

天然ゼオライトを用いた多孔質セラミックスの開発と 発根促進物質の吸脱着特性

執行 達弘, 吉田 憲司, 野村 隆文, 橋本 祐二, 工藤 和彦, 赤澤 敏之

Development of Natural Zeolite-Based Porous Ceramics and their Absorption and Desorption Properties for Root Promoting Substance

Tatsuhiro SHIGYO, Kenji YOSHIDA, Takafumi NOMURA,
Yuji HASHIMOTO, Kazuhiko KUDOH, Toshiyuki AKAZAWA

抄 録

天然ゼオライト（とちちゼオライト）と造孔剤（家畜飼料用小麦）を用いて、農業資材として適用可能で、マルチモーダルな細孔径分布を有する多孔質セラミックスを作製した。600℃焼成により、造孔剤が完全に燃焼した。また、モンモリロナイト相が消失することで耐水性が付与され、水道水に12h浸漬した後も形状を維持できることが示された。さらに、モルデナイト相の残存によりCECは51meq/100gと高い値を示し、マイクロ孔の存在も示唆された。造孔剤20mass%添加、600℃焼成により作製した多孔質セラミックスの多孔特性評価により、1~3 μ mをピークとする20nm~30 μ mの非常にブロードな細孔径分布が認められた。発根促進物質（PLA）の吸脱着特性評価により、吸着には、PLA（0.9nm）より2~3000倍も大きなメソからマクロ孔が好ましいことが明らかになり、造孔の利点が示された。また、蒸留水が強力な脱着剤として作用するために、蒸留水中では、細孔径に依らず速やかにPLAを脱着することが明らかになった。

キーワード：天然ゼオライト，多孔質セラミックス，発根促進物質，多孔特性，吸脱着特性，農業資材，徐放性

Abstract

Porous ceramics with multimodal pore size distributions for agricultural materials were designed using a natural zeolite (Tokachi Zeolite) and combustible animal feeding wheat as a pore-forming agent. Heating the mixed pellets at 600°C resulted in (1) complete combustion of the pore-forming agent, (2) a water-resistant property due to the loss of the montmorillonite phase, and (3) a high CEC value of 51 meq/100g due to the presence of the mordenite phase, which also implied the presence of the micro-pore. The porous ceramics fabricated by heating at 600°C with the pore-forming agent of 20 mass% had the broad pore size distribution ranging from 20 nm to 30 μ m centered at 1- 3 μ m. While thus obtained porous ceramics with meso to macro-pores absorbed sufficient amounts of a root promoting substance (phenyl lactic acid: PLA) in an ethanol solution, they released immediately in distilled water which works as a strong desorbent.

KEY-WORDS : natural zeolite, porous ceramics, root promoting substance, porous property, absorption and desorption properties, agricultural material, controlled release

1. はじめに

徐放性材料とは、有効成分を長期間安定に放出する機能性材料であり、マイクロカプセル製剤、マトリックス製剤、高分子化製剤など多様な形態がある¹⁾。例えば、マイクロカプセル製剤は、有効成分を高分子膜で被覆した直径数～数百 μm の微小球であり、高分子膜が有効成分を外部環境から隔離すると共に、有効成分の放出(拡散)を制御している²⁾。これまでに医薬品^{3, 4)}を中心として、殺虫剤・防虫剤^{5, 6)}、農薬^{7, 8)}、肥料^{9, 10)}など広範な用途に対して研究開発が行われ、商品化されている。一方、道内農業において、農薬や肥料の効果を長期間維持させるために大量散布が行われているが、食の安全・安心の確保、環境負荷の低減の観点から、必要最低限の量・濃度を、必要な期間施用できる手法の開発が求められている。また、作業者の高齢化が顕著であり、追肥の省略など労力軽減も重要な課題である。これらに対して、徐放性材料の適用は有効であると考えられる。しかし、マイクロカプセル製剤をはじめとする既存品は農業分野においては高コストであり、課題の解決には、更なる徐放性材料の普及につながる低コスト材料の開発が必要とされている。

粘土、パーライト、天然ゼオライトなどの天然由来無機資源は比較的安価であり、農業分野でも利用されている^{11, 12)}。天然ゼオライトについて、合成ゼオライトと比べると、純度、機能では劣る傾向にあるが、埋蔵量が無尽蔵とも言われることから、圧倒的に低コストでの入手が可能である。また、国内では、主に北海道南西部と本州の日本海側で産出する貴重な地場資源でもある。原子サイズの細孔に起因する、優れた陽イオン交換能や水分・ガス吸着能を示すことから、地力増進法で定められた土壌改良材¹³⁾、乾燥剤¹⁴⁾、各種ガス吸着剤¹⁵⁾などとして利用されてきた。現場でも、坑内ガスからメタンを効率よく分離する吸着剤¹⁶⁾や、アンモニウムイオンを除去する水処理浄化材¹⁷⁾としての応用を目指した研究開発などに多数取り組んでいる。しかし、これまでは原料(原石)そのものが有する特性を利用する一次利用にとどまっている。したがって、通常のセラミックス製造法(粉碎→添加・混合→成形・造粒→焼成)、すなわち、細孔制御などの材料設計により、目的用途に適合する機能(例えば徐放性)を付加することで、新規な用途への展開や、それに伴う応用分野の拡大が期待できる。

多孔質セラミックスの材料設計の例として、Younghunらが合成したマイクロ孔(直径: $\sim 2\text{nm}$)とメソ孔(直径: $2\sim 50\text{nm}$)のバイモーダルな細孔を有する触媒用多孔質アルミナがある¹⁸⁾。この材料では、触媒活性サイト(マイクロ孔に起因)を維持しながら、polydiallyldimethylammonium chloride: PDDAの拡散・吸着速度が大きくなる(メソ孔に起因)ことが報告されている。これより、天然ゼオライトに対して徐放性を付加する材料設計においても、天然ゼオライト

由来のマイクロ孔に加えて、造孔剤によりメソからマクロ孔(直径: $50\text{nm}\sim$)を造孔することで、複数の細孔ピークを有する(マルチモーダル)多孔質セラミックスを作製し、有効成分の拡散速度を制御する手法が有効であると考えられる。

本研究では、農業分野に応用可能な低コスト徐放性材料の開発の一環として、天然ゼオライト(とちちゼオライト)を用いたマルチモーダルな多孔質セラミックスの開発を目的とした。とちちゼオライトの加熱及び造孔に伴う物理化学的特性の変化を調べ、その結果に基づき、多孔質セラミックスを作製した。得られた試料について、多孔特性(細孔の直径及び容量)及び固液環境下における有効成分(発根促進物質)の吸脱着特性を調べると共に、それらの相関を検討した。さらに、固液環境下での応用を目指す上での今後の研究や、材料設計の改良の方針を提案した。

2. 実験方法

2.1 多孔質セラミックスの作製と多孔特性

原料として、とちちゼオライト粉末(図1(a): 粒径数十 μm)を、造孔剤には当場に知見があり¹⁹⁾、安価かつ安定に入手可能な家畜飼料用小麦(図1(b): 粒径数～数十 μm)を用いた。とちちゼオライト粉末に家畜飼料用小麦(10, 20, 30mass%)を添加(W10, W20, W30)、加水(10 \sim 20mass%)後、水分を均一に浸透させるため24h静置した。得られた粉末を一軸成形機またはディスクペレットを用いて直径3 \sim 6mm、長さ6mmの円柱状に成形した。作製した成形体は40 $^{\circ}\text{C}$ で24h乾燥した後、空气中、400 \sim 900 $^{\circ}\text{C}$ で2h焼成した。

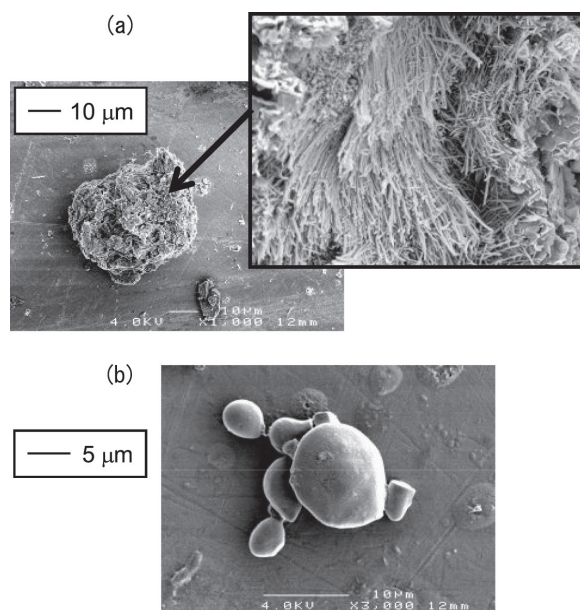


図1 (a)とちちゼオライト粉末及び (b)家畜飼料用小麦の微細構造

原料、造孔剤、作製した試料について、走査型電子顕微鏡 (SEM) により微細構造を観察し、X線回折 (XRD) により生成相を同定した。熱分析には示差熱/熱重量分析 (TG/DTA) 及び熱機械分析 (TMA) を用いた。陽イオン交換能 (CEC) の測定にはショーレンベルガー法を用いた。すなわち、(1) まず、カラムに充填した試料に 1 mol/L, pH=7 の酢酸アンモニウム溶液を浸透させ、粒子表面に吸着された陽イオンをアンモニウムイオンで交換し、(2) 次に、粒子間隙の酢酸アンモニウム溶液を80%エタノールで洗浄除去した後、粒子に交換・保持されていたアンモニウムイオンを10%塩化カリウムで交換抽出し、その量をCECとした。焼成体の強度は、JIS Z8841に準拠した圧壊・回転強度試験より求めた。

多孔特性の評価として、水銀圧入法及び窒素ガス吸着法による累積細孔容積 (微分細孔容積) と表面積の測定、水中アルキメデス法による気孔率の測定を行った。

2.2 発根促進物質の吸脱着特性

育苗時に複数回散布処理することで、植物の発根を促進、活着・生長を早め、収量を増加させる発根促進物質として、phenyl lactic acid : PLA, 分子式: $C_9H_{10}O_3$, 分子量: 166 (図2) を用いた。

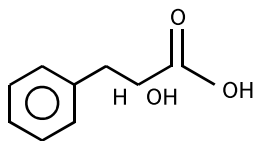


図2 発根促進物質: PLA (0.9nm)

吸着特性の評価では、多孔質セラミックスをPLAが0.5mg/cm³ (pH=7) となるように調製した溶媒に入れ、23°Cで8日間浸漬した。溶媒には、蒸留水と、より極性が低いエタノールを用いた。ろ過後、UV法 (258nm) によりPLA吸着量の経時変化を測定した。脱着特性の評価では、エタノール溶液中23°Cで4日間PLAを吸着した試料を乾燥後、蒸留水またはエタノール中に投入し、同様にして脱着量の経時変化を測定した。

3. 結果と考察

3.1 多孔質セラミックスの作製

図3に、加熱に伴う、とかちゼオライトの相変化を示す。無添加試料について、未焼成粉末 (図3 (a)) はゼオライトであるモルデナイト相 (▲), 粘土であるモンモリロナイト相 (■), さらに石英相 (●) の混合物であった。一方、モンモリロナイト相のピークは400°Cで減少 (図3 (b)), 600°Cでは消失し (図3 (c), 図中楕円で示したピークが明瞭である), 同様に、モルデナイト相のピークは900°Cで急激に減

少した (図3 (e))。これに対して、市販されている、高純度のモンモリロナイト及び合成モルデナイト粉末を加熱したところ、前者は900°C、後者は1000°Cで生成相のピークが消失した。また、これらを重量比で1:1となるように混合した粉末は、とかちゼオライトと同様に、モンモリロナイト相のピークは600°Cで、モルデナイト相のピークは900°Cで消失した。以上より、モンモリロナイトとモルデナイト相は、混合することで、より低温で結晶構造が失われることが明らかになり、これらの混合物である、とかちゼオライトも、各相単体よりは低温で結晶構造が失われたと考えられる (とかちゼオライトは天然由来無機資源であるために、他の有機・無機不純物の影響も考えられる)。また、600°Cでの焼成において、W20試料の生成相 (図3 (f)) は無添加試料 (図3 (c)) と同様であり、造孔剤の添加による生成相への影響は見られないことが確認された。

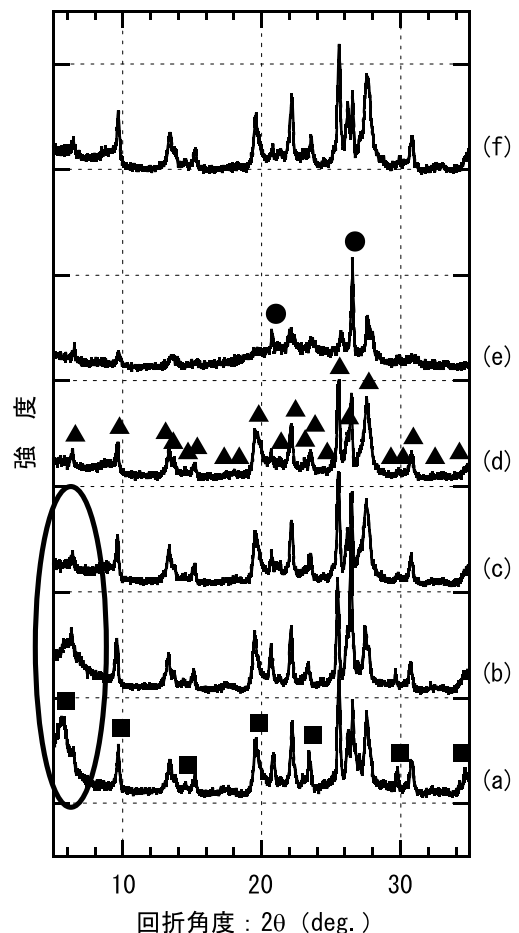


図3 加熱に伴う、とかちゼオライトの相変化
無添加試料の (a) 未焼成粉末、及び (b) 400°C, (c) 600°C, (d) 800°C, (e) 900°C 焼成体、並びに (f) W20 試料の 600°C 焼成体
● 石英: SiO_2
▲ モルデナイト: $(Ca, Na_2, K_2)Al_2Si_{10}O_{24} \cdot 7H_2O$
■ モンモリロナイト: $Na_n(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$

図4に、成形体のTG/DTA結果を示す。無添加(図4(a))及びW20(図4(b))試料いずれにおいても、室温から300℃までは吸熱に伴い重量が減少した。これは、試料表面や細孔内部に吸着していた水分の脱着によるものと考えられる。無添加試料について、300~600℃では緩やかに重量が減少した。図3に示す相変化(図3(a)~(c))より、モンモリロナイトに含まれる結晶水の脱水によるものと推測できる。600℃以上では重量変化、吸発熱は認められなかった。一方、W20試料では、350℃をピークとして、300~600℃の広い温度範囲において発熱に伴い20%も重量が減少した。これより、この温度範囲で造孔剤が燃焼することがわかった。また、別途600℃で2h焼成したW20試料をTG/DTAにより再加熱しても、重量減少、吸発熱は認められなかったことから、600℃(2h)の加熱により、造孔剤は完全に燃焼することが明らかになった。なお、造孔剤の燃焼による重量減少が大きいため、図からはモンモリロナイトに含まれる結晶水の脱水による重量減少が判別できない。しかし、図3に示す相変化(図3(f))より、モンモリロナイトは無添加試料と同様に重量減少を伴い消失すると考えられる。また、600℃以上ではW20試料においても重量変化、吸発熱は認められなかった。

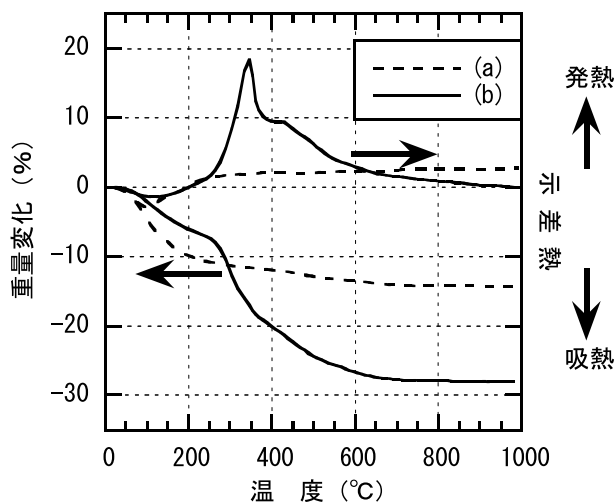


図4 成形体のTG/DTA結果(5℃/min)
(a)無添加, (b)W20

図5に、成形体のTMA結果を示す。無添加(図5(a))及びW20(図5(b))試料いずれにおいても、室温~300℃のほとんど収縮しない領域(領域Ⅰ)、300~900℃の緩やかに収縮する領域(領域Ⅱ)、900℃以上の著しく緻密化する領域(領域Ⅲ)に分けられることがわかった。図3及び図4の結果より、領域Ⅰ~Ⅲではそれぞれ、試料表面や細孔内部に吸着していた水分の脱水、モンモリロナイトに含まれる結晶水の脱水、石英と非晶質による焼結が生じると考えられる。なお、250~500℃における収縮速度について、W20試料が、無添加試料より大きくなる。図4に示すTG/DTAの結果よ

り、造孔剤の燃焼・造孔に起因すると考えられるが、詳細を明らかにするには、微細構造観察や累積細孔容積の測定などによる、更なる検討が必要である。

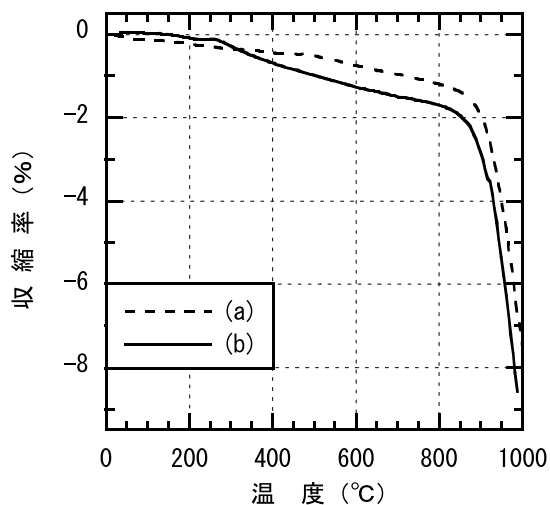


図5 成形体のTMA結果(5℃/min)
(a)無添加, (b)W20

図6に、無添加試料の400℃焼成体(図6(a))、600℃焼成体(図6(b))及びW20試料の600℃焼成体(図6(c))を水道水に12h浸漬した外観を示す。400℃焼成体は水中で崩壊するのに対して、600℃焼成体では、無添加及びW20試料いずれにおいても形状変化が認められなかった。図3の結果より、600℃以上では膨潤性を有するモンモリロナイト相が消失することで試料の耐水性が向上したためと考えられる。

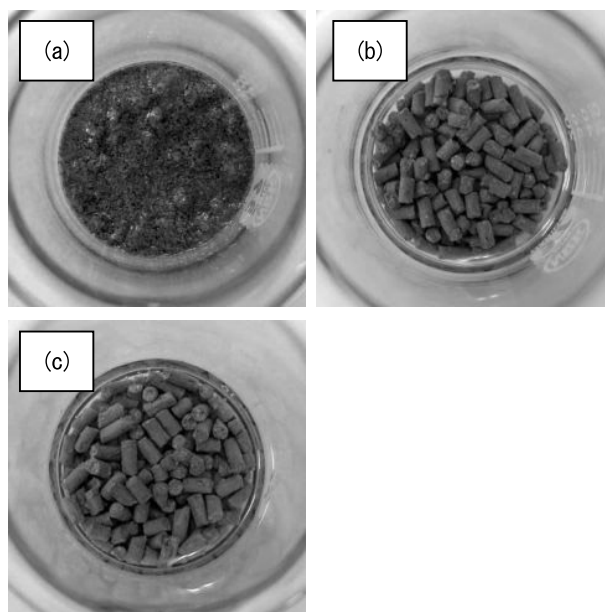


図6 水道水中浸漬実験の外観
(a)無添加400℃焼成体, (b)無添加600℃焼成体,
(c)W20-600℃焼成体

ゼオライトのCECは、原子サイズの細孔（マイクロ孔）に起因する²⁰⁾。一方、マイクロ孔を直接、測定・観察することは容易ではない。そこで、CECを求めることで、間接的にマイクロ孔の測定を行った。なお、CECの値を把握しておくことは、徐放性材料としてだけでなく、従来の土壌改良材としての用途としても使用する際に有意義である。図7に、無添加試料の未焼成粉末及び600～900℃焼成体、並びにW20試料の600℃焼成体のCECを示す。一般に20meq/100g以上で「普通の土壌」、50meq/100g以上で「肥沃な土壌」並みとされているが²¹⁾、モルデナイト（理論CECは223meq/100g）を含む未焼成粉末をはじめ、700℃焼成体まで50meq/100gを超えることが明らかになった。800℃では50meq/100gより低下し、900℃でほぼゼロ（1 meq/100g）になった。図3の結果より、未焼成粉末から600℃焼成体への減少はモンモリロナイト相の消失、900℃以上での急激な減少はモルデナイト相の消失に起因すると考えられる。

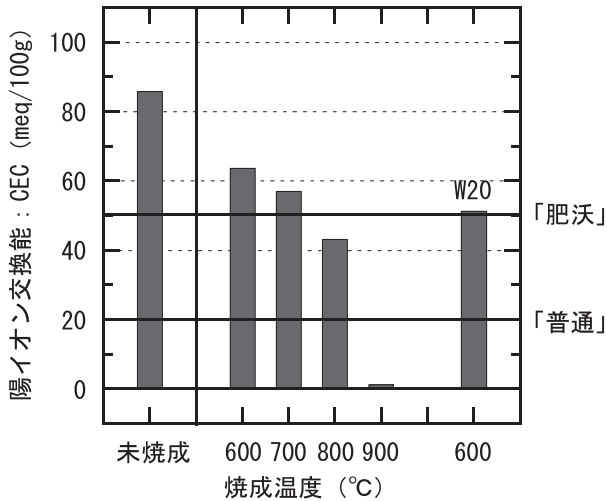


図7 CECの焼成温度依存性

図8に、600℃焼成体における圧壊強度の造孔剤添加量依存性を示す。20mass%以下では98N（測定限界）以上であったのに対して、30mass%にすることで28Nへと低下し、ハンドリングに求められる40N以下となった。回転強度（任意単位）についても同様に、20mass%以下では100であったのに対して、30mass%にすることで99.7へとわずかに減少した。造孔剤添加量を増加させることで、気孔率の増加や試料の軽量化が期待できるが、30mass%以上ではハンドリングや歩留まりの悪さが懸念される圧壊・回転強度となることが明らかになった。

以上より、とちちゼオライトを用いた多孔質セラミックスの作製条件として、焼成温度は、(1)造孔剤が完全に燃焼し、(2)焼結温度以下で、(3)膨潤性を有するモンモリロナイト相が消失することで試料の耐水性が向上し、(4)ゼオライトであるモルデナイト相が残存することで高いCEC (50meq/

100g以上) すなわちマイクロ孔を有する「600℃ (2 h)」, 造孔剤添加量は、試料が十分な圧壊・回転強度を維持する最大添加量である「20mass%」とした。

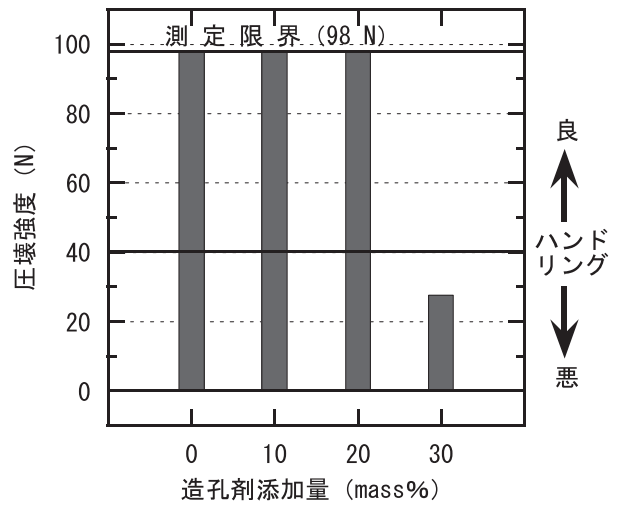


図8 600℃焼成体における圧壊強度の造孔剤添加量依存性

3.2 多孔特性

図9に、W20試料の600℃焼成体における微細構造を示す。無添加試料の600℃焼成体と同様の形状をもつマトリックス中に、直径数～数十μmの細孔（図9(a)では5～20μm、図9(b)では2μm）が観察された。これらの細孔は、無添加試料では観察されなかったことから、造孔剤の燃焼により造孔されたものと考えられる。

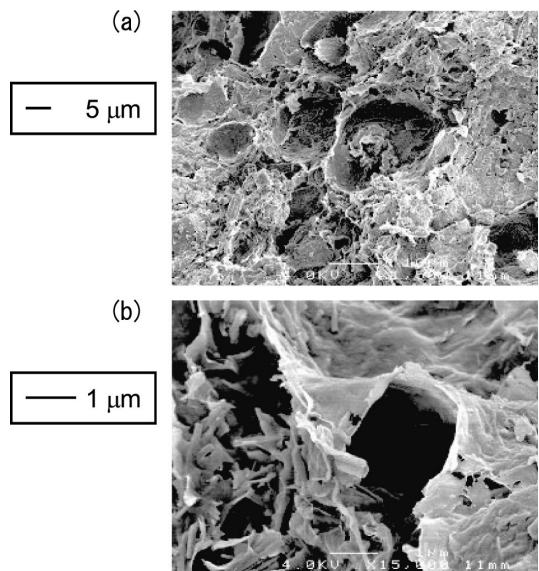


図9 W20-600℃焼成体の微細構造

図10に、無添加及びW20試料の600℃焼成体に対する、水銀圧入法により求めたマクロ孔の累積細孔容積と、それらから求めた微分細孔容積を示す。無添加試料（図10(a)）では

累積細孔容積（または微分細孔容積）の増加が見られなかったことから、マクロ孔が存在しないことが明らかになった。一方、W20試料（図10(b)）では30 μm 以下から累積細孔容積（または微分細孔容積）の増加が見られ、とくに1~3 μm の範囲で累積細孔容積の傾き（または微分細孔容積の値）が大きくなったことから、1~3 μm を中心に30 μm 以下のマクロ孔が造孔されたことが確認された。

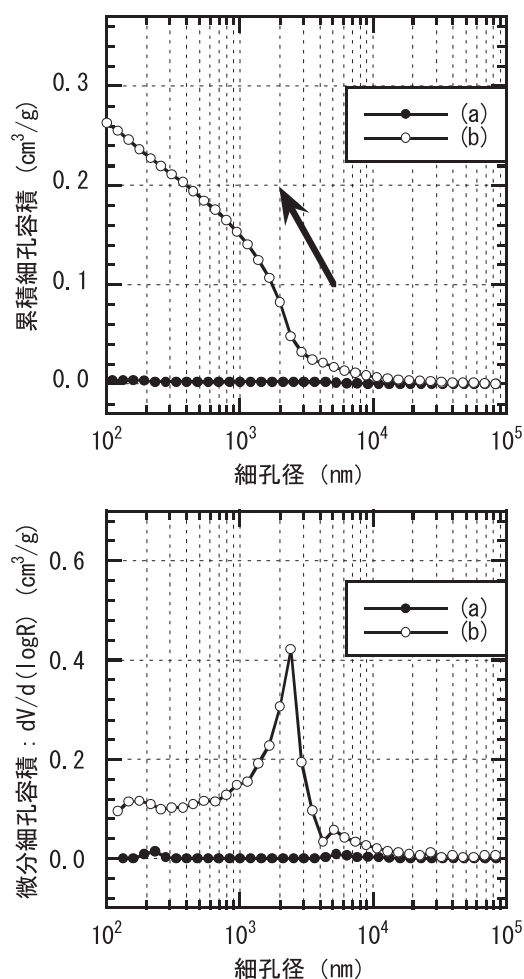


図10 水銀圧入法により求めたマクロ孔の累積細孔容積
600°C焼成体：(a)無添加，(b)W20

図11に、無添加及びW20試料の600°C焼成体に対する、窒素ガス吸着法により求めたメソ孔の累積細孔容積と、それらから求めた微分細孔容積を示す。無添加（図11(a)）及びW20（図11(b)）試料いずれにおいても、5 nmでの累積細孔容積（または微分細孔容積）の増加、すなわち、5 nmでの細孔が認められた。予備実験として行った、焼成温度を未焼成~900°Cと変化させて作製した試料の微細構造観察より、この細孔は、とちやゼオライトに含まれるモルデナイト特有の針状粒子の間隙であると推測できる。20nm以上のメソからマクロ孔において、それぞれの曲線に違いが見られた。W20試料（図11(b)）では無添加試料（図11(a)）より累積

細孔容積の傾き（または微分細孔容積の値）が大きいことから、この範囲の細孔の量がより多くなったと考えられ、累積細孔容積の値から算出すると、その割合は全細孔容積の50%から68%へと増加したと見積もられた。

600°C焼成体では、全細孔容積に加えて、表面積、気孔率の値も、それぞれ、0.07cm³/g、28.9m²/g、37%（無添加試料）、0.11cm³/g、30.4m²/g、45%（W20試料）であり、いずれの値も無添加試料よりもW20試料の方が大きくなることが明らかになった。

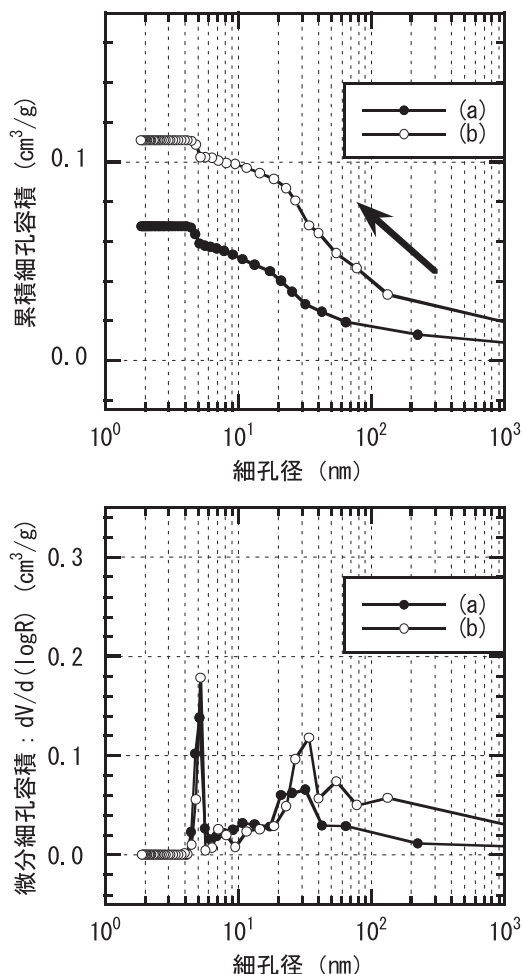


図11 窒素ガス吸着法により求めたメソ孔の累積細孔容積
600°C焼成体：(a)無添加，(b)W20

以上より、W20試料において造孔剤の燃焼によるメソからマクロ孔の造孔と、造孔された細孔は1~3 μm を中心とした20nm~30 μm の非常にブロードな分布をもつことが確認された。なお、粒径数~数十 μm である造孔剤の大きさ（図1(b)）に対して、造孔された細孔径（20nm~30 μm ）が小さい。これは、600°Cの加熱による物質移動により、造孔された細孔が収縮したためと考えられる。

3.3 発根促進物質の吸脱着特性

図12に、無添加及びW20試料の600℃焼成体に対する、蒸留水またはエタノール中の発根促進物質（PLA）の吸着特性を示す。いずれの試料についても、蒸留水中では吸着が見られなかった（図12(a), (b)）。一方、より極性が低いエタノール中では吸着が見られ、無添加試料（図12(c)）は4日で飽和吸着に達し、W20試料（図12(d)）は8日で飽和吸着に近づくことが確認された。また、W20試料（図12(d)）の方が、吸着量が大きく（0.50mg/g→0.88mg/g）、PLAの吸着にはPLA（0.9nm）より2～3000倍も大きなメソからマクロ孔が好ましいことがわかった。

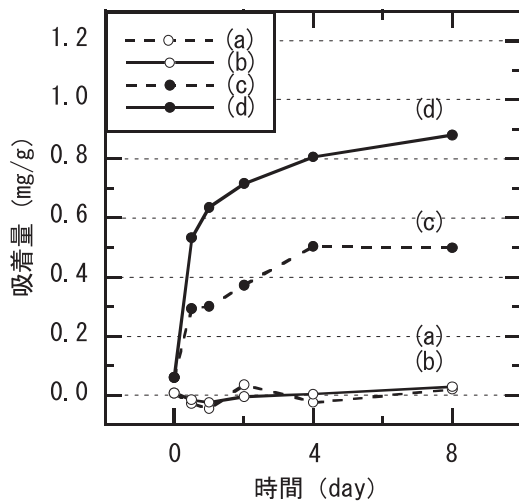


図12 PLAの吸着特性（単位重量当たり）
(a)無添加及び(b)W20試料，蒸留水中
(c)無添加及び(d)W20試料，エタノール中

固液環境下での吸着には、広範な研究が行われている気固環境下での吸着に対して、第三成分として溶媒が関与する。そのため、吸着材－溶質間の相互作用に加えて、吸着材－溶媒間、溶質－溶媒間の相互作用も考慮に入れる必要があり、非常に複雑となる²²⁾。本研究の系について、吸着材（とかちゼオライト）表面は極性が高いと推測できるので、溶質（PLA）の吸着にとって溶媒（蒸留水またはエタノール）の極性は低い方が好ましい。そのため、蒸留水よりも、より極性が低いエタノール中での吸着量が多くなったと考えられる（図12）。一方、溶質の溶媒への溶解度が高い場合、溶質が溶液中に安定に存在するために溶液からの析出が少なくなり、吸着量は少なくなる。PLAは、エタノールへの溶解度が高いことから、吸着量を増加させるためには溶解度がより低い溶媒の探索が望まれる。また、複合化などにより極性を低下させた吸着材を開発することができれば、溶媒に蒸留水を用いた場合でもPLAを吸着させることが可能になると考えられる。

本研究の系における固液環境下での吸脱着機構を明らかに

するために、図13に、各試料のPLAの吸着特性を単位面積当たり換算した結果を示す。いずれも、図12（単位重量当たり）と同様であったことから、PLAの吸着特性に対する試料表面積の影響は小さいと考えられた。したがって、エタノール中、W20試料においてPLAの吸着速度が低下したことから（図13(c), (d)）、造孔された細孔は、細孔径が支配的となるインクボトル型であると仮定できる。しかし、先述のとおり、固液環境下での吸着特性は非常に複雑となる。吸着特性に影響を与える因子を明らかにし、制御するためには更なる知見が必要であり、今後、吸着等温線の作成、吸脱着熱の測定などの実験を継続する予定である。

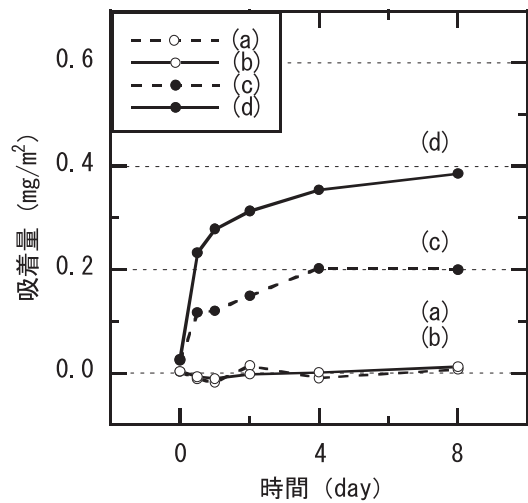


図13 PLAの吸着特性（単位面積当たり）
(a)無添加及び(b)W20試料，蒸留水中
(c)無添加及び(d)W20試料，エタノール中

図14に、エタノール中で4日間PLAを吸着した無添加及びW20試料の600℃焼成体を、蒸留水またはエタノール中に投入したときのPLAの脱着特性を示す。PLAは、エタノール中（図14(c), (d)）、測定時間内では、完全には脱着しなかった（W20試料の方が脱着量が少なかった）。一方、蒸留水中（図14(a), (b)）では、細孔径に依らず速やかに100%に達した。とかちゼオライト表面は極性が高いと推測できるので、蒸留水が、とかちゼオライトとPLA表面の相互作用を上回る強力な脱着剤として作用したためと考えられる。水中や土壌中で徐放する実用的なPLA徐放性材料の開発には、複合化などにより、極性が低い、すなわち、疎水性を付与した材料の開発が必要であることが明らかになった。

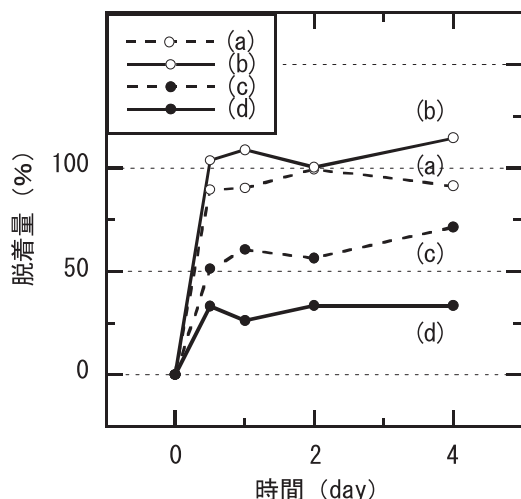


図14 PLAの脱着特性
 (a)無添加及び(b)W20試料, 蒸留水中
 (c)無添加及び(d)W20試料, エタノール中

4. まとめ

農業分野に応用可能な低コスト徐放性材料の開発の一環として、天然ゼオライト（とちちゼオライト）を用いたマルチモーダルな多孔質セラミックスの開発を行った。

とちちゼオライトの加熱及び造孔に伴う物理化学的特性の変化を調べ、その結果に基づき、焼成温度を600℃（2h）、造孔剤（家畜飼料用小麦）添加量を20mass%とすることで、造孔剤が完全に燃焼し、耐水性及びCEC（すなわちマイクロ孔）を有し、ハンドリングが良い多孔質セラミックスを作製することができた。

得られた多孔質セラミックスの多孔特性評価により、メソからマクロ孔の造孔が確認され、その細孔径は1～3 μmを中心に20nm～30 μmの非常にブロードな分布をもつことが明らかになった。

固液環境下における発根促進物質（PLA）の吸脱着特性を調べることで、PLAの吸着にはエタノール中、PLA（0.9nm）より2～3000倍も大きなメソからマクロ孔が好ましいことがわかった。しかし、吸着特性に影響を与える因子を明らかにし、制御するためには更なる知見が必要であり、また、蒸留水中では速やかにPLAを脱着することから、水中や土壌中で徐放する実用的なPLA徐放性材料の開発には、複合化などにより、疎水性を付与した材料の開発が必要であることが明らかになった。

引用文献

- 1) 徐放技術と用途展開, 東レリサーチセンター, 366PP, (2002)
- 2) 辻孝三: 農薬製剤はやわかり, 化学工業日報社, 224PP, (2006)
- 3) Hongyan He・Xia Cao・L. James Lee: Design of a novel hydrogel-based intelligent system for controlled drug release, *J. Control. Rel.*, Vol.95, pp.391-402, (2004)
- 4) Tadahito Takahashi・Yoshiaki Yamada・Kazunori Kataoka・Yukio Nagasaki: Preparation of a novel PEG-clay hybrid as a DDS material: Dispersion stability and sustained release profiles, *J. Control. Rel.*, Vol.107, pp.408-416, (2005)
- 5) 中原佳子・中原藤也・金広忠雄・長江明・蔭山博之: 無機質マイクロカプセルによる殺虫剤のリリース・コントロール, *材料技術*, Vol.5 No.5, pp.231-236, (1987)
- 6) Jerome A. Hogsette・David L. Prichard・Joseph P. Ruff・Carl J. Jones: Development of a refillable ear tag for control of horn flies (Diptera: Muscidae) on beef cattle, *J. Control. Rel.*, Vol.15, pp.167-176, (1991)
- 7) Anandrao R. Kulkarni・Kumares S. Soppimath・Tejraj M. Aminabhavi・Ashok M. Dave・Mahesh H. Mehta: Glutaraldehyde crosslinked sodium alginate beads containing liquid pesticide for soil application, *J. Control. Rel.*, Vol.63, pp.97-105, (2000)
- 8) Zhu-Zhu Li・Shi-Ai Xu・Li-Xiong Wen・Fan Liu・An-Qi Liu・Qing Wang・Hai-Yan Sun・Wen Yu・Jian-Feng Chen: Controlled release of avermectin from porous hollow silica nanoparticles: Influence of shell thickness on loading efficiency, UV-shielding property and release, *J. Control. Rel.*, Vol.111, pp. 81-88, (2006)
- 9) U. Shavit・M. Reiss・A. Shaviv: Wetting mechanisms of gel-based controlled-release fertilizers, *J. Control. Rel.* Vol.88, pp.71-83, (2003)
- 10) Man Park・Jong Su Kim・Choong Lyeal Choi・Jang-Eok Kim・Nam Ho Heo・Sridhar Komarneni・Jyung Choi: Characteristics of nitrogen release from synthetic zeolite Na-Pl occluding NH₄NO₃, *J. Control. Rel.* Vol.106, pp.44-50, (2005)
- 11) 養液栽培の新マニュアル, 誠文堂新光社, 366PP, (2007)
- 12) 原伸宜・高橋浩: ゼオライトー基礎と応用, 講談社, 330 PP, (1995)

- 13) 渡邊裕：ゼオライトと土壤肥料，ゼオライト，Vol.3 No.1, pp.3-10, (1986)
- 14) 高坂彬夫：食品の真空凍結乾燥における天然ゼオライトの利用，ゼオライト，Vol.3 No.3, pp.12-16, (1986)
- 15) 天然ゼオライトー利用にあたっての品質評価基準ー，日本学術振興会鉱物新活用第111委員会・天然ゼオライト利用研究分科会，306PP, (2006)
- 16) 尾谷賢・山口正巳・石原誼・本田重司：道産ゼオライトによる坑内ガスのメタン濃縮（第3報），北海道立工業試験場報告，Vol.281, pp.213-217, (1982)
- 17) 三津橋浩行・佐々木雄真・野村隆文・吉田憲司・執行達弘・赤澤敏之：とかちゼオライトを利用した水処理材の特性評価，北海道立工業試験場技術支援成果事例集2008, p.10, (2008)
- 18) Younghun Kim・Changmook Kim・Jongheop Yi：Synthesis of tailored porous alumina with a bimodal pore size distribution, Materials Research Bulletin, Vol.39, pp.2103-2112, (2004)
- 19) 野村隆文・赤澤敏之・吉田憲司・高橋英徳・板橋孝至・三津橋浩行・佐々木雄真・高橋徹・中村勝男・澤山一博：廃乾電池亜鉛滓を用いた水処理材の開発，北海道立工業試験場技術支援成果事例集2006, p.32, (2006)
- 20) 小野嘉夫・八嶋建明：ゼオライトの科学と工学，講談社，259PP, (2005)
- 21) 犬伏和之・安西徹郎：土壌学概論，朝倉書店，219PP, (2007)
- 22) 近藤精一・石川達雄・阿部郁夫：吸着の科学，丸善，223 PP, (2001)