

溶成リン肥含有成分溶出の過程*

吉 川 義 一
(農学部 土壤学・肥科学研究室)

Release of the Component Ions of Fused Magnesium Phosphate into Water

Giichi YOSHIKAWA

Laboratory of Soil Science and Plant Nutrition, Faculty of Agriculture

Abstract: Small amounts of the component ions of fused magnesium phosphate (Yoseirinpi, FMP) were released into water when FMP was shaken with water. The following orders were observed in the rate of release: cations > anions, Ca > Mg, phosphate > silicate. The results suggested that the (Ca-PO₄) part of FMP was released faster than the (Mg-SiO_x) part from the surface into water.

Following two stages in the release of the component ions into water were suggested.

The first stage: the release of Ca and Mg ions from the surface by the partial hydrolysis of (Ca-PO₄) and (Mg-SiO_x).

The second stage: the dissolution of the partial-hydrolyzed (Ca-PO₄) and (Mg-SiO_x).

The promoting and depressing factors for the release of the component ions were examined also.

緒 言

溶成リン肥は、リン鉱石に蚊紋岩を加え、溶融後急冷して製造される、ガラス構造をもつリン肥であり、リン酸のほか、苦土、ケイ酸、アルカリ分などの有効成分を含み、酸性土壌、火山灰土壌、老朽化水田土壌などの低位生産土壌で高い肥効を示すことが知られている。

安藤ら¹⁾は、溶成リン肥のガラス構造を次のように考察した。リン酸は大部分が PO₄³⁻として、ごく一部が P₂O₇⁴⁻として存在する。ケイ酸は Si₂O₇⁶⁻、Si₃O₁₀⁸⁻、Si₄O₁₃¹⁰⁻ のような鎖状イオン(長さ 5~10 Å)として存在する。これらのアニオンは入り乱れて存在し、その間に Ca、Mg などのカチオンがアトランダムに存在して負荷電を中和している。

金沢^{2,3)}は構造化学的検討から、溶成リン肥のガラス構造について次のように結論した。溶成リン肥は (Ca-PO₄) 部分と (Mg-SiO_x) 部分よりなる、微視的には不均質なガラスである。前者は、PO₄ 四面体に Ca が結合した形のリン酸三カルシウムを主体にした部分である。後者はガラス化に寄与する部分であり、SiO_x は巨大イオン構造ではなく、切断された形の比較的小型のイオンである。そして、後者に前者が溶け込んだような形をしている。Nozadze⁴⁾も、イオンポテンシャルに基づいて溶成リン肥の構造を考察し、金沢と同様の結論を述べている。

溶成リン肥は水に難溶であるが、クエン酸にはよく溶ける。金沢⁵⁾は、この特性がそのガラス構造と密接な関係をもつことを指摘し、ガラス成分とクエン酸との易溶性錯体形成が溶解における重要な因子であり、また、クエン酸は溶出成分を安定に保つ効果をもつことを明らかにした。安藤ら¹⁾も、溶成リン肥のクエン酸による溶解の過程について報告している。

* 日本土壤肥料学会、昭和50年度大会(伊勢市)で概要を発表

溶成リン肥のガラス構造と肥効との関係については、馬場^{6,7)}、三井ら⁸⁾の研究がある。馬場は、化学組成から溶成リン肥のガラス構造を考察し、ガラス構造と炭酸水に対する溶解性、肥効との関係について検討した。三井らは、土壌中における溶成リン肥の溶解と作物根によるリン酸吸収について、「接触溶解吸収機構」を提唱した。その骨子は次のとおりである。溶成リン肥が土壌コロイドあるいは作物根と著しく接近すると、土壌コロイドあるいは作物根の交換性 H と、溶成リン肥粒子表面の Ca, Mg の間に接触交換がおこり、その結果、溶成リン肥のガラス構造が外側から破壊され、リン酸は水溶性となり、溶出し、作物根に吸収される。

本研究は、ガラス構造をもつ溶成リン肥が土壌中でどのような反応、過程で溶解し、肥効を呈するかを詳しく解析するための基礎として、水中における溶成リン肥含有成分の溶出過程、およびこれに関与する因子について検討したものである。

試料と実験法

1. 溶成リン肥

市販溶成リン肥より粒径 0.25–1.0 mm の部分を網フルイを用いて分離し、供試した。分離は、分離部分に微細粒子が残留しないように、特に注意しておこなった。

2. カチオン交換樹脂

強酸型イオン交換樹脂 アンバーライト CG 120 を塩酸で処理後、1 mol/l の塩化カルシウム、塩化マグネシウム、または塩化カリウム溶液で処理した。次いで水洗、風乾し、Ca 型、Mg 型、K 型の各樹脂を調製した。それぞれ CaR, MgR, KR と略称する。

3. 実験法

250 ml のポリエチレン製細口ビンに 25°C の蒸留水あるいは各種溶液 150 ml をとり、溶成リン肥 15 g、あるいは溶成リン肥 15 g と樹脂 1.5 meq を添加し、25°C 定温で一定時間振とう（振幅 7 cm, 130 往復/min）した。吸引濾過し、濾液の各成分を定量し、pH を測定した。(Ca + Mg) と Ca は EDTA 法（逆滴定法）で定量し、Mg は両定量値の差より求めた。P は塩酸・モリブデンブルー法、Si はケイモリブデンブルー法（酒石酸添加によりリン酸の影響を除く方法⁹⁾）で、いずれも鳥津ボッシュロム回析格子型光電比色計 SP-20 型を使用し、定量した。なお、測定波長は、それぞれ 660 m μ 、830 m μ である。pH は、日立堀場 pH メータ F5ss 型で測定した。

実験結果

1. 各成分の溶出過程

Fig. 1 は、溶成リン肥–水系の液相における各成分濃度および pH の時間的变化を示したものである。溶成リン肥が水と接触すると、各成分の溶出が速におこり、同時に液相の pH は上昇する。液相組成の変化から、成分によって溶出の過程が異なることが認められるが、Ca と P、Mg と Si の間に濃度変化の対応が認められる。すなわち、Ca と P の濃度は速かに最高濃度に達した後漸減し、Mg と Si の濃度は急増した後なお漸増する。Table 1 は、液相における各成分のモル比の時間的变化を示したものである。初めは、溶成リン肥自体の値よりも高く、時間とともに減少し、カチオンはアニオンよりも、カチオンについては Ca が Mg よりも、アニオンにつ

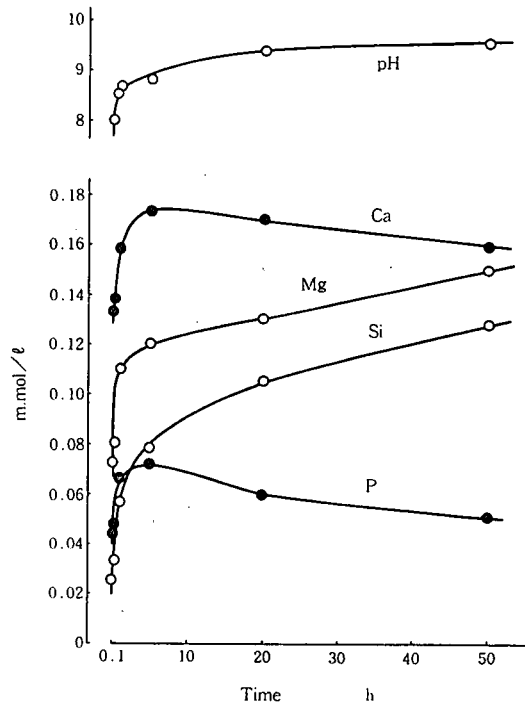


Fig. 1 Composition of the liquid phase in FMP-water system.

Table 1. Composition of the liquid phase in FMP-water system

Phase	Time	Mole ratios				
		(Ca+Mg)/(P+Si)	Ca/Mg	P/Si	Ca/P	Mg/Si
Solid*		1.6	1.1	0.84	1.7	1.4
Liquid	6 min	2.9	1.9	1.8	3.1	2.9
	15	2.7	1.7	1.8	2.8	2.5
	1 h	2.3	1.4	1.3	2.4	2.2
	5	2.0	1.5	0.95	2.4	1.6
	20	1.9	1.3	0.60	2.8	1.3
	50	1.7	1.1	0.40	3.1	1.2

* FMP used

いてはリン酸がケイ酸よりも優先的に溶出することがうかがわれる。なお Ca/P は、Ca と P の対応した濃度低下がおこり始める 5 h 前後から増大する。Ca と P については、溶出後に複雑な二次的反応のおこることが示唆される。

2. カルシウム塩溶液、マグネシウム塩溶液中におけるアニオンの溶出

Table 2. は、溶成リン肥-塩化カルシウム溶液系、溶成リン肥-塩化マグネシウム溶液系、および対照としての溶成リン肥-水系における液相組成の時間的变化を示したものである。

塩化カルシウム溶液系では、液相の P 濃度は著しく低く、かつ時間とともに急減し、Ca²⁺ は、

Table 2. Composition of the liquid phases in FMP-chloride solution systems

	Time	-CaCl ₂		-MgCl ₂		-Water
		0.01*	0.1*	0.01*	0.1*	
P**	15 min	0.016	0.003	0.036	0.040	0.055
	1 h	0.016	0.014	0.040	0.061	0.058
	5	0.017	0.015	0.084	0.108	0.060
	15	0.006	0.001	0.090	0.131	0.059
	25	0.001	0.001	0.093	0.146	0.056
Si**	15 min	0.017	0.011	0.022	0.025	0.037
	1 h	0.027	0.026	0.029	0.036	0.051
	5	0.076	0.064	0.084	0.093	0.085
	15	0.103	0.099	0.085	0.151	0.119
	25	0.128	0.129	0.113	0.161	0.134
pH	15 min	7.4	6.5	7.7	7.5	9.0
	1 h	7.6	7.4	8.5	8.6	9.3
	5	8.0	7.7	8.8	8.7	9.5
	15	8.9	8.4	9.0	8.9	9.5
	25	8.9	8.6	9.0	8.9	9.3

* mol/l ** m.mol/l

溶成リン肥からのリン酸の溶出を抑制するのみならず、僅かに溶出したリン酸を沈澱化させる作用をもつと考えられる。塩化マグネシウム溶液系の液相 P 濃度は、初めは対照よりも低いが、その後対照よりも明らかに高い濃度を示す。Mg²⁺ は、Ca²⁺ とは対照的に、リン酸の溶出に対して促進的に作用し、また、溶出したリン酸を液相に安定に保つ効果をもつと考えられる。この効果は、既に指摘しているが¹⁰⁾、Mg²⁺ の濃度増大とともに著しくなる。

塩化カルシウム溶液系における液相の Si 濃度は、対照と類似して時間とともに増大するが、対照よりも低く、Ca²⁺ は、ケイ酸の溶出に対して僅かに抑制作用を示すと考えられる。塩化カルシウム溶液の濃度の影響は明らかでない。塩化マグネシウム溶液系における液相の Si 濃度も時間とともに増大するが、対照との関係は塩濃度によって異なる。0.01 mol/l 溶液の場合は、対照よりも低い濃度で推移し、Mg²⁺ がケイ酸の溶出に対して僅かに抑制作用を示すように見える。0.1 mol/l 溶液の場合は、初めは対照より低い濃度を示すが、数時間後に対照を上廻り、Mg²⁺ がケイ酸の溶出に対して促進効果をもつように見える。このような対照との関係は、上記の、同じ系における P 濃度の対照との関係と類似している。

3. CaR, MgR 共存とアニオンの溶出

Table 3. は、溶成リン肥-CaR-水系、溶成リン肥-MgR-水系、および対照としての溶成リン肥-水系の液相組成を示したものである。

溶成リン肥-CaR-水系、すなわち溶成リン肥より溶出した Mg²⁺ が CaR に交換吸着され、液相のカチオンの大部分が Ca²⁺ となる条件では、P については、前述の溶成リン肥-塩化カルシウム溶液系と類似して、対照より低濃度を示すが、Si については、対照よりも高い濃度を示す。溶出した Mg²⁺ を液相外へ除去すると、ケイ酸の溶出が促進されることが示唆される。

溶成リン肥-MgR-水系、すなわち溶成リン肥より溶出した Ca²⁺ が MgR に交換吸着され、液相のカチオンの大部分が Mg²⁺ となる条件では、P は対照よりはるかに高い濃度を示し、リン

Table 3. Composition of the liquid phases in FMP-CaR-water and FMP-MgR-water systems

	Time	-CaR*-water	-MgR*-water	-water
Ca**	1 h	0.62	0.10	0.49
	20	0.62	0.13	0.56
Mg**	1	0.16	0.88	0.23
	20	0.31	1.17	0.48
P**	1	0.050	0.145	0.041
	20	0.019	0.203	0.034
Si**	1	0.040	0.035	0.030
	20	0.202	0.158	0.143
pH	1	7.6	7.6	8.4
	20	8.1	8.1	8.9

* 10 meq per 100 g of FMP ** m.mol/l

酸の溶出が促進されるとともに、溶出リン酸は液相中に安定に保たれると考えられる。Si 濃度は、対照より僅かに高い濃度を示す。

4. KR 共存とアニオンの溶出

Table 4. は、溶成リン肥-KR-水系と対照としての溶成リン肥-塩化カリウム溶液系の液相組成を示したものである。KR を共存させ、溶成リン肥から溶出した Ca^{2+} と Mg^{2+} を交換吸着によって液相から除くと、リン酸およびケイ酸の溶出が著しく促進され、またこれらが液相中で安定に保たれることが認められる。なお、アニオンに対する著しい溶出促進が K^+ によるものでないことは、対照の液相組成から明らかである。

Table 4. Composition of the liquid phase in FMP-KR-water system

	Time	-KR*-water	-0.01 M KCl
Ca+Mg **	1 h	0.09	0.84
	20	0.16	1.08
P**	1	0.481	0.064
	20	0.945	0.037
Si**	1	0.086	0.034
	20	0.475	0.145
pH	1	9.5	8.3
	20	10.2	8.9

* 10 meq per 100 g of FMP ** m.mol/l

5. EDTA 溶液中におけるアニオンの溶出

Table 5. は、溶成リン肥-EDTA 溶液系と対照としての溶成リン肥-希酸系の液相組成を示したものである。EDTA 溶液系における液相の P 濃度と Si 濃度は著しく高く、希酸系に匹敵する。希酸系で認められる P 濃度の低下現象は、EDTA 溶液系ではおこらない。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} とキレート化合物を形成する物質は、溶成リン肥からのアニオンの溶出を著しく促進し、また溶出アニオンを安定に保つ効果をもつと考えられる。

Table 5. Composition of the liquid phase in FMP-0.005 M EDTA system

	Time	-0.005M EDTA	-0.01N CH ₃ COOH	-0.01N HCl
Ca+Mg*	15 min	—	3.49	5.05
	1 h	—	5.70	6.03
	5	—	6.03	6.26
P*	15 min	1.54	1.27	1.32
	1 h	2.05	1.09	1.10
	5	2.15	1.00	0.98
Si*	15 min	1.89	0.92	2.07
	1 h	2.07	1.90	2.44
	5	2.14	2.33	2.46
pH	15 min	6.2	4.7	5.1
	1 h	8.2	5.8	7.1
	5	8.3	7.1	7.2

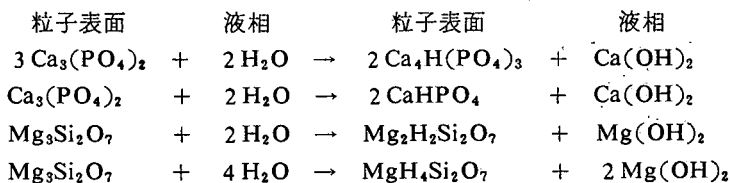
* m. mol/l

考 察

溶成リン肥含有成分の溶出に関する諸実験結果は、金沢^{2,3)} が示した溶成リン肥の構造を反映している。溶成リン肥の (Ca-PO₄) 部分, (Mg-SiO_n) 部分と水との反応は、次の2段階でおこると考えられる。

第一段階：加水分解による Ca と Mg の優先的溶出

次のような反応が考えられる。なお、(Mg-SiO_n) は Mg₃Si₂O₇ の形で代表させた。



第二段階：加水分解を受けた (Ca-PO₄) と (Mg-SiO_n) の溶解

加水分解を受けて Ca あるいは Mg の一部が H と置き換わることにより、(Ca-PO₄) と (Mg-SiO_n) は溶解し易くなり、Ca とリン酸、Mg とケイ酸が水中へ遊離される。

加水分解に始まる (Ca-PO₄) 部分と (Mg-SiO_n) 部分の水中への溶離の速度については、成分溶出速度が Ca>Mg, リン酸>ケイ酸であることから (Fig. 1., Table 1.), (Ca-PO₄)>(Mg-SiO_n) であると考えられる。

溶成リン肥より溶出した Ca と Mg をカチオン交換吸着により液相より除くか、あるいはキレート化すると、リン酸およびケイ酸の溶出は増大し、また、これらの溶出アニオンは、液相中に安定に保たれることが認められた。この効果は、上記の溶成リン肥と水の反応過程から理解できる。

三井ら^{7,8)} は、土壤中における溶成リン肥の溶解について、土壤コロイドあるいは作物根の交換性 H と溶成リン肥の Ca, Mg の接触交換に基く溶解機構を考えた。しかし、H⁺-交換体が存在しなくても、K⁺-交換体が共存し、溶出したカチオンが交換吸着によって液相から除かれると、

アニオンの溶出は著しく進むことが認められた。さらに、無機質酸性土壌の主な交換性カチオンは H^+ ではなく $Al(H_2O)_6^{3+}$ であること、腐植質火山灰土壌のような有機質酸性土壌の溶成リン肥溶解については、溶出カチオンを交換吸着する作用と液相 pH の上昇を抑制する作用の二つが重要であると考えられる¹¹⁾ ことなどから、土壌の交換性 H による直接的溶解の実際的意義は低いと考えられる。

植物根は、有機酸、アミノ酸、糖、その他の有機物質を根外に溶出することが知られている^{12,13)}。本研究で認められた、溶成リン肥に対する EDTA 溶液の著しい溶解能は、植物根の溶成リン肥に対する作用として、交換性 H よりも、根から溶出する物質、あるいはこれらに由来する物質による溶解がより重要であることを示唆する。

要 約

溶成リン肥含有成分の水中への溶出過程および溶出に影響する二、三の因子について検討し、次の結果をえた。

1) 溶成リン肥が水と接触すると、少量ではあるが、成分溶出が速かに起こり、同時に液相 pH は上昇する。

2) カチオンはアニオンよりも、カチオンについては Ca が Mg よりも、アニオンについてはリン酸がケイ酸よりも優先的に溶出する。

3) 塩化カルシウム溶液中では、リン酸の溶出は著しく抑制され、ケイ酸の溶出は僅かに抑制される。

4) 塩化マグネシウム溶液中では、リン酸の溶出は促進され、また、溶出したリン酸は液相中に安定に保たれる。低濃度塩溶液中ではケイ酸の溶出は僅かに抑制され、高濃度塩溶液中では促進される。

5) Ca 型樹脂を共存させると、リン酸の溶出は抑制され、ケイ酸の溶出は僅かに促進される。

6) Mg 型樹脂を共存させると、リン酸の溶出は促進され、また、溶出したリン酸は液相中に安定に保たれる。ケイ酸の溶出は僅かに促進される。

7) K 型樹脂を共存させると、リン酸およびケイ酸の溶出が著しく促進され、また、溶出アニオンは液相中に安定に保たれる。

8) EDTA 溶出中では、リン酸およびケイ酸の溶出は著しく促進され、また、溶出アニオンは液相中に安定に保たれる。

以上の実験結果に基づき、溶成リン肥の溶解について次のように考察した。

1) 溶成リン肥と水の反応は、次の2段階でおこる。第一段階 粒子表面の $(Ca-PO_4)$ 部分と $(Mg-SiO_2)$ 部分の加水分解による Ca^{2+} と Mg^{+2} の溶出、第二段階 加水分解を受けて溶解性を増した $(Ca-PO_4)$ 、 $(Mg-SiO_2)$ の溶解

2) 水中への溶解速度は $(Ca-PO_4) > (Mg-SiO_2)$ と考えられる。

3) 溶出した Ca と Mg の交換吸着による液相外への除去とキレート化は、リン酸とケイ酸の溶出を増大させ、また、これらを液相中に安定に保つ効果をもつが、この効果は、土壌中における溶成リン肥の溶解において重要な役割をもつと考えられる。

文 献

- 1) 安藤淳平・松野清一・秋山 堯, 溶成苦土リン肥の構造と溶解性, 工化, 64, 2109-2112 (1961)
- 2) 金沢孝文, 溶成苦土リン肥に関する研究, p49-65, 溶成燐肥協会 (1961)

- 3) 金沢孝文, 珪磷酸塩ガラスの構造と性質に対する一考察, 窯協, 72, 87-95 (1964)
- 4) Nozadze, G. G., Preparation of fused magnesium phosphate, Chem. Abst., 20834 (1958)
- 5) 金沢孝文, 溶成苦土リン肥に関する研究, p. 135-154, 溶成磷肥協会 (1961)
- 6) 馬場 昂, 溶成磷肥の硝子構造と肥効の関聯に関する研究 (第1報) 硝子構造と溶解性との關係に就て, 土肥誌, 24, 133-137 (1953)
- 7) 馬場 昂, 溶成磷肥の硝子構造と肥効の関聯に関する研究 (第2報) 硝子構造と肥効との關係に就て, 土肥誌, 24, 133-137 (1953)
- 8) 三井進午・中川正男・馬場 昂・天正 清・熊沢喜久雄, 作物の養分吸収に関する動的研究 第10報 作物根アシドイド及び塩基未飽和コロイドによる溶成苦土磷肥 (P³²) の接触溶解吸収について, 土肥誌, 26, 497-501 (1956)
- 9) 植物栄養学実験編集委員会, 植物栄養学実験, p. 78-80, 朝倉書店 (1959)
- 10) 吉川義一・門田治幸, 溶成リン肥の水・塩類溶液による溶解特性, 高知大研報 (農学), 23, 75-85 (1974)
- 11) 吉川義一, 腐植質火山灰土壌と溶成リン肥の相互作用, 高知大研報 (農学), 25, 11-19 (1976)
- 12) Hale, M. G., Foy, C. L., and Shay, F. J., Factors affecting root exudation, Adv. Agron., 23, 89-109 (1971)
- 13) Hale, M. G. and Moore, L. D., Factors affecting root exudation 1970-1978, Adv. Agron. 31, 93-124 (1979)

(昭和55年7月15日受理)

(昭和55年10月20日発行)