

## ハロゲン化炭化水素の殺線虫力

迫 村 寿 男  
角 田 博  
井 上 実  
山 本 泰 男

## Nematocidal Activity of Some Lower Halogenated Hydrocarbons

Toshio Sakomura  
Hiroshi Tsunoda  
Minoru Inoue  
Yasuo Yamamoto

Nematocidal activity of some halides was assessed by their inhibition of cucumber's root knot attributable to nematode attack.

It was found that nematocidal activity of these materials containing 2,3-unsaturated bond, such as allyl bromide (I), propargyl bromide (II), and 1,4-dichloro-2-butene (III), seemed to be about equal to that of the commercial nematocides, D-D (IV) and EDB (V).

But unsaturated chlorides, as tetrachloroethylene and trichloroethylene, and saturated bromides except V and DBCP (VI) were found to be less effective.

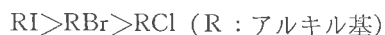
Phytotoxicity of these halides was determined by measuring the inhibitory action on germination of cucumber plant in their vapor.

Among the materials tested, III showed the highest phytotoxicity, while I, II, IV, VI, and tetrabromoethane were more phytotoxic than the rest.

## 1. ま え が き

ハロゲン化炭化水素の殺線虫力については従来幾多の報文、特許がみられるが、その中 Moje<sup>1) 2) 3)</sup>は化学構造と殺線虫力との関係について詳細な研究を行ない次の諸点を明らかにした。

(1) ハロゲンの種類によって効力が異なり、その順序は次のとおりである。



(2) アルキル基としては炭素数の少ない方が効力が大きい。

(3) ハロゲンの付いた炭素に対し2, 3の位置に不飽和結合をもつものが対応する飽和化合物よりも効力が大きい。

これらの所見はハロゲン化炭化水素の基本的な殺線虫力をうかがい知る上に重要な意義をもつが、一方ではこ

の所見が浸漬実験から導き出された結論であるために、実際に土壤施用した場合果して浸漬実験どおりの結果がでるかどうかが疑問である。

一般に殺線虫剤として具備すべき条件としては以上の基本的な殺線虫力の他に次の諸点が必要であるとされている。<sup>4)</sup>

(1) 土壤中の拡散が良好であり、また線虫の体表面を包む水の薄膜を透過しやすいためには、水に対する溶解度が適当な範囲にあることが望ましい。

(2) 土壤中の線虫を殺滅するためには施した薬剤がある程度土壤中に滞留することが必要である。

(3) 植物に対し薬害が少ないこと。

以上のように殺線虫剤として通用する条件は種々考られるが、これはあくまで一般的なものであり、これら条件をもってしてもある化合物の実際上の殺線虫力を予知することが難しい場合も少なくない。

本報告は含塩素および臭素の簡単なハロゲン化炭化水素を選び出し、それらの実際上の殺線虫力と薬害作用の程度を既存の殺線虫剤と対比検討したものである。

## 2. 実験の部

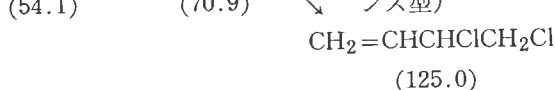
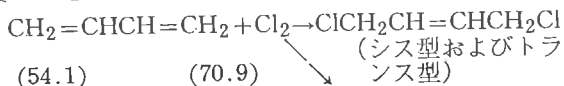
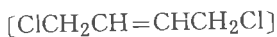
### (1) 供試薬剤

供試薬剤として表1記載のものを選んだ。

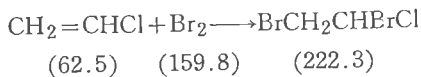
表1 供試薬剤

塩素系	① CCl <sub>4</sub>	② ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl
	③ ClCH <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub>	④ ClCH=CCl <sub>2</sub>
	⑤ Cl <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>	⑥ CH <sub>3</sub> CHClCH <sub>2</sub> Cl
	⑦ D-D(ClCH <sub>2</sub> CH=CHCl, CH <sub>3</sub> CHClCH <sub>2</sub> Cl の混合物)	
	⑧ ClCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> Cl	
臭素系	⑨ CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Br	⑩ EDB (BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br)
	⑪ Br <sub>2</sub> CHCHBr <sub>2</sub>	⑫ CH <sub>3</sub> CHBrCH <sub>3</sub>
	⑬ CH <sub>3</sub> CHBrCH <sub>2</sub> Br	⑭ CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> Br
	⑮ CH≡CCH <sub>2</sub> Br	
混合系	⑯ BrCH <sub>2</sub> CHBrCl	⑰ BrClCHCBrCl <sub>2</sub>
	⑱ DBCP(BrCH <sub>2</sub> CHBrCH <sub>2</sub> Cl)	

この中①, ②, ④, ⑤, ⑨, ⑭は和光純薬の試薬を、また③, ⑥, ⑪, ⑫, ⑬, ⑮は東京化成の試薬を用いた。EDB, DBCP は当社製品の原体で、その純度は99%以上であり、D-Dは市販品を用いた。⑧, ⑯, ⑰は次の方法により合成した。

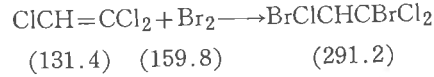


石英管に電熱線を巻いたものを反応管として用い、ブタジエンと塩素を気相で反応させた。反応は約250°Cで、ブタジエン過剰の状態で行なった。生成物は炭酸ソーダ溶液で洗い十分水洗した後、塩化カルシウムで脱水して減圧蒸溜し、84~88°C/80mmHgの留分を得た。ガスクロマトグラフ分析の結果ピーク面積割合で純度90%以上であることを確認した。



フラスコ中の臭素をかくはんしつつ、これに塩化ビニールガスを吹込み、反応液の色がほとんど無色になった点を反応の終点とした。なお反応温度は12~15°Cに保った。反応混合物を重曹溶液および水で洗浄した後、減

圧蒸留し、48°C/12mmHgの留分を得た。



氷水で冷却したトリクレンに硫酸で脱水した同モルの臭素を日光下で徐々に滴下し、反応混合物を減圧蒸留し、101°C/28mmHgの留分を得た。

### (2) 実験方法

300ml容のポリエチレン製ポットにネコブ線虫類が高密度に存在する土壌(水分約10%)450gをとり、供試薬剤の $5 \times 10^{-1} \sim 5 \times 10^{-4}$ mlを必要に応じてケロシンで希釈して $5 \times 10^{-1}$ mlとし、これを土壌中央部の深さ5cmの部位に注入し、ポットの表面を塩化ビニールシートで被覆し、約25°Cで7日間放置後、ペールマン漏斗法により土壌30g中の生存線虫を分離し、常法通り対照区(ケロシン施用区)の生存虫数より殺線虫率を求めた。残余の土壌は直ちに12cmの植木鉢に移し、さらに3日間放置した後キウリ種子をポット当り6粒ずつ播種し、1ヶ月間温室内で栽培後ポット当り5個体の3反復つまり15個体のキウリについて根部の土壌を充分洗浄して根瘤指数<sup>6)</sup>を求めた。

$$\text{根瘤指数} = \frac{\sum (\text{階級値} \times \text{個体数})}{\text{全調査個体数} \times 4} \times 100$$

また薬害試験としては前記と全く同様に土壌中に薬剤注入後ポット当りキウリ種子6粒ずつを播種し、今回はシートで被覆しないまま約25°Cで放置し、播種10日後に発芽数を調査した。

### (3) 実験結果および考察

実験結果を表2に示した。

表2 供試薬剤の殺線虫力および薬害作用

薬 剤	薬剤の性質 <sup>7)</sup>		供試薬量 (ml/pot)	殺線虫率 (%)	根瘤指数 (%)	発芽数 (本)
	沸 点 (°C)	水に対する溶解度 (%)				
(塩素系)						
CCl <sub>4</sub>	76.8	0.0820°	$5 \times 10^{-1}$	89	17	17
			$5 \times 10^{-2}$	42	50	16
			$5 \times 10^{-3}$	13	87	17
			$5 \times 10^{-4}$	0	92	17
ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	83.5	0.930°	$5 \times 10^{-1}$	100	0	16
			$5 \times 10^{-2}$	52	62	15
			$5 \times 10^{-3}$	23	83	17
			$5 \times 10^{-4}$	0	98	16

ClCH <sub>2</sub> CH Cl <sub>2</sub>	113.5	0.4420°	5 × 10 <sup>-1</sup>	100	0	16
			// × 10 <sup>-2</sup>	80	35	15
			// × 10 <sup>-3</sup>	49	73	16
			// × 10 <sup>-4</sup>	0	93	16
ClCH=CCl <sub>2</sub>	87.2	0.125°	5 × 10 <sup>-1</sup>	92	13	17
			// × 10 <sup>-2</sup>	58	52	17
			// × 10 <sup>-3</sup>	27	40	15
			// × 10 <sup>-4</sup>	0	88	18
Cl <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>	121.2	不 溶	5 × 10 <sup>-1</sup>	100	0	13
			// × 10 <sup>-2</sup>	58	47	16
			// × 10 <sup>-3</sup>	15	62	15
			// × 10 <sup>-4</sup>	10	92	17
CH <sub>3</sub> CHCl CH <sub>2</sub> Cl	96.4	0.2720°	5 × 10 <sup>-1</sup>	95	10	17
			// × 10 <sup>-2</sup>	58	60	16
			// × 10 <sup>-3</sup>	34	87	15
			// × 10 <sup>-4</sup>	7	98	15
D-D	104-112	0.4020° <sup>8)</sup>	5 × 10 <sup>-1</sup>	100	0	9
			// × 10 <sup>-2</sup>	100	0	14
			// × 10 <sup>-3</sup>	26	85	16
			// × 10 <sup>-4</sup>	0	93	18
ClCH <sub>2</sub> CH= CHCH <sub>2</sub> Cl	152.5 <sup>9)</sup> - 155.5 (758mm)	—	5 × 10 <sup>-1</sup>	100	0	0
			// × 10 <sup>-2</sup>	100	0	10
			// × 10 <sup>-3</sup>	44	65	14
			// × 10 <sup>-4</sup>	19	77	15

(臭素系)

CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Br	38.4	1.060°	5 × 10 <sup>-1</sup>	91	8	14
			// × 10 <sup>-2</sup>	28	72	15
			// × 10 <sup>-3</sup>	0	92	15
			// × 10 <sup>-4</sup>	0	97	17
EDB	132	0.3420° <sup>8)</sup>	5 × 10 <sup>-1</sup>	100	0	16
			// × 10 <sup>-2</sup>	100	0	16
			// × 10 <sup>-3</sup>	58	42	17
			// × 10 <sup>-4</sup>	37	93	18
Br <sub>2</sub> CHCH Br <sub>2</sub>	151 (54mm)	不 溶	5 × 10 <sup>-1</sup>	100	0	8
			// × 10 <sup>-2</sup>	27	88	12
			// × 10 <sup>-3</sup>	11	95	17
			// × 10 <sup>-4</sup>	0	92	17
CH <sub>3</sub> CHBr CH <sub>3</sub>	59.4	0.3220°	5 × 10 <sup>-1</sup>	87	30	16
			// × 10 <sup>-2</sup>	43	67	16
			// × 10 <sup>-3</sup>	26	97	15
			// × 10 <sup>-4</sup>	0	90	14

CH <sub>3</sub> CHBr CH <sub>2</sub> Br	141.6	0.2520°	5 × 10 <sup>-1</sup>	100	0	16
			// × 10 <sup>-2</sup>	56	27	17
			// × 10 <sup>-3</sup>	18	75	15
			// × 10 <sup>-4</sup>	10	95	16
CH <sub>2</sub> = CHCH <sub>2</sub> Br	70-1 (753mm)	不 溶	5 × 10 <sup>-1</sup>	100	0	3
			// × 10 <sup>-2</sup>	100	0	18
			// × 10 <sup>-3</sup>	69	63	17
			// × 10 <sup>-4</sup>	40	93	17
CH≡ CCH <sub>2</sub> Br	88-90	—	5 × 10 <sup>-1</sup>	100	0	2
			// × 10 <sup>-2</sup>	100	0	15
			// × 10 <sup>-3</sup>	88	27	18
			// × 10 <sup>-4</sup>	14	90	17

(混合系)

BrCH <sub>2</sub> CHBrCl	10) 162.5- 163	—	5 × 10 <sup>-1</sup>	100	0	8
			// × 10 <sup>-2</sup>	66	20	16
			// × 10 <sup>-3</sup>	42	83	14
			// × 10 <sup>-4</sup>	0	93	16
BrClCHC BrCl <sub>2</sub>	11) 200-205	—	5 × 10 <sup>-1</sup>	100	0	1
			// × 10 <sup>-2</sup>	46	55	16
			// × 10 <sup>-3</sup>	10	73	16
			// × 10 <sup>-4</sup>	0	95	18
DBCP	196	8) 0.1520°	5 × 10 <sup>-1</sup>	100	0	2
			// × 10 <sup>-2</sup>	100	0	11
			// × 10 <sup>-3</sup>	89	0	17
			// × 10 <sup>-4</sup>	52	37	16

注 1) 対照区における根瘤指数および発芽数はそれぞれ95(%)、18(本)であった。

2) 薬剤の性質として D-D 欄に記載した数値はその活性成分である ClCH<sub>2</sub>CH=CHCl のものである。

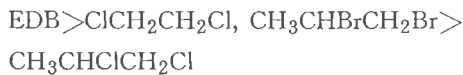
表 2 において供試薬剤の実際上の殺線虫力を比較検討するには根瘤指数を対比するのが適当と考えられるが、薬剤の比重に差異があるために土壤中の薬剤濃度が異なるので、根瘤指数を厳密に対比することはあまり意味がないであろう。また根瘤指数が増加すれば殺線虫率は低下している傾向は認められるが、両者の関係は必ずしも明瞭でないので、根瘤指数を細かく比較するときは殺線虫率を対比した場合と矛盾した結論が得られるおそれがある。そこで根瘤指数 0 を示す薬量をもって薬剤の殺線虫力を比較してみると、その結果は表 3 のとおりである。

これより明らかなように殺線虫力が大なものとしてはハロゲンの付いた炭素に対し 2, 3 の位置に不飽和結合をもつものが多い。しかしハロゲンの付いた炭素に直接不飽和結合のあるものは殺線虫力が顕著でなかった。ま

表3 供試薬剤の殺線虫力による分類

殺線虫力が大なるもの	D-D, $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ EDB, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$ , DBCP
殺線虫力が中程度のもの	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , $\text{ClCH}_2\text{CHCl}_2$ $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ , $\text{Br}_2\text{CHCHBr}_2$ $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{Br}$ , $\text{BrCH}_2\text{CHBrCl}$ $\text{BrClCHCBrCl}_2$
殺線虫力が小なるもの	$\text{CCl}_4$ , $\text{ClCH}=\text{CCl}_2$ $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$

たハロゲンの種類と殺線虫力との関係では次に示すように塩素系より臭素系において効力がすぐれた。すなわち



この実験では Moje の所見と一致する結果を得た。しかしすでに殺線虫剤として特許が取得されている  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ <sup>12)</sup> および  $\text{BrCH}_2\text{CHBrCl}$ <sup>13)</sup> の殺線虫力は本実験に関する限り特に強力とは認められなかった。

薬剤の水に対する溶解度と殺線虫力の関係については明らかな傾向を認め難いが、効力の大きなものは概して溶解度が低いように思われる。

前述のとおり線虫を殺滅するためには施用薬剤がある程度土壤中に滞留することが必要であるが、だからといって薬剤の沸点があまり高いと、薬剤施用後栽培作物を導入するまでの期間が長くなり、また土壤中に薬剤残渣を長期間残す危険性がある。この実験ではビニールでポットを被覆したので薬剤の沸点の差異がその殺線虫力に著しく影響を及ぼしたとは考えられない。現在主要な殺線虫剤と考えられている D-D は EDB および DBCP に比べて蒸気圧が比較的高いので、夏期高温時にはその施用効果を高めるために施用後土壌表面を水封するか鎮圧して土壌中からガスが逸散するのを防止するのが望ましいとされている。表3において殺線虫力が大なるものの中  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$  および  $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$  の沸点は D-D のそれより低いので、夏期高温時における施用には問題があるかと思われる。

次に表2より薬害作用が強いと考えられる薬剤をあげてみると D-D,  $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{Br}_2\text{CHCHBr}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ ,  $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$ ,  $\text{BrCH}_2\text{CHBrCl}$ ,  $\text{BrClCHCBrCl}_2$ , DBCP などであり、EDB を始め他の薬剤ではほとんど発芽障害が認められなかった。発芽障害の認められた上記8薬剤の中でも  $5 \times 10^{-2}\text{ml}$  施用区においてなお障害が明瞭であったのは  $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{Br}_2\text{CHCHBr}_2$ , DBCP の3薬剤だけであった。

$5 \times 10^{-2}\text{ml}$  施用区における土壌中の薬剤濃度はその比重を1としても 100ppm 以上であり、D-D の通常施用時における濃度 89ppm<sup>14)</sup> より高いので、 $5 \times 10^{-2}\text{ml}$  施用区において発芽障害が明瞭に認められなかった薬剤については特に多量施用しない限り顕著な障害をうけることはないと考えられる。また DBCP については  $5 \times 10^{-3}\text{ml}$  施用区でなんらの発芽障害が認められなかったが、この場合における DBCP の土壌中における濃度は 20ppm (比重2.08) 以上であり、これは通常施用時におけるその濃度 10ppm<sup>14)</sup> よりかなり高い。従って殺線虫力の大きなものでその薬害作用が著しくあると考えられるのは  $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$  のみである。このものの  $5 \times 10^{-2}\text{ml}$  施用区における発芽数は  $\text{Br}_2\text{CHCHBr}_2$  の  $5 \times 10^{-2}\text{ml}$  区における発芽数とほとんど差がないが、この実験における発芽数とは 1cm 以上発芽したものを数えたのであってその伸長度は  $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$  において著しく劣ることが肉眼観察で認められた。このことは  $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$  がハロゲン化炭化水素の中では除草効果が顕著であるとの既報<sup>14)</sup> の結果と一致する。従ってこのものを土壌施用する場合には十分ガス抜きをする必要があると考えられる。

### 3. ま と め

既存の殺線虫剤を含む簡単なハロゲン化炭化水素を選び、その実際上の殺線虫力を知るためにポット試験を行なうとともにその薬害作用を検討するためにキウリの発芽に及ぼす影響を調べた結果は次のとおりである。

(1) 殺線虫力の大きなものとしては既存の殺線虫剤(D-D, EDB, DBCP) の他  $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ ,  $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$  のようにハロゲンの付いた炭素に対し 2, 3 の位置に不飽和結合をもつ化合物があげられるが、ハロゲンの付いた炭素に直接不飽和結合のあるものおよび EDB, DBCP 以外の飽和臭化物には殺線虫力のすぐれたものがみられなかった。

(2) 薬害作用が比較強いと考えられるものは D-D,  $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{Br}_2\text{CHCHBr}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ ,  $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$ ,  $\text{BrCH}_2\text{CHBrCl}$ ,  $\text{BrClCHCBrCl}_2$ , DBCP などであるが、通常施用量で発芽障害が明らかに認められるのは  $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{Br}_2\text{CHCHBr}_2$  のみであった。特に  $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$  は発芽勢に著しい障害を与えるので、この薬剤を施用する場合は十分ガス抜きをする必要がある。

### 文 献

- 1) W. Moje et al : J. Agr. Food Chem., 5, 32 (1957)
- 2) W. Moje : ibid, 7, 702 (1959)

- 3) W. Moje : *Advances in Pest Control Research* III p. 181 (1960)
- 4) 弥富喜三 : 山本亮監修, *新農薬研究法*, 南江堂, p. 462(1958)
- 5) 吉田敏郎ら : 東曹社内報「有機ハロゲン化合物の殺線虫力に関する研究」p. 6 (1964)
- 6) 弥富喜三 : *新農薬研究法* p. 466 (1958)
- 7) N. A. Lange : *Handbook of Chemistry*, 10th ed. p. 382 (1961)
- 8) C. A. I. Goring : 農林省振興局植物防疫課, *土壤燻蒸の理論*, p. 64 (1960)
- 9) *Beilsteins Handbuch*, 1, III 743
- 10) *ibid*, 1, 92
- 11) *ibid*, 1, I 29
- 12) 石田正臣ら : 特公昭39—6549
- 13) 山下素治ら : 特公昭39—1245
- 14) 迫村寿男ら : *本誌*, 8, 85 (1964)