

# 生分解性高分子による遅効性肥料の調製

二木栄\*・吉澤秀和\*・松尾充記\*\*・  
楠本昌彦\*\*・北村吉朗\*

## Fertilizer Microencapsulated with Biodegradable Polymer

Sakae FUTAKI\*, Hidekazu YOSHIZAWA\*, Mitsunori MATSUO\*\*,  
Masahiko KUSUMOTO\*\* and Yoshiro KITAMURA\*

(Received November 30, 2001)

Many fertilizers are soluble in water, therefore their effect does not last for long time after fertilizing in soils. The nitrogenous fertilizers such as urea transported to groundwater cause serious agricultural contamination and health problems. To solve these problems, sustained release of fertilizer has attracted much attention. In this study, we attempted to prepare polylactide microcapsules with fertilizer by phase separation technique, which was a method of microencapsulation. Polylactide (PLA) was used as a biodegradable polymer because the biodegradable polymer has no influence on the soil and the ecosystem. The effect of preparation conditions such as stirring time and fertilizer concentration on morphology of microcapsule and on cumulative percentage released of enclosed urea was also investigated.

**Key words:** fertilizer, polylactide, microcapsule, controlled release, phase separation

## 1 緒言

現在、使用されている肥料の多くは水溶性のため、速効性には富むが、持続性がない。さらに施肥量の大部分が溶脱によって地下水系に移行するため無駄になっている。また、必ずしも作物が必要となる時期に必要な量を施肥されていない。このような低利用効率といった問題を解決する方法として分施があるが、労力がかかるうえ、施肥適期の判定が難しいことや、施肥の必要な時期に農場に入れないことがあるなど制約がある(近藤保, 1991)。一方、溶脱した窒素系肥料は地下水の汚染を引き起こし、硝酸性窒素あるいは亜硝酸性窒素など環境汚染の原因となっている(Scott A. Glazier, 1998)。そこで、本研究ではマイクロカプセル化法の一つである相分離法により肥料の放出速度を遅らせることができる新規な遅効性肥料の調製を試みた。肥料のマイクロカプセル化には次のような設計と開発に伴う制約がある。

- (1) 自然環境下で使用されるので、変化が大きい。
- (2) 経済性が厳しく、高価な材料や技術が選択できない。
- (3) 安全性(人畜毒性、作物残留、土壌残留、非標的生  
物への影響など)の規制が厳しい。その為、使用で  
きる材料に制限がある。

肥料のすべての成分についてマイクロカプセル化は考えられるが、実際的にその効果があるのは窒素で、本研究では、窒素系肥料である尿素を芯物質として使用する。尿素は水に溶けてもイオンに解離しないので、土壌粒子に吸着されない。したがって、施肥した後で、すぐに大雨が降るまたは水を注ぐことにより流されてしまう。尿素をマイクロカプセル化する利点として次のようなことがあげられる。

- (1) 肥料の溶脱、脱窒による施肥成分の消失が減少し  
利用効率を高めることができる。
- (2) 地下水の汚染を防ぐことができる。
- (3) 物に見合った量を、必要な時期に供給してぜいた  
く吸収や濃度障害をなくし、栄養状態を改善する  
ことができる。
- (4) 環境中での分解が減少する。

\* 岡山大学環境理工学部環境物質工学科

\*\* 三井化学株式会社

- (5) 施用量が通常より少量ですむ。
- (6) 施用間隔が延ばせ、施用回数が減るので省力化できる。
- (7) 肥料の吸湿性など物理特性が改善される。
- (8) 肥料の臭気がマスクングできる。

現状においてこのような利点だけでなく、マイクロカプセル化することによって製造コストのみを考えると製造法にもよるが通常、高くなる欠点がある。しかし経済性がないと言うのは妥当ではなく、マイクロカプセル化することによって得られる様々な利点を考慮して総合的に判断する必要がある。

またコーティング材が分解せず土壌に悪影響を及ぼしたり水上に浮遊したりする欠点がある。このため本研究ではコーティング材として生分解性高分子のポリ乳酸(以下 PLA と呼ぶ)を用いた。これまでのマイクロカプセル化において、コーティング材として生分解性高分子のなかでも生分解され易いような低分子量のポリ乳酸(以下 PLA と呼ぶ)、また結晶性の高い L 体に結晶性の低い D 体を混合させたもの、乳酸とグリコール酸の共重合体を使用されてきた (B.J.Floy et al, 1993; J.M.Ruiz et al. 1990)。しかし本研究では、芯物質である肥料の放出を遅らせ完全に放出しきった後、分解させるため、結晶性の高い L 体の乳酸を直接重合することにより調製した高分子量の PLA を使用した。

本研究では、窒素系肥料のポリ乳酸によるマイクロカプセル化を行い、放出速度の制御を可能とした徐放性肥料の調製を試みた。また調製条件を変化させることによるトラップ率・徐放挙動への影響を検討した結果を報告する。

## 2 実験

### 2.1 試薬

本研究で使用したポリ乳酸は L-乳酸の直接重合により調製されたものである。尿素、クロロホルム、シリコンオイル(開放型油浴用)、ヘプタンは市販の特級試薬(和光純薬)をそのまま使用した。Fig. 1 に本研究において使用した芯物質と膜物質の化学構造を示した。

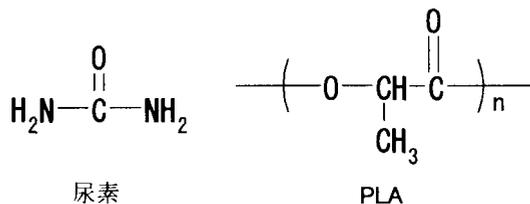


Fig.1 本研究において使用した芯物質と膜物質の化学構造

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 相分離法

相分離法は、マイクロカプセルを利用した初めての商品である感圧複写紙を開発する過程で、NCR 社の技術者たちによって考案された。この方法のもとになっているのは高分子溶液中における高濃度と低濃度の二つの溶液への相分離現象である。

高分子溶液はその環境を変化させることにより極めて濃厚な分散相と希薄な連続相に分離することは古くから知られている。分離してできた高分子の濃厚溶液は多数の小滴のため系全体が白濁して見える。高分子に良溶媒を加えたり、温度を上げたり、あるいは相分離誘発物質を添加すると、それまで単一の分子として安定に存在していたものが不安定な状態となり、会合によって系の自由エネルギーを低下させることに基づいて相分離が起こる。そして高分子の濃厚溶液があらかじめ分散させておいた芯物質の周りに集合して皮膜となる。

このマイクロカプセル調製法は相分離法と呼ばれる。本研究では高分子溶液に相分離誘発物質(シリコンオイル)を加えることにより極めて高分子が濃厚な分散相と希薄な連続相に分離し、芯物質(尿素)の周りに濃厚な高分子(ポリ乳酸)の集合体である膜を形成させることによりマイクロカプセルを調製した。

### 2.2.2 マイクロカプセル調製法

分散相として尿素を溶かした水溶液、連続相にポリ乳酸を溶かしたクロロホルム溶液を用いた。500ml ビーカーを使用し、連続相に濃度を変化させた尿素水溶液を攪拌しながら加え、油中水滴型(W/O)エマルションを調製した。この際、水滴径を変化させるため、一部の試験ではホモジナイザーを用いた。調製したエマルションに相分離誘発物質であるシリコンオイルをピペットにより滴下し、水滴界面にポリ乳酸膜を形成させた。この段階において分散滴は軟らかく凝集を起こしやすい。そのためヘプタン100mlを添加することにより膜を固化した。その後、吸引ろ過を行い、すみやかに24時間凍結乾燥してマイクロカプセルを得た。得られたマイクロカプセルは冷暗所に保存した。この実験において恒温槽を用い、温度一定にして行った。調製条件を Table 1 に示す。マイクロカプセルの調製方法を Fig. 2 に示す。

### 2.2.3 トラップ率の測定

調製したマイクロカプセル 1g を精秤、クロロホルム 10ml に投入した。この溶液に水 10ml を加えることで尿素を水相に抽出し、水相中の屈折率を手持ち屈折計によって測定した。この屈折率を用いて検量線より尿素濃

度を求めた。得られた尿素濃度を用いて、次式で定義したトラップ率を算出した。

$$\text{トラップ率} = \frac{\text{測定した含有量 (g)}}{\text{調製条件で設定した含有量 (g)}} \times 100$$

2.2.4 徐放特性の評価

調製したマイクロカプセル 1g を秤量し、水 10ml に分散させた。これを 30℃ に保った恒温槽に静置した。所定時間ごとに上澄み液 0.01ml を採取し、水中の屈折率を手持ち屈折計（アタゴ製、N-20E）によって測定した。この屈折率を用いて検量線より尿素濃度を求めた。得られた尿素濃度を用い、徐放率を決定した。徐放率は次式で定義した。各時間での徐放率を測定し図にプロットすることにより徐放曲線を作成した。

$$\text{徐放率} = \frac{\text{徐放した尿素量 (g)}}{\text{含有されていた尿素量 (g)}} \times 100$$

3 結果および考察

3.1 光学顕微鏡写真

相分離誘発物質であるシリコンオイルを添加することにより相分離を引き起こした。シリコンオイル添加過程の相分離現象の様子を光学顕微鏡写真により観察した結果を Fig. 3 に示す。シリコンオイルを添加していくにつれ、連続相である PLA・クロロホルム溶液の転相が起こると同時に、溶媒抽出によりクロロホルムがシリコンオイル溶液へ移動した。写真より明らかなように、球状のマイクロカプセルが調製できていることが確認された。またマイクロカプセルの中に芯物質の溶けた水溶液が含有されていることが確認できた。

3.2 電子顕微鏡観察

調製したマイクロカプセルを SEM により観察した。SEM 写真を Fig. 4 に示す。SEM 写真から調製したマイクロカプセルは球状であり、表面がスムーズであることが確認できた。また一部のマイクロカプセルでは表面に溝がみられた。これはマイクロカプセル内の水滴が表面近傍に存在するためと考えられる。断面写真より明らかなように、内部に多数の大きな中空が見られた。これは微粒子内に尿素水溶液が含有されたことによると考えられる。

3.3 トラップ率への影響

攪拌時間を変化させた場合のトラップ率への影響を調べた結果を Fig. 5 に示す。攪拌時間とはシリコンオイル添加した後からヘプタンにより固化するまでの時間を表

Table 1 調製条件

尿素 (g)	水 (g)	PLA (g)	クロロホルム (ml)	シリコンオイル (ml)	温度 (°C)	攪拌時間 (h)
1	6	3	50	80	20	0
6						
9						
3	6	3	50	15	0	1.5
						3
						6
						12
						24

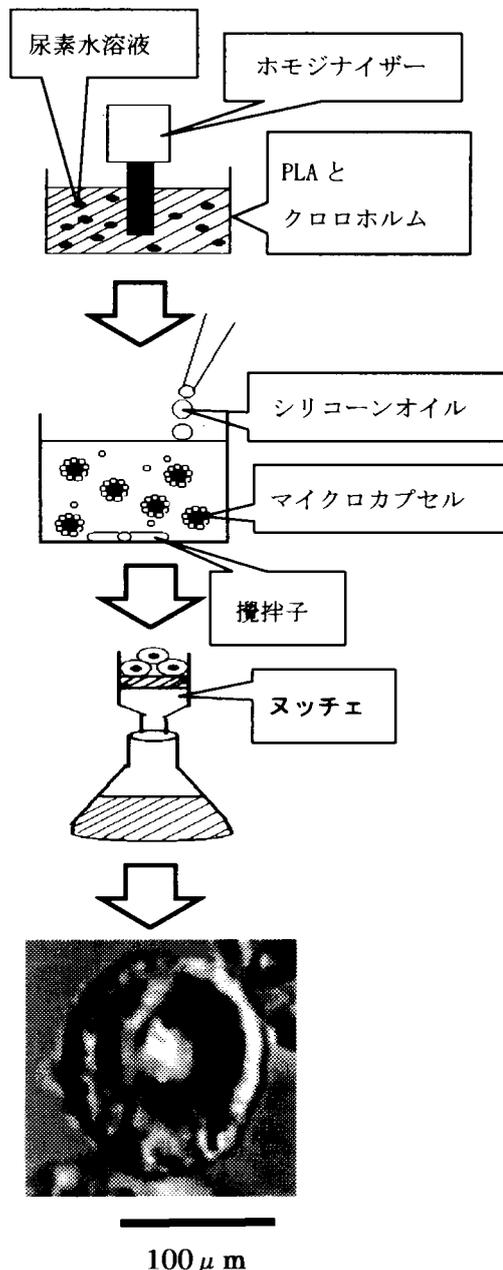


Fig. 2 マイクロカプセル調製法

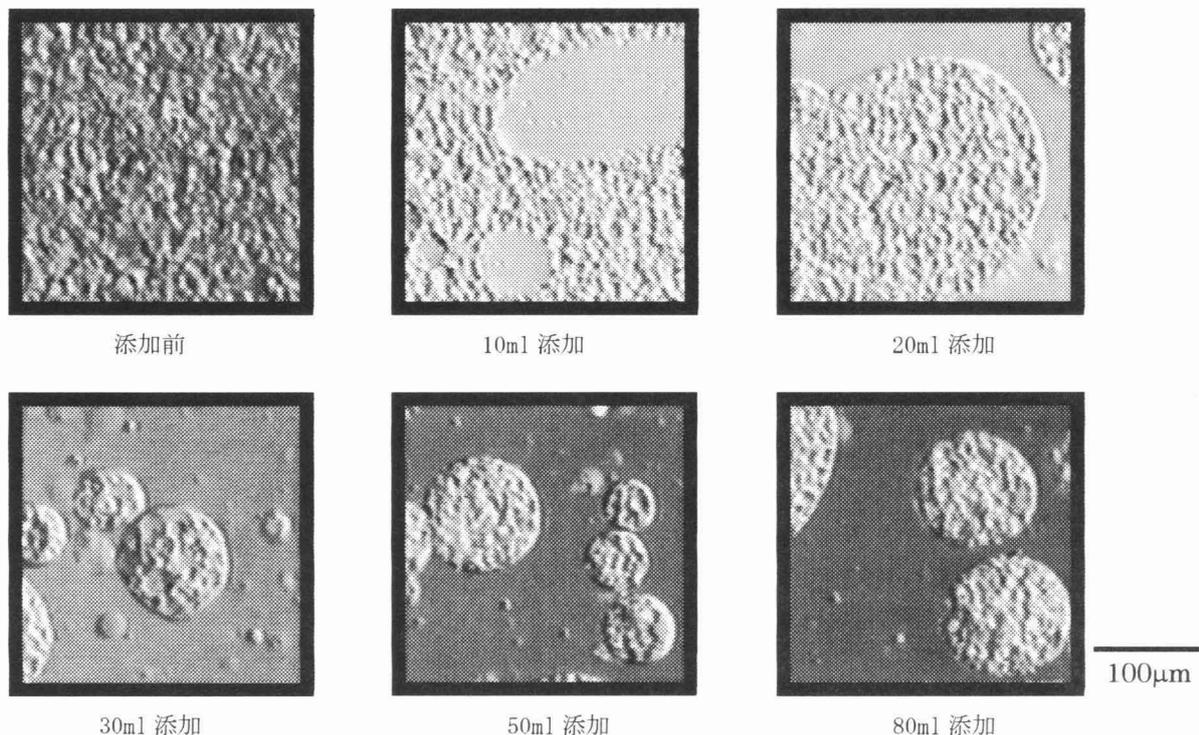


Fig. 3 シリコーンオイル添加過程の相分離現象

す。その結果、攪拌時間が長くなるにつれ、トラップ率は減少する傾向がみられた。クロロホルムの移動により W/O エマルジョン滴の収縮が起こる。この時、微粒子の内水相が界面近傍へ移動することにより破壊が起こる。したがって、微粒子内の尿素がシリコーンオイル相に放出する。その結果としてトラップ率の減少が起こると考えられる。

### 3.4 徐放挙動への影響

Fig. 6 に水相尿素濃度を 14wt%、50wt%、60wt% と変化させた場合の徐放曲線を示した。図から明らかなように、低い水相尿素濃度ほど徐放化の傾向がみられた。この結果より、徐放性を有するマイクロカプセルを調製することができた。50%徐放率は約 2 日と短く、ほぼ 2 週間で完全に徐放した。これは、芯物質（尿素）に対する膜物質（ポリ乳酸）の割合が低いためとポリ乳酸の高い水透過係数に起因するものと考えられる。

## 4 結言

相分離法を用い、尿素肥料を含有したポリ乳酸マイクロカプセルを調製することができた。

調製条件を広範囲に変化させ、影響を検討した結果、攪拌時間が長くなるにつれ、トラップ率は減少する傾向がみられた。また徐放実験において、低い水相尿素濃度ほど徐放化の傾向がみられた。

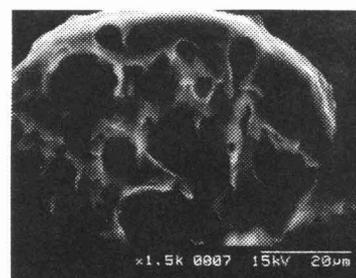
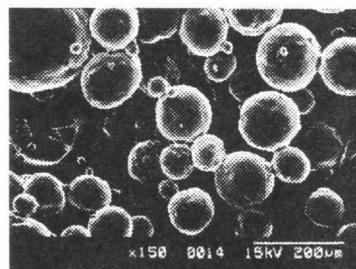


Fig. 4 SEM 写真

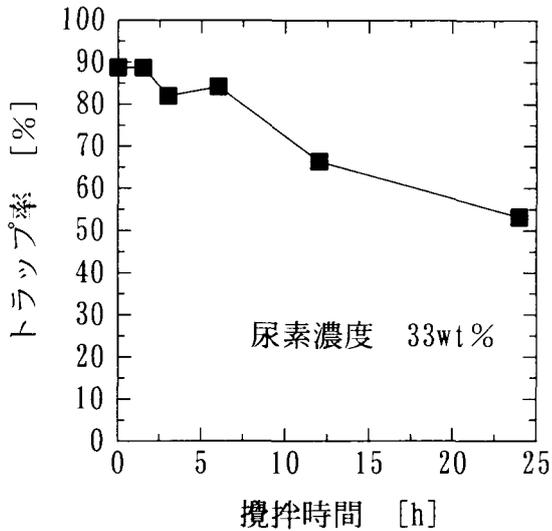


Fig. 5 攪拌時間の変化によるトラップ率への影響

## 参考文献

- 近藤 保 (1991) : マイクロカプセル その機能と応用 , 日本規格協会, p189-195
- Scott A. Glazier, Ellen R.Cambell and Wilbur H.Cambell (1998) : Construction and Characterization of Nitrate Reductase-Based Amperometric Electrode and Nitrate Assay of Fertilizers and Drinking Water, J. Analytical Chemistry, Vol. 70, No 8, April 15, p1511-1515
- B.J.Floy,G.C.Visor,andL.M.Sanders in Polymeric Delivery

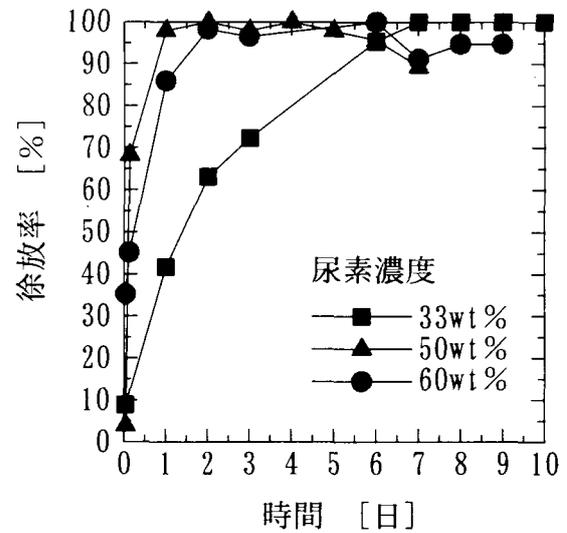


Fig. 6 尿素濃度の変化による徐放挙動への影響

- Systems, ACS Symposium Series 520 (M.A.El-Nokaly,D.M.piatt,andB.A.Charpentier,eds):Design of Biodegradable Polymer Systems for Controlled Release of Bioactive Agents, American Chemical Society,Washington,DC,1993,pp.154-167
- J.M.Ruiz, J.P.Busunel and J.P.Benoit, Influence of average molecular weights of poly (D,L-lactic acid-co-glycolic acid)copolymers 50/50 on phase separation and in vitro drug release from microspheres,Pharm. Res.7 (9):928-934(1990)