

銀を素材としたはじめての農薬

金属銀剤の開発とその利用技術

大阪府立食とみどりの総合技術センター

草刈 真一・岡田 清嗣
伊 藤 克 彦

株式会社サトーセン

はじめに

農薬に利用されていた金属には、水銀、ひ素、亜鉛、銅、スズ等があるが、銀の利用事例はない。銀は、水銀、銅、カドミウムに比較して微生物に高い殺菌活性を示すが、ほ乳類に対して毒性が低く、人の病気の治療に古くから利用してきた。例えば、硝酸銀は、19世紀後半から神経病の治療に使われ、20世紀には、化膿防止効果を利用していぼや火傷の治療に用いられてきた。近年、銀は無機系抗菌剤として衛生、医療の分野、浄水器の殺菌や日常使う生活用品に用いられ、銀を抗菌剤とした商品が多く見られる（高麗、1996）。我々は、この銀を作物の病害防除に利用することを検討し、中でも、溶液中で高い殺菌活性を示す銀の特徴を利用し、水耕栽培の培養液殺菌に利用することを検討してきた（草刈ら、1994；草刈ら、1998）。銀は、金、銅と同様、I 属 a 類に属する貴金属で（precious metal），植物への蓄積が少ないという特徴があり、薬害が防止できれば実用化が可能と考えられた。2002年11月、銀を使った農薬「オクトクロス」が金属銀剤としてキュウリ根腐病に登録された。銀が農薬として利用されるのはオクトクロスが最初であり、また養液栽培で培養液に利用できる資材として認められたのも初めてと考える。本編では、オクトクロスの開発とその特性について報告したい。

I 水耕栽培への銀の利用

水耕栽培では、培養液を介して伝搬する疫病等鞭毛菌類による被害が多く、登録農薬がないことから防除法の開発が求められてきた。長江（1980）は、疫病の防除に銅イオンが有効であることを報告したが、濃度によっては薬害が発生し、防除効果を得ようとすると薬害が問題となつた。水耕栽培では金属塩を培養液に用いるが、塩類の中には病原菌に対して殺菌活性を有するものがあり

Metallic Silver, a New Material for Fungicide-Development of Metallic Silver fungicide <Oct cloth> and its valiations.
By Shin'ichi KUSAKARI, Kiyotsugu OKADA and Katsuhiko Ito

（キーワード：銀、酸化銀、銀イオン、水耕栽培、根腐病、ビシウム、フザリウム、オクトクロス）

(KOOHAKAN, 2002)，培養液成分を利用した防除方法も可能となる。

水耕栽培では、古くから写真のフィルムを培養液に入れると疫病の発生が防止できるということが知られている。また、神納（1970）は、5~10 ppm のチオ硫酸銀で疫病防除できることを示したが、硝酸銀等、銀塩の殺菌効果は、チオ硫酸銀の1/500以下の30~50 ppb の濃度で植物病原菌を殺菌し、銅塩に比較して薬害の発生する濃度との差が大きく、培養液中の病原菌の殺菌に有効と判断された（草刈ら、1994）。銀は、高価であるが使用濃度は極めて低く、安全性、価格等で実用性があると考えられ、銀を利用した防除資材の開発を検討した。

II 銀イオンの殺菌効果

NAEGELI は、銀が 9.2×10^9 M という極めて低分子で微生物を殺菌することから oligodynamic という表現を使った（NAEGELI, 1893）。銀は酸化物や硝酸化合物等塩類にすると殺菌活性を示し、水素気流中で冷やして固めた純粋な銀では殺菌力は認められない（RUSSELL and HUGO, 1994）。硝酸塩等イオン化した銀の殺菌作用は水銀よりも高く（SOMER, 1961），殺菌活性は、銀>水銀>銅>金=パラジウム>トリウム>白金>カドミウムの順に高い（PETERSON and MINSKY, 1985）。水溶液中で銀は、30 ppb の濃度で大腸菌を一時間以内に 99.9% 殺菌するが、寒天培地上では、大腸菌で 780 ppb の濃度が必要となり、殺菌効果は、水溶液に銀イオンが溶出することが必要と思われる。

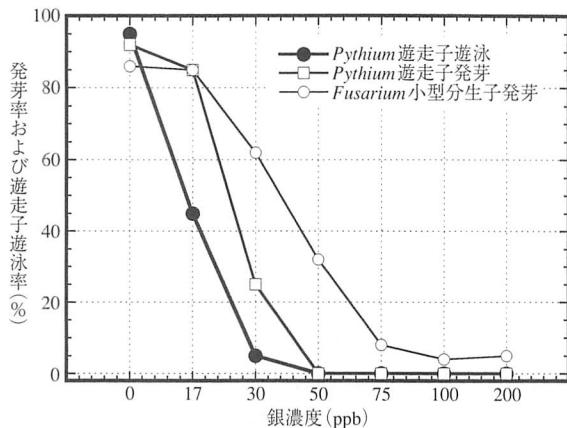
III 植物病原菌類に対する銀の殺菌力

硝酸銀を用いて、植物病原菌に対する殺菌効果を検討したところ、低濃度で高い殺菌効果が得られる（表-1、図-1）。水に難溶性のヨウ化銀の飽和溶液（30 ppb）を用いて、*P. aphanidermatum*, *P. sp. group F* の遊走子に対する殺菌効果を調査すると、17 ppb で遊泳運動に阻害が認められ、30 ppb の溶液中では胞子発芽も阻害される。

SLADE らは（SLADE and PEGG, 1993），30~100 ppb の範囲で、*Phytophthora*, *Pythium*, *Verticillium* の遊走

表-1 銀による植物病原菌の殺菌効果

微生物の種類	最小阻止濃度 (ppm)
<i>Pythium aphanidermatum</i> (遊走子)	0.02
<i>Fusarium oxysporum</i> (小型分生子)	0.1
<i>Percularia oryzae</i> (分生子)	0.05
<i>Ralstonia solanacearum</i> (菌体)	0.05

図-1 *Pythium* 属菌遊走子および *Fusarium* 属菌小型分生子に対する銀濃度の影響

P. aphanidermatum の遊走子を所定濃度の硝酸銀溶液中に導入し、1分後の遊走子運動を調査した。発芽率は、*F. oxysporum* 小型分生子、*P. aphanidermatum* 遊走子を3分間処理後、選択培地に接種し、発芽率を調査した。

子、分生子の発芽が抑制されることを報告しており、銀が植物病害の防除に有効な資材となることを示している。

IV 銀を担持した布「オクトクロス」からの銀の徐放と殺菌効果

オクトクロスは、ナイロン製の布3,000 cm²に700 mgの銀を担持したもので、担持された銀が空気により酸化され酸化銀になることから、その表面は黒～褐色を呈する。布を水耕培養液等塩類溶液に浸漬すると、培養液中に銀が徐放されるが、銀の溶出量は、布に付着させる銀の量や培養液のpHに影響を受ける。オクトクロスからの銀の徐放量は、布を培養液に浸漬後16時間で30 ppbに達し、遊走子の発芽率が低下する(表-2)。オクトクロスを添加した培養液中では、*P. aphanidermatum* の遊走子が遊泳運動を停止し、発芽も阻害される(図-2)。また、*Pythium* 属菌のみならず、*Fusarium* 属菌の小型分生子、*Botrytis cinerea*、*Pyricularia oryzae* 等の糸状菌類の分生子、*Ralstonia solanacearum* が不活化さ

表-2 オクトクロスを水耕培養液中に添加したときの、銀の徐放と遊走子の発芽阻害

オクトクロス添加からの時間経過	培養液中の銀濃度 (ppb)	遊走子の発芽率 (%)
10分	0	75
1時間	0	68
8時間	10	52
16時間	30	3
24時間	40	2
48時間	40	3
72時間	40	0

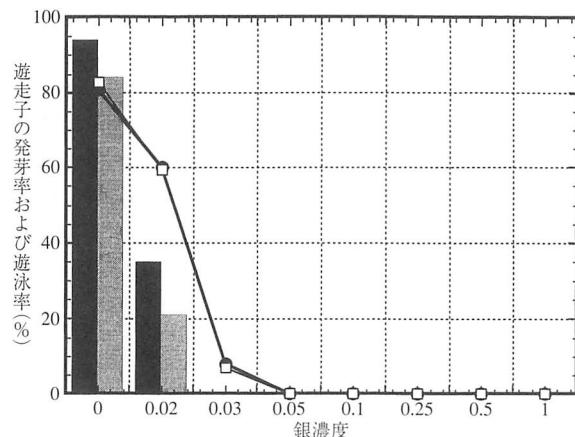


図-2 銀濃度と遊走子の遊泳率と発芽率

水耕培養液(園試興津处方均衡培養液pH 6.0, 1単位)中に酸化銀を溶解後、遊走子を導入し、遊泳運動および発芽率を調査した。

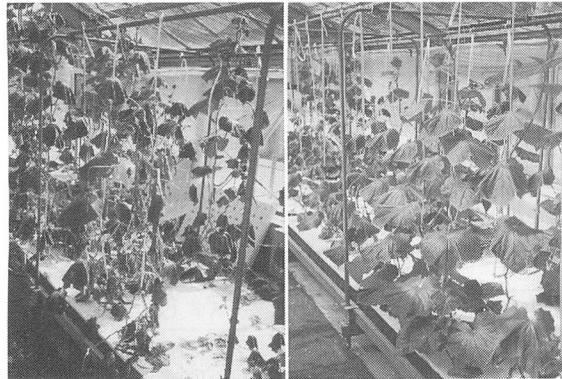
■: *P. sp. group F* の遊走子遊泳率、■: *P. aphanidermatum* の遊走子遊泳率、□: *P. sp. group F* の遊走子発芽率、●: *P. aphanidermatum* の遊走子発芽率。

れ、硝酸銀等の銀塩による殺菌効果と同様の結果が得られた。

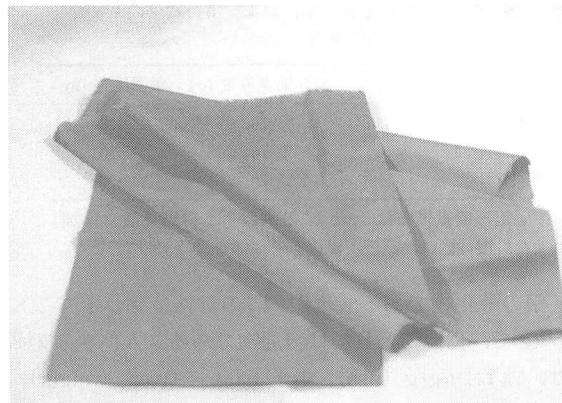
V 植物に対する銀の毒性

銀や銅イオンは、土壤中では作物に対して顕著な毒性を示さないが、水耕栽培では、低濃度で毒性を示すとされ(Foy et al., 1978)、水耕栽培では、銀は銅より毒性が高く、キャベツの生育が抑制されることが報告されている。また、銀を用水中に添加すると、藻類などの繁茂が阻害されることから、殺藻剤としても利用できる。

水耕培養液に硝酸銀を添加して、キュウリの生育を調べると、1 ppm以上で薬害が発生し、5 ppm以上では枯死する。しかし、0.1 ppm以下では、無処理区とほぼ同様で薬害は認められなかった(図-3)。オクトクロスを



左：無処理、右：オクトクロス処理
左は発病を認めるが、右は健全である



オクトクロス

図-3 オクトクロスによるキュウリの病害防除効果の写真
真

上：オクトクロス処理区と慣行区の比較、下：オクトクロス。

水耕培養液に浸漬して培養する場合、添加量が多いと、銀による障害が発生する。キュウリの場合、銀濃度が250 ppb以上で根に症状が認められ、地上部にしおれが発生する。オクトクロスからの銀の溶出量は、園試処方均衡培養液の1単位(pH 6.0)の培養液中を用いて求めた。培養液濃度が高い、pHが低い、培養液の種類が異なりアンモニア性窒素の量が多い場合等では、溶出量が増加する。使用に当たっては、培養液の状態によってオクトクロスの添加量を調節する必要がある。また、幼苗期など植物の感受性の高い時期では、所定量より低い投与量で管理する必要がある。

銀の溶出量が多くなると植物の根に障害を与えるが、適切な濃度であれば根部の生育を助長する効果も認められる。オクトクロスを倍量施用して栽培したトマトでは、無処理とほぼ同等の生育程度を示すが、 $30 \text{ cm}^2/l$

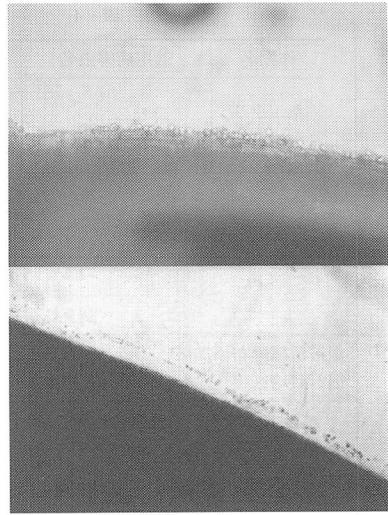


図-4 根の表面への遊走子の付着

上：無処理区—遊走子が根表面へ付着し、被のうしている。下：オクトクロス処理区—遊走子の付着は認められない。根から離れて遊走子が被のうしている。

表-3 銀被覆繊維布によるキュウリ根腐病抑制効果(実用規模水耕栽培試験)

試験区	病原菌接種後の日数と発病株率(%)			
	0日 ^{a)}	5日	7日	20日
銀被覆繊維布添加区	0	0	0	10
慣行区	0	6.7	70	100
無接種区	0	0	0	0

^{a)} キュウリを水耕装置に定植、病原菌を接種してからの日数。

施用した場合では、根および地上部の生育が無処理区に比べやや良好となる結果が得られ(図-4)、作物の生育に対しても促進的であると考えられる。今後、植物に対する銀の影響について検討していく必要がある。

VI 病害への防除効果と農薬登録

水耕栽培のキュウリ、トマト、ミツバについては、*Pythium*属菌による根腐病の被害が問題となる。トマトの青枯病や萎凋病の発生も重要であるが、*Pythium*、*Phytophthora*属菌等の鞭毛菌類による被害が水耕栽培では多い。キュウリ根腐病に対して、培養液量1tのハイポニカ水耕装置を用いて接種試験を実施したところ、表-3の結果を得た。病原菌より採取した遊走子を、あらかじめオクトクロスを添加した培養液に接種し、キュウリを定植して栽培したところ、無処理区では、5日後から発病が認められ、7日後では70%の株に発病が観察

表-4 オクトクロスの適用作物・適用病害および内容

作物名	適用病害虫名	使用量	使用時期	本剤の使用回数	使用方法
キュウリ (水耕栽培)	根腐病	水耕栽培培養液 1t当たりに 30×100 cm 1枚	定植時～ 収穫時まで	1回	水耕栽培養液 槽浸漬

表-5 ミツバ、トマト根腐病に対するオクトクロスの防除効果

	トマト根腐病			ミツバ根腐病		
	調査株数	罹病株数	発病率(%)	調査株数	罹病株数	発病率(%)
銀被覆纖維布添加区 ^{a)}	14	0	0	54	0	0
慣行栽培区	14	14	100	54	54	100

^{a)} オクトクロスを培養液に添加し、3日後に病原菌を接種し、ミツバ、トマトを定植し、発病率を調査した。

され、20日後には全株が枯死するのに対して、オクトクロス添加区は、10%の発病率であった(図-3)。水耕培養液中の銀濃度は、病原菌接種時において40 ppbで、遊走子は接種後3分後の調査でほとんどが死滅した。防除のメカニズムについては、銀イオンの殺菌効果に加えて、オクトクロスを添加して栽培したキュウリの根では遊走子が付着できないことから、根の表面に銀が付着して感染を阻害していることも原因の一つと考えられる(ZHAO et al., 2000)(図-4)。

キュウリ根腐病に対するオクトクロスの防除効果は、三重県、奈良県の両農業試験場、大阪府立大学農学部で確認され、判定会議で防除資材として効果Aの判定を得ることができ、2002年11月、金属銀剤としてキュウリ根腐病に登録された(表-4)。オクトクロスの根腐病に対する防除効果は、ミツバ、トマトについても同様に認められるほか(表-5)、底面給水栽培のシクラメンの発生萎凋病(*Fusarium oxysporum*)に対しても効果が確認されている。今後、野菜、花き類の養液栽培で発生する根部を侵す病害に対して登録拡大していく必要があると考える。

VII 安全性

銀を水耕培養液中に添加した場合、作物体への蓄積が問題となる。オクトクロスを培養液に添加してキュウリを栽培し、果実中の銀濃度を測定したところ、40日間の栽培期間では、果実への銀の蓄積は認められなかった(表-6)。食品中に含まれる銀濃度については、冷凍ニンジンで4~74 ppb、ホウレンソウで9.3~232 ppb、中国野菜から29~1,553 μg/100 g検出された事例もある(岩井ら, 1986)。オクトクロスを用いた水耕栽培キュウリでは、これらの報告事例に比較して銀濃度は低く、培養液中の銀が収穫物に蓄積するとは考えられない。

表-6 銀被覆纖維布添加区および慣行栽培のキュウリ果実中の銀含有量

処理区	調査果実重量(g)	銀濃度(ppm)
銀被覆纖維布添加区	70	0.02
慣行区1	70	0.01
慣行区2	70	0.01

銀被覆纖維布は3 cm²/lの割合で水耕培養液に添加した。慣行区は、銀被覆纖維布を無添加。

銀の酸化物である酸化銀(I)の毒性はラットで2.82 g/kgで、化合物としては普通物である。人体からの銀は、骨1.1 μg/g (ash), 肝臓6 ng/g (wet weight), 血液8 ng/g (wet weight), 腎臓2 ng/g (wet weight)とされる(Foy et al., 1978)。海水中には銀が0.24 ppb(Boy, 1968)から10 ppb含まれるとされ、1日に摂取される銀の量は、1~16 μgで貝や甲殻類の摂食が関与しているとされる(WESTER, 1971)。

水質基準については、銀による障害であるargyriaの発症をもとに、一生における銀のNOAEL(発症を認めない範囲における最高の投与量)は10 gとされる。飲料用水中の銀濃度が5 μg/l(5 ppb)以下での低濃度であれば問題はなく、殺菌等で銀を用いる場合のように0.1 mg/l(100 ppb)の高濃度では、70年間の摂取(2 l/day)でNOAEL値10 gの1/2(5 g)になるとされる(WHO, 1993)。水耕培養液に用いられる銀の濃度は、0.05 mg/l(50 ppb)以下で、アメリカ(EPA, 1980)やドイツ・イスの水質基準値(杉山ら, 1995)より低い。

オクトクロスを添加して栽培したキュウリの可食部分の銀濃度は0.02 mg/kg(20 ppb)で、毎日2 kg、70年食べ続けても0.5 gの摂取量となる。

培養液を用いる養液栽培で、培養液中に有機殺菌剤等を投与すると、植物に吸収されて可食部分へ集積するこ

とが考えられる。銀は、銅同様、根表面に集積する性質はあるものの吸収されて地上部へ移行することはなく、安全な殺菌資材といえる。農作物の栽培では、微生物の増殖を抑制する手段が必要である。この点で、銀は養液栽培において安全な微生物制御資材、保護殺菌剤と考えられる。

おわりに

オクトクロスは、多くの植物病原菌に対して活性を有している。地上に発生するうどんこ病、炭疽病のほか、*Ralstonia*, *Pseudomonas*, *Elvinia* 属菌細菌に対しても殺菌効果があり、農作物の病害全般に防除効果が期待できる。銀は安全性の高い資材であり、幅広い農作物病害の防除資材として開発をしていきたいと考えている。

最後に、オクトクロス実用化試験を推進するに当たって、病原菌の分譲、試験実施にご協力いただいた大阪府立大学農学部の東條元昭先生に心よりお礼申し上げます。また、効果試験にご協力いただいた奈良県農業試験場の西崎仁博氏、三重県農業試験場の黒田克利氏にお礼申し上げます。オクトクロスの開発につきましては、株式会社サトーセンの江口晴一郎氏に銀分析法を、故 岡田義夫氏には文献調査についてお世話になり、同社の趙志宏氏（現 Harvard 大学医学部）には、本研究で銀分析、殺菌効果のメカニズムをご担当いただいた。また、

同社の鷺見隆男氏にはオクトクロスの開発について終始ご助言をいただきましたことをここに示し、お礼を申し上げます。

引用文献

- 1) Boy, R. W. (1968) : Geol. Surv. Can. Bull. 160: p. 1
- 2) EPA (1980) : Ambient water quality criteria for silver, Technical report data, EPA-440/5-80-071.
- 3) Foy, C. D. et al. (1978) : Ann. Rev. Plant Physiol. 29: 511~566.
- 4) 岩井道夫ら (1986) : 家政学雑誌 36: 585~587.
- 5) 神納 浄 (1970) : 兵庫農試研報 18: 145~148.
- 6) 高麗寛紀 (1996) : 防菌防黴 24: 509~515.
- 7) KOOHAKAN, P., et al. (2002) : Microbes and Environments 17: 91~97.
- 8) 草刈真一ら (1994) : 日植病報 60: 337.
- 9) ————ら (1998) : 日植病報 64: 50~56.
- 10) Merck Index 12 ed.
- 11) NAEGELI, von, V (1893) : Deut. schr. Schweiz. aturforsch. Ges. 33: 174~182.
- 12) 長江春季 (1980) : 今月の農薬 24: 44~48.
- 13) PERTERSON, P. J. and M. J. MINSKI (1985) : Interdisciplinary Science Reviews 10: 159~169.
- 14) RUSSELL, A. D. and W. B. HUGO (1994) : Prog. in Med. Chem. 31: 351~370.
- 15) SLADE, S. J. and G. F. PEGG (1993) : Ann. Appl. Biol. 122: 233~251.
- 16) SOMER, E. (1961) : Ann. Appl. Biol. 49: 246~253.
- 17) 杉山公寿ら (1995) : 防菌防黴 23: 205~212.
- 18) WESTER, P. O. (1971) : Acta Med. Scand. 190: 155~161.
- 19) WHO (1993) : Guideline for drinking water quality. Vol. 1.2 ed. Recommendations, Geneva, p. 55.
- 20) ZHAO, Z.-H. et al. (2000) : Biosci. Biotechnol. Biochem. 64: 1515~1518.

主な次号予告

次号8月号に予定されている掲載記事は下記のとおりです。

特集：ゲノム創農薬

殺菌剤開発におけるゲノム創農薬の可能性

須藤敬一

ゲノム創農薬のターゲットとしての昆虫ホルモン

受容体

辻井昭夫

昆虫ゲノム研究と殺虫剤開発への利用

匂い物質による作物の誘導防御

野田博明

分解菌集積木質炭化素材を用いた農薬分解技術の現

地への適用

高木和広

パンカープラントによるワタアブラムシの防除

松尾尚典

リレー随筆：産地、今

(16) 新潟県の産地

原澤良栄

新天敵農薬：ナミテントウ剤の使い方

大村正則

植物防疫基礎講座：

土壤病害の見分け方(6)青枯病菌による病害

伊達寛敬

線虫の見分け方(10)

イシュクセンチュウ類、ワセンチュウ類

皆川 望

アブラムシ類の見分け方(11)

緑化樹木のアブラムシ類(2)マツ類、ケヤキ

宗林正人

トピックス

農林水産省の組織変更について

小宮英稔

定期講読者以外のお申込みは至急前金にて本会へ

定価1部 920円 送料76円