

除草剤の植物体内における解毒代謝

筑波大学応用生物化学系 白井 健二

近年の除草剤は高活性・低毒性・高選択性・非残留性などの特徴を備え、優れた混合剤やフロアブル、ジャンボ剤（発泡剤）などの開発もあり、省力・環境負荷の少ない安定的な雑草防除に寄与して来ている。

除草剤は同じ植物である作物と競合する雑草の生育を形質の僅かな差を利用して制御する必要がある。除草剤が作用を発現する迄の過程には、除草剤の吸収・作用部位への移行、作用点への作用（酵素・代謝系機能阻害や膜系との結合、膜破壊など）、その間の除草剤の代謝（活性化、不活性化）等があり、それらの植物種の違いにより効果が異なり、選択性が現れる。今迄の除草剤の生理的選択性は、アセチルCoAカルボキシラーゼ（ACCCase）の阻害やホルモン型における作用点の感受性の違いを除いて、多くは除草剤の代謝の差異に依っている。植物の持つ除草剤の代謝活性の差により選択性が現れ、活性化が小さく解毒活性の高いものが耐性を示し、特に解毒代謝は選択性の大きな要因となっている。これらの差異は植物種や品種間の固有の活性の差であるが、ある植物はある構造の除草剤をよく代謝するなど対象除草剤の型（化学構造）により異なってくる。

除草剤の主な一次作用点として植物に必須の代謝系の光合成電子伝達系（光化学系Ⅱのプラストキノン結合部位 Q_A ）、クロロフィル生成

系（プロトポルフィリノーゲン酸化酵素）、脂質生合成系（ACCCase、フィトエン不飽和化酵素）、アミノ酸生合成系（アセト乳酸合成酵素、エノールピルピルシキミ酸3-リン酸（EPSP）合成酵素、グルタミン合成酵素）、オーキシン作用部位（アミノシクロプロパンカルボン酸合成酵素）などが知られ、二次的に活性酸素による膜の過酸化破壊、蛋白生合成や細胞分裂阻害、エチレンによる老化促進などにつながっている。そして除草剤は他の代謝系の阻害も含めてこれらの作用を発揮するのに必要な構造を有しているが、それらは多種・多様であり、生体内で変化する形も様々となる。

除草剤は、細胞膜の脂質層を通過し体内に入り易くするため、感応基をマスクするなど極性を低め、あるいは脂溶性基や安定性基が導入され、マスクがはずされて作用するものが多い。脂溶性の化学物質は、通常、生体内で、酸化、還元、加水分解などの反応（第1段階）を受けて水酸基（-OH）、カルボニル、カルボキシル基（-CHO、-COOH）、アミノ基（-NH₂）、スルフヒドリル基（-SH）などの極性基が導入され、次いでそれらが生体成分のグルコース、（ホモ）グルタチオン、アミノ酸、アシル基などとの抱合反応（第2段階）を受け不活性化・解毒され、更にこれらの反応が組合わさり、CO₂迄分解されたり生体成分に組み込まれたりする。最近では抱合体の

液胞への隔離、蓄積反応を第3段階と呼ぶ例もある。これらの反応は非酵素的なものもあるが、多くは酵素によって触媒される。それらの主なものは(重複する呼び方もあるが)、酸化反応を行う薬物酸化酵素(mfo)、NADPH依存チトクロームP-450酸素添加酵素(P-450と略記)、アルコール(アルデヒド)脱水素酵素、加水分解を行うエステラーゼ(カルボキシエステラーゼ、アシルアミダーゼ)、抱合反応を行うUDPG-グルコシル転移酵素、グルタチオン転移酵素(GSTと略記)などである。代表的な反応様式と関係する酵素系を表-1に示す。

植物は基本的にはこれらの酵素系の組合わせで薬剤を代謝しており、種や令更に器官等によりその活性及びアイソザイム構成や基質特異性が異なり、差異が現れると考えられる。本来の生体成分の合成・代謝の系が外来異物にも対応できるよう変化し、積み重ねられてきた防御系、代謝・解毒系が近年の様々な多数の合成化合物にも対処できると考えられる。

除草剤の代謝研究には放射性同位元素標識化合物を用いるトレーサー法が有効であるが、近年では分析機器・技術の発達とあいまって非標識化合物でも代謝産物の同定・定量が十分行えるようになってきている。

1. 主な除草剤の代謝・解毒反応と選択性

1) ALS阻害除草剤

スルホニルウレア系除草剤はアセト乳酸合成酵素(ALS, アセトヒドロキシ酸合成酵素とも呼ばれる)を I_{50} , 10^{-8} Mと低濃度で阻害する。植物種によるALS阻害の差異ほとんどなく、選択性は解毒活性の差に依る。対象作物と雑草種によりこの解毒反応の種間差(選択性)が大きくなるような構造のものが選ばれている。

選択性に関連する代謝反応は幾つかあるが、主なものは以下のである。クロルスルフロロンやメトスルフロロンメチルのベンゼン環やトリアジン環側鎖への水酸基の導入(P-450)とそれに続くグルコース抱合が小麦で活性高く、感受性の広葉植物では低い。水稻用のベンスルフロロンメチル、ピラゾスルフロロンエチルやイマゾスルフロロン、アジムスルフロロンではイネによる代謝がミズガヤツリなどの雑草より速く、主な反応としてピリミジン環メトキシ基のO-脱メチル、(スルホニル)ウレアブリッジの開裂(スルホンアミド体やホモサッカリンの生成)やベンゼン環のエステルの加水分解が見出され、グルコース抱合も関わっていて、O-脱メチル反応が選択性の主な要因と考えられている。ピペロニルブトキシドや1-アミノベンゾトリアゾール(ABT)を用いた共力作用からもP-450の関与が認められている。また、indica, japonicaのイネ品種間の感受性差もこれらの反応の差によりindicaの方が耐性と考えられている。チフェンスルフロロンメチルは小麦ではエステルの加水分解、尿素ブリッジ及びスルホンアミド結合の開裂が主要であり、O-脱メチルも幾分ある。大豆では大部分がエステルの加水分解に由来する。クロリムロンエチルは大豆で速やかに代謝され、特にピリミジン環塩素のマメ科特有のホモグルタチオン抱合が主で、エステルの加水分解も行われる。トウモロコシではベンゼン環と側鎖の水酸化が行われるがそれ以外の解毒反応が弱く耐性を示さない。プリミスルフロロンはトウモロコシ用で、ベンゼン環やピリミジン環の水酸化が主要であるが、ミクロソーム画分を用いて O_2 及びNADPHを要求し、活性阻害剤による阻害、薬害軽減剤処理植物での活性の増加などで、P-450系によることが確認されている。テンサイ用の

表-1 植物における除草剤の主な代謝反応と関連する酵素系

代謝反応様式	反応例	酵素系の例
酸化		
芳香環・複素環の水酸化		薬物酸化酵素 (mfo, P-450, 水酸化酵素)
アルキル基の水酸化	$-\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	薬物酸化酵素 (mfo, P-450, 水酸化酵素)
アルコール・アルデヒドの酸化	$-\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow -\text{CHO} \rightarrow -\text{COOH}$	アルコール・アルデヒド脱水素酵素、P-450
O-, N-脱アルキル	$-\text{OCH}_3 \rightarrow -\text{OH}$ $-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow -\text{NHCH}_3 \rightarrow -\text{NH}_2$	薬物酸化酵素 (mfo, P-450, デメチラーゼ等)
S-原子の酸化 (スルホキシル・スルホン化)	$-\text{S}- \rightarrow -\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}- \rightarrow -\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-$	薬物酸化酵素 (mfo, P-450)
エポキシ化	$>\text{C}=\text{C}< \rightarrow >\text{C}-\overset{\text{O}}{\text{C}}<$	薬物酸化酵素 (mfo, P-450)
酸化的脱アミノ	$>\text{CH}-\text{NH}_2 \rightarrow >\text{CH}-\text{OH}$	薬物酸化酵素 (mfo, P-450)
還元		
還元的脱アミノ	$>\text{CH}-\text{NH}_2 \rightarrow >\text{CH}_2$	デアミナーゼ
加水分解		
カルボン酸エステル	$-\text{COOR} \rightarrow -\text{COOH} + \text{ROH}$	(カルボキシ) エステラーゼ
リン酸エステル	$>\text{P}(\text{O})-\text{OR} \rightarrow >\text{P}(\text{O})-\text{OH} + \text{ROH}$	(アリール) エステラーゼ、 フォスファターゼ
(アシル) アミド、 スルホンアミド	$-\text{CONH}- \rightarrow -\text{COOH} + -\text{NH}_2$ $-\text{SO}_2\text{NH}- \rightarrow -\text{SO}_3\text{H} + -\text{NH}_2$	(アシル) アミダーゼ、 エステラーゼ
エポキシド	$>\text{C}-\overset{\text{O}}{\text{C}}< \rightarrow >\text{C}-\text{C}<$	エポキシドヒドロラーゼ
抱合体 グルコシド		グルコシダーゼ
アミノ酸、 ペプチド	$\text{R}-\text{CONHCH}_2\text{COOH} \rightarrow \text{RCOOH} + \text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	アミノアシラーゼ、 ペプチダーゼ
抱合 (転移)		
グルコース		UDPG-グルコシルトランスフェラーゼ
グルタチオン、 ホモグルタチオン	$\text{HOOC}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{SH})\text{CONHCH}_2\text{COOH}$ (GSH) $+ \text{RX} \rightarrow \text{GS-R} + \text{HX}$	グルタチオン トランスフェラーゼ
アシル化 アセチル、 マロニル化	$\text{R}-\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{CO}-\text{CoA} \rightarrow \text{R}-\text{NHCOCH}_3$ $\text{R}-\text{OH} + \text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CO}-\text{CoA} \rightarrow \text{R}-\text{OCOCH}_2\text{COOH}$	アシルトランスフェラーゼ、 アセチルCoAトランスフェラーゼ、 マロニルCoAトランスフェラーゼ

トリフルスフロンメチルでは初期代謝にピリミジン環側のカルバモイルグルタチオン抱合体と7-メチルサッカリン、その有離酸が含まれることが見出され、最近、小麦用のフルピルスフロンメチルの選択性がピリミジン環の0-脱メチル反応の他に主としてスルホン部位でのグルタチオン抱合解毒によることが見出されている。

イミダゾリノン系除草剤によるALS阻害は I_{50} が 10^{-6} Mオーダーであるが、比較的低薬量で効果を示す。選択性はそれ程大きくないが、イマザメタベンズメチルは、小麦やトウモロコシでベンゼン環側鎖のメチル基の水酸化、更にそのグルコース抱合により解毒されるが、カラスムギのような雑草ではこれらの解毒反応が弱く、メチルエステル部位の加水分解により活性体のカルボン酸を生じるため感受性を示す。また、イマゼタピルに対して大豆はピリジン環側鎖のエチル基の水酸化により耐性である。

ピリミジニルサリチル酸系除草剤も同様低濃度でALSを阻害する。綿などでの選択性はカルボン酸エステルの加水分解による活性化が少ないことによると考えられている。

2) 他のアミノ酸合成阻害除草剤

含リンアミノ酸系のグリホサートはシキミ酸経路のEPSP合成酵素を 10^{-6} Mオーダーの I_{50} で阻害する。グリホシネートはグルタミン合成酵素を I_{50} 、 10^{-6} Mのオーダー阻害する。共に非選択性である。環境中で分解され易いと言われ、植物体内でもカルボン酸・脱アミノ反応などにより容易に分解されるものと考えられる。

3) 光合成電子伝達阻害除草剤

酸アミド系のDCPA（プロパニル）はイネ・ヒエ間で高い選択性を示す。イネではプロパニルを分解するアシルアミダーゼ(I)活性が高くヒエでは低いことに依り、本酵素の基質特異性が

両種間で異なることに由来する。また、この酵素活性は*Oryza*属の野生稲間でも著しく異なり、イネ科内での選択性の主要因となっている。殺虫剤のNAC（カルバリル）や有機リン剤は酵素的プロパニルの分解を阻害し、プロパニルの葉害に通じる。

尿素系のDCMUやモニュロンは植物体内でN-脱メチル化を受ける。モノ脱メチル体はまだ活性で、もう1個脱メチルされたN-ジ脱メチル体となり解毒される。ワタ以外の作物はこの解毒反応が弱く、選択性幅が狭い。フェニル基の4位にメチル基の入ったクロロトルロンは、小麦や大麦でメチル基が水酸化（ $-\text{CH}_2\text{OH}$ 生成）され遅くはあるが酸へと解毒されるため選択性が高まっている。感受性種ではN-モノ脱アルキル活性はあるが解毒代謝活性が低い。小麦幼植物や懸濁培養細胞でもクロロトルロンやイソプロツロンでN-脱メチルやフェニル基側鎖の水酸化が主体であり、P-450活性阻害剤によりそれらの反応が抑制され、ワタ幼植物やキクイモ塊茎のミクロソーム画分を用いてこれら反応にP-450の関与が示されている。

トリアジン系除草剤では、アトラジンなどの2-クロロ-s-トリアジンではトウモロコシでは根部の内生ベンゾキサジノンにより化学的に脱塩素され水酸化される。またCl基が還元型グルタチオン(GSH)と置換するグルタチオン抱合のほか、N-脱アルキル反応により解毒される。グルタチオン抱合は茎葉での主要解毒代謝経路となっていて、トウモロコシや他の一年生イネ科植物の耐性とよく相関している。as-トリアジン系のメトリブジンは上記諸反応の他に還元的脱アミノ反応、脱アミノ体あるいは親化合物のアミノ基のグルコース抱合による解毒反応が選択性と関連しているようだ。トリアジン環のチ

オメチル ($-S-CH_3$) 側鎖はスルホキシド化された後グルタチオンあるいはホモグルタチオン抱合される。グルタチオン抱合体は通常更に代謝され、グルタミン酸、グリシンがはずれシステイン体となり、スルホキシド化されたり、グルコース抱合やマロン酸抱合されたりする。アトラジンを基質とするGSTはトウモロコシやソルガムでは主に茎葉部にあり、培養細胞からも抽出、カラムクロマトグラフィで分離され、アイソザイムの存在、薬害軽減剤による誘導や幾つかの性質などが調べられている。

4) 光白化型、活性酸素発生型、Protox阻害型除草剤

ジフェニルエーテル系除草剤の植物体内での移動・根から茎葉への移行性は小さく、また代謝も比較的受けにくく、選択性は大きくない。フロロジフェン、アシフルオルフェンやフォメサフェンはグルタチオン（マメ科ではホモグルタチオン）抱合代謝によりエーテル結合が切れることが知られている。フロロジフェンの選択性はグルタチオン抱合活性あるいはGST活性と関連し、ワタやマメ科植物が耐性である。とうひや落花生懸濁培養細胞でグルタチオン抱合体が更に代謝され、グルコース抱合体やマロン酸抱合体になること、GSTアイソザイムの存在などが報告されている。クロメトキシニルではp-ニトロフェニル基の側鎖がO-脱メチル化され、更に抱合体へと代謝解毒されるが、この反応はイネで強くヒエで弱い。

最近チアジアゾリジン系除草剤の活性発現について興味ある結果が示されている。チアジアゾリジン型が種々のGSTによってトリアゾリジン型へと異性化・活性化され（Protox阻害活性が10～100倍高まる）、共に接近した除草活性となる。また、活性本体は有離酸型と推定されカ

ルボキシエステラーゼにより加水分解されると考えられている。

5) ACCase阻害除草剤

アリールオキシフェノキシプロピオン酸やシクロヘキサンジオン系除草剤はイネ科植物に選択的に作用する。アリールオキシフェノキシプロピオン酸系除草剤は通常カルボキシエステルとなっているが、植物体内でエステルが加水分解された酸の形で活性である。また光学活性を有しD(R(+))体が活性体である。しかし、ジクロホップメチルは小麦用カラスムギなどの防除に用いられる。このエステルの加水分解は両者で変わらないが、コムギにおける末端フェニル基の水酸化に続くグルコース抱合による解毒活性がカラスムギによる酸のグルコース抱合活性より強く選択性が現れる。末端フェニル基の水酸化では4-OH(2,3-Cl), 4-OH(2,5-Cl), 5-OH(2,4-Cl)体がそれぞれ約20, 55, 25%の割合で見出されて、P-450によると推定されている。最近ではフェノキサプロップエチルでベンゾキサゾール環側でのグルタチオン抱合代謝・解毒が見出され、小麦・大麦とカラスムギ・メヒシバで差が見られた。この抱合体はシステイン抱合体を経て更に代謝され、酸のグルコース抱合とも合わせて選択性の要因となっている。

6) 他の脂質生合成系阻害除草剤

チオカーバメート系や酸アミド系のうち2-クロロアセトアミドはアセチルCoAなど-SH基の関与する脂肪酸生合成系などに作用すると考えられている。

チオカーバメート系のEPTCは早くより初期代謝経路としてS原子の酸化、スルホキシド、スルホン生成（活性化）と続く速やかなグルタチオン抱合代謝（解毒）が、選択性と大きく関係することが知られている。S原子の酸化はP-450

により、グルタチオン抱合は非酵素的もあるが、GSTによって行われる。グルタチオン抱合体は更に代謝され、システイン体への変化はペプチダーゼによりグルタミン酸、グリシンがはずれ、マロニル化はマロニルCoA転移酵素により行われると考えられている。

ベンチオカーブやオルソベンカーブも古くよりN-脱メチル化、環の水酸化、SC=OやNC=Oの開裂、S原子のスルホキシド化、更に抱合反応などが見出されている。ベンチオカーブのベンゼン環の脱塩素反応は選択性の低下となりイネに葉害が生じた例がある。

クロロアセトアミド系除草剤の選択性は、アセトアミドの塩素部位のグルタチオン抱合解毒代謝活性、GST活性やGSH（あるいはhGSH）含量とよく相関している。畑作ではメトラクロール、水稲作では、プレチラクロールなどの例が報告され、プロバクロールの大豆でのホモグルタチオン抱合と更なる代謝が詳しく調べられている。クロロアセトアミドの酸化代謝研究は少ないが、ソルガムのミクロソーム画分でメトラクロールのO-脱メチル化等が示されている。

7) ホルモン型、オーキシシン作用阻害除草剤

2,4-Dなどのフェノキシ系除草剤はオーキシシン（インドール酢酸）と構造が類似し様々なオーキシシン活性を示す。選択性は主として作用点の有無あるいは感受性の違いによっているが、5) で述べたアリールオキシフェノキシプロピオン酸（高濃度ではプロトンポンプの阻害活性を有しオーキシシン作用を阻害するといわれる）と似たベンゼン環の水酸化などの代謝が関与している部分もある。キンメラックは小麦やテンサイでは、キノリン側鎖メチル基の水酸化と水酸基やカルボン酸とのグルコース抱合が高く、部分的に耐性・選択性に関わっていると考えら

れる。フェノキシ酪酸は酪酸部が β -酸化を受けて酢酸となり活性化されるが、マメ科はこの活性が弱いため作用を受けず耐性である。

ナプロアニリドやクロメプロップは植物体内で速やかにアシルアミド結合が加水分解されて生じた酸が活性体と考えられている。次いで耐性のイネなどでは環や側鎖の水酸化とグルコース抱合により解毒されるが、感受性のウリカワ、ミズガヤツリなどではそれらの解毒代謝が少なく、選択性が表れる。クロメプロップのアシルアミド結合の加水分解もNACや有機リン剤で阻害される。

2. 除草剤葉害軽減作用及び抵抗性と解毒代謝の促進

古くよりEPTCのトウモロコシに対する葉害のジクロルミド等の施用による軽減が、GST活性、GSH含量の増加によるグルタチオン抱合解毒代謝の促進によることが知られている。メトラクロールのトウモロコシやソルガムにおける生育抑制も様々な葉害軽減剤処理により回復し、その程度とメトラクロールを基質とするGST活性とがよく相関することが示された。葉害軽減作用とグルタチオン抱合、GST活性との関連は種々の葉害軽減剤を用いて多くの研究がなされている。GSTは、通常細胞質（一部ミクロソーム画分）に存在、24~29kDのサブユニットの2量体で、数個のアイソザイム(isoform)があり、GSHのGS⁻(チオレートアニオン)の様々な化合物の親電子部位との置換あるいは付加反応を触媒し、幅広い基質特異性を持つ。

軽減剤処理幼植物におけるGST活性の増大・誘導では陰イオン交換クロマトグラフィなどでGSTを分離すると、活性ピーク（アイソザイム）が数個あり、CDNB(1-クロロ-2,4-ジニトロベン

ゼン) に対する活性は高いが軽減剤による増加が少ない1~2個のピーク、一方メトラクロールに対する活性は小さいが処理により増大するピークが数個見出され、更に除草剤のメトラクロール自身によっても同様な活性増加が見られている。このGSTアイソザイムの活性増・誘導では、GSTをコードするmRNAの増加、GST蛋白の増加が確認されている。最近ではトウモロコシGSTアイソザイムは29, 27, 26kDのサブユニットの組合せ(2量体)で5種(I/I, I/II, III/I, II, I/III, II/II)が確認され、器官特異性もあり、また、CDNB, メトラクロール, アトラジン, フロロジフェンなどに対する基質特異性や、27kDサブユニットが薬剤誘導性であることが報告されている。

イネではプレチラクロールの薬害のフェンクロリムによる軽減に関して、GST活性をクロマトグラフィで分離すること及びイネとタイヌビエ中のプレチラクロール、フェンクロリム及びそれらのGS抱合体含量を測定することにより、処理によるプレチラクロールの代謝促進及びプレチラクロールを基質とする2~3個のGSTアイソザイムの活性増がイネの方が大きい、フェンクロリムの代謝がタイヌビエで大きいことに由来することが見出された。

小麦では、除草剤により誘導されるGST25及び26の存在、ジメテナミドによる薬害の軽減剤fluxofenim処理による軽減とジメテナミド基質のGST活性の増加、2倍体小麦より軽減剤clo-quintocet-mexylで誘導される26kDサブユニットの分離などが報告されている。フェノキサプロップエチルの小麦と大麦におけるグルタチオン抱合解毒は軽減剤fencloazole-ethyl処理で高まり、フェノキサプロップエチルの解毒を触媒する4種のGSTアイソザイムが集積し、耐性

と関連している。

スルホニルウレア系のベンスルフロンメチルは不良条件下ではイネに薬害を生じることがあり、チオカーバメート系や尿素系除草剤との混用により薬害が軽減され、0-脱メチルなどの代謝が促進されたものと考えられた。クロメプロップやプレチラクロールなどのイネの生育抑制もこれら除草剤との混用で軽減されるが同様酸化代謝の促進によると推定されている。イミダゾリノン系のAC26322は、ピリジン環メチルの水酸化反応が、トウモロコシ種子のナフタリックアンハイドライド処理で促進され、その結果根に留まり移行が減少したという。

一方、前述の薬害軽減剤や2,4-D, フェノバルビタール, エタノールなどの薬剤処理によるP-450活性の増大・誘導、代謝の促進が示されている。小麦とその懸濁培養細胞、ワタ、トウモロコシやイネで(P-450活性は動物と比べかなり低い) 処理によりクロロトルロンのN-脱メチル化、環メチル基の水酸化、ジクロホップ、クロルスルフロン・トリアスルフロン・ベンタゾンの環の水酸化、ラウリル酸水酸化、桂皮酸4-水酸化やエトキシマリノ0-脱エチル活性が、異なる割合で誘導され、基質特異性の異なる複数のP-450アイソザイムの存在が示唆されている。これら薬剤によるP-450活性の増加は受容体を経たDNA発現、mRNAの増加が想定され、異物誘導型P-450アイソザイム群の生合成の増加によると推定されている。

除草剤抵抗性雑草は近年増加しつつある。抵抗性の要因として選択性と同様、吸収、移行、代謝、作用点の感受性などがあげられているが、主として作用点の蛋白・酵素のアミノ酸変異による親和性・感受性低下により、解毒代謝の促進によるものは比較的少ない。また、これら要

因の重っている場合もある。

アトラジン抵抗性のイチビではグルタチオン抱合によるアトラジンの代謝が数倍速いものがあり、アトラジン特異的GSTアイソザイムの活性・蛋白量の増加による。エノコログサ類でもグルタチオン抱合反応の促進、GST活性の増大が見られている。幾つかの除草剤に抵抗性のスズメノテッポウの類ではフェノキサプロップエチルなどに対するGST活性の上昇、新規アイソザイムの出現、GSH含量の増加などが見られ、抵抗性の一部に関与していると思われる。

アリールオキシフェノキシプロピオン酸系除草剤抵抗性のライグラスでは、クロルスルフォンと交差抵抗性をもつものがあり、解毒代謝、ベンゼン環の水酸化活性が増大していた。同様抵抗性のメヒシバ類でも代謝促進が見られている。また、クロロトルロンやイソプロツロン抵抗性のクサヨシの類やスズメノテッポウの類では脱メチルや特に環側鎖の水酸化などの酸化代謝（と続くグルコース抱合）が速く、P-450活性の増大によっている。

イヌエビでのプロパニル抵抗性はその加水分解代謝の増大によることが示されている。

チオカーバメート系のトリアレート抵抗性のカラスムギは感受性と比べそのスルホキシドに対する感受性、スルホキシドの代謝は同じであるが、スルホキシド化が減少し、トリアレートの代謝が遅くなっていて、代謝の抑制が抵抗性を示す最初の例といわれる。

除草剤抵抗性遺伝子の作物への導入が行われているが、解毒反応では、N-アセチル化酵素遺伝子の導入によるグルホシネート（フォスフィノスリシン）抵抗性があり、クロロトルロン代謝型P-450の導入も試みられている。

除草剤の植物体内での代謝は除草剤の作用・効果、選択性と大きく関わっている。生物は古来より環境中の様々な化学物質に接し、生体成分として取り込み利用すると共に、不要・有害なものは異物として解毒・隔離あるいは排泄して来たと考えられる。異物代謝酵素系は多種多様な外来物の断続的あるいは一時的な大量摂取・侵入に対処するため、広い基質特異性と分子多様性あるいは誘導という解毒・生体防御機構を発達させて来たと考えられる。最近の除草剤は高活性のものが多く、植物体内でも低用量で代謝活性の差が出易いであろう、一方薬害が生じることもある。除草剤の使用上でも、植物体内での代謝・解毒反応は今後共大きな意義を有すると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 上路雅子 環境中における農薬の代謝分解、植物防疫講座 第3版－雑草・農薬・行政編、日本植物防疫協会、375-386(1997)
- 2) 臼井健二 植物の異物に対する認識とその解毒機構、雑草研究 37(1)15-27(1992)
- 3) 佐藤 了・大村恒雄編 薬物代謝の酵素系、講談社、pp238(1988)
- 4) 穴戸 孝・大川秀郎 農薬の代謝分解実験法、農薬実験法4環境化学及び分析編、ソフサイエンス社、3-67(1981)
- 5) 松本 宏・臼井健二 除草剤はどのように作用し代謝されるか、化学と生物 32(7)447-455(1994)
- 6) Owen, W.J. Metabolism of herbicides-detoxification as a basis of selectivity. "Herbicides and Plant Metabolism," Cambridge University Press, 171-198(1989)