

超高効率で農薬を包括できる新規カプセル調製法の開発

武井 孝行、吉田 昌弘

鹿児島大学大学院 理工学研究科 化学生命・化学工学専攻

〒890-0065 鹿児島県鹿児島市郡元 1-21-40

TEL : 099-285-3283

要旨

カプセル型農薬製剤を作製する場合、カプセル製造コストを抑えるために農薬をカプセル内に効率良く包括する方法が求められる。本研究では、これまでにわれわれが開発した新規バイオインスパイアードカプセル調製法を用いることで、農薬をカプセル内に効率良く包括することを目的とした。撥油・撥水性平板上に農薬を含むアクリル系モノマーを少量滴下し、それを光重合により迅速に固化させることで、極めて高い効率で農薬であるアセタミプリドをカプセル内に包括できた。また、これまでに報告例のないほどの高い農薬含有率 (= カプセル内農薬重量/カプセル総重量) を有するカプセルを調製することも可能であった。さらに、そのカプセルはアセタミプリドの徐放性能を有していた。このように本カプセルは、農薬包括カプセルとして有望である。

1. 緒言

農薬は、その効果を持続させるために何度も散布する必要があり、その労力は大きい。農薬をカプセル内に包括することにより、蒸発を抑え、かつ徐放させることも容易である。したがって、散布回数を減らすことができ、労力の軽減につながる。懸濁重合法など、農薬のカプセル化法として最も使用されている従来法の多くは、農薬を溶解したカプセル壁材モノマー溶液を、その溶液とは混ざり合わない他の液体中に分散し、球状の液滴とした後、それを固化させることでカプセルを調製している。しかしながら、従来のカプセル調製法では、攪拌による応力負荷や、農薬およびカプセル壁材の化学的・物理的親和性により、カプセル壁材を含む液滴が固化する前に、農薬が他方の液体中に移行してしまい、農薬の包括効率が低くなる可能性が多分にある¹⁻³⁾。これによりカプセル製造コストおよび最終製品の価格が高くなることも少なくない。

われわれはこれまでに、従来法では実現できなかった、超高効率で物質をカプセル内に包括できる新規バイオインスパイアードカプセル調製法を確立している^{4,5)}。蓮の葉上の水滴がはじかれて球形となる現象を模倣した本カプセル調製法は、以下のとおりである (Fig.1)。まず、撥油・撥水性平板上に、包括したい物質を溶解したカプセル壁材モノマーを少量滴下することで球状の液滴を作製する。次に、そのモノマー液滴を重合により固化させることで、ミリまたはマイクロサイズのカプセルを調製する。本法では、液滴の固化反応は空気などの

気体中で行われるため、包括物質が不揮発性物質である場合、熱重合により 99%以上の効率でそれらをカプセル内に包括できる。また、揮発性物質であっても、熱をかけずに短時間で液滴を固化させることができる光重合を利用することで、99%以上の効率でそれらをカプセル内に包括できることを実証している^{4,5)}。本研究では、上記手法を応用して、カプセル内に農薬を超高効率で包括できる技術の確立を目的とした。

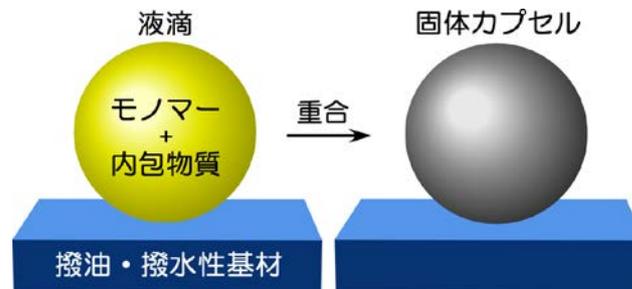


Fig.1 Bioinspired methodology to encapsulate ingredients in hard resin capsules with ultrahigh efficiency using superoleophobic material.

2 実験

2.1 光重合時間の決定

アクリル系モノマーであるトリメタクリル酸トリメチロールプロパン (TRIM) に光重合開始剤であるカンファーキノン (CQ) および 4-(ジメチルアミノ)安息香酸エチル (EDAB) をそれぞれ 1 mol%濃度で溶解した。その混合液を撥油・撥水性ガラス平板⁶⁾上に 10 μ l 滴下し、420~480 nm の光を照射して重合した。テンシロン万能試験機(RTC-1210A、オリエンティック製)を用いて、圧縮速度 0.2 mm/min の条件で圧縮試験を行い、カプセルの破断強度を測定した。

2.2 農薬包括カプセルの調製

TRIM に CQ および EDAB をそれぞれ 1 mol%濃度で溶解し、ネオニコチノイド系殺虫剤であるアセタミプリドを 10 wt%または 40wt%の濃度で混合した。これを撥油・撥水性ガラス平板上に滴下し、420~480 nm の光を 2 分間照射することで液滴を固化させた (アセタミプリド理論含有率(= 仕込み液中のアセタミプリド重量 \times 100/仕込み液全重量):10%および 40%)。次に、アセタミプリドの高含有化を目的として、CQ および EDAB を溶解した TRIM とジクロロエタンを重量比 1 : 5 で混合した。その液とアセタミプリドを重量比 2 : 3 で混合し、撥油・撥水性ガラス平板上に滴下した。40 $^{\circ}$ Cの暗所で静置し、ジクロロエタンを蒸発させ後に、420~480 nm の光を 2 分間照射することで重合反応を行い、カプセルを調製した (アセタミプリド理論含有率: 82%)。続いて、カプセルを撥油・撥水性材料上から取り除き、そのガラス平板をアセトニトリル 5 g で洗浄し、その洗浄液中に含まれるアセタミプリド量を高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により測定した。

2.3 カプセルからの農薬の放出速度評価

アセタミプリド包括カプセル 0.1 g を蒸留水 500 ml に加え、室温下、60 rpm で振とうした。経時的にサンプリングし、HPLC により蒸留水中のアセタミプリド濃度を測定した。

3 結果と考察

3.1 光重合時間の決定

本研究では、カプセル壁材モノマーとして 3 官能性のアクリル系モノマーである TRIM を用いた。また、迅速な重合が可能な光重合を採用した。はじめに、TRIM 液滴が十分に固化するために必要な可視光照射時間を求めた。可視光照射時間と TRIM ビーズの破断強度との関係を Fig.2 に示す。光照射時間が長くなるにともなって、TRIM ビーズの破断強度は上昇した。これは、光照射時間が長くなるにともなって、より TRIM の重合が進んだためである。照射時間が 2 分以上になると、ビーズの強度が一定になったことから、光照射時間を 2 分に固定して、以下の検討を行った。

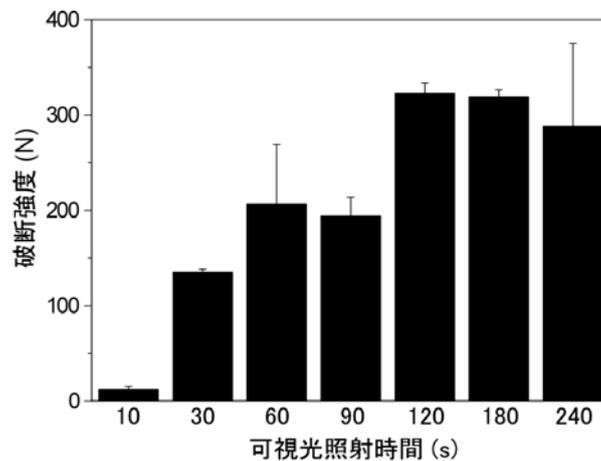


Fig.2 Relationship between time period for exposure to visible light and rupture strength of capsules.

3.2 農薬包括カプセルの調製

アセタミプリド理論含有率 10%、40%および 82%のカプセルの外観を Fig.3 に示す。いずれの条件においても球形のカプセルを調製することができた。理論含有率 10%および 40%では、ほとんどロスなくアセタミプリドをカプセル化できた (内包効率 (= カプセル内に包括されたアセタミプリド重量×100/仕込みのアセタミプリド重量) : > 99%) (Table1)。これは、液滴の固化反応中にアセタミプリドが気液界面をとおして気相中に漏洩しなかったことが要因である。一方、理論含有率 82%の条件では、若干ではあるが内包効率が低下した。これは、アセタミプリドに対してモノマー量が少なく、それにより全てのアセタミプリドをカプセル内に取り込むことが困難であったためであると考えられる。しかしながら、その実含有率 (= カプセル中のアセタミプリド重量×100/カプセル総重量) は 76%であり、既報の手法により作製した農薬包括カプセルよりも極めて高かった。

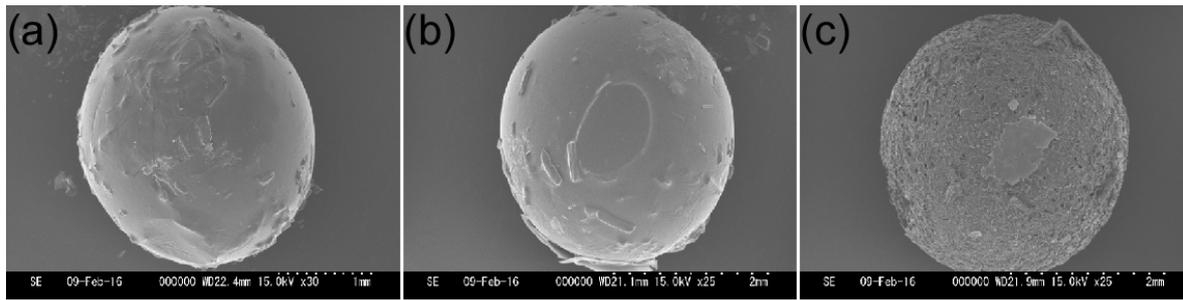


Fig.3 Capsules of theoretical acetamidrid contents 10 (a), 40 (b) and 82% (c).

Table1 Contents and encapsulation efficiencies of acetamidrid.

理論含有率 (%)	内包効率 (%)	実含有率 (%)
10	> 99	9.9–10.0
40	> 99	39.9–40.0
82	92	76

3.3 カプセルからの農薬の放出速度評価

蒸留水中でのカプセルからのアセタミプリドの放出挙動を Fig.4 に示す。蒸留水への浸漬 1 日後までに、約 20%程度の放出が観察されたが、その後は徐々に放出され、1 ヶ月後もその挙動は保たれていた。このようなアセタミプリドの緩慢放出は、TRIM の重合により得られる緻密な構造を有するカプセル壁材ポリマーによるものであると考えられる。

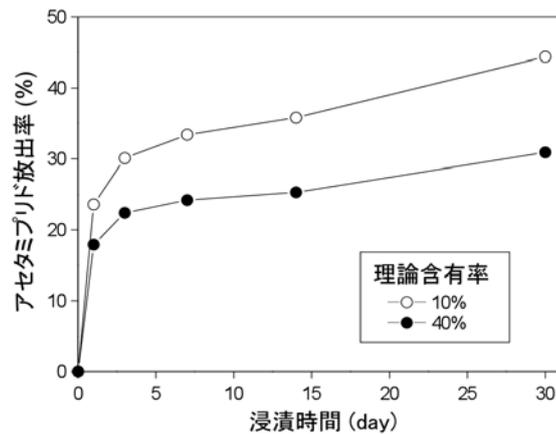


Fig.4 Release behavior of acetamidrid from capsules.

4 結論

本研究では、われわれが新規に開発した新規バイオインスパイアードカプセル調製法を用いて農薬包括カプセルを作製した。本法により、極めて高い効率でアセタミプリドをカプセル内に包括できた。また、これまでに報告例のないほどの高いアセタミプリド含有率のカプ

セルを調製することもできた。さらに、そのカプセルはアセタミプリドの徐放性能を有していた。このように本カプセルは、農薬包括カプセルとして有望である。

5 謝辞

本研究を遂行するにあたり、研究助成を頂いたサンケイ科学振興財団に厚く感謝申し上げます。

6 引用文献

1. Takei, T., Yoshida, M., Hatate, Y., Shiomori, K., and Kiyoyama, S.: Preparation of polylactide/poly(ϵ -caprolactone) microspheres enclosing water-soluble pesticide and evaluation of release behavior, *Polym. Bull.*, 61, 391-397 (2008).
2. Takei, T., Yoshida, M., Yanagi, K., Hatate, Y., Shiomori, K., and Kiyoyama, S.: Preparation of acetamiprid-loaded polymeric microcapsules: Influence of preparation parameter in emulsion system on microcapsule characteristics, *Polym. Bull.*, 61, 119-127 (2008).
3. Takei, T., Yoshida, M., Hatate, Y., Shiomori, K., Kiyoyama, S., Tsutsui, T., and Mizuta, K.: Preparation of polylactide-based microspheres enclosing acetamiprid and evaluation of efficacy against cotton aphid by soil application, *J. Appl. Polym. Sci.*, 109, 763-766 (2008).
4. Takei, T., Terazono, K., Araki, K., Ozuno, Y., Hayase, G., Kanamori, K., Nakanishi, K., and Yoshida, M.: Encapsulation of hydrophobic ingredients in hard resin capsules with ultrahigh efficiency using a superoleophobic material, *Polym. Bull.*, 73, 409-417 (2016).
5. Takei, T., Araki, K., Terazono, K., Ozuno, Y., Hayase, G., Kanamori, K., Nakanishi, K., and Yoshida, M.: Highly efficient encapsulation of ingredients in poly(methyl methacrylate) capsules using a superoleophobic material, *Polym. Polym. Compos.*, in press.
6. Deng, X., Mammen, L., Butt, H. J., and Vollmer, D.: Candle soot as a template for a transparent robust superamphiphobic coating, *Science*, 335, 67-70 (2012).

Encapsulation of pesticide in polymeric capsules with ultrahigh efficiency using a superoleophobic material

Takayuki Takei, Masahiro Yoshida

Department of Chemical Engineering, Graduate school of Science and Engineering, Kagoshima University, 1-21-40 Korimoto, Kagoshima 890-0065, Japan

TEL: +81-99-285-3283

Abstract

Encapsulation of pesticide in polymeric capsules with high efficiency is essential to lower manufacturing cost of the capsules. In this study, we applied our previous technique to encapsulation of pesticide in polymeric capsules. In our methodology, acrylate monomer liquid with dissolved acetamiprid was first placed on a superoleophobic plate and then solidified by exposure to visible light. The procedure achieved not only encapsulation of pesticide with ultrahigh efficiency but also increasing pesticide content of the capsules. The pesticide was gradually released from the capsules in aqueous environment.