(Jpn. J. Hosp. Pharm.)
22(1) 89 - 94 (1996)

水晶発振子を用いたポリマーによる有機リン系殺虫剤および除草剤の吸着

三輪 明*†¹, 飯塚靖子†², 細田和男†², 若松 馨†², 大屋正尚†²

日高病院薬剤部†¹

群馬大学工学部生物化学工学科†²

Application of Quartz-Crystal Microbalance for Detection of Adsorption Capacity of Agricultural Chemicals on Polymers

AKIRA MIWA*†¹, YASUKO IIZUKA†², KAZUO HOSODA†²,
KAORI WAKAMATSU†² and MASANAO OYA†²

Department of Pharmacy, Hidaka Hospital†¹

Department of Biological Science, Faculty of Engineering, Gunma University†²

(Received June 20, 1995)
(Accepted November 6, 1995)

We analysed the adsorption of organic phosphorous insecticides and herbicides by ethylcellulose, acetylcellulose, polysulfone, polystyrene and polyvinylchloride using the quartz-crystal microbalance (QCM). Ethylcellulose had a high affinity for both organic phosphorous insecticides and herbicides. The adsorption capacity of acetylcellulose exhibited a low adsorption except for cyanophos.

Polysulfone and polystyrene featured a high affinity for organic phosphorous insecticides and herbicides which polyvinylchloride had low except for fenitrothion. These results indicate that adsorption of insecticides and herbicide by polymers is affected by the chemical structure of the polymers used.

Key words — quartz-crystal microbalance, polymer, adsorption, organic phosphorous insecticides, herbicide

緒 言

農薬は農産物の飛躍的増産に貢献している反面、誤飲事故等の問題が絶えない。これら農薬中毒の初期治療に用いるため有効な吸着剤の開発が必要とされている。

†¹ 群馬県高崎市中尾町886; 886, Nakao-machi, Takasaki-shi, Gunma, 370 Japan

†² 群馬県桐生市天神町1-5-1; 1-5-1, Tenjin-cho, Kiryu-shi, Gunma, 376 Japan

我々はすでに、ポリアミノ酸が有機リン系殺虫剤や除草剤をよく吸収することを報告した^{1,2)}。

また ng 単位で定量できる微量天秤 quartz-crystal microbalance (QCM) の方法³⁻⁵⁾を用いて農薬の吸着量を求めるとともに、吸着平衡に達するまでの時間を測定できることも明らかにした⁶⁾。

今回は、ポリアミノ酸以外のポリマーでも農薬を吸着できる物質があるのではないかと考え、いくつかのポリマーについて QCM の方法を用い農薬の吸着量を測定した。使用したポリマーは、既報^{1,2)}においてよく農薬を吸着したエチルセルロース、類似した化学構造を持つ酢酸セルロース、また既報においては農薬を吸着しなかったポリスチレンとポリ塩化ビニル、そしてポリスルホンを用いた。図 1 にポリマーの化学構造式を示す。

農薬としては中毒症例の多い⁷⁾、有機リン系殺虫剤と疎水性の除草剤を用いた。有機リン系殺虫剤としては中毒症例が多いフェニトロチオン、またフェニトロチオンと化学構造が類似しているシアノホス、イソキサチオンを用いた。また除草剤としては、その化学構造にベンゼン環を持つジニトロアニリン系化合物のトリフルラリンを用いた。

実験方法

1. 試料

1) 農薬

フェニトロチオン (0,0-Dimethyl 0-4-nitro-m-tolyl phosphorothioate: スミチオン乳剤, 八州化学工業(株)), イソキサチオン (0,0-diethyl 0-(5-phenyl 1-3-isoxazolyl)phosphorothioate: カルホス乳剤, 三共(株)), シアノホス (0-4-cyano-phenyl 0,0-dimethylphosphorothioate: サイアノックス乳剤, 三共(株)), トリフルラリン (α, α, α -trifluoro-2,6-dinitro N,N-dipropyl-p-toluidine: トレファノサイド乳剤, 塩野義製薬(株))を用いた。

2) 吸着剤

吸着剤としてエチルセルロース (50cps, エチル化度50%, 半井化学(株)), 酢酸セルロース (岩井化学薬品(株)), ポリ塩化ビニル (重合度800, 和光純薬(株)), ポリスチレン, ポリスルホンを用いた。これらはいずれも市販品である。

2. 実験

1) 測定装置

水晶発振子は、AT-cut, 基本共鳴周波数 9 [MHz] (九州電通(株)) のものを用い、これを恒温槽で温度コントロールされた各測定環境においた。発振子は直流安定装置安定電源装置 (model

エチルセルロース

酢酸セルロース

ポリ塩化ビニル

ポリスチレン

ポリスルホン

図 1. ポリマーの化学構造式

GPR-1810, Good will instrument Co.)で直流電流5[V]で駆動した。発振子の共鳴周波数は、共振回路と同軸ケーブルで接続してある周波数測定装置(model SC-7201, 岩通株)で測定し, GP-IBインターフェイスボード(model PC-9801-29m, NEC)で接続したパーソナルコンピューター(model PC-9801Vm, NEC)に取り込んだ。

2) 測定方法

エチルセルロース, ポリスチレン, ポリスルホン, ジクロロメタンに, 酢酸セルロースとポリ塩化ビニルはテトラヒドロフランに1 mg/ml濃度に溶かした。

電極上に何ものせていない水晶発振子の周波数(F0)を測定し, 次に溶かしたポリアミノ酸をシリンジで水晶発振子の電極上にのせ溶媒を完全に飛ばした。このとき膜の重量が重すぎると農薬を吸着した際, 電極からはがれやすくなり測定が不能となるので, 周波数(F1)を測定しながら

調節した。周波数の1 [Hz]の変化が電極上の質量変化約1 ngに対応しているのので, (F0)から(F1)を引いたものが, ポリマーの膜量に対応する。37℃の恒温槽で温度コントロールされた容器(容量14ml)に蒸留水を約13ml入れておき, ポリアミノ酸の膜が付いた水晶発振子を容器内に入れた。周波数が平衡状態に達した時点での周波数(F2)を測定した。

次に農薬を加え1 μ M濃度にしたとき, ポリマーが農薬を吸着すると周波数は減少した。再び平衡状態に達した時点での周波数(F3)を測定した。(F2)と(F3)の差が農薬の吸着量に対応する。(F0)と(F1)の周波数の差に対する(F2)と(F3)の周波数の差の割合を吸着率(%)として表わした。また, 周波数は1秒ごとに測定できるので, 農薬の吸着平衡に達するまでの時間を測定した。

図2. エチルセルロースによる農薬の吸着率の経時変化
環境温度37℃で QCM 法にて測定

図3. 酢酸セルロースによる農薬の吸着率の経時変化
環境温度37℃でQCM法にて測定

結果および考察

エチルセルロースによる農薬吸着率の経時変化を図2に示した。エチルセルロースはいずれの農薬においても高い吸着率を示した。特にフェニトロチオン、イソキサチオン、トリフルラリンでは、エチルセルロース自身の質量と同じくらい、農薬が吸着した。

酢酸セルロースによる農薬吸着率の経時変化を図3に示した。酢酸セルロースによるシアノホスの吸着では、酢酸セルロースの質量以上シアノホスは吸着した。しかしイソキサチオンは酢酸セルロースの質量の40%吸着はしたものの、フェニトロチオンやトリフルラリンの吸着率は低かった。

既報¹⁾では、ポリマー10mgを0.5M濃度のフェニトロチオン10mlを37℃で2時間吸着させた。その結果、エチルセルロースはフェニトロチオンをよく吸着した。既報²⁾においてはポリマーに

よる高濃度農薬の吸着について報告した。この際エチルセルロースは非常によく農薬を吸着した。エチルセルロースは農薬との親和性が強いものと考えられ、エチルセルロースの方が酢酸セルロースと比べ農薬の吸着率も高く、平衡吸着に達する時間も早かったものと思われる。エチルセルロースと酢酸セルロースの化学構造上の差異は、官能基が異なるだけであるが、農薬の吸着にこれだけの差異を生じたことは興味深い。

各ポリマーによる平衡吸着に達した農薬の吸着率の比較を図4に示した。また各ポリマーによる農薬の吸着平衡時間(分)も図4に列記した。

これらのポリマーでは、エチルセルロースによる農薬の吸着率が全体的に高かった。ポリスチレンによるトリフルラリンの吸着率は低かったが、シアノホス、イソキサチオンの吸着率は高かった。特にイソキサチオンの吸着においては、ポリスチレンの質量と同じくらい農薬を吸着した。またフ

図4. 各ポリマーによる農薬の吸着率

各ポリマーによる農薬吸着平衡時間 (分)

	フェニトロチオン	シアノホス	イソキサチオン	トリフルラリン
エチルセルロース	9	18	16	15
酢酸セルロース	2	28	20	12
PVC	12	18	11	10
ポリスチレン	35	18	25	10
ポリスルホン	26	30	37	12

フェニトロチオンの吸着では、吸着率が高いものの、吸着平衡に達するまでの時間は長かった。

ポリ塩化ビニルはフェニトロチオンをよく吸着した。しかし、イソキサチオンやトリフルラリンはあまり吸着しなかった。また、シアノホスの吸着では、初期の吸着率はトリフルラリンよりも少なかったが、最終的にはポリ塩化ビニルの質量の50%吸着した。ポリスルホンによるフェニトロチオン、シアノホス、イソキサチオンの吸着では、ポリスルホンの質量以上に吸着した。またトリフルラリンの吸着率は他の農薬と比べると低かったが、ポリスルホンの質量の42%吸着した。

ポリスチレンやポリスルホンはその化学構造に

ベンゼン環を有する。そのため分子が大きく、農薬を吸着する面が広いと、農薬の吸着率が高かったためと考えられる。しかし既報¹⁾において、粉末状で用いたポリスチレンやポリ塩化ビニルはあまり農薬を吸着しなかった。これはポリマーの立体構造に起因するためと考えられる。

被吸着質が吸着剤に吸着されるまでの過程は三つの段階に分けて考えられている。(1)被吸着質の液境膜中への拡散、(2)被吸着質の吸着細孔内への拡散、(3)吸着剤表面への吸着である⁸⁾。ポリスチレンやポリ塩化ビニルなど粉末状にしたポリマーは、細孔が発達してないためあまり農薬を吸着しなかったのではないかと考えら

れる。

QCMを用いた方法では、吸着剤を薄膜にして用いている。そのためポリマーによる農薬の吸着においては、ポリマーの化学的な性質に由来し、ポリマーを粉末状として用いた場合よりもその立体構造による影響は少ない。そのため粉末状のポリマーで農薬をあまり吸着しなかったのにもかかわらず、QCMを用いた方法で農薬の吸着率が高かったのは、農薬が直接ポリマーの薄膜に吸着するからであると考えられる。

またポリスチレンやポリスルホンではトリフルラリンはあまり吸着せず、ポリ塩化ビニルではフェニトロチオンはよく吸着した。その他の農薬はあまり吸着しなかった。このように農薬の種類により吸着率に差が生じた。このことから、ポリマーによる農薬の吸着においては、その化学構造が農薬の吸着に影響を与えていると考えられる。

以上のようにポリアミノ酸だけでなく、他のポリマーにおいても農薬を効率よく吸着することが明らかになった。これらのポリマーは成型しやすく、その応用は広い。今後ポリマーを吸着剤として応用するためには、フィルム加工として使用する場合、あるいは粉末として使用する場合でも、

農薬を吸着しやすいような細孔を持つ粒子にするなど工夫する必要がある。

謝辞 本研究において、御教示いただいた東京工業大学の岡畑恵雄教授ならびに群馬大学の飯塚靖子技官に感謝いたします。

引用文献

- 1) 三輪 明, 飯塚靖子, 若松 馨, 大屋正尚, 日本農芸化学会誌, **66**, 1467-1473 (1992).
- 2) 大屋正尚, 三輪 明, 飯塚靖子, 若松 馨, 日本農芸化学会誌, **69**, 671-677 (1995).
- 3) Yoshio Okahata and Katsuhiko Ariga, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1535-1537 (1987).
- 4) Yoshio Okahata, Kazuhiko Kimura and Katsuhiko Ariga, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 9190-9194 (1989).
- 5) D. A. Buttry and M. D. Ward, *Chem. Rev.*, **92**, 1355-1379 (1992).
- 6) 三輪 明, 夏目陽介, 飯塚靖子, 若松 馨, 大屋正尚, 病院薬学, **21**, 347-351 (1995).
- 7) (財)日本中毒情報センター, 中毒研究, **6**, 415-418 (1993).
- 8) 柳井 弘, “吸着剤・吸着操作の設計”, 技報堂出版, 東京, 1982, pp. 148-170.