

Növényvédelmi kémia

Peszticid = növényvédőszer

Minden olyan szer, mely alkalmas a haszonnövények, termények, termékek károsodásának gátlására

Felosztás: a./ a kórokozókat károsító hatások alapján

vírus pusztítók	= viricidok
baktériumölők	= baktericidok
gombaölők	= fungicidok
gyomirtók	= herbicidok
állati kártevőket pusztítók	= zoocidok

Ez utóbbi csoporton belül

atkaölők	= akaricidok
fonálféregirtók	= nematocidok
rovarölők	= inszekticidok
puhatestűeket irtók	= molluszkicidok
rágcsálóirtók	= rodenticidok

A hatásra konkrétan utaló elnevezés is lehet egyféle felosztás alapja.

pl. defóliánsok	= lombtalanítók
deszikkánsok	= növény kiszáradását előidéző szerek
vagy repellensek	= vadriasztók
attraktánsok	= csalogatók

Felhasználás módja is adhat nevet

pl. talajfertőtlenítők (leggyakrabban az inszekticid hatás a fő követelmény, - nagy gőznyomás, viszonylag gyors elbomlás)

Perzisztencia fogalma alatt a szer stabilitását, hatékonyságának hosszát értjük (lassú bomlás, nagy szermaradék érték).

A növényvédőszert a legritkábban használják tisztán, rendszerint adalékanyagok jelenlétében alkalmazzák.

a./ hatóanyag, az a vegyület, mely a biokémiai hatást előidézi	
b./ segédanyag, vagy csak hígításra használják vagy	
kipermetezhető lesz	oldékonyság növelésére (emulgeáló, szuszpendáló szerek)
nem pereg le a levélről	tapadóképesség növelésére
a levél viaszrétegén való	
átjutás	nedvesítőképesség növelésére

tartosság növelése a hatóanyag bomlásának gátlására (pl. gátolja a rovarban lévő lebontó enzim működését)

Az a technológiai folyamat, mely során a hatóanyagból felhasználásra alkalmas szer lesz a formálás.

A szer a hatóanyag(ok)at és segédanyagot tartalmaz, megjelenési formája lehet szilárd, ezen belül por, vagy granulátum, lehet folyadék, vagy akár gáz halmazállapotú is.

A formált szer neve után gyakran feltüntetik a formálás utáni állapotot is, és a hatóanyagtartalom %-os értékét.

Szerformára utaló rövidítések:

E; EC; L; LC;	= emulzióképző folyékony permetezőszer
WP; W; Sp	= nedvesíthető por alakú permetezőszer
WSC	= zsíroidható, folyékony készítmény
FW	= vizes törzsszuszpenzió
LV	= csökkentett permetlével kijuttatható készítmény
D	= porozószer
	G= granulátum

Hatóanyag nevét kis betűvel (kivéve, ha rövidítés), szer nevét nagy betűvel írjuk.

Hatóanyag név nem azonos a kémiai névvel (rövidebb)

Hatásmódra utaló elnevezések

- kontakt hatásúak, az érintkezés útján hatók
- mély hatású, mely felszívódik a növénybe, de nem vándorolt tovább (lokoszisztémikus szerek)
- szisztémikus (transzlokálódó szisztémikus) szerek, melyek felszívódnak és tovább is vándorolnak a növényben.

Mérgezőség, toxicitás

1. LD₅₀ a szájon keresztül beadott szer mg/kg-ban kifejezve, melytől a kísérleti állatok 50 %-a elpusztul (LD = letális dózis)
De vannak bőrön keresztül is felszívódó szerek. A perzisztens szerek felhalmozódva okozhatnak genetikai károsodást, mely nem azonnal, hanem késve jelentkezik.
2. Munkaegészségügyi várakozási idő: az az idő, mely után védőfelszerelés nélkül lehet munkát végezni a területen.
3. Élelmiszeregészségügyi várakozási idő: mely eltelté után a termés, termék fogyasztható (eladható).
4. Környezetvédelmi szempontok. E négyet figyelembe véve alakul ki a mérgezőség mértéke.

a./ Kifejezetten mérgező

b./ Közepesen "

c./ Mérsékelt " "

d./ Gyakorlatilag nem mérgező csoportokba osztjuk őket.

Az anyag tárgyalása során a biokémiai hatást vesszük alapul, mert nem növényvédelmi technológiát tárgyalunk, hanem az egyes vegyületek biokémiai hatásmechanizmusát (amelyeknél ismerjük) vesszük sorra.

Lebontó folyamatokat gátló fungicidek

Cu²⁺-tartalmú vegyületek. A piruvát dehidrogenázt gátolják. A gomba spórák felhalmozzák szervezetükben (preventív védekezés).

Bordói lé: $\text{CuSO}_4 + \text{Ca(OH)}_2 = \text{Cu(OH)}_2 + \text{CaSO}_4$

Burgundi lé: $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CuCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

Rézoziklorid: $3\text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Rézmészpor: Cu(OH)_2

Rézkénpor: $\text{Cu(OH)}_2 + \text{S}$

Kéntartalmú fungicidek: nagy lipidtartalmú gombák (lisztharmat) érzékenyek rá, ezért gondoljuk, hogy maga az elemi kén hatékony és nem a SO₂, vagy H₂S

a./ Elemi kén kolloidba vivő anyaggal

b./ Mészkenlél $3 \text{Ca(OH)}_2 + 11 \text{S} = \text{CaS}_4 + \text{CaS}_5 + \text{CaS}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$

$\text{CaS}_5 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 4 \text{S}$

c./ Bárium poliszulfid: BaS_x

Lebontó folyamatokat gátló szerves fungicidek

Rézionszállítók, ezek maguk zsírolldhatók, a rézzel komplexet képezve könnyebben átmennek a sejthártyán. Kisebb Cu²⁺ koncentráció is hatásos jelenlétükben

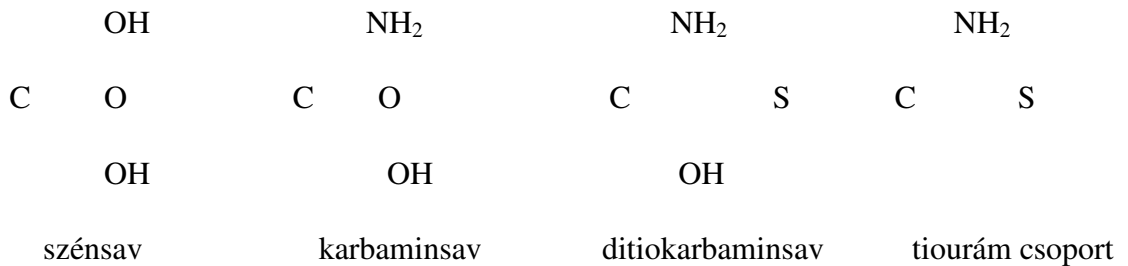
8-oxi-kinolin

8-oxi-kinolin-szulfát

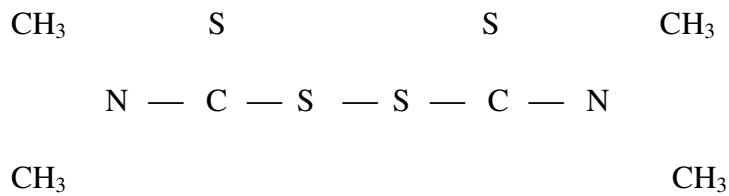
rénoxikinolát

Ditiokarbamát származékok

Ezek önmagukban is fungicidek, nem rézionszállítók. A tioglikolsav $\begin{matrix} \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{SH} \end{matrix}$ és cisztein csökkenti hatásukat, ezért most is — SH csoport megkötést tételezünk fel hatásként (mint a szervesetleneknél)

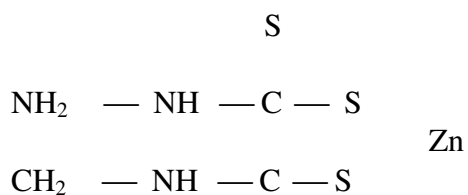


TMTD



tetrametil-tiurám-diszulfid

cineb



cink-etilén bisz ditiokarbamát

mankoceb



ha a fémion Mn^{2+} , akkor maneb a hatóanyag neve

Ftálimid származék fungicidek: szintén SH megkötők

folpet

kaptán

N-triklór-metiltio-ftálimid

N-triklór-metiltio-tetrahidro-ftálimid

Az oxidatív foszforilációt gátló fungicidek

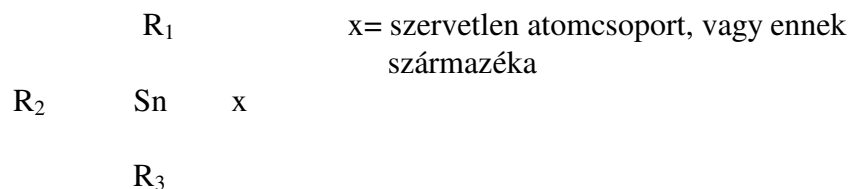
ADP + P_i

ATP

reakció szabályozza. Az oxidatív foszforilációt gátló vegyületek úgy hatnak, mintha ATP-t vittünk volna be. De ezek nem kapcsolnak szét, hanem egyúttal az elektrontranszportot is gátolják.

A mikroba légzése csökken, vagy le is áll, mert a szabályozó funkció ATP fölösleget érzékel.

A triszubsztituált ónvegyületek tartoznak ide R_1 R_2 és R_3 gyűrűs atomcsoport



fentin-hidroxid

fentin acetát

cihexatin

trifenil-ón-hidroxid
fungicidtrifenil-ón-acetát
fungicidtriciklohexil-ón-hidroxid
akaricidFehérje szintézist gátló fungicidek

Tulajdonképpen a nukleinsav szintézist gátolják és ezen keresztül a fehérje szintézisét. Karbendazim hatására jól mérhetően csökkent gombákban az RNS és a fehérje szint.

Benzimidazolszármazék a karbendazim

benzimidazol

purin

2-metoxi-karbonil-amino-benzimidazol

Acilalaminszármazék fungicidek

O

$$\text{R} - \text{C} - \text{N} - \text{CH} - \text{COOCH}_3$$

$$\text{R} \quad \text{CH}_3$$

RNS és fehérje szintézis gátlódik. Főleg hibás és nem

kevesebb az RNS

matalaxil
(metaxanin)

2,6-dimetil-fenil-N-2-metoxiacetil-alanin-metilészter

Szteránvázas vegyületek képződését gátló fungicidek

A gombák sejtmembránjának fontos összetevője az ergoszterol. A triazolcsoportot tartalmazó fungicidek főleg liztharmat ellen hatásos szisztémikus szerek, hatásukra a gombák sejtmembránjának képződése gátlódik, mert az ergoszterol nem jön létre.

Acetil-CoA-ból kiindulva mevalonsavon keresztül jön létre a prenil pirofoszfát normális körülmények között.

Természetes körülmények között az ergoszterolt megelőző valamelyik vegyület itt szabályozza a reakciót, ha ez felhalmozódik lecsökken a mevalonsav képződése. Feltételezik, hogy ennek a természetes eredetű szabályozó anyagnak a mennyiségét növelik meg a fungicidek

a./ Triazolszármazékok

triadimefon

1-(4-klórfenoxi)-1-(1,2,4-triazol-1,il)-3,3 dimetil-2-butanon

b./ Imidazolszármazékok

imazalil

1-(2-2,4-diklór-fenil)-2-2-profeniloxi) etil- 1 H-imidazol

c./ Pirimidinszármazékok

triarimol

1-(2,4-diklór-fenil)-1-fenil-1-pirimidin-
-5-il-metanol**Szétkapcsolók**

Általános biológiai hatással rendelkeznek

DNOC

dinokap

2,4-dinitro-orto-krezol

2,4-dinitro-6-(1-metil-heptil)-fenil-krotonát

*rügyfakadás előtti permetezés**mérsékelten mérgező akaricid,
fungicid, főleg lisztharmat ellen
használatos*

ioxynil

3,5-dijód-4-hidroxi-benzonitril
herbicid

A nitrocsoport a fenol disszociációját segíti elő, az alkilcsoport a lipofilitást, a membránba való beépülést fokozza.

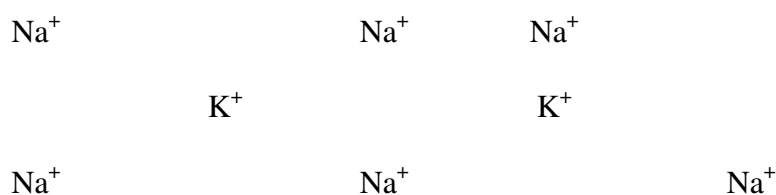
Más vegyületcsoportba tartozók is hathatnak itt, de csak is zömükben fenol származékok, ilyen az ioxnyil nevű herbicid is.

Az idegrendszerre ható peszticidok

Az inger vezetése az idegszövetben történik. Az idegszövetben idegsejtek (neuronok) helyezkednek el közel egymáshoz. Maga az idegsejt aszimmetrikus felépítésű, mert egy hosszú nyúlványt (axon, neurit, dendrit) tartalmaz. Az ideg ingerület vezetése a szöveten belül sejtről-sejtre tevődik át. A neuronok nem érintkeznek egymással köztük egy vékony rés, szinapszis helyezkedik el.

ionok

Nyugalmi állapotban - nincs inger - az axon membránjának külső részén nagyobb a + mennyisége. Kint sok a Na^+ , belül K^+ van, de kevesebb. Inger a preszinaptikus neuron acetilkolin kibocsátásával ad át. Ez nagy elektronvonzó hatásával az axont a Na^+ és K^+ számára áteresztővé teszi.

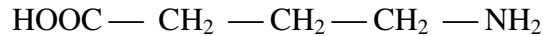


Ezzel megváltozik a potenciál, bent lesz pozitívabb és kint lesz negatívabb. Ez az axonon gyorsan végig vonul és az axon végén lévő vezikulumban tárolt acetilkolin szabaddá válik és megkötődik a másik preszinaptikus neuron acetil-kolin receptorán, ezzel átadta az ingert. Az ingerület megszüntetéséhez le kell bontania az acetilkolint az észteráz enzimmel.

Összefoglalva

1. Acetilkolint kap a receptor
2. hatására az axon membrán permeabilitása és ezzel az axon potenciálja is megváltozik.
3. ez kinyitja a végfácskán lévő vezikulumot és ő ad acetil-kolint
4. le kell bontania a korábban kapott acetil-kolint
5. ennek hatására visszaáll az axon eredeti potenciálja, kint lesz pozitívabb

Bizonyos idegsejteken, így például az emlősök központi idegrendszerében a γ -amino-vajsav játszik ideg ingerület továbbító szerepet. Kísérleti adatok szerint a rovarok idegdúcában szintén a γ -amino-vajsav közvetít.



Az acetil-kolinhoz hasonló szerepet tölt be a preszinaptikus neuronról a posztzinaptikus neuron receptorára megy és megkötődik. Az axon polaritás változása azonban nem Na^+ és K^+ áramlásával megy végbe, hanem kloridion vándorlással. A kloridion vándorlást egy természetes anyag a pikrotoxinin meg tudja gátolni azzal, hogy a kloridion helyére megkötődik és lehetetlenné teszi a Cl^- áramlását. E csoportba, a pikrotoxininnal azonos hatást kifejtőkébe tartozik a toxafén, endoszulfán, lindán. A svábbogár fejéből származó ganglionon való megkötődését a lindán versengett a pikrotoxininnal. Strukturális hasonlóságot is kimutattak a

γ HCH és a pikrotoxinin között.

Pikrotoxininhez hasonló hatást kifejtő nem aromás klórozott szénhidrogének

Lindán = γ HCH

viszonylag nagy göznyomása miatt talajfertőtlenítőként is használatos.

endoszulfán

1,4,5,6,7,7, - hexaklór - biciklo - (2,2,1)
-5-heptén-2,3-bisz-metilén-szulfid

Az endoszulfán mérgező a melegvérűekre is. A méhekre kevésbé mérgező.

Az axonális ingervezetésre ható inszekticidek

Aromás klórozott szénhidrogének

Hatásukat főleg a DDT-n tanulmányozták. A DDT ismétlődő elektromos kisüléseket hoz létre a rovarok idegszövetében. Nyitva tartja a Na^+ számára a kaput, azaz az ion szabadon mozoghat a membránon át mindkét irányban. Nem kovalens kötéssel kötődik, mert negatív korrelációban van a hőmérséklettel a hatása. Más membránokra is hat így pl. 20 μM -ban a kloroplaszt fotofoszforilációját 50 %-ban csökkenti, de nem képes a növényben halmozódni 70 μM -ban az oxidatív foszforilációt is gátolja.

Jellemzője a nagy hatékonyság, a széles hatásspektrum. Erősen eltolja a biológiai gyensúlyt (atkákra, levéltetvekre nem hat). Nagy perzisztenciája miatt felhalmozódik a melegvérűek zsírszövetében, májában, kiürülése lassú és bizonytalan, ezért ma már nem engedélyezett használata.

DDT

klórpropilál (akaricid)

2,2-bisz-p-klórfenil-
izopropilészter
-1,1,1-triklóretán

4,4-diklór-benzilsav-

Hatásuk magyarázásához az ék (háromszög) alaknak a membránba való beékelődését tételezik fel. Beékelődve a hidratált Na^+ -nak megfelelő méretű lyukat hoznak létre a membránon. Ezen molekulák mérete nagyjából azonos a hidratált Na^+ méretével.

Piretroidok

Szintén az axonális ingervezetésre hatnak, ék alakúak is a molekulák.

A *Phyrethrum* félék (pl. krizantém) megszárított virágpóra ismert rovarirtó. Taglózó hatású, de gyorsan bomló hatóanyag. Viszonylag kis dózis szükséges, emlősökre nem mutattak ki semiféle mérgező hatást. Széles hatásspektrum és eddig még nem tapasztalták rezisztencia felléptét.

A természetes piretrinben található komponensek

krizantémsav

piretrolon

Az optikai izoméria nagyon megszabja a biológiai aktivitást. Az R és S forma a szubsztituensek sorrendjét jelenti. A sorrendet a rendszám szabja meg, a legkisebb rendszámú a legutolsó a sorban. Ha több, vagy minden vegyértékével szénhez kapcsolódik a kérdéses (optikailag aktív) szénatom, akkor a további kapcsolat dönt. A -COOH neve előrébb kerül a

rangsorban, mint a , ezt követi (ez pl.),

majd

ha az 1,2,3,4 számozás az óramutató járásával megegyező R-formáról, ha ellentétes S-formáról beszélünk.

piretrin I.

Az R-formák a hatásosabbak

tetrametrin (ftáltrin)

3,4,5,6,-tetrahydro-ftálimido-metil-krizantemát

permetrin

3-(2,2,-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánsav-3-fenoxi-benzilészter

Kiderült, hogy a ciklorpropán részre nincs szükség

fenvalerát

2-(4-klórfenil)-3-metil-vaajsav-3-fenoxi-cián-benzilészter

Itt az S-forma a hatékonyabb, de c sak az önkényes rangsor miatt lett ez S az R helyett.

Kiderült, hogy még az észter kötés sem előfeltétel, hiszen egy éter ugyanolyan hatást fejt ki, ez az etofenprox

etofenprox

3-fenoxi-benzil-2-(4-etoxi-fenil)-2- metil-propiléter

A mikroszóma frakció enzimeit képesek a piretroidok lebontására. Ha olyan anyaggal együtt visszük ki, amely gátolja a mikroszóma frakció enzimeit, akkor hatásfokozást szinergista hatást érünk el. Számos metilén dioxifenil csoportot tartalmazó vegyület rendelkezik a hatással. Alkilcsoportok elhelyezkedése növeli a lipofilitást és ezzel a sorrendbe történő jobb bejutást

piperonil-butoxid

3,4-metiléndioxi-1-propil-6-(butoxi-etoxi)-etoxi-metil-benzol

Az acetilkolin receptorra ható inszekticidek

nikotin

kartap

N-metil-pirrolidin-piridin
propán

1,3-dikarbamoiltio-2-dimetil amino-

Hatásukat a képződő kvaterner nitrogén pozitív töltésével fejtik ki. Az acetilkolin helyett kötődnek meg.

Az acetilkolin észterázra ható vegyületek

A foszforsav és szénsav szerves származékai a legfontosabbak. Az enzim szerincsoportján megkötődnek, de vízzel nem, vagy csak nagyon lassan hidrolizálnak be.

Foszforsavszármazékok

orto foszforsav tiolfoszforsav tionfoszforsav ditiofoszforsav

ha a HO-csoportnak csak a hidrogénját helyettesítjük szerves atomcsoporttal foszfát-ról, ha az egész HO-csoportot foszfonát -ről beszélünk.

Alloszterikus (más helyen kötődik a gátló, mint az acetilkolin) gátlás is bizonyított. ezért némely foszforsav származék szerkezete nem emlékeztet az acetilkolinra. Az enzim képes a fenilacetát hidrolizására is, a paration szerkezete erre emlékeztet.

Foszforsav származék a
diklórfosz (DDVP)

gyors, de nem tartós
hatásúak
a foszforsav származékok

O,O-dimetil-O-2,2-diklórvinil-foszfát

tionfoszforsavszármazék a metilparation

400 kártevőről bizonyosodott be,
hogy hatékony ellenük. (Széles
hatásspektrum)

O,O-dimetil-O-(4-nitro)fenil tionfoszforsav

ditiofoszforsavszármazék a malation

a malation nagyon kevésbé
mérgező, de a csoportban is
vannak erősen mérgezők

O,O-dimetil-S-(1,2-dikarbetoxi)-etil-ditiofoszfát

Karbamátszármazék inszekticidek

A foszforsavszármazékoknál valamivel gyorsabban lehidrolizálnak az acetilkolin észteráz enzimről a karbaminsav szerves származékai, ezért valamivel kisebb a mérgezőségük is, bár ez vegyületenként változó

karbaril

karbaminsav származékok e vegyületek

N-metil-1-naftil karbamát

rágó kártevők, pl. burgonyabogár lárvája ellen.

karbofurán

talajlakó kártevők irtására, de a talajlakó baktériumok némelyike képes lebontani. Sok esetben a második kezelés már hatástalan. Inszekticid, nematocid, hatás, de LD₅₀ = 11 mg/kg

akaricid

N-metil-(2,3-dihidro-2,2-dimetil)-
-7-benzofuranil-karbamát

prokarbofurán fogalom

karboszulfán

szisztémikus hatású, talajlakó kártevők ellen. LD₅₀ = 185-200 mg/kg

2,3-dihidro-2,2-dimetil-benzofuran-7-il.-N-
-(dibutilamino)-tio-N-metil-karbamát

Herbicidek

Először a szintézises folyamatokat gátlókat vesszük sorra.

Fehérj szintézist gátló herbicidek

a./ Az elágazó aminosavak képződését gátlók

Az acetolaktát szintetáz (ALS) enzim működését bénítják

+ TPP (H)

α -aceto-tejsav

Nem tisztázott pontosan a gátlás helye, több különböző csoportba tartozó vegyület is gátol pl: szulfonilurea, imidazolinon származékok stb. E két csoport a legfontosabb, a különböző vegyületszoportok az enzimfehérje nem azonos helyén kötődnek meg. Úgy tűnik, hogy a végtermék (valin, leucin, i-leucin) helyén kötődnek meg, ahol ez a szabályozó szerepe miatt kötődik meg. A leucinnel történő versengést bizonyították.

Szulfonilurea származékok

klórszulfuron

gabona félékben, kétszikű
gyomok ellen.
Mind gyökéren, mind
levélen át hatásos a klór-
szulfuron

2-klór-N-[(4-metoxi-6-metil-1,3,5, triazin-2-il)-amino-karbonil] - benzol szulfonamid

Imidazolinon származékok

imazapír

hosszú életidejű, széles hatásspektrumúak. Az imazapír nem is szelektív. Pre- és posztemergens használat egyaránt előfordul. Szója védelmére szokták őket felhasználni.

2-(4-izopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il)-nikotinsav

A glutamin szintézisét gátló herbicid

Ha nem képződhet glutamin a felvett N-tartalmú vegyület nem tárolható, emiatt a N-hiány miatt a többi aminosav sem képződhet

glufozinát ammonium

nem szelektív a már kicsirázott gyomokat pusztítja el, premergens használat. A talajban gyorsan bomlik.

ammonium-DL-homoalanin-4-il-metil-foszfinát.

A gyűrűs aminosavak képződését gátló herbicid

glifozát

a sikimisav és korizminsav között gátol. Felhalmozódik az előbbi és nem képződik korizminsav. Mélyen gyökerező egyszikű gyomok ellen (pl. tarack). Levélherbicid, talajban elbomlik.

N-foszfonoetil-glicin

A t-RNS és aminosav kapcsolódását gátló vegyületek Klóracetanilid származékok propaklór

a kukoricának viszonylag nagy a tűrőképessége a szerrel szemben

N-izopropil-klór-acetanilid

acetoklór

N-(etoxi-metil)-2-etil-6-metil-klór-acetanilid

Lipidek szintézisét gátló herbicidek

Nem gátolják a karotinoidok és szteránvázas vegyületek képződését csak a zsírsavak képződését. De ez nagyon károsan hat a membránok szerkezetére. Könnyű átjárhatóság, gyors vízvesztés, kiszáradás, terminális oxidáció és a fotoszintézis fényreakciója is károsodhat.

Tiolkarbamát származékok

EPTC

vernolát

N,N-di-n-propil-S-etil-
tiokarbamát
-tiokarbamát

N,N-di-n-propil-S-n-propil-

Ezek így minden növényt károsítanak, de antidótumot fejlesztettek ki, mely a kukoricát megvédi

antidótumuk (diklórmid)

N,N-diállil-2,2,-diklór-acetamid

Az acetyl-CoA karboxiláz enzim működését gátló herbicidek

Nem tud képződni a malonil-CoA. Mind a zsírsavak, mind a karotinoidok és szteránvázas vegyületek képződése elmarad. Nem világos még, hogy a biocitin CO₂ felvételét, vagy a karboxibiocitin CO₂ átadását gátolják-e. Két vegyületcsoport tartozik ide.

1./ Aril-oxi-fenoxi-propionsav származékok
diklofop-metil

e vegyületcsoportot a fűfélék írtására használják kétszikű kultúrában, de a diklofop-metil nagyon szelektív.

2,4-diklór fenoxi-fenoxi-propionsav metil-észter

búzában vadzab irtására használják.

2./ Ciklohexándion származékok

alloxidim-Na

Fűfélék irtására kétszikű kultúrában.
Gyökérherbicidek

3-[-1-(allil-oxi-imino)-butil-] -4-
-hidroxil-6,6-dimetil-2-oxo-
-1-metoxi-karbonil-ciklohex-3-én Na só

A membránokat károsító herbicidek

A protoporfirinogén oxidáz enzimet gátolják. Létrejön a protoporfirinogén IX, ebből négy — CH₂— csoport — CH = vé, valamint két pirrol gyűrű — NH csoportját nitrogénné kellene alakítani. Felhalmozódik a kloroplastban a proporfirinogén IX., majd nagy feleslege miatt kimegy a citoplazmába és ott nem enzim úton oxidálódik protoporfirin IX-é. Ennek itt nem lenne helye és peroxid jellegű, vagy atomos oxigént hoz létre, ez a kettős kötések oxidálja, a lipideket szétzúrodja. Etángáz képződik, mely nyomásával szétszakítja a membránt.

Difeniléter-származékok

nitrofen

Az e csoportba tartozók inkább kétszikűeket irtanak.

Gabonában preemergensen használatos

2,4-diklórfenil-4-nitro-fenil éter

Sejtosztódást gátló herbicidek

a./ Mikrotubulusok képződését gátlók

trifluralin

benefin

N,N-dipropil-2,6-dinitro-
-4-trifluor metil-anilin

egyszikűek gyökerei különösen érzékenyek. A magorsófonal képződése gátlódik. Kétmagvú és mag nélküli sejtek jönnek létre.

b./ Mikrotubulusok orientációját gátlók
klortal-metil

2,3,5,6-tetraklór-tereftálsav dimetil észter

A növények növekedését befolyásoló vegyületek

Természetes eredetű növekedésszabályozó anyagok

- a./ Auxinok
- b./ Gibberellinek
- c./ Citokininek
- d./ Abszcizinek
- e./ Etilén

auxin= β -indolil ecetsav
(IES, IAA)

a triptofánból (indolil alanin) képződik

A hajtáscsúcsban és a fiatal levelekben képződik, innen áramlik a növény különböző részeibe. A hajtás jóval több auxint tartalmaz, mint a gyökér. Ennek megfelelően a hajtás nagyobb auxin mennyiséget is igényel a növekedéséhez, mint a gyökér. Az az auxin mennyiség amire a hajtásnak szüksége van a gyökérre, gátlólag hat és fordítva a gyökérre hatékony mennyiség a hajtás növekedésére még nem hat. Általában igaz, hogy fiziológias koncentrációban fokozzák a sejtnyúlást, nagyobb töménységben gátolják a növekedést, sőt toxikus hatásúak.

Valószínűnek látszik, hogy az RNS-ek szintézisét segítik elő. Nagy dózis esetén felborul az egyensúly, eltérő lesz a nukleinsav és fehérje mennyisége az egyes szervekben.

Gibberellinek: nem hatnak a gyökér növekedésére, de hatnak a magvak, a rügyek nyugalmi állapotára. A csirázás elősegítésére használják, hő és fénykezelést lehet helyettesíteni velük. Harmincnál több rokon vegyülete található meg a növényekben.

a CCC a gib. szintézisét gátolja

gibberellinsav

klór-kolin-klorid
segítségével rövid és vastag szárú (el nem dőlő)
gabonát lehet létrehozni

flurenol

9-hidroxi-9-karboxi-fluoren
fokozza az auxin hatású vegyületek
herbicid tulajdonságát

Citokininek nem használunk olyan herbicidet, amely a citikinineken keresztül hat, de mint növényi hormonok fontos szerepet töltenek be. A sejtosztódást stimulálják, nagyon fontos az auxinokkal alkotott arány. Az auxinokkal együtt a differenciálódásra is hatnak.

kinetin (kókusztejben)

zeatin (kukoricában)

6-furfuril-amino-purin
adenin

3-metil-3-hidroxi-metil-allil-

benzil-adenin

a rügyképződés elősegítésére, a
csirázóképesség fokozására használják

szintetikus termék

Etilén $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$

Az öregedési folyamatokat sietteti. Természetes szabályozója a levelek propilén lehullásának. Leggyakrabban gyümölcsök érlelésére használják. Hatása elég specifikus, a propilén kisebb mértékben hat. Amelyik növény az auxinra jól reagál az az etilénre is. Számos vegyület elősegíti képződését (2,4-D, gib., citokininek, abszcizinsav, aminosavak, aszkorbinsav stb.).

etefon

paprika, paradicsom, érési
ütemének gyorsítása, megkötés elősegítése

2-klóretil-foszfonsav

Belőle a növényben képződik etilén. Felhasználják az érés elősegítésére, betakarítás siettésére, a könnyebb (gépi) leszedés előidézésére. Rügyek nyugalmi állapotának megszakítására.

Abszcizinsav a gib. és citokininek hatásával ellentétes folyamatokat idéz elő. Előidézi (megnyújtja) a nyugalmi állapot. Előidézi a levelek lehullását (abscission=lemetszés), gyümölcsök lehullását.

Auxin hatású vegyületek

α -naftil-ecetsav β -naftoxi-ecetsav

Mindegyik az auxinhoz hasonló hatást mutat az α - naftil-ecetsav is, a β -naftoxi-ecetsav és fenoxi ecetsav is szintetikus termékek (burgonya csirázásgátlása). A *-gal jelzett szénatom reakcióképessége úgy fokozható a fenoxi-ecetsav molekula esetében, ha tőle meta helyzetben klór szubsztituenseket helyezünk el.

2,4-D

2,4,5-T

2,4-diklór-fenoxi-ecetsav

2,4,5-triklór-fenoxi-ecetsav

Egyszikű kultúrában a kétszikű gyomokat irtja. Levél herbicid

Nagyon erélyes herbicid. Nehezen irtható fás gyomok, illetve cserjék, bokrok irtására (Vietnámi háború)

A *-gal jelzett 6-os helyen nem lehet szubsztituens, mert akkor működésképtelenné válik. A 2,4,6-T a paradicsomban (ezt megvédi) a 2,4-D antidótuma.

A receptorhoz kötődést tanulmányozva megállapították, hogy a receptor fehérje molekula cisztin részéhez kapcsolódnak a 6-os szénatommal, ezért kell annak szabadon maradnia.

A kétszikűeket károsító hatásuk lehet fizikai eredetű (egyszikűek felálló vékony, viaszréteggel borított leveleiről lepereg stb). de számos tény — (a bab esetében a 2,4-D 33 %-a kapcsolódik glutaminsavval, még a kukorica 1 %-a) az aminosavakkal való kapcsolódás pl.

mely növényeknél még hatásfokozó, az állati szervezetben detoxifikáló — utal az egy- és kétszikűek eltérő anyagcseréjére

MCPA

2,4-DP (diklórprop)

2-metil-4-klór-fenoxi-ecetsav
propionsav
a gabona ellenállóbb e szerrel
érzékenyeb-
szemben, mint a 2,4-D-vel
szemben (utóbbi a gabona is megsíny-
li kicsit)

2,4-diklór-fenoxi-2-

egyek gyomnövények

nek - nehezen bírják lebontani -
a szek-propionsavat tartalmazó fe-
noxi származékokat.

mekoprop

2,4-DB

2-metil-4-klór-fenoxi-2-propionsav

2,4-diklór-fenoxi vajsav

Szuperszelektív hatású a 2,4-DB. Láttuk, hogy az eddigiek a kétszikűeket pusztították el. A 2,4-DB-t kétszikű kultúrnövény - lóhere, lucerna, borsó - védelmére használják fel. A 2,4-DB ugyanis nem toxikus, de a növények mint zsírsavat kezdik el lebontani. A fenoxi vajsav (ATP + CoA-SH-val) a 2,4-diklór fenoxi butiril CoA-t hozza először létre. Majd FAD kettőskötést hoz létre, melyre víz addicionálódik, létrehozva a hidroxil származékot, egy újabb NAD⁺ a hidroxicsoportot ketová oxidálja, majd egy újabb CoA-SH-val acetyl CoA és 2,4-diklórfenoxi acetyl-CoA jön létre. Ez vízzel 2,4-diklór fenoxi ecetsavvá és CoA-vá alakul. A növény maga állítja elő a számára toxikus terméket. Azok a növények (lóhere, lucerna, borsó), melyek nem rendelkeznek a zsírsav anyagcsere enzimeivel nem bontják le az egyébként nem toxikus 2,4-DB-t.

2,4,5-TE (klorinol)

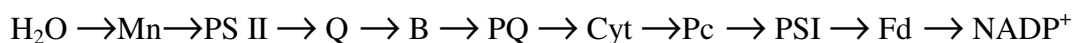
gyökérherbicidek. Oxidációjával, mely részben a gyökérben, részben a talajban megy végbe 2,4,5-T jön létre.

2,4,5-triklór-fenoxi-etanol

A fotoszintézisre ható herbicidek

A kereskedelmi forgalomban lévő herbicidek jelentős része hat a fotoszintézisre, a növényekre jellemző anyagcsere folyamatra. De nem ismerünk olyan vegyületet, mely a fotoszintézis sötét reakcióját gátolná. Mind a fényreakcióra hat. A fényreakció folyamatában öt olyan helyet ismerünk, amelyet gátolni lehet.

Az elektron útja a fényreakció során:



1. bipyridilium származékok
2. (másodlagos hatás pl. Hg^{2+})
3. difenil-éterek, dinitro anilinszármazékok (pl. trifluralin másodlagos hatása)
4. a kereskedelmi forgalomban lévő herbicidek zöme itt hat
5. karbonil-cianid-fenilhidrazon származékok

A 4. gátló hely az egyik legfontosabb, nagyon különböző szerkezetű vegyületek hatnak itt. Matematikai modellt állítottak fel, és ebbe a modellbe csak azok a vegyületek tartozhattak bele — a 4. helyen történő gátlás feltétele — melyek

1./ sp^2 hibridizációja szén és N közötti kötést tartalmaznak. A hatékonyságot befolyásoló tényezőként a modelbe a

2./ megfelelő lipofilitású szubsztituens

3./ megfelelő térhatású szubsztituens helyettesítendő be. A lipofilitás és a térkitöltés behelyettesítésével nagyjából meg lehetett mondani előre valamely vegyület hatékonyságát.

Igy pl. a karbamidszármazékoknál

a./ a szén sp^2 kötése N-el adott két irányba is.

b./ A monuronban a fenilcsoport biztosítja a lipofilitást

c./ A másik N-en lévő metil csoportok a megfelelő térhatást biztosítják.

Az sp^2 C-N kötés szükségességét azzal magyarázzák, hogy a nitrogén — nem kötő — elektronpárjával H-hid kötést hoz létre a receptor molekulával. Egyesek szerint a viszonylagos polarizáltság elég a hatás megmagyarázásához.

Az sp^2 hibridizációjú vegyületek közül

karbamid

karbaminsav

anilid

uracil

piridazinon

sz-amino-tirazinok

ezek a legfontosabbak, ezeken felül más csoportba tartozó vegyületek között is vannak herbicid tulajdonságúak, de ezek felhasználása nem nagyon elterjedt.

A triazinszármazékok felfedezése, mint herbicideké egy véletlenül (feldőlt hordó mentén kipusztult növények a Ciba-Geigi cégnél) múltott. Klorótikus tüneteket tapasztaltak, ezért először a klorofill lebontására gondoltak. Egy Gast nevű kutató (1958) megnézte, hogy cukor oldatba helyezett növények esetében mit csinál a herbicid, kiderült hogy semmit, mert a fotoszintézis végterméke a cukor rendelkezésére állt. Ekkor a fotoszintézisre történő hatást tekintették bizonyítottnak, különösen miután bizonyították az u.n. Hill-reakció gátlását is.

Ekkor a karbamidszármazékokról már tudták, hogy a fotoszintézist gátolják, azt kellett eldönteni, hogy azonos helyen, vagy máshol gátolnak-e. Egy roppant szellemes kísérletet végeztek.

A tripszin fehérje hidrolízist végző enzim. Azt tapasztalták, hogy enyhe tripszines kezeléssel a kloroplaszt elveszti a herbicidek iránti érzékenységét, mind a karbamid, mind a triazinszármazékok esetén. Az ilyen enyhe behatás csak a kloroplaszt külső felületén lévő fehérjét támadhatja meg. A felszínen lévő "védő" szerepet ellátó fehérjéhez kötődnek, megváltoztatják ennek a töltéseloszlását és ezzel meggátolják a Q és B közötti elektron átadást.

Másik bizonyíték a sugárzó azido atrazinnal,

azido atrazin

atrazin

Az azido atrazin az atrazinhoz hasonlóan gátolja a fényrakciót, van azonban egy jellegzetes tulajdonsága, UV fény hatására irreverzibilisen, kovalens kötéssel kötődik meg a kloroplaszton. C^{14} tartalmú sugárzó izotópot tartalmazó azido atrazinnal bizonyították, hogy a két atrazin féleség verseng egymással a kötőhelyért. A megkötött azido atrazin a kloroplaszt külső felületén volt kimutatható.

Karbamidyszármazék herbicidek

monuron

diuron

N-(4-klór)-fenil-N N-
-dimetil karbamid

Vízben rosszul oldódnak ezért tartós hatásúak. A mélyebb talajrétegbe nem hatolnak le, ezért 3 évnél idősebb szőlő, gyümölcsös nem károsul. A monolinuron és linuron kevésbé perzisztens, vízben jobban oldódik, ezért más a felhasználása is.

Karbamátszármazék

dezmedifám

cukorrépa gyomirtására, a cukorrépa lebontja (szelektív)

Anilid származék

propanil

a rizs szelektív gyomirtószere, a rizs lebontja

3,4-diklór-propion-anilid

Klór-amino-sz-triazinszármazékoksimazin
(aktinit DT)atrazin
(aktinit PK)

2-klór-4-etilamino-6-izopropil-amino-sz-triazin

A kukorica gyomirtószerei. A kukorica, köles és cirok lebontotta. A kukorica kloroplasztja érzékeny vele szemben. Azaz a szer lebomlik még mielőtt a kloroplasztba érne, kukorica, köles és cirok esetében. Szőrös disznóparéj, kanadai betyárkórónak a kloroplasztja rezisztens, itt nem lebontásról van szó. Viszont érzékenyek a karbamidszármazékokkal szemben. A rezisztens és nem rezisztens Amaranthus retroflexus membránfehérjéi között csak egészen minimális különbséget találtak.

a Q-t és B-t borító fehérje kötőhelyének
sematikus ábrázolása

Metoxi-amino-triazinszármazékok

Viszonylag jó vízdékonyság, levélherbicidként is hatásosak. Viszonylag gyors, mégis elég tartós a hatás. Nem szelektívek (szőlő, gyümölcsös)

szekbumeton

terbumeton

Metil-tio-amino-triazinszármazékok

Vízben elég jól oldódnak. Hatásuk gyors, de rövidebb hatástartam. Van közöttük totális gyomirtó (satin), valamint zöldségfélék védelmére használatos (prometrin, aziprotrin)

satin

prometrin

totális gyomirtó

petrezselyem, zeller, burgonya védelmére

aziprotrin

káposzta, hagyma
növényvédelmére használt.

Bipiridiliumszármazék herbicidek

Lombtalanító (defóliáló) hatásúak. Az 1-es helyen hatnak csak a 2,2 - és a 4,4 - bipiridilium származékok hatékonyak.

diquat dibromid

paraquat-diklorid

1,1-etilén-2,2-bipiridilium-dibromid

1,1-dimetil-4,4-bipiridilium-diklorid

4,4-bipiridiliumion

piridiliumion

2,2-bipiridiliumion

4,4-bipiridiliumion

Hatás a klorofill gyors elszíntelenítése H_2O_2 keletkezése miatt

