

1) —特別講演—

非水銀系稻熱病 防除藥劑의 現況과 問題點

2) 見 里 朝 正

Present status and problems of non-mercuric fungicides for rice blast disease

Tomomasa Misato

有機水銀劑는 稻熱病의 特效藥으로서 1953 年頃부터 日本의 畚作에 多量으로 使用되고 있었으나 熊本縣의 水俣地方의 工場廢水中에 含有된 有機水銀에 依한 中毒事件 卽 minamata 病을 비롯하여 農藥으로서 撒布한 有機水銀의 米中の 殘留가 社會問題化되어 撒布用의 有機水銀劑 製造는 1968 年부터 禁止되었다. 이 동안에 水銀을 含有하지 않은 稻熱病 防除藥劑의 開發은 進歩되어 1960 年에 Blastidicin-S 가 實用化된것을 最初로하여 여러가지 새로운 殺菌劑가 開發되었다.

1969 年 4 月 現在 登錄許可되어 있는 稻熱病 防除藥劑는 表 1 과 같이 抗生物質, 有機鹽素系藥劑, 有機磷系藥劑로 大別할수 있다. 이와같이 새로이 登場한 稻熱病 防除藥劑에 依하여 稻熱病은 完全히 防除할수 있게 되었으나 이들 藥劑에도 여러가지 問題點이 있는 것이다. 이 問題點等은 充分히 理解하고 適切한 對策을 세워 두는것이 올바른 稻熱病 防除 技術의 確立을 爲하여 必要하다고 生覺되므로 以下 非水銀 稻熱病防除藥劑의 現況과 問題點에 對하여 記述키로 한다.

Table. 1.

Non-mercuric fungicides for rice blast

Antibiotics

Blastidicin S

Kasugamycin

Organo-chlorine compounds

PCP-Ba

Rabcon(CPA): Pentachlorophenylacetate

Blastin(PCBA): Pentachlorobenzylalcohol

Oryzon(PCMN): Pentachloromandel nitrile

Organo-phosphorous compounds

Kitazin(EBP): O,O-Diethyl-S-benzyl phosphorothiolate

Kitazin-P(IBP): O,O-Isopropyl-S-benzyl-phosphorothiolate

Inezin(ESBP): O:Ethyl-S-benzyl-phenylphosphorothiolate

Hinosan(EDDP): O-Ethyl-S, S-diphenyl-phosphorodithiolate

I. 有機鹽素系 藥劑

有機鹽素系의 稻熱病 防除藥劑로서는 表 1 에 表示한

바와 같이 4 種類의 藥劑가 登錄되어 있으나 1968 年 稻體에 殘留된 有機鹽素系의 一部가 菜蔬類에 대한 障害事件의 發生으로 Oryzon 과 Blastin 의 두種類의 藥劑는 1969 年부터는 使用되고 있지 않다.

〔作用機構〕

有機鹽素系의 稻熱病防除機構는 常研究室의 柿木氏等¹⁾²⁾에 依하여 解明되었다. Fig 2 에 表示된바와 같이 Rabcon, PCP-Ba 는 PCP 의 Ester, 鹽等이므로 稻體中에서 容易하게 PCP 를 生成하여 이 PCP 가 稻熱病菌에 對하여 作用하는 것으로 生覺된다. PCP 는 低濃度에서 稻熱病菌의 酸化的 磷酸化系의 酵素를 阻害하여 殺菌作用을 나타내지마는 氣象條件等에 依하여 藥劑의 分解가 너무 빠르게되면 PCP 의 生成이 많게되고 벼잎에 藥害를 나타낸다.

또 한편 Blastin 는 試驗管內에서는 稻熱病菌에 對하여 全히 殺菌作用을 나타내지 않으나 벼에 撒布하였을 때에는 顯著한 防除效果를 나타내므로 그 作用機構에는 興味를 갖고 있었으나 Fig. 2 에 表示되는 바와같이 稻體內에서 分解하여 Blastin(pentachlorobenzyl alcohol) 이 pentachloro benzylaldehyde, pentachloro-benzoic acid

¹⁾ 1969 年 5 月 18 日 慶北大學校 農科大學에서 開催된 韓國植物保護學會 春季學術發表會에서 行한 特別講演

²⁾ 日本理化學研究所 微生物藥理研究室

으로 되어 極히 微量의 PCP를 生成한다. 이 作用에 依하여 稻熱病에 防除效果를 나타낸다고 推定된다. Oryzone 은 試驗管內에서도 殺菌作用을 나타내지마는 稻熱病

防除效果는 Blastin 과 같이 主로 稻體內에 있어서의 分解物에 依한것으로 考慮된다.

Fig. 1
Organo-chlorine compounds for rice blast

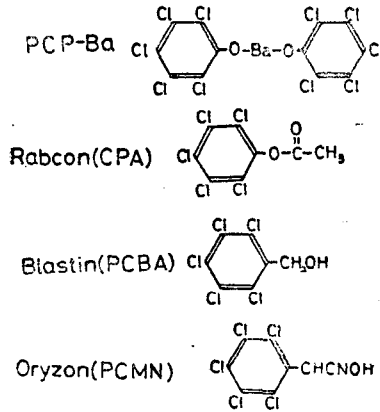
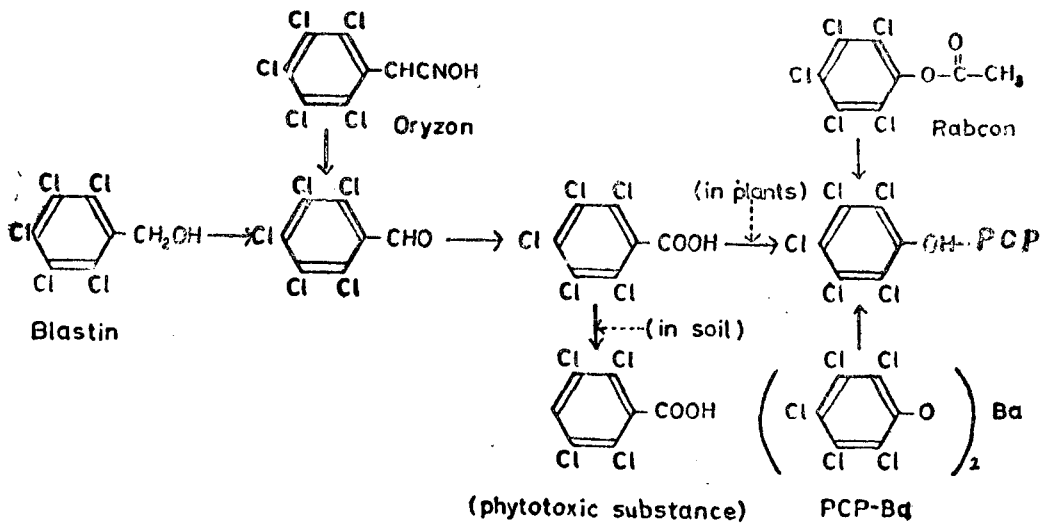


Fig. 2
Proposed Routes of Decomposition of organo chlorine fungicides for rice blast (K.Kakili, et al, 1968)



[殘留에 依한 菜蔬 障害]

1968年 日本의 各地에서 토마토 오이等 各種 菜蔬에 Virus 症狀의 生育障害가 發生되었다. 調査 結果 前年에 稻熱病 防除藥劑로서 Blastin 劑를 撒布한 밭질을 堆肥로 만드려서 使用한 때에 이 症狀이 菜蔬에 나타남이 判明되었다.

有機鹽素劑를 만들고 있던 各農藥會社 및 農林省의 研究機關에서는 그 原因을 檢討하고 있으나 現在까지의

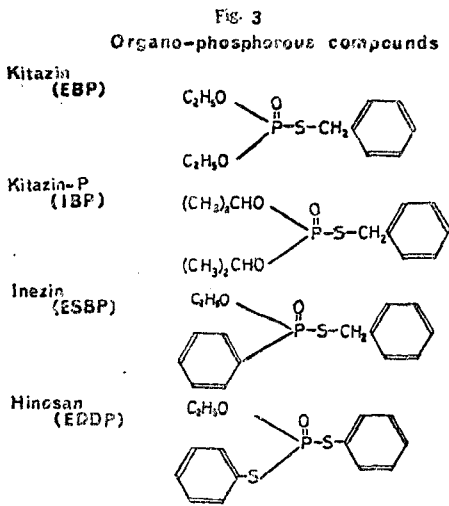
情報로서는 收穫時에 밭질에 附着하여 殘留하고 있던 Blastin 이 堆肥 또는 土壤中에서 分解하여 生진 pentachlorobenzoic acid 및 이것이 다시 脫鹽素하여 生진 tetrachlorobenzoic acid 等의 分解物이 藥害를 일으키는 것이 아닌가하고 生覺하고 있다.

한편 Rabcon 等 分解하여 곧 PCP 로 되어 pentachlorobenzoic acid 의 分解經路를 거치지 않는 有機鹽素劑는 殘留藥害의 狀情이 없다는 것도 確認되었다. 이것은 PCP 는 除草劑로서 使用되고 있으나 土壤中에서 不活性

化 되는 速度가 빨르므로 殘留藥害의 原因이 되지않기 때문이다.

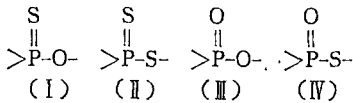
II. 有機磷系藥劑

有機磷劑는 처음 殺菌劑로서 使用되고 왔으나 Kitazin 이 稻熱病防除藥劑로서 發見된 以來 有機磷系 殺菌劑의 開發이 世界的으로 活潑히 推進되고 있다. 現在 Fig 3 에 表示된 4 種類의 藥劑가 稻熱病 藥劑로서 登錄되어 있다.



[化學構造와 抗菌活性]

有機磷劑는 P 에 結合하는 S 와 O 의 位置에 依하여 다음 4 種類의 型으로 나눈다.













Kitazin 誘導體에 있어서 이 4 種類의 型을 만드러 試驗管內에 있어서의 稻熱病菌에 對한 抗菌活性와 pot 試驗에 依한 稻熱病 防除效果를 본 結果⁹⁾ 表 2 에 나타낸 바와 같이 稻熱病菌에 抗菌活性를 나타내는 것은 (III) 과 (IV) 의 型이며 다시 pot 試驗에서 効力を 나타내는 것은 (IV) 의 型이라는것이 判明되었다. 現在 實用化되어 있는 4 種類의 有機磷殺菌劑는 全部 이 (IV) 의 型에 屬하고 있다.

殺菌劑로서 有機磷劑가 作用하는 때에는 昆蟲體內에서 (I) 의 型은 (III) 의 型으로, (II) 의 型은 (IV) 의 型으로 酸化되어서 効力を 發揮한다. 例를 들면 Parathion (I) 의 型은 生體內에서 Paraoxon (III) 의 型) 으로 變化하

여 効力を 나타낸다는 것이 알려져 있다. 그러나 稻熱病中에는 (I) 이 (III) 으로 되든지 (II) 가 (IV) 으로 되게 하는 酵素가 弱하므로 (I) 및 (II) 의 型의 有機磷劑는 殺菌劑로서 効력이 없다고 生覺된다.

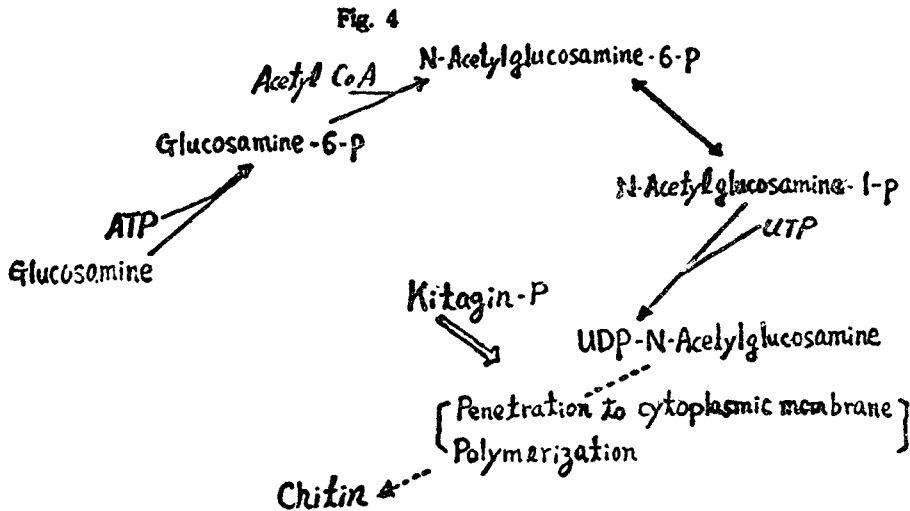
Table 2.
Fungicidal Activity of Kitazin Analogues

Chemicals		Growth of mycelia	Pot test
(EtO) ₂ · P(O)S · CH ₂		—	A
(iso.PrO) ₂ P(O)S CH ₂		—	A
(n-BuO) ₂ P(O)S (CH ₂) ₃		—	A
(isoPrO) ₂ P(O)O-CH ₂		±	D
(n-PrO) ₂ P(O)O (CH ₂) ₃		—	D
(n-BuO) ₂ P(O)O CH ₂		—	D
(n-PrO) ₂ P(S)O (CH ₂) ₃		≡	D
(EtO) ₂ P(S)O CH ₂		≡	D
(n-BuO) ₂ P(S)S CH ₂		≡	D
(iso-PrO) ₂ P(S)S CH ₂		≡	D
control.		≡	*

[作用機構]

有機磷殺菌劑의 作用은 動物이나 昆蟲의 神經酵素 Cholinesterase 를 阻害하는 것으로 有名하지만은 稻熱病과 같이 곰팡이(絲狀菌)는 神經이 없다 따라서 殺菌劑로서의 有機磷劑는 Cholinesterase 以外의 酵素를 阻害하고 있을 것이다.

이러한 點에 興味를 가지고 當研究室에서 研究한 結果, 有機磷殺菌劑의 作用點은 稻熱病菌의 細胞壁 特別 chitin의 合成阻害에 있음이 判明되었다.¹⁰⁾ 卽 Kitazin-P 를 稻熱病菌에 作用시키면 呼吸等 energy 代謝系의 酵素, 核酸, 蛋白質의 合成酵素等에 影響을 주지 않는 濃度에서 稻熱病菌의 細胞壁의 ¹⁴C-glucosamine 의 結合을 阻害하여 UDP-N-acetylglucosamine 이 蓄積됨을 確認하였다. chitin 은 UDP-N-acetyl glucosamine 이 많이 結合한 高分子 物質이므로 Kitazin-P는 이 UDP-N-acetylglucosamine 에서 chitin 을 合成하는 過程을 阻害하는 것으로 生覺된다.



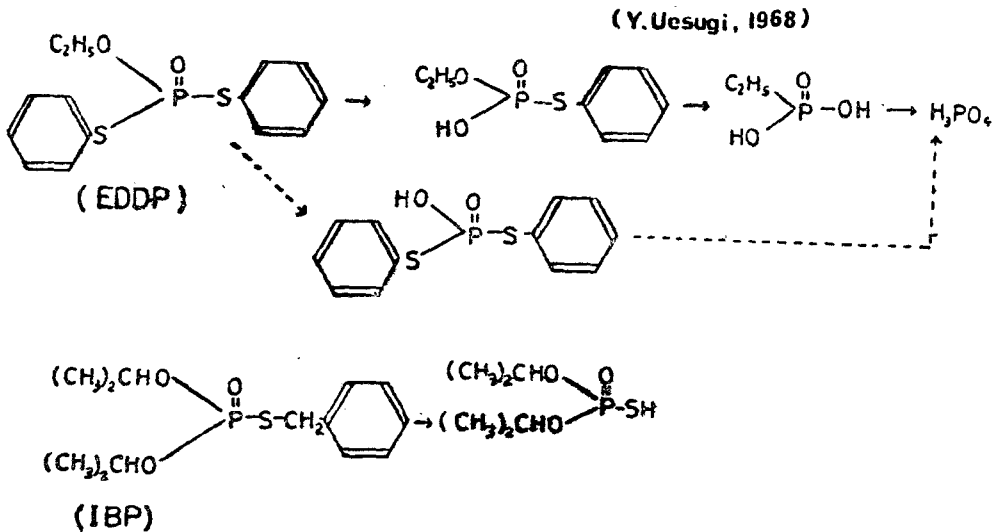
[냄새 문제]

豊作이 繼續되고 쌀이 남게 됨에 따라 “냄새나는 쌀” 이 話題가 되어 富山縣農業試驗場에서는 稻熱病防除藥劑로서 使用되고 있는 有機磷系 農藥과 쌀의 異臭에 大關係가 있다고 發表하였다.

Parathion 等 有機磷 殺菌劑가 大量으로 十數年 使用하여 왔음에도 不拘하고 냄새 問題는 일어나지 않았는데 稻熱病에 使用되는 有機磷劑만이 問題가 된것은 무슨 理由일가 그것은 殺蟲劑와 殺菌劑의 有機磷劑의 化學構造가 다르다는 點과 그것에 依하여 生기는 分解物이 다르다는 點에 依한 것으로 生覺된다.

現在 市販되고 있는 有機磷殺菌劑는 $>P(=O)(S)-$ 型이며 이 型의 有機磷化合物의 結合이 ㉑의 곳에서 끊어지면 問題는 없으나 ㉒의 곳에서 끊어지면 mercaptan($R-SH$; R 는 alkyl基)이나 thiophenol 等を 生成하는 可能性이 있다. 이 mercaptan 類는 實驗室에서 냄새가 나는 代名詞과 같이 말하고 있는 化合物이다. Parathion, Sumithion 等 水稻에 使用되고 있는 有機磷殺蟲劑의 大部分은 $>P(=O)(S)-O-$ 型이므로 ㉑, ㉒ 어느곳에서 끊어져도 merca-

Fig. 5
Proposed Routes of microbial Decomposition of EDDP (O-ethyl S,S diphenyl phosphorodithioate) and IBP (O,O isopropyl S benzyl phosphorothiolate) with P.oryzae.

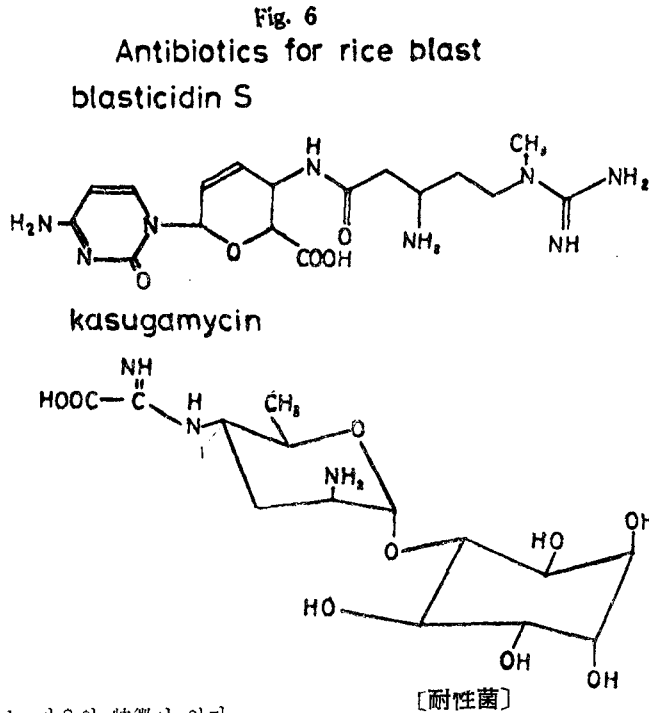


ptan 을 생성치 않는다. 또 Malathion 은 $\begin{matrix} \text{S} & \textcircled{B} \\ \parallel & \downarrow \\ > \text{P} - \text{S} - \\ & \uparrow \\ & \textcircled{A} \end{matrix}$ 형태이지만은 ③의 곳에서 분해되고 있음이 밝혀지고 있다.

農林省 農業技術研究所의 上杉博士等⁵⁾의 研究에 依하면 有機磷劑의 稱熱病菌에 依한 分解를 檢討한 結果 Fig. 5에와 같이 Kitazn-P는 ③의 곳에서 끊어진 分解物이 많고 Hinosan 은 ④의 곳에서 끊어진 分解物이 많음을 알 수 있다. 이 結果가 벼에도 適用된다면 Kita-zin-P는 냄새는 關係가 없다고 말할수 있다.

Ⅲ. 抗生物質⁶⁾

非水銀 稻熱病 防除藥劑의 第 1號로서 Blasticidin S가 開發된 後부터 農業用 抗生物質의 開發 研究가 旺盛하게 되어 이어서 Kasugamycin이 發見되었다. 兩抗生物質 모두 經濟的으로 安價하게 製造함에 功成하여 1969年度에는 兩抗生物質이 非水銀 稻熱病藥劑의 約 3分의 2를 占有하고 있다. 兩抗生物質의 化學構造를 Fig 6에 表示한다.



[作用機構]

農業用 抗生物質에는 다음의 特徵이 있다.

(1) 低濃度이며 效果가 있다. 有機鹽素劑 · 有機磷劑의 撒布濃度는 600 ppm 前後인데 Blasticidin-S는 10~20 ppm, Kasugamycin 도 20~40 ppm 이다.

(2) 菌絲의 生育阻害力이 强하며 治療의 效果가 있다. 兩抗生物質 모두 稻熱病菌의 呼吸等 energy 代謝系의 酵素는 阻害하지 않으나 蛋白質의 合成은 强하게 阻害하므로 菌絲가 生育할수 없게 된다.

(3) 殘留毒性的의 念慮가 없다. 抗生物質은 一般的으로 C.H.O.N.의 元素로 되어 있으며 重金屬이나 Halogen 등을 含有하지 않으며 比較的 分解하기 容易할뿐만 아니라 低濃度로서 撒布하므로 食品의 殘留危險은 거의 없다.

(4) 耐性菌이 되기 쉽다. 이것은 實用上 充分히 對策을 세워두지 않으면 안되는 問題이므로 問題點으로서 다음에 記述한다.

抗生物質에 限하지 않고 選擇性이 있는 低毒性 農藥이던 多量으로 連續的으로 使用하였을때 耐性菌의 問題를 考慮하여 들 必要가 있다. 더욱이나 抗生物質이라 하여도 耐性菌이 되기 쉬운것과 되기 어려운것이 있다.

Blasticidin S와 Kasugamycin의 耐性菌에 關해서는 農林省 農業技術研究所의 上杉博士等⁷⁾에 依한 研究가 있다. 試驗管內에 있어서 Blasticidin S에 比較하여 Kasugamycin은 容易하게 耐性菌을 얻을수가 있다. 또 表 3에 表示된 바와같이 Blasticidin S의 境遇에는 pot 試驗에서는 試驗管內에서 얻은 耐性菌에 對하여도 Blasticidin-S가 充分히 効力을 나타냄에 反하여 Kasugamycin은 耐性菌에 對해서 pot 試驗에서도 全혀 効力을 나타내지 않는다. 따라서 Kasugamycin의 單劑를 使用할 때에는 充分히 耐性菌에 對하여 考慮할 必要가 있다.

Table 3.

Effect of antibiotics on resistant strains

(Y. Uesugi, et al. 1969)

[I] blasticidin S

concentration	protective value	
	sensitive strain	resistant strain
blasticidin S 5 mcg/ml	100	86
10 "	100	100
20 "	100	99

[II] kasugamycin

concentration	protective value	
	sensitive strain	resistant strain
kasugamycin 20 mcg/ml	77	1
40 "	76	6
100 "	95	-11
200 "	97	52

끝으로 以上 簡単に 現在 日本에서 使用되고 있는 非水銀 稻熱病 防除藥劑의 現況과 問題點에 對하여 記述하였다. 上記 藥劑中 Hinosan (Bayer 製品) 以外の 藥劑는 全部 日本에서 發見되고 있다는 것은 稻熱病 藥劑와 같이 벼에 關한 研究는 歐美諸國보다는 日本이나 韓國과 같이 벼를 栽培하고 있는 나라들이 研究하기 容易하다는 것을 알수 있을 것이다. 끝으로 이번 韓國植物保護學會에 있어서 講演할 機會를 준데 對하여 榮光으로 生覺하며 感謝함과 同時에 學會員 여러분들의 發展을 마음으로 비는 바입니다.

引用文獻

- 1) 柿木和雄・見里朝正：“有機鹽素系いもち病防除藥劑の作用と代謝について”，日本植物病理學會誌，34(3) 189(1968)(講要)
- 2) 西木滿彦，右田正臣，守谷茂雄 見里朝正：“いもち病防除藥劑 Pentachlorophenylacetate の作用機作に關する研究”，日本植物病理學會誌，34(3) 188(1968)(講要)
- 3) 前田泰三，柿木和雄，阿部時，見里朝正：“有機りん殺菌劑キタジンの作用機作に關する研究，第2報，キタジン處理いもち病菌絲のアミノ酸誘導體の蓄積”日本農藝化學會誌，投稿中(1969)
- 4) 柿木和雄，前田泰三，阿部時，見里朝正：“有機りん殺菌劑キタジンの作用機作に關する研究，第1報いもち病菌菌絲呼吸系，蛋白質，核酸，細胞壁の合成系，細胞内容物の漏出におよぼす影響”日本農藝化學會誌，43(1) 37~44(1969)
- 5) 上杉康彦，富澤長次郎：“いもち病菌による EDDP の代謝”日本植物病理學會誌，34(5) 372(1968)(講要)，“いもち病菌による IBP の代謝”日本植物病理學會誌，35(2) 132(1969)(講要)
- 6) 見里朝正・米原弘：“農藥用抗生物質の發展”，化學の領域，22(7)，42~47(1968)
- 7) 上杉康彦，片桐政子，福永一夫：“いもち病菌の抗生物質および有機磷劑に對する耐性”，農業技術研究所報告(c)，23，93~112(1969)