

イネの倒伏軽減剤 —ロミカ®—

関本 均 宝塚総合研究所 農業科学研究所 副主任研究員
宮田 宣嘉 大分工場 技術部 部長付
片山 泰之 宝塚総合研究所 農業科学研究所
大西 純一 生物環境科学研究所 主任研究員
伊藤 聖一 生物環境科学研究所 主任研究員
大塩 裕陸 宝塚総合研究所 農業科学研究所 主席研究員

A New Anti-lodging Agent for Rice, “Lomica®”

Hitoshi SEKIMOTO (Takarazuka Research Center)
Nobuyoshi MIYATA (Ohita Works, Technical Dept.)
Yasuyuki KATAYAMA (Takarazuka Research Center)
Jun-ichi OHNISHI (Environmental Health Science
Research Lab.)
Seiichi ITOH (Environmental Health Science
Research Lab.)
Hiromichi OSHIO (Takarazuka Research Center)

Lomica® is a new anti-lodging agent for rice which was developed by Sumitomo Chemical Co., Ltd.. It includes 0.04 % uniconazole-P as active ingredient.

Twenty to thirty kirogram per hectar of Lomica® is applied to flooded water at the growth stage of 20 to 10 days before heading. By this application rice culm length can be shorten and rice plant can be prevented from lodging.

In the review, the properties of Lomica® are described on the basis of various test results such as history of invention, development, physico-chemical properties, formulation, efficacy, toxicology and enviromental assessment.

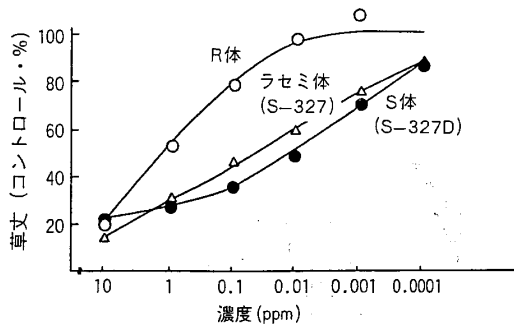
はじめに

イネの栽培は近年の技術革新により大幅に省力化が進み、優良品種の育成・普及や価格政策と相まって、今ではイネは最も労働生産性の高い作物の一つとなっている。省力化に大きく貢献したのは耕耘機、田植機、刈取機などの農業機械と除草剤の普及であり、10アール当たりの労働時間数は1949年に216時間であったものが1982年には60時間に減少し、この間にイネの平均収量は300kg台から500kg弱に増加している¹⁾。

しかし、ビニールハウスや温室などの施設内で栽培される作物を例外として、一般に農作物の生育や収量は雨、風、日照、気温などの気象条件によって大きく影響を受ける。イネも例外ではない。特に生育後期の強い風雨によって引き起こされる倒伏は昔から農家泣かせであった。倒伏の時期や程度によって被害は異なるが、一般に倒伏は収量減と品質低下を招き、機械収穫を困難にする。近年栽培面積の増大しているコシヒカリ、ササニシキなど

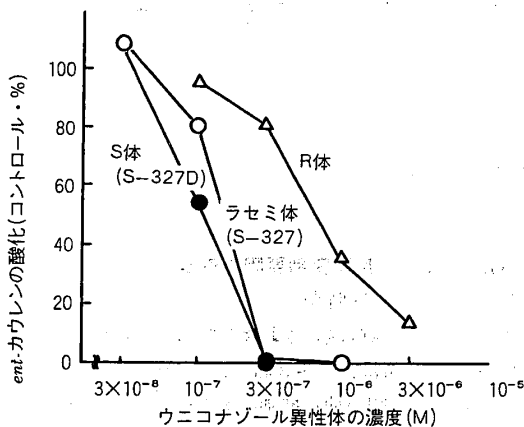


0.018ppm, ラセミ体で0.04ppm, (R) 体では約1.5ppm ((S) 体の約1/80の活性)であった⁷⁾。



第3図 ウニコナゾール及びその光学異性体の矮化活性⁷⁾
(イネ幼苗を用いた試験)

前報で述べた如く、ウニコナゾールの作用機作は植物の伸長ホルモンであるジベレリンの生合成阻害であることが判っている。そこでカボチャの未熟種子から調製したジベレリン生合成系を用いて調べた結果もイネ幼苗の試験結果と良く一致し、(S) 体が矮化活性の主体であることを示した(第4図)⁷⁾。



第4図 ウニコナゾール及びその光学異性体のジベレリン生合成阻害活性⁷⁾
(西洋カボチャ未熟種子より調製した酵素系における, ent-カウレレン酸化反応の阻害活性)

当初、合成上の問題もあり、イネ用倒伏軽減剤の開発はウニコナゾールで考えていた。しかし後述する様に、ウニコナゾール P の工業的製法に展望が開けたこと、活性の主体が(S) 体であることが明らかになったことから有効成分をウニコナゾール P に切り替え、

この機会に環境への影響を少しでも軽減する意味で、成分量も0.04%に引下げて S-327D 粒剤=ロミカ[®]が誕生した。

ロミカ[®]は1984年度より日本植物調節剤研究協会を通じて全国で試験にかけられ、効力と処理量、処理時期、品種間差、土壌間差、地域差、後作への影響など、その実用性が幅広く詳細に検討され、1991年にイネ用倒伏軽減剤としての登録が認可された。ロミカ[®]の使用基準を第1表に示したが、「10アール当たり2~3kgを出穂前20~10日に灌水散布する」と定められた。

第1表 ロミカ[®]の使用基準

作物名	使用目的	使用時期	10a当たり 使用量	使用 回数	使用 方法
水稲	節間短縮による 倒伏軽減	出穂前 20~10日	2~3kg*	1回**	灌水 散布

*: 10a当たりウニコナゾールP量 0.8~1.2g

** : 本剤及びウニコナゾールPを含む農薬の総使用回数の制限を示す。

ロミカ[®]の効力と諸特性

1. ロミカ[®]の効力

まず、はじめに日本植物調節剤研究協会(日植調)委託試験の中から、ロミカ[®]の特長をよく表していると思われる、1988年の新潟県農業試験場の試験成績⁸⁾を第5図①、②、③に示した。

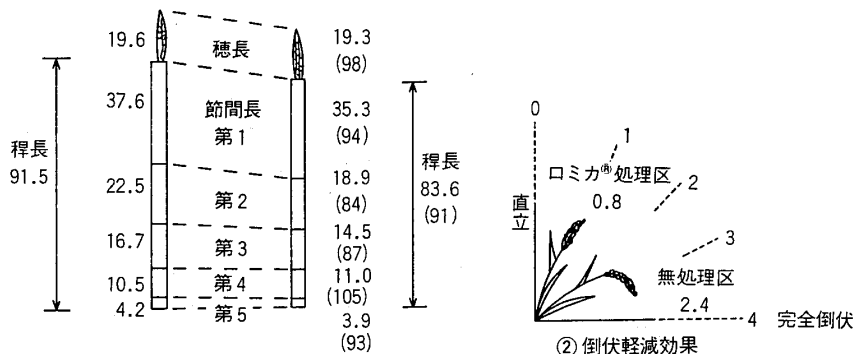
主に第2、第3節間の短縮によってイネは短稈化し(①)、倒伏程度はロミカ[®]処理により2.4から0.8に減少し、明らかに倒伏軽減効果が認められた(②)。また、収量への悪影響は認められず、精玄米重はやや増加した(③)。

一般に10a当たりの理論収量は次式で表わされる。これらを収量構成要素と呼ぶ。

$$[\text{穂数 (本) / m}^2] \times [1\text{-穂粒数 (粒) / 穂}] \times [\text{登熟歩合} \%) \times [\text{千粒重g}]$$

次に、1984~1990年の7年間、日植調委託試験として国公立の農業試験場等で実施した試験結果を短稈効果、倒伏軽減効果及び収量性について、無処理区と比較してまとめた⁹⁾。

ロミカ[®]処理によって、明らかな短稈効果(第6図)、倒伏軽減効果(第7図)が認められた。収量は増加する傾向がみられ、特に無処理区の倒伏が著しい場合には、増収の割合が高くなった(第8図、第9図)。この増収は主に登熟歩合の向上にもとづくものであり、ロミカ[®]の倒伏軽減効果によって登熟歩合の低下を防ぎ、収量の安定化がはかれる。



① 短稈効果
 無処理区 ロミカ®
 処理区

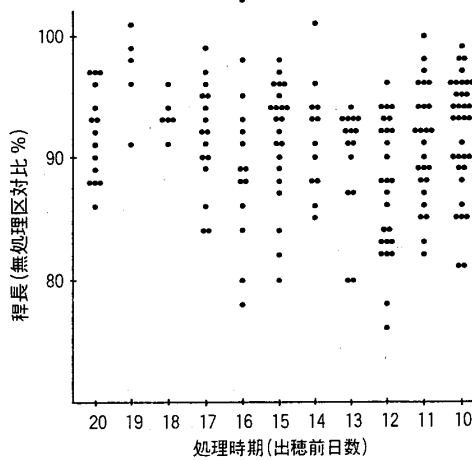
注) 単位はcm
 ()内は無処理区対比(%)

③ 収量および収量構成要素

試験区	精玄米重 (kg/10a)	㎡当たり総粒数 (×100粒)			登熟度		
		㎡当たり 穂数 (本)	平均一穂 粒数 (粒/穂)	登熟歩合 (%)	千粒重 (g)		
ロミカ®処理区	682 (103)	344 (104)	366 (103)	94 (101)	1842 (102)	82.6 (102)	22.3 (100)
無処理区	660 (100)	331 (100)	356 (100)	93 (100)	1804 (100)	80.9 (100)	22.3 (100)

注) 品種: コシヒカリ
 耕種概要: 田植 5月10日 出穂 8月13日
 ロミカ®処理: 8月2日(出穂前11日), 3kg/10a

第5図 ロミカ®の効果(1988年,新潟県農業試験場)



第6図 ロミカ®の短稈効果

注) 処理量 3kg/10a

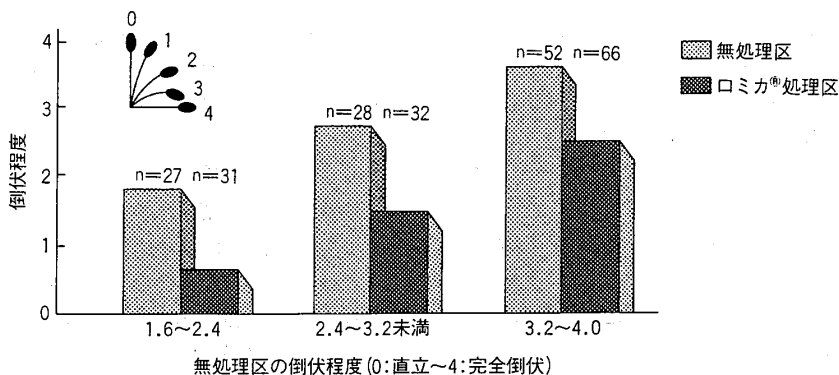
2. 効力に及ぼす各種変動要因の影響

(1) 処理量, 処理時期

短稈効果, 倒伏軽減効果および収量への影響からロミカ®の最適処理量は, 2~3kg/10aと判定された^{10,11)}。

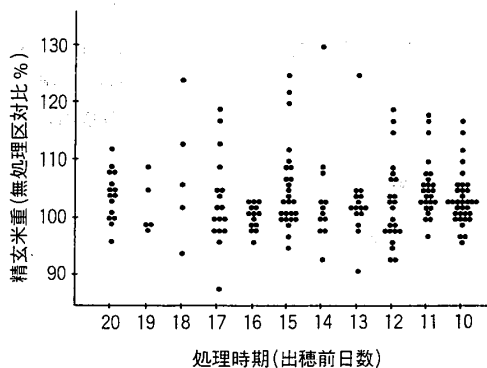
短稈効果は節間の伸長抑制にもとづき, ロミカ®は処理時あるいは処理直後に伸長する節間に強く作用する。従って, 処理時期が早い場合には下位節間が, 遅い(出穂期に近い)場合には上位節間が短縮される(第10図)。出穂前20~10日の処理は, 主に下位節間に比べて節間長が長い第3, 第2節間の伸長を抑制するため短稈効果が強く表れ, 倒伏軽減効果が最も出やすい^{12,13)}。なお, 第1節間(穂首節間)に対する伸長抑制作用は他の節間に対するほど強くは認められず, 穂長への影響はない⁹⁾。

収量に対しては, 処理時期の影響はほとんど認められなかったが, 収量構成要素については平均一穂粒数は第11図に示したように, 出穂前30日前後の処理で低下する



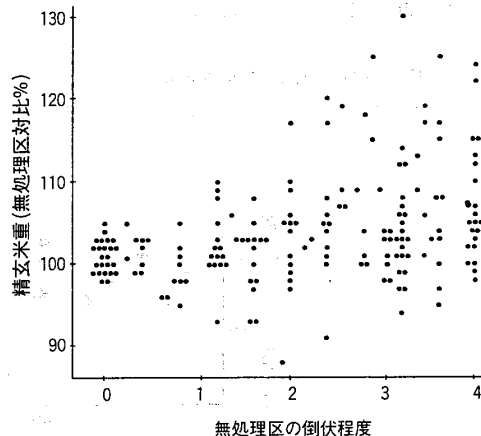
第7図 ロミカ®の倒伏軽減効果

注) 1984年~1990年の日植調委託試験結果のうち、出穂後35日頃における無処理区の倒伏程度が1.6以上であるものを抽出し、倒伏程度別に、3つのクラスに分け、それぞれ無処理およびロミカ®処理区(出穂前20~10日 3kg/10a)の倒伏程度の平均値を示した。(n: 試験点数)



第8図 ロミカ®の収量への影響

注) 処理量 3kg/10a



第9図 ロミカ®の倒伏軽減による増収効果

注) 処理量 3kg/10a

ため、この時期の処理は避けるべきと思われた^{13,14)}。登熟歩合および千粒重ではその影響はなかったが、 m^2 当たり穂数は処理時期が早いほど増加する傾向にあった。

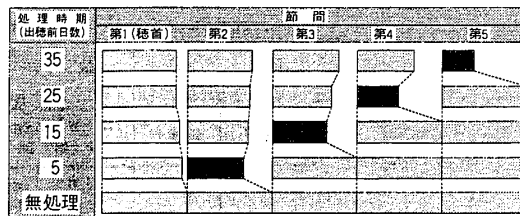
以上の結果から、ロミカ®の処理時期は短稈効果、倒伏軽減効果に優れ、収量性に悪影響のない出穂前20~10日が最適である。

(2) 品種間差

ロミカ®の効果はコシヒカリ、ササニシキをはじめとして以下の品種でも同様に認められている⁹⁾。

あきたこまち(秋田)、朝日(岡山)、農林22号(香川、愛媛、大分)、青い空(群馬)、中生新千本(兵庫)、ヒノヒカリ(福岡)、松山三井(愛媛)

■ 各時期の処理により最も強く伸長抑制を受けた節間



第10図 処理時期と伸長抑制節間

注) ロミカ® 6kg/10a処理 表示は無処理区対比(%)

(3) 土壤

日植調研究所において茨城県内の2種の土壤でロミカ®の効果を比較した結果を第2表に示した¹⁵⁾。

黒ボク土のような腐植含量の高い火山灰土壤では、短稈効果、倒伏軽減効果ともに不十分であった。このように黒ボク土では効果が十分に発揮されない場合がある。

(4) 温度

コシヒカリ、ゆきひかりを用いて、ロミカ®の草丈伸長抑制効果に及ぼす温度の影響を検討した¹⁶⁾。

高温区(昼27℃~夜22℃)よりも低温区(昼20℃~夜15℃)で効果が低くなった。

北海道(品種:ともひかり, ゆきひかり)では、ロミカ®の効果は不安定である¹⁷⁾。これは、低温条件下でロミカ®の効果が低くなることが一因と考えられる。

(5) 漏水

ロミカ®の草丈伸長抑制効果に及ぼす漏水の影響を検討した¹⁸⁾。

無漏水区よりも漏水区(減水深:3cm/日)で効果が高かった。漏水田では効果が強めにできることが予想される。

3. イネの草姿及び玄米品質への影響

ロミカ®処理によって、出穂期のイネの上位葉の角度

が無処理区に比べて鋭角になり、受光態勢が改善される(第12図)¹⁸⁾。これは光合成能率の向上につながり、ロミカ®処理による増収の一因と考えられた。一方、葉身長は無処理区と差がなかった⁹⁾。

次に、玄米品質への影響を調べたところ、第13図のようにロミカ®の処理により玄米の粒厚が厚くなり、良質米収量が増加し、品質の向上が認められた⁸⁾。なお、玄米の長さとは差がなかった¹⁴⁾。

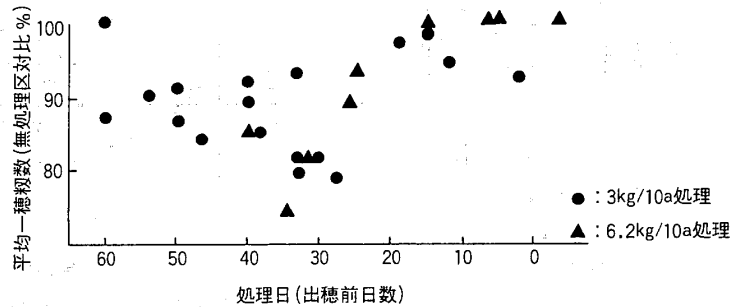
4. 連年施用及びあと作物への影響

現在までに8年間の連年施用試験(社内試験)を継続しているが、短稈効果は安定し(第14図)、残留蓄積による次年度への影響や収量への悪影響は認められていない(第3表)^{20,21)}。

また、基準量の2倍量施用区でも短稈効果は強くなるが、蓄積性や収量への悪影響はほとんどない²²⁾。

また、ロミカ®を1年または5年間連年施用した水稲の稲わらを、敷きわら、土壤へのすき込み、堆肥としてキュウリに使用したが、生育に対する悪影響は認められなかった²³⁾。

さらに、麦類、豆類、野菜類など、種々の“あと作物”に対して試験を行った。現在までに使用基準量の範囲内では、発芽、生育、収量に関してロミカ®の残留に起因



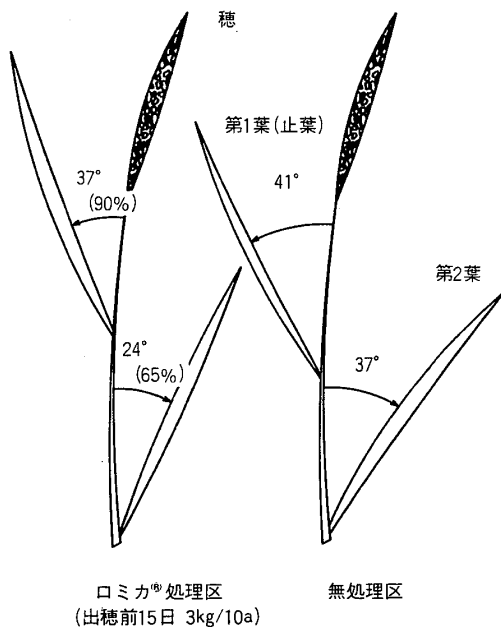
第11図 処理時期と平均一穂粒数

第2表 土壤によるロミカ®の効果の変動

(1990年 日植調研究所)

土 壤	試 験 区	稈 長 (cm)	収 穫 時 倒伏程度 (0~4)	精玄米重 (kg/10a)
沖積土	ロミカ® 3kg/10a	84.8 (85)	0.8	539 (106)
	無 処 理 区	99.3 (100)	1.7	508 (100)
火山灰土	ロミカ® 3kg/10a	83.6 (93)	1.5	481 (102)
	無 処 理 区	89.7 (100)	2.7	471 (100)

注) 試験場所: 日植調研究所 竜ヶ崎試験地(沖積土)
 牛久試験地(火山灰土)
 品 種: コシヒカリ
 ロミカ® 処理時期: 出穂前10日(沖積土)
 13日(火山灰土)



第12図 出穂後9日の第1葉(止葉)と第2葉の角度

すると思われる悪影響は認められていない^{23,24)}。

水稲一作でロミカ®の土壌残留濃度は、基準量、2倍量施用ともに検出限界以下に減衰することからも、連年施用及びあと作物に対して悪影響がないことが裏付けられている²⁴⁾。

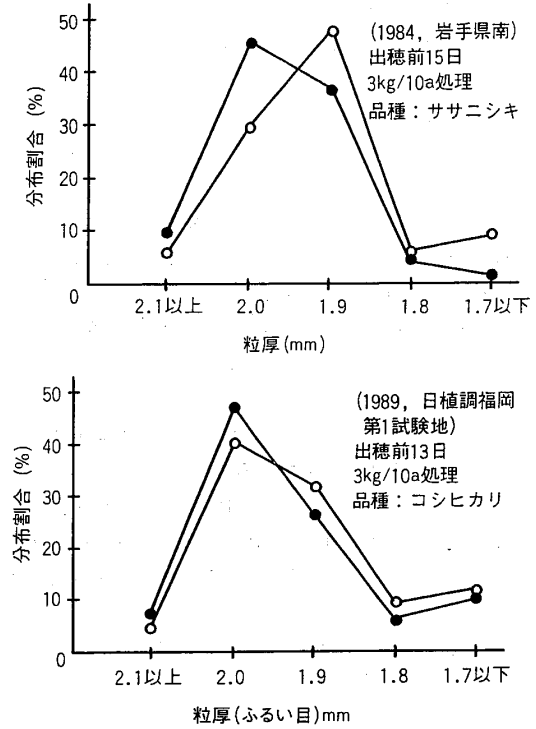
最後にロミカ®の特長を以下にまとめた。

- ・倒伏軽減効果に優れ、水稲の倒伏が軽減されることによって収量の安定、玄米品質の向上及び収穫作業の効率化がはかれる。
- ・ロミカ®の処理時期は出穂前20~10日であり、倒伏の予測が可能な時期に処理ができ、幅が10日あるため施用日の選定に余裕もてる。
- ・効果の発現は早く、施用後5~7日で節間の伸長抑制が認められる。
- ・あと作物への影響に関して安全性が高い。
- ・処理量は有効成分として、0.8~1.2g/10aと極めて低い。

合成法

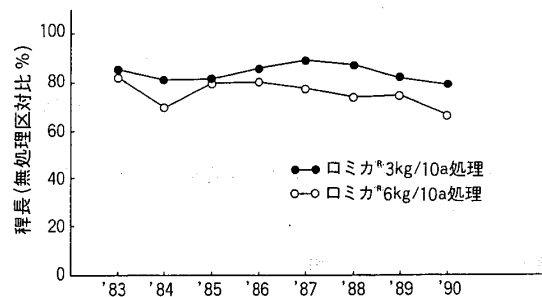
ユニコナゾール P は α, β -不飽和アルコール構造を有しているが、前駆体ケトン(VI)をE/Zの異性化を伴わず、且つカルボニル基のみを選択的に不斉還元することにより製造される。

住友化学 1991-II



●● ロミカ®処理区
○○ 無処理区

第13図 玄米の粒厚分布
(1984年~90年の日植調委託試験結果から抜粋)



第14図 ロミカ®連年施用試験における短稈効果の推移

第3表 ロミカ®連年施用試験における収量

試験区	1989年 (連年施用7年目)		1990年 (連年施用8年目)	
	稈長 (cm)	精玄米重 (kg/10a)	稈長 (cm)	精玄米重 (kg/10a)
ロミカ® 3kg/10a	74.6 (83)	454 (103)	70.1 (80)	546 (123)
ロミカ® 6kg/10a	67.0 (75)	407 (92)	58.8 (67)	460 (104)
無処理区	89.9 (100)	442 (100)	87.9 (100)	444 (100)

注) ロミカ®の処理時期はいずれも出穂前16日

製造工程図を第15図にまとめた。アゾリルビニルケトン(V)はピナコロン(I)からトリアゾリルピナコロン(II)へと導き、パラクロルベンズアルデヒドと縮合する方法²⁶⁾または tert-ブチル 4-クロルスチリルケトン(III)からベンゼンスルフィン酸付加体(IV)を経由する方法²⁷⁾により製造される。

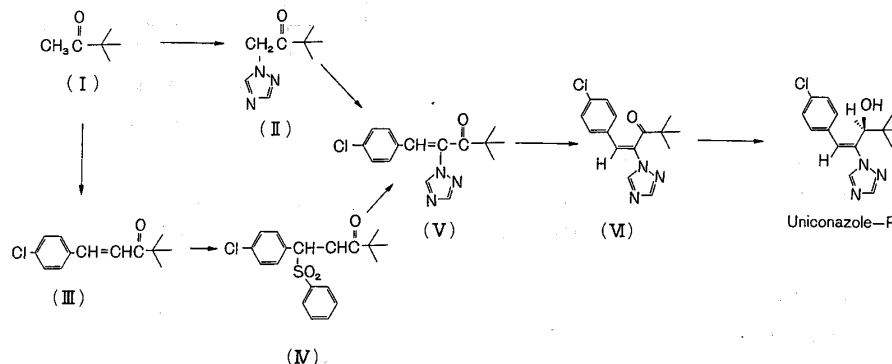
得られたアゾリルビニルケトン(V)は、E/Z 混合物であるので、効果的にE体を分離または E 体に変換することが工業的製造法の第1のポイントである。

その方法としては、光異性化²⁶⁾、異性化晶析²⁶⁾等の方法が可能であり、選択的に E 型アゾリルビニルケトン(VI)へ導くルートが確立された。

このようにして得られた E 型アゾリルビニルケトン(VI)は、第2のポイントであるノルエフェドリン系の光学活性アミノアルコールと NaBH から調製した不斉修飾水素化ホウ素錯体²⁹⁾を用いる選択的不斉還元工程を経て、ウニコナゾール P へと導かれる。使用された

第4表 ウニコナゾールP原体の主な物性

項目	物 性 値	
(1) 外 観	白色結晶	
(2) 密 度	1.28 (g/cc) (空気比較式比重計)	
(3) 融 点	152.1~155.5°C	
(4) 蒸 気 圧	20°C	4.0×10 ⁻⁵ mmHg
	25°C	6.7×10 ⁻⁵ mmHg
(5) 溶 解 度 (g/1,20°C)	<溶 媒>	<溶解度>
	キシレン	8
	n-ヘキサン	0.2
	メタノール	90
	エチルセロソルブ	138
	アセトン	84
	シクロヘキサノン	152
	メチルイソブチルケトン	57
	酢酸エチル	53
	アセトニトリル	16
	クロロホルム	156
	ジメチルスルホキシド	342
	ジメチルホルムアミド	332
	水	0.008



第15図 ロミカ®の製法

光学活性アミノアルコールは、反応後効率良く回収して再使用される。

物性、製剤および分析法

1. 物性

(1) 物理化学的性質

主な原体物性について第4表に示した。ウニコナゾール P 原体の物理化学的性状はスミセブン®原体のとはほぼ同様である。

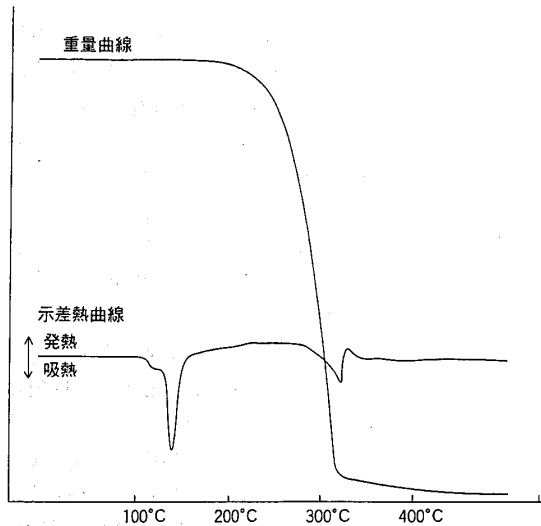
ウニコナゾール P 原体は融点152.1~155.5°C、密度1.28の白色結晶である。蒸気圧は室温で約10⁻⁵mmHg と低い。有機溶媒とくに極性の低い溶媒に対する溶解性は低い方である。水に対する溶解度はは20°Cで8 ppm 程度であり、ほとんど溶解しない。

空気雰囲気中での示差熱分析ダイアグラムを第16図に示す。顕著な分解ピークは認められず140°C付近から減量が始まり300°C付近では急激な減量が起る。

(2) 安定性

ウニコナゾール P 原体は熱に対して安定である。40°C6ヶ月保存後もほとんど分解は認められず、異性体比の変化も起らない。ウニコナゾール P は水中で安定で、ほとんど分解することはない。

ウニコナゾール P 原体は各種担体中でもほぼ安定である(第5表)。けいそう土、セリサイト、タルク、ベントナイトまたは炭酸カルシウムなどの担体中で分解もなく、異性対比も変化せず、きわめて安定である。合成シリカのホワイトカーボン中では60°C1ヶ月で約7%と若干分解するが、40°C3ヶ月の分解率は3%と小さく、固



第16図 ウニコナゾールPのDTAダイアグラム

第5表 ウニコナゾールP原体の担体中での安定性
(着手時を100としたときの残存率(%), 原体濃度1%)

担 体	保 存 条 件			
	冷保存	40°C 3ヵ月	50°C 1ヵ月	60°C 1ヵ月
ホワイトカーボン	100.0	97.6	97.6	92.9
けいそう土	100.0	99.0	99.0	100.0
セリサイト	100.0	99.0	99.0	99.0
タルク	100.0	97.9	99.0	99.0
ベントナイト	100.0	100.0	100.0	98.9
炭酸カルシウム	100.0	100.0	100.0	100.0

型製剤中に使用してもほぼ問題はない。

光に対しては、370nm以下の短波長で分解が起こり、特に260~310nmで分解が著しい。

2. 製剤

開発されているロミカ®は、ウニコナゾールPを0.04%含有した10~48meshの粒状の製剤である。水田10アール当たり2~3kgの処理量で散粒機などを用いて散布される。

本粒剤は練込押出法にて製造される。ただし有効成分含量が非常に低く、通常の製法では均一な製剤を得ることが困難であるため、製造時の混合方法には注意が払われている³⁰⁾。

ロミカ®の主な物性を第6表に示した。水中に投げると11~13分で形状をとどめずに拡張し、水中崩壊性は良好である。ボールミル法による崩壊率は4%以下であり、物理的強度に実用上の問題はない。

住友化学 1991-II

第6表 ロミカ®の主な物性

項 目	物 性 値	方 法
(1) 外 観	類白色細粒	肉眼観察
(2) 有効成分含量	0.044%	LC法
(3) 見掛比重	1.016	100ccカップ計量法
(4) 粒 度	99.6%(0.5~1.18mm) 0.4%(0.5mm以下)	篩分法
(5) 硬度(崩壊率)	3.8%	ボールミル法
(6) 水中崩壊性	11~13分	肉眼観察
(7) 水 分	0.9%	カールフィッシャー法
(8) pH	10.3	10%希釈液

保存安定性は良好で、室温2ヶ年保存後もほとんど含量低下は認められず(第7表)、他の物理的性状にも経時変化は起こらない。

第7表 ロミカ®の保存安定性

(着手時を100としたときの残存率(%), 濃度0.04%)

温 度	期 間	ウニコナゾールP 含量(%)
	初 期	100.0
室 温	1 年	99.6
	2 年	99.1
40 °C	3ヵ月	99.9
	6ヵ月	99.9
60 °C	30 日	98.5

3. 分析法

まずLC-IS法でウニコナゾールE体(ER体+ES体)の含量を定量し、次に別のLC条件で面積百分率法にて異性体比を求めて、最終的にES体含量を決定する。

ウニコナゾールE体の定量法としては、SUMIPAX ODS A 212充填カラムを用いて、安息香酸n-ブチルを内部標準物質として精度よく分析できる。

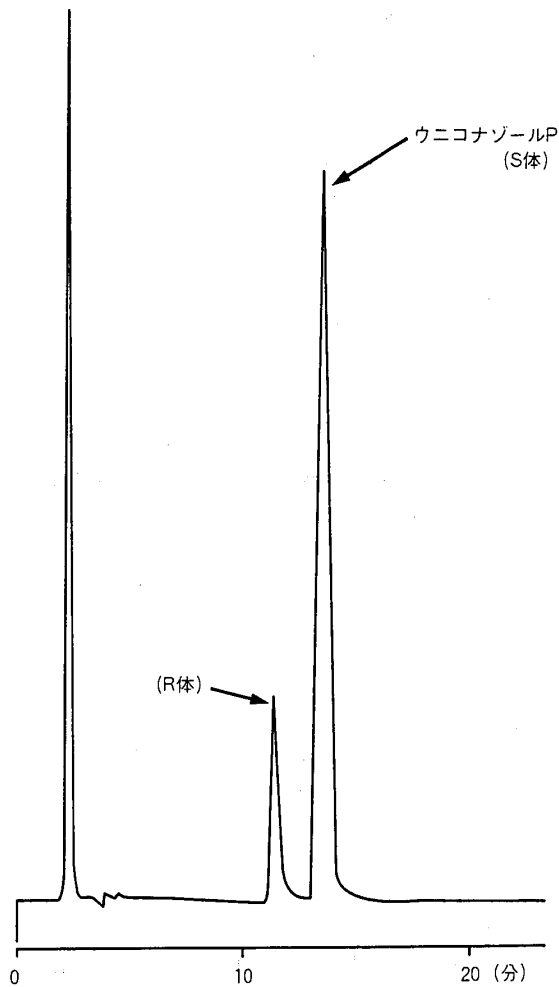
光学活性カラムであるSUMIPAX OA-2200を用いれば、ERおよびESの異性体を分離し、簡便にかつ精度よく分析できる(第17図)。

代謝・残留・毒性

1. 動物、植物および土壌等における代謝、分解、残留

(1) 哺乳動物における代謝

ウニコナゾールPの哺乳動物での主要代謝反応は4-メチル基の酸化であった。胆汁中の主要代謝物はヒドロキシメチル誘導体のグルクロン酸抱合体であったが、本代謝物は、腸肝循環後更に代謝を受けカルボン酸誘導



第17図 ロミカ®の有効成分の液体クロマトグラム
 LC条件：SUMIPAX OA-2200 (5 μ m) 4mm ϕ X25cm
 移動相 ヘキサン/1,2-ジクロロエタン /エタノール=175/20/2

体として雄では主に糞中に、雌では尿中に排泄された^{31, 32, 33, 34}。

(2) 植物における代謝分解および残留

① 稲での代謝分解

出穂1週間前に、実施用に近い200mg/aの割合で田面水中に¹⁴C-標識体を処理してウニコナゾールPの稲での分布、代謝分解を調べた。収穫時(処理後9週間)の地上部、根部、穂への¹⁴C分布はそれぞれ30, 10及び10ppbであった。稲体中の¹⁴Cを調べると、ウニコナゾールPが主に存在し、E/Z異性化体、水酸基、フェニル基、メチル基の酸化された代謝物が、わずかずつ確認され、いずれも動物代謝で確認されたも

のであった³⁵。

一方、200mg/aの割合で処理した場合は、籾への残留が少なく代謝物の同定ができなかった為、同様に田面水中にトリアゾール-¹⁴C-標識体を高濃度(800mg/a)処理し、玄米中の代謝物を明らかにした。玄米中の¹⁴Cを分析すると抽出¹⁴Cは、ほとんどウニコナゾールP抱合体とトリアゾールの抱合体であり、いずれも約30ppb存在していたものの、実用量で散布した場合には、残留量は約6ppbと低レベルであると推定できる³⁶。

② 稲での圃場残留試験

ウニコナゾールPを0.04%含む粒剤を3~4kg/10a(120~160mg ai/a)の割合で出穂10~14日前に田面水処理し、処理55~75日後の稲での残留を調べた。玄米中のウニコナゾールPは検出限界(0.005ppm)かそれ以下であった^{37, 38}。別途、ウニコナゾールPを0.04%又は、0.008%含む粒剤をそれぞれ3kg/10a又は15kg/10a(共に120mg ai/a)の割合で処理し、処理55~59日後のウニコナゾールP抱合体^{39, 40}およびトリアゾール抱合体^{41, 42}の残留を調べたところ、共に、検出限界(それぞれ0.005ppm, 0.02ppm)以下であった。

(3) 光分解

① 水中での光分解

pH 7.8に調製した水に¹⁴C-ウニコナゾールP濃度が0.3ppmとなるように溶解し、8時間照射、16時間遮光条件で30日間太陽光に曝露した。ウニコナゾールPは水中では太陽光により、速く分解し、消失半減期は0.17日であった。ウニコナゾールPはE/Zの異性化、環状化によるイソキノリン誘導体の生成に続き脱クロル化、脱アルキル化及びイソキノリン環の開裂を経て、より極性の高い化合物に分解された⁴³。

② 土壌表面での光分解

厚さ500 μ mの土壌薄層プレートに¹⁴C-ウニコナゾールPを0.12 μ g/cm²の割合で均等に塗布し、8時間照射、16時間遮光条件で28日間太陽光に曝露した。

ウニコナゾールPは土壌表面では太陽光により速やかに分解・揮散し、消失半減期は8.8~13.6日であった。ウニコナゾールPは、E/Zの異性化、環状化、酸化、還元を経て、速やかに分解した。Z体は最高でも添加¹⁴C量の7.2%と少量検出されただけであり、確認された他の分解物は、いずれも添加¹⁴Cの4%以下とごくわずかであり、大部分は、結合¹⁴Cとして存在していた⁴⁴。

以上の事から、ウニコナゾールPは太陽光により、水中及び土壌表面で速やかに分解される事が明らかとなった。

(4) 土壌における代謝分解およびリーチング

①水田条件下における土壌での代謝分解

水田条件下25±2℃の暗所でプレインキュベーションした土壌に¹⁴C-標識体を0.5ppm となるように添加し、再び水田条件下、暗所25±2℃で、発生する炭酸ガス及び揮散物質を捕集しながらインキュベートし代謝分解試験を行った。

暗条件下での水田土壌における代謝分解試験でウニコナゾールPは牛久土壌において消失半減期66~111日と比較的速やかに減少しているが、木之本土壌では、消失半減期は295~448日であった。代謝分解は水酸基の酸化、二重結合の還元及び炭酸ガスへの無機化が確認されたものの、確認された代謝分解物はほとんどが添加¹⁴Cの2%以下と微量であり、大部分は結合¹⁴Cとして存在していた⁴⁵⁾。

しかし、実際の水田での圃場土壌残留試験では消失半減期は5~13日であり、速やかに減少している⁴⁶⁾。この様に代謝分解試験と圃場土壌残留試験での消失半減期に大きな差を生じるのは、前述したように、ウニコナゾールPは水中及び土壌表面において太陽光により速やかに分解される為、太陽光の当たる実際の圃場では光の全く当たらない代謝分解試験よりも速く消失したものと

考えられる。

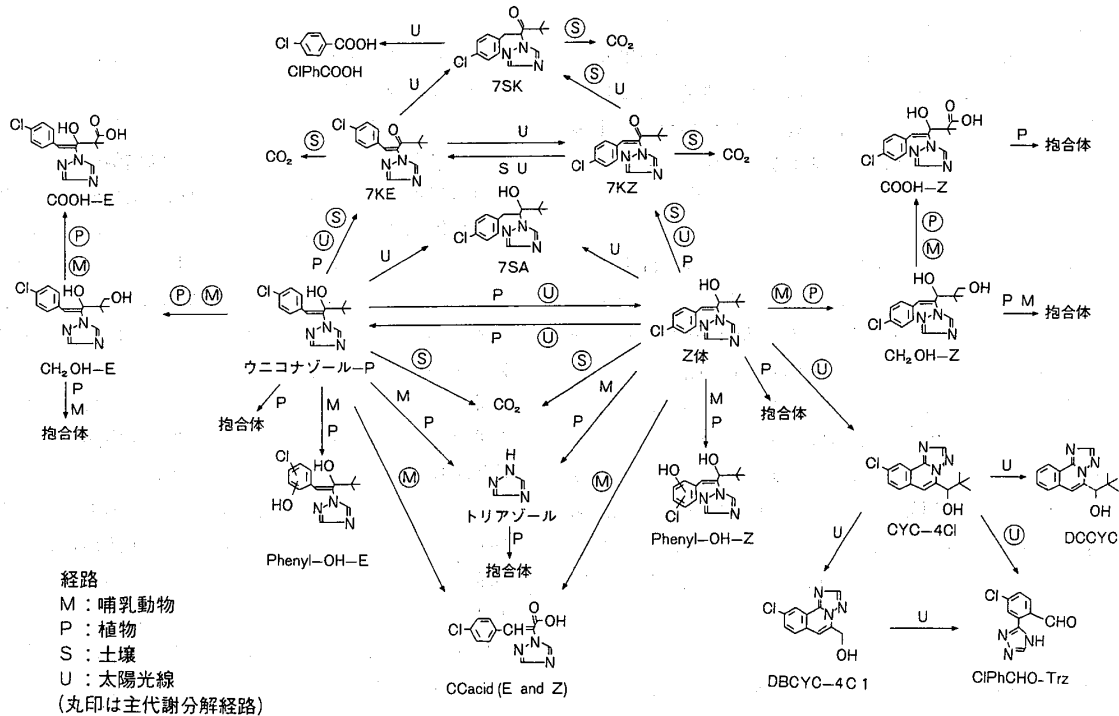
従って、ウニコナゾールPは実際の水田圃場では主に太陽光により容易に分解し土壌中に長期にわたって残留する事は少ないと考えられる。

②土壌からのリーチング

有機物を0.1~10.2%含んだ4種類の土壌をガラスカラム(内径3cm)に30cmの深さに均等に充填した上に、¹⁴C-標識体を乾土当たり0.5ppmの割合で処理した土壌を直ぐに、あるいは4週間、暗所、25±2℃でプレインキュベーション後に添加した。その後、蒸留水350mlを2ml/時間の割合でカラムに通した。すなわち、日本の年間降雨量の約50~70%を約1週間という短期間に流した事に相当する。

有機物を2%以上含んだ各種土壌では添加した¹⁴Cは、処理部位及び処理部下0~5cmの部位にとどまり、流出液中には、ほとんど認められなかった。またインキュベートした場合の方が、直ぐにカラムに添加するよりも処理部分にとどまる割合が増加した⁴⁷⁾。

一方、有機物をほとんど含まない砂土(有機物含量0.1%)では、処理した¹⁴Cの大半が流出液中に認められたが、処理後、土壌をインキュベートする事により流出は減少した⁴⁷⁾。



第18図 ウニコナゾールPの代謝分解経路

従ってウニコナゾール P は有機物含量の極端に低い砂土以外の通常の農耕地等でリーチングを起こす可能性は少ないと考えられる。

③吸脱着試験

10種類の土壌各 1 g に ^{14}C -標識体を 0.05~1.969ppm の割合で溶解した滅菌蒸留水溶液 10ml を加え、暗条件下、 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ で振盪すると、いずれの土壌でも 3~6 時間でほぼ平衡に達した。いずれの土壌においても吸着割合は濃度に関係無くほぼ一定であり、有機物含量の低い (0.1%) 武庫土壌を除きほぼ 10% 以上が土壌に吸着した。いずれの土壌においても、Freundlich 式によく適合し、吸着係数は 1.3~40.0 であった⁴⁸⁾。

土壌への吸着割合の小さい 2 種類の土壌を除いた 8 種類の土壌各 1 g と ^{14}C -標識体を 0.051~1.488ppm の割合で溶解した滅菌蒸留水溶液 10ml を加え、暗条件下、 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ で振盪後遠心した。上清の半量 (5 ml) を滅菌蒸留水と置換し、さらに 2 時間振盪した。この操作を 3 回繰り返した後、上清を測定すると、水への脱着の割合は 10.5~48.4% で、脱着の割合は、いずれの土壌においても初期濃度に関係無くほぼ一定であった。脱着等温式は吸着等温式に比べて見掛け上の不可逆性を示した⁴⁸⁾。

従って、ウニコナゾール P は、有機物をほとんど含まない土壌を除いて農耕地等の土壌には強く吸着され、脱着されにくいと考えられる。

以上の事から、ウニコナゾール P は、処理量が少なく土壌中濃度が低く、さらに通常の農耕地等においては主に太陽光により分解される為、長期にわたって土壌中に残留し、下層へ移行して地下水を汚染する可能性は少ないと考えられる。

(5) 水棲生物に対する影響

ウニコナゾール P のミジンコに対する毒性は弱く、原体⁴⁹⁾の 3 時間 LC_{50} 値は 10mg/L 以上、3 時間 NOEL は 3.2mg/L 、製剤⁵⁰⁾であるロミカ 0.04% 粒剤の 3 時間 LC_{50} 値は $12500 \sim 25000\text{mg/L}$ 、3 時間 NOEL は 2500mg/L であった。またコイに対しても毒性は弱く、原体⁵¹⁾の 48 時間 LC_{50} 値が 7.6mg/L 、96 時間 NOEL は 0.56mg/L 、製剤⁵²⁾であるロミカ 0.04% 粒剤の 48 時間 LC_{50} 値は $1000 \sim 2500\text{mg/L}$ 、96 時間 NOEL は 1000mg/L であった。以上の事より、ウニコナゾール P は魚毒性分類では B 類に属している。

従って、ウニコナゾール P は、水田での施用量が $120 \sim 160\text{mg/a}$ と少なく、水深 10cm に分布したと仮定すれば、最高水中濃度は計算上 $0.012 \sim 0.016\text{ppm}$ となる。しかしながら、この最高水中濃度はコイの原体に対

する NOEL (0.56mg/L) の $1/35 \sim 1/47$ となり、水棲生物に対する影響は少ないと考えられる。

2. 哺乳動物における毒性

(1) 急性毒性

ウニコナゾール P をコーンオイルに懸濁し、SD ラットおよび ICR マウスに経口あるいは経皮投与して急性毒性を調べた。その結果、ラットに経口投与した場合の LD_{50} 値は、マウスに比べて低く、種差が見られた (第 8 表)^{51,54)}。これらの動物に中毒量を経口

第 8 表 ウニコナゾール P および製剤の哺乳動物に対する急性毒性試験

剤型	動物種 / 経路	投与 経路	LD_{50} (mg/kg)		賦形剤
			雄	雌	
原体	SD ラット	経口	460	430	コーンオイル コーンオイル —
		経皮 吸入	>2000 $>2.8^1)$	>2000 $>2.8^1)$	
	ICR マウス	経口 経皮	3600 >5000	4320 >5000	コーンオイル コーンオイル
ロミカ 0.04% 粒剤	SD ラット	経口	>5000	>5000	水 水
		経皮	>2000	>2000	
	ICR マウス	経口	>5000	>5000	水

1) LC_{50} (mg/l)

投与したときの症状は、自発運動減少、歩行失調、四肢麻痺、正向反射消失、呼吸不規則、呼吸深大・困難、流涎、立毛等であった。さらに、ラットにおいては、剖検時肝臓に黄白色網状域、肝臓重量の増加が認められ、病理組織学的検査においては、肝細胞の空胞形成および肝の線維化を認めた。経皮投与においては、その毒性はラット、マウス共に極めて弱いものであった^{54,57)}。また、SD ラットを用いた急性吸入毒性試験では、ダストを最大 2750mg/m^3 の気中濃度によりラットに 4 時間全身曝露にて吸入させた場合においても、死亡例はなかった。中毒症状として自発運動低下、尿失禁、呼吸深大および呼吸困難、流涎、鼻汁、呼吸不規則、鼻周囲の汚れ、眼周囲の暗赤色物付着、歩行失調、立毛などが認められたが、いずれの症状も暴露終了 6 日後には消失した。剖検所見としては、肝臓表面の黄白色病変が認められ、病理組織学検査では、肝細胞空胞形成、壊死性病変、線維化などの変化が認められた⁵⁵⁾。一方、ロミカ® 0.04% 粒剤を 5000mg/kg の用量でラットおよびマウスに経口投与した場合、雄雌共に中毒症状の発現および死亡を認めず、 LD_{50} 値はいずれも 5000mg/kg を上回った^{58,60)}。

また、ラットに 2000mg/kg を経皮投与しても雌雄とも

中毒症状の発現および死亡を認めず、LD₅₀ 値はいずれも2000mg/kgを上回った⁵⁹⁾。

(2) 亜急性毒性

ウニコナゾール P の亜急性毒性試験の方法および結果の要約を第9表に示す。ラットを用いた試験では雄の1000ppm以上の群および雌の3000ppm群で体重の低値が認められた。血液学的検査では雄の1000ppm以上の群および雌の3000ppmに軽度の貧血が認められた。血液生化学的検査では総蛋白、アルブミン、GOT、GPT、クロール、カルシウムなどの各種パラメータの変動が1000ppm以上の群の雌雄に認められた。肉眼的病理検査では1000ppm以上の群の雌雄に肝臓の肥大および退色、1000ppm以上の群の雌で肝小葉構造明瞭化が認められた。臓器重量では1000ppm以上の群の雌雄で肝臓重量、3000ppm群雄で甲状腺重量の増加が見られた。病理組織学的検査では1000ppm以上の群の雌雄肝臓に小葉中心性の肝細胞混濁腫脹、細胞質の空胞化の増強が、また甲状腺の小濾胞の増加およびこれらの群の雌に細胞質の空胞化が認め

られた。以上の結果から、本試験における無影響量は雌雄とも100ppm(雄7.48mg/kg/day, 雌8.36mg/kg/day)であった⁶¹⁾。またイヌを用いた試験では、320mg/kg群の雄1例は自発運動減少、起立不能、摂餌量および体重の著明な減少を認め、衰弱死した。生存例では80mg/kg以上の群で体重増加抑制ならびに摂餌量減少を認めた。また、20mg/kg以上の群でALP値の上昇および肝臓重量増加が認められ、80mg/kg以上の群でGPT値の上昇、BS P 停滞率の上昇、肉眼的肝臓肥大、病理組織学的肝細胞肥大および肝細胞空胞化が認められた。以上の結果から、本試験における無影響量は5mg/kg/dayであった⁶²⁾。

(3) 慢性毒性・発癌性

ウニコナゾール P の慢性毒性および発癌性試験の方法および結果の要約を第10表に示す。ビーグル犬における1年の慢性毒性試験では、死亡例は認められなかったが、200mg/kg群において投与初期に食欲低下、摂餌量減少、元気消失、削瘦等の症状が認められ体重増加が抑制された。また、血液生化学的検査ではアルカリフォ

第9表 ウニコナゾールPの亜急性毒性試験^{a)}

試験	動物種・系統	動物数	投与方法	投与量	最大無作用量	主要所見
3ヵ月 亜急性	CDラット	雌雄 各12/群	飼料混入	0.10, 100, 1000, 3000ppm	♂♀ 100ppm	体重増加抑制 軽度貧血 肝臓重量増加 肝細胞肥大、空胞化
3ヵ月 亜急性	ビーグル犬	雌雄 各4/群	経口 (カプセル)	0.5, 20, 80, 320 mg/kg	♂♀ 5 mg/kg	320mg/kg ♂ 1例死亡 体重増加抑制 摂餌量減少 肝臓重量増加 肝細胞肥大、空胞化

a) 主な検査項目；臨床観察、体重、摂餌量、血液学的検査、血液生化学的検査、尿検査、眼科学的検査、臓器重量、肉眼的及び組織病理検査

第10表 ウニコナゾールPの慢性・発癌性試験^{a)}

試験	投与期間	動物種・系統	動物数	投与方法	投与量	最大無作用量	主要所見
慢性	1年	ビーグル犬	雌雄 各6/群	経口 (カプセル)	0.2, 20, 100mg/kg	♂♀ 2 mg/kg	体重増加抑制 血清ALP、GPT値上昇 肝臓重量増加 肝細胞肥大
慢性/発癌性	104週	CDラット	雌雄 各50/主群 各40/副群 ^{b)}	飼料混入	0.10, 40 200, 1000 ppm	♂♀ 200ppm	体重増加抑制 血清コレステロール値上昇 肝臓重量増加 肝細胞肥大、空胞化
発癌性	78週	ICRマウス	雌雄 各50/主群 各30/副群 ^{b)}	飼料混入	0.10, 40 200, 1500 ppm	♂♀ 200ppm	肝臓重量増加 肝細胞肥大、空胞化 肝細胞腫瘍(♂のみ)

a) 主な検査項目；臨床観察、体重、摂餌量、血液学的検査、血液生化学的検査(マウス発癌性は除く)、尿検査、眼科学的検査、臓器量、肉眼的及び組織病理検査

b) 途中採血、屠殺用動物

スファターゼ値の上昇（20および200mg/kg）およびGPT値の上昇（200mg/kg群）が観察された。肝臓重量は20および200mg/kg群で増加し、剖検で200mg/kg群雌1例に肝臓肥大が見られ、病理組織学的検査で200mg/kg群に胆汁色素増加と20および200mg/kg群に肝細胞の細胞質均質化を伴う肥大が認められた。以上の結果から無影響量は2mg/kg/dayであった⁶³。

CDラットにおける慢性毒性・発癌性試験では、1000ppm群において体重の増加抑制、コレステロールの高値および肝重量の増加が認められ、病理組織学的検査では肝臓において小葉中心性の肝細胞肥大および空胞化が観察された。本試験においてウニコナゾールPの発癌性は認められず、無影響量は200ppm（雄8.29mg/kg/day、雌10.89mg/kg/day）であった⁶⁴。

ICRマウスにおける18カ月間発癌性試験では、1500ppm群の雌雄に肝臓重量の増加が認められ、病理組織学的検査では肝臓において肝細胞肥大、空胞化、壊死、慢性炎症および色素貧食マクロファージの増加を認めた。また、1500ppm群雄に肝細胞腫瘍のわずかな増加を認めたが、1500ppm群雄の生存率が対照群に比較して有意に増加

しており、これら腫瘍のほとんどは試験の最終時に認められている事などから、肝細胞腫瘍増加の生物学的意義は明らかではなかった。以上の結果から、無影響量は200ppm（雄29.08mg/kg/day、雌38.51mg/kg/day）であった⁶⁵。

(4) 変異原性

第11表に示すごとく、ウニコナゾールPの変異原性について、細菌を用いた復帰変異試験⁶⁶およびDNA修復試験⁶⁷、V79細胞を用いた遺伝子突然変異性試験⁶⁸、CHO-K1細胞を用いたin vitro染色体異常試験⁶⁹およびin vitro姉妹染色分体交換試験（SCE）⁷⁰、マウス骨髄細胞を用いた小核試験^{71,72}およびラット肝細胞を用いたin vivo/in vitro不定期DNA合成試験⁷³が行われた。その結果、CHO-K1細胞を用いたin vitro染色体異常誘発試験においてS9 Mix存在下でのみ弱い染色体異常誘発性を示したが、その他の試験においても変異原性は認められなかった。

(5) 刺激・アレルギー性

第12表に示すごとく、ウニコナゾールPはウサギの眼に対し極く軽度の刺激性が認められたが、皮膚に対しては刺激性はなかった⁷⁴。また、モルモットにおける

第11表 ウニコナゾールPの変異原性試験

試験	生物種	実験条件(濃度など)	結果
復帰変異	サルモネラ菌、大腸菌	50~5000μg/プレート (S9Mix存在下,非存在下)	陰性
遺伝子突然変異 (in vitro)	チャイニーズハムスター 肺由来培養細胞(V79)	5~30×10 ⁻⁶ M (S9Mix存在下,非存在下)	陰性
染色体異常 (in vitro)	チャイニーズハムスター 卵巣細胞(CHO-K1)	2~30×10 ⁻⁶ M (S9Mix存在下,非存在下)	+S9mixで 弱陽性
小核試験	マウス(骨髄細胞)	100~400mg/kg腹腔内投与	陰性
SCE (in vitro)	チャイニーズハムスター 卵巣細胞(CHO-K1)	5~30×10 ⁻⁶ M (S9Mix存在下,非存在下)	陰性
DNA修復	枯草菌M45/H17株	100~5000μg/ディスク (S9Mix存在下,非存在下)	陰性
不定期DNA合成	SD系雄ラットの肝細胞	300mg/kg 1回経口投与	

第12表 ウニコナゾールPおよび製剤の刺激・アレルギー性試験

剤型	試験	供試動物	実験条件(濃度など)	結果
原体	眼刺激性	ウサギ	0.1g/眼を点眼	極く軽度の刺激性
	皮膚刺激性	ウサギ	0.5g/匹を貼布	刺激性なし
	皮膚感作性	モルモット	Buehler法 感作: 0.5g/匹×10回(貼布) 惹起: 0.5g/匹(貼布)	皮膚感作性なし
ロミカ 0.04%粒剤	眼刺激性	ウサギ	0.1g/眼を点眼	軽度の刺激性
	皮膚刺激性	ウサギ	0.5g/匹を貼布	刺激性なし
	皮膚感作性	モルモット	Buehler法 感作: 0.5g/匹×10回(貼布) 惹起: 0.5g/匹(貼布)	皮膚感作性なし

皮膚感作性は陰性であった⁷⁵⁾。一方、ロミカ[®]0.04% 粒剤はウサギの眼に対して軽度の刺激性が認められたが、皮膚に対しては刺激性はなかった⁷⁶⁾。また、モルモットに対する皮膚感作性は陰性であった⁷⁷⁾。

(6) 世代に及ぼす影響

次世代に及ぼす試験の要約を第13表に示す。ラットでは0, 1, 5, 25, 50mg/kg/dayの投与量で妊娠6日から妊娠15日までの10日間経口投与した結果、25mg/kg以上の投与量で母獣の体重増加量の抑制を、胎仔では14肋骨の増加を認めたが、催奇形作用および胚・仔致死作用は観察されなかった。これらの結果から、母獣および胎仔に対する無影響量は5mg/kgと考えられた⁷⁸⁾。ウサギでは0, 1, 3, 10, 20mg/kg/dayの投与量で妊娠7日から妊娠19日までの13日間経口投与した結果、20mg/kg/day群で母獣の体重増加抑制および摂餌量の減少がみられたが、胎仔への催奇形作用は認めなかった。これらの結果から母獣に対する無影響量は10mg/kg/day、胎仔に対する無影響量は20mg/kg/dayであった⁷⁹⁾。

またCDラットにウニコナゾールPを0, 15, 150および1500ppmの濃度で飼料中に混入し、2世代に亘ってラットに摂食させ繁殖性に対する影響を検討した。1500ppm群では親動物に体重増加抑制および摂餌量の減少が見られ、病理学的検査では肝重量の増加、肝細胞の肥大、空胞化、壊死(F1世代の雄のみ)が認められた。親動物の生殖能には影響がなかったが、1500ppm群の哺育仔で生存率の低下(F1哺育仔のみ)と体重増加の抑制がみられた。これらの結果から、本試験における無影響量は150ppmであった⁸⁰⁾。

(7) 生体の機能に及ぼす影響

ウニコナゾールPの一般薬理作用についてもddyマウス、日本在来白色種ウサギ、Wistarラット、Hartleyモルモット、雑種のイヌおよびネコを用いて種々

の試験を行った⁸¹⁾。その結果、睡眠に対する作用では、ペントバルビタールナトリウムおよびバルビタールナトリウムによるマウスの睡眠作用に対し増強作用が認められた(1mg/kg以上)。また、モルモットの摘出回腸(10⁻⁵g/ml)、ウサギ摘出回腸(10⁻⁵g/ml)に対して非特異的な平滑筋抑制作用が認められた。ウサギより採取した血液に対して0.1%以上の濃度で溶血作用を示したが、ラットやイヌの慢性毒性試験の結果では溶血を示唆する様な所見はなく、高濃度のウニコナゾールPの*in vitro*でのみの作用と思われた。

以上に述べた結果を総合的に評価すると、ウニコナゾールPの毒性試験で影響の認められる主要臓器は肝臓であると考えられる。ラット、マウス、イヌのいずれの動物種においても高用量群で肝臓重量の増加が認められ、病理組織学的には肝細胞の腫大、空胞化が認められた。これらの変化は、投与期間の延長による増強は認められなかった。また、マウス発癌性試験においては、最高用量群の雄で肝細胞腫瘍のわずかな増加が認められた。しかしながら、マウスは他の動物種に比べ自然発生肝細胞腫瘍が多く、化学物質投与を含む種々の要因で容易に肝細胞腫瘍を増加させる事が知られており、マウスにおいてのみ認められる肝細胞腫瘍の増加は明かな発癌の指標とは考えられていないこと、またラット慢性・発癌性試験や変異原性試験の結果から、ウニコナゾールPの人への発癌性の可能性はないと考えられる。

なお、日本においては1991年4月に登録が取得され、米0.1ppmの残留の基準値が設定されている。

おわりに

日本は飽食の時代と言われ、グルメ指向が著しい。居ながらにして世界中の美味、珍味を口にすることができ。戦前または戦後の食糧難を経験し、一粒のコメも粗

第13表 ウニコナゾールPの次世代に及ぼす影響試験

試験	動物種・系統	動物数	投与方法	投与量	投与期間	結果
催奇形性 ^{a)}	ウサギ (New Zealand White)	16匹/群	経口	0.1, 3, 10, 20mg/kg	妊娠7~19日	催奇形性なし
	SDラット	25匹/群	経口	0.1, 5, 25, 50mg/kg	妊娠6~15日	催奇形性なし
繁殖性 ^{b)}	SDラット	雌雄 各30匹/群	飼料混入	0.15, 150, 1500ppm	F ₀ : 6週令から F ₁ b離乳まで F ₁ : F ₁ b離乳から F ₂ b離乳まで	繁殖性に影響 なし

主な検査項目;

- a) 親動物; 臨床観察、体重、摂餌量、黄体数、着床数、胎仔数、死亡胚・仔数
仔動物; 体重、体長、性比、外形・骨格・内臓検査
b) 親動物; 臨床観察、体重、摂餌量、妊娠率、妊娠期間、肉眼および組織病理検査
仔動物; 臨床観察、出生仔数、性比、体重、肉眼および組織病理検査、外形・内臓検査

末にするなど教育された世代からすると夢のようである。この間日本人の食生活も随分変化したがコメは依然として主食の地位を保っており、自由化の波に抗してはほぼ10%自給を達成している。しかし今後も自給を維持するためには、外国産のコメにない高品質・良食味米を妥当なコストで安定・多収する必要がある。

ロミカ®の使用がイネの安定・多収技術の一環として定着し、コシヒカリやササニシキの倒伏軽減が実現することを期待している。また今回は触れなかったが、ユニコナゾール P を肥料に混合した製品スミシヨート®²⁸ およびコープシヨートも同時期に登録取得し、今シーズン(1991年)より販売されている。こちらは省力化と穂肥の適期施用を狙ったものである。

ロミカ®の開発から販売に至るまで大学、試験場の諸先生や社内外関係部署の多くの方々の激励と援助を頂いた。誌上を借りて深くお礼申し上げます。

引用文献

- 1) 日本植物調節剤研究会編：「植調20年史」p.282 (1984)
- 2) 石塚正美：米麦改良，11月号 p.2 (1990)
- 3) 山田 登：「作物のケミカルコントロール」，農業技術協会，p. 65 (1966)
- 4) 太田保夫：植物の化学調節，13 1 (1978)
- 5) 伊藤夫仁，森 康明：植物，化学調節，22 159 (1987)
- 6) 大塩裕陸，田中鎮也，川島操子：住友化学，1987-II 51 (1987)
- 7) 泉 和夫，土居孝治，大塩裕陸：植調24 No2, 7 (1990)
- 8) (財) 日本植物調節剤研究協会：夏作関係生育調節剤試験成績集録(水稻・畑作) (1988)
- 9) (財) 日本植物調節剤研究協会：夏作関係生育調節剤試験成績集録(水稻・畑作) (1984) ~ (1990)
- 10) (財) 日本植物調節剤研究協会：夏作関係生育調節剤試験成績集録(水稻・畑作) (1984)
- 11) (財) 日本植物調節剤研究協会：夏作関係生育調節剤試験成績集録(水稻・畑作) (1987)
- 12) 土居孝治ら：日本作物学会紀事，52 (別2)，174 (1984)
- 13) 山尾昌弘，関本 均：未発表
- 14) 土居孝治ら：日本作物学会紀事，56 (別2)，177 (1987)
- 15) (財) 日本植物調節剤研究協会：夏作関係生育調節剤試験成績集録(水稻・畑作) (1990)
- 16) 関本 均：未発表
- 17) (財) 日本植物調節剤研究協会：夏作関係生育調節剤試験成績集録(水稻・畑作) (1985) ~ (1989)
- 18) 関本 均：未発表
- 19) 土居孝治，山尾昌弘：未発表
- 20) (財) 日本植物調節剤研究協会：夏作関係生育調節剤試験成績集録(水稻・畑作) (1984) ~ (1986)
- 21) 山尾昌弘，土居孝治，関本 均：未発表
- 22) 山尾昌弘，土居孝治，関本 均：未発表
- 23) (財) 日本植物調節剤研究協会：夏作関係生育調節剤試験成績集録(水稻・畑作) (1987) ~ (1990)
- 24) 関本 均，土居孝治：未発表
- 25) 土居孝治ら：日本作物学会紀事，56 (別2)，179 (1987)

- 26) 住友化学：特開昭55-124771，特開昭56-25105
- 27) 住友化学：特開昭57-40458~特開昭57-40460
- 28) 住友化学：特開昭62-226966
- 29) 鈴鴨剛夫；米由幸夫，紺矢直人，先砥庸治：住友化学，1989-I，38 (1989)
- 30) 住友化学：特開昭64-83001
- 31) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1987
- 32) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1989
- 33) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1989
- 34) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1989
- 35) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1986
- 36) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1986
- 37) 実施機関：残留農薬研究所，報告年度；1989
- 38) 実施機関：住友化学分析センター，報告年度；1988
- 39) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1989
- 40) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1990
- 41) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1989
- 42) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1989
- 43) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1986
- 44) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1986
- 45) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1986
- 46) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1986
- 47) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1988
- 48) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1986
- 49) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1988
- 50) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1989
- 51) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1986
- 52) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1989
- 53) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1985
- 54) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1985
- 55) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1987
- 56) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1986
- 57) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1986
- 58) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1989
- 59) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1989
- 60) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1989
- 61) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1986
- 62) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1986
- 63) 実施機関：Hazleton Laboratories America, Inc. (H LA)，報告年度；1988
- 64) 実施機関：HLA，報告年度；1989
- 65) 実施機関：HLA，報告年度；1989
- 66) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1989
- 67) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1988
- 68) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1989
- 69) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1987
- 70) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1987
- 71) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1987
- 72) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1989
- 73) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1988
- 74) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1985
- 75) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1985
- 76) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1989
- 77) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1989
- 78) 実施機関：住友化学工業株式会社，報告年度；1987
- 79) 実施機関：HLA，報告年度；1987
- 80) 実施機関：HLA，報告年度；1989
- 81) 実施機関：広島大学医学部，報告年度；1989