

リレー連載

農薬製剤・施用技術の最新動向④

水稲除草フロアブル剤 その組成・製造法・特性

アヅマ株式会社（元 日産化学工業株式会社
農業化学品事業部企画開発部）

森本 勝之（もりもと かつし）

はじめに

フロアブル剤（flowable：FL）は農薬原体を0.1～15 μm 程度の微粒子に粉碎して水中に分散させた製剤である。懸濁剤（suspension concentrate：SC）とも呼ばれ、水に溶けにくい原体を、流動性を有する液状製剤にした場合に採用される剤型である。水を分散媒とするために臭気が弱く、引火性がなく安全である。また、希釈するときの粉立ちや散布するときのドリフト（飛散性）の少ない環境安全性の高い製剤である（農薬製剤・施用法研究会，1997）。

本稿で取り上げる水稲除草フロアブル剤（図-1）はフロアブル剤を水田用除草剤原体に適用したもので、拡散性に優れるため散布機具を使用せずに原液のまま製品ボトルから湛水状態の水田に直接散布（手振り散布）できる省力性の高い製剤である（一前，1992）。図-2に本剤の散布風景を示す。この写真では散布者が水田内で散布しているが、幅30m以内の水田であれば、散布者は水田に入ることなく畦畔から散布することもできる。従来、水稲除草フロアブル剤の散布方法は手振り散布が中心であったため、その荷姿はほとんど500mlボトルであった。しかし、最近ではその優れた拡散性を利用した水口施用、田植え機による田植え同時散布、さらにラジコンヘリや同ボート等の新たな運搬手段による散布方法が開発され、2lボトルなど比較的大きな荷姿も増えている。

このように高い省力性を有する水稲除草フロアブル剤は、日本の水稲除草剤の最も大きな市場である「中中期



図-1 水稲除草フロアブル剤の荷姿例
(500 ml ボトル)



図-2 水稲除草フロアブル剤の散布（手振り散布）

一発剤」の約20数%を占め、1キロ粒剤に次ぐ防除面積を有している。また、韓国でも省力化剤の需要が増えつつあり、水稲除草フロアブル剤の製造・販売量が確実に伸びている。

Paddy Herbicide Flowable Formulation: Its Composition, Production Method and Requisite Characteristics. By Katsushi MORIMOTO

（キーワード：水稲，除草剤，フロアブル剤，顆粒水和剤，水口処理）

I 水稲除草フロアブル剤の組成

水稲除草フロアブル剤は除草剤原体，湿潤剤，分散剤，増粘剤，凍結防止剤，消泡剤，防腐剤，その他（pH調節剤，溶剤および塩類等）および水から構成されている（表-1）。以下，これらの構成成分について説明する。

1 除草剤原体

水稲除草フロアブル剤は希釈せずに水田に直接散布されるため，製剤中の除草剤原体の濃度は単位面積当たりを設定された投下有効成分量によって決まる。本製剤は一般に10a当たり500ml散布されるので，同面積当たり250g投下される除草剤原体の濃度は約50%となるのに対し，2gしか投下されない高活性原体のそれは約0.4%となる。このように本製剤中の原体濃度は1%未満～50%程度と非常に広い範囲となる。さらに，水稲用除草フロアブル剤は「初中期一発剤」として多種類の雑草を一度の散布で防除するために，2種類以上の除草剤原体を含むことが多い。したがって，本製剤の開発には，水溶解度や加水分解性等物理化学的性質の異なる複数の除草剤原体を同時に安定化できる製剤処方が必要となる。

製剤中に分散される原体の大きさ（粒子径）は生物効

果，すなわち，雑草に対する除草効果とイネに対する薬害によって決定され，一般に1～5μm程度である。概して原体の粒子径が小さくなれば除草効果は高くなるが，イネに対する薬害は大きくなることが多い。また，粒子径を小さくすればするほど粉碎に時間を要することになり，製造コスト面で不利となる。

本製剤に適用される除草剤原体は水溶解度が100ppm以下であることが望ましい。水への溶解度が高い原体は貯蔵中に水への溶解と析出を繰り返すため，せっかく粉碎した微粒子が大きな粒子に変化したり（粒子成長），水と反応して分解する（加水分解）速度が大きくなったりして，フロアブル剤化が困難になる。また，粉碎の都合上，除草剤原体の融点は60℃以上であることが望ましいが，液体あるいは低融点の除草剤原体を溶剤に溶解し，乳濁液剤（emulsion, oil in water : EW）としたり，さらに，このEWをSCと合わせて乳懸濁剤（suspo-emulsion : SE）としたりする場合もある。これら製剤の構成概念を図-3に示す。剤型分類上，EWおよびSEはフロアブル剤（SC）ではないが，本稿では水稲除草フロアブル剤と同様の使用場面および特性を有する剤は，広義の水稲除草フロアブル剤と見なすことにする。

2 湿潤剤

湿潤剤は水に馴染みにくい除草剤原体の表面に吸着し，付着している空気を追い出して，原体を水に馴染みやすくする（農業製剤・施用法研究会，1997）。湿潤剤として使用される界面活性剤には，ポリオキシエチレンアリールフェニルエーテル硫酸塩，ポリオキシエチレンアリールフェニルエーテル燐酸塩等のアニオン性界面活性剤，ポリオキシエチレンアリールフェニルエーテル，ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー，アルキルポリグリコシド等の非イオン性界面活性剤などが挙げられる。湿潤剤は後述する湿式粉碎工程において必須であるが，除草剤原体の水溶解度を増加させる傾向があるので，スルホニルウレア系除草剤のような加水分解しやすい原体をフロアブル化する場合には，なるべくその使用量を低減する必要がある（古澤ら，2011）。

3 分散剤

分散剤は水中に分散した除草剤原体の微粒子が凝集しないように添加される助剤である。分散した粒子間にはファンデアワールス力が働いて凝集しようとするので，分散状態を安定に保つにはその引力に抗する斥力が必要となる。この斥力を発生する機構には2種類の機構が提唱されている（図-4）。その一つは分散粒子の荷電による斥力である。イオン性界面活性剤が分散粒子に吸着して分散粒子に電荷を与え，電荷間の斥力により分散安定

表-1 水稲除草フロアブル剤の組成

	成分	重量%
除草剤原体		< 1～50
界面活性剤	湿潤剤	< 1～5
	分散剤	< 1～10
増粘剤		0～2
凍結防止剤		0～10
消泡剤		< 1
防腐剤		< 1
その他	pH調整剤，溶剤，塩類等	0～適宜
水		残

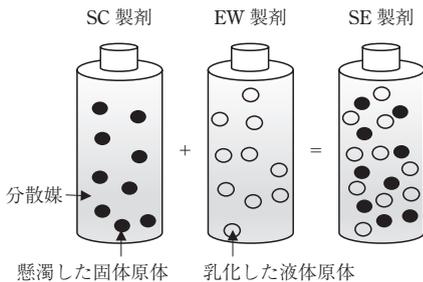


図-3 水稲除草フロアブル剤の構成概念

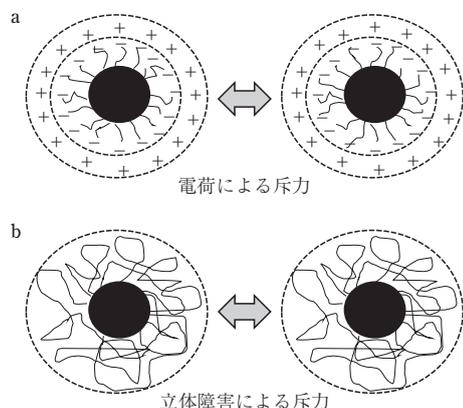


図-4 分散の機構
a: DLVO 理論.
b: 立体障害理論.

化するとされる。この機構は提唱した研究者たちの名前の頭文字をとって DLVO 理論と呼ばれる。この安定化に使用される界面活性剤としては、リグニンスルホン酸ナトリウムやアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムホルムアルデヒド縮合物等のアニオン性界面活性剤が挙げられる。

もう一つの機構は分散粒子表面に形成されたポリマー層の立体障害による斥力である。この安定化に使用される界面活性剤には高分子量の非イオン性の界面活性剤が挙げられる。分散剤は安定した懸濁液を得るために必須であるが、湿潤剤と同様、除草剤原体の水溶解度を増加させる傾向がある。よって、加水分解しやすい原体をフロアブル化する場合には、なるべくその使用量を低減する必要がある（古澤ら，2011）。

4 増粘剤

水稲除草フロアブル剤に粘性を与え、分散微粒子の沈降を防止するために増粘剤が添加される。増粘剤は無機系と有機系のものに分類される。前者としてはベントナイトやホワイトカーボン等が挙げられ、後者としては多糖類であるキサンタンガムやウェランガム等が挙げられる。これらの増粘剤は懸濁液内に3次元網目構造を形成し、力を加えられた場合の流動と変形（レオロジー特性）に影響を及ぼし、分散微粒子の沈降性のみならず、水田に直接散布する際の排出性、曳糸性（糸引き感）および散布液滴の水中の拡散性に影響を及ぼす（III）。

5 凍結防止剤

凍結防止剤は毒性が低く、引火点や沸点が高く、分子量の小さいエチレングリコールやプロピレングリコールが使用されることが多い。添加量は一般に5～10%程度であるが、グリコール類は極性溶剤としての性質を有

するので、除草剤原体の加水分解を促進することもある。よって、その添加量は慎重に決定される。

6 消泡剤

消泡剤は製造時および使用時の泡立ち防止のために添加される。消泡剤の基本的な作用は破泡性と抑泡性の二つの機能に分類出来る。破泡性とは一旦生成した泡を破壊する性質であり、抑泡性とは泡の生成自体を抑制する性質である。水稲除草フロアブル剤では破泡性と抑泡性の両方に優れたシリコン系乳濁液が使用されることが多い。

7 防腐剤

増粘剤として多糖類のキサンタンガムなどを使用すると微生物分解により経時的にフロアブル製の粘度が低下することがあるので防腐剤が添加される。使用される防腐剤としてはベンゾイソチアゾリノン系防腐剤が使用されることが多いが、ソルビン酸や安息香酸等も使用される。

8 その他 (pH 調節剤, 比重調節剤, 溶剤等)

除草剤原体が酸性あるいはアルカリ性のいずれか一方で安定な場合には、酸や塩基を添加することにより製剤の pH を調整する必要がある。また、一般に固体分散粒子の比重は1より大きく沈降しやすいので、塩類を添加し分散媒の比重を大きくして沈降を防止することがある（III-1）。塩類の添加は除草剤原体の水溶解度を低下させ（塩析効果）、その加水分解速度を低下させる効果もある（釜谷・森本，2011）。また、低融点原体を水稲除草フロアブル剤に適用するには、原体を溶剤に溶解させて EW 化あるいは SE 化する必要がある（I-1）。

II 水稲除草フロアブル剤の製造方法

水稲除草フロアブル剤は原体粉碎工程、分散媒製造工程およびフロアブル製造工程を経て製造される（図-5）。原体粉碎工程は除草剤原体を数 μm 程度の微粒子に粉碎し、比較的濃厚な懸濁液（スラリー）を製造する工程である。通常、原体はサンドミルで1～5 μm 程度の目標粒子径まで湿式粉碎される。サンドミルは直径数 mm のガラス製あるいはジルコニア製のビーズをシリンダーに充てんした粉碎機である。ビーズを激しく攪拌しながら、湿潤剤および分散剤を含む固体原体の懸濁液を投入すると、固体原体はビーズと衝突して微粒子に粉碎される。なお、原体の物性あるいは製剤処方都合上、湿式粉碎ができない場合には、原体をジェットミルによって乾式粉碎し、得られた粉碎原体を湿潤剤と分散剤を含む水溶液に添加してスラリーを製造することもある。ジェットミルとはノズルから高圧空気あるいは窒素を噴射して固体粒子に衝突させる粉碎機である。固体粒子は粒子同士の衝突によって数 μm の微粒子に粉碎される。別に、

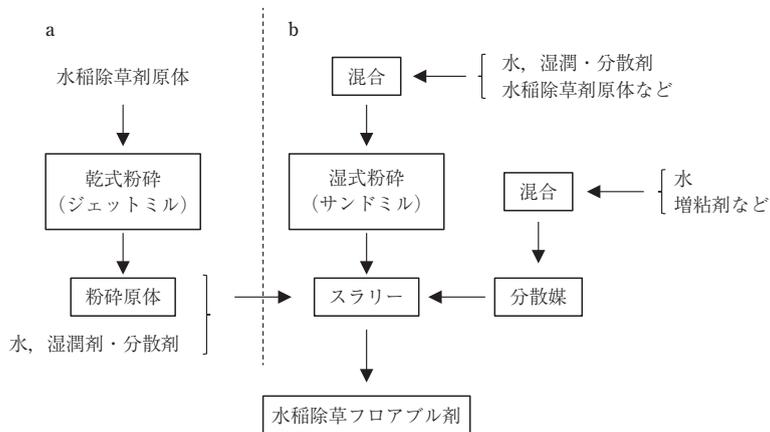


図-5 水稲除草フロアブル剤の製造法

a: 乾式法.

b: 湿式法.

ディゾルバーなどのせん断力を有する攪拌機を用いて、増粘剤と防腐剤を水に分散溶解させた分散媒を製造し、最後にスラリーと分散媒を混合して水稲除草フロアブル剤を得る。なお、コンタミネーション防止の観点から、本剤の製造設備には殺虫・殺菌フロアブル剤の設備とは独立したものが必要である。

III 水稲除草フロアブル剤に必要な特性 (森本, 2013)

1 分散安定性と再分散性

水稲除草フロアブル剤には、製品を長時間放置しても分散した微粒子が沈降しにくい性質（分散安定性）、および微粒子が沈降したとしても軽く振蕩するだけで容易に再分散してもとの懸濁液に戻る性質（再分散性）が必要である。これらの性質はフロアブル剤中の有効成分濃度を均一に保ち、生物効果を安定に発揮するための重要な特性である。

分散粒子の流体中での沈降速度 (V) は次のストークスの式で示される。

$$V = r^2(\rho - \rho_0)g/18\eta$$

ここで、 r : 粒子径、 ρ : 原体粒子の比重、 ρ_0 : 分散媒の比重、 g : 重力加速度、 η : 分散媒の粘度である。この式によれば、沈降を防止する (V を小さくする) には以下の3点が有効である。

- (1) 原体の粒子径 (r) を小さくする。
- (2) 原体粒子と分散媒の比重差 ($\rho - \rho_0$) を小さくする。
- (3) フロアブル剤の粘度 (η) を高くする。

フロアブル製剤において原体の粒子径 (r) は数 μm

程度と十分に小さい。また、原体粒子と分散媒の比重差 ($\rho - \rho_0$) は分散媒中に水溶性の無機塩類 (NaCl や CaCl_2 等) を添加することによって小さくすることが可能である。さらに、増粘剤を添加してフロアブル剤の粘度 (η) を高く設計すれば分散安定性は向上し、長時間保存しても分散粒子が沈降しにくくなる。

フロアブル製剤の粘度を高くするために、無機系や有機系の増粘剤を添加すると、懸濁液内に3次元の網目構造が形成され、攪拌（せん断速度）の増大とともに粘度が低下するチクソトロピー性を示すようになる。適度なチクソトロピー性の付加は、静置時の粘度を高めて分散粒子の分散安定性を向上させ、さらに使用時の緩やかな振とう・攪拌により粘度を低下させて、懸濁液に流動性を与えるので実用上有用である。しかし、キサンタンガムなどの有機高分子系の増粘剤を多量に用いると、粘弾性のある懸濁液になり、ボトルからの散布液の切れが悪くなって「糸ひき」（曳糸性）が生じ、水田への散布に支障が生じる。さらに、後述する水中拡散性も悪くなる傾向がある。

このように、水稲除草フロアブル剤の処方開発では、分散安定性を保つためにある程度の粘度を付与し、散布しやすくするためになるべく粘度を低く抑えるという二律背反した要求に応えねばならない。実際、市販されている水稲除草フロアブル剤の粘度はほとんど $100 \sim 350 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲*にあった。ただし、除草剤原体の水

*ウスターソースおよび中濃ソースの日本農林規格は各々、 $200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下および $200 \sim 2,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満である（農林省告示第565号, 1974）。

溶解度が高くて有効成分が速やかに溶解拡散する場合には、比較的高粘度(500 mPa・s以上)の製品も存在した。

2 水中拡散性と再拡散性

湛水状態の水田に直接散布される水稲除草フロアブル剤には、散布された液滴が水没と同時に拡散を開始し、土壌表面に達するまでに拡散を終了するような優れた水中拡散性が望まれる。しかしながら、実際の水田圃場は場所によって水深が異なるので散布液滴の一部は土壌表面まで到達し、「ボタ落ち」と呼ばれる滴下跡を生じる(図-6)。滴下跡は再拡散して数時間後に消失すれば、除草効果の低下やイネへの薬害は生じない。しかし、「ボタ落ち」の多い水稲除草フロアブル剤は散布者に与える印象が悪いので、良好な水中拡散性と素早い再拡散性が

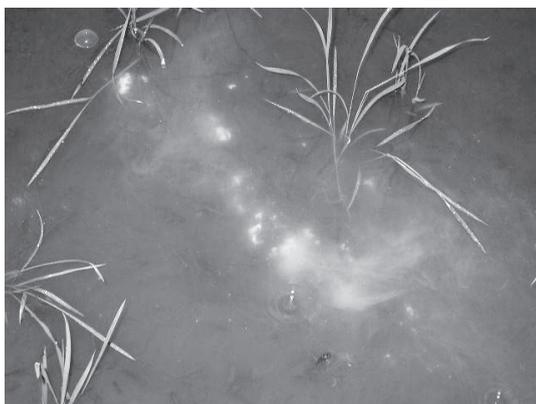


図-6 水稲除草フロアブル剤の滴下跡

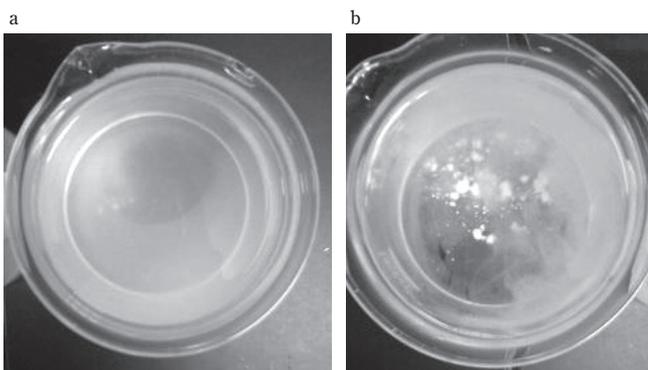


図-7 水中拡散性と再拡散性の評価法

- a: 拡散性良好 (◎).
- b: 拡散性不良 (△).

望まれる。

水中拡散性および再拡散性に定まった評価法はないが、次の試験で定性的に評価することができる。すなわち、10度硬水の入った1 l ビーカーに水面上5 cmの高さから200 μlの水稲除草フロアブル剤をマイクロピペットで滴下し(図-7)、滴下直後の水中拡散性を以下の4段階の指標で評価する。

- (1) ◎: 白濁度と拡散性が優れ、ビーカーの底部に滴下跡なし(図-7 a)。
- (2) ○: 白濁度と拡散性が中程度で、ビーカーの底部に滴下跡が残る。
- (3) △: 白濁度と拡散性が悪く、ビーカーの底部に滴下跡が多く残る(図-7 b)。
- (4) ×: 白濁せず、拡散もせず、ビーカーの底部に滴下跡が多く残る。

次に、ビーカー底部の滴下跡の1日後の様子を観察し、再拡散性を以下の3段階の指標で評価する。

- (1) ○: 滴下跡なし。
- (2) △: 滴下跡が少し残る。
- (3) ×: 滴下跡が多く残る。

この評価法で既存の水稲除草フロアブル剤21製品を評価したところ、水中拡散性が◎であるものは7製品あり、それらの粘度はすべて200 mPa・s以下であった。しかし、再拡散性は粘度とは無関係であり、含まれている除草剤原体の含有量や水溶解度の影響を受けていた。

実圃場とは異なりビーカー内は水の移動がほとんどないので、これらの拡散性試験はかなり苛酷な条件下での試験と言える。これらは処方検討時に類似の処方間の拡

散性の良し悪しを比較するのには有効であるが、市販されている水稲除草フロアブル剤製品間の性能（除草活性やイネに対する薬害）を比較することはできない。何故なら、水稲除草フロアブル剤の性能は見かけの拡散性だけでなく、含まれる除草剤原体の生物活性、土壌への吸着性および水溶解度等に大きく依存するからである。

3 付着薬害の回避

水稲除草フロアブル剤はイネの移植後に散布されることが多いので、散布液がイネの葉茎部に付着し、この付着液がイネに吸収されて薬害を生じることがある。特に、含有されている除草剤有効成分が油状成分の場合、イネ体表面のクチクラ層を溶かして障害を生じやすい。また、高濃度の無機塩が含まれている場合には、浸透圧の増加によりイネに障害を与えることもある。このよう

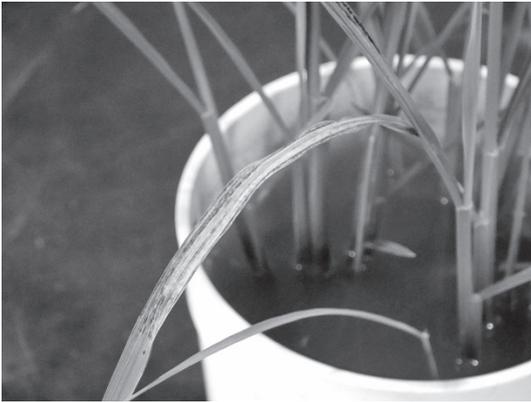


図-8 水稲除草フロアブル剤によるイネ付着薬害

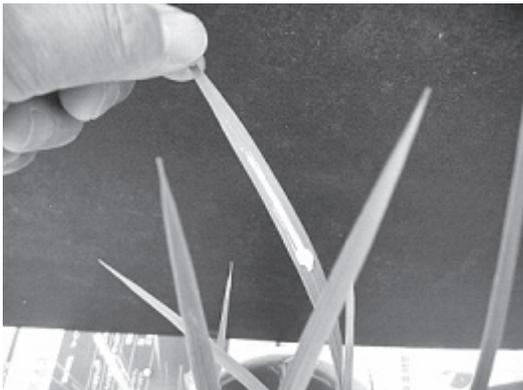
な水稲除草フロアブル剤のイネ体への付着によって生じる障害を付着薬害と言う。この薬害の例を図-8に示す。

付着薬害を回避するには、散布液がイネの葉茎部にかかっても付着せず転がり落ちるようにフロアブル剤の表面張力を高めに設計する必要がある（図-9）。市販されている水稲除草フロアブル剤 21 製品を調べたところ、それらの表面張力は 32 ~ 47 mN/m の範囲**にあった。特に、イネに対する茎葉処理活性の高い除草剤原体を含む製品は 40 mN/m 以上の表面張力に設計されている場合が多い。このような高い表面張力を有する水稲除草フロアブル剤を設計するには、湿潤剤や分散剤等の界面活性剤の添加量を極力減らす工夫が必要となる（古澤ら、2011）。これらの界面活性剤はフロアブル剤の製造性向上や分散安定化に必須であるが（I-2 ~ 3）、表面張力を低下させる傾向があるからである。

IV ま と め

水稲除草フロアブル剤は水をベースとする環境安全性の高い製剤であり、散布機具を使用しなくても製品ボトルより湛水状態の水田に直接散布できる。また、その優れた拡散性を利用したいくつかの省力散布法も開発されている。本製剤は除草剤原体、湿潤剤、分散剤、増粘剤、凍結防止剤、消泡剤、防腐剤および水から構成され、原体粉碎工程、分散媒製造工程およびフロアブル製造工程を経て製造される。そして、本製剤には長時間放置しても分散粒子が沈降しない分散安定性と散布時の水中での良好な拡散性が求められる。湛水状態の水田に散布され

a



b

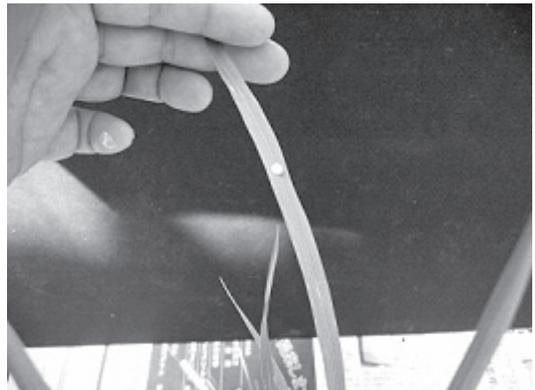


図-9 水稲除草フロアブル剤のイネへの付着性

- a : 表面張力の低い製剤（イネ体への付着大）。
- b : 表面張力の高い製剤（イネ体に付着せず転がり落ちる）。

** 水は 72.8 mN/m (20℃) の表面張力を有し（日本化学会、1993）、イネ体表面に付着しにくい。

た液滴は水没と同時に拡散を開始し、土壌表面に達するまでに拡散してしまうことが望ましいが、たとえ水田土壌表面に滴下跡を生じて、数時間後にはその滴下跡が消失する工夫が施されている。さらに、本製剤は散布液がイネ体に付着して葉害を生じないように、高い表面張力を有するように設計されている。

おわりに

水稲除草剤のうち最も大きな市場を占める初中期一発剤は、水田農家の多様なニーズに応えるため、1キロ粒剤・ジャンボ剤・フロアブル剤のいわゆる「3製剤」を揃えて上市することが望まれる。このため、製剤研究者は上市までの限られた時間内（通常3年以内）に、1製品につき3製剤の処方確立し、それらを工業的に生産できる技術確立せねばならない。3製剤中、1キロ粒剤とジャンボ剤は固体の粒状製剤であるため、保存時の成分安定性や、製造時の混練・造粒・乾燥等の知見がある程度共用できる。それに対し、水稲除草フロアブル剤は水を媒体とした液状製剤であり、原体の急速な加水分解、懸濁微粒子の凝集・沈降、懸濁液の粘度変化、あるいは散布時の付着葉害等液状製剤特有の問題に遭遇する。これらの問題は各々独立したものではなく、お互いに絡み合っており、こちらを立てればこちらが立たずといった状況に陥りやすい。実際、フロアブル製剤の処方確立ができないために新製品（3製剤）の上市が遅れることもある。

以前より、日産化学工業（株）は「水稲除草顆粒水和剤」を製造・販売している。この製品は1袋当たり80g

（10aに使用）とコンパクトな荷姿であり、散布後の梱包材の処理が少ない環境調和型の製品である。この1袋を500 mlの水に懸濁すればフロアブル剤と同等の拡散性を有する懸濁液となる（濱田ら，1999）。懸濁液の手振り散布のほか、本顆粒をメッシュ袋に入れて水口にセットし、入水時に水の流れに乗せて拡散させる水口処理など、フロアブル製剤と比べて同等以上の性能を示す省力処理も可能である。この水稲除草顆粒水和剤は固体製剤なので、水稲除草フロアブル剤の開発で遭遇する上述の問題点をほとんど解決できる。

今後、農薬製剤研究者は、これまで望まれながらも物理化学的性質の問題で水稲除草フロアブル剤に適応不能であった原体のフロアブル製剤化を成し遂げ、さらに水口処理や田植え同時散布等の新たな施用法、並びにラジコンヘリや同ボート等の新たな運搬手段に対する適応性をさらに高めるであろう。結果、水稲除草フロアブル剤は圃場規模の大小を問わずに使用できる省力散布剤として、今後も水稲除草剤の一角を占有し続けるものと考えられる。

引用文献

- 1) 一前宣正 (1992): 雑草研究 37: 92 ~ 96.
- 2) 日本農薬学会 農薬製剤・施用法研究会 (1997): 農薬製剤ガイド, 日本植物防疫協会, 東京, p.35 ~ 42.
- 3) 釜谷拓和・森本勝之 (2009): 公開特許公報 2009-29773.
- 4) 古澤裕ら (2011): 公開特許公報 2011-126786.
- 5) 森本勝之 (2013): 応用広がる DDS 人体環境から農業・家電まで 第2編 第1章 第1節 農薬製剤, 株式会社エヌ・ティー・エス, 東京, p.461 ~ 468.
- 6) 日本化学会 (1993): 化学便覧 基礎編 II, 丸善株式会社, 東京, p.75.
- 7) 濱田ら (1999): 雑草研究 44: 377 ~ 382.