

MECHANIZMY ÚČINKU HERBICIDŮ A PROJEVY JEJICH PŮSOBENÍ NA ROSTLINY

Inhibitory biosyntézy lipidů – Inhibitory ACCasy (listové graminicidy)

HERBICIDE MODE OF ACTIONS AND SYMPTOMS OF PLANT INJURY BY HERBICIDES:
INHIBITORS OF LIPIDS BIOSYNTHESIS – ACCASE INHIBITORS

Miroslav Jursík, Josef Soukup, Josef Holec, Veronika Venclová
Česká zemědělská univerzita v Praze

Lipidy (tuky) jsou základními stavebními jednotkami buněčných membrán, kutikuly a korkové vrstvy endodermálních buněk Caspariho proužků, významným způsobem se podílejí na regulaci enzymatické aktivity a v neposlední řadě jsou důležitými zásobními látkami buněk. Z chemického hlediska se jedná o estery trojsytného alkoholu glycerolu a vyšších mastných kyselin. V rostlinách se nachází přibližně 200 různých mastných kyselin. Nejvýznamnějšími nasycenými mastnými kyselinami jsou kyselina laurová, myristová, palmitová a stearová. Nejvýznamnějšími nenasyčenými mastnými kyselinami jsou kyselina olejová a linolenová. Schopnost tylakoidních membrán přenášet protony a elektrony je dána především přítomností kyseliny linolenové, α -linolenové a *trans*- Δ^3 -hexadekanové.

Mastné kyseliny jsou syntetizovány ve stomatech chloroplastů opakovaným navazováním C_2 jednotek, pocházejících z acetyl-CoA. Zdrojem pro syntézu acetyl-CoA jsou triózořfosfáty (především DHAP) vznikající v chloroplastech v Calvinově cyklu, nebo v cytosolu při glykolýze. Acetyl-CoA je nejprve karboxylován na C_3 sloučeninu malonyl-CoA. Vzájemným propojením malonyl-CoA vznikají mastné kyseliny s rostoucím počtem uhlíků až ke kyselině palmitové (C_{16}). Tvorba mastných kyselin s delším uhlíkovým řetězcem již probíhá odlišně. Lipidy pak vznikají v membránách hladkého endoplazmatického retikula, kde dochází k esterifikaci acylů mastných kyselin (navázaných na CoA) glycerolem (obr. 1.).

Tab. 1. Členění inhibitorů ACCasy do chemických skupin

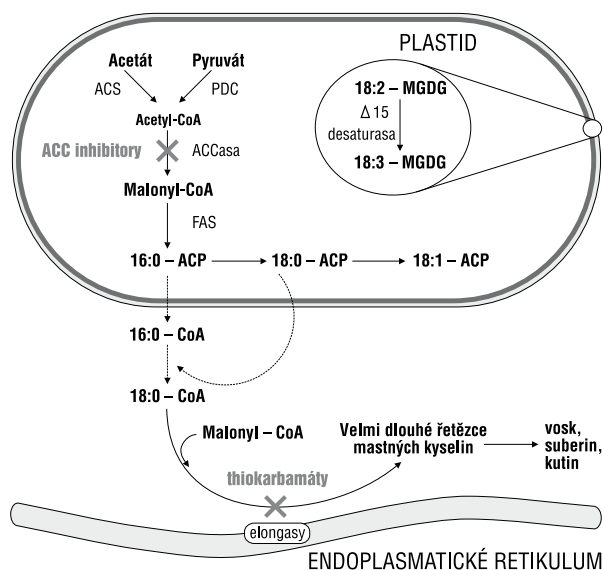
Chemická skupina	Účinná látka	Obchodní název
Aryloxy-fenoxypropionáty (fopy)	fluazifop	Fusilade
	haloxyfop	Gallant
	quizalofop	Pantera, Targa
	propaquizafop	Agil
	fenoxaprop	Puma
Cyklohexandiony (dímy)	propaquizafop	Garland
	cycloxydim	Focus, Stratos
	tralkoxydim	Grasp
	sethoxydim	
Phenylpyrazoliny	pinoxaden	Axial

Inhibitory ACCasy (listové graminicidy)

Acetyl-CoA karboxylasa (ACCasa) je enzym, který se podílí na transkarboxylaci acetyl-CoA na malonyl-CoA, tedy první reakci při biosyntéze mastných kyselin (obr. 1.). ACCasa je víceúčelový protein o velké molekulární hmotnosti s třemi odlišnými funkčními místy působení: biotin karboxylasa, biotin karboxyl proteinový nosič (BCCP) a acetyl-CoA transkarboxylasa. Předpokládá se, že právě acetyl-CoA transkarboxylasa je působením herbicidů z této skupiny ovlivňována.

ACCasa je lokalizována v chloroplastech a cytoplazmě buněk dělivých pletiv, proto jsou vizuální příznaky poškození nejvíce patrné v místech s vysokou koncentrací meristémových buněk (mladé listy). Dochází zde k nevratnému porušení tvorby buněčných membrán, především tylakoidních. Druhotně je inhibována také mitóza a syntéza DNA (1). Většina herbicidů z této skupiny blokuje ACCasu pouze v chloroplastech, pouze *pinoxaden* inhibuje ACCasu také v cytoplazmě (duální efekt).

Obr. 1. Schéma biosyntézy mastných kyselin a místo působení inhibitorů ACCasy a thiokarbamatů podle GRONWALDA (1991)



(ACS – Acetyl-KoA syntetéza, PDC – komplex enzymů pyruvat dehydrogenas, FAS – syntasa mastných kyselin, ACP – proteinový nosič acylu, MGDG – monogalaktosyldiacyl glycerol)

Obr. 2. Ježatka kuří noha je listovými graminicidy spolehlivě potlačována, aplikaci je však třeba provést včas (do konce odnožování)



Inhibitory ACCasy jsou dle chemického členění aryloxy-fenoxypropionáty (jejich isomery) neboli „fopy“, cyklohexandiony neboli „dimy“ a nejnověji také phenylpyrazoliny neboli „deny“ – dosud pouze účinná látka *pinoxaden* (tab. I.). Herbicidně účinné jsou však pouze R isomery (S isomery obvykle komerční přípravky neobsahují). Většina fopů je formulována jako estery (ethyl, methyl, atd.), které usnadňují příjem a transport do buněk, kde

Obr. 3. K potlačení pýru plazivého je obvykle třeba použít vyšších dávek listových graminicidů, případně dělenou aplikaci



jsou pak rychle přetvořeny cytoplazmatickými esterázami na kyseliny a rozváděny cévními svazky (především floemem) po celé rostlině. Listový příjem dimů může být oproti fopům nižší, zejména při horších aplikačních podmínkách.

Herbicidy z této skupiny se používají pouze k postemergentní regulaci trávovitých plevelů, proto se často označují jako listové graminicidy. Oblast použití je poměrně široká podle jednotlivých účinných látek. Některé přípravky lze použít pouze ve dvouděložných plodinách, tedy i v cukrovce: *fluazifop* (Fusilade), *propaquizafop* (Garland), *cycloxydim* (Focus), *quizalofop* (Targa, Pantera), *propaquizafop* (Agil). Většina těchto herbicidů působí na široké spektrum jednoletých trávovitých plevelů (obr. 2.), ve vyšší dávce i na vytrvalé druhy (2) – např. pýr plazivý (obr. 3.). Graminicidy *fenoxaprop* (Puma), *tralkoxydim* (Grasp) a *pinoxaden* (Axial) se používají proti jednoletým trávovitým plevelům (oves hluchý, chundelka metlice – obr. 4., psárka polní, atd.) v obilninách (vyjma ovsa).

Ačkoliv některé ACC inhibitory (především fopy) vykazují částečnou půdní aktivitu (horší vzházení některých trav a poškození koleoptile klíčící rostliny), převažuje listový příjem. Příjem těchto herbicidů probíhá relativně rychle, další transport v rostlině je však pomalý a postupuje xylémem i floémem především do meristematických částí, kde se projevuje vlastní účinek. Ve starších částech rostliny je účinnost obvykle nízká.

Zasažené rostliny během 2–3 dní po aplikaci přestávají růst a nevytvářejí nové listy. První viditelné poškození se dostavuje pomalu a projevuje se žloutnutím a nekrotizací apikální části meristému. Již vyvinuté listy mohou poměrně dlouhou dobu vypadat zdravě. Nové listy se ale snadno lámou – jejich pletivo se na bázi rozpadá, podobně jako listová pochva. Zasažené citlivé trávy žloutnou, někdy se objevuje antokyanové zabarvení (obr. 5.), hnědnou a následně odumírají (obr. 6.), nicméně starší listy mohou zůstat zelené velmi dlouho (obr. 4.). Později se i na starších listech objevují chlorózy, které přecházejí v nekrózy. V závislosti na počasí po aplikaci a na růstové fázi trav trvá tento proces 2–3 týdny. Úlet (subletální dávky) listových graminicidů může u citlivých obilnin (ječmene) způsobovat chlorózy listů, poškození stébel, nebo odumření hlavního stébla v závislosti na dávce a růstové fázi plodiny.

Nižší listový příjem těchto herbicidů bývá při menší intenzitě slunečního záření, vyšším zastínění, při nízkých teplotách a za sucha. Naopak vysoké teploty výrazně podporují příjem, a proto herbicidy k regulaci plevelných trav v obilninách je vhodnější při vyšších teplotách aplikovat až v podvečer – je nižší riziko poškození plodiny (3).

Vysoká selektivita listových graminicidů k dvouděložným rostlinám je způsobena odlišnou strukturou jejich ACCasy. Většina trav obsahuje v plastidech i v cytoplazmě pouze tzv. eukaryotní ACCasu, dvouděložné rostliny však mají eukaryotní ACCasu pouze v cytoplazmě, zatímco v plastidech prokaryotní ACCasu, která vykazuje minimální

nebo žádnou biochemickou afinitu vůči těmto herbicidům. Odolnost některých trav (lipnice roční, kostřavy, atd.) k těmto herbicidům je dána rychlejší metabolizací (degradací) účinné látky (1). Selektivita k obilninám je u některých účinných látek zvyšována safenery (*fenoxaprop + mefenpyr*).

TM kombinace listových graminicidů s herbicidy proti dvouděložným plevelům má často za následek snížení účinku listových graminicidů (4). Jedná se o tzv. herbicidní antagonismus. Tento antagonismus lze omezit oddělenou aplikací herbicidů (několikadenní odstup), nebo zvýšením dávky graminicidů v TM kombinaci. Také kombinace listových graminicidů s hnojivy nebývají příliš vhodné, neboť především u ječmene se mohou tyto kombinace projevat fyto toxicky (5).

Cyklohexandiony jsou oproti aryloxy-fenoxypropionátům výrazněji poškozovány UV zářením (5) a jejich aplikace je proto účinnější v podvečerních hodinách, případně za podmračeného počasí. Disociace cyklohexandionů se významně zvyšuje s rostoucím pH aplikačního roztoku, čímž může být omezen příjem herbicidu rostlinou. Aryloxy-fenoxypropionáty jsou formulovány jako estery a proto pH aplikačního roztoku neovlivňuje tak výrazně jejich disociaci, potažmo příjem (6).

Listové graminicidy jsou herbicidy s krátkou perzistencí, malou vodorozpustností a pohyblivostí v půdě a relativně nízkým dávkováním. Aryloxy-fenoxypropionáty jsou v půdě rozkládány především mikrobiálně. Cyklohexandiony jsou rozkládány světelným zářením, hydrolýzou a mikrobiální činností. Herbicidy z této skupiny se jen minimálně proplavují do podzemních vod a nepřestávají tedy pro životní prostředí výraznou hrozbou.

Tato práce vznikla za podpory projektu MSM 6046070901 a NAZV QH71254.

Souhrn

Acetyl-CoA karboxylasa (ACCasa) je enzym, který se podílí na transkarboxylaci acetyl-CoA na malonyl-CoA, tedy první reakci při biosyntéze mastných kyselin. Většina inhibitorů ACCasy blokuje ACCasu pouze v chloroplastech, pouze *pinoxaden* inhibuje ACCasu také v cytoplazmě (duální efekt). Inhibitory ACCasy jsou dle chemického členění aryloxy-fenoxypropionáty neboli „fopy“, cyklohexandiony neboli „dimy“ a phenylpyrazoliny neboli „deny“. Listový příjem dimů, může být oproti fopům nižší, zejména při horších aplikačních podmínkách. Herbicidy z této skupiny se používají k regulaci travovitých plevelů. Některé herbicidy lze použít pouze ve dvouděložných plodinách (*fluazifop*, *propraquizafof*, *cycloxydim*, *quizalofop*, *propraquizafof*, atd.). Graminicidy *fenoxaprop*, *tralkoxydim* a *pinoxaden* je možné použít proti jednoletým travovitým plevelům (oves hluchý, chundelka metlice, psárka polní, atd.) v obilninách (vyjma ova). Zasažené rostliny během 2–3 dní po aplikaci přestávají růst a nevytvářejí nové listy. První viditelné poškození se dostává pomalu a projevuje se žloutnutím a nekrotizací apikální části meristému. Později se i na starších listech objevují chlorózy, které

Obr. 4. Poškození chundelky metlice způsobené herbicidem Puma Extra (fenoxaprop) – dva týdny po aplikaci



Obr. 5. Poškození kukuřice způsobené inhibitory ACCazy se často projevuje antokyanovým zabarvením



Obr. 6. Ječmen je k listovým graminicidům velmi citlivý, k potlačení postačí nízká dávka a působení bývá rychlé (*Fusilade Forte 150 EC* dva týdny po aplikaci)



přecházejí v nekrózy. V závislosti na počasí po aplikaci a růstové fázi trav trvá tento proces 2–3 týdny.

Klíčová slova: mechanismus působení herbicidů, místo působení herbicidů, inhibice biosyntézy lipidů, inhibitory ACCasy, cukrovka, fytotoxicita.

Literatura

1. READE, P. H.; COBB, A. H.: Herbicides: Mode of Action and Metabolism. In NAYLOR, R. E. L.: *Weed Management Handbook*. British Crop Protection Council, Blackwell Science, Oxford, 2002.
2. JURSIK, M.; HOLEC J.; BRANT V.: Biologie a regulace významných plevelů cukrové řepy: Pýr plazivý – *Elytrigia repens* (L.) NEVSKY. *Listy cukrov. řepař.*, 122, 2006 (11), s. 304–308.
3. XIE, H. S. S ET AL.: Spray deposition of fenoxaprop and imazamethabenz on wild oat (*Avena fatua*) as influenced by environmental-factors. *Weed Science*, 43, 1995 (2), s. 179–183.
4. KAMMLER, K. J.; WALTERS, S. A.; YOUNG, B. T.: Effects of adjuvants, halosulfuron, and grass herbicides on *Cucurbita* spp. Injury and grass control. *Weed Technol.*, 24, 2010 (2), s. 147–152.
5. HARKER, K. N.: Amonium-sulfate effects on the activity of herbicides for selective grass control. *Weed Technol.*, 9, 1995 (2), s. 260–265.
6. McMULLAN, P. M.: Grass herbicide efficacy as influenced by adjuvant, spray solution pH, and ultraviolet light. *Weed Technol.*, 10, 1996, s. 72–77.

Jursík M., Soukup J., Holec J., Venclová V.: Herbicide Mode of Actions and Symptoms of Plant Injury by Herbicides: Inhibitors of Lipids Biosynthesis – ACCase Inhibitors

Acetyl-CoA carboxylase (ACCase) is an enzyme that takes part in transcarboxylation of acetyl-CoA to malonyl-CoA, which is first

reaction in fatty acids biosynthesis. The majority of ACCase inhibitors block ACCase in chloroplasts only, while *pinoxaden* inhibits ACCase also in cytoplasm (dual effect). According to chemical classification ACCase inhibitors belong into groups of aryloxyphenoxypropionates or „fops“, cyklohexanediones or „dims“, and phenylpyrazolines or „dens“. Foliar uptake of dims can be lower compared to fops, especially under worse application conditions. Herbicides from this group are used for control of grass weeds. Some of these herbicides can be used in dicotyledonous crops only (*fluazifop*, *propraquizaifop*, *cycloxydim*, *quizalofop*, *propraquizaifop*, etc.). Graminicides *fenoxaprop*, *tralkoxydim*, and *pinoxaden* can be used against annual grass weeds (*Avena fatua*, *Apera spica-venti*, *Alopecurus myosuroides*, etc.) in cereal stands (with the exception of oat). Affected plants stop growing in 2–3 days and do not produce new leaves. First visual injury occurs slowly and can be detected as yellowing and necroses of apical part of the meristem. Later, chloroses occur also on older leaves, turning into necroses. In relation to the weather conditions after application and growth stage of the grasses, this process can take 2–3 weeks.

Key words: herbicide mode of action, herbicide site of action, inhibition of lipid biosynthesis, ACCase inhibitors, sugar beet, phytotoxicity.

Kontaktní adresa – Contact address:

Ing. Miroslav Jursík, Ph. D., Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů, Katedra agroekologie a biometeorologie, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6 Suchbát, Česká republika, e-mail: jursik@af.czu.cz