新 除 草 剤 に つ い て

On the New Herbicides

住 木 諭 介

Yusuke Sumiki

ま え が き

現在農作物の栽培に於て、除草という仕事には誠に大きな労力が費されている。農業會の調査によれば、除草勞力は水田全作業の 17.5%、畑作に於ては陸稻 40%、大豆 40%、冬小麦 5.1% となつてゐる。この災天下に手で行う除草作業が、除草剤撒布という簡単な作業によつて達成されるならば、農家の經濟的、精神的餘裕は如何ばかりであろうか。かゝる考の下に、かなり以前から除草剤の研究は行われていたのであるが、仲々完全なものとは發見されなかつた。然るに植物生長ホルモンの研究の進歩により、2,4-D の出現となり、かゝる夢が或る程度の實現性を以て考えられるに至つた。吾米國に於ては既に實施されていると云う。以下除草剤に就て研究の跡を追つてみよう。

I 生長阻止能力の測定

除草剤の研究が一大飛躍をとげるには、新しく合成された多數の薬剤に就ての、所謂スクリーニング・テストが必要である。それには現在發芽法¹⁾、水點滴法²⁾、油點滴法³⁾、小油滴法⁴⁾、油噴霧法等が行われているが茲では省略する。

II 植物生長ホルモン以外の除草剤

さて本論に入るのであるが、今便宜上除草剤を植物生長ホルモンによるものと、然らざるものとに分け、更に後者は無機物と有機物とに分けて述べることにする。

1. 無機物 この種類に屬するものに硫酸鐵、鹽素酸^{5), 6-7), 9)}、ナトリウム、硫酸アンモニウム及び硝酸アンモニウム^{8-9), 10)}、硫酸^{5), 9)}、硫酸銅⁵⁻⁶⁾、石灰窒素⁵⁻⁶⁾、食鹽等が水田、苗代、小麦畑、蔬菜畑、甜菜畑、森林、芝生、荒地等に就き試験されたが、その使用法、使用時期、使用量等の點から満足なものでは得られなかつた。その主な原因は選擇的除草剤

(differential herbicides) として使用出来ない點である。選擇的除草剤とは目的物たる農作物には何等の阻害を與えずに、雜草のみを枯死せしめるもので、選擇的に作用するものである。而して最も優秀な除草剤としては、種類の多い農作物のどれにも無害であつて、しかも種々雑多などの雜草をも枯死させる能力をもたねばならぬのである。

2. 有機物 先ず O-Isopropyl-N-phenyl carbamate (IPC) をあげる。この IPC はシバムギに選擇的に作用し、クロバー、オランダゲンゲ畑等に使用され、2lb/acre

の割で土壤の表面に撒布すれば充分であるが、ヲヒシバに對しては 50~

100lb/acre が必要であると。尙 IPC の特徴は、撒布後 2 週間位で効力が消失することであつて、之を 2,4-D のそれ、即ち 15 ケ月 (200ppm) に比すれば容易に想像できることである。尙 IPC の同族體として、Me-p-chloro; Me-p-methoxy-, Me-o-methoxy-, Me-m-methoxy, Me-p-carboxy-, Et-p-carboxy- phenylcarbamates が合成されたが、何れも IPC に及ばなかつた。

次は Sinox である。この化學名は Na-dinitro-o-cre-sylate¹⁵⁾ で、比較的無害の選擇的除草剤として、穀類、亞麻、玉葱、アルファルファ、玉蜀黍、牧草畑等に使用出来るが、コメススキを枯し、ヲヒシバ¹⁶⁾には作用せぬので、芝生には使用出来ない。Litzenberger 等、Lynch 等の研究によれば、Sinox 1 ガロンを含む硫酸液 (硫酸 2 ポンドを 100 ガロンにとかす) を、80~100 ガロン/acre の割で使用すれば、麥類、亞麻、豌豆及びグラスに害なく、カラシナ、グンバイウチワ、ブタクサ、ヒユ、ナズナ、ヒロハギシギシ、ノボロギク、イヌホボツキ、イヌガラシ、オホバコ、ヒマワリ、ソバカヅラ等を枯死させたが、スイバ、オーツメクサには作用しなかつたと。又 Dani-¹⁸⁾elsen は Sinox と 2,4-D とを比較しているが、それによ

ると、1, 2, 3, 4lb/acre の割で使用すると、廣い葉の雑草（主にクルマバザクロサウ）では、2, 4-D は夫々 67, 66, 81, 73% を、Sinox は夫々 46, 91, 97, 100% を抑制し、グラス（主にヲヒシバ）では 2, 4-D は 85, 81, 88, 93% を、Sinox は 10, 21, 12, 32% 抑制した。この事は、2, 4-D は Sinox よりも使用範囲の廣いことを示している。尙 Sinox の同族體とした Dinitrobutyl phenol, Pentachlorophenol 等が合成され試験されている。⁽⁹⁾

Ⅲ 植物生長ホルモンによる除草

植物生長ホルモンの研究は、遠く 1880 年 Darwin に始まり、1910~30 年に於て、Boysen-jensen, Went, Dolk, Kōgl 等の偉大な業績によつて、植物生長ホルモンの存在が確認され、ついで化學者により多數の生長ホルモンが合成されるに至つた。その後 1941~2 年に Hitchcock, Zimmerman により、Naphthoxy 及び Phenoxy 化合物が合成され、これ等の化合物が植物生長ホルモンとしての作用中、特に形成的作用(Formative effect)の大なる事が明らかとなつた。而してこれ等のホルモンはその濃度を極めて僅か増すことにより、撒布された植物は發芽發根を抑制されるばかりでなく、貯藏物質を消費しつくして衰滅することを知つた。この原理を應用して、植物生長ホルモンを除草劑として使用せんとする考がおこり、1944 年に Hamner 等、Marth 等が殆んど同時に獨立して、2, 4-D が芝生の選擇的除草劑として使用し得べき事を發表するに至つた。その後の研究により 2, 4-D は、芝生のみならず水田、畑、花園等の選擇的除草劑として登場するに至つたのである。

選擇的除草劑として使用される植物生長ホルモンは、2, 4-D 即 2, 4-Dichlorophenoxy acetic acid が主であるが、これに関連して 2, 4, 5-T (2, 4, 5-Trichlorophenoxy acetic acid), 4-chloro-2-methyl-phenoxy acetic acid, Pentachloro-phenoxy acetic acid, 4-chloro-phenoxy acetic acid, 2-chloro-phenoxy acetic acid, 2, 3, 5-Triiodobenzoic acid, 1-(2, 4-dichloro naphthoxy)-acetic acid, 2-(1, 6-dibromo-naphthoxy)-acetic acid, 1-(4-chlorona-

phthoxy) acetic acid, 1-(2, 4-dibromo naphthoxy) acetic acid 等も強力な植物生長ホルモンの作用を有することがわかつた。併し比較研究の結果、2, 4-D が最もすぐれていることが明らかとなつた。尙 Phenoxy 化合物

の合成に就ては、Neuman²²⁾ 等、naphthoxy 化合物のそれに就ては Griser²³⁾ 等の文献を参照されたい。筆者の研究室でも 2, 4-D の色々の合成法を検討したが、その結果工業的見地から最良の條件は次の如くである事がわかつた。即ち Phenol の鹽素化には日光の存在は必要なく、

鹽素を通ずる量は理論數の重量増加より 5% の過剰、流速並びに反應溫度は、前半は 40~50°C に於て phenol 50cc に對し毎分 180~200cc、後半は 20~30°C、毎分 50~70cc で收量 90% である。次に dichloro-phenol と mono-chloroacetic acid の縮合は、兩者を熔融して之に苛性ソーダ溶液を滴下する方がよく、dichlorophenol 1 モル、mono-chloroacetic acid 2 モル、苛性ソーダ 4 モルの割で、後者は 40~50°C の 40% 溶液として滴下し、反應溫度を 70~80°C に保ち、反應時間は 5 時間が最良で、收量 74% で結局 Phenol よりは 66.6 % の收量で 2, 4-D を得た。

2, 4-D の除草劑としての植物に對する作用は、根端の枯死、花粉の不發生、不稔果の誘致、發芽の防止等であるが、何故にかゝる作用があるかは、本稿では省略させていたゞく。

さて、2, 4-D の使用法であるが、大抵 1% ラノリン・エマルジョン液、エロゾール、ダストの 3 方法で、植物又は土壤を處理する。2, 4-D の形としては遊離、鹽、エステル等が試験されたが、何れでも大差がない。例えばメチル、エチル、ブチル、アミル・エステル、アンモニウム鹽、トリエタノールアミン鹽、ソーダ鹽等が試験されている。²⁴⁻²⁷⁾

次は 2, 4-D の使用時期、即ち植物の如何なる状態に於て作用させたらよいかの問題であるが、Mitchel 等は 500 ppm で、(イ) 濕氣を與えた直後で膨脹していない種子、(ロ) 膨脹した種子、(ハ) 膨脹した殻を破つた種子、(ニ) 5mm の小根を生じた種子を處理した結果、休眠種子は不鋭敏であるが、發芽種子は非常に鋭敏であつた。この事は 2, 4-D は雑草の種子が發芽状態の時に使用するのが最も有效であるから、實際には後述の 2, 4-D の有効期間をも併せ考えれば、作物を植付ける前に、豫め土壤を處理すべきであることを示している。尙 Young の研究によれば、展開劑(Spreader)及び粘着劑(Sticker)により、2, 4-D の作用には殆んど差が現れぬと云う。

そこで問題は、2, 4-D は土壤中に於て、何時迄有効であるかという事になる。それはもし存続期間が長ければ、農作物の種子或は苗も雑草同様に害されるからである。この點に就ては、Payne³⁴⁾等は紫外線により影響されぬ事を、Minzard³⁰⁾は光線によつても影響されぬ事、むしろ日陰の方が作用の強いことを明らかにした。又 Kries³¹⁾によれば、2, 4-D が幼苗に毒性を示す Capacity は乾燥状態では黒色ロームに於ては甚だ長く存続するが、濕潤状態では短い。但し石灰土壌は例外で 18 週間も持続した。普通 200ppm では 15 週間、それ以下の濃度では 4 週間で毒性がなくなると。Brown³²⁾等も同様に濕氣が多い程不活性化が早い事、従つて肥料を混じた土壌では不活性化が早いことを認めている。それ故に 2, 4-D で土壌を處理した後に、降雨があるかないかは大きな因子となる。一旦施用した 2, 4-D を除く有効な方法がない事は、實際使用上極めて困る事で、簡単に 2, 4-D を分解する方法を考案する必要に迫られている。只かゝる場合には種子又は苗の根を活性炭でまぶしてやると、作物に對する 2, 4-D の毒性を免れることが出来る。例えば Lucas³³⁾等によれば、2, 4-D ナトリウム鹽の水溶液は、10,000~10,000 ppm の濃度に於ては、1~10% の Norit A を使用することにより、不活性化することが出来る。

III 實際の處理例

さて次は 2, 4-D は如何なる作物及び雑草に作用するかを記すのであるが、便宜上芝生、畑、水田等に分けて説明する。

1. 芝生 現在の日本にはあまり緊急事でないかもしれないが、芝生の雑草を驅除しようとして、始めて 2, 4-D が除草剤として登場した事は前述した。その後 Marth³⁴⁾等は、寒い時には効果がなく、暖くなつて効果が現れ、氣候によつて影響されることを報告している。併し最も注意すべき事はその使用濃度で、低濃度では芝生のグラスには影響なく、廣い葉の雑草を枯死させるが、或る濃度に達すると、芝生のグラスそのものもやられることである。Pridheim³⁵⁾は 2, 4-D 0.1% 溶液を 100 平方呎に就き $\frac{1}{2}$ ガロンの使用が、Marth³⁶⁾は 2, 4-D 500 ppm を $1\frac{3}{4}$ lb/acre か、又は 1000 ppm を 8 月、4 月の 2 回施用が適當であると報告している。

2. 畑

(イ) 甘蔗 Brown³⁷⁾等によれば、2, 4-D を鹽又はエステルとして、1 acre に就き 2000 ppm の液を、100 ガロンの割で噴霧するか、又は 1 acre に就き 10~12 lb の割で、15% 2, 4-D のダストを使用すれば、略その目的

を達するという。

(ロ) 荳科 此の畑では根瘤菌と 2, 4-D の關係が問題で、根瘤菌は 2, 4-D で土壌又は植物を處理する時は、0.075 lb/acre で、又 0.5 ppm でも影響されるので使用は不可能に近い。

(ハ) 甘藷 笠原⁴⁴⁾によれば、[反當 100~150g]を溶液として豫め撒布し、若干期間後に若し降雨があれば數日後に挿苗すると、畑の雑草の發生は $\frac{1}{4}$ ~ $\frac{1}{10}$ に低下し、しかも禾本科の雑草にも有効で芋には害がないと云う。

(ニ) 穀類 玉蜀黍畑に於ては、Anderson⁴⁰⁾の報告があり、それによれば 2.7 lb/acre の 2, 4-D を、芽生が up する 2 日前に土壌に施用して、雑草は完全に抑制され、玉蜀黍には何等の影響がなかつたという。小麦、大麦に就ては Avery, Klingman, Taylor 等の報告がある。それによれば 2, 4-D の 0.005% 溶液は、僅かに小麦及び大麦の生長を害し、0.5% では完全に發芽を抑制した。又小麦、大麦は foot stage に 2, 4-D を撒布すると、不稔實が多くなる。1 lb/acre 位が適當で、3 lb/acre は収量を減ずると。

尙わが國では、昭和 23 年から引續き 2, 4-D の畑及び水田に於ける除草作用を全國的に試験して居り、未だ完全な結論には到達しないが、中間報告があるので以下その概要を記す。笠原⁴¹⁾は 2, 4-D 液 0.05~0.1% 液を坪當り 250~275 cc の割で噴霧し、枯死又は大害を受けた畑地雑草をしらべた。それによると、コヒルガホ、ムシクサ、オホイヌフグリ、ヤヘムグラ、ハナイバナ、ノミノフスマ、アゼナ、スギナ、アレチノギク、コイヌガラシ、イヌガラシ、ハコベ、ハルタデ、スベリヒユ、コユシキサウ、エノキグサ、ハマスゲ、ギシギシ等で、ヒエ類、メヒシバ等の禾本科雑草は無害であつた。押田、竹松⁴²⁾は 10cm×10m² の土壌重量に對し (水分含量 6%)、2, 4-D アンモニウム鹽を、0.0013~0.0054% になるように水溶液を施し、それに雑草の種子を播き、2, 4-D の消長及び發芽に及ぼす影響をみた。その結果この土壌處理により、植物に直接噴霧することによつて、撲滅不可能なメヒシバ、ノビエ、イヌコログサ等のみならず、その他の雑草も 90% 以上發芽を防止した。そして 2, 4-D の量は此の實驗の範圍では効果が差がなかつた。又施した 2, 4-D は 0.0054% は 27 日後に、0.0027% は 22 日後に、0.0013% は 18 日後に消失した。

以上により大體基礎的數字がわかつたのであるが、作物に對してはどうであろうか、押田、竹松によれば、陸稻を 5 月 1 日に播種し、7 月 1 日、6 日、29 日に稻になるべくかゝらぬように、畦間に 0.001~0.1% 溶液を 2000

l/acre 噴霧した結果は、或る程度の悪影響があつた。大谷、河島は 2,4-D の 100~10,000 倍液を、坪當り 500cc の割合で、豫め土壤に噴霧した後に播種した處、500~750 倍區で 2,4-D 處理後 20 日目播種のものが對照と大差がないのみならず却つて生長が良好であつた。

3 水 田

水田の除草に就ての外國文献は、Kraus²⁴⁾等、Ryker⁴⁵⁾等があるが省略し、我が國の中間報告⁴⁴⁾を省述すれば、笠原⁴⁴⁾は水稻植付後 2~4 週間目に、2,4-D の 0.075~0.1% 液を反當 4~6 斗 (即ち反當 56~75g) を、田水を落してから稻の根本から雜草體に撒布した結果、1~2 週内にヒエを除いて殆んど全部の雜草が枯死し、稻には藥害がなく、米の收量も劣らない。併しこの濃度では苗代では苗を害し、又本田に於ても反當 150g 以上の施用は藥害が現れると。又押田、竹松は豫め土壤を 2,4-D で處理し、2,4-D の消失をたしかめた後に (凡そ 20 日目) 挿秧すれば、球根、地下莖を有する雜草にも有効で、稻の成育、米の收量に影響はないが、挿秧後 20 日目に液 0.1% 2,4-D を噴霧したものは、雜草驅除⁴⁴⁾の効果はあつたが、稻にも藥害が現れた。又安正、柿崎によれば、苗代に於ての使用は同様に藥害が現れるが、本田に於ては田植後 33 日目に、排水又は湛水で、株間に稻にふれぬように 2,4-D 液を撒布した結果、坪當り 0.1~0.5g の 2,4-D では、排水區、湛水區共に稻には藥害なく、雜草の 90% を枯死させたが、1.0g では收量を減じたという。尙又荒井、川島⁴⁴⁾は、水稻が直播栽培になる豫定のもとにポット試験を行い、0.1% 2,4-D 溶液を $\frac{1}{2000}$ ログナー・ポットに對し 10~36cc を播種前 10 日處理した處、稻に藥害が強く現れたが、30 日處理は藥害が現れず、0.5% 液では 30 日處理でも藥害が現れた。又井上は米國製 2,4-D たる Weeder を使用し、次の如き結果を得ている。即ち撒布時期は挿秧後 20 日内外、その使用量は反當 30~40g (乾魃水田では 100g)、濃度は 0.1% 液が最適で、除草劑の目的を達し、しかも藥害は全く現れないと。

以上により 2,4-D が畑作、稻作に選擇的除草劑として使用し得る目安は大體ついたのであるが、併しその決定的使用法としての結論はまだ出ていない。恐らく昭和 24 年度の中間報告が發表されれば、或る程度の解決は出來ているのではなからうか。

あとがき 本稿は自著近刊「改訂植物ホルモン」の除草劑の項の抜萃であり、この近刊は 1949 年の初期の文献までしか調査してない。本稿依頼の時はその後の文献を調査して載せる豫定であつたが、遂に暇がなくて出來なかつた事をおわびする次第である。

(昭和 25 年 1 月 30 日受理) (東京大學農學部 教授)
文 献

- (1) H. E. Thompson, C. P. Swanson, A. G. Norman, *Bot. Gaz.*, **107**, 476 (1946)
- (2) C. P. Swanson, *Bot. Gaz.*, **107**, 560 (1947)
- (3) F. A. Gilbert *Chem. Rev.*, **39**, No. 2 (1946)
- (4) W. A. Lachman, *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.*, **45**, 445 (1944)
- (5) 近藤萬太郎, 笠原武夫, 農研, **34**, 188 (昭 17), **35**, 320 (昭 18)
- (6) 伊藤誠哉, 北海道農試, No. 11 (大正 10)
- (7) H. I. Petersen, *Chem. Zentbl.*, **II**, 1218 (1944)
- (8) R. Sweet, *J. Agr. Res.*, **45**, 440 (1944)
- (9) A. E. Yeayer, *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.*, **41**, 234 (1944)
- (10) 梶本光雄, 作物, **5**, No. 4 No. 4 (昭 8)
- (11) G. E. Nickol, *Proc. Am. Soc. Sugar Beet Tech.*, **4**, 16 (1947)
- (12) R. F. Curlson, *Michigan Agr. Exp. Stat.*, **29**, 274 (1947)
- (13) I. W. Mitchel, P. C. Marth, *Science*, **103**, 15 (1947)
- (14) W. G. Templeman, W. A. Sexton, *Proc. Roy. Soc., B* **133**, 480 (1946)
- (15) W. A. Westgate, R. W. Raynor, *California Agr. Exp. Stat.*, 634 (1940)
- (16) S. C. Litzenberger, A. H. Post, G. H. Ringham, *Montana Agr. Exp. Stat.*, **43**, 14 (1945)
- (17) P. B. Lynch, K. Cottier, *New Zealand Jour. Agr.*, **13**, 105 (1946)
- (18) C. L. Danielson, *Plant Physiol.*, **22**, 635 (1947)
- (19) B. H. Grigsby, *Science*, **102**, 99 (1943)
- (20) A. E. Hitchcock, Zimmerman, *Boyce Thom. Inst.*, **12**, 174, 321, 497 (1942)
- (21) C. L. Hamner, Turkey, *Bot. Gaz.*, **105**, 232 (1944); Marth, Mitchel, *Bot. Gaz.*, **105**, 224 (1944)
- (22) M. S. Neuman, W. M. Fones, M. Renoll, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 718 (1947)
- (23) C. R. Griser, H. S. Green, *Ibid.*, **70**, 423 (1948)
- (24) E. J. Kraus, J. W. Mitchel, *Bot. Gaz.*, **103**, 301 (1947)
- (24) M. G. Payne, J. L. Fuhs, *Science*, **106**, 37 (1947)

- (25) P. C. Marth, V. K. Toole, E. H. Toole, *J. Am. Soc. Agr.*, **39**, 780 (1947)
- (26) Wm Stewart, C. Gammon, *Am. Jour. Bot.*, **34**, 492 (1947)
- (27) M. A. Murroy, A. G. Whiting, *Bot. Gaz.*, **109**, 13 (1947)
- (28) I. W. Mitchel, I. W. Brown, *Science*, **105**, 266 (1947)
- (29) T. W. Young, *Citrus Ind.*, **27**, (1946)
- (30) V. Minyard, *Bot. Gaz.*, **109**, 231 (1947)
- (31) O. H. Kries, *Ibid.*, **108**, 510 (1947)
- (32) J. W. Brown, J. W. Mitchel, *Ibid* **109**, 314 (1948)
- (33) E. H. Lucas, C. L. Hamner, *Science*, **105**, 340 (1947)
- (34) P. C. Marth, Davis, *Bot. Gaz.*, **105**, 463 (1945)
- (35) A. M. S. Pridkam, *New York Agr. Exp. Stat. Farm Res.*, **12**, No. 3, 7 (1943)
- (36) D. C. Marth, *Greenh. Keep. Rep.*, **15**, No. 2, 11 (1947)
- (37) C. A. Brown, Q. L. Holdeman, *Sugas Jour.*, **9**, No. 8, 2 (1947)
- (38) M. G. Payne, J. L. Fuets, *Jour. Am. Bot.*, **34**, 245 (1947)
- (39) R. E. Carlyle, J. D. Thrope, *J. Am. Soc. Agr.*, **39**, 929 (1947)
- (40) J. C. Anderson, D. E. Noli, *Ibid.*, **39**, 341 (1947)
- (41) L. Avery, J. Lhost, *Compt. rend. biol.*, **140**, 76 (1946)
- (42) D. L. Klingman, *J. Am. Soc. Agr.*, **39**, 495 (1947)
- (43) D. L. Taylor, *Bot. Gaz.*, **109**, 162 (1947)
- (44) 農林省改良局, 2,4-D と耕地雑草 (昭24年)
- (45) T. C. Ryker, C. A. Brown, *Louisiana Agr. Exp. Stat. Bull.*, **47**, 14 (1947)

アセナフテンの化学 (Ⅲ) アセナフテン・スルホン酸類に就て

The Chemistry of the Acenaphthene. (Ⅲ). Acenaphthenesulfonic Acids.

岡崎 光雄・林 茂 助

Mitsuo Okazaki and Mosuke Hayashi

本項に於てはモノスルホン酸とジスルホン酸とに大別し、前者は構造決定、合成法並に性質及び反応の順序に分類し、後者に就ては先ず研究経過を略記し、次に合成法及び性質を化合物毎に一括して詳記することとする。

(I) アセナフテン・モノスルホン酸類

アセナフテン (I) のモノスルホン酸として、理論上4種の異性体 (1-, 3-, 4- 及び5- スルホン酸) が考えられるが、これらの中現在迄にナフタリン核に置換された 3-, 4- 及び5- 化合物の

3種が知られている。

現在迄に發表された文献を歸納すると、アセナフテン 1 モルに濃硫酸 1 モルを高温にて作用すると 3- スルホ

ン酸が得られ、又 1 モルのクロルスルホン酸を低温にて反応せしめると 5- スルホン酸が得られる (第 1 圖)

第 1 圖

又 4- スルホン酸はアセナフテンより直接得ることが出来ず、5- ニトロアセナフテンを経て第 2 圖の如く合成せられる。