〔学会賞(技術賞)〕
受賞特別講演

水稻用除草剤シハロホップブチルの
開発と製剤化技術の確立

近藤直彦・松本哲男・松谷邦・今井康文
(ダウ・ケミカル日本株式会社)

これまで我国で使用されてきた湛水処理用水田除草剤としてのヒエ剤は2、5葉期までの適期巾を持つものであった。近年、ダウ・アグロサイエンス社のシハロホップブチル等の開発により、湛水処理用のヒエ剤として3葉期までの適期巾を持つ単剤、一発処理剤が商品化されており、また、その使用量は年々増加傾向にある。また、シハロホップブチルの卓越した茎葉処理効果を利用して、5葉期までのヒエを枯殺する茎葉処理タイプのヒエ剤も商品化されている。本研究は水田用防除剤シハロホップブチル[R-(+)-n-butyl-2-(4-(2-fluoro-4-cyanophenoxy)phenoxy)propionate]を製剤化するための技術を確認するために行われた。本研究を実施するにあたり、ダウ・アグロサイエンス社のスタッフ諸氏には多くのご協力を頂いた。また、シハロホップブチル製剤の実用化試験においては、日本植物調節剤研究協会および全国の農業試験場の方々に懇切なご指導を賜り、心より感謝の意を表する。

1. シハロホップブチルの開発経緯

ダウ・アグロサイエンス社は1988年よりシハロホップブチルの水田用除草剤としての開発研究を開始した。(Fig.1) 開発の重要なポイントとしては、①湛水処理用の粒剤の開発、②茎葉処理用の製剤の開発であり、当社研究所において製剤化研究及び生物効果試験が繰り返し実施された。特に粒剤化に関しては、一般的な粒剤技術では期待された十分な生物効果を得ることができず困難を極めた。しかしながら、独自の製剤技術により十分な除草効果を発揮するものが得られた。1992年より委託試験が開始され、多数の委託試験成績より実用性が認められ、シハロホップブチル1kg、3kg粒剤、30%EW及びベンタゾン混合剤MEが1996年4月25日付で農業登録され、その後も多数のシハロホップブチルを含む一発処理タイプの混合粒剤、混合フロアブル剤の農業登録がなされている。

Fig. 1 Chemical structure of cyhalofop butyl

2. シハロホップブチル粒剤化

シハロホップブチルを一般的な粒剤技術を用いて粒剤化しても、期待された十分な除草効果は得られなかった。(Fig.2) その原因は、シハロホップブチルの取り込み部位

N. Kondo, T. Matsumoto, K. Matsuya & Y. Imai:

The development and formulation technology optimization of selective rice herbicide cyhalofop butyl

Fig. 2 Cyhalofop butyl formulation - efficacy on *E. crus-galli* and injury to rice plant

E. crus-galli leaf stage at the application: 1.8-2.0 leaf
% injury of rice plant at 4WAA: 0 at all applications
(leaf stage at the application: 1.8-2.0 leaf, rice variety: Koshihikari)
a.e.: acid equivalent, WAA: weeks after application

Fig. 3 Cyhalofop butyl formulations - efficacy on *E. crus-galli* and injury to rice plant

E. crus-galli leaf stage at the application: 1.5-2.0 leaf
% injury of rice plant at 4WAA: 0 at all applications
(leaf stage at the application: 3.5 leaf, rice variety: Koshihikari)

に起因するのではないかと考え、湛水下で土壌処理層を形成するよりもシハロホップブチルを水表面に浮かせ茎葉からの取り込みを増大させるような粒剤化手法を考えた。すなわち、処理後速やかに水に溶解する粒基剤を使用し、その粒基剤には予め水よりも比重の軽い溶剤にシハロホップブチルを含浸させておく方法である。この考えをもとに粒基剤として塩化カリウム粒基剤、溶剤としては各種の脂肪酸エステル等を選定し、シハロホップブチル粒剤を試作し(オイル粒剤と呼ぶ)、生物試験に供試したところ、シハロホップブチル乳剤の滴下処理の効果よりも高い除草効果を示した。(Fig.3)

また、シハロホップブチルの押し出し粒剤とこのオイル粒剤の水面及び水中での溶出をみたところ、オイル粒剤では高濃度のシハロホップブチルが水表面に存在するのが認められた。(Table 1) さらに、 ^{14}C を用いた試験で、乳剤及びオイル粒剤に使用されているオイル溶液の植物体内への取り込みを調べたところ、乳剤では処理されたシハロホップブチルの0.2%程度が2~48時間の間存在していたのに対して、オイル溶液での取り込みは処理されたシハロホップブチルの3.6%が24時間後に認められた。(Table 2) その上、加水分解速度にも著しく差が認められており、シハロホップブチルの半減期として乳剤が約1時間に対してオイル溶液は2日以上であった。(Table 3) 以上のことから、シハロホップブチルの粒剤化においてはシハロホップブチルを適切なオイルとともに水表面に浮かせ、濃厚な処理層を形成させ、植物の茎葉から取り込ませることが重要であると考えられた。この技術は現在、シハロホップブチル1kg粒剤及びジャンボ剤に利用されている。

一方、広範な一発処理剤の開発を考慮すると、塩化カリウム基剤を使用する以外に、一般的な押し出し粒剤を使用出来るようにすることも重要である。その観点からいくつかのベントナイト/クレー基剤の処方を組み立て、生物試験によりベストの基剤処

方を選定した。(Table 4) その基剤を用いてさらに安定した生物効果が得られるようにこれまで使用してきたエステルに各種溶剤を加えて粒剤を試作し、生物効果をみた。その中で、最も安定した効果を示したものは、イソパラフィンを溶剤として加えたものであった。(Table 5) 以上のことから、一般的なベントナイト/クレー処方を用いても効果の高いシハロホップブチル粒剤を開発出来ることがわかった。この技術は現在市販あるいは開発中のシハロホップブチルの混合粒剤に広く利用されている。

Table 1 Release performance of cyhalofop butyl on cyhalofop butyl Gr.

Formulation	Conc. in water (ppb)			Conc. on water surface (ppb)	
	6 hrs.	24 hrs.	48 hrs.	1 hr.	48 hrs.
Cyhalofop butyl 1% oil Gr.	169	148	149	912	907
Cyhalofop butyl 1% extruded Gr. (Conventional)	168	386	493	60	469

Table 2 Time course of the fate of [¹⁴C] cyhalofop butyl (EC formulation and oil solution) in a sand/water/*E. crus-galli* system ^{a)}

HAT	Distribution of recovered activity of EC formulation plant extract	HAT	Distribution of recovered activity of oil solution plant extract
0	<0.1 %	0	5 %
2	0.2 %	1	30 %
5	0.4 %	5	24 %
23	0.1 %	24	36 %
49	0.3 %		

a) Application data: 250 g a.e./ha for EC and oil solution

Table 3 Time course of the fate of [¹⁴C] cyhalofop butyl (EC formulation and oil solution) in a soil/water system ^{a)}

HAT	EC formulation [¹⁴ C] components in water phase (% cyhalofop butyl)	HAT	Oil solution [¹⁴ C] components in water phase (% cyhalofop butyl)
0.5	67	0.5	99
2	14	3	95
4	13	5	94
9	<1	9	88
26	<1	26	75
51	N.D.	51	61

a) Application data: 290 g a.e./ha for EC formulation 312 g a.e./ha for oil solution

Table 4 Core granule system optimization on cyhalofop butyl granule formulations - efficacy against *E. crus-galli*

Formulation*	Surfactant for core granule	Rate g ai/ha	% Control of <i>E. crus-galli</i> at 28DAA**
Cyhalofop butyl 0.6% Gr.	Maleic acid polymer type	180	90
Cyhalofop butyl 0.6% Gr.	Acetylene glycol type	180	47
Cyhalofop butyl 0.6% Gr.	Naphthalene sulphonic acid sodium salt	180	73
Cyhalofop butyl 0.6% KCl Gr. (reference)	---	180	73
leaf stage at application		2.0-2.5 leaf	

Formulation*: 6% Di-tridecyl phthalate as oil system
DAA**: Days After Application

Table 5 Solvent system optimization on cyhalofop butyl granule formulations - efficacy against *E. crus-galli*

Formulation	Solvent system	Rate g ai/ha	% Control of <i>E. crus-galli</i> at 27DAA*
Cyhalofop butyl 0.6% Gr.	9% Di-tridecyl phthalate	180	95
	+	120	86
	3% Isoparaffin	60	72
Cyhalofop butyl 0.6% Gr.	9% Di-tridecyl phthalate	180	85
	+	120	67
	3% Solvesso 150	60	60
Cyhalofop butyl 0.6% Gr.	9% Di-tridecyl phthalate	180	88
	+	120	78
	3% Paraffinic petroleum hydrocarbons	60	57
Cyhalofop butyl 0.6% Gr.	9% Di-tridecyl phthalate (KCl core Gr.)	180	99
		120	99
		60	93
leaf stage at application		3.0 leaf	

DAA*: Days After Application

3. シハロホップブチル茎葉処理剤

シハロホップブチルはヒエに対して極めて高い茎葉処理効果を示す。その特徴に着目して、後期5－6葉期のヒエを枯殺するための茎葉処理用製剤の開発にあたった。製剤のタイプとしては、乳剤、水和剤等の一般的なものも考慮したが、安全面、使用面を考慮して優れた水ベースの製剤EWに着目した。ホモジナイザー等の機器を使用して乳化されたシハロホップブチルEWは非常に安定な製剤であり、生物効果面でも乳剤と同等の効果を示した。(Table 6) また、各生育ステージのヒエに対しても安定した生物効果を示した。(Table 7) さらに、耐雨性に関しては乳剤よりも優れた効果を示した。(Table 8) この製剤技術は現在市販されているシハロホップブチル30%EWに生かされている。

また、茎葉処理効果を増強させるようなアジュバントも確認されており、茎葉処理での薬量の低減化の可能性が示唆されている。(Table 9)

Table 6 Cyhalofop butyl formulations - foliar application efficacy on *E. crus-galli* and injury to rice plant

Formulation	Rate g ai/ha	% control of <i>E. crus-galli</i> at 5 leaf stage	% injury to rice plant at 6 leaf stage
Cyhalofop butyl 30% EW	200	93	0
	150	78	0
	100	68	0
Cyhalofop butyl 30% EC	200	91	0
	150	83	0
	100	70	0

Table 7 Cyhalofop butyl 30% EW - foliar application efficacy on late leaf stage of *E. crus-galli* and injury to rice plant

Formulation	Rate g ai/ha	% Control of <i>E. crus-galli</i> at 5-10 leaf stage				% Injury to rice plant at 10 leaf stage
		5 LF	6 LF	7-8 LF	9-10 LF	
Cyhalofop Butyl 30% EW	360		100	100	50	0
	300	100	100	97	50	0
	240	99	100	94	50	0
	180	90	98			0

Table 8 Cyhalofop butyl formulations - Influence of rainfall on efficacy

Formulation	Rate g ai/ha	Rainfall ^{a)} timing (hr)	% control of <i>E.</i> <i>crus-galli</i> at 4 leaf stage
Cyhalofop butyl 30% EW	90	1.0	40
		4.0	45
		No rain	65
	180	1.0	98
		4.0	99
		No rain	100
	360	1.0	100
		4.0	100
		No rain	100
Cyhalofop butyl 30% EC	90	1.0	30
		4.0	30
		No rain	40
	180	1.0	65
		4.0	85
		No rain	95
	360	1.0	100
		4.0	100
		No rain	100

a) Rainfall timing indicates the period of time between the cyhalofop butyl application and the start of the rainfall application

Table 9 Efficacy of cyhalofop butyl 30% EC alone or with the addition of adjuvant against 2-3 leaf of barnyardgrass

Adjuvant	Concent- ration(%)	% control at 2 WAA			GR80 (g ai/ha)
		60 (g ai/ha)	120	240	
None	-	28	57	87	197
Polyglycol 26-2	0.1	75	89	98	74
Surfinol TGE	0.1	73	92	98	74
Ortho X-77	0.1	65	93	99	81
Silwet L-77	0.1	58	93	98	89
Sunspray oil	0.1	38	77	98	123
Atplus 411F	0.1	37	72	97	134
Kumiten	0.1	57	68	91	154