学会賞受賞論文

(業績賞)

水面浮上性粒状製剤技術の開発

関口幹夫, 高橋 巖, 梶井昭夫, 小島敏克

日本化薬株式会社化学品事業本部農薬事業部上尾研究所

Formulation Technique of Granules Resurfacing after Submerged Application

Mikio SEKIGUCHI, Iwao TAKAHASHI, Akio MASUI
and Toshikatsu KOJIMA

*Ageo Research Laboratory, Nippon Kayaku Co., Ltd.,
Koshikiya, Ageo 362, Japan*

This formulation study is conducted for unique granules with a pesticide delivery system to use the active ingredient efficiently in the paddy field. When the granules are scattered, they sink down on the bottom soil at first. Then the granules resurface and diffuse the active ingredient on the water surface. As the solid materials of the granules dissolve completely into the water, finally the concentrated active ingredient is left there. This resurfacing behavior of particle is caused by the binding agent transformed to a hydrosol with water and to hold air existing in the particle as well as by reduction of the particle weight due to dissolution of the solid material in water. In case of insecticide cycloprothrin granules of this type, about 75% of cycloprothrin was distributed on water surface and in water 2 hours after application, while in case of a ordinary granule formulation only about 20% of the active ingredient was distributed there. This type of granules containing insecticidal active ingredients showed for higher efficacy than the ordinary granules against several kinds of injurious paddy insects. Cycloprothrin 2% granules (Cyclosal 2UG®) was completed by this granular formulation technique as a result of selection of raw materials, establishment of manufacturing process, product quality investigation, and others.

緒 言

粒剤が水稻害虫防除に使用されたのは1960年以降で、1961年にBHC粒剤が生産されるようになって以来、研究と並行して着々と普及に移され、ニカメイチュウのほかウンカ類、ハモグリバエ類、イネクビホソハムシ（通称イネドロオイムシ）等多くの害虫に卓効を示してきた。その後、BHC粒剤が生産中止となるに及んでダイアジノン粒剤等が多く使用され、BHCで望めなかったツマグロヨコバイの防除も可能になり、水稻害虫以外にもイグサシロムシや水稻害虫とコガタアカイエカの併殺も可能となった。

粒剤の使用については、特殊な器具を使用しないでも

簡単に手撒きできること、粉剤や液剤散布のような飛散による周辺への影響が少ないこと、効果面でも残効性に優れていること等から急速に普及し、田植機の普及につれて育苗箱施薬の基礎技術にもなった。

粒剤の殺虫機構は、水田に落下した薬剤がイネの根から吸収されて茎葉部に移行したり、水中に溶解している薬剤が毛細管現象で葉鞘間隙を上昇する浸透移行効果や水面から蒸散する有効成分のガスによる直接的またはガスのイネ体付着による間接的なガス効果とされている。したがって、粒剤として応用可能な有効成分としては力価に比較して水溶性が比較的高いもの、蒸散性が高いものがあげられる（Table 1）。一方、水溶性の低い活性成分の水稻害虫に適應する製剤として油剤があげられる。

Table 1 Properties of insecticides used for submerged application.

Insecticide	Water solubility (ppm)	Systemic	Vapour action
Cartap	>10,000	High	Low
Thiosyclam	>10,000	High	Low
PHC	2000	High	Medium
MPP	55	Medium	Low
Ethylthiometon	25	Medium	Medium
Diazinon	40	Medium	High
Buprofezin	0.9	Medium	Low
Cycloprothrin	0.09	Low	Low

江戸時代にウンカ類の防除に使用された動植物油の注油駆除法が明治時代に入り石油に変わるとともに、1904年に除虫菊浸出石油が実用化され農業の水面施用の嚆矢となった。

1928年にはこの除虫菊浸出石油がイネゾウムシの防除に有効なことが確認され、戦後は除虫菊に代わり BHC、ダイアジノン、イソキサチオン等の油剤化が試みられてきた。しかし、油剤は施用方法や薬害の面で問題もあり水面施用の主体は粒剤となった。本開発研究の水面浮上性粒剤は粒剤と油剤の長所を活かした製剤を目的とした。

1976年に日本に侵入したイネミズゾウムシに対して既存の各種水稲害虫防除剤の適応が試みられたが、イネミズゾウムシに対する殺虫活性が低いこと、本虫が水上・水中生活を営んでいることなどからこれを有効に防除する新規薬剤が求められていた。

シクロプロトリンはイネミズゾウムシに対して高い活性を示すが、おもに接触作用であり、浸透移行作用やガス作用を期待できなかったため、イネミズゾウムシの行動に合わせた pesticide delivery system を考え、有効成分を水面に効率よく展開させる製剤を開発した。さらにイネクビホソムシのように水中では行動しないがイネ体上での行動のなかで少しでも薬剤に接触することにより脚部が麻痺し、茎葉から水面に落下し、水面に存在する高濃度の有効成分に触れ、死亡に至ることが判明し、このような茎葉部の害虫まで適用が広がることがわかった。

本粒剤の開発にあたっては、過去、例を見ない製剤であるゆえに効力、薬害はもとより、生産性、散布性、保存中の物理的・化学的安定性などを慎重に検討し、本水面浮上性粒状製剤を完成した。

開発の経緯

薬剤を水面施用した場合にいかにも有効成分を効率的に防除効果に結びつけるかの試みとして浮遊性粒剤の研究が従来から行なわれており、特許公報¹⁻¹⁰⁾や特許公開公報^{11,12)}に多くの技術が開示されている。それは、水中に沈降する一般の粒剤は土壌表面に定着するため有効成分が土壌に吸着されやすいのに比較して浮遊性粒剤は土壌に粒子が接触しないため、水中や水面の有効成分が多くなり、茎葉からの稲体への浸透移行性やガス作用を高めることができるという発想によるものである。著者らは特許情報や独自の技術により浮遊性粒剤の研究を長年実施してきたが、試作したそれぞれの浮遊性粒剤には共通した問題点があり、実用化に至らなかった。問題点としては散布後水面に浮遊しているとき風の影響を受けやすく、水田に有効成分を均一に分布させることが困難であること、粒剤から有効成分が放出されにくいこと、製剤価格が高いこと等であった。

本水面浮上性粒剤の開発研究は水面施用剤とは関係のない硼砂粒状物の製造研究が発端になった。著者らは過去、ダイアジノンやプロパフォスなどのコーティング粒剤の開発に関与してきたことから、この技術を活かして幅広い粒度分布の硼酸ナトリウムを一定の粒度のビーズ状硼砂粒状物に加工にする研究の機会を得た。原料の硼酸ナトリウムと目標の対照品の粒度分布があまりにも異なるため無理難題と思いつつも、鋭意研究した結果、ほぼ当初の目標を満足する粒状物ができた。この硼砂粒状物を水中に入れると一旦沈下してやがて浮上し、風の影響を受けにくい状態で水面に浮遊し、最終的に水に全量溶解することが判明した。このような特性を持つ粒状物はこれまで研究してきた浮遊性粒剤の欠点を解消する粒剤の基剤となりうるのではないかと考えた。実際に殺虫有効成分を保持させて殺虫力を試験したところ、従来の粒剤（沈降性）や浮遊性粒剤よりも優れた殺虫効果を発揮したため、さらに経済的な製造方法や品質上の問題点などを検討して完成に至った。

本開発研究は農林水産省の主催する「農業資材費低減化技術確立事業」（1988年度）においてダイアジノンで取り組み、その後シクロプロトリンに応用し、より低薬量にて優れた効果を発揮する水面浮上性粒剤「シクロサルU粒剤2」を開発し、1987年より上市に至った。また、特許は1988年に公告¹³⁾となった。

浮遊性粒剤（フローティング粒剤）の研究・問題点

多孔性粒状担体として軽石、パーミキュライト、焼成

Table 2 Active ingredient released from granules to water.

Basic granules	State in water	Released active ingredient			
		1 DAT ^{a)}		3 DAT	
		In water (ppm)	On water (μg)	In water (ppm)	On water (μg)
For diazinon 5% G ^{b)}					
Vermiculite (75%) Solid paraffin (25%)	Float	2.28	1.05	3.56	0.78
Polyethylene polyvinyl acetate copolymer	Float	0.36	0.49	0.73	0.21
Diazinon 5% G (on market)	Sink	5.81	1.94	10.48	2.57
For cycloprothrin 2% G					
Vermiculite (75%) Solid paraffin (25%)	Float	0.001	0.15	<0.001	<0.001
Polyethylene polyvinyl acetate copolymer	Float	0.001	0.11	<0.001	<0.001
Pumice (96%), Surfactant (4%)	Sink	0.092	9.5	0.006	8.2

^{a)} Days after treatment. ^{b)} Granules.

パーライト, シラスバルーンを使用し, 撥水剤としてメカワックス, 固形パラフィン, シリコン系およびフッ素系化合物を使用した浮遊性粒状基剤にダイアジノン5%またはシクロプロトリン2%を含む浮遊性粒剤, 粒状ポリエチレン-ポリ酢酸ビニル共重合体にダイアジノン5%またはシクロプロトリン2%を含浸させた浮遊性プラスチック製剤を作成し, 有効成分の水中での挙動を検討した. なお, シクロプロトリンの工業品は高粘度のため揮発性溶剤で35%に希釈して使用した. その一部をTable 2に示す. 12 mgの浮遊性粒剤を水200 ml入った直径10 cmの腰高シャーレに入れ, 1日後, 3日後に水面(直径10 cmの濾紙を水面に浮かべて引き上げ, 濾紙への付着量を測定)および水中の有効成分量を分析した結果, 浮遊性粒剤では, 有効成分が撥水剤や鉱物質担体, またはプラスチックのなかに取り込まれた状態になり, 水への放出が少なくなったため, むしろ沈降性粒剤よりも有効成分の放出は抑制されていた. また, 浮遊している粒の上部が水面上に出ているためわずかの風でも風下に吹き流されるという欠点もあった.

硼砂粒状物の製造研究

水面浮上性粒剤の開発の発端になった硼砂粒状物の製造研究について概要を述べる.

原料となる5水塩の硼酸ナトリウムはFig. 1のように12~35メッシュ(0.4~1.4 mm)に50%強が, 35メッシュ篩下に50%弱が分布する幅広い粒度分布を有し, 目的とする粒状物は対照品の12メッシュから35メシ

Fig. 1 Particle size distribution of borax.

○, Manufactured granules; □, Standard granules; ●, Raw borax; ■, Sieved granules (12-35 mesh) of raw borax.

ュに95%以上を有する硬い球形のもので, 水中で溶解する必要があり, しかもこの原料を余すことなく使用したいという条件付きであった. このような条件から製造方法として35メッシュ篩上品を粉碎して粉末にし, 35メッシュ篩上品の粒核に被覆する方法を考えたが, 粒核に対してほぼ同量の粉末を硬く被覆しなくてはならないため, 結合剤の選択が最も重要なポイントであった. 結合剤としては硼酸ナトリウムが速やかに水に溶ける必要があることから水溶性のものを検討した. 具体的にはリグニンスルホン酸ナトリウム, ポリビニルアルコール, ゼラチン, 水溶性デンプン, デキストリン, ポリアクリル酸ナトリウム, ケイ酸ナトリウム等を数段階の濃度で

Fig. 2 Manufacturing process of borax granules.

Fig. 3 Behavior of manufactured borax granules in paddy.

水に希釈して使用した。その結果、合成あるいは天然の有機物では目標に程遠く、無機物のケイ酸ナトリウムのみが目的の条件を満たし、ケイ酸ナトリウム JIS 1 号を同量の水で希釈して使用するのが最適であることが判明し、Fig. 2 のフローで製造した。

この硼砂粒状物は水中に入れると一旦沈降し、その一部が数分以内に水面に浮上し、半溶解状態で上部が水面に接して浮遊しながらやがて水に溶解してしまうことを発見した。この粒状物に殺虫活性成分シクロプロトリン 2% を溶剤とともに被覆し、イネミズゾウムシに対する殺虫効力および有効成分の水面展開量を調べたところ、従来の粒剤に比較してかなり殺虫効力が高く、水面展開量も多いことが判明した。水面浮上のメカニズムは Fig. 3 に示す。まず、粒状物が水中に沈下すると粒核の硼酸ナトリウムが水中に溶出し、被覆層のケイ酸ナトリウムが水で高粘度のコロイド状になって被覆層中の硼酸ナトリウムとともにバルーンを形成する。粒状物中に少量存在する空気がこのバルーン内に残り、浮上の原動力となる。また、水面に浮上したバルーンは浮遊しながら時間とともに溶解し、ほとんどなくなってしまう。このような特性を有する粒剤の条件としては、固体の担体が水より重く水溶性であり、結合剤が水を吸収して高粘度になり、粒子内に存在する空気を捕捉できることが必要であることがわかった。

水面浮上性粒剤の開発研究

上記の硼砂粒状物は水面施用の粒剤基剤として優れた

効果を発揮するが、粒状物の一部しか浮上しないこと、pH が高いこと、製剤価格が高くなるなど実用的には改良の余地があるため、浮上率が高く、十分に経済的に製造でき、さらに pH 領域が中性に近い水面浮上性粒剤の開発研究を行なった。硼砂粒状物の製造はコーティング法で行なったが、検討する種々の原材料として粉末のほうが入手しやすいことから加水混練押し出し造粒法により検討した。

1. 粉末担体の選択

必要条件として、水溶性が高く、速やかに水に溶解すること、造粒性に問題がないこと、経済的に製造できること、空気中の水分の影響を受けにくいことなどがあげられる。Table 3 はこれらについて検討したおもな結果である。塩化ナトリウム（工業用）は吸湿して潮解しやすく、硫酸ナトリウムは加水混練時に固結して造粒しに

Table 3 Properties of tested carrier for RSG.^{a)}

Carrier (technical grade)	Possibility of granulation	Solubility in water	Deliquescency
Sodium chloride	High	High	Medium
Potassium chloride	High	High	Low
Calcium chloride	Low	High	High
Sodium sulfate	Low	Medium	Low
Potassium sulfate	Medium	Medium	Low
Ammonium sulfate	Low	High	High

^{a)} Resurfacing granules.

くかった。硫酸カリウムは水中での溶解が遅すぎて浮上しにくく、また、塩化カルシウムと硫酸アンモニウムは吸湿性と造粒性の面であまり適当ではなかった。塩化カリウムのみが経済性、pHも含めて比較的どの条件も満たし粉末担体として使用できると判断した。ただし、一般的に肥料として使用されるグレードのものは吸湿潮解性を示し適切ではなかった。なお、試験項目の潮解性は30℃湿度90%の条件下に粉末のまま置き、外観変化と重量変化を調査し、水溶性は粉末の水中での溶解状態を観察した。また、造粒性は各粉末をアラビアガム1%と混合し、加水混練して造粒機で押し出し、その状況を観察した。

2. 結合剤の選択

硼砂粒状物の研究における知見に基づいて考えると、水面浮上性粒剤の結合剤には担体粉末粒子間の結合と、粒状物内に存在する空気を水中で捕捉する二つの機能が必要とし、また、製造の加水混練時には水に溶解して混練物に可塑性を付与し、造粒しやすくすること、粒状に成形後乾燥することによって結合力を発揮して製品の保存中の輸送中および散布時の粉化を防止することを必要とする。粒状物に必要な特性としては水中に沈んだ粒子に浮上性を与えること、つまり、水中で粘稠な状態を保ち、すぐには完全に溶解しないことがあげられる。Table 4は塩化カリウム粉末にそれぞれの結合剤を混合して粒状物を製造し、造粒性、浮上性を検討した結果の一部であるが、そのなかではアルギン酸ナトリウムが良好であった。しかし、アルギン酸ナトリウムで製造した粒状物は保存中に変化し、浮上性が劣化したため、これら結合剤の組合せによる適性を検討したところポリアクリル酸ナトリウム（高重合品）とキサンタンガムの組合せがすべての項目を満足させ、水面浮上性粒剤にとって最適であった。この粒状物は被覆層にのみ結合剤が存在する球形粒子の硼砂粒状物と異なって、粒子中にほぼ均一に結合剤が存在する円柱状粒子であり、水中で多数の小さな気泡を内抱するため（Fig. 4）水面浮上性は非常に良好であった。この理由としては結合剤がマトリックス状になり粒子中の空気を効率よく捕捉できるためと考えた。水面では硼砂粒状物の場合と同様に水面に接するように水面下に存在するため風の影響を受けにくかった。

3. 水面展開性の付与

本粒状基剤に保持させる有効成分は、水面に展開させるために油状液体にしておく必要があり、有効成分が固体や高粘性液体の場合には適切な溶剤と混合して粘度を下げる必要がある。また、界面活性剤を添加することにより、水面展開性をさらに良好にすることも可能であっ

Table 4 Properties of binding agents.

Binding agent	Possibility of granulation	Resurfacing
Water-soluble starch	High	Low
Na-alginate	High	High
Xanthan gum	High	High
Na-Polyacrilate (high polymer)	Medium	Medium
Na-carboxymethyl cellulose	Medium	Medium
Polyvinylalcohol	Medium	Low
Gum arabi	High	Medium
Xanthan gum	High	High
Na-Polyacrilate(high polymer)

Fig. 4 Floating state of RSG in water.

Picture of colloidal binder holding air bubbles after solid carrier dissolving. $\times 40$.

た。油状液体に使用する溶剤としては有効成分の溶解能力があること以外に比重が1以下であること、低揮発性で引火性がないことが重要であり、また、作物に対する薬害についても十分に検討する必要がある。シクロプロトリン粒剤では、溶剤としてはプラスチックの可塑剤として使用されるフタル酸ジイソデシル等、界面活性剤としてはエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合物等が適当であった。

4. 製造方法

Fig. 5のような製造フローで原材料を加水混練し、造粒機でスクリーンから押し出し、造粒する。有効成分はあらかじめ水面に展開しやすい液状にし、最初の混合のときに加えるか、あるいは乾燥後の粒状物に吸着させればよいが、有効成分が乾燥時の熱に影響をうける場合や、造粒時のロスを考えると、吸着させる方法が汎用性

Fig. 5 Manufacturing process of RSG.

がある。製造にあたっては原材料に無機塩を使用しているため金属部分が錆びやすく、問題になる部分はステンレス等の錆に強い材質にした。また、原材料には無機塩のなかでも吸湿性の比較的小さいものを選択したが、水分量によっては積み重ねて保存した場合に積み荷の重量圧がかかり、加圧が長期間に及ぶと固結する心配があり、製造時の水分管理を十分に行なうことや、包装材料には透湿性の低いものを使用すること等の配慮が必要であった。なお、塩化カリウムを使用した場合、粒剤中の水分は約0.5%以下に管理すれば十分であった。

水面浮上性粒剤の殺虫効力試験

上記の水面浮上性粒剤をダイアジノンとシクロプロトリンに応用した殺虫効力試験の結果を記載する。

1. ダイアジノン水面浮上性粒剤

ウンカ・ヨコバイ類に対するダイアジノン粒剤の水面施用の効果は、水田に施用された粒剤の有効成分が一部は水中に溶解してイネ体に吸収され、茎葉に移行してウンカ・ヨコバイ類の吸汁による殺虫作用、一部は蒸散した有効成分のガスによる殺虫作用とされている^{14,15)}。ところが、沈降性の従来の粒剤では粒子が土壌表面に沈下して有効成分の一部が土壌に吸着するため、水面・水中の濃度をさらに高めてこれらの作用を効率的に発揮させ

るため、ダイアジノン5%の水面浮上性粒剤で試験した¹⁶⁾。その結果、Table 5 のガラス円筒をかぶせたポット試験で示すように面積当りの有効成分量が1/2にもかかわらず、市販ダイアジノン粒剤5と同等以上の効果を発揮し、また、外部公共試験機関の圃場試験の結果でも同様の結果が確認された。

2. シクロプロトリン水面浮上性粒剤

シクロプロトリンは水溶解度が90 ppbときわめて低く、蒸散性もほとんどないことから従来の沈降性の粒剤では水面施用剤として十分な殺虫効果を期待できないことから、水面浮上性粒剤を検討した。シクロプロトリンの水面浮上性粒剤はイネミズゾウムシを対象に当初3%の粒剤で試験し、高い殺虫効果を示した(Table 6)。その後、2%粒剤の1 kg/10 a散布でも従来の沈降性粒剤の2 kg/10 a散布、市販の対照薬剤(MPP・BPMC粒剤)を凌ぐ高い効果を示した(Table 7)。また、水田中のシクロプロトリンの各部への分布量を測定した結果、水面浮上性粒剤は散布2時間後に散布した量の約75%が水面および水中に分布し、徐々に土壌へ移行していったが、沈降性粒剤では約20%が分布するにすぎなかった

Table 5 Efficacy of diazinon 5% RSG against smaller brown planthopper.

Treatment	Dosage (kg/10a)	Mortality of hoppers at 24 HAR ^{a)}	
		0 DAT	1 DAT
5% RSG	2	92.5	92.5
	4	90.0	100.0
5% G (on market)	2	40.0	67.5
	4	47.5	72.5
Untreatment	—	2.5	0.0

Figures in column mean averages of 2 replications.

^{a)} Hours after releasing of hoppers.

Fig. 6 Distribution of cycloprothrin after submerged granule application.

(Fig. 6). 本剤は1984年より本格的に日本植物防疫協会の委託試験に供試され、イネミズゾウムシに対して上記対照薬剤と同等ないしそれ以上の優れた防除効果が実証された。

当初、イネクビホソハムシはイネミズゾウムシ成虫のように水中では行動しないで茎葉部に生息するため、シクロプロトリン粒剤では防除がきわめて困難であろうと推測していたが、イネミズゾウムシ防除のため水面浮上性粒剤を散布することにより同時期に発生するイネクビホソハムシ成・幼虫にも高い防除効果を示す事例が多く

報告された。この情報をもとに、水田を仕切り (1 m × 1 m), 1.5 kg/10 a 相当量のシクロプロトリン水面浮上性粒剤を水面施用した後、イネクビホソハムシ成虫 40 頭を放虫し、その後の成虫、卵塊、幼虫数を調査したところ高い殺成虫効果を示し、幼虫も十分に防除できることが確認された (Table 8)。

¹⁴C でラベルしたシクロプロトリン 2% の水面浮上性粒剤の 1.5 kg/10 a 相当量を散布した後のイネ株部位別の分析結果では水面上 15 mm までの葉鞘には 2~90 ppm のシクロプロトリンが検出されたが、それより上の

Table 6 Rice water weevil control with cycloprothrin 3% RSG.

Treatment	Dosage (kg/10a)	No. of weevils per 100 hills			No. of larvae per hill
		0 DAT	1 DAT	6 DAT	
Cycloprothrin 3% RSG	1	110	12	33	21.8
	2	123	1.5	16	14.5
	3	52	1.5	18	7.3
Cycloprothrin 3% G	3	71	4	36	14.5
Cycloprothrin 1% Dust	3	115	2	6.5	15.2
BPMC・PHC G	3	170	9.5	23	28
Untreatment	—	109	94	121	42.1

Table 7 Rice water weevil control with cycloprothrin 2% RSG.

Treatment	Dosage (kg/10a)	No. of weevils per 100 hills				No. of larvae per hill
		-1 DAT	1 DAT	3 DAT	6 DAT	
Cycloprothrin 2% RSG	1	102	1	3	1	4.4
	2	92	0	1	0	2.3
	4	151	3	0	1	0.4
Cycloprothrin 2% G	2	67	7	23	32	3.9
BPMC・PHC G	4	58	7	0	13	5.0
Untreatment	—	85	140	142	170	16.8

Table 8 Rice beetle control with cycloprothrin 2% RSG.

Treatment		No. of adults, egg masses and larvae			
		-1 DAT	1 DAT	7 DAT	10 DAT
Cycloprothrin 2% RSG (2 kg/10 a)	Adults	40	0	0	5
	Egg mass	2	NC ^{a)}	6	1
	Larvae	2	0	0	5
Untreatment	Adults	40	20	0	0
	Egg mass	1	NC	26	9
	Larvae	1	0	0	52

In 1 m × 1 m of rice field divided with plastic board, 40 rice beetles were released before treatment.

^{a)} Not conducted.

葉身からはイネクビソハムシ成虫にまったく影響のない0.4 ppm 以下しか検出されず (Table 9), 葉身からの接触・経口による死亡は考えられなかった。ところが、イネクビソハムシ成虫には茎葉間移動をする場合など頻繁に葉鞘を伝って水面近くに降下し、再度上昇する行動がみられ、致死量以下の濃度ではあるが水面近くの葉鞘部の有効成分と接触することにより脚部に異常をおこし、有効成分の高い水面に落下し、死に至ることが観察された。この事実は次の室内試験でも確認された。また木枠 (100 cm×60 cm) に水田土壌および水を入れ、イネ稚苗を15 cm 間隔に移植し、シクロプロトリン2%の水面浮上性粒剤を1.5 kg/10 a 処理した区と、対照として水面にサラダオイルのみを展開させた区に防虫網をかぶせ、成虫20頭を放飼した結果は、Fig. 7のように浮上性粒剤区では72時間ですべての成虫が落下死亡し、圃場における効果が再確認されたが、サラダオイル区では半数以上が生息していた^{17,18)}。

また、活性成分が水面に展開するエトフェンブロック

Table 9 Concentrations of active ingredient on rice sheaths in cycloprothrin 2% RSG application.

Parts of sheath from water (mm)	Concentration in ppm		
	1 DAT	3 DAT	5 DAT
0-5	61.1	30.6	88.8
5-15	50.8	2.7	2.6
15-25	0.4	0.2	0.2
25-35	0.2	0.3	0.1
35-95	0.1	0.1	0.1

Figures in column mean averages of 3 replications.

Fig. 7 Knock-down percentages of rice beetle on water.

ス粒剤の試験では波風により水面の薬剤がイネのかなり上部まで付着したり、水面に垂れたイネ葉にも付着してイネクビソハムシの成虫に作用するという報告¹⁹⁾もあり、シクロプロトリン水面浮上性粒剤の場合にも同様の効果があると考えられる。

散布機適合性の検討

従来の粒剤と原材料が異なるため、通常の散布機で支障なく散布できるかシクロプロトリン水面浮上性粒剤を使用して試験したところ、1.5~2.0 kg/10 a が通常の粒剤の3.0 kg/10 a の吐出量に相当し (Fig. 8), 同じシャッター開度で試験した散布機からの距離別落下粒子量の分布も対照の粒剤と類似し (Fig. 9), 通常の粒剤の3.0 kg/10 a の調整範囲で本粒剤の1.5~2.0 kg/10 a が散布でき、とくに支障はなかった。

簡便散布法について

本粒剤が水面に浮上し、有効成分を水面に効率よく展開させる性質を利用した薬剤の簡便散布法についてその概要を紹介する。

1. 額縁散布法

水田の畦畔沿いから2~4 m に水田全面分の薬量を散布し、中央まで薬剤を展開させることを考え、シクロプ

Fig. 8 Discharge rate of granules from hand granule applicator.

Applicator; Minoru banno granule applicator B-D. Swath width, 4 m; Application speed, 25 m/min. Application time, 10 min.

○, Cycloprothrin 2% RSG; □, MPP-BPMC G; △, Diazinon 5% G; ●, MCPB-simetryn-thioben-carb G.

Fig. 9 Deposit distribution of granules by using applicator.

○, Cycloprothrin 2% RSG (1.5 kg/10 a); ●, MPP-BPMC G (3 kg/10 a); △, Diazinon 5% G (3 kg/10 a); □, MCPB-Simetryn-Thiobencarb G (3 kg/10 a).

ロトリン水面浮上性粒剤で試験した結果、位置による活性成分の量に多少のむらがあるもののイネミズゾウムシ成虫に対する殺虫力を示す量のシクロプロトリンは全面に行き渡り、防除効果も水田全面で十分に認められた。

2. 水溶性フィルムパック製剤の処理

本粒剤をポリビニルアルコール等の水溶性フィルムで包装し、これをそのまま水田などに投げ込む方法である。散布機を使用しないで畦畔から簡便に薬剤処理ができること、薬剤を直接手等に触れなくてすみ衛生的であること等の長所があり、この方法が成功すれば画期的であると思われる。

シクロプロトリンの本粒剤 100 g を厚さ 0.04 mm のポリビニルアルコールフィルム袋に入れ、水中に投げ込むと数分でフィルムが溶けて粒の浮上が始まり、4 時間程度で浮上はほぼ完了し、有効成分が順調に水面に展開した。さらに水面展開力の高い粒剤の検討、単位面積当りの投入量など今後の研究に期待したい。

そのほかにも水口施用法等水面展開性を活かした簡便散布法が考えられるが、実用化するためにはいずれの方

法も水田条件を十分に考慮した研究が必要である。

おわりに

有効成分をいかに効率よく防除効果に結びつけた水面施用粒剤を作るかは製剤研究者にとって長年の命題であった。

そのために粒を水面に浮遊させて粒剤の土壌吸着を少なくした浮遊性粒剤が長年研究されてきたが、実用的な水準まで到達したものはほとんどなかった。著者らは目的のまったく異なった粒状物の製造研究をしているうち、完成したその粒状物が水中で一旦沈んでやがて浮上するという興味のある挙動を示すことを発見し、このような挙動を示す水面施用粒剤の基剤を工業的に製造する方法を確立した。これと昔から使用されていた水面展開性油状製剤を結び付けて活性成分が水面に展開する水面浮上性粒状製剤を作成し、効力的にも十分であることを確認し、完成に至った。これは長年の命題の解決策としてその方向性を示すものと考えてよいのではないだろうかと思う。今後、さらにこの研究を進め、簡便な水面施用法や殺虫剤以外の分野への適用などへ展開をはかっていきたいと考えている。

最後に、栄えある日本農薬学会賞業績（技術）賞受賞にあたり、ご推薦およびご選考いただいた諸先生方、また、本粒剤の開発にあたって、多大なご指導をいただいた「1984 年度農薬資材費低減化技術確立事業」の鈴木照磨委員長を初めとする技術確立委員会のメンバー諸氏、日本植物防疫協会ならびに国公立試験研究機関、製造にあたってご協力をいただいたクニミネ工業株式会社、常にご支援をいただいた日本化薬（株）上尾研究所の関係研究室の多くの方々に心から感謝するとともに、栄誉をとものに分かち合いたいと思います。

引用文献

- 1) 小沢政彦(三共): 特公昭 44-8600(1969)
- 2) 岡本幸和(住友化学): 特公昭 45-9560(1970)
- 3) 岩根吉孝・吉本昌弘・松本照義・田中信彦・佐川隆夫・富樫邦彦(中外製薬): 特公昭 47-1240(1972)
- 4) 片岡安克・田辺洋介(大日本インキ化学): 特公昭 47-27930(1972)
- 5) 川崎政志・武島正巳(日本農薬): 特公昭 49-1180(1974)
- 6) 永田健二・辻垣内親(神東塗料): 特公昭 48-1181(1973)
- 7) 川崎政志・武島正巳・中村 弘(日本農薬): 特公昭 48-1182(1973)
- 8) 加藤陸郎・藤本昌平・岩井雅樹(日本特殊農薬):

- 特公昭 48-15613(1973)
- 9) 村山 普・京極和旭・林 晃史・佐山義克(大正製薬): 特公昭 49-24222(1974)
 - 10) 山本隆司・服部隆宏・山根藤寿・三村徳衛・深田稔(日本農薬): 特公昭 58-26882(1983)
 - 11) 山本隆司・山根藤寿・三村徳衛・深田 稔(日本農薬): 特開昭 55-139308(1980)
 - 12) 檜崎光敏・藤井康夫(三笠化学): 特開昭58-65203(1983)
 - 13) 関口幹夫・高橋 巖・堺 信一・榊井昭夫・小島敏克(日本化薬): 特公昭 63-30281(1988)
 - 14) 平野千里: 応動昆 **11**, 34(1967)
 - 15) 湖山利篤: 応動昆 **12**, 230(1969)
 - 16) 堺 信一: 昭和 59 年度農薬資材費低減化技術確立事業報告, 日本植物防疫協会編, pp. 20-33, 1984
 - 17) 渡部哲夫・榊井昭夫・桐原重樹: 日本応用動物昆虫学会第 33 回大会講演要旨集, p. 206, 1989
 - 18) 小嶋昭雄・山代千加子・有坂通展・渡部哲夫・丹羽吉和: 北陸病虫研報 **38**, 114(1990)
 - 19) 清水喜一・榎本祐司: 日本応用動物昆虫学会第 34 回大会講演要旨集, p. 206, 1990