

水溶性殺虫剤を内包するマイクロカプセル化 農薬製剤の開発

宮元成美* 吉田昌弘** 上村芳三** 河野恵宣*** 幡手泰雄**

PREPARATION AND CHARACTERISTICS OF MICROCAPSULE ENCAPSULATED WATER-SOLUBLE PESTICIDE

Narumi MIYAMOTO, Masahiro YOSHIDA, Yoshimitsu UEMURA,
Yoshinobu KAWANO and Yasuo HATATE

The microcapsules with water-soluble pesticide were prepared by *in situ* polymerization and solvent evaporation of water-in-oil-in-water emulsion. Trimethylolpropane trimethacrylate (TRIM) and acetamiprid were used as a wall material and water-soluble pesticide, respectively. The capsule morphology, entrapment rate of pesticide, and controlled release profile were evaluated in detail. The microcapsules were successfully prepared with well-defined spherical property, 50-150 μ m diameter, and 4.2% entrapment rate. The water-soluble pesticide entrapment rate, 4.2%, of the microcapsules was two times compared to that of the commercial available agrochemical material entrapped the same pesticide. In the controlled release experiment, the controlled release profile exhibited the similar behavior toward the commercial one.

Keywords : water-soluble insecticide, microcapsule, W/O/W emulsion, *in situ* polymerization

1. 緒言

農薬の農作物への散布は、その効力を最大限に示すための最適な使用方法によって行われる。しかし、農薬は光による分解や蒸発などにより、有効成分の持続が困難になり効力が示されない場合がある。そのためこれが農薬の高濃度散布や多

数回にわたる散布につながり、人体・農作物・環境への薬害問題、作業効率の低下等の問題を引き起こすと懸念されている。特に、本研究で用いる農薬は水溶性が極めて高いため土壤に浸透しやすく、河川や地下水の汚染を引き起こす可能性が非常に高い。このような問題点を解決するために農薬のマイクロカプセル製剤が研究されている^{1,2)}。農薬のマイクロカプセル化の利点としては、農薬が外界から保護されるため光による有効成分の分解の軽減が可能となり、さらに膜の材質、厚さを

2004年8月 日受理

* 博士後期課程物質生産工学専攻

** 応用化学工学科

*** 宮崎大学物質環境化学科

調節することにより農薬の放出量のコントロールができることが挙げられる。このような特性により、農薬散布回数を減らすことができ、環境負荷の軽減、作業の省力化につながる。本研究では水溶性殺虫剤をマイクロカプセル中に内包させた環境保全型マイクロカプセル化農薬製剤技術の開発について報告する。

2. 実験

2.1 水溶性殺虫剤内包マイクロカプセルの調製

マイクロカプセルの調製はW/O/Wエマルジョンの *in situ* 重合法を用いて行なった³⁾。マイクロカプセル調製のスキームを図1に示した。また、今回使用したマイクロカプセル壁材のモノマーは三官能性で反応性、架橋性が高く機械的に強度が高いトリメチロールプロパントリメタクリレート (TRIM)であり、その構造を図2に示す。有機相はモノマーである TRIM(42.4 g)、開始剤の 2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(V-65)(0.424g)、芯物質のアセタミプリド(4g)、溶媒としてキシレン(20ml),アセトニトリル(20ml)、分散安定剤のソルビタンモノオレート(Span80) (0.4g) からなり、これを内水相の 0.5wt%PVA 水溶液 20ml と混合した後、ホモジナイザーを用い氷冷下 2000rpm で攪拌を 10 分間行い W/O エマルジョンを得た。その後、この W/O エマルジョンを反応容器内の 0.5wt% ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)水溶液(200ml)に投入し 200rpm で攪拌することによって W/O/W エマルジョンを形成させた。W/O/W エマルジョン形成後、反応容器内を窒素雰囲気下で 55°Cまで昇温し、2 時間重合を行なった。重合を行なった後、窒素の流入を止め反応容器内を 2 時間減圧(700hPa,1h →400hPa,1h)することによって溶媒の除去を行い、生成したマイクロカプセルを回収した。調製した

マイクロカプセルは残留した溶媒を除去するために、一度蒸留水で攪拌洗浄した後 1 昼夜真空デシケーターに保管した。

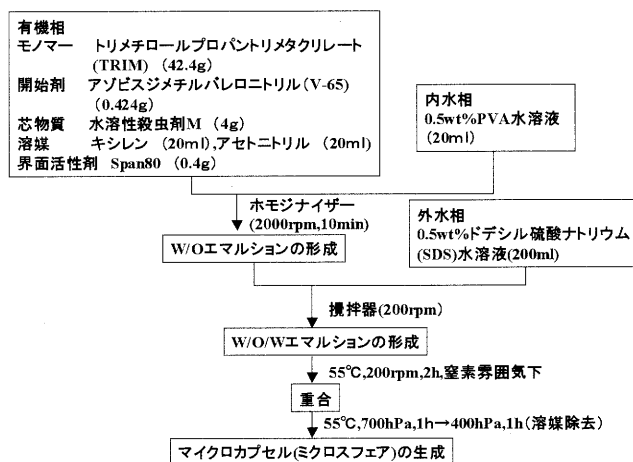


図1 マイクロカプセルの調製スキーム

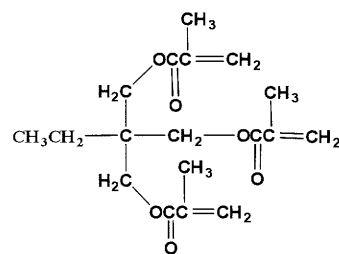


図2 トリメチロールプロパンメタクリレート(TRIM)

2.2 水溶性殺虫剤内包マイクロカプセルの内包量測定

マイクロカプセルを粉碎機により粉碎した後、粉碎したマイクロカプセル 0.1g を 20ml のアセトニトリル中に入れ超音波を 30min かけることにより内包した農薬の抽出を完全に行なった。その溶液をろ過し、さらにアセトニトリルで 10 倍に希釈することにより 0.5g (マイクロカプセル重量) / L の溶液を作成し、これを高速液体クロマトグラフ

イー(HPLC)の測定サンプルとした。HPLCの条件は表1に示す。また、マイクロカプセルの調製はW/O/W法を用いたために外水相側へ農薬が分配することが考えられる。また、カプセル表面に付着した農薬が蒸留水での洗浄液中に除去されていることも予想されたため、カプセル作成後の外水相及び洗浄液中の農薬の分析もHPLCを用いて行なった(外水相及び洗浄液は蒸留水で100倍に希釈して分析を行なった)。

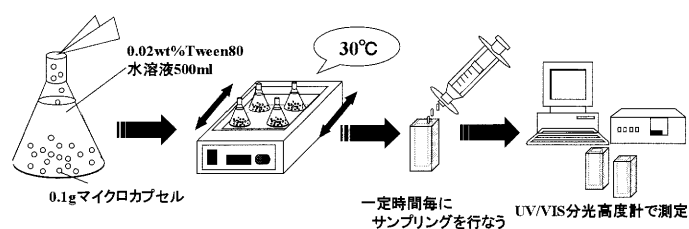


図3 徐放実験方法

表1 HPLC測定条件

検出器	: 東ソー HPLC システム UV-8020
測定波長	: 246nm
カラム	: 東ソー TSKgel ODS-80Ts (25nm×250mm)
溶離液	: アセトニトリル/酢酸緩衝液(pH 4.5) =1/1(v/v)
流速	: 0.5ml/min
測定温度	: 35°C

2.3 農薬の徐放実験

今回行った徐放実験方法を図3に示す。調製したマイクロカプセル100mgと0.02wt%ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノオレート(Tween80)水溶液500mlを共栓付三角フラスコに入れ、それを振とう恒温槽(30°C, 60rpm)を用いてマイクロカプセル中の農薬の水溶液中での徐放実験をおこなった⁴⁾。Tween80はマイクロカプセル分散剤として添加した。所定の時間ごとに水溶液のサンプリングを行い、それをUV/VIS分光光度計(測定波長245nm)で分析して定量した。

3. 結果および考察

3.1 マイクロカプセルの形態観察

今回調製したマイクロカプセルの実体顕微鏡写真を図4に、走査型電子顕微鏡写真を図5に示す。それぞれの写真から今回調製したマイクロカプセルの粒径は50~150μmであることが確認できた。

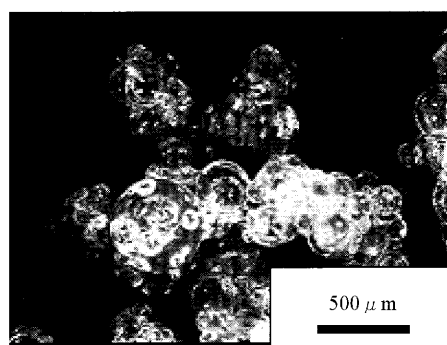


図4 マイクロカプセルの実体顕微鏡写真

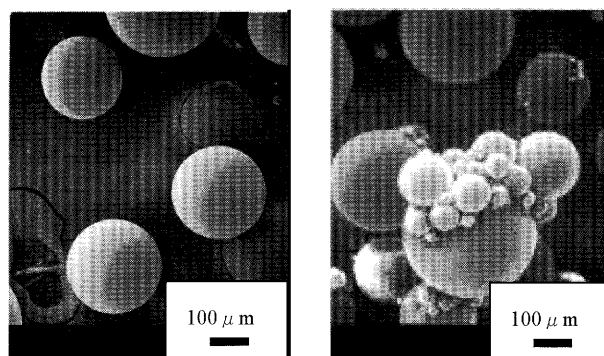


図5 マイクロカプセルの操作型電子顕微鏡写真

3.2 徐放実験結果

表 2、表 3 にマイクロカプセル、外水相及び洗浄液中に含まれる農薬の定量評価を行った結果を示す。含有量は 1 g のマイクロカプセル中に含まれているアセタミプリドの量を示す。また、含有率 R、回収率 R_r 、内包効率 E_c 及び徐放率 R_c は以下のように算出した。

$$R = \frac{Q_r \times Q_c}{Q_o} \times 100 \quad [\%]$$

$$R_r = \frac{Q_c}{W_o} \times 100 \quad [\%]$$

$$E_c = \frac{Q_r \times Q_c}{W_{ace}} \times 100 \quad [\%]$$

$$R_c = \frac{Q_{iw}}{Q_c} \times 100 \quad [\%]$$

表 2、表 3 の結果より今回の調製条件では農薬含有率が 4.2% のマイクロカプセルを調製することができた。これは市販の水溶性殺虫剤アセタミプリドの粒剤と比較すると約 2 倍の農薬含有率を有している。しかしながら、仕込みに対して約 41% の農薬が外水相等に漏洩していることもわかり、さらなる調製条件の検討が必要であることを示唆している。

表 2 マイクロカプセル中の農薬量の分析結果

含有量 [mg/g-MC]	42.2
含有率 [%]	4.2
回収量 [g]	44.0
回収率 [%]	93
内包効率 [%]	46

表 3 外水相中及び洗浄液中の農薬量の分析結果

外水相中の農薬量 [g]	洗浄液中の農薬量 [g]	農薬の漏洩率 [%]
0.91	0.71	41.0

図 6 に調製したマイクロカプセルと市販の粒剤の徐放実験結果を示す。この結果から、本研究で調製したマイクロカプセル化製剤は市販の物と同等の徐放特性を有していることがわかった。また、市販粒剤には初期バーストが見られるが調製したマイクロカプセルは市販粒剤に比べ緩やかに徐放していることが確認できた。約 170 時間でカプセル化した農薬を全て徐放させることが可能であった。これらの点に関して調製したマイクロカプセルは市販粒剤よりも優れた徐放特性を有しているといえる。

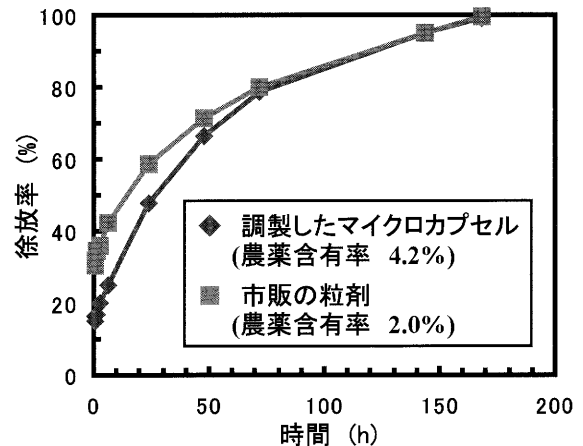


図 6 徐放実験結果

4. 結言

水溶性殺虫剤アセタミプリド内包マイクロカプセルの開発に関して以下の知見が得られた。

1. 本研究では W/O/W エマルジョン法の *in situ* 重合法を利用した水溶性殺虫剤アセタミプリド内包マイクロカプセルの調製に成功した。
2. 調製したマイクロカプセルは市販のアセタミプリド粒剤に比べ 2 倍量の薬剤を内包できる

ことが確認できた。

3. 調製したマイクロカプセルは市販アセタミプリドと同等程度の徐放性能を有していることが確認できた。

参考文献

1. K.Shiomori, J.Taniguti, S.Kiyoyama, Y.Kawano, Y.Hatate, "Preparation and Release Characteristics of Biodegradable Microcapsules Encapsulating Activated Carbon Impregnated with Pesticide using the Solvent Evaporation Method", *J. Chem. Eng. Jpn.*, Vol.37, No.2, pp.357-364 (2004)
2. 塩盛弘一郎, 谷口仁, 小玉誠, 清山史朗, 横澤秀和, 河野恵宣, 幡手泰雄, "塩含浸活性炭を芯物質とした生分解マイクロカプセルの調製" *化学工学論文集*, Vol. 30, No. 4, pp. 532-535 (2004)
3. M.Yoshida, Y.Hatate, K.Uezu, M.Goto, S.Furusaki, "Metal-Imprinted Microsphere Prepared by Surface Template Polymerization and Its Application to Chromatography", *J. Polym. Sci. A*, Vol.38, pp.689-696 (2000)
4. M.Kyo, S.H.Hyon, Y.Ikada, "Effect of preparation conditions of cisplatin-loaded microspheres on the in vitro release", *J. Controlled Release*, Vol.35, pp.73-82 (1995)

使用記号

- R_r : 回収率 (調製後 (乾燥後) マイクロカプセル回収割合) [%]
- E_c : 内包効率 (全仕込みアセタミプリドに対するマイクロカプセル全てに存在するアセタミプリドの割合) [%]
- R_c : 徐放率 (マイクロカプセルから徐放媒体に溶出したアセタミプリドの割合) [%]

- R : 含有率 (マイクロカプセル中に含まれるアセタミプリドの含有割合) [%]
- W_o : 仕込みの有機相の重量 (溶媒は除く) [g]
- W_{acc} : 仕込みのアセタミプリドの重量 [g]
- Q_r : マイクロカプセルの回収量 [g]
- Q_c : 1g のマイクロカプセル中のアセタミプリドの含有量 [g/g-MC]
- Q_{uv} : UV/VIS 分光光度計の分析結果より換算したアセタミプリドの重量 [g]