

## 新 剤 型 農 薬 の 概 要<sup>1)</sup>

広 瀬 忠 爾

(住友化学工業株式会社)

### は じ め に

近年PCBをはじめとする化学物質による環境汚染, 自然破壊の問題がジャーナリズムを賑わせている。農薬についても, 牛乳, 母乳中のBHCの残留等から同様の非難を受け, 特に残留性の長い塩素系殺虫剤の使用中止にまで事態は発展した。他の農薬についても残留および慢性毒性面から見た安全使用基準が順次制定されつつあるが, 一方使用者の健康についても使用時の吸入による中毒, 更には慢性中毒の疑念も提起されている。他方農業地帯への住宅地の進出等から, 農薬使用時における近接地域への飛散(ドリフト)に対する非難が効率的な農薬散布の障害となっている。

この問題の解決は粒剤を使用することによってなされるが, 現在使用されている農薬の中で粒剤として十分な実用性を有するものは少なく, 液剤, 粉剤の型で利用せざるをえない。ドリフトが大きな問題となっているのは比較的手軽な高能率散布機である多孔ホース付動力散粉機(パイプダスター)使用, または空中散布における粉剤散布の場合である。従って粉剤の剤型の改良という方向で検討が進められ, いわゆる微粒剤が開発され登録された。この微粒剤は殺虫剤としてはイネの主要害虫に対し一応実用性が認められたが, 殺菌剤の場合, 特に穂もちに対する効力が必ずしも充分ではなく, 効力面で粉剤に近い性格を具備させる必要性が認められ, 粗粉剤ないし粗粉を含む微粒剤の開発が進められた。その結果, 昨昭和47年末に“微粒剤F”なる呼称の新剤型が設定され, 登録される運びとなった。この機会に粉剤, 微粒剤, 粒剤の一連の固形製剤の特徴ならびに問題点の概要を紹介し, 若干の考察を加えて見たい。

### 製 剤 の 種 類 と 防 除 効 果

農薬の製剤をその剤型と使用状態とによって分類すれば, 一般的には第1表ようになるであろう。もちろんこの他に特殊の剤型も考えられるが, 大部分はこの範疇に入り, かつ剤型的には液体製剤と, 水和剤を含む粉状あるいは粒状製剤がそのほとんどを占める。使用時の状態から見ると, 水稀釈液の型で使用されるものと, そのままの固体の状態で使用されるものの両者でほとんどを占めるといえよう。

使用状態と効力の関係については, 一般に乳剤, 水和剤の方が粉剤, 粒剤の如く固体状態で使用されるものよりも優れていると考えられる。この点については, かつてのBHC剤, パラチオン剤および有機水銀剤の適用量を見れば明らかであろう。すなわち, ニカメイチュウに対するBHC粉剤使用の場合の反当成分投下量は乳剤の場合の2.5~4倍, 同様にパラチオンでは1.3~2.5倍, 葉もちちに対する有機水銀剤では4~6倍となっている。現在使用されているスミチオンやパイ

1) Outline of the newly developed formulations; especially on the microgranular insecticides. by Chuji HIROSE.

ジットについても同様の傾向が見られる。

乳剤と水和剤の効力比較については、一般的に乳剤の乳化液の方が懸濁液よりも乳化分散がよく安定であるので効力も高いが、実用上大差なく、単位面積当りほぼ同程度の成分投下量で使用されている。

第1表のDに属するいわゆる燻蒸剤のグループは特殊な環境下で使用されるものであり、物性的にも特異であるので比較はできない。

ここでいう新剤型を含む固体製剤の内、粒剤は一般に粉剤に較べ2～3倍から場合によっては数倍（或種の殺菌剤）の有効成分含有量となっており、それだけ単位面積当り成分投下量も大となっている。粒剤の作用経路から見て止むを得ないことではあるが、このような大量投入は環境に対する農薬の残留、汚染の面で決して好ましいことではない。しかし、この考え方を

極端に推し進めるならば、粉剤の使用をも乳剤、水和剤の使用に切り換えるべきであるということになるが、散布効率を含めた総合的な経済効果の面からも論ずる必要がある。

第1表 製剤型と使用状態による分類

製 剤	使用 状 態
A 液 体 製 剤 溶 液 剤 乳 劑 懸 濁 劑	液 体 状 水溶液又はそのまま 水乳化液 水懸濁液
B 固 体 製 剤 水 和 劑 水 溶 劑	液 体 状 水懸濁液 水 溶 液
C 固 体 製 剤 粉 劑 (粗粉劑) 微 粒 劑 F 微 粒 劑 粒 劑 塊 粒 劑	固 体 状 そのまま " " " " "
D 液体又は固体製剤 燻 蒸 劑 燻 煙 劑 煙 霧 劑	{ 気体又は空気懸濁 固体、液体状

### 新 剤 型 開 発 の 前 提

農薬の使用の容易さ、散布効率からみて、現在パイブダスターによる粉剤散布に匹敵するものではなく、粉剤を標準として各種の検討を行うのが適当であろう。勿論、粒剤の手まき、液剤における超微量散布も別の意味で考慮の対象となるであろう。

ここでいう新剤型開発の目的は、端的に言えば「ドリフトのない粉剤」であって、効果、散布し易さ、経済性を粉剤のレベルに置き、使用時、取扱時の飛散を粒剤並みにすることである。一般に農薬の使用剤型が決定される要因を簡単に列記すれば第2表のようになるであろう。農薬としてのその成分本来の効力を最大限に発揮させるには、表中のA、Bの項目を考慮すれば本質的には対応できるし、生産資材としての農薬の使用効果、すなわち経済効果を上げるためにはCの項目を考慮すればよく、十数年以前迄の食糧増産至上主義の時代にはこれらの要因が重視されていた。その後の時代の推移、進展と共に、Dにまとめた社会的要因ともいふべき一連のチェックポイントがA,B,C各要因よりも重要な要因としてクローズアップされるようになった。このように対応すべき前提条件が変動する中で、現在の条件としては、農薬としての効果と投下成分量の点では最も好ましい乳剤、

第2表 剤型選択の要因

A 成分の物理化学的要因	状 態 液, 固, (気)体 溶 解 度 水, 溶媒 安 定 性 製剤の経時変化, 混合剤 融 点 蒸 気 圧
B 成分の作用性に基く要因	効 力 実用効果を得るに要する薬量 薬 害 薬害の回避, 軽減 作用特性 作用点への到達経路, 速度, 残効 毒 性 人畜・魚毒性の回避, 軽減
C 経 済 的 要 因	製剤価格 原料, 製剤化のコスト 使用経費 機具, 労力
D 社 会 的 要 因	安 全 性 取扱者, 誤, 悪用 省 力 化 混合剤, 機械化 (労力不足, レジャー指向) 環 境 汚 染 使用時周辺汚染 残 留 性 残留性 不 快 感 悪臭, 粉塵

水和剤の液状使用剤に優先して、散布能率の高い粉剤が標準となり、使用時のドリフトのないことが要求されている。ドリフトのない製剤としては既に粒剤があるが、主要病害虫の分野を粒剤ですべてカバーし得ていないのが現状である。

この対応策として案出されたのが粉粒剤の範疇に含まれる微粒剤ないし粗粉剤であり、担体原料の入手、製剤加工、物性、価格、効果等問題とすべき点が多々あるにもかかわらず、一応の実用性の認められる農薬についてまず微粒剤が登場し、更に効果面とドリフト問題に関する検討が進められた結果、従来の微粒剤よりも粗粉剤領域への分布を拡大した型の「微粒剤F」が今後の製剤として基準化された。

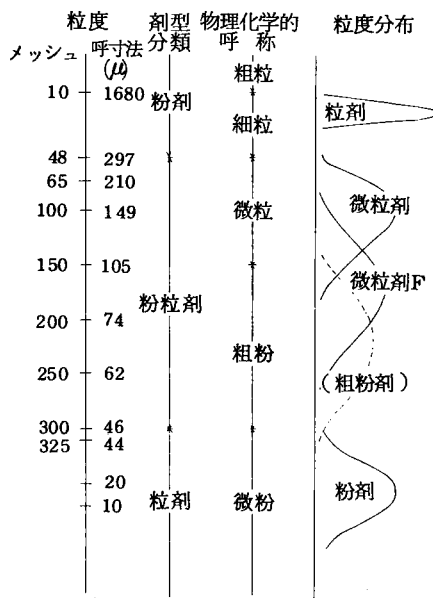
### 固体製剤の粒度と飛散，附着性

従来、固体製剤（液状使用を除く）は粉剤と粒剤の両者が永らく使用されてきたが、3年前の微粒剤の登場から今回の微粒剤Fの設定によって、粒度的には粒剤から粉剤までの大きな断絶がかなり埋められたといえる。参考のため粒度と剤型をまとめて図示すると第1図のように集約できる。

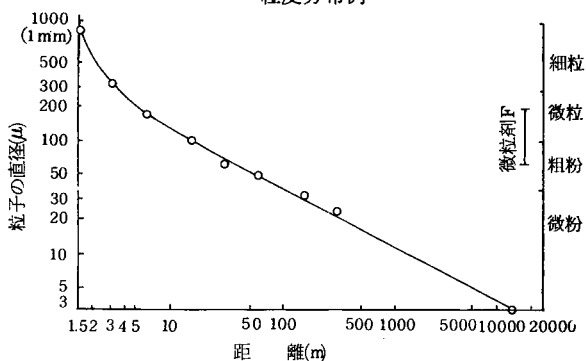
図に掲げたように、微粒剤および微粒剤Fの暫定規格はそれぞれ粒度分布の範囲が規定されているだけであるが、分布の状態についてかなりの検討が進められており、対象病害虫、使用条件等により次第に規準が定められて行くものと考えられる。

微粒剤Fの粒度範囲（65～250メッシュ内にその90%以上が含まれる）が決められるまで、種々の論議がなされたようであるが、結局は散布時のドリフト防止が最大の根拠となった模様である。

ドリフトに関連するのは、使用時の気象条件、散布方法と製剤の粒度である。粒子の大きさとドリフトとの関係は常識的にも知られている通りであるが、その関係を示す一例を第2図に示す。図は水滴、すなわち比重1の液体の場合であるが、固体の場合も大差ないものと考えられる。この図からも判るように、粉剤空散では数km離れた地域へのドリフトも当然有り得るが、微粒剤、粗粉剤の領域においてはドリフトは相当に回避され得ることとなる。しかし実際には、微粒剤、粗粉剤にあっても製剤化の段階で一定粒度以下を完全に除去することは困難であり、また輸送中や現地使用時における摩擦、衝撃によって破碎ないし表層の剥離が生じ、規定以下の微粉を完全に除くことはできない。剥離性については既に全農では規格化しており（剥離% = 100 -



第1図 固体製剤の粒度による分類と粒度分布例



第2図 3mの高さから平均風速133m/secの風の中に粒子が流れた場合の粒子の大きさと飛散距離の関係 (F.A. Brooks)

散布後試料有効成分(%) が10以下) , その他の硬度, 微粉含有率についても規格化されつつある。  
 散布前試料有効成分(%)

ドリフトの原因と同時に直接散布者の安全にも繋がる問題として散布時の舞い上り現象がある。これについて農業機械化研究所にてパイプダスター使用時のパイプより1mの場所(高さ15m)での気中濃度が測定されているが, 微粒剤は粉剤に比し1/20~1/60の気中濃度となることが認められており(昭和44年), 粒径の大なる程使用者にとっても安全であるといえる。

固体製剤の使用時における舞い上りと飛散によって, 散布対象圃場または作物への到達量は減殺される。圃場への落下量調査の例を見ると, 第3表のように粉剤では散布量の半量以上が目的圃場外へドリフトしていることがわかる。

第3表 剤型による圃場内落下率

圃場内落下率		圃場外落下率	
剤型	落下率	剤型	落下率
粒剤	99~100%	微粒剤	77.3%
微粒剤	98~99%	粗粉剤	26.3%
粉剤	40~60%	粉剤	19.8%

(鹿児島農試, 1970) (福岡農試, 1971)

作物体に対する附着量に関する

調査例はかなり多数見られるが, 試験条件によって大きな変動が見られる。第4表は附着量調査の例であり, 粉剤に比し微粒剤, 粗粉剤の附着量は概して大きい。さらに稲体部位別の調査が行なわれており, これによっても微粒剤, 粗粉剤の方が下部部への到達が良いためか附着量も大なる傾向がある。粉剤の場合, 上述のようにドリフトによって過半量が失われるものとする, 附着の効率は余り差がないと

第4表 粉粒剤の稲体部位別附着量  
ツマサイド剤 (ppm)

剤型	曲 噴 管					多 口 ホ ー ス				
	穂	上部	下部	平均	粉比	穂	上部	下部	平均	粉比
微粒	5.19	1.19	3.55	3.31	1.04	2.53	1.74	4.17	2.81	1.2
粗粉	3.45	2.53	3.80	3.27	1.03	2.98	2.27	7.11	4.45	1.9
粉	4.15	3.36	2.00	3.17	1.0	5.57	0.66	1.50	2.78	1.0

(福岡農試, 1971)

パ ッ サ 剤

(3kg/10a, 草丈70cm)

調 査 部 位	微粒剤	粉 剤	微粒/粉 比
畦畔落下量 (180cm <sup>2</sup> 当)	285 mg	168 mg	1.7
稲体附着量 (株当)	44.1	14.6	3.0
上部 (上20cm)	15.1	5.5	2.7
中部 (中20cm)	17.8	5.4	3.3
下部 (株元まで)	11.2	3.7	3.1

(栃木農試, 1969)

考えてよいのではないだろうか。栃木県の例は特異であるかも知れない。住友化学の試験例では, 地上部の稲体への附着量は風速1m以下の無風時には微粒剤の方が大であるが, 風が強くなるにつれ払い落されるせいか粉剤の方が大となる傾向を得ている。もっとも, この場合, 圃場全体としての到達量は微粒剤の方が大であることはいうまでもない。後にも触れるが, 作物体に附着せず(製剤の形状, 植物の状態等によっても大きく変化するであろう)地上へ落下した成分をも含めて有効に利用される性質をもつ粗粉剤, 微粒剤でなければ, 安定した防除効果は得られないものと考えられる。

### 粉 粒 剤 の 粒 度 と 効 果

一般的に, 農薬は作用する場合の粒子が小さいほど効力は強くなる事が多くの研究者によって確かめられている。固体製剤の場合も例外ではなく, その傾向は静的な試験条件の場合には微粒ほど効果が高いといえる。粒子は小さいほど対象に対する被覆能, 吸着力が大きく, 溶解, 気化の速度も速いので浸透力も大きく, 害虫の場合には接触, 摂取の度合も高くなるが, 現在の農薬の粉剤の下限は2~10μ位で, 微粒子の通性として凝集しやすい性質を持っているので簡単ではない。しかし粉粒剤から粉剤へ間においては, 粒度が細なるほど室内試験での効力が大きい傾向があり, 筆者らの効力試験でもMTMC, MPMC, MEPなどの殺虫剤, フサライド, オーリック

(未登録)などの殺菌剤でそれが認められている。

これに対し、動的な試験条件である圃場試験の結果は、必ずしも室内試験と一致せず、粒径大なる製剤の効果が相対的に良好となっている。これに関する筆者らの試験結果概要を示すと第5表の如くである。

また微粒剤、粗粉剤に関する各農試の圃場試験の成績を、その成分含量に関係なく通覧したところ、昭和45、46年実施の殺虫剤の微粒剤に関する試験124件(場所、対象害虫〔ニカメイチュウ、ツマグロヨコバイ、ウンカ類、

カメムシ、イネドロオイムシ、イネカラバエ、イネハモグリ、イネヒメハモグリ、アワヨトウ〕、成分〔MEP、MDP、DEP、ダイアジノン、PAP、CYP、クロルフェナミジン、カルタップ、NAC、MTMC、MPMC、XMC、MIPC、BPMC、メソミル、MPCP、CVMP、オルトラン〕延件数)の内、対照薬剤(別種成分を含む)に比しやや劣るもの23件、やや優れるもの11件であり、他は対象薬剤同等であった。同様に、粗粉剤に関するもの80件の内、劣るもの10件、優れるもの16件と、微粒剤よりやや良い傾向を示しているが、何れも供試されたものは実用効果があると見做され得る。一方、殺菌剤の場合は件数が少なく、かつ対象薬剤より優れるもの少なく、殺虫剤よりも粉剤の効果が相対的に高い傾向があり、微粒剤の効果は見劣りがするようである。これは微粒剤として実用できるものが殺菌剤の場合は殺虫剤よりも少ないことを示すものといえよう。この理由は、殺菌剤の場合、特に予防のための被覆能の高いことが要求されるものが多いためであろう。

更に、殺虫剤の場合について品目的に検討してみると、粒剤として有効なものはほとんどすべて微粒剤として(粉剤、粗粉剤も勿論)実用性が高いことが窺える。これは当然予想されることであって、先に述べた微粒剤、粗粉剤の圃場到達量が高く、たとえ作物体に附着することなく地上へ落下しても、それが粒剤と同様に活用され得ることによるものと考えられる。しかし、粒剤としての実用効果は低くとも、MEP、MPP、PAPの如く微粒剤として実用性の認められるものがあることは、粒度が細くなるほどその剤型の一般性が高くなることを物語るものといえよう。

### 有効成分の物理化学的性質と効果

現在実用化されている殺虫剤の多くは、投与量を増加すればいわゆる土壌施薬によって効果が期待できる。しかし、有効成分の極端な大量投与でなく、経済的に充分実用できる範囲内で有効なもの数は限られてくる。土壌施薬の場合に効力が発現するに至る主要な経路は、根からの吸収と経葉的なガスの吸収移行にあるといわれている。その見地から主要りん剤の蒸気圧と水溶性を表示すると第6表の通りである。土壌施薬の如くいわゆるsystemicな効果が発揮されるためには植物体内での安定性、蓄積性等も要因となるが、第6表について粒剤あるいは浸透性殺虫剤として特徴的なりん剤を選ぶと、何れも蒸気圧が高いか、水溶性が高いか又は両性質を兼備していることが窺われる。このことはりん剤のみならず、水溶性の高いカーバメート剤やカルタップ剤、クロルフェナミジン剤についてもあてはまる。

第5表 固体制剤の剤型による効力比較

薬剤(対象)	条件	項目	剤型別効力順位 <sup>1)</sup>
MEP (ニカメイチュウ)	ポット圃場	殺虫力	D>RD>FG>G
		効果(1世代)	3RD≥2RD>3FG≡2D
		効果(2世代)	3FG≡3RD≥2RD>2D
サリチオン (ニカメイチュウ)	ポット圃場	殺虫力	3D≡3FG
		効果	3FG≡5G>3D
MTMC MPMC (ウンカ、ヨコバイ)	ポット圃場	速効性	2D>2FG
		殺虫力	2FG≡2D

(住友化学, 1969~1972)

注1) D:粉剤, RD:粗粉剤, FG:微粒剤, G:粒剤。  
数字は成分含量を示す。

第6表 有機りん剤の物理性比較

薬 剤	蒸気圧(30°C)	水溶解度 (30°C)
DDVP	$3.0 \times 10^{-2}$ mmHg	10,000 ppm
サリチオン	$6.7 \times 10^{-3}$	58
メチルジメトン	$1.05 \times 10^{-3}$	3,300 (20°C)
エチルチオメトン	$5.2 \times 10^{-4}$	25 (20°C)
ダイアジノン	$2.8 \times 10^{-4}$	40 (20°C)
MEP	$1.6 \times 10^{-4}$	14
MPP	$8 \times 10^{-5}$	55
ジメトエート	$3 \times 10^{-5}$	43,000
DEP	$2.8 \times 10^{-5}$	150,000
パラチオン	$2.3 \times 10^{-5}$	24
CYP	$2 \times 10^{-5}$	0.6

(Schrader, 住友化学)

微粒剤への適合性についてはMEP, MPPクラスにまで拡大されるが、蒸気圧、水溶性共に最低のCYPは微粒剤でも実用性は低いものと考えられ、試験の結果もそれを裏書きしている。逆にDDVPやサリチオンのように極端に蒸気圧の高いものは蒸散剤としての効果が高い反面、圃場での実用性は粉剤よりも微粒剤、粒剤の方が高くなるものと想像される。

DDVPと反対の性質を有するCYPは植物表面での残留が高く、残効性が大であろうと考えられ、事実筆者らの実験ではニカメイチュウに対し極めて優れた食入防止効果を示し、剤型としては乳剤が適当であることが確認されている。

このように有効成分によっては、その水溶性、蒸気圧、土壌中での物理安定性、植物体での吸収移行性等物理化学的特性ないし作用特性に従い最適の剤型が存在することは明らかであり、すべての成分を同種の剤型にはめ込むことは好ましいことではない。微粒剤や粗粉剤についても、前に述べた粒径の差による本質的な効力低下を若干の成分仕込増でカバーし、経済的に見ても充分実用性のある薬剤を選ぶべきであろう。

### 粉粒剤の製法による特徴

粗粉の領域をある程度その範囲に含む微粒剤Fの登場に対応する実際の製剤方法については、更に検討改良の余地はあるが、既存の微粒剤と根本的に異なるものではない。

微粒剤の製法は現在次の3種類があり、それぞれ特徴、問題点を有している。

(A)粉衣法(コーティング法) — ダイアジノン, MTMC, MPMC など

(B)湿式造粒法(練り込み法) — MEP, MEP-BPMC, MEP-MTMC, MEP-MPMC など

(C)吸着法(含浸法) — BPIC

(A)の粉衣法は適当な粒度の担体を選び、これに成分を混合粉衣する方法で、製法は簡単であり効力も(B)(C)に比し速効的であるが、粒度は完全に担体の粒度に依存し、圭角の多い固体となるので、製剤設備、使用器具の摩耗が懸念される。また、担体表面のみに成分が附着することとなるので、粉剤に較べ比表面積の低下からかなりの厚味を有する成分層を持つこととなり、使用時の剥離(成分の濃厚なドリフトの因となる)、保存時の粒子同士の癒着による固結(ブロッキング)およびその促進の要因となるような混合剤製造の面等で制約が存在する。

(B)の湿式造粒法は効力的には(A)に比しやや遅効的となり、製造上造粒過程が入る等の難点はあるが、粒度の調整、混合剤、含量の増加はある程度可能であり、装置、機具の摩耗は少なく、担体も従来の粉剤用担体(やや粗いものを含むものも可)がそのまま利用できる等の特徴を有している。

(C)の吸着法は担体に吸油性の高いものを選ばねばならないという難点があり、一般的ではない。

このように製剤法にも一長一短があり、有効成分の性質、使用目的等によって最適の方法を選び、要求される条件の中で最大限度の効果を発揮するよう努力が払われている。

### お わ り に

以上述べたように、微粒剤および微粒剤Fはドリフトの回避という時代の要請に対応して、稲

作関係を主な使用分野として開発された製剤であり、蔬菜方面等更に適用は拡大される傾向にあるが、一層の効力の改善等今後の問題点が残されている。

更には微粒剤に捉われず、有効成分の作用特性を的確に把握し、はじめに述べたように乳剤ないし粉剤の効力と、粉剤の散布能率を保ち、使用者の安全性を高め、環境汚染性を低下せしめかつ経済的な剤型、使用方法を見出すことが今後の課題である。

(1973年 2月23日 受 領)