

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4174751号
(P4174751)

(45) 発行日 平成20年11月5日(2008.11.5)

(24) 登録日 平成20年8月29日(2008.8.29)

(51) Int.Cl.		F I	
AO1N 59/02	(2006.01)	AO1N 59/02	A
AO1N 25/04	(2006.01)	AO1N 25/04	I O 2
AO1P 3/00	(2006.01)	AO1P 3/00	

請求項の数 10 (全 8 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2001-583547 (P2001-583547)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成13年5月11日 (2001.5.11)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/JP2001/003971</p> <p>(87) 国際公開番号 W02001/087069</p> <p>(87) 国際公開日 平成13年11月22日 (2001.11.22)</p> <p>審査請求日 平成14年11月26日 (2002.11.26)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2000-183763 (P2000-183763)</p> <p>(32) 優先日 平成12年5月15日 (2000.5.15)</p> <p>(33) 優先権主張国 日本国 (JP)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 500283583 小田 陽助 高知県高岡郡佐川町本郷耕267番地3</p> <p>(72) 発明者 小田 陽助 高知県高岡郡佐川町本郷耕267番地3</p> <p>審査官 榊引 智子</p> <p>(56) 参考文献 Jacek, C. et al, Starch Formulations Containing Elemental Sulfur, Acta Alimentaria Polonica, PL, 1985年, 11(1), p.35-42</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水和有機イオウ合成剤ならびに製造方法及び殺菌使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機水和イオウに炭水化物を加えて、イオウの水和コロイド粒子をデンプンの水和コロイド粒子により包蔵させたことを特徴とする、イオウとデンプンの水和コロイドからなる水和有機イオウ合成剤。

【請求項 2】

無機イオウとデンプンと水を原料に使用したことを特徴とする、請求項 1 記載の水和有機イオウ合成剤。

【請求項 3】

水和コロイドで合成したことを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の水和有機イオウ合成剤。

【請求項 4】

有機質のデンプンでイオウを包蔵したことを特徴とする、請求項 1 記載の水和有機イオウ合成剤。

【請求項 5】

土壌殺菌剤として使用することを特徴とする、請求項 1 記載の水和有機イオウ合成剤。

【請求項 6】

無機イオウとデンプンを原料に使用し、水和イオウ(成分52%)1リットルを水9リットルに入れ、よくかき混ぜて疎水コロイド溶液を作り、デンプン粉(成分100%)1kgを水9リットルに入れ、よくかき混ぜて親水コロイド溶液を作り、イオウの疎水コロ

10

20

イド溶液 10 リットルとデンプン親水コロイド溶液 10 リットルを混ぜ合わせて包蔵を行い、保護コロイド溶液 20 リットル（成分イオウ 2.6% デンプン 5.0%）として水和有機イオウ合成剤を製造することを特徴とする、請求項 1、請求項 2、請求項 3、請求項 4、請求項 5、記載の水和有機イオウ合成剤。

【請求項 7】

土壤中に存在する + イオンとイオウの - イオンとが反応しないように、絶縁物質としてデンプンを組み合わせたことを特徴とする、請求項 1、請求項 5、請求項 6 記載の水和有機イオウ合成剤。

【請求項 8】

土壤中の微生物、病原菌が水和有機イオウ合成剤の粒子に反応して、速やかに粒子に誘引される誘引作用に、デンプンを使用したことを特徴とする、請求項 1、請求項 5、請求項 6、請求項 7 記載の水和有機イオウ合成剤。

【請求項 9】

土壤中において、微生物、病原菌に水和有機イオウ合成剤の粒子を分解させて、分解の過程で殺菌が行われることを特徴とする、請求項 1 記載の水和有機イオウ合成剤。

【請求項 10】

土壤中で微生物、病原菌によって分解が行われるまでは長期間にわたり薬効が衰えないことを特徴とする、請求項 1 記載の水和有機イオウ合成剤。

【発明の詳細な説明】

「技術分野」

本発明は農業分野の土壤殺菌防除剤で、「水和有機イオウ合成剤」に関し、更に詳細には従来の無機水和イオウ剤にデンプンのコロイド作用により包蔵させる製造方法と包蔵された水和有機イオウ合成剤の殺菌使用方法に関するものである。

「背景技術」

土壤中には、色々な微生物が生息している。その中には作物に対して病原性を有するものも多く、病原菌に類する糸状菌（フザリウム菌、ピシウム菌）と呼ばれるショウガの根茎腐敗病、きゅうりつる割病などの土壤病害の原因となることが知られている。農作物の栽培にあたっては、このような土壤病原菌を防ぐことが必要不可欠で、上記病原性微生物の感染を防ぐことは、農作物を健全な栽培を行うため大変重要である。

従来から病原性微生物の感染を防ぐため土壤殺菌防除が行われ、非常に有効な臭化メチル剤を使用し土壤殺菌が行われていた。ところが最近、臭化メチルはオゾン層破壊が問題となり、アメリカや EC では 2000 年以降その使用が禁止されており、ほかの多くの国々は 2005 年で全廃することが決定されている。また、その他の土壤消毒剤も環境や薬害があり、費用、手間がかかり完全に殺菌効果が得られない状況である。臭化メチル剤の代替剤の開発が求められてはいるが、人畜・環境・薬害など、作物にも問題がなく、費用・散布の手間がかからない上、土壤病害殺菌防除が確実にできる土壤病害殺菌防除剤が求められている。本発明は、そのような新しい土壤病害殺菌防除剤として水和有機イオウ合成剤ならびにその製造方法と殺菌、使用方法を提供すること課題とするものである。

「発明の開示」

本発明は、臭化メチル剤などに代わる新しい土壤殺菌剤の開発と、ショウガの病原ピシウム菌による根茎腐敗病に悩まされ種々の薬剤を散布中に、無機水和イオウ剤に着目した。しかしながら、無機イオウ剤は地上部ではうどん粉病などに殺菌効果が高いが、地下部では効果が劣っていた。そこで土壤中でイオウの不活性化の手段について研究を行っていたところ、無機水和イオウ剤とデンプンの保護コロイド作用に着目し、合成することにより土壤中で不活性化が防止できた。

従来の無機水和イオウ剤は図 3、図 5 に示すように、殺剤として作物の病原菌に対し直接散布する殺菌剤であり、水和イオウ剤本体 a - 1 の原液を水で希釈する。原液 1 リットルに対して水 300 リットルを加えて作った希釈液 a - 2 溶液が実際に使用されており、作物の病原菌に対して直接散布する方法で「土壤表面または作物に散布し、病原菌に直接接触して殺菌する方法」である。

10

20

30

40

50

しかし、水和イオウ剤は無機イオウ剤で、イオウ成分52%であり、土壌中では塩類（カルシウム、マグネシウムなど）と化学反応しやすく、容易に凝析して殺菌効果を失う。

以上のこれまでの技術では、水和イオウ剤は無機イオウ溶液であり、この原液を300～400倍に薄めて散布し、病原菌に直接接触して殺菌する方法である。そのため、土壌中では病原菌に対してイオウが土壌中でいち早く塩類と化学反応を起こすために殺菌効果が劣る欠点がある。

そこで、本発明は、

(1) 無機水和イオウ剤に有機質であるデンプンを加えて、デンプンでイオウを包蔵した新しい形の殺菌剤を合成し、これを土壌に散布する。土壌中ではイオウはデンプンに包蔵されているので土壌中の塩類（カルシウム、マグネシウムなど）とは反応しない。

10

したがって、凝析も起こらないので、イオウの殺菌作用は持続し、殺菌効果が劣らない。これにより、防除困難な土壌病原菌を完全に、完ぺきに殺菌する方法を発明した。

(2) 保護コロイドを形成したデンプン粒子は土壌塩類に対して反応せず内蔵されていた。病原菌により分解中イオウが露呈すると、その温存されていた強い殺菌力が発現し分解過程で病原菌を完ぺきに殺菌される。デンプンで包蔵されたイオウ粒子は菌に接触しても効果は発現しないが分解されて効果を発現する特徴を有する殺菌方法である。

つまり、「土壌中の病原菌をその基質（エサ）としてデンプンで誘引し、分解をはじめた過程で内蔵されていたイオウにより殺菌する方法」である。無機水和イオウ剤とデンプンとを水和し、その合成方法と水和有機イオウ合成剤の有する殺菌使用方法を提供することを課題とする。

20

すなわち「従来の殺菌剤と本発明の水和有機イオウ合成剤との殺菌方法の違い」を説明する。

従来の殺菌剤は病原菌に直接接触して殺菌するものである。本発明の水和有機イオウ合成剤は土壌殺菌剤であり、土壌中において合成粒子のデンプン成分にて微生物（病原菌、フザリウム菌、ピシウム菌等、種々の糸状菌等）を発芽させて誘引し、分解中に包蔵されたイオウ成分により殺菌する。分解されるまで長期的に殺菌力が失われない新しいタイプの違った殺菌の性質の水和有機イオウ合成剤は、このような特性を備えている。

また、上記の内容において、土壌中の微生物自体に分解を行わせ、死滅させる新しい殺菌剤タイプの本発明の水和有機イオウ合成剤を提供するものである。

「発明を実施するための最良の形態」

30

本発明について詳細に説述するために、本発明の製造方法と土壌中の病原菌の殺菌方法を図を交えて説明する。

まず、製造方法。本発明の水和有機イオウ合成剤の製造方法において説明すると、従来の無機水和イオウ剤にデンプンを加えたイオウのコロイド粒子をデンプンにより包蔵させて、イオウの殺菌力を保護したことを特徴とする。従来の無機水和イオウ剤（殺菌剤）による土壌中の病原菌は非常に防除が困難で、水和イオウ剤の殺菌力は土壌中では塩類によりいち早く化学反応が先行し、そのため凝析して殺菌力が急速に低下する。これを解決するためにはイオウの殺菌力を完全な形で温存しておくことが必要であり、そのためにデンプンでイオウ粒子を包蔵させる。

すなわち、デンプンによってイオウ粒子を包蔵し、イオウが土壌中の塩類と反応しないようにデンプンを絶縁物質のように使用した。土壌病原菌を殺菌するにはイオウの強い酸化力を保つことによってこの酸化力が病原菌のSH酵素と反応し、呼吸阻害作用を引き起こし病原菌を殺菌するからである。イオウのこのような殺菌力は農薬便覧にも掲載されている周知の事実だが、従来の無機水和イオウ剤では土壌中の塩類との化学反応が病原菌を殺菌する以前に行われているため、その殺菌力はほとんど行使されない欠点があった。イオウは疎水コロイドの性質を有し、デンプンは親水コロイドの性質を有するので両者の性質に着目して新たな殺菌剤を製造することに応用した製造方法である。

40

以下親水コロイド、疎水コロイドおよび両コロイドから作った保護コロイドについて述べる。

(1) 親水コロイドの性質

50

デンプンの分子中に水和しやすい反応基を多数有しているため、これらを水に溶かして作ったコロイド溶液ではコロイド粒子の表面に多数の水分子が水和して結合している。

そのため、塩類を加えても塩類のイオンは多数のデンプン水和コロイド粒子に打ち消され、デンプンの水和コロイド粒子の荷電はほとんど影響を受けずにイオンのままで分散状態を維持し凝析は起こらない。このような性質を帯びたコロイドを親水コロイドと呼ぶ。

(2) 疎水コロイドの性質

イオウのコロイドのように疎水基がイオウの表面を占めているので水分子とわずかに水和しているに過ぎない。そのため少量の塩類によって表面荷電は中和されやすく凝析しやすい。凝析したイオウ粒子は、その表面にはもはや活性な酸化力を有するイオンは存在しないため化学反応力を喪失する。「土壌中には化学肥料、土壌粒子の風化などに由来する大量の塩類が存在するため、これらの塩類によって疎水コロイドであるイオウのコロイドは容易に凝析して、その強い酸化力が低下し殺菌力を失う。

従来の殺菌剤、無機水和イオウ剤はこのような作用により土壌中ではその殺菌力が失われるものと考えられる。」

(3) 保護コロイドの性質は疎水コロイド溶液に親水コロイド溶液を加えると親水コロイドが疎水コロイドを包蔵する性質を有し、溶液がコロイド状を維持する。この性質に着目して、親水コロイドとしてデンプン水和溶液で、疎水コロイドのイオウ粒子を包蔵させた保護コロイドを合成し、保護コロイドの作用にも着目し、この作用を水和有機イオウ合成剤に応用し新しい殺菌剤を発明したものである。

本発明の「実施形態 - 1 項」を図 1 に示す。製造方法は本剤はデンプンと無機水和イオウ剤とからなる。水和イオウ剤の本体 a - 1 の原液はイオウ成分 52% と界面活性剤 48 パーセント水からなっている。一方 b - 1 はデンプンでデンプン粉 100 パーセントである。a - 1 の原液 1 リットルを水 9 リットルで希釈し、疎水コロイド溶液 a - 2 を作る。また、デンプン粉 b - 1 から 1 リットルを別の容器に採取し、水 9 リットルを加えて親水コロイド溶液 b - 2 を作る。作成した a - 2 に b - 2 を混入し、よく攪拌する。このとき、a - 2 に含まれるイオウ粒子は b - 2 のデンプン粒子によって包蔵され、保護コロイド c - 1 溶液ができる。c - 1 溶液を製品とし、本製品を殺菌剤として利用する。本剤は土壌中でイオウと土壌塩類とが化学反応することをデンプンによって抑え、イオウの殺菌力を 100% 発揮させる状態にしている(図 2)。c - 1 の溶液 20 リットル 15 倍に希釈して、これを直ちに土壌表面に散布し土と混和すると図 4 のような作用が起きる。c - 1 の 20 リットル溶液が水和有機イオウ合成剤、本発明品である。

上記で発明された水和有機イオウ合成剤を土壌病害の殺菌剤として使用した。図 4 のようなことが始まり、本発明のアイデアからこの殺菌方法により、新しい土壌中での殺菌方法は本発明で画期的なことで、従来の薬剤で土壌中の病原菌を殺菌することは不可能であった。特にショウガの根茎腐敗病(ピシウム菌)または、フザリウム菌等)は大変な病原菌で、殺菌が困難で殺菌剤としてこの菌を完全に殺菌できる薬剤が作られていない今日である。本発明は水和有機イオウ合成剤で完全殺菌に成功したのである。

そこで、そのメカニズムを説明する。

本発明のポイントは有機資材であるデンプンとイオウであるという事は言うまでもない。デンプンの性質を応用したことにある。デンプン基質(エサ)としてデンプン粒子にはグルコース糖が重合している。この糖に病原菌は非常に敏感に反応し、一番早く分解にやってくる習性に着目した。水和有機イオウ合成剤の粒子に基質となるデンプンが含まれているので土壌中に散布し混和すると粒子に反応して胞子も発芽して 24 時間経つと土の中は種々の微生物が充満すると考えられ、一斉にデンプンを求め誘引され分解が始まった過程で、デンプンに包蔵されていたイオウで殺菌する方法。

本発明の殺菌のポイントは微生物が微生物自体で死滅(例えば自殺)するという特徴がある。イオウとデンプンとからなる本水和有機イオウ合成剤の殺菌力の発現メカニズムを説明すると以下のようなものである。

すなわち、イオウはその強い酸化力に起因する殺菌力を有し、病原菌糸状菌(フザリウム菌、ピシウム菌その他糸状菌)に対し、病原菌の SH 酵素に反応し、呼吸阻害を起こさせ

10

20

30

40

50

ることで殺菌力が発現するが、このイオウをデンプンで包蔵した。

デンプンは4つの役割を有している。

1. 親水コロイドで保護作用をもたせイオウを包蔵した。
2. 絶縁体を持ち塩類との反応を抑えた。
3. 病原菌の基質(エサ)となる。
4. 孢子発芽させて粒子に誘引する。

以上4つの作用が1つとなり、水和有機イオウ合成剤は4つの作用を有する本発明となった。デンプンはグルコースなどの糖が重合したものであるため、加水分解により多数の糖が生成され、病原菌を含む他の微生物がデンプンに集まり、分解を開始するが、このとき厚膜孢子、分生孢子なども発芽して分解を始める。分解進行する過程で、デンプンに包蔵 10
 されていたイオウによって病原菌を完璧に殺菌することを考察した。この方法で、発明した本剤を土壌表面に散布して土壌と混和すると、イオウの酸化力はデンプンで保護されているので、その殺菌力はまったく衰えておらず、デンプンが基質として病原菌に利用される過で発現する。本剤の当該病原菌に対する殺菌効果は完ぺきで、しかも残留毒性は全くなく、極めて安全であるほか、残留したイオウは作物の必須栄養素として利用されるので環境に極めて負荷が低い。イオウもデンプンも天然の物質であるので土壌殺菌剤として新製剤である。

本発明の実施形態 - 2項を図4、水和有機イオウ合成剤の製品の本体1はイオウ+デンプンの保護コロイド粒子であり、4は土壌である。土壌中で1の粒子はどのような機能を有しているか、そのメカニズムを図面にて示す。 20

1の粒子は5の塩類と反応しない。1の粒子で2の表面はデンプン粒子であり、イオウを包蔵、保護している。イオウの酸化力は5の塩類と反応しないので殺菌力を100%発現する状態を維持する。この表面のデンプン粒子は元来グルコースなどの単糖類で構成されているので、病原菌の多くはデンプンに対して強い新和性を有するため、土壌にデンプンが加えられると微生物で分解がいち早く進行する。しかし、分解の過程でデンプンの粒子に包蔵されたイオウが露呈し、イオウの酸化力で病原菌のSH酵素が失活すると同時にこれにより病原菌は呼吸障害を受けて死滅し、9のように殺菌される。土壌中の病原菌は非常に防除困難なものが多く従来の薬剤が直接菌体に接触して殺作用を示す。以前に、薬剤が土壌の塩類と反応して酸化力を喪失するため、殺菌力が著しく低下することになった。 30
 本剤はこのような欠点を解決し、実用化することに成功した。

実施形態の効果として、図1ならびに図2の実施の形態によれば、本体a-1の水和イオウ剤の土壌中での殺菌力を高めるため、b-1によるデンプンの親水コロイドの性質を利用して、疎水コロイドであるイオウ粒子を包蔵する。これにより従来の無機水和イオウ剤 図3の土壌中での殺菌効果を飛躍的に高める方法を考案した。また、図4のように土壌中に病原菌(フザリウム菌、ピシウム菌その他の有害糸状菌)を2のデンプン粒子で1に誘引し、8の分解過程に3のイオウにより9で殺菌する。殺菌効果を高める方法も同じく発明する。

図3で示すように従来の殺菌剤の多くは土壌表面に生息する病原菌に対して直接接触することにより優れた殺菌効果を示すが、土壌中では殺菌剤は土壌の塩類といち早く反応して、この殺菌力は急減に低下する図5説明するこのような殺菌剤の土壌中での効果を土壌表面と同様に発揮させるためには、デンプンなどの微生物が好んで基質にできる炭水化物を用い、その水溶液を作り、親水コロイドを生成させる(図1)。合成薬剤で疎水コロイドの性質を持つもので、容易に土壌中の塩類と反応する可能性のあるものは、親水コロイドによって疎水コロイドを包蔵する方法をとれば薬剤の効果を土壌中でも発現できる可能性があることを示している(図4で説明)。

本方法の創案により、農薬を効果的に使用することが可能となり、土壌環境はもちろん環境全体にも汚染の負荷の低下につながるものと考えられる。

本発明の水和有機イオウ合成剤の「実施例」

図1に示すように、無機水和イオウ剤(イオウ成分5.2%)1リットルに水9リットル加え、疎水コロイド溶液を調製した(a-2)。一方、デンプン粉1kgに対し水9リット 50

ルを加え、親水コロイド溶液を調製した (b - 2)。得られた a - 2 に b - 2 を加え、よくかき混ぜて、保護コロイド溶液を調製した (c - 3)。得られた保護コロイド溶液 (c - 1) を 15 倍に希釈し、これをショウガ作付け前の畑に対し、10 アールあたり 800 ~ 1,000 リットル土壌に散布し混和した。20 日間の日数において作付けしたこの結果、ショウガの重要病害である根茎腐敗病 (ピシウム菌) に対して高い防除効果が得られた。

「産業上の利用可能性」

以上のように、本発明の水和有機イオウ合成剤の無機イオウ剤をデンプン溶液による親水コロイドで包蔵することによって、無機水和イオウ剤が土壌中の塩類と反応することを回避し、土壌中でイオウ本来の殺菌力を直接病害菌に作用させて、その殺菌効果を著しく高揚させたものである。

10

また、親水コロイドによって疎水コロイドを包蔵する斬新的な手法はほかの農薬にも応用できる道を拓くものであり、農薬の効率的な施用方法を通じて薬剤の環境への負荷を軽減することに大いに役立つものと思われる。

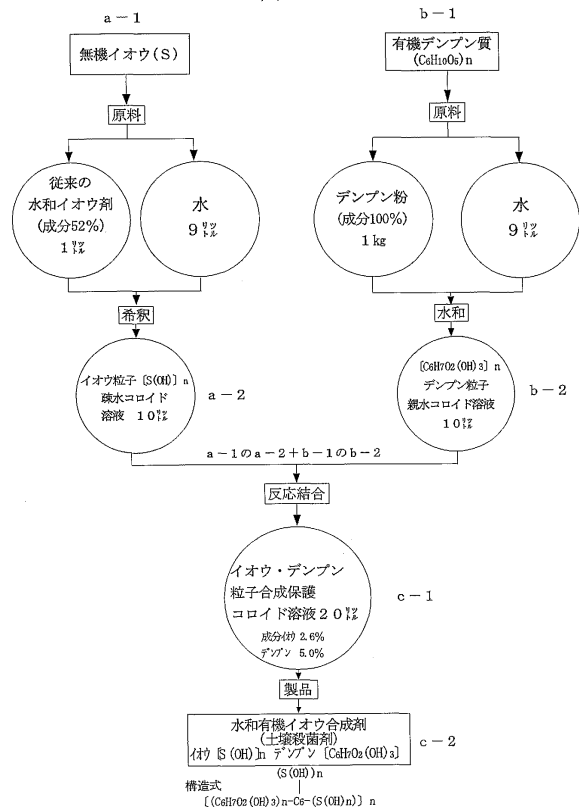
【図面の簡単な説明】

- 図 1 本発明の実施形態 - 1 を図示した製造方法である
- 図 2 図 1 で作られた製品の散布方法である
- 図 3 従来の製造技術を示した図である
- 図 4 本発明の実施形態 - 2 を示す図で殺菌方法である
- 図 5 従来の施用技術を示した図である

20

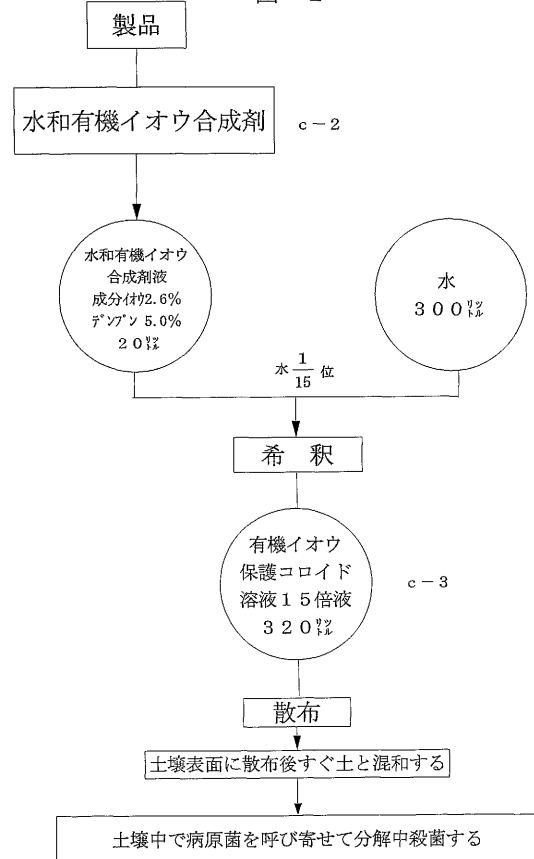
【図 1】

図 1

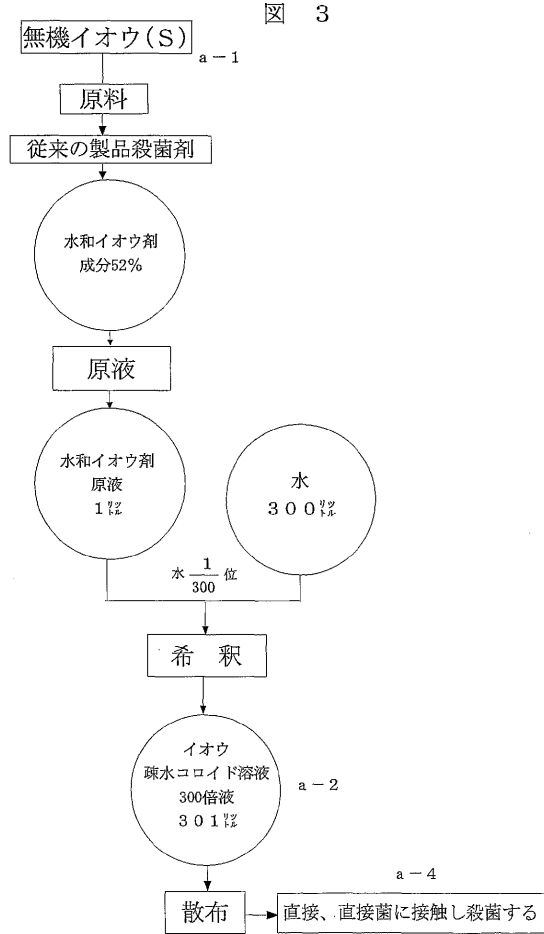


【図 2】

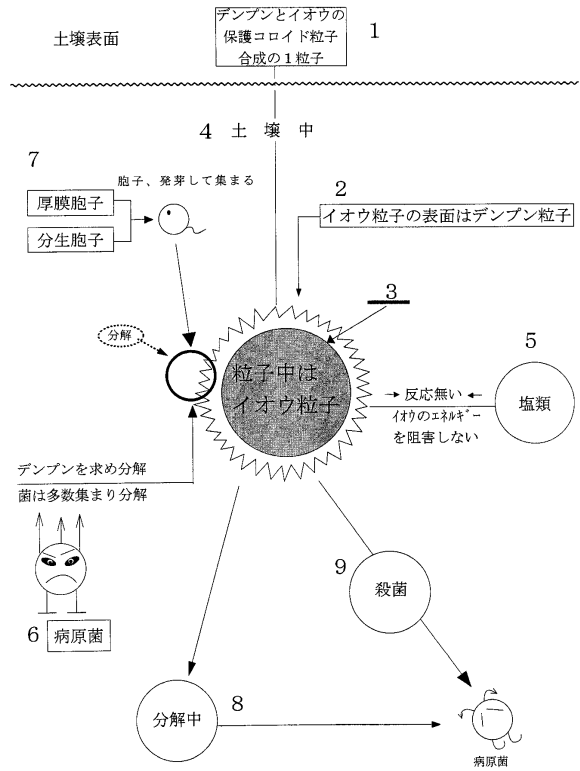
図 2



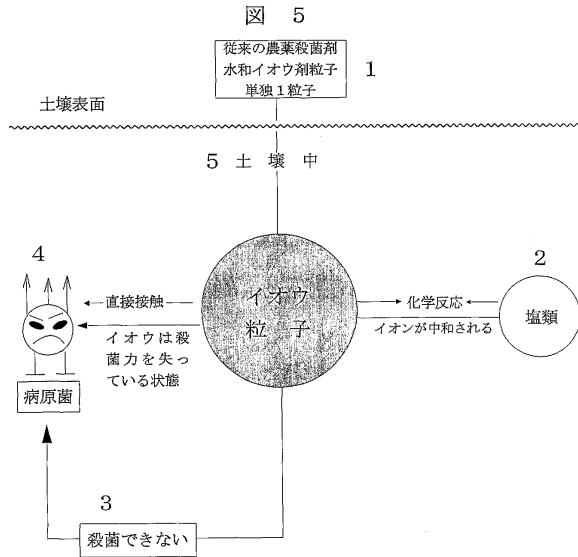
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

A01N 59/02

CAplus(STN)

JST7580(JDreamII)

JSTPlus(JDreamII)