Ethyl Phenethynyl Mercury 於土壤中之移行與殺菌效果之研究

楊騰金　譯

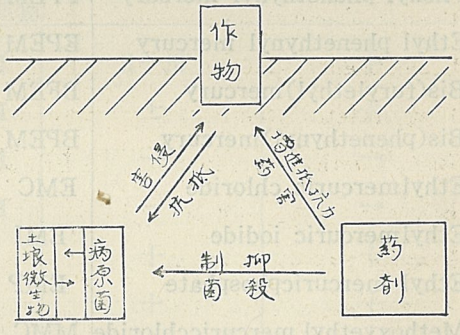
臺灣省農業試驗所

前言

一般土壤病害很少於地面部份呈現明顯的病斑，其病勢之進展亦頗緩慢，加之迄今未有理想的防治方法，因此一般人對其認識遠比對其他病害爲低。雖然幾種重要之土壤病害已大致爲吾人知悉，但對其病原菌仍有許多不明瞭之處，尤其是病原菌生態方面之研究，今後將更爲需要，同時有關土壤病害之防治藥劑及針對病原生態之藥劑使用方法等均爲亟待研討之課題。

土壤病害與藥劑防治之關係，如圖一所示，土壤猶如微生物之溫床，存在於同一土壤之病原菌和其他微生物，由於共生，拮抗作用等關係而進行着激烈的生存競爭，一旦將寄主作物種植於土壤，寄主與病原菌之間頓形成如防禦者與攻擊者之關係。爲病害防治之目的而施用藥劑於土壤，則藥劑能影響土壤微生物，同時亦能影響寄主作物，對前者，發生殺滅或生長抑制作用；對後者，或增加其抵抗力；或無影響，甚或發生藥害而減低其抗病力。土壤病害之防治效果，如上所述乃多方面作用之綜合結果，對病原菌之抑制作用強烈並有益於寄主作物健康之藥劑，其效果則優，反之，若有害於寄主作物使之減低抗病力之藥劑，則寄主抗病力之減低將與其殺菌效力相互抵消。土壤殺菌劑，以往有 Chloropicrin, Carbon disulfide, Methyl bromide 等幾種燻蒸劑，但這些藥劑在使用方法上，有着很大的限制，以下所述將及之Ethyl phenethynyl mercury 在這方面之範圍單性極大，可說爲性質完全不同於以往之燻蒸劑之土壤處理劑。含有 Ethyl phenethynyl mercury 之 Acetylene系水銀化合物爲日本三共株式會社有關 Acetylene 諸化合物研究中之一部份。Acetylene 系水銀化合物係由 RC≡C•HgC≡CR （Ⅰ型），RC≡C•HgR'（Ⅱ型）及RC≡C•HgCl（Ⅲ型）等三種形態之化合物所合成，但後者之化學性質比前二者較不安定，其特徵亦不易顯現。（Ethyl phenethynyl mercury）屬Ⅱ型）。

圖一：作物病害與藥劑處理之關係



Ethyl phenethynyl mercury 於土壤中之移行與殺菌效果與以往常被用作農業殺菌劑之其他水銀化合物作一比較，則易於了解。爲方便起見，茲以比較方式記述於下。

以水銀劑用作土壤殺菌劑之試驗已有許多前例，而在實際防治上亦有許多成效可舉，諸如十字花科根腐病與菠蘿白絹病之施用昇汞；於草黑根病之施用 Ethyl mercuricphosphate；蔬菜類苗立枯病之施用 phenyl mecuricacetate, Methoxyethyl mercuric chloride, Ethyl mercuricphosphate 及 Ethylmercuric chloride；麥類紅色雪腐病之施用phenyl mercu-

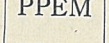
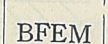
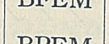
* 本文原刊於新農藥雜誌 Vol. 17 No. 5，1963.角　博次原著

ricacetate ；麥類株腐病之施用 Ethylmercuric paratoluene sulfonanilide ；稻苗腐敗病之施用 phenyl mercuricacetate 及 Methoxyethyl mercuric chloride 等等。由上數例看出，所使用之水銀劑均爲種苗消毒劑，因其特有之廣泛抗菌範圍及強烈殺菌效果，始偶被用作土壤殺菌劑，並非專爲土壤殺菌而研究之產物。吾人皆知，水銀劑施於土壤，能爲土壤膠體或有機質等吸着，或於土壤中變性，因此作爲土壤殺菌劑之藥劑，自然應選擇符合此等性質者始可，吾人試以土壤殺菌劑應具備之條件爲主題，將(1)不易爲土壤吸着者，(2)於土壤中之蒸散性能強烈者，及(3)對作物之藥害較小者等三點分述如下。

抗菌力與藥害

供試水銀化合物種類，其對植物病原菌之抗菌力及對幼小植物之藥害，分別列於表一，表二及表三。

表一：供試化合物

名稱	代號	化學構造	分子量	融點 (°C)
Phenyl phenethynyl mercury	PPEM		378.83	97
Ethyl phenethynyl mercury	EPEM		330.79	※
Bis(furylethyl)mercury	BFEM		384.79	118
Bis(phenethynyl)mercury	BPEM		402.90	125
Ethylmercuric chloride	EMC	C_2H_5HgCl	265.13	189.5～190.5
Ethylmercuric iodide	EMI	C_2H_5HgI	356.59	186
Ethyl mercuricphosphate	EMP	$(C_2H_5Hg)_2HPO_4$	555.33	174～175
Methoxyethyl mercuricchloride	MMC	$CH_3OC_2H_4HgCl$	259.15	68～69
Phenyl mercuricacetate	PMA		336.61	149.5～150.5
Mercury chloride		$HgCl_2$	271.52	275

* b.p.=110～120°c (at 7mm Hg)

表二：病原菌發育抑制最低濃度

供試化合物 \ 供試菌	稻熱病菌	稻胡麻葉枯病菌	稻紋枯病菌	稻赤銹病菌	蕃茄萎凋病菌	茄立枯病菌	桃炭疽病菌	梨黑斑病菌	稻白葉枯病菌	根頭癌腫病菌
PPEM	1	1-3	3	1	1-3	3	1-3	1	1	1-3
EPEM	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

BFEM	1	1	10	1	1-3	10	1	1	1	3
BPEM	1	3-10	10-30	1	3-10	10-30	3	1	1-3	10
EMC	1	1	1-3	1	1-3	1-3	1-3	1-3	1	1
EMI	1	1	1-3	1	1	1	1	1	1	1
EMP	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
MMC	1	1-3	3	3	3	3-10	3	1	1	1
PMA	1	3	3-10	1-3	3	1-3	1-3	1	1	1-3
$HgCl_2$	10	30	100	10	30-100	30	30	30	3	3-10

在非生狀態（In vitro）之抗菌力，除昇汞以外各供試藥劑間並無顯著差異，但若以 Acethylene系諸水銀化合物而言， BFEM，BPEM（均屬Ⅰ型）比 PPEM 及 EPEM （均屬Ⅱ型）之抗菌力爲低。

撒佈於蘿蔔（美濃早生）及稻（觀音仙幼苗之藥害，以 PMA 最爲顯著，能使供試植物罹受藥害而枯死。Acetylene系水銀化合物中屬Ⅰ型者全無藥害，而EPEM與MMC之藥害程度略同。

表三：藥　害

供試植物 / 撒布濃度 / 供試化合物	蘿蔔幼苗 Hg50ppm 懸濁液	稻(觀音仙)幼苗 Hg 100ppm懸濁液
PPEM	卄—卅	十
EPEM	士	十
BFEM	一	一
BPEM	一	一
EMC	十	十
EMI	十	十
EMP	十	十
MMC	十	十
PMA	++++（幾乎枯死）	+++ （枯死）

土壤滲透性

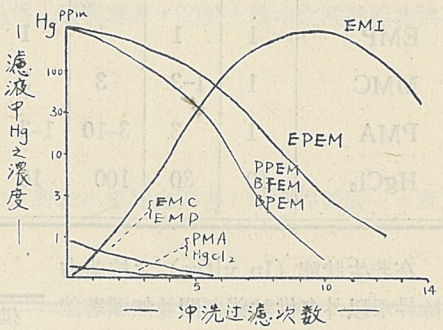
爲測定藥劑之土壤滲透性，取內徑20mm，長350mm之玻璃管，裝入50g風乾土壤，其高度約爲 20mm ，其後注入50ml供試水銀化合物（Hg 1,000 r/ml），待其完全爲土壤吸收，再加水50ml 冲洗，如此重複加水12次，取其每次濾液供作稻胡麻葉枯病病原菌胞子之發芽試驗，以測定其殺菌力。先求得各供試濾液之殺菌力，再由表四推算其水銀化合物之含量，結果如圖二所示。

EPEM，PPEM，BFEM 等於 Acetylene 系水銀化合物中爲土壤滲透性極爲良好之幾種，其大半殺菌成分存在於初期冲洗濾液中而濃度漸次低下； EMI 之土壤透過性較爲遲緩，而 EMP，EMC，PMA，及昇汞等均不易於其冲洗濾液中檢出抗菌成分。

表四：水銀化合物對稻胡麻葉枯病菌胞子發芽之抑制力

供試化合物	胞子發芽最低阻止濃度 (Hg ppm)
PPEM	0.3—1.0
EPEM	0.3—1.0
BFEM	0.3—1.0
BPEM	0.3
EMC	0.3
EMI	0.3
EMP	0.3
PMA	0.3—1.0
$HgCl_2$	3—1.0

圖二：水銀化合物之土壤透過性



作過土壤滲透性試驗，復將 EPEM，BPEM，EMI，EMP，及 PMA 等幾種化合物供作 Kaolinite，Bentonite 及 Ion Exchange Resin之吸着試驗，結果爲前者之吸着性並無大差別，爲後二者之吸着性則頗明顯。土壤滲透性良好之 Acetylene 系水銀化合物爲 Bentonite 及 Ion Exchange Resin 之吸着量極爲微小。

蒸散性能

以圖三所示之簡單方法作水銀化合物蒸散性能之比較測定，取直徑 9cm 之玻璃容器，如一般菌落生長培養試驗，接種一定體積菌絲接種原，並於培養容器內放置吸着一定量（每培養皿 0.25及 0.50mg Hg）供試藥劑之圓形濾紙，置適溫下培養一定時間，調查菌叢生長情形以探測其受水銀蒸氣之影響。

Piricularia oryzae, *Cochliobolus miyabeanus*, *Pellicularia sasakii*, *Fusarium oxysporum*, *Alternaria kikuchiana*, *Pellicularia filamentosa* 及 *Aspergillus niger* 等七種菌供作十種水銀化合物之試驗結果，歸納爲下列三類（如圖四）。

(1)蒸散性強烈者（Z類），如 EPEM，EMC，EMP，EMI

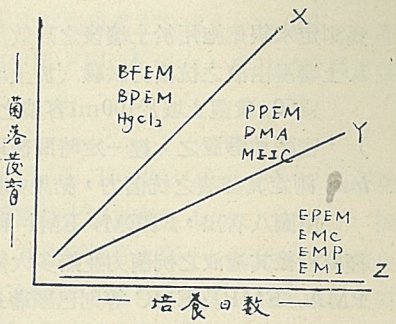
(2)蒸散性中等者（Y類），如 PPEM，PMA，MMC.

(3)蒸散性低微者（X類），如 BFEM，BPEM，$HgCl_2$

圖三：蒸散性能試驗裝置

因供試病原菌種類不同，在同一程度蒸散性能類中各藥劑之效果順次不盡一致，但於上列三大類中之順次則無顛倒現象。

圖四：水銀劑之蒸散性能



有機水銀化合物之蒸氣壓，論其Hg 或 $HgCl_2$，吾人已知脂肪族水銀化合物比芳香族水銀化合物爲大。茲將EPEM測定之蒸氣壓列於表五。有機水銀化合物之蒸散因藥劑與土壤之接觸而受影響甚大，作者等爲探測藥劑蒸氣與土壤之關係而作下述試驗。如圖五所示，使水銀化合物之蒸氣通過一定量之土壤，視其對供試菌落之影響。將一定量水銀化合物注入玻璃圓筒(A)，使其蒸散氣體通過玻璃環(B)之土壤而作用於菌落，結果如圖六所示。參照不透過土壤之藥劑之氣體制菌試驗結果(圖七)，可將水銀化合物之氣體土壤透過性分作下列三大類：

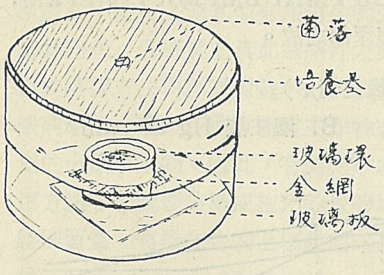
(a)透過性良好者：EPEM，EMC，EMI，PPEM，BFEM，BPEM.

(b)透過性中等者：EMP

(c)透過性微弱者：MMC，PMA.

EPEM，EMC，EMI 三者之蒸散性能良好，而且容易透過土壤，其對土壤粒子間隙之病菌殺滅力必爲理想。

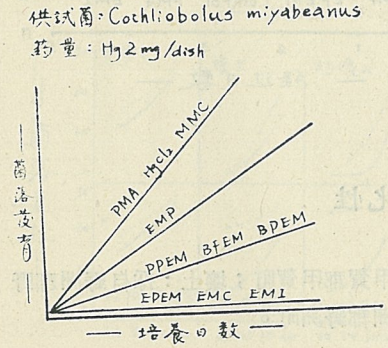
圖五：Hg蒸氣土壤透性試驗裝置



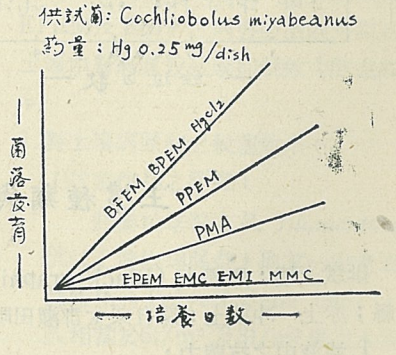
表五：EPEM之蒸氣壓（分子流出法測定）mm Hg

水銀化合物 / °C	PMA	EMC	EPEM
10	1.7×10^{-9}	8.5×10^{-5}	5.4×10^{-4}
20	9.6×10^{-9}	4.6×10^{-4}	9.4×10^{-4}
30	4.6×10^{-8}	4.1×10^{-4}	1.6×10^{-3}

圖六：通過土壤層之Hg蒸氣對菌之生長影響



圖七：無通過土壤層之Hg蒸氣對菌之生長影響



水銀化合物於土壤中之殘效期間

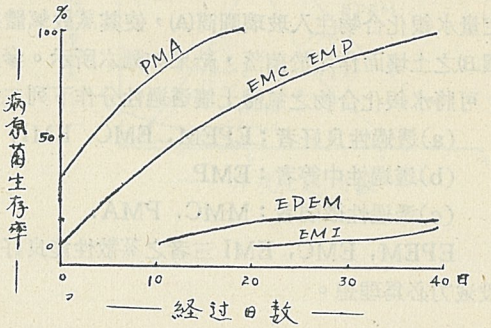
爲測定水銀劑施用於土壤後之殘效期間而作下述幾種試驗：

1.土壤浸出液之抗菌力試驗（於土壤中密閉之條件下）：

盛50g殺菌土壤於100ml容積之着色瓶，注入 20ml 供試藥劑溶液（濃度爲 50r/ml Hg），密閉並靜置之，經一定時間後取出土壤，加水20ml，充分攪拌後過濾，以*P. filamentosa* 測定其濾液之抗菌力，結果如圖八所示

由圖八看出，EPEM，EMI 兩種藥劑經處理後其濾液之抗菌力並無多大變化，PMA，EMP及 EMC 等則已顯著地減低其抗菌力。

圖八：水銀劑於土壤中之殘効（密閉狀態）

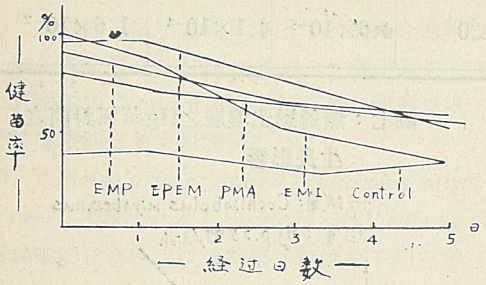


2.冲洗狀態下之殘留效果（不密閉之條件下）：

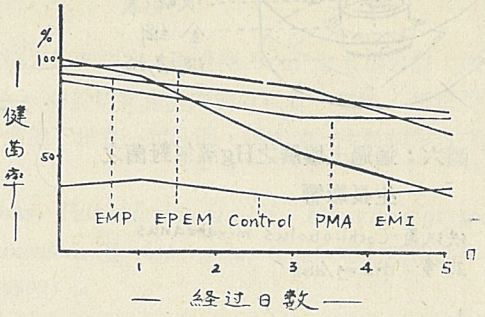
以直徑 15cm燒杯盛取砂質壤土，注入相當於 3l/m² 量之水銀劑（ 10r/ml ，25 r/mlHg ）。從處理翌日起，每天以潰水壺灌注相當於5mm雨量（年雨量 1800mm）之水 ， 並於每一定時間播種豇豆於該土壤，同時接種病原菌（*P. filamentosa*），調查幼苗被害率，以推算殘存於土壤之水銀劑制菌效力。結果如圖九所示，EPEM，EMI 之效力減低程度比 PMA，EMP爲大；因 EPEM，EMI 之土壤滲透性良好，似因每次灌水使之移行於土壤深部之故。

圖九：水銀劑於土壤中之殘効（灌水後之情形）

A. 灌注液 Hg 10 ppm



B. 灌注液 Hg 25 ppm



土壤種類與水銀劑之靜化性

供試土壤：黑墨土（Black graphite）：採自滋賀縣甲賀郡甲賀町；壤土：採自野洲郡野洲縣；赤土一冲積土：採自栗太郡瀨田町；砂壤土：採自野洲郡野洲町。

1.濾液中之抗菌力：

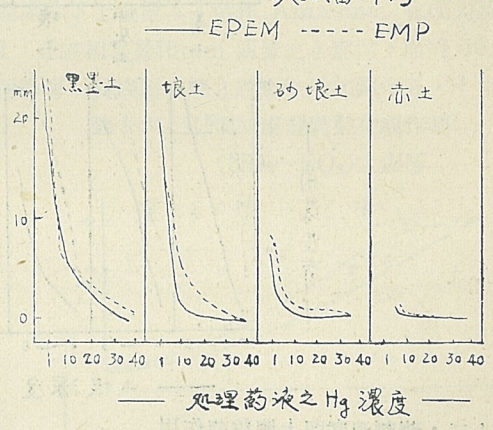
40g 土壤中加入 40ml 水銀劑溶液（40r/ml），充份攪拌，經24小時後，吸取其濾液，以

P. filamentosa 檢測其制菌力。又爲檢視有機質之影響，將腐熟堆肥乾燥磨碎後，參入10％於土壤以作試驗，結果如圖十所示，對水銀劑吸着力之大小次序爲黑墨土》壤土＞砂質壤土≒赤土。有機質之影響頗大，各種供試土壤對 EMP 之吸着力都比 EPEM 爲大，尤其於有機質含量高時，其差異更大。

2.濾過後殘存於土壤之抗菌力：

取上記供試土壤各 40g ，加入40ml水銀劑（Hg 1, 3, 5, 10, 20, 40r/ml），充分攪拌經24小時後行減壓過濾，取其土壤作制菌力測定，其法爲盛裝土壤於直徑 4cm 之培養皿，接種 *P. filamentosa*（接種原半納入土壤中），置28°C培養，其生育情形如圖十一所示，土壤殘存之抗菌力，以赤土，砂質壤土較高，而黑墨土較低。由上二試驗結果可知，赤土及砂質壤土之處理濾液所含抗菌力既高，而處理後殘存於土壤之制菌力亦高，反之壤土與黑墨土者均低，此乃因水銀劑能爲土壤吸着而靜態化之故。供試土壤對水銀劑之靜化能力次序爲黑墨土＞壤土》砂壤土＞赤土。

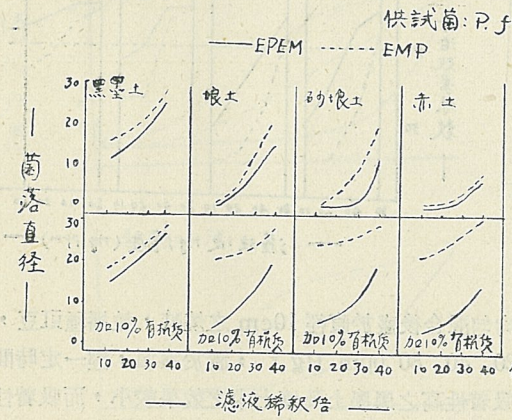
圖十：藥液經土壤濾過後所保有之制菌力



對土壤消毒之觀察

前已述及，土壤病害係由寄主土壤寄生菌之間關係之建立而發生，爲防治土壤病害之土壤菌劑以能殺滅或抑制病原菌而不使寄主或其他有用微生物受害者爲理想，但事實上具此選擇性之藥劑或其獲得方法均極爲困難，因一般能殺滅病原菌之藥劑多能傷害寄主作物或有用的土壤微生物。因此，有關藥劑之使用方法，即處理時機或施用藥量等均應特別留意。有機化合物土壤殺菌劑甚異於 Chloropicrin, Methyl bromide 與 Wapam ，其對寄主作物之藥害較小，宜於作物栽植前或生育期中使用，作者等爲探測有機水銀劑於土壤中之實態，曾調查有關EPEM及EMP之病害防治效果與其於土壤中對病原殺滅或抑制效力間之關係。

圖十一：濾過藥液之土壤保有之制菌力



1.對土壤病原菌之殺菌效果：

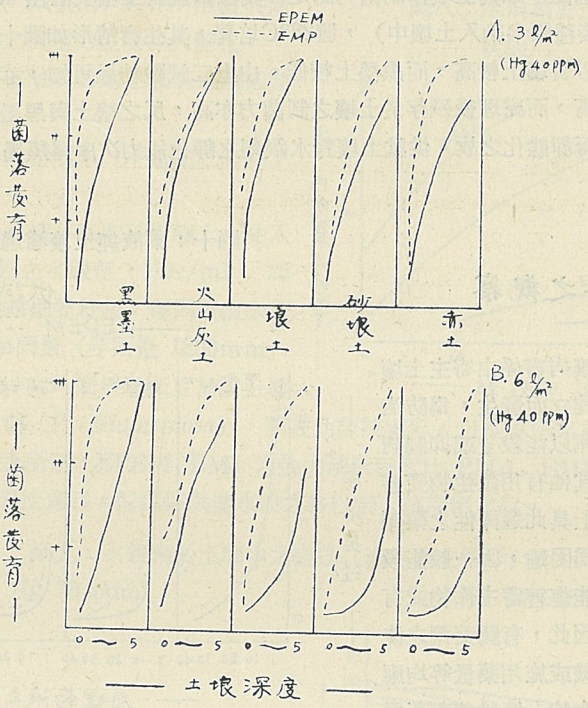
(1)殺菌作用之深度：

將麥粕培養之*P. filamentosa*與供試土壤均勻混合，取其一定量盛入膠塑杯（Polyethylene cap），注入相當於6l/m² 及3l/m² 量之水銀劑（40r/ml Hg）溶液，經24小時，自土面向下每 1cm 深挖取土壤標本，測定其中病原菌之活力。

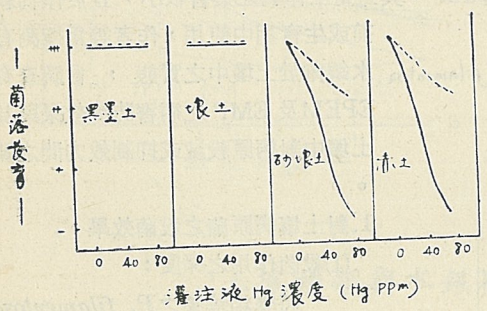
(2)藥劑濃度與殺菌作用：

供試土壤盛於塑膠杯，*P. filamentosa* 之固體平面培養菌落以栓塞鑽孔器(Cork borer)切取後埋置於3cm 深處，其後注入相當於 3l/m² 量水銀劑溶液（1, 3, 5, 10, 20, 40, 80 r/ml Hg），靜置 24 小時後調查菌體所受影響。以上試驗 1、2 之結果如圖十二、十三所示，由於土壤種類不同其效果差異頗爲顯著，於黑墨土及火山灰土中供試菌不易被殺滅，於赤土中則頗易之。

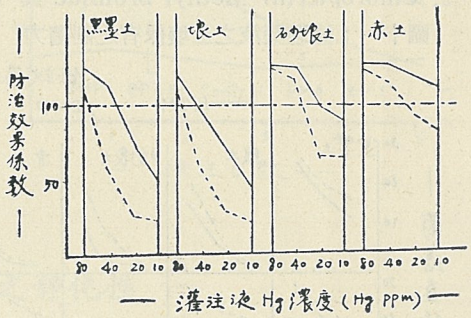
圖十二：於不同深度土壤之殺菌效果



圖十三：藥劑濃度與土壤殺菌作用



圖十四：豇豆立枯病防除效果



2.病害防治效果：

麥粕培養之 *P. filamentosa* 與供試土壤均勻混合後盛於直徑 10cm 之燒砵，並播種豇豆，其後灌注相當於3l/m²量之藥劑（濃度爲 10, 20, 40, 80 ppm Hg），置於室溫，經一定時間後調查其發病率。如圖十三所示相似，對藥劑吸着性高之黑墨土及壤土中之效果較小，而吸着性低之砂質壤土等之效果較大，此與上述藥劑於土壤中之殺菌效果（試驗 1）相互一致。

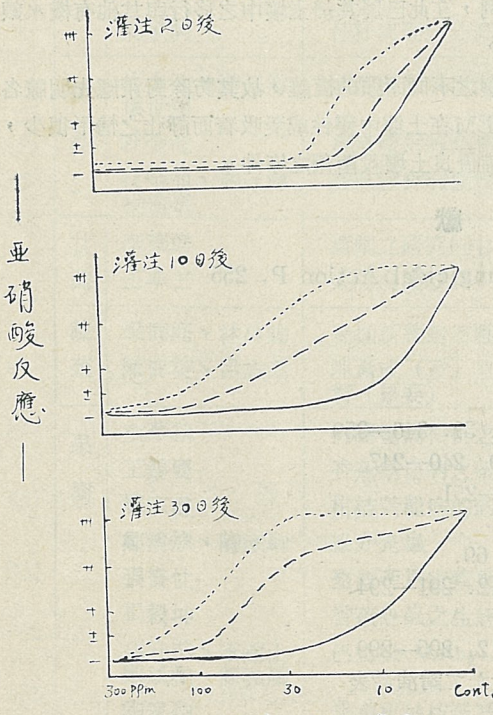
以上根據試驗1、2之結果，藥劑之土壤殺菌效果與病害防治效果雖顯一致之關係，但於病害防治之觀點言之，實無須求其完全殺滅存在於根圈範圍內之病原菌，以病原菌密度之減低及生育阻礙等抑制其於土壤中之活動，即可獲致防治目的。若考慮病原菌侵害寄主之必要因素——諸如病原菌濃度，活力與其病原性等，則因藥劑處理後病原菌之侵害力可減低多少，或其減低之程度與發病程度間之關係，實爲不易瞭解之問題，蓋因病害係由病原菌與寄主之間相互影響而發生，而構成病害程度差異之因素是動的，故其效力之評價與分析皆甚困難。若概略歸納各種因素，可將病害程度，病原菌之侵害力及寄主之抗病力（先天與後天）之間的關係，寫作下式：

$$\text{被害度}\alpha\frac{\text{病原菌之侵害力}}{\text{寄主之抗病力}}$$

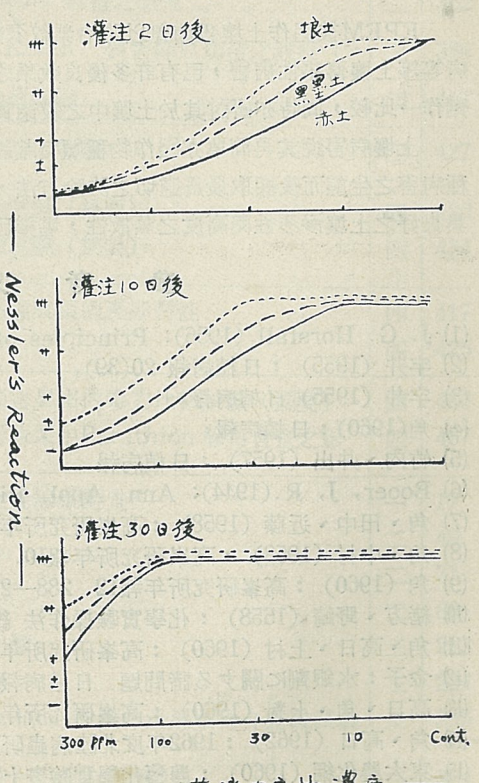
對有用微生物之影響

由於土壤殺菌劑之施用，土壤微生物之生育相自然將因之改變。作者曾調查爲吾人認爲於農業上較重要之有用微生物Ammonia化成菌及硝酸化成菌等因EPEM之施用而受之影響。供試土壤是黑墨土，壤土及赤土等三種，各使其保持最大容水量之50%溫度，裝入長約20cm之塑膠圓筒（Vinyl cylinder）中並注入相當於3l/m²量之EPEM（濃度爲10, 30, 100, 300, ppm Hg）溶液。處理後第2, 10,及 30天自表土及10cm深處取下土壤標本，供作 Ammonia 化成力及硝酸化成力試驗（[15]）。在第一次土壤標本取得後，雖經相當於10mm 雨量之水灌注，而將 10cm 深處之土壤經全盤調查，其化成力均未看出有何影響。其表層土壤之調查結果如圖十五、十六所

圖十五：EPEM處理對氨化成作用之影響



圖十六：EPEM處理硝酸化成作用（$NH_3\rightarrow NO_2$）之影響



示，硝酸化成作用比Ammonia化成作用容易受影響。

土壤種類間以赤土所受影響最爲顯著，壤土及黑墨土則影響很小，此種因藥劑而受抑制之化成作用，能隨時日而恢復，經一個月後，大都能恢復正常。如上雖於實驗室之條件下已減低化成能力之表土亦能恢復，可想在自然狀態下之田間土壤所受影響必更微小，表六爲一良好之實例。

表 六

調查項目	土壤採取部位	灌注液水銀濃度(Hg ppm)			
		40	20	10	0(水)
Ammonia 化成	表層(0— 5cm)	卅	卅	卅	卅
	內層(15—20cm)	卅	卅	卅	卅
硝酸化成	表層(0— 5cm)	十	卅	卅	卅
	內層(15—20cm)	卅	卅	卅	卅

註：試區面積：1小區4m,2重複、藥劑施用量：3l/m²
調查：處理後第七天。

結 論

EPEM被用作土壤殺菌劑以防治紫紋羽病，白紋羽病， 稻苗立枯病及蔬菜類立枯病，白絹病等等土壤傳染性病害，已有許多優良效果之前例，在此已將其於土壤中之移行與其他有機水銀劑作一比較，同時亦研討其於土壤中之殺菌實態。

土壤病害說其再簡單亦因作物種類與栽培土壤之不同而顯的複雜，故其防除對策應先明瞭各種病害之生態而後採取最爲適切之防除方法，EPEM在土壤中變性或受吸着而靜化之情形很少，具良好之土壤滲透性與高度之蒸散性，堪稱已具備優良土壤殺菌劑之條件。

參 考 文 獻

(1) J. G. Horsfall (1956): Principles of Fungicidal Action P. 255
(2) 宇井 (1955) ：日植病報 20(39),
(3) 宇井 (1955) 日植病報。
(4) 角(1960)：日植病報
(5) 竹內、井出 (1957) ：日植病報
(6) Booer, J, R.(1944): Ann. Appl. Biolg. 31: 340—359
(7) 角、田中、近藤 (1958) ：高峯研究所年報10. 240—247
(8) 角、中村 (1958) ：高峯研究所年報10. 247—251
(9) 角 (1960) ：高峯研究所年報12. 288—291
(10) 緒方、野崎 (1658) ：化學實驗操作法 續(1) 69.
(11) 角、高日、上村 (1960) ：高峯研究所年報 12. 291—294.
(12) 金子：水銀劑に關する諸問題 日植病報
(13) 高日、角、上對 (1960) ：高峯研究所年報 12. 295—299.
(14) 角、高日 (1962) ：1962年度北陸病蟲研究會たて講演發表
(15) 東大農化編 (1960) ：農藝化學實驗書上72頁