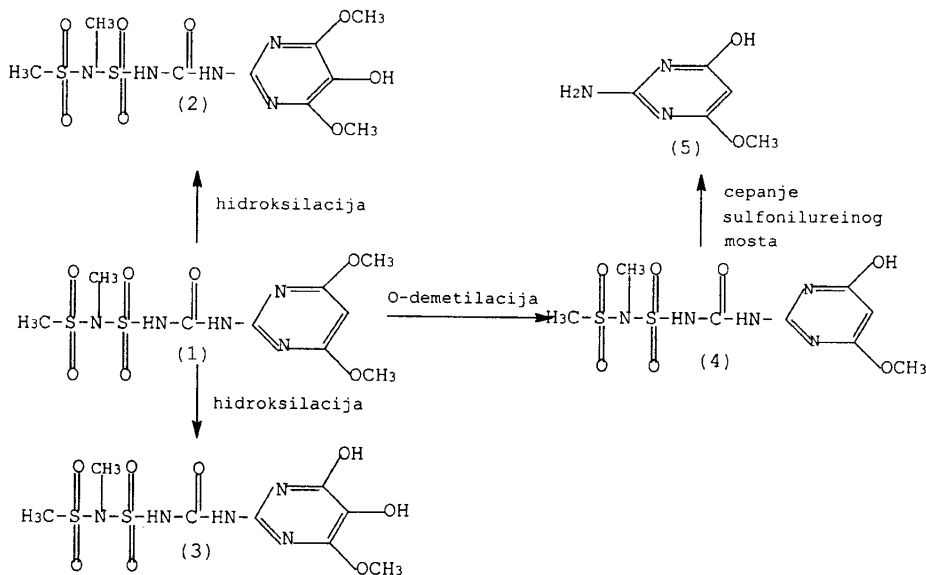
| Tip reakcije<br>Type of reaction   | Herbicid<br>Herbicide                              | Produkti primarne transformacije<br>Products of primary transformation                                    |
|--|--|---|
| Alifatična hidroksilacija<br>Aliphatic hydroxilation   | Hlorsulfuron                                       | 1-(2-hlorofenilsulfonil)-3-(4-metoksi-6-  |
|  | Chlorsulfuron                                      | hidroksimetil-1,3,5-triazin-2-il) urea  |
|  | Prosulfuron  | {1-(4-hidroksimetil-6-metoksi-1,3,5-tri-  |
|  | Prosulfuron  | azin-2-il)-3-[2-(3,3,3,-trifluoropropil)fe-<br>nil] sulfonilurea}   |
| Cepanje sulfonilureinog mosta<br>Splitting of the sulfonilurea<br>bridge                                     | Sulfometuron metil                                 | [metil 2-(4-hidroksimetil-6-metil-  |
|  | Sulfometuron-methyl                                | pirimidin-2-ilcarbamoilsulfamoil)<br>[benzoat]  |
| Hidroksilacija fenilovog prstena<br>Phenyl ring hydroxilation  | Cinosulfuron                                       | 2-(2-metoksietoksi)benzensulfonamid   |
|  | Cinosulfuron                                       | 4,6-dimetoksi-2-amino-1,3,5 triazin   |
|  | Hlorimuron etil                                    | etil 2-(aminosulfonil)benzoate  |
|  | Chlorimuron-ethyl                                  | 4-hlor-6-metoksi-2-aminopirimidin   |
|  | Nikosulfuron                                       | piridin sulfonamid  |
| Nicosulfuron   | 4,6-dimetoksi-2-aminopirimidin                     |   |
| Hidroksilacija heterocikličnog<br>(pirimidinovog) prstena<br>Heterocyclic (pyrimidine) ring<br>hydroxilation | Hlorimuron etil                                    | etil  |
|  | Chlorimuron-ethyl                                  | 2-(4-hlor-6-metoksipirimidin-2-ilkarba-<br>moilsulfamoil)-4-hidroksibenzoat                               |
|  | Hlorsulfuron                                       | 1-(2-hlor-5-hidroksifenilsulfonil)-3-(4-  |
|  | Chlorsulfuron                                      | metoksi-6-metil-1,3,5,-triazin-2-il) urea   |
|  | Primisulfuron metil                                | metil   |
|  | Primisulfuron-methyl                               | 2-[4,6-bis(difluorometoksi)-pirimidin-2-i-<br>l-karbamoilsulfamoil]-4-hidroksi-ben-<br>zoat               |
| Hidroksilacija heterocikličnog<br>(pirimidinovog) prstena<br>Heterocyclic (pyrimidine) ring<br>hydroxilation | Amidosulfuron                                      | (3-(4,6-dimetoksi-5-hidroksipirimidin-  |
|  | Amidosulfuron                                      | 2-il)-1-(N-metil-N-metilsulfonilaminos-<br>ulfonil)urea   |
|  | Hlorimuron etil                                    | etil 2-(4-hlor-5-hidroksi-6-metok-<br>sipirimidin-2-ilkarbamoilsulfamoil)                                 |
|  | Chlorimuron-ethyl                                  | benzat  |
|  | Nikosulfuron                                       | 2-(4,6-dimetoksi-5-hidroksipirimidin-2-   |
| Nicosulfuron   | -ilcarbamoilsulfamoil)-N,N-dimetilniko-<br>tinamid |   |
| Hidroliza estara<br>Estar hydrolysis   | Halosulfuron metil                                 | 3-hlor-3-(4,6-dimetoksipirimidin-2-ilka-<br>rbamoilsulfamoil)-1-metil-pirazol-4-kar-<br>boksilna kiselina |
|  | Halosulfuron-methyl                                |   |
|  | Hlorimuron etil                                    | 2-(4-hlor-6-metoksipirimidin-2-ilkarba-<br>moilsulfamoil)-benzoeva kiselina                               |
|  | Chlorimuron-ethyl                                  |   |
|  | Tifensulfuron metil                                | 3-(4-hidroksi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il-<br>arbamoilsulfamoil)tiofen-2-karboksilna                       |
|  | Tifensulfuron-methyl                               | kiselina  |

| Tip reakcije<br>Type of reaction   | Herbicid<br>Herbicide                          | Produkti primarne transformacije<br>Products of primary transformation  |
|--|--|---|
| Hidroliza sulfonilureinog<br>mosta<br>Sulfonylurea bridge hydrolysis             | Tribenuron metil<br>Tribenuron-methyl          | metil benzensulfonamidn 1,1-dioksid<br>benzen sulfonamidna kiselina<br>benzensulfonamid urea hidroksilovani<br>benzensulfonamid hidroksilovani<br>saharin   |
| Intramolekularno kidanje<br>estra<br>Intramolecular ester splitting              | Triflusulfuron-metil<br>Triflusulfuron-methyl  | 3-metil-1,2-benzizotriazol-3(2H)-on<br>1,1 dioksid  |
| N-demetilacija<br>N-methylation  | Etametsulfuron metil<br>Etametsulfuron-methyl  | metil 2-[(4-hidroksi-6-ami-<br>no-1,3,5-triazin-2-il)karbamoilsulfam<br>oil]-benzoat  |
|  | Tribenuron metil<br>Tribenuron-methyl          | metil<br>2-[4-metoksi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il<br>karbamoilsulfamoil]-benzoat   |
|  | Triflusulfuron metil<br>Triflusulfuron-methyl  | 4-metilamino-6-(2,2,2-trifluoretoksi)-<br>2-amino-1,3,5 triazin<br>2,4-diamino-6-(2,2,2,-trifluoretoksi)-<br>-1,3,5 triazin   |
| O-demetilacija<br>O-methylation  | Bensulfuron metil<br>Bensulfuron-methyl        | metil<br>a-(4-hidroksi-6-metoksipirimidin-2-il<br>karbamoilsulfamoil)-o-toluat  |
|  | Halosulfuron metil<br>Halosulfuron-methyl      | metil<br>3-hlor-5-(4-hidroksi-6-metoksi-pirimi<br>din-2-ilkarbamoilsulfamoil)-1-metilpi<br>razol-4-karboksilat  |
|  | Prosulfuron<br>Prosulfuron                     | 1-(4-hidroksi-6-metil-1,3,5-triazin-2-i<br>l)-3-[2-(3,3,3-trifluorpropil)fenil]<br>sulfonilurea   |
| Skraćivanje sulfonilureinog<br>mosta<br>Shortening of the sulfonylurea<br>bridge | Flazasulfuron<br>Flazasulfuron                 | (3-trifluormetil-2-piridil-4,6-dimetoks<br>ipirimidin-2il) urea<br>(3-trifluormetil-2-piridil-4,6-dimetoks<br>ipirimidin-2-il)amin  |
|  | Flupirsulfuron metil<br>Flupyr-sulfuron-methyl | 2-[(aminokarbonil)(4,6-dimetoksipiri<br>midin-2-il)amino]-6-(trifluormetil)-3-<br>piridinkarboksilat<br>1-(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)-7-(trif<br>luorometil)-pirido[2,3-a]pirimidin-2,4<br>(1H,3H)-dion |
|  | Rimsulfuron<br>Rimsulfuron                     | 3-(etilsulfonil-2-piridil)-4,6-dimetoksi<br>pirimidinilurea<br>3-(etilsulfonil-2-piridil)-4,6-dimetoksi<br>pirimidinilamin  |



-il)-1-(N-metil-N-metilsulfon-aminosul fonil)urea(3) i 3-(4,6-dimetoksi-5-hidro ksipirimidin-2-il)-1-(N-metil-N-etilsulf onilaminosulfonil)urea (2), kao i kidanje sulfonilureinog mosta, pri čemu se stvara 4-metoksi-6-hidroksi-2-aminopirimidin (5) (Roberts, 1998).

Cole i sar., 1987) i Gressel (1985, *cit.* Cole i sar., 1987). Janjić i saradnici (2002) takođe navode da razlike u osetljivosti biljaka mogu da postoje usled razlika u osetljivosti primarnog mesta delovanja, apsorpciji, translokaciji i u metabolizmu herbicida.



Sl. 2. Metabolizam amidosulfurona u pšenici  
Fig. 2. Metabolism of amidosulfuron in wheat

## 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 faktora 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.*

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 objašnjava se njihovom brзом detoksikacijom, tako što ih tolerantne

vrste metabolišu u nefitotoksične komponente putem reakcija hidrosilacije, uz učešće citohrom P-450 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 i saradnici (1982, *cit.* Cole i sar., 1987) su ispitali njegovo usvajanje, translokaciju i metabolizam za različite tolerantne i osetljive biljke. Rezultati njihovog ispitivanja ukazuju da nema 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 sata, 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  $\beta$ -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 ispitali 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 saradnici, (1997), kada su utvrdili da je vrsta *S. halepense* u toku vremenskog perioda od 72 sata folijarno

apsorbovala istu količinu  $^{14}\text{C}$ -nikosulfurona, a takođe i  $^{14}\text{C}$ -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; Lamourex 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 Dickertshof, *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 saradnici (1993) objasnili da je tolerantnost ječma i pšenice na primenjeni herbicid ciklosulfamuron, bila uslovljena kako brzim metabolizmom, tako i smanjenom folijarnom apsorpcijom. 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 saradnici (1997) su utvrdili da tolerantnosti vrste *S. pycnanthum* na nikosulfuron ograničena translokacija ovog herbicida daje značajan doprinos. Oni su, takođe, utvrdili da je translokacija  $^{14}\text{C}$ -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. pycnanthum*.

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 slučajevima pokazalo se da apsorpcija i osetljivost nisu uvek u korelaciji. Tako se dešava da jedna ista vrsta apsorbuje više herbicida na koji je manje osetljiva nego onog na koji je osetljivija. *S. faberi* je apsorbovala više  $^{14}\text{C}$ -primisulfurona nego  $^{14}\text{C}$ -nikosulfurona, pri čemu je osetljivija na nikosulfuron nego na primisulfuron (Carey i sar., 1997). Takođe, *E. crus-galli* je apsorbovala više  $^{14}\text{C}$ -primisulfurona nego  $^{14}\text{C}$ -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. pycnanthum* je apsorbovala iste količine  $^{14}\text{C}$ -nikosulfurona i  $^{14}\text{C}$ -primisulfurona, s tim što je tolerantna na nikosulfuron, 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 pet sati 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. Takođe, biljka može da preživi herbicidni efekat ukoliko raspolaže takvim metabolizmom koji će joj omogućiti da se zaštiti od toksičnih komponentata nastalih u procesu aktivacije herbicida (Powles i Schaner, 2001). Hart i saradnici (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.

## ZAKLJUČNE KONSTATACIJE

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 njihove efikasnosti.

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 karakteristika lista (npr. debljine kutikule).

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 drugo, 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 različitim hemijskim reakcijama (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 drugo.

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., Hatzios K.K. and Wilson H.P.: Absorption, Translocation and Metabolism of Rimsulfuron in Black Nightshade (*Solanum nigrum*), Eastern Black Nightshade (*Solanum ptycanthum*) and Hairy Nightshade (*Solanum sarra-chooides*). Weed Technol, **13**, 151-156, 1999.

Anderson D.D., Nissen S.J., Martin A. R. and Roeth F.W.: Mechanism of rimsulfuron resistance in shattercane (*Sorghum bicolor*) biotype. Weed Sci, **46**, 158-162, 1998.

- Askew S.D. and Wilcut J.W.: Absorption, translocation and metabolism of foliar-applied CGA 362622 in cotton, peanut and selected weeds. *Weed Sci*, **50**, 293-298, 2002.
- Beckett T.H. and Stoller E.W.: Effects of Methylammonium and Urea Ammonium Nitrate of Foliar Uptake of Thifensulfuron in Velvetleaf (*Abutilon theophrasti*). *Weed Sci*, **39**, 333-338, 1991.
- Bruce J.A., Penner D. and Kells J.J.: Absorption and Activity of Nicosulfuron and Primisulfuron in Quackgrass (*Elytrigia repens*) as Affected by Adjuvants. *Weed Sci*, **41**, 218-224, 1993.
- Bruce J.A., Carey J.B., Penner D. and Kells J.J.: Effect of Growth Stage and Environment on Foliar Absorption, Translocation, Metabolism and Activity of Nicosulfuron in Quackgrass (*Elytrigia repens*). *Weed Sci*, **44**, 447-454, 1996.
- Budimir M. i Gašić S.: Herbicidi inhibitori acetolaktat sintaze. *Pesticidi*, **12**, 77-102, 1997.
- Carey, J. Penner D., and Kells J.J.: Physiological basis for nicosulfuron and primisulfuron selectivity in five plant species. *Weed Sci*, **45**, 22-30, 1997.
- Cole, D.J., Edwards, R. and Owen W.J.: The role of metabolism in herbicide selectivity. In: *Herbicides* (Hutson D.H. and Roberts T.R., eds.). 1987, pp. 1-55.
- Devine, M.D.: Mechanism of Herbicide Absorption and Translocation in Plants. *Weed Sci*, **38**, 279, 1990.
- D'Souza D. S. M., Black I. A. and Hewson R. T.: Amidosulfuron - a new sulfonylurea for the control of *Galium aparine* and other broad-leaved weeds in cereals. BCPC-conference Weeds, Brighton, U.K., 1993, pp. 567-572.
- Fielding R. J. and Stoller E. W.: Effects of Additives on the Methyl Ester of Thifensulfuron. *Weed Sci*, **38**, 172-178, 1990.
- Foes M. J., Vigue G., Stoller E. W. and Tranel P. J.: A kochia (*Kochia scoparia*) biotype resistant to triazine and ALS inhibiting herbicides. *Weed Sci*, **47**, 20-27, 1999.
- Frazier T. L., Nissen S. J., Mortensen D. A. and Meinke L. J.: The Influence of Terbufos on Primisulfuron Absorption and Fate in Corn (*Zea mays*). *Weed Sci*, **41**, 664-668, 1993.
- Green J. M. and Streck H. J.: Influence of weather on the performance of acetolactate synthase inhibiting herbicides. BCPC Conference-Weeds, Brighton, U.K., 2001, pp. 505-512.
- Hart S. E., Kells J. J. and Penner D.: Influence of Adjuvants on the Efficacy, Absorption and Spray Retention of Primisulfuron. *Weed Technol.*, **6**, 592-598, 1992a.
- Hart S. E., Saunders J. W. and Penner D.: Chlorsulfuron-Resistant Sugarbeet: Cross-Resistance and Physiological Basis of Resistance. *Weed Sci*, **40**, 378-383, 1992b.
- Hartley G. S. and Graham-Bryce I. J.: 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. BCPC Conference - Weeds, Brighton, U.K., 1993, pp. 1259-1266.
- Hinz J. R. R. and Owen M. D. K.: Nicosulfuron and Primisulfuron Selectivity in Corn (*Zea mays*) and Two Annual Grass Weeds. *Weed Sci.*, **44**, 219-223, 1996.
- Hollaway K. L., Halla N. D. and Fynn A. G.: Synergistic joint action of MCPA ester and metsulfuron-methyl. *Weed Res.*, **36**, 369-374, 1996.
- Janjić V.: Triazinski herbicidi. Institut za istraživanja u poljoprivredi Srbija i Dizajn DB studio, Beograd, 1996, pp. 46-61 i 77-81.
- Janjić V.: Sulfofiluree. Insitut za istraživanja u poljoprivredi Srbija i Akademija nauka i umjetnosti Republike Srpske, Beograd, 2002, 45-63 i 79-88.
- Janjić V. i Jevtić S.: Osnovne hemijske, fiziološke, toksikološke i druge osobine herbicida sulfonylurea, imidazolinona i



triazolopirimidina. *Acta herbologica*, **1**, 37-53, 1992.

Janjić V., Jovanović Lj., Blanuša T. and Milošević D.: Sulfonylurea herbicides-mode of action. In: *Plant Physiology in the New Millennium*. (Quarrie S. A., Krstić B. and Janjić V., eds.). Yugoslav Society of Plant Physiology and Agricultural Research Institute Serbia, Belgrade, 2002, 101-108.

Kalnay P. A. and Glenn S.: Translocation of Nicosulfuron and Dicamba in Hemp Dogbane (*Apocynum cannabinum*). *Weed Technol.*, **14**, 476-479, 2000.

Koeppel M. K., Wittenback V. A., Lichtner F. T., Zimmerman W. T. and Reiser R. W.: Basis of selectivity of the herbicide triflurosulfuron methyl in sugar beet.

Brighton crop protection conference-Weeds, Brighton, U.K., 1993, pp.177-182.

Lovell S. T., Wax L. M., Horak M. J. and Peterson D. E.: Imidazolinone and Sulfonylurea Resistance in a Biotype of Common Waterhemp (*Amaranthus rudis*). *Weed Sci.*, **44**, 789-794, 1996.

Manley B. S., Hatzios K. K. and Wilson H. P.: Absorption, translocation and Metabolism of Chlorimuron and Nicosulfuron in Imidazolinone-Resistant and Susceptible Smooth Pigweed (*Amaranthus hybridus*). *Weed Technol.*, **759-764**, 1999.

Moseley C., Hatzios K. K. and Hagood E. S.: Uptake, Translocation and Metabolism of Chlorimuron in Soybean (*Glycine max*) and Morningglory (*Ipomea spp.*). *Weed Technol.*, **7**, 343-348, 1993.

Olson B. L. S., Al-Khatib K., Stahlma P. and Isakson P. J.: Efficacy and metabolism of MON 37500 in *Triticum aestivum* and weedy grass species as affected by temperature and soil Moisture. *Weed Sci.*, **48**, 541-548, 2000.

Powles S. B. and Shaner D. L.: *Herbicide Resistance and World Grains*. CRC Press, London, New York, 2001.

Roberst, T. R. (Ed.): *Metabolic Pathways of Agrochemicals*. Part 1: Herbicides and Plant Growth Regulators. The Royal Society of Chemistry, Science Park, Cambridge, U.K., 1998, pp.451-578.

Rodaway, S. J., Teclé B. and Shaner D. L.: Mechanisms of selectivity of AC 322, 140 in paddy rice, wheat and barley. BCPC Conference - Weeds, Brighton, U.K., 1993, pp.239-246.

Schulte, M. Kreuz K., Nelgen N., Hudetz M. and Meyer W.: CGA 152-005 - A new herbicide for control of broadleaved weeds in European maize. BCPC Conference - Weeds, Brighton, U.K., 1993, pp. 53-59.

Shaw, D. R. and Wesley M. T.: Interacting Effects on Absorption and Translocation from Tank Mixtures of ALS-Inhibiting and Diphenylether Herbicides. *Weed Technol.*, **7**, 693-698, 1993.

Siminszky, B., Corbin F. T. and Sheldon Y.: Nicosulfuron Resistance and Metabolism in Terbufos- and Naphtalic Anhydride-Treated Corn. *Weed Sci.*, **43**, 163-168, 1995.

Simpson, D. M. and Stoller E. W.: Physiological Mechanisms in the Synergism between Thifensulfuron and Imazetapir in Sulfonylurea-Tolerant Soybean (*Glycine max*). *Weed Sci.*, **44**, 209-214, 1996.

Sterling, T. M. and Jochem H. S.: Uptake, Translocation and Metabolism of Picloram and Metsulfuron Methyl by Two Locoweed Species. *Weed Sci.*, **43**, 13-17, 1995.

Sweetser, P. B.: Safening of sulfonylurea herbicides to cereal crops: mode of herbicide antidote action. BCPC Conference - Weeds, Brighton, U.K., 1985, pp. 1147-1154.

Werck-Reichhart, D.: Herbicide metabolism and selectivity role of cytochrome P 450. BCPC Conference- Weeds, Brighton, U.K., 1995, pp. 813-822.

Zimdahl, R.L.: *Physiology of herbicides in plants*. Fundamentals of Weed Sci. (Second edition), 1990, pp. 352-370.

---

## Absorption, Translocation and Metabolism of the Sulfonylurea Herbicides in Plants

### SUMMARY

Absorption, translocation and metabolism are processes affecting the efficacy of sulfonylurea herbicides. These processes contribute significantly to selectivity but are also known to effect the development of plant resistance to this group of herbicides. Sulfonylureas may be absorbed by both ground and above ground plant parts. The level of absorption depends on numerous factors such as: development stage of the plant, ambient temperature, soil humidity, fertilizers added to herbicides, application in combination with other herbicides, surfactants, plant cultivars, mode of herbicide application, various additives. Having been absorbed, the herbicide moves to the place of action whereby the direction of translocation depends on the mode of absorption. Foliarly absorbed sulfonylureas are primarily basipetally translocated. Acropetal translocation is correlated to root absorption. In addition, some herbicides belonging to this group are translocated in both directions. The level and rate of translocation depend on: soil humidity, antagonistic effect of other herbicides (in case of application of herbicide combinations), additives, fertilizers etc. Sulfonylureas in plants are subjected to different metabolic changes which mostly contribute to the inactivation. These transformations are considered to be catalyzed by the cytochrom P-450 monooxygenase enzymic system. Eventually, this process is also known to be affected by numerous factors such as: temperature, soil humidity, plant cultivar, mixtures with other pesticides etc.

**Key words:** Absorption; Translocation; Metabolism; Sulfonylurea; Selectivity

---