ジフェニルエーテル系除草剤の化学構造と作用機作

全購連農業技術センター 漆 原 久 幸

Hisayuki URUSHIBARA*: Chemical Structure and Mode of Action of Diphenylether Herbicides

1. ま え が き

畑作除草剤として施用された NIP は、水稲除草剤 PCP の魚毒性問題と低毒性農薬への開発気運の中で施用方法の研究が進み、粒剤化によって水田除草剤に適用することを得た。次いで CNP の実用化、KK-60 の殺草性が明らかになるに従って、ジフェニルエーテル結合を持つ化合物は水稲除草剤としての位置が認められた。最近 MO-500, HE-314, HW-40187 などが新たに登

場するに及び作用特性、作用機作の研究もようやく端緒についたといえよう。

次に NIP・CNP を中心として、殺草効果の認められた KK-60 および新タイプの化合物にも触れながら広義の作用機作を含めて記述しよう。

2. 化 学 構 造

殺草効果の認められたもの、あるいは実用化に移された除草剤成分の化学名および化学構造式を第1表に示し

第1表 ジフェニルエーテル系除草剤の構造

器 号	化 学 名	構 造 式
1. MCPE	2,4-dichlorophenyl 4'-chlorophenylether	
2. NIP	2,4-dichlorophenyl 4'-nitrophenylether	
3. KK-60	2-nitro 4-chlorophenyl 4'-nitrophenylether	
4. CNP	2,4,6-trichlorophenyl 4'-nitrophenylether	
5. MO-263	2-methyl 4-chlorophenyl 4'-nitrophenylether	
6. MO-500	2-fluoro 4,6-dichlorophenyl 4'-nitrophenylether	
7. HE-314	3-methylphenyl 4'-nitrophenylether	
8. HW-40187 (HE-306)	3,5-dimethylphenyl 4'-nitrophenylether	
9. C-1983	4-chlorophenoxyphenyl 1,1-dimethylurea	
10. C-3470	4-methoxyphenoxyphenyl 1,1-dimethylurea	

* Zenkoren Agricultural Technical Center, Hiratsuka, Kanagawa.

た。1.~8. までは、TCPE が 4'-chlorophenyl 結合をもつことを除くと、すべて 4'-nitrophenyl の型に固定されており、9., 10. は尿素型とジフェニルエーテル型の化学構造型をもつ化合物である。

3. 作用特性

(1) 殺草特性

荒井¹⁾は、NIP のタイヌビエに対する殺草作用の発現は、処理層を幼芽が通過する場合に極めて強く現われ、根からの吸収による殺草力は比較的小さいことを明らかにした。古谷²⁾は発芽時地下部処理における殺草性を詳細に研究した。NIP・CNP 処理土壌の上に水稻・タイヌビエの種子を播種して無処理土壌で覆土した場合、水稻・タイヌビエの生育にはほとんど影響がなかったが、処理土壌で覆土すると殺草性は高く、タイヌビエ>水稻の選択殺草性は NIP で中~大、CNP で大であった。KK-60 では無処理土壌覆土区でも使用量の高い場合は水稻・タイヌビエともに生育が著しく抑制された。また処理土壌覆土区で更に殺草力は大きく、水稻よりタイヌビエに対して強い生育障害を与えた。選択殺草性は中程度である(第1図)。以上の結果から、NIP・CNP の殺草作用部位は主として幼芽部であり、KK-60 は根部と幼芽部にあると考えられる^{1,2)}。また発芽前の処理で殺草力大きい^{3,4)}。広葉に対する殺草効果は NIP > MO = KK-60 という成績がある⁵⁾。

第1図 処理土壌覆土区のタイヌビエ>水稻の選択殺草性(古谷・荒井)
注) 図の中の数字は使用量

第1表の 1.~6. の化合物はノビエに対して完全な殺草効果を示した⁶⁾が、KK-60・MO-263 はコナギに対して効果小さく、TCPE・MO-263 はキサシグサに対しては効果が小さい。第1表の 9., 10. に示したフェニル尿素型の化合物のノビエに対する殺草効果は、純粋の

ジフェニルエーテル化合物よりも極めて低い⁶⁾。またイネに特有の葉斑は TCPE>NIP>CNP・KK-60 の順で出現しやすい。

HE-314 粒剤^{7,8,9)}は 2~4 葉期で、HW-40187 粒剤¹¹⁾はおおよそ 1.5 葉期前後の処理で、イネおよびノビエの間に属間選択殺草性が高い。この選択性は DCPA と異なり湛水下でも失なわれず、むしろ湛水下の方が選択殺草性が大である。植物発芽時における HE-314 および HW-40187 の作用点は、CNP・NIP などが幼芽部のみであるのに対し、幼芽部・根部の両面にあることが明らかになった⁹⁾。またイネの幼苗発根阻害性は、50% 阻害濃度が 10ppm 以下で、発根阻害性が高いといわれる

第2図-1 種子に対する生育阻害

注) 供試種子は風乾のもの、ヒエは食用ビエ 以下同じ

第2図-2 催芽種子に対する生育阻害

第2図-3 5~10mm発芽した種子に対する生育阻害

第2図-4 タイヌビエ発芽種子に対する生育阻害

第2図-4 タイヌビエ発芽種子に対する生育阻害は、ヒエの約 $\frac{1}{5}$ の濃度で十分である。

(2) 剤型と殺草力

古谷ら²⁾は、NIPのタイヌビエに対する粒剤の殺草力は乳剤および水和剤に比較して著しく小さく、また処方の異なるA・B粒剤で殺草力の差異を認め、乳化剤の性質が殺草力に影響を及ぼすことを示唆した。CNPでは乳剤の殺草力が水和剤・粒剤より高く、また水和剤・粒剤間には効果の差を認めなかった。KK-60の殺草力は、粒剤が乳剤および水和剤より小さい。一般に粒剤より乳剤のタイヌビエに対する殺草力が高いことは、乳剤が粒剤より水中における分散性が早く、しかも大きいことが主要因と考えられる。筆者ら¹³⁾がアセトン溶液による水溶解法によって作った飽和水溶液の濃度を測定した結果は、KK-60 : 1.12ppm, NIP : 1.05ppm, CNP : 0.86ppmであつた。純品粉末を水中で機械的に振盪攪拌したときの溶解能は更に小さく、おのおの0.56ppm, 0.43ppmおよび0.3ppm以下で、水に対する溶解性はKK-60>NIP>CNPであることを明らかにした。

(3) 温度と殺草性

1, 2 葉期のタイヌビエに対して、処理温度 16°, 23°, 30°C のとき NIP・CNP・KK-60 の殺草性の変動は小さく、また稲およびタイヌビエに対する選択殺草性の変動も小さかつた。高温の場合は、稲に対してNIPの葉鞘褐変反応は顕著であるが、CNP・KK-60の温度間の反応差は小さく、生育抑制も少ないことを認めた^{2, 14, 15, 16)}。

(4) 成分の溶出と作用性

西尾ら¹⁷⁾は裸麦の葉斑面積比を横軸に、濃度の対数を縦軸にとれば直線関係が求められることを利用し、bioassayによって水溶液中の量を検出した結果、粒剤中成分の灌漑水中への溶出はNIPに比較してKK-60が

PCPよりも低い。

筆者ら¹²⁾が純品を用いて供試液を作り、発芽程度を変えたそれぞれの種子を処理して阻害度を調べた結果を第2図にあげた。イネの種子、催芽種子および発芽約5mmの種子に対する阻害度は、いずれの場合もNIP>CNP>KK-60であり、ヒエの種子に対する阻害度はCNP=NIP

明らかに速いことを認めている。また水溶液中では両薬剤とも全層に拡がっているが、均一度はNIPが大であり、KK-60は地表面近くに沈下している。筆者ら¹⁸⁾は水温と各粒剤の水中溶出を測定した。粒剤成分の水中溶出量はKK-60>NIP>CNP、温度との関係では10°, 25°, 35°Cの条件で高温ほど溶出量は大きい。温度による溶出量の差異はCNPでは小さいが、KK-60では大きい。溶出量は1日後で大部分溶出・拡散するが、7日後で最大となる(第3図)。このような薬剤の溶出量の差異が殺草力や薬害に密接に関係しているように考えられる。また食塩水中および過磷酸石灰・石灰窒素・高度化成溶液中の粒剤成分の溶出は、KK-60の区を除き、いずれも溶出量は抑制された。一般に灌漑水中にある種々の混入物が崩壊性を劣化させ、水中で粒剤成分の溶出拡散を妨げることは十分考えられる。

第3図 水温と各粒剤中成分の水中溶出

(5) 土壌中の残効性

水飽和状態とした土壌に粒剤を均一に混合し、深水3cmとして陽光に曝したものを一定期間ごとに採取して種子発芽阻止試験を行なった結果¹⁾では、NIP粒剤は15日間は殺草力が高く、30日後でも約 $\frac{2}{5}$ の殺草性を示した。筆者ら¹³⁾が水溶液を紫外線照射下、または陽光下

に放置した場合、水溶液中成分の経時的变化を測定した結果、光分解を受けやすい化合物の順は KK-60>CNP>NIP で、KK-60 は著しく分解されやすい。湛水処理をした粒剤の成分は、水中溶出と同時に紫外線で一部分解されるために粒剤を土壌と混合した場合に比較して残効期間は大幅低下すると考えられる。

(6) 土壌吸着と土壌中の移動

筆者ら¹⁸⁾の土壌の吸着について行なった結果を第2表に示した。約 0.3ppm の水溶液の中に土壌を入れた場合、液中濃度は 24 時間で著しく減少し、CNP・KK-60 で 2.2~2.6%, NIP で 20%で、土壌に吸着され、また分解する。土壌の種類と水中溶出量および土壌中の吸着量を見ると水中溶出量は NIP>CNP>KK-60 で、KK-60 はいずれの土壌でも最も少ない。土壌中の検出量は CNP・NIP で大きく、KK-60 で最も小さい。土壌中

第2表 土壌の種類と水中および土壌中の溶出

薬 剤	土 壌 別	水 中		土 壌 中	
		検 出 量	濃 度	検 出 量	±1g中の吸着
CNP	水 田	4.0 ⁷	0.013 ^{ppm}	54.8 ⁷	1.6 ⁷
	畑 地	7.3	0.024	45.3	1.3
	火 山 灰	2.0	0.007	47.0	1.3
NIP	水 田	12.8	0.042	75.4	2.2
	畑 地	25.8	0.086	72.0	2.1
	火 山 灰	13.5	0.045	22.5	1.8
KK-60	水 田	1.3	0.004	27.0	0.8
	畑 地	0	0	11.0	0.3
	火 山 灰	1.3	0.004	32.0	0.9

第4図 水中溶出成分の土壌吸着と分解・消失

の水可溶性の物質の影響によって水に溶解した成分は一部分消失するが、この現象は KK-60 が最も大きいと考えられる。次に土壌吸着を考察する目的で、土壌中の検出量を処理前濃度に対する百分比で求めた(第4図)。CNPでは約50~60%が検出され、残りは分解消失している。土壌の種類による差は見られない。水中と土壌中の比を求めると、水中より土壌中の吸着量ははるかに大きい。NIP では火山灰土で検出量が著しく低下しているが、3薬剤中、最も土壌中・水中の検出量が大きく、KK-60 は極めて小さい。土壌中における薬剤の吸着性についても顕著な差が認められたが、水中・吸着土壌中に検出された量に比べ分解または消失したと考えられる多くの未検出の成分を認めた。土壌中における成分の分解消失の7要素¹⁹⁾については検討はされていない。能勢²⁰⁾は土壌による吸着を解析している。土壌中の腐植ならびに除草剤の化学構造・性質は物理吸着の要因となり、土壌表面の処理層の形成に大きな影響を与えると考えられる。荒井ら¹⁾は土壌中の移動性を検討した。沖積

層堆積土および砂壤土のいずれの場合にも NIP 粒剤は 0~1cm の土層で著しい被害がみられたのみで、1cm より深い土層ではタイヌビエの被害は全く見られなかった。これより NIP 粒剤の移動性は約 1cm と考えられる。

4. 作用機作

粒剤処理を行なった水稻の体内成分との関係²¹⁾を見ると、NIP 区は三要素中 N 含量が著しく減少する。また P₂O₅ の含量の差は明らかでないが、K₂O は地上部の含量の低下が大きく、根には影響が小さい。CNP 区の N 含量は無処理区より増加する傾向が見られる。P₂O₅ は地上部では増大するが、根では低温の場合に減少する。K₂O 含量は無処理区と変らない。すなわち NIP 処理を受けた水稻は体内の N 含量の著しい低下が認められる。また細胞分裂の阻害に起因することが考えられるので、NIP について検討した実験²²⁾がある。NIP 溶液中で

処理されたソラマメの根端について中期および後期染色体の構造の異常を調べた結果では、無処理と変りがないので、放射線類似の作用をもつとは考え難く、NIP の阻害作用はあつても、極めて弱いと考えられる。

5. ジフェニルエーテル系化合物 における二つの類別

NIP・CNP・KK-60・TCPE などは、光の存在下ではじめて殺草力を発揮する光活性化化合物^{1),23)}である。例えば NIP は、芽を僅かに切ったイネおよびノビエの種子を用いた試験²⁴⁾では、暗黒下では 100ppm 以上の濃度にならないと大きな影響を与えないが、照明下では 1 ppm も強い殺草作用があり、NIP 以外に CNP・KK-60・TCPE など同様の傾向を示した。またあらかじめ露光した NIP は暗黒下に移したときは殺草性を示さなかった。また弱光下でリボフラビンやフルオレッセン等の色素の共存効果も認められない。光の量としては 1ppm で 4,000 ルックス以上が必要であるが、5ppm では 500 ルックスでも相当効果がある。また光の質（波長）は短波長のものが長波長の場合に比較してやや強い効果を示した。これらのことから、生体内に吸収された NIP は、光生化学的な反応で活性化されて有毒物質に変化するか、あるいは有毒物質を生成して殺草作用を示すものと考えられる⁹⁾。これに対して HE-314 および HW-40187 などは光の有無に関係なく活性は強い。すなわち、化合物の活性化に光を要しないタイプであつて、松中⁹⁾は、前者を旧グループ、後者を新グループと呼び、以上述べた事実と新旧両グループの化学構造の比較をあわせ考え、両者における光不要求性・選択性・発根阻害性の有無のごとき質的な性質は、化合物の置換基の種類や数よりも置換基の位置に起因すると推定した。すなわち、現在までに得られた知見からは、片方の亀の甲を *p*-nitro または *p*-chloro で固定したときに、もう一方の亀の甲の置換基の位置が、2,4- または 2,4,6- の場合が旧グループであり、3- または 3,5- の場合が新グループということになる。

また、諸活性の強さといった量的な性質は、置換基の種類に支配されるようである。たとえば、MO-500 は 2,4,6-置換体で明らかに旧グループに属し光要求性であることもみとめられている²⁵⁾が、CNP の化学構造と対

比してみると、CNP の 2 位の塩素が弗素におきかわつており、この置換基の種類の変更によつてその殺草力は激増している^{10),25)}。

6. あとがき

ジフェニルエーテル系除草剤の作用機作は未知の部分が多いので、化学構造と殺草性の関係を解明し、新除草剤を誘導することは未だ困難なことである。しかし現存の実用化された除草剤は

型のものにすぎず、作用機作の研究とともに、さらに雑草に対する適用効果の大きい、選択殺草性の広いジフェニルエーテル結合型の除草剤の出現は十分可能であろう。

引用文献

- 1) 荒井正雄・宮原益次・片岡孝義：雑草研究 **5**, 90~95 (1966).
- 2) 古谷勝司・荒井正雄：雑草研究 **5**, 99~104 (1966).
- 3) 農事試験場作物部雑草防除第 1 研究室：日植調 昭和 39 年度成績集録。
- 4) 東北農業試験場農業技術部：日植調 昭和 39 年度成績集録。
- 5) 九州農業試験場作物第一部作物第 5 研究室：日植調 昭和 39 年度成績集録。
- 6) 農業技術研究所生理第 4 研究室：昭和 39 年度・夏作除草剤試験成績書。
- 7) 早坂利将・片山英司・大原 卓：雑草防除研究会 講演要旨 第 1 報 (1967)。
- 8) 早坂利将・片山英司・大原 卓：雑草防除研究会 講演要旨 第 2 報 (1967)。
- 9) 松中昭一：雑草防除研究会 講演要旨 (1967)。
- 10) 農事試験場作物部雑草防除第 1 研究室：日植調 昭和 42 年度成績。
- 11) 農事試験場作物部雑草防除第 1 研究室：日植調 昭和 41 年度成績集録。
- 12) 漆原久幸・武藤泰男・山田芳昭・井上好之利：雑草防除研究会 講演要旨 第 2 報 (1967)。
- 13) 漆原久幸・飯田清野・井上好之利：雑草防除研究会 講演要旨 第 1 報 (1967)。
- 14) 宮原益次・荒井正雄：雑草研究 **5**, 95~99 (1966)。
- 15) 井上好之利・武藤泰男・内野一成：雑草防除研究会 講演要旨 第 1 報 (1965)。
- 16) 野田健児・渋谷和典・小沢啓男：雑草研究 **4**, 127~131 (1965)。
- 17) 西尾隆雄・石脇 勇・柳沢健彦：雑草研究 **4**, 77~80 (1965)。
- 18) 漆原久幸・内野一成・井上好之利：雑草防除研究会 講演要旨 第 3 報 (1967)。
- 19) 野田健児：雑草研究 **3**, 10~19 (1964)。
- 20) 能勢和夫：雑草研究 **3**, 20~28 (1964)。
- 21) 井上好之利・武藤泰男・内野一成・米沢茂人：雑草防除研究会 講演要旨 第 2 報 (1965)。
- 22) 武久 慎・石川尚雄・藤巻定雄・野口照久：雑草研究 **5**, 154~156 (1966)。
- 23) 蔽本 修・込谷 弘・滝島英策：農と園 **39**, 1269~1270 (1964)。
- 24) 松中昭一・稲田勝美：農芸化学会 講演要旨 (1967)。
- 25) 農業技術研究所生理第 6 研究室：日植調 昭和 41 年度成績集録。