

1. 研究の目的

植物の成長因子となる窒素(N)・リン(P)・カリウム(K)は、葉肥・花肥(実肥)・根肥の三大必須元素である。これらの元素を含む殆どの無機肥料は即効性であり、持続性を示さない欠点がある。無機肥料の中でも多孔質構造を有するゼオライトは細孔内にカリウムイオン(K^+)とアンモニウムイオン(NH_4^+)等の植物必須元素を豊富に含有することができ、水溶液との接触によりその陽イオン種を土壤中に徐々に放出する。一方、水酸アパタイト(HA)は緻密体では極めて低い溶解性を示すが、微結晶であれば結晶内のリン酸イオンを徐々に放出すると期待できる。

本研究では、植物三大必須元素(N,P,K)を含有する徐放性無機物質;ゼオライト(N, K含有)とHA(P含有)に着目し、これまで研究を推進してきたイオン交換反応を利用した新規複合法を用いて、化学的にゼオライト表面にHAを修飾した徐放性無機肥料を開発する。本肥料は市販の無機肥料と比較して、両物質の効率的な徐放効果が期待できるため、肥料の減量化に繋がり農業分野への波及効果が極めて大きい。

ゼオライトには天然のゼオライト(クリノプテロライト、モルデナイト)と、廃棄物リサイクル利用の観点から石炭灰由来ゼオライト(Na-P1型ゼオライト)を用い、ゼオライトとHAの徐放性肥料として最適な複合法条件を決定する。さらに徐放性試験を行い、市販肥料との性能比較を行うと共に徐放性のメカニズムを解明する。植物三大必須元素を10 wt%以上含有し、市販の無機肥料と比較して3倍以上の徐放効果を実現する。

2. 研究の内容

以下に実験方法およびその結果を示す。

1. 新規複合法による徐放性無機肥料の作製

1-1 実験方法

(1)試料

天然ゼオライト試料として 250 mesh 以下の島根産天然モルデナイト粉末および秋田産天然クリノプテロライト粉末を用いた。石炭灰由来ゼオライトとして石炭灰を 2M NaOH 水溶液中で、24 時間、150°Cで水熱処理した 250 mesh 以下の Na-P1 型ゼオライト(陽イオン交換容量: 4.2 meq/g)を用いた。

(2) Ca 型ゼオライトの作製

ゼオライト 1.0 g を 0.5 M 塩化カルシウム水溶液 500 mL 中に1時間浸漬させた。ろ過分離後、再度 0.5 M 塩化カルシウム水溶液 500 mL 中に1時間浸漬させた。この操作を 5 回繰り返し、Ca 型ゼオライトを得た(陽イオン交換量の 100~300 倍量の Ca^{2+} とイオン交換)。

(3) ゼオライト/HA複合体の作製

5.0 g の Ca 型ゼオライトと pH 9.5 の 0.5 M リン酸アンモニウム水溶液または 0.5 M 塩化アンモニウム/水酸化カリウム混合溶液 500mL を恒温器中で 80°C、8 時間反応させた(温度依存性実験、時間依存性実験から最適な条件を決定した)。HA 形成量を増加させる実験では、反応後の試料を 0.5M 塩化カルシウム水溶液に接触させ、再度上記水溶液に接触させた。この操作を最大 6 回まで繰り返した(6 回目は塩化アンモニウム/水酸化カリウム混合溶液と接触)。得られた複合体は凍結乾燥器により 24 時間乾燥した。

出発物質及び複合体の評価は粉末 X 線回折装置(XRD)、フーリエ変換赤外分光装置(FT-IR)、走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、エネルギー分散型 X 線分析装置(EDX)、蛍光 X 線分析装置(XRF)を用いて行った。

1-2 実験結果:

Fig.1に処理前及び 1~5 回複合法処理した後の天然モルデナイトの SEM 像を示す。処理前及び1回目の処理では、天然モルデナイト柱状結晶表面は平滑であるのに対して 2 回処理以降の天然モルデナイトではモルデナイト柱状結晶表面に長径 100~300nm の HA 針状結晶が観察された。

2. 研究の内容(続き)

またその HA 形成量は処理回数とともに増加する傾向にあった。Fig.2 に 1 回、3 回、5 回及び 6 回複合化処理後の天然モルデナイトの XRD パターンを示す。いずれの処理後も処理前と同様に天然モルデナイトの回折線を示し、32 度付近に HA を示すブロードな回折線が見られ、わずかではあるが処理回数とともにピーク強度は増加する傾向にあった。

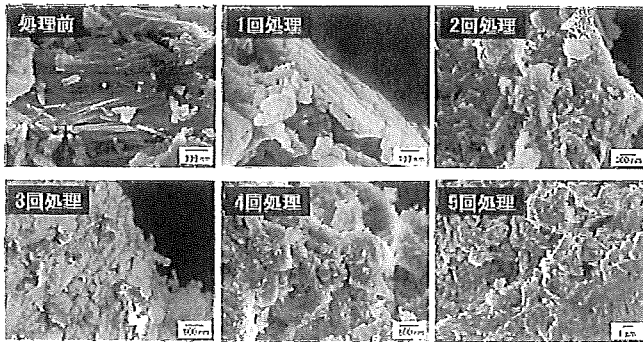


Fig.1 処理前及び 1~5 回複合化処理した後の天然モルデナイトの SEM 像

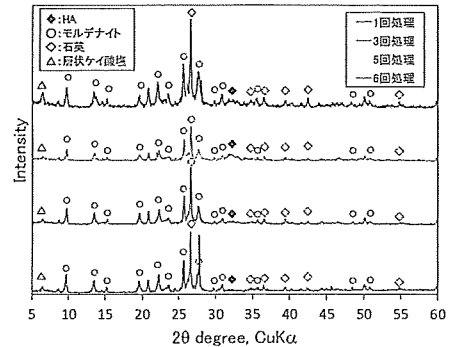


Fig.2 複合化処理した後の天然モルデナイトの XRD パターン

1~6 回処理後の試料の FT-IR の測定結果からは、処理前には見られない NH_4^+ の自由振動が確認され、 NH_4^+ が Ca^{2+} とイオン交換し、モルデナイト細孔内に保持されたことが示唆された。Table 1 に処理前および 1~6 回処理後の試料の XRF による各元素の定性分析結果を示す。処理前と比較して処理後には HA 由来のリン(P)が検出され、HA 主成分である P と Ca 量は処理回数の増加に伴い増加した。

複合体中の肥料成分の総量(N,P,K)は HA 形成による P の増加に伴い増加し、5 回処理では P+K が約 9.1 wt% であった。FT-IR の NH_4^+ の自由振動から、モルデナイト中のイオン交換サイトには十分な量の NH_4^+ が存在し 10 wt% 以上の肥料成分を含有していることが示唆され、目標値(植物三大必須元素を 10 wt% 以上)を上回る無機肥料が作製できたといえる。

なお、天然クリノプチロライトと Na-P1 型ゼオライトにおいても同様な傾向が見られゼオライト表面に HA 形成可能であることが明らかになった。特に Na-P1 型ゼオライトは天然ゼオライトと比較して陽イオン交換容量が高いため(HA 構成成分である Ca 含有率が高いため)HA 形成量も多かった。また HA の形成はゼオライト表面の針状結晶の電子線回折パターンが HA と一致したことから示唆された。Fig. 3 には処理前及び 2 回複合化処理後の天然クリノプチロライトの SEM 像、Fig. 4 には処理前および 1 回処理後の Na-P1 型ゼオライトの SEM 像を示す。それぞれ処理後にはゼオライト表面に HA 針状結晶が観察された。

Table 1 複合化処理した後の天然モルデナイトの XRD パターン wt%

	処理前	1回処理	2回処理	3回処理	4回処理	5回処理	6回処理
Si	34.7	34.1	31.8	31.9	27.6	23.8	30.1
Al	9.74	9.55	8.83	7.97	7.82	6.49	7.86
Ca	1.31	2.14	4.59	5.16	8.46	11.51	4.93
P	0.00	1.30	2.62	3.01	5.10	8.02	2.82
K	2.08	1.43	1.37	1.21	1.27	1.07	5.27
Mg	0.37	0.27	0.21	0.19	0.22	0.17	0.15
Na	1.26	0.13	0.11	0.20	0.11	0.09	0.12
Fe	0.48	0.46	0.45	0.35	0.40	0.32	0.33

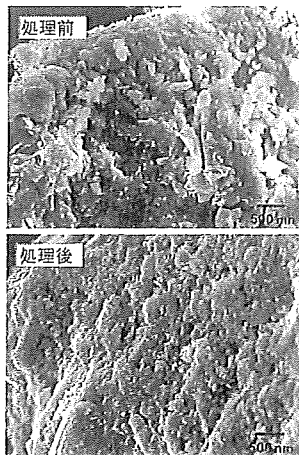


Fig.3 処理前及び 2 回複合化処理後の天然クリノプチロライトの SEM 像

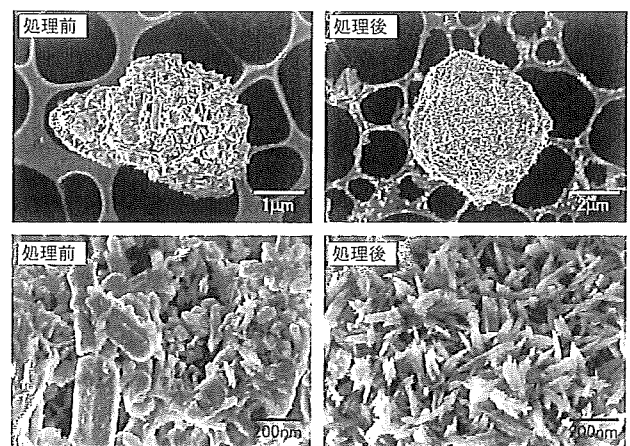


Fig.4 処理前及び 1 回複合化処理後の Na-P1 型ゼオライトの SEM 像

2. 研究の内容(続き)

2. 徐放性試験

2-1 実験方法

(1) 試料

徐放性試験は各種の粉末ゼオライトおよび、成型体試料(天然モルデナイトのみ)を用いた。なお、成型体作製における焼成温度はゼオライトの性能を保持したまま、バインダーなしで割れない成型体が作製可能な 500°C で焼成したものを用いた。Fig. 5 に得られた天然モルデナイト/アパタイト複合成型体(6回複合化処理)の写真を示す。

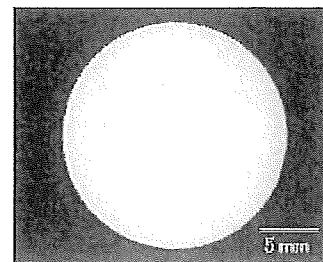


Fig.5 天然モルデナイト/アパタイト複合成型体の写真

(2) 徐放性試験

複合体 0.1 g を浸透管に入れ、100 mL の純水を 0.5 mL / min で浸透滴下した。この操作を 10 回繰り返した後、各接触後の溶液中の K^+ 、リン酸イオン濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES)、 NH_4^+ 濃度をフローインジェクション分析装置(FIA)により測定した。

2-2 実験結果:

Fig.6 と Fig.7 に 1,3,5 回複合化処理後の天然モルデナイト/アパタイト複合体(粉末)中の NH_4^+ とリン酸イオン放出挙動をそれぞれ示す。 NH_4^+ の放出挙動(Fig.6)は、いずれの複合体も同様の傾向が見られ、接触回数が増加するに従って、 NH_4^+ 放出量は減少した。しかし、10 回目の接触試験においても NH_4^+ の放出が見られ、 NH_4^+ の徐放効果が確認された(10 回目までの放出量 約 30%)。リン酸イオンの放出挙動(Fig.7)は、複合体中の HA 量(リン酸イオン含有率)が異なるにもかかわらず、いずれの複合体も同様の挙動が確認された。すなわち HA を多く含有する複合体ではさらに長い期間の徐放効果が期待される(10 回目までの放出量: 1 回被覆試料 約 30%、3 回被覆試料 約 10%、5 回被覆試料 約 5%)。

Fig.8 に 6 回処理後の複合体粉末及び複合成型体の NH_4^+ 、リン酸イオン、 K^+ の放出挙動を示す。成型体においても粉末同様の徐放効果が確認され、成型体の作製後もゼオライトと HA の性能を保持していることが明らかになった。また粉末と比較して初期の肥料成分の放出が大幅に減少した。この結果は成型体の比表面積が小さいことに起因していると考えられる。

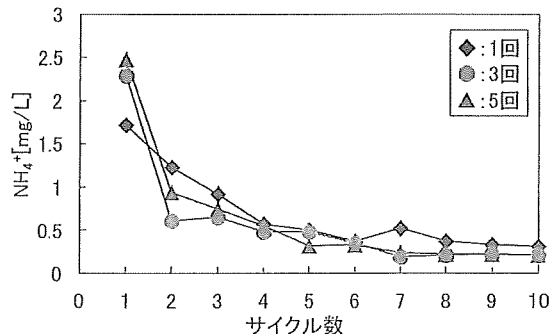


Fig.6 1,3,5 回複合化処理後の天然モルデナイト/アパタイト複合体(粉末)の NH_4^+ 放出挙動

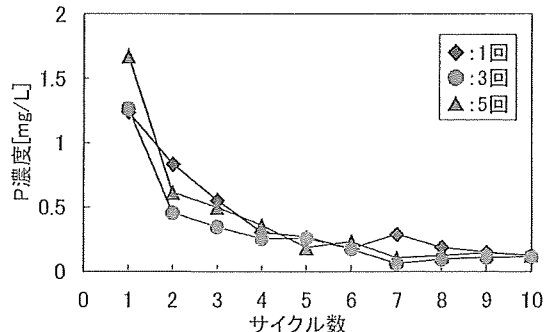


Fig.7 1,3,5 回複合化処理後の天然モルデナイト/アパタイト複合体(粉末)のリン酸イオン放出挙動

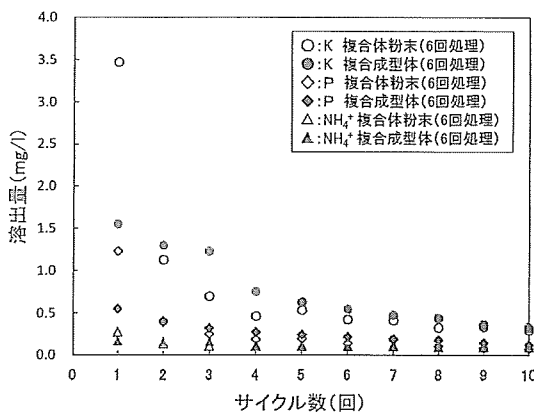


Fig.8 6 回処理後の複合体粉末及び複合成型体の NH_4^+ 、リン酸イオン、 K^+ の放出挙動

2. 研究の内容(続き)

なお天然クリノプチロライト/アパタイト複合体においても同様の放出挙動が見られ、徐放効果が確認された。Fig.9に1回複合化処理後のNa-P1型ゼオライト及び市販の無機肥料の肥料成分放出挙動を示す。Na-P1型ゼオライト/アパタイト複合体においても肥料成分の徐放効果が確認された。また市販の無機肥料では初期に急激な放出を示し、2回目以降からほとんど溶出していないことがわかり、10回目まで無機肥料成分を徐々に放出する本複合体の有用性が明らかになった。

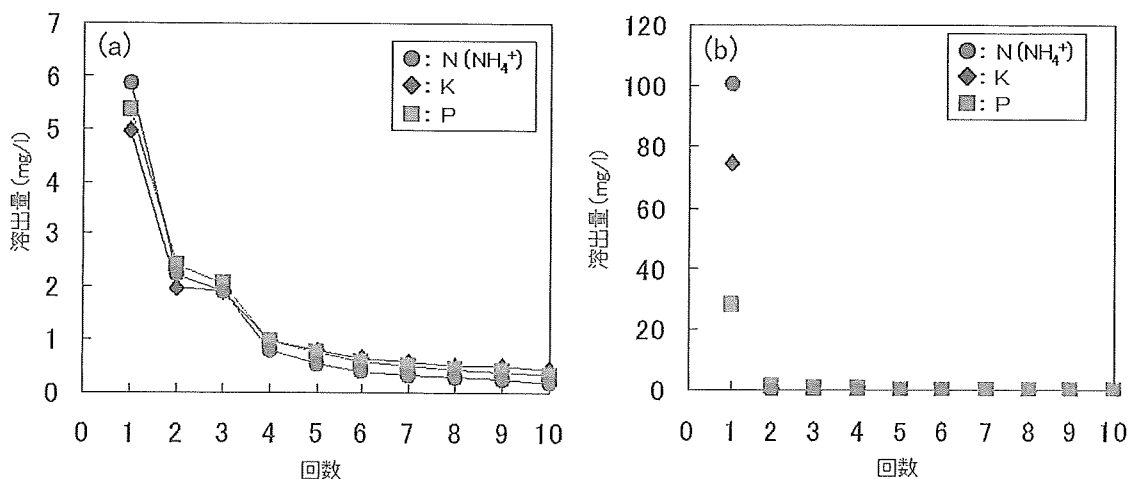


Fig.9 1回複合化処理後のNa-P1型ゼオライト及び市販の無機肥料の肥料成分放出挙動
(a)Na-P1型ゼオライト、(b)市販の無機肥料

この結果は、ゼオライト中のK⁺、NH₄⁺と、純水中の水素イオン（オキシニウムイオン）やHA溶出由来のCa²⁺とのイオン交換反応及び、針状ナノHA結晶からのリン酸イオンの溶出が緩やかなことに起因している（Fig. 10 複合体中からの無機肥料成分の放出メカニズム）。またK⁺、NH₄⁺量はゼオライト中の陽イオン交換容量内で、リン酸イオン量は処理回数（HA形成量）により制御可能なことが明らかになった。

以上の結果及び考察から、本複合体は植物三大必須元素を徐々に放出する従来にない新規徐放性無機肥料として期待できる。

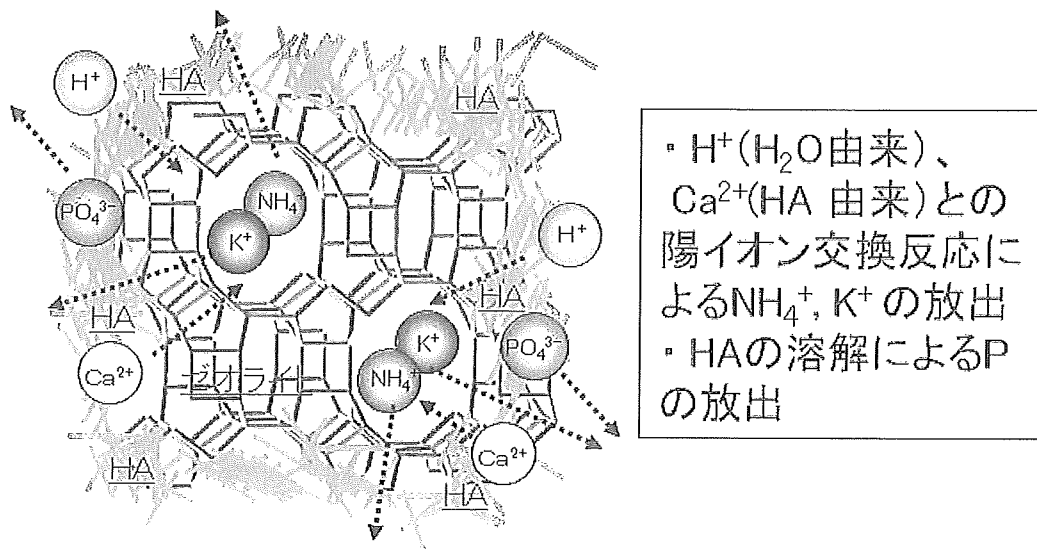


Fig.10 複合体中からの無機肥料成分の放出メカニズム

3. 研究の結論、今後の課題

本研究は植物三大必須元素(N,P,K)を含有する徐放性無機物質;ゼオライト(N, K 含有)とHA(P 含有)に着目し、イオン交換反応を利用した新規複合法を用いて、化学的にゼオライト表面にHAを修飾した徐放性無機肥料を開発することを目的に行い、以下のことが明らかになった。

1. 新規複合法により、天然ゼオライト(クリノプチロライト、モルデナイト)及び、石炭灰から合成したNa-P1型ゼオライト表面にHAを合成可能であることが明らかになった。
2. ゼオライト表面のHA形成量は複合化処理回数により増加し、5回の処理で約8 wt%のリンを含有できることが明らかになった。
3. KとNはゼオライトのイオン交換容量の範囲内で含有でき、肥料成分をリンと合わせて10wt%以上含有した無機肥料の作製に成功した。
4. 得られた各複合体粉末中からの肥料成分(N, P, K)の純水中への放出は、接触回数が増加するに従って減少する傾向にあったが、10回接触後も放出しており、市販の無機肥料と比較して3倍以上の徐放性能が明らかになった。またリン酸イオン放出量は複合化処理回数による依存性がなく、HAを多く含有する複合体ではさらに長い期間の徐放が期待される。
5. 500°Cの焼成により作成した天然モルデナイト/アパタイト複合成型体は、粉末と比較して初期の肥料成分の放出を抑制できることが明らかになった。

以上、研究当初の目標値である10 wt%以上の植物三大必須元素含有率と、市販の無機肥料の3倍以上の徐放効果を持つ新規徐放性無機肥料(ゼオライト/アパタイト複合体)の開発に成功した。

今後は農地利用を視野に入れた関連企業との連携による本材料の量産化を図る。またゼオライト種によっては福島原子力発電所から放出し土壌に蓄積した放射性セシウムの回収も可能であり、セシウムイオンを回収しつつ、肥料として利用する新技術の開発も推進する予定である。

4. 成果の価値

1. 社会的価値

独自の発想に基づいた合成法で今までにない新規機能性無機肥料を作製することに成功した。三大必須元素を豊富に含有するとともに、徐放性効果も確認されており、効用が高い追肥を必要としない肥料として農業者へ提供できる。また1プロセスでの複合体合成のため、製造コストの大幅な削減が期待できる。さらに低環境負荷や廃棄物リサイクル利用を考慮した材料設計のため、従来品と比較して農業への波及効果も大きい。本複合化法および複合体は農業分野に限らず、徐放効果を利用した医療分野や、アパタイトの低溶解性を利用した建築分野などへの発展も期待できる。

2. 学術的価値

現在まで無機-有機界面で起こる反応は数多く報告されている。しかし無機-無機界面で起こる現象に関する研究報告は少ない。本研究により無機-無機界面で起こる反応のメカニズムを詳細に解明することができ、インパクトの高い成果として日本セラミックス協会、日本イオン交換学会および、Euro Clay2011(国際粘土学会)で報告することができた。セラミックス分野の研究の発展に大きく寄与するものである。さらに複合化技術の応用研究として放射性物質の回収や環境浄化材料としての利用に関する研究論文を発表した。本研究成果に関しては現在投稿準備中である。またゼオライト表面に形成された水酸アパタイトの形状、化学組成及び、溶出挙動の解明は生体材料分野への発展も期待できる。

3. 成果論文

学会発表

- 1) Yujiro Watanabe, Hirohisa Yamada, Toshiyuki Ikoma, Junzo Tanaka and Yu Komatsu "Synthesis of zeolite NaP1 from coal fly ash by alkaline hydrothermal treatment and its applications as environmental purification materials and inorganic fertilizers" European clay conference (EUROCLAY2011), Antalya, Turkey 2011, 6.
- 2) 本瀬一輝、渡辺雄二郎、大嶋俊一、藤永薫、鶴房繁和、山田裕久、小松優 "ゼオライトA/Mg-Al系層状複水酸化物複合体の作製とアンモニウムイオン及びリン酸イオン除去能の評価" 第27回日本イオン交換研究発表会 鹿児島 2011年11月
- 3) 渡辺雄二郎、山田裕久、生駒俊之、田中順三、小松優 "水熱処理法による天然モルデナイト/水酸アパタイト複合体の作製" 日本セラミックス協会2012年年会、京都、2012年3月

論文

- 1) 渡辺雄二郎 "ゼオライト-アパタイト複合緻密体による放射性ヨウ素 129 の長期固定化" J. Soc. Inorg. Mater. Japan, 18, 152-160 (2011).
- 2) 渡辺雄二郎 "ゼオライト複合体の作製と環境浄化材料としての評価" 粘土科学, 50(3), 1-8 (2012).