

平成 30 年度 博士論文

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)

指導教官 : 吉田 英人 特任教授

Supervisor: Appointed Professor Hideto Yoshida

広島大学大学院工学研究科 化学工学専攻

Graduate School of Engineering Hiroshima University

Department of Chemical Engineering

山本 哲也

Tetsuya Yamamoto

2019 年 3 月

目次

第1章 緒論	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究の背景	2
1.2.1 農薬の果たす役割	2
1.2.2 農薬製剤	4
1.3 既往の研究と本研究の位置づけ	9
1.3.1 農薬製剤の粒子径制御と生物効果の相関	9
1.3.2 農薬水性懸濁ゾル製剤の粒子径制御技術	10
1.3.3 液体サイクロンの性能向上	11
1.3.4 農薬製剤の粒子径測定技術	13
1.4 本論文の目的	16
1.5 本論文の構成	17
参考文献	18
第2章 農業用殺菌剤ペンチオピラドの粒子径分布がその薬効に与える影響	21
2.1 緒言	21
2.2 実験装置および試験方法	23
2.2.1 ペンチオピラド原体および製剤補助剤	23
2.2.2 ペンチオピラド水性懸濁ゾル	24
2.2.3 粒子径分布測定方法	26
2.2.4 病害防除効果を指標とした生物効果評価試験	26
2.2.5 ペンチオピラド粒子の分散性の評価	29
2.3 実験結果および考察	31
2.3.1 ペンチオピラドゾルの粒子径分布	31
2.3.2 水性懸濁ゾルの中位径と薬効の相関	32
2.3.3 供試製剤処方粒子の成長性の評価	38
2.4 結言	43
使用記号	44
参考文献	45
第3章 農薬水性懸濁ゾルの効率的な生産方法の検討	46
3.1 はじめに	46
3.2 ビーズミルを用いた効率的なペンチオピラド水性懸濁ゾルの製造	47
3.2.1 緒言	47
3.2.2 実験装置および方法	47
3.2.3 実験結果および考察	48
3.3 高性能液体サイクロンの開発および農薬水性懸濁ゾルへの応用	54

3.3.1 緒言	54
3.3.2 実験手法	54
3.3.3 実験結果および考察.....	59
3.4 小括	71
使用記号	72
参考文献	74
第4章 沈降管の沈降距離測定による粒子径分布解析とその農薬製剤への応用	76
4.1 緒言	76
4.2 理論	78
4.3 実験装置および方法.....	81
4.4 実験結果および考察.....	83
4.4.1 接線法による粒子径解析.....	83
4.4.2 Twomey 法による粒子径分布解析.....	84
4.5 小括	97
使用記号	98
参考文献	99
第5章 総括	100
研究業績	103
謝辞	104

第1章 緒論

1.1 はじめに

本論文では、農薬水性懸濁ゾルの粒子径制御方法とその効果ならびに簡便な粒子径測定法について検討を行った。

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、新規でより付加価値の高い農薬の開発が望まれている。しかしながら新規農薬有効成分の開発の難易度は高く、新規有効成分が上市される確率は非常に低くなっている。その中で、既存の有効成分を用いてその価値を最大化させる農薬製剤技術に対する期待が高まっている。

本研究では、農薬製剤技術の一種である粒子径制御技術に着目した。特に農業用殺菌剤ペンチオピラドの水性懸濁ゾル製剤の粒子径制御について検討を行い、粒子径分布と薬効の相関を明らかとした。また、液体サイクロンの分離性能を向上し、湿式分級工程を組み込むことによる水性懸濁ゾルの生産性の向上を検討した。さらに、物理的意義が明らかな沈降法を用いたより簡便な粒子径測定法を開発し、農薬製剤の粒子径測定や物性測定への応用を試みた。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た。

本章では、研究の背景、位置づけ、目的ならびに論文の構成について示した。

1.2 研究の背景

1.2.1 農薬の果たす役割

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。日本において「農薬」は農薬取締法で定義されており、「農作物の病虫害の防除に用いる殺菌剤、殺虫剤その他の薬剤、農作物の生理機能の増進又は抑制に用いる成長促進剤、発芽抑制剤その他の薬剤」とされている。また、その他の薬剤として除草剤、誘引剤、忌避剤および展着剤なども農薬に含まれている。さらに、薬剤でなくとも、作物保護のために利用される天敵生物なども農薬に該当する。すなわち農薬とは、「農薬物の保護と成長の調整の目的で使用されるあらゆる資材の総称」と言える。

Fig.1-1 に世界人口白書 2018 を基に世界人口の年次推移と今後の予測を示した図を示す。2017年6月21日に国連が発表した「世界人口予測 2017年改定版」によると、毎年約8300万人の人口増により、2017年に76億人となっており10年前の予測とおりに人口が増加している。このまま増加が進むと世界人口は、2030年までに86億人、2050年に98億人、そして2100年には112億人に達することになる。国連食糧農業機関（Food and Agriculture Organization、以下FAO）の予測によると、この人口増加により生じる食料の需要増に対応するためには、2050年の農業生産を2006年の水準より60%以上増加させる必要があると試算されている。



Fig.1-1 Annual trend and future prediction of world population

Fig.1-2 に 1986 年から 2007 年にかけての世界の穀物生産量の年次成長の推移を示す²⁾。第二次世界大戦前後とは異なり、穀物生産量の成長率は年を追うごとに鈍化しており、また耕地面積に関しては 1995 年以降ほとんど増加していないことが分かる。これは、今日に至るまでに農耕地に適した大部分の土地は開拓されているため、現在残された新しい土地は農耕に適していない条件の悪いところがほとんどであることが原因である。このような農耕に適していない土地の改良には膨大な費用、労力および時間が必要であるため農地の拡大は困難を極めると予想される。また、生態系の保全という観点からも耕地面積をむやみに増やすことは望ましいことではない。すなわち、食料増産のためには、現存する農耕地約 15 億 ha(全陸地面積の 11%)のなかで、収穫量を引き上げる以外に方法がないことになる。現在でも世界の農作物の 29~51%が、生育、収穫及び貯蔵の段階で失われていると言われており³⁾、食糧の需給率を向上するため、病虫害や雑草による生育中のロスを防ぐ目的で、農薬などの作物保護に資する資材を用いることはますます重要な手段になると考えられる。

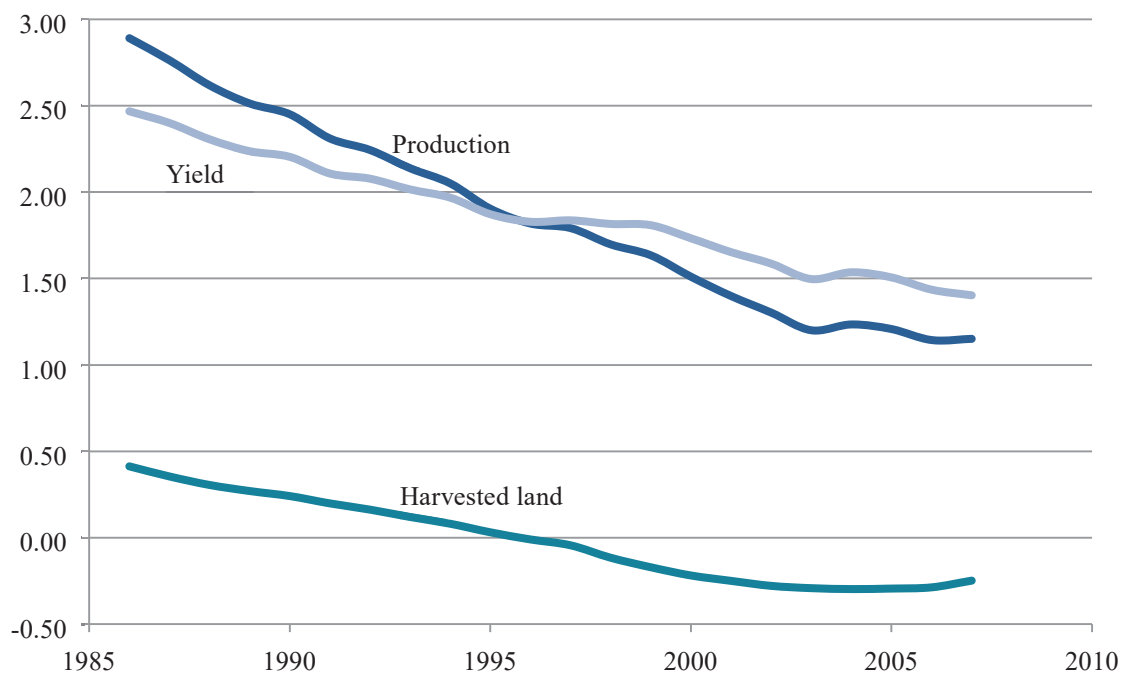


Fig.1-2 Annual growth rates (percent) of world cereal production and yields

Fig.1-3 は農薬を使用しない場合の作物の減収率の一例を示している。水稻では3割程度の減収であるが、キャベツやきゅうりなどの野菜では約半数が、りんごやももなどの果樹では大半が失われることがわかる³⁾。

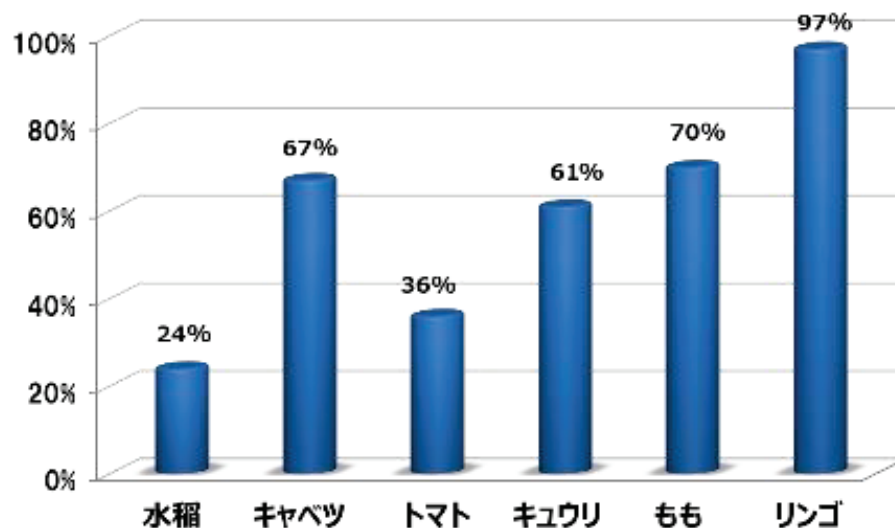


Fig.1-3 Decrease rate of each crop when pesticide is not used

1.2.2 農薬製剤

① 農薬製剤化の目的

消費者が手に取り実際に使用する農薬は、病害虫などに防除効果を有する有効成分（生理活性成分）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、有効成分に増量剤など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やすいように成形・加工された農薬製品を（農薬）製剤という⁴⁾。

Table 1-1 に示すように農薬製剤化の目的は極めて多岐にわたっている。製剤化の主たる目的は、項目 1 および 2 に記載したように、有効成分の生理活性を最大限に引き出しつつ、使用者が使用しやすく、かつ効率よく施用出来る形態とすることである。その他の項目についても農薬の製品化には欠かせない目的である。例えば項目 3 の有効成分の短所の改善には、農薬有効成分の農薬製剤中における安定化（分解抑制）が含まれており、この安定性の改善は商品の有効年限の延長につながる。また、項目 4 の環境や作業員へ

の農薬飛散の低減は、近年の環境や安全への意識の高まりと共に、ますますその重要性が増している。ただし、これらの目的は各々独立しているわけではなく、例えば有効成分の効果を高めることによって単位面積当たりの投下薬量を低減することが出来れば経済性が改善され、さらに環境や作業員への影響が減少するなど、相互に関連している⁵⁾。

Table 1-1 Main purpose of agrochemicals formulations

No.	Objectives	Description
1	Improvement of handling and application	<ul style="list-style-type: none"> • Fundamental purpose • To dilute using proper substances
2	Maximization of biological activity to reduce dose of active ingredient applied	<ul style="list-style-type: none"> • Efficacy depending on its formulation recipe and the physical and chemical properties • To modify persistence on target
3	Cover of weak points of active ingredients	<ul style="list-style-type: none"> • To maximize long term stability • To improve the stability of active ingredients against light, phytotoxicity etc.
4	Improvement of safety during manufacture and application for human Reduction of environmental influence	<ul style="list-style-type: none"> • To reduce toxicity, exposure, drift etc. • To reduce waste and effluent of all kind
5	Labsaving Formulation Functionalized Formulation	<ul style="list-style-type: none"> • Release control technology (Seedling box) • 1kg-granules • Jumbo formulation (PVA-packing) • RC-helicopter • Extend patent life of active ingredients

近年、科学技術の発展に伴い既存農薬有効成分の安全性が見直される中で、新規に研究開発される農薬には、低薬量で効果を発揮し、人畜や作物に対する安全性が高く、環境負荷が小さいことが求められている。そのため、新規な農薬有効成分の化学構造は年々複雑化するとともに、人畜や環境に対する安全性試験の項目が増加し、新しい候補化合物を見出す確率は著しく低下している。それに伴って、新規農薬の研究開発費が増大し、その研究開発に要する時間も長期化しているが、農薬の低コスト化の要望も強いのが現状である。一方、日本をはじめとした先進国に加え、発展途上国の一部でも農業従事者の高齢化や兼業化が進行し、防除作業の省力化や軽作業化が要望されている。このような要望に応えることは、農薬有効成分のみでは困難であり、**Table 1-1** に示した製剤の目的の 5 が重要となり、新たな農薬製剤技術と施用技術開発に大きな期待が寄せられている⁶⁾。

② 農薬製剤の種類

主な農薬製剤型の種類を **Table 1-2** に示す。農薬製剤には大きく分けて固体製剤と液体製剤がある。^{1),3)}。農薬製剤は生理活性を示す有効成分に加えて、農薬を水で希釈する際の懸垂性を高めるための分散剤、乳化に用いる乳化剤、粒剤を成形するための結合剤などの補助剤成分から構成されている。

どのような製剤型を選択するかは様々な要素を総合的に評価して決定する。製剤型を決定する上で、有効成分の物理化学性は製剤設計上極めて重要な項目である。例えば、水溶解度が高い有効成分であれば液剤化は容易であるが、水溶解度の低い有効成分を用いた液剤化は困難であることが多く、液状製剤を選択したい場合には液剤の代わりに乳剤や水性懸濁ゾルを選択することになる。また、有効成分の蒸気圧が高い場合や、融点が低い場合には、粉碎工程や乾燥工程などの製造プロセスにおいて有効成分の揮散や融解が生じる可能性があるため温度管理に注意する必要がある。

有効成分の安定性に課題がある場合には、有効成分を分解する要因、例えば、水分、酸素、pH などを見極めて分解要因を取り除く、または安定化効果のある補助剤成分を添加するなどの対策を行う必要が生じる。加えて、農薬有効成分が環境中の何処で最も効果的に作用するのかが分かれば、農薬の施用方法を適切に選択することにより、植物、土壌、水面などの薬効発現に適した場所に集中的に施用することが可能になる。さらに、施用方法や使用する施用器具が分かれば機械適正に合わせた設計が可能になる。このように様々な要因を製剤設計時に考慮することで最終的な処方、製法ならびに施用法を選択する^{1),4-6)}。

Table 1-2 Classification of agrochemicals formulations

製剤性状	剤型	製剤名	形態	主な組成	使用法	
					そのまま	水で希釈
固体	粉剤	一般粉剤、DL粉剤、70-ダスト	微粉	鋳物質担体	○	
	粒剤	1Kg粒剤、3Kg粒剤	細粒	鋳物質担体+結合剤	○	
	粉粒剤	微粒剤、微粒剤F、細粒剤F	粗粉～微粒	鋳物質担体+結合剤	○	
	水和剤		微粉	鋳物質担体+分散剤		○
	顆粒水和剤 (WG、WDG、ドライフロアブル)		微粒～細粒	鋳物質担体+分散剤		○
	水溶剤	一般水溶剤、顆粒水溶剤	微粉～細粒	水溶性担体+結合剤		○
	その他	錠剤、粉末		鋳物質担体+結合剤	○	
液体	乳剤		透明液体	有機溶剤+乳化剤	○	○
	液剤		透明液体	水	○	○
	油剤	一般油剤、サーフ剤	透明液体	有機溶剤	○	○(溶剤)
	フロアブル剤 (SC、FL)		白色液体	水+分散剤+増粘剤	○	○
	エマルジョン (EW)		白色液体	水+乳化剤(+増粘剤)		○
	マイクロエマルジョン (ME)		透明液体	水+乳化・分散剤		○
	マイクロカプセル (MC)		白色液体	水+高分子膜物質		○
その他	エアゾル、くん煙剤、くん蒸剤、塗布剤、ハイト剤				○	

Fig.1-4 に全世界の農薬製剤型別の売り上げシェアの推移を示す。ここ 20 年間の変化を読み解く鍵となるのは、市場における水性懸濁ゾル製剤 (SC) のシェアの上昇である。すなわち 1992 年に 10%のシェアであったものが、2014 年には 25.5%にまで上昇している。これは、グローバル市場では様々な観点から水性懸濁ゾル製剤が市場の要求に合致していることを示している。水性懸濁ゾルの利点としては、水をベースとしているため作業者に安全な点、秤量や水希釈が容易な点などが挙げられる。なお、図中に FS と表記された製剤型は、種子処理専用の水性懸濁ゾル剤を表しており、SC と FS を合算すると 30%超のシェアを得ていることになる。他の剤型について見てみると、SC と置き換わるように水和剤 (WP) のシェアが低下している。一方で、乳剤 (EC) は、1990 年代にシェアを低下させたものの、2002 年以降は一定のシェアを保っており、その効果と利便性から根強い人気を得ていることが分かる。

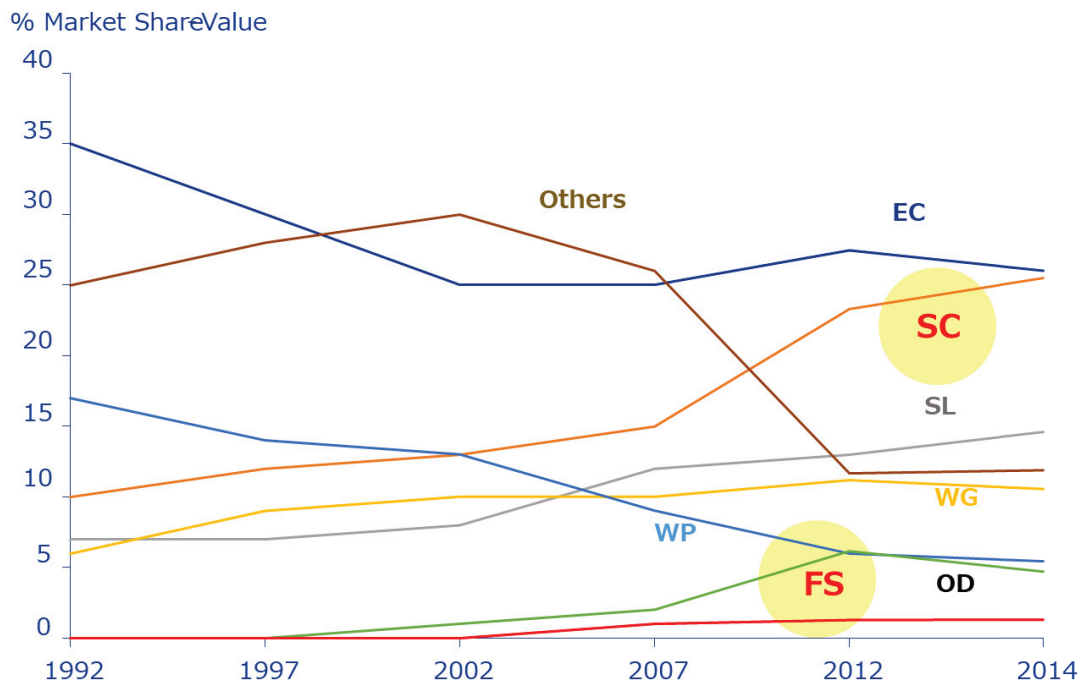


Fig.1-4 Development of Agrochemical Market by Formulation Type – Value

1.3 既往の研究と本研究の位置づけ

1.3.1 農薬製剤の粒子径制御と生物効果の相関

農薬有効成分（農薬原体）を粉砕することで、有効成分の粒子の数が増加し比表面積が増大する。そのため、薬剤処理後、農薬有効成分の病害虫や雑草などの標的への接触確率の上昇、有効成分の水（製剤の希釈水や植物表面の水分など）への溶解速度の向上、植物体への有効成分の吸収率の上昇ならびに蒸気圧の高い有効成分ではガス化速度の上昇などが期待される。このように一般的に農薬原体を微細化することにより生物効果は向上する傾向にあり、この傾向は水難溶性の有効成分において特に顕著である。農薬原体の微粒子化に伴い新たな付加価値が発見されることもあり、農薬原体の微粒子化ならびにその評価は農薬製剤研究者にとって最も興味のある研究分野のひとつになっている。

近年、微粉砕技術をはじめとした微細化技術の発展に伴い、サブミクロンやナノの領域まで微細化された農薬原体の性能評価が実施されている。例えば、Bergesonらは銀を有効成分とした農薬製剤をナノ化することにより、分散性や水和性を改良し、製剤中の有機溶媒を減少することが可能であることを報告している⁸⁾。また、農薬製剤をナノ化する材料や手法に関する研究も実施されている^{9,10)}。例えば Jianhuiらはジメトモルフとドデシル硫酸ナトリウム（SDS）修飾した光触媒 TiO₂ / Ag を結合したナノ材料の開発し、土壤中の農薬の分散性と分解性ならびに植物体へのジメトモルフの吸収の向上により野菜苗試験での薬効の向上を報告している¹¹⁾。これらに加えて、ナノ化とすることで農薬製剤の安定性を向上した事例も報告されている^{12,13)}。一方でこれらナノ化製剤は工業化の難易度が高く実用化されている例はほとんどないのが現状である。

実用的な製剤を想定した農薬原体の粒子径制御とその生物効果に関する製剤研究は20世紀には活発に報告がなされていたが、近年では公開されずに秘匿される傾向が強くなっている。これは、粒子径制御のような製剤技術は、近年シェアを高めているジェネリック原体との重要な差別化技術となる一方で、特許を出願したとしても権利侵害の証明が難しい技術分野であることが起因していると考えられる。比較的古い報告が中心とはなるが、殺虫剤では、複数のカーバメート系殺虫剤において即効性、残効性を評価した結果が報告されており、いずれの有効成分でも微粒子化することにより即効性が向上するものの、残効性に関してはNACやMPMCでは残効性が向上するのに対して、MIPCやCPMCでは残効性が低下する結果となった^{14,15)}。また、ブプロフェジンやビナパリルにおいては、農薬有効成分の揮散性の影響により30℃を超えるような高温下では、粒子径の微細化により薬効が低下する事例も報告されている^{16,17)}。殺菌剤の分野では、ジネブの粒子径を細かくすることにより、その薬効の向上が望めるのに加えて耐雨性も向上すること

が報告されている^{4,18)}。また、PCBAは、 $2\mu\text{m}$ 以下まで微粉碎した微粒子からなる水性懸濁剤とすることで薬効が向上することが報告されている¹⁹⁾。一方、除草剤では、水田用除草剤のピラゾレート剤を粒剤として処理する上で最適な粒子径に関する報告がなされている。ピラゾレートはその加水分解体であるDTPが活性成分であるプロドラッグであるが、DTPは水溶解度が高く、水の流亡による影響を受けやすい。そのため粒剤からのピラゾレートの溶出とピラゾレートからDTPへの加水分解速度のバランスの良い、最適な粒子径分布が存在するとの結果が得られている²⁰⁾。

この他にも粒子径と薬効に関する研究結果が報告されているが、必ずしも有効成分の粒子径と薬効の相関関係が明確になってはおらず経験的な評価に留まっていることが多い。また、粉碎された粒子の製剤中および散布液中における分散状態の影響について検討、考察した報告はほとんどなく実用的な製剤化研究を行う上で十分な成果が得られているとは言えない。そこで、本研究では殺菌剤ペンチオピラドを含有する水性懸濁ゾル製剤を用いて粒径分布と生物効果の相関を製剤中ならびに散布液中における粒子の分散状態も含めて評価することにより実用的な製剤処方設計に必要な知見の取得を試みた。

1.3.2 農薬水性懸濁ゾル製剤の粒子径制御技術

農薬製剤における粒子径制御の最大の目的は農薬有効成分の生物効果を最大化することである。水性懸濁ゾルに製剤化される固形状の農薬成分は、通常不均一な粒子径分布の状態で供給されることが多いため、あらかじめ粉碎工程を導入して均質な粉末状に調製するのが一般的である。また、微粉碎によって、農薬製剤に良好な物理化学的性質や安定性を与えることも粉碎の目的の一つである。例えば、農薬有効成分を微粉碎することにより有効成分の溶液中での懸垂性を向上し、水性懸濁ゾル製剤のような懸濁剤の保存安定性を向上することが可能となる^{4),5)}。近年では有効成分の構造が複雑化し、分子量が以前と比較して大きくなるのに伴って常温で固体の水難溶性の農薬有効成分が多くなる傾向にあり、良好な薬効や物理性を担保するために高度な粒子径制御が要求されている。加えて、有効成分以外の処方構成物の影響や経時安定性および生産性など種々の要素を考慮する必要があり、総合的に判断して製品の粒子径分布が規格化されている。

農薬製剤設計において、粒子径制御に関わる単位操作としては、粉碎、混合、分級、造粒、整粒などの工程が挙げられる。この中で、水性懸濁ゾル製剤の製造において重要な工程は、粉碎、混合および分級工程となる。農薬水性懸濁ゾルを対象とした製剤設計に関する報告は数多くなされている。例えば、Li-yingらは農業用殺菌剤エポキシコナゾールの水性懸濁ゾル処方設計を実施し、最適な界面活性剤や増粘剤成分を配合した処方を提案

している。一方で、これらの研究は生物効果を向上する効力増強剤の探索に関する研究や物理化性の安定化に着目した検討であり、生産性の向上に関してはほとんど言及されていない²¹⁻²³⁾。また、農薬水性懸濁ゾルの粒子径制御技術に関する研究に関しても数少ないものの報告されているが²⁴⁾、生産性向上のため湿式分級機の導入を検討した事例は見当たらない。

1.3.3 液体サイクロンの性能向上

サイクロンは、1885年に John M. Finch により発明された固定内円筒内で気流が旋回し、気流と粒子の密度の差により、粒子を遠心分離する簡単な構造の分級装置であり、様々な工業分野にて実用化され、多様な用途で使用されている。サイクロンには気体を媒体とする乾式サイクロンと液体を媒体とする液体サイクロンがあり、水性懸濁ゾル（スラリー）の分級には液体サイクロンが用いられる。液体サイクロンは、乾式サイクロンと比較して10 μ m以下の分級効率が劣ることが一般的であるため、農薬水性懸濁ゾル製造ではほとんど実用化されていないのが現状であり更なる性能の向上が望まれている。

標準的な液体サイクロンは主として円筒管とそれに付随する円錐部から成り、1つのスラリー供給部と粗粒と微粒の2種の排出部を有している。スラリーは液体サイクロンの円筒部に対して接線方向に供給され、そこで粗大な粒子がサイクロン壁面に移動し、遠心力によってアンダーフロー部へと分離される。微細な粒子は上昇流によってサイクロン上部へと分離される。このように単純な構造を有する液体サイクロンであるが、その内部の流れは複雑であるため、液体サイクロンの設計は経験的モデルに頼っている場合が多い²⁵⁾、²⁶⁾。そのような中で、数値流体力学（CFD）を用いた解析は、液体サイクロンの流れ場を理解する上で効果的な手法であり、CFDにより得られる知見を用いて液体サイクロンの分離性能を改良するために数多くの研究が報告されている²⁷⁻³⁰⁾。例えば An-Ni Hung らは円錐部にスリットを入れた **Fig.1-5** の構造を導入することにより、ガス流の半径方向への移動が増加すること、スリットからのガス流出により上昇流へのバイパス流が減少することから、分離効率が向上したことを報告している³¹⁾。Caie Zhang らは液体サイクロンにおける曲率半径の影響を検証し、曲率半径を小さくすると内部の流れ場の安定性が向上することを明らかにしている。この結果、粗大粒子のショートカットによる上昇流への流入を減少し、分離効率が向上することを示している³²⁾。また、G.Parta らは、円筒部に **Fig.1-6** に示した渦巻き型の rib を導入した液体サイクロンでは圧力損失の低減が可能であり分離径を小さくすることが可能であることを報告している³³⁾。また、乾式サイクロンの性能向上に関しても CFD により得られる知見を用いてその構造を改良する取り組みが、積極的に

行われており、例えば、J.J.H. Houben らは、乾式サイクロンの出口管上部から捕集箱にかけて棒状の構造物を設置することで圧力損失を低減し、サイクロンの分離性能を改良出来ることを報告している³⁴⁾。F. Zhou らは、サイクロンの円筒部に螺旋状のガイド羽根を設けることによる分離効率への影響を検証し、入り口速度が速い場合にはガイド羽根の設置による捕集効率の向上を報告している³⁵⁾。

本研究では、既往の文献ではオーバーフロー部の改良に焦点があたる中、新規な構造を有するアンダーフロー部を導入することで液体サイクロンの分離性能向上を検討した。改良液体サイクロンを用いた分級実験および CFD シミュレーションにより改良効果を検証し、農薬水性ゾル製剤への適用を検証した。

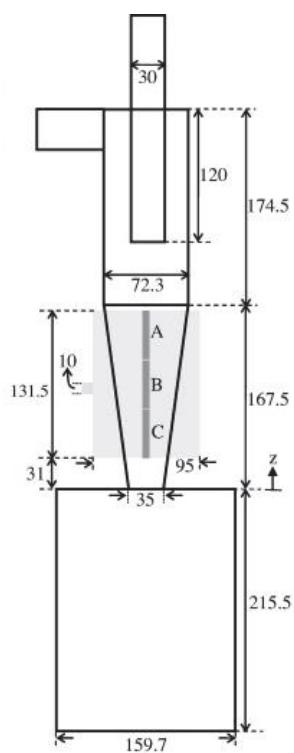


Fig.1-5 Schematic diagram of the cyclone with slit in the cone

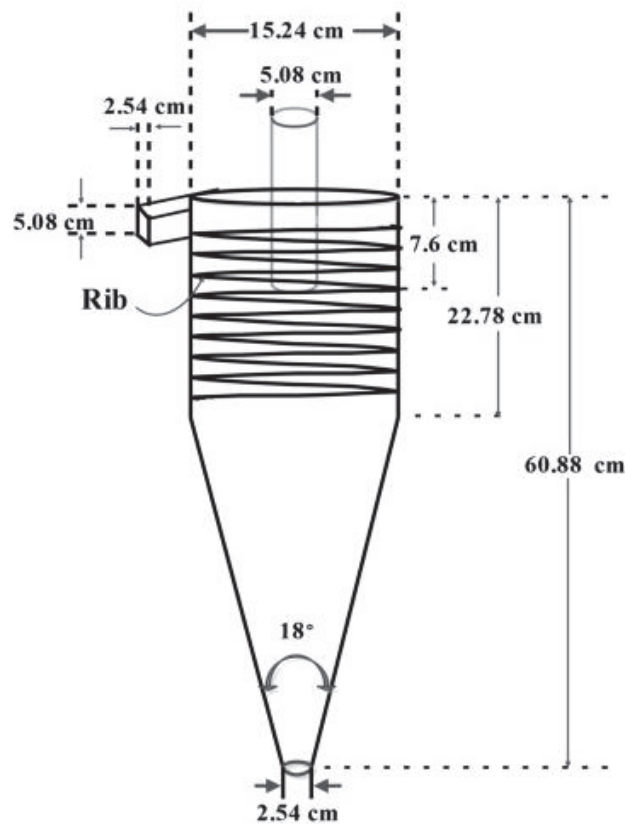


Fig.1-6 Schematic diagram of the cyclone with rib in the cone

1.3.4 農薬製剤の粒子径測定技術

これまで、農薬製剤における粒子径制御技術の重要性を述べてきた。しかし、粒子径制御技術は、正確な粒子径測定技術と対を成すことではじめて有効な技術となり得る。すなわち、粒子径制御技術と粒子径測定技術は切り離すことの出来ない密接した関係にあり、正確な粒子径測定技術があって初めて粒子径制御技術が成り立つとも言える。そのため、粒子径制御技術によって得られた目的物をどのような測定法で評価するか判断も非常に重要となる。一般的に、粒子の形状は多様であり、粒子の最短径や体積粒子径など、測定手法によって粒子径の捉え方が異なるため、測定法の選抜にあたっては、その測定原理も十分に考慮に入れておかねばならない³⁶⁾。Table 1-3 に農薬製剤の粒子径測定に使用されている測定法を比較した表を示す³⁷⁾。顕微鏡法、篩分法、コールター法、レーザ一回折・散乱法、動的光散乱法および沈降法など様々な測定法が実用化されている。この中で、農薬製剤製品の品質管理面では再現性が高く、簡便に測定できるのが利点であ

ることからレーザー回折・散乱法を原理とする測定装置が最も汎用的に使用されている。一方、レーザー回折・散乱式粒子径測定機は高価であり、機器ごとの測定値の再現性は高いものの機種による絶対値の値が異なるケースも多く、機種ごとに規格設定の必要が生じることもある。

Table 1-3 Comparison of particle size measurement techniques

	Image analysis	Sieving	Coulter	Laser diffraction	Dynamic light scattering	Sedimentation
Definition of measured particle size	Equivalent diameter Circle equivalent Diameter etc.	Equivalent diameter Circle equivalent Diameter etc.	Equivalent diameter Equal volume sphere equivalent diameter etc.	Effective diameter Diffraction scattering diameter etc.	Effective diameter Dynamic light Scattering diameter Etc.	Effective diameter Stokes diameter
Input parameter	Not required	Not required	Not required	Refractive index of particle etc.	Diffusion factor of particle etc.	Density of particle etc.
Measured physical quantity	Projected area and shape of one particle (Number of pixels)	Weight of particles passing through mesh openings (Mesh of Sieve)	One particle per piece volume (Voltage)	Matches the diffraction scattering pattern of particles assumed to be spheres (Diffraction scattering pattern)	Fluctuation of scattered light reflecting diffusion coefficient (Strength of scattered light)	Settling speed. Match with the sedimentation velocity of the assumed particle (Absorbance etc.)
Influence of particle shape	Somewhat	Somewhat	Nothing	Extremely	Extremely	Influential
Equipment calibration	Not required	Not required	Possible By international standard substance	Impossible	Impossible	Impossible (Correction)
Manufacturer differences Difference between models	Somewhat	Nothing	Nothing	Influential	Influential	Somewhat
Basic particle size distribution	Number standard、Area standard	Weight standard	Number standard、Volume standard	Volume standard	Volume standard	Weight standard

沈降法は、粒子の沈降速度からストークス径を測定する方法であるため物理的意義が明確である。粒子の沈降速度は、その粒子の形状・密度や沈降させる媒質（液体）の粘性などに依存するが、一般的に測定した粒子の沈降速度と同じ沈降速度を持つ球体の直径をもって測定粒子の粒子径とする。沈降法では、測定粒子を均一に分散させたのち、経時

的に懸濁状態の変化を測定することにより粒子径を測定する。経時的に測定する物理量としては沈降物の重量、懸濁層の光透過率などを用いるのが一般的である。農薬製剤は実使用場面において水に希釈して使用されることが多く、その懸濁性は重力沈降速度との相関が強い。そのため古くはアンドレアゼンピペット法が農薬製剤登録における公的な粒子径測定法として採用されてきた。また、水性懸濁ゾルや水で希釈して施用される水和剤等の懸垂性を評価する公的な測定法も基本的に沈降法の原理を利用した方法となっている。一方、沈降法で粒子径を測定するためには測定粒子径が小さければ小さいほど長時間を要することが最大の欠点である。

沈降法には、自然重力を用いる方法（重力沈降法）と、遠心力を用いる方法（遠心沈降法）があり、重力沈降法はシルトより粗粒な粒子（2 μm 以上）に、遠心沈降法はシルトより細粒な粒子に適用される。この中のいくつかの方法については、日本工業規格（JIS）によって分析手法が規格化されている。一方で、これら簡便な装置を用いた測定法における沈降データの処理法は経験的に扱われており理論的な根拠が乏しい。沈降天秤を用いた粒子測定に関しては様々なデータ解析法やデータの信頼性を向上する検討が行われているが³⁸⁻⁴³、精密天秤など専用の装置が必要となる。

本論文では沈降管を用いた液相一様沈降法において、液相の沈降界面から読み取った沈降距離が沈降粒子の質量に比例すると仮定し、沈降界面の測定により得られた沈降データを理論的に処理することで粒子径分布を算出する手法の開発を行った。また、本測定法において沈降法の欠点である測定時間の短縮が可能かの検証を行った。

1.4 本論文の目的

これまで述べてきたように、将来の食料生産性の向上のため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。農薬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、製剤設計面や生産性に踏み込んだ研究発表はほとんど認められない。農薬製剤技術においても粒子制御技術開発が進んでいると考えられるが、当該技術分野はノウハウ的な要素も強く技術秘匿性が高いことから、その研究成果が公となることは少ないことが背景にあると考えられる。本論文では、農薬製剤の粒子径分布と生物学効果の関係について、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する。特に単にペンチオピラドの粒子径分布に留まらず、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する。次に、農薬水性懸濁ゾルの効率的な製造方法について、ペンチオピラド水性懸濁ゾルを例にとり、生産性の高いビーズミルの粉碎条件を明らかとする。さらに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、農薬製剤への応用について考察する。また、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を試みる。総じて得られた研究成果を踏まえ、今後、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する。

1.5 本論文の構成

本論文は、**Fig.1-7** に示すように5章から構成されている。

第1章では、本論文の目的、既往の報文との相違および論文構成について解説した。

第2章では、農業用殺菌剤ペンチオピラド水性懸濁ゾルにおいて良好な植物病害防除効果が得られる粒子径分布、中位径およびその分散状態を明確にする。

第3章では、ペンチオピラド水性懸濁ゾルを汎用的なビーズミルを用いて効率的に製造する手法を検討する。またシリカ粒子をモデルに高性能な液体サイクロンを開発し、農薬水性懸濁ゾル製造への適用の可能性を論じる。

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る。

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る。

第1章 論文の目的、既往報文との相違、論文構成について概説

第2章 最適な農薬の粒子径分布(中位径)および分散状態を明確化

(既往の研究) 農薬の粒子径と効果に着目

(本論文) 農薬の粒子径分布に加えて分散状態の影響についても考察

第3章 農薬の最適生産法を検証、明確化

(従来の研究) 農薬水性懸濁ゾルの生産性、湿式分級導入に関する報告はほとんど行われていない
液体サイクロンのアンダーフロー部に改良研究は十分に行われていない

(本論文) ビーズミルによる最適生産条件明確化

液体サイクロンの最適なアンダーフロー部の設計を提案

第4章 農薬の簡便な粒子径測定方法の提案

(従来の研究) 沈降法による簡便な手法ではデータの処理が経験的であり、測定時間が長い

沈降天秤法では精密天秤の導入が必要

(本論文) 沈降界面を指標とした簡便な粒子径測定法提案し、データを理論的に解析。測定時間を短縮

第5章 1章から5章を総括

Fig. 1-7 Structure of this paper

参考文献

- 1) 日本植物防疫協会：農薬概説（2018）
- 2) Global Perspective Studies Team, Nikos Alexandratos and Jelle Bruinsma, Global Perspective Studies WORLD AGRICULTURE TOWARDS 2030/2050 the 2012 revision, ESA Working Paper No. 12-03, Agricultural Development Economics Division Food and Agriculture Organization of the United Nations (2012)
- 3) 農薬工業会 ホームページ（URL <http://www.jcpa.or.jp/>：2018年12月現在）
- 4) 日本植物防疫協会：日本農薬学会 農薬製剤・施用法研究会編、農薬の製剤技術と基礎（1988）
- 5) 日本植物防疫協会：日本農薬学会 農薬製剤・施用法研究会編、農薬製剤ガイド（1997）
- 6) 辻孝三：農薬製剤はやわかり 製剤でこんなことができる、化学工業日報社、2006
- 7) AgriFutura No.195, Agrochemical Market by Formulation Type, The newsletter of PhillipsMcDougall-AgriService (2016)
- 8) L.L. Bergeson, Nanosilver: US EPA's Pesticide Office Considers How Best to Proceed, Environ. Qual. Manage. 19 (3) (2010) 79-85.
- 9) L.L. Bergeson, Nanosilver Pesticide Products: What Does The Future Hold?, Environ. Qual. Manage. 19 (4) (2010) 73-82.
- 10) D.M. Bowman, G.A. Hodge, A Small Matter of Regulation: An International Review of Nanotechnology Regulation. Columbia Sci. Technol. Law Rev. 8 (2007) 1-32.
- 11) Y. Jianhui, H. Kelong, W. Yuelong, L. Sugin, Study on anti-pollution nano-preparation of dimethomorph and its performance, Chin. Sci. Bull. 50(2) (2005) 108-112.
- 12) S. Liu, L. Yuan, X. Yue, Z. Zheng, Z. Tang, Recent Advances in Nanosensors for Organophosphate Pesticide Detection. Adv. Powder Technol. 19 (2008) 419-441.
- 13) C.H. Anjali, S.S. Khan, K. Margulis-Goshen, S. Magdassi, A. Mukherjee, N. Chandrasekaran, Formulation of water-dispersible nanopermethrin for larvicidal applications. Ecotoxicol, Environ. Saf. 73 (2010) 1932-1936.
- 14) 鎌田裕ら：農薬生産技術 22（1970）p2
- 15) 鎌田裕ら：農薬生産技術 24（1971）p27
- 16) 藤本正彦ら：日本農薬学会誌 6（1981）p301

- 17) 中村栄三ら：日本農薬、特開昭 63-227505
- 18) 坂本彬：植物防疫 28 (1974) p363
- 19) 中村利家ら：日本農薬学会誌 6 (1981) p293
- 20) 谷沢欽次ら：日本農薬学会誌 6 (1981) p301
- 21) Y. Jing-hua et al; Study on the Formulation Preparation of 30% Pyrimethanil Suspension Concentrate, Journal of Anhui Agricultural Sciences 2007-01.
- 22) A.F. Malcolm, R.K. Graham, Application of rheological measurements for probing the sedimentation of suspension concentrate formulations, Journal of Pest Management Science 55(3) (1999)
- 23) W. Li-ying, J. Bin, Z. Hui-zhong, G. Liang, Screening and optimization of Epoxiconazole 12.5% SC Formulation, J. Agrochemicals 2011-12
- 24) X. Rui, Z. Min, Process optimization of copper-based nutritional protective suspension concentrate by bead mill, Chinese Journal of Pesticide Science 15(3) (2013) 349-355.
- 25) A.K. Asomah, T.J. Napier-Munn, An Empirical Model of Hydrocyclones, Incorporating Angle of Cyclone Inclination, Miner. Eng. 10 (1997) 339-347.
- 26) M. Narasimha, Improved computational and empirical models of hydrocyclones, University of Queensland, JKMRC. (2010)
- 27) M.D. Slack, S. Del Porte, M.S. Engelman, Designing automated computational fluid dynamics modelling tools for hydrocyclone design, Minerals Engineering 17 (2004) 705-711.
- 28) T.J. Olson, R.V. Ommen, Optimizing hydrocyclone design using advanced CFD model, Minerals Engineering 17 (2004) 713-720.
- 29) K.-J. Hwang, Y.-W. Hwang, H. Yoshida, K. Shigemori, Improvement of particle separation efficiency by installing conical top plate in hydrocyclone, Pow. Tech. 232 (2012) 41-48.
- 30) M. Ghodrat, S.B. Kuang, A.B. Yu, A. Vince, G.D. Barnett, P.J. Bamett, Numerical analysis of hydrocyclones with different conical section designs, Minerals Engineering (2013)
- 31) Huang A., K. Ito, T. Fukasawa, H. Yoshida, Hsiu-Po K. and K. Fukui, Classification performance analysis of a novel cyclone with a slit on the conical part by CFD simulation, Separation and purification technology 190 (2018) 25-32.

- 32) Caie Z., Dezhou, W., Baoyu C., Tianshu L. and NaL., Effects of curvature radius on separation behaviors of the hydrocyclone with a tangent-circle inlet, Separation and purification technology 305 (2017) 156-165.
- 33) G. Palra, B. Velpuri, S. Chakraborty, B.C. Meikab, Performance evaluation of a hydrocyclone with a spiral rib for separation of particles, Adv. Powder Technol. 28 (2017) 3222–3232.
- 34) J.J.H. Houben, Ch. Weiss, E. Brunnmair, S. Pirker, CFD Simulations of Pressure Drop and Velocity Field in a Cyclone Separator with Central Vortex Stabilization Rod, Journal of Applied Fluid Mechanics 9(1) (2016) 487-499.
- 35) F. Zhou, G. Sun, X. Han, Y. Zhang, W. Bi, Experimental and CFD study on effects of spiral guide vanes on cyclone performance, Adv. Powder Technol. 29 (2018) 3394–3403.
- 36) 荒川正文：粒子径測定技術、日刊工業新聞社（1982） p323
- 37) ベックマンコールター社 ホームページ (URL <https://ls.beckmancoulter.co.jp/> 2019年1月現在)
- 38) K. Fukui, H. Mizuta, M. Shiba, H. Yoshida, Data reduction in measurement of size distribution using sedimentation balance method, Kagaku Kougaku Ronbunshu 24 (1998) 928–933.
- 39) H. Yoshida, H. Masuda, K. Fukui, Y. Tokunaga, Particle size measurement of standard reference particle candidates with improved size measurement device, Adv. Powder Technol. 14 (2003) 17–31.
- 40) H. Yoshida, H. Masuda, K. Fukui, Y. Tokunaga, Particle size measurement with an improved sedimentation balance method and microscopic method together with computer simulation of necessary sample size, Advanced Powder Technology 12 (2001) 79–94.
- 41) H. Sugawara, H. Yoshida, Estimation of particle size distribution using the sedimentation method enhanced by electrical-potential, Separation and Purification Technology
- 42) H. Naruse, Usage and advantages of an application program "STube" for settling tube grain-size analysis, Journal of the Sedimentological Society of Japan 62 (2005) 55-61.
- 43) Y. Ohira¹, K. Furukawa, R. Tambun, M. Shimadzu¹, E. Obata¹, Buoyancy weighing-bar method: A particle size distribution measurement using a new settling method, Journal of the Sedimentological Society of Japan 69-1 (2010) 17-26.

第2章 農業用殺菌剤ペンチオピラドの粒子径分布がその薬効に与える影響

2.1 緒言

農業用殺菌剤ペンチオピラド ((RS) -N-[2- (1, 3 ジメチルブチル) -3-チエニル]-1-メチル-3- (トリフルオロメチル) -1H-ピラゾール-4-カルボキサミド) は、三井化学アグロ株式会社が独自に創出、開発した農薬有効成分である¹⁾。ペンチオピラドは各種植物病害に幅広く高い防除効果を示し、哺乳動物や環境生物に対する安全性も高く、また環境に対する負荷や天敵等の有用生物への影響も少ないのが特徴である²⁾。2008年、国内においてアフェット®フロアブルとして実用に供され、その後芝向けのガイア顆粒水和剤、果樹向けのフルーツセイバー®などが上市され、広く病害防除に用いられている。ペンチオピラド原体は常温で水難溶性の結晶性固体 (水溶解度 7.53 ppm/21°C) であり、湿式もしくは乾式粉碎し、界面活性剤や担体等の補助剤成分を加えて水性懸濁ゾルや水和剤として製剤化されている。例えば、ペンチオピラドを 20%配合したアフェット®フロアブルは湿式粉碎により水性懸濁ゾルとして製剤化されており、作物処理直前に水で希釈されて植物体に散布され薬効を発現する。

近年、粉体加工技術の進歩に伴い様々な分野においてその機能を最大化するため高度な粒子径分布制御技術が開発・導入されている。1章にて概説したように、農薬製剤分野においても薬効を最大化するため農薬有効成分の粒子径制御が古くから行われており、特に水に溶け難い固体農薬成分の粒子径と効力の関係については多くの報告がある³⁻⁸⁾。一般的に、茎葉処理剤の場合には有効成分の粒子径を細かくすると即効性は高まるが、その反面有効成分の消失も早くなり残効性が短くなる場合もあり、有効成分の物理化学性、適用場面、作用機構などから最適粒子径が存在する。殺菌剤に関しては、例えば、中村らはペンタフルオロベンジルアルコールにおいて 5 μm 以下に微粒子化することにより薬効が向上することを見出している⁹⁾。近年では農薬粒子のナノ粒子化の手法やその効果に関する研究も報告されている¹⁰⁻¹³⁾。

本章では、ペンチオピラド水性懸濁ゾル製剤設計の指針となりうる知見を得ることを目的に、ペンチオピラド水性懸濁ゾルの粒子径に加えて、従来の研究では着目されていなかった粒子の分散状態がどうあるべきかを精査した。粒子径の指標としては、中位径 (D_{50}) や幾何標準偏差 σ_g を用いて異なる粒子径を持つ水性懸濁ゾルを調製した。さらに、製剤処方の影響を精査すべく界面活性剤の添加により分散性の異なる水性懸濁ゾル処方を調製し、室内試験での効力比較試験を行った。特に、ペンチオピラド水性懸濁ゾルの最

適な処方設計を明らかにするべく、ペンチオピラドが農薬登録を有する重要病害であるキュウリうどんこ病とトマト灰色かび病という異なった病害に対し、ペンチオピラドの粒子径および粒子の分散状態が耐雨性、残効性といった薬剤の性能に及ぼす影響を比較検討した。

2.2 実験装置および試験方法

2.2.1 ペンチオピラド原体および製剤補助剤

ペンチオピラド原体は純度 99.7%の工業用原体を用いた。ペンチオピラドの化学構造式を **Fig.2-1** に、物理化学的性質を **Table 2-1** に示す。製剤の補助剤であるポリオキシエチレントリスチレン化フェニルエーテルリン酸エステルカリウム塩 (SOPROPHOR FLK、ソルベイ日華(株))、アセチレン系ジアルコール組成物 (SURFYNOL 104PG-50、エアープロダクツジャパン(株))、およびアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩ホルマリン縮合物 (Morwet D425、アクゾノーベル(株)) はそれぞれ工業品を用いた。

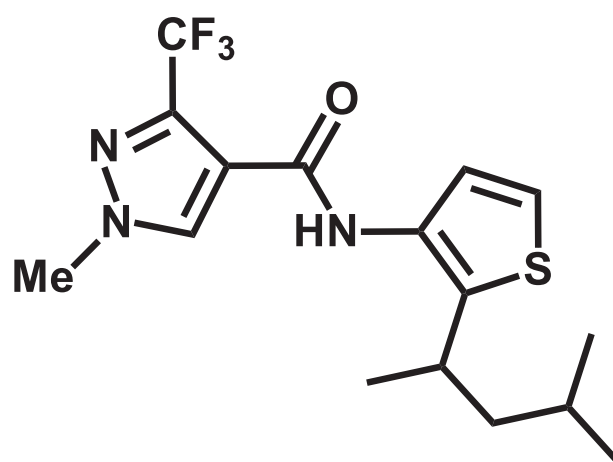


Fig.2-1 Chemical structure of penthiopyrad technical

Table 2-1 Physical and chemical properties of penthiopyrad

Molecular formula	C ₁₆ H ₂₀ F ₃ N ₃ OS
Appearance	Off white crystal or powder
Mol. Weight	359.42
Melting point	108.7±0.2°C
Vapor pressure	6.43 × 10 ⁻⁶ Pa (25°C)
Solubility in water	7.53mg/L (20°C)
LogPow	3.2 (24°C)

2.2.2 ペンチオピラド水性懸濁ゾル

ペンチオピラド水性懸濁ゾルの製造フローを **Fig.2-2** に示す。まず、ペンチオピラド工業用原体 5 kg をハンマーミル（不二パウダルサンプルミル KII-1 型）にてスクリーン 3 mm φ、スクリューピッチ 20 mm の条件下で粉砕し、ペンチオピラド粉砕末 ($D_{50} : 8.7 \mu\text{m}$ 、 $\sigma_g : 1.69$) を得た。次に、ペンチオピラド粉砕末に補助剤成分を加えて、スリーワンモーターにて均一に混合した後、湿式粉砕機ダイノミル（シンマルエンタープライゼス(株)）および、またはリサーチラボ（シンマルエンタープライゼス(株)）のいずれかの湿式粉砕機を用いて異なる粉砕条件にて湿式粉砕することにより 5 種類の異なる粒子径分布のペンチオピラドを 20% 含む湿式粉砕スラリーを調製した。

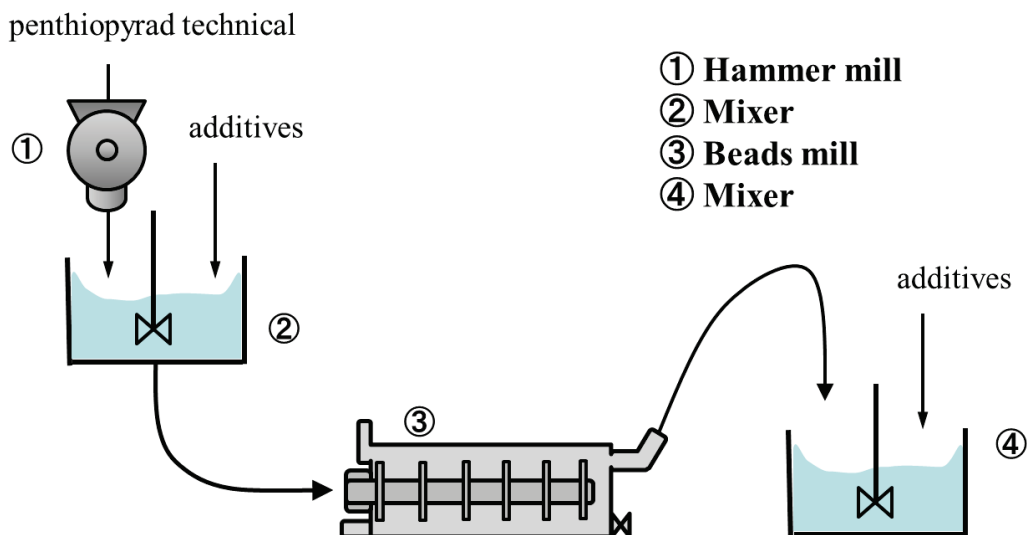


Fig. 2-2 Experimental process flow of penthiopyrad suspension concentrate

湿式粉砕スラリーの処方および調製法を **Table 2-2** に示す。アトマイザーにて粉砕したペンチオピラド原末に濡れ・分散作用のあるアニオン性界面活性剤 SOPROPHOR FLK 2.0%を加え、また粉砕時の気泡を抑制するために消泡剤として次に SURFYNOL 104PG-50 を 0.2%配合し、増量剤として水で充当した処方である。粉砕条件 1 の検体は、このスラリーをスリーワンモーターで均一に混合することにより調製した。粉砕条件 2 および 3 の検体は **Table 2-2 a)**および **b)**に記載の条件にてダイノミルを用いて粉砕することにより調製した。また、条件 4 および 3 の検体は **Table 2-2c)**および **d)**に記載の条件にて、ダイノミルで粉砕した検体をリサーチラボにて 2 段粉砕することにより微粉砕を行った。

Table 2-2 Recipe and preparation methods of penthiopyrad slurry

Component	Recipe [wt%]	
(1) Pulverized penthiopyrad TG (99.7%)	20.1	
(2) SOPROPHOR FLK	2.0	
(3) SURFYNOL104PG-50	0.2	
(4) Deionized water	77.7	

Condition No.	Milling method	Mixing time
1	(Mixing only)	
2	Dino mil ^{a)}	Mixing 10min.
3	Dino mil ^{b)}	By three-one motor
4	Dino mil ^{a)} → Research lab ^{c)}	
5	Dino mil ^{a)} → Research lab ^{d)}	

a) Beads; size: 1mmφ, glass beads, filling rate: 80%, Rotation speed; 3200 rpm Flow rate; 17.7 kg/h, Pass No.; 1

b) Beads; size: 1mmφ, glass beads, filling rate 80%, Flow rate; 10 kg/h, Pass No.; 3

c) Beads; size: 0.3 mmφ, zirconia beads, filling rate 60%, Circumferential speed.;10 m/s, Pass No.; 2

d) Beads; size: 0.3 mmφ, zirconia beads, filling rate 60%, Circumferential speed.;10 m/s, Milling time; 60 min

この湿式粉碎スラリーを用いて **Table 2-3** 記載の A、B の 2 処方にてペンチオピラドを 10%配合した水性懸濁ゾルを調製した。処方 A はペンチオピラド湿式粉碎スラリーをイオン交換水にて希釈し、界面活性剤の配合量を抑えることで凝集性を付与することを意図したのが特徴であり、処方 B は湿潤分散効果のある界面活性剤（ポリオキシエチレントリスチレン化フェニルエーテルリン酸エステルカリウム塩）を 9%増量し、またさらに分散安定化効果のあるアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩ホルマリン縮合物を添加することにより粒子の分散性の向上を意図した処方である。

Table 2-3 Recipe of penthiopyrad suspension concentrates

Component	Recipe (%)	
	A	B
Penthiopyrad slurry (penthiopyrad 20%)	50.0	50.0
SOPROPHOR FLK		9.0
MORWET D425 liquid		5.0
Deionized water	50.0	36.0

2.2.3 粒子径分布測定方法

Fraunhofer 回折および Mie 散乱理論を利用したレーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置 HORIBA LA-950 (堀場製作所 (株) 製) を用いて粒子径分布を測定した。ペンチオピラド水性懸濁ゾル 0.5 g をポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル塩 (ニューコール 560、日本乳化剤株) の 0.2 w/v% 水溶液 100 mL を用いて分散させ、超音波分散を 5 分間行った検体を LA-950 (屈折率 1.6 設定) にて透過率が約 90% 条件となるように添加して測定した。

2.2.4 病害防除効果を指標とした生物効果評価試験

ペンチオピラド水性懸濁ゾルの生物評価試験フローの概念図を **Fig.2-3** に示す。本研究ではトマト灰色かび病とキュウリうどんこ病の 2 病害に対する試作したペンチオピラド水性懸濁ゾルの防除効果を比較検討した。またトマト灰色病に対しては薬剤処理後の防除効果の持続を評価する残効性試験を、キュウリ灰色かび病に対しては薬剤処理後の降雨の影響を調べる耐雨性試験をそれぞれ実施し、粒子径分布ならびに粒子の分散状態が薬剤の薬効に与える影響を評価した。

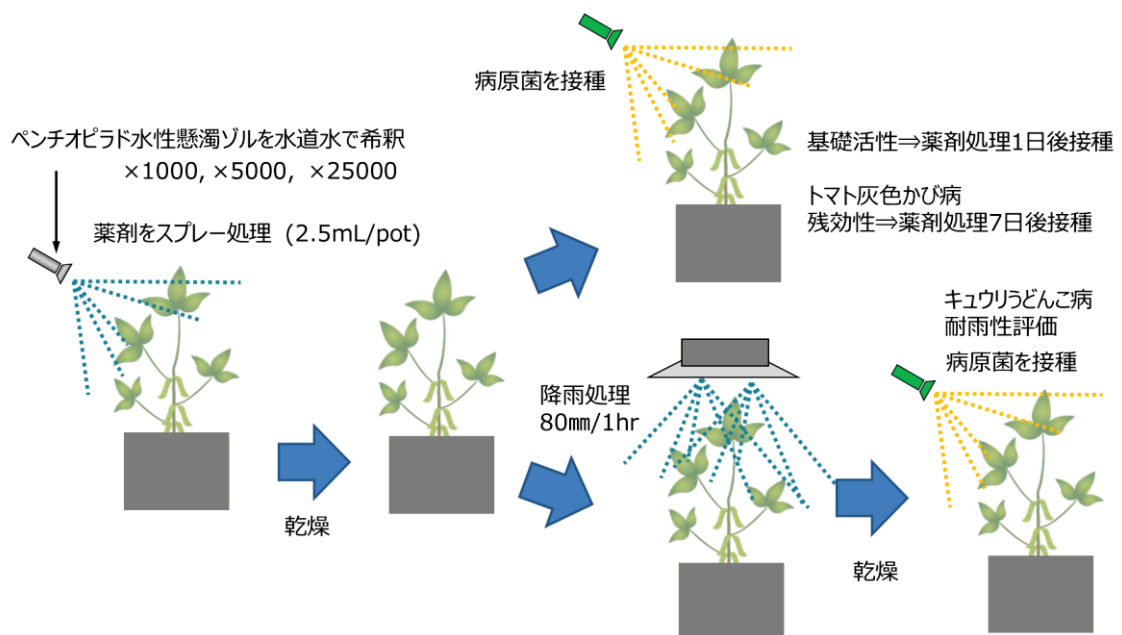


Fig. 2-3 Experimental biological efficacy evaluation process flow of penthiopyrad suspension concentrate

① トマト灰色かび病に対する評価

供試植物（トマト品種：大型福寿）を播種後、複葉が3枚展開するまで栽培した。ベンチオピラド水性懸濁ゾルを所定の濃度（100 ppm、20 ppm および 4 ppm）となるようにそれぞれ 1000 倍、5000 倍および 25000 倍に蒸留水にて希釈し散布液を調製した。散布液を供試植物に十分に薬液が付着するように 10 アールあたり 200 L 相当量の散布水量（植物 1 ポットあたり 散布液 2.5 mL）をスプレーガンにて散布し、基礎活性評価では風乾後に、残効性評価では薬剤散布 7 日後に灰色かび病菌（*Botrytis cinerea*）を接種した。なお、接種では、 4×10^6 個/mL となるように調製した灰色かび病菌の分生胞子を噴霧接種した。接種 2～3 日後に、以下の発病程度を調査し、Eq. (1)にて防除価を算出して評価した。

[発病程度]

- 0: 無発病
- 0.1 : 発病面積が 3%程度
- 0.3 : 発病面積が 10%程度
- 0.8 : 発病面積が 25%程度
- 1.5 : 発病面積が 50%程度
- 2 : 発病面積が 70%程度
- 3 : 発病面積が 95%以上

[防除価]

$$\text{防除価} = 100((N-n)/N) \quad [\%] \quad (1)$$

N =無処理区の発病程度、 n =各区の発病程度

トマト灰色かび病に罹患したトマトの写真を Fig. 2-4 に示す。トマト灰色かび病の初期症状としては、茶色い斑点が発生し、その後徐々に植物体全体に広がり枯死させる。



Fig.2-4 Symptom of tomato gray mold

② キュウリうどんこ病に対する評価

供試植物（キュウリ品種：相模半白）を播種後、本葉が1枚展開するまで栽培した。ベンチオピラド水性懸濁ゾルを所定の濃度（100 ppm、20 ppm および 4 ppm）となるようにそれぞれ 1000 倍、5000 倍および 25000 倍に蒸留水にて希釈し散布液を調製した。散布液を供試植物に十分に薬液が付着するように 10 アールあたり 200 L 相当量の散布水量（植物 1 ポットあたり散布液 2.5 mL）をスプレーガンにて散布し、約一日間自然乾燥した。

乾燥後、降雨区については、人工降雨装置にて 80 mm/h 相当の降雨処理をし、降雨条件とした。散布ならびに降雨処理後の供試植物に、 5×10^5 個/mL となるように調製したキュウリうどんこ病菌（*Podosphaera xanthii*）の分生胞子を噴霧接種した。接種 7 日後にトマト灰色かび病と同様の指標にて発病程度を調査し、防除価を評価した。

キュウリうどんこ病に罹患したキュウリの写真を **Fig.2-5** に示す。うどんこ病はカビが原因の病害であり、初期には白い斑点ができ葉全体に広がるのが特徴である。症状が進行すると光合成が妨げられるためキュウリの生育が阻害される。



Fig.2-5 Symptom of cucumber powdery mildew

2.2.5 ペンチオピラド粒子の分散性の評価

本研究では粒子の分散状態が生物効果に与える影響を評価するために、処方中の分散剤の配合量が大きく異なる 2 種のペンチオピラド水性懸濁ゾル処方を調製した。この 2 処方の分散性、凝集性に差異があるかを以下の試験を行い評価した。

① 製剤中での粒子分散、凝集性の比較

試製した水性懸濁ゾルをガラス瓶に封入し、54℃の恒温器に 7 日間保管後に粒子径分布を測定した。試製直後の測定値は 2 処方ともに同一であることから、54℃経時後の測定値を比較することにより粒子の凝集により生じる粒子成長性を評価した。粒子径測定法は 2.2.3 に記載の方法を用いた。なお、保管温度として設定した 54℃は農薬の国際的な公定法である CIPAC 法において農薬製剤の高温保管時の試験温度として用いられている温度である。

② 散布液中での粒子分散、凝集性の比較

水性懸濁ゾルの水希釈散布液中での分散状態を視覚的に捉えるため、散布液の付着痕を観察した。散布液を付着させる表面としては、植物体のモデル表面として、疎水性の黒色のアクリル板を用い、均質な固体表面におけるペンチオピラド粒子の付着状態が水性懸濁ゾル処方や粒子径分布の違いにより、どのように変化するのかを比較検討した。付着させる表面としては、疎水性表面を想定して接触角測定に汎用的に使用されているアクリル板を用いた。イオン交換水にてペンチオピラド水性懸濁ゾルを 1000 倍に希釈

したペンチオピラドを 100 ppm 含む懸濁液を黒色アクリル板にマイクロピペットにて正確に 20 μ L 滴下し、常温にて風乾させた。水分の蒸発を確認後、アクリル板上の散布液の付着痕をデジタルマイクروسコープ（サンヨー製）にて 50 倍に拡大して観察した。

Fig.2-6 に付着跡観察試験フロー図を示す。

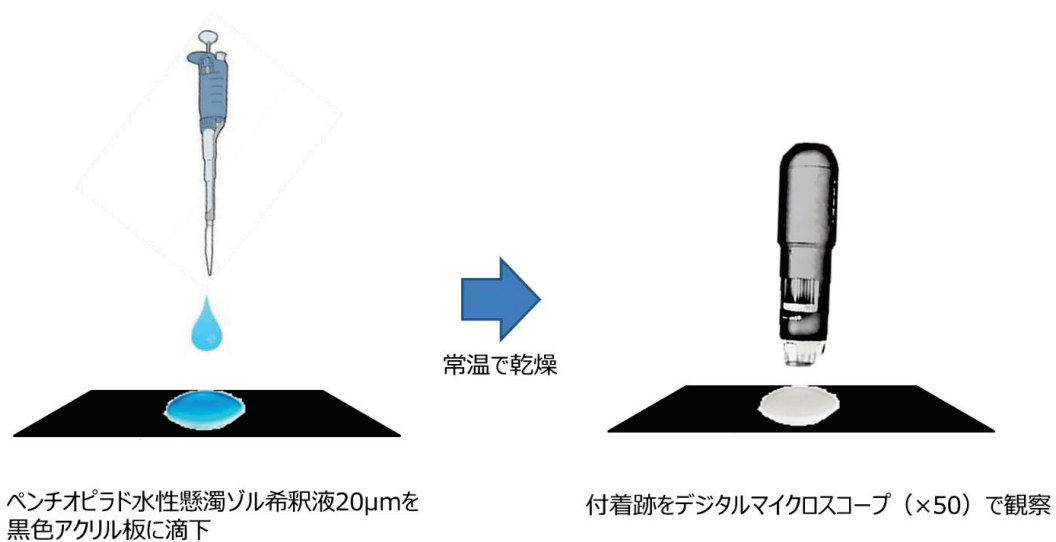


Fig. 2 6 Experimental flow for observation of adhesion trace on acryl board

2.3 実験結果および考察

2.3.1 ペンチオピラドゾルの粒子径分布

Table 2-2 で示した粉碎条件により試製したペンチオピラド粉碎スラリーの粒子径分布を Fig.2-7 に示す。粒子径分布を評価する指標として、体積基準の 50%積算径である中位径 D_{50} [μm]および粒子径分布の広がりを表す幾何標準偏差 σ_g を用いた。水性懸濁ゾルの中位径は①0.24 μm 、②0.30 μm 、③1.5 μm 、④4.5 μm および⑤8.7 μm の 5 段階に調製した。なお、⑤8.7 μm の検体は水性懸濁ゾル試製時に湿式粉碎工程が無く、処方 A に配合される界面活性剤のみで十分分散されているとの推察から処方 A のみ評価を実施した。また、中位径 0.24 μm と 0.3 μm の検体に関しては、中位径は同等であるが、 σ_g が異なる検体であり、この 2 検体の薬効を比較することで粒子径分布の広がりや薬効の影響を評価した。なお、水性懸濁ゾルの粒子径分布は、A、B いずれの処方においても用いたペンチオピラド粉碎スラリーと同等の値を示し、界面活性剤添加による初期の粒子径分布の変化は認められなかった。

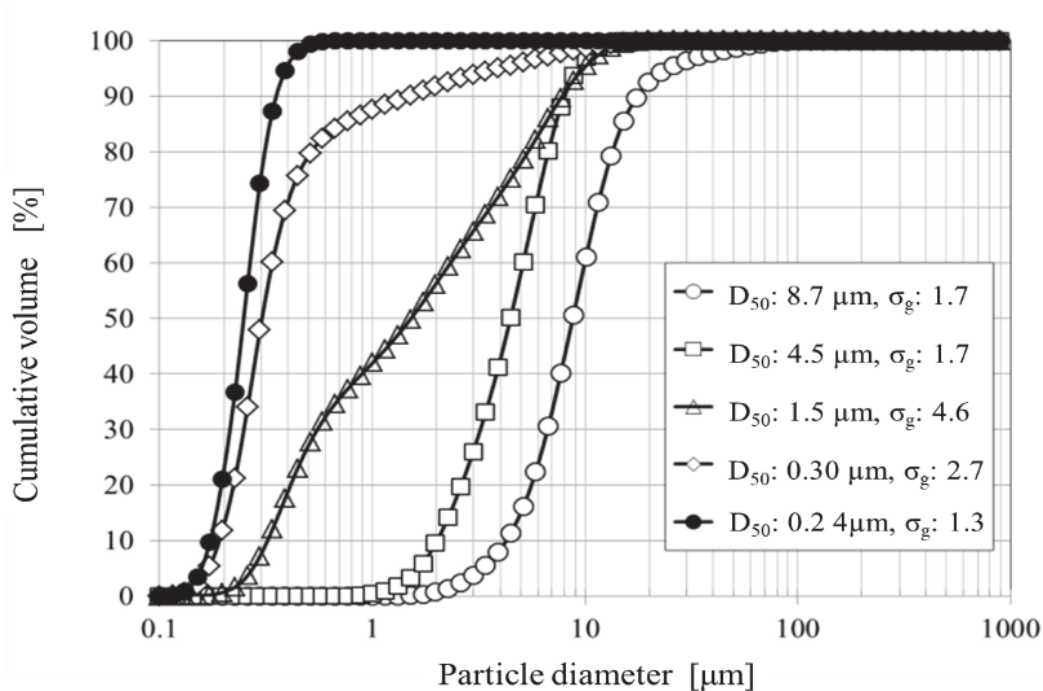


Fig. 2-7 Particle size distribution of penthiopyrad slurry

2.3.2 水性懸濁ゾルの中位径と薬効の相関

ペンチオピラド水性懸濁ゾルの粒子径および処方の変異がトマト灰色かび病ならびにキュウリうどんこ病の防除効果に及ぼす影響を薬効試験にて評価した。各実験データ数は3であり、図中の値は平均値を用い、データの標準偏差をエラーバーにて示した。また、得られた防除価は分散分析により有意差検定 ($p < 0.05$) を実施し、有意差ありと判定された場合に、TukeyのHSDを用いて多重比較を行った。なお、同一条件下にて多重比較した結果を、各群に付記したアルファベットで示し、異文字間では有意差があることを表している。

① トマト灰色かび病に対する基礎活性の評価

処方 A および B において各中位径の検体を蒸留水にて希釈し、ペンチオピラド濃度 100 ppm、20 ppm および 4 ppm にて処理し、風乾後に接種した場合の薬効を評価した結果を Fig.2-8 に示した。ペンチオピラドはトマト灰色かび病に対して高い活性を有しており、市場で実際に使用されている実用濃度である 100ppm では良好な防除効果を示し、いずれの中位径を持つ検体においても十分な防除効果が認められた。

一方で、処理濃度の低下に伴い防除価の低下が観察されるとともに、既往の研究から予想されるように中位径が小さな検体ほど防除効果が高い傾向が認められた。処方間においても防除効果の粒子径分布の依存にわずかに差異が認められた。すなわち、処方間の比較では分散性の良好な処方 B の基礎活性が処方 A と比較して低濃度処理において微細な粒子径の領域で高い傾向を示し、特に中位径 0.24 μm と 0.30 μm の検体の処理区では、処理濃度 4 ppm の条件下で有意な差を示した。これは処方 B では分散性が良好であり、農薬粒子の粒子数が多くなり、植物体の表面を広く覆うことから低濃度散布においても病原菌との接触確率が高くなるためであると考えられる。一方で、処方 A では、分散性が劣ることから希釈液中で微細な粒子が凝集するため微細化による防除効果の向上が制限されるためではないかと考えられた。

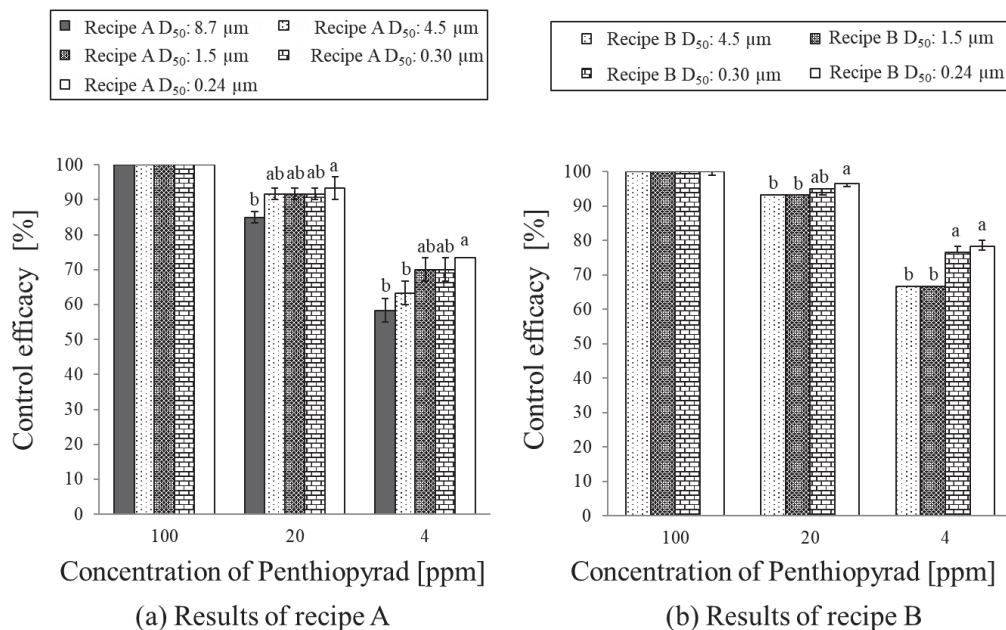


Fig. 2-8 Control efficacy of penthiopyrad against gray mold 1 day after application

② トマト灰色かび病に対する残効性の評価

トマト灰色かび病に対する残効性を評価した結果を **Fig.2-9** に示す。ここで残効性は、薬剤処理 7 日後の防除価を薬剤処理直後の防除価にて除した値の百分率であり、初期の薬効に対する効果の減衰の割合を示している。まず、実用処理濃度である 100 ppm の試験区では、処方 A の 100 ppm 処理区では、中位径 8.7 μm において残効性が大きく低下する傾向を示しているものの希薄濃度では顕著な差異が認められないことから、散布時に薬剤が不均一に付着した得供と推察した。20 ppm 処理区においては、粒子径による残効性に明確な傾向は認められず、特に 4 ppm 処理区ではいずれの検体も薬効を示さなかったことから、粒子径による明確な防除効果の差異は認められなかった。

一方、処方 B では、100 ppm 処理区においては各粒子径間で明確な差異が認められなかったのに対し、20 ppm および 4 ppm 処理区では、最も粒子径が小さい中位径 0.24 μm の検体が特異的に良好な残効性を示した。中位径 0.24 μm と 0.30 μm の検体の中位径はほぼ同等であるが、 σ_g が異なる検体である。処方 B では、20 ppm および 4 ppm 処理において中位径 0.24 μm の検体が 0.30 μm の検体よりも高い残効性を示した。このことから、微粒子の比率が高いほど残効性が向上する傾向が示唆された。

残効性の低下は光分解などによる経時的なペンチオピラドの散布後の減衰が原因であると推察され、また、減衰速度は粒子径に依存しないと考えられる。このことから、多くのペンチオピラド粒子が植物体に付着・被覆し、病原菌と接触確率が高い場合、すなわち微細な粒子径の検体において良好な残効性を示すと考えられる。

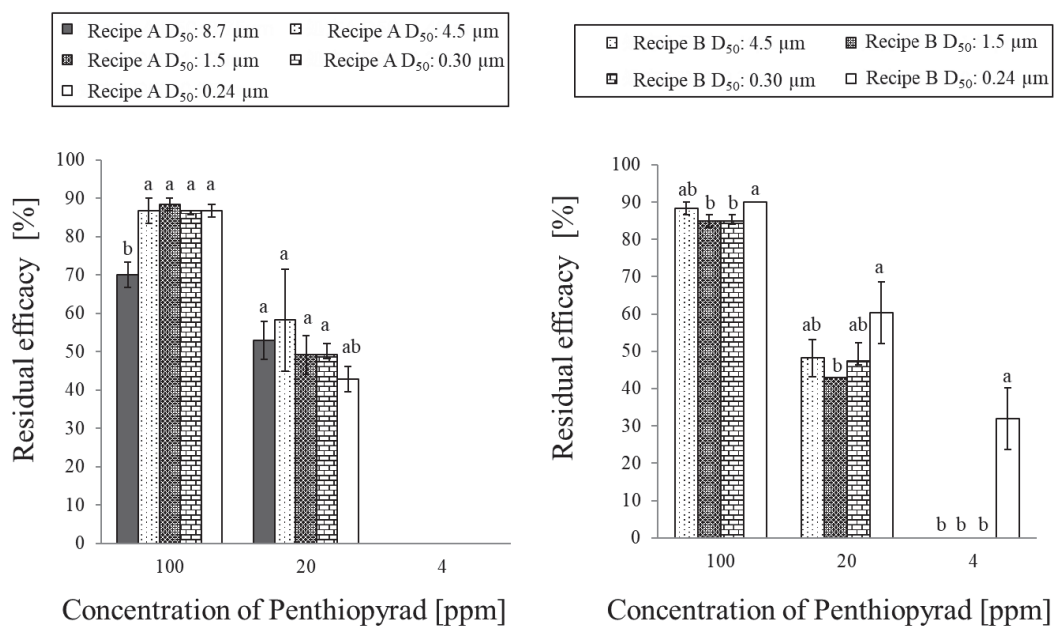


Fig. 2-9 Residual efficacy of penthiopyrad against gray mold 7 days after application

③ キュウリうどんこ病に対する基礎活性の評価

ペンチオピラド水性懸濁ゾルの処方および粒子径分布がキュウリうどんこ病の防除効果に及ぼす影響をポット試験により評価した。処方 A および B において各中位径の検体をペンチオピラド濃度 100 ppm、20 ppm および 4 ppm にて処理し、降雨を行わない処理区の薬効を評価した結果を Fig.2-10 に示す。供試したいずれの散布濃度、ゾルの中位径および処方に依らず、高い活性を示した。これは、ペンチオピラドがキュウリうどんこ病に対して非常に高い活性を有しているため、微量の薬剤処理においても十分な効果が得られるためであると考えられる。

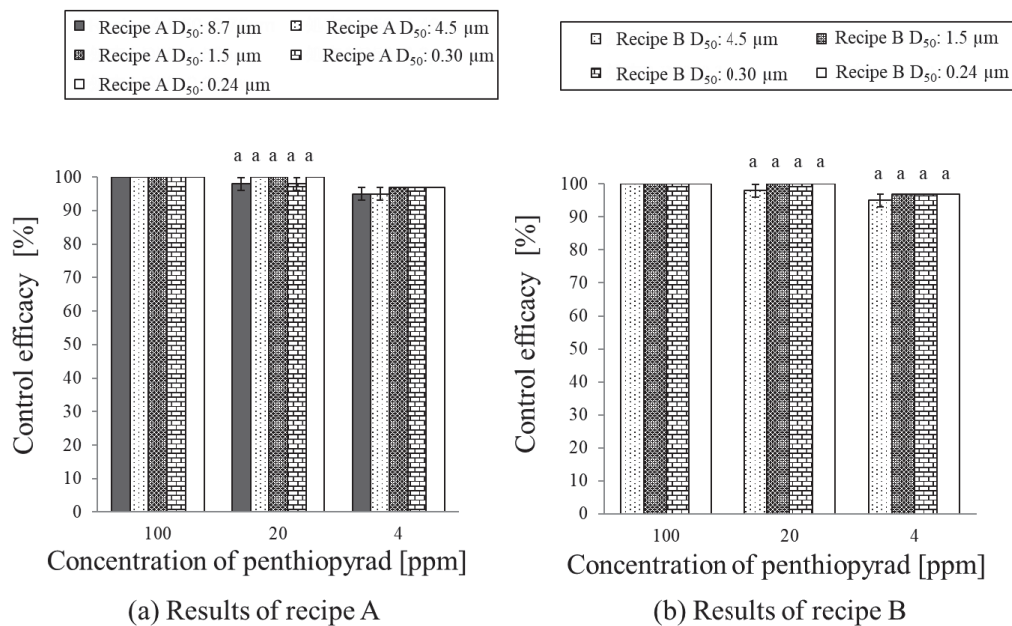


Fig. 2-10 Control efficacy of penthiopyrad against powdery mildew

④ キュウリうどんこ病を指標とした耐雨性の評価

基礎活性試験と同様に薬剤を処理し、薬液を風乾後に人工降雨装置にて 80 mm/h 相当の降雨処理後の薬効（耐雨性）を評価した結果を **Fig.2-11** に示す。処方 A では、散布濃度 100 ppm の条件において、中位径 8.7 μm の検体の防除価がその他の微細な粒子径分布を持つサンプルよりも高く、良好な耐雨性を示した。一方、処理濃度 20 ppm および 4 ppm では、中位径 0.24 μm、0.30 μm と微細な領域および中位径 8.7 μm と粗大な領域で高い耐雨性を示す一方で中位径 4.5 μm および 1.5 μm において耐雨性の低下が認められた。これは処方 A では、分散剤の配合量が少ないため粒子の凝集性が強く、微細粒子が植物表面で凝集体を形成することで降雨による流亡を低減しているためと考えられた。

処方 B は濡れ・分散成分が過剰に配合されているため、降雨により葉面に付着した薬剤が再分散しやすい影響のためか、同一濃度間で比較した場合の処方 A よりも防除効果が低い傾向が認められた。また、処方 A のように粒子径分布による明確な差異は認められず、データの振れが大きい傾向にあった。これは、濡れ・分散に寄与する成分が多いため粒子径の影響よりも降雨の葉面への接触の状況などに強く影響を受けるためであると推察される。

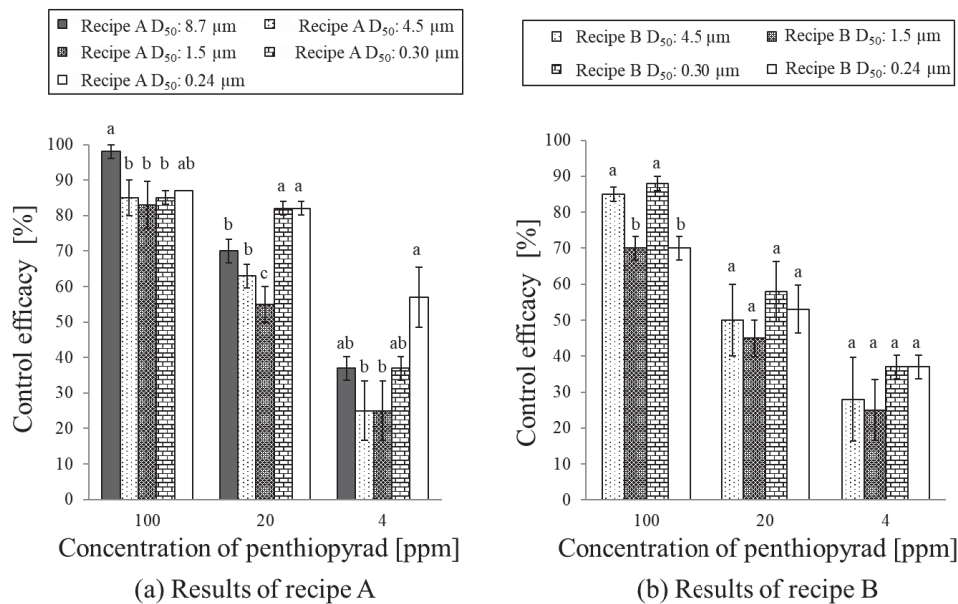


Fig. 2-11 Control efficacy of penthiopyrad against powdery mildew after rainfall

上記①～④にて得られた防除価のうち、ペンチオピラドを実用濃度 100ppm にて処理した結果を整理した図を **Fig.2-12** に示す。実用濃度処理におけるトマト灰色かび病（図中では GM と表記）、キュウリうどんこ病（図中では PM と表記）に対する薬効は、処方および粒子径によらず実用性高い効果を示すことがわかる。また実用濃度処理におけるキュウリうどんこ病の耐雨性は分散・濡れ効果のある界面活性剤を十分量含む処方 B の効果が安定しない傾向を示す一方で処方 A では中位径が $4.5\mu\text{m}$ よりも小さな領域では大きな差異は認められず安定な傾向を示した。また、ペンチオピラドを希薄濃度 4 ppm にて処理した結果を整理した図を **Fig.2-13** に示す。希薄濃度においてもキュウリうどんこ病の薬効は処方および粒子径によらず実用性高い効果を示した。一方、トマト灰色かび病の効果は中位径が小さいほど良好な傾向であった。また、キュウリうどんこ病の耐雨性は分散性に劣る処方 A のサブミクロン領域で向上したのに対して、トマト灰色かび病の残効性は分散性良好な処方 B のサブミクロン領域で向上した。

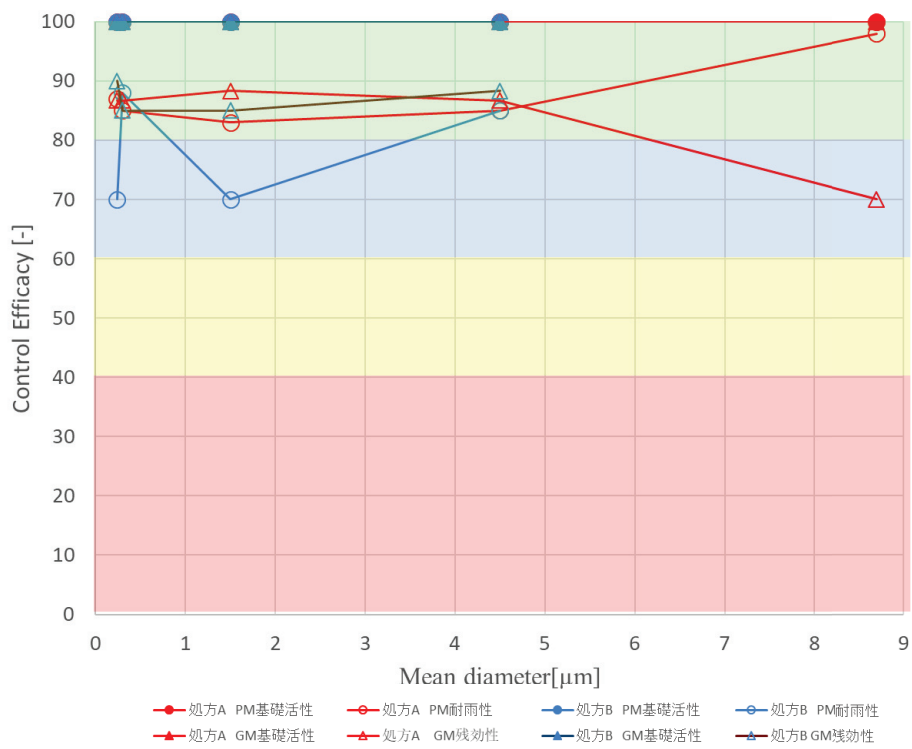


Fig. 2-12 Summary of control efficacy of penthiopyrad in case of practical concentration

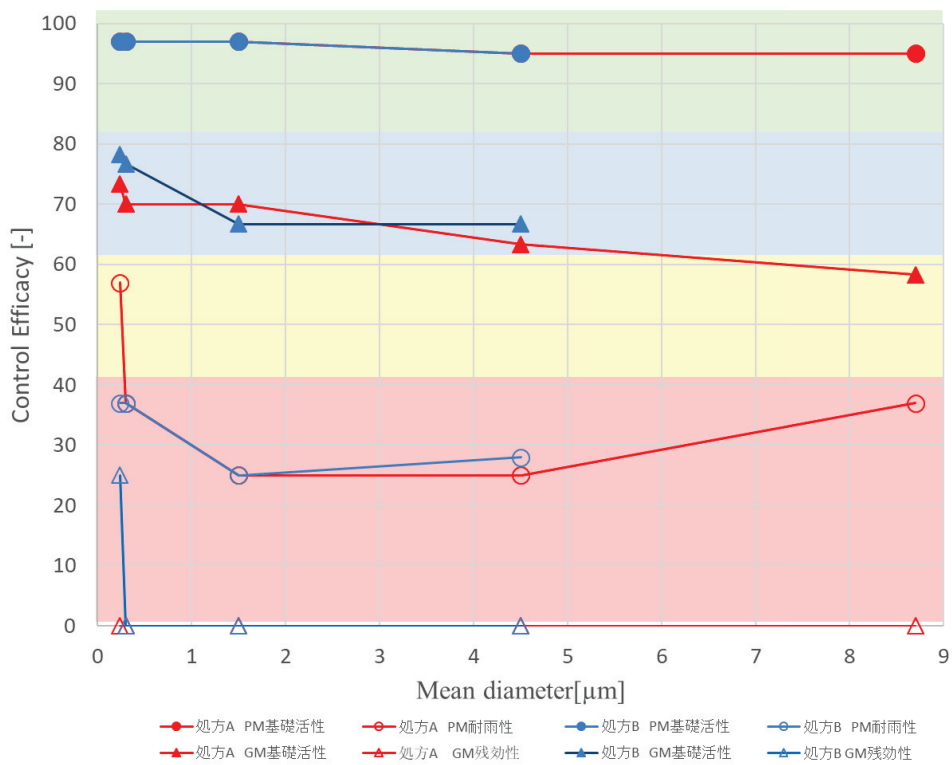


Fig. 2-13 Summary of control efficacy of penthiopyrad in case of lean concentration

2.3.3 供試製剤処方の粒子成長性の評価

ペンチオピラドのキュウリうどんこ病に対する耐雨性およびトマト灰色かび病に対する残効性は、散布後の粒子の分散状態および分散粒子の植物への付着の状態に影響を受けることが示唆された。一方、処方 A、B 共に初期の水性懸濁ゾルの粒子径分布は同等であることから、経時的な凝集性、水希釈時や散布液の乾燥時のペンチオピラド粒子の分散状態の相違およびそれに由来する粒子の植物体表面への付着状態が防除効果の良否に影響を与えると考えられた。そこで、処方 A および B における粒子の分散性を製剤中の粒子の高温保管における粒子成長性ならびに水性懸濁ゾルの水希釈液の付着痕の状態を観察することにより評価した。

① 製剤中での粒子成長性

試製した水性懸濁ゾルを 54°C の条件下において 7 日間保管し、粒子径分布の変化を評価した。Table 2-4 に試験結果を示す。7 日間経時後の中位径の値を初期の中位径の値で除した値を変化率と定義し、粒子成長性の有無を評価した。また Fig.2-14 に処方 A と処方 B の変化率を視覚的に示した図を示す。いずれの処方においても比較的粗大な中位径が 8.7 μm および 4.5 μm の検体ではほとんど中位径の変化が認められず、変化率の値が 1 に近い値であったのに対し、中位径 1.5 μm 、0.30 μm の検体では変化率の値が大きく、粒子成長の傾向が認められた。また、中位径 0.24 μm の検体における変化率は 0.30 μm の検体と比較して小さいが、 σ_g の値が 0.3 μm の検体よりも大きく変化しており、粗大な粒子が増加して粒子径の分布幅は広がる傾向にあることがわかる。処方間の比較では、界面活性剤の配合量の少ない処方 A に対して処方 B の粒子成長率は緩やかであり、当初の狙いとおりに処方 B の分散性は処方 A よりも高いことが確認された。

Table 2-4 Change of particle size distribution after aging storage at 54°C during 2 weeks

a) Recipe A

	D ₅₀ =8.7 μm		D ₅₀ =4.5 μm		D ₅₀ =1.5 μm		D ₅₀ =0.30 μm		D ₅₀ =0.24 μm	
	D ₅₀	σ _g	D ₅₀	σ _g	D ₅₀	σ _g	D ₅₀	σ _g	D ₅₀	σ _g
Initial condition	8.7	1.7	4.5	1.7	1.5	4.6	0.3	2.7	0.24	1.3
7days storage at 54°C	8.3	1.5	5.8	1.5	4.2	1.9	3.8	4.4	0.39	7.1
Change rate ¹⁾ [-]	0.95	0.88	1.29	0.88	2.80	0.41	12.67	1.63	1.63	5.46

b) Recipe B

	D ₅₀ =8.7 μm		D ₅₀ =4.5 μm		D ₅₀ =1.5 μm		D ₅₀ =0.30 μm		D ₅₀ =0.24 μm	
	D ₅₀	σ _g	D ₅₀	σ _g	D ₅₀	σ _g	D ₅₀	σ _g	D ₅₀	σ _g
Initial condition	8.7	1.7	4.5	1.7	1.5	4.6	0.3	2.7	0.24	1.3
7days storage at 54°C	9.4	1.6	5.4	2.4	3.4	1.9	1.6	3.4	0.30	3.8
Change rate ¹⁾ [-]	1.08	0.94	1.20	1.41	2.27	0.41	5.33	1.26	1.25	2.92

1) D₅₀ of 7 days storage at 54°C / D₅₀ of initial condition

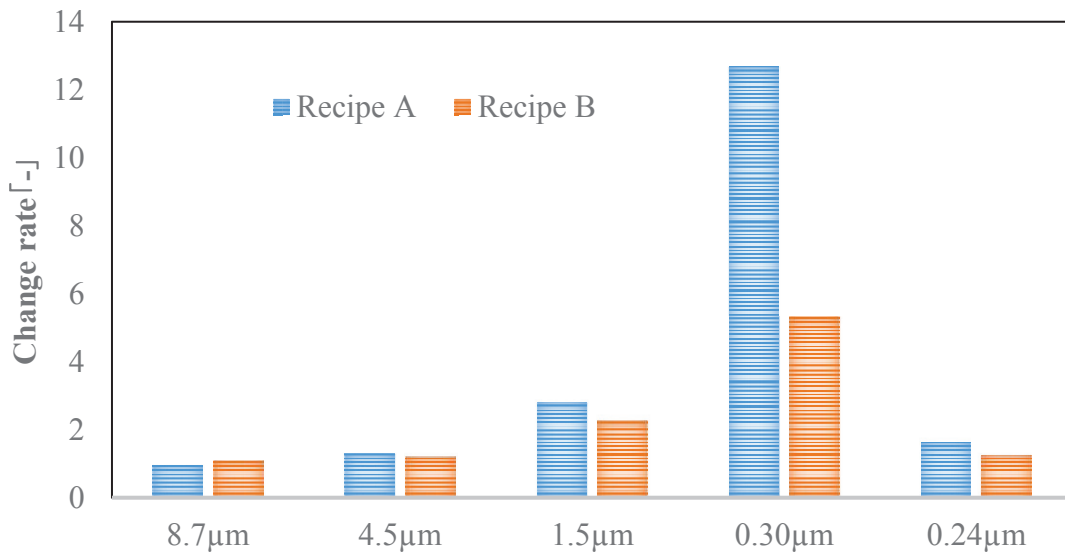


Fig.2-14 Comparison of Change rate between Recipe A and Recipe B

② 散布液付着痕の顕微鏡観察

処方 A の観察結果を Fig. 2-15 に、処方 B の観察結果を Fig. 2-16 に示す。また、それぞれの付着状態を模式的に表した図も付記した。

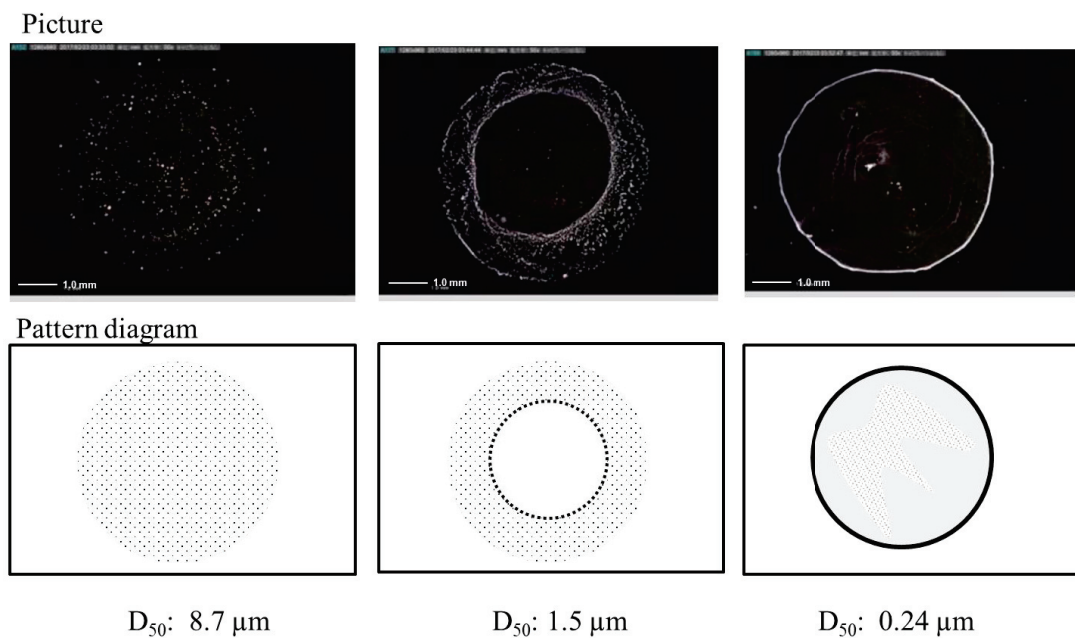


Fig. 2-15 Deposit of recipe A delusion water on acryl board

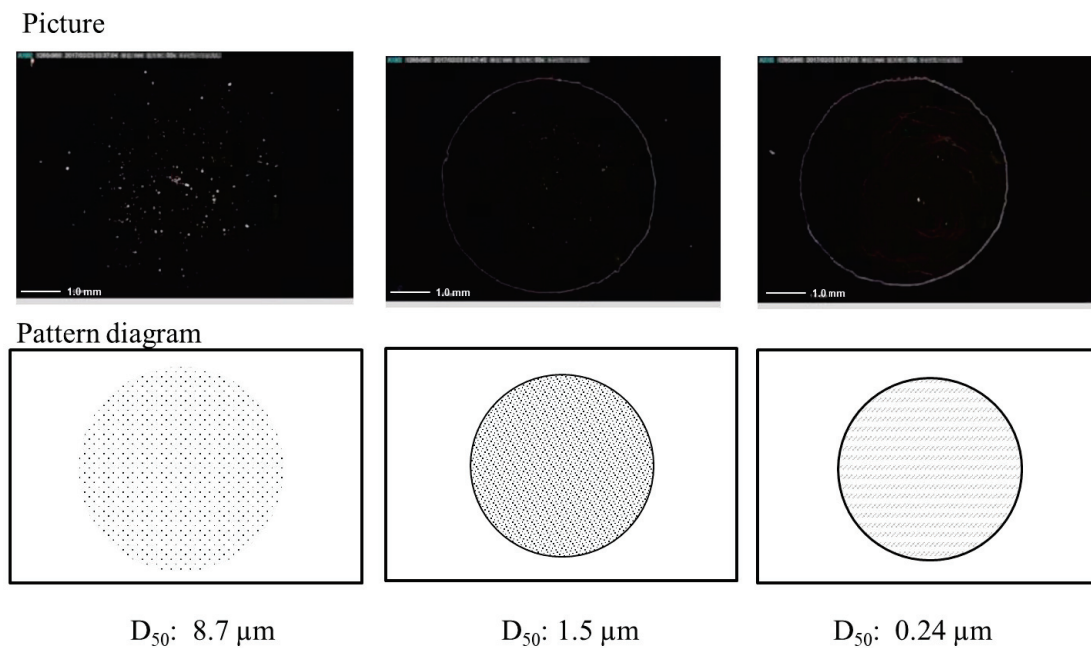


Fig. 2-16 Deposit of recipe B delusion water on acryl board

比較的粗大な中位径 $8.7\ \mu\text{m}$ の散布液の付着痕では、目視でも観察できるような粗大な原体粒子が付着痕に点在するのが観察された。中位径 $1.5\ \mu\text{m}$ 散布液の付着痕については、処方 A において一部粗大粒子の沈殿が認められたのと比較し、処方 B では不明確であるものの水滴からの水の蒸発により生じた液滴内の流れに沿って水滴の縁の部分に沈降粒子が集積したいわゆるコーヒーリングの形成が観察され、リングの中の凝集粒子の沈殿は減少した。中位径 $0.24\ \mu\text{m}$ の散布液の付着痕では処方 A、B 共にコーヒーリングが明確に形成される傾向が認められたが、処方 A ではリング周辺を中心に粒子の凝集体とみられる比較的粗大な粒子の沈殿も認められた。また、処方 B ではリング班の形成が認められる一方で、処方 A よりもリング班は不明瞭であり、リング班への粒子の集積量が比較的少なくリング内部に粒子が均一に分布されていることが示唆された。すなわち界面活性剤の配合量の少ない処方 A の分散液中では散布後の水滴中で粒子の凝集が形成され、凝集体として沈殿集積しつつ、コーヒーリングを形成する傾向にあった。一方で、処方 B では粒子の分散状態が良好であり、水滴が乾燥する間際まで分散状態が保たれ、結果として均一分布を呈する付着痕が形成されたと考えられた。

ペンチオピラドのキュウリうどんこ病に対する耐雨性は、粒子径が粗大である領域ならびに界面活性剤の配合量が少ない処方 A で良好である傾向を示していた。降雨による薬剤の効果が減少する原因は主として植物表面に付着していた薬剤が降雨により流亡することに依ると考えられる。粗大な粒子は水への溶解速度が遅くなり、耐雨性が良好となることが想定され、実際中位径 $8.7\ \mu\text{m}$ の検体が良好な耐雨性を示した。一方、中位径が $0.24\ \mu\text{m}$ 、 $0.30\ \mu\text{m}$ といった微細な検体では、コーヒーリングへの粒子の集積や水中で凝集した粒子が沈殿することにより、水への溶解分散速度を抑制でき、結果として耐雨性が向上していることが推察された。実際、ペンチオピラドが比較な条件下では界面活性剤の配合量が少なく、凝集傾向が強い処方 A における微細粒子の耐雨性が処方 B と比較して高い傾向が認められた。一方、トマト灰色かび病に対する活性に関しては、分散性の優れた処方 B において微細な粒子、すなわち比表面積の大きな検体において優れた薬効を示す傾向が認められた。

以上の結果を踏まえて、実用的なペンチオピラド水性懸濁ゾルの粒子径について考察する。トマト灰色かび病の防除効果については、分散性が良好な処方 B において微細な粒子径を持つ検体において高い防除効果を得られることが明らかとなった。またキュウリうどんこ病の耐雨性については、粗大な粒子径、および処方 A にて微細な粒子を散布液中で凝集させた場合に良好な効果が得られる傾向であった。ペンチオピラドは植物体に取り込まれることなく、植物体表面に維持されて薬効を発揮することから、ペンチオ

ピラドの理想的な付着状態は、微細な粒子が均一に付着すると同時に適度の割合で凝集を形成している状態であると考えられる。すなわち散布液跡に明確にコーヒーリングを形成し、かつその内部に微細粒子が存在する状態であると考えられる。また、散布液が葉面に付着し、乾燥後の理想的な粒子径分布は、**Fig.2-17**に示すようにサブミクロン領域と10 μm 近辺の粗大領域に粒子径分布を持つ状態であり、このような分布が得られるように界面活性剤の配合量を選抜するのが効果的であると考えられる。

なお、これらの効果の差異は実用処理濃度では明確な差異が認められないが、ペンチオピラド希薄な領域で有意な差があり、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を行うことで、ペンチオピラドの有効処理濃度の低減すなわち防除コスト低減の可能性を示している。一方で、工業化においては凝集性の付与は製剤品質の低下、すなわち保存安定性の劣化のリスクがあること、サブミクロン領域までの粉碎による製造コスト上昇を考慮した粒子径を選択する必要がある。

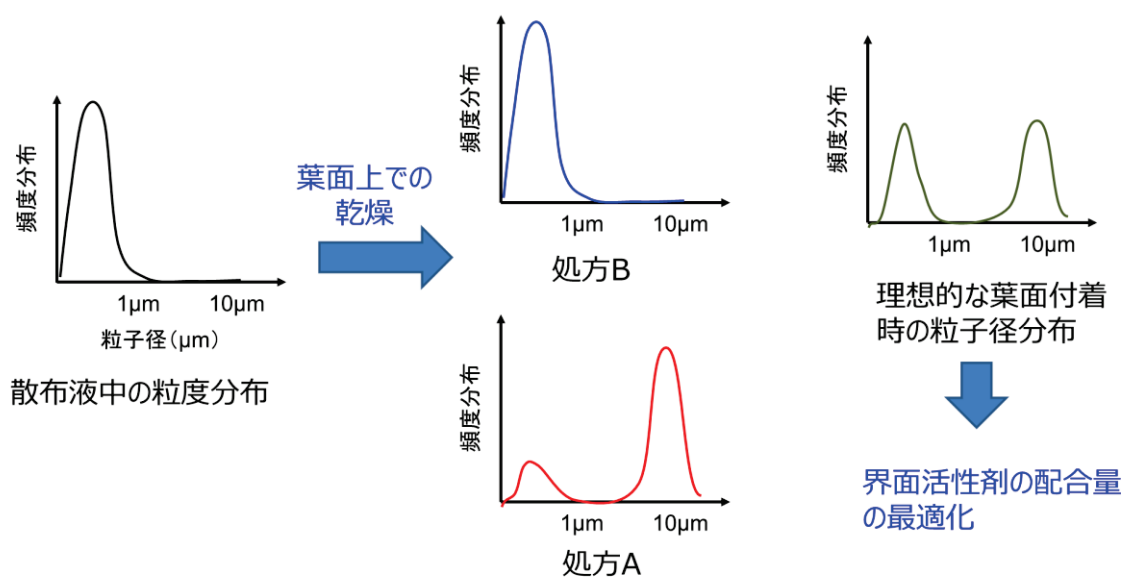


Fig. 2-17 Conceptual diagram of ideal particle size distribution on the leaves

2.4 結言

ペンチオピラド水性懸濁ゾルにおけるペンチオピラドの粒子径分布が植物病害に対する薬効に与える影響について、粒子径および粒子の分散状態の異なる検体間での薬効評価およびその付着痕の観察を行い、以下の知見を得た。

(1) ペンチオピラドの実用濃度 100 ppm の散布ではいずれの粒子径、処方においても良好な防除効果を示した。

(2) ペンチオピラドの希薄濃度 (20 ppm、4 ppm) の散布においては、サブミクロンまで粉碎した粒子に応じて高い防除効果を示す傾向を示した。また、その防除効果は製剤の分散性に影響を受けることが判明した。分散性が低い場合にはキュウリうどんこ病の薬効が向上する傾向を示し、分散性が良好の場合はトマト灰色かび病の防除効果が高くなる傾向を示した。

(3) 散布液付着痕の観察から、分散性が劣る処方におけるサブミクロン粒子の耐雨性の向上は微細粒子の凝集・集積による水溶解速度の低下にあると考えられる。すなわち明確なリング班を形成しつつ、リング班内に微細粒子が均一に分布した状態が理想的な付着状態であると推察される。

(4) 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。

使用記号

D_{50}	: Mean diameter	[μm]
N	: Severity of untreated control	[-]
n	: Severity of treated plot	[-]
p	: Significance level	[-]
σ_g	: Geometric standard deviation	[-]

参考文献

- 1) Y. Yanase, H. Katsuta, K. Tomiya, M. Enomoto, O. Sakamoto, Development of a novel fungicide penthiopyrad, *J. Pestic. Sci. Japan* 38(3) (2013) 167-168.
- 2) Y. Yanase, J. Kishi, S. Inami, H. Katsuta, Y. Yoshikawa, Biological activity and disease controlling efficacy of penthiopyrad, *J. Pestic. Sci. Japan* 38(4) (2013) 188-193.
- 3) T. Uejima, K. Yakumaru, T. Ito, T. Kondo, A. Sakamoto, K. Takita, Low Volume Application by Fine Dust Formulations (FD Formulations) as a New Method for Pest Control in Green House, *J. Pestic. Sci. Japan* 1 (1976) 123-130.
- 4) M. Fujimoto, A. Nishida, S. Yamamoto, T. Nakamura, The Influence of Particle Size on Acaricidal Effectiveness of Binapacryl to the Citrus Red Mites, *J. Pestic. Sci. Japan* 6 (1981) 301-306.
- 5) T. Uejima, On New Formulations of Pesticides in Japan To, *J. Pestic. Sci., Japan* 8 (1983) 125-130.
- 6) K. Tanizawa, M. Fujimoto, K. Kawakubo, F. Kasai, T. Honma, T. Nakamura, Influence of the Particle Size on the Herbicidal Efficacy of Pyrazolate, *J. Pestic. Sci. Japan* 12 (1987) 635-641.
- 7) K. Tsuji, J. Wada, S. Yonemura, Formulation Chemistry and Technology, *J. Pestic. Sci. Japan* 15 (1990) 722-735.
- 8) Pesticide Science Society of Japan, Special Committee of Japan Agricultural Formulation and Application. Pesticide Formulation Guide, Japan Plant Protection Association (1997) 189-192.
- 9) T. Namakura, H. Simizu, M. Fujimoto, Y. Takahi, Y. Kondo, The Influence of Particle Size on Effectiveness of Pentachlorobenzyl Alcohol to Rice Blast and Preparation of the Suspension Concentrate, *J. Pestic. Sci.* 6 (1981) 299-300.
- 10) L.L. Bergeson, Nanosilver: US EPA's Pesticide Office Considers How Best to Proceed, *Environ. Qual. Manage.* 19 (3) (2010) 79-85.
- 11) L.L. Bergeson, Nanosilver Pesticide Products: What Does The Future Hold?, *Environ. Qual. Manage.* 19 (4) (2010) 73-82.
- 12) D.M. Bowman, G.A. Hodge, A Small Matter of Regulation: An International Review of Nanotechnology Regulation. *Columbia Sci. Technol. Law Rev.* 8 (2007) 1-32.
- 13) Y. Jianhui, H. Kelong, W. Yuelong, L. Sugin, Study on anti-pollution nano-preparation of dimethomorph and its performance, *Chin. Sci. Bull.* 50(2) (2005) 108-112.

第3章 農薬水性懸濁ゾルの効率的な生産方法の検討

3.1 はじめに

農薬の製剤型の一つである水性懸濁ゾルは、従来の水和剤、粉剤および乳剤といった剤型と比較して、「粉立ちが無い」、溶剤を使用していないため「作業者への安全性が高い」などのメリットを有するため世界中で広く普及している。第2章においてペンチオピラド水性懸濁ゾルの粒子径制御とその生物効果の相関に関する検討を行い、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を行うことで、ペンチオピラドの有効処理濃度の低減すなわち防除コスト低減の可能性を示した。一方で、第1章にて示したように、農薬水性懸濁ゾルを対象にした湿式粉碎工程の生産性に関する研究成果はノウハウ的な要素を多分に含むため公となることはほとんどないのが現状である。また、様々な業界において粉碎効率を向上させるための方策として、粉碎工程に分級工程が広く導入されているが、農薬水性懸濁ゾル製造に導入された事例はほとんど報告されていない。そこで、本章では農薬製造にて汎用的に用いられている湿式粉碎機ビーズミルを用いて、ペンチオピラド水性懸濁ゾルを効率的に製造可能な製造条件を明らかにすることを目的に粉碎試験を行った。また、さらなる生産性向上を目的に湿式分級機の導入を検討した。導入する湿式分級機としては構造が簡単で安価に導入が可能な液体サイクロンを選抜した。一方、農薬水性懸濁ゾルの製造に導入するためには液体サイクロンの更なる分級性能の向上が必須であることから、液体サイクロンのアンダーフロー部の改良による分級性能の向上を検討した。

3.2 ビーズミルを用いた効率的なペンチオピラド水性懸濁ゾルの製造

3.2.1 緒言

農薬水性懸濁ゾル製剤の製造には湿式粉砕機、中でもビーズミルが広く使用されている。ビーズミルでは、攪拌機で球状媒体（ビーズ）、液体および被粉砕物を激しく混合することによりビーズの間で衝撃、剪断、摩擦などの力を受けて粉砕が行われる。ビーズミルは比較的容易に被粉砕物を 3 μm 程度の微粒子まで粉砕することができ、また粉砕条件によっては 1 μm 以下（サブミクロン）の微粒子を得ることもできることから、農薬以外の工業分野でもその活用が広がっている。

ビーズミルの粉砕能力は、ビーズの選択（材質、粒子径）、被粉砕物の粉砕機での滞留時間、攪拌機の数などによって変わり、また被粉砕物と液体からなるスラリーの固形分濃度や粘度も粉砕性に影響を与える。一方で、第 1 章で述べたように農薬水性懸濁ゾルを対象にした湿式粉砕工程の製造性に関する研究成果はほとんど公になっていない。そこで、本節では農業用殺菌剤ペンチオピラドの水性懸濁ゾル製剤について、湿式粉砕機ビーズミルを用いた粉砕工程を効率化するための操作条件やスラリーの固形分濃度を明確にするため検討を行った。

3.2.2 実験装置および方法

Fig.3-1 にペンチオピラド水性懸濁ゾル用スラリーの製造フローを示す。湿式粉砕機として横置き型ビーズミルであるダイノミル KD 型（㈱シンマルエンタープライゼス製）を用いた。粉砕試験にはペンチオピラド工業化処方を用いた。ハンマーミルにて予備粉砕を行ったペンチオピラド原末に界面活性剤、消泡剤および増量剤などの補助剤成分を加え、スリーワンモーターにて攪拌して得られたペンチオピラドスラリーを種々の操作条件のダイノミルにて粉砕することにより各条件の粉砕性を評価した。粒子径分布は、第 2 章に記載した条件にて、レーザー回折・光散乱式粒子径分布測定器（堀場製作所製 LA-950）により測定した。

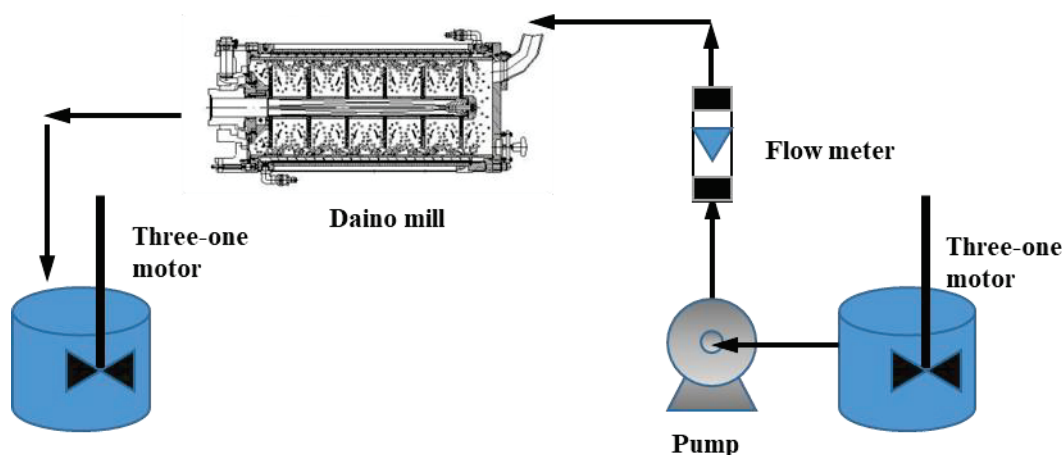


Fig. 3-1 Experimental setup of milling process for penthiopyrad slurry

3.2.3 実験結果および考察

ビーズミルの運転条件がペンチオピラドスラリーの粉砕性能に与える影響を精査した。ビーズミルの粉砕性能に影響する操作条件は、例えば被粉砕物の供給速度（滞留時間）、ビーズの材質・粒子径・充填率、攪拌機構（ローター）の回転数・形状、スラリーの供給温度・固形分濃度など様々ある。一方で、同一の機器で多くの品目を製造する農薬製剤工場の場合は製造効率の低下を招くためビーズの条件を変更することは望ましくない。そこで、ビーズとして 0.8~1 mmφ に分布を持つガラス製ビーズを充填した条件下において、種々の粉砕条件を変動させた場合の粉砕性能を評価した。

① スラリー固形分濃度ならびにビーズ充填率の影響

スラリー固形分濃度が低ければ被粉砕物の粒子は確実に補足されて粉砕速度が上がると思われるが、一方で、固形分濃度が低い場合にはビーズと被粉砕物の接触確率が低下するとも考えられるため、低固形分濃度が必ずしも良い結果になるとは言えず、最適な固形分濃度が存在するといわれている。また、ビーズミル内のビーズの数は運転中常に一定であるが、スラリー中の粒子の数は粉砕が進むにつれて変化するため、実験的に最適な条件を見出す必要が生じる。Fig.3-2 にスラリー中のペンチオピラド（固形分）濃度を 50%、55%、62%および 68.5%と変化させた場合に、粉砕後に得られたスラリーの粒子径分布を比較した図を示す。スラリー中の固形分濃度を 68.5%から 62%、55%と減少させるにつれて粉砕物の粒子径分布が図の左側にある微細領域にシフトし、粉砕効率が向上しているのがわかる。一方で、固形分濃度を 50%まで低減すると粉砕効率は逆に低下しており、62%

品と同等の粉砕効率を示した。これは、スラリー中の固形粒子とビーズとの接触確率が低下したことにより、粉砕効率が低下した影響であると考えられる。この結果、検討に用いた処方構成および粉砕条件ではペンチオピラドの粉砕効率は固形分濃度 55%近傍で最も良好な粉砕効率を示すことが示唆された。

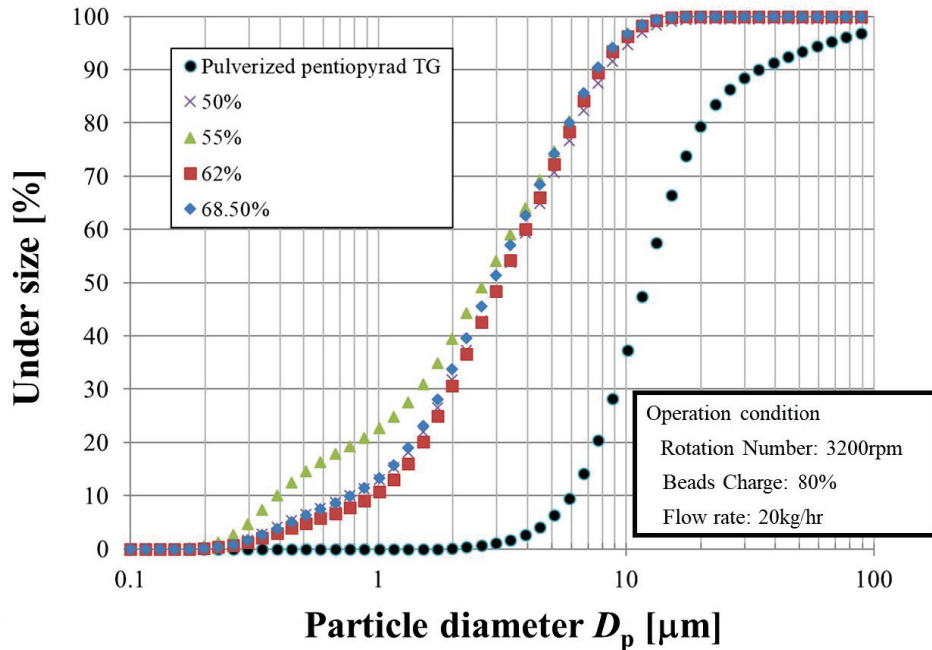


Fig.3-2 Effect of solid concentration in slurry on milling efficiency

② ビーズ充填率の影響

スラリー中の被粉砕物は粉砕機中にてビーズと接触することにより粉砕されることから、ビーズ充填率を高めることにより粉砕効率を向上することが可能となる。一方で、ビーズ充填率が高い場合には、ビーズミルの動作時の動力機への負荷が大きくなるため注意が必要である。Fig.3-3 にビーズの充填率を 80%および 85%とした条件にてペンチオピラドスラリーの粉砕性を評価した結果を示す。本試験に使用したダイノミル KD 型におけるビーズの最大充填率は 85%であるが、ビーズ充填率を 85%から 80%に低減させた場合においても得られる粉砕物の粒子径分布はほぼ同等であり、粉砕性の低下は認められなかった。また、別途実施した試験にてビーズ充填率を 70%とした場合には粉砕性能が大きく低下する結果が得られた。これらの結果からビーズミルの動作時の負荷を考慮するとペンチオピラドスラリーの粉砕には、ビーズ充填率 80%が望ましいと考えられた。

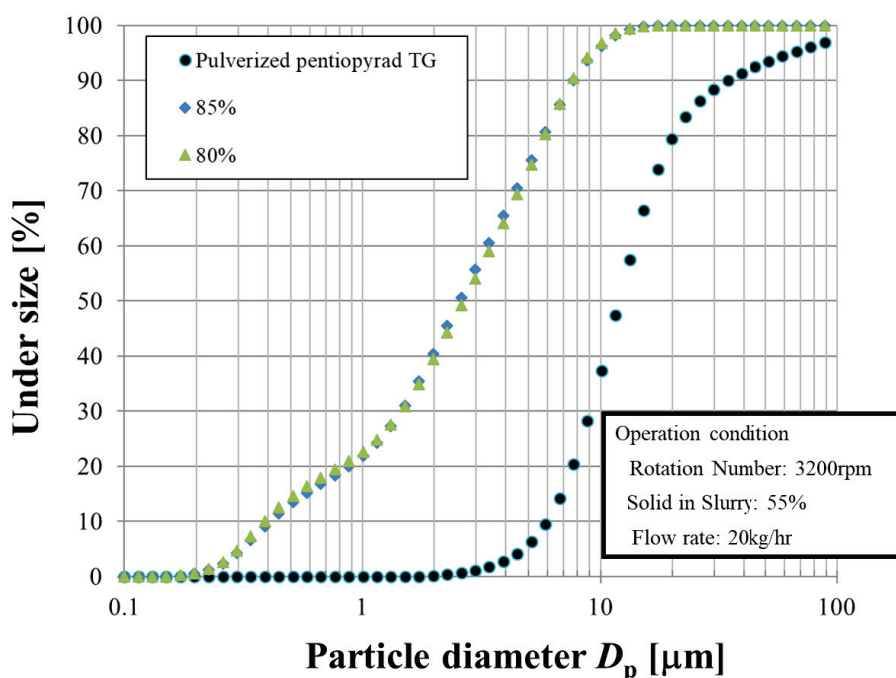


Fig. 3-3 Effect of beads charge rate in beads mill on milling efficiency

③ 粉砕機の回転数が粉砕性に与える影響

粉砕機の攪拌機構の形状と周速は粉砕性能に係る大きな要因の一つである。一般的に硬い一次粒子の粉砕や結合の強い凝集粒子の解砕には高速運転が望ましいといわれている。一方で、軟らかい粒子の粉砕では攪拌機構の周速が速いと粒子に与えるエネルギーが強くなりすぎるために再凝集を生じることがある。そのため、被粉砕物や攪拌機構に応じて適切な回転速度を設定する必要がある。本実験で使用したビーズミルの攪拌羽根はダイノミル KD 型の汎用的な攪拌機構である手裏剣型の構造を用いた。Fig.3-4 に粉砕機の回転数を 2000 rpm、2500 rpm、3200 rpm および 4000 rpm と変化させた粉砕試験結果を示す。予想されたとおり、粉砕機の回転数が 2000 rpm から 2500 rpm、3200 rpm と上昇するほど、すなわち周速が速くなるほど粉砕性が向上する傾向を示した一方で、回転数 3200 rpm と 4000 rpm の条件間ではほとんど粉砕物の粒子径分布に変化は認められなかった。よって本条件におけるペンチオピラドスラリーの粉砕においては回転数 3200 rpm 近辺に最適値が存在することが示唆された。

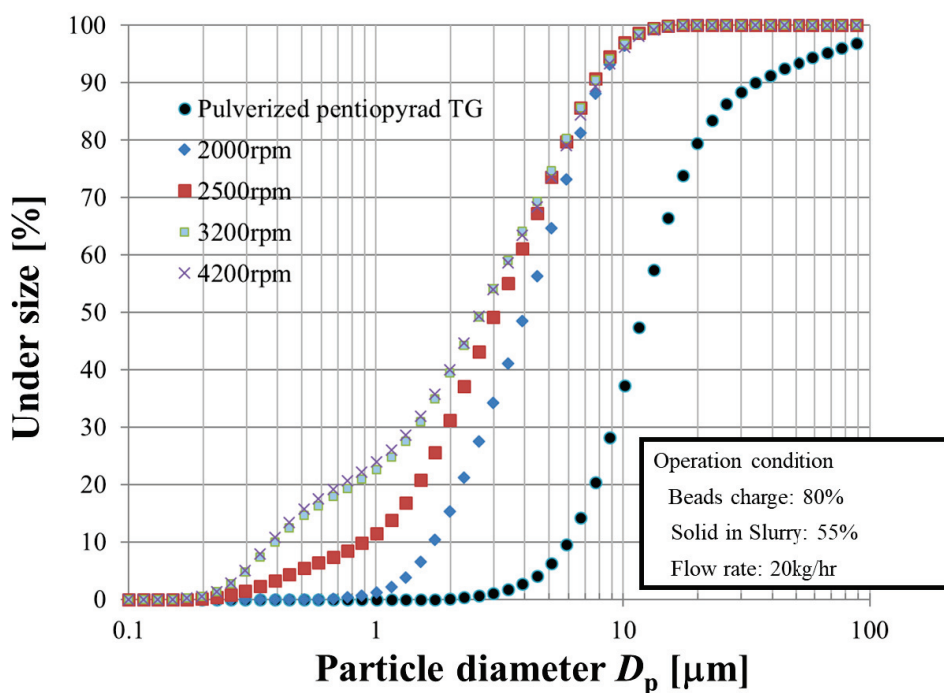


Fig. 3-4 Effect of rotation number of beads mill on milling efficiency

④ スラリー供給速度が粉碎性に与える影響

スラリーの供給速度を調節することによりスラリーのビーズミル内の滞留時間を変化させた場合の粉碎性を評価した。一般的に被粉碎物がビーズミル内に滞留する時間が長くなるほど被粉碎物とビーズの接触確率が高くなるため、粉碎性能の向上が期待できる。

Fig.3-5 にスラリー供給速度を 10 kg/hr、20 kg/hr、30 kg/hr および 40 kg/hr と変化させた場合に得られる粉碎物の粒子径分布を比較した図を示す。予想されたとおり、スラリー供給速度を低下させ、ビーズミル内のスラリー滞留時間が上昇するにつれて粉碎物の粒子径分布が微粉領域にシフトし、中位径が小さくなっている。一方で、粉碎が進むほど粒子径分布はブロードとなる傾向を示した。

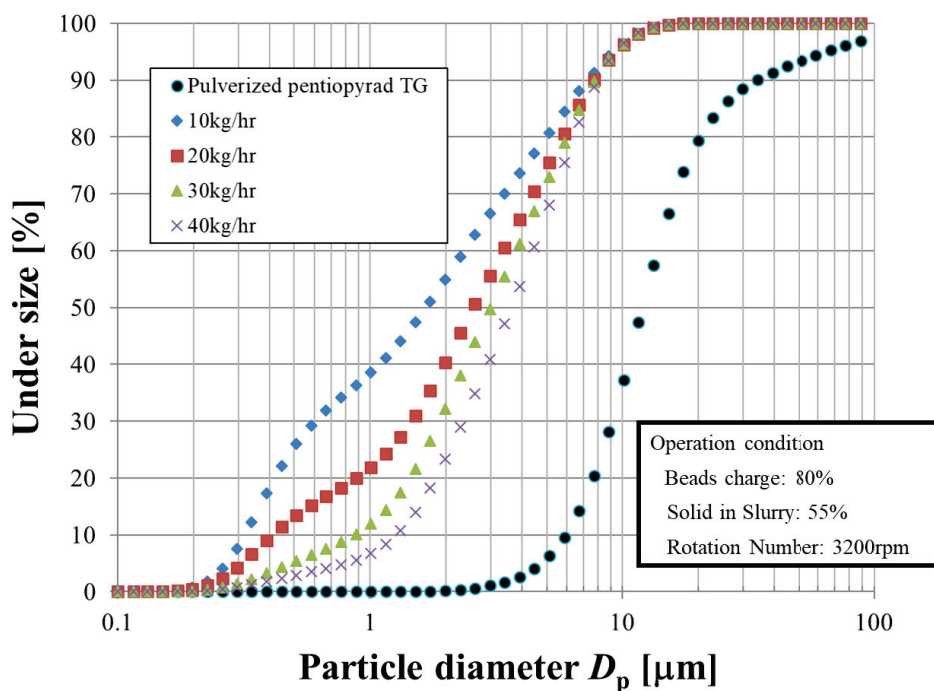


Fig. 3-5 Effect of rotation number of beads mill on milling efficiency

以上のようにダイノミル KD 型を用いた効率的なペンチオピラドスラリーの粉砕条件を検討した結果、スラリー中の固形濃度を 55%とし、0.8 mm~1.0 mmφ ガラスビーズを 80%充填し、加えて手裏剣型の攪拌機構の回転数を 3200 rpm とした操作条件が最適条件のひとつであることが明らかとなった。また、さらにスラリーの供給量を調節することにより微細な粒子径分布を持つ粉砕物が得られた。

⑤ 粉砕機パス回数の影響

Fig.3-6 に同一操作条件下のビーズミルにて複数回スラリーを粉砕させるパス方式を採用した場合に得られる粒子径分布の一例を示す。パス回数を増加することにより、スラリーの供給速度を下げた試験結果と同様にミル内の滞留時間が増加し、粉砕物の微細化が進み、パス回数 3 回の検体では中位径 3 μm 以下のスラリーが得られた。また、Fig.3-5 に示した供給速度を低下させた場合と同様に中位径は小さくなるものの粒子径の分布はブロードとなる傾向を示した。

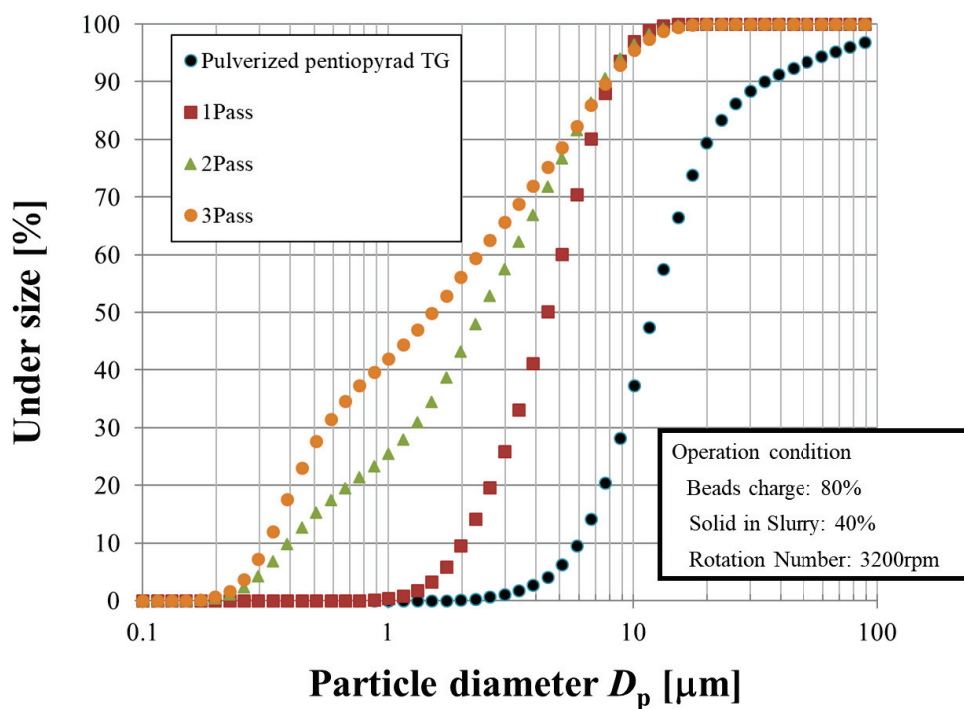


Fig. 3-6 Effect of rotation number of beads mill on milling efficiency

農薬水性懸濁ゾル製剤では、農薬有効成分などの固形成分を農薬製品の有効年限である3年～5年の長期間にわたり、水中に安定して懸濁させる必要がある。そのため良好な経時安定性を得るために、固形成分を予め微細化しておくのが効果的な方策である。そのため、一般的には粒子の最大径を10 μm 以下に、望ましくは7 μm 以下に粉砕することになる。第2章において、ペンチオピラド水性懸濁製剤の生物効果を最大限に引き出すためには中位径をサブミクロン領域まで粉砕し、適度な凝集性を付与するのが効果的であるとの知見を得た。本節の検討結果から、汎用的なビーズミルを用いてサブミクロン領域に中位径の粉砕物を得るのは容易ではないが、パス回数の増加や微粉砕が可能な高性能なビーズミルの導入した2段粉砕を行うなどの対策を行えば微細な粒子径分布を持つスラリーの生産が可能となる見通しが得られた。

3.3 高性能液体サイクロンの開発および農薬水性懸濁ゾルへの応用

3.3.1 緒言

湿式分級機の中でも特に液体サイクロンは、構造が単純で低コストで設計・運用できるため、固液流体の分離や分級装置として広く使用されている。近年、液体サイクロンへの可動ガイド板、らせん上の流入口の導入・改良、さらにスラリー温度を上昇することによって、50%分離径 5~30 μm の高精度分級が可能となっている^{1) 2)}。例えば、吉田らはらせん状の流入口を設けた液体サイクロンを用いることによって、従来の接線方向への流入と比較して、分級性能が向上することを報告している。また、スラリー供給温度が上昇することにより、液体粘度が低下するため、供給スラリー温度の上昇に伴って液体サイクロンの分離径が小さくなることを報告している²⁾。また、吉田らは、ブローアップおよびアンダーフローの両方の手法を使用して、アンダーフロー側の微粒子量をアンダーフローの比率未満に抑えることができることを見出している³⁾。1章で述べたように、この他にもオーバーフロー部の最適化構造に関する検討を中心に、液体サイクロンの性能向上のため様々な研究が実施されている^{4)~10)}。

液体サイクロンを用いて農薬水性懸濁ゾルをはじめとしたスラリー粒子を分級するためには、分級性能をさらに高める必要があり、産業用液体サイクロンの最近の関心は運転時の高い分離性能とその分離径の制御に向けられている。吉田らは、乾式サイクロンにおいて捕集箱上部に円錐部を設置することで集塵効率が向上すると報告している¹¹⁾。液体サイクロンにおいても同様に円錐部を設置することによる集塵性能の改良が期待されるが、この点は十分に検討されていなかった。そこで、本節では捕集箱（アンダーフロー部）上部に円錐部や傾斜した壁面を設けるなどサイクロン内の下降流を制御する構造に着目して液体サイクロンの性能向上の可能性を検討した。また、農薬水性懸濁ゾル製造への適用の可能性について考察した。

3.3.2 実験手法

① 実験装置及び方法

液体サイクロンでは粒子に作用する遠心力の相違を利用して、粗大な粒子は下部からアンダーフローとして回収し、微細な粒子は上部からオーバーフローとして回収する構造となっている。液体サイクロンでは、乾式サイクロンと異なり、常時アンダーフロー部から主流量の約 10%~20%の流量割合をブローダウンし、スラリーを排出している。

Fig.3-7 に本研究で用いた実験装置の模式図を示す。液体サイクロンの直径は 20mm であり、強い回転流を生成するために、2 種の流入部をサイクロンの接線方向に導入した¹²⁾。なお、2 つの入口における平均入口流速は同じ値に制御し、また温度制御装置を用いて入口流体温度を一定(40℃)に保った。

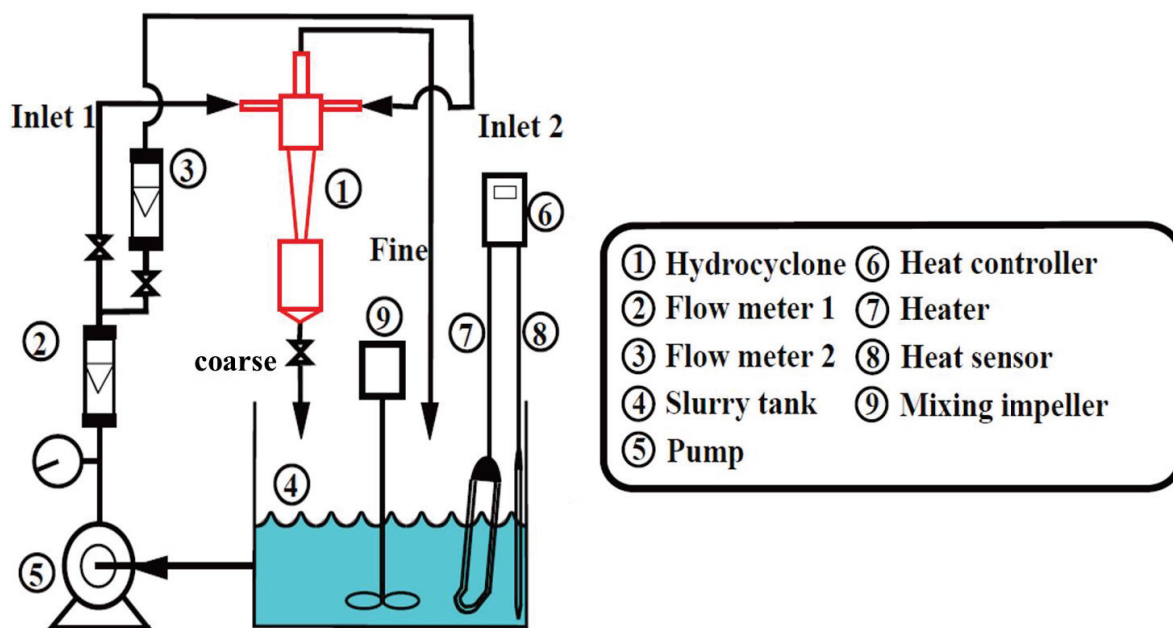


Fig.3-7 Experimental setup of hydro cyclone

Fig.3-8 に本研究で使用したサイクロンの模式図を示す。S 型サイクロンは標準の形状であり、A 型サイクロンはアンダーフロー部に傾斜した壁面を設けた改良サイクロンである。これは、傾斜壁の設置によりアンダーフローの平均流速を上昇させ、粒子の捕集効率を向上させる効果を意図した改良である。B 型サイクロンと C 型サイクロンにはそれぞれ粒子の再飛散を抑制する目的で、アンダーフロー部上部に異なる形状のセンターロッドを設置した。D 型サイクロンは、A 型と C 型の改良を組み合わせた液体サイクロンである。D 型では、傾斜壁とセンターロッドの効果によりアンダーフロー部の下向きの流体の平均速度が最大になるため、粒子捕集効率も最大になると考えられる。

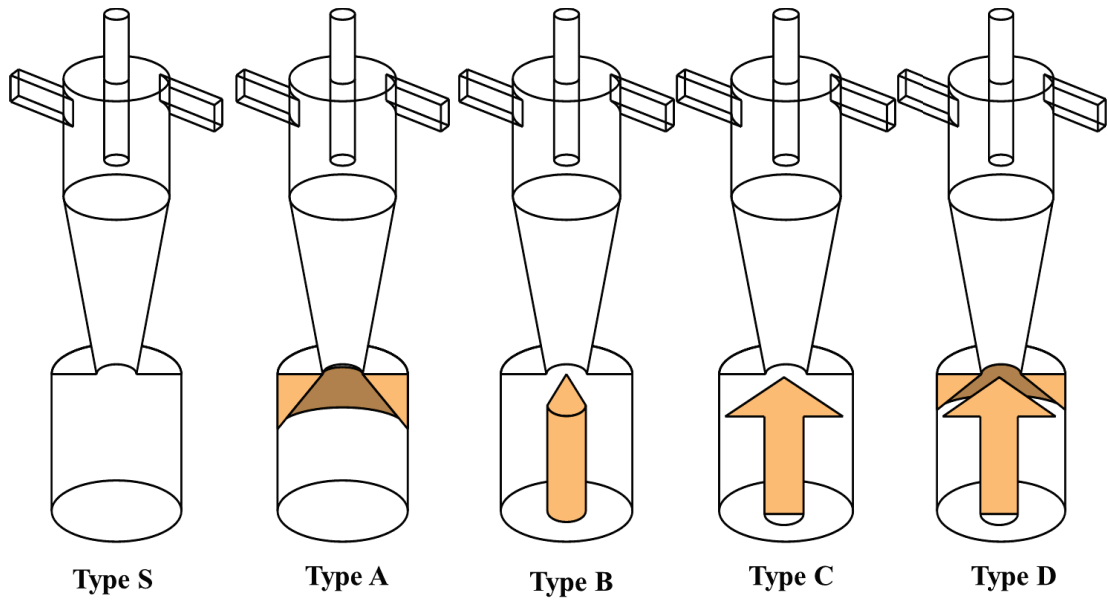


Fig. 3-8 Various types of hydro cyclones

Fig.3-9 に各サイクロンの寸法を示す。A 型サイクロンでは、傾斜壁の傾斜角度 α を 0° から 70° に調節して用いた。B 型サイクロンのセンターロッドの直径は 10 mm と 20 mm の 2 種を用いた。また、C 型サイクロンにおける円錐部 A の底部の直径は 10 mm から 35 mm に調節して評価した。

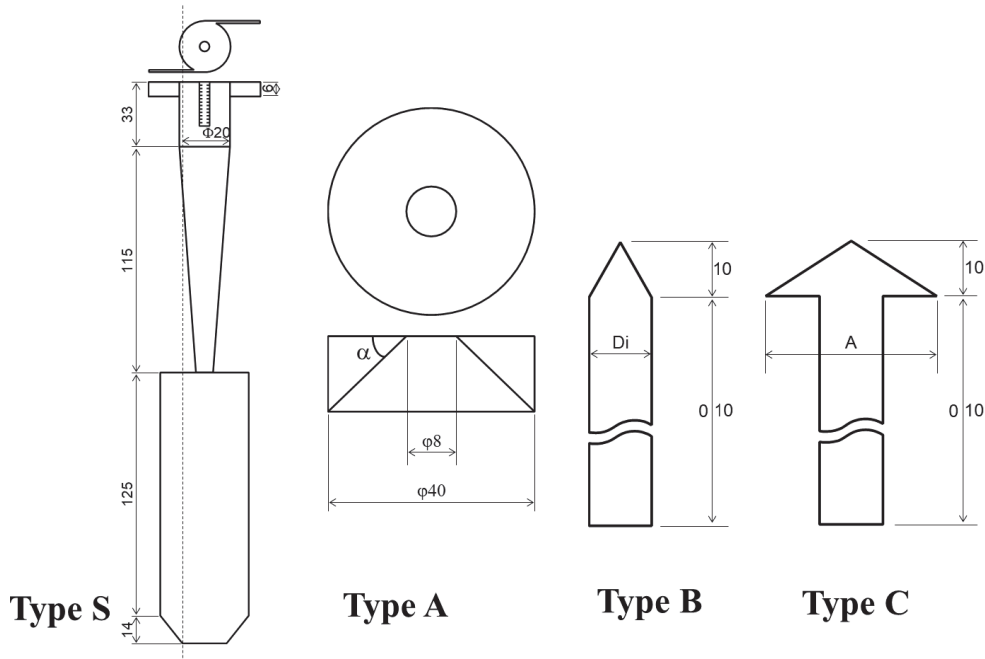


Fig. 3-9 Dimensions of hydro cyclones

部分分離効率は、以下の式により算出される部分分離効率 $\Delta\eta$ を用いて評価した。

$$\Delta\eta = \frac{m_c f_c \Delta D_p}{m_c f_c \Delta D_p + m_s f_s \Delta D_p} \quad (1)$$

上記の式において、 m_c および m_s は、それぞれ、アンダーフロー部およびオーバーフロー部において捕集された粒子の重量を表している。また、 f_c および f_s は、アンダーフロー部およびオーバーフロー部にて捕集された粒子の粒子径分布を表している。粒子径分布はレーザー回折・光散乱式粒子径分布測定器（堀場製作所製 LA-950）を用いて測定した。試験粒子の粒子径分布を **Fig.3-10** に示す。試験粉体として $0.6 \sim 6 \mu\text{m}$ の粒子径分布を有する球形シリカ粒子を用い、 $0.5 \text{ w/w}\%$ の水性懸濁スラリーとして分級試験に供試した。

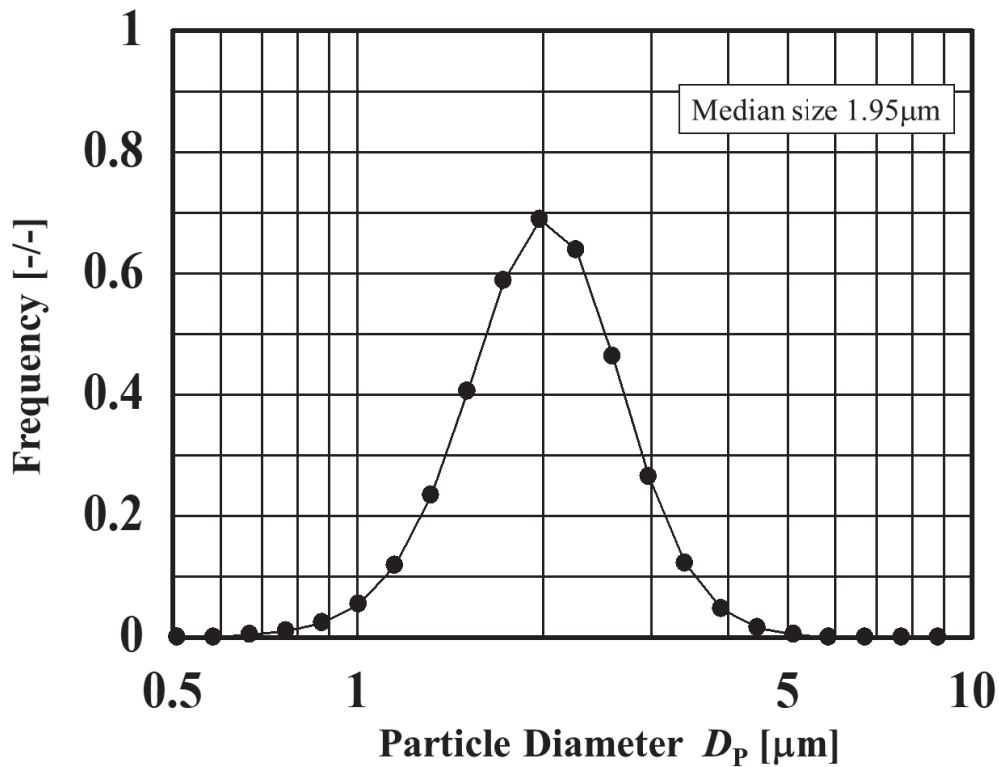


Fig. 3-10 Particle size distribution of test particle

③ 数値計算

本研究では、Navier-Stokes 方程式を圧力～速度法を用いて 3 次元シミュレーションを行い液体サイクロンのアンダーフロー部の設計が流動および微粒子の挙動に及ぼす影響

を検討した。サイクロン内のように強い旋回場において $k\sim\varepsilon$ モデルを用いた場合には、旋回速度成分が剛体回転となり正しく推定できない。そこで、本研究ではこの点の改良が期待され、乱流モデルよりも仮定が少ない直説法を用いた。**Table 3-1** は速度場の計算に用いた基礎式である。運動方程式は r, z, θ 方向の 3 つの方程式を、従属変数を ϕ として一般化して表したものであり、 $S\phi$ は 3 つの方程式それぞれに特有の項である。計算に際し、演算時間を短縮するために初期に定常法を用い、ある程度解が収束した後に非定常法を用いて収束解を得た。離散化手法としてはまた、Patankar et al.によって開発された保存則を確実に満たす離散化式を得ることが可能である有限体積法を用いてシミュレーションで使用した⁶⁾。対流項の評価では、3次精度の河村法を利用した。境界条件として、流体の速度成分はすべての壁領域においてゼロに設定し、サイクロン入り口流入部では均一な速度分布を仮定し、出口部では次式を用いた^{11, 14)}。

$$\frac{\partial u}{\partial z} = 0, \frac{\partial \omega}{\partial z} = 0, v = 0 \quad (2)$$

Table 3-1 Equations of fluid motion for turbulent flow

$$\begin{aligned} & \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial \theta} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \\ & \frac{\partial(r\phi)}{\partial t} + \frac{\partial(vu\phi)}{\partial z} + \frac{\partial(rv\phi)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(rw\phi)}{\partial \theta} \\ & = \frac{\partial}{\partial z} \left(r\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left(r\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \right) + S\phi \end{aligned}$$

ϕ	Γ	$S\phi$
u	ν	$-r \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right)$
v	ν	$-r \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right) + w^2 - \frac{v\nu}{r} - \nu \frac{2}{r} \frac{\partial w}{\partial \theta}$
w	ν	$-\frac{\partial P}{\partial \theta} - \nu w - \frac{v\nu}{r} + \nu \frac{2}{r} \frac{\partial v}{\partial \theta}$

なお、CFD 計算条件の詳細を **Table 3-2** に示す。

Table 3-2 CFD calculation conditions

Flow model : Three-dimensional Direct Flow Calculation
Flow Reynolds Number : Re=3000
Method of Solution :
SIMPLE method, Control volume method,
Staggered grid segment, Implicit method
Dimensionless time step : 0.001 (-)
Convection term : Third order upward difference method

3.3.3 実験結果および考察

① 液体サイクロンの最適なアンダーフロー部の設計

粒子分離効率を向上させるためには、アンダーフロー部からオーバーフロー部すなわち液体サイクロン上部の出口部への再飛散粒子の数を減らす必要がある。標準の S 型サイクロンでは、アンダーフロー部の上部壁面に流入した粒子は、回転流およびランダム流の影響を受ける。そのため、アンダーフロー部に捕集された粒子の一部は上昇気流に乗ってアンダーフロー部内を移動し、オーバーフロー部に再飛散する可能性がある。これらの再飛散粒子を減少させるためには、下降流の平均速度を増加することが効果的であり、粒子分離効率を向上することができると考えられる。そこで、**Fig.3-8** に示した A 型サイクロンの性能を評価した。

Fig.3-11 に様々な傾斜角を有する傾斜リング壁を有する A 型サイクロンを用いた粒子分離効率を示す。50%分離径は、傾斜角を大きくすることで小さくなる傾向を示し、約 30° の傾斜角の傾斜壁を設けた場合に最小値を示した。一方で、30° よりも大きな傾斜角を有する傾斜壁では、50%分離径はほぼ一定の値を示した。

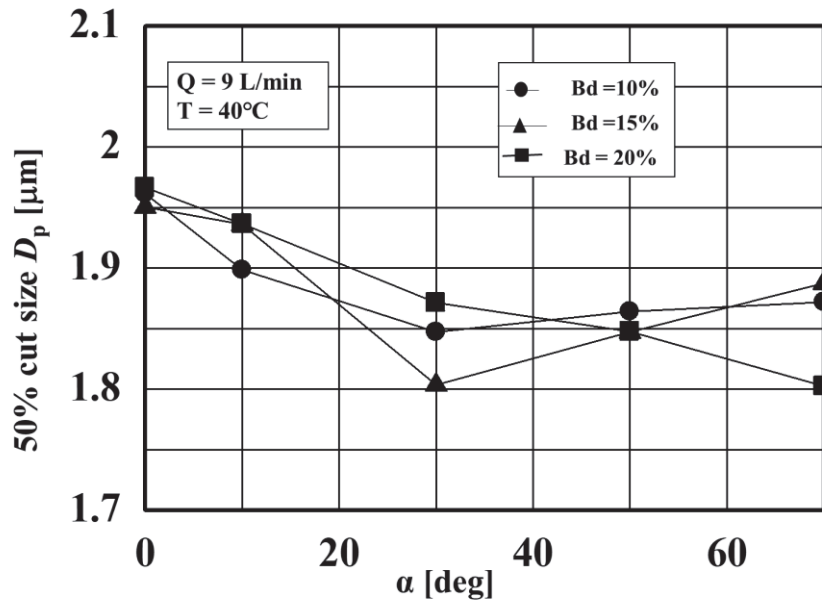


Fig. 3-11 Effect of ring angle on 50% cut size

次に、下記の Eq.3 で定義されるアンダーフロー（ブローダウン）の比率を 10%から 20%に上昇させた場合の影響を評価した。Fig.3-11 に試験結果を示す。

$$B_d = \frac{Q_d}{Q} \quad (3)$$

アンダーフロー比率の上昇に伴う 50%分離径の変化は明確ではないが、アンダーフロー比率が高いほど、傾斜壁の傾斜角が大きい領域において安定して 50%分離径が低い値を示す傾向が認められた。以上の結果から、粒子分離効率を高めるためには、傾斜リングの傾斜角を約 30° よりも大きく保ち、且つアンダーフロー比を高くする条件が望ましいことが分かった。このように傾斜壁の導入およびアンダーフロー比の上昇のいずれの方法においても、アンダーフロー部上部の下降流の平均速度が増加するため、50%分離径の低下すなわち高い粒子捕集効率が達成できることが判明した。

Fig.3-12 に S 型および A 型サイクロンの粒子分離効率を比較した図を示す。S 型サイクロンの 50%分離径は約 2 μm であるのに対し、A 型サイクロンは約 1.7 μm であった。また、S 型、A 型共に約 4 μm より大きい直径を有する粒子を完全に捕集した。

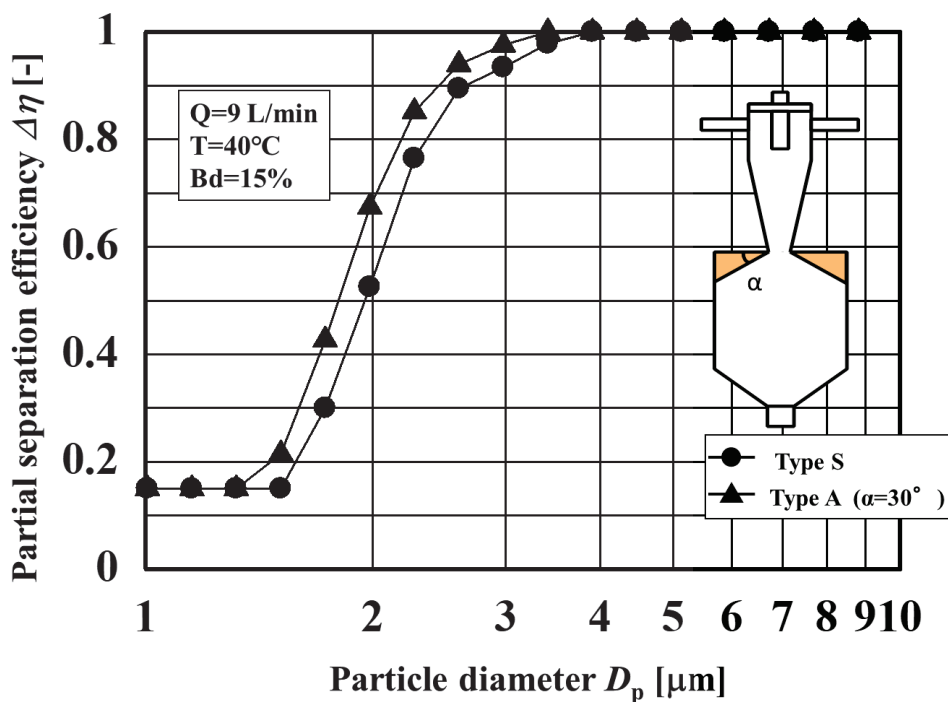


Fig. 3-12 Particle separation performance of Type S and A cyclones

次いで、S型とA型サイクロンにおいて、アンダーフロー部における粒子の軌道の違いを検証するために、50 μm の球状アクリル粒子を用いた粒子軌道の可視化実験を行った。可視化実験では、以下のプロセスにて粒子軌道を調べた。

- (1) 粒子の動きがはっきりと見えるように、透明なアンダーフロー部の背景に黒色用紙を設置する。
- (2) 少量のアクリル粉を流入口に供給する。
- (3) 粒子の軌道をデジタルカメラで撮影する。
- (4) 撮影した映像から粒子の軌道を低速で描写し、典型的な軌跡を確認する。
- (5) 典型的な粒子軌道から、ドットポットを使用して曲線の軌道線を描画する。

Fig.3-13 に S 型および A 型サイクロンのアンダーフロー部における典型的な粒子軌道を示す。A 型サイクロンでは、傾斜壁の効果によりアンダーフロー部上部の粒子は急速にアンダーフロー部内を下降するのと対照的に、S 型サイクロンでは、粒子は下方向にゆっくりと移動することがわかる。すなわち、Fig.3-13 に記載したアンダーフロー部上部の領域 AR における S 型サイクロン中の粒子の下降速度は非常に遅いのにに対し、A 型サイクロンでは強い下降流の影響を受けて高速で下方向に移動している。このように、アン

ダーフロー部上部に傾斜壁を設けた A 型サイクロンの改良効果を可視化実験にて明確に捉えることができた。

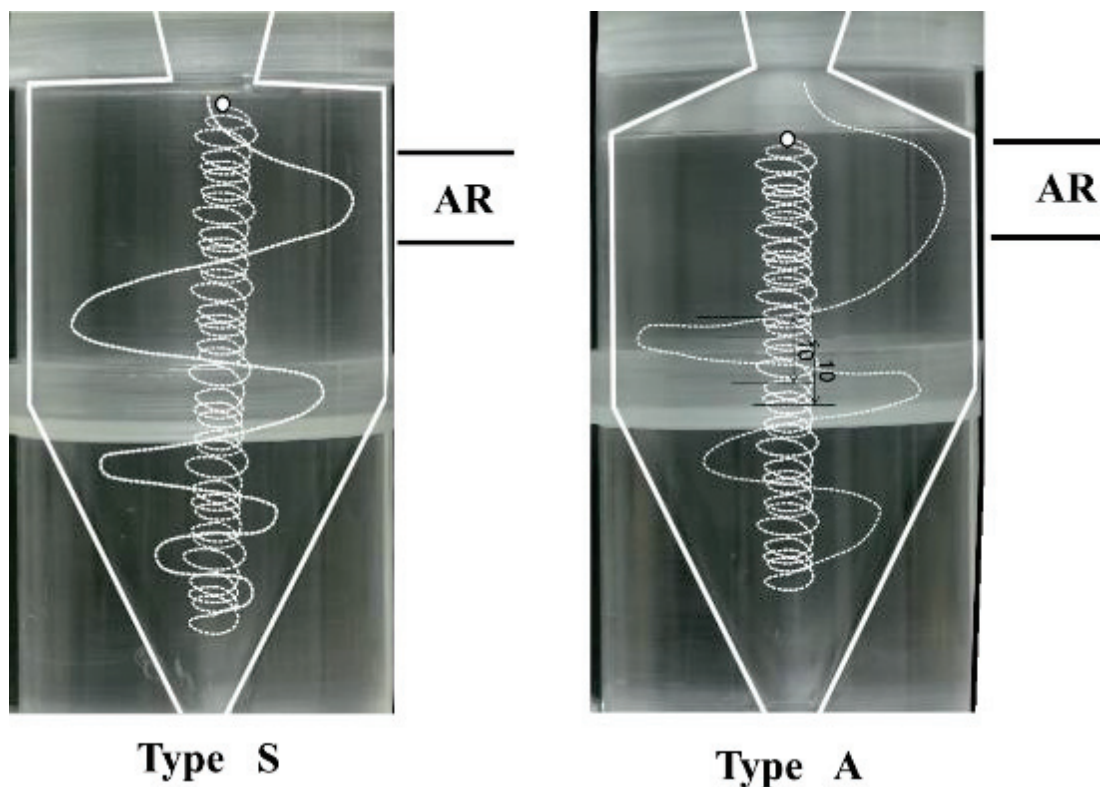


Fig. 3-13 Typical particle trajectory in under flow section for Type S and A cyclones

B 型および C 型サイクロンの粒子軌道の可視化実験結果を Fig.3-14 に示す。S 型および A 型サイクロンでは、Fig.3-13 に示したように、アンダーフロー部中央の粒子がオーバーフロー部の方向に移動する傾向が観察された。粒子捕集効率を高めるためには、これらのアンダーフロー部からの再飛散粒子の数を減らす必要がある。アンダーフロー部中央に粒子の再飛散を抑制するために棒状の障害物（センターロッド）を設置した B 型及び C 型サイクロンの場合、Fig.3-14 に示したように障害物の影響で中央部の再飛散粒子の数は減少する傾向が観察された。また、C 型サイクロンの中央部の再飛散粒子の数は、B 型サイクロンよりもさらに低減される傾向にあった。したがって、C 型サイクロンの粒子捕集効率は B 型サイクロンよりも高いことが期待された。以上のように粒子軌道の可視化実験から、アンダーフロー部上部への傾斜壁の設置はアンダーフロー部上部の下降流の速度増加に寄与し、アンダーフロー部中央へのセンターロッドの設置は、再飛

散粒子を減少させる効果があることが推察された。したがって、傾斜壁とセンターロッドの両方を使用したD型サイクロンは、これまで示したS型、A型、B型およびC型など様々な種類のサイクロンの中でも最も高い粒子捕集効率を有することが期待された。

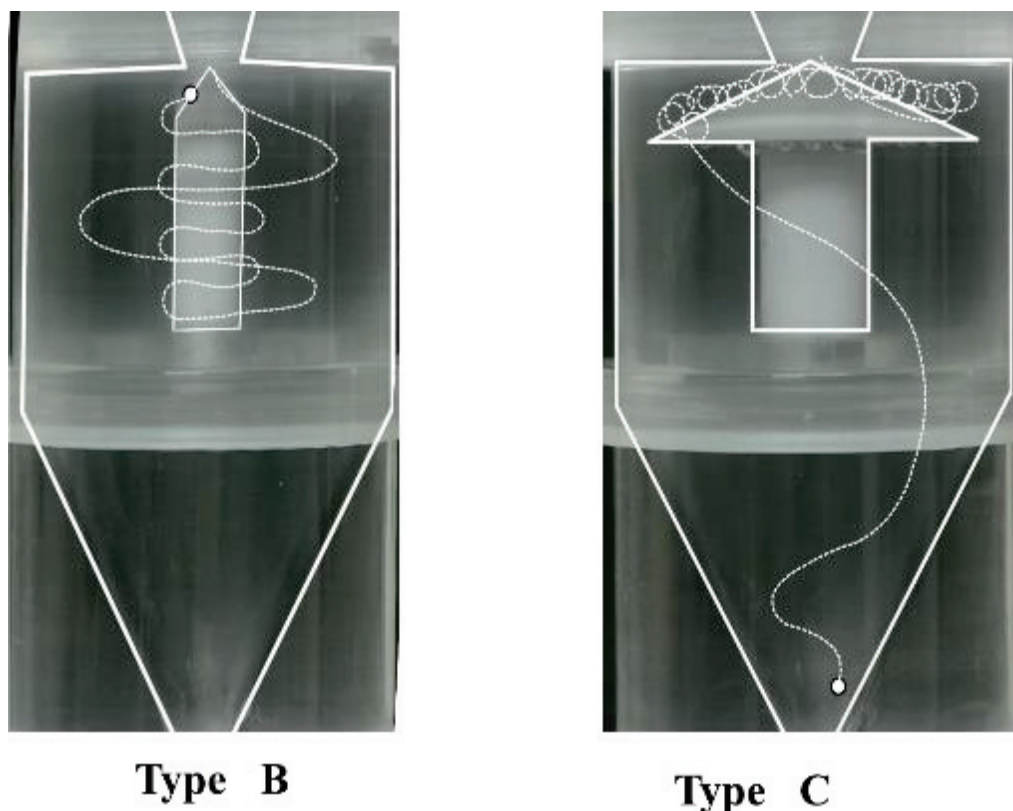


Fig. 3-14 Typical particle trajectory in under flow section for Type B and C cyclones

前述したように、センターロッドをアンダーフロー部中央に設置することで、捕集された粒子の再飛散を抑制できることから、粒子捕集効率の向上が期待される。**Fig.3-15**に実験により得られたS型およびB型サイクロンの部分分離効率曲線を示す。期待されたようにセンターロッドを備えたB型サイクロンの50%分離径は、センターロッドの無い標準のS型サイクロンよりも小さい値を示した。一方で、センターロッドの直径 D_i について10 mmと20 mmの2種について比較した結果、50%分離径はセンターロッド直径10 mmの場合に低減効果が認められ、20 mmセンターロッドではS型サイクロンと比較して50%分離径の低下は認められなかった。これは、ロッド径が20 mmの場合、アンダーフロー部での圧力降下が大きくなるためアンダーフロー部の流量、流速が低下し、粒子がアンダーフロー部に流入しにくくなったことに起因すると考えられた。

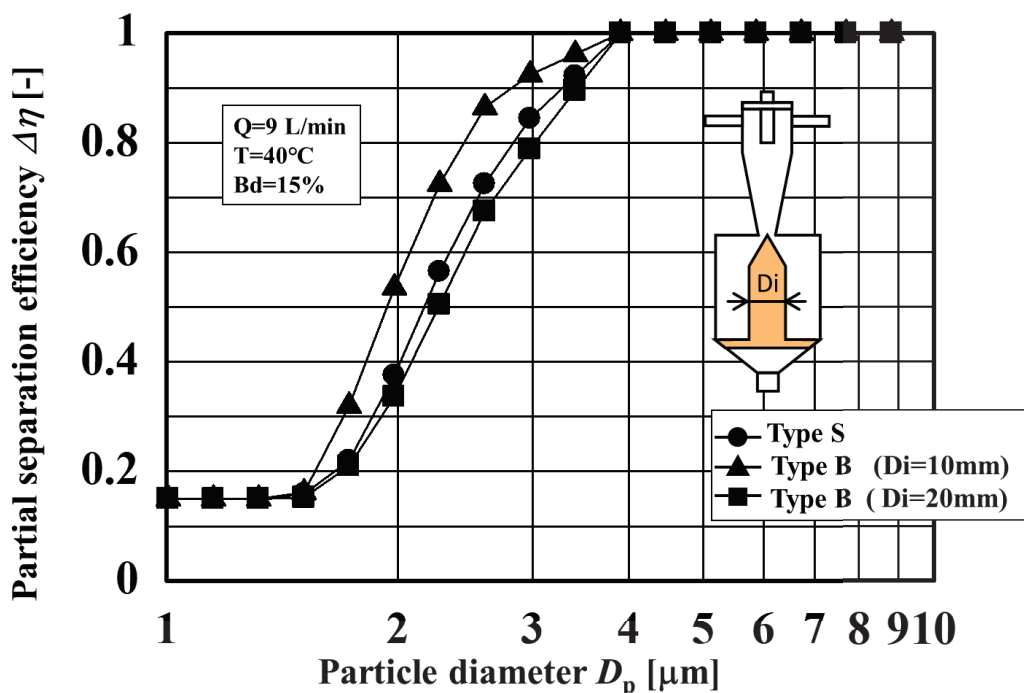


Fig. 3-15 Particle separation performance of Type S and B cyclones

Fig.3-16 に実験により得られた C 型サイクロンの部分分離効率曲線を示す。C 型サイクロンは、頂部に逆円錐を設けたセンターロッドを設置しており、標準の S 型サイクロンと比較してさらに再飛散粒子の数が減少することが期待される。円錐部の直径 25 mm および 35 mm の 2 種のセンターロッドの効果を比較した結果、いずれの円錐部を有するセンターロッドを用いた場合でも標準の S 型サイクロンと比較して C 型サイクロンは 50% 分離径を小さくすることが可能であった。また、円錐部の直径の影響については、35 mm を用いた場合には 25 mm よりも捕集効率が高くなる傾向を示した。これは、アンダーフロー部中央部から上昇する再飛散粒子のオーバーフロー部への流入をセンターロッドの円錐部の直径が大きいほど阻害出来るためであると考えられた。

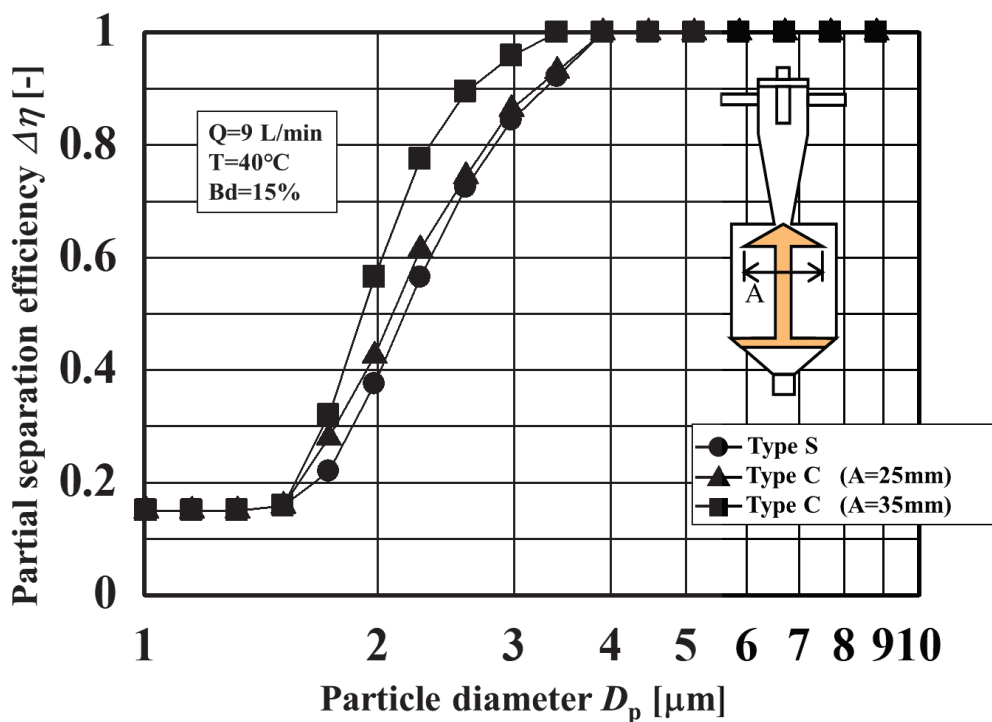


Fig. 3-16 Particle separation performance of Type S and C cyclones

④ S型サイクロンおよびD型サイクロンのCFDシミュレーション

可視化実験ならびに分級実験により、本研究で用いた標準のS型サイクロンの粒子捕集効率を高めるためには、以下の改良を加えることが効果的であることが明らかとなった。

- (1) アンダーフロー部上部の傾斜壁の導入
- (2) 直径 10mm のセンターロッドの設置
- (3) 直径が 35mm の円錐を頂部に設けたセンターロッドの設置

Fig.3-8 に示した D 型のサイクロンは、アンダーフロー部に上記 3 つの改良を加えたサイクロンである。これらの改良効果を CFD シミュレーションにより液体サイクロン内の流体速度分布を算出することにより検証した。まず、3次元直接流れシミュレーションにより S 型および D 型サイクロンの流体速度分布を算出した。Fig.3-17 に S 型および D 型サイクロンのシミュレーションにより得られた流体速度分布を示す。S 型のサイクロンでは、アンダーフロー部の中心領域において上向き速度成分が検出されており、また下降流の速度の大きさは、D 型のサイクロンに比べて非常に小さく、壁面近傍にのみ存在している。加えて、S 型サイクロンでは、矢印で示しているようにアンダーフロー部の上部に円形の流体渦領域が認められる。この領域に入った粒子は再飛散粒としてオーバ

ーフロー部に流入する可能性がある。一方、D型サイクロンでは、同様な渦領域は認められないことから、S型と比較して再飛散粒の発生確率は低いと考えられる。加えてD型サイクロンでは、アンダーフロー部上部における流体ベクトルが総じて小さく、特にセンターロッドの円錐部の下辺領域では非常に小さい値を示すことから再飛散の寄与する流体速度ベクトルの存在比率が極めて低いことがわかる。

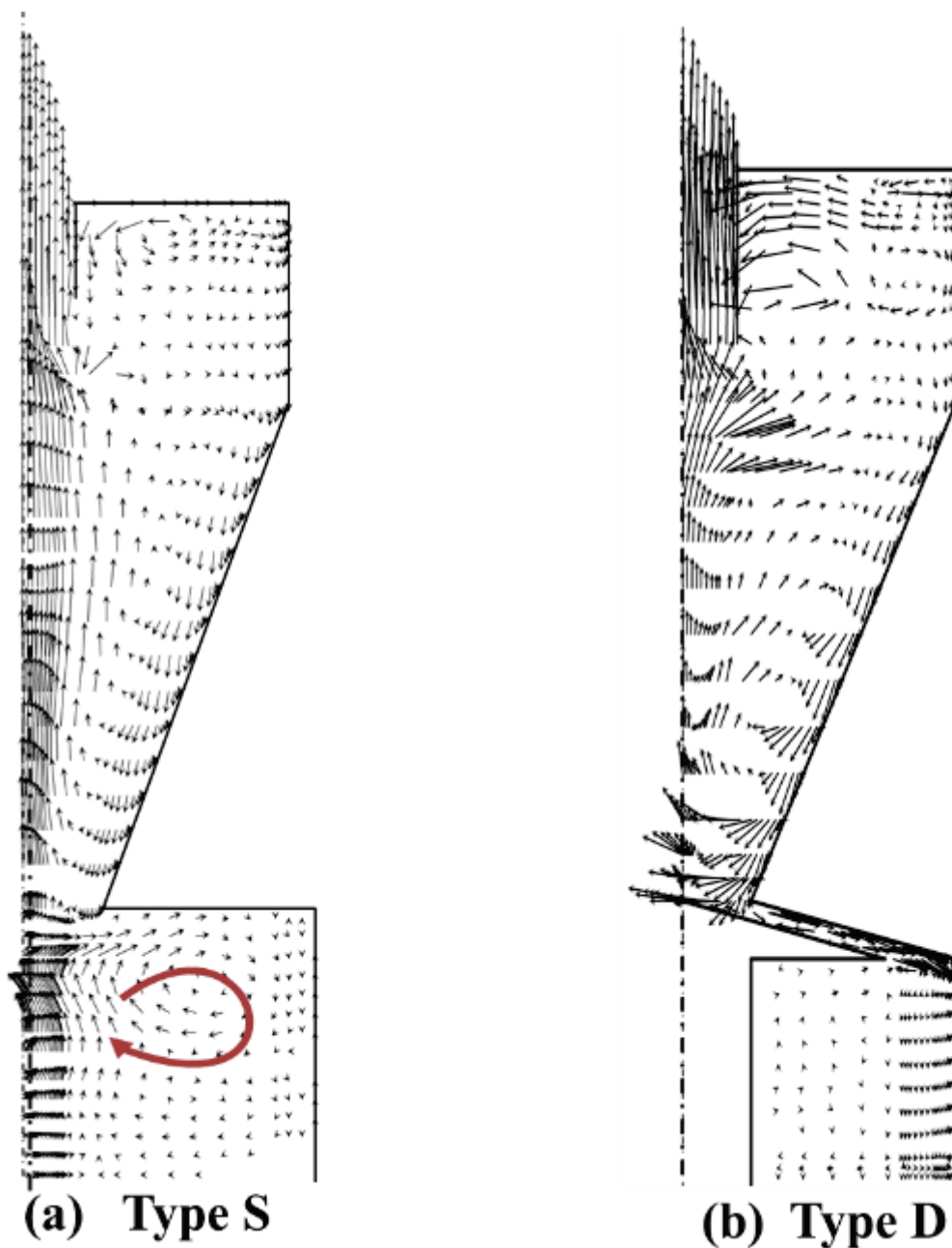


Fig. 3-17 Calculated fluid velocity distribution of the Type S and D cyclones

Fig.3-18 に S 型および D 型の 2 種類のサイクロンの流体速度分布の拡大図を示す。D 型サイクロンでは、サイクロン上部からアンダーフロー部に至る下降流の流体成分の一部が逆円錐部の上部領域付近でその方向を変えていることがわかる。一方、逆円錐部分を通過してアンダーフロー部に流入するほぼ全ての下向き流体は、アンダーフロー部に流入していることが分かる。

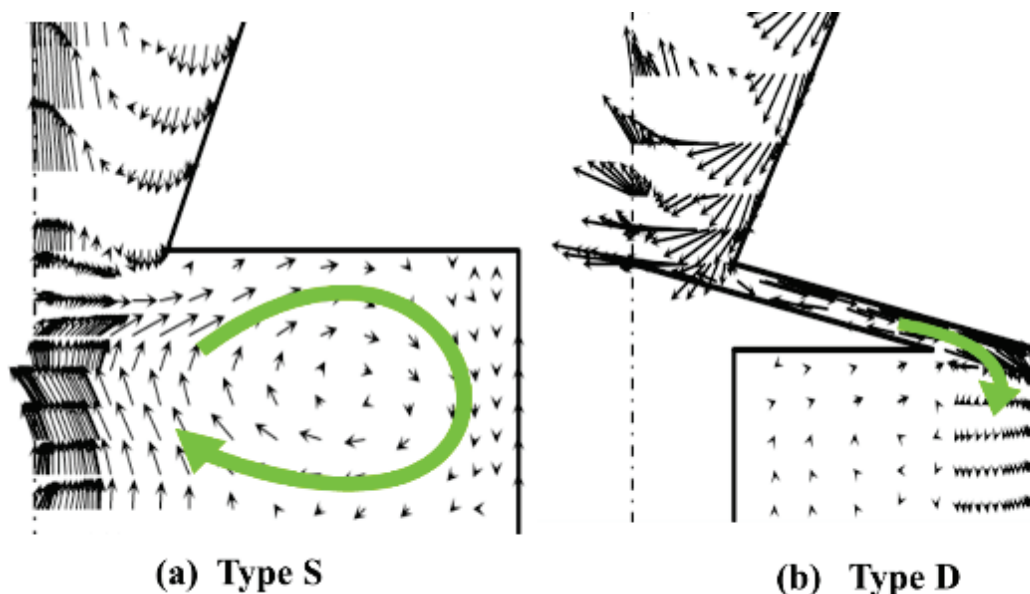


Fig. 3-18 Calculated fluid velocity distribution in under flow region of the Type S and D cyclones

Fig. 3-17 および Fig. 3-18 に示した CFD シミュレーションにより算出した速度ベクトルの分布から、D 型サイクロンではアンダーフロー部中心からオーバーフロー部への再飛散粒子の数が減少し、粒子捕集効率が改善されることが推察された。この CFD シミュレーションの結果は、Fig. 3-13 および Fig. 3-14 に示した典型的な粒子軌道とも一致した。

⑤ D 型サイクロンの部分分離効率

可視化実験や CFD シミュレーションの結果より、D 型サイクロンのアンダーフロー部の構造は、粒子捕集効率を向上させる上で最良の型式の一つであると考えられた。Fig.3-19 は、S 型、C 型および D 型サイクロンの分級実験により得られた部分分離効率曲線を比較した図である。S 型、C 型および D 型サイクロンの 50%分離径はそれぞれ 2.2 μm 、

1.9 μm および 1.7 μm となり、D 型サイクロンで最も小さい分離径が得られた。C 型サイクロンの粒子捕集効率の向上は、アンダーフロー部に設置した逆円錐部を有するセンターロッドの効果であるが、D 型サイクロンの 50% 分離径は、C 型よりもさらに小さい。C 型サイクロンと D 型サイクロンとの間の粒子分離性能の差は、アンダーフロー部上部の傾斜壁によるものである。加えて、D 型サイクロンの分級精度に相当する部分分離効率の傾きは、S 型、C 型および D 型の 3 種類の中で最も大きく、シャープな分離が可能であることを示している。したがって、粒子捕集効率と分類精度の観点から、D 型サイクロンは、アンダーフロー部の理想的な設計であると考えられる。

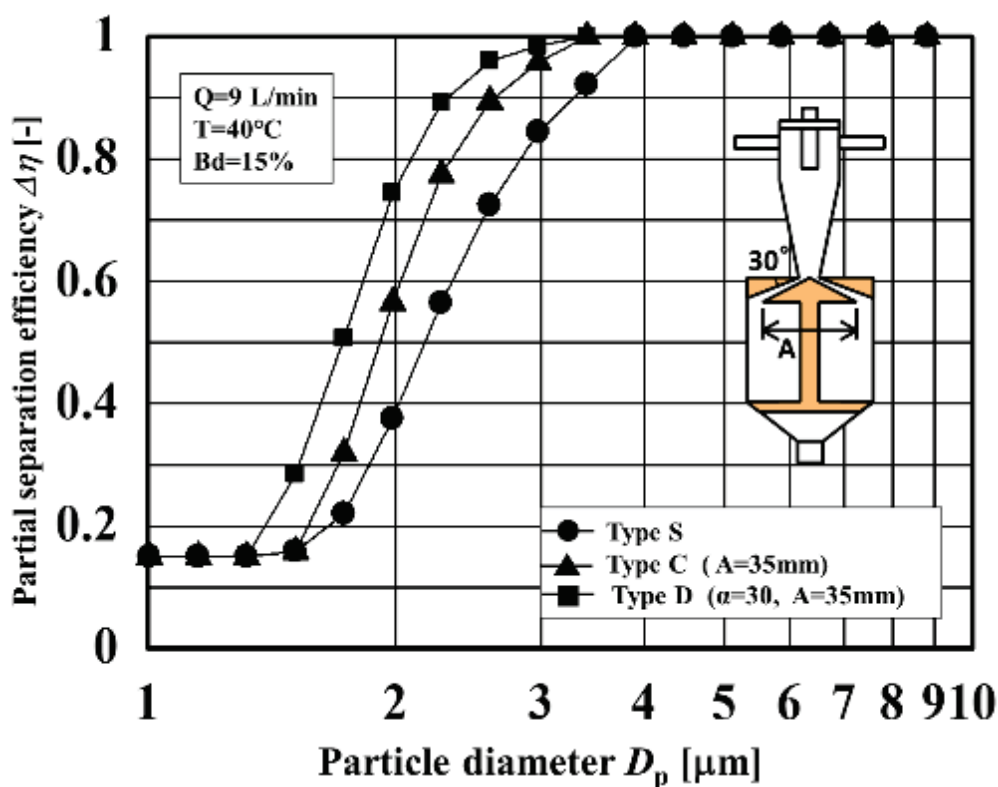


Fig. 3-19 Particle separation performance of Type S, C and D cyclones

粒子分離性能を向上する上で、入口圧力の制御もまた、実際のプロセスにおいて重要な要素である。Fig.3-20 は、入口圧力を 0.8 MPa に統一した条件下での S 型、A 型および D 型の 3 種類のサイクロンについての分級実験により得られた部分分離効率曲線を表している。

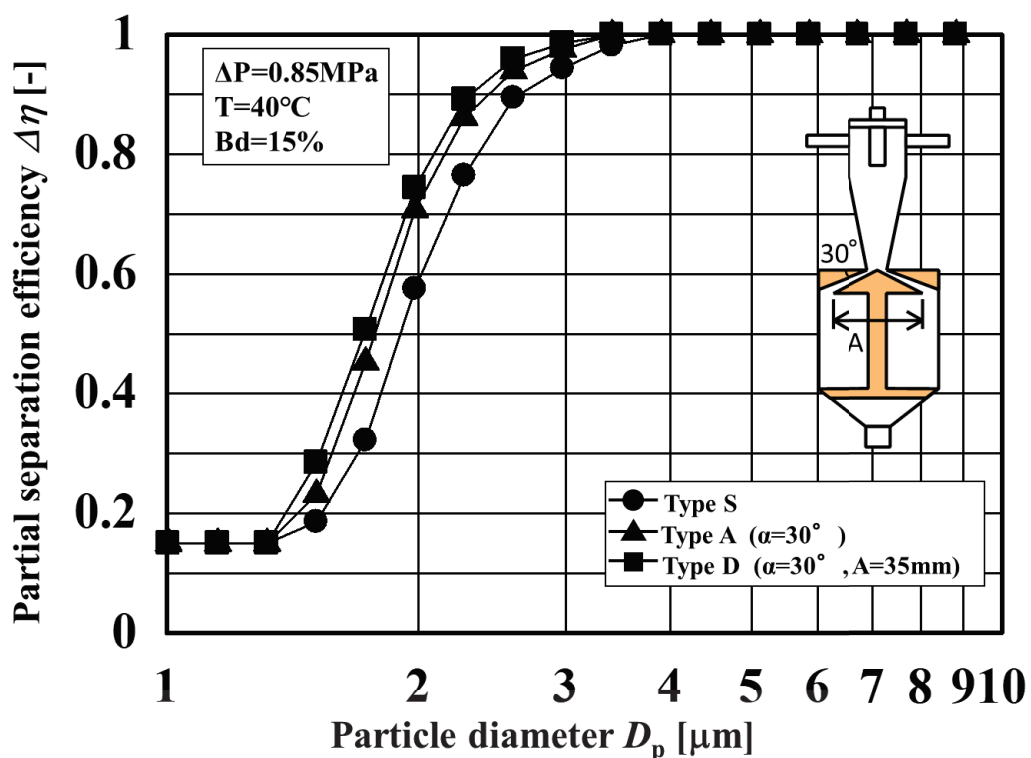


Fig. 3-20 Particle separation performance of Type S、 A and D cyclones under same pressure drop conditions

D型サイクロンの50%分離径は、3種類のサイクロンの中で最小の値を示し、Fig.3-19と同様の傾向が得られた。しかし、Fig.3-19の結果と比較するとS型とD型サイクロン間の分離径の50%の差異は小さくなる。これは、アンダーフロー部上部の傾斜壁およびセンターロッドを設置したことによる圧力降下の増加による影響である。しかし、圧力降下を考慮した場合においてもD型サイクロンが最も優れた粒子分離性能を示す結果となった。

この液体サイクロンにおける入口供給速度と入口圧力との関係次式によって表される。ここで Δp は入口圧力 (MPa) を Q は入口供給速度 (l/min) を表している。

$$\Delta p = 0.0105 Q^2 \quad (3)$$

粒子捕集効率および圧力低下の点から、本章で提案した D 型サイクロンは、実用化が望まれる。一方で、より高い粒子分離効率とより少ない圧力低下をもたらす新しいサイクロンを設計するためにさらなる研究が必要である。

農薬製剤水性懸濁ゾルの製造に本研究で得られた高性能な分離性能をもつ液体サイクロンを導入することで製造性能の向上が可能かを検証した。

液体サイクロンの分離径は粒子に作用する遠心力と中心軸に向かう液体の抵抗力が平衡となる条件により下式から算出できる。

$$D_{pc} = K \sqrt{\frac{18\mu D}{(\rho_p - \rho_f)U_0}} \quad (4)$$

ここで、 D_{pc} は分離径、 ρ_p 、 ρ_f は粒子および流体の密度、 μ は流体の粘性係数、 U_0 はサイクロン入口の流体速度、 D はサイクロン上部円筒部の内径および K はサイクロンの各部寸法で決定される装置定数である。この式からモデル粒子として用いたシリカと同様の分離性能を得るためには対象とする農薬有効成分の密度とスラリーの粘度の影響が大きいことがわかる。シリカ粒子の密度が約 2.2 g/cm^3 であるのに対して幅はあるもの農薬有効成分の密度は $1 \sim 2 \text{ g/cm}^3$ 程度であることが多い。また、シリカ粒子スラリーの粘度が約 $1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であるのに対して固形分濃度が高い農薬製剤の粘度は $50 \sim 100 \text{ mPa}$ と粘度が高くなる場合が多くなるため、微細な粒子を回収するための液体サイクロンの導入は困難であることが想定される。

一方で、高い活性を有し、農薬有効成分濃度が低い剤においては低い粘度を保った状態で粉碎を行うことケースも考えられ、このような有効成分の水性懸濁ゾル製剤の製造では液体サイクロンの導入により精度の高い粒子径分布の持つ製品が得られる可能性があると考えられる。また、第 2 章で示したようにペンチオピラド水性懸濁ゾルでは $10 \mu\text{m}$ の比較的粗大な粒子の存在が耐雨性に寄与することが示唆されている。このような粗大な粒子径分布を有する水性懸濁ゾルを、液体サイクロンによりシャープに分級したアンダーフロー部から得ることも考えられる。このように様々な活用の可能性があるため、更なる液体サイクロンの性能向上が望まれる。

3.4 小括

農薬水性懸濁ゾルの生産性向上のため、湿式粉碎機の最適条件の探索および高性能な湿式分級機の導入による効果を検証した。湿式粉碎工程ではペンチオピラドスラリーのダイノミルにおける最適な粉碎条件を明らかとした。また、湿式分級工程では液体サイクロンの粒子分離性能を改善するために、実験およびシミュレーションにより検証を行い以下の結論を得た。

(1) 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 mm~1.0mmφ 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、生産性を考慮した目標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る。

(2) シリカをモデル粒子として液体サイクロンのアンダーフロー部の最適な設計を検討した結果、アンダーフロー部上部への傾斜壁の導入および円錐部を有するセンターロッドの設置により、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、粒子分離効率の増加に寄与した。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。

(3) 比較的密度が高く、スラリー粘度が低い農薬水性懸濁ゾルにおいては高性能液体サイクロンの導入により生産性向上の可能性がある。また、液体サイクロンのアンダーフロー部として回収した粗粒部を活用するなど、農薬水性ゾルにおいても様々な液体サイクロン活用の可能性がある。

使用記号

- A : bottom diameter of apex cone (m)
- B_d : under flow ratio (-)
- D : hydrocyclone diameter (μm)
- D_p : particle diameter (μm)
- D_{p50} : 50% cut size of cyclone (μm)
- D_{pc} : cut size of cyclone (μm)
- D_{pcs} : cut size of cyclone of silica particle (μm)
- D_{pcp} : cut size of cyclone of penthiopyrad TG (μm)
- D_i : center rod diameter in the under flow section (m)
- $f_c(D_p)$: particle size distributions of coarse sides (-/ μm)
- $f_s(D_p)$: particle size distributions of fine sides (-/ μm)
- K : apparatus index (-)
- m_c, m_s : article mass flow rate for coarse sides and fine sides respectively (kg/s)
- ΔP : pressure drop of cyclone (MPa)
- Q : feed flow flow rate (l/h)
- Q_d : under flow flow rate (l/h)
- r, z, θ : dimensionless co-ordinate in radial, axial and circumferential directions (-)
- $S \phi$: general function of source term (-)
- T : feed slurry temperature ($^{\circ}\text{C}$)
- u, v, w : dimensionless fluid velocity in radial, axial and circumferential directions (-)
- U_0 : inlet velocity of hydrocyclone
- α : slope angle of inclined ring shown in the Type A cyclone (deg.)
- $\Delta \eta$: partial separation efficiency (-)
- ϕ : general function of conservation equation (-)
- Γ : diffusion coefficient (-)
- ρ_p, ρ_f : density of particle and fluid (g/cm^3 .)

μ :viscosity (mPa·s)

参考文献

- 1) Y. Isshiki, K. Fukui, H. Yoshida, A. Kobayashi, Control of Particle Size Separation by use of a Hydro cyclone, *J. Soc. Powder Tech.*, Japan 34(9) (1997) 690-696.
- 2) H. Yoshida, T. Takashina, K. Fukui, T. Iwanaga, Effect of Inlet Shape and Slurry Temperature on Classification Performance of Hydro cyclone, *Powder Technology*, 140,(2004) 1-9.
- 3) H. Yoshida, S. Akiyama, K. Fukui, A. Kumagaya, Particle Classification with Improved Hydro cyclone Separator, *J. Soc. Powder Tech.*, Japan 38 (9) (2001),626-632.
- 4) M.D. Slack, S. Del Porte, M.S. Engelman, Designing automated computational fluid dynamics modelling tools for hydrocyclone design, *Minerals Engineering* 17 (2004) 705-711.
- 5) T.J. Olson, R.V. Ommen, Optimizing hydrocyclone design using advanced CFD model, *Minerals Engineering* 17 (2004) 713-720.
- 6) K.-J. Hwang, Y.-W. Hwang, H. Yoshida, K. Shigemori, Improvement of particle separation efficiency by installing conical top plate in hydrocyclone, *Pow. Tech.* 232 (2012) 41-48.
- 7) M. Ghodrati, S.B. Kuang, A.B. Yu, A. Vince, G.D. Barnett, P.J. Bamett, Numerical analysis of hydrocyclones with different conical section designs, *Minerals Engineering* (2013)
- 8) Huang A., K. Ito, T. Fukasawa, H. Yoshida, Hsiu-Po K. and K. Fukui, Classification performance analysis of a novel cyclone with a slit on the conical part by CFD simulation, *Separation and purification technology* 190 (2018) 25-32.
- 9) Caie Z., Dezhou, W., Baoyu C., Tianshu L. and NaL., Effects of curvature radius on separation behaviors of the hydrocyclone with a tangent-circle inlet, *Separation and purification technology* 305 (2017) 156-165.
- 10) G. Palra, B. Velpuri, S. Chakraborty, B.C. Meikab, Performance evaluation of a hydrocyclone with a spiral rib for separation of particles, *Adv. Powder Technol.* 28 (2017) 3222–3232.
- 11) H. Yoshida, Y. Nishimura, K. Fukui, T. Yamamoto, Effect of Apex Cone Shape on Fine Particle Classification of Gas-cyclone, *Powder Technology* 204 (2010) 54-62.
- 12) Romanus K, H. Yoshida, Comparison of Separation Performance Between Single and Two Inlets Hydro cyclone, *Advanced Powder Technology* 20 (2009) 195-202.
- 13) Patankar, S.V., *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, Hemisphere Pub., Washington, USA (1980) 113-137.

14) H.Yoshida, T. Saeki, K. Hashimoto, T. Fuyuki, Size Classification of Submicron Powder by Air-cyclone and Three-dimensional Analysis, J. Chem. Eng., Japan 24 (1991) 640-647.

第4章 沈降管の沈降距離測定による粒子径分布解析とその農薬製剤への応用

4.1 緒言

粉体の粒子径分布測定は、顕微鏡法、レーザー回折・散乱法、電気的検知帯法および篩い分け法などさまざまな測定法が実用化されている。顕微鏡法や篩い分け法は完全に分散された粒子の場合、正確な粒子径測定が可能であるが、測定検体の前処理など煩雑な作業を要する。また、レーザー回折・散乱法や電気的検知帯法を利用した測定装置は、測定が容易であり測定時間が短く再現性が高いといった長所を有する反面、複雑な演算処理を行うために内部がブラックボックス化されている。さらに、これらはいずれも高価な測定装置となっている。

一方、液相沈降法による粒子径分布測定法は、重力または遠心力による粒子の沈降速度からストークス径を測定するため、物理的意味が明瞭で信頼性の高い情報が得られる。実際、液相沈降法の原理を用いた測定法は、簡便に粒子径分布を測定できるため、さまざまな測定法が JIS にも採用されている。例えば、一様沈降式の測定法としては、ピペット法 (JIS Z8820-2:2004)、比重計法 (JIS A1204:2009)、質量沈降法 (JIS Z8822:2001) および液相重力沈降法 (JIS Z8820-1:2002) が、また、ラインスタート式の測定法としては液相遠心沈降法 (JIS Z8823-1:2001) が採用されている^{1, 2, 3, 4)}。

液相一様沈降法による簡便な測定法としては Werner の方法がある。Werner の方法では、沈降粒子の高さが粒子質量に比例すると仮定し、篩上全粒子が沈降し終えた際の粒子層の高さで、任意時間の沈降粒子層高さで除すことで、積算粒子径分布を算出する⁵⁾。また、研削といし用研磨剤の粒子径の試験方法 (JIS R6001-2:2017) の沈降管試験方法では、粒子の沈降高さを測定し、標準粉体の測定値と比較することで粒子径測定を行う試験法が採用されている。しかし、液相における沈降界面すなわち、沈降距離から粒子径分布を測定する手法については言及されておらず、また、沈降物の累積高さから得られた沈降曲線の解析は経験的に扱われており、理論的な根拠が乏しかった。

そこで、本報では沈降管を用いた液相一様沈降法において、液相の沈降界面から読み取った沈降距離が粒子質量に比例すると仮定し、沈降距離を読み取り算出した沈降曲線を 1) 接線法ならびに 2) 非線形反復法の一つである Twomey 法⁶⁾を用いた解析により粒子径分布の算出を試みた。また、これらの解析法を用いた粒子径分布の信頼性の向上や

測定時間の短縮の可能性について検討を行った。さらに、本手法が、農薬製剤の粒子径分布測定に適用可能かを検証した。

4.2 理論

Fig.4-1 に沈降法による粒子径分布の原理を示す。まず試験粒子を適当な方法にて液体中に分散したのち静置する。沈降天秤法では、一定時間経過後の沈降物の質量変化を計測した後、適当な方法で演算処理を行うことにより粒子径分布の算出を行う。ここでの沈降距離の変化は、**Fig.4-1c** における斜線部分の領域において質量変化の挙動を計測していることになる。

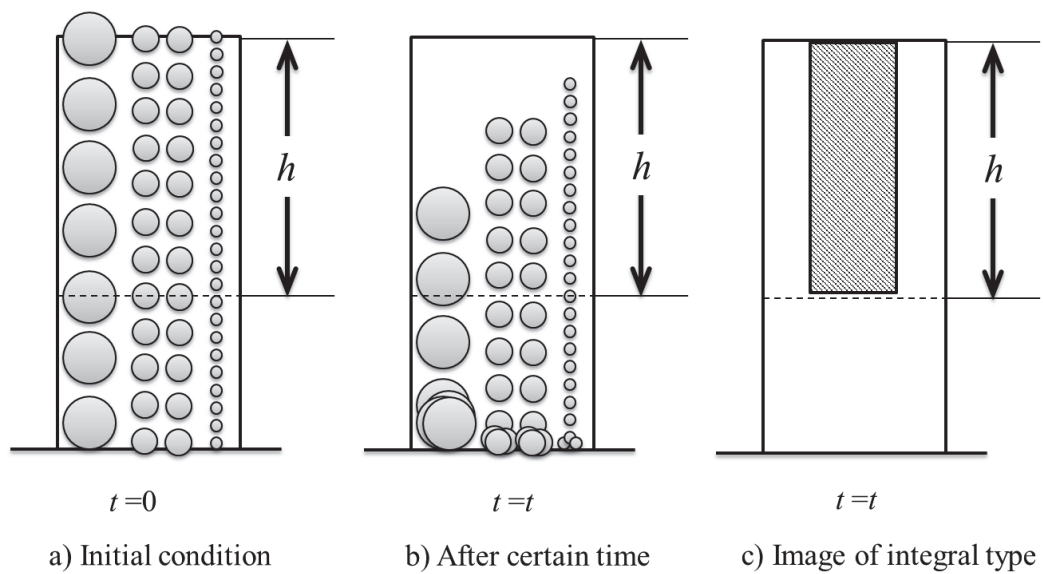


Fig. 4-1 Principle of particle size measurement by sedimentation method

代表的な沈降曲線を **Fig.4-2** に示す。

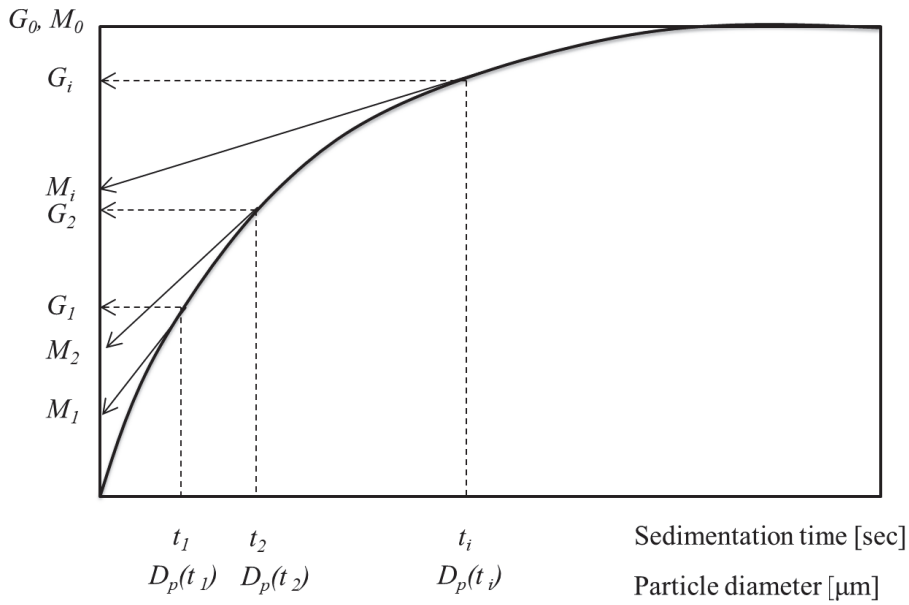


Fig. 4-2 Schematic diagram of sedimentation curve

初期に存在した粒子が全て沈降した場合の液中粒子質量 G_0 は次式で表される。

$$G_0 = w \frac{v \rho_p - \rho_f}{\rho_p} \quad (1)$$

ただし、 w は空気中での粉体質量、 V は溶液体積を、 v は Fig.4-1c における斜線部の体積、 ρ_p 、 ρ_f はそれぞれ粒子および分散媒の密度である。試料粉体の質量基準の粒子径分布を $f(D_p)$ とすると、時刻 t における沈降質量 $G(t)$ は Eq. (2) が成立する。ただし、 $v(D_p)$ は与えられる粒子の沈降速度、 $D_p(t)$ は時間 t において沈降距離 h だけ沈降する粒子のストークス径であり Eq. (3) で表される。

$$\frac{G(t)}{G_0} = \int_{D_p(t)}^{D_{p\max}} f(D_p) dD_p + \int_0^{D_p(t)} \frac{v(D_p)t}{h} f(D_p) dD_p \quad (2)$$

$$D_p(t) = \sqrt{\frac{18\mu h}{(\rho_p - \rho_f)gt}} \quad (3)$$

ただし、 μ は分散媒粘度および g は重力加速度を表している。Eq. (2) の右辺第一項は、時刻 t までに沈降が終了する $D_p(t)$ 以上の粒子の沈降質量であり、第二項は粒子径 $D_p(t)$ 以下の粒子の沈降質量を意味する。

ここで沈降曲線において時間 t における接線を引き測定初期における縦軸の交点を $M(t)$ とすると Eq. (2) は次式となる。

$$G(t) = M(t) + t \frac{dG(t)}{dt} \quad (4)$$

ただし、 $M(t)$ は次式で定義される値である。

$$M(t) = G_0 \int_{D_p(t)}^{D_{pmax}} f(D_p) dD_p \quad (5)$$

従って、粒子径 $D_p(t)$ における積算篩上分布は次式で表される。

$$R(D_p(t)) = \frac{M(t)}{G_0} = \int_{D_p(t)}^{D_{pmax}} f(D_p) dD_p \quad (6)$$

異なる n 点の時刻 t_i について Eq. (2)を適用し、応答関数 $g(t, D_p)$ を用いて変形すると Eq. (7)が得られる。

$$\frac{G(t)}{G_0} = \int_0^{D_{pmax}} g(t_i, D_p) f(D_p) dD_p \quad (i=1 \sim n) \quad (7)$$

$$g(t, D_p) = \frac{v(D_p)t}{h} \quad (0 < D_p < D_p(t_i)) \quad (8-1)$$

$$g(t, D_p) = 1 \quad (D_p(t_i) < D_p < D_{pmax}) \quad (8-2)$$

$G(t)/G_0$ は、実験により測定される値であり、応答関数 $g(t, D_p)$ は Eqs. (8-1)、(8-2)に示すように既知であるので、粒子径分布 $f(D_p)$ を算出することが可能である。本報では、時間 t における計測質量 $G(t)$ に替えてある時間における沈降距離を測定するところで粒子径分布の測定を試みた。液相一様沈降法では測定開始時には均一な懸濁層を形成しているが、時間経過とともに上部に澄明層が表れ懸濁層との間に界面が観察される。液面すなわち気液界面から懸濁層と澄明層の界面までの距離を沈降距離と定義し、この沈降距離の挙動を観察することによる粒子径分布測定を行った。粒子径分布の算出は、沈降距離の測定値を h 、測定を終了した際の最終的な沈降距離を H_0 としたときに Eq. (9)が成立すると仮定して試験粉体の粒子径分布測定を行った。

$$\frac{G(t)}{G_0} = \frac{h}{H_0} \quad (9)$$

4.3 実験装置および方法

Fig.4-3 に実験装置の概略を示す。沈降管として 20 mL のメスシリンダーを用いた。粒子径分布測定法の妥当性を評価するために **Table 4-1** に示す 3 種類のガラスビーズ標準粒子の粒子径分布を測定した⁷⁾。室温 20°C の条件下、試料粉体を設定した試料濃度となるように秤量し、0.5 mass%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を所定量加えて懸濁し、ガラス棒にて攪拌しながら 10 分間超音波分散（周波数 40 kHz、出力 40 W）をした後、素早く沈降管に移し替え、水平な面に静置すると同時に測定を開始した。沈降距離の測定は、界面の読み取りを容易とするために黒色背景の前に沈降管を設置し、さらに沈降管上部より 200 ルクス以上の LED ライトにて光の照射を行った。測定開始後、沈降界面を経時的に目視で観察しつつ、デジタルカメラにて経時的に撮影した。なお、**Fig.4-3** のように、気液界面から完全に澄明な液相と懸濁が認められる液相との界面までの距離を目視での沈降距離として測定した。一方、時間経過とともに懸濁層が希釈され界面の読み取りが困難となることから、最終的に読み取った沈降界面と気液界面からの距離を最終沈降距離 H_0 として設定した。

測定終了後に、沈降距離を指標とした沈降曲線を描画し、接線法ならびに非線形反復法である Twomey 法を用いた解析により粒子径分布の算出について検討を行った^{8,9)}。なお、接線法ならびに Twomey 法による粒子径分布の算出では 20°C の水の密度の $\rho_f = 998 \text{ kg/m}^3$ 、粘度 $\mu = 1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ と設定して算出した。

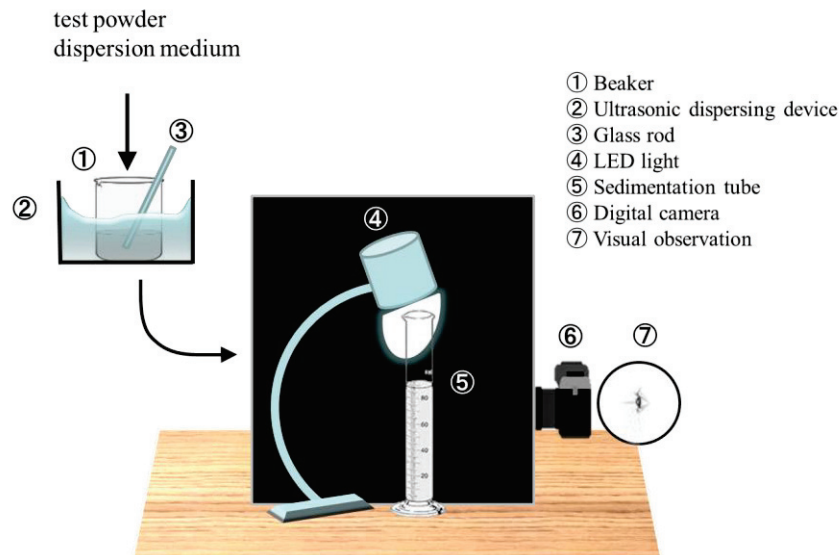


Fig. 4-3 Schematic diagram of experimental set-up

Table4-1 Properties of tested particles

	Mass median diameter [μm]*	True density [kg/m^3]
MBP 1-10	4.75	4000~4200
MBP 3-30	13.10	4000~4200
MBP 10-100	36.39	4000~4200

* Measured by Scanning Electron Microscope (SEM)

*Measurement condition

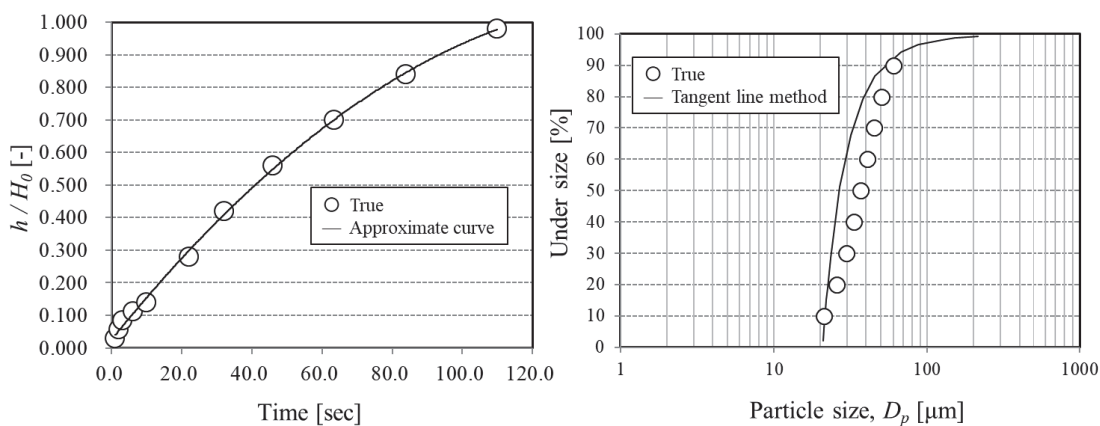
Magnification (MBP 1-10 : 1500, MBP 3-30: 500, MBP 10-100: 200)

Number of particle (MBP 1-10 : 55728, MBP 3-30: 50685, MBP 10-100: 51002)

4.4 実験結果および考察

4.4.1 接線法による粒子径解析

3種類のガラスビーズ標準粒子について、1.5 mass%の懸濁液を作製し界面を読み取り沈降曲線の描画を行った。MBP 10-100 標準粒子において、最終沈降距離 H_0 を 5 cm としてプロットした沈降曲線および接線法により算出した粒子径分布と走査型電子顕微鏡 (SEM) により測定した粒子径分布を比較した結果を Fig.4-4 に示す。Fig.4-4a に示した沈降曲線は、目視で読み取った界面すなわち沈降距離が時間経過とともに増加し、二次曲線で近似可能な沈降挙動を示したことから、接線法による粒子径分布測定が可能であった。Fig.4-4b に示した接線法により算出された粒子径分布は、SEM により測定した実測値と近似した粒子径分布を示したものの、計算値はより粒子径が小さい領域にシフトしており、正確な粒子径分布は得られなかった。これは、目視で読み取った沈降距離は完全に澄明な液相と懸濁層の界面と気液界面の距離を測定しているため、実際の沈降距離と異なり、真の界面は目視よりも沈降距離が長い領域、すなわち懸濁層の中に存在するために生じたと推測された。



(a) Sedimentation curve by visual observation

(b) Comparison of particle size distribution

Fig. 4-4 Calculation of particle size distribution by tangent line method for MBP 10-100 based on visual observation

Fig.4-5 に MBP 1-10 および MBP3-30 標準粒子において最終沈降距離 H_0 をそれぞれ 3.5 cm および 5 cm としてプロットした沈降曲線および実験値の近似曲線を示す。目視で読み取った沈降距離は、時間経過とともに増加したが、MBP 10-100 と異なりほぼ直線的に上昇し、直線近似で高い相関が得られた。そのため、接線法による粒子径分布解析を試み

たが、接線を描画することができず、粒子径分布解析結果を得ることはできなかった。比較的粒子径の大きい MBP 10-100 標準粒子では接線法を用いた粒子径測定の可能性が示唆されたものの、MBP 3-30 および MBP 1-10 標準粒子の粒子径分布測定は不可であった。すなわち、目視で読み取った沈降距離から描画した沈降曲線を用いて接線法にて解析することで粒子径分布を算出する手法は汎用的に使用するのには困難であることがわかった。

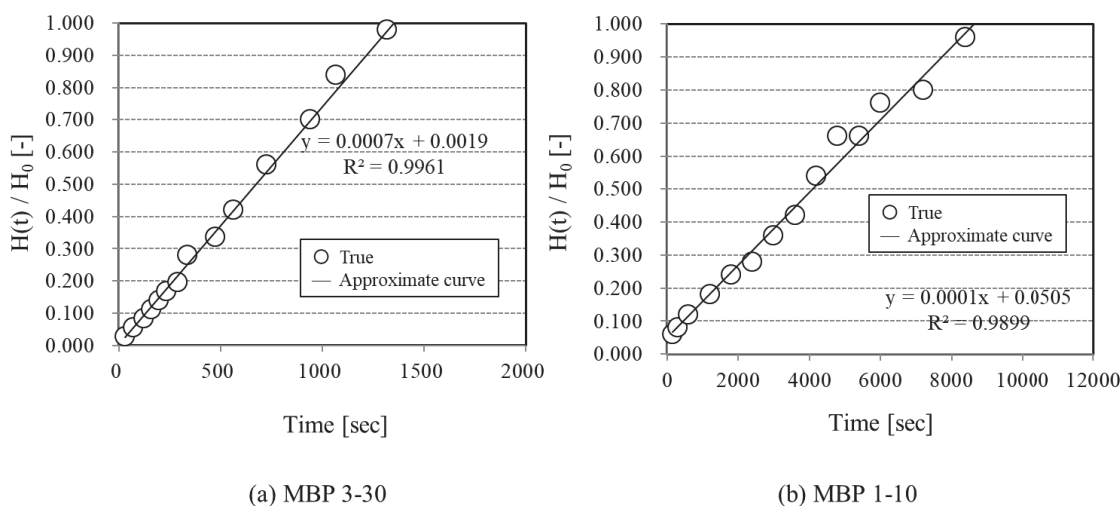


Fig. 4-5 Sedimentation curve for MBP 3-30 and MBP1-10 by visual observation

4.4.2 Twomey 法による粒子径分布解析

① Twomey 法の適用評価

次に、Twomey 法による粒子径分布解析を行った。なお、Twomey 法における反復計算の範囲を 0.1~500 μm 、粒子径分割数を 100、沈降距離測定点数を 12 点とし、最終沈降距離 H_0 はそれぞれ測定した最後の沈降距離に設定して計算を行った。Fig.4-6 に 3 種のガラスビーズ標準粒子の計算結果を SEM にて測定した粒子径分布を比較した図を示す。Twomey 法により算出した粒子径分布は、いずれの粒子径のガラスビーズにおいても実測値と近似した形状を描いたが、実測値よりも粒子径が小さい領域にシフトした分布が得られた。4.1 で述べたように、粒子径分布測定が不可であった接線法とは異なり、Twomey 法を用いることで、SEM 測定値に近似した粒子径分布を得られる可能性が示唆された。一方で、SEM 測定値との中位径の差は大きく、その信頼性は十分なものではなかった。液相一様沈降法である Werner の方法では、篩上全粒子が沈降し終えた際の粒子層の高さで、任意

時間の沈降粒子層高さを除すことで、積算粒子径分布を算出していた。一方、本報の沈降管による測定法では、すべての粒子が沈降したと想定される澄明層と懸濁層の境を沈降界面として沈降距離として目視で読み取っているため、目視で得られた沈降界面は、実際の粒子の沈降界面よりも遅れて現れていると考えられた。すなわち目視では捉えられない界面が存在すると仮定し、画像色解析を用いた界面の読み取りによる粒子径分布解析を行った。

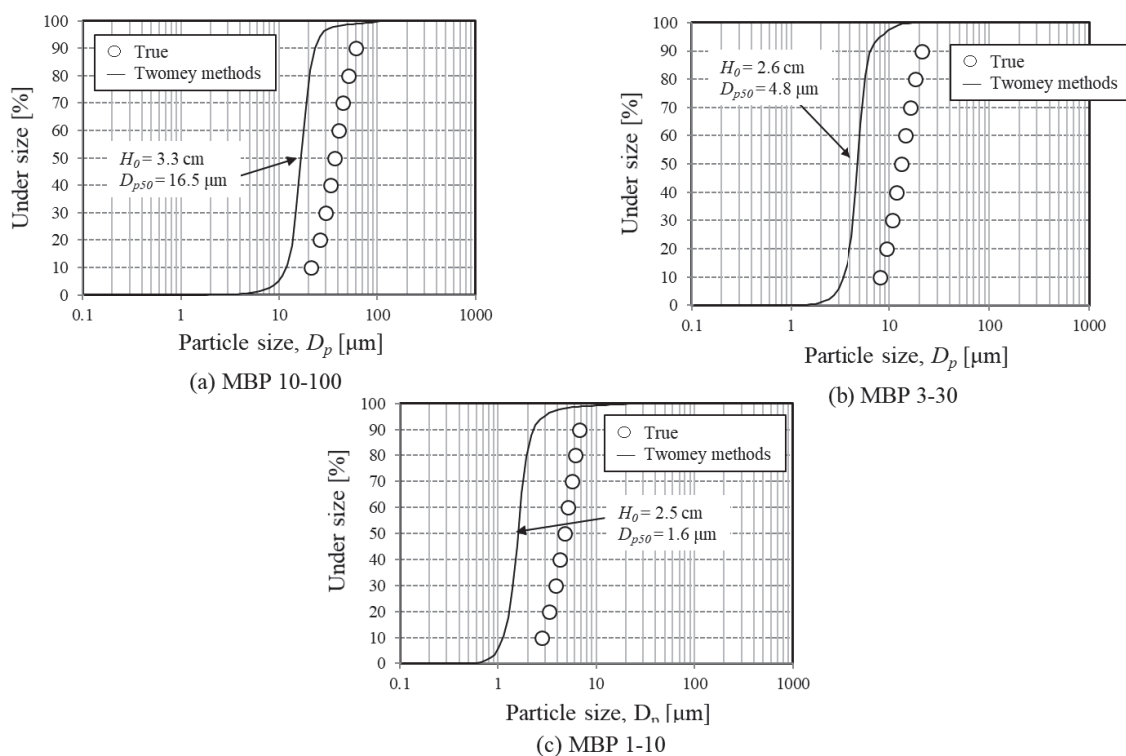


Fig. 4-6 Comparison of measured and calculated distribution for each standard particle on visual observation

② 画像色解析による界面の設定

沈降距離の読み取りを沈降界面の画像色解析による判定にて行った。3の実験方法に従い沈降管試験を実施し、一定時間ごとに沈降界面付近をデジタルカメラ（画素数1000万以上）で撮影した。本報では、簡便かつ安価な粒子径測定法の確立を目的としている。そこで、画像色解析はインターネットに無料で公開されている画像解析ソフト（Color-Sample.com）を用いた。

画像色解析サイト (<https://www.color-sample.com/others/imageanalysis/>) にアクセスし、撮影した沈降管の写真を Web ページの画像色解析領域にドラッグする。ドラッグした写真にカーソルを合わせることで、カーソル位置の画像色に関する情報を得ることができる。画像色解析を実施するにあたり、まず目視で得られる界面が、画像色解析では、どのように定義できるかを評価した。その結果、RGB 値を用いて、目視の沈降距離が定義できることがわかった。ここで、RGB 値とは、色を指定するための値であり、赤、緑、青の各色を 0~255 の値で指定し、その値の組み合わせによって色を決めることが可能となる。例えば白は R:G:B=255:255:255 であり、黒色は R:G:B=0:0:0 となる。この RGB 値を用いて目視の沈降距離を定義することが可能であった。すなわち、赤 (Red)、緑 (Green)、青 (Blue) それぞれの数値が、150 を下回る地点を界面 (以下 RGB150 界面) として読み取った場合に目視での界面読み取りに近い値を示すことが判明した。Fig. 4-7 に 3 種の標準粒子において、目視で読み取った沈降距離と RGB150 界面で読み取った沈降距離の比較図を示す。いずれの標準粒子の結果においても、目視の界面と RGB150 界面の値はほぼ一致していることがわかる。

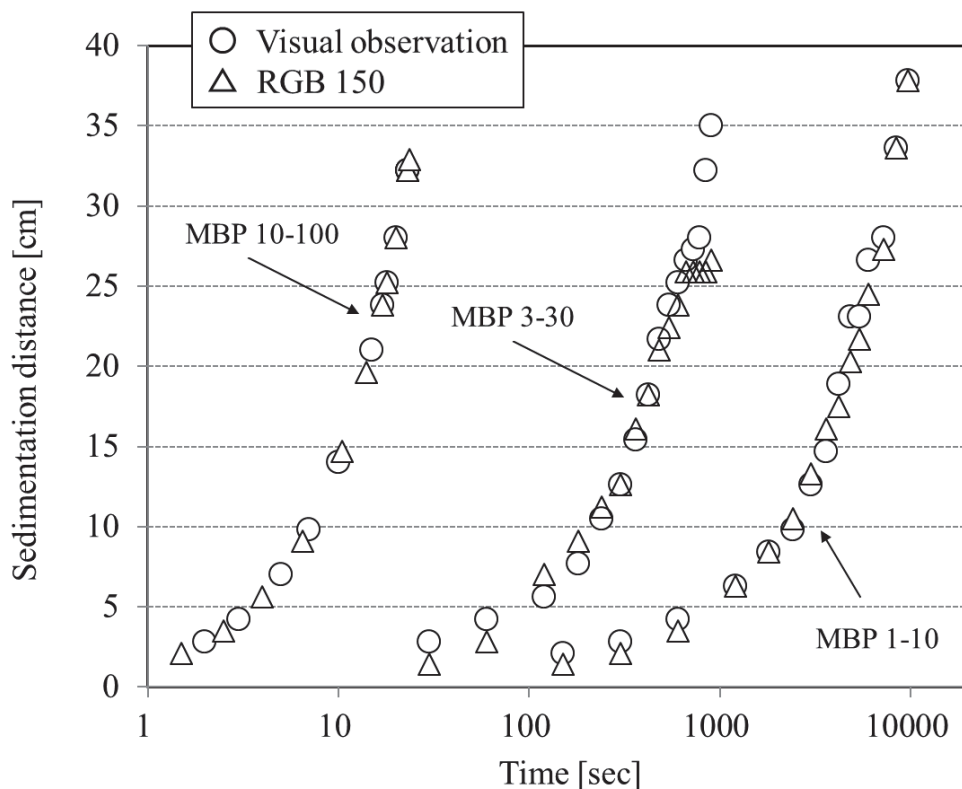


Fig. 4-7 Comparison of sedimentation distance measured by visual observation and image analysis based on RGB150 for each standard particle

このように画像色解析にて目視と同様の色調判別が可能であることが判明したことから、つぎに目視で捉えられない界面を画像色解析にて設定することで、粒子径分布の信頼性向上を検討した。目視で得られた沈降距離を用いて算出した粒子径分布は実測値よりも微細粒子径領域にシフトしていることから、真の沈降距離は目視で得られる沈降距離よりも大きい値である推定される。従って、RGBの数値が高い、すなわち粒子懸濁層下部に真の界面があると考えられた。また、撮影した沈降管の懸濁層においてRGB値は、沈降管上部の液面から沈降管下部に向かうにつれて上昇し、一定値に漸近する傾向にあることがわかった。このことから、**Fig.4-8** に示すように RGB150 の界面と RGB 値が一定となる界面に挟まれた領域に沈降界面が存在すると仮定し、界面 (A) から界面 (C) まで変動させることで粒子径算出の信頼性向上を試みた。

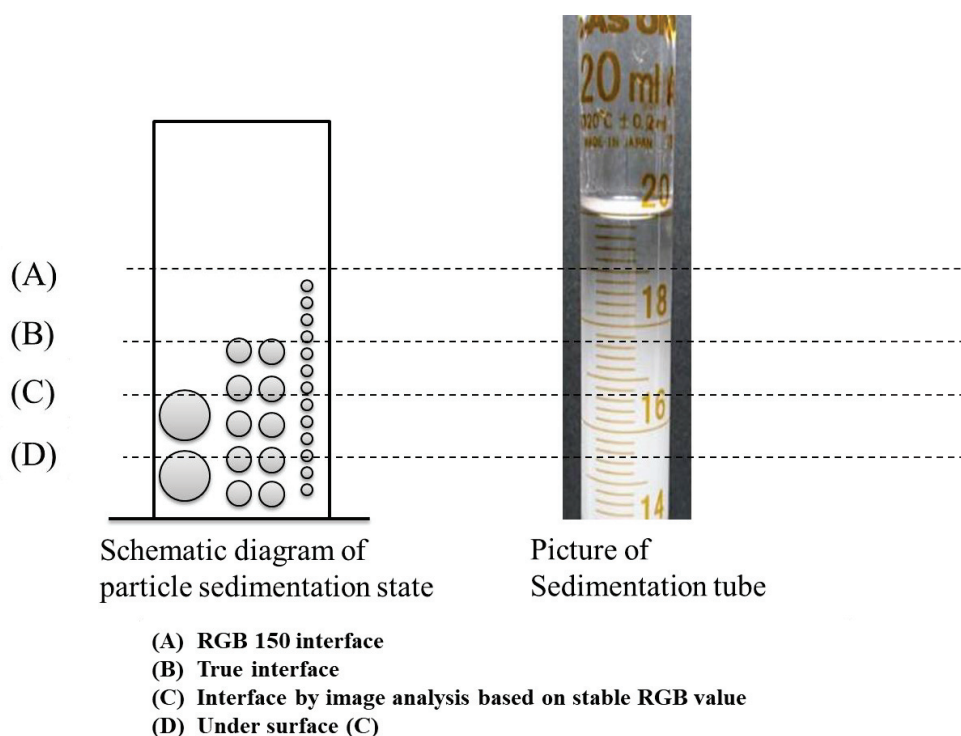


Fig. 4-8 Definition of interface by image analysis

界面を変動させて Twomey 法により算出した各標準粒子の粒子径分布を **Fig.4-9**, **Fig.4-10** および **Fig.4-11** に示す。図中の破線が RGB 値 150 の界面(A)、実線が RGB 値が一定となる新たに設定した界面(C)より算出した粒子径分布を表している。このように沈降界面を (A) から (C) に読み直すことにより SEM 測定値により近似した値を示す結果が得られたもののさらなる信頼性の向上のぞまれた。すなわち本測定法で用いるべき界面は **Fig.**

4-8の界面(C)よりもさらに深い位置にある界面(D)にあると考えられる。そこで、画像処理より得られた界面(C)に補正係数を設けることにより信頼性の向上を検討した。

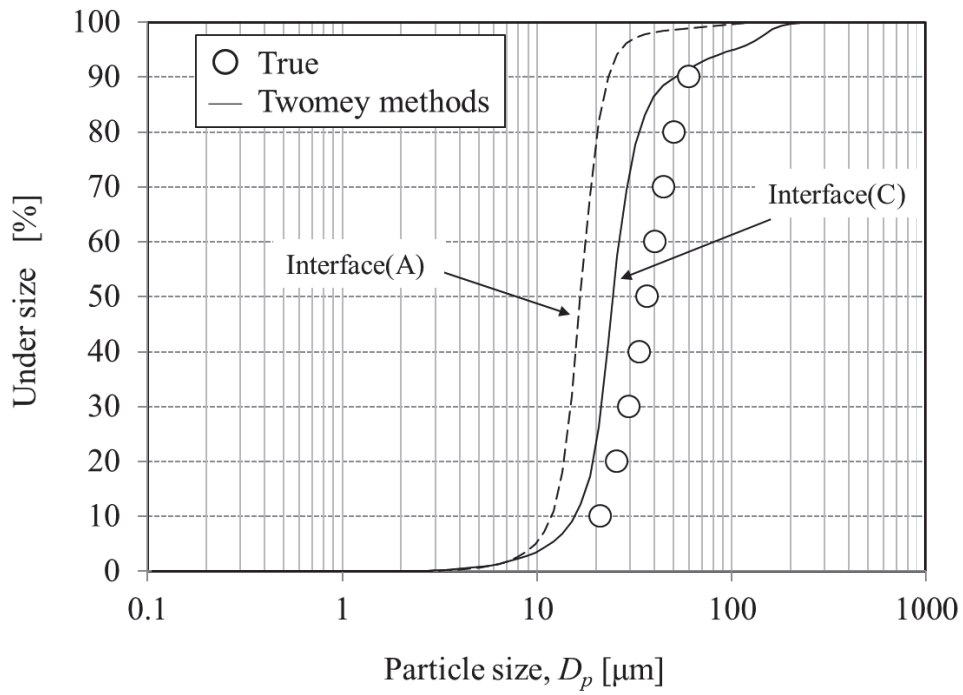


Fig. 4-9 Effect of interface on particle size distributions for MBP10-100

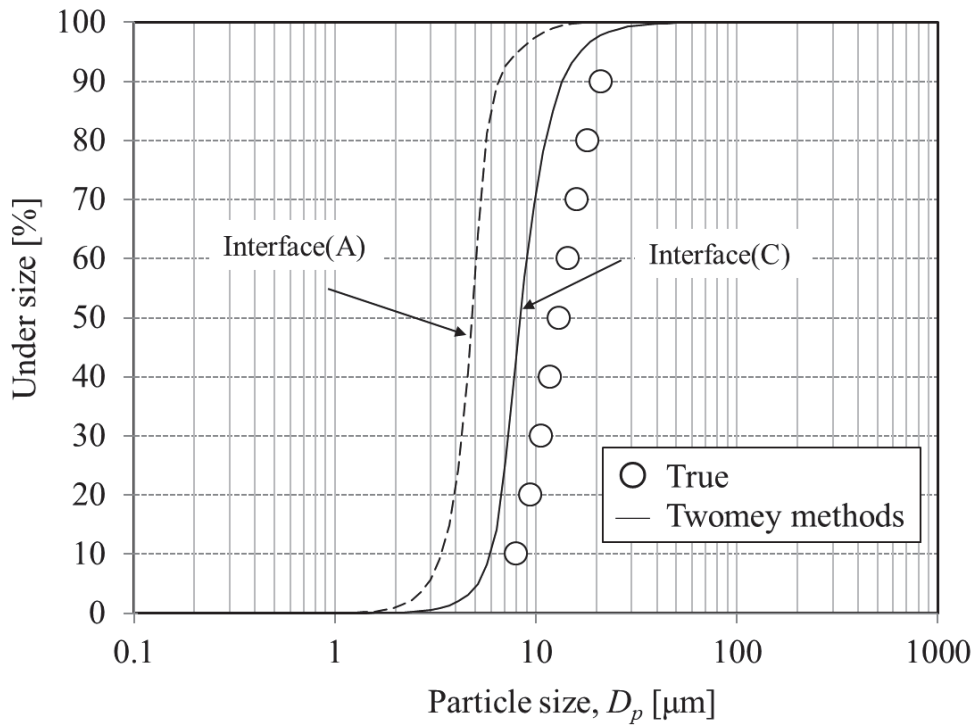


Fig. 4-10 Effect of interface on particle size distributions for MBP 3-30

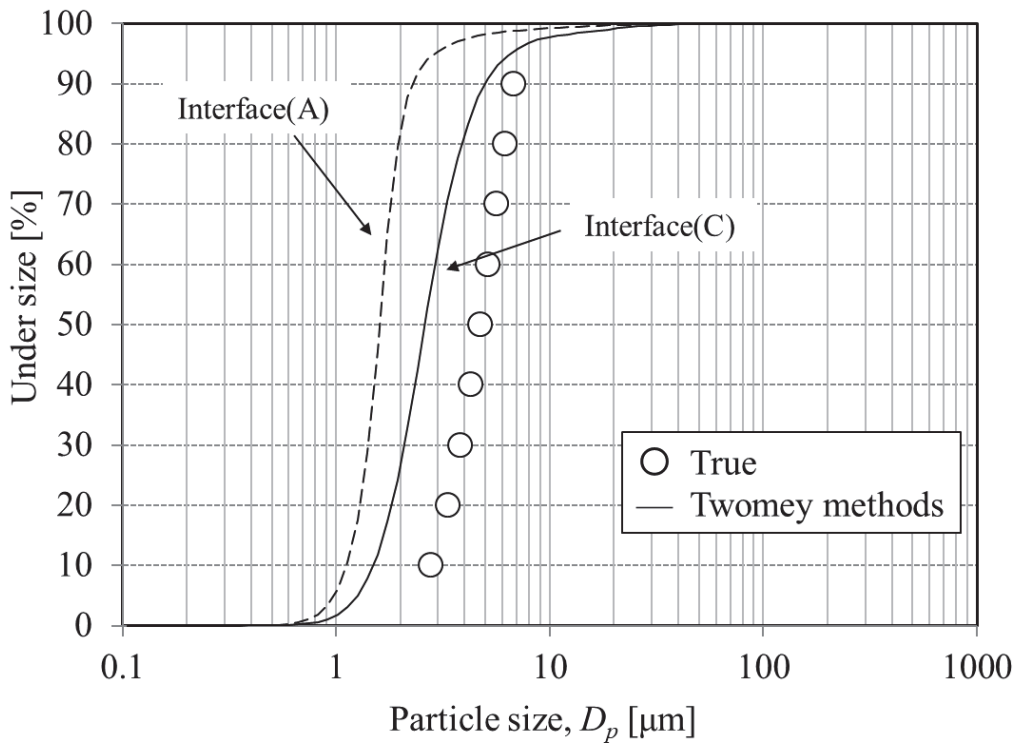


Fig. 4-11 Effect of interface on particle size distributions for MBP 1-10

① 沈降距離への補正係数の導入

上記の画像色解析による界面の設定のみでは実測値の信頼性は十分ではないことが示唆された。また、**Fig.4-8**の界面(C)を沈降界面と設定した場合においても算出される粒子径分布は微細領域側に位置していることから、測定すべき沈降距離は界面(C)を用いた場合よりも大きな値である(D)の位置にあることが想定される。そこで次式のようにこれまで最も信頼性の高いデータの得られている界面(C)の沈降距離 h_c に補正係数 β をかけて算出した沈降距離 h_D を用いることで信頼性の向上の検討を行った。

$$h_D = \beta h_c \quad (10)$$

β を種々変更させて計算した結果、補正係数を2.0と設定することで、いずれの標準粒子においてもSEM測定値と良好に近似した値が得られ、特に中位径の算出を目的とした場合には高い精度で粒子径予測が可能となった。それぞれの標準粒子のSEM測定値と補正係数 $\beta=2$ を導入した演算結果を比較した結果を**Fig.4-12**, **Fig.4-13**および**Fig.4-14**に実線で示した。破線で示した補正係数を導入しない結果と比較して、高い信頼性をもって粒子径分布を算出していることがわかる。

本章では、液相一様沈降法においてその沈降界面から得られる沈降距離を経時的に測定することによる粒子径分布測定法の確立を試みた。仮にすべての粒子径が同一のである単分散の場合、完全に澄明な層と懸濁層の境界を沈降界面と設定することで粒子径の測定が理論的に可能である。しかし実際は様々な粒子径を持つ粒子が存在しており、正確な沈降界面の設定は容易ではなくなる。すなわち、測定開始直後、大きな粒子の沈降が生じている場合もその粒子よりも微細な粒子が一定割合として存在するため、目視で判別可能な沈降界面の発生は遅れて生じることになる。そのためこの遅れを定量的に定義する必要であり、本章の検討では界面を画像処理しRGB値が一定となる界面に補正係数2をかけた値が適当であることがわかった。RGB値は懸濁粒子の濃度を定量化した値であると考えられ、懸濁粒子の濃度は沈降管上部から下部にかけて徐々に濃厚となり、またその分布状態が経時的に変化している。この変化の挙動はその検体の粒子径分布に依存しており、沈降距離の設定が適切に行われれば、信頼性の高い粒子径分布の算出が可能であること、すなわち、(9)の仮定が成立しており、界面距離の経時的な推移が、沈降重量の積算挙動と類似することが推察された。

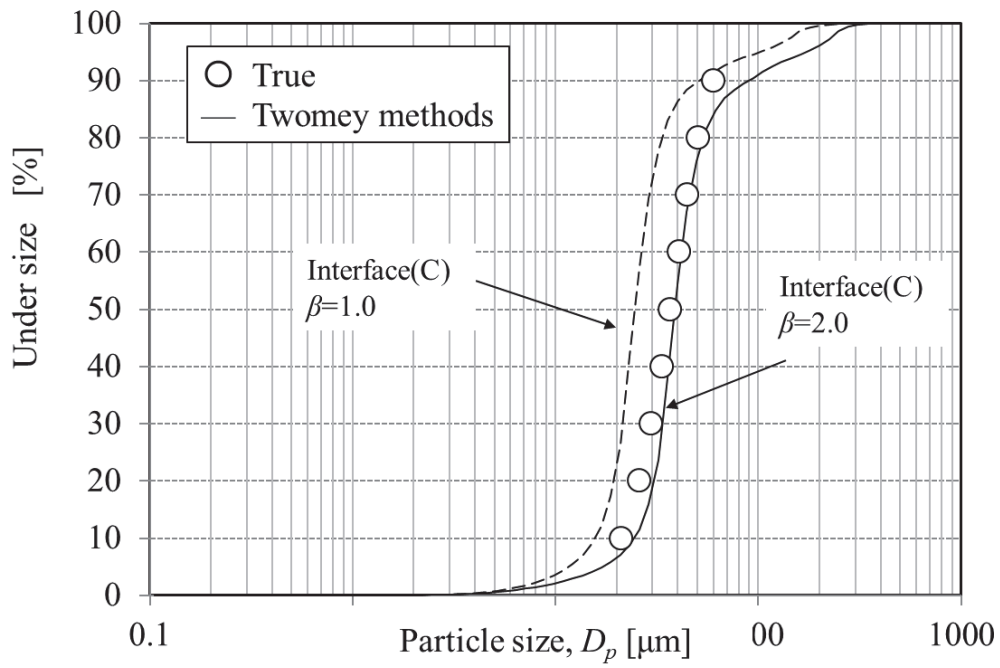


Fig.4-12 Effect of interface on particle size distributions for MBP 10-100

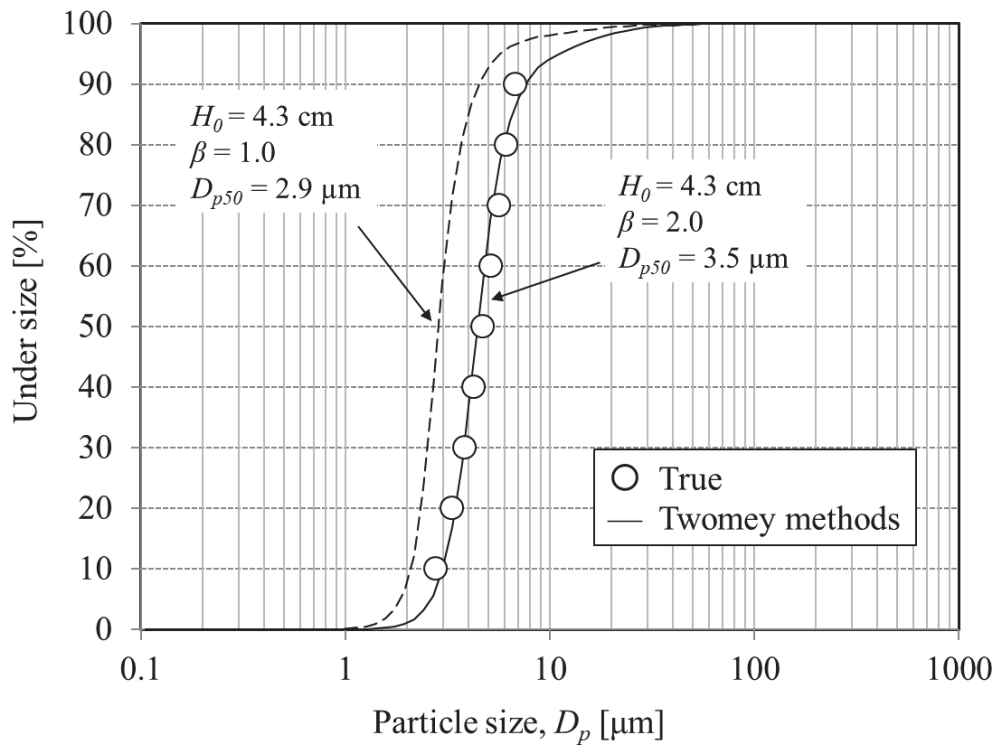


Fig.4-13 Effect of interface on particle size distributions for MBP 3-30

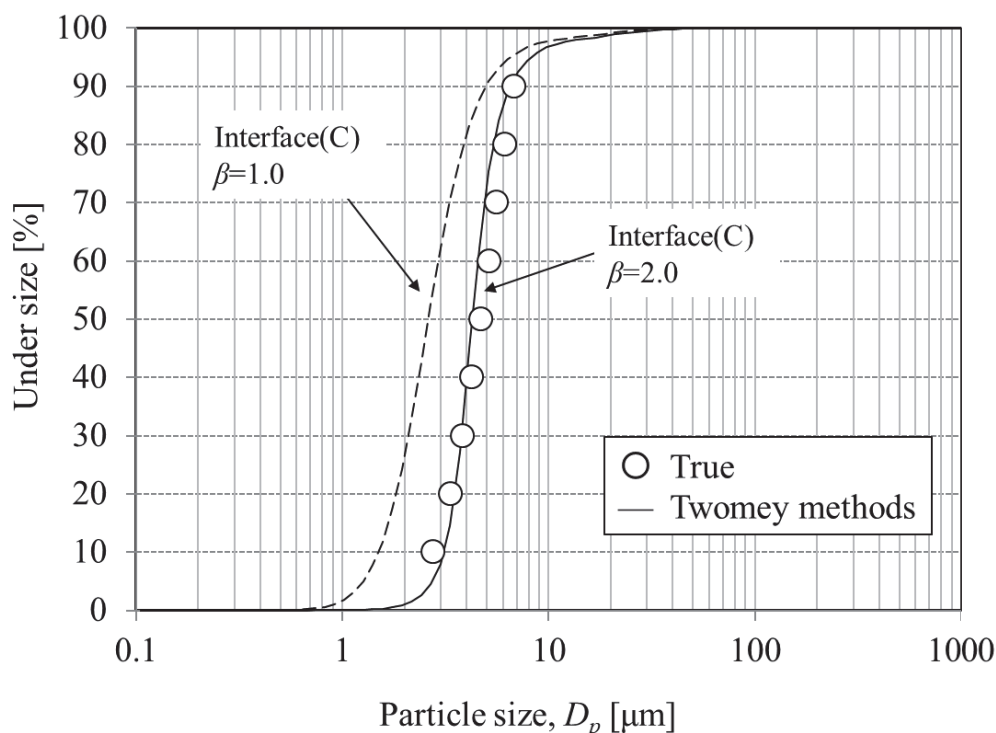


Fig.4-14 Effect of interface on particle size distributions for MBP 1-10

② 沈降法による農薬水性懸濁ゾルの粒子径分布測定

次に、得られた測定法を用いて農薬水性懸濁ゾルの粒子径分布測定が可能かを確認した。農業用殺菌剤ペンチオピラドを 20 mass%配合した水性懸濁ゾル($D_{p50} = 8.7 \mu\text{m}$)を作製し、得られた水性懸濁ゾルの粒子径分布を評価した。Table 4-2 に作製したペンチオピラド水性懸濁ゾルの処方を示す。農薬製剤の粒子径測定は、一般的に Fraunhofer 回折および Mie 散乱理論を利用したレーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置が用いられていることから、HORIBA LA-950® (堀場製作所製) を用いて測定した粒子径分布を実測値として、沈降管を用いた沈降距離測定から粒子径分布測定を行った。ペンチオピラド水性懸濁ゾル 0.5 g をポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル塩 (ニューコール 560、日本乳化剤株) の 0.2 w/v%水溶液 100 mL を用いて分散させ、超音波分散 (周波数 40 kHz、出力 40 W) を 5 分間行った検体を LA-950 (屈折率 1.6 設定) にて透過率が約 90%条件となるように添加して測定した。沈降管を用いた粒子径分布測定は、標準粒子と同様の条件下でペンチオピラド水性懸濁ゾルをペンチオピラドが 1.5 mass%となるようにヘキサ

メタリン酸 0.5 mass%水溶液で希釈した溶液を試験検体として測定を行った。なお、ペンチオピラドの密度は、 $\rho_p = 1270 \text{ kg/m}^3$ として算出した。

Table 4-2 Recipe of penthiopyrad suspension concentrate

Component	Recipe (%)
Pulverized penthiopyrad TG (99.7%)	20.1
SOPROPHOR FLK ¹⁾	1.0
SURFYNOL104PG-50 ²⁾	0.1
Deionized water	78.8

- 1) Ethoxylated tristyrylphenol phosphate potassium salt produced by Solvey
- 2) Tetramethyl-5-decyne-4,7-diol produced by Evonik

Fig.4-15 に実測値と上記で設定した解析法を用いて沈降距離測定により算出した粒子径分布の比較を示す。標準粒子の結果と同様にペンチオピラド水性懸濁ゾルの測定においても高い相関を示す結果が得られた。

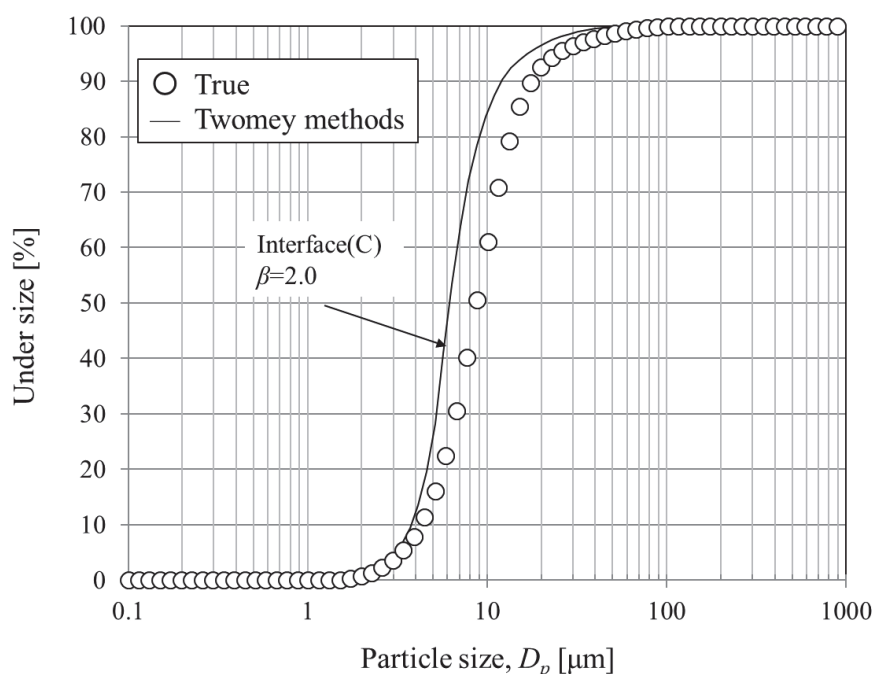


Fig. 4-15 Comparison of measured and calculated distribution for penthiopyrad suspension concentrate

③ 測定時間短縮の検討

これまで述べてきた方法で沈降管の沈降距離を設定し、Twomey 法により粒子径分布測定を行うことで信頼性の高い粒子径分布の測定が可能となることが示唆された。一方で、比較的粒子径が微細な MBP 1-10 やペンチオピラド水性懸濁ゾルでは、沈降界面を捉えるために測定時間が長くなる傾向にあった。そこで、沈降距離の測定時間の短縮ならびに測定回数の削減が可能かの検討を行った。Fig.4-16 および Fig.4-17 に MBP 1-10 およびペンチオピラド水性懸濁ゾルにおいて、測定時間を短縮した場合の粒子径分布算出結果を示す。MBP 1-10 では、測定時間を初期の 6000 秒（測定回数 12 回）から 2400 秒（測定回数 6 回、沈降距離 3.8 cm）に短縮した場合、すなわち測定試料の 90% 以下の積算粒子径にあたる約 $7\mu\text{m}$ よりも大きな粒子を対象とした測定でも高い信頼性を維持した。一方、測定時間を 600 秒（測定回数 3 回、沈降距離 1.1 cm）まで短縮すると実測値との乖離が大きくなる傾向にあった。また、ペンチオピラド水性懸濁ゾルでは測定時間を初期の 9600 秒から 2400 秒（測定回数 3 回、沈降距離 0.8 cm）すなわち測定試料の 80% 以下の積算粒子径にあたる約 $15\mu\text{m}$ よりも大きな粒子のみの測定においても、高い信頼性を維持した。この結果から、測定試料の 80% 以下の積算粒子径以上の粒子径を持つ粒子の沈降距離を測定することで、今回供試した単峰性の粒子径分布を持つ検体であれば、実用上問題ない信頼性が得られることが示唆された。

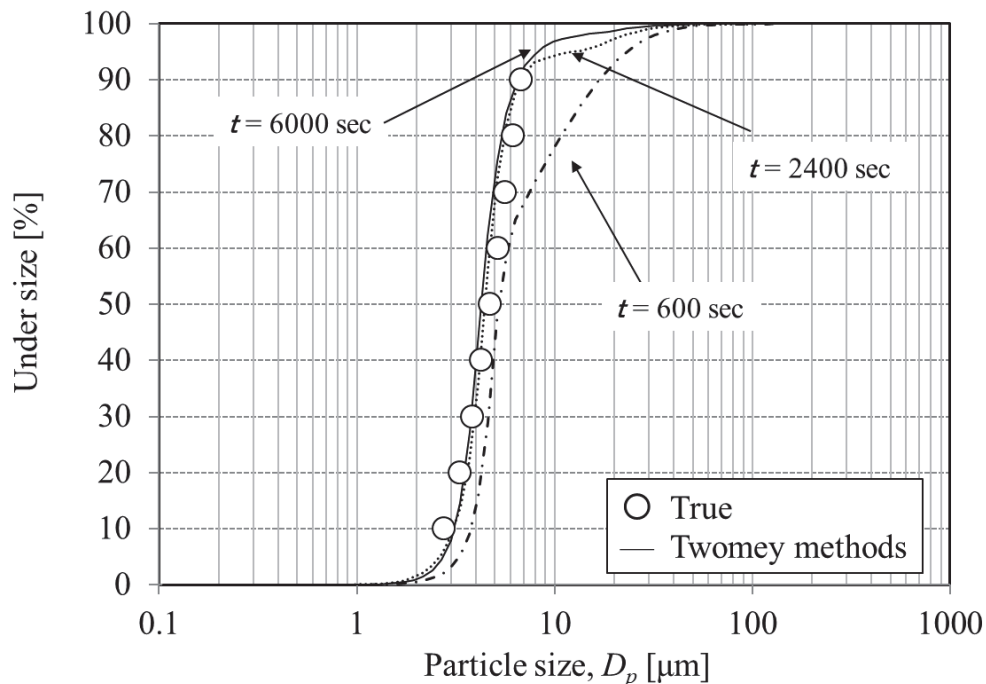


Fig.4-16 Effect of measurement time on particle size distribution for MBP1-10

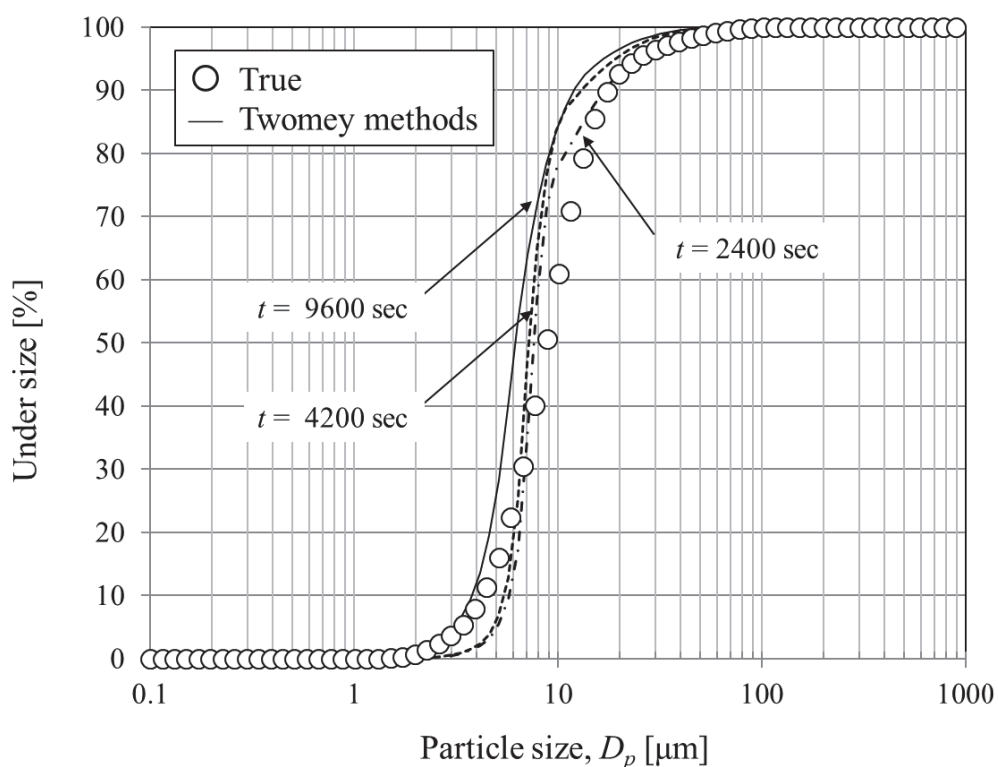


Fig.4-17 Effect of measurement time on particle size distribution for penthiopyrad suspension concentrate

本章の沈降管を用いた粒子径分布測定法は、3種のガラスビーズ標準粒子ならびにペンチオピラド水性懸濁ゾルにおいて信頼性の高いデータを得られる可能性を示した。一方で今回供試した検体はいずれも比較的粒子径分布の幅が狭く σ_g の値が 1.5 前後の分布を持つ検体であり、且つ単峰性粒子径分布を持つ検体であった。そのため比較的界面の読み取りが容易であり、今回提案した手法による粒子径測定が可能となったと考えられる。より広い粒子径分布を持つ検体では、沈降速度により大きな差異があるため沈降界面の読み取りや設定がより困難となる可能性がある。このような検体への適用性の確認およびさらなる測定法の改良が今後の課題である。

なお、本章の沈降管を用いて沈降界面を読み取ることで粒子径分布を解析する手法では、簡易的な手法とはいえ、画像解析による界面の設定が重要な要素であった。近年、画像解析処理技術は目覚ましい発展を遂げ、写真などの画像を解析することでこれまでは考えられないほどの多くの情報を迅速に処理することが可能になっている。加えて人工知能 (AI) の発達により処理の高度化、予測が可能となっている。このような画像解析技

術および AI を活用することにより、本報で提案した粒子径分布測定法の精度やスピードの更なる向上の可能性があると考えられる。

4.5 小括

沈降管を用いた液相一様沈降法を用いて、液相の沈降距離から粒子径分布を算出する手法について 3 種のガラスビーズ標準粒子およびペンチオピラド水性懸濁ゾルを用いて検討し、以下の知見を得た。

- (1) 沈降界面の画像色解析を行い、RGB が一定となる界面を沈降界面と設定し、Twomey 法を用いた数値解析を行うことで粒子径分布の算出は可能となる場合がある。
- (2) 上記において沈降界面にさらに β に 2.0 を適用することで、粒子径分布の信頼性が向上する。
- (3) 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る。
- (4) 測定時間を要する微細粒子の場合、測定試料の 80% 以下の積算粒子径以上の粒子径を持つ粒子の沈降距離を測定することで実用上問題ない信頼性を得られることがある。
- (5) 目視で読み取った沈降距離から描画した沈降曲線を用いて接線法にて粒子径分布を算出するのは困難である。

使用記号

D_p	: Particle diameter	[μm]
$D_{p\text{max}}$: Maximum particle diameter	[μm]
D_{p50}	: Mass median diameter	[μm]
$D_p(t)$: Critical particle diameter	[μm]
$f(D_p)$: Frequency size distribution	[μm^{-1}]
$G(t)$: Sedimentation mass	[kg]
G_0	: Total sedimentation mass	[kg]
g	: Gravity acceleration	[m/s^2]
$g(t, D_p)$: Response function	[-]
H_0	: Total sedimentation distance	[m]
h	: Sedimentation distance	[m]
$M(t)$: Sedimentation mass calculated by tangent line method	[kg]
n	: Number of sedimentation data	[-]
$R(D_p)(t)$: Oversize integrated distribution	[-]
t	: Time [s]	
V	: Volume of solution	[-]
$v(D_p)$: Terminal settling velocity	[m/s]
w	: Mass of particle	[kg]
β	: Correction coefficient	[-]
μ	: Viscosity	[Pa·s]
ρ_p	: Density of particle	[kg/m^3]
ρ_f	: Density of fluid	[kg/m^3]

参考文献

- 1) K. Fukui, H. Mizuta, M. Shiba, C. Yun, H. Yoshida, Data reduction in measurement of size distribution using sedimentation balance method, J. Chem. Eng., Japan 24 (1998) 928-933.
- 2) K. Fukui, H. Yoshida, M. Shiba, Y. Tokunaga, Investigation about data reduction and sedimentation distance of sedimentation balance method, J. Chem. Eng., Japan 33 (2000) 393-399.
- 3) K. Fukui, H. Yoshida, Y. Tokunaga, Influence of the behavior of particles and dispersion medium on the particle size measurement with the sedimentation balance method, J. Chem. Eng., Japan 28 (2002) 161-167.
- 4) Japanese industrial standard. Z8822, Determination of particle size distribution by the mass of sediment-particles in liquid, Japanese standards association, Japan (2000).
- 5) K. Iinoya, Funtai Kogaku Handbook, Asakura Shoten (1966) pp.25-26.
- 6) S. Twomey, Comparison of constrained linear inversion and an iterative nonlinear algorithm applied to the indirect estimation of particle size distributions, J. Comput. Phys. 18 (1975) 188-200.
- 7) H. Yoshida, H. Matsuda, K. Fukui, Y. Tokunaga, Particle size measurement with an improved sedimentation balance method and microscopic method together with computer simulation of necessary sample size, Adv. Powder Technol. 12 (2001) 79-94.
- 8) S. Tohno, Data inversion on the measurement of the size distribution of aerosols, Earozoru Kenkyu 12 (1997) 281-287.
- 9) H. Tsuji, H. Makino, H. Yoshida, K. Iinoya, An advanced method for measurement of the particle size distribution by anisokinetic sampling –Investigation of a method using three probes with different diameter-, J. Soc. Powder Technol., Japan 34 (1997) 904-912.

第5章 総括

本論文では、農業用殺菌剤ペンチオピラドの水性懸濁ゾル製剤の粒子径制御について検討を行い、粒子径分布と生物学的効果の相関を明らかとした。また、液体サイクロンの分離性能を向上し、湿式分級工程を組み込むことによる水性懸濁ゾルの生産性向上を検討した。さらに、物理的意義が明らかな沈降法を用いたより簡便な粒子径測定法を開発し、農薬製剤の粒子径測定や物性測定への応用を試みた。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た。

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における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。

本論文は緒論と結論を含め、5章から構成されており、各章を総括した結論は下記の通りである。

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、分散性の異なる2処方にて水性懸濁ゾルを試製した。得られた水性懸濁ゾルの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。得られた知見は、ペンチオピラド以外の農薬有効成分にも応用出来ると考えられ、粒子径制御と分散制御技術ならびに標的

との接触に係る相互作用を評価することが今後の農薬製剤の高機能化に寄与すると思われる。

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 mm~1.0 mm Φ 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。

また、農薬水性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設置により増加した。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。農薬水性懸濁ゾルの生産性向上に関して得られた知見の応用範囲は広く、農薬水性懸濁ゾル生産性向上に貢献出来ると思われる。

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 β 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、 β 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。農薬製剤は水に希釈して

使用されることが多く、水中での沈降挙動が重要な物性の一つである。また、特別な装置を使用せず PC とシリンダーのみで粒子径測定の可能性が得られたことは意義が大きいと考えられる。

画像解析によるデータ処理は、近年目覚ましい発展を遂げている AI（人工知能）が得意とする分野である。今後、AI 技術と今回得られた界面解析技術を組み合わせることでより迅速簡便な粒子径測定技術開発が期待される。

研究業績

学会誌等における誌上発表

原著論文

- 1) T. Yamamoto, T. Oshikawa, H. Yoshida, K. Fukui, omonori Fukasawa, Improvement of particle separation performance by new type hydro cyclone, Separation and Purification Technology 158 (2016) 223-229. (第3章に関連)

- 2) T. Yamamoto, T. Ohara, T. Kitano, H. Yoshida, Influence of Particle Size and Dispersibility of Agricultural Fungicide Penthiopyrad on Fungicidal Efficacy against Plant Disease, J. Soc. Powder Tech. Japan 55 (10) (2018) 690-696. (第2章に関連)

- 3) T. Yamamoto, H. Yoshida, Particle Size Distribution Analysis by Sedimentation Distance Measurement in Sedimentation, J. Soc. Powder Tech. Japan 56 (2) (2019) (第4章に関連)

謝辞

本論文は、広島大学大学院工学研究科化学工学講座の特任教授吉田英人先生のご懇篤な粘り強いご指導とご鞭撻により、広島大学大学院工学研究科 博士課程後期において完成し得たものでここに謹んで深甚なる感謝の意を表します。

また、ご多忙の中本論文の審査を実施いただき、細部にわたり親切なご助言、ご指導、ご高閲を賜りました広島大学大学院工学研究科化学工学講座の福井国博教授、島田学教授、ならびに広島大学大学院工学研究科機械システム講座の西田恵哉教授に、心より厚く御礼申し上げます。

そして、三井化学アグロ株式会社農業化学研究所の小原敏明氏、北野智行氏には、本研究を進めるにあたり、水性懸濁ゾルの作製、実験データの収集、およびデータの整理など多大なご協力を戴きました。心より感謝いたします。また、広島大学大学院工学研究科微粒子工学研究室の在学学生、関係する研究に携わって来られた卒業生の皆様にもデータ解析にあたり多大なるご協力を戴きました。心より感謝いたします。

また、三井化学アグロ株式会社開発部の平瀬寒月グループリーダーを始め、農業化学研究所時代を含め上司の方々には本論文の執筆にご理解をいただき、時に前向きなご助言、励ましをいただきました。心より厚く御礼申し上げます。

最後になりますが、社会人博士課程入学を快く承諾し、研究と仕事の両立で辛い時期に常に私を支え続け元気づけてくれた妻と2人の子供たちに心から感謝いたします。本研究は以上の方々を初め多数の方々のご協力によって成し得たものであり、ご協力戴いた全ての方々に心から感謝の意を表し謝辞といたします。

山本 哲也