

麦飯石の理化学的特性について*

石川勝美**・岡田芳一**・中村博**

要 旨

生態系農業の構築等の視点から、造岩鉱物の特性を生かした微小エネルギー利用の新しい技術開発は重要である。そこで石英斑岩に属する麦飯石による水、土壌の活性化を期し、麦飯石の農業面への効果的導入を図ることを目的として、その理化学的特性について検討した。

〔キーワード〕 麦飯石、石英斑岩、理化学的特性、活性化、生態系農業

Physical and Chemical Properties of "Bakuhan-seki"*

Katsumi ISHIKAWA**, Yoshiichi OKADA**,
Hiroshi NAKAMURA**

Abstract

The development of a new technology using very small energy of minerals is important from the point of view of constructing ecosystem agriculture etc. The physical and chemical properties of "Bakuhan-seki", which belongs to quartz-porphry, were discussed expecting the effective introduction of "Bakuhan-seki" for the activation of water and soil in agriculture.

〔Keywords〕 Bakuhan-seki, quartz porphyry, physical and chemical properties, activation, ecosystem agriculture

I 緒 言

近年、資源・エネルギーの消費量の増加に伴い、地球規模の環境問題が顕在化しつつある。このため多くの産業部門では従来の化石エネルギー依存型の考え方に変化が現れ、化石燃料資源以外の未利用資源の有効利用と併せ、資源・エネルギーの節減とその効率的利用は緊急な課題となっている。特に環境保全や省エネ、生態系農業の構築等の観点からは、高エントロピ産業とは異なる、微小エネルギー利用による低エントロピ生産（非熱的作用による生物系資材の生産）技術の確立が期待されて

いる。とりわけ、岩石の鉱物組成（成分）が生命体の根源と大きく関わる（地球上の最初の生命は海水中で誕生したとされ、海水中の主要無機成分は岩石の鉱物が海水中に溶け込んだものであり、岩石中に多く存在する元素は生体組織中にも多いことが知られている）ことや、生体内の作用機構が元素の分量（濃度）に応じて特徴づけられることに着目すれば、生物、水等を活性化する効果（活性化作用効果）の大きい造岩鉱物の特性を生かした素材開発は極めて重要と考えられる。

わが国は、太平洋プレートとフィリピン海プレートの二つのプレートを有するアジア大陸の辺縁部に位置しており、地殻変動は激しく、複雑な地質構造となっている。このため、色々なタイプの鉱床があり、火成岩の種類も豊富である。しかし、岩石の中には組成・組織が複雑であったり、

* 1994年4月 第53回 農業機械学会 年次大会（九州大学）にて一部講演

** 宮崎大学農学部（〒889-21 宮崎市学園木花台西1-1、☎0985-58-2811 内3520） Faculty of Agriculture, Miyazaki University, Miyazakishi, 889-21 Japan

経済的、社会的および技術的諸要因等によりその利用範囲が限定されているものも少なくない。

その一つに火成岩中の石英斑岩に属する岩石である麦飯石がある。本岩石は古来漢方薬の材料として重用されており、文献にも薬石として、天然薬に関する中国の本草書「本草図経」(蘇頌ら, 1061年), 「本草品彙精要」(劉文泰ら, 1505年), 「本草綱目」(李時珍, 1590年)等に収載されている。またわが国でも「本草綱目啓蒙」(小野蘭山, 1803年)において紹介されている。これら本草書中に麦飯石の産地や特徴, 医効効能等が解説されているが, 特に色, 形態および性質については, 一貫して「色は黄白色, 大きさは一様でなく, 豆や米のような粒点があり, 麦飯のむすびのような形状。性質は甘, 温, 無毒。」と記されている。

益富ら¹⁾は1955年, 岐阜県加茂郡白川町で産出される岩石を「本草綱目」記載の麦飯石と同定した。また大野ら²⁾は本麦飯石に対する放射能(β 線, γ 線)試験を行い, 希元素や放射能は認められないことを報告している。さらに大野³⁾, 太田⁴⁾は細菌に対する吸着効果, 椿ら⁵⁾は, 接触性皮膚炎に対する抗炎症効果についてそれぞれ報告している。また高橋ら⁶⁾は乳牛の飼料への添加による乳量の増加効果を認めている。

上記の如く, 麦飯石の生体への作用効果は学術的にも明らかにされつつあるが, 作用機構については未解明な点が多く, 再現性を得る上での条件は必ずしも明確でない。このため, 麦飯石の作用機能を活用した新たな技術開発を図るには, 現象作用のより詳細な解明が必要となる。

一方, 土壤汚染や水質汚濁など栽培環境の悪化は, 土壤病害の発生や根の生理障害など作物の活力を低下させる大きな要因ともなっている。

そこで本研究では, 麦飯石による水の活性化と土壤の浄化能の向上を期し, 従来の土壤改良剤とは異なる活性化資材としての麦飯石の農業面への効果的導入を図ることを目的として, その理化学的特性について検討したので報告する。

II 実験材料および方法

1. 供試麦飯石の化学組成および放射能試験

岐阜県白川町産出の麦飯石は濃飛流紋岩を貫いて, 岩脈あるいは小岩株をなす(図1)が, 個々



図1 麦飯石層(岐阜県白川町)

Fig. 1 Layer of "Bakuhan-seki"

の外観は, 淡黄褐色の石基の中に白い長石の斑晶と, 灰色を呈する石英の結晶が象がんとされたように散りばめられており, 黒雲母は酸化され, その結果生じた酸化鉄が散在している。また長石(アルカリ長石)は風化し, カオリン化している。さらに自然の熱水や炭酸ガスにより炭酸化作用を受け, 炭酸塩鉱物の溶出により生じた多孔質性をも有している。しかし, その成因については定かではなく, 中生代末から新生代初め(5000万年~7000万年前)にかけて噴出・貫入した火成岩(花崗岩質ペグマタイト)と推定され, この時代の花崗岩質ペグマタイトには放射性元素を含むことが知られている⁷⁾。

そこで本実験では麦飯石と, 同じく白川町産出の石英斑岩に対して, 常法(珪酸塩分析法)により化学組成の比較を行った。さらに麦飯石に対しては, 放射能(α 線, β 線)試験と蛍光X線分析法および原子吸光分光光度計による微量成分の定量分析も行った。

2. 理化学性

麦飯石の理化学的特性を調べるため, 真比重(ピクノメータ法), 飽和透水係数(定水位法), pH(H_2O 法), 交換性陽イオン(Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} の4種)の定量分析と陽イオン交換容量(CEC:コンウェイ微量拡散法)の測定を行い, さらにpH緩衝能についても調べた。なお, 試験には粒径0.5~1.5mmのものを供試した。また比較のため, 市販の土壤改良剤としてゼオライト(珪酸塩鉱物資材, 合成ゼオライト:神協産業製)とイソライト(珪藻土焼成粒, イソライト工業製)も供試した。

3. 比表面積の測定

比表面積は吸着、溶解などの化学的变化をはじめ、透水性、保水性、膨潤収縮性等の物理的特性とも大きな関係がある。そこで、比表面積の測定には、多くの吸着剤の蒸気吸着に見られるBET無限吸着式を採用して検討した。

4. 吸着に関する試験

岩石の多孔質性は種々の物質を吸着する性質を有する。そこで水銀圧入法により孔径の測定を行った。また農薬に対する吸着性を検討するため、逆浸透膜—イオン交換法により製造した精製水1リットルにCAT水和剤（商品名：シマジン、分子量201）1.1gを入れて攪拌調整したサンプル液に麦飯石100gを入れ、CAT量の変化について調べた。試験区は、次の4試験区とした。すなわち、サンプル液に麦飯石を入れ24時間静置した区（No. I）、サンプル液に麦飯石を入れ20分間超音波照射した区（No. II）、サンプル液を20分間超音波照射した区（No. III）、サンプル液の無処理区（対照区）とした。分析装置はガスクロマトグラフ質量分析装置（日本電子D-300型）を用い、基準物質をジエチルヘキシルアミン（分子量241）としてCAT量を分析した。超音波発生装置は島津理化学器械製（SUS-100型、共振周波数42kHz）を使用した。

III 実験結果および考察

1. 化学組成

表1に麦飯石と石英斑岩の化学組成の比較を示す。いずれも類似の成分傾向を示し、主成分は無水珪酸と酸化アルミニウムである。麦飯石ではそれぞれ69.76%、14.01%であるが、石英斑岩では62.54~75.64%、12.31~17.56%であった。また40kV、30mAの一次X線（Cr）を麦飯石試料に照射し、X線スペクトルを測定した結果、微量ながら多くの物質が存在していることから、他の岩石に比べ多物質で構成される岩石であることが判明した。この中で定量できた金属を表2に示すが、Cu、Zn、Pb、Sr、Ba等の微量元素はいずれも細胞内代謝過程において重要な意義をもつことが知られている。

2. 麦飯石に対する放射能試験

試料を真空容器に入れ、表面障壁型半導体検出

表1 化学組成の比較

Table 1 Comparison of chemical composition

化学式	石英斑岩 (g/100g)	麦飯石 (g/100g)
SiO ₂	62.54~75.64	69.76
Al ₂ O ₃	12.31~17.56	14.01
MgO	2.63~3.76	3.55
K ₂ O	3.15~8.78	3.19
Na ₂ O	2.98~4.78	3.16
CaO	0.56~3.64	2.00
FeO	0.98~2.72	1.40
Fe ₂ O ₃	1.03~2.85	1.29
TiO ₂	0.21~0.88	0.30
P ₂ O ₅	0.21~0.34	0.26
MnO	0.01~1.26	0.02

表2 麦飯石の微量成分分析

Table 2 Trace analysis of "Bakuhan-seki"

		金属				
Cu	Zn	Pb	Sr	Ba		
45.0	41.7	28.4	25.2	14.3		

単位：ppm

表3 放射能（β線）試験

Table 3 Test of β-radioactivity

麦飯石	バックグラウンド
34.9±1.08	34.1±1.07

注：数値（単位cpm）はGM計数管で30分間のもの

器で測定したが、α線は検出されなかった。またGM計数管で30分間β線の測定を行ったところ（表3）、試料の計数率は34.9±1.08cpm、バックグラウンドの計数率は34.1±1.07cpmとなり、β線も検出されなかった。これより麦飯石試料には放射能核種は含まれず、大野らの試験結果²⁾とほぼ一致した。

3. 理化学性

表4によれば、麦飯石の真比重は2.636でゼオライト（2.378）、イソライト（2.239）に比べやや大きく、また飽和透水係数（cm/s）は麦飯石で 1.49×10^{-1} となり、透水性は中位であるが、イソライトの 9.73×10^{-2} 、ゼオライトの 4.26×10^{-3} に比べ高いといえる。一方、pHは麦飯石が最も小さく、5.78で弱酸性であるが、CEC（meq/100g）は2.37となり、ゼオライト（162.21）とイソライト（0.02）の中間的な値を示した。交換性陽イオン

表4 理化学性
Table 4 Physical and chemical properties

	pH	真比重 (-)	仮比重 (g/cm ³)	飽和透水係数 (cm/s)	交換性陽イオン				CEC (meq/100g)
					Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	
麦飯石 (0.5~1.5mm)	5.78	2.636	1.45	1.49×10 ⁻¹	1.56	1.87	14.21	3.50	2.37
ゼオライト (神協産業製)	6.68	2.378	0.83	4.26×10 ⁻³	656.40	305.62	396.83	42.63	162.21
イソライト (珪藻土焼成粒)	6.38	2.239	0.72	9.73×10 ⁻²	3.07	2.05	3.32	3.43	0.02

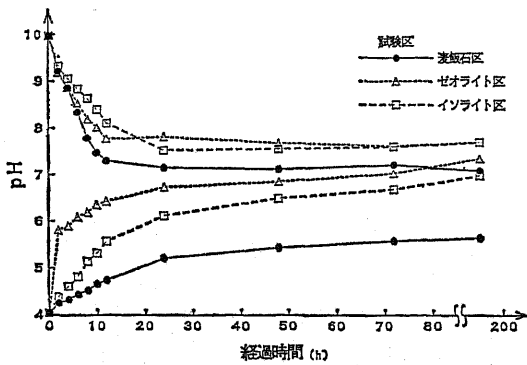


図2 nH 緩衝特性

Fig. 2 Characteristics of pH-buffer

(Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺: meq/100g) は水の状態変化と大きな関わりがあり、水の構造化にとっても重要な因子である¹¹⁾。これら各陽イオンは適量が望まれるが、ゼオライトでは相対的に多く、それぞれ 656.40, 305.62, 396.83, 42.63 であるが、麦飯石では 1.56, 1.97, 14.21, 3.50 程であった。

図2は精製水をアルカリ (NaOH) と酸 (HCl) を用いて pH を 4 と 10 に調整し、これに供試材料を各 100g/dm³ 投入して静置させ、水温 25°C の一定条件下で pH の経時変化を調べた結果を示す。これによれば、pH10 の調整水に対してはゼオライト区で 7.76 (12時間後)、7.62 (72時間後)、イソライト区では 8.12 (12時間後)、7.51 (24時間後) となるが、とくに麦飯石区の変化は著しく、8.84 (4時間後)、7.28 (12時間後) となり、さらに 48 時間後には 7.09 まで低下した。一方、pH4 の調整水に対してはゼオライト区、イソライト区に比べて麦飯石区の pH の変化はやや緩慢

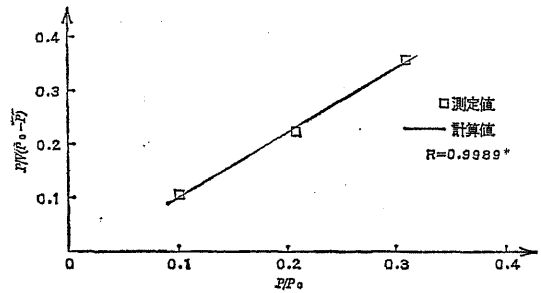


図3 P/P_0 と $P/(P_0-P)$ との関係

Fig. 3 Relationship between P/P_0 and $P/(P_0-P)$

であり、ゼオライト区の 5.81 (2時間後)、7.04 (72時間後)、イソライト区の 5.55 (12時間後)、6.66 (72時間後) に対し、麦飯石区では 5.22 (24時間後)、5.65 (195時間後) となった。これより麦飯石にはとくにアルカリ性水に対しては中性に近づける緩衝作用が認められた。

4. 比表面積

一般に一定温度下での固体表面におけるガスの吸着量と平衡圧との関係は、吸着等温線で示され、BET式は次式で表される。

$$P/V(P_0-P) = 1/(V_m \cdot C) + (C-1)P/P_0(V_m \cdot C)$$

ここで、 P_0 : 吸着温度におけるガスの飽和蒸気圧、 P : 蒸気圧、 V : 蒸気圧 P のガスと吸着平衡にある吸着ガス量、 V_m : 単分子層吸着量、 C : BET 定数

吸着ガスとして不活性な窒素ガスを使用した場合の、 $P/V(P_0-P)$ と P/P_0 の関係を図3に示す。

これより、 $0.101 < P/P_0 < 0.320$ の範囲におい

て、実測値より得られた直線式は高い相関関係を示したことから、本測定においてBET法は適用できるといえる。図3の関係式より、切片と勾配はそれぞれ -0.019 , 1.204 となり、 C は -61.797 , V_m は 0.844 となる。ここで、単分子層吸着量を分子数に換算すれば、比表面積 $S(\text{m}^2/\text{g})$ は

$$S = 16.2 \cdot V_m \cdot 6.02 \cdot 10^{24} / 22400 = 3.67$$

を得る。これは通常の土壌固相と同程度の大きさといえる。

5. 吸着に関する作用効果

走査型電子顕微鏡（日本電子 JSM-35C型）によるミクロな試料表面の形状観察を行うため、麦飯石を粉碎して目開き $25 \times 10^{-6}\text{m}$ のふるいを通じた試料（乾燥状態）を作成し、これに観察精度を上げるため金蒸着を施した。図4に加速電圧 15kV 、倍率 20000 倍での多孔質状態の観察写真（下線の大きさは 10^{-6}m ）を示す。また図5に孔径の累積分布を示す。これより、孔径は $100 \times 10^{-10} \sim 35000 \times 10^{-10}\text{m}$ の範囲であり、中位径（累積値50%相当）は $1048 \times 10^{-10}\text{m}$ 、モード径は $1124 \times 10^{-10}\text{m}$ である。さらに電子顕微鏡観察による単位面積あたりの孔数は約 $83000/\text{cm}^2$ であることから、微細かつ多孔な孔径分布をもつことがわかる。

CAT 水和剤に対する吸着試験の結果（表5）より、対照区のCAT量を100%とすると、いずれの処理区もCAT量は減少し、麦飯石処理区（No. I）では16%となり、除去率は84%となった。また超音波処理によるCATの分解作用効果も認められ、とくに超音波処理と麦飯石との組み合わせ（No. II）による効果は大きく、CAT量の除去率は90.7%を得た。

上記の吸着試験結果は活性化作用効果と関わりのおおきい、麦飯石固有の構造と関係するといえる。すなわち、一般に珪酸塩鉱物は Si-O の正四面体が三次元的に配列した立体構造であり、構造の末端は $-\text{SiO}$ 基となり、その基に金属元素が結合していることが知られている⁸⁾。

一方、麦飯石の斑晶長石（アルカリ長石）は通常の長石と異なり風化・カオリン化しており、かつ多孔質である。また長石の一部は1/10N塩酸中で発泡し溶解する程の方解石に変質している（図6）。さらに麦飯石中の物質は水と作用すること

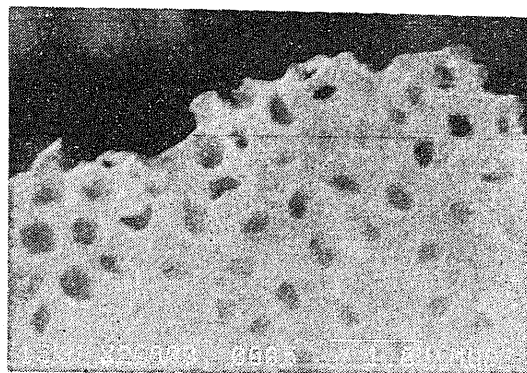


図4 多孔質状態の電顕写真（20000倍）

Fig. 4 Scanning electron microphotograph of porosity

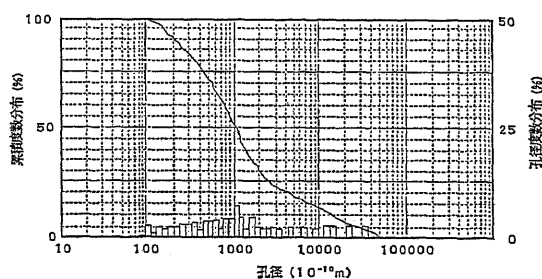


図5 孔径の累積分布

Fig. 5 Cumulative distribution of pore diameter

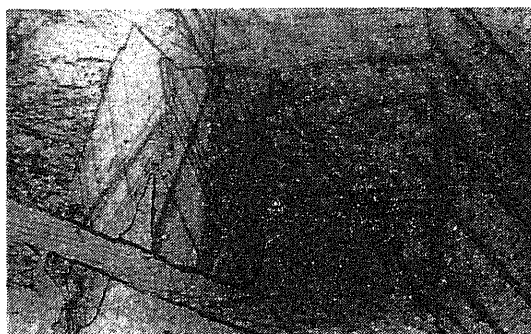


図6 長石の顕微鏡写真

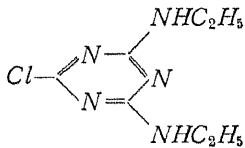
Fig. 6 Microphotograph of feldspar

表5 CAT 水和剤に対する吸着効果
Table 5 Effect of absorption for CAT water-dispersible powder

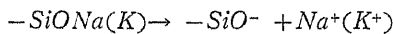
試験区	CAT量 (%)	除去率 (%)
I	16.0	84.0
II	9.3	90.7
III	26.7	73.3
対照区	100	

によりイオン化し易くなっている。これらのことは麦飯石が触媒機能を発揮しやすい構造となっていることを意味しており、 $Si-O$ の正四面体の配列形から生じる鎖状分子の集まりからなる結晶微粒子(ミセル)を形成⁹⁾し、これに接触する水の層は電気二重層¹⁰⁾を形成してイオン交換機能を呈するものといえる。

従って、吸着効果は多孔質性による物理的吸着のみならず、極性をもつことによる電気化学的吸着によるものと推察できる。CATの構造式は



であり、また $-SiO$ 基はイオン結合性のため



となることから、CATの吸着は $-SiO$ 基とCAT中の正に荷電した窒素原子との結合により生じると考えられる。

また孔径の大きさは交換し得るイオンの種類と関係するが、麦飯石は単位面積あたりの孔数及び孔径範囲が比較的大きいことから、イオンの選択制限はゆるくなるものと期待できる。

IV 摘 要

環境保全や省エネ、生態系農業の構築等の観点から、活性化作用効果の大きい造岩鉱物の特性を生かした技術開発を図るため、石英斑岩に属する麦飯石の理化学的特性について検討した。

1) 麦飯石は他の岩石に比べ、多物質で構成される岩石であり、主成分は無水珪酸と酸化アルミニウムであるが、長石はカオリン化しており、方解

石に変質している。

2) 本岩石には放射能核種(α 線, β 線)は含まれないことを確認した。

3) 0.5~1.5mmの粒径に対しては、 $pH(H_2O)$ は5.78の弱酸性であり、CECは2.37meq/100g、また飽和透水係数は0.149cm/sであった。

4) 目開き $25 \times 10^{-6}m$ のふるいを通じた粒子の孔径は $100 \times 10^{-10} \sim 35000 \times 10^{-10}m$ 、孔数は約 $83000/cm^2$ で微細かつ多孔な孔径分布を有する。

5) アルカリ性水に対しては中性に近づける緩衝作用があり、農薬(CAT水和剤)に対する吸着効果も認められた。

引用文献

- 1) 益富壽之助: 原色岩石図鑑, 保育社, 39, 1990
- 2) 大野武男, 山崎信子, 大岩幸一郎, 田中功男, 島田敦子, 浅野充子: 麦飯石の研究, 岐阜薬科大学薬品分析化学教室, 1961
- 3) 大野武男: 石薬「麦飯石」に関する実験と考察, 稲沢女子短期大学研究紀要, 7, 1-18, 1985
- 4) 太田光輝: カーネーション萎ちょう細菌病防除に関する研究, 関西病虫害研究会報, 23, 81-82, 1981
- 5) 樺 俊和, 岩崎郁美, 小野島優子, 飯倉洋治: 接触性皮膚炎に対する麦飯石の基礎的検討, 医療, 47(5), 331-334, 1993
- 6) 高橋淳根, 高橋 清: 乳牛に対する麦飯石粉末の飼料添加効果, 畜産の研究, 44(1), 53-54, 1990
- 7) 長島乙吉: 薬石の研究, ミネラル総合研究所, 1-177, 1962
- 8) 原 伸宣, 高橋 浩: セオライト, 講談社, 1990
- 9) 触媒学会: 元素別触媒便覧, 地人書館, 1978
- 10) 石黒孝義: 基礎工業電気化学, 産業図書, 1981
- 11) 上平 恒, 逢坂 昭: 生体系の水, 講談社, 1989
- 12) M. Ja. シュコーリニク: 植物の生命と微量元素, 農文協, 1982

(原稿受理平成6年6月20日・質問期限平成7年5月31日)