

被覆肥料の溶出に及ぼす水蒸気圧の影響

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者	小林, 新 藤澤, 英司 羽生, 友治
巻/号	68巻1号
掲載ページ	p. 8-13
発行年月	1997年2月

被覆肥料の溶出に及ぼす水蒸気圧の影響*

小林 新**・藤澤英司***・羽生友治***

キーワード 速度論的解析, 被覆肥料, 水蒸気

1. はじめに

被覆肥料は大別すると硫黄やようりん等でコーティングした無機系のもと樹脂系のものに分類され、さらに樹脂系ものは樹脂の熱特性から熱可塑性樹脂被覆肥料 (Thermoplastic Resin-Coated Fertilizer) と熱硬化性樹脂被覆肥料 (Thermosetting Resin-Coated Fertilizer) に区別される。また、肥料成分の溶出パターンを早瀬の区分¹⁾に従い分類すると、緩効性 (漸増型)、遅効性 (シグモイド型) の2つに区分され、溶出誘導期間、溶出期間、温度依存性は、被覆肥料の種類により大きく異なる²⁾。これは、溶出制御方法による違い、すなわち、被覆膜の厚さと樹脂の架橋密度や被覆材の粗密^{3,4)}、水蒸気透過性の異なる樹脂の組み合わせと鉱物質材料の添加⁵⁾、被覆膜の二層構造化⁶⁾などの溶出制御機構の違いに主たる要因があると考えられる。

従来の被覆肥料の溶出機構に関する知見は、肥料内部から外部への拡散速度が溶出を律速するとする知見⁷⁻¹⁰⁾と肥料膜内への水蒸気の侵入が溶出を律速するとする知見¹¹⁻¹³⁾に大別される。これらの知見をみる限り、被覆肥料の溶出は、種類により溶出機構が異なっているようにみえる。

しかし、樹脂系被覆肥料に限れば石橋ら²⁾は、溶出特性の異なる4種類の被覆肥料を用い、土壤窒素の無機化特性の解析手法である反応速度論的解析法が溶出過程を評価するうえできわめて有効な手段であることを明らかにしている。また、その後、同様の結果が北村ら¹⁴⁾、佐藤ら¹⁵⁾によっても得られている。

これらの知見は、肥料間に共通する基本的なルール (速度則) が存在することを示唆している。筆者らは、この速度則の本質を明らかにすることによって、被覆肥料の溶出機構を統一的に解釈され、その機構に基づく合理的な溶出モデルの構築が可能になると考えた。

そこで、まず本報においては、樹脂特性の異なる数種類の樹脂系被覆肥料について、水蒸気圧が溶出へ与える影響を確認し、反応速度論的解析²⁾を水蒸気圧を変数として取り上げた KOCHBA らの数学モデル¹¹⁾との比較検討を行う。さらに、次報¹⁶⁾においては、シグモイド型を含む数種類の被覆肥料の溶出と肥料内の水分 (水蒸気) の挙動から樹脂系被覆肥料の溶出機構を解明し、反応速度論的解析の有効性を検証する。

2. 実験方法

試験1. 異なる水蒸気圧下での被覆肥料の溶出

供試肥料は、第1表に示すように、異なる樹脂特性を持つ25°C条件の80%溶出日数が40日前後の2種類の被覆肥料、すなわち、熱可塑性樹脂を用いた被覆尿素 (TPU)、熱硬化性樹脂を用いた被覆尿素 (TSU) を用いた。

空気は常温で数気圧まで近似的に混合理想気体と認められているため¹⁷⁾、異なる水蒸気圧条件は、塩類の溶解により水蒸気圧が低下する熱力学的性質を利用して得た。すなわち、30°Cの条件では、第2表に示すように純粋の水蒸気圧は4242 Paであり、リン酸二水素一カリウム飽和溶液は3946 Pa、塩化カリウム飽和溶液では3566 Paとなり¹⁸⁾、尿素飽和溶液の水蒸気圧 (3078 Pa) との差はそれぞれ1164 Pa、868 Pa、488 Paとなる。

試験条件としては、100 mL容のプラスチック製瓶に脱塩水、リン酸二水素一カリウム飽和溶液、塩化カリウム飽和溶液をそれぞれ約20 mL含む脱脂綿を置き、その上に濾紙を敷いた。約2 gの供試肥料を精秤して濾紙上に置いて密栓した後、30°Cの恒温器中で保温静置した (第1図)。

サンプリングは9日、15日、25日後に行い、分析は

* 樹脂系被覆肥料の溶出機構と反応速度論的解析による溶出評価 (第1報)

大要は1992年日本土壤肥料学会本大会および1994年関東支部大会で発表した。

** JA 全農営農・技術センター (現在、JA 全農福岡支所 810 福岡市博多区中洲中島町3-14)

*** 同上 (254 平塚市東八幡5-5-1)

1995年11月28日受付・受理

日本土壤肥料学雑誌 第68巻 第1号 p.8~13 (1997)

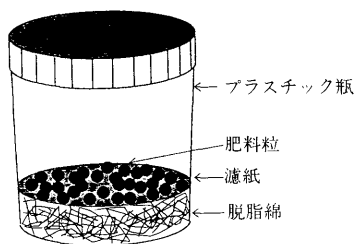
第1表 供試肥料の内容

肥料名	保証成分 (%)	被覆材の種類
TPU	TN 40	熱可塑性樹脂
TSU	TN 40	熱硬化性樹脂

第2表 試験に用いた塩類飽和溶液の種類と水蒸気圧

飽和溶液の種類	水蒸気圧 (Pa)
リン酸二水素カリウム	3946
塩化カリウム	3566
尿素	3078

注：純水の水蒸気圧 4242 Pa.



第1図 溶出試験方法

取り出した肥料を硫酸分解した後、水蒸気蒸留法により残存窒素量を測定し、それぞれの時期の溶出率を算出した。

試験2. KOCHBA らの数学モデルと反応速度論的解析との比較

供試肥料は 25°C における溶出日数が 100 日前後の熱可塑性樹脂被覆尿素 (TPU, TN: 41.82%) と 70 日前後の熱硬化性樹脂被覆化成 (TSC, AN: 18.92%, W-K₂O: 10.06%) を 2 種類用いた。

土壌は、灰色低地土 (CL, 最大容水量 42%) の風乾土壌を 1 mm のふるいで全通し、乾土 100 g 相当の土壌と 100 mg の窒素量に相当する肥料 (TPU: 239 mg, TSC: 529 mg) を均一に混ぜた後、250 mL 容広口ビンに入れた。その後、最大容水量の 120% 相当量の水を加えて攪拌し湛水土壤条件とした。培養温度は 5, 15, 25, 35°C の 4 段階で、培養静置後 20 日ごとに 120 日まで計 6 回サンプリングを行った。

TPU は、硫酸分解した後、水蒸気蒸留法により残存窒素量を測定した。TSC については、アンモニウム性窒素を水蒸気蒸留法、水溶性カリウムをフレイム光度法により残存成分量を測定し、それぞれの時間の溶出率を算出した。

得られたデータについて水蒸気圧と溶出速度の関係を数学的に解析した KOCHBA らの数学モデル¹¹⁾ と反応速度論的解析との比較検討を試みた。

反応速度論的解析のパラメータは、一次反応速度式から算出した。すなわち、被覆肥料の最大溶出率 (N_0) を 100% と仮定し、それぞれの時期の溶出率 (N) を N_0 から差し引き減少率 (N_r) を求めた。そして、(1) 式を積分して得た (2) 式から $y = \log N_0/N_r$ と日数 (x) の関係を $y = ax + \beta$ に当てはめ、最小二乗法により a を求め、 $a = k/2.303$ の関係からそれぞれの温度における溶出速度定数 (k) を算出した。

また、活性化エネルギーの算出は、アレニウスプロットを行い、傾きから求めた。

$$-\frac{dN_0}{dt} = kN \quad (1)$$

$$\log \frac{N_0}{N_r} = \frac{k}{2.303} t \quad (2)$$

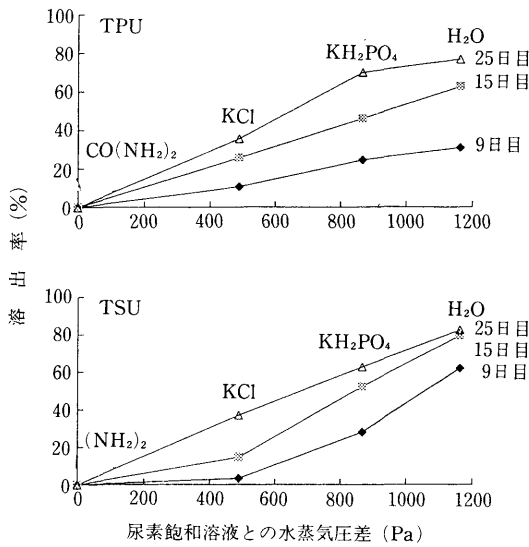
KOCHBA 法¹¹⁾ のパラメータ算出は、上述の方法により各温度における溶出速度定数 (K) を算出した後、それぞれの温度における水蒸気圧 (5, 15, 25, 35°C でそれぞれ 872, 1707, 3160, 5626 Pa) との関係をも 1 次回帰式に当てはめ、傾き A および切片 B を算出した。

3. 結果および考察

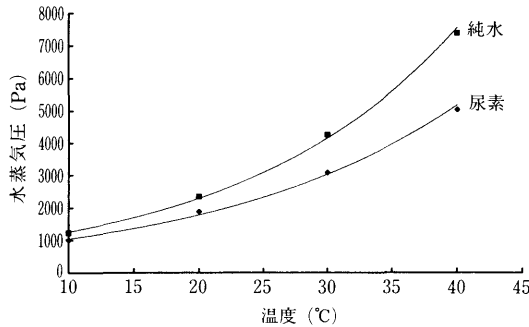
試験1. 異なる水蒸気圧下での被覆肥料の溶出

水および各種塩類飽和溶液と尿素飽和溶液の水蒸気圧差と供試肥料の期間別溶出率の関係を第2図に示す。供試した2種類の被覆肥料の溶出率は、いずれの時期ともに塩化カリウム飽和溶液<リン酸二水素-カリウム飽和溶液<水の順で高く、尿素飽和溶液の水蒸気圧差と溶出率との間には密接な関係が認められた。TPU は 9 日、15 日後において、尿素飽和溶液の水蒸気圧差と溶出率の間に直線的な関係が認められたが、25 日後の純水上処理では頭打ちとなる傾向がみられた。一方、TSU は、15 日目までの塩化カリウム飽和溶液上処理で溶出が停滞する傾向を示し、溶出誘導期間の存在が認められた。このように肥料間の溶出経過には差がみられるものの、水蒸気圧との関係においては、両肥料とも同様の傾向が認められた。

GANBASH ら¹²⁾ は、被覆膜内への水蒸気の侵入による肥料内部の圧力上昇と被膜の膨張により肥料成分の溶出が行われると考えた。本試験は、水溶液中ではなく、水蒸気圧の異なる雰囲気中に肥料を曝した条件で行われたものである。本条件においても肥料成分の溶出が行われていたことは、肥料成分の拡散速度の影響が相対的に



第 2 図 水および各種塩類飽和溶液と尿素飽和溶液の水蒸気圧差とコーティング肥料の溶出の関係



第 3 図 水と尿素飽和溶液の水蒸気圧に対する温度の影響

小さく、肥料内外の水蒸気圧差の影響がより大きいことを示していると考えられる。これは、GANBASH らの知見¹²⁾を間接的に支持するものである。

一方、第 3 図に示すように、尿素飽和溶液と純水の水蒸気圧は、温度の上昇とともに高まり、両者の水蒸気圧差についても、温度の上昇とともに増大する傾向がある¹⁸⁾。このような水蒸気圧の熱力学的性質は、樹脂系被覆肥料の溶出速度の温度依存性に大きく関与している可能性が示唆される。

試験 2. KOCHBA らの数学モデルと反応速度論的解析との比較

KOCHBA らは 1 次反応速度式 ($dc/dt = -kC$) と溶

出速度-水蒸気圧式を組み合わせ (3) 式のように被覆肥料の溶出過程のモデル化を行った¹¹⁾。

$$\log\{(Q_0 - Q_t)/Q_0\} = -Kt \quad (3)$$

(3) 式を Q_t について展開すると

$$Q_t = Q_0 \{1 - 10^{(-Kt)}\} \quad (4)$$

$$K = A \times P_w + B \quad (5)$$

ただし、 Q_0 = 土壤への養分施用量 ($g\ kg^{-1}\ soil$)

Q_t = t における溶出量 ($g\ kg^{-1}\ soil$)

K = 溶出速度定数 (d^{-1})

A, B = 定数

P_w = 蒸気圧 (Pa)

t = 時間 (d)

一方、杉原らの提案した単純型モデル¹⁹⁾は (6) 式であり、(4) 式とは同一の

$$N = N_0 \{1 - \exp(-kt)\} \quad (6)$$

ただし、 N = t における溶出率 (%)

N_0 = 最大溶出率 (%)

k = 溶出速度定数 (d^{-1})

t = 時間 (d)。

反応速度論的解析においては速度定数 K の温度依存性がアレニウス則に従うと仮定するため、(5) 式と (7) 式が対応し、骨格式となる (4) 式と (6) 式は、同一の形状となる。

$$K = \alpha \exp(E_a/RT) \quad (7)$$

ただし、 K = 溶出速度定数 (d^{-1})

α = 頻度因子 (定数)

E_a = 活性化エネルギー ($J\ mol^{-1}$)

R = 気体定数 ($8.284\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$)

T = 絶対温度 (K)。

一方、水蒸気圧の温度依存性は Antoine 式²⁰⁾で示される。被覆肥料の施用場面を考えた場合、水と被覆膜内部の肥料の 2 相系となる。ここで常用の圧力範囲 ($133 \sim 200000\ Pa$) における水蒸気圧の温度変化は、(8) 式で表される。

$$P_w = 133.322 \times 10^{(a-b/(c+T))} \quad (8)$$

ただし、 P_w = 蒸気圧 (Pa)

a, b, c = Antoine 定数。

(5) 式に (8) 式を代入すると (9) 式となり、(5) 式は温度との関数に変換することが可能である。

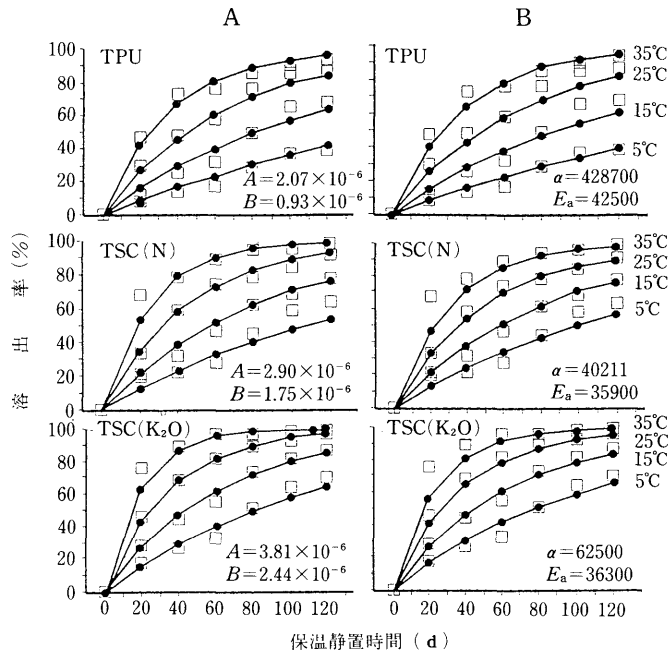
$$K = A \times 133.322 \times 10^{(a-b/(c+T))} + B \quad (9)$$

ただし、 K = 溶出速度定数

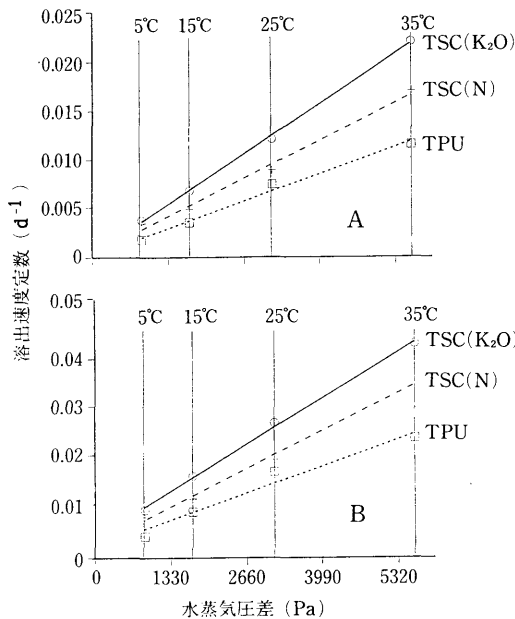
A, B = 定数

T = 絶対温度 (K)。

つまり、反応速度論的解析において温度の影響は、活



第4図 推定溶出率と実測値の関係
 AはKOCHBA解析法，Bは反応速度論的解析。
 実線は各温度における溶出推定値を示す。



第5図 水蒸気圧と溶出速度定数の関係
 AはKOCHBA解析法，Bは反応速度論的解析。

性化エネルギーおよび頻度因子により決定されるが、KOCHBAらのモデルでは、水蒸気圧とA、Bがその代替となり、また、溶出に対する温度の影響については、Antoine式により表すことができる。

得られたパラメータにより算出した温度別の溶出推定値と実測値の関係を第4図に示したが、このように反応速度論的解析と同様にKOCHBAらの解析方法によってもほぼ実測値を推定することが可能である。

温度別の反応速度定数と蒸気圧の関係を第5図に示した。TPUはTSCに比べて、溶出速度定数や水蒸気圧依存性が小さい傾向があり、TSCは、窒素に比べてカリウムの溶出速度定数ならびに水蒸気圧依存性が高い傾向が認められた。この2つの解析法の間には、溶出速度定数に違いが認められたが、水蒸気圧と溶出速度定数との間には、KOCHBAらが認めた直線的な関係がみられた。

以上の結果から判断して、KOCHBAらの解析方法は、溶出の速度因子となる水蒸気圧を変数として持つことに特徴があり、温度や土壌水分による影響を統一的に解釈するうえでは有効な解析法と考えられる。一方、反応速度論的解析は、上述の試験結果や樹脂の透湿性がアレニ

ウス型の温度依存性を示すこと²¹⁾からみて水蒸気圧差と溶出との関係を温度を介して解析していると解釈される。

4. 要 約

熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂により被覆された被覆肥料 2 種類を供試し、水蒸気圧の異なる雰囲気中における肥料成分の溶出への影響を検討した。また、水蒸気圧を変数として導入した KOCHBA ら (1990) の溶出モデル式と反応速度論的解析の比較検討を行い、以下の結果を得た。

1) 温度を一定にした条件下で水蒸気圧を変化させた場合、いずれの被覆肥料においても肥料内部の飽和塩類水溶液とそれぞれの水蒸気圧差が大きくなるほど、溶出が早まる傾向が認められた。

2) KOCHBA らの溶出モデル式と反応速度論的解析の溶出モデル式とは、前者において温度の影響を水蒸気圧の影響として解析したもので、本質的な相違点を認められないことから、被覆肥料の溶出についての反応速度論的解析の適応は、被覆肥料の水蒸気圧特性を主に評価していると結論できた。

謝 辞 本稿の取りまとめに際して種々のご指導を頂いた新潟大学金野隆光教授に厚く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 早瀬達郎：緩効性窒素肥料小史，肥料，**67**，14～35 (1994)
- 2) 石橋英二・金野隆光・木本英照：反応速度論的解析によるコーティング肥料の溶出評価，土肥誌，**63**，664～668 (1992)
- 3) 藤井利昌・矢澤文雄：被覆肥料（セラコート）の開発について，肥料の現状と将来講演集，p.127～131，日本土壤肥料学会，東京 (1989)
- 4) 宮田洋治：被覆肥料—硫黄被覆 (SC) を中心に，同上，p.133～139
- 5) 藤田利雄・前田正太郎・柴田 勝・高橋知剛：被覆肥料に関する開発，同上，p.111～126
- 6) 高田 稔・末廣太津男・岡崎章彦・二谷克英：新規被覆肥料の特性 (第 1 報) 溶出の基礎概念と試作肥料の溶出パター

- ン，土肥要旨集，**40**，165 (1994)
- 7) HASSAN, Z. A., YOUNG, S. D., HEP. BURN, C. and ARIZAI, R.: Urea-rubber matrices as slow-release fertilizers. *Fertil. Res.*, **31**, 185～192 (1992)
- 8) JARRELL, W. M. and BOERSMA, L.: Release of urea by granules of sulfur-coated urea. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**, 418～422 (1980)
- 9) SAVANT, N. K. and JAMES, A. F.: Urea release from OSMOCOAT fertilizers in water and simulated wetland rice soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **16**, 1071～1078 (1985)
- 10) 栗原 淳・田中多喜雄・村井英男：肥料被覆による成分溶出制御に関する研究，第 1 報 肥効面からみた被覆肥料の 2, 3 の特性，農技研肥料化学科資料，**109**，1～20 (1966)
- 11) KOCHBA, M., GAMBASH, S. and AVNIMELECH, Y.: Studies on slow release fertilizers. 1. Effects of temperature, soil moisture, and water vapor pressure. *Soil Sci.*, **149**, 339～343 (1990)
- 12) GANBASH, S., KOCHBA, M. and AVNIMELECH, Y.: Studies on slow release fertilizers 2. A method for evaluation of nutrient release rate from slow-releasing fertilizers. *ibid.*, **150**, 446～450 (1990)
- 13) AHMED, I. U., ATTOE, O. J., ENGELBERT, L. E. and COREY, R. B.: Factors affecting the rate of fertilizer from capsules. *Agron. J.*, **55**, 495～500 (1963)
- 14) 北村秀教・今井克彦：肥効調節型肥料による施肥技術の展開. 1 水稻の全量基肥施肥技術，土肥誌，**66**，71～79 (1995)
- 15) 佐藤福男・泉 誠：水稻に対する被覆緩効性肥料の基肥施用効果，秋田県農業試験場研究時報，**33**，10～15 (1993)
- 16) 小林 新・藤澤英司・羽生友治：樹脂系被覆肥料の溶出機構と反応速度論的解析による溶出評価 (第 2 報) 被覆肥料の溶出と被覆膜内外の水分の挙動，土肥誌，**68**，14～22 (1997)
- 17) 芝 亀吉：計量管理技術双書 (17)，湿度と水分，p.137～144，コロナ社，東京 (1974)
- 18) 安藤淳平：化学肥料の研究，p.48，日新出版，東京 (1976)
- 19) 杉原 進・金野隆光・石井和夫：土壤中における有機態窒素無機化の反応速度論的解析，農環研報，**1**，127～166 (1986)
- 20) 日本化学会編：化学便覧，II，p.117，丸善，東京 (1993)
- 21) 桐生春雄：塗膜の透過性と評価技術，p.156～172，化学技術総合研究所，東京 (1988)

A Mechanism of Nutrient Release from Resin-Coated Fertilizers and Its Estimation by Kinetic Methods

1. Effect of Water Vapor Pressure on Nutrient Release

Arata KOBAYASHI, Eiji FUJISAWA and Tomoji HANYUU
(JA-ZEN-NO R&D Cent.)

Release of nutrients from resin-coated fertilizers was studied in atmospheres of different water vapor pressures. The coated fertilizers tested were: urea coated with thermoplastic resin or thermosetting resin; and a NK mixed fertilizer coated with thermosetting resin. The water vapor pressures were adjusted by placing the coated fertilizers in bottles containing saturated solutions of different salts. The rates of nutrient release were simulated with the kinetic method proposed by SUGIHARA et al. (1986) and with the model proposed by KOCHBA et al. (1990).

1) The nutrient release from the resin-coated fertilizers was proportional to the differences in water vapor pressures between the inside and outside of the coated fertilizers, regardless of the different coating materials.

2) The release of nutrients fitted well either to the model by KOCHBA et al. or to the curves simulated with the method by SUGIHARA and KONNO. We did not find any conceptual differences between these two methods, and concluded that the temperatures firstly affected the vapor pressures, and the latter then directly controlled the release of nutrients from the coated fertilizers.

Key words coated fertilizers, kinetic method, water vapor pressure

(Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutr., 68, 8-13, 1997)

書 評

Paddy Fields in the World

Toshio TABUCHI and Shuichi HASEGAWA 編

B 5 判, 353 pp., ¥10,000

The Japanese Society of Irrigation, Drainage and Reclamation Engineering*, 1995 年

最近、FAO を中心に 21 世紀の「食料危機」の問題が頻りに論議され、また一方では、OECD を中心に「農業と環境」の問題が国際的に論議されている。農業において生産量増加と環境保全は、二律背反の側面があり、解決の困難な基本問題である。このような中で、水田における稲作は、少ない肥料の投入量で高い生産量の確保が可能であり、しかも持続性のきわめて高い理想的な農業システムとして高く評価することができよう。

本書は、世界の水田と稲作について次の 2 つの Part に分けて書かれている。すなわち、Part I Various Types of Paddy Fields in the World では、世界の 20 の国あるいは地域の個々の水田についてそれぞれの特徴が詳細に述べられ、また Part II Paddy Field Engineering では、比較研究に基づいて水田に関する専門的な考察が行われている。

具体的には、Part I では、アメリカ合衆国、中国、西アフリカ、タイ、エジプト、バングラディッシュ、土

壤と水管理、水田の形と面積、灌・排水設備と農道の配置、栽培管理と環境問題との関係について検討され、さらにオーストラリア、ブラジル、中国東北部、インド、インドネシア、イタリア、カザフスタン、韓国、マレーシア、フィリピン、東アフリカについて、現地で水田農業にかかわった専門家の調査結果が報告されている。

Part II では、1. 水田に関する一般論、2. 水田の基本構造とその改良、3. 灌・排水システム、4. 土壌および水管理、5. 水田の環境保全機能、6. 水田の高い生産性の評価の 6 項目について幅広く記述されている。

執筆は、農業工学、土壌物理学、土壌肥科学、環境科学などの各専門分野の碩学 28 名が分担しており、水田に関する新しい情報も数多く盛り込まれている。

21 世紀への歴史の移行を目前にして、人類の持続可能な生存に向けての研究の重要性が指摘されている。水田が、これまでもそうであったように、人類の未来に対して大きな役割を果たすであろうことを本書は強く訴えている。世界の水田の現況および農業生産や環境保全における水田機能の重要性を勉強されたい方には、是非本書の一読をお薦めしたい。

*〒105 東京都港区新橋 5 丁目 34-4 農業土木会館

(Tel 03-3436-3418, Fax 03-3435-8494)

(農業研究センター 小野信一)