

マイクロ・メソ多孔体への発根促進物質の吸脱着挙動

執行 達弘, 野村 隆文, 吉田 憲司, 橋本 祐二, 可児 浩, 山岸 暢

Adsorption and Release Behaviors of Root-Promoting Substances on Porous Silica-Based Ceramics

Tatsuhiko SHIGYO, Takafumi NOMURA, Kenji YOSHIDA
Yuji HASHIMOTO, Hiroshi KANI, Tohru YAMAGISHI

キーワード：シリカゲル, ゼオライト, 道産天然無機資源, 発根促進物質, 吸脱着挙動

1. はじめに

北海道では、粘土、珪藻土、ゼオライトをはじめとする多様な天然無機資源が大量に産出される¹⁾。これらの多くは多孔質、すなわち、原子サイズ～マイクロメートル規模の細孔を有するため、吸着材原料として有望である。天然ゼオライトは、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²⁾、乾燥材³⁾、各種ガス吸着材⁴⁾などとして利用されている。

道産天然無機資源は主に建材分野で利用されている。そのため、吸脱着挙動評価は水蒸気（乾燥、調湿）、揮発性有機化合物ガス（空気清浄）、臭気ガス（脱臭）などを対象とし、気相中で行われる⁵⁾。しかし近年、環境分野におけるアンモニア態窒素⁶⁾、農業分野におけるジャガイモシストセンチュウ防除成分⁷⁾や発根促進物質⁸⁾などを対象とする、幅広い分野からの液相中での評価の要望が増えている。発根促進物質とは、農作物の生産性向上に寄与する植物成長調整剤の一種である⁹⁾。一般に溶液状で用いられるが、天然無機資源を吸脱着担体として用いる製剤化の試みがあり¹⁰⁾、最低有効濃度（発根促進作用が見られる最低の濃度）以上、最高許容濃度（薬害など好ましくない作用を起こさない最高の濃度）以下での脱着量を確認できることが重要である。また、固液系で

の吸着には、広範な研究が行われている気固系（吸着材と吸着質の系）での吸着に対し、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、非常に複雑となることが知られている¹¹⁾。

本研究では、道産天然無機資源の有効利用の拡大および材料開発による高度利用を目的とし、その一環として液相中での物質の吸脱着挙動評価を行った。多孔特性や表面性状が制御された3種類の合成物に対し、固液系における発根促進物質の吸脱着挙動を明らかにした後、道産天然無機資源から成る資材にも適用し、農業用資材への展開の可能性および材料開発の方針について検討した。

2. 実験方法

2.1 吸着材のキャラクタリゼーション

合成物として、シリカゲル（富士シリシア化学(株)製CARi ACT Q3; SSQ3）、ゼオライト（東ソー(株)製HSZ-640HOD1A; SZ64 (Si/Al=18)、HSZ-690HOD3A; SZ69 (Si/Al=230で、より疎水性))を用いた。

道産天然無機資材としては、ゼオライト（(株)共成レンテム製とかちゼオライト)⁸⁾と、細孔容積の増加を目的とした稚内層珪質頁岩（(株)稚内グリーンファクトリー製¹²⁾の複合体（TZWS）を用いた。両粉末を重量比1:1で混合、加水（20 mass%）後、水分を均一に浸透させるため24h静置した。得られた粉末をディスクペレットにより直径3mm、長さ約6mmの円柱状に成形した。作製した成形体は40°Cで24h乾燥した後、空气中、600°Cで2h焼成して複合体を得た。

吸着材について、X線回折（XRD）により生成相を同定し、電界放射形走査電子顕微鏡（FE-SEM）により微細構造を観察した。多孔特性の評価として、窒素ガス吸着法による細

事業名：経常研究

課題名：有機・無機複合による低コスト・高度徐放性制御材料の開発（平成24～25年度）

孔容積（細孔径分布）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挙動評価

育苗時に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，フェニル乳酸（PLA；Phenyl Lactic Acid，分子式： $C_9H_{10}O_3$ ，分子量：166（図1））を用いた。

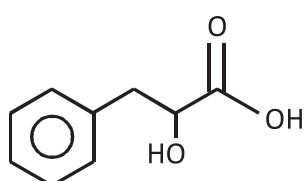


図1 フェニル乳酸の構造式（0.9nm）

吸着挙動の評価では，150℃（シリカゲル）または200℃（ゼオライト）で24h乾燥させた吸着材を，PLAが0.25～1.5 mg/cm³，クエン酸緩衝液が100mmol/cm³（pH=3； $C_6H_4(OH)(COOH)_3H_2O$ ， $Na_3C_6H_5O(COO)_3 \cdot 2H_2O$ ）またはリン酸緩衝液が50mmol/cm³（pH=7； KH_2PO_4 ， $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ）となるように調製した溶媒に入れ，8℃または23℃で最長16日間攪拌（400rpm）した。その後，高速液体クロマトグラフ（UV法，258nm）によりPLA吸着量の経時変化および平衡吸着量と平衡濃度を測定した。脱着挙動の評価では，23℃で0.5日間（道産天然無機資材）または12日間（合成ゼオライト）PLAを吸着した試料を乾燥後，蒸留水に投入し，同様にPLA脱着量の経時変化を測定した。

3. 結果と考察

3.1 吸着材のキャラクタリゼーション

図2に，各種吸着材のXRD図を示す。SSQ3（図2（a））は非晶質，SZ64（図2（b））およびSZ69（図2（c））はゼオライトであるモルデナイト相（●）の単一相，TZWS（図2（d））は，とかちゼオライト由来であるモルデナイト相，石英相（▲）^{8）}および稚内層珪質頁岩由来であるクリストバライト（オパールCT）相（■）^{12）}の混合相であることがわかった。天然ゼオライト（図2（d））のモルデナイト相は，合成ゼオライト（図2（b），（c））よりも結晶性がよくなかった。

図3に，各種吸着材の微細構造を示す。SSQ3（図3（a））は低倍では平滑な平面に見えたが，拡大すると直径数十nmの球状粒子から成る均一な微細構造を有することがわかった。SZ64（図3（b））およびSZ69（図3（c））では，直径数～数

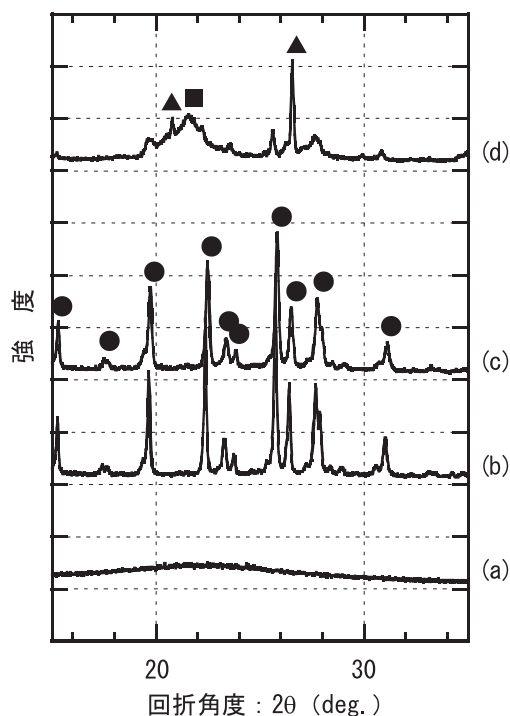


図2 各種吸着材のXRD図

(a)SSQ3, (b)SZ64, (c)SZ69, (d)TZWS

(●) モルデナイト： $(Ca,Na_2,K_2)Al_2Si_{10}O_{24} \cdot 7H_2O$

(▲) 石英： SiO_2

(■) クリストバライト（オパールCT）： SiO_2

十nmの球状あるいは針状粒子で構成される二次粒子が，多孔質な構造を形成していた。TZWS（図3（d））では，とかちゼオライト中のモルデナイトに特徴的な，数十μmにわたる針状粒子^{8）}に加えて，稚内層珪質頁岩に特徴的な，数μmの珪藻殻が風化してできた数十nmの球状粒子の集合体^{12）}が観察された。

表1に，各種吸着材の多孔特性を示す。ここで，（1）ゼオライトはマイクロ孔を有する，（2）合成シリカゲルSSQ3は3nm付近を中心とする急峻なピークをもつ細孔径分布を示すが，大部分が2nm以下のマイクロ孔に分布することから，細孔容積と比表面積の算出にはマイクロ孔の評価に適した as 法を用いた。ただし，稚内層珪質頁岩は大量のメソ孔を有するため^{12）}，TZWSについてはメソ孔の評価に適したDH法およびBET法で求めた値も併記した。これより，合成物であるSSQ3，SZ64，SZ69では細孔容積が0.29～0.31cm³/g，比表面積が594～683m²/gと同様の特性を示した。一方，TZWSは合成物と比較すると細孔容積で0.21cm³/gと3分の2程度，比表面積では72m²/gと8～9分の1程度しかないとわかった。なお，稚内層珪質頁岩で造孔せず，とかちゼオライトのみを600℃焼成した場合，細孔容積は0.05cm³/g，比表面積は15m²/gまで低下した。気孔率は37～53%であり，SZ64とSZ69はそれぞれ53%と50%で，50%以上であった。

表 1 各種吸着材の多孔特性

試料名	細孔容積 (cm ³ /g)	比表面積 (m ² /g)	気孔率 (%)	ピーク細孔径 (nm)
SSQ3	0.29	594	39	3 ^{a)}
SZ64	0.29	647	53	0.3- 0.7 ¹³⁾
SZ69	0.31	683	50	0.3- 0.7 ¹³⁾
TZWS	0.21	72	37	0.3- 0.7 ¹³⁾ および3.7 ^{b)}
	0.22 ^{b)}	78 ^{c)}		

a) : カタログ値, b) : DH法, c) : BET法

SZ64: Si/Al=18に対してSZ69はSi/Al=230で、より疎水性
TZWSはゼオライト由来(0.3- 0.7 nm)と稚内層珪質頁岩由来(3.7 nm)のバイモーダルなピーク細孔径を有する

3.2 合成物への発根促進物質の吸着挙動評価

図 4 に、pH= 3 およびpH= 7 におけるSSQ3, SZ64への発根促進物質 (PLA) の吸着量の経時変化を示す。いずれのpHにおいても、SZ64 (図 4 (c), (d)) の方がSSQ3 (図 4 (a), (b)) よりも吸着量が大きかった。表 1 より、SSQ3とSZ64の細孔容積、比表面積の値に顕著な差が見られず、また、後述する通り気孔率が吸着量に及ぼす影響は小さいことから、PLAの吸着には3 nmのメソ孔よりも0.3~0.7nmのマイクロ孔の方が好ましいことがわかった。分子サイズを考慮すると、PLAは直鎖方向に吸着していると考えられる。また、細孔径が吸着質の直径に近いマイクロ孔内では、向かい合う細孔壁および吸着質間のポテンシャル場が重なる¹¹⁾。そのため、吸着質の吸着エネルギーおよび吸着質間の相互作用も著しく大きくなり、吸着量も大きくなったと推察される。

SSQ3, SZ64, いずれにおいても、pH= 3 (図 4 (a), (c)) の方がpH= 7 (図 4 (b), (d)) よりも吸着量が大きかった。酸性下での固体表面への陰イオンの吸着では、



ここで、Sは固体表面、A⁻は陰イオン

という反応が起こる。したがって、pHが低いほど反応が右に進み、吸着量が大きくなったと考えられる。

平衡吸着量に達する時間については、SSQ3 (図 4 (a), (b)) で8日、SZ64 (図 4 (c), (d)) で16日以上であった。ゼオライトのもつ細孔が微細であるため、吸着質の拡散が律速になっているものと考えられる。

図 5 に、SZ64 (図 4 (c) に相当) および、より疎水性であるSZ69へのPLAの吸着量の経時変化を示す。SZ69 (図 5 (b)) の方がSZ64 (図 5 (a)) よりも吸着量大きいことが明らかであり、16日目では約7倍となった。表 1 より、SZ64とSZ69の多孔特性に顕著な差が見られないことから、本研究の系において、ピーク細孔径を除く細孔容積、比表面積、気孔率が吸着量に及ぼす影響は小さいと考えられる。一方、PLAは親水性のカルボキシ基 (-COOH) に加えて、疎水

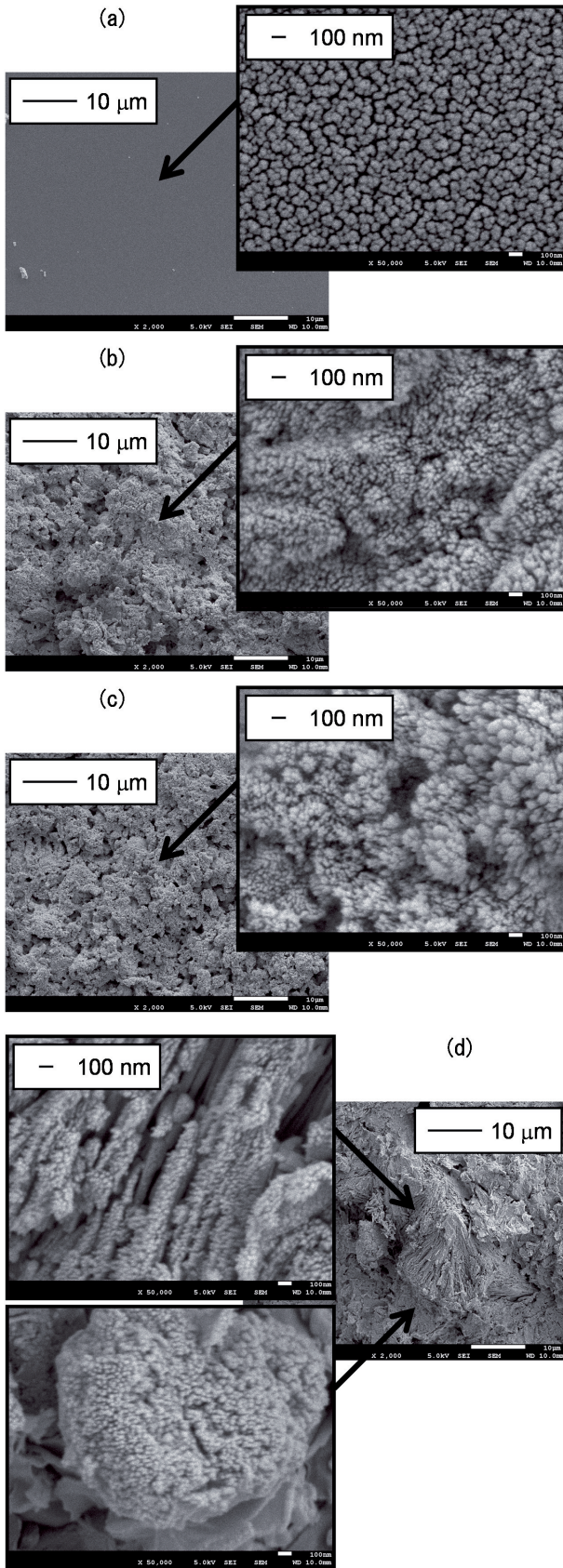


図 3 各種吸着材の微細構造
(a)SSQ3, (b)SZ64, (c)SZ69, (d)TZWS

性のフェニル基 (C₆H₅-) を有している。また、溶媒 (蒸留水) の極性が高いので、溶質 (PLA) の吸着にとって吸着材の極性は低い方が好ましい。そのため、より疎水性であるSZ69での吸着量が大きくなったと推察される。

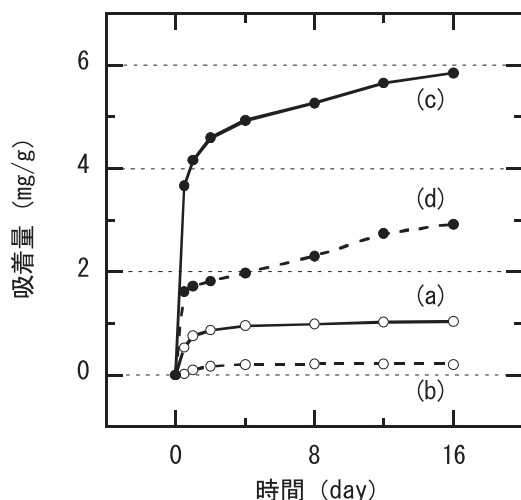


図4 親水性吸着材へのPLA吸着量の経時変化
(a)pH=3および(b)pH=7, SSQ3
(c)pH=3および(d)pH=7, SZ64
吸着温度: 23°C

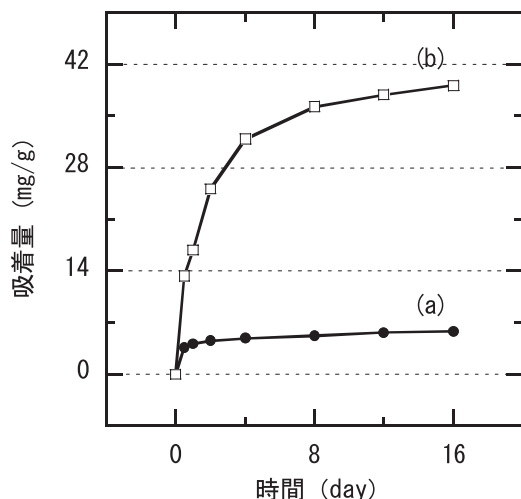


図5 疎水性吸着材へのPLA吸着量の経時変化
(a)SZ64, (b)SZ69
pH=3, 吸着温度: 23°C

図6に、SSQ3 (図6(a)), SZ64 (図6(b)), SZ69 (図6(c)) に対するPLA吸着等温線 (23°C) を示す。これは、SSQ3では8日間、SZ64およびSZ69では12日間、初期濃度を0.25~1.5 mg/cm³に変化させてPLAを吸着させたときの濃度を横軸に、吸着量を縦軸にとったものである。いずれも

平衡濃度が増加するに伴い吸着量も増加し、上に凸の曲線を描いた。吸着材表面と吸着質間に吸着を促進させる引力がはたらいている場合に相当する。さらに、測定データを、

$$1/W = 1/W_s + (1/a W_s)(1/C)$$

ここで、Wは平衡吸着量、W_sは飽和吸着量、aは吸着平衡定数、Cは平衡濃度

に適用、すなわち、図6(a)~(c) から得られる (1/C) の値を横軸に、(1/W) の値を縦軸にプロット (Langmuirプロット) したところ、いずれも直線関係が成立した。したがって、Langmuirの理論により、PLAは吸着材表面の吸着サイトに単分子層吸着していると近似可能である。また、直線を外挿して得られる切片は (1/W_s) に相当することから、W_s (飽和吸着量) を算出した。SSQ3, SZ64, SZ69のW_sはそれぞれ4.4, 6.9, 53mg/gであった。

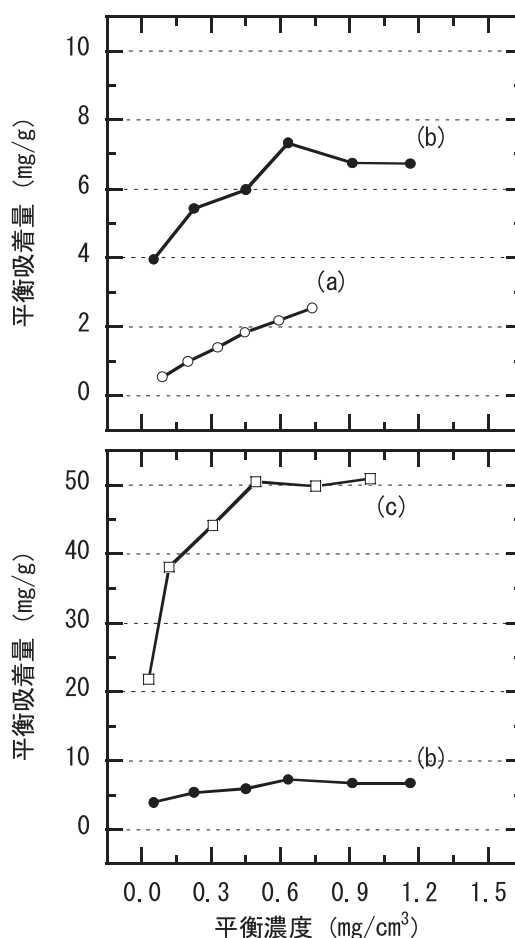


図6 各種吸着材に対するPLAの吸着等温線
(a)SSQ3, (b)SZ64, (c)SZ69
pH=3, 吸着温度: 23°C

吸着材へのPLAの吸着力を評価するため、8°Cまたは23°CでSSQ3では8日間、SZ64およびSZ69では12日間吸着させた吸着等温線を作成し、Clausius-Clapeyronの式

$$\Delta H = \log(C_1/C_2)R/(1/T_1 - 1/T_2)$$

ここで、 ΔH は吸着熱、 C_1 、 C_2 は同一平衡吸着量を示す平衡濃度、 R は気体定数、 T_1 、 T_2 は測定温度

から吸着熱を算出した。SSQ3では7 kJ/molであり、吸着形態は物理吸着と推察される。一方、SZ64、SZ69においては、8℃での吸着量が23℃の場合よりも小さかったため、吸着熱を算出することができなかった。この原因として、(1)温度変化により、吸着質または吸着材の状態（例えばPLAの形状や、大きさ、溶解度など）が変化した、(2)温度変化により、平衡吸着量に達する時間がさらに伸びた、(3)ゼオライトが水を優先的に吸着し、吸着質または吸着材の状態が変化したことなどが考えられる。引き続き実験を行い、吸着熱の算出および吸着力の評価を行う予定である。

3.3 合成物からの発根促進物質の脱着挙動評価

図7に、pH=3、吸着温度23℃で12日間PLAを吸着させたSZ69（図5(b)に相当）を、蒸留水に投入したときのPLAの脱着量の経時変化を示す。これより、PLAは4日間かけて最低有効濃度以上¹⁰⁾を脱着し、それ以降は飽和することが確認できた。図5(b)より、吸着量が36mg/gであることを考慮すると、新しい蒸留水に投入すると再び脱着するものと考えられる。

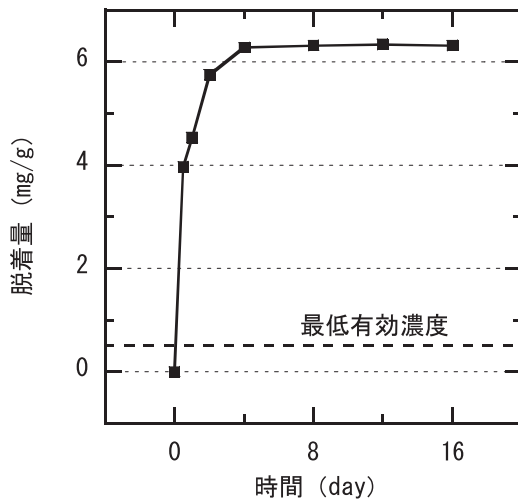


図7 疎水性吸着材からのPLA脱着量の経時変化
SZ69, 脱着温度: 23℃
pH: 投入直後3.2 → 3.9~4.3

以上より、PLAの吸着には、pH=7よりもpH=3の酸性下が好ましく、吸着材としては、メソ孔よりもマイクロ孔を有し、かつ疎水性である方が、飽和吸着量が大きくなり有利であることがわかった。ただし、マイクロ孔を有する材料では平衡吸着量に達するまで、より長い時間を必要とする点に留意が必要である。SZ69の場合、吸着後、蒸留水に投入す

ると4日間かけて最低有効濃度以上を脱着したことから、発根促進物質製剤として有望であると考えられる。

3.4 道産天然無機資材への適用

合成物は機能性や再現性に優れるが、コストが非常に重視される農業分野における使用は現実的ではない。合成物により得られた知見を基に、コスト面で有利である天然無機資源から材料を探索することは有意義である。疎水性という視点では、例えば間伐材の炭化物が有望であると考えられる。しかし、現在想定している製剤化の工程においては、材料が親水性であることが求められる。そこで、親水性の材料の中からTZWSに着目し、そのPLA吸脱着挙動を評価した。

図8に、pH=3におけるTZWSへのPLAの吸着量の経時変化を示す。これより、2hで吸着が平衡に達し、そのときの吸着量は0.13mg/gであることがわかった。合成物と比較すると、平衡吸着量に達する時間が短くなったが、吸着量も数十~数百分の1と著しく小さくなった。

図9に、TZWSに対するPLA吸着等温線（23℃）を示す。この濃度範囲では、吸着量が濃度に比例して直線的に増加するHenry式に適合した。これは、ごく希薄な溶液からの吸着あるいは低被覆率での吸着のときに相当するが、ここでは後者に該当すると考えられる。

吸着熱については、8℃と23℃での吸着等温線に有意差が見られなかったため、合成物と同様に吸着熱を算出することができなかった。しかし、TZWSへのPLAの吸着量が著しく小さくなったことを考慮すると、TZWSでは、吸着熱も小さく、そのために算出することができなかったと考えられる。

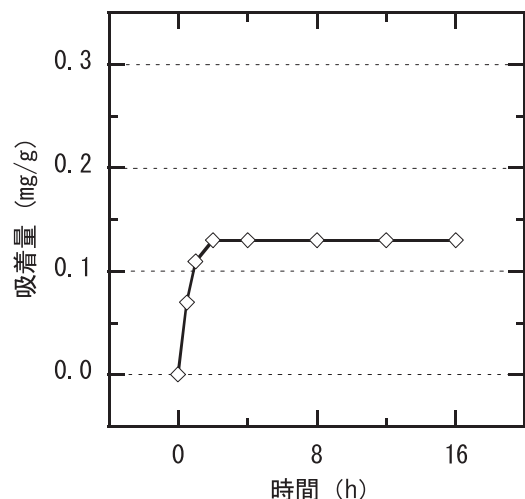


図8 道産天然無機資材へのPLA吸着量の経時変化
TZWS, pH=3, 吸着温度: 23℃

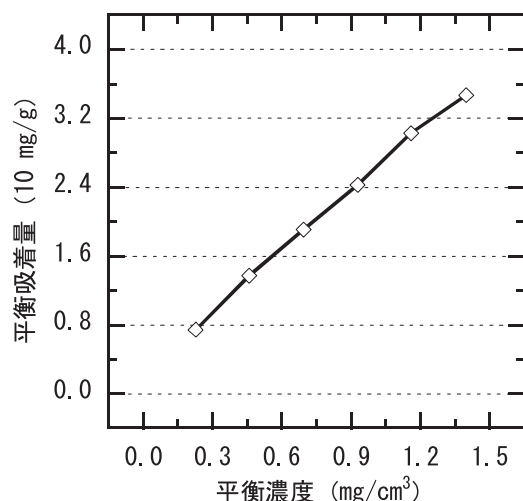


図9 道産天然無機資材に対するPLAの吸着等温線
TZWS, pH=3, 吸着温度: 23°C

図10に、pH=3, 吸着温度23°Cで12 h, PLAを吸着させたTZWSを、蒸留水に投入したときのPLAの脱着量の経時変化を示す。これより、TZWSは16 h以上かけて最低有効濃度以上を放出することが確認できた。脱着量としては非常に小さい値ではあるが、最低有効濃度以上であり、資材として利用可能であることが示唆された。吸着等温線から、資材に吸着させるPLA水溶液の初期濃度を増加させることや、複合化などにより可能な限り極性を低下させることで、吸脱着量を増加させ、脱着時間も延長させた材料を開発することができると思われる。今後も、農業分野の研究者と密に情報を交換しながら、研究開発を行う予定である。

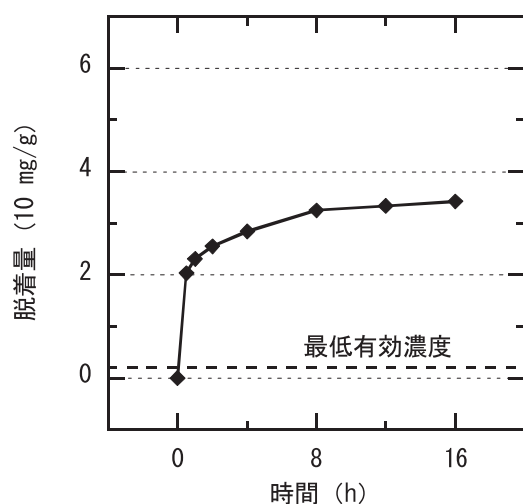


図10 道産天然無機資材からのPLA脱着量の経時変化
TZWS, 脱着温度: 23°C
pH: 投入直後3.2 → 3.6~3.7

4. まとめ

道産天然無機資源の有効利用の拡大および材料開発による高度利用を目的とし、その一環として液相中での物質の吸脱着挙動評価を行った。

細孔容積、比表面積が同等で、気孔率、ピーク細孔径、表面の親水/疎水性が異なる合成シリカゲル (SSQ3), 合成ゼオライト (SZ64およびSZ69) に対し、固液系における発根促進物質 (PLA) の吸着挙動を調べたところ、

- PLA吸着量はpH=7よりもpH=3の酸性下で増加する
- 吸着材としては、メソ孔よりもマイクロ孔を有し、かつ疎水性である方が、飽和吸着量が大きくなり (SSQ3: 4.4 mg/g < SZ64: 6.9 mg/g < SZ69: 53 mg/g) 有利である
- ただし、マイクロ孔を有する材料では平衡吸着量に達するまで、より長い時間 (8日→16日以上) を必要とする
- 気孔率が吸着量に及ぼす影響は小さい

ことがわかった。

pH=3, 吸着温度23°Cで12日間PLAを吸着させたSZ69を蒸留水に投入すると、4日間かけて最低有効濃度以上を脱着した。

固液系におけるPLA吸脱着挙動評価を、道産天然無機資源から成る資材にも適用したところ、農業用資材として利用可能であることが示唆された。材料設計により、吸脱着量を増加させ、徐放性能を付与した材料の開発が期待される。

謝辞

本研究の多孔特性の評価の一部は、公益財団法人JKAの機械工業振興補助事業において整備された自動蒸気吸着量測定装置により実施しました。ここに記して感謝いたします。

引用文献

- 1) 工業技術連絡会議窯業連合部会: 日本の窯業原料, 919 PP., (1992)
- 2) 渡邊裕: ゼオライトと土壌肥料, ゼオライト, Vol.3 No.1, pp.3-10, (1986)
- 3) 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)
- 4) 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: 天然ゼオライト-利用にあたっての品質評価基準-, 306PP, (2006)
- 5) 野村隆文・赤澤敏之・稲野浩行・吉田憲司・斎藤隆之・勝世敬一: 吸着機能性材料の開発と応用-吸着等温線法による調湿・ガス吸着機能性材料の評価-, 北海道立工業試験場報告, Vol.303, pp.81-89, (2004)
- 6) 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)
- 7) 執行達弘・吉田憲司・野村隆文・板橋孝至・赤澤敏之：道産天然無機資源の土壌害虫防除分野への応用，北海道立総合研究機構工業試験場成果発表会発表要旨集, p.19, (2012)
- 8) 執行達弘・吉田憲司・野村隆文・橋本祐二・工藤和彦・赤澤敏之：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，北海道立工業試験場報告, Vol.309, pp.53-61, (2010)
- 9) Yoichi Mikami・Hiroyasu Takahara・Hiroko Iimura・Akinori Suzuki・Saburo Tamura：Several Synthetic Hydroxy-acids as Plant Growth Regulators, Agr. Biol. Chem., Vol.34 No.6, pp.977-979, (1970)
- 10) WO 2009/104405 A 1
- 11) 近藤精一・石川達雄・阿部郁夫：吸着の科学, 丸善, 223 PP., (2001)
- 12) 野村隆文・高田忠彦・皿井博美・吉田憲司・岡孝雄・八幡正弘・庄谷幸夫：平成4年度共同研究報告書（北海道立工業試験場・北海道立地下資源調査所）本道珪藻土の高度利用と資源評価に関する研究, 26PP., (1993)
- 13) 原伸宜・高橋浩：ゼオライトー基礎と応用, 講談社, 330 PP, (1995)