

# 農薬散布による植物成分の変異

駒井功一郎\*, 寺地正典\*\*

## The Effects on Plant Components with Pesticides

Koichiro KOMAI and Masanori TERAJI

### 緒 言

植物に対する農薬の作用機作は根、茎、葉の表皮からの浸透、気孔からの浸入等により生活細胞と接触し、組織細胞の破壊、原形質の凝固、酵素系の不活性化、植物養成分の転流、阻害、蓄積、植物ホルモン系の攪乱、その他種々の因子があって、極めて複雑であり、究明の余地を多く残している。銅剤散布が光合成と養分の転流を遅らせ、ジアスターゼの作用を阻害し、澱粉の停滞をきたし、SH系酵素系を阻害することが古くから言れ、又、近くはTEPPのトマト処理により可溶性糖類と無機リンの増大及び貯蔵性炭水化物の減少をきたす等の研究動向はその一半を示すものであって農薬散布の植物成分への影響はかなり著しいものがあり、農薬個々に就てその作用機作を知る事の重要性を語るものである。農薬の植物に対する作用機作の究明は今後の新農薬の開発利用の面で非常に重視されなければならない。筆者は現在、特に利用度の多い有機リン製剤の散布による夏柑及び早生温州の葉及び果実の主要成分の変異を求め、これら農薬の植物生理代謝機構への影響を知る為に次の実験を行った。

### 1 実験材料

供試作物として近畿大学付属湯浅農場柑橘園中の夏密柑20本早生温州密柑若木16本を、供試農薬として次の市販の燐製剤9種を選定した。

PMP (O, O-Dimethyl-S-phthalimidemethyl dithiophosphate) 50% W.P.

PAPHTHION (O, O-Dimethyldithiophosphoryl ethylphenylacetate) 50% E.

METASYSTOX-S (O, O-Dimethyl-S-ethylsulfinylisopropyl thiophosphate) 50% E.

METASYSTOX (O, O-Dimethyl-S-ethylmercaptoethyl thiophosphate) 50% E.

EPN (Ethyl-p-nitrophenylthionobenzene phosphonate) 45% E.

EKATIN (O, O-Dimethyl-S-2-(ethylthio)-ethylphosphonate) 45% E.

EKATIN (O, O-Dimethyl-S-2-(ethylthio)-ethylphosphorodithioate) 25% E.

PHENKAPTONE (O, O-Diethyl-S-(2.5-dichlorophenylmercaptomethyl)-dithiophosphate) 18% E.

FOLIDOL (O, O-Dimethyl-O, P-nitrophenyl thiophosphate) 40% E.

ANTHIO (O, O-Dimethyl-S-(N-methyl-N-formoylcarbamoylethyl)-dithiophosphate) 22% E.

### 2 実験方法

#### a) 夏密柑の場合

各種薬剤とも1000倍希釈液(展着剤加用)を小型手押噴霧器にて若木の枝葉(特に春芽の多い箇所)の表裏に均一に散布し、各種薬剤各々につき夏密柑若木2本づつを供試した。散布時期は5月24日から6月13日までとし、5日間隔の5回散布とした。薬剤散布終了日より5日後の6月18日に春芽の健全葉を各区約200gを採取した。

#### b) 早生温州密柑の場合

1000倍希釈液(展着剤加用)を(a)と同様に若木の枝葉(特に秋芽の多い箇所)の表裏に均一に散布し、各種薬剤各々につき若木2本づつを供試した。散布時期は10月3日から10月23日までの5日間隔の5回散布とした。薬剤散布終了日より5日後の10月28日に秋芽の健全葉を各区約200gを採取した。また、薬剤散布を行った若木2本から色、形、重さの出来るだけ均等な果実10個

\* 近畿大学農学部農芸化学科

\*\* 近畿大学附属農場

を摘果した。なお夏蜜柑、早生温州とも対照区として無散布若木2本より健全葉200gを採取し、早生温州については果実10個を摘果した。

### 3 分析方法

#### a) 葉及び果実の前処理

採取後直ちに2%酢酸水溶液を用いてその表面に附着している農薬、汚物をガーゼで除き、蒸留水にてよく水洗し、口紙にて出来るだけ水分を吸取り、すばやく風乾する。風乾後直ちにビニール袋に入れ、冷蔵庫(4°C)に保存し、可及的速かに分析操作にうつる。

#### b) 全糖の定量

試料3gを秤量し、丸底フラスコ(ガラス管付)に入れ、水200mlと25%塩酸25mlを加え、煮沸湯浴上にて時々振盪しつつ3時間加熱する。その後放冷し、口紙にて口過し、温水にて塩素反応がなくなるまで洗滌する。放冷後10%水酸化ナトリウム水溶液にて中和し、水で500mlに充す。これを供試液とする。この供試液20mlを200ml容三角フラスコに採り、Bertland法にて糖の定量を行う。

#### c) タンパク態窒素の定量

試料3gを秤量し、分解フラスコに入れ、硫酸銅及び硫酸カリの分解剤2g、濃硫酸5mlを加え、加熱分解後、マイクロケルダール法にて窒素を定量する。

#### d) ビタミンcの定量

試料3gを秤量し、乳鉢に入れ、5%メタリン酸12mlを加え、石英砂少量と共によく磨砕し、水約50mlを加

えよく攪拌する。抽出液に硫化水素ガスを通じ酸化型を還元型に変えた後、総ビタミンCをIndophenol法にて定量する。

#### e) カロチンの定量

微細した試料3gを秤量し、乳鉢に入れ、石英砂少量と共に磨砕し、これにアセトン適量に約5分間浸漬した後、遠心分離器にて残渣を除き、エーテル50mlを加え、更に50mlの水を加え、カロチノイドをエーテル層に移す。混在しているクロロフィルは水酸化カリウムメタノール溶液にてケン化し除去する。エーテル層にはカロチノイドが存在するが、エーテルを留去し、90%メタノール50mlと石油エーテル50mlの混液を加え、静置分液するとカロチン類は石油エーテル層に、キサントフィル類はメタノール層に移る。キサントフィル類を分離後石油エーテル層のエーテルを留去し、アセトン50mlにとかし、この溶液について比色定量を行う。比色には島津製QR-50型分光光度計を使用し、あらかじめβ-カロチンの標準液にて求めた検量線より総カロチン量を求める。測定波長は450mμで行った。

#### f) 酸度の測定

微細にした試料5gを秤量し、乳鉢に入れ、蒸留水50mlを加えて磨砕し、遠心分離後その上澄液について指示薬フェノールフタレインを用い、0.1規定水酸化ナトリウム溶液にて滴定し、その滴定値よりクエン酸量を換算する。0.02規定水酸化ナトリウム1ml=0.00128クエン酸

## 4 実験結果

Table 1. Result of analysis of treated leaves in Chinese Citron

Organo-phosphorus insecticides used	Total Sugar (mg/g)	Crude Protein (mg/g)	Ascorbic Acid (ug/g)	Carotene (ug/g)	Citric Acid (mg/5g)
Control	39.3	76.44	12.66	4.30	4.93
PMP	31.5	80.50	24.01	5.05	3.52
Papthion	30.9	75.33	28.78	6.35	3.96
Metasystox-S	40.2	79.84	28.02	6.15	3.58
Metasystox	32.4	80.06	25.34	5.37	2.88
EPN	51.6	80.93	25.07	4.80	3.26
Ekatin	32.7	80.28	27.45	7.45	2.88
Anthio	34.5	80.94	28.72	9.95	3.52
Phenkaptone	59.7	80.28	28.30	6.07	4.16
Folidol	33.3	79.84	41.81	8.45	4.16

Table 2 Result of analysis of treated leaves in Tangerine

Organo-phosphorus insecticides Used	Total Sugar (mg/g)	Crude Protein (mg/g)	Ascorbic Acid (ug/g)	Carotene (ug/g)
Control	28.44	82.40	23.13	8.95
Metasystox	19.38	87.50	29.35	10.35
Phenkaptone	20.22	84.58	27.36	10.70
Metasystox-S	19.95	84.58	30.52	10.85
Folidol	17.16	86.77	29.35	10.80
EPN	18.57	82.40	29.03	10.91

Table 3 Result of analysis of treated fruits in Tangerine (The rind of fruits)

Organo-phosphorus insecticides Used	Total Sugar (mg/g)	Crude Protein (mg/g)	Ascorbic Acid (ug/g)	Carotene (ug/g)	Citric Acid (mg/5g)
Control	67.40	20.42	35.91	1.75	16.23
Metasystox	31.72	13.85	47.52	1.52	25.11
Phenkaptone	54.52	10.57	48.40	1.24	27.36
Metasystox-S	41.28	12.40	51.69	1.95	21.58
Folidol	45.12	11.67	50.78	1.30	21.88
EPN	34.56	11.30	47.52	1.95	27.54

Table 4 Result of analysis of treated fruits in Tangerine (The flesh of fruits)

Organo-phosphorus insecticides Used	Total Sugar (mg/g)	Crude protein (mg/g)	Ascorbic Acid (ug/g)	Carotene (ug/g)	Citric Acid (mg/5g)
control	58.88	8.75	29.672	1.32	154.16
Metasystox	55.56	3.65	45.544	1.31	287.28
Phenkaptone	53.52	4.38	42.572	0.64	240.64
Metasystox-S	52.60	6.20	35.972	1.31	326.79
Folidol	53.88	4.59	35.604	0.64	255.36
EPN	49.84	2.19	46.628	0.30	304.32

## 5 考 察

表1では農薬散布区はどれもビタミンC, カロチンが無散布区に比べて著しく多く, これらの生合成への影響が如実に察知できる。また, 粗蛋白質はどれも多少の増加が見られるが, 全糖はmetasystox-S, Phenkaptone EPNを除きどれも無散布区に比べて減少している。この傾向は表2に於ても同様であり, 有機リン製剤散布は葉成分中のビタミンC, カロチンは増加をきたし, 全糖は減少の傾向を示す。表3では農薬散布区はどれも全糖粗蛋白質が無散布区に比べて著しく少なく, また葉成分分析値におけると同様にビタミンCは増加を示し, 就中Metasystox-S, Folidolの影響が大きい。尚, カロチンはさほどの増加を示さず, 寧ろ酸度の増加が顕著であ

る。この結果は表4の分析値と同様な傾向である。但し果肉に於てはビタミンCの増加と酸度の増加が特に著しく, 反面糖が減少しているため密柑は強い酸味をもつこととなる。以上の実験結果はHall<sup>4)</sup>氏等のTEPP, その他リン剤散布による貯蔵性炭水化物の減少, 小池, 富沢<sup>5)</sup>氏等のパラチオン, TEPPのカンショ葉における多糖類から単糖類への変化の阻害, 糖類の生合成及び糖質の異化, 解糖作用の阻害等の研究結果と関連が考えられる。即ち, ビタミンCの生合成<sup>3)</sup>は六炭糖に由来し, ガラクトースからTPN-グロン酸脱水素酵素の触媒作用により, L-ガラクトノラクトンを経て生成されるが, 本実験結果における多糖類の減少から考察すると, 有機リン剤が少糖類及び多糖類の生合成経路に影響を及ぼし, 特にこの経路に関与するホスホリラーゼの活性度に

影響して糖質の異化を生じ、ビタミンCが蓄積するものと解される。また、単糖類から少糖類、多糖類への糖生成過程に於てUDPG(ウリジン2リン酸グルコース)が重要な役割を果たすものであるが、このUDPGはまた、ヘキサロン酸の生成に関与している事が知られている。即ち、六炭糖とUDPが結合した後酸化されてヘキサロン酸が生成され、ヘキサロン酸を経てアスコルビン酸が生成される。以上の生成経路から考えられる事は有機リン製剤散布によりTPN-グロン酸脱水素酵素並にUDPが影響を受けることである。葉成分中のカロチンの増加はカロチノイドの生合成経路<sup>2)</sup>がTCAサイクルに密接な関係を有する事実から解糖経路に關与する脱水素酵素へ影響する事が推察される。従って、果実中の酸度の増加をきたすものと言へ、かつ又、ミカン果汁中の遊離酸の大部分はクエン酸であるから、TCAサイクルまでの解糖経路の活性化、或いはTCAサイクルへの阻害的影響を起し、酸度増加を示すものと考えられる。TCAサイクル<sup>1) 6)</sup>の中間代謝成分であるクエン酸の濃度が解糖作用系及び呼吸酵素系の調和に關与しており、ATP利用系及びATP生成系にまで密接な關係があり、ATP利用系の活発な作用によりATPの濃度が低下し、一方TCAサイクルの中間代謝成分であるクエン酸濃度が減少するという説は実験結果を説明する上に於て大変興味あるところである。従って、植物体内に於ける有機リン化合物の無機化の経路に於ての検討が今後の

問題として残される。蛋白態窒素の減少はアミノ酸等の生合成過程への影響であって、従って、アミノ酸生成に直接關係するTCAサイクルへの影響を意味する。表3、表4に於て葉剤散布区の蛋白量が低下するが、逆にビタミンCが増加の傾向を示している現象は、J.Parker氏による果汁中のビタミンCは窒素の含量と負の相関關係にあるという結果とよく一致している。なお摘果後30日間保存(室温)した場合、外観上の変化としては全体的に水分の蒸散が自立ち、無散布の物では腐敗現象が見られたが、リン製剤散布のものでは全く腐敗が起らず、貯蔵性の良好なことが認められた。これは酸の多量存在によるものと推察される。

終りにこの研究に当り御指導を賜った近畿大学農学部長佐藤庄太郎教授、附属農場主任吉田保治助教授に厚く御礼申し上げる。

#### 文 献

- 1) 瓜谷郁三：植物の化学調節, 1, 59. (1966)
- 2) Geza Doby, et. al.: Plant Biochem., 536. (1965)
- 3) 田中正三他：生化学講座 9. 7. (1960)
- 4) Hall, W.C.: Plant Physiol., 20, 502. (1951)
- 5) 小池久義, 富沢長次郎：防虫科学, 19, 121 (1954)
- 6) Casida, J.E., et. al.: J. Econ. Entomol., 47 (I), 64 (1954)