

# 論文の要旨

題目 農薬製剤の粒子径制御とその効果および簡便な粒子径分布測定法に関する研究  
(Study on particle size control of agrochemical formulation and the simple particle size distribution measurement method)

氏名 山本 哲也

農薬とは、農作物を害虫、病気、雑草など有害生物から守るために使われる薬剤の総称である。世界の人口が増加の一途をたどる中、将来の食料生産性の向上に対して農薬の果たす役割は大きく、同時にその付加価値向上が望まれている。

消費者が手に取り実際に使用する農薬は、病虫害などに防除効果を有する農薬有効成分と補助剤成分から構成されている。通常、農薬有効成分はごく微量で効果を発揮するが、この微量な有効成分を広い農地に均一に散布し、十分な防除効果を得るのは困難である。そこで、有効成分に種々の補助剤を加えたり、また有効成分を溶剤に溶解、混合したりするなどさまざまな形状に成形されて商品化されている。このように使用者が使用し易いように成形・加工された農薬製品を農薬製剤という。

農薬製剤の付加価値向上の一環として、農薬有効成分の粒子径とその生物学的効果に関する研究は古くから行われているが、製剤設計・生産性面に踏み込んだ研究発表はほとんど認められない。これは、農薬製剤研究分野はノウハウ的な要素が強く、技術秘匿性が高いことが起因していると考えられる。

本論文では、農薬製剤の粒子径分布と生物学的効果の相関について、三井化学アグロ(株)が創出した農業用殺菌剤ペンチオピラドの水性懸濁ゾル製剤を用いて明らかにした。特に単に粒子径分布に留まらず製剤処方に起因する散布液中のペンチオピラド粒子の分散状態が生物効果に与える影響について考察した。また、ペンチオピラド水性懸濁ゾルにおいて生産性の高いビーズミルの粉碎条件を明らかにした。また、モデル粒子としてシリカを用いて液体サイクロンの性能を向上するアンダーフロー部の設計を明らかとし、農薬水性懸濁ゾル製造への応用について論じた。さらに、物理的意義が明確な沈降法を原理とする極めて簡便な粒子径分布測定法を開発し、農薬製剤の粒子径測定や物性測定への応用の可能性を明らかとした。総じて今後の機能的な農薬水性懸濁ゾル開発に貢献することを目的として行った研究について記した。

第1章では、農薬の果たす役割、農薬製剤技術特に粒子径制御技術の概要および既往の研究について概説した。また、本研究の目的と意義について述べた。

第2章では、農業用殺菌剤ペンチオピラドを用いて、種々の粒子径分布を持つ水性懸濁ゾルを2種類の処方にて調製し、キュウリうどんこ病とトマト灰色かび病の防除効果と粒子径分布の関係を評価した。

キュウリうどんこ病の耐雨性は、散布後の粒子の植物表面への付着状態により差異が認められ、粗大な粒子および中位径  $0.30\ \mu\text{m}$  以下の微細な粒子の凝集体が植物表面に存在する場合に良好な傾向を示した。また、トマト灰色かび病の基礎活性ならびに残効性は、散布後の粒子の植物表面への付着状態により差異が認められ、微細な粒子が良好に分散された状態で植物体に付着している場合に良好な傾向を示した。このことから、ペンチオピラドの水性懸濁ゾルは中位径のみならず、散布液での粒子の分散性の制御を考慮した処方設計が必要であることを明らかにした。

第3章では、実用的な粒子径分布を持つペンチオピラド水性懸濁ゾルを得るために効率的な製造方法を検討した。

ビーズミルの一種であるダイノミルを用いたペンチオピラドスラリーの粉碎には最適な粉碎条件が存在し、スラリー固形分 55%、 $0.8\text{mm}\sim 1.0\ \text{mm}\phi$  のガラスビーズ充填率 80%および粉碎機回転羽根の回転数 3200 rpm の条件下で最も高い粉碎効率を示した。また、微細な粒子径分布をダイノミル粉碎で得るためには、スラリー供給量の低減およびパス通過回数の増加が有効であった。

農薬水性懸濁ゾル製剤への応用を念頭に液体サイクロンの高性能化をアンダーフロー部の設計を中心に検討した。液体サイクロンのアンダーフロー部上部における平均下降速度は、アンダーフロー部上部の傾斜壁の導入により増加した。また、円錐部を有するセンターロッドを使用することにより、アンダーフロー部における中央領域から出口管側への再飛散粒子の数が減少した。加えて、円錐部近辺の領域では、流体速度の大きさが低減し、粒子分離効率が増加した。双方を組み合わせた D 型サイクロンは、最良の粒子分離性能を示し、CFD シミュレーション結果および粒子軌道の可視化の実験結果と定性的に一致した。この結果を受けて、農薬水性懸濁ゾルにおいては固形分濃度が低く粘度が低い処方において実用的に使用可能と推察した。

第4章では、沈降法を原理とするより簡便な粒子径分布測定法を開発し、農薬製剤の粒子径測定や物性測定への応用の可能性を論じた。

沈降管に懸濁させた検体の沈降界面の推移から粒子径を算出する手法について検討した。標準粒子を用いて懸濁液を作製し、沈降界面を目視で読み取り沈降曲線を描画して粒子径分布算出を試みたが、得られた粒子径分布は SEM 測定値と乖離が大きかった。

より正確な沈降界面を設定するため、界面近辺を撮影し画像色解析を行った。沈降界面を設定するための指標として色調を表す RGB 値を用い、RGB の値が一定となる界面を沈降界面と設定する手法を見出した。この界面に補正係数  $\beta$  を導入して沈降距離を基に Twomey 法

による数値解析を行うことで粒子径分布の算出は可能であり、 $\beta$ に2.0を適用することで粒子径分布の信頼性が向上した。得られた測定手法にて農業用殺菌剤ペンチオピラド水性懸濁ゾルの粒子径分布の測定も可能であった。

第5章では、本研究で得られた成果と結論をまとめ、今後の展望について述べて本論文の統括とした。