水銀剤の光分解について*

椎名 博, 西山隆三, 市橋正幸, 藤川政市 (石原産業株式会社中央研究所)

昭和 39 年 3 月 23 日 受 理

緒 言

水銀剤を圃場に撒布した時, その効果の持続性は, (A) 水銀化合物の蒸気圧の大小, (B) 雨露による薬剤の流亡, (C) 日光による薬剤の分解等によって決定されることが考えられる. 蒸気圧の大小はその物質の分子量, 極性, 結晶構造等によって決まるが, これはいわゆる水銀剤のガス作用⁽¹⁾として菌に効果的に働くから, ここでは触れずにおく. セルローズや蛋白質繊維に固着性が良好といわれる phenyl mercuric dinaphthylmethane disulphonate (P. M. F.) はいわゆる「直接性」(Substantivity) をもたぬが, 植物の茎葉に対してもまた良好な固着性をもつことが知られている⁽²⁾. 日光による分解についてはすでに二, 三の報告がみられるが, それらはすべて薬剤に短波長領域の紫外線を照射して, その分解の大小を議論している⁽³⁾.

筆者は本研究において主として上の (C) に注目して考察を進めた. 太陽光の中 2900 Å より短波長の紫外線は地球を取巻く O₂, N₂, O₃ 等によって散乱されて, 地表に達する太陽光は 2900 Å より短い波長の紫外線はほとんど含まれていない. 普通の有機物の分子のようにその構造中に多くの種類の結合をもつものでは, その紫外線の吸収が分子中の何の結合の励起によるかは不明で, 2900 Å より長波長の紫外線を照射した時の安定性と, 2900 Å 以下の短波長紫外線照射の場合の安定性とに一般的に, 明確な平行な関係がない. 従って従来, 耐光性を調べるに当ってよく見られる 2900 Å より短波長の紫外線を多量に含む水銀灯の光を照射して, その安定性の大小から自然の太陽光の下での圃場における農薬の安定性を推定して議論することは, 圃場における

光分解が太陽光によって分子が励起された状態で, 主として酸素による攻撃によって分子内の結合が切断されることが考えられるから, 場合によっては 2900 Å 以下の短波長紫外線では励起されても, 2900 Å 以下を含まない太陽光では励起されない場合も当然あり得る. 従って水銀灯のような光源を使用することは実状から甚だしく遊離しており, 実際上圃場での農薬の分解を考える場合には無意味である. そこで筆者は太陽光とはその波長分布が必ずしも一致しないが, 地表における同じく 2900 Å 以下の短波長紫外線を含まない紫外線源としてウェザーメーターを用いて水銀剤の分解及び残効性を, その物質の紫外外部吸収スペクトルと関係づけて調べた.

実験及び装置

(1) 紫外線源: 従来主として分解試験に用いられた紫外線源は水銀灯であるが, 緒言に述べた如く, 水銀灯の光は 2900 Å 以下の多量の短波長紫外線を含む. 従って本実験にはカーボンを使用した特殊なアークランプからの光はそのエネルギー分布が最も太陽光に近似しているので, 紫外線源としてこれを使用した東洋理化製ウェザーメーター WE-1 型を使用した. 試料は中央の紫外線源から一定半径の枠上にとりつけられた皿の上に撒布し, 一定時間紫外線を照射した. この枠上の試料皿は, 紫外線源の周囲を公転しつつ自転するように設計し, ウェザーメーター内の気温は 40° に保った.

(2) 試料の調整及び分解度の検定: 通常試料粉末をスプレーするには沈殿塔が用いられるが, 本実験では試料の微粉末約 1 g を真空ガラス撒粉器中で減圧 (100 mmHg) で撒粉し, 器底に予め静置した時計皿 (径 12 cm) の上にはほぼ均一に付着せしめた. この操作によって捕集された粉末は約 0.1 g である. この時計皿の試料をそのままウェザーメーター中の支持皿に載せ, 一定時間紫外線を照射した後, ゴマ葉枯病菌を用い, 倍数希釈法にて孢子発芽試験 (点滴法) を行った.

(3) 照射紫外線量: 本邦の地表を照射する真夏の太陽光の 1 日のエネルギー量に関する詳しい実験及び文

* The Photodecomposition of Organo-Mercuric Pesticides
By Hiroshi SHIINA, Ryuzo NISHIYAMA, Masayuki ICHIHASHI and Kan-ichi FUJIKAWA (Central Research Laboratory, Ishihara Sangyo Co., Ltd.)

第1図 6月の1日の太陽光エネルギーとウェザーメーター中の紫外線量との関係

献は見当らないので1943年6月4日, W. W. Coblentz⁽⁴⁾によって測定されたワシントンにおける紫外線の1日量を基準にして以下の如き測定と計算を行ない, 照射紫外線量を算出した。

第1図の6月4日の1日の日照曲線は W. W. Coblentzによって与えられたもので, 彼によれば 4942 I である(ただし I は光電管にて測定された値で $780 \mu\text{w sec/cm}^2$ である)。故に第1図の曲線下の面積すなわち日照曲線を時間で積分した値, 4942 I は1日のエネルギーに相当する。

$$\begin{aligned} 4942 I &= 4942 \times 780 \mu\text{w sec/cm}^2 \\ &= 3.8 \times 10^6 \mu\text{w sec/cm}^2 \\ &= 6.4 \times 10^4 \mu\text{w min/cm}^2 \text{ day} \cdots \cdots (1) \end{aligned}$$

また第1図に示すように6月4日の正午の太陽のエネルギーは $175 \mu\text{w/cm}^2$ であるので, 6月4日の1日分のエネルギーを6月4日の正午のエネルギーに換算すると,

$$6.4 \times 10^4 \mu\text{w min} / 175 \mu\text{w} = 6 \text{ (hrs)} \cdots \cdots (2)$$

となる。

さらに6月上旬, 午前11時30分より12時30分の1時間, 積算照度計(フィルター 3100~4000 Å)を使用して測定した時の毎分平均カウントは 14.6~17.5 である。またウェザーメーター内では光源の位置が試料皿の公転する半径 37~40 cm の円の中心より 19~20 cm の高さであり, 積算照度計の受光面はその構造の関係から試料皿の位置にそのまま置くと正確な値が得られないので, 光源を含む半径 37~40 cm の円周上におけるカウント数(63カウント)を実測し, 光源と試料皿の距離(42 cm)から試料皿の中心において紫外線に垂直な面のエネ

ルギーを計算し, その面と試料皿とのなす角の余弦($= 19/\sqrt{(19)^2+(37)^2}$)を求めて試料が受光する紫外線のエネルギーをカウント数で求めた。

$$63 \cdot (37/42)^2 \cdot 19/42 = 22.1 \text{ (カウント)}$$

従ってウェザーメーター内でのエネルギー量は6月上旬正午のエネルギーの約1.5倍に相当する。

$$\begin{aligned} &\frac{\text{6月上旬正午の太陽光エネルギー}}{\text{ウェザーメーター内の照射エネルギー}} \\ &= \frac{14.6}{22.1} = \frac{1}{1.5} \cdots \cdots (3) \end{aligned}$$

従って(2)式と(3)式より

$$6 \text{ (hrs)} / 1.5 = 4 \text{ (hrs)} \cdots \cdots (4)$$

すなわち4時間の照射が6月上旬の1日分の太陽光エネルギーに相当する。

なお上の計算に用いた太陽光のエネルギー 14.6 カウントは測定中ときどき雲のかかる状態であり, 17.5 カウントは全く雲のない状態での測定である。また測定に用いた積算照度計の1カウントの値は $90 \mu\text{w min/cm}^2$ である。

(4) **Phenylmercuric dinaphthylmethane disulphonate** の合成⁽⁵⁾: Phenylmercuric acetate の 14.5 g を 400 cc のアルコールに溶かし, 活性炭で処理しろ過する。このろ液に 26.5 g の methylene-bis-2-naphthalene sulphonic acid を徐々に加え, 生成せる沈殿をろ別し, 熱アルコールで洗浄して約 14 g の P. M. F. を得る。

(5) **Phenylmercuric ditolylmethane disulphonate** の合成: 上の dinaphthylmethane disulphonic acid の合成は naphthalenesulphonic acid にホルマリンを作用させたいわゆる joint reaction であるが, この方法はナフタリンとベンゼンとの間にかかなり大きな局在化エネルギーの差があるため⁽⁷⁾, そのままこの場合に適用することができない。従って下に示すような経路で合成した⁽⁸⁾。

パラホルムアルデヒド $(\text{CH}_2\text{O})_n$ 100 g, トルエン 250 g に 73% 硫酸 1 kg を攪拌しつつ徐々に加える。このとき反応容器を外部から冷却して 10~15° に保ち, さらに 1~1.5 時間攪拌を続ける。4~5 時間放置後トルエン層を分離し, 水洗, 稀 NaOH にて洗浄, 乾燥後減圧分留し(135~137°/12 mmHg) 96 g の粗 *p, p'*-ditolylmethane を得た。さらにこれを精留して純粋物 (m. p. 28°) を得た。次にこの *p, p'*-ditolylmethane 24.5 g に 50 g の

10% 発煙硫酸を加え, 60° にて約 10 時間反応させた。この間, 反応液を一定時間毎に少量ずつ取出し, これを 10% アンモニア水で中和し, その 20% 水溶液を *n*-ブタノール: 酢酸: 水 = 4:1:2 の展開液でペーパー (東洋濾紙 No. 50) 上に展開し, クリスタルバイオレットで発色させ⁽⁸⁾, 反応の進行状況を観察し, 最初に表われた二つのスポットが時間の経過と共に一つに収れんし, R_F 値が一致する点をもって反応の終点とした。

以上の如くして得た Ba-塩を遊離の酸に戻し, P.M.F. の合成の時と同様に phenylmercuric acetate のアルコール溶液と反応させて目的物を得た。m. p. 300° 以上に分解。分析値: C 34.9, H 2.4, S 7.6, Hg 45.0%。 $C_{27}H_{24}O_6S_2Hg_2$ としての計算値: C 35.6, H 2.6, S 7.1, Hg 44.1%。

(6) Phenylmercuric Diphenylmethane disulphonate の合成^(5,6): Diphenylmethane 42 g を 30% 発煙硫酸 90.7 g と混合し, 常法の如くスルホン化を行った。反応温度 $95\sim 98^\circ$, 反応時間約 15 時間, これを氷水中に注入し $BaCO_3$ にてバリウム塩として取出し, これを遊離のスルホン酸とした。融点 59° , スルフォニクロライド, 融点 124° 。次にこのスルホン酸 10 g をエタノール 40 cc に容かし, フェニル酢酸水銀のアルコール溶液 (18.4 g/100 cc) と混合加熱する。析出せる沈殿をろ別し, エタノールにて洗浄する。融点, 300° 以上に分解。分析値: C 33.9, H 2.1, S 7.5, Hg 45.7%。 $C_{24}H_{20}O_6S_2Hg_2$ としての計算値: C 34.1, H 2.3, S 7.3, Hg 45.5%。

実験結果及び考察

太陽光による分解を考察する際にまず考慮すべき条件は, いわゆる「光化学第一則」であるが, すでに緒言に

において述べた如き条件を加味して, 農薬が太陽光に分解せられず, 安定に存在するための条件は,

(a) 農薬原体 (水銀剤) の吸収スペクトルが $2900\text{Å}\sim 5000\text{Å}$ (緑) の領域において吸収を持たぬこと。

(b) 農薬原体が光増感剤と共存しないこと。である。(a) において 5000Å と限定するのは,

通常の熱化学反応の活性化エネルギーが数十キロカロリーであって, これより小さい活性化エネルギーで光化学反応がおこる場合は少ないからである。

しかしこの条件はあくまで必要条件であって, 十分条件ではない。すなわち可視部に強い吸収をもちながら, 耐光性の優れた染料もあるが, これには分子の励起状態における寿命が関連し, このためには特殊の化学構造をもたねばならぬからである。我々が通常取扱う農薬にはかくの如き特殊な化学構造のものはまずないといつてよい。また (b) において考慮すべき光増感剤であるが, 現在普通によく知られているものとしては金属 (特に水銀), ある種のイオン, 錯イオン, 色素等であるが, これらも園場における条件の多様性に関連をもつと考えられるが, 農薬の増量剤にこれらが混入するということは当然避けられるべきものゆえ, まず考慮の外においてよからう。本実験においては最も普通に使用される phenylmercuric acetate について, 過去のデーターは短波長の紫外線 (マツダ殺菌灯 GL-15, 2537Å max) を照射した結果, 分解すると結論しているが⁽¹⁰⁾, 筆者はウェザーメーター中の短波長紫外線を含まない紫外線を長時間照射して, 稲ゴマ葉枯病菌について孢子発芽試験を行った結果, 対照と差を見出すことができなかった (第 1 表)。このことは phenylmercuric acetate の分解が 2500Å 近傍に最大を有する短波長紫外線によるものであると推定される。ついで phenylmercuric chlorid, methylmercuric iodide 等についてもウェザーメーター内での照射は発芽試験の結果, 対照との差を見出せなかった (第 2 表)。また *p*-位に OH^- をもつ *p*-hydroxy-phenylmercuric chloride には幾分分解がみられる。これは前三者が 2900Å 以上の長波長側で何等の吸収をも

第 2 図 各種有機水銀化合物の吸収スペクトル

- $p\text{-O}^-\text{C}_6\text{H}_4\text{HgCl}$ (NaOH 添加の効果)
 ---- $p\text{-OHC}_6\text{H}_4\text{HgCl}$
 $\text{CH}_3\text{HgI}^{(11)}$
 - · - $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}^{(11)}$

第 3 図 $p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{HgCl}$ 及びその塩酸塩の吸収スペクトル

- $p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{HgCl}$
 - · - $p\text{-NH}_3^+\text{C}_6\text{H}_4\text{HgCl}$ (HCl 添加の効果)

たぬのに反し、後者は OH^- の深色効果により吸収が長波長側にずれて分解の可能性が生じたものと思われる。逆に $p\text{-aminophenylmercuric chloride}$ は塩酸の添加によって短波長側に吸収がずれるため、光分解の可能性がなくなることが予想される(第 3 図)。さらに市販の水銀剤について吸収スペクトルを調べた結果は第 4 図に示すとおりで、固着性が良好であるといわれる P. M. F. (phenylmercuric dinaphthylmethane disulphona-

te) は $2800\sim 2900\text{\AA}$ に第二の吸収ピークを持ち、前述の必要条件を満足しないので分解の可能性をもつことが予想されるが、実験の結果もこの予想と一致した(第 3 表)。また phenylmercuri- $p\text{-toluene sulphonanilide}$ (P. M. T. A.) は $2900\text{\AA}$ 以上で吸収をもたないので分解の可能性はないし実験結果も分解を示していない。P. M. F. の第二の吸収はベンゼンとナフタレンの吸収スペクトルを比較することによって類推されるように、明らかにナ

フタレン核自体によるものであって、P. M. F. の化学構造の中に吸収を長波長側にずらすものはナフタレン核を除いてあり得ない。もちろんスルフォン基はその構造が semi-polar であって、完全な二重結合をもたないため、電子異性効果は少なく、電子スペクトルの吸収がこのために長波長側にずれることはほとんどない。従って電子スペクトルの加成性を考慮に入れて dinaphthylmethane disulphonic

第 1 表 稲ゴマ葉枯病菌孢子発芽率 (PhHgOAc)

照射時間	%*	0.005	0.001	0.0005	0.00035	0.00025	0.0001
20		0.0	0.0	0.4	6	25	96
60		0.0	0.0	0.0	8	25	97
対 照		0.0	0.0	0.1	10	34	96

点滴発芽試験法, 24 時間, 28° , 測定 500 個 * 原体は 10% 水和剤

第 2 表 稲ゴマ葉枯病菌孢子発芽率 (各種薬剤)

時 間	%*	28 時 間				無 処 理			
		0.005	0.001	0.0005	0.0001	0.005	0.001	0.0005	0.0001
PhHgCl		0.0	0.0	3	98	0.0	0.0	10	94
CH_3HgI			0.0	0.0	98		0.0	0.0	98
P. M. T. A.			0.0	0.2	98		0.0	0.3	96
$\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{HgCl}$			11.0	41.0	100		0.0	18	100

点滴発芽試験法, 24 時間, 28° , 測定 500 個 * 原体は 10% 水和剤

第 4 図 農業用各種水銀剤の吸収スペクトル

- phenylmercuric dinaphthylmethane disulphonate
 ----- phenylmercuri-*p*-toluene sulphonanilide
 -x-x- ethylmercuri-*p*-toluene sulphonanilide
 phenylmercuric diphenylmethane disulphonate
 ----- phenylmercuric diphenylsulfoxide sulphonate
 ----- phenylmercuric acetate

第 3 表 稲ゴマ葉枯病菌孢子発芽率 (点滴法)

照射時間		0.005%*	0.001%*	0.0005%*	0.0001%*
A	0	0.0	0.05	98.7	
	12	0.0	60.5	93.8	
	16	0.0	62.5	94.0	
	20	0.0	64.4	96.0	
	24	0.0	72.1	98.1	
	28	0.0	87.0	97.5	
B	0		0.0	21.5	96.4
	12		0.0	19.0	94.8
	16		0.0	26.5	94.5
	20		0.0	35.5	98.1
	24		0.0	28.4	95.0
	28		0.0	26.0	98.3

A : P. M. F.

B : phenylmercuric diphenylmethane disulphonate

4 回平均, 測定 400 個, 28°, 24 時間 * 原体は 10% 水和剤

acid の代りに ditolylmethane disulphonic acid または diphenylmethane disulphonic acid を使用することにより, P. M. F. の固着性と耐光性を兼ね具えた水銀化合物が考えられるのでこれを合成して, この吸収スペクトルと実際に紫外線照射を行った結果を P. M. F. のそれと比較した(第 3 表). P. M. F. 及び phenylmercuric diphenylmethane disulphonate は稲ゴマ葉枯病菌を使用して孢子発芽試験を行った結果, 0.005% では両者共に完全に発芽抑制を行うが, 0.001% 以下の濃度では,

後者が 12 時間の照射に対して完全に発芽を抑制しているのに対し, 前者は 12 時間後に抑制率の低下がみられる. また後者は 0.0005% では孢子の発芽率は実験の誤差範囲内とみられる程度で一定値を示しているとみてよい. このことは紫外部の吸収スペクトルの 2900 Å 近辺の相違が耐光性の相違となって表われたと考えられる.

要 約

(1) 従来農薬の残効性——特に光分解の程度を調べるに当たってしばしば水銀灯が使用されたが, これは太陽光が 2900 Å 以下の短波長をほとんど含まないため適切ではない. 従って太陽光の波長分布に近似したウェザーメーターを使用した.

(2) 照射エネルギーの計算には本邦における真夏の 1 日のエネルギーに関する文献はないので, ワシントンにおけるデータより計算し, 約 1 週間分に相当するエネルギー量を照射した.

(3) 市販の水銀剤の紫外部吸収スペクトルを比較し, このうち 2900 Å 近辺に第二の吸収をもつ P. M. F. と類似の構造をもち, この近辺において吸収を示さない phenylmercuric diphenylmethane disulphonate について紫外線を照射し, 両者の耐光性の差をゴマ葉枯病菌を用いて調べ, それがベンゼン核とナフタレン核によるものであると想像される.

本研究に当たって種々適切な助言とご指導を賜わった三重大学石崎 寛氏に厚く御礼申し上げます. また本研究の要は 36 年 4 月, 日本農芸化学会大会にて報告した.

- (1) 宇井格生 : 日・植・病, **20**, 39 (1955); D. Weston, J. R. Boer : *J. Agr. Sci.*, **25**, 628 (1935); 兼子隆夫 : 日・植・病学会シンポジウム (1957).
- (2) P. P. Hopf, R. Edward : *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 820 (1945).
- (3) 岡田清治, 野村 要 : 本誌, **36**, 117 (1962).
- (4) W. W. Coblenz, R. Stair : *J. Research. Nat. Bur. St.*, **33**, 2219 (1944).
- (5) S. E. Bywater, G. J. Pritchard : *U. S. P.*, 2,555,114 (1951).
- (6) A. Lapworth : *J. C. S.*, **73**, 402 (1898).
- (7) 東 健一, 馬場宏明 : 量子有機化学, 朝倉書店, p. 275 (昭 31).
- (8) O. Fischer, H. Gross : *J. Prakt. Chem.* [2], **82**, 231 (1912).
- (9) 大島敬治, 檜山八郎 : 工化, **62**, 846 (1959).
- (10) 高山 恭, 本山秀英, 桑山 隆 : 高峰研究所年報, **10**, 256 (昭 33).
- (11) B. G. Gowenlock : *J. C. S.*, 1454 (1955).