

植物葉面における農薬の移行と界面活性剤の作用

理化学研究所 ^{わたなべ}渡部 ^{ただかず}忠一・^{やまぐち}山口 ^{いさむ}勇

はじめに

植物表面、特に葉面へ施用された農薬は葉面に付着したのち、その一部は空中へ蒸散するが、大部分は葉面に残留し、更に葉面クチクラ層へ浸透し透過して葉内組織に入り、植物各部位へ移動してその効果を発揮することになる。特にこの付着・浸透・透過における挙動を変化させて、農薬の最終効果を増強・拡大・適正化するために加用される添加剤はアジュバント (adjutant) と称されており、農薬の有用・有効性を向上させて、多様な農作物の栽培と生産を確保するとともに、環境・残留問題を軽減させるための比較的新しい研究領域の一つとなっている (渡部, 1987; Foy, 1989)。このアジュバントには一般に界面活性剤, 溶剤, 鉍物性及び植物性オイル, 無機塩・化学肥料及び高分子物質等が含まれるが、その内界面活性剤は重要なものの一つである (杉村ら, 1984; 渡部, 1987)。葉面上における液滴の付着については既に本誌 (第 46 巻, p.385~390, 1992 年) で述べたが、葉面における水滴からの農薬の葉面クチクラへの移行 (浸透・透過) 挙動とこの過程における界面活性剤の作用については既に多くの研究があるばかりでなく、現在でも (特に諸外国で) 活発に研究されている領域である。本稿ではこの問題について最近の研究を筆者らの得た結果の一端を交えて概説し、これに関与する要因と機作について論じてみたい。

II 葉面クチクラの構造と特徴

農薬がまず最初に接する構造物は葉面クチクラであるが、これには外気側より epicuticular wax, cuticularized layer (primary cuticle, cuticle proper) 及び cutinized layer (secondary cuticle) の三層より構成されている (BAKER, 1982; Hull ら, 1982)。epicuticular wax は一般に C_{20} 以上、特に C_{30} 前後の炭素数をもつ very long chain fatty acid (VLCFA) とその誘導体 (アルカン, 酸, アルコール, ケトン, アルデヒド, エステル等) と C_{30} 骨格を有するトリテルペノイドからなり、植物成分中で最も疎水性の組織を構成している。これに接する

cuticularized layer は hydroxy 及び epoxyhydroxy basic acid ($C_{16,18}$) のエステル及びエーテル結合による三次元ポリマーのクチチン (cutin) に、intracuticular wax として主に $C_{16,18}$ 脂肪酸で充填された層 (アルカンやトリテルペノイドを含む場合もある) である (BAKER, 1982)。この層の内側には cutinized layer があり、クチチン構造の中に部分的に上記 $C_{16,18}$ 脂肪酸やペクチン, セルロースを含んでいるが、cuticularized layer との境界は電顕像でも必ずしも明確ではない。これら三層から構成されるクチクラは一般にクチクラ膜 (CM) と呼ばれ、その厚さは 0.数 μm から数 μm であるが、樹木類の葉ではそれ以上の厚さのものもみられる。筆者らの測定では、展開終了後の成葉表面 (adaxial) の CM の厚さは、イネ, コムギで 0.4~0.6 μm , ミカン, ソラマメ等で 3~5 μm , その他多くの作物では中間的な厚さを示した (渡部, 1992 a)。CM はペクチン層及びセルロース層を経て表皮細胞の細胞膜に結合している。CM は化学的 ($\text{ZnCl}_2 + \text{HCl}$) に、または酵素的 (ペクチナーゼ+セルラーゼ) に単離することができる場合が多い。epicuticular wax を溶剤

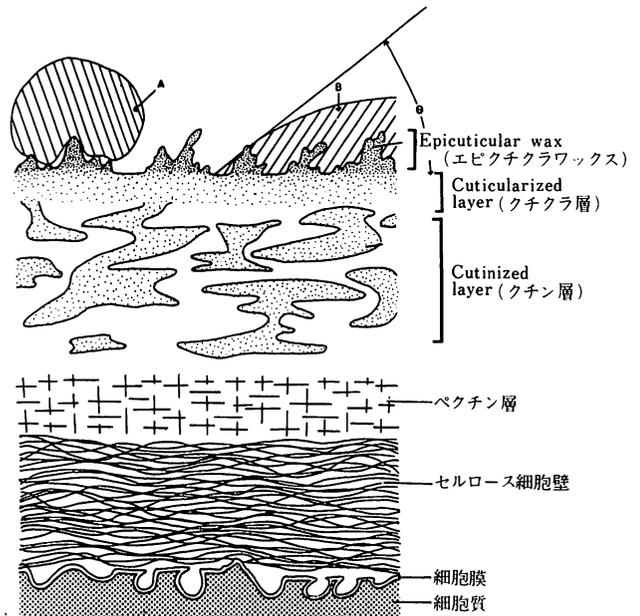


図-1 葉面クチクラ層の断面模式図 (HULL ら, 1982 を一部改変)

Transcuticular Migration of Pesticides Enhanced by Surfactants on Plant Leaf Surfaces. By Tadakazu WATANABE and Isamu YAMAGUCHI

表-1 Epicuticular 及び intracuticular waxes の主要成分の比較 (Baker, 1982)

Species	Epicuticular wax	Intracuticular wax
<i>Citrus</i> spp. leaf	hydrocarbons(42-66%) ; alcohols(23-38%) ; fatty acids(2-20%)	fatty acids(78-97%)
<i>Citrus</i> spp. fruit	aldehydes(28-44%) ; hydrocarbons(23-43%) ; fatty acids(8-20%)	fatty acids(68-72%)
<i>Fragaria</i> spp. leaf	triterpenoids(25-30%) ; esters(20-30%) ; hydrocarbons(20-25%)	fatty acids(80-90%)
<i>Spinacia oleracea</i> leaf	alcohols(>60%)	fatty acids(95%)
<i>Vaccinium ashei</i> leaf	β -diketones(20-55%) ; triterpenoids(20-45%) ; alcohols(10-30%)	fatty acids(dominant component)
<i>V. ashei</i> fruit	β -diketones(51-63%) ; triterpenoids(11-21%) ; alcohols(7-14%)	fatty acids(dominant component)
<i>Solanum melongena</i> fruit	hydrocarbons(53%) ; fatty acids(47%) ;	fatty acids(64%) ; hydrocarbons(35%)
<i>Capsicum annuum</i> fruit	hydrocarbons(43%) ; triterpenoids(42%) ; fatty acids(14%)	hydrocarbons(36%) ; triterpenoids(35%) ; fatty acids(31%)

で除去すると cuticular proper 表面が露出し、一般に濡れやすくなり、また農薬の移行が増大する傾向がある。HOLLOWAY (1982) は CM の微細構造には lamellate, reticulate 及び amorphism 等があり、これらの組み合わせによって CM の構造を type 1~type 6 に分類している。CM には蒸散防止、病害虫防除、形態形成等の役割があると考えられるが、その組成と構造は複雑であり、農薬の移行挙動も多様な様相を帯びることになる。

III 農薬の葉面クチクラへの移行の挙動と影響要因

葉面に付着した水滴からの農薬の CM への移行について、BAKER ら (1992) は 26 農薬のメイズ、テンサイ、ナタネ及びイチゴ葉面への移行がより waxy な葉面ほど大きくなる傾向を認めたが、waxy なメイズでは最も少ないことを報告し、CM と log Pow (Pow; octanol/水分配係数), log S (S; 水溶解度) 及び融点との相互関係の存在を指摘した。STEVENS ら (1987) は 15 農薬の 11 葉面への移行が葉面の epicuticular wax と CM 双方の性質に依存するとともに、log S と融点に逆相関することを認めたが、log Pow には最適値 (0 と 1.5~2.2) のあることを報告している。また、CM の厚さと wax の組成との直接的関連を認めなかった。PRICE ら (1985) は 10 農薬の 10 葉面への移行が CM と log Pow, log S 及び分子容の関係に依存することを指摘した。筆者ら (1992 a) は濡れ特性の異なる 6 葉面への γ -BHC, トリサイクラゾール, ピロキロン, アミトロール及び 2-デオキシ-D-グルコースの移行挙動を調べ、 γ -BHC は CM に浸透せず、デオキシグルコースは CM へ蓄積する傾向を示した

が、他は濡れ難い葉面ほど移行しやすく、特にコムギには容易に移行することを示した。また、この移行は CM と log Pow との相互関係に依存し、log Pow には最適範囲 (1.6~-0.87) のあることを指摘した (図-2 に一部を示す)。Edgington (1981) は浸透性殺菌剤の植物体内移動には log Pow 3~-0.5 と分子構造等の適合性が必要だとしているが、CM への移行と細胞膜透過は膜の組成と構造に相当の相違があると考えられるので、移行挙動とメカニズムの点で多くの差異があると思われる。他方、移行は CM や epicuticular wax の組成や厚さに影響されるとの報告もある (例えば、BAKER ら, 1971, 1980; LEECE ら, 1976)。以上の事実より、農薬の CM への移行には、農薬側要因として Pow, S, 融点及び分子容と、CM 側要因として epicuticular wax と CM の組成と構造との間の固有の相互関係が重要な動因となっていると考えることができる。CM の厚さが同程度ならばその組成と構造に、またその逆の関係も移行に関係する可能性がある。

葉面に付着した水滴からの農薬の CM への移行は基本的に水滴から CM への分配、CM 中の拡散及び CM 下組織への放出 (両分配) の三過程から成ると考えることができる。この分配は直接的には CM/水間の分配係数 ($K_{CM/W}$) であり、SCHÖNHERR ら (1989) は *Lycopersicon* と *Capsicum* 果実及び *Citrus* と *Ficus* 葉の CM への log $K_{CM/W}$ が log Pow に良く相関し、log S に逆相関することを示した (図-3)。特に CM の最外層 (epicuticular wax + possibly cuticular proper) を "skin layer" として特徴づけ、分配に重要な役割を有すると考えている (BAUER ら, 1992)。CM の表層へ分配した農薬は CM 中の濃度勾配

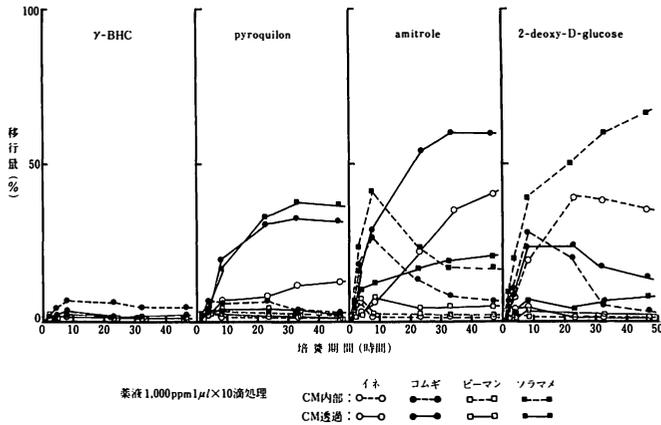


図-2 農薬等の葉面への移行挙動 (渡部ら, 1992)

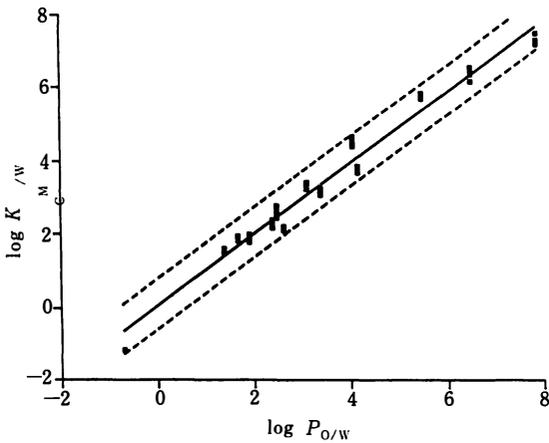


図-3 $K_{CM/W}$ と $P_{O/W}$ の相関 (SCHÖNHERR, 1989)

を駆動力とする拡散により移動する。拡散量(J)を Fick's first law と Stokes-Einstein 式で表示すると、 $J = kT K_{CM/W} (C_o - C_i) / 6 \pi r \eta \Delta x t$ (k : ボルツマン定数, T : 絶対温度, C_o 及び C_i : CM の外側及び内側濃度, r : 分子容半径, η , Δx 及び t : CM の粘度, 厚さ及び tortuosity) となり, r , η , Δx , t が小さいほど, また, $K_{CM/W}$ 及び T の大きいほど J が增大することがわかる。CHAMEL (1986) はいくつかの農薬の CM 中の透過係数 P (permeability coefficient) と拡散係数 D (diffusion coefficient) をまとめている (表-2)。BAUER ら (1992) は CM 移行における分配と拡散を分離して測定する UDOS (unilateral desorption from outer surface) 法を開発して拡散速度定数 (R) が農薬の $\log K_{CM/W}$ (したがって, $\log P_{O/W}$) に関係せず分子容に逆相関することを示し, 拡散における分子容の重要性を指摘した (表-3, $t_{1/2}$; 半量脱着時間,

V_z ; 分子容, M ; McGowan 容積)。拡散速度は同一農薬でも CM によって変化するので CM 側の特性として $\eta \Delta x t$ が総合的な指標と考えることができるが, これらの値を算出することは實際上多くの場合困難である。HOLLOWAY (1982) は CM の微細構造を type 1~type 6 に分類したが, HOCH (1971) はリンゴ葉 CM の cutin matrix, wax channel, pectic & cellulosic microfibrile, lamella pathway 等の構造と農薬の移行との関連を考えている。Foy ら (1969) は以前に CM 中の農薬の一般的通過経路として lipophile (apolar) route と hydrophile (polar) route を機能的に区別して移行を論じた (現在ではおのおの lipoidal route 及び aqueous route) が, 前者としては epicuticular wax 及び cutin matrix 中の脂肪酸結晶領域 (lamellate) や高密度非晶領域 (amorphism) が, 後者としてはクチン及び cutin strand, channel または pore, pectic fibrile などが対応すると考えられる (以前に FRANKE (1970) は aqueous route として ectodesmata の存在を指摘したがこれは電顕試料中の artifact とされている)。

農薬の移行経路としてこのほかに葉脈, 毛茸等表面突起物及び気孔と孔辺細胞の関与の可能性が指摘されてきた (BUKOVAC, 1976)。この内重要な水滴の気孔浸入 (infiltration) には表面張力が 30 mNm^{-1} 以下, 特に 20 数 mNm^{-1} に低下する場合には, 短時間に大量の農薬の CM への移行が生ずるが, 通常の場合にはほとんど気孔浸入は生じないと考えられている (SCHÖNHERR ら, 1972; STEVENS ら, 1991)。以上の CM 構造からみると, 疎水性農薬は lipoidal route を, 親水性農薬は aqueous route を, 中間的な農薬は両 route を優先的に經由して拡散し, したがって, 主として農薬の $\log P_{O/W}$ と分子容及び CM

表-2 農薬の透過係数Pと拡散係数D(Chamel, 1989)

Chemical	P (ms^{-1}) $\times 10^{10}$	D (m^2s^{-1}) $\times 10^{16}$
2,4-D	1-272	8.4 40.1(fruit cuticles) 1.71(leaf cuticles)
2,4,5-T	4.6	7.0
NAA	39	63.5
Phenol	4.8-233	6.9-231
2-nitrophenol	10.2-970	20-378
4-nitrophenol	4.9-239	22.8-235
	1.4	8.4
	0.94	2.6
Pentachlorophenol	73	1.5
2,4-DB	436	
Glyphosate	10.6	
Methanol	6.5	18.6

表-3 CM中の拡散の速度定数(k)と分子容パラメータ及び $K_{\text{CM}/\text{W}}$ の関係(Bauerら, 1992)

Compound	Citrus aurantium		Capsicum annum	
	k $\times 10^6 (\text{s}^{-1})$	$t_{1/2}$ (h)	k $\times 10^7 (\text{s}^{-1})$	$t_{1/2}$ (h)
Benzoic acid	925.0(± 118)	20.8	123.0(± 7.5)	15.6
PCP	159.0(± 34.4)	121	39.8(± 7.7)	48.4
Bentazone	153.8(± 24.4)	125	41.2(± 9.2)	46.7
2,4-D	99.7(± 8.2)	193	69.8(± 10.0)	27.6
Atrazine	53.2(± 10.4)	362	24.3(± 3.2)	79.2
Pirimicarb	36.0(± 16.3)	535	23.3(± 7.4)	82.6
WL 110547	34.8(± 8.4)	553	21.7(± 5.5)	88.7
Tebuconazole	13.2(± 4.8)	1459	7.9(± 3.1)	244
Triadimenol	12.4(± 5.3)	1553	12.5(± 4.7)	154
Chlorfenvinphos	6.7(± 3.3)	2874	10.2(± 3.4)	189
Bitertanol	3.5(± 0.8)	5501	3.9(± 0.8)	494

中のこれら route を形成する組成と構造の種類と存在量の組み合わせによって、移行(浸透・透過)が決められると考えられる。

CM中を拡散してCM内面まで到達した農薬はCM下組織(ペクチン及びセルロース空間-アポプラスト)へ再分配されることになる。筆者らは既にみたとおり拡散速度は相対的に相当に小さいので、 $\log \text{Pow}$ が2以下の場合には再分配はスムーズであるが、3以上ではCM中に蓄積する傾向があると考えている。したがって、CMへの分配とCMからの再分配の相反する二つの傾向が $\log \text{Pow}$ に最適範囲をもたらす要因である。

IV 農薬の葉面移行における界面活性剤の作用

農薬用アジュバントとして重要な界面活性剤には、ポリオキシエチレン(P. O. E.)アルキル(C_{12})エーテル、P. O. E.アルキル($\text{C}_{8,9}$)フェニルエーテル、P. O. E.ソルビタン脂肪酸(C_{12-18})エステル、P. O. E.アルキル(C_{12-18})アミン、ドデシルサルフェート、ドデシルベンゼンスルホネート、ジオクチルスルホサクシネート等がある。また、近年、ポリシロキサン系界面活性剤(商品名: Silwet L-77, Boost, Sylgard 309, Pulse等)がその界面(表面)張力の著しい低下能による水滴の拡張と気孔浸入の点で注目されている。界面活性剤は分子構造中に親水基と疎水基を有するため水滴の界面(表面を含む)に吸着し単分子膜を形成して界面(表面)張力を低下するとともに、水滴内部では会合体(ミセル)を形成して農薬の可溶性、乳化及び分散を行うほか、水滴の拡張・浸透(penetration)や吸湿・保湿などの作用を示し、また、脂質層へ溶解することができる(渡部, 1987)。

Compound	V_z ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$)	M (g mol^{-1})	$\log K_{\text{cw}}$
Benzoic acid	93	122	1.58
PCP	139	266	4.72
Bentazone	167	240	2.78
2,4-D	138	221	2.89
Atrazine	162	216	2.20
Pirimicarb	189	238	1.20
WL 110547	192	278	3.60
Tebuconazole	241	307	3.54
Triadimenol	219	295	3.37
Chlorfenvinphos	233	359	3.20
Bitertanol	267	337	3.85

Tween 20, SDS, Triton X-100はコムギCMへ(ANDERSONら, 1983), また, P. O. E. (6, 16)アルキル(C_{13})エーテルはエンドウ, ソラマメCMへ(STOCKら, 1992)移行するので、界面活性剤は水滴からCMへ一般に移行する傾向をもつ(化学構造やHLB(hydrophilic-lipophile-balance)にも依存するが)。BAKERら(1992)は26農薬のメイズ, ナタネ, イチゴ及びテンサイ葉面への移行にP. O. E.(8)ノニルフェニルエーテル(以下NP-8)は影響を与えるが、その挙動には、(1)移行に無関係、(2)移行速度は遅いが持続的に移行量を増大する、(3)24時間内に著しく移行量を増大する、及び(4)72時間以上持続的に増大する、の四つを区別した。STEVENSら(1987, 1988)はDDT, アトラジン, ペンタコサン及び2-デオキシ-D-グルコースのメイズ葉面への移行に及ぼす7 Tritons(P. O. E. (5~40)オクチルフェニルエーテル)の効果は、デオキシグルコースは吸湿性に相関し、アトラジンとペンタコサンはHLBに逆相関し、

DDTはepicuticular waxまで浸透すること及び全体的に水滴の拡張(濡れ面積)に相関することを示した。STOCKら(1992)はシアナジン, フェニル尿素, グリフォサート, ディフェンゾクアット及びWL-110547のソラマメとエンドウ葉面への移行が特にP. O. E.(6)アルキル(C₁₃)エーテルにより著しく促進されるが, これはCMの“activation(活性化)”によるものと考えている。筆者ら(1992 a)は前記6農薬の6葉面への移行に対するP. O. E.(10)ラウリルエーテルの効果が, デオキシグルコースではCMへの蓄積を, トリサイクラゾール, ピロキロン及びアミトロールではCM透過を促進するが, その程度は濡れ難い葉面ほど大きくなる傾向を認め(図-4に一部示す), 農薬とCMの固有の関係が移行に重要であり, これに界面活性剤が関与することにより促進するメカニズムを考えている。また, これら農薬の移行促進は界面活性剤の種類と濃度により著しく異なることを示した。

以上の諸結果から, 界面活性剤の効果にはいくつかの特徴がみられる。界面活性剤は水滴を拡張させ接触面積を増大させるが, STEVENSら(1987)やSCHÖNHERR(1989)はこの拡張が農薬の移行面積増大のため重要であると考えている。筆者ら(1992 b)はこの効果をガラスリング法を用いてピロキロンとアミトロール及びソラマメとナツダイダイの組み合わせで直接的に検討し, 滴液の拡張がCMへの移行を増加するが, その程度は組み合わせに依存し, 濡れ難い葉面ほど大きくなることを認めた。界面活性剤はcmc(臨界ミセル形成濃度)以上で農薬の可溶化や保湿効果を示すが, ミセル容積は農薬のそれに比べて相当に大きく, さらに乾涸時に農薬は“neat”状態におかれるので, ミセルが移行促進を誘導する可能性は少な

いと考えられている(STOCKら, 1992; HOLLOWAYら, 1992; TADROS, 1987)。この可溶化能はepicuticular waxを溶解・除去する可能性があるが, しかし, 通常の使用濃度(0.1~0.2%)では実質的な溶解は生じず, 葉面に輪状痕(annulus)の生ずる場合のあることをSTEVENSら(1987)は報告している。しかし, オイルアジュバントや界面活性剤の高濃度ではwax溶解の生ずる可能性はある。界面活性剤はその親水基のために水滴の乾涸を遅める吸湿・保湿効果をもつので, 特にlog Powの小さい農薬のCM移行を促進することができる。PRASADら(1967)は外湿度の上昇はCM中のaqueous routeを膨潤させ農薬の移行を促進すると考えたが, 他方, SANTIERら(1992)はこのようなCMの水和状態は疎水性物質の移行を阻害することを報告している。また, 界面活性剤ミセルのCM界面への吸着作用は, 特にHLBの低い(EO 5~7.5) Tritonsでは農薬のCMへの分配を増大させる傾向がある(SHAFFERら, 1989)。以上のような水滴拡張, 保湿・吸湿, 分配促進, 可溶化等の効果は界面活性剤の水滴内における作用と考えることができるが, 界面活性剤がCMへ直接に浸透して農薬の移行を促進する作用はCMの“activation”と呼ばれている(HOLLOWAYら, 1990)。この作用では農薬/界面活性剤間の化学量論的な対応関係は一般に認められないのでco-penetrationまたはco-solvencyの機作ではなく, また, 界面活性剤がCM中で独自の集合体を作り, channelを形成することを示す報告は今のところないため, 界面活性剤がaqueous routeを膨潤し, lipoidal routeの構造をlooseにし, 全体として当該農薬に対する移行のエネルギー障壁を低下させると考えられる(HOLLOWAY, 1990;

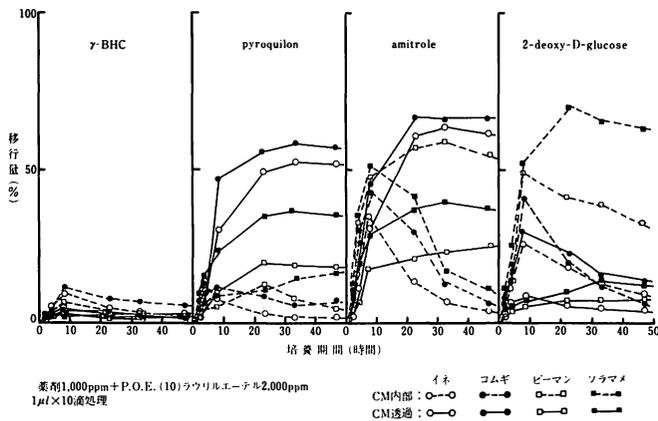


図-4 農薬等の葉面への移行と界面活性剤の効果(渡部ら, 1992)

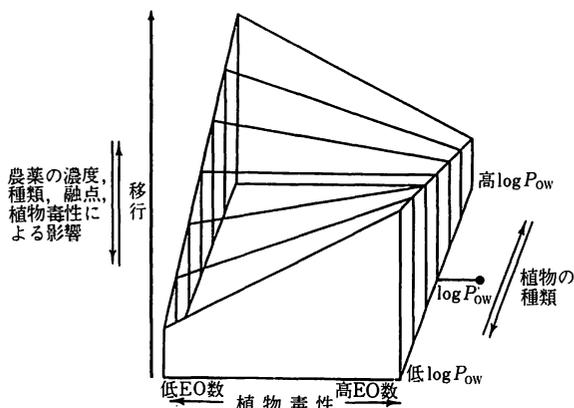


図-5 CMのactivationと農薬-CM-界面活性剤の相互関係 (HOLLOWAYら, 1990)

SCHÖNHERRら, 1989)。しかし, この activationでCM構造の変化が当該農薬にとってエネルギー障壁低下として有効に作用するか否かは界面活性剤-CM-農薬三者の相互関係に依存することになり, HOLLOWAYら (1990)はP. O. E.型ノニオン性界面活性剤についてこの依存関係を図-5のように考えている (図中EO; エチレンオキシド付加数, critical log Pow; 約2)。CMの中の両routeを同様に利用できる農薬の場合にはCMの種類やactivationの影響を受け難い可能性があり, 筆者らはこの例としてピロキロン (log Pow 1.31) を考えている (未発表データ)。

おわりに

界面活性剤の農薬の移行促進の機作は複雑で明らかでない場合が多いが, 水滴内部とCM内部への作用に大別することができる。前者では濡れ面積拡大, 乾涸時間延長, 吸湿・保湿, 可溶性, 分配促進等が, 後者ではCMの構造変化による activation等が主要な機作と考えられる。しかし, これらの機作は実際には並行的, 逐次的に, または, 協同的, 拮抗的に作用することは十分に考えられるので, 実際の施用場面で作用する主要な機作を明らかにし, 有効に活用することはこの分野における重要な課題である。このため, 近年, 単離したCMを用いる移行測定法や葉面上の水滴からの移行モデルによる解析法が筆者らのものを含めていくつか提案されているが, 別

の機会に論じてみたい。いずれにしても, この分野の研究が我が国においても実情に即して活発になることを願うものである。

参考文献

- ANDERSON N. H. and J. GIRLING (1983) : Pestic. Sci. 14: 399~404.
- BAKER E. A. and M. J. BUKOVAC (1971) : Ann. Appl. Biol. 67: 243~253.
- (1980) : Pestic. Sci. 11: 367~370.
- (1982) : The Plant Cuticle, Academic Press, London, pp. 139~165.
- et al. (1992) : Pestic. Sci. 34: 167~182.
- BAUER H. and J. SCHÖNHERR (1992) : ibid. 35: 1~11.
- BUKOVAC M. J. (1976) : Herbicides, Academic Press, London, pp. 335~364.
- CHAMEL A. (1986) : Physiol. Vég. 24: 491~507.
- EDGINGTON L. V. (1981) : Ann. Rev. Phytopathol. 19: 107~124.
- FLANKE W. (1970) : Pestic. Sci. 1: 164~167.
- FOY C. L. and L. W. SMITH (1969) : Adv. Chem. Series 86: 55~69.
- (1989) : Adjuvants and Agrochemicals Vol. I, CRC Press, Boca Raton, pp. 1~13.
- HOCH H. C. (1979) : Planta 147: 186~195.
- HOLLOWAY P. J. (1992) : The Plant Cuticle, Academic Press, London, pp. 1~32.
- and D. STOCK (1990) : Industrial Application of Surfactants, The Royal Soc. of Chem., Cambridge, pp. 303~337.
- et al. (1992) : Pestic. Sci. 34: 109~118.
- HULL M. H. et al. (1982) : Adjuvants for Herbicides, The Weed Sci. Soc. of America, Illinois, pp. 26~67.
- LEECE D. R. (1976) : Aust. J. Plant Physiol. 3: 833~847.
- PRASAD R. et al. (1967) : Weeds 15: 149~156.
- PRICE C. E. and N. H. ANDERSON (1985) : Pestic. Sci. 16: 369~377.
- SANTIER S. et al. (1992) : The 3rd Int'l Symposium on Adjuvants for Agrochemicals, Poster session 2, Aug. 3~7, 1992, Cambridge, UK.
- SHAFAR W. E. and M. J. BUKOVAC (1989) : J. Agric. Food Chem. 37: 486~492.
- SCHÖNHERR J. and M. J. BUKOVAC (1972) : Plant Physiol. 49: 813~819.
- and M. RIEDERER (1989) : Rev. Environ. Contam. Toxicol. 108: 2~70.
- STEVENS P. J. G. and E. A. BAKER (1987) : Pestic. Sci. 19: 265~281.
- et al. (1988) : ibid. 24: 31~53.
- et al. (1991) : ibid. 33: 371~382.
- STOCK D. et al. (1992) : Pestic. Sci. 34: 233~242.
- 杉村順夫ら (1984) : 植物の化学調節 19: 34~49.
- TADROS T. F. (1987) : Aspects Appl. Biol. 14: 1~33.
- 渡部忠一 (1987) : 特殊機能界面活性剤, CMC, pp. 143~162.
- ・山口勇 (1992 a) : 日本農薬学会第17回大会 (福岡) 講要 p. 142, 3月24~26日, 投稿中
- (1992 b) : 日本農薬学会第12回農薬製剤・施用法研究会 (つくば市) 講要 p. 36, 11月5~6日, 投稿中.