

## 論文内容の要旨

論文題目 新溶成ケイ酸カリ肥料の構造、溶解、  
植物によるカリウム吸収特性の研究

氏名 八尾 泰子

近年、環境保全型農業が推進される中で、安全で高機能を有した化学肥料の役割は大きい。緩効性肥料は、植物の吸収効率の改善や溶脱の抑制によって利用率を向上させる肥料であり、散布の回数を少なくするのみならず、環境保全型肥料として注目されている。

一方、製鉄工程で発生するスラグは多くの有用成分を含有する。製鋼工程で溶銑からケイ素を除く処理で発生する脱珪スラグは、水稻の植物体を強くし病気や害虫への抵抗性を向上させるケイ酸を約  $0.5 \text{ kg kg}^{-1}$  含んでいる。脱珪スラグにカリウム原料を添加して緩効性のケイ酸カリ肥料を製造するという試みは、スラグ中のケイ酸の有効利用という点からも、環境保全型の緩効性肥料を製造するという点からも意義は大きい。

本研究では、脱珪スラグを原料とした新しい溶成ケイ酸カリ肥料の構造、溶解特性、ならびに植物によるカリウム吸収特性を明らかにした。肥料公定分析法ではク溶性 ( $0.2 \text{ g L}^{-1}$  クエン酸可溶) カリウムや水溶性カリウムを定義して分析値が肥効を反映するようにしているが、緩効性カリウムの評価方法は定まっていない。肥料公定分析とと

もに長期溶解試験や植物による吸収試験を実施し、溶成ケイ酸カリ肥料が含有する緩効性カリウムの有効性について評価した。

溶成ケイ酸カリ肥料は、製鉄工程において脱珪スラグに炭酸カリウムを添加し、溶銑の熱を利用して 1400℃の融合処理で試作した。溶融物を冷却固化させた後に粉碎して試作溶成ケイ酸カリ肥料 4 種を得た。肥料公定分析法で分析した結果、ク溶性カリウムが 189~234 g kg<sup>-1</sup>、可溶性(0.5 mol L<sup>-1</sup> 塩酸可溶)ケイ酸が 258~356 g kg<sup>-1</sup> とほぼケイ酸カリ肥料の肥料公定規格を満たした。水溶性カリウムは 30~82 g kg<sup>-1</sup> であった。溶成ケイ酸カリ肥料を用いた白菜、つげな、水稻の栽培試験では、速効性のカリウム塩や市販ケイ酸カリ肥料と同等の肥効を確認し、脱珪スラグを原料とした溶成ケイ酸カリ肥料はカリ肥料ならびにケイ酸肥料の両方から有効であることが明らかになった。

次に、溶成ケイ酸カリ肥料の主要鉱物を決定した。今までに報告のない鉱物の存在を示す強い X 線回折ピークが認められたため、試薬の炭酸カリウム、炭酸カルシウムおよび二酸化ケイ素を種々の K<sub>2</sub>O:CaO:SiO<sub>2</sub> モル比に混合して合成し、この未知の化合物は K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>であることを初めて明らかにした。K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は、K<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> モル比 0.5 の K<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> 系の反応物で CaO/SiO<sub>2</sub> モル比が 1 の時に生成量が最大になり、カリウムのク溶率(全カリウムに対するク溶性カリウムの割合)、水溶率(全カリウムに対する水溶性カリウムの割合)、およびケイ酸の可溶率(全ケイ酸に対する可溶性ケイ酸の割合)がそれぞれ 98.6、10.1 および 49.3%のク溶性化合物であった。

しかしながら、CaO/SiO<sub>2</sub> モル比が 1.0 付近のスラグでは、K<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> モル比が 0.4 付近でカリウムの水溶率が 17%と最低になる。これは、スラグ成分にはカルシウムとケイ酸以外にマグネシウムやマンガンを含有するため、主要鉱物の生成と溶解特性に影響を及ぼしたと考えられる。K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 中のカルシウムの代わりにマグネシウムを加えると、あらたに水溶性の K<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub>を生成するため、カリウムの水溶率はマグネシウムの量の増加とともに増加した。一方、マンガンは K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 中のカルシウムの 10%程度までが置換した固溶体を形成するため、カリウムの水溶率はマグネシウム添加の場合に比べて増加しなかった。

以上の結果より、溶成ケイ酸カリ肥料は K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> を主要鉱物として含有するため

に成分がク溶性になると考えられた。試作肥料は  $K_2Ca_2Si_2O_7$  以外に  $K_2MgSiO_4$  に鉄やマンガンが固溶した結晶性化合物  $K_2(Mg,Mn,Fe)SiO_4$  を含有し、溶解特性の異なるこれらの鉱物の含有割合が肥料の溶解特性を決定した。また、非晶質が多くなると水には溶解しにくく、クエン酸に溶解しやすい傾向を示した。

次に、溶成ケイ酸カリ肥料の溶解特性と肥効を検討した。溶成ケイ酸カリ肥料は、水中においても土壌中においても硫酸カリウムなどの速効性カリウムと比べて水への溶出が少なく、肥料成分を長期間維持された。水溶性カリウムの高い溶成ケイ酸カリ肥料は水やクエン酸アンモニウムに溶解しやすいが、速効性のカリウム塩とは全く異なる溶解特性を示し緩やかに溶出した。白菜の珪砂栽培試験では、水溶性カリウムが高い溶成ケイ酸カリ肥料区で生育が優れ、水溶性カリウムが水やクエン酸アンモニウムへの溶解特性に重要であり、またクエン酸アンモニウムへの溶解特性は植物のカリウム吸収量さらには乾燥重量に影響を与えた。これより、土壌由来のカリウムが存在しない条件では、水溶性カリウムは植物のカリウム吸収に必要と考えられる。一方、土壌由来のカリウム存在下でのコマツナの栽培試験では、溶成ケイ酸カリ肥料区では硫酸カリウムでみられたカリウムのぜいたく吸収を抑制し、緩効性カリウムが作物に効率的に吸収されて生育を促進した。また、水溶性カリウムが低い肥料でも高い肥料と同等の生育が確認されており、土壌中に交換性カリウムが存在する場合は溶成ケイ酸カリ肥料中の水溶性カリウムが低くても緩効性カリウムが植物に有効に利用されると考えられる。

そこで、溶成ケイ酸カリ肥料のク溶性を決定している  $K_2Ca_2Si_2O_7$  の植物による吸収の経過について、ルビジウムをカリウムのトレーサーとした白菜栽培試験で検討した。試薬から合成した肥料は、ルビジウムがカリウムの位置に固溶した  $(K,Rb)_2Ca_2Si_2O_7$  であり、ルビジウムの有無にかかわらず溶解特性は同じであった。また、白菜の珪砂栽培試験からルビジウムの存在は植物の生育や肥料成分の吸収に影響を与えず、また  $(K,Rb)_2Ca_2Si_2O_7$  として施肥したカリウムとルビジウムのモル比に対応して、植物によりカリウムとルビジウムが吸収された。以上の結果より、ルビジウムをカリウムのトレーサーとした  $K_2Ca_2Si_2O_7$  の植物による吸収を追跡する試験系が確立されたので、土壌由来のカリウムの存在下で  $K_2Ca_2Si_2O_7$  を施肥した白菜栽培試験を4連作で実施した。

1回目の栽培では各試験区で白菜の生育に差は認められなかったが、2回目以降無カリウム区ではカリウム施肥区より葉部乾燥重量が低くなった。カリウム以外の成分の吸収はカリウム施用区と差がなかったため、カリウムが生育抑制の原因と考えられる。カリウム施肥区間では硫酸カリウムと  $K_2Ca_2Si_2O_7$  間の差はなかった。

次に、ルビジウムトレーサー法で肥料カリウムの吸収量を求めると、1回目の栽培では吸収したカリウムの約40%が肥料由来で約60%が土壌由来であった。2回目は肥料の利用率が約70%に高まり、3,4回目は吸収したカリウムの全量が肥料由来であった。各試験区とも4回目の栽培終了時に土壌中の交換性カリウムは残存しており、土壌中に交換性カリウムが存在していても、 $K_2Ca_2Si_2O_7$  中のカリウムは速効性のカリウム塩と同様に植物に利用されることが明らかになった。

4回の栽培で肥料のカリウムが白菜に吸収された割合は、硫酸カリウム+塩化ルビジウム施用区が64%、カリウムの水溶率が高い合成肥料が76%、カリウムの水溶率が低い合成肥料が81%であった。ルビジウムトレーサー法と差し引き法との比較から、肥料中のカリウムが一旦溶出すると土壌中のカリウムとの置換が起こり、土壌中のカリウムプールから植物に吸収されることを明らかにしたが、カリウムの水溶率が低い肥料は水に溶出しないために土壌中カリウムとの置換が起こりにくく、その結果として肥料の吸収割合が高くなると考えられた。つまり、植物の根が肥料近傍に伸びてきて、溶成ケイ酸カリ肥料の成分が植物の根に直接吸収されることが明らかになった。

鉄鋼スラグを原料とした新しい溶成ケイ酸カリ肥料は、2000年1月に農林水産省があらたに肥料取締法に基づく肥料公定規格「溶成けい酸加里肥料」として承認した。新溶成ケイ酸カリ肥料が含む水溶性カリウムは、水溶性塩などの速効性カリウムと異なり緩やかな溶解特性を示すが、難溶性のカリウムとも異なり弱酸にはもちろん水にも時間をかければ溶解することが確認された。さらに、新溶成ケイ酸カリ肥料を土壌に施肥すれば土壌由来のカリウム存在下でも植物によって直接吸収され、速効性カリウムと同様にカリウムを供給することが明らかになった。以上の結果より、新溶成ケイ酸カリ肥料は、植物に必要なカリウムを十分にかつ持続して供給する新しい機能を有した緩効性カリ肥料である。