



Herbizide

Claudia Pöhner, SS 01; Katja Schütz, SS 11

Gliederung

1	Einteilungsmöglichkeiten	1
1.1	Nach Wirksamkeit.....	1
1.2	Nach Wirkungsweise	2
2	Wirkungsweise von Glyphosat	3
3	Wirkungsweise von Paraquatdichlorid.....	4
4	Wirkungsweise von Atrazin	6

Einstieg: Bei den Herbiziden handelt es sich um Pflanzen-Vernichtungsmittel, die „unerwünschten“ Pflanzen-Wuchs (Schad-Pflanzen) beseitigen. Sie bestehen aus den unterschiedlichsten Wirkstoff-Klassen, wobei 95% aller angewandten Herbizide organische Verbindungen sind. Anorganische Verbindungen, wie z. B. Kupfer(II)-sulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) oder Natriumchlorat (NaClO_3) standen zwar am Anfang der chemischen Unkraut-Bekämpfung, wurden jedoch nach und nach durch organische Verbindungen ersetzt.

Herbizide werden verwendet, um

- den Ertragsverlust in der Landwirtschaft durch Unkraut-Konkurrenz einzudämmen,
- Geld zu sparen (chemische Unkraut-Vernichtung schneller als manuelle Entfernung),
- einen gepflegten Rasen vorzeigen zu können.

Um sich in dem „Durcheinander“ der Herbizide zurechtzufinden, werden diese sinnvoll unterteilt.

1 Einteilungsmöglichkeiten

1.1 Nach Wirksamkeit

Herbizide kann man in **Total-Herbizide** und **selektive Herbizide** unterteilen. Eine Selektivität kann unterschiedliche Ursachen haben:

- Unterschiede zwischen der Aufnahme in die verschiedenen Pflanzen,
- unterschiedliche Empfindlichkeit des Stoffwechsels gegenüber den Herbiziden,
- unterschiedliche Fähigkeit der Pflanzen, diese Fremd-Stoffe zu entgiften.

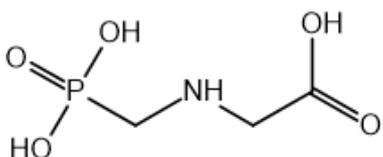
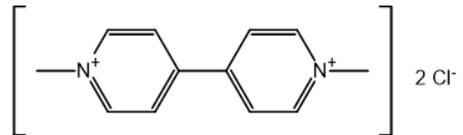
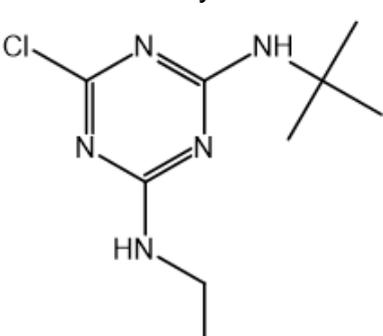
Allerdings handelt es sich hier um eine problematische Einteilungsweise, da es oft nur auf die aufzuwendende Wirkstoff-Menge pro Flächen-Einheit ankommt. Weitaus sinnvoller ist folgende Unterscheidung.

1.2 Nach Wirkungsweise

Für die Herbizide kann nach ihren Angriffspunkten im Stoffwechsel der Pflanzen eine Einteilung vorgenommen werden. Man unterscheidet hierbei:

Angriffspunkt im Stoffwechsel	Beispiele
Photosynthese-Hemmer	Harnstoff-Derivate, Triazin-Derivate
Atmungshemmer	Pentachlorphenol, substituierte Dinitrophenole
Wuchs-Stoffe	Phenoxyalkylcarbonsäuren
Mitose-Hemmer	Carbamate, Aniline
sonstige Eingriffe in wichtige Biosynthese-Wege	Phosphonsäure-Derivate

Auf folgende Herbizide wird nun näher eingegangen:

Verbindungs-klassen	Beispiele	Wirkungs-weise	Sonstiges
Phosphon-säure-Derivate	<p>Glyphosat</p> 	hemmt die Synthese aro- matischer Ami- nosäuren	Total-Herbizid
Heterocycli-sche Verbindungen (Bipyridinium-Verbindungen)	<p>Paraquatdichlorid</p> 	Photosynthese-Hemmer (PS II)	Total-Herbizid, eingeschränk- tes Anwen- dungsverbot in Deutschland
Heterocycli-sche Verbindungen (Triazin-Derivate)	<p>Terbutylazin</p> 	Photosynthese-Hemmer (PS I)	wirkt selektiv, Mais dagegen resistent

Ein großer Teil der Pflanzen-Substanz (bei manchen Pflanzen bis zu 50% der Trocken-Substanz) wird über den **Shikimat-Weg** gebildet.

Ein Eingriff in diesen Biosynthese-Weg geschieht mit Glyphosat (N-Phosphonomethyl-glycin).

2 Wirkungsweise von Glyphosat

Der Shikimat-Weg
und dessen Hemmung mit Glyphosat

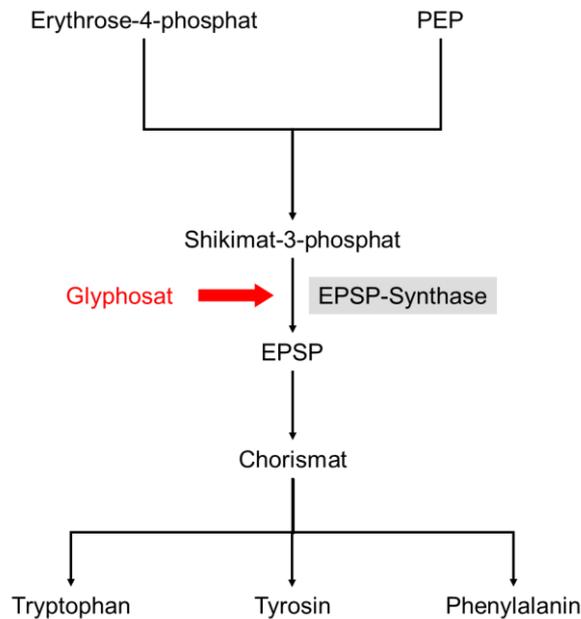


Abb. 1: Der Shikimat-Weg und dessen Hemmung.

Vorläufer für die Bildung lebenswichtiger aromatischer Aminosäuren sind Erythrose-4-phosphat und Phosphoenolpyruvat PEP (siehe Abb. 1). Es erfolgt eine Reaktion (über mehrerer Zwischenstufen, auf die hier jedoch nicht näher eingegangen wird) zu Shikimat-3-phosphat. Die 5-Hydroxy-Gruppe des Shikimat-3-phosphat wird mit Phosphoenolpyruvat zu dem Enoether 5-enolpyruvylshikimat-3-phosphat (EPSP) verknüpft (Enzym: EPSP-Synthase). An dieser Stelle greift das Glyphosat folgendermaßen in den Stoffwechsel ein:

Glyphosat ist ein sehr starker Hemmer der EPSP-Synthase. Wegen seiner ähnlichen Struktur hemmt es kompetitiv zu Phosphoenolpyruvat. Demzufolge wird kein EPSP und somit auch keine aromatischen Aminosäuren gebildet. Der Shikimat-Weg kommt bei Tieren nicht vor – daher besteht für Tiere keine Gefahr. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass Glyphosat aufgrund seiner einfachen Struktur relativ schnell durch Boden-Bakterien abgebaut wird.

3 Wirkungsweise von Paraquatdichlorid

Die Photosynthese besteht aus zwei Vorgängen: Licht-Reaktionen (Photo-Teil der Photosynthese) und Calvin-Zyklus (Synthese-Teil der Photosynthese) (siehe Abb. 2)

Das Zusammenwirken von Licht-Reaktion und Calvin-Zyklus

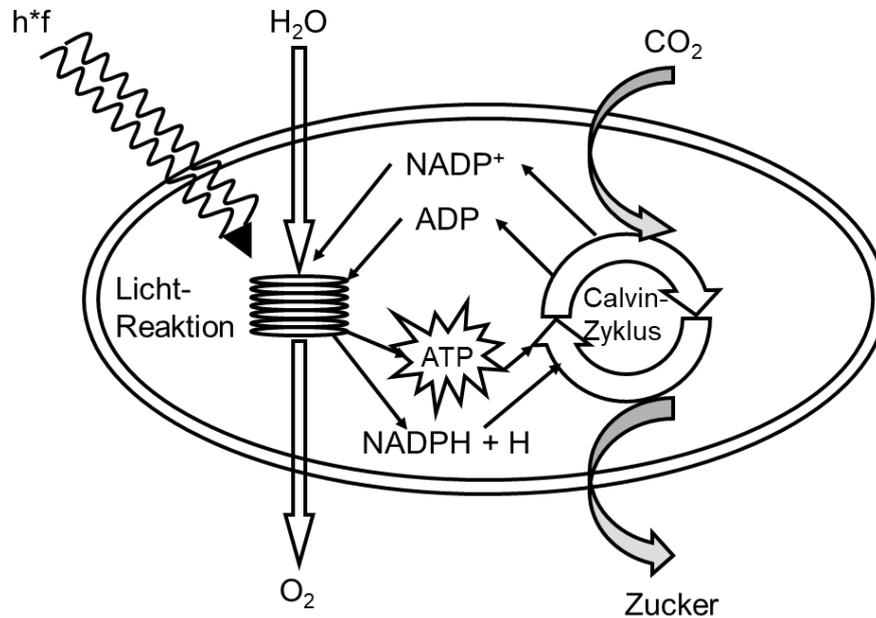


Abb. 2: Licht-Reaktion und Calvin-Zyklus.

Bei den Licht-Reaktionen wird Sonnen-Energie in chemische Energie umgewandelt. Das vom Chlorophyll absorbierte Licht treibt die Übertragung von Protonen und Elektronen vom Wasser auf den Akzeptor $NADP^+$ an, bei diesem Vorgang wird Wasser gespalten. Zusätzlich erzeugen die Licht-Reaktionen ATP. Im Calvin-Zyklus wird Kohlenstoffdioxid zum Kohlehydrat umgesetzt, wobei ATP und NADPH aus den Licht-Reaktionen benötigt wird. Photosystem I kann anstatt Ferredoxin Fd auch Paraquatdichlorid reduzieren (siehe Abb. 3).

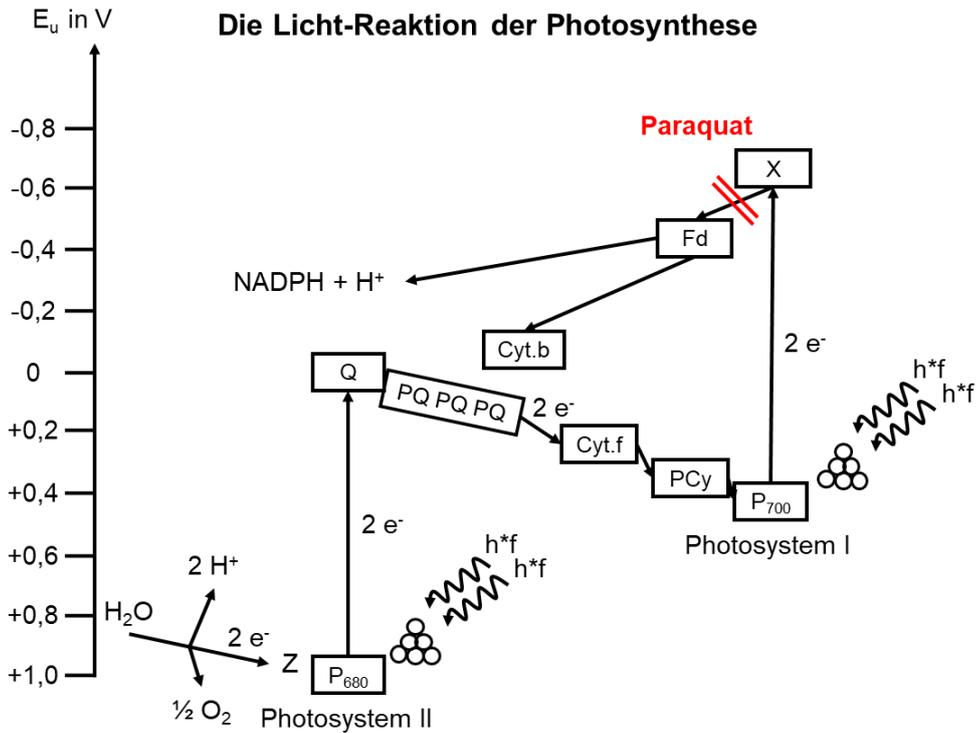


Abb. 3: Die Licht-Reaktion der Photosynthese und der Angriffspunkt von Paraquat.

Legende:

- P₆₈₀: Reaktionszentrum von Photosystem II
- Z: primärer Elektronen-Donator
- Q: primärer Elektronen-Akzeptor
- PQ: Plastochinon-Pool
- PCy: Platocyanin
- P₇₀₀: Reaktionszentrum von Photosystem I
- X: primärer Elektronen-Akzeptor von Photosystem I
- Fd: Ferredoxin
- Cyt: Cytochrome

Die entstehende radikalische Substanz überträgt das Elektron auf Sauerstoff unter Bildung des chemisch aggressiven Hyperoxid-Radikals O₂⁻ (siehe Abb. 4)

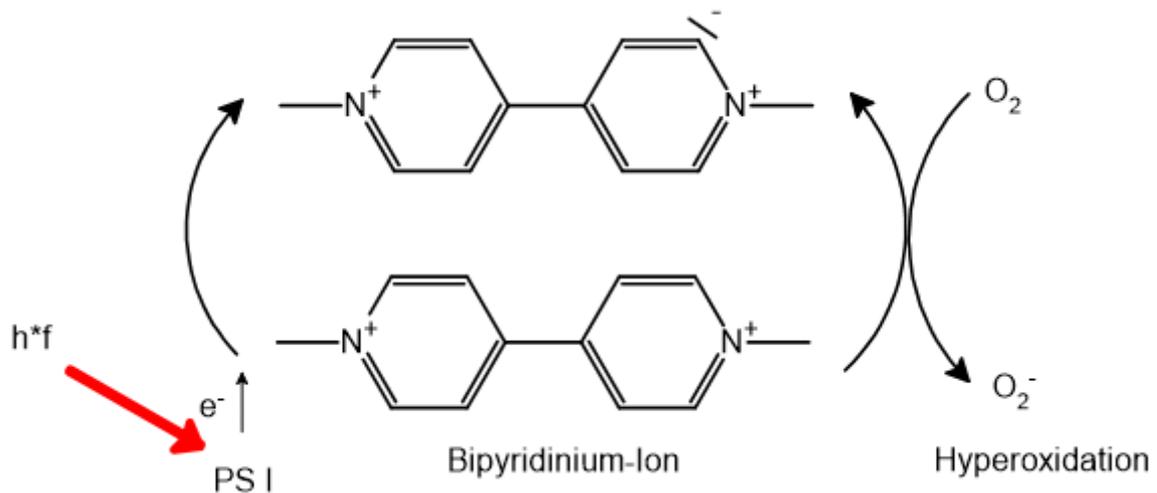


Abb. 4: Entstehung des Hyperoxid-Anions.

„ASF“ (= aktive Sauerstoff-Formen) werden in der Pflanze zwar abgefangen; in diesem Falle jedoch ist die Kapazität der Abfang-Reaktionen nicht mehr ausreichend (Radikal-Fänger: v. a. α -Tocopherol (Vitamin E), Vitamin C). Allerdings besteht das „wirkliche Kunststück“ darin, Herbizide herzustellen, die selektiv arbeiten, wie z. B. Atrazin und seine Derivate:

4 Wirkungsweise von Atrazin

Sie Selektivität hat unterschiedliche Ursachen (siehe auch 1).

Beispiel: Resistenz von Mais gegen Atrazin. Atrazin ist ein Photosynthese-Hemmer. Das Herbizid wird von Mais-Pflanzen zwar gut aufgenommen, erreicht seinen Wirkungsort jedoch nicht, sondern wird vorher unschädlich gemacht und „entsorgt“. Atrazin ist seit 10 Jahren in Deutschland verboten, allerdings werden ähnliche Triazin-Derivate weiterhin verwendet (z. B. Terbutylazin, Simazin). Bei der Entgiftung spielen sich folgende Vorgänge in der Pflanze ab:

Giftige Substanzen werden durch Konjugation unschädlich gemacht

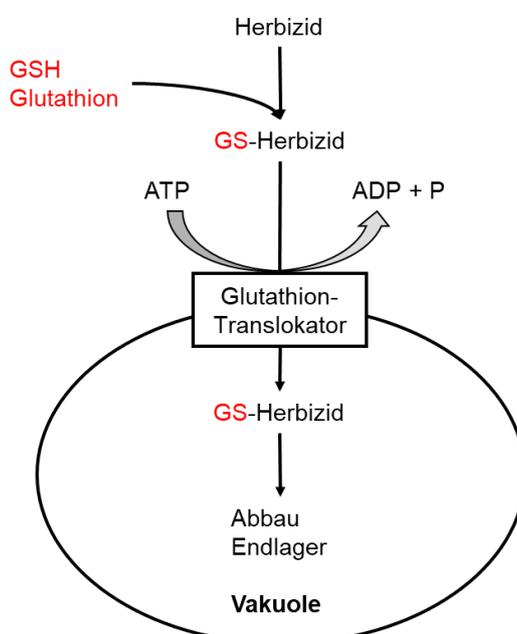


Abb. 5: Entgiftung in der Pflanze.

Bei Glutathion handelt es sich um ein Tripeptid, bestehend aus Glutaminsäure, Cystein (SH-Gruppierung) und Glycin. Bei der Glutathion-Konjugation handelt es sich bei Pflanzen um einen weit verbreiteten Entgiftungsmechanismus für Xenobiotika. Mais enthält besonders viel Glutathion in den Zellen (50 – 300 mg je g Frisch-Gewicht) und ein besonders aktives konjugierendes Enzym (Glutathion-S-Transferase GTS). Erforderlich für die GSH-Konjugation ist die Gegenwart einer „leaving group“, die in der GST-Reaktion durch GS^- ersetzt wird (in Terbutylazin ist dies Cl^-).

Abschluss: Wie sieht es mit umwelt-freundlicheren Methoden zur Unkraut-Bekämpfung aus? Diese gibt es sehr wohl (man denke hierbei nur an das mühsame Unkraut-Jäten!) – sie sind allerdings nicht so wirksam bzw. oft zu umständlich.

Quellen:

1. Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis Teil 1 (Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft Bundesrepublik Deutschland), Saphir Verlag Ribbesbüttel, 48. Auflage, 2000
2. Schopfer, Brennicke, Pflanzenphysiologie, Springer-Verlag Berlin, 5. Auflage, 1999
3. Heldt, Pflanzenbiochemie, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 2. Auflage, 1999
4. Hock, Fedtke, Schmidt, Herbizide, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1995
5. CD Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 9. Auflage, 1995
6. Campbell, Biologie, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 1997
7. Lüttge, Kluge, Bauer, Botanik, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 2. Auflage, 1997