学会賞受賞論文

(論文賞)

平成 15 年度論文賞対象論文の概要とその研究背景

村 田 伸 治*

日本農業株式会社総合研究所

(平成 15 年 6 月 5 日受理)

対象論文

巻号・ページ: Vol. 27, No. 1, pp. 47-52 (2002)

題 目: Mechanisms of Selective Action of a Protoporphyrinogen IX Oxidase-Inhibiting Herbicide Pyraflufen-ethyl between Wheat (*Triticum aestivum*) and Cleavers (*Galium aparine*)

著 者: Shinji MURATA, Aki YAMASHITA, Yukio KIMURA, Kazuhiko MOTOKA, Tsutomu MABUCHI and Yuzo MIURA

Key words: pyraflufen-ethyl, herbicide, protoporphyrinogen IX oxidase (Protox), mechanism of selective action, wheat, cleavers.

は じ め に

ピラフルフェンエチル (pyraflufen-ethyl: ethyl 2-chloro-5-(4-chloro-5-difluoromethoxy-1-methylpyrazol-3-yl)-4-fluorophenoxyacetate) は日本農業(株)によって創製され、実用化されたプロトポルフィリノーゲン酸化酵素 (Protox, EC 1.3.3.4) 阻害型除草剤であり、日本ではムギ用除草剤として、エコバート®フロアブルの商品名で 1999 年に農業登録の認可を得て販売を開始した。また、Protox 阻害剤の速効的な作用特性を生かして、バレイショ枯凋剤としてデンカン®乳剤 (2001 年)、非選択性除草剤としてサンダーボルト® (グリホサートトリメシウム塩との混合剤; 1999 年) を販売している。海外においては、ムギ用除草剤 (単剤・混合剤)、バレイショ枯凋剤、非選択性除草剤 (グリホサートイソプロピルアミン塩との混合剤) に加え、ワタ落葉剤などの開発・販売も進められている。

本化合物はコムギ (wheat) に対して高い安全性を示すとともに広範囲の広葉雑草に対して 10 g a.i./ha 前後の低用量で極めて高い除草活性を示し、特にコムギ栽培における難防除雑草の一つであるヤエムグラ (cleavers) に卓効を示す¹⁾。そこで、コムギとヤエムグラに対する選択性発現機構を総合的に解明するために、本化合物の標的酵素で

ある葉緑体 Protox の本化合物に対する感受性ならびに本化合物を茎葉処理した時のプロトポルフィリン IX (Proto IX) の蓄積量、本化合物の葉面付着、吸収および代謝を両植物間で比較し、さらに、植物代謝物の葉緑体 Protox 阻害活性を測定した。

Proto IX の蓄積量と葉緑体 Protox の 本化合物に対する感受性

ヤエムグラに対して著効を示す処理量である 6 g a.i./ha のピラフルフェンエチル (2.5% EC) を茎葉処理したコムギおよびヤエムグラにおける Proto IX の蓄積量を処理 18 時間後に調べたところ、ヤエムグラでは Proto IX が顕著に蓄積した (11.04 ± 3.08 nmol/g fresh weight) が、コムギにおける Proto IX の蓄積はほとんど認められなかった (0.16 ± 0.05 nmol/g fresh weight)。他の Protox 阻害剤の報告例^{2,3)}と同様に、両植物のピラフルフェンエチルに対する感受性 (選択性) と Proto IX の蓄積量に高い相関が認められた。

次に、それぞれの植物体からプロトプラスト経由でピラフルフェンエチルの標的酵素である葉緑体 Protox を調製し、本化合物に対する感受性を調べた。コムギおよびヤエムグラの葉緑体 Protox 活性に対する本化合物の 50% 阻害濃度はそれぞれ 1.67 ± 0.20 , 1.24 ± 0.17 nM であった。ピラフルフェンエチルや他の Protox 阻害剤に対する葉緑体

* 〒586-0094 大阪府河内長野市小山田町 345

E-mail: murata-shinji@nichino.co.jp

Protox の感受性には多くの植物種において生理学的な差はないことが報告されており^{2,4,5)}, 本試験結果はそれらの結果と矛盾しなかった。ピラフルフェンエチルの選択性発現には, 本化合物の標的酵素である葉緑体 Protox の感受性差ではなく, 葉面付着, 葉面吸収や解毒代謝などの要因が寄与していることが示唆された。

葉面付着と葉面吸収

本化合物の両植物間における葉面付着量を 6 g a.i./ha の処理薬量で調べたところ, ヤエムグラにおける本化合物の付着量はコムギに比べて 3~5 倍多く, ヤエムグラの葉面吸収量はコムギより約 10 倍多いことが明らかになった (Fig. 1A)。この結果は, ヤエムグラにおいて化合物の葉面付着量だけでなく, 吸収そのものも 2~3 倍高いことを示していた (Fig. 1B)。コムギとヤエムグラにおける本化合物の葉面付着量や葉面吸収量の違いは, ピラフルフェンエチルの物性や植物体の形態, 葉面構造ならびにエピクチュラ層のワックスの組成などの違いによると考えられた。

代謝速度の比較と代謝物の葉緑体

Protox 阻害活性

茎葉処理された本化合物は植物体において, エチルエステルが加水分解を受け Metabolite I となった後, ピラゾール

ル環 1 位が *N*-脱メチル化され Metabolite II となり, さらに抱合体と推定している極性の高い Metabolite III へと代謝される (Fig. 2)。ヤエムグラの葉面吸収量はコムギの約 10 倍であることから, 両植物における本化合物の代謝の比較は, 6 g a.i./ha 処理だけでなく, ヤエムグラの本化合物の吸収量がコムギとほぼ同じになる 0.6 g a.i./ha 処理でも検討し (Fig. 3), 各代謝物のコムギ葉緑体 Protox 阻害活性も調べた。いずれの植物においても吸収された本化合物 (コムギ葉緑体 Protox に対する I_{50} 値: 1.67 ± 0.20 nM) は速やかに Protox 阻害活性の高い Metabolite I (0.45 ± 0.05 nM) へと代謝活性化された。コムギにおいて, Metabolite I は速やかに Metabolite II (5.13 ± 0.38 nM) へと代謝され, さらに, 極性代謝物である Metabolite III (>1000 nM) へと解毒代謝されたが, ヤエムグラでは解毒代謝のキー反応であるピラゾール環 1 位の *N*-脱メチル化は極めて遅く, Protox 阻害活性の高いエチルエステル加水分解物 (Metabolite I) が蓄積した。

おわりに

ピラフルフェンエチルのコムギとヤエムグラに対する選択性発現機構を総合的に検討した結果, 本化合物の選択性は, 標的酵素である葉緑体 Protox の本化合物に対する感受性の差異ではなく, 両植物における本化合物の葉面付着

Fig. 1. Foliar deposition and absorption of ¹⁴C-pyraflufen-ethyl in wheat and cleavers (A: total amount; B: uptake ratio). Results are presented as the means of duplicate.

Fig. 2. Proposed metabolic pathway of pyraflufen-ethyl in plants.

Fig. 3. Metabolism of the absorbed pyraflufen-ethyl in shoots of wheat and cleavers. Results are presented as the means of duplicate.

量，吸収量ならびに解毒代謝速度の差によって引き起こされる Proto IX の蓄積量の違いに起因して発現しているものと考えられた。

末筆になりましたが，本研究を遂行するにあたり多くのご助言・ご協力をいただいた諸先生・諸先輩に深く感謝申し上げ，本研究論文を農薬学会論文賞という栄えある賞に推挙いただきました日本農薬学会学会賞選考委員会ならびに編集委員会の諸先生に厚く御礼申し上げます。

引用文献

- 1) T. Mabuchi, Y. Miura and T. Ohtsuka: *J. Pestic. Sci.* **27**, 39-46 (2002).
- 2) T. D. Sherman, J. M. Becerril, H. Matsumoto, M. V. Duke, J. M. Jacobs, N. J. Jacobs and S. O. Duke: *Plant Physiol.* **97**, 280-287 (1991).

- 3) J. M. Becerril and S. O. Duke: *Plant Physiol.* **90**, 1175-1181 (1989).
- 4) T. Shimizu, N. Hashimoto, I. Nakayama, T. Nakao, H. Mizutani, T. Unai, M. Yamaguchi and H. Abe: *Plant Cell Physiol.* **36**, 625-632 (1995).
- 5) S. Ishida, R. M. Sulger, H. Kohno, P. Böger and K. Wakabayashi: *J. Pestic. Sci.* **25**, 18-23 (2000).

略歴

村田伸治

生年月日：1963 年 6 月 1 日生

最終学歴：京都大学大学院農学研究科農芸化学専攻博士課程修了（1992）

研究テーマ：除草剤の選択性発現機構・作用機構，新規除草剤の探索研究

趣味：サッカー，スキー，釣り