

はじめに

現在、工業原料として多種多様の無機鉱産物が使用されている。農薬製剤においても、キャリアーとして重要な役割を担っている。「農薬製剤ガイド」¹⁾には、農薬製剤の主な目的として「農薬を使用しやすい形にする。」とあり、この方法として「鉱物質担体で希釈したり、使用時に水で希釈できたりするような形に加工する。」と記載されている。従来、それぞれの無機鉱産物の特性を利用し、各種製剤型に多用されている。

鉱物質由来のキャリアーは、地殻より採取するが故に非常に地域性が強いが、種類が多く体系的に取り扱っている書物も少ないため、全体像が把握しづらい状況である。最近では、鉱物質担体そのものの機能性をより強く求められる傾向にあり、その特性、品質を把握し、継続的に確認していくことが重要と言える。

本講演では、この様な事象を踏まえ、無機鉱産物の採掘から製造に至る方法、下記キャリアー類の特性、地域性について紹介する。

1. 天然無機鉱物

- I. ベントナイト II. 炭酸カルシウム III. クレー・カオリン
- IV. 珪藻土 V. 軽石
- VI. その他（珪砂、珪石、タルク、陶石、ゼオライト、酸性白土、パーライト、
バーミキュライト、アタパルジャイト、硫酸バリウム、石膏）

2. 加工品、植物性担体

- VII. シラスバルーン、軽石発泡品 VIII. 木粉 IX. コルク

Carriers for Pesticide Formulations

Ken-ichi Kimura (Neoraito Kosan Co.,LTD)

Various kinds of inorganic minerals are used as industrial materials. They play an important role as carriers in pesticide formulations. As the mineral carriers are mined from the earth's crust, they show big regionality. Therefore it is not so easy to summarize characteristics of these materials. Recently their functionality tends to be required in the pesticide formulations, and it becomes important to confirm continuously their characteristics and physico-chemical properties. In this presentation, the processes from mining to manufacturing the inorganic minerals and, their characteristics and regionality will be introduced.

1. 天然無機鉱物

I. ベントナイト

1) ベントナイトとは

名前の由来は、アメリカ、ワイオミング州 FortBenton の古い地層中に産する粘土に因んでいる。ベントナイトは火山噴出物である火山灰が変質して生成された粘土物質で、主にモンモリロナイトを主成分とする。

2) 種類

アルカリ金属を多く含む Na ベントナイトと、アルカリ土類金属を多く含む Ca ベントナイトに分類される (Table 1)。

Table 1 Physico-chemical Properties of Bentonite

	Na Bentonite	Ca Bentonite
Degree of Swelling	high	low
pH	9~10	6~8
Wettability to Water	bad	good

3) 供給

①世界のベントナイト生産量 (平成4年集計)

上位は、アメリカ 335 万 t、旧ソ連 200 万 t、ギリシャ 60 万 t、トルコ 44 万 t。

②日本の輸入量 (輸入統計、2011 年度約 20 万 t)

アメリカ 13.6 万 t 中国 6.2 万 t インド 700t

③日本のベントナイト鉱床 (国産ベントナイトの生産量は約 40 万 t)

青森県黒石 (Na 型) 山形県左沢 (Na 型) 新潟県東蒲原 (Na 型)

宮城県蔵王 (Ca 型) 群馬県安中 (Na 型) 島根県出雲 (Ca 型)

4) ベントナイトの改質

Na ベントナイトは、Ca ベントナイトに炭酸ナトリウム (ソーダ灰) を添加することにより $Ca \rightarrow 2Na$ のイオン交換反応を起こし人工的に Na 型としたものである。ヨーロッパでは Na ベントナイトは存在しないが、その需要が高いため、Ca ベントナイトを有効利用する為に発達した技術である。

5) 特性

①膨潤性

ベントナイトは水中では水を吸収して嵩比重の体積の数倍に膨張する (Fig. 1)。このためベントナイトは、別名「膨潤土」とも呼ばれる。この膨潤性により、地面にベントナイトを客土すると降雨により、ベントナイトが膨潤し不透水の膜を作る。

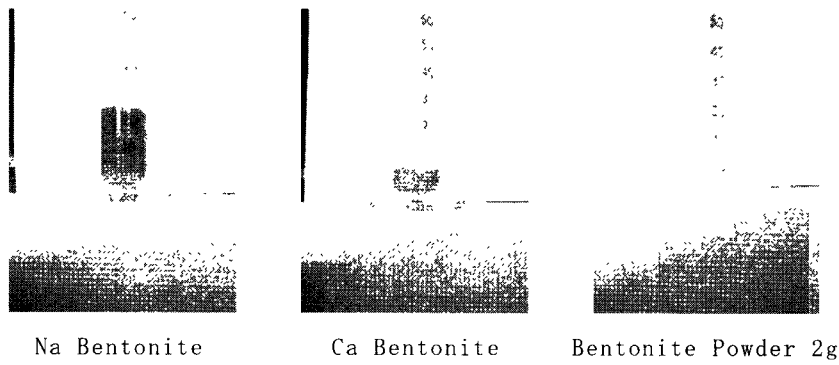


Figure 1 Results of ACC Degree of Swelling Tests

②水分散液中での増粘性、チクソトロピー性

水に分散させると粘性のあるコロイド状の懸濁液となる。この懸濁液は掻き混ぜるとゾル（液状）になり、放置するとゲル（プリン状）になるチクソトロピー性を有する。

③乾燥固結性

水を含んだベントナイトを乾燥させると、乾燥固結性を有する。

④陽イオン交換性（Cation Exchange Capacity：CEC）

ナトリウム、カリウム、カルシウム等の陽イオンを吸着、保持し必要に応じて放出する。この性質を利用して猫砂にベントナイトを使用すると、アンモニアを吸着するため臭いを防止する。ベントナイトは、ゼオライトに次いで CEC が高い鉱物である。

⑤ベントナイト膨潤度と粒剤の拡張についての考察

膨潤力の高いアメリカワイオミングベントナイトと粘土を任意の比率で混合したブレンドベントナイトを調製し、ブレンドベントナイト／炭酸カルシウム（3/7）の押し出し粒（径 1mm、長さ 2mm）を試作した。この粒の 3 度硬水中での拡張状態を確認し、ベントナイト膨潤力と粒の拡張の関係について評価した（Table 2）。

Table 2 Relationship between Swelling Power of Bentonite and Spreading of Granules

Content of Wyoming Bentonite in the Graules (%)	3	9	15	21	30
ACC Degree of Swelling	4.5	9.5	14	19	29
Spreading State					
Spreading Diameter (mm)	5	5	10	6	4

ワイオミングベントナイトの配合量を増加させると ACC 膨潤度は大きくなるが、拡張

は正比例して大きくなるのではなく、ある配合量を境に減少する。この事より同一条件下であれば、粒の拡張には最適のベントナイトの膨潤度があると考えられた。要因として、ベントナイトの止水性が粒の崩壊を阻害していると推測する。

6) 主要用途

鋳物砂粘結剤	25 万 t
土木	15 万 t
ペット砂	10 万 t
その他	農業、土壌改良材、ペレット粘結剤、肥料、練炭、窯業、耐火物

7) 特殊なベントナイト

①精製ベントナイト

ベントナイトから湿式分級により狭窄物を除去し、モンモリロナイトを取り出したものである。原料基準、使用基準により日本薬局方や食品添加物として使用可能となる。モンモリロナイトの増粘性、チクソトロピー性、吸着特性を利用し、化粧品、水系塗料、入浴剤、石鹼、ワイン醸造時の清澄剤、農薬分野で増粘剤として使用されている。

②有機ベントナイト

モンモリロナイトの結晶間にある陽イオンと第4級アンモニウムイオンをイオン交換させることで、水系では膨潤しないが有機溶剤中で膨潤する有機ベントナイトができる。油性塗料、印刷インキ、化粧品、接着剤等に使用される。

II. 炭酸カルシウム

1) 炭酸カルシウムとは

地質時代の有孔虫やサンゴ等の遺骸が堆積、沈殿作用によって生成した岩石（石灰石）である。鉱物組成は、酸化カルシウム(56%)、二酸化炭素(44%)よりなり、天然には僅かに不純物(Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3)を含む。石灰石の中で熱水作用を受け結晶質になった物を大理石と呼ぶ。

2) 供給

日本は鉱産物資源には恵まれていないが、石灰石は北海道から沖縄にかけて分布し埋蔵量が豊富、質も良好であり需要量のほとんどを国内の供給で賄える。各地で見られるカルスト台地、鍾乳洞はこの石灰石よりできている。

3) 種類と用途

①重質炭酸カルシウム

石灰石、大理石を粉砕したものを、重質炭酸カルシウム（重カル）と呼ぶ。平成21年度の重質炭酸カルシウムの生産量は4,400万tである。

中性の水には殆んど反応しないが、塩酸と反応して二酸化炭素を放出する。酸性の水に溶解するが、この石灰水に二酸化炭素を吹き込むと反応して沈殿を生じる。また、熱を加えると酸化カルシウムと二酸化炭素に分解される。pHは8~10のアルカリ性を示

す。また炭酸カルシウムを焼成する事により、生石灰、消石灰ができる。

使用用途は、排煙脱硫(28%)、アスファルト(23%)、飼料(13%)などである。

②軽質炭酸カルシウム

化学反応により微細な結晶を析出させた沈降炭酸カルシウムである。製造方法により、粒径調整、コーティングが可能である。ゴム、プラスチック、シーラント、塗料・インキとして使用される。また、不純物が少ないので食品添加物、化粧品にも使用される。

製造方法を Fig.2 に示す。

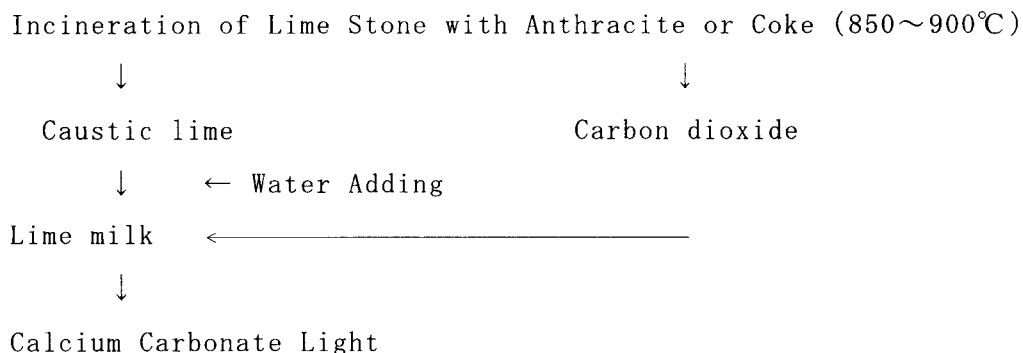


Figure 2 Manufacturing Processes of Calcium Carbonate Light

Ⅲ. クレー・カオリン

1) クレー

①クレーとは

クレー (CLAY) は粘土、白土と訳す。クレーは業界により呼び名が異なるので紛らわしいが、日本では一般に、蠟石 (パイロフィライト) を微粉にした物をクレーと呼ぶ。製紙業界やゴム業界ではカオリン蠟石質のクレーをカオリンクレーと呼ぶ。陶石質、セリサイト質、珪石質の微粉もクレーと呼ぶことがある。パイロフィライト質クレーの化学組成は $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ である。

②産地

福島県福島市、栃木県今市市、兵庫県神埼郡、岡山県三石、広島県庄原市、長崎県東彼杵

③特性

- ・原石は硬度が低く微粉碎しやすい
- ・白色度が高く無害である
- ・化学的に安定で耐酸、耐アルカリ性に優れる
- ・耐火性が高い

④農薬用担体

クレーは農薬用途でDL粉剤用担体として多く活用されているが、以下の問題点を有

する。

DL粉剤用担体の問題点

- ・ 製造時に $10\mu\text{m}$ アンダーが大量に生産されるが、粉剤用と水和剤用の必要数量に大きな差があるため、この処理が必要となる。
- ・ 製品歩留まりが低いため、1日の生産能力に限界がある。
- ・ DL粉剤であってもドリフトが起こる。→ドリフト解消のため、微粒剤Fが製品化されている。

Fig. 3 にDL粉剤用クレーの製造方法を示す。

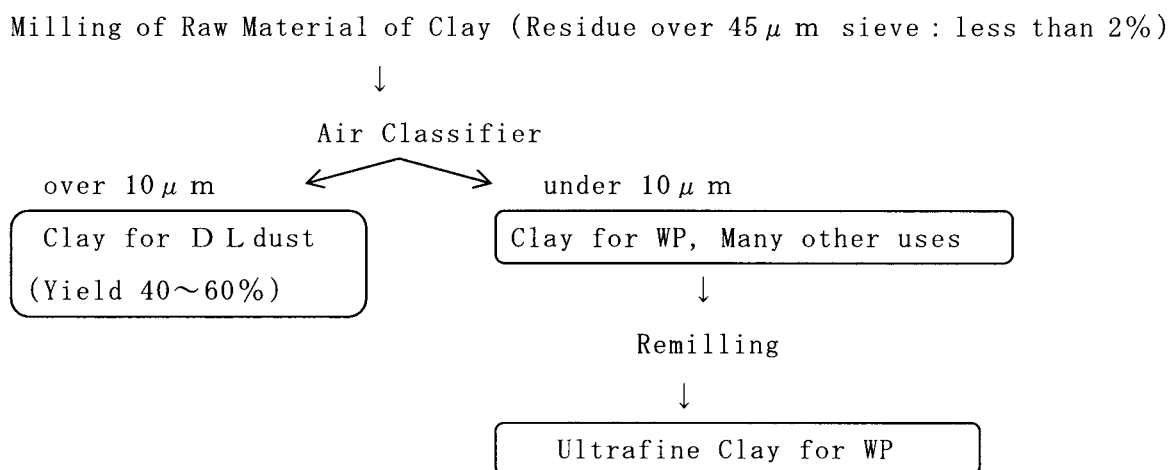


Figure 3 Manufacturing Processes of the Clay for DL Dust

2) カオリン

①カオリンとは

カオリンはカオリナイト、加水ハロイサイト、ハロイサイト等の結晶構造からなる粘土である。カオリンの語源の由来は中国の陶磁器で有名な景德鎮のある浮梁県高嶺で採れる白色の粘土（高嶺土）からきている。窯業界ではチャイナクレーの名称はカオリンの代名詞になっている。カオリナイトの結晶は六角板状を呈する。加水ハロイサイト、ハロイサイトは無定形である。カオリンは $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶水を持った珪酸アルミニウム鉱物である。

②供給

日本国内ではカオリクレーと呼ばれるカオリナイトを含んだクレーは採掘されるが、カオリナイトを主成分としたカオリンは現在輸入に頼っている。輸入量上位国（輸入統計、平成22年）は、アメリカ 544,197t、ブラジル 130,542t、中国 93,381t である。

3) クレー・カオリンの製造方法

- ①乾式粉碎 乾燥→クラッシャー→粉碎→風簾分級→包装
- ②湿式粉碎 粉碎→水簾分級→（漂白）→脱水・乾燥→包装

クレ－・カオリンの製造方法に、水簸という特徴的な方法がある。水簸する事により、

- ・水馴染みを良くする
- ・漂白により白色度を上げる
- ・風簸では困難な微粉を造る
- ・水簸の工程で鉄分等の不純物を除去出来る

等の効用がある。水和剤用クレ－として用いられる。

4) 用途

製紙填料、農薬増量剤、ガラスファイバー、ゴムフィラー、塗料フィラー、クレンザー、建材などに使用されている。

IV. 珪藻土

1) 珪藻土とは

珪藻土は珪藻と呼ばれる藻類の化石である。珪藻が大量に増殖、死滅、沈降し長い年月を経て珪殻と呼ばれるシリカ質の遺骸のみが残り堆積し鉱床となった物である。珪藻の種類は 15000 種以上が知られている。

珪藻の大きさは 10~200 μ m 程度まであり、形状も球形、円筒形、円盤状と多種存在する。珪藻の細胞壁には無数の 0.1~1 μ m 程度の細孔が開いている (Fig.4)。

珪藻土の特性は、この無数の細孔を含む独特の形状と化学的に安定なシリカ質の化学組成に由来する。

工業的にはノーベルが 1866 年にニトログリセリンを珪藻土粉末に吸収させ保持に成功し、ダイナマイトを個体として安全に取扱える様にした事より使用される事となった。

2) 種類

① 堆積場所による分類

海水成

淡水成

② 製造方法による種類

A、乾燥品

B、焼成品

一般焼成品 (鮭肉色)

融剤添加焼成品 (白 色)

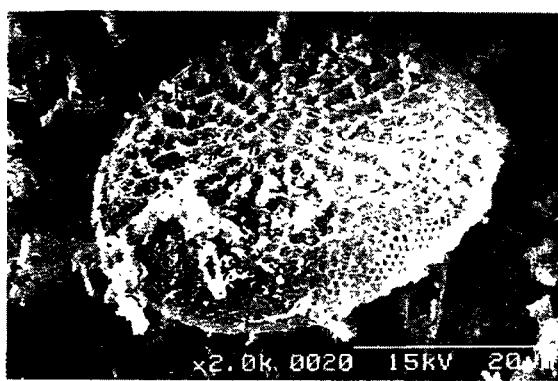


Figure 4 Micrograph of Diatomaceous Earth

3) 供給

珪藻土の埋蔵量は世界で8億tと言われ、世界消費量の200年以上の資源がある。主な産出国は、アメリカ(36%) 中国(19%) 日本(10%) デンマーク(10%) である。

4) 日本の産地

北海道稚内(海水成) 秋田県鷹巣・森吉(海水成) 石川県珠洲(海水成)
島根県隠岐(海水成) 岡山県八束(淡水成) 大分県九重(淡水成)

5) 物性

Table 3 Physico-chemical Properties of Diatomaceous Earth

Items	Dry Product	General Incinerated Product	Product Incinerated after Adding Flux
Appearance	white~fawn gray~reseda	salmon pink	white
True Specific Gravity	2.10	2.25	2.33
Particle Size	fine	cohesive slightly coarse	intensely cohesive coarse
pH	6~8	6~8	9~11
Water Content	less than 10%	less than 3%	less than 3%

珪藻土の細孔の径は0.1~1 μ m程度の比較的マクロな孔であり、孔がÅ単位のゼオライトや活性炭の様な吸着性はない。又、珪殻のシリカは可溶成分が極めて少ない為、食品添加物としても認可されている。

6) 用途

濾過助剤(精製珪藻土の最大用途)、フィラー、建築材料、断熱レンガ、土壌改良材、農薬の水和剤、粒剤の担体として使用されている。

V. 軽石

1) 軽石とは

軽石は火山活動によって火山から噴出された火山噴出物である。噴出後の急激な温度低下、圧力低下により内蔵していたマグマ中の揮発成分が気化、発泡し、その後気泡として多数残った岩石である。

2) 産地

北海道美瑛、石川県金沢市、長野県朝熊町、静岡県新島、埼玉県大谷、鹿児島県薩摩

3) 製造方法

原土採掘→水洗、粘土分除去→湿式篩にて篩分け→乾燥→篩分け

4) 用途

除滓剤、建材、濾過剤、園芸用、農薬用担体

VI. その他の天然無機鉱物

珪砂、珪石、タルク、陶石、ゼオライト、酸性白土、パーライト、
バーミキュライト、アタパルジャイト、硫酸バリウム、石膏

2. 加工品、植物性担体

VII. シラスバルーン、軽石発泡品

シラスもしくは軽石を 900～1000℃で焼成すると軟化して飴状になる。また含有する付着水は急激に膨張される。このため、独立気泡を有した無機質の軽量閉鎖型中空体が形成される。中空のため非常に軽く、水に浮く素材となる。

VIII. 木粉

製材所で発生する鋸挽き粉を原料とし 10mesh 程度の木粉を乾燥、粉碎する事により製造される。日本以外に、中国、アメリカ、ドイツで生産され、樹脂の軽量骨材、線香の燃焼材として使用されている。

IX. コルク

樹皮の下に発達したコルク層を剥いで採取される。コルク層は数年から 10 年程度で再生される。コルクは無数の独立気泡を持った多孔質体で弾力性があり保温性に優れている。ポルトガル、スペインで世界生産の 80%を占める。

おわりに

今回、主に紹介した天然無機鉱物キャリアー類は、多岐に渡るその特性から更なる用途開発が期待されている。今後の農薬製剤研究においても、社会的要求や省力化、安全性の観点から新たな技術開発がなされるはずである。そこに天然無機鉱物の新たな一面が見出されることを期待したい。

引用文献

- 1) 「農薬製剤ガイド」(社) 日本植物防疫協会 (1997 年)
- 2) 「鉱産物の知識と取引」(財) 通商産業調査会 (1986 年)
- 3) 「新時代を築く火山歳出物」V S I (火山珪酸塩工業) 研究会 (1995 年)