

## IX ICPC 特別記事

## Topic 2

## Delivery

ゼネカ株式会社農薬事業部	中原 武良
アグロカネショウ株式会社研究部	渡部 忠一
アグレボジャパン株式会社研究開発部	鎌田 泰裕
日本曹達株式会社小田原研究所	鈴木 雅博

トピック 2, デリバリーは 4 題の招待講演 (2S) と五つのポスターセッション (2A 液体製剤, 2B 固体製剤, 2C 生物効果関連, 2D 施用, 適用法, 2E 分析科学) で構成されていた。

ポスターセッションの発表内容を表 1 に示すが、発表数はそれぞれのセッションで 29, 14, 15, 29, 7 題及び招待講演 4 題の合計 98 題であり前回の発表数 81 を多少上回った。全体的な印象として前回に比較して新技術に対する発表が少なく、より深く掘り下げる基礎的な（例えば生物効果増強のためのアジュバントの研究等）研究発表が多くなっていた。

国別の発表数をみると、アメリカとイギリスが段突に多く各々 35 題ドイツが 7、中国、フランス、ニュージーランド、スロベニア、日本が各 2、ベルギー、ロシア、マレーシア、ブラジル、ベトナム、イスラエル、スイスが各 1 題の発表であった。

組織別の発表数を見ると、今回は大学及び公的研究機関からの発表が前回に比して著しく増加しており、約 30 題であった。会社関係では Zeneca, Dow Agro, AgrEvo の発表数が 11~14 題と多く、他では Novartis, DuPont, Rhone-Poulenc, Exxon, Westvaco 等の発表が目についた。

トピック 2 関連の日本からの出席者は非常に少なく 5~6 名を数えるのみで、また発表数も 2 題のみであった。テーマがテーマだけに発表し難いとも思われるが、日本からのいっそうの参加が内外ともに期待されていた。

なお、本まとめに当たって、2A を渡部、2B を鎌田、2D を鈴木、2S・2C・2E を中原が担当した。

表 1 製剤・施用法関係報告内訳

サスペンション (SC, CS)	12
エマルジョン (EC, SE, EW, W/O)	10
水和性顆粒 (WDG, SG)	6 (1)
放出制御、粒剤、錠剤	8
その他成分 (活性剤、アジュバント、担体等)	12
施用法 (散布法、防除法、ドリフト、UV)	15 (1)
付着、取り込み、移行	12 (1)
分析及び試験方法 (物性、有効成分、活性剤)	8
コンピューターによる製剤設計	2
その他	9 (1)
合 計	94 (4)

( ) 招待講演

## 2S 招待講演

8 月 3 日月曜日午後、下記 4 題の講演が行われた。

**S2.1.** まず California 大学 Davis 校 (USA) の Hammock 教授が “Impact of Biotechnology on Pesticide Delivery” というタイトルでバイオテクノロジー（遺伝子組み替え技術）を用いての害虫防除等について発表した。

現在、世界的に 12 種類の作物についてバイオテクノロジーを用いた 48 の Products が試験されており、ここ 2 年間で約 10,000 の試験がなされている。主に①除草剤抵抗性の作物と②バキュロウイルス（核多角体ウイルス）による殺虫の話が中心であったが、他にも③害虫抵抗性作物④食品の品質向上のための遺伝子組み替え技術についても触れられた。

バキュロウイルスについてはその遺伝子操作により夜蛾類への効果発現速度が速くなる事から、ICM (Integrated Crop Management) の観点において有効で適応可能な技術であることが強調された。また同時に遺伝子組み替え技術に対する一般大衆の“不安感”を科学者が十分に聴くこと、眞の危険性と予測に基づく危険性の違いを明確にするための研究が極めて重要であることも強調された。結論として現存する技術との経済的競合性によって遺伝子操作バキュロウイルスの役割が明確になるとしながらも、殺虫のために遺伝子を使用する方向性は将来の農業において確固たる地位を築くだろうとまとめた。

**S2.2.** ついで、BBA Braunschweig (独)の Dr H Gazelmeier が “Plant Protection-Current State of Application Technology & Innovations” というタイトルで新しい製剤施用法について紹介した。現在、ヨーロッパとアメリカにおいては農薬散布のため、主に Field Sprayer (Horizontal Boom sprayer) と Air-assisted sprayer (Vertical nozzle bars) が用いられている。Target とする茎葉部に付着できる農薬の量はそれぞれ約 60% と 50% で、かなりの部分が地上に落下 (約 25%)、または空中にドリフト (約 10%) している。植物体への付着を効率的に行う、またはドリフトを少なくする目的でコンピューターを用いてのターゲティング、センサーでコントロールした薬液散布、Screen Sprayer 等が採用されてきている。例えば Screen Sprayer では微少ミストをリサイクルすることにより地上への落下率を約 8%、ドリフトによるロスを約 2% に減少することができたとしている。現在 EU によって散布機を再評価するためのワーキンググループ (CEN: European Committee for Standardization) が設置されているが、目的に合致した散布機を容易に選択する方法として彼は、“Colour-Coded Drift Classification Nozzle” 法を提案している。

**S2.3.** 次いで E. I. DuPont の Dr. T. Woods 氏が “The Formulator's Toolbox—Product Form for Modern Agriculture” というタイトルで近代農業に適する環境にやさしい製剤形態を紹介した。

種々のタイプの製剤の長所と短所を紹介した上で、既存製剤

の持っていた短所をカバーするために、最近、水和性顆粒(WDG), 無希釈微量散布剤(UL), エマルジョン(EW), カプセルサスペンション(CS), 水溶性包装(WSB), 錠剤(TB)が開発され幅広く使用されている。また、最近の新しい技術としてミクロエマルジョン(ME), サスボエマルジョン(SE), ゲル製剤が開発されており、近い将来重要な製剤となるとした。更に将来においては、作物におけるドラッグデリバリーシステム(DDS)を考慮した製剤及びIntegrated Crop Managementに対応できる製剤が重要になると報告した。例えば、①Biological Agentsを含有する製剤、②Trigger Release Technology、③Film(Tape)、④New Adjuvantが必要になるとした。

**S2.4.** Hannover大学(独)のJ. Schönherr教授が“Modelling Foliar Penetration; Its Role in Optimising Pesticide Delivery”というタイトルで植物の農薬取り込みに及ぼす要因について紹介した。

茎葉に散布された農薬の標的部位への到達をモデル化するためには①葉表面に散布された液滴の形態、②表面での輝散及び固着、③クチクラ層を通しての浸透、④アポプラスティックな拡散、⑤細胞質内への取り込み、⑥移行膜への付着及び通過、⑦導管とかふるい管内での長距離移行、⑧最終的な細胞組織とか活性部位での反応性を考慮する必要がある。それら数多くの要因のうちで、③クチクラ層を通しての浸透性を中心に話が進められた。要約すると、①農薬のオクタノール分配係数は茎葉からの取り込みの指標にはならない、②茎葉面への付着量とクチクラ層への分配率が取り込みに関与する、③農薬分子の極性は移動性に関与していない、④一つの植物に対する移動性の重要なパラメーターは農薬のモレキュラーサイズである、⑤一つの農薬の移動性は試験に用いた植物種に依存している、⑥分子サイズ、試験時の温度、湿度が農薬の浸透性に関与している、⑦試験する植物により浸透・移行性が異なること等、数多くのデータを用いて紹介した。また農薬の挙動に及ぼすAdjuvantの影響についても触れ、クチクラ層を溶解させる機能を有するAdjuvantは農薬の植物内への浸透性を向上させると報告した。

## ポスター2A 液体製剤

ポスター2Aでは、合計29の発表が成された。ポスターの内容を大別すると、SC 8件(非水系を含む)、EW 4件、SE 3件、可溶化製剤(MEを含む)3件、MC 3件、界面活性剤3件、溶剤2件及びその他3件(中国製剤動向・WSB・剤型選択)であった。以下、この順に主要な内容を紹介する。

### (1) SC関係(非水系を含む)

J. H. N. Hammondら(Zeneca, 2A-020)はSCの安定性改良に用いられる天然(Na-モンモリロナイト)と合成(ラポナイトRD:合成ヘクトライド系クレー)ペントナイトの水懸濁液のレオロジー的挙動を比較した。Na-モンモリロナイトでは弾性率( $G'$ )は高ずり応力と低ずり応力で大きい差があるがラポナイトRDではほとんど差がなく、 $\log G' \sim \log \phi$ ( $\phi$ :容量分率)は直線関係を示した。

M. Faersら(AgrEvo, 2A-022)はSCのモデルとして、PEO-PPO-PEO(PEOを変化させた)とHECを使用したpolystyreneラテックスの安定化機構を検討し、PEO-PPO-PEOが高分子量ほど「堅い」吸着層を発生し、低HEC濃度ではflocculationを

生じ易い傾向を示し、遊離ポリマーが少ないほど安定化すると報告した。

I. W. Doeringら(Westvaco, 2A-023)はKraft-lignin/Suparagil WP/Kelzanを配合した水酸化銅・Atrazine・chlorothalonilのSCsの長期貯蔵安定化と溶液微細構造との関連を研究し、クリープ回復値が重要な指標であることを示した。

H. T. Delli Colliら(Westvaco, 2A-024)は、0.9~0.95モル/kgのカルボキシル基を含有するスルフォン化クラフトリグニンのchlorothalonil(600g/l)SC中のCaイオンとの相互作用を検討した。Caイオンは3濃度水準でligninと定量的に反応して安定性を変化させるが、Xanthum gumの加用によって安定性が増大することを示した。

A. S. Luk(Zeneca, 2A-026)はatrazine 41%+界面活性剤+Thickener+EGから成るSCをモデルとして、40°Cにおける安定化機構を界面活性剤と増粘剤のレオロジー特性から解析した。双方の組み合わせが重要であるが、粒子間の凝集エネルギーと粒子分離は逆相関する傾向があり、また長期保存安定性には粘度自体はあまり意味を有せず、storage modulus( $G'$ ) 30Pa以上、loss modulus( $G''$ ) 10Pa以上の特性が長期安定性に重要であることを示した。

S. Patelら(AgrEvo, 2A-019)は安定なFluquinconazoleのオイルSCにつき報告した。粒子フロックを形成して沈降を防止する液体構造と、散布時水中で容易にフロックを解体して分散し安定化する相反する二つの要因の調和を試み、各種オイル、Attagel 50及び構造化促進剤としての水5.5%の添加が有効であることを報告した。農薬粒子径は0.14μmとなるまで粉碎し安定なオイルSCを得た。

尚、ポスターセッション2BにSC関連の発表が見られるので紹介する。S. Delongら(Zhejiang工科大学, 2B-012)はtriazaol-one-thiram, tricyclazole-IBP及びquinclorac-bensulfuronのSCsのレオロジー特性を測定し、長期保存安定化のためには、ずり速度-ずり応力図におけるビンガム流動特性と非ビンガム流動特性の相対的挙動が重要であることを示した。

### (2) EW関連

G. T. Dimitrovaら(AgrEvo, 2A-010)は安定な水中エマルジョンの形成に於ける液晶の役割を検討した。Synperonic A7+Isopar Mの混合物を水に希釈して作成したエマルジョンにおいて、ミセルは球状・ロド状・2重層の形態を取るがswollen lamellar micelleを経て乳化される。Synperonic濃度が高いとlyotropicな液晶を経て大粒子のエマルジョンになるのに対して、濃度が低いとlamellar相を形成し、粒径が小さくて安定なエマルジョンと成了った。

S. Lubetkinら(Dow Agro, 2A-012)は、安定な農薬エマルジョンを作成する新技術として単一粒径ラテックス製造法を適用し、液体農薬をラテックス粒子表面に付着させて安定化する手法について発表した。

P. Mulqueenら(Dow Agro, 2A-013)はノニオン性界面活性剤で乳化したトルエン及び芳香族溶剤に溶解したchlorpyriphosのエマルジョンのOstwald ripeningを防止する要因を検討した。Polystyrene(toluene/chlorpyriphos), polybutene, octadecylmethacrylate, polyvinylstearate, PPO等の安定化剤が粒径成長を抑制したと報告した。

A. Fowles ら (Dow Agro, 2A-014) は, Ostwald ripening がオイルの水相への溶解とオイルの界面活性剤への溶解に起因してエマルションを不安定にするが, 鑄型 (template) 乳化法を用いることにより安定化できるとした。ノニオン性界面活性剤で乳化したミネラルオイルまたは polybutene エマルション (template) の中へ界面活性剤と油状有効成分混合物を添加して, 緩やかに攪拌することにより安定なエマルションを得た。

L. Taisne ら (Rhone-Poulenc, 2A-015) は多成分系エマルションの不安定化要因を tetradecane/1-bromotetradecane+SDS の系で解析した結果, 予想される Ostwald ripening より 100~1000 倍早い粒径成長の発生を観察した。これは混合エントロピーの差に依存し, 各成分の輸送が相互に起こることに起因すると報告した。

### (3) SE 関連

G. Menschel ら (Fachgruppe Chemische Mittelprüfung, 2A-016) はドイツに於ける SE 製剤の物性検定法として採用されている CIPAC 法 [①有効成分, ②密度 (20°C/MT3·3), ③PH (MT75), ④流動性, pourability(MT148), ⑤分散安定性 dispersion stability (MT180), ⑥湿式篩試験 (MT59·3), ⑦泡安定性 (MT47·2), ⑧54°C 安定性 (MT46·1), ⑨0°C 安定性 (MT39·1)] の有効性につき報告した。

J. Curry ら (ISP, 2A-017) は chlorothalonil/ atrazine/ carbaryl 等の低融点農薬の SE を検討した。Methylvinylether-monoalkylmaleate copolymer (VEMA SE42) + 界面活性剤 (Agrimer 30/ PluronicP140 等) + キサンタンガムの如きポリサッカライド等の処方で安定化できることを示した。

S. Patel (AgrEvo, 2A-018) は fluquinconazole/prochloraz を含有する SE の散布施用時にノズル閉塞を誘因する heteroflocculation 発生について報告した。その原因は polymer 吸着相強度が不充分であるためと分散剤の相互交換によるものであるとした。その防止に POE-TSP/POE-TSP phosphate+DBS-M(Ca) 塩の混合系が有効であることを示した。

### (4) ME (可溶化を含む) 関連

D. K. Rodham ら (Zeneca, 2A-009) は温度不感受性 ME の開発について発表した。温度依存性のない可溶化状態をヘプタン/NaCl 溶液系で検討し, Aerosol OT 及び POE dodecylether を用いて作成することに成功した。しかしながら希釈液では Ostwald ripening が起こった。

D. I. Jon ら (ISP, 2A-027) は散布液として安定な溶液を形成し, 効果を増強するため, 軽質パラフィン油及び植物油中に有効成分 (Amitraz, Pyrethroids) を可溶化した「ready to use: pour-on」型低粘度オイル組成物の調製を試みた。Agrisol EX-1/ 2+sorbitan trioleate+N-alkyl pyrrolidones から成る可溶化剤を開発した。

J. Vieira ら (Dow Agro, 2A-028) は不溶性の fluroxypyr BP/triclopyr BE/picloram IO と水溶性 2,4-D DMA/triclopyr TEA/MCPA DMA/mecoprop DMA を含有する安定な可溶化混合剤を開発した。調製のため Dowanol PnB + EO-PO blockpolymer + POE fatty alcohol + 水等が用いられた。

### (5) MC 関連

H. B. Scher ら (Zeneca, 2A-002) は Lambda-cyhalothrin を含む slow-release 型 (防疫用) と Fast-release 型 (農薬用) の

マイクロカプセルについて発表した。Polyfunctional isocyanate monomer+TDI を膜形成物質として MC を調整し, 粒径・膜厚・重合度等を最適化することにより Fast 型 (Karate 25CS; 2.6 μm · 140 mPa) と Slow 型 (Icon 10CS; 12.0 μm · 80 mPa) を得た。

R. A. Verbelen (Exxon, 2A-004) は MC からの農薬の放出制御を行うために各種溶剤の使用につき検討した。溶剤系の選択により放出速度を制御し, 毒性・リーチング・効果等を最適化した。

### (6) 溶剤・界面活性剤関連

R. A. Verbelen ら (Exxon, 2A-005) は 240~260°C で分留した脱芳香族炭化水素系溶剤を用いて製した EC, CS, ME, SL の生物効果について報告した。ME と CS についてこの Tallor made な溶剤は通常のパラフィン系溶剤に比べて優れた除草効果を示した。

P. D. Frisch (Exxon, 2A-006) はオキソアルコールアセテート (Exxate) が最近農薬製剤用溶剤として EPA で許可された (40CFR180.1001(d)) こと, 及びその溶解力, 低温流動性, 低蒸散性等から製剤用溶剤として使用できることを示した。

R. A. Downer ら (オハイオ州立大学, 2A-007) は amino acid, sarcosine, N-methyl glycine 及び fatty acids から合成される N-acyl sarcosinates が優れた界面活性・低刺激性・低毒性・低魚毒性・良好な生分解性を持つことから, 湿潤剤, アジュバント等として使用価値が大きいことを示した。

J. A. Zabkiewicz ら (Forest Research Institute, 2A-008) はアジュバントとして使用されている trisiloxane ethoxylates の一般分解経路を ESMS, NMR を用いて追求し, pH7.0 では安定であるが, 酸性・アルカリ性では加水分解が起こり, 生成したエトキシレートはグリコールにまで容易に分解されると報告した。

### (7) その他

C. Y. Hong ら (NSCC, 2A-001) は現在中国の農薬生産量は ai 250,000 トン以上の生産量で, 殺虫剤 74%, 除草剤 13%, 殺菌剤 10%, その他 3% と見積もられ, 製剤型も従来の EC·WP·SL·DP·GR から EW·SE·SC·FS·WG·CS 等への改良が Nanshen Chemical R&D-中国政府-UN 等の共同計画で急速に発展していることを示した。

R. R. Landham ら (Zeneca, 2A-003) は液状製剤の WSB 包装化を可能にするゲル化技術について述べた。ゲル化のための thickning 剤として poly-acrylate, Kelzan, Bentonite, Aerosol OT-B, 合成 silica, 界面活性剤を用いることにより WSB からのリーキングの少ないゲル製剤を得た。WSB の溶解速度は 3 分以内のこと。

G. Banks ら (Dow Agro, 2A-029) は農薬の物性特に融点と製剤型の選択について述べた。fluroxypyr esters は融点が低く (methylheptylester : 58~60°C), EC (300~720 g/l) や WP (400 g/l) に製剤され, また SC (360 g/l) や EW (400 g/l) も可能である。しかし, 融点が低いために固体製剤にすることは難しく, 高融点をもつエステルにする必要があると報告した。

### セッション 2B 固体製剤

本セッションでは, 颗粒水和剤を中心として 14 件の発表がエ

ントリーされたが、そのうち1件は発表されなかった。また1件はフロアブルに関する発表であったので2Aの中で紹介した。

世界の農薬業界の中核をなす欧米のメーカーにとって固体製剤とは、散布時にユーザーによって水への希釈が行われる濃厚製剤である粉状の水和剤(WG)と微粉の飛散を防ぐ目的で開発の進む顆粒水和剤(WG)，さらにそれをおし進めたタブレット剤(TB)を意味し、10件はそれらに関するものであった。内分けはWG2件(ペイトの散布剤を含む)、WG6件、TB1件、生物農薬の安定化に関する1件であった。その他に粒剤からの放出制御についての報告等が成された。

K. C. Linら(Zeneca, 2B-001)は初めての業務用殺虫剤タブレットである“Pestab”を開発した。この製剤は、発泡技術を使わぬことにより発泡型の製剤に比べて水分に対する保存安定性が向上し、発泡させないにもかかわらず良好な分散特性を確保することができた。こうして調製された製剤は使用場面の作業性や安全性を向上させただけでなく、流通費用の削減や、包装材料の廃棄の簡便化にも寄与した。総合討論において、究極に近い製剤形態であるTBの将来性についても議論が行われた。一般的には初期の分散性の確保に問題が多いとの意見が出されたが、この分野への挑戦は今後増えていくものと結論された。

WGについては、その製剤技術がなお発展途上のものであり関心の高い分野であることをうかがわせた。内容的にはWGの初期分散を理論的に捕らえて改良の手段としようとしたものが2件、製剤処方に用いる成分の報告3件、溶出制御に関する報告1件であった。製造方法としてはSpray dryと、Extrusionを用いた報告が多く、Pan granulationに言及したものもあった。

G. Bellら(Zeneca, 2B-006)はWGの自己分散過程を考察し、接触角や界面張力は自己分散過程にはあまり係わっておらず、分散剤や粘結剤の溶解速度が重要であることを示した。自己分散の速度はWGの粒の大きさや、分散剤の量、粘結剤の溶解速度に依存しており、水和性を良くするために、ぬれ剤によって低い界面張力を生じさせることができることが自己分散の改善に重要である。

H. T. Delli Colliら(Westvaco, 2B-004)はExtrusionやPan造粒工程において、WGの初期分散性、耐磨耗性に及ぼす製剤時の水分含量、原材料の粒度分布及び分散剤の種類の影響について報告した。原料の粒度、製剤の空隙率、嵩密度との関連を検討し、空隙率の高い製剤は製品強度が低くなるが良好な自己分散性を得ることができると報告した。分散剤の種類と量の選択と製造工程の最適化により良好なWGを得ることができた。

C. A. Formstoneら(Zeneca, 2B-003)はWGの製造において、水膨潤性の物質を添加することによりWGの分散性が良好になり、ひいては散布液中のsludge形成が減少できると報告した。濃厚製剤を希釈した際に生じる“sludge”は希釈液の均一な散布を妨げたり、ノズルの詰まりを起こす。WGでは造粒のために圧縮された成分、特に油状の成分を吸収したキャリアーが十分に分散できないために生じる粗い粒子がsludgeを生じさせる原因となることが多い。特にWGをPVAフィルムの如きWSBに包装したときにはsludgeの発生量が多く水膨潤性物質の添加が重要となる。

A. Lundstedt(Henkel, 2B-005)はAlkyl polyglycoside-

Lignosulfonateの混成物を調製した。この混成物をWGへ適用した場合、①通常相反することの多い初期分散と物理的強度のバランスを取り易い、②貯蔵後の製剤でも分散性の安定した散布液を得られる、③Extrusionでの添加水分が少なくてすむ、④Premixture中で他の成分と混合しやすいなどの長所を持っている。各々の分散剤を別々に用いた場合より良好な製剤、すなはち初期分散性と物理的強度のバランスの取れた安定性のある製剤を得ることができた。

L. Taisneら(Rhone-Poulenc, 2B-010)は、液状の原体や活性成分を高濃度に含有するWDGの開発につき報告した。シリカを修飾することにより新規の液体原体吸収剤を開発し、これを用いて従来液体の添加量が25%以下であったのを50%以上にする成功した。この原料はポリマーを含んでいるため、分散液中で親油性粒子の分散を安定化させることができる。

R. J. Loら(Zeneca, 2B-009)はPVAを用いて放出制御した(Microsphereと称する)WGの製造方法について報告した。農薬を壁で被覆して製するカプセルと同様に、Microsphereの中に農薬を分散させる技術も放出制御の手段として有効であるとし、その技術を用いてのWGの製造方法について発表した。PVA溶液中に分散した農薬、クレー、シリカ、デンプンあるいはデンプン誘導体、必要に応じて乳化剤を加えて製したスラリー状物質をスプレードライ法で造粒してWGとした。本技術はWG以外、例えばTBや種子処理剤などにも広範囲に応用可能なものと考えられる。日本においては、例えば水田除草剤のフロアブルとかWG等へ放出制御能を付与する等の応用が考えられる。

D. K. Rodhamは(Zeneca, 2B-002)は、微生物農薬の製剤方法について発表した。生物農薬製剤の場合、その有効期間を充分に確保することが重要な課題である。保存安定性が温度と湿度の関数として表せることを見い出し、生物的活性の安定性の予測を行った。安定化のためには化学的な製剤処方の最適化のみならず物理的な製剤構造の最適化により細胞膜を保護する配慮が必要であるとした。水分含量の少ない乾燥製剤とする事が必須のこと。

A. Musarら(Ljubljana大学, 2B-013)は修飾したジャガイモデンプンを有効成分とする冷水にもよく分散し、可溶で低粘度の散布液を得ることができる水和剤を作った。散布後フィルムが形成され、デキストリンで昆虫を捕獲する等物理的に殺虫効果を発揮する。この製剤(農薬)は化学農薬と違って安全性が高く、完全に分解性であり、抵抗性が発現しない長所を持つ。また界面活性剤や化学農薬と組み合わせることによって相乗効果を発揮させることができると報告した。

G. T. McQuateら(USDA, 2B-014)は、環境へのインパクトが少なく対象外の昆虫への影響の少ない散布液を検索しPhloxine B-Protein baitスプレーが有効であることを見い出し、fruit flyを効果的に抑制することに成功した。これらの成果は製剤技術のみならず農薬成分の見地からも注目されるものと思われる。

R. Levyら(LCMCD, 2B-011)はAcrylamideやAcrylate等によって作られるSuperabsorberを使って溶出制御能を持つ汚染除去剤を開発し、本剤を製剤用の担体として適用したときの結果について報告した。粉状や粒状の製剤は水との接触によっ

て膨潤し拡散制御機能を発揮する。Superabsorber の材質の選択や添加剤を加えることによって適当な溶出のパターンを得ることが可能となる。この技術は放出制御あるいは生きた有効成分の取り扱いの面からも注目される。

鎌田ら (AgrEvo, 2B-008) は、田面水中に施用した Anilofos 粒剤からの有効成分の溶出に及ぼす製剤の影響について報告した。粒剤施用後、田面水中での有効成分濃度を経時的に分析し、その結果を速度論的に解析した上で、水田条件下での粒剤の形状が有効成分の溶出パターンにどう係るか報告した。水田条件下では散布剤の場合と比較して、田面水中の農薬成分の濃度を経時的に分析することにより容易に農薬の動態を把握することができる。ひいては製剤を適正化することにより農薬成分を充分に有効利用し、かつ環境へのインパクトも少なくすることができると考察した。この発表にはアジアのみならず欧米の研究者らも一定の関心を示した。

## ポスター 2C 生物効果関連

本セッションでは Adjuvant に関する発表が 6 題、農薬の付着、取り込み、移動等の作用機作に関する発表が 6 題の他、試験方法に関する発表が成された。

J. R. M. Thacker ら (ペイズリー大学, 2C-001) は 6 種の Adjuvant (Agral, Bond, Codacide, Li-700, Silwett L-77 及び Headland Guard) を用いて Chlorpyrifos の耐雨性の増強について検討した。ラテックスタイルの Bond 及び Headland Guard に有為な効果が認められた。

P. C. Feng ら (Monsanto, 2C-002) はランドアップ改良製剤の Ultra と Mon35085 の植物への吸収移行について、タッチダウンを比較対照として試験した。タッチダウンの場合吸収移行は極めて遅く 72 時間継続したのに対して、Mon35085 は散布後直ちに吸収され、移行量も多かった。吸収、移行の速度と効果発現時間との間に相関性が有り、改良製剤では 24 時間後に効果が現れた。

R. Levy ら (LCMCD, 2C-003) はセルロース粒剤 "Biodac" を用いての Controlled delivery 製剤について発表した。Biodac の表面を混合ポリマーで処理することにより容易に放出制御が可能とのことで、その剤を "Matricap" と命名した。

K. Chamberlain ら (IACR, 2C-005) は化合物の物性値 ( $\log K_{ow}$  と  $pK_a$ ) によって植物の根への浸透性が異なると報告した。 $K_{ow}$  0.04~4.51 の範囲の化合物において、pH5 の溶液では  $K_{ow}$  の増加に伴い浸透量が減少するのに対し、pH8 の溶液では逆に増加に伴い増加した。

R. I. Harris ら (AgrEvo, 2C-007) は麦の葉への Fluquinconazole SC にキャリヤーを加えて散布したときの有効成分の取り込みについて、キャリヤー無しを対照として比較試験した。キャリヤーを加えないときは最大約 5%しか取り込まれなかつたのに対して、加えたときには約 60%が取り込まれた。当然加えたときの方が生物効果が高かった。

D. Stock ら (AgrEvo, 2C-008) は Pyrimethanil の輝散性に及ぼす数種のマトリックス形成物質の影響につき試験した。オレイン酸、ミリスチン酸等の脂肪酸が有効成分の輝散防止に大きく寄与するとした。

T. A. Ebert ら (オハイオ州立大学, 2C-013) は害虫の挙動と

農薬液滴の付着状態により生物効果が異なることを発表し、その結果に基づく最適な散布パターンについて言及した。例えば、Thrips のように小食、かつ動きの少ない害虫には高濃度微細粒子の散布が効果的であるのに対し、Lepidoptera の如き 1カ所に止まる多食の害虫には低濃度大粒子の散布がより効果的であることを報告した。

W. Lankford (Rhone-Poulenc, 2C-010) はマイクロエマルジョン化して投与された Cypermethrin のゴキブリ体内への吸収と分布について発表した。マイクロエマルジョンの場合、Oil-in-water 層とクチクラ層が直接に接触して有効成分が直ちに吸収され、組織への浸透も速いとのこと。処理後のゴキブリ体内への分布割合が時間の経過と共に示された。

D. Omar ら (Putra 大学, Malaysia, 2C-012) はグリホサートの取り込みに及ぼす有機シリコン界面活性剤 (Pulse) の影響について報告した。この界面活性剤を用いることにより、Mission Grass に対する付着量は単独のラウドアップを散布したときに比して 71% 上昇した。また、24 時間後の植物体内への取り込み量も単独の場合に比して有為に高くなっている、生物効果の増強に寄与した。

S. Reekmans ら (ICI, 2C-014) は、アジュバントの構造と生物効果との相関について報告した。Primary alcohol alkoxylates と alkenyl succinic anhydride condensates を環境にやさしい界面活性剤として選択し、除草剤、殺菌剤と共に茎葉に散布したときの生物効果について調べた。界面活性剤の持つ両親媒性の構造が製剤の付着、固着及び取り込みに関連しており、ひいては生物活性に影響を与えるとした。

## ポスター 2D 施用、適用法

本セッションでは、29 報の発表が成された。内容は多種多様で Application における色々な物性 (Foliar impaction, Drift reduction, Droplet size distribution, foliar retention, Nozzle height, Surface tension and Viscosity) と Adjuvant 種及び散布機種との関係及び付着、取り込み、移行等の Delivery Mechanism に関する発表が成された。

A. Fowles (DowElanco, 2D-001) は、trifluralin, linuron, clomazone を含有した除草剤 (CENTAURE EC) の隣接作物への薬害を軽減する方法について発表した。原因の一つであるドリフトを引き下げるため、Tank additives, Spray nozzle type, Spray pressure, Spray boom height に着目して検討し、Spray boom の高さを調整することによってドリフトをかなり軽減することができた。

L. M. Chau (Cuulong Delta Rice Research Institute, 2D-004) は、ベトナムでの Fipronil 製剤の稻害虫に対する効力について報告した。5%SC と 80%WDG を種子処理した場合、stemborer, thrips に対する効力が高かった。特に、5%SC は約 45 日間にわたり brown planthopper による害を防いだ。また、0.3%GR を土壌処理した場合には、stemborer, thrips, brown planthopper に対する効力が高かったものの、caseworm, leaffolder, whorl maggot に対しては効果が小さかった。

D. A. Webbs ら (IACR, 2D-005) は、界面活性剤溶液を大豆あるいはエンドウ豆の葉表面に吹き付けたときの液滴の挙動について報告した。その結果、液滴の性質は Reynolds (*Re*) Cons-

tant と Weber (*We*) numbers で定義することができ、 $Re = dv \rho / \mu$ ,  $We = dv^2 \rho / \gamma$  (*d*, droplet diameter; *v*, velocity;  $\rho$ , liquid density;  $\mu$ , viscosity;  $\gamma$ , surface tension),  $Re^{1.67} / We = 10^{4.04}$  for capture,  $Re^{1.67} / We = 10^{3.3}$  for bound という結論を導き出した。

A. Felsot ら (ワシントン州立大学, 2D-008) は Drip irrigation systems (drip chemigation) を用いてイミダクロプリドの土中のリーチング及び葉中での残留量について報告した。土表面から 90 cm の深さまでイミダクロプリドは検出されたが、120 cm の深さで全く検出されなかった。Hop conesへの残留量は U. S. 許容量の 6 ppm を下回るという結果であった。

N. M. Western ら (IACR, 2D-009) は、Adjuvant oil を用いたときの散布液滴のドリフトについて報告した。Oil として 1 種類の鉱物油, 3 種類のナタネ油, 3 種類のアマニ油を、乳化剤として SEO oleyl alcohol を添加して製した Emulsion を用いて試験した。その結果、Oil emulsion の添加は散布液滴の平均径を増加させ、ドリフトしやすい液滴 (100  $\mu\text{m}$ ) の割合を減らした。メチル化したアマニ油で最も効果が高かった。

S. Macaskill ら (ペイズリー大学, 2D-011) は Talstar (a. i. bifenthrin) フロアブルを spinning disc sprayer を用いて ULV 散布を行ったときの 16 種類の Adjuvant の液滴サイズに与える影響について報告した。散布液の粘度を増加させないような Adjuvant では影響は小さかったのに対し、ポリマー系の adjuvant では影響が大きく液滴を大きくした。また、液滴の電荷を小さくすると、蒸散する傾向が現れ散布スペクトルがミスト状を呈した。

L. Keesling (Dow Agro, 2D-012) は、可燃性の製剤の適切なるハンドリング方法について電気化学的側面より報告した。1 例として Telone<sup>TM</sup> (1,3-dichloropropene 94%品) の様に導電性の液体 (接地抵抗  $10^9 \text{ ohm/m}$  以下) であるならばポリエチレン性の貯蔵タンクを用いることができるが、非導電性の液体については静電気等につき注意を要すると報告した。また、水分含量と抵抗性についても検討しており、Telone の場合抵抗が最も小さいのは乾燥状態のときと報告した。

Z. Gerstl ら (Israel, 2D-014) は、クレーあるいはクレー・ポリマーをベースとした controlled release formulation (CRF) のアラクロールの放出性について試験するとともに、制御要因について DTA, XRD, SEM, FTIR を用いて解析した。まず初めに、ペクチンをベースとして製した CRF 及びアルギン酸をベースとして製した CRF からのアラクロールの溶出性について比較試験し、その結果ペクチンを用いたほうが放出速度が速いことを報告した。(これは水中でのゲル化後の Pore Size がペクチンのほうが大きいことによると推察している)。本組成物に更に各種のクレーを加えて CRF を製剤し、その添加効果について調べ、Na-モンモリロナイトを添加したときのみアラクロールの放出が抑制されることを報告した。その原因を DTA, XRD, SEM, FTIR を用いて解析し、① DTA により、原体が Na-モンモリロナイトに取り込まれていること、② XRD により、モンモリロナイトの中間層に原体が取り込まれていること、③ SEM により、モンモリロナイトの edge to edge flocks の中に原体が取り込まれていること、④ FTIR によりアラクロールの吸収がアミド基の N (または O) 原子と水との間の水素結合によっていることを示し、それらが放出制御に係る要因であると

結論した。

R. M. Mendel (Radioagronomy Research Centre, Julich) と U. Reckmann (Bayer, 2D-018) らはイミダクロプリドをオレンジの幹に塗付したときの取り込みについて報告した。既存の 20% SL (Confidor) と 10% の試験製剤を用いて塗付後の有効成分の挙動を比較した。塗付 30 日後試験製剤では施用した  $^{14}\text{C}$  の約 21% が葉中で検出されていたのに対し、Confidor では約 2.5% しか検出されなかった。更に木部中に検出されるイミダクロプリドの量も製剤によって異なっており、試験製剤では処理 30 日後 55~60% が検出されたのに対し Confidor では約 25% しか検出されなかった。この違いは Confidor の場合塗布直後に有効成分が表皮上で結晶化してしまうのに対して、試験製剤では浸透助剤を大量に含んでいる為、多くのイミダクロプリドが直ちに浸透したことによると結論した。

K. J. Hall ら (IACR, 2D-019) は、3 種類の Adjuvant を用いて製した EC と EW をエンドウ豆と大麦に散布したときの Adjuvant の付着量について報告した。付着量を deposits per unit emission (DUE) をパラメーターとして比較検討した結果、Adjuvant を加えて製した EC と EW からの付着量は無添加品に比べて有為に多くなっている。特に、EW の付着量において顕著であった。植物体が若い場合、EC 単独での乳化剤の付着量と Adjuvant を添加した EC での付着量は同程度であったのに対し、植物体が古い場合 Adjuvant を添加したときの付着量が単独のときに比べて有為に優っていた。このことは、droplet volume median diameters (VMDs) と DUE が密に相関していることを裏付けている。Adjuvant としては、流動パラフィン (mineral), 大豆油 (vegetable) と、オイレン酸メチル (fatty acid methyl ester, MS) を用いていた。

A. Friedmann ら (Novartis, 2D-025) は、農薬活性成分の光分解を防ぐための手法について報告した。原体によって光の波長に対する感受性が異なっている。分解に関与する波長を知る、また、どの時点で光分解防止が必要であるかを知ることにより、UV absorbing agent (UVA) を選択することができ、光分解を抑制することができる。しかしながら、光分解防止のためには葉の表面に UVA の薄膜を形成する必要がある。つまり UVA を製剤中にかなり過剰に加える必要があり、環境的側面と採算性の観点から非現実的であると結論した。

O. Westphal ら (ベルリン工科大学, 2D-028) は、植物体の隙間を検知する事により農薬散布を中断するユニット (TU Berlin a nozzle-switching unit) を用いて葡萄園と果樹園で薬剤を散布し、その効果につき報告した。本ユニットを使用することで通常の散布に比して農薬散布量を 30% 以上節約することができる、ドリフトを 60% 以上減らすことができる事を報告した。

A. Knebelkamp ら (TH. Goldschmidt AG, 2D-029) は、オイルあるいはオイルベースの製剤にシリコーン系 Adjuvant (Break-Thru S240; nonionic trisiloxane polyalkylene oxide surfactant, Break-Thru OE442; nonionic hydrophobically modified polydimethylsiloxane copolymer) を加えることにより、グレープフルーツの果皮に対するヌレ性、拡展性、浸透性を増加させることができると報告した。

H. Tamura ら (名城大学, 2D-026) は界面活性剤のエピクチクラワックス層の溶解の機構について発表した。トマト果実か

ら単離されたエピクチクラワックスとモデルとして選抜したコレステロールとドトリアコンタンに対する TritonX (POE tetramethylbutylphenol) の可溶性について試験した。その結果、少なくとも4個の組成物 ( $\alpha$ ,  $\beta$ -amirins, tritriacontadiene 及び hexacosene) が Triton X の CMC 以上の濃度で可溶化される事を報告した。長鎖の炭化水素、ドトリアコンタン、トリトリアコンタンは溶解されなかった。このことはモデルとして使用したコレステロールについても確認された。

## セッション 2E 分析化学

発表数わずか 7 題と最小のセッションであったが、“Discussion”において、その重要性が強調された。

B. Y. Giang (Zeneca, 2E-001) は新しい分析法 (ES-MS, APCI-MS, MALDI-MS, DECODES, TOSCY, PFG-NMR) を駆使して製剤中の界面活性剤の分析法について報告した。

T. Kröhl ら (BASF, 2E-002) は Solid Phase Microextraction (SPME) を用いての有効成分の蒸気圧測定法について報告した。従来の thermogravimetric method に新しいサンプル調整法を組み合わせた方法で測定することを試み、この方法を SPME 法と命名した。これは気相から揮散成分を抽出するためにポリマーの吸着剤を被覆した Fused-silica Fibre を用いる方法で、GC とか HPLC との共用により容易に蒸気圧が測定できるとした。

D. F. Clarke (Central Science Laboratories, 2E-003) はエチレンビスジチオカーバメイト製剤中のエチレンチオウレアを CIPAC 法 (MT-162) で測定した。その結果、その方法では抽出過程で二次的にエチレンチオウレアが形成され、2 度目の抽出で理論量の 200%、5 度目の抽出洗浄で 250% の ETU が検出された事から MT162 は EBDC 剤中の ETU の測定には適さないと結論した。

G. McGrath (DowAgro, 2E-005) はキャピラリー電気泳動法による Dissociation Constant ( $pK_a$  値) を測定する方法について報告した。従来の滴定法、吸光度法、比濁法に比して①低濃度、小量のサンプルで測定できる、②測定時間が短くて済む、③高度に自動化されており効率的に測定できる等の長所がある。実際に数種の農薬を用いて測定したところその結果は文献値とよ

く一致した。

医薬分野においては錠剤とか被覆錠剤の製剤設計にコンピューターが導入されている。G Bell (Zeneca, 2E-007) は CADChem system を顆粒水和剤の設計に適用し、その結果を報告した。あらかじめ、製剤として望ましい物性値をコンピューターにパラメーターとして記憶させ、各原材料の物性データをインプットして製剤を設計させ、人間が考えた処方との差を比較検討した。種々の試験の結果、CADChem が物性値の予測において非常に正確であるとしながらも満足のいく製剤の開発には不充分であると結論した。すなわち製剤研究者が“経験と感”に基づいて製した製剤のほうがコンピューターが製したそれより数段優れていた。本手法は将来重要なと思われるものの、新しいパラメーターのプログラミングが最重要課題とのことであった。

## プロフィール

中原武良

生年月日：昭和 19 年 4 月 8 日

略歴：昭和 44 年 3 月鳥取大学大学院農学研究科農芸化学修了。日本特殊農薬製造株式会社を経て平成元年より現在へ至る

趣味：魚釣り

渡辺忠一

生年月日：昭和 15 年 11 月 1 日

略歴：昭和 38 年 3 月愛媛大学農学部卒。東邦化学工業株式会社・理化学研究所を経て平成 5 年より現在に至る

趣味：旅行

鎌田泰裕

生年月日：昭和 30 年 3 月 14 日

略歴：昭和 55 年 3 月立教大学大学院理学研究科化学修了。日本バイエルアグロケム株式会社を経て平成 9 年より現在に至る

趣味：コーヒー、パイプ煙草

鈴木雅博

生年月日：昭和 33 年 8 月 15 日

略歴：昭和 60 年 3 月立教大学大学院理学研究科化学修了。同年 4 月より現在に至る

趣味：テニス、スキー