

招 請 講 演  
Invited Lecture

感受성이 다른 作物과 雜草에 있어서  
Chlorsulfuron의 代謝作用<sup>1)</sup>

姜 炳 華\*

Metabolismus von <sup>14</sup>C-Chlorsulfuron in Verschieden  
Empfindlichen Kulturpflanzen und Unkrautern

Kang, Byeung Hoa\*

ABSTRACT

Chlorsulfuron (chemical name: 2-Chloro-N-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-aminocarbonyl-benzene-sulfonamide) is a herbicidally active ingredient which shows effect against susceptible weeds already at such low rates like 5- 20g active ingredient per hectare. In the here reported trials metabolism in several sensitive cultivated plants and weeds have been analysed using <sup>14</sup>C-labelled active ingredient. The uptake of chlorsulfuron by leaves or the root system is good in all plants species, and translocation takes place either symplasmatically or apoplasmatically. Metabolism takes place in all investigated plant species by development of hydrophile substances in roots and shoots. Decomposition of chlorsulfuron in roots and shoots of tolerant species (*Triticum aestivum* and *Hordeum vulgare*) to polare substances takes place quantitatively faster and quicker than in susceptible species (*Beta vulgaris* and *Matricaria chamomilla*).

*Key words:* chlorsulfuron, metabolism, translocation, decomposition, selectivity, *Triticum aestivum*, *Beta vulgaris*, *Matricaria chamomilla*.

EINLEITUNG

Chlorsulfuron (DPX 4189) ist ein Herbizid, das von der Firma Du Pont de Nemours u. Co., Wilmington, Delaware (USA) entwickelt wurde. Die Substanz gehört zur Gruppe der Sulfonylamide. Der Stoff zeichnet sich dadurch aus, daß seine biologische Aktivität gegen empfindliche Unkrautarten wesentlich höher ist als die von vergleichbaren Herbiziden. Für eine wirkungsvolle Unkrautbekämpfung genügen nämlich bereits 15 - 20 g Wirkstoff pro Hektar Fläche. Einige breitblättrige Unkräuter

werden sogar bereits von nur 5 g/ha gut erfaßt.

Wichtig ist, daß Chlorsulfuron nur gegen Unkräuter sehr wirksam ist, während die Toxizität gegen Wirbeltiere relativ gering ist (LD<sub>50</sub> akut oral Ratte: männlich 5.545 mg/kg und weiblich 6.293 mg/kg).

Die Aufnahme erfolgt über Blatt und Wurzel. In Getreidearten wie Weizen, Gerste, Roggen und Hafer wird rasch Chlorsulfuron zu biologisch unwirksamen Produkten metabolisiert. Schwierig gestaltet sich die Rückstandsanalysen-Methode, da die Substanz noch im ppb-Bereich biologisch aktiv ist.

\* 高麗大學校 農科大學 農學科. Dept. of Agronomy, Korea University, Seoul 132, Korea.

<sup>1)</sup> 本論文은 筆者가 1979年 4월부터 1983年 12월까지 West Germany의 Universität Hohenheim에서 遂行한 研究의 一部임. 1984年 6月 23日 發表. Presented at the 1984 Annual Meeting on June 23 at Daegu.

Die Substanz ist gut wasserlöslich und im Boden sehr mobil. Die Halbwertszeit im Boden ist 2 - 3 Monate, was u.U. bei höheren Aufwandsmengen zu Nachbauproblemen in empfindlichen Kulturpflanzenarten führen kann.

Die Wirksamkeit von kleinen Mengen pro Flächeneinheit läßt Chlorsulfuron vom Preis her, von den Transportkosten, aber vor allem aus der Sicht des Umweltschutzes sehr positiv erscheinen. Die Wirkungsweise von Chlorsulfuron besteht nach Berichten von RAY (1980, 1982a und 1982b) in einer Hemmung der Zellteilung in empfindlichen Pflanzenarten, wodurch das Wachstum gestoppt wird. Hemmungen der Zellteilung können bereits durch Konzentrationen im Nanogramm-Bereich erzielt werden. Die Hemmung der Zellteilung beruht nicht auf einer Direkthemmung der DNS-Synthese. Nach bisheriger Erkenntnis werden die Zellstreckung, die Photosynthese, die Atmung, die Protein- und die RNS-Synthese durch Chlorsulfuron nicht beeinflusst.

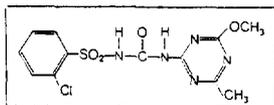
In der vorliegenden Arbeit wurden es herausgearbeitet, ob Unterschiede im Metabolismus von <sup>14</sup>C-Chlorsulfuron zwischen toleranten (*Triticum aestivum* und *Hordeum vulgare*), mittelempfindlichen (*Viola tricolor*), und empfindlichen Pflanzenarten (*Beta vulgaris* und *Matricaria chamomilla*) bestehen.

## MATERIAL UND METHODEN

### 1. Chemische und physikalische Eigenschaften von Chlorsulfuron

Chemische Bezeichnung: 2-Chloro-N-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5,4-iazin-2-yl)-a-minocarbonylbenzene-sulfonamide

Strukturformel:



Summenformel: C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ClN<sub>5</sub>O<sub>4</sub>S

Molekulargewicht: 357,78

Schmelzpunkt: 174 - 178°C

Dampfdruck: 4,6 x 10<sup>-6</sup> mm Hg bei 25°C

Löslichkeit in Wasser bei 25°C:

pH 5 --- 0,030 g/100 ml

pH 7 --- 2,79 g/100 ml

Löslichkeit in Aceton bei 22°C: 5,7 g/100 ml

LD<sub>50</sub> akut oral Ratte: 5.545 mg/kg (männlich und 6.293 mg/kg (weiblich)

### 2. Versuchspflanzen

Für die Untersuchungen wurden fünf Pflanzenarten unter besonderer Berücksichtigung der Empfindlichkeit gegenüber Chlorsulfuron verwendet: *triticum aestivum* und *Hordeum vulgare* als tolerante Pflanzenarten, *Beta vulgaris* und *Matricaria chamomilla* als empfindliche Pflanzenarten und *Viola tricolor* als mittelempfindliche Pflanzenart.

#### 2.1 Charakterisierung der Versuchspflanzen

**Weizen:** *Triticum aestivum* L., Sorte Jubilar, Familie *Poaceae*, einjähriges Ährengras, aufrechte Ährenspindel, zweizeilig alternierend mit Ährchen besetzt, 3 - 6 Blüten pro Ährchen, Selbstbestäubung vor der Blütenöffnung, Bestockung während des Rosettenstadiums, danach wird pro Bestockungstrieb ein Halm geschoben, bei gutem Ernährungszustand der Pflanze wird pro Halmeine Ähre gebildet.

**Gerste:** *Hordeum vulgare* L., Sorte Igri, Familie *Poaceae*, einjähriges Ährengras, aufrechte Ährenspindel, Selbstbestäubung vor der Blütenöffnung, Bestockung während des Rosettenstadiums, danach wird pro Bestockungstrieb ein Halm geschoben, bei gutem Ernährungszustand der Pflanze wird pro Halm eine Ähre gebildet.

**Zuckerrube:** *Beta vulgaris* L., Sorte Monopur, Familie *Chenopodiaceae*. Im Vegetationsverlauf bildet *B. vulgaris* im ersten Jahr eine Rosette, die von langgestielten und schräg aufwärts gerichteten Blättern gebildet wird. Die Blätter sind groß und fleischig, unregelmäßig herzförmig bis eiförmig zugespitzt und gewellt. Die Blattoberfläche ist kahl. Im zweiten Jahr, also nach Überwinterung des Rübenkörpers, beginnt das Schossen des Sproßteils, der dann eine Höhe bis zu ca. 2 m erreichen kann.

**Echte Kamille:** *Matricaria chamomilla* L., Familie

*Compositae*. Ein- bis überjähriges Samenunkraut mit spindelförmiger Wurzel und charakteristischem, apfelartigem Geruch.

Vorkommen: Massenhaft in lückigem Wintergetreide, auch in Sommergetreide, in Hackfruchten und Klee sowie in Weinbergen und an Wegrandern. Vorwiegend auf nährstoffreichen, kalkarmen bis kalkfreien, frischen, tonigen oder sandigen Lehmböden.

Keimzeit: Herbst – Frühjahr; Oberflächenkeimer (bis zu 0,5 cm Tiefe).

**Acker-Stiefmütterchen:** *Viola tricolor* L., Familie *Violaceae*. Ein- bis mehrjähriges, nach Wuchshöhe, Blütenfarbe und -größe stark variierendes Samenunkraut. Feld-Stiefmütterchen kleinwüchsiger, nur zwei- oder einfarbig, Sand-Stiefmütterchen dreifarbig. Vorkommen: Weit verbreitet, besonders in Getreide, in Hackfruchten und Klee, aber auch in Gärten, an Wegrandern und auf Ödland. Feld-Stiefmütterchen wächst vor allem auf leichten sandigen bis guten Mittelböden; Sand-Stiefmütterchen auf kalkarmen, sandig-lehmigen Böden.

Keimzeit: Ganzjährig, vor allem Herbst; Keimtiefe 0,5 - 1 cm.

## 2.2 Anzucht der Versuchspflanzen

Alle Versuchspflanzen wurden aus Samen angezogen. Die Samen wurden im Gewächshaus im Sandbeet zum Keimen gebracht (17°C - 22°C, 50 - 70% relative Luftfeuchte, 15 Stunden Tageslicht bei Bedarf Zusatzbeleuchtung mit Quecksilberdampflampen Typ HQLGR 400, 8000 - 9500 Lux). Nach dem Erscheinen des ersten Laubblattes wurden die Sämlinge dem Keimbeet entnommen und das Wurzelsystem sorgfältig unter fließendem Wasser von anhaftendem Sand gereinigt. Anschließend wurden die Pflanzen in Wasserkulturgefäße mit Makroährstoffe (pro 1) Mikronährstoffe (pro 1)

1330mg Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	20,00mg MnCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
200mg KNO <sub>3</sub>	29,00mg H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
330mg KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	50,00mg Fe-EDTA
170mg MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	(Sequestran 138 Fe)
	0,22mg ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O
	0,08mg CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O
	0,03mg Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O

Nährlösung halber Ionenstärke übertragen. Die Zusammensetzung der Nährlösung war wie folgt:

3 Tage nach dem Einsetzen der Jungpflanzen in die Nährlösung wurden sie in eine Nährlösung voller Ionenstärke umgesetzt, die alle 3 Tage bis zur Applikation erneuert wurde.

## 3. Behandlung des <sup>14</sup>C-markierten Chlorsulfurons

### 3.1 Charakterisierung der radioaktiv markierten Substanz

Die Versuche wurden mit <sup>14</sup>C-Chlorsulfuron (2-Chloro-N-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)aminocarbonyl benzene-sulfonamide) der Fa. Du Pont de Nemours, Wilmington, Delaware in USA durchgeführt. (Spezifische Aktivität 6,02 uCi/mg, 2,154 mCi/mM)

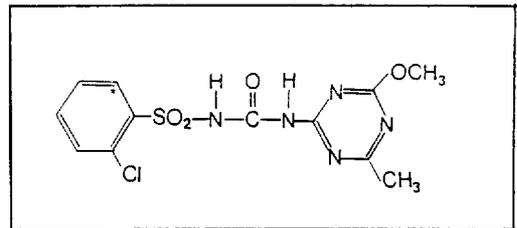


Abb. 1: Struktur des Chlorsulfuron-Moleküls

### 3.2 Applikation und Ernte der Pflanzen

Die Nährlösung wurde mit 1 ppm <sup>14</sup>C-Chlorsulfuron (1,006 uCi pro ml Nährlösung) versetzt. Größe der Pflanzen bei der Behandlung war im 4- bis 6-Blattstadium. Die Einwirkung betrug 3 und 6 Tage. Nach Ablauf der Einwirkungszeit wurden die Wurzeln kurz mit dest. Wasser, anschließend zweimal kurz in Äthanol und nochmals mit dest. Wasser abgespült, so daß eine äußere Kontamination ausgeschlossen werden konnte. Die feuchten Wurzeln wurden mit Fließpapier abgetrocknet. Nach der Bestimmung des Frischgewichts wurde das Pflanzenmaterial bis zur Weiterverarbeitung bei -20°C tiefgefroren.

### 3.3 Extraktion des Pflanzenmaterials

Eingefrorenes Pflanzenmaterial wurde aufgetaut, mit 80% igem Methanol versetzt und in einem Homogenisator der Fa. Bühler, Tübingen, zerkleinert. Mit einem Ultraschallgerät (Modell W 185 F SONICATOR) der Fa. Kontron, Eching bei München, wurde der Pflanzenbrei 1 Minute beschallt und bei 3800 U/min<sup>-1</sup> für 20 Minuten sedimentiert (Zentrifuge Junior der Fa. Heraeus-Christ, Osterode). Der Überstand wurde filtriert und in einen Rundkolben abdekantiert. Der Extraktionsvorgang wurde fünfmal wiederholt. Die vereinigten Extrakte wurden mit einem Rotationsverdampfer (ROTAVAPOR R) der Fa. Büchi, Schweiz, bis zum Wasser eingengt.

Die Eingeengten wässrigen Extrakte wurden dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach der Radioaktivitätsbestimmung in den Chloroform- und Wasserphasen wurden sie zur Trockene eingengt und die Rückstände mit Methanol aufgenommen. Die Radioaktivitätsbestimmung des nichtextrahierbaren Rückstandes erfolgte nach der oben angeführten Verbrennungs- und Meßmethode.

### 3.4 Quantitative Bestimmung der <sup>14</sup>C-Radioaktivität

Die Verbrennung erfolgte in einem Verbrennungsautomaten (TRICARB 306) der Fa. Packard, Downers Grove, Ill. USA. Bei der Verbrennung entstehendes <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> wurde durch Carbosorb V (Packard) gebunden. Nach Abschluß der Verbrennung wurde ein Szintillationssystem für <sup>14</sup>C auf Toluolbasis hinzugefügt.

Die Radioaktivitätsmessung erfolgte mit einem Flüssigszintillationsspektrometer (TRICARB 3380) der Fa. Packard. Verwendet wurde ein Szintillationssystem auf Toluolbasis (zur Messung der im Verbrennungsautomaten verbrannten Proben) bzw. ein Szintillationssystem auf Dioxanbasis (zur Messung aller übrigen Proben).

Die Quenchkorrekturen der Impulszahlen pro Minute (desintegrations per minute, dpm) erfolgten numerisch mit Hilfe von Eichkurven.

Zusammensetzung der Szintillatoren:

Toluol-Szintillator	Dioxan-Szintillator
1000 ml Toluol	1000 ml Dioxan
100 g PPO	4 g PPO
0,2 g POPOP	0,2 g POPOP
	40 g Naphthalin
	20 g Äthylenglykol

### 3.5 Dünnschichtchromatographische Aufgliederung der Extrakte

Die DC-Aufgliederung der Extrakte erfolgte auf DC-Platten der Fa. Merck, Darmstadt (Kieselgel 50F<sub>254</sub>, Schichtdicke 0,25 mm). Pro Bahn (2,5 cm breit) wurde bei Trennungen der Chloroformphase etwa 5000 dpm und bei Trennungen der Wasserphase etwa 2500 dpm aufgetragen. Das Fließmittelgemisch bestand aus n-Pentanol/Isopropanol/Wasser/Essigsäureethylester (70 : 30 : 14 : 14).

Die Dünnschichtplatten wurden mit einem Scannograph II der Fa. Berthold, Wildbad, ausgewertet. Die Flächen der vom Schreiber aufgezeichneten Peaks wurden mit einem Flächenmeßgerät (Modell AAM-7) der Fa. Hayashi Denko, Tokio, Japan, bestimmt. Aus ihrem Verhältnis ergibt sich der prozentuale Anteil der einzelnen Metaboliten an der Gesamtradioaktivität auf der DC-Platte.

## ERGEBNISSE

### 1. Extraktion und Fraktionierung

Die abbaugeschwindigkeit von Chlorsulfuron im Sproß und im Wurzelsystem der verschiedenen empfindlichen Pflanzenarten (*T. aestivum*, *H. vulgare*, *V. tricolor*, *B. vulgaris* und *M. chamomilla*) wurde nach 3 und 6 Tagen Dauereinwirkungen in herbizidenthaltender Nährlösung untersucht. Die radioaktiven Stoffe wurden mit 80% igem Methanol extrahiert. Anschließend erfolgte die Fraktionierung der radioaktiven Extrakte in Chloroform- und Wasserphasen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 und in den Abbildungen 2 und 3 zusammengestellt.

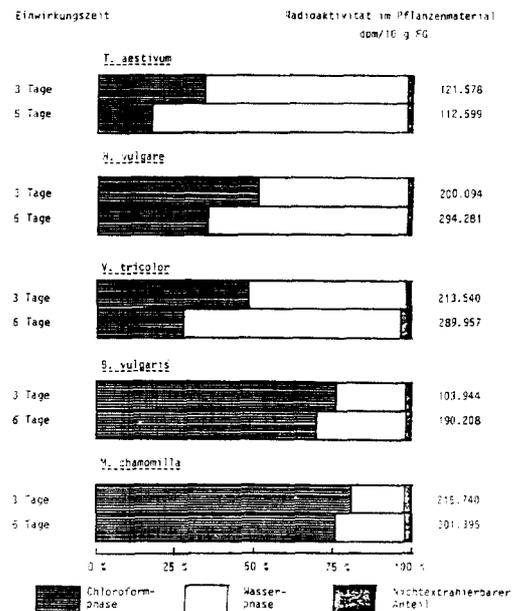
Die Gesamtradioaktivität (dpm/10 g FG) im Sproß zeigte keine Beziehung zu der Empfindlichkeit

**Tabl 1:** Fraktionierung der radioaktiven Substanz in den Sprossen verschieden empfindlicher Pflanzenarten nach Extraktion mit 80% igem Methanol; 3 und 6 Tage Einwirkung (Angaben in dpm/10 g FG)

Pflanzenarten	Extrahierbarer Anteil mit 80% igem							
	Gesamtradioaktivität dpm		Methanol				Nichtextrahierbarer Anteil dpm	
			Chloroformphase dpm		Wasserphase dpm			
<b>Einwirkung 3 Tage</b>								
<i>T. aestivum</i>	121.578	100%	41.197	33,9%	78.904	64,9%	1.477	1,2%
<i>H. vulgare</i>	200.094	100	102.721	51,3	94.580	47,3	2.703	1,4
<i>V. tricolor</i>	213.540	100	102.101	47,8	107.876	50,5	3.563	1,7
<i>B. vulgaris</i>	103.944	100	79.516	76,5	23.122	22,2	1.306	1,3
<i>M. chamomilla</i>	215.740	100	174.802	81,0	36.505	16,9	4.433	2,1
<b>Einwirkung 6 Tage</b>								
<i>T. aestivum</i>	112.699	100%	19.550	17,3%	91.579	81,3%	1.570	1,4%
<i>H. vulgare</i>	294.281	100	103.236	35,1	187.254	63,6	3.791	1,3
<i>V. tricolor</i>	289.957	100	78.799	27,2	198.708	68,5	12.450	4,3
<i>B. vulgaris</i>	190.208	100	133.932	70,4	52.922	27,8	3.354	1,8
<i>M. Chamomilla</i>	301.395	100	229.738	76,2	64.466	21,4	7.191	2,4

gegenüber Chlorsulfuron. Der nichtextrahierbare Anteil im Sproß war nur 1,2% - 4,3% der Gesamtaktivität. Bei den toleranten Pflanzenarten (*T. aestivum* und *H. vulgare*) und bei der mittelpfindlichen Pflanzenart (*V. tricolor*) war in der Chloroformphase prozentual weniger radioaktive Substanz zu finden als bei den empfindlichen Pflanzenarten (*V. vulgaris* und *M. chamomilla*). Nach 3 Tagen Einwirkung war in den Extrakten der Chloroformphase bei allen untersuchten Pflanzenarten mehr radioaktive Substanz festzustellen als nach 6 Tagen Einwirkung. Drei Tage nach der Applikation befanden sich in der Chloroformfraktion bei *T. aestivum* 33,9% der Gesamtradioaktivität im Sproß, bei *H. vulgare* 51,3%, bei *V. tricolor* 47,8%, bei *B. vulgaris* 76,5% und bei *M. chamomilla* 81,0%; während nach 6 Tagen Einwirkung die Werte auf folgende Prozentzahlen sanken: *T. aestivum* 17,3%, *H. vulgare* 35,1%, *V. tricolor* 27,2%, *B. vulgaris* 70,4% und *M. chamomilla* 76,2%. Nach längerer Einwirkungsdauer (6 Tage) nahm die Radioaktivität in der Chloroformfraktion bei den toleranten Pflanzenarten (*T. aestivum* und *H. vulgare*) und bei den mittelpfindlichen (*V. tricolor*) stärker ab, als bei den empfindlichen Pflanzenarten (*B. vulgaris* und *M. chamomilla*). Die Geschwindigkeit der

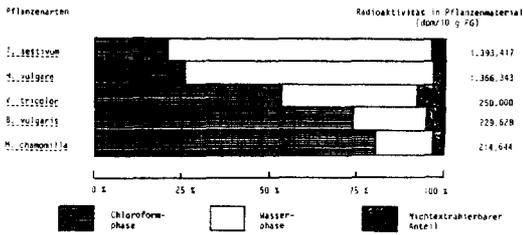
Metabolisierung von Chlorsulfuron ist bei den empfindlichen Arten geringer als bei den toleranten Arten. Die Gesamtmenge an radioaktiver Substanz



**Abb. 2:** Verhältnis der radioaktiven Substanz in der Chloroformphase, der Wasserphase und im nichtextrahierbaren Anteil nach Extraktion vom Sproßmaterial mit 80% igem Methanol verschieden empfindlicher Pflanzenarten nach Applikation von <sup>14</sup>C-Chlorsulfuron über das Wurzelsystem

**Tab. 2:** Fraktionierung der radioaktiven Substanz in den Wurzeln verschieden empfindlicher Pflanzenarten nach Extraktion mit 80% igem Methanol (für die Extraktion wurden die Wurzelmaterialien der 3 wie 6 Tage Einwirkung gemischt; Angaben in dpm/10 g FG)

Pflanzenarten	Gesamte Radioaktivität		Extrahierbarer Anteil mit 80% igem Methanol		Nichtextrahierbarer Anteil	
	dpm	%	Chloroformphase dpm	Wasserphase dpm	Anteil dpm	%
<i>T. aestivum</i>	1.393.417	100%	284.516	20,4%	1.051.742	75,5%
<i>H. vulgare</i>	1.366.343	100	350.484	25,7	966.774	70,7
<i>V. tricolor</i>	250.000	100	134.351	53,7	96.387	38,6
<i>B. vulgaris</i>	229.628	100	169.333	73,8	47.600	20,7
<i>M. chamomilla</i>	214.644	100	170.525	79,4	35.632	16,6



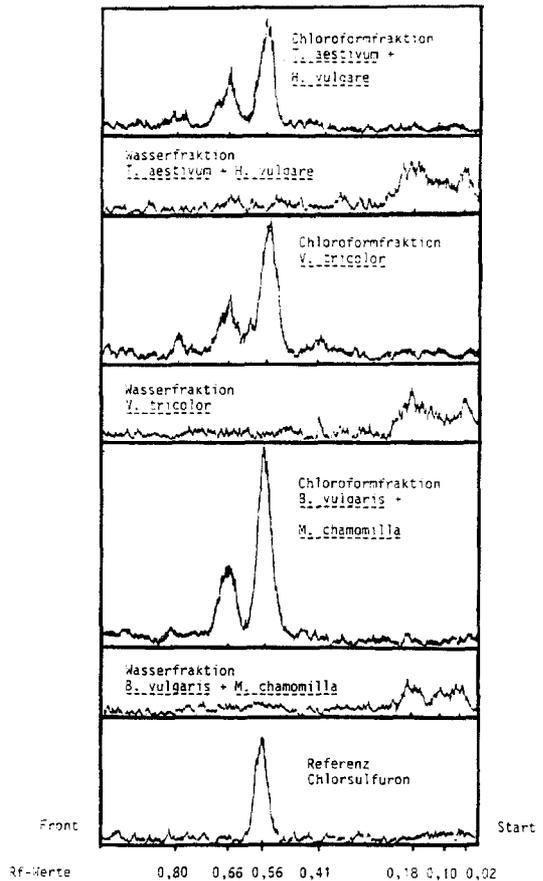
**Abb. 3.** Verhältnis der radioaktiven Substanz in der Chloroformphase, der Wasserphase und im nichtextrahierbaren Anteil nach Extraktion vom Wurzelmaterial mit 80% igem Methanol nach Behandlung mit <sup>14</sup>C-Chlorsulfuron über das Wurzelsystem verschieden empfindlicher Pflanzenarten (für die Extraktion wurden die Wurzelmaterialien von 3 und 6 Tage Einwirkung gemischt).

(dpm/10g FG) in den Wurzeln nahm im Verhältnis zur Empfindlichkeit gegenüber Chlorsulfuron ab, dagegen nahm der Radioaktivitätsanteil in der Chloroformphase im Verhältnis zur Empfindlichkeit gegenüber Chlorsulfuron zu. Das bedeutet, daß über das Wurzelsystem aufgenommenes Chlorsulfuron schon in der Wurzel metabolisiert wird.

## 2. Dünnschichtchromatographische Aufgliederung der Extrakte

Die nach der Behandlung mit Chlorsulfuron in den Pflanzen entstehenden Abbauprodukte wurden auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht. Dies erfolgte durch Extraktion des Pflanzenmaterials und durch dünnschichtchromatographische Auftrennung.

Die Ergebnisse der DC-Auftrennung der Extrakte



**Abb. 4:** Scannogramme dünnschichtchromatographischer Auftrennungen von Sproßextrakten, Fraktionierung der Methanol-extrakte zwischen Chloroform und Wasser (Fließmittelgemisch: n-Pentanol/Isopropanol/Wasser/Essigsäureethylester 70:30:14:14; Chloroformfraktion 5000 dpm pro Bahn und Wasserfraktion 2500 dpm pro Bahn Einstellung von Scannograph 50 s, 200 ipm, 60 mm/h)

sind den Scannogrammen der Abb. 4 und der Tab. 3 zu entnehmen. In Extrakten von *T. aestivum* und *H. vulgare* (ausammengenommen wegen zu geringer Radioaktivität) wurde in der Chloroformphase unveränderter Wirkstoff (Rf-Wert 0,56) identifiziert, außerdem wurden zwei Stoffe mit höheren Rf-Werten (0,80 und 0,66) nachgewiesen. Bei DC der Wasserphase lagen Stoffe bei den Rf-Werten 0,18, 0,10 und 0,02. In Extrakten von *V. tricolor* ist bei DC der Chloroformphase der Hauptanteil Chlorsulfuron (Rf-Wert 0,56), daneben treten in kleinen Mengen Metabolite mit dem Rf-Wert 0,80 und in größeren Mengen Metabolite mit dem Rf-Wert 0,66 auf. Außerdem ist bei Rf-Wert 0,41 eine geringe Zone festzustellen. In den Dünnschichtchromatogrammen der Wasserphase ist auch hier kein Chlorsulfuron festzustellen, dafür kommen aber ebenfalls Stoffe mit sehr niedrigen Rf-Werten (0,18, 0,10 und 0,02) vor.

In *B. vulgaris* und *M. chamomilla* (zusammengenommen wegen der geringen Radioaktivität) ist

in DC der Chloroformphase Chlorsulfuron nachzuweisen (Rf-Wert 0,56) und zwei Metaboliten mit den Rf-Werten 0,80 und 0,66. Daneben sind weitere Substanzen mit niedrigen Rf-Werten vorhanden. In DC der Wasserphase ist kein Chlorsulfuron nachweisbar; dagegen treten Stoffe bei den Rf-Werten 0,18, 0,10 und 0,02 auf. Qualitativ sind beim Abbau keine tiefgreifenden Unterschiede in der Art der Metabolisierung zwischen toleranten, mittelempfindlichen und empfindlichen Pflanzenarten zu verzeichnen. Bei der quantitativen Betrachtung der Abbauverhältnisse (Tab. 3) zeigt sich, daß nach längerer Einwirkung (6 Tage) <sup>14</sup>C-Chlorsulfuron im Sproß aller behandelten Pflanzenarten prozentual starker abgebaut wird als nach kürzerer Einwirkung (3 Tage).

In den toleranten und mittelempfindlichen Pflanzenarten ist der Anteil an unverändertem Chlorsulfuron im Sproß nach 3 und 6 Tagen Einwirkung bei *T. aestivum* mit 16,9% und 8,7%, bei *H. vulgare* mit 25,7% und 17,5% und bei *V.*

Tab. 3: Quantitative Bestimmung der radioaktiven Substanzen nach Behandlung verschiedener Pflanzenarten mit <sup>14</sup>C-Chlorsulfuron über das Wurzelsystem; DC-Aufgliederung der Sproßextrakte nach Fraktionierung zwischen Chloroform und Wasser (3 und 6 Tage Einwirkung; 10 g Frischmaterial pro Analyse; A Analyse; Angaben in dpm)

Rf-Werte	Gesamtradioaktivität dpm	Nicht extrahierbare Radioaktivität dpm		Radioaktivität in Wasserphase dpm				Radioaktivität in Chloroformphase dpm		
		0,01	0,10	0,18	0,41	0,56	0,66	0,80	(Chlorsulfuron)	
3 Tage Einwirkung										
<i>T. aestivum</i>	121.578 100%	1.477 1,2	17.517 14,4	13.335 11,0	48.052 39,5	—	—	20.599 16,9	13.224 10,9	7.374 6,1
<i>H. vulgare</i>	200.094 100%	2.703 1,4	20.997 10,5	15.984 8,0	57.599 28,8	—	—	51.361 25,7	32.973 16,4	18.387 9,2
<i>V. tricolor</i>	213.540 100%	3.563 1,7	25.625 12,0	20.538 9,6	61.713 28,9	12.385 5,8	—	57.442 26,9	23.732 11,1	8.542 4,0
<i>B. vulgaris</i>	103.944 100%	1.306 1,3	6.752 6,5	6.936 6,6	9.434 9,1	—	—	50.334 48,4	24.094 23,2	5.088 4,9
<i>M. chamomilla</i>	215.740 100%	4.433 2,1	10.659 4,9	10.952 5,1	14.894 6,9	—	—	110.650 51,3	52.965 24,5	11.187 5,2
6 Tage Einwirkung										
<i>T. aestivum</i>	112.699 100%	1.570 1,4	20.331 18,0	15.476 13,8	55.772 49,5	—	—	9.775 8,7	6.276 5,5	3.499 3,1
<i>H. vulgare</i>	294.281 100%	3.791 1,3	37.374 12,7	35.842 12,1	114.03 38,8	2	—	51.618 17,5	33.139 11,3	18.479 6,3
<i>V. tricolor</i>	289.957 100%	12.450 4,3	47.293 16,3	37.755 13,0	113.660 39,2	9.163 3,2	—	44.285 15,3	18.732 6,4	6.619 2,3
<i>B. vulgaris</i>	190.208 100%	3.354 1,8	15.454 8,1	15.876 8,3	21.592 11,4	—	—	84.778 44,6	40.582 21,4	8.572 4,4
<i>M. chamomilla</i>	301.395 100%	7.191 2,4	18.824 6,2	19.533 6,5	26.109 8,7	—	—	145.424 48,3	69.611 23,0	14.703 4,9

*tricolor* mit 26,9% und 15,3% relativ gering. In den empfindlichen Pflanzenarten wie bei *B. vulgaris* mit 48,4% und 44,6% und bei *M. chamomilla* mit 51,3% und 48,3% ist Chlorsulfuron dagegen in relativ hoher Konzentration vorhanden. Nach 3 und 6 Tagen Einwirkung treten die Metabolite der Wasserphase bei den Rf-Werten 0,02, 0,10 und 0,18 in den toleranten Arten (*T. aestivum* und *H. vulgare*) und in der mitteempfindlichen Art (*V. tricolor*) prozentual stärker auf als in den empfindlichen Arten (*B. vulgaris* und *M. chamomilla*). Dagegen tritt der Metabolit der Chloroformphase beim Rf-Wert 0,66 in den toleranten und mitteempfindlichen Arten prozentual schwächer auf als in den empfindlichen Arten. Bei längerer Einwirkung nehmen die hydrophilen Metabolite von Chlorsulfuron bei allen behandelten Pflanzenarten zu, dagegen nehmen die hydrophoben Metabolite und der Gehalt an unverändertem Chlorsulfuron etwas ab.

## DISKUSSION

Chlorsulfuron wird in toleranten Pflanzenarten wie Weizen, Gerste und Hafer schnelle zu polaren Substanzen metabolisiert. Der entstehende Stoff wurde als "Metabolit A" bezeichnet (Abb. 5). In behandelten Blättern wurden 24 Stunden nach Chlorsulfuron-Applikation in toleranten Arten wie Weizen, Gerste und Hafer nur 10% der Radioaktivität als nichtmetabolisierter Wirkstoff festgestellt, während in empfindlichen Arten wie Sojabohne, Senf und Zuckerrübe noch 80 - 97% unveränderter Wirkstoff waren. Der "Metabolit A" war zu 60% bei Weizen und zu 50% bei Hafer vorhanden. Bei Sojabohne, Senf und Zuckerrüben konnte er nicht nachgewiesen werden (SWEETSER et al. 1982).

CASELEY (1982) berichtete, daß boden-appliziertes Chlorsulfuron durch höhere Temperatur im Wurzelbereich des Weizens metabolisiert wurde.

Nach <sup>14</sup>C-Chlorsulfuron-Behandlung über das Wurzelsystem zeigte bei allen untersuchten Pflanzenarten die Konzentration der radioaktiven

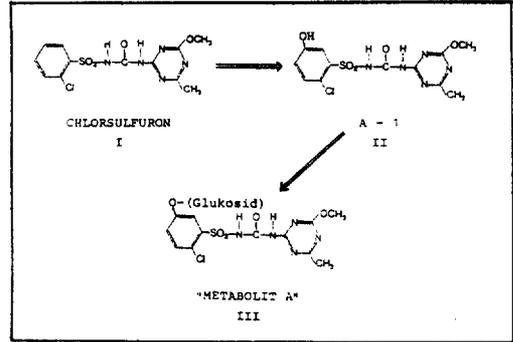


Abb. 5: Schema für Metabolismus von Chlorsulfuron bei Weizen (SWEETSER et al. 1982).

Hydroxychlorsulfuron (A-1) ist in toleranten Pflanzenarten kein Metabolit, sondern eine intermediäre Substanz für O-Glucosidchlorsulfuron (Metabolit a). Dieser Metabolit A ist das häufigste Abbauprodukt in toleranten Pflanzenarten.

Substanz im Sproß keine Beziehung zur Empfindlichkeit gegen Chlorsulfuron. Während der Einwirkungsdauer von 3 und 6 Tagen reduzierte sich die radioaktive Substanz in den Wurzeln (dpm/10g Frischgewicht) folgendermaßen: *T. aestivum* (1.393.417 dpm) > *H. vulgare* (1.366.343 dpm) > *V. tricolor* (250.000 dpm) > *B. vulgaris* (229.628 dpm) > *M. chamomilla* (214.645 dpm).

Das bedeutet, daß der Abbau bei den verschiedenen Pflanzenarten ganz unterschiedlich rasch erfolgt. Eine Metabolisierung von Chlorsulfuron erfolgt auch in den Wurzeln. Man könnte annehmen, daß über das Wurzelsystem aufgenommene Chlorsulfuron in den Wurzeln toleranter Pflanzenarten festgehalten oder zu nicht mobilen Substanzen metabolisiert wird.

Nach Extraktion mit 80% igem Methanol betrug der Anteil an nicht extrahierbarer Radioaktivität im Sproß nur 1,2 - 4,3% der Gesamtradioaktivität; in den Wurzeln waren es 3,6 - 7,7%. Es wird also in den Wurzeln etwas mehr gebunden.

Hydrophile radioaktive Abbauprodukte und gebundene radioaktive Substanzen von <sup>14</sup>C-

Chlorsulfuron traten in den Wurzeln im Verhältnis zum unveränderten Wirkstoff in den verschiedenen Pflanzenarten unterschiedlich viel auf: *T. aestivum* (75,5 : 24,5) > *H. vulgare* (70,8 : 29,2) > *V. tricolor* (38,6 : 61,4) > *B. vulgaris* (20,7 : 79,3) > *M. chamomilla* (16,6 : 83,4).

Im Sproß wird Chlorsulfuron im ähnlichen Verhältnis wie in der Wurzel metabolisiert. Bei allen untersuchten Pflanzenarten bilden sich etwas mehr hydrophile radioaktive Substanzen nach 6 Tagen als nach 3 Tagen Einwirkung. Prozentual wirkt sich das nach 3 bzw. 6 Tagen Einwirkung folgendermaßen aus: *T. aestivum* (64,7% bzw. 81,3%) > *V. tricolor* (50,5% bzw. 68,5%) > *H. vulgare* (47,3% bzw. 63,6%) > *B. vulgaris* (22,2% bzw. 27,8%) > *M. chamomilla* (16,9% bzw. 21,4%).

Somit konnte festgestellt werden, daß die Metabolisierung von Chlorsulfuron zu hydrophilen, inaktiven Substanzen in allen Pflanzenteilen und in allen Pflanzenarten erfolgt. Nur die Abbau-geschwindigkeit von Chlorsulfuron in der Pflanze könnte sich in der Empfindlichkeit der verschiedenen Pflanzenarten unterscheiden.

Die Geschwindigkeit des Metabolismus von Chlorsulfuron ist bei empfindlichen Arten (*B. vulgaris* und *M. chamomilla*) geringer als bei toleranten (*T. aestivum* und *H. vulgare*) und mittelempfindlichen Arten (*V. tricolor*). Bei *V. tricolor* wird <sup>14</sup>C-Chlorsulfuron in der Wurzel schwächer als bei *H. vulgare*, im Sproß stärker als bei *H. vulgare* zu hydrophilen Produkten metabolisiert. *V. tricolor* ist gegen Chlorsulfuron mittel-empfindlich (DU PONT 1980). Ein Grund hierfür könnte sein, daß *V. tricolor* zum Applikation-zeitpunkt im 10 - bis 15-Blattstadium war, die anderen untersuchten Pflanzenarten dagegen im 3- bis 6-Blattstadium.

In toleranten Pflanzenarten (*T. aestivum* und *H. vulgare*) wird Chlorsulfuron relativ schneller und in größeren Mengen metabolisiert als in empfindlichen Pflanzenarten (*B. vulgaris* und *M. chamomilla*).

Bei *V. tricolor* wurde Chlorsulfuron ähnlich wie bei empfindlichen Arten (*B. vulgaris* und *M. chamomilla*) in den Sproß transloziert und dort

ähnlich wie bei toleranten Arten (*T. aestivum* und *H. vulgare*) metabolisiert.

<sup>14</sup>C-Chlorsulfuron wird nach Behandlung über das Wurzelsystem von toleranten Pflanzenarten (*T. aestivum* und *H. vulgare*) prozentual geringer in den Sproß transloziert wie von mittelempfindlichen (*V. tricolor*) und empfindlichen Arten (*B. vulgaris* und *M. chamomilla*). Chlorsulfuron dürfte besonders bei den toleranten Pflanzenarten in den Wurzeln metabolisiert werden. Noch nicht verändertes Chlorsulfuron wird in den Sproß transloziert und erst dort metabolisiert.

DC-Aufgliederungen von Extrakten der <sup>14</sup>C-Chlorsulfuron-behandelten Pflanzen zeigten eine Reihe radioaktiver Stoffe (Fließmittelgemisch: n-Pentanol/Isopropanol/Wasser/Essigsäureethylester 70 : 30 : 14 : 14; Rf-Werte 0,02; 0,10; 0,18; 0,41; 0,56; 0,66 und 0,80), die Abbauprodukte von Chlorsulfuron darstellen. Sproßertrakte der untersuchten Pflanzenarten zeigen in der Wasserphase Stoffe bei den Rf-Werten 0,02; 0,10 und 0,18.

Hydrophobe radioaktive Substanzen (Chloroformphase) sind nach DC-Aufgliederungen bei den Rf-Werten 0,41; 0,56; 0,66 und 0,80 zu sehen. Der Stoff beim Rf-Wert 0,56 ist unverändertes Chlorsulfuron. Die Substanz ist nach Ausschüttelung des Methanolextraktes ausschließlich in der Chloroformphase nachzuweisen. In allen untersuchten Pflanzenarten ist unverändertes <sup>14</sup>C-Chlorsulfuron nach kurzer Einwirkung (3 Tage) relativ mehr vorhanden als nach längerer Einwirkung (6 Tage). In *T. aestivum* sind nach 3 bzw. 6 Tagen Einwirkung nichtemetabolisierter Wirkstoff im Sproß 16,9% bzw. 8,8%, in *H. vulgare* 25,7% bzw. 17,5%, in *V. tricolor* 26,9% bzw. 15,3% in *B. vulgaris* 68,4% bzw. 44,6% und in *M. chamomilla* 51,3% bzw. 48,3% festzustellen. Diese Ergebnisse zeigen ähnliche Tendenzen wie Berichte von SWEETSER et al. (1982).

Die beim Rf-Wert 0,18 in Sproßextrakten nachweisbaren hydrophilen Abbauprodukte könnten in Beziehung zur Empfindlichkeit der Pflanzenarten stehen. Es tritt z.B. nach 6 Tagen Einwirkung bei *T. aestivum* 49,5%, *H. vulgare* 38,8%, *V. tricolor*

39,2%, *B. vulgaris* 11,4% und *M. chamomilla* 8,7% auf.

“Metabolit A” war bei Weizen mit 60% und bei Hafer mit 50% vorhanden (SWEETSER et al. 1982). Im Sproß toleranter (*T. aestivum* und *H. vulgare*) und mittelempfindlicher Arten (*V. tricolor*) tritt die meiste radioaktive Substanz der hydrophilen Fraktion an Methanolextrakten von <sup>14</sup>C-Chlorsulfuron behandelten Pflanzen beim Rf-Wert 0,18 auf.

Es ist daher anzunehmen, daß dieses Abbauprodukt beim Rf-Wert 0,18 dem von SWEETSER et al. (1982) vorgestellten “Metabolit A” ähnelt. Ein genauere Vergleich konnte nicht durchgeführt werden, weil die Untersuchungen von SWEETSER et al. (1982) mit anderen Methoden durchgeführt wurden (z.B. Pflanzenarten, Behandlungsmethode, Einwirkungsdauer, Extraktionsmethode, DC-Bedingungen und HPLC).

### ZUSAMMENFASSUNG

Chlorsulfuron (chemische Bezeichnung: 2-Chloro-N-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino-carbonyl-bezene-sulfonamide) ist ein herbizider Wirkstoff, der in sehr geringen Mengen von 15 bis 20g Aktivsubstanz pro Hektar schon eine Wirkung gegen empfindliche Unkräuter zeigt.

In den vorliegenden Untersuchungen wurde der Metabolismus mit <sup>14</sup>C-markiertem Wirkstoff in verschiedenen empfindlichen Kulturpflanzen und Unkräutern untersucht.

Die Metabolisierung erfolgt bei allen untersuchten Pflanzenarten durch Bildung hydrophiler Stoffe in der Wurzel und im Sproß. Über das Wurzelsystem

aufgenommenes Chlorsulfuron wird in den Wurzeln metabolisiert. Dort nicht verändertes Chlorsulfuron wird in den Sproß transportiert und dort umgewandelt. Tolerante Arten (*T. aestivum* und *H. vulgare*) bauen Chlorsulfuron in der Wurzel und im Sproß quantitativ stärker und schneller zu polaren Stoffen ab als empfindliche Arten (*B. vulgaris* und *M. chamomilla*).

### LITERATURVERZEICHNIS

1. Caseley, J. C., 1982. Effect of spring wheat and temperature on chlorsulfuron persistence in soil. - Proc. 1982 Brit. Crop Prot. Conf. - Weeds, 137-140.
2. Du Pont Product Information Bulletin, 1980. DPX-4189 Experimental Herbicide. E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Biochemicals Dept., Wilmington, Delaware USA.
3. Ray, T. B., 1980. Studies on the mode of action of DPX-4189. - Proc. Brit. Crop Prot. Conf. - Weeds, 7-14.
4. Ray, T. B., 1982. The mode of action Chlorsulfuron: A new herbicide for cereals. - Pestic. Biochem. and Physiol. 17, 10-17.
5. Ray, T. B., 1982. The mode of action of chlorsulfuron: The lack of direct inhibition of plant DNA synthesis. - Pestic. Biochem. and Physiol. 18, 262-266.
6. Sweetser, P. B., Schow, G. S. and J. M. Hutchison, 1982. Metabolism of chlorsulfuron by plants: Biological basis for selectivity of a new herbicide for cereals. - Pestic. Biochem. and Physiol. 17, 18-23.