

溶成リン肥の水・塩類溶液による溶解特性

吉川 義一・門田 治幸

(農学部 土壌学・肥科学研究室)

Dissolution Characteristics of Fused Magnesium Phosphate by Water and Salt Solutions

Giichi YOSHIKAWA and Haruyuki KADOTA

Laboratory of Soil Science and Plant Nutrition, Faculty of Agriculture

Abstract : The dissolution of Ca, Mg, and P from fused magnesium phosphate (FMP) by water and salt solutions was investigated. The concentration of Ca, Mg, and P in the liquid phase of FMP-water system was low. However, these elements in the liquid phase were renewed rapidly and continuously from FMP as they were removed from the liquid phase. There were marked differences in the release process from FMP to water among them. From the corresponding decrease in concentration, it was suggested that a secondary reaction between Ca and P occurred after the release into water. The concentration of Ca, Mg, and P was greatly affected by water/FMP ratio and pretreatment of FMP such as water-washing or grinding.

The concentration of Ca, Mg, and P in the liquid phase of FMP-salt solution system increased with salt concentration except P concentration in CaCl_2 or NH_4Cl system. In the equimolar concentration of salts, the relationships between the concentration of these elements and the kind of salts were as follows. The concentration of both Ca and Mg increased in the order, No salt < KCl , KNO_3 < K_2SO_4 < NH_4Cl . P concentration increased in the order, CaCl_2 < No salt < KCl , KNO_3 < K_2SO_4 < MgCl_2 < NH_4Cl in the lower concentration of salts, and CaCl_2 < No salt < NH_4Cl < KCl , KNO_3 < K_2SO_4 < MgCl_2 in the higher concentration of salts.

緒 言

溶成リン肥の肥効や施用法に関する試験、研究は多数あるが、著者らは、本肥料施用土壌あるいは施肥位置周辺における作物根にとっての養分環境あるいは生育環境の動態の面から、その肥効をさらに詳しく解析しようとしている。本研究はその基礎研究の一つであり、溶成リン肥の水および塩類溶液による溶解特性をカルシウム、マグネシウム、リン酸の3成分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（西武化学工業大阪工場昭和43年製造，無処理試料と略称する）とこれより調製した数種の試料を用いた。それらの略称および調製法は次のとおりである。

水洗試料 無処理試料 100 g に脱イオン水（水と略称する）200 ml を添加し，室温で一夜往復振トウする。吸引濾過して大部分の浸出液を除いた後，1 回約 50 ml の水を用いて約10回洗浄し，風乾する。

粗粒と細粒 250 μ の網フルイを用いて，これを通過しない部分（粗粒）と通過する部分（細粒）に分ける。ほぼ 4 : 1 の割合でえられた。

粗粒水洗試料 粗粒を上と同様に水で洗浄後風乾する。

粉碎試料 粗粒水洗試料を粉碎し、250 μ の網フルイを通過させる。

2. 実験法

30°C の脱イオン水（水と略称する）あるいは塩類水溶液の一定量を 300 ml 共栓三角フラスコにとる。試料の一定量を添加し、30°C 定温で一定時間往復振トウ後濾過する。濾液について P を光吸収分析法（塩酸-モリブデンブルー法*）、Ca および (Ca+Mg) を容量法（EDTA を用いる逆滴定法）で定量し、pH を日立-堀場 pH メータ M5 型または同 F5 ss 型で測定する。なお、Ca と (Ca+Mg) の定量値より Mg 量を計算によって求める。

連続的に浸出をおこなう場合は次のようにおこなう。すなわち、上記のように振トウ、濾過して濾液をえた後、試料を少量の水（塩類水溶液）で数回迅速に洗浄する。次いで、30°C の水（塩類水溶液）を用いて試料をもとの三角フラスコにもどし、30°C の水（塩類水溶液）を追加して一定量とし**、上記と同様に振トウ、濾過して濾液をうる。このような操作をくりかえす。

実験結果

1. 連続浸出と浸出液の組成

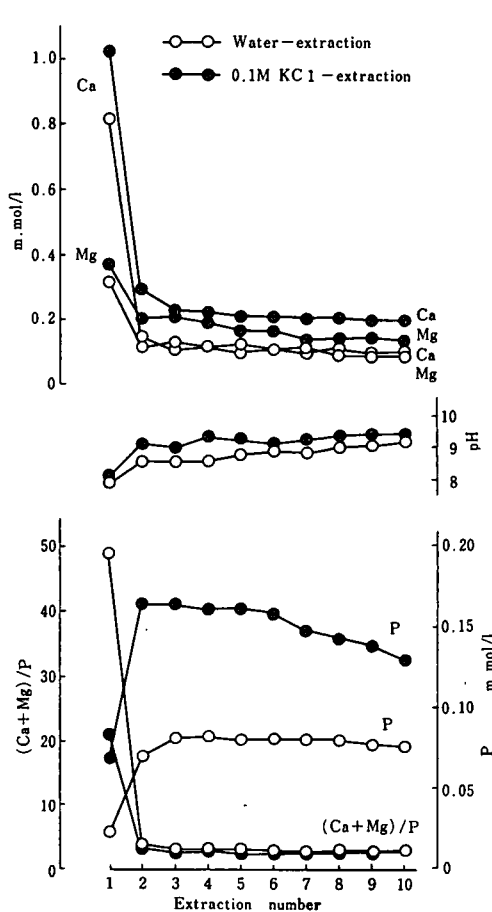


Fig. 1. Concentration of Ca, Mg, and P in the extracts from FMP* by successive 30 min-water or 0.1 M KCl extraction. FMP (g): water or 0.1 M KCl (ml) ratio was 1:10. * Fused magnesium phosphate

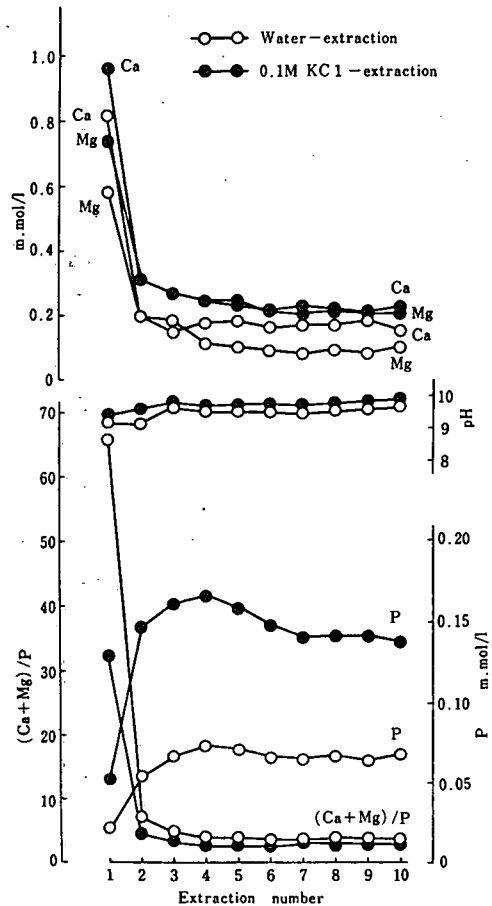


Fig. 2. Concentration of Ca, Mg, and P in the extracts from FMP by successive 24 h-water or 0.1 M KCl extraction. FMP (g): water or 0.1 M KCl (ml) ratio was 1:10.

- * 硝酸塩を含む場合は、塩酸を添加して湯浴上で蒸発乾固する操作をくりかえして硝酸を除去し、本法を適用する。硫酸塩を含む場合は、硫酸-モリブデンブルー法で定量する。
- ** 最初の浸出の際、試料を添加後三角フラスコの液面相当位置に線を付し、2回以後の浸出においては、その線まで水（塩類水溶液）を添加する。したがって、2回以後の浸出における水（塩類水溶液）添加量は厳密には初回と異なる。後にしめすように試料に対する液添加量によって浸出液の組成は異なるが、この程度の液量の差による影響は小さく、無視した。

無処理試料を供試し、試料 (g) : 水あるいは 0.1 M KCl (ml) 1 : 10 (20 g : 200 ml), 振トウ時間 30 min あるいは 24 h の浸出を連続して10回おこない、浸出液（汙液）の組成変化を調べた。結果は Fig. 1, Fig. 2 にしめすとおりである。

P 濃度は1回において最も低く、2回で増大し、その後はほぼ一定となる。Ca 濃度と Mg 濃度は P 濃度とは対照的に1回が最も高く、2回で減少し、その後はほぼ一定となる。以上の濃度変化によりモル比 (Ca+Mg)/P は、1回は高い値をしめすが、2回で急減し、以後はほぼ一定の低い値をしめす。pH は1回が最も低く、浸出回数とともに上昇する傾向をしめすが、一般にかなり高い値をしめす。

同じ浸出回数で比較すると、0.1 M KCl の場合は水の場合よりも P, Ca, Mg の濃度および pH はいずれも高く、(Ca+Mg)/P は低い。また、24 h 振トウの場合は 30 min 振トウの場合に比べ、Ca, Mg の濃度および pH は高いが、P 濃度は低く、したがって (Ca+Mg)/P は高い。

以上のように、塩共存の有無により、振トウ時間により、浸出液の組成には相違が認められるが、それぞれにおいて最初の浸出液の組成は特異的であるが、2回以後の浸出液の組成はほぼ一定である。浸出液における各成分濃度は低い。しかし、これらの成分は液相より除去されると速かに連続的に更新されることが認められる。

2. 液相組成の時間的变化

無処理試料と、前実験の浸出回数2回以後において認められるようなほぼ一定の溶解性をしめす試料として水洗試料を供試し、試料 (g) : あるいは 0.1 M KCl (ml) 1 : 10 (15g : 150ml) の条件で 30 min ~ 100 h の振トウをおこない、液相（汙液）組成の時間的变化を調べた。結果は Fig. 3 Fig. 4 にしめすとおりである。

P 濃度は無処理試料においては初め (30 min ~ 2 h 後) が最も高く、わずかに減少した後ほぼ一定となる。水洗試料においては増大して最高濃度に達した後漸減する。同じ時間では無処理試料 < 水洗試料, 水 < 0.1 M KCl の関係がある。

Ca 濃度と Mg 濃度は同じ時間ではいずれも P 濃度より高いが、両者の時間的变化は著しく異なる。Ca 濃度の変化は P 濃度の変化と比較的よく対応している。無処理試料においては初め (30 min 後) が最も高く、わずかに減少した後ほぼ一定となる。水洗試料においては増大して最高濃度に達し、その後はほとんど変化しないかあるいはわずかに減少する。一方 Mg 濃度は両試料とも実験の範囲で時間とともに増大する。同じ時間で比べると、Ca と Mg の濃度はいずれも P 濃度の場合と同様に水 < 0.1 M KCl であるが、試料間では無処理試料 > 水洗試料であり、P 濃度の場合と逆の関係をしめす。

以上のような濃度変化により、モル比 (Ca+Mg)/P は無処理試料においては急増後ほぼ一定となる。水洗試料においては時間とともに漸増するが、無処理試料の場合に比べてその値は著しく低い。一般に水 > 0.1 M KCl であるが、この関係は無処理試料で著しく、水洗試料においては長時間後においてのみ現われる。pH は初め比較的低く、急増して 9.5 前後でほぼ一定となる。同じ時間で無処理試料 \geq 水洗試料, 水 < 0.1 M KCl の関係がある。

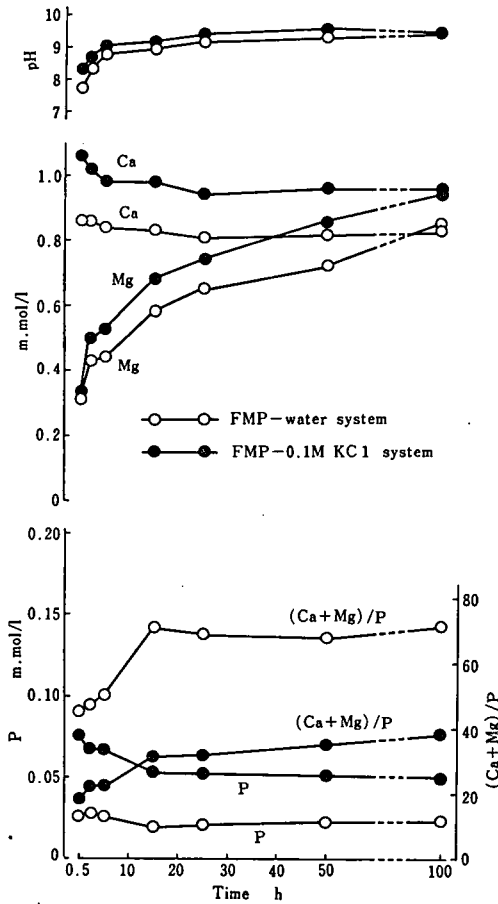


Fig. 3. Change of the concentration of Ca, Mg, and P in the liquid phase of FMP-water or 0.1 M KCl system with time. FMP(g): water or 0.1 M KCl (ml) ratio was 1:10.

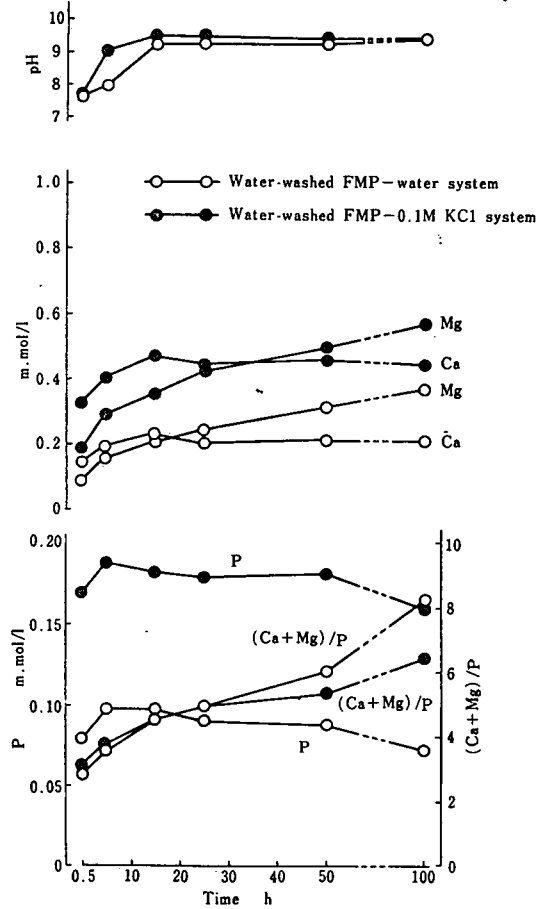


Fig. 4. Change of the concentration of Ca, Mg, and P in the liquid phase of water-washed FMP-water or 0.1 M KCl system with time. Water-washed FMP(g): water or 0.1 M KCl (ml) ratio was 1:10.

以上のように、液相組成の時間的変化は単純ではない。成分によって溶解過程あるいは溶解速度が異なることがうかがわれ、また、対応した濃度低下現象などから溶出した Ca と P の一部が再結合し、沈殿化することが示唆される。

3. 液添加量と浸出液の組成

無処理試料および水洗試料について、水あるいは 0.1 M KCl (ml) : 試料(g) 1 : 1 (100ml : 100 g), 10 : 1 (150 ml : 15 g), 100 : 1 (200 ml : 2 g) の3条件で24 h 振とうによる浸出をおこない、試料に対する液添加量によって浸出液(滲液)の組成がどのように異なるかについて検討した。結果は Table 1 にしめすとおりである。

Ca 濃度と Mg 濃度は液 : 試料の増大すなわち試料に対する液添加量の増大にともない著しく低下し、ある限られた量の易溶の Ca, Mg が存在するような現象をしめす。この傾向は無処理試料において著しい。P 濃度は Ca, Mg の濃度とは対照的に液 : 試料の増大にともない増大する。したがって、モル比 (Ca+Mg)/P は液 : 試料の増大にともない著しく低下する。pH は液 : 試料の増大にともない無処理試料においては上昇の傾向をしめし、水洗試料においては一定の傾向をしめ

Table 1 *Liquid/FMP ratio and the concentration of Ca, Mg, and P in the liquid phase after 24 h-shaking*

| System | Liquid(ml) FMP (g) | Ca m. mol/l | Mg m. mol/l | P m. mol/l | Ca+Mg P | pH |
|----------------------------|-----------------------|----------------|----------------|---------------|------------|------|
| FMP-water | 1 | 6.68 | 4.32 | 0.010 | 1130 | 8.72 |
| | 10 | 0.74 | 0.60 | 0.022 | 61 | 9.07 |
| | 100 | 0.22 | 0.12 | 0.063 | 5.4 | 9.09 |
| FMP-0.1 M KCl | 1 | 7.24 | 5.24 | 0.014 | 904 | 8.77 |
| | 10 | 0.91 | 0.73 | 0.059 | 28 | 9.13 |
| | 100 | 0.30 | 0.22 | 0.141 | 3.7 | 9.36 |
| Water-washed FMP-water | 1 | 0.55 | 0.94 | 0.051 | 29 | 9.20 |
| | 10 | 0.24 | 0.23 | 0.076 | 6.1 | 9.02 |
| | 100 | 0.13 | 0.09 | 0.078 | 2.9 | 9.00 |
| Water-washed FMP-0.1 M KCl | 1 | 1.15 | 1.55 | 0.092 | 29 | 9.15 |
| | 10 | 0.48 | 0.40 | 0.159 | 5.5 | 9.20 |
| | 100 | 0.25 | 0.18 | 0.153 | 2.8 | 9.44 |

さない。しかし、一般に高い値をしめす。

同じ液：試料と比較すると、Ca 濃度と Mg 濃度については無処理試料のほうが、P 濃度については水洗試料のほうが高い。また、0.1 M KCl の場合は水の場合に比べて各成分濃度はいずれも高く、塩類共存効果が一般的に認められる。

以上のように、液：試料によって浸出液の組成は異なる。液：試料による Ca 濃度と Mg 濃度の変化は類似しているが、P 濃度の変化はこれらとは著しく対照的である。

4. 粒度と浸出液の組成

粗粒と細粒について1と類似の実験を、粗粒水洗試料と粉碎試料について2と類似の実験をおこない、粒度によって浸出液の組成がどのように異なるかについて検討した。結果は Fig. 5, Fig. 6 にしめすとおりである。

連続浸出にともなう浸出液の組成変化 (Fig. 5) は1の結果と類似しているが、同じ浸出回数において、Ca 濃度と Mg 濃度については粗粒<細粒、P 濃度については逆に粗粒>細粒の関係がある。したがって、モル比 (Ca+Mg)/P は粗粒<細粒である。pH は粗粒<細粒であるが、その差は僅少である。

液相組成の時間的变化 (Fig. 6) は、粗粒水洗試料の場合は水洗試料の場合に、粉碎試料の場合には無処理試料の場合に似ているが、同一時間において (Ca+Mg) 濃度については粗粒水洗試料<粉碎試料、P 濃度については逆に粗粒水洗試料>粉碎試料、したがって、(Ca+Mg)/P については粗粒水洗試料<粉碎試料の関係が認められる。また、pH については粗粒水洗試料<粉碎試料である。

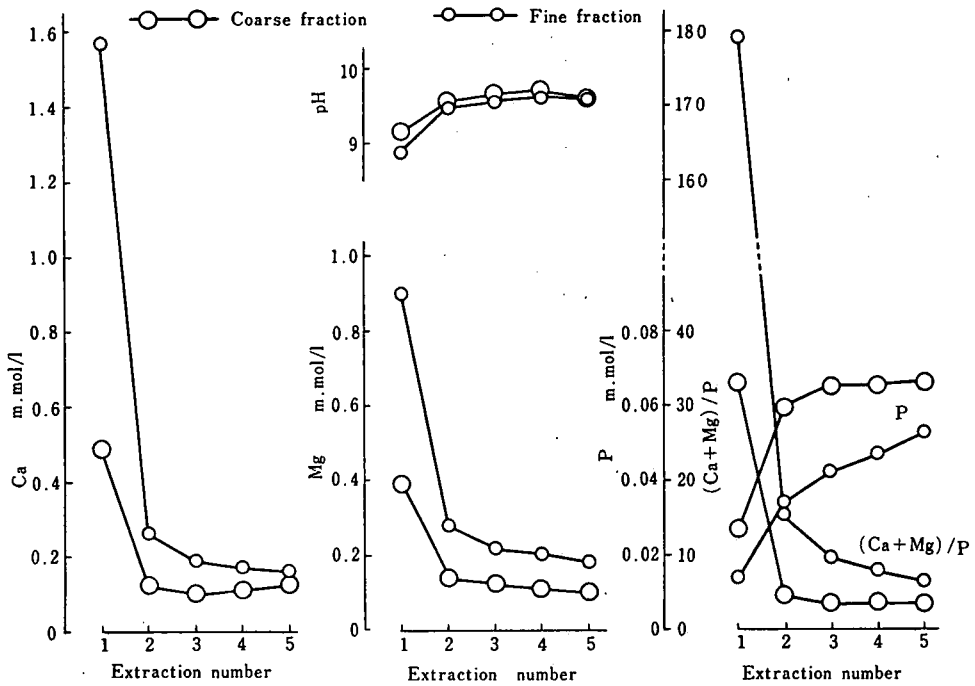


Fig. 5. Effect of particle size of FMP on the concentration of Ca, Mg, and P in the extracts by successive 24 h-water extraction. Coarse or fine fraction of FMP (g): water(ml) ratio was 1:10.

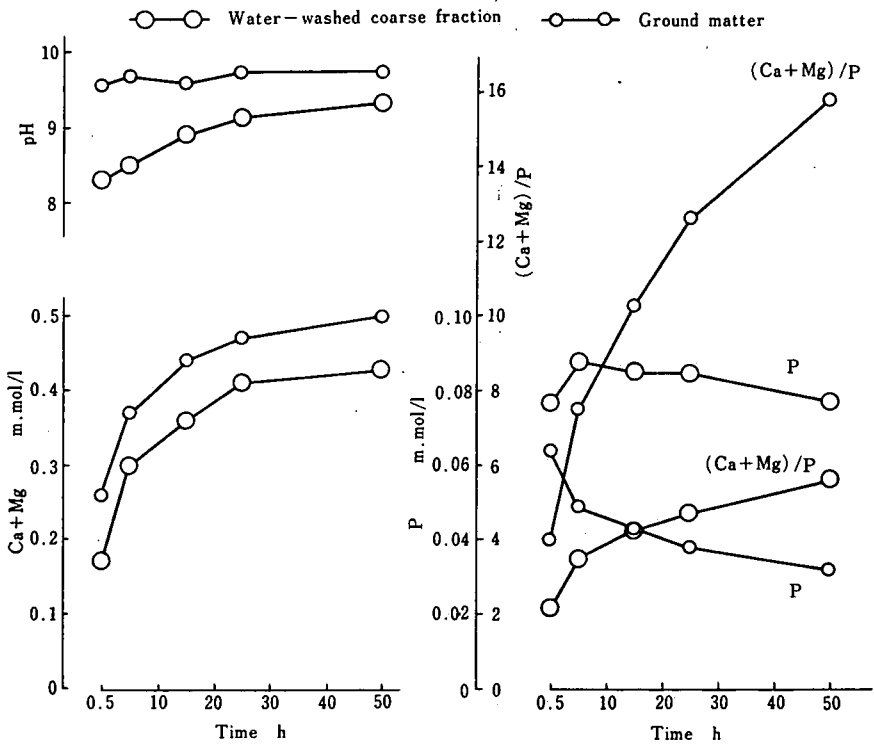


Fig. 6. Effect of grinding of FMP on the concentration of Ca, Mg, and P in the liquid phase of FMP-water system. Water-washed coarse fraction of FMP or its ground matter (g): water (ml) ratio was 1:10.

以上のように、浸出液の組成に対する粒度の影響は大きい。特に著しい点は、粒度と浸出液の成分濃度の関係が P と Ca, Mg で全く逆の傾向をしめすことである。

5. 塩共存と浸出液の組成

溶成リン肥からのリン酸の溶解に対する塩類共存効果については三井らの報告¹⁾がある。上記諸実験においては、KCl 共存の効果についても検討し、KCl 共存によって液相の Ca, Mg, P の濃度はいずれも増大することを認めた。ここでは無処理試料と水洗試料を供試し、塩としては共通イオンを含むものとして CaCl₂ と MgCl₂、共通イオンを含まないものとして KCl, KNO₃, K₂SO₄, NH₄Cl の計 6 種を用い、試料 (g) : 塩水溶液 (ml) 1 : 10 (15 g : 150 ml), 24 h 振とうの条件で浸出し、浸出液における各成分濃度と塩の種類、濃度との関係を検討した。結果は Fig. 7, Fig. 8 に示すとおりである。

塩の種類、濃度が同一の場合、一般に Ca 濃度と Mg 濃度については無処理試料 > 水洗試料、P 濃度については無処理試料 < 水洗試料であり、試料による相違が認められるが、各成分濃度と塩の種類、濃度との関係については両試料で類似している。

Ca 濃度と Mg 濃度は一般に塩濃度の増大とともに増大するが、塩の種類によって異なり、同じ塩濃度で (H₂O) < KCl, KNO₃ < K₂SO₄ < NH₄Cl の関係がある。NH₄Cl 共存による Ca 濃度と Mg 濃度の増大は特異的に大きい。一般に Ca 濃度と Mg 濃度は近似しており、モル比 Ca/Mg は 1 前後であるが、NH₄Cl の場合は特異的で塩濃度増大とともに急増し、1 M においてはその値

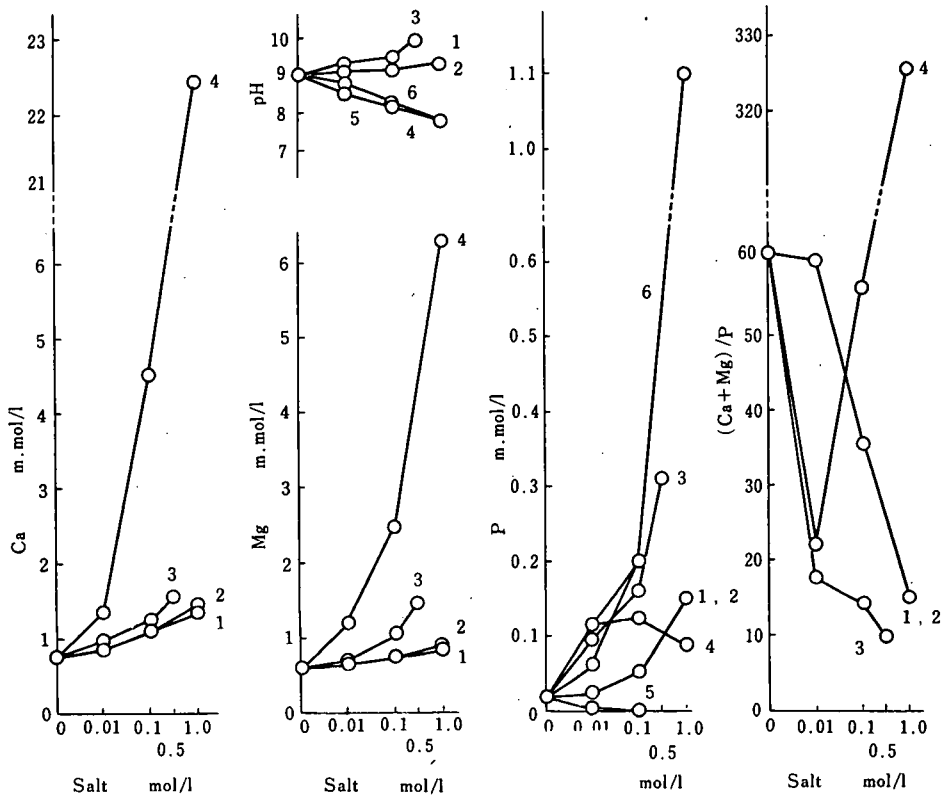


Fig. 7. Concentration of Ca, Mg, and P in the liquid phase of FMP-salt solution system after 24 h-shaking. FMP(g): salt solution(ml) ratio was 1:10.
 1 KCl 2 KNO₃ 3 K₂SO₄ 4 NH₄Cl 5 CaCl₂ 6 MgCl₂

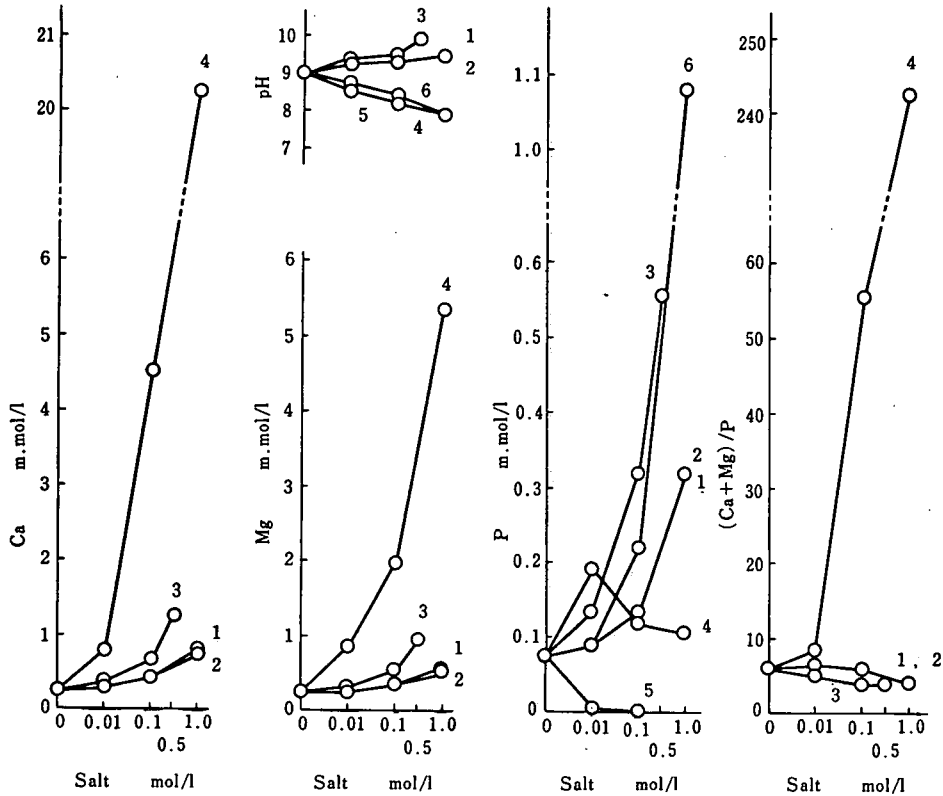


Fig. 8. Concentration of Ca, Mg, and P in the liquid phase of water-washed FMP-salt solution system after 24 h-shaking. Water washed FMP (g): salt solution (ml) ratio was 1:10.

はほぼ4となる。

P 濃度と塩の種類、濃度との関係はやや複雑である。同じ塩濃度で比較すると、低濃度域では $\text{CaCl}_2 < (\text{H}_2\text{O})^* < \text{KCl}$, $\text{KNO}_3 < \text{K}_2\text{SO}_4 < \text{MgCl}_2 < \text{NH}_4\text{Cl}$, 高濃度域では $\text{CaCl}_2 < (\text{H}_2\text{O})^* < \text{NH}_4\text{Cl} < \text{KCl}$, $\text{KNO}_3 < \text{K}_2\text{SO}_4 < \text{MgCl}_2$ の関係がある。塩濃度と P 濃度との関係についてみると、共通イオンを含む CaCl_2 と MgCl_2 で著しく異なっている。 CaCl_2 の場合はその濃度増大とともに P 濃度は著しく減少し、 MgCl_2 の場合はその濃度増大とともに逆に増大をしめす。 MgCl_2 の P 濃度増大効果は高濃度域で特に大きく、上記のように P 濃度は供試塩のうち最も高くなる。 KCl , KNO_3 , K_2SO_4 の場合は塩濃度増大とともに P 濃度も増大するが、 NH_4Cl の場合は特異的である。すなわち、低濃度域では Ca, Mg の濃度増大と対応して P 濃度も増大するが、高濃度域では塩濃度増大とともに P 濃度は逆に減少し、山型の変化をしめす。

モル比 $(\text{Ca}+\text{Mg})/\text{P}$ は、 KCl , KNO_3 , K_2SO_4 の場合は塩濃度増大とともに減少する。 NH_4Cl の場合は、上記のような特異な濃度変化により低濃度域では比較的低い値をしめすが、塩濃度増大とともに増大し、高濃度域における値は著しく高い。なお、塩の種類、濃度が同一の場合に無処理試料>水洗試料の関係がある。pH については、 KCl , KNO_3 , K_2SO_4 の場合は塩濃度増大とともに上昇し、同一濃度では KCl , $\text{KNO}_3 < \text{K}_2\text{SO}_4$ の関係がある。 CaCl_2 , MgCl_2 , NH_4Cl の場合は塩濃度増大とともに逆に低下し、同一濃度ではほぼ等しい値をしめす。水洗試料のほうがやや高い傾向がある。

* 塩を含まない場合 (溶成リン肥-水系)

考 察

1. 成分による溶解性のちがいと溶解後の二次的反応

溶成リン肥の水による溶解反応は単純ではない。成分によって溶解速度が異なるのみならず、溶解後に一部が再結合し、沈殿化することが考えられる。溶成リン肥-水系における液相組成の時間的变化に関する結果から、CaはMgよりも速かに溶出すると考えられる。安藤ら²⁾は、溶成リン肥のガラス構造中のCa-O結合はMg-O結合よりも弱く、切断され易いと述べているが、本実験結果はこの推論と一致する。液相のP濃度は一般にCa、Mgの濃度に比べてはるかに低いが、その時間的变化はCa濃度のそれによく似ている。CaとPについては、溶出過程が似ているのみならず、対応した濃度低下現象から溶出後に一部が再結合し、沈殿化することが示唆される。

2. 連続的な溶解性

溶成リン肥-水系における液相の各成分濃度は低い。しかし、連続浸出実験から明らかなように、これらは液相より除去されると溶成リン肥より速かに連続的に更新される。作物根は一般にリン酸吸収力が強く、その吸収可能な濃度の下限は著しく低いことが知られており^{3,4)}、以上の特性は本肥料の肥効と密接な関係をもつと考えられる。

馬場^{5,6)}は、溶成リン肥の肥効がそのガラス構造と密接な関係をもつことについて報告し、また三井ら⁷⁾は、土壌および作物根の交換性Hと溶成リン肥のCa、Mgの接触交換に基因するガラス構造の破壊とPの溶出について報告している。しかし、本実験結果よりみると、交換性Hのような特殊な構造破壊因子が存在しなくても水によってガラス構造の破壊はわずかに起こる。溶出した成分が連続的に液相から除去されるような条件では、ガラス構造の破壊は連続的に進行する。また、Ca、Mgの速かな溶出性から交換性Hが共存すれば交換酸が速かに生成し、同時に溶出Ca、Mgは交換吸着によって液相から除去され、ガラス構造の破壊は一層著しくおこると考えられる。交換性Hによる直接的な溶解機構は実際にはあまり意義をもたないように考えられる。

3. Ca、Mgの濃度とP濃度との関係

溶成リン肥-水系における液相のCa濃度とMg濃度は、溶成リン肥を予め水洗することによって減少し、粉砕することによって増大し、溶成リン肥に対する水添加量の増大にともなって減少する。以上のようなCa、Mgの濃度変化は、水によるCa、Mgの溶出量が溶成リン肥粒子の表面積に強く支配されていることをしめしている。一方、液相のP濃度は対照的な変化をしめし、CaとMgの濃度が増大する場合には減少し、減少する場合には増大する。

金沢⁸⁾は溶成リン肥ガラスが(Ca-PO₄)部分と(Mg-SiO_x)部分よりなることを理論的にしめしているが、上記のCa、Mgの濃度とP濃度の対象的な変化には、次のような溶成リン肥の構造に基因するCa、Mgの優先的溶出性と溶出後におけるCaとPの二次的反応が関係すると考えられる。

溶成リン肥が水と接触すると、ガラス表面に存在する(Ca-PO₄)部分のCa、(Mg-SiO_x)部分のMgと水のHとの間にカチオン交換がおこり、CaとMgが溶出する。この場合の交換速度あるいは溶出速度は既述のとおりCa>Mgであると考えられる。HがCa、Mgと置き換わることによってリン酸とケイ酸は可溶性となり溶出しはじめる。交換浸出されたCa、Mgの濃度が高くなる場合、たとえば粒度が小でガラスの表面積が大きい場合、溶成リン肥に対する水の添加量が比較的少い場合などにおいては、Caに遅れて溶出してくるPは液相のCaの一部と結合し、ある種の難溶性リン酸カルシウムを生成して沈殿する。このようにしてP濃度はCa、Mgの濃度に比べはるかに低くなると考えられる。CaとPの再結合、沈殿化のおこることについては、Ca

と P の対応した濃度低下現象 (Fig. 3) などからうかがうことができる。溶成リン肥を予め水洗してガラス表面の Ca をできるだけ除去した場合、粗粒のように比表面積が比較的小さく交換が制限されている場合、水添加量が多く希釈される場合などは、液相の Ca 濃度は比較的低く保たれ、上記のような沈殿化は減少あるいはおこらないで、P 濃度は比較的高く保たれると考えることができる。

4. 塩類共存の影響

難溶性塩類の溶解度は共通イオンを含む塩の添加によって減少し、共通イオンを含まない塩の添加によって増大し、それぞれ共通イオン効果、塩類効果と呼ばれていることは周知のとおりである。しかし、溶成リン肥の溶解に対する塩類の影響は、その構造に由来して通常の難溶性塩類の場合のように簡単ではないと考えられる。

カルシウム塩は別として一般に塩類は溶成リン肥ガラスの破壊を促進し、アンモニウム塩は特にその効果が高いと考えられる。 NH_4Cl の場合は KCl のような強酸一強塩基型の塩の場合に比べ pH が低く保たれることも関係すると考えられるが、 NH_4^+ 自体の特異的なガラス破壊効果が考えられる。しかしながら、液相の Ca と Mg の濃度、特に前者は NH_4Cl の濃度増大とともに著しく増すが、P 濃度はこれらに対応した増大をしめさない (Fig. 7, Fig. 8)。これは、P が溶出後に NH_4 および溶出 Mg の一部と反応して難溶性のリン酸マグネシウムアンモニウム様化合物を形成するためではないかと考えられる。 NH_4Cl の高濃度条件で P 濃度の時間的変化をみると、速かに増大して高濃度に達した後急減すること (成績略)、液相におけるモル比 Ca/Mg は既述のとおり NH_4Cl 濃度増大とともに著しく増すことなどはこのことを示唆している。

溶成リン肥と共通のイオンを含むカルシウム塩とマグネシウム塩が液相の P 濃度に対して相反する影響を与えることについては三井ら¹⁾ が報告している。そして、カルシウム塩共存下で P 濃度が著しく低いのは溶出 P が Ca によって沈殿するためであるとした。しかし、 Ca^{2+} によって溶成リン肥ガラスの $(\text{Ca}-\text{PO}_4)$ 部分の溶解が抑制され、P の溶出そのものが制限されていることも考えられる。一方マグネシウム塩は特に高濃度条件で P 濃度を著しく増大させる。 Mg^{2+} は Ca^{2+} とは逆にガラスの $(\text{Ca}-\text{PO}_4)$ 部分の溶解に特異な効果をもつのではないかと考えられる。なお、リン塩二カルシウムについては、その溶解度がマグネシウム塩共存下で著しく増大するという報告⁹⁾ がある。溶成リン肥の溶解に対する Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ の効果については、ガラス構造との関連において別に詳しく検討する。

溶成リン肥-水系あるいは溶成リン肥-塩類溶液系では、溶出後に Ca と P の一部が再結合し、沈殿化すると考えられるが、塩の種類、濃度によるイオン強度のちがいはこれらのイオン活量に影響を与え、沈殿生成量に影響を与えている可能性がある。このような一般的影響のほかイオンによる特殊な効果もあると考えられる。たとえば、硫酸塩は塩化物、硝酸塩よりも液相の P 濃度を増大させる効果が大きい、 $\text{Ca}-\text{SO}_4$ イオン対形成、高濃度条件では CaSO_4 沈殿生成などによって Ca 活量を低下させ、Ca と P の再結合、沈殿化を抑制する効果をもつのではないかと考えられる。また、マグネシウム塩もガラスの $(\text{Ca}-\text{PO}_4)$ 部分の溶解に対する効果のほかに、溶出後の再結合を抑制し、両成分の濃度を高く保つ効果をもつことが推察される。

要 約

溶成リン肥の水、塩類溶液による溶解特性を明らかにするために、溶成リン肥-水系および溶成リン肥-塩類溶液系における液相の組成について検討し、次の結果をえた。

1) 溶成リン肥-水系における液相の Ca, Mg, P の濃度は低い。しかし、これらの成分は液

相より除去されると溶成リン肥より速かに連続的に更新される。液相の pH は一般に高い。

2) 水による溶解過程は成分によって異なり, Ca の溶解速度は Mg より大きいと考えられる。P の溶解過程は Ca と似ているが, 液相における濃度は一般に Ca, Mg に比べてかなり低い。

3) 溶成リン肥: 水比によって溶成リン肥-水系の液相の各成分濃度は異なる。溶成リン肥に対して水の量が増大するにしたがい, Ca 濃度と Mg 濃度は減少し, P 濃度は逆に増大する。

4) 溶成リン肥に対する前処理によって溶成リン肥-水系の液相組成は異なり, 水洗処理は Ca 濃度と Mg 濃度を減少させ, P 濃度を増大させる。粉碎処理は Ca 濃度と Mg 濃度を増大させ, P 濃度を減少させる。

5) 溶成リン肥の粒度によって溶成リン肥-水系の液相組成は異なり, 粗粒の場合は細粒の場合に比べ Ca 濃度と Mg 濃度については低く, P 濃度については高い。

6) 3)~5) にしめした Ca, Mg の濃度と P 濃度の対照的な変化には, ガラス表面からの Ca, Mg の優先的な溶出性と溶出後における Ca と P の再結合, 沈殿化が関係すると考えられる。

7) カルシウム塩を除いて一般に塩共存によって液相の各成分濃度は増大する。この効果は塩濃度が高いほど大きい。

8) カルシウム塩は液相の P 濃度を著しく低下させるが, マグネシウム塩は特に高濃度条件で P 濃度を著しく増大させ, 対照的な影響を与える。

9) アンモニウム塩は溶成リン肥の溶解を特異的に促進する。塩濃度増大とともに液相の Ca 濃度と Mg 濃度, 特に前者は著しく増すが, 溶出 P の大部分は速かに再沈殿すると考えられ, その濃度は Ca, Mg の濃度と対応した増大をしめさない。

10) 硫酸塩は塩化物, 硝酸塩よりも液相の Ca, Mg, P の濃度を増大させる効果が大きい。

11) 7)~10) にしめした塩類共存による各成分濃度の変化には, 塩あるいはそのイオンのガラス構造破壊あるいは成分溶出に対する作用, 溶出成分間の二次的反應に対する間接的な影響, 溶出成分との直接的反應などが関係すると考えられる。

文 献

- 1) 三井進午・天正清, 作物の養分吸収に関する動的研究 第19報 磷酸ナトリウム・過磷酸石灰・熔成磷肥の磷酸の土壤吸着に対する塩類共存効果と塩類稀釈効果について, 土肥誌, 29, 221-226 (1958)
- 2) 安藤淳平・松野清一・秋山亮, 熔成苦土リン肥の構造と溶解性, 工化, 64, 2109-2112 (1961)
- 3) Parker, F. W., Soil phosphorus studies III Plant growth and the absorption of phosphorus from culture solutions of different phosphate concentrations. Soil Sci. 24, 129-146 (1927)
- 4) 田中明, 水田状態における水稻根の養分吸収 (第4報) 水稻根の養分吸収強度と根中の養分イオンの状態, 土肥誌, 33, 376-380 (1962)
- 5) 馬場昂, 熔成磷肥の硝子構造と肥効の關聯に関する研究 (第1報) 硝子構造と溶解性との關係に就て, 土肥誌, 24, 96-106 (1953)
- 6) 馬場昂, 熔成磷肥の硝子構造と肥効の關聯に関する研究 (第2報) 硝子構造と肥効との關係に就て, 土肥誌, 24, 133-137 (1953)
- 7) 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熔成苦土磷肥 (P³²) の接触溶解吸収について, 土肥誌, 26, 497-501 (1956)
- 8) 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)
- 9) Srivastava, S. C. and Agrawal, M. P., Enhanced solubility of dicalcium phosphate in the presence of magnesium and sulfate ions, and its edaphic significance in calcareous soils. Soil Sci. 104, 77-88 (1967)

(昭和49年7月23日受理)

