有機水銀殺菌剤

石 山 哲 爾*

Organo-mercurial Fungicides

Tetsuji ISHIYAMA

I. 緒 言

戦後日本における農業の発展は、まことにめざましいものがあり、農業経営上不可欠の要素となると共に、化学工業としても重要部門となってきた。有機水銀殺菌剤はこの農業の内でも、有機リン殺虫剤と共に、わが国稲作を安定させる双壁となっている。

有機水銀殺菌剤は種子消毒用、土壌殺菌用、散布用として植物病害防除のあらゆる面に利用され、その形態も粉剤、水和剤、錠剤、乳剤、粒剤等あらゆる種類を含んでいる。現在登録されている有機水銀剤の種類は、混合剤を含めて150種以上に達している。その生産量は、表1に示すごとく、昭和34年度、殺菌剤総生産額の60%を占め、農業全生産額の16.8%に達している。

このように、有機水銀殺菌剤がわが国において重要な

表1 農業生産額の推移

用途区分	大区分	中区分	金額 1,000円 下段 全生産額に対する%		
			32年	33年	34年
殺菌剤	無機	銅 剤	718,495 4.1	610,345 3.4	514,527 2.6
		イウオ剤	368,350 2.1	334,456 1.8	302,337 1.5
		その他	7,040 0.04	7,300 0.04	8,360 0.04
		計	1,093,885 6.3	952,101 5.2	825,224 4.2
殺菌剤	有機 (合成)	水銀剤	3,388,160 19.4	3,577,876 19.7	3,331,042 16.8
		イオウ剤	637,943 3.9	818,573 4.5	847,888 4.3
		ひそ剤	103,800 0.6	165,694 0.9	285,061 1.4
		抗生物質剤	54,180 0.3	61,060 0.3	63,270 0.3
		その他	222,594 1.3	187,797 1.0	189,218 1.0
		計	4,442,677 25.5	4,811,000 26.5	4,716,479 23.7
	合 計		5,536,562 31.7	5,763,101 31.8	5,541,703 27.9

(農業のあゆみ 169頁)

位置を占めるのは、水稻の最大病害たるいもち病に特効的な効果を現はし、水稻作に必要な不可欠の薬剤となったことに基づく。

有機水銀殺菌剤は、農業としてのみならず、木材、繊維、皮革、塗料等工業用防かび剤として広い応用面を有しているが、本稿においてはもっぱら農業の使用面より有機水銀剤の諸性質を述べて参考に供したい。

II. 歴 史

有機水銀化合物が殺菌剤として、始めて登場したのは、1914年、ドイツにおいて E. Riehm が小麦腥黑穂病に対する Chlorophenol mercury の種子消毒効果を報告したときであるといわれている。翌年 Fr. Bayer は Uspulun なる名称の種子消毒剤を市販した。これが有機水銀殺菌剤の最初の製品であり、その有効成分は $\text{Cl}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3\text{HgOSO}_3\text{Na}$ と推定される化合物で、Hg として 18.8%含有せるものであった¹⁾。その後、1917年オーストラリアで、Basic copper carbonate の粉末を小麦種子に塗抹播種することにより、腥黑穂病を防除し得ることが発見されたことに刺激されて、1924年、同じく Bayer は塗抹用の種子消毒剤、Uspulun “Trockenbeize” と称する有機水銀剤を製品化した。有効成分は ortho-nitrophenol mercury で $(\text{HO})(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{HgOH}$ と推定され、Hg として 3.4%含有されていた²⁾。その後、殺菌剤としての有機水銀化合物の研究もしだいに進み、製品の種類も増加し、有効成分の種類も豊富となってきた。いづれにしてもその使用目的は主として種子消毒に限られていた(表2参照)。

わが国に有機水銀剤が紹介されたのは、1922年 Uspulun が輸入されたのが始めである。しかしこの時は種子消毒剤としてではなく、増収剤として宣伝され、また試験もされたため、殺菌剤としての真価が認められず、普及されるに到らなかったことは語りぐさとなっている³⁾。この Uspulun が浸漬用種子消毒剤として再認

* 北興化学工業 KK 中央研究所 (神奈川県鎌倉市大船岩瀬 1-12)

表 2-a 殺菌剤として用いられている
主な有機水銀化合物

化合物名(記号)	構 造 式	用 途
メチル水銀ジシアジ アミド	$\text{CH}_3\text{Hg}-\text{N}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NHCN} \end{smallmatrix}$	種 子 消 毒
ナフテン酸水銀	$\left(\begin{smallmatrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{smallmatrix} \right)_2 \text{Hg}$	工業用殺菌剤
エチル塩化水銀 (EMC)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$	種 子 消 毒
エチル硫酸水銀	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg})_2\text{SO}_4$	"
エチル燐酸水銀 (EMP)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg})_2\text{HPO}_4$	"
アルキル酢酸水銀	$\text{R}-\text{HgOCOCH}_3$	"
エチル水銀ニトロフエ ノール	$\text{C}_2\text{H}_5\text{HgO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	"
エチル水銀クレゾール	$\text{C}_2\text{H}_5\text{HgO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	"
パラトルエンスルホン アニリン, エチル水銀 (EMTS または ES)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{HgN} \text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	種 子 消 毒 散布用殺菌剤
パラトルエンスルホン アニリン, フェニール 水銀 (PMTS または PS)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgN} \text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	散布用殺菌剤
パラトルエンスルホン アニリン, トリル水銀 (TMTS または TS)	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{HgN} \text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	"
エチル水銀チオサリチ ル酸ソーダ	$\text{C}_2\text{H}_5\text{HgOCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SNa}$	種 子 消 毒 柑橘浸漬消毒用
エタノール塩化水銀	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{HgCl}$	種 子 消 毒
アセトアミド水銀	$(\text{CH}_3\text{CONH})_2\text{Hg}$	"
サクシニミド水銀	$[(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{N}]_2\text{Hg}$	種 子 消 毒 殺 菌 剤
ベンズアミド水銀	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH})_2\text{Hg}$	種 子 消 毒
フタライミド水銀	$\left(\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right)_2 \text{Hg}$	"
フェニールヒドロキシ シ水銀	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{HgOH}$	"
フェニールヒドロキシ シ水銀	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{HgOH}$	"
塩化フェニールヒド ロキシ水銀	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{HgOH}$ Cl	"
ニトロフェノールヒド ロキシ水銀	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{HgOH}$ NO_2	"
フェニール硝酸水銀	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{HgNO}_2$	一般用殺菌剤
ヒドロキシフェニール 塩化水銀	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-\text{HgCl}$	"

表 2-b 殺菌剤として用いられている
主な有機水銀化合物 (続)

化合物名(記号)	構 造 式	用 途
フェニールシアナミド 水銀	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{HgHCN}_2$	種 子 消 毒
シアノクレゾール水銀	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{HgCN}$	"
フェニール酢酸水銀 (PMA または PA)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{HgOCOCH}_3$	種 子 消 毒 散布用殺菌剤
フェニール塩化水銀 (PMC または PC)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{HgCl}$	種 子 消 毒 一般用殺菌剤
フェニールヨウ化水銀 (PMI または PI)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{HgI}$	散布用殺菌剤
トリル酢酸水銀	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{HgOCOCH}_3$	種 子 消 毒
フェニールオレイン酸 水銀 (PMO)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{Hg}_3\text{OCOC}_{17}\text{H}_{33}$	工業用殺菌剤 (木材用)
フェニールステアリン 酸水銀 (PMST)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{Hg}_3\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35}$	工業用殺菌剤 (皮革用)
フェニールナフテン酸 水銀	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{HgOCO}-\text{C}_{10}\text{H}_7$	工業用殺菌剤
フェニールグルコン酸 水銀	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{HgOCOC}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$	"
フェニール安息香酸水 銀	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{HgOCO}-\text{C}_6\text{H}_4$	"
トリルサリチル酸水銀	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{HgOCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	"
フェニール尿素水銀	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{HgNHCONH}_2$	種 子 消 毒 散布用殺菌剤
フェニールトリエタノ ールアンモニウム酢酸 水銀	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{HgN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ OCOCH_3	散布用殺菌剤
フェニールトリエタノ ールアンモニウム塩化 水銀	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{HgN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ Cl	"
フェニールトリエタノ ールアンモニウム乳酸 水銀	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{HgN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ $\text{OCO}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	"
ビリチル塩化水銀	$\text{C}_5\text{H}_7\text{NHgCl}$	工業用殺菌剤
ビリチル酢酸水銀	$\text{C}_5\text{H}_7\text{NHgOCOCH}_3$	"
ビリチルオレイン酸水 銀	$\text{C}_5\text{H}_7\text{NHgOCOC}_{17}\text{H}_{33}$	"
メトキシエチル塩化 水銀 (MMC)	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{HgCl}$	種 子 消 毒
メトキシエチル酢酸 水銀	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{HgOCOCH}_3$	"
ジナフチルメタンジス ルホン酸フェニール水 銀 (PMF)	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3\text{Hg}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Hg}-\text{C}_{10}\text{H}_6$	種 子 消 毒 木材防腐

識されたのは、1934 年以降で、漸次普及され、1940 年日本で製造されるに到って、Uspulun なる名称はあだかも有機水銀剤の代名詞のごとくなった。初期の Uspulun の有効成分は明かではないが現在のものは Methoxyethylmercurichloride (記号* MMC または MC) で Hg として 2.5%含まれている。この Uspulun と前後

して塗抹用種子消毒剤 Ceresan が輸入された。このものの有効成分は Phenyl mercuri acetate (記号 PMA または PA), Hg として 1.5%含有されている。このものは日本の農家には一部地域を除いてあまり普及せずに終わった。戦前 Uspulun, Ceresan という名称で代表された有機水銀剤はもっぱら種子消毒剤として用いられた。戦後日本における有機合成化学工業は進歩するに伴って有機水銀剤も種子消毒用として新しい化合物を主成分とし、より進んだ形としての製剤が数多く市販されるに到った。たとえば Ethyl mercuri phosphate (EMP) を主成分としたルベロン, Ethyl mercuri chloride

* 化合物は以後記号を以て記す。

(EMC) を主成分としたリオゲン, PMF を主成分としたメル等その主なものである。

一方, 植物体に散布して, 病原菌を殺滅しあるいはその侵入を防止する, いわゆる散布剤としての有機水銀剤の歴史は明かでないが, わが国では 1942 年佐川, 林らがトマトの葉カビ病に浸漬用種子消毒剤を散布したに始まるという⁶⁾。欧米では主として, リンゴの黒星病菌の直接殺菌を目的に, 有機水銀殺菌剤を開花前に散布している。主として PMA が用いられているが, 1943 年に, Howard & Sorrell が Phenyl mercuri triethanolammonium lactate を始めて用いている。これらは, いづれにしても, 菌を直接殺す目的で, 水溶液として用いられている。有機水銀剤が粉剤として, しかも病害予防を主目的とした, いわゆる, 保護殺菌剤として用いられたのは, 1945 年福島農業試験場の吉田技師が麦類雪腐病に対し, Ceresan を消石灰にて増量して散布したに始まる。その後, 1949 年, 石川, 福島, 岩手ら各農試でこの水銀粉剤の水稲小粒菌核病に対する効果を明かにし, ついで 1950 年高知農試の小川技師がいもち病に対する本剤の驚くべき防除効果を確認するに到り, 1952 年以降, いわゆる水銀粉剤として実用化されるに到った。現在ある水銀粉剤は主として PMA であるが, 1955 年有機水銀水和剤として, 不溶性化合物 Phenyl mercuri *p*-toluenesulfonanilide (PMTS または PS) がフミロンの名称で市販されるに到った。散布用有機水銀剤として PMA 以外の化合物で有効なものが現われたのはこれが始めてであって, 不溶性有機水銀化合物研究のきっかけとなり, その後 Toly mercuri *p*-toluene sulfonanilide (TMTS), Phenyl mercuri dinaphtylmethanedisulfonate (PMF) 等の出現するようになった。最近さらに別な形の不溶性有機水銀殺菌剤として Phenyl mercuri iodide (PMI または PI) が出現するに到った。

III. 種子消毒剤としての有機水銀殺菌剤

有機水銀剤はもっぱら種子消毒剤として発達してきたことは前述した通りである。また種子消毒剤に浸漬用と塗抹用の 2 種あり, 前者は種子を薬液に浸漬して, 種子に付着または寄生している病原菌を殺すのを目的としているが後者は種子表面に薬剤を粉末のままで, 混合塗抹し, 播種後に, 殺菌作用を現わすと共に土壌内において, 侵入してくる病菌より, 稚苗を保護するのを目的としている。したがって, この両者間に殺菌剤としての作用に差があるが, 本項では主として浸漬用種子消毒剤について述べる。

元来, 浸漬消毒の目的は, 種子そのものに障害を与えない範囲内で, 種子に着生している病原菌絶てを完全に殺すのを理想とする。しかも農薬としては最も単純な条件, すなわち休眠状態にある種子を, 屋内で, 短時間作用させるのであるから, 化合物そのものの有する殺菌性がそのまま発現する可能性が多い。そこで浸漬消毒剤としての具備すべき条件は, 薬害のないという条件の下で次の如きことがあげられる。

- イ. 殺菌力が強大であること
- ロ. 低温時に効力が低下しないこと
- ハ. 若干の濃度の変化にても効果が安定していること
- ニ. 菌に対する選択性が少ないこと

等である。いづれにしても, 化合物そのものの殺菌力が最も重要な要素となる。

1. 有機水銀化合物の構造と殺菌力

i. 化合物の構造と稲ごまはがれ病菌に対する殺菌力

有機水銀化合物 $RHgX$ を系統的に合成し, いねごまはがれ病菌 *Ophiobolus miyabeanus* の分生胞子に対する殺菌力を, 所定濃度の薬液に胞子を 30 min 浸漬した後, 十分洗浄して, その発芽率を測定することにより検定した結果, 次のような結論を得た⁷⁾。

a. $RHgOH$ において, $R=n\text{-Alkyl}$ として, $C_1 \sim C_{18}$ とせる場合の殺菌力は, C_{2-6} において, 極大となるが, C_7 以下, 相互間の差は顕著でない。 C_7 以上では殺菌力は明かに低下する。

b. $ROC_2H_4HgOCOCH_3$ において, R を種々変化せる場合の殺菌力の順位は, $C_4H_9O > C_3H_7O > C_2H_5O > CH_3O$ である。

c. $RHgOCOCH_3$ において, 芳香族化合物として, R を変化せる場合の殺菌力の順位は,

である。

d. C_2H_5HgX において, X を変化せしめたる場合の殺菌力の順位は, $J > Br > H_2PO_4 > Cl \geq OH \geq OCOCH_3 > NO_2 > CN > -NH-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} > -S-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COONa}$

である。

ii. 代表的化合物の殺菌性 以上のごとく, 殺菌力は化合物の構造により差を生ずるが, これがただちに実用的種子消毒剤になるとは限らぬ。製品としては, 工業的量が容易で廉価であること, 化合物として安定であることの他に, 前述のごとく温度の変化や, 濃度の変化に対する殺菌力の安定, 病菌に対する選択性の問題等が考

慮されねばならぬ。この意味において、実用面を考慮しての若干化合物の殺菌性について記述する。

イ. 各化合物の殺菌力比較

イ-a 代表的化合物として $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{HgCl}$ (MMC), $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgH}_2\text{PO}_4$ (EMP), $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOCOCH}_3$ (PMA) の3種について、いねごまはがれ病菌胞子に対する殺菌力を発芽法により検定せる結果は表3に示す通りである。

表3 有機水銀化合物の殺菌力

化合物名	LD 50 Hg の倍率	LD 90 Hg の倍率
$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{HgCl}$ (MMC)	34.2 万倍	21.4 万倍
$\text{C}_2\text{H}_5\text{HgH}_2\text{PO}_4$ (EMP)	221.0 "	86.9 "
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOCOCH}_3$ (PMA)	97.2 "	63.0 "

すなわち $\text{EMP} > \text{PMA} > \text{MMC}$ の順位で殺菌力が大きく、概ね 6:3:1 の比率を示している。

イ-b RHgX で $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5-$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4-$, C_6H_5- とし, $\text{X} = \text{OCOCH}_3$, I , Cl , $-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)$, $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ とせる化合物の他、若干のものについて、*Piricularia Oryzae* 菌分生胞子を接種せる種粒を 60 min、薬液浸漬後、十分洗浄して、その生存率を調べた結果、表4に示すごとく、殺菌力は、概ね $\text{Ethyl} > \text{Phenyl} > \text{Tolyl}$ の順となっている。

ロ. 各化合物の濃度別、殺菌力の比較

表4 各種有機水銀化合物のいねいもち病菌 *Piricularia oryzae* に対する殺菌力

北興化学工業株式会社 中央研究所

化合物名	殺菌率			
	Hg 6.25 ppm	Hg 10.00 ppm	Hg 12.5 ppm	Hg 25.00 ppm
Phenyl mercuri acetate (PMA)	0	36.0	74.0	100
Ethyl mercuri acetate (EMA)	8.0	40.0	80.0	100
Phenyl mercuri iodide (PMI)	2.0	12.0	62.0	100
<i>p</i> -Tolyl mercuri iodide (TMI)	0	0	32.0	100
Ethyl mercuri iodide (EMI)	0	18.0	76.0	100
Phenyl mercuri chloriide (PMC)	0	24.0	70.0	100
Ethyl mercuri chloride (EMC)	0	30.0	80.0	100
Phenyl mercuri <i>p</i> -toluene sulfonanilide (PMTS)	0	8.0	62.0	100
<i>p</i> -Tolyl mercuri <i>p</i> -toluene sulfonanilide (TMTS)	2.0	4.0	40.0	100
Ethylmercuri <i>p</i> -toluene sulfonanilide (EMTS)	0	46.0	86.0	100
Ethyl mercuri phosphate (EMP)	2.0	54.0	92.0	100
Phenyl mercuri oleate (PMO)	2.0	26.0	70.0	100
Phenyl mercuri stearate (PMSt)	23.0	34.0	86.0	100
Phenyl mercuri bromide (PMBR)	8.0	38.0	68.0	100
Phenyl mercuri fixtan (PMF)	0	46.0	78.0	100
無処理	0	0	0	0

PMA, EMP, MMC の所定各濃度水溶液に麦斑点病菌 *Ophiobolus sativus* の分生胞子を浸漬し、発芽法により殺菌力を検定せるに、図1に示すごとく、濃度の変化に対応して、殺菌力の変化の少い順位は、 $\text{EMP} > \text{MMC} > \text{PMA}$ である (図1)。

図1 各種化合物の濃度別殺菌力比較

ハ. 各化合物の温度別殺菌力の比較

各種有機水銀化合物の Hg 10 万倍液を用い、いねごまはがれ病菌を接種せる種粒の 6 hr 浸漬試験を浸漬薬液の温度別実施して、温度の低下に伴う殺菌力の変化を調べた結果によれば図2に示されるように EMP, EMC の如き Ethyl 系化合物は殆ど温度の低下による殺菌力の変化は認められないが MMC, PMA, PMC, PMF 等はいづれも低温時にはいちじるしい殺菌力の低下をきたすことが明かである。麦赤かび病菌、馬鹿苗病菌に対しても同様である²⁾。

ニ. 各化合物の選択性の比較

各種有機水銀化合物を、ハ、同様の実験法で 10 min

注 ゴマハガン病菌 Hg 10 万倍 6 hr 浸

図 2 各種有機水銀化合物の温度別殺菌力

昭和 32 年 北陸農試

図 3 各種有機水銀化合物の病原菌に対する殺菌力比較

ないし 60 min の浸漬により、各種病原菌の完全に殺されるに要する時間を測定せるに、図 3 に示される如く化合物の種類により菌に対する選択性がかなり異なる。すなわち $EMP < MMC < PMA$ の順に選択性が少い。

iii. 溶解度と殺菌力 化合物が殺菌力を現わすには一応、水に溶解してから現われるものと考えられている。それゆえ、化合物の溶解度と殺菌力は密接な関係ある如く考えられる。しかしながら、有機水銀化合物が殺菌力を現わす濃度は概ね 10~20 ppm で、多くの化合物は図 4a, b に示される如く溶解度 10 ppm 以上のものが多い。したがって一応推定されるが如き、溶解度と殺菌力との間には密接な関係は認められない。われわれが行ったいもち病菌に対する各種水銀化合物の殺菌力(表 4)を溶解度に応じてグラフに現わして見ると 図 5 に示す如く、近似溶解度をもつ化合物間にも殺菌力の差異が大きく、また溶解度の高い PMA が、低い EMTS に比し殺菌力が小さいのはこの間の関係をよく示している。一般的にいって殺菌力は Phenyl 系化合物に比し、Ethyl 系の方が大きいし、また溶解度もまた Phenyl 系に比し、Ethyl 系が大きいから外觀上、溶解度の高いものが

殺菌力が大きく見える。

有機水銀化合物の内には PMTS, PMI の如く、いちじるしく溶解度の低いものがある(図 4 参照)。これらのものは溶解度 4 ppm, 2 ppm を示している。このような化合物でもやはり一応の殺菌力を示している(表 4)。このような不溶解性化合物の殺菌機構については 1932 年、竹内りが次の如きことを報告している。すなわち PMTS はいね馬鹿苗病菌に接触すれば液の pH が低下すると共に溶解度もまた上昇する。これは菌の分泌する有機酸によるものであろう。図 4 に示された溶解曲線によれば PMTS は明かに酸性側で溶解度が高まり、この考えを裏づけている。しかしながら PMI はこれに反し酸性側でもアルカリ側でもほとんど溶解度に変化がないのでこの説をそのまま PMI にはあてはめることはできない。さらに今後の検討を要する点であろう。

極端な不溶解性の化合物は浸漬用種子消毒剤としては完全な殺菌は困難で不適当である。このことは表 5 に示される如く、浸漬消毒種子を洗浄することにより殺菌効果の低下が、屢々溶解度の低い化合物に起ることで明かである。

図 4a 溶解度曲線

図4b 溶解度曲線

図5 有機化合物の溶解度と殺菌力

表5 各種化合物の消毒効果と処理後水洗との関係

昭和30年 北興化学工業KK. 中央研究所

供試化合物	供試濃度 HG	稲馬鹿苗菌最発生率					
		I (2hr 浸)		II (2hr 浸)		III (3hr 浸)	
		不水洗	水洗	不水洗	水洗	不水洗	水洗
エチルリン酸水銀 (EMP)	7.2万倍	0	4.0	0	6.0	0	4.0
エチルリン酸塩化水銀 (EMC)	7.2 "	2.0	4.0	8.0	16.0	12.0	18.0
メトキシエチル塩化水銀 (MMC)	4.0 "	36.0	82.0	78.0	92.0	50.0	76.0
亜酸フェニール水銀 (PMA)	7.7 "	2.0	34.0	34.0	40.0	20.0	32.0
パラトルエンスルホンアニリンフェニール水銀 (PMTS)	7.2 "	4.0	86.0	—	—	12.0	76.0
無処	—	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

備考: 処理液温 I, III, 10~12°C II, 10.5~11.0°C

供試種子 病菌培養図

iv. 総括 浸漬用種子消毒剤の面より見た有機水銀化合物は化合物そのものの殺菌力の強さが問題となる。化合物の経済性を加味して化合物を考えた時、概して Ethyl 系の化合物が Phenyl 系または Toly 系に比し、殺菌力が強い。いうまでもなく殺菌力の弱いものでも適切な濃度により殺菌の目的を達し得るのであるから単に、同一濃度における比較のみから、化合物の優劣をきめることはできない。要は完全なる殺菌力を現わすに必要な濃度の範囲内における安全性と経済性によって適切な化合物が選ばねばならぬ。現在市販されている、浸漬用有機水銀剤はいつでもこの意味で選ばれたものである。その主な有効成分は次の通りである。

Ethyl mercuri phosphate	$(C_2H_5Hg)_2HPO_4$ Hg 2.5%
Ethyl mercuri chloride	C_2H_5HgCl Hg 2.4%
Phenyl mercuri acetate	$C_6H_5HgOCOCH_3$ Hg 2.5%
Phenyl mercuri fixtan	Hg 4.0%

IV. 土殺菌剤としての有機水銀殺菌剤

有機水銀剤は古くより土壌殺菌に用いられているが、特に土壌殺菌剤として考えたものではなく、種子消毒剤がそのまま、土壌殺菌に利用されているに過ぎない。この場合、最も問題となるのは、土壌中に液灌注された有機水銀化合物が、土壌の表層に吸着されて、ただちに殺菌作用を失ってしまうことである。そこで土壌殺菌剤として要求されることは次の3項目である。

1. 土壌に吸着されないで、できる限り土壌の深部に滲透すること。

ロ。土壤に吸着されても、殺菌作用を失わないこと。

ハ。ガス作用が大で、できる限り土壤内に拡散して、広範囲に殺菌作用が行われること。

1. 土壤への吸着 昭和 32 年、兼子、竹内⁸⁾によれば、土壤吸着条件より見て、有機水銀化合物は 2 種となる。1 は水に溶解した場合 [1] の如く解離し、 RHg^+ は土壤の Ca^{++} , Mg^{++} 等の陽イオンと交換して Clay に吸着され、 X^- は CaX_2 または MgX_2 となって流失するものである。現在種子消毒剤として用いられている化合物は大部分これに属する。2 は [2] の如く水に溶解しても一種の錯イオンを形成するかまたは分子状のままで酸基が容易に RHg と離れない形のものである。すなわち RHgI , RHgSCH_3 , $\text{RHgS-C}_6\text{H}_4\text{-COONa}$, RHg-(S)C-NHCH_3 等の如く RHg と親和力の大きな酸基を

もつ化合物群である。この第 2 群は表 6 に示す如く、土壤への吸着はきわめて少ない。

2. 土壤中での殺菌力 兼子・竹内⁸⁾は前記の如き 2 群の化合物の土壤における殺菌力をたばこ黒色根腐病菌 *Thielavia basicola* およびピート立枯病菌 *Pellicularia fillamentosa* を用いて検定した。表 7 に示される如く明かに、土壤に対する吸着量の少ない群は高い殺菌力を示した。

3. 土壤中での化合物の行動 竹内・井出¹¹⁾は夫々土壤への吸着量の異なる化合物種を選び、土壤中での化合物の行動を調べている。すなわち吸着量の大きな化合

物として、PMA, EMP を、中位のものとして MMC, きわめて少ないものとして Methylmercuri iodide (MI) をとり (表 6 参照), その水溶液を土壤に注入した後、蒸留水にて洗浄し、ロ液と洗浄した土壤との殺菌力を *Ophiobolus sativus* に対する阻止円で測定した。その結果次の如く報告している。

i. $\text{MI-CH}_3\text{HgI}$ 薬液注入された土壤は、薬液と同一の殺菌力を示すが、洗浄する毎に殺菌力は減少し、ある程度以上は、如何に洗浄しても殺菌力は低下しない。これに反し洗浄液は回数を重ねるにしたがって殺菌力は低下し、遂には全く殺菌力を失うに到る。すなわち本化合物は土壤に注入された際、水と共に地下に滲透すると共に、土壤に残されたものは十分殺菌力を保持している。

ii. $\text{MMC-CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{HgCl}$ 本化合物を注入された土壤は注入薬液に比し、いちじるしく殺菌力は低下し、洗浄液そのものも殺菌力が少ない。本化合物物は土壤に吸着されて殺菌力を失い、灌注された水と共に滲透する量はきわめて少ない。

iii. $\text{EMP-(C}_6\text{H}_5\text{Hg)}_2\text{HPO}_4$ 本化合物を注入された土壤は薬液そのものに比すれば劣るがしかし、かなりの殺菌力を保持し、14 回の洗浄でもその殺菌力は失われない。洗浄液もまたよく殺菌力を保っている。すなわち本化合物は土壤に吸着されるが、殺菌力はかなりよく保持され、灌注された水と共にある程度滲透する。

iv. $\text{PMA-C}_6\text{H}_5\text{HgOCOCH}_3$ 本化合物の注入土壤はほとんど殺菌力なく、洗浄液もまた殺菌力が小さい。すなわち本化合物は土壤に吸着される量が多く、しかもそ

表 6 各種有機水銀化合物の土壤への吸着量

R Hg \ X	OH	F	Cl	Br	I	OCOCH ₃	HPO ₄	SC ₂ H ₅	SCH ₃		CH ₃ NHC(=S)S	N(CH ₃) ₂	NHCH ₃
Hg	780				30	4500		125	75	28	60		
CH ₃ OC ₂ H ₄ Hg			450	300	40	950							
CH ₃ Hg	930	1800	250	170	18.7	650	1300 (1480)	48	(24.6) (40) 26			1080	750
C ₂ H ₅ Hg	830	2010	420	250	23	1800	1500 (2300)	110	(59) 62	12.6	45.5	1200	1000
C ₃ H ₇ Hg					25								
C ₄ H ₉ Hg					28								
Hg ⁺⁺			340
Hg				37		4800		180	95	30
Hg				35		4600		150	82	23	72		

注 1. 数字は礫砂質壤土 100 g 当 Hg mg

2. () 内数字は砂質壤土 100 g 当 Hg mg

3. [] 内数字は火山灰土 100 g 当 Hg mg

表 8 各種有機水銀化合物のガス作用

化合物の種類	蒸気圧 mmHg/ 100°C	蒸気処理後の菌叢発育指数ならびに菌の生死					
		粉 状 薬			水 溶 液 薬		
		Hg 含量	発育指数	生死	Hg 濃度 Hgm/g/10 cc	発育指数	生死
EMP	0.025	5mg	10.5	+	1	2.5	-
		10mg	0	-	5	0	-
					10	0	-
MMC	0.62	5mg	0	-	1	24.0	±
		10mg	0	-	5	6.8	-
					10	2.0	-
EMC	0.81				1	1.5	-
					5	0	-
					10	0	-
PMA	0.09	5mg	26.3	+	1	25.4	+
		10mg	23.7	+	5	22.5	+
					10	16.0	+
EMTS	0.02				1	22.0	+
					5	19.5	+
					10	11.5	-
PMTS	0.015	5mg	86.7	+	1	82.3	+
		10mg	71.1	+	5	81.5	+
					10	79.0	+

注 1. 供試品 タバコ黒色根腐病菌, 薬液 梨黒斑病菌。

2. 菌叢が一定数に発育した扁平培養を上にし, 下のシヤールに薬液を入れ両シヤールの境目をセロテープで密閉し, 25°C 48hr 後に薬液を除き菌を生育せしめその発育指数を求む。

表 9 各種有機水銀化合物 (水溶液) の土壤中におけるガス効果 (菌叢生育指数)

化合物名	蒸気圧 mmHg/ 100°C	梨黒斑病菌に対する効果		タバコ黒色病菌に対する効果		
		Hgm/g/ 100cc	土壤混合	Hgm/g/ 10cc	水溶液	土壤混合
EMP	0.025	5 10	3.9(-) 0.(-)	2.5	16.6	31.6
MMC	0.620	5 10	18.4(+) 6.6(+)	"	20.7	89.0
PMA	0.090	5 10	77.6(+) 21.0(+)	"	70.8	91.5
PMTS	0.015	5 10	88.1(+) 88.4(+)	"	75.0	100.0

注 かつこ内の (+) は菌の生きていることを, (-) は死んでいることを示す。

表 10 各種有機水銀化合物の土壤中での蒸気による殺菌作用 (甜菜立枯病菌)

蒸気死 mmHg/ 100°C	供試化合物	濃 度	含水銀量 (mg/cc)	菌の生死
2.0以上	CH ₃ HgI	Hg 1,000倍	1	-
0.42	CH ₃ HgI	"	"	-~±
-	CH ₃ OC ₂ H ₄ HgI	"	"	+
-	CH ₃ HgSC ₂ H ₅	"	"	+
-	CH ₃ HgSCH ₂ COONa	"	"	+
-	S-HgH ₃ C	"	"	+
-	COONa	"	"	+
0.025	(C ₂ H ₅ Hg) ₂ HPO ₄	"	"	+
0.28	HgCl ₂	"	"	+
-	Vapam	有効成分 1,000倍	"	+
-	無 処 理			+

のほとんどが殺菌力を失ってしまう。

▼. 考察 以上のように MI の如く土壤への吸着量の少ない化合物は土壤中でよく殺菌力を保持し且深部に滲透する。EMP の如く, 土壤に吸着されてもなおよく殺菌力を保持し, 比較的滲透するものもあるが, MMC, PMA の如きは吸着と共にその大部分は殺菌力を失う。それゆえ MI, EMP は土壤殺菌剤として適している。

4. ガス作用 土壤殺菌剤の具備条件にガス作用がある。すなわち化合物が土壤内で気化し, 土壤粒子の空隙に充滿して, 殺菌力を現わすことにより, その行動範囲を大きくする。後述する如く, 散布剤にあっては, 気化することは有効成分の消失を意味し, 必ずしも有利ではないが, 土壤という閉ざされた環境内にあってはきわめて有利である。このようなガス作用は, いうまでもなく蒸気圧に関係する。主なる有機水銀化合物の蒸気圧曲線は図 6 に示す通りである。われわれが主要な有機水銀化合物についてガスの殺菌力を検定した結果は表 8~表 10 に示す如く, ガス作用の大小は概ね蒸気圧に比例し, 蒸気圧の最も高い MI の如きは最も大きなガス作用を示している。しかしながら EMP の如き蒸気圧の低い化合物が水溶液での場合蒸気圧の比較的高い PMA よりもいちじるしく高いガス作用を示しているのは奇妙である。これについて兼子⁹⁾は次の如く説明している。すなわち有機水銀化合物は加水解離する。

EMP のガス作用は [2] によって生ずる, 蒸気圧のきわめて高い C₂H₅HgOH に基づく。PMA は [3] に示される如く C₂H₅HgOH を生ずるが, このものは特に高い蒸気圧をもっていないことによって, その弱いガス作用が説明される。したがって EMP は化合物としては蒸気圧が低く, 比較的安定で, 水に溶解して強いガス作用を生ずる点, 土壤殺菌剤としてきわめて適切といえる。

5. 総括 土壤殺菌剤としての有機水銀化合物は, 土壤に吸着しないで, しかも殺菌力が高く, ガス作用もあるものが望まれる。そのような化合物として水に溶解しても解離しないか, しても (RHgX)⁻ の如き錯イオンの形をとるものが考えられる。このような化合物は明かに土壤内においての吸着も少く, 殺菌力も高いが, ガス効果とも併せて考えると MI が最も適した化合物である。一方 EMP の如く, 土壤に吸着されてもなおよく殺菌力を保持し, しかも水に溶解することでガス作用

が高くなるものも土壌殺菌剤として適している。これら両者を混合して両者の特徴を生かした製剤もできている。最近、土壌透過性もよく、土壌中での殺菌力が持続する有機水銀化合物として RHgAcetylide が高田、上村、角ら¹⁰⁾により報告されている。現在土壌殺菌剤として製品化されている有機水銀化合物に次の如きものがある。

Ethyl mercuri phosphate 単剤

Ethyl mercuri phosphate, Methyl mercuri iodide 混合剤

Phenyl mercuri urea 単剤

V. 散布剤としての有機水銀殺菌剤

1. 散布剤としての具備条件 散布剤というのは植物体の表面に薬剤を液状または粉状で散布または散粉して、できる限り均一に附着させ、すでに着生または寄生している病原菌を殺すか、または散布後に病菌の植物体への侵入を阻止する目的で用いられる殺菌剤をいう。前者を直接殺菌剤、後者を保護殺菌剤と称している。この両者は殺菌剤としての使用目的が異なるので、用いられる薬剤の性質にも差がある。直接殺菌剤はできる限り速かに、しかも植物体の組織内にも侵入している病菌をも殺さねばならぬので、効果の持続よりも、むしろ速効的殺菌性が要求される。したがってこの方面には浸漬用種子消毒剤としての条件が概ねあてはまる。これに反し、保護殺菌剤は病菌を速かに殺すよりも、植物体上にできる限り永く存在して、病菌の生育、侵入を阻止することが要求される。したがって薬剤の具備すべき条件は前者とまた違ってくる。

散布された薬剤は、植物体上で、変化する温度と湿度、光線、露、雨、風等に長期間曝されるばかりでなく、生活せる植物体それ自身より出される物質によっても影響されている。このような複雑極まりない条件下で、殺菌剤は病原菌に接触して、これを殺しあるいはその活動を阻止しなければならない。このためにはまづ化合物は光線に安定であること、あまり蒸発し易くないこと、加水分解し易くないこと、水に溶け易く、雨に直ぐ流されるようなことのないこと、植物体上によく附着し、風によって吹き飛ばされぬこと等、要するに化合物はどんな条件下でも安定でなければならない。しかしあまり安定過ぎて、菌に対する作用が緩慢過ぎて困る。その反面あまり作用が強過ぎて、植物体に悪い影響があってはならぬ¹¹⁾。散布剤はこうした複雑極まりない条件下で相矛盾した性質が要求されるから、室内試験で如何に病菌をよく殺し、あるいは抑えても、実際現場では全然効果がないうという例に屢々ぶつかるのである。

有機水銀殺菌剤は、一般に直接殺菌剤としては適切であるが、保護殺菌剤としては不適當であると考えられていた。これは有機水銀剤が種子消毒剤として発足し、発展したため、必然的に直接殺菌剤として適したものが選ばれてきたのであるから、そのような化合物を散布剤として用いれば当然、保護剤として不適なものが多くなる。そこで観点を保護剤としての必要条件にむけて、化合物の選定をする必要がある。兼子¹²⁾によれば、葉上に散布された有機水銀化合物は蒸気となって蒸散するか、あるいは太陽光線によって分解するか、この二者が考えられる。実験の結果、蒸気圧および溶解度の低い化合物は蒸散、および分解は緩慢であるがその反対の化合物は速かに蒸散または分解すること、しかもこの分解は紫外線でいちじるしく促進されること、また化合物が水溶液の状態の場合には粉末状の場合よりも分解、蒸散がいちじるしいこと等を確め、散布剤の具備条件として次の3項をあげた。

イ. 蒸気圧の低い化合物であること。

ロ. 水に対する溶解度があまり大きくないこと。

ハ. 散布されて化合物は適当な大きさの粒子であること。

この考え方は散布剤としての有機水銀化合物の選択の目を不溶性化合物の殺菌性という点に向かさせた。その結果、われわれは Phenyl mercuric *p*-toluene sulfon anilide (PMTS), Phenyl mercuric iodide (PMI) という従来、使用されたことのない、不溶性有機水銀殺菌性化合物を発見¹³⁾、いもち防除剤としての新分野を開いた。これらの化合物と従来の化合物との比較を紫外線照射および人工雨試験を通して検討した結果を紹介する。

i. 紫外線との関係

イ. 阻止円法による検定

有機水銀化合物を粉状または水溶液として直接紫外線殺菌灯 (2537 Å) にて照射して殺菌力の変化を阻止円法によって検定した結果は表 11～表 13 に示す如く粉末状ではいづれの化合物も比較的安定で差はないが、水溶液の状態とせる場合には明かに溶解度の極端に低い PMTS, PMI がきわめて安定であり、溶解度が低くても蒸気圧の高い EMI, MI の如きはいちじるしい殺菌力の低下を来す。

ロ. Slide 法による検定

代表的化合物を Slide 上に散布した後、暗所または紫外線照射条件下に 24 hr 保持してから梨黒斑点病菌 *Alternaria Kikuchiana* の分生胞子を散布し、その発芽抑制率を調べて、紫外線照射の影響を検定した結果、

表 11 粉末状の有機水銀化合物の紫外線照射による殺菌力の変化 (*Ophiobolus sativus* 菌)

化合物の種類	28°C 24 hr 放置後の 阻止円直径	28°C 24 hr 紫外線照射後の 阻止円直径	紫外線照射に 対する安定率	溶解度 r/cc
-HgOCOCH ₃ (PMA)	4.75cm (供試液の状態は溶解)	4.68cm (供試液の状態は懸濁)	98.0%	1,800
(C ₂ H ₅ Hg) ₂ HPO ₄ (EMP)	4.86 (")	4.78 (")	98.0%	202,000
CH ₃ OC ₂ H ₄ HgCl (MMC)	3.99 (")	3.83 (")	96.2%	13,000
-Hg-N-SO ₂ - -CH ₃ (PMTS)	2.92 (懸濁)	3.08 (")	100.0%	2

表 12 水に溶解せる有機水銀化合物の紫外線照射による殺菌力の変化 (*Ophiobolus sativus* 菌)

化合物の種類	28°C 24 hr 放置後の 阻止円直径	28°C 24hr 紫外線照射後の 阻止円直径	紫外線照射に 対する安定率	溶解度 r/cc
-HgOCOCH ₃ (PMA)	5.50cm (供試液の状態は溶解)	0.95cm (供試液の状態は溶解)	17.3%	1,800
(C ₂ H ₅ Hg) ₂ HPO ₄ (EMP)	4.81 (")	1.60 (")	33.1%	202,000
CH ₃ OC ₂ H ₄ HgCl (MMC)	4.80 (")	1.45 (")	32.1%	13,000
-Hg-N-SO ₂ - -CH ₃ (PMTS)	3.33 (懸濁)	2.44 (懸濁)	73.1%	2

表 13 有機水銀化合物の紫外線照射による殺菌力の変化 (*Alternaria kikuchiana* 菌)

化合物の種類	紫外線照射に 対する安定率		溶解度 r/cc	蒸気圧 mmHg/ 100°C
	粉末状	液状
-HgOCOCH ₃ (PMA)	100.0	17.3	1,800	0.090
-HgI (PMI)	95.5	89.9	4	0.010
-Hg-N-SO ₂ - -CH ₃ (PMTS)	100.0	73.1	2	0.015
CH ₃ OC ₂ H ₄ HgCl (MMC)	93.5	30.1	13,000	0.620
CH ₃ HgI (MI)	90.0	42.5	960	>2.000
C ₂ H ₅ HgI (EMI)	64.4	32.6	28	0.436
(C ₂ H ₅ Hg) ₂ HPO ₄ (EMP)	97.9	33.6	202,000	0.025

表 14 に示す如く、蒸気圧の比較的高い化合物は暗所においてもすでに抑制効果低く、紫外線照射によって、完全に失われる。また溶解度の高い PMA は暗所において高い抑制効果を示すが、紫外線照射によりいちじるしい低下を来す。これに反し、PMTS, PMI は暗所においても紫外線照射下でもかなり高い抑制効果を示し、光線に対しきわめて安定なこと示している。

ハ. 総括

以上の諸実験で蒸気圧の高いあるいは溶解度の高い化合物は、本質的に光線に対する抵抗少く、殺菌および抑

制効果が低下するが水にほとんど溶解せず、蒸気圧も低い PMTS, PMI の如き化合物は極めて安定であることは明かである。また化合物の如何を問わず粉剤は常に液剤に比較して安定である。

ii. 耐雨性 散布剤が効果を失うもう一つの原因は雨による流亡であることはよく知られている。この流亡性は化合物の溶解度と関係あると考えられている。したがって溶解度のきわめて低い PMTS, PMI 等は耐雨性が大きいと推定される。室内における生物検定によりこの

表 14 有機水銀化合物の紫外線照射による孢子発芽抑制力の変化 (*Alternaria kikuchiana* 菌)

化合物の種類	暗所放置 28°C 24hr	紫外線照射 28°C 24hr	溶解度 r/cc	蒸気圧 mmHg/ 100°C
Phenyl mercuri acetate (PMA)	1.3%	52.0%	1,800	0.090
Phenyl mercuri iodide (PMI)	3.5	25.4	4	0.010
Phenyl mercuri <i>p</i> -toluene sulfonamide (PMTS)	19.6	26.6	2	0.015
methoxyethyl mercuri chloride (MMC)	36.9	73.7	13,000	0.620
methyl mercuri iodide (MI)	59.4	72.5	960	>2.000
Ethyl mercuri iodide (EMI)	63.0	74.7	28	0.436
Ethyl mercuri phosphate (EMP)	25.9	74.6	202,000	0.025
無 処 理	72.4	72.4	—	—

注 Hg 濃度 50 ppm。

表 15 有機水銀化合物の Slide 上における耐雨性 (病菌分生胞子の発芽率)

化 合 物 名	溶解度 r/cc	粉 状				液 状			
		Hg 濃度 %	散布直後		人工雨処理後		Hg 濃度 ppm	散布直後	
			いも ち菌	ごまは がれ菌	いも ち菌	ごまは がれ菌		いも ち菌	ごまは がれ菌
Methoxyethyl mercuri chloride (MMC)	13,000	0.25	0	0	71.5	92.0	—	—	—
Phenyl mercuri acetate (PMA)	1,800	0.25	0	0	1.0	53.5	50	0	13.3
Phenyl mercuri <i>p</i> -toluene sulfonanilide (PMTS)	2						50	0	0.3
Phenyl mercuri chloride (PMC)	10						50	0	1.1
無 散 布			81.7	99.1	81.7	99.1		72.0	72.0

点を確めて見ると明かに溶解度の高い化合物は人工雨処理によって Slide 上の胞子発芽抑制力は劣る (表 15)。

iii. 総括 兼子が提出した、散布剤としての具備条件項目は、室内検定に関する限り、正しいことは前記諸実験の結果より明かである。すなわち蒸気圧の低い、溶解度の小さな化合物は、殺菌力、制菌力共に、光線に対し、雨に対して安定である。その意味で選出された PMTS, PMI は生物的にも安定な効果を持つものといえる。また一方、散布された薬剤の粒子が一定の大きさを必要とする点については、粉剤が液剤に比して、化合物の如何を問わず、常に安定な効果を示したことにより、裏付けされている。しかしながら本項で明かにされたことはどこまでも化合物そのものの本質であって、複雑な野外の植物体上でそのまま現われるかどうかは圃場試験に俟たねばならぬ。

2. いもち病防除剤としての有機水銀殺菌剤

i. いもち病防除剤としての有機水銀剤の特徴 有機水銀剤が散布剤として驚滅的な効果を現わしたのはいもち病に対してである。水銀剤の発見以前の唯一のいもち病防除剤は石灰ボルドー液であった。激発時におけるボルドー液は予防的に散布すれば明かに発病を抑制し、増収をもたらしたが、発病の少ない時にはむしろ減収となった。ここに石灰ボルドー液の欠点があり、これに代る薬剤が要求されていた。有機水銀剤の発見は全くこの要求を充したものである。戦後、数多く輸入された有機合成殺菌剤はいづれも供試されたが未だに有機水銀剤に匹敵するものは見出されない。いもち病防除剤としての有機水銀剤には三つの大きい特徴がある。

イ. 予防、治療の両効果が備わっている。

ロ. 効果が相当期間持続する。特に散布後、展開する葉に、抵抗性が現われる。

表 16 各種有機水銀化合物のいもち病防除効果

(PMA に対する防除値比)

化 合 物 の 種 類	I 1958年	II 1959年	III 1959年	IV 1959年	V 1959年	平 均
Phenyl mercuri acetate (PMA)	100	100	100	100	100	100
Phenyl mercuri iodide (PMI)	102	98	—	103	112	103
Phenyl mercuri chloride (PMC)	96	56	91	83	86	82
Phenyl mercuri <i>p</i> -toluenesulfonanilide (PMTS)	85	—	—	105	105	91
Phenyl mercuri oleate (PMO)	—	47	70	—	—	59
Phenyl mercuri stearate (PMSt)	—	50	29	—	—	40
Phenyl mercuri bromide (PMBBr)	—	26	26	—	—	26
Phenyl mercuri fixtan (PMF)	—	—	—	76	75	76
<i>p</i> -Tolyl mercuri <i>p</i> -toluenesulfonanilide (TMTS)	—	68	—	34	37	47
<i>p</i> -Tolyl mercuri iodide (TMI)	—	64	—	47	44	52
Ethyl mercuri chloride (EMC)	46	—	—	33	49	43
Ethyl mercuri phosphate (EMP)	54	—	—	30	82	55
Ethyl mercuri <i>p</i> -toluenesulfonanilide (EMTS)	69	—	—	34	75	59
Ethyl mercuri acetate (EMA)	—	—	—	33	40	36
Ethyl mercuri iodide (EMI)	—	—	—	32	19	25
無 処 理	(95)*	(100)*	(100)*	(117.5)*	(110.5)*	0

注 * 無処理の発病状況を示すため病斑面積を示す。

ハ. 発病のほとんどない時でも減収とならずむしろ増収の傾向を示す。

このような優れた特徴がいかなる機作で発現するかは、未だ明かでない。

ii. 有機水銀化合物の種類といもち病防除効果 有機水銀剤がいもち病防除効果のあることが発見された時に用いられた化合物は PMA である。その後、いもち病防除用として数多くの製剤がでているがその大部分は PMA であった。われわれは各種の有機水銀化合物を合成し、それらについて、いもち病防除上さらに優れたものがあるかどうかを検討した。その際主として溶解度および蒸気圧の低いものに焦点を絞って室内検定を行ったことは前項で述べた所である。われわれの理論を、圃場において確認するため、中国農業試験場岡本技官の発案になる畑苗代法を用いて、それぞれ特性を異にする化合物を以て Hg 0.25% の粉剤を調製し葉いもち病防除効果を野外において検定した。検定は約 2 ケ年にわたっているがそれらの結果を、PMA の防除価を基準として、一応纏め、便宜上各試験結果を平均して見ると表 16 となる。この結果より PMA に匹敵する効果を示すものは PMI のみで、少々近い効果を示すのは PMTS および PMC であって、他はいずれも明かに劣る。順位を示せば次の如く若干の例外はあるが概して Phenyl 系化合物が防除効果が高い。

PMI $\geq$ PMA $>$ PMTS $>$ PMC $>$ PMF $>$ PMO =
EMTS $\geq$ EMP $\geq$ TMI $\geq$ TMTS $>$ EMC $\geq$ PMSt
 $>$ EMA $>$ PMBr

iii. 有機水銀化合物の特性といもち病防除効果との関係 室内検定の結果よりわれわれは散布剤として化合物の具備すべき本質的な性質として蒸気圧ならびに溶解度がそれぞれ低いことであることを理論づけた。そこで前項に記した化合物の諸性質と菌に対する作用とを一括して表 20 に表示したが、その内より特に、蒸気圧と溶解度といもち病防除効果とを取り出し、両者の関係を図に現わして見た(図 7~9)。略同一の蒸気圧をもつ化合物で見ると PMBr を例外としてほとんど Phenyl 系化合物がいづれも高い防除価を示し、Ethyl 系、Tolyl 系は劣る。溶解度との関係もなお同一の傾向を示している。さらに同一酸基をもち R 基を異にするもの同志で比較すれば(表 18) 明かに Phenyl 系化合物は Ethyl 系化合物または Toly 系化合物に比し高いいもち防除価を示している。この場合 Phenyl 系化合物は Ethyl 系に比し、蒸気圧ならびに溶解度は低いのは当然である。それゆえこの実験の範囲内では化合物の蒸気圧および溶解度が直接いもち病防除効果を根本的に左右しているようには見えない。この点に関しては、供試化合物中、最も

図 7 有機水銀化合物の溶解度 (pH 7.0) と いもち病防除価との関係

図 8 有機水銀化合物の溶解度と いもち病防除価との関係

図 9 有機水銀化合物の蒸気圧と いもち病防除価との関係

表 17 各種水銀化合物の特性比較

構 造 式	化 合 物 名	記 号	分子量	Hg %	融 点 °C	溶解度 r/cc 15°C pH 7.0 pH 2.7	蒸 気 圧 mm Hg/ 100°C	比 重	殺菌率 Hg 8 万倍	菌糸繁殖 抑制率防除 Hg 16 万倍 (PMA 比)	いもち病 防除率 (%)
	Phenyl mercuric acetate	PMA	336.75	59.57	151	1,800	2,730	2.58	74	58.7	100
	Ethyl mercuric acetate	EMA	288.71	69.48	70	340,000	350,000	2.87	80	33.4	36
	Phenyl mercuric iodide	PMI	404.61	49.58	266	4	3.8	0.01	62	60.0	103
	p-tolyl mercuric iodide	TMI-(p)	418.66	47.98	220	10	10.4	0.014	—	36.1	52
	Ethyl mercuric iodide	EMI	356.53	56.27	186	28	28.5	0.43	76	17.7	25
	Phenyl mercuric chloride	PMC	313.17	64.06	252	10	12.7	0.03	70	52.5	82
	Ethyl mercuric chloride	EMC	265.13	75.67	193	620	750	0.81	80	24.6	43
	Phenyl mercuric bromide	PMBR	357.67	56.09	276	10	10	0.02	68	59.3	26
	Phenyl mercuric p-toluenesulfonamide	PMTS	524.00	38.28	213	2	16.5	0.015	62	63.6	91
	p-tolyl mercuric p-toluenesulfonamide	TMTS-(p)	539.04	37.22	215	6	32.2	0.0025	40	59.6	47
	Ethyl mercuric p-toluenesulfonamide	EMTS	475.96	42.15	153	70	503.0	0.02	86	20.7	59
	Phenyl mercuric oleate	PMO	559.15	35.88	37	38	91.5	0.02	70	61.9	59
	Phenyl mercuric stearate	PMSst	561.17	35.75	74	12	50.4	—	86	68.2	40
	Phenyl mercuric fixtan	PMF	985.77	40.70	—	—	—	—	78	58.1	76
	Ethyl mercuric phosphate	EMP	555.33	72.25	176	202,000	209,000	0.025	92	26.2	55

よくいもち病を防除せる PMI と PMA の特性を比較して見れば明かである。すなわち PMA は供試 Phenyl 系化合物中最も溶解度は高く、PMI はこれに比し最も溶解度少なく、前者の 1/450 に過ぎず、蒸気圧もまた、後者は前者の 1/9 でそれぞれ供試 Phenyl 系化合物中の両極端をなしている。しかも防除効果は共に最高を示し、他の化合物はいづれもこれらにおよばない。このような点よりこれらの化合物がいもち病を防除するには、外見上の物理的性質以外になお稲そのものに対する生理的影響があるのではないかと推定され、今後最も検討すべき問題であろう。

iv. 葉害 いもち病防除剤として化合物を考える場合、稲に対する葉害が問題となる。前述の如く、有機水銀剤は普通に用いられている限り、ほとんど葉害は問題にならない。しかしながら実施上、屢々過剰散布によって葉害を惹起することが少なくない。殊にヘリコプター散布が行われる場合、特にこの過剰散布の葉害に気をつけなければならぬ。前項に用いた各化合物について、稲に対する葉害を調べた結果、表 18~19 に示す如く、溶解度の特に低い PMTS、PMI はほとんど葉害がない。この PMI と現在一般に使用されている PMA の濃度別粉剤について圃場で葉害を調査せるに表 20 に示す如く PMI は PMA に比しきわめて安全であることが示された。このような葉害の発現は稀らくは化合物が稲組織に滲透する量と関係があるかも知れない。この点から考えるなら PMI はいもち病防除に必要最小限の溶解量でよくいもち病を防除し、必要以上の化合物が組織に滲

表 18 各種水銀化合物の水稲に付する葉害作用 (その 1)

化合物名	葉害による 褐点 数
PMO	6
PMC	51
PMB _r	0
PMA	20
PMI	0
無処理	0

表 19 各種水銀化合物の水稲に対する葉害作用 (その 2)

化合物名	葉害による 褐点 数
p-TMTS	2
o-TMTS	0
PMSt	1
TMI	38
PMF	14
PMTS	0
PMA	8
PMI	0
無処理	0

注 過剰散布 (10 アール当 18 kg)
水銀濃度 0.25% の粉剤

透しないということも推定され、理想に近い化合物と考えられる。

v. 総括 いもち防除剤としての有機水銀化合物はいうまでもなく化合物そのものが光線あるいは雨露に対し、安定であることは必要条件である。この安定性に関

表 20 PMI と PMA の葉害比較

部位と葉害程度 散 布 量 水 銀 濃 度 供試薬剤	H _g	穂			葉		
		10kg	3kg	1.5kg	10kg	3kg	1.5kg
PMI 剤	0.75%	+	+	±	±	-	-
	0.50%	+	±	-	±	-	-
	0.25%	±	-	-	-	-	-
PMA 剤 A	0.25%	+++	++	/	+++	++	/
PMA 剤 B	0.25%	+++	++	/	+++	++	/

注 ミゼットダスター散布により非常にまきむらを生じた。上記葉害はその濃厚附着部のものである。散布量は 10 アール当。
供試作物 水稻農林 17 号 (早期栽培)
散布時期 第 1 回 7 月 22 日 (出穂初) 第 2 回 8 月 3 日 (穂揃)

係ある化合物の性質は、蒸気圧と溶解度である。しかしながら今迄供試された化合物のもつ、蒸気圧、溶解度の範囲内ではこれらの性質がいもち防除用粉剤として必ずしも決定的な要素となっているようには見えない。むしろ RHgX の R がきわめて重要な要素であって、はさらにこれを modify しているように考えられる。特に溶解度、蒸気圧のきわめて小さな PMI がこれと対照的な PMA と共に最もよく、いもち病を防除することは注目に値する。われわれは散布剤として溶解度、蒸気圧共にできる限り小なるものが理論的に適切なものであると判断して化合物の選択を行ったが、溶解度、蒸気圧の小さなもの必ずしも良いとは限らぬが、溶解度、蒸気圧のきわめて小さな化合物中より PMI なるきわめて優れた化合物を得てわれわれの考えは誤りでなかったと考えている。しかしながらいもち病防除の機作は複雑多岐にわたるもので単に化合物の物理的性状のみより判断することができないことも事実である。PMI と PMA はこの重要な問題を解く鍵を与えるものではないかと思う。

文 献

- 1) J. G. Horsfall, "Principles of fungicidal Action" p 31 (1956)
- 2) 北陸農試, 昭和 31 年度殺菌剤に関する研究報告 (昭和 32 年)
- 3) 上遠, 農薬研究 2 4 (1956)
- 4) 日植病報, 水銀剤に関する諸問題 昭 (32)
- 5) H. Martin, "The Scientific principles of plants protection" p 267~271 (1940)
- 6) 中沢, 愛知県農試彙報 15 昭和 (34 年)
- 7) 農林省振興局根物防疫課, 農薬のあゆみ (昭和 35 年)
- 8) 日特公 31-31867
- 9) 日特 261575
- 10) 高日, 上村, 角, 日植病 25 32 (1960)
- 11) 竹内, 井出, 日植病, 22 197~200 (1951)
- 12) 田中, 農薬精義 (1956)