

第 1 章 緒論

1-1 はじめに

人類は約 200 万年前に地球上に登場して以来、食糧を確保するために様々な努力と工夫を生み出してきた。初期の時代は狩猟採集生活であったが、生産量は非常に不安定であり飢餓は日常茶飯事であった。そこで少しでも食糧の安定した生産をもたらすために、約 1 万年前から農耕や牧畜が行われるようになった(一谷と中筋 1987)。農耕生活の成立により、食糧の自給が確保でき飢えから解放されたが、天変地異や他の生物とはなおも闘わなければならなかった。農耕は、人間がそれに適する環境に改変することによって成り立ち、それ自身が一種の環境改変である。自然生態系は本来、多種の生物が互いに関係を保ちながら成り立っていて多少の環境変化にも耐えうる力を持つのに対し、耕地生態系では、冷害・洪水や干ばつなどの自然災害や病虫害以外に、「雑草」による被害の対策も重大である(伊藤 1993)。「雑草」とは、「作物生産等の人間の活動を妨害する植物」というように人間の価値判断に基づいて定義されている(伊藤 1993)。作物(栽培植物)は、元来、人間の手によって長い時間をかけて食糧としての価値を高める目的で育種・交配されたもので、大粒の種子が一斉に成熟するような特性を獲得し、かつ、脱粒性を失っているため、雑草に比べると自然の状態の繁殖能力は低下している(伊藤 1993)。このため、作物はひとたび雑草の侵入を受けて養分・水分の競合が起こると、たいていの場合には、繁殖能力の強い雑草が優勢となり、作物の収量の低下という結果になる。雑草は、収量・品質の低下や労働コストの増大をもたらすし、さらには農耕地の利用効率を減少させる。このような雑草による被害を防ぐために、人力、畜力、機械による除草が行われたが、除草による労働力やコストはかなり高いために、より効率的な防除法の一つとして薬剤による化学的防除が始まった(植木と松中 1972)。

雑草の化学的防除は、1940年代に2,4-Dが開発されたのを契機に、急速に発達・普及してきた(伊藤 1993)。日本では、欧米で開発された除草剤が戦後次々に導入された。しかし、急性・慢性毒性、環境汚染、生物濃縮の被害を理由に、1970年以降は、残留性が低くより分解の早い農薬が主流となり、CNPなどの残留性や毒性の高い農薬は、ほとんど使用されなくなった。現在使用されているものは低薬量で作物-雑草間に高い選択性(種間選択性)を持つ除草剤や土壌中の作物と雑草の出芽位置の差を利用した位置選択性除草剤などである(Moyer 1987)。

日本の農薬生産量および生産額は2000年現在で、それぞれ約35.3万t、約4,056億円であり、そのうち除草剤は、それぞれ、約7.5万t、約1,223億円であり、全農薬に対してそれぞれ約21、約30%を占める(農林水産省生産局生産資材課・植物防疫課 2001)。除草剤をはじめ農薬の使用は、作物に対する雑草の被害の減少、収量の向上、それに労働時間の減少などの利点をもたらした。こうした利点は農業機械の導入や技術の進歩によりいっそう高まり、稲作農家の兼業化を促進した(金沢 1992; 伊藤 1993; Matsunaka 2001)。

一方、除草剤には先にも述べたように作物や動物に毒性を有するものも知られ、長年にわたり使用することで環境へ悪影響を及ぼすことが懸念されている。ベンチオカーブを、稲ワラなどの未熟有機物を施用した土壌で用いた場合、強度の土壌還元で、ある種の嫌気性微生物の関与により、脱塩素化が起こり、水稻に顕著な矮化を起こすことが知られている(山田 1984)。CNPは胆嚢癌との関連が疑われている(山本ほか 1991; 山本 1993) ほか、土壌中から、ダイオキシンが検出されたという事例も報告されている(益永と中西 1999; 益永ら 2002; 西村と伊藤 2002)。また、農作物自身への農薬の残留や土壌の物理・化学的性質の悪化、生態系の攪乱といった問題もある(金沢 1992)。しかしながら、依然として高い食糧生産性が求められており、合理的な農薬利用を避けて通れ

ないのが現実と言えよう。

さらに、現在の日本では、米国をはじめとした諸外国から、コストの安い農産物を大量に輸入し続けた結果、食糧自給率(カロリーベース)は、1965年に73%であったものが、2000年には40%まで低下した。1996年までのデータであるが小麦は1965年の28%から7%に、豆類は25%から5%と大幅に下がっている。その一方で、1996年度の実績で、小麦、トウモロコシおよび大豆の輸入は、それぞれ、591、1,626、487万トンと世界の農畜産貿易量の約10%(金額ベース)を占めている(山下 1998; 農林統計協会 2001)。国内に目を転じると貴重な食糧生産の場である農地が潰されている(山下 1998)。しかし、このような食糧自給率の低さは、異常気象等による輸出国の穀物の不作が起きた時に致命的になりかねない。さらに、窒素循環の観点から食糧輸入と化学肥料により日本国土が窒素過多の状態になっている(三輪と小川 1988)。この他にも、農耕地には生態系の保全や環境浄化といった公益機能があることもすでに知られている(原 1994; 農林統計協会 2001)。このような農薬(除草剤)を取り巻く環境の中で、地球資源と環境を保全しつつ一定の生産力と収益性を確保し、しかも安全な食糧生産に寄与しようとする農法(金沢 1992)の構築が望まれている現況では、合理的な農薬利用がますます重要になっている。

1-2 除草剤の作用性および薬害について

除草剤は、植物に処理されると(1)一部は揮散、光分解、土壌吸着・溶脱、微生物分解などにより、植物との接触以前に消失するが、一部は植物に吸収される。(2)吸収された除草剤は、一部は体外排出されて液胞、細胞壁に局在化する場合もあるが、いずれにせよ、植物体内を移行し、また代謝反応が起こる。(3)活性本体ならびにその代謝生成物が、作用点と反応し、植物が有する代謝系へ作用して、二次的代謝変動を引き起こすことにより作用発現が起こるものと考

えられる。すなわち除草剤が植物と接触するまでの過程ならびに接触時(1)、植物体内での挙動(2)、および作用発現(3)の過程に大別される(小林 1981)。主な作用点として、光合成阻害[光化学系 II の電子伝達系阻害：尿素系除草剤、*S*-トリアジン系除草剤、酸アミド系除草剤(プロパニル)など]、アミノ酸合成阻害[スルフォニルウレア系除草剤(SU 剤)、イミダゾリノン系除草剤など]、細胞分裂阻害[トリフルラリン(ジニトロアニリン系除草剤)など]、オーキシンの攪乱[フェノキシ系除草剤など]が明らかにされている(臼井 1992; 松本と臼井 1994; Usui 2001)。その他の事例としてクロロアセトアミド系除草剤は、脂肪酸合成阻害との関連性が報告されている (Kring *et al.* 1995; Matthes *et al.* 1998; Böger *et al.* 2000)。

雑草-作物間の選択性は、1)代謝および作用点での作用力という生化学的差異による選択性や、2)吸収と移行性の生理的な違いによる選択性(石塚 1983; Usui 2001)、3)作物と雑草の発生位置の違いや生育ステージのずれを狙った選択性などがあり(Moyer 1987)、植物体内における薬剤と作用点との親和性の行程までにおいて、植物間の除草剤に対する対応の相違によって選択作用性が発現する(小林 1981; 石塚 1983)。クロロアセトアミド系除草剤のプレチラクロールは、イネ-ヒエ間で選択性を有する除草剤で、生理・生化学的選択性は、本剤がグルタチオンと抱合反応することにより速やかに水溶性のグルタチオン抱合化合物に代謝されて殺草活性が低下するが、イネなどの抵抗性の植物ではこの作用が顕著に起こる(Shim *et al.* 1990a, 1990b; Deng *et al.* 1995)。しかし、使用現場での選択性は、上記 3)のイネおよびヒエの発生位置の相違を主因として発現することが明らかにされている(Murakami 1990; Kobayashi *et al.* 1999a)。

除草剤は、植物に対して多かれ少なかれ毒性を有するため、目的とする作物に対して耐性以上の除草剤が散布された場合や、周辺の感受性作物に散布された場合には「薬害」が生じることが多い。こうした作用発現に伴って生じる薬

害としては、葉のクロロシスおよび白化、生長点の生育停止、奇形葉・根、発根阻害などがある(伊藤 1993)。プレチラクロールの場合は、薬害症状としては、生育抑制、葉の伸長抑制・奇形・捻転・濃緑化などがあり、高温または、作物のストレス状態が加わると大きくなる(村上と長谷川 1993)。しかし、雑草と栽培植物の選択性は相対的なものであり、品種、感受性、除草剤の環境中での移動、土壌残留、変化物などによって支配される(伊藤 1993)。

1-3 薬害軽減効果に関する研究とその背景

除草剤は、効果的に使用するために、作物-雑草間の選択性を高めると共に、より多くの雑草を標的にすべく複数の有効成分を混合した形で用いられることが多い。混合処理によって相互作用が生じる場合があるが、一般に相互作用は混合による効果が両薬剤の混合処理で期待値(相加的効果)より観察値が大きい共力作用、期待値と等しい相加作用、ならびに期待値より小さい拮抗作用などが知られている(Colby 1967; 李 1996)。しかし、特定の2種の組み合わせでは、標的雑草に対しては共力作用となり卓効性を有するが、作物に対しては拮抗作用となり耐性が高まり、結果的に選択性が拡大する場合がある(李 1993)。また、これとは別に、あらかじめ作物の種子に薬剤を施用することにより、除草剤による薬害を回避することが可能になる場合がある(Hatzios & Hoagland 1989)。これが、いわゆる「薬害軽減効果」であり、作物に対して除草剤による薬害を完全に除去あるいは減少させることで、作物のみを選択的に保護することと定義される(Hatzios & Hoagland 1989; 李 1993)。

一前(1980)と Hatzios & Hoagland (1989)、李(1993)によれば、薬害軽減剤の概念は 1962 年に Hoffman によって最初に定義され、また、コムギのバーバン(カーバメート系除草剤)による薬害に対して、S-449 ならびに 2,4-dichloro-9-xanthenone、*N*-methyl-3,4-dichlorobenzene sulfonamide などが軽減効果を示すこと

が明らかにされた。その後、トウモロコシ(*Zea mays*)用除草剤 EPTC(チオカーバメート系除草剤)の NA による軽減効果が Hoffman により 1969 年に報告され、1971 年に初めて市販された。その後、1972 年には EPTC に薬害軽減効果を有する R-25788 が Chang らにより明らかにされて、翌年米国で市販された。その後も、数多くの薬害軽減剤が実用化されている(一前 1980; Hatzios & Hoagland 1989; 李 1993)。

植物におよぼす薬害軽減作用のメカニズムは、以下のように定義されている(Hatzios & Hoagland 1989; 李 1993、1996)。

1. 化学的拮抗作用：除草剤吸着剤が活性本体である除草剤と化学的に反応するか、または、吸着によって作用点に届く除草剤の活性分量を減らし、その効力を減少させることにより生じる薬害軽減作用。

その一例として、活性炭が、その吸着作用によりタバコ(*Nicotiana tabacum*)に対してイマザキン(イミダゾリノン系除草剤)とクロリムロン(SU 剤)による薬害を軽減する効果を示すという報告が知られている(Yelverton *et al.* 1992)。

2. 生化学的拮抗作用：

- (1) 除草剤の吸収・移行を減少させる機能を有する
- (2) 除草剤の代謝を促進する機能を有する

グルタチオン-S-トランスフェラーゼ(GST)およびチトクロム P-450 モノオキシゲナーゼ(CYP)による不活性化(代謝促進)

ウレア系除草剤のダイムロンは、水耕法ではイネ(*Oryza sativa* L.)に対してプレチラクロール(Ogasawara *et al.* 1991; Deng *et al.* 2001)、SU 剤のベンスルフロメチル(BSM) (Shirakura *et al.* 1996; Omokawa *et al.* 1996; Yun *et al.* 1999)やアジムスルフロロン(Shirakura *et al.* 1996)およびピラゾスルフロロンエチル(PSE) (Yun *et al.* 1999)との混合で薬害軽減効果が見られることが知られている。圃場あるいはポット試験でも、前述した BSM をはじめ、アセトアミド系除草剤のメフェ

ナセット(Kim *et al.* 1993)や、トリアゾール系除草剤のカフェンストール(神崎ら 1993)、さらにはチオカーバメート系除草剤のピリプチカルブ(佃ら 2000)に対して軽減効果を発現することが報告されている。

ダイムロンの軽減効果のメカニズムとしては、上述の項目 2-(2)の CYP による代謝不活性化が中心であると考えられている(西坂ら 1991; Shirakura *et al.* 1996; Yun *et al.* 1999)が、BSM に対する軽減効果に関しては、BSM の植物への吸収の抑制と関係していることが報告されている(Omokawa *et al.* 1996)。フェンクロリムは、水耕法生育試験によりプレチラクロールに対して顕著な軽減効果を発現することが報告されている(Christ 1985; Shim *et al.* 1990a; Deng *et al.* 1995; 鄧ら 1995, 1996; Deng *et al.* 1997; Deng and Hatzios 2002)。フェンクロリムによる軽減効果のメカニズムとして上述した項目 2-(2)の作用により、グルタチオン抱合反応を促進することが知られている(Shim *et al.* 1990a; Han & Hatzios 1991; 鄧ら 1995, 1996; Deng *et al.* 1997; Deng & Hatzios 2002)。また、フェンクロリムは、圃場でも種子処理剤として、プレチラクロールの薬害軽減剤として使用されている(Quadranti & Ebner *et al.* 1983; Rufener & Quadranti *et al.* 1983; Burhan & Guyer *et al.* 1985)

その他の例としては、チオカーバメート系除草剤のジメピペレートは、BSM(Yuyama *et al.* 1986; 藤田と芝山 1988, 1989a; Shirakura *et al.* 1988; 池田と菅谷 1989; 李ら 1992; Yun *et al.* 1999)や PSE(Kobayashi *et al.* 1995; Yun *et al.* 1999)をはじめ、オキシフルオルフェン(ジフェニルエーテル系除草剤)やクロメプロップ(フェノキシ系除草剤)(池田と菅谷 1989; 李ら 1992; Lee *et al.* 1993)、フェノチオール(フェノキシ系除草剤)ならびにシメトリン(トリアジン系除草剤)(藤田と芝山 1989b)などに対して薬害軽減効果をもたらすことが知られている。また、その他にもトウモロコシとソルガム(*Sorghum bicolor* Moench)におけるプリミスルフロロン(SU 剤)とタープフォス(カーバメート系殺虫剤)、メトラクロール(クロ

ロアセトアミド系除草剤)の生育抑制に対して、オキサベトリニル、フルラゾール、無水ナフタル酸、ジクロルミド、R-29148 が軽減効果を有する報告(Simarmata & Penner 1993)や、トウモロコシにおけるメトラクロール(Foy & Witt 1991; Kunkel *et al.* 1996)ならびにアトラジン(トリアジン系除草剤) (Foy & Witt 1991)に対する CGA-154281(ベノキサコール)、アラクロール(クロロアセトアミド系除草剤)に対する MON-4660(Kunkel *et al.* 1996)、アセトクロール(クロロアセトアミド系除草剤)に対するジクロルミドおよび MON-13900 による軽減効果(Kunkel *et al.* 1996)、さらにはトウモロコシにおけるクロマゾンに対する無水ナフタル酸による軽減効果(Krausz & Kapusta 1992)などがすでに明らかになっている。これらの作用機構としては、主として、上述の項目 2-(1)の吸収抑制(Shirakura *et al.* 1988) または、2-(2)の親化合物の代謝促進(Yuyama *et al.* 1986; Lee *et al.* 1993; Simarmata & Penner 1993; Yun *et al.* 1999) などのメカニズムが関与していると考えられている。

一般的に用いられている薬害軽減剤はほとんどが土壌処理剤または種子処理剤であるが、薬害軽減剤オクタメチレンジアミン(OM)はアミン系茎葉処理剤であり、コムギ(*Triticum aestivum* L.)に対するアミノ酸系除草剤 CD (*N*-(3,4-dichlorophenylcarbamoyl)-*N*-methylglycine · H₂O)の薬害を軽減することが、明らかにされた。この他にも、コムギに対するフェナック(オーキシシン系除草剤)やダイズ(*Glycine max* Merrill)に対するクロラムベン(オーキシシン系除草剤)に対しても OM は軽減効果を示すことが明らかにされた(沖井ら 1979a, 1979b, 1979c, 1979d, 1979e)。

しかし、上記の一連の軽減効果に関する研究は、土壌を介さない水耕法における植物体内での作用発現に関する生化学的側面、あるいは土壌中における軽減効果に関する現象面からの事例であり、実際の圃場では薬剤は植物に吸収されるまでに土壌吸着などの要因が加わり(Kobayashi 1996, 1999; 小林 2001, 2002)、

それらの要因は非常に重要であるにもかかわらず、土壤中における薬害軽減剤の挙動と植物に対する軽減効果が相互に関連した報告はない。

1-4 土壤中における活性と土壤水中濃度との関係

プレチラクロールの土壤中の挙動に関する一連の研究は、イネに対する薬害との関連から行われた。プレチラクロールのイネ生育におよぼす影響と水田土壤中における経時変化の関連について調べられ、土壤中濃度と関係があることが示唆された(杉山と江森 1987; 江森と杉山; 1987; 杉山ら 1988)。さらに、杉山ら(1990a)は、水田中のプレチラクロールの濃度をアセトン可溶態と水可溶態に分けて測定し、イネの薬害との関連を検討した結果、プレチラクロールの水可溶態成分と密接に関係していることを示し、土壤中でのプレチラクロールのイネに対する活性は、水可溶態中の量に依存していることを示唆した。また、小笠原ら(1990a)は、プレチラクロールの薬害と湛水深の影響について検討したところ、薬害発現の要因としては、湛水深の違いによる移植水稻の苗質よりも、水中および土壤中(水可溶態)濃度が重要であることを明らかにした。さらに、土壤中での下方移動性と関連した研究も行われた。仮比重 0.7 以下の多湿黒ボク土ではプレチラクロールによるイネの薬害が強く発現することが示唆され、この理由としては、多湿黒ボク土は代かき後の土壤の沈降速度が遅く上層の固相密度が小さいため、除草剤がより下方へ移動しやすくなり、イネの吸収部位(茎葉基部および根部)が位置する下層(土壤表面から 2 cm 以下)まで、高い土壤水中濃度が検出されたことに起因していることが明らかになっている(山口と福島 1997a, 1997b; Kobayashi *et al.* 1999a)。

ところで、薬剤の土壤水中濃度と土壤中の植物の生育抑制の関係についての研究は、先に挙げたプレチラクロール以外にも、酸アミド系除草剤を中心に検討されてきた。プレチラクロールと同じクロロアセトアミド系除草剤のブタク

ロールでもイネの生育に土壤中(主に根圏)の濃度が関係していることが示唆され(山本ら 1984; 山本 1985; 杉山と江森 1987; 江森と杉山; 1987; 杉山ら 1988)、主に水可溶態の存在量が深く関係していることが明らかにされた(杉山ら 1990a)。また、ジニトロアニリン系除草剤のペンディメタリン(杉山ら 1990b)や畑条件下でのメトラクロール(Sugiyama & Kobayashi 1993)でも、それらの水可溶態中の量が、植物の生育抑制に影響していることが示唆された。

これまでの報告例は、水可溶態とアセトン可溶態中の存在量の定量であったが、実際の土壤水中の存在量との関係が明らかになっていないこと、および水抽出の際に吸着されている薬剤が溶出して過剰評価される可能性があることが指摘された(Kobayashi *et al.* 1994)。テニルクロール(アセトアミド系除草剤)(Kobayashi *et al.* 1994; Onoe *et al.* 1995)やメフェナセット(Kobayashi *et al.* 1996; Nakamura *et al.* 1996)における研究をはじめ、プレチラクロール(Kobayashi *et al.* 1999a)、クロメプロップ(Kobayashi *et al.* 1999b)さらにカフェンストロール(Takahashi *et al.* 2000)などの一連の研究を通して、土壤水中濃度と活性の関係がより明らかにされた。すなわち、これら処理した土壤を、二層遠心管を用いた遠心分離法によって分離して得られた土壤水を測定することで、より直接的に土壤水中濃度と生育抑制の関係を検討し、活性が土壤水中濃度に依存することが示されている。一方で、土壤中の全存在量との関係については、相関がほとんど認められず(Kobayashi *et al.* 1994; Onoe *et al.* 1995; Kobayashi *et al.* 1996; Nakamura *et al.* 1996)、こうした土壤中における活性は、土壤水中濃度に支配されていることが明らかにされた(Kobayashi 1996, 1999; 小林 2002)。また、土壤中における除草剤の生育抑制活性は、土壤水中濃度に依存し、その土壤水中濃度は主として土壤吸着に依存するが、それ以外の要因、分解や脱着などにも支配されていることも示されている(Kobayashi *et al.* 1994; Onoe *et al.* 1995; Kobayashi 1996, 1999; 小林 2002)。しかし、ダイムロンやフェンクロリムなど

の薬害軽減剤に関する挙動に関しては、生育抑制軽減効果との関連から明らかにされた事例はない。

1-5 研究の目的

プレチラクロールなどの除草剤は、イネなどの作物に対して薬害を与えることがあり、その対策の一つとして薬害軽減剤との混用が検討され、実用化されているが、土壌中における薬害軽減効果とその効果に関係した土壌中での薬害軽減剤の挙動との関係については全く明らかにされていない。

本研究は、プレチラクロールのイネ生育抑制作用に対するダイムロンおよびフェンクロリムの軽減効果について、土壌中の挙動、特に土壌中における活性の主因である土壌水中濃度との関係について明らかにし、さらに、この土壌水中濃度を支配する土壌要因の関与、特に吸着、脱着ならびに分解の関与について検討することにより、土壌中におけるダイムロンとフェンクロリムの軽減効果の発現機構について明らかにする。

研究の進め方は、以下のように行う。

(1)水耕法によって、プレチラクロールによるイネ生育抑制作用に対するダイムロンおよびフェンクロリムによる軽減効果を調べ、各剤の作用性について確認する。

(2)土耕法におけるプレチラクロールによるイネ生育抑制作用に対するダイムロンおよびフェンクロリムによる軽減効果に関しては、土性の相違ならびに薬剤間による軽減効果の差異について検討する。さらに、実際の使用現場を想定した減水条件下での軽減効果について調べ、移植深度による差異について検討する。

(3)上記(2)の結果を踏まえて、土壌中での薬剤の挙動と軽減効果の関係について、土壌水中濃度、土壌吸着量ならびに土壌中の全存在量との関連性から調

べる。さらに、活性の主因と考えられている土壤水中濃度を支配する要因について、特に土壤吸着、脱着ならびに分解との関係について検討する。

1-6 供試除草剤の特性

本研究で供試する薬剤の構造式を Fig. 1-1 に示した。各剤の性質は以下の通りである。

プレチラクロール (クロロアセトアミド系除草剤) :

本薬剤は、水田用除草剤として用いられ、移植イネ(*Oryza sativa* L.)とヒエ(*Echinochloa oryzicola* Vasing.)の間で高い選択性を示す (Murakami & Ebner 1983; Murakami 1990)。両者の活性の差は、主として「位置選択性」に起因し(Murakami 1990; Kobayashi *et al.* 1999a)、通常の土壤条件では、移動性が小さく土壤表層 1 cm 以内に「処理層」を形成するため、イネに薬害が生じにくいとされている。しかし、漏水が大きい水田(Murakami 1990)や、上層の固相密度が小さい水田(山口と福島 1997a, 1997b; Kobayashi *et al.* 1999a)ではイネに対して生育抑制を生じることがある。植物に直接処理した場合、速やかに吸収されかつ移行性が大きい (Shim *et al.* 1990a)。また、作用機構としてはタンパク質合成系、脂質合成系、テルペノイドやアントシアニン、リグニン等の生合成阻害がこれまでに知られてきた(沈 1990; 村上と長谷川 1993)が、最近の研究で脂肪酸合成阻害が殺草性に関与している可能性が示唆されている (Wu *et al.* 2000)。プレチラクロールの解毒には、グルタチオン-S-トランスフェラーゼ(GST)が関係していて、GST の作用でグルタチオンとの抱合反応により解毒代謝される(Shim *et al.* 1990a; Han & Hatzios 1991; 鄧ら 1995, 1996, Deng *et al.* 1997; Deng & Hatzios 2002)。これはイネ-ヒエ間の選択性の主因でないと言われている(Murakami 1990)が、一方では GST 活性は生理的选择性にわずかながら関係しているという報告もある(Shim *et al.* 1990a, 1990b)。水耕法における研究では、ダイムロン(Ogasawara *et al.* 1991;

Deng *et al.* 2001)やフェンクロリム(Christ 1985; Shim *et al.* 1990a; Deng *et al.* 1995; 鄧ら 1995、1996)と混合処理した時には、イネに対する生育抑制が軽減されるという報告があり、GST 活性の誘導が水耕法における軽減効果に大きく関連していると考えられている。なお、土壌中半減期は 2~50 日(室内実験では 11~16 日)、水中半減期は 200 日以上(pH 1~9)である(村上と長谷川 1993; 金沢 1996; Fajardo *et al.* 2000)。

ダイムロン (ウレア系除草剤) :

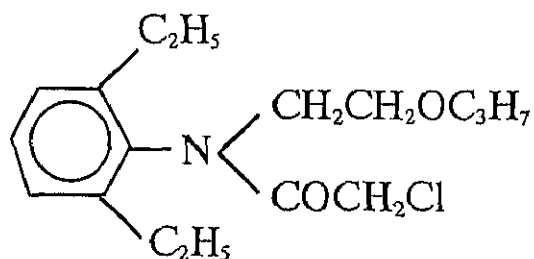
本薬剤は土壌処理剤として用いられ、カヤツリグサ科植物に対して強い阻害作用を示す除草剤でもある (Omokawa *et al.* 1993; 保古 1994)。主な作用機構は光合成阻害であり、特に光合成の第一段階である Hill 反応において強い阻害活性を示す (保古 1994)。一般には選択性が低く、浸透移行型除草剤で畑地および水田での除草に用いられる (Omokawa *et al.* 1993; 保古 1994)。一方で、数種の除草剤において、それぞれダイムロンと混合で処理した場合、イネに対して薬害軽減効果をもたらすことが知られていて、実際の水田においても軽減効果を発現することが報告されている(Kim *et al.* 1993; 神崎ら 1993; 佃ら 2000)。SU 剤のアジメスルフロロンや BSM では、SU 剤本体の O-脱メチル化の促進により不活性化し、軽減効果が発現するという報告(Shirakura *et al.* 1996)があり、また、BSM の場合では、植物への吸収を抑制するという働きも有するという報告 (Omokawa *et al.* 1996)も知られている。さらに、プレチラクロールに対しても軽減効果を発現するが、そのメカニズムについては GST 活性が主要因でない可能性があり(Deng *et al.* 2001)、現時点でははっきりと分かっていない。なお、土壌中での挙動に関しては、吸着性が高く移動性が小さく(山田 1985; 吉田と中野 2000)、半減期は 50 日(ポット試験)である(保古 1994; 金沢 1996)。ダイムロンの主要分解経路はジメチルベンジル基の脱離とベンゼン環メチル基の酸化であるが、トリル基の 3 位が水酸化された化合物も検出されている(保古 1994)。土

壤微生物の場合、トリル基の離脱したクミルウレアが主な代謝物である(山田 1985; 保古 1994)。

フェンクロリム :

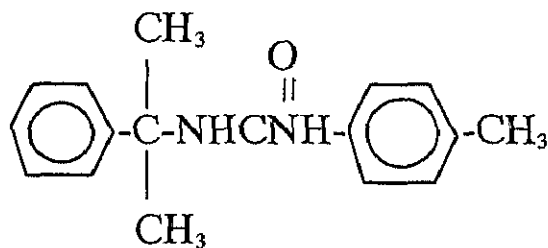
プレチラクロールの葉害軽減剤として知られており、水耕法ではプレチラクロールとともにイネに処理した時に、生育抑制を軽減する効果を有することが知られ(Christ 1985; 小笠原ら 1990b; Shim *et al.* 1990a; Han & Hatzios 1991; Deng *et al.* 1995; Deng & Hatzios 2002)、その主要な機構としては、GST 活性を高め、プレチラクロールとグルタチオンの抱合反応を促進することが明らかにされている(Shim *et al.* 1990a; Han & Hatzios 1991; 鄧ら 1995, 1996; Deng *et al.* 1997; Deng & Hatzios 2002)。実際の水田では、イネ直播栽培用の種子処理剤として使用され、プレチラクロールによる生育抑制を軽減することが報告されている(Quadranti & Ebner *et al.* 1983; Rufener & Quadranti *et al.* 1983; Burhan & Guyer *et al.* 1985)。土壌中での半減期は 17-35 日であるが(Tomlin 1999)、水中では光および加水分解により変化しやすく、蒸留水中では 2 時間で親化合物の 9% が分解し、pH 9.0、70°C の条件では半減期は 26 時間と非常に短い(Hatzios 1998)。

Pretilachlor



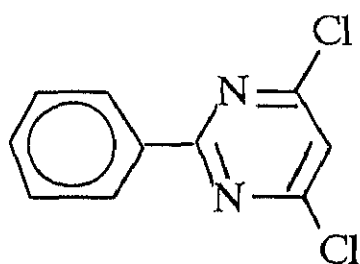
Appearance: Brown liquid
Molecular weight: 311.5
Water solubility: 50 mg/l (20°C)
Vapor pressure: 0.133 mPa(20°C)
Kow: 4.08
Half life (in soil): 20 days
(in water): >200 days
(pH1-9)

Dymron



Appearance: White crystal
Molecular weight: 268.4
Water solubility: 1.2 mg/l (20°C)
Vapor pressure: 0.0005 mPa(20°C)
Kow: 2.70
Half life (in soil): 50 days
(in paddy field)

Fencloirim



Appearance: Yellow crystal
Molecular weight: 225.7
Water solubility: 2.5 mg/l (20°C)
Vapor pressure: 0.012 mPa(20°C)
Kow: 4.17
Half life(in water): 26 hours
(in soil): 17-35 days

Fig. 1-1. Chemical structures of pretilachlor, dymron and fencloirim.