

HERBICIDI I MEHANIZAM DJELOVANJA III

(nastavak)

Rad se nastavlja iz u sljedećem broju. Prvi dio se nalazi u br.3 /2008. „Povrtne kulture“

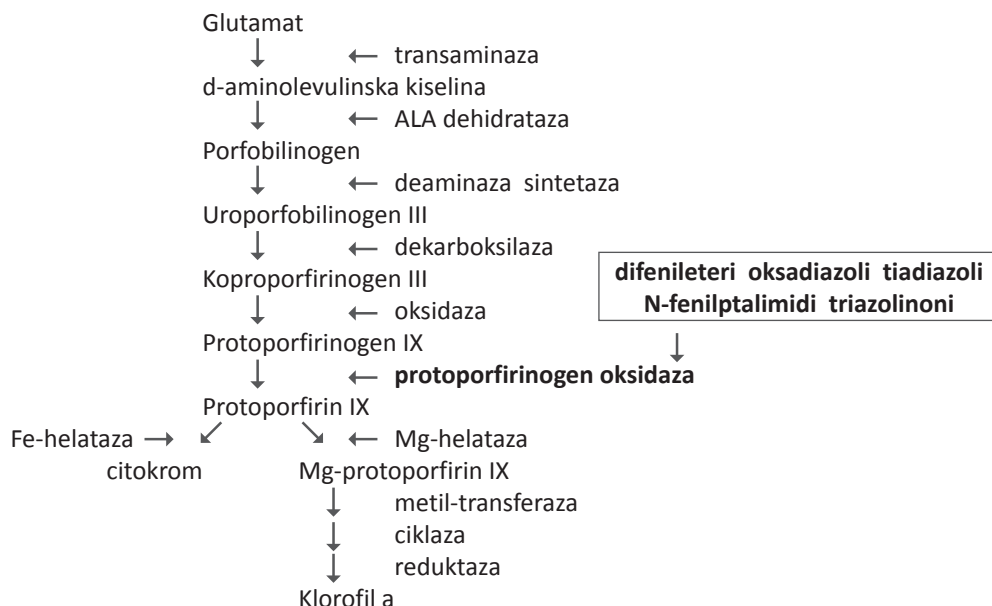
Inhibitori protoporfirinogen oksidaze (PPO, Protox) – skupina E

Protoporfirinogen oksidaza (PRO,Protox) je membransko vezan flavoproteinski enzim kloroplasta koji sudjeluje u procesu sinteze klorofila i citokroma. Utvrđen je i u mitohondrijima gdje sudjeluje u sintezi tzv. hema.

Važnost klorofila nije potrebno posebno naglašavati jer je poznato da te organele predstavlja osnovni pigment fotosinteze. Sinteze klorofila (vidi prikaz 3) započinje transformacijom glutamata (uz sudjelovanje transaminaze) u aminolevulinsku kiselinu (ALA). Iz aminolevuleinske kiseline se, reakcijama uz katalizaciju enzima, stvara protoporfirinogen IX čiju oksidaciju u protoporfirin IX katalizira enzim protoporfirinogen oksidaza. Inkorporacijom željeza u prsten protoporfirina IX sintetizira se citokrom, a inkorporacijom magnezija Mg-protoporfirin IX, spoj iz kojeg se zatim nizom reakcija sintetizira klorofila.

Katalitičku sposobnost enzima protoporfirinogen oksidaze inhibiraju herbicidi iz 5 kemijski različitih skupina: difenileteri, N-fenilftalimidi, triadiazoli, oksadiazoli i triazolinoni. Pretpostavlja se da se herbicidne molekule vežu na flavoinsko područje enzimatskog proteina inhibirajući na taj način oksidaciju protoporfirinogena IX koji zatim difundira izvan mjesta odvijanja procesa (kloroplasta) akumulirajući se u blizini plazmalene gdje biva oksidiran (nije poznato da li neenzimatski ili enzimatski) u toksični protoporfirin IX. Toksični protoporfirin IX proizlazi iz činjenice da se taj fotodinamički spoj akumulira izvan kloroplasta koji posjeduje razne antioksidanse (karoteniode, askorbinsku kiselinu glutation itd.) tj. zaštitne mahanizme čije prisustvo štiti kloroplast od utjecaja toksičnih radikala kisika. Akumuliran izvan kloroplasta, protoporfirin IX pobuđen svjetlošću, stvara toksične radikale kisika koji ne mogu biti inaktivirani (nema toliko antioksidansa), već stupaju u reakciju s membranskim komponentama (masnim kiselinama lipida) dovodeći do njihove destrukcije, odnosno do dezorganizacije i disrupcije membrana, a potom i drugih sadržaja stanica. Uz navedenu, inhibirana je i sinteza klorofila te se zaustavlja proces fotosinteze.

¹ *mr.sc. Darko Topolovec, Agromais d.o.o.*

Prikaz 3. Shema biosinteze klorofila i citokroma**INHIBITORI SINTEZE KAROTENOIDA**

Karotenoidi predstavljaju skupinu biljnih pigmenata koji se nalaze u gotovo svim dijelovima biljke. Iako ih nalazimo u svim biljnim dijelovima (korijenu, stabljici, listovima, cvjetovima i plodovima) u kojima utječu na izgled (boju), sudjeluju i u procesima sinteze fitohormona i dijelova tilakoida. Najvažniju ulogu obavljaju u koroplastima parenhimskih stanica gdje su prisutni u stromi te tilakoidnim membranama kao dio fotosintetskog aparata. Njihov značaj se očituje u tome što su, uz vršenje funkcije apsorpcije i transporta svjetlosne energije, sposobni zaštititi klorofil od fotooksidacije. Naime, u uvjetima visokog inteziteta osvjetljenja klorofil prima mnogo više energije stvarajući vrlo nestabilan triplet klorofil te prijenosom energije do kisika, aktivni radikal kisika. Karotenoidi su sposobni (zahvaljujući nezasićenim dvostrukim vezama) primiti tu energiju u vidu elektrona tako što dio energije primaju od samog klorofila a, a dio od radikala kisika inaktivirajući na taj način toksično djelovanje radikala (vidi prikaz 5). Od većeg broja do sada poznatih karotenoida u biljci, veći antioksidativni značaj pridaje se α i β -karotenu te leutinu. Karotenoidi sa 9 i više dvostrukih veza su protektivni, a oni sa manje su inaktivni.

Karotenoidi se sintetiziraju preko izoprenoidnog pravca (vidi prikaz 4). Sinteza karotenoida započinje transformacijom acetyl koenzima A u izopentenil pirofosfat (IPP). Enzim prenil transferaza omogućava konverziju IPP-a u cis fitoen. Višekratnom oksidacijom cis fitoen (uz katalizaciju nekoliko enzima pri čemu prvu stepenicu oksidacije katalizira enzim fitoen desaturaza) gubi, u svakoj stepenici, po 2 atoma

vodika transformirajući se u likopen. Iz likopena se zatim, ciklizacijom, sintetiziraju α i β -karoten, leutin odnosno ksantofili. Kao kofaktori enzimatsko-proteinskog kompleksa fitoen desaturaze u rečenoj sintezi sudjeluju i plastokinoni koji se sintetiziraju iz aminokiseline tirozin.

Nekoliko herbicida iz različitih kemijskih skupina inhibira sintezu karotenoida na različitim mjestima. Norflurazon (piridazon), diflufenikan (nikotinanilid) te fluridon, flukloridon i flurtamon inhibiraju sintezu karotenoida preko inhibicije enzima fitoen desaturaze (PDS). Sulkotrin (triketoni), izoksaflutol (izoksazol) te pirazolinat i pirazoksifen (pirazoli) to ostvaruju inhibirajući enzim 4-hidroksifenil-piruvat-dioksigenaze (4-HPPD) koji sudjeluje u sintezi plastokinona. Iako je utvrđeno da inhibiraju sintezu karotenoida, klorazon (izoksazolidinon) i fluometuronu (ureatu) nije poznato točno mjesto djelovanja. I za amitrol, herbicidu iz skupine triazola, koji također inhibira sintezu karotenoida, nije poznato mjesto djelovanja, ali se pretpostavlja da svoje djelovanje očituje preko inhibicije enzima zeakaroten desaturaze.

Inhibitori fitoen desaturaze (PDS) – skupina F1

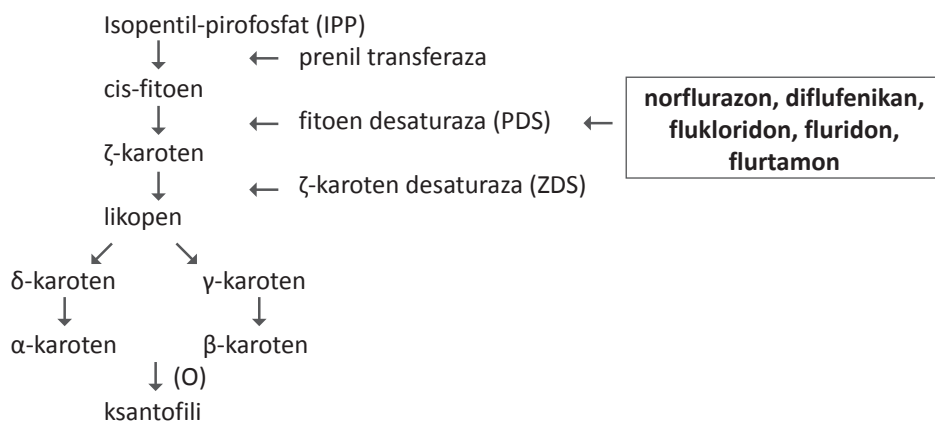
Fitoen desaturaza (PDS) je enzim smješten u stromi i tilakoidnoj membrani kloroplasta te u membranama kloroplasta. Katalizira oksidaciju metabolički neaktivnog cis fitoena u likopen. Mjesto i način na koji herbicidi inhibiraju rečeni enzim nije poznato, ali je utvrđeno da se, nakon aplikacije herbicida, drastično povećala količina bezbojnog i neaktivnog fitoene, a prekinula sinteza α i β - karotena. Shodno tomu se pretpostavlja da herbicidne molekule inhibiraju PDS i to tako što se, zahvaljujući sličnoj strukturi, vežu na isto područje proteinskog dijela enzima (slično inhibitorima fotosistema II) inaktivirajući tako njegovo djelovanje, odnosno daljnju sintezu karotenoida. Posljedica inhibicije fitoen desaturaze je prekid sinteze karotenoida. Zbog nedostatka karotenoida povećava se sadržaj peroksidaza, što rezultira destrukciju klorofila, a time i prestanak fotosinteze.

Inhibitori 4-hidroksifenil-piruvat-dioksigenaze (4-HPPD) – skupina F2

Enzim 4-hidroksifenil-piruvat-dioksigenaza (4-HPPD) je jedan od enzima koji sudjeluje u sintezi plastokinona i α -tokoferola (vitamin E). Lociran je kao i ostali enzimi koji sudjeluju u sintezi karotenoida, u tilakoidima kloroplasta. Uloga plastokinona i α -tokoferola u sintezi karotenoida nije u potpunosti poznata. Istraživanja ukazuju na to da plastokinoni da mogu poslužiti kao kofaktori za enzimatski kompleks fitoen desaturaze. Plastokinoni se sintetiziraju iz aminokiseline tirozin. Kao međuprodukt u sintezi stvara se i p-hidroksifenil-piruvična kiselina (HPPA) čiju konverziju u homogentisičnu kiselinu katalizira enzim 4-HPPD. Sulkotrin (triketoni), izoksaflutol (izoksazoli) te pirazolinat, pirazoksifen (pirazoli) sposobni su, zahvaljujući strukturalnoj sličnosti s HPPA, vezati se na aktivno mjesto enzimatskog kompleksa te tako inhibirati njegovo djelovanje. Posljedica inhibicije je prekid sinteze plastokinona koju prati povećan sadržaj aminokiseline tirozin

i fitoena. Prekidom sinteze plastokinona prestaje i sinteza β -karotena. Indirektno radikali kisika xxxxxxxxxxxx. Svoju aktivnost, inhibitori 4-HPPD, jače iskazuju u mladom meristemskom tkivu.

Prikaz 4. Pojednostavljeni prikaz sinteze karotenoida



Prikaz 5. Shema antioksidativnog učinka karotenoida

