

主題 VIII FORMULATION CHEMISTRY

VIIIs Formulation chemistry and technology; relevance and future aspects

日本特殊農薬製造株式会社 和田 譲

VIIIs は、N. Drescher (BASF) および H. Hulpke (Bayer) により、準備・運営された。8月30日午前9時に、Room Dにおいて、Drescher が開始を宣言し、5人の講演者を紹介した。引き続いて、Hulpke の司会のもとに、以下の順で、講演が行なわれた。

H. Hulpke (Bayer): Specification of physical and chemical parameters and their relevance to the quality of pesticidal formulations

品質とは、使用目的にぴったりであると、保証つきの製品特性であり、安全性と深い係わりがある。農業に関していえば、有効性・特異性、正確な投与量、取扱者に対する安全性、保管・輸送上の安全性、環境・食品消費者に危害がないこと等、最も基本的な必要条件が、品質である。品質は、試験や検査によって、製品に与えるものでなく、はじめから製品に造り込まなければならない。したがって、有効成分・他の原料・包装資材などすべてに、適切な規格を設定して、はじめて、製品の品質が保証されうる。これが品質連鎖の考え方である。この考え方に即して、以前から、化学的性質については、規格化が進んでいるが、物理的パラメータについては、規格化に遅れが認められる。とくに、近年開発された、凝った製剤では、物理的パラメータの役割が重く、挙動が複雑で、理論的理解が困難なことがある。したがって、製剤の研究は、コロイド科学、有機結晶の挙動・成長・構造、製剤中組成間相互作用の速度論、表面の性質、製造プロセス等の広い分野にわたらざるをえなくなる。関連する物理的パラメータを、規格化する仕事のほうが、痕跡しか含まれない化学種の、わずらわしい分析作業よりも、農業の安全性確保の上で、有益である。

T. F. Tadros (ICI): Dispersion Science and technology in pesticidal formulations

水を媒体とする固/液分散系(フロアブル)と液/液分散系(マクロエマルジョン・ミクロエマルジョン)の今日の意義を説き、これらの物理化学的問題点を論じた。フロアブルは、近年研究が進み、速度論的に安定な剤の調製が可能になったが、なおセトリングに関する長期安定性の予測は、困難である。この予測には、高・低の変形速度における、レオロジカルな測定が有用であるが、多くの研究者は、高変形速度下での測定しか行なわず、レオロジカルな測定を過少評価している。マクロエマルジョンでは、油滴の会合に起因する崩壊が問題である。安定化には、油滴表面に形成される吸着膜の薄化・破裂を抑えることである。以上の両分散系は、熱力学的には不安定系で、長期安定性の問題は、避けられない。したがって、安定系があれば、そのほうが望ましい。現実には、安定な液/液系として、すでにミクロエマルジョンが開発されているが、理論的には安定な固/液系も可能である。エマルジョン生成において、 $\Delta G = \Delta A \cdot \gamma - T \cdot \Delta S$ (ΔG : 自由エネルギー変化, ΔA : 界面面積変化, γ : 界面張力, T : 温度, ΔS : エントロピー変化)で、ミクロエマルジョンでは $\Delta G < 0$ である。このためには、 γ を極力小さくしなければならない。これは、単一の界面活性剤では実現されず、混合ミセルを生成しない水溶性・脂溶性の両界面活性剤を用いる必要がある。マクロエマルジョンでは、強力攪拌や界面活性剤の増量が、系の安定化に役立つが、ミクロエマルジョンの生成には、これらは役立たず、油・界面活性剤・水がある特異な相互作用をするとき、自然に生成する。界面活性剤の選定に役立つ、科学的な方法は、まだ知られていないが、HLB・PIT・CER 法は参考になる。

和田 譲 (日特農): Physicochemical properties of formulations with respect to some specific biological effects, and methods for their determinations
エジフェンホス・マイクロカプセル剤および FOE 1976 粒剤(アセトアニリド系水田除草剤)の放出制御について述べた。これらはたんに、被膜・マトリックス構造による、農業の放出抑制の試みではなく、界面活性剤の機能を利用し、放出の誘導力(固有の溶解度に基づく

濃度勾配)を高めることによる、放出促進を含んでいる。この結果、マイクロカプセル剤では、対照に比較して、圧倒的に速い放出・高い平衡濃度を達成し、粒剤では、定常状態での一次放出に先立つ、初期の破裂的放出を実現し、放出制御の可能性を拡大した。マイクロカプセル剤では、これらの試みによっても、十分な防除価が得られず、殺菌剤への適用のむずかしさを示唆した。FOE 粒剤については、モデル水田における、水中除草剤濃度の時間的変化が測定され、放出の速い製剤ほど、早い時間に、より高いピークを形成するが、その後の濃度減少も急激であることが示された。さらに濃度変動について、速度論的計算結果を示し、ワン・コンパートメント・モデルでは、処理できないことを示した。また、防除効果と放出速度の関係については、薬剤投与量との関連において、論ずべきことが示唆された。

H. Göhlich (Technische Universität Berlin): The formation of drift and basic considerations for its reduction

液体散布時のドリフトを軽減または防止するには、スプレー生成の機構および液滴径減少の速度論に関する知識を、より深くする必要があると指摘し、次のようなデータを示した。散布液の表面張力・粘度およびノズル部圧力低下が、液滴径分布に及ぼす影響：液滴径分布とアトマイザー、標的間距離に相関するドリフト量：気温・湿度・落下距離の関数としての液滴径減少：ブローア方向、強さが標的への付着量に及ぼす影響：ヘリコプター散布における飛行高さ、速度と雲状漂流の関係：風速・風向の関数としてのドリフト量・到達距離。さらに、ドリフトを許容範囲に抑えるために、次の4要因について、慎重に配慮すべきことを提案した。1) 使用する散布機の形式、2) 発生する液滴の粒径分布、3) 風速・風向、4) 処理域の風下に、居住地域、養魚池、感受性植物がないか。

C. Corty (du Pont): Developments in formulation and application technology for safe use of agrochemicals

農薬の効果・使いやすさ・安全性は、その製剤形態・包装形態・散布法に依存する。数年前までは、粉剤・粒剤・乳剤・液剤・水和剤が主体で、散布法も単純であった。これら従来技術は、生物効果を実現するためには、不足がなかったが、取扱者の被曝・ドリフトに関しては、大きな問題をはらんでいた。近年、安全性の面で改善された新しい製剤形態・包装形態・散布技術が導入されはじめている。Corty は、これらの実例を列挙し、問題点を指摘した。1) 水溶性フィルムによる水和剤の

包装・発塵の少ないドライフロアブルは被曝軽減に役立つ、2) 散布液に高分子物質または発泡剤を加えて、ドリフトを抑える、3) ドリフト軽減に役立つノズルの開発、4) 静電散布法の開発、5) 漂流しやすい微粉部を除いた粉剤・微粒剤。

VIIIa Effects of formulation on biological activity

昭和電工株式会社 久保博司

午前中の VIIIb (製剤技術の進歩) に引続き同じ部屋で開催され、多くの参加者を集め活発な討論がなされた。報告の内容を分類すると、① 補助剤：1件、② 徐放出製剤：3件、③ 活性補助剤：3件、④ 散布方法：1件、⑤ 光の利用：1件であった。次に報告の内容を簡単に紹介する。

G. D. Wills (Delta Branch, USA) らは、除草剤の活性を高める Adjuvant (補助剤) を次の3種類に分類した。

- (1) 活性助剤：界面活性剤、湿潤剤、浸透剤、油剤
- (2) 散布助剤：固着剤、フィルム形成剤、拡張剤、拡張固着剤、付着剤、起泡剤、濃縮剤
- (3) 実用化助剤：乳化剤、分散剤、安定剤、結合剤、助容剤、相容剤、緩衝剤、消泡剤

活性助剤は除草効果を高めるためのものであり、散布助剤は農薬のドリフトを減少させ、正確に付着させるためのものであり、散布助剤は製剤の範囲を広げるものであると定義した。

J. A. Zabkiewicz (Forest Research Institute, New Zealand) らは、Dowco 233 (Triclopyr) と Dowco 290 (Lontrel) のハリエニシダへの除草剤としての使用を評価した。ラベル化合物を使い通常の水和剤では若い葉の取込みはよいが古い葉への取込みが悪いことを見つけ、湿展剤として界面活性剤を水和剤に加えることによって、古い葉への取込みを増加させることができることを示した。

H. B. Scher (Stauffer Chemical Co., USA) は界面重合により薬剤をマイクロカプセル化する方法と薬剤放出結果を示した。イソシアネートとアミンの反応により得られるマイクロカプセルは、粒径、膜厚、透過性を変え、薬剤放出速度を制御できることを示した。

谷沢 (三共, Japan) らは 4-(2,4-dichlorobenzoyl)-1,3-dimethyl-5-hydroxypyrazole (DTP) 除草剤を水田で適用可能にした。DTP は水溶解度が高いため、流亡