

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月14日現在

機関番号：32665

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760566

研究課題名（和文） 組成傾斜粉体を用いた機能性肥料の創製

研究課題名（英文） Preparation of a novel functional fertilizer using compositionally graded particles

研究代表者

遠山 岳史（TOYAMA TAKESHI）

日本大学・理工学部・准教授

研究者番号：40318366

研究成果の概要（和文）：二酸化炭素を吹き込み調製した高濃度水酸アパタイト水溶液に硝酸カリウムを添加した混合2成分系水溶液を噴霧乾燥することで、外壁に難溶性の水酸アパタイト、内部に可溶性の硝酸カリウムが析出した組成傾斜粉体を作製することができた。この組成傾斜粉体は溶液中で内部包含物の徐放特性を有することが確認できたが、栽培試験において優位性は見出せなかった。この理由は粒子の力学的強度が低いためであり、粒子の強度を高めることで実用化できることが示唆された。

研究成果の概要（英文）：In this study, we investigated a preparation method for compositionally graded spherical particles in which a solution containing hydroxyapatite (which has with low solubility) and potassium nitrate (which has high solubility) was spray-dried to obtain the particles. In this process, potassium nitrate was filled up internally. Furthermore, we confirmed that these compositionally graded particles released the internal inclusion material in water in a controlled manner. However, we were unable to establish a clear superiority in a cultivation examination. This could be attributed to the low mechanical strength of the particles; therefore, we suggest that it was effective in improving the strength of the particles.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，材料加工・処理

キーワード：結晶・組織制御，組成傾斜，機能性肥料，徐放性

1. 研究開始当初の背景

(1) 現在、日本の食料自給率は39%と低く、

さらには輸入食品の危険性などが指摘されており、安心して健やかな生活を構築するため

には、わが国の食料生産効率を向上させる必要があることはいまでもない。一方、農作物を生産するためにはこまめな土壌管理が必要であり、かつ天候に大きく左右されるなどの負担が大きい。さらには、生産者は高齢化、後継者不足などが問題化しており、社会の要請を受けて容易に生産量を増やせるわけではない。このため、食料生産率を高めるための高付加価値の肥料、あるいは生産者の手間を軽減することができる機能性肥料の開発が必要である。しかし、肥料に関する学術的研究は、戦後から高度成長期の間重点的に行われたが、その後、工学系研究者はナノテクノロジーなどの注目されている分野へ、農学系研究者はバイオテクノロジー分野へと移動しており、肥料に関する研究は他分野に比べここ数十年大きく発展していないと言っても過言ではない。

(2) 申請者の所属する研究室の前身は「酸・アルカリ・肥料化学研究室」であり、肥料に関する研究土台を有している。また、申請者はこれまで文部科学省ハイテク・リサーチ・センター整備事業において、無機/有機ハイブリッドの生体材料の創製、ナノテクノロジーによる粉体材料の機能化について研究を行っており、機能性粉体合成の研究土台をも有していると言える。

(3) 平成 20~21 年度科学研究補助金において、簡便な噴霧乾燥法を用いた組成傾斜粒子のワンプロセス合成法を開発している。これは、噴霧乾燥時に溶解度の相違する 2 成分からなる溶液を用いることで、粒子外側（マイクロカプセル壁）に難溶性成分（リン酸一水素カルシウム）、内部に可溶性成分（アセシルファムカリウム）を選択的に析出させることが可能である。このため、他の研究者には見られないこれら両分野の視点を有する申請者が、工学系先端技術を用いて農業分野へ挑戦する独創的な研究であり、新たな材料の創製が期待できるものである。

2. 研究の目的

(1) 申請者のこれまでの研究において、リン酸水素カルシウム-アセシルファムカリウム系組成傾斜球状粒子の作製条件については明らかにしてきた。しかし、これ以外の系についても同様に組成傾斜粒子を作製できるかについては未検討であり、申請者のこれまでの仮説が普遍的なものであることを明らかにするためには、様々な系で検討を行う必要がある。

一方、植物の成長に必要な 3 大栄養素は、窒素、リン、カリウムであり、その中でリン酸肥料として代表的なものとして水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; HAp) が挙げられる。

この HAp は難溶性であり、可溶性の肥料成分を安定に保護するマイクロカプセルの中空壁（保護膜）としては組成、化学的性質ともに適している。そこで、難溶性の水酸アパタイト-可溶性硝酸カリウム系において組成傾斜粒子が作製可能であることを明らかにする。

(2) 作製した組成傾斜粒子が実際に徐放性肥料として機能するには、徐放速度、肥効成分放出量、継続時間などの徐放特性を制御する必要がある。このため、合成条件を変化させ粒径、内部構造および表面性状と、肥効成分の放出速度、放出量および放出時間との関係を明らかにする。

(3) 工学を専門とする研究者は仮説を立て、ラボ内の実験で全てを説明しようと考えがちであるが、学術的研究を社会に還元しようと考えた場合には、小規模でも実地試験を行い、実地試験の結果を一回は学術的研究にフィードバックし、自分自身でこれまでの研究結果を評価することが有効であると考えている。そこで、本研究では作製した組成傾斜材料を用いて植物の栽培を行い、粒子の肥効を明らかにする。

3. 研究の方法

噴霧乾燥法を行う際に、溶解度の相違する 2 成分系を含む溶液を噴霧することで、難溶性成分が球状粒子表面に、可溶性成分が内部に取り込まれたマイクロカプセルを作製できる。本研究においては、難溶性の水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; HAp) を球状粒子壁とし、内部に可溶性の硝酸塩あるいはカリウム塩を取り込んだマイクロカプセルを作製する。また、このマイクロカプセルからの徐放特性と粒子性状との関係について検討を行う。さらに、徐放特性の違いによる植物の育成の違いについて実地試験を行う。

4. 研究成果

(1) 組成傾斜粉体の作製

二酸化炭素を吹き込み調製した高濃度水酸アパタイト (HAp) 水溶液に硝酸カリウムを添加した水溶液を噴霧乾燥することにより得られた粒子の走査型電子顕微鏡写真を図 1 に示す。無添加 (a) では粒径 $1\mu\text{m}$ 程度の微細な球状粒子であるが、硝酸カリウムを添加することで粒子は大型化する傾向が見られた。しかし、硝酸カリウム添加量 0.5wt% となると粒子表面に凹凸が見られ、不定形化する傾向が見られた。このため、本実験においては硝酸カリウム添加量 0.4wt% 以下の条件で検討を行った。

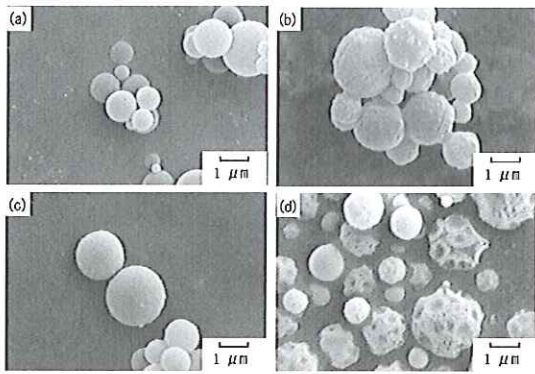


図1 水酸アパタイト-硝酸カリウム系組成傾斜粉体の走査型電子顕微鏡写真

硝酸カリウム添加量/wt%, (a) : 0, (b) : 0.05, (c) : 0.4, (d) : 0.5

一方、これら粒子の破断面の走査型電子顕微鏡写真を図2に示す。硝酸カリウム無添加では中空粒子が生成しており、その壁厚は約 $0.15\mu\text{m}$ と薄い。しかし、硝酸カリウムを添加すると壁厚は増加する傾向が見られ、添加量 $0.4\text{wt}\%$ では約 $0.6\mu\text{m}$ となり、内部がほぼ充填された粒子が得られた。したがって、 $0.5\text{wt}\%$ 以上の濃度では、硝酸カリウムが内部に充填しきれずに表面にまで析出するため不定形化したものと考えられる。

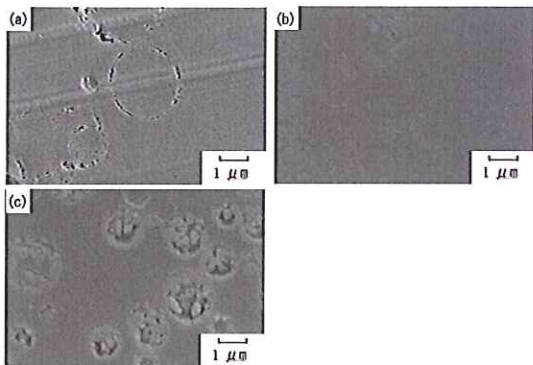


図2 水酸アパタイト-硝酸カリウム系組成傾斜粉体の破断面の走査型電子顕微鏡写真

硝酸カリウム添加量/wt%, (a) : 0, (b) : 0.05, (c) : 0.4

この結果から、当初の計画通りに外壁に難溶性の HAp が、内部に可溶性の硝酸カリウムが析出した組成傾斜粉体を作製することが可能であった。

(2) 各種イオンの放出特性の検討

電気伝導度を用いて充填物の放出特性について検討を行った結果を図3に示す。HAp-硝酸カリウム系混合物では純水中に添加し

た直後に溶解したため、電気伝導度は急激に上昇し、30秒後には一定となった。しかし、作製した組成傾斜粉体では電気伝導度の上昇は緩やかであり、徐々に内部の硝酸カリウムが溶解していることが確認できた。このことから、作製した組成傾斜粉体による内部成分の徐放特性を有することが確認できたが、徐放期間は7~8分程度の短時間であり、土壌中で長期に肥効成分を徐放することは困難であると予想された。この理由について浸漬後の試料について走査型電子顕微鏡から検討を行ったところ、球状粒子は崩壊し、微細な不定形粒子へと変化していたことから、組成傾斜粒子の機械的強度が低く、水中で崩壊したために長期徐放特性を有さなかったものと考えられる。

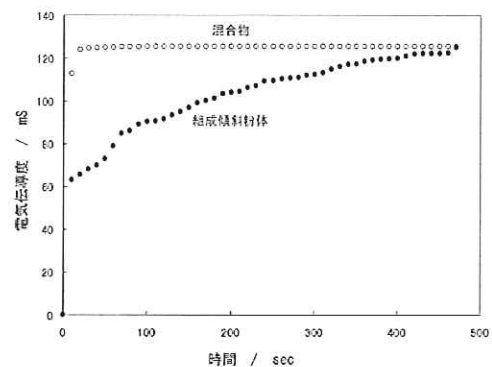


図3 水酸アパタイト-硝酸カリウム系組成傾斜粉体の徐放特性

(3) トマトの栽培実験

作製した組成傾斜粉体を用いて図4に示すような小規模のプランターで簡易的なトマトの栽培実験を行った。



図4 トマトの栽培実験
左：実験開始15日，右：実験開始58日

また、この時のトマトの苗丈について測定した結果を図5に示す。なお、実験は HAp と硝酸カリウムの混合物、組成傾斜粉体を施肥し、プランクとして黒土のみで栽培を行った。この結果、7週間後の結果では施肥しない黒土での生育が低いほかは、混合物と組成傾斜粉体の間で組成傾斜粉体の優位性は見出せなかった。これは、溶液中での実験結果からも明らかなように、粒子の機械的強度が低いために土壌中で崩壊し、短期間で肥効成分を放出してしまったためであると考えられる。

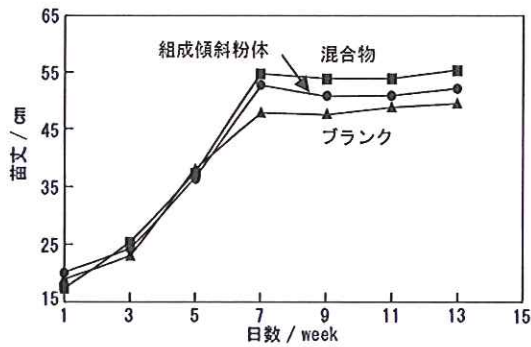


図5 水酸アパタイト-硝酸カリウム系組成傾斜粉体を施肥したときのトマト苗丈の径時変化

(4) 組成傾斜粒子の徐放特性の制御

これまでの研究により、水酸アパタイト-硝酸カリウム系組成傾斜粉体の徐放特性は低いことが明らかとなったが、これはHAp壁厚が薄いため粒子の機械的強度が低いためであると考えられる。このため、粒子の徐放特性を向上させるには壁厚を増大させることが有効であると言える。そこで、HApの代わりに溶解度の高い $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を用いて壁厚の厚いリン酸カルシウム中空粒子を作製した。この粒子を評価するために、超高感度の力学測定装置(島津製作所(株)製ダイナミック超微小硬度計DUH-211に島津製作所(株)製微小圧縮試験機MCT-211の微粒子計測ユニット(20 μm フラット圧子)と解析ソフトを組み合わせた特殊装置)を利用することで、粒子1粒の機械的強度について測定を行った結果を図6に示す。この結果、粒子1粒の圧縮強さは内部までHApで充填されたHAp凝集体では10.7MPa程度であるが、HAp中空体では0.6MPaと低く、きわめて弱いことが確認できた。そこで、HApと比較して比較的溶解度の高い $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ から作製した中空粒子では約5MPaへ向上しており、この粒子内部に硝酸カリウムを析出させることで機能性肥料が作製できるのではないかと考えられる。

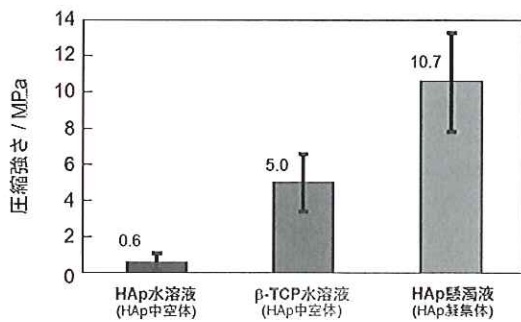


図6 中空粒子1粒の圧縮強さ

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- ① T. Toyama, H. Yoshida, Y. Kojima, N. Nishimiya, "Morphological control of hydroxyapatite precipitate from high-concentration hydroxyapatite solution by microwave irradiation", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 査読有, **18**, (2011) 052002, doi:10.1088/1757-899X/18/5/052002
- ② 遠山岳史, "マイクロ波加熱装置を用いた水酸アパタイトの合成とその応用", *Phos. Lett.*, 査読無, **72**, (2011), 5-9
- ③ 廣田正嗣, 河野健太郎, 早川 徹, 大久保力廣, 中森菜実, 遠山岳史, "擬似体液中におけるUV照射チタンおよびジルコニア上へのアパタイト沈着", *日本再生歯科医学会誌*, 査読有, **9**, (2011), 19-30
- ④ T. Toyama, S. Hattori, Y. Kojima, N. Nishimiya, "Preparation of Compositionally Graded Spherical Particles of Hydroxyapatite/Acesulfam-K by Spray-drying", *J. Australian Ceram. Soc.*, 査読有, **46**, (2010), 10-13

[学会発表] (計7件)

- ① 川又智也, 小泉公志郎, 梅村靖弘, 遠山岳史, "噴霧乾燥法による炭酸カルシウム球状中空体の作製", 第123回無機マテリアル学会学術講演会, 2011.11.18, 佐賀市
- ② 菱澤和樹, 遠山岳史, 小嶋芳行, 西宮伸幸, "高圧二酸化炭素を用いた水酸アパタイトの溶解特性", 第21回無機リン化学討論会, 2011.09.29, 名古屋市
- ③ 藤崎翔平, 遠山岳史, 西宮伸幸, "硫酸置換型アパタイトの溶解特性と肥効の検討", 日本土壌肥料学会2011年度つくば大会, 2011.08.09, つくば市
- ④ T. Toyama, S. Hattori, N. Nishimiya, "Morphological control of hydroxyapatite spherical hollow particles by spray-drying", 12th Conference of the European Ceramic Society, 2011.06.20, スウェーデン
- ⑤ S. Hattori, T. Toyama, Y. Kojima, N. Nishimiya, "Preparation of Hydroxyapatite/Acesulfam-K Compositionally Graded Spherical Particles by Spray-drying Method", 5th International Symposium on Apatites and Correlative Biomaterials, 2010.12.11, オーストラリア

- ⑥ 服部 瞬, 遠山岳史, 小嶋芳行, 西宮伸幸,
“各種リン酸カルシウム水溶液からの水
酸アパタイト中空体の形態制御”, 第 20
回日本無機リン化学討論会, 2010. 10. 07,
東北大学
- ⑦ 遠山岳史, “アパタイトのこれから—水酸
アパタイトの形状制御による歯科材料の
可能性—”, 日本歯科理工学会関東支部平
成 22 年度夏期セミナー, 2010. 07. 29, 鶴
見大学

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.cst.nihon-u.ac.jp/~toyama/research01.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

遠山 岳史 (TOUYAMA TAKESHI)

日本大学・理工学部・准教授

研究者番号：40318366