

土壌作物栄養学 1 4 肥料の種類と分類 肥料の歴史

普通肥料

窒素、リン酸、カリなどの主成分によって評価される性格の肥料
品質保全の必要性から公定規格が定められ、この規格にもとづいて登録を受けなければならない。保証成分量や正味重量などを記載した保証書の添付なども義務付けられている。
成分などの記載事項に違反すると肥料取締法にもとづいて法的な処罰を受ける。

特殊肥料

米ぬか、魚かすなどの、農家の経験と五感によって識別できる単純な肥料、およびたい肥のような肥料の価値および施用基準が必ずしも含有成分量のみ依存しない肥料をいう。
公定規格の設定や登録をうける義務や保証票添付の義務などがなく、その生産または輸入に際しては都道府県知事に届け出すればよい。

主要な化学肥料

窒素質肥料

| | | | | |
|---------|------------------------------|---|------|-----------------------------------|
| 硫酸アンモニア | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | → | 合成硫安 | アンモニアと硫酸の中和により合成 |
| 塩化アンモニア | NH_4Cl | → | 回収硫安 | ナイロン、酸化チタン等の製造過程で回収 |
| 硝酸アンモニア | NH_4NO_3 | → | 副生硫安 | コークスの製造過程で副生するアンモニアを抽出し硫酸に吸収させて製造 |
| 硝酸ソーダ | NaNO_3 | | | |
| 尿素 | $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ | | | |
| 石灰窒素 | CaCN_2 | | | |

緩効性窒素肥料

化学的加水分解型： イソブチルアルデヒド縮合尿素 IBDU (Isobutylidene Diurea)
 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NHCONH}_2)_2$

微生物分解型： ウレアホルム、アセトアルデヒド縮合尿素 CDU (Crotonylidene Diurea)、グアニル尿素 GUP、オキサミド

被覆肥料： イオウ、ポリオレフィン、アルギド、ポリウレタンなどで尿素、硫安、硝酸カルシウムなどをコーティングした肥料。溶出期間は 30 日から 360 日。被覆尿素 N14% (L コート、M コート)、NK ロング、スーパーNK ロング(20-0-3)、シグマコート 202 号(12-10-12)、ロング、スーパーロング 413 号(14-11-13)など

リン酸肥料

ペルー産グアノ インカ帝国の先住民が長年にわたって使用してきた。
ヨーロッパで 1835 年から輸入開始

骨粉 リン酸肥料の元祖 イギリス シェフィールド 刃物の柄に使用した骨のくずが肥料に転用された。

有機質含リン肥料 米ぬか なたね粕

日本の生物系廃棄物に含まれるリン酸総量(1999) 年間 62.1 万トン

過燐酸石灰 最初は骨粉を硫酸で加熱処理して製造

イギリス ローズ 1843 同年ローザムステッド農業試験場の開設

長期肥料連用試験の開始

ギルバードとの共同研究により肥料三要素説の確立

過燐酸石灰中の燐酸は水溶性であり即効性が高い。

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ リン酸 1 石灰 CaHPO_4 リン酸 2 石灰 H_3PO_4 オルソリン酸

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 石膏 等の成分からなる

重過リン酸石灰 リン鉱石にリン酸を加えて製造。リン酸含量が多く、石膏が少ない。

苦土過リン酸 MgHPO_4 CaHPO_4 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ SiO_2

熔成リン肥 (ようりん) 日本で戦後製造されたリン酸肥料

リン鉱石に蛇紋岩などのマグネシウム鉱物含有物を混合したものを $1350^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ で溶融して、これに高压の冷水を接触させて急冷・水砕したもの。製品は非晶質ガラス状。

保証成分 リン酸 20~23%、苦土(MgO) 12~15%、ケイ酸 20~25%、アルカリ分 45~50%、他にホウ素、マンガンなどの微量元素などを含む。

ようりんの各成分は「く溶性」(クエン酸可溶)なので、水には溶けないが、有機物の分解や根からの分泌によって生成する有機酸や炭酸の作用によってよく溶け、吸収される。

溶性リン肥 (溶リン) $1 \text{CaO} \cdot 8\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{SiO}_2$ の固溶体またはこれに B_2O_3 , MnO を混ぜたもの。

焼成リン肥 (焼リン) $\alpha \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

苦土重焼リン

まず焼成りん肥を製造する。焼成りん肥はリン鉱石・ソーダ灰・リン酸液を調合造粒した後焼成してフッ素を完全に除いたもの。レナニット (CaNaPO_4 と活性リン酸三石灰 ($\alpha \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) の固溶体である。

焼成りん肥にさらに蛇紋岩粉末とリン酸スラリーを加えて造粒乾燥したものが苦土重焼リン

成分は、く溶性リン酸 35% (うち水溶性リン酸 16%)、く溶性苦土 4.5%、

リン酸苦土は植物による利用効率が高い。また、リン酸成分がゲル状ケイ酸によって保護されているため、水溶性リン酸は徐々に放出されるし、作物の根も容易に入り込める。

副産リン酸肥料 CaHPO_4 リン酸 2 石灰 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ リン酸 1 石灰 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ リン酸 3 石灰

リン酸アンモニア ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ リン酸 1 アンモニウムと $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ リン酸 2 アンモニウムの混合物)

苦土リン安 MgNH_4PO_4

硫リン安 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

リン硝安カリ $\text{CaHP}_4\text{NH}_4\text{NO}_3$, $\text{KNO}_3[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$

塩加リン安 NH_4Cl , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, KCl

リン酸肥料の形態

水溶性： (リン酸 1 石灰、リン酸アンモニアなど)

過リン酸石灰、重過リン酸石灰、リン安 (複合肥料)、混合リン肥

可溶性： ペーテルマン氏クエン酸アンモニア溶液に溶ける。リン酸 1 石灰、リン酸 2 石灰、遊離リン酸) 過リン酸石灰、重過リン酸石灰 (複合肥料)

ク溶性： 2%クエン酸溶液に溶ける。

リン酸 2 石灰、リン酸 2 マグネシウムなど) 溶リン、焼リン、混合リン肥など

不溶性リン酸： (リン酸 3 石灰)

リン鉱石、灰類、骨粉

有機態リン酸： (フィチン、レシチン、核酸) 米ぬか、魚肥、油かす

カリ質肥料

硫酸カリ K_2SO_4

塩加カリ KCl

粗製カリ塩 $KCl MgCl_2 \cdot 6H_2O$ を主成分とする

硫酸カリソーダ KCl または粗製カリ塩およびこれらの混合物に $Na_2SO_4 \cdot H_2O$ を加えたもの

苦汁カリ塩 $KCl MgCl_2$ など

硫酸カリ苦土 $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$

重炭酸カリ $KHCO_3$

腐植酸カリ ニトロフミン酸カリウム

リン酸カリ KH_2PO_4 KH_2PO_4

硝酸カリ KNO_3

ケイ酸カリ肥料

肥料の使用法

肥料の反応 化学的反応と生理的反応

化学的反応とは、肥料を水に溶解したときに水溶液が示す反応をいう。

化学的反応による分類

酸性肥料： 硫安、過リン酸石灰、重過石

中性肥料： 尿素、塩安、硝安、塩加カリ、硫酸カリ、チリ硝石

アルカリ性肥料： 石灰窒素、溶成リン肥、焼成リン肥、石灰質肥料、腐熟下肥

肥料の配合可否

成分の揮散と不溶化による損失

アンモニア性窒素を含む肥料と化学的アルカリ性肥料を混合するとアンモニアガスを生じ揮散する。

水溶性リン酸を含む肥料に石灰・鉄・アルミニウムを含む肥料を混合すると、リン酸と反応し有効態リン酸が減少する。

有機質肥料に硝酸系肥料を配合すると、硝酸性窒素は還元され、ガス態となって損失する。

硝酸系肥料と化学的酸性肥料を配合すると、遊離硝酸を生じ、ガス態で揮散する。

物理的性情の不良化

石灰を含有する肥料と塩素・硝酸を含む肥料を混合すると、吸湿性の強い塩加カルシウム、硝酸カルシウムを生じて、肥料が湿り、施用しにくくなる。

石灰を含有する肥料と硫酸根を有する肥料の混合は、石膏を生ずるため固結しやすくなり、取り扱いが困難となる。

有機質肥料と化学肥料の混合の効果

濃厚肥料や施用量のごく少ない微量要素肥料の均一施用。

肥効の持続化

生理的反応による肥料の分類

肥料を土壤に施用し作物を栽培した後の土壤を酸性にするか、アルカリ性にするか、影響を及ぼさないかによって分類する

生理的酸性肥料： 硫安、塩安、硫酸カリ、塩加カリ など

生理的中性肥料： 尿素、硝安、硝酸カリ、過リン酸石灰、重過リン酸石灰など

アルカリ性肥料： 石灰窒素、硝酸ナトリウム、溶リン、焼リン、堆肥、草木灰など

肥料は常に一定の反応を示すわけではない。

過石： 酸性土壤では中性を示し、アルカリ性土壤では生理的酸性肥料のように作用する。

尿素： 畑では中性肥料だが、水田ではアルカリ性を示す。

肥料の作物による利用効率

水稲： 窒素 30-60%、リン酸 5-10%、カリ 40-60% 地力窒素への依存高い

麦： 窒素 50-60%、リン酸 5-20%、カリ 40-60% 肥料窒素への依存高い

肥料の歴史

1. 自給肥料

主要な自給肥料源とその肥料成分の例

グループ I 無機質の材料

森の土、マール（泥灰土：石灰石が一度溶けてそれがまた固まったもの）、川辺の土

グループ II 耕地の近くで得られる植物質の材料

落ち葉、海藻、野草、わら、草木灰、堆厩肥

海藻の利用（アイルランド アラン島、襟裳岬：砂漠化した沿岸地の再植林）

グループ III 動物の排泄物

家畜家禽糞、蚕糞、人糞尿

2. 江戸時代の商品肥料（金肥 購入肥料としての位置づけ）

下肥（日本では1960年代まで主要な肥料。東京の郊外電車は人糞を周辺の農村に運搬した。）

下肥代金 天保14年 1843年1年間の米代の約4%

大正元年 1912年1年間の米代の約5%

植物油粕（エゴマ、菜種） 18世紀初め菜種の急速な普及

干鰯（ほしか：脂肪を絞った後のいわしを乾かしたもの。日本の近海漁業を反映）

大阪が集散地（棉花、藍、菜種の栽培に使用）
 1714年大阪への入荷商品別銀高（上位5品目）永原慶二 新・木綿以前のこと

| 品名 | 銀高（貫） |
|-----|--------|
| 米 | 42,659 |
| 木綿類 | 30,434 |
| 菜種 | 28,049 |
| 材木 | 25,751 |
| 干鰯 | 17,760 |

3. イギリスの産業革命と肥料

刃物産地 シェフィールド 刃物の柄に獣骨を使用 くず骨粉の肥料への転用
 過燐酸石灰の発明 骨粉を硫酸処理（ジョン・ベネット・ローズ、ローザムステッド）

4. 肥料鉱物資源の発見

1) グアノ（ペルー沖の島嶼に産する海鳥の糞の堆積物）

ドイツ アレクサンダー・フォン・フンボルトが赤道アフリカ探検(1799～1804)の際に発見。

南太平洋の島々（アンガウル、マカテア、オーシャン、ナウル、クリスマスなど）ではグアノから窒素分が溶脱してリン酸分のみが残り、基岩の石灰岩と反応して燐酸石灰（燐酸質グアノ）となっている。

2) チリ硝石

チリのアカタマ砂漠で発見（タドイス・ヘンケ） 成因は無機説と有機説がある。

無機説：凝灰岩と溶岩に由来する硝酸塩が濃縮・露華

有機説：グアノに由来する窒素成分がアカタマ砂漠の鉱物成分と反応して生成

3) リン鉱石（生物起源 と 非生物起源 がある。）

生物起源

リン酸質グアノ（ナウル、クリスマス島）

糞化石（爬虫類、哺乳類の糞の化石：イギリスケンブリッジ、フランス、ベルギー等で発見）

堆積リン鉱石（海成リン鉱石）

海棲の脊椎動物（鮫・鯨・海牛など）の骨や歯が海底に堆積し化石になったもの。

フロリダ(1888)、チュニス(1873)、アルジェリア(1893)、モロッコ(1912)に産する。

主成分はアパタイト（リン酸3石灰）

非生物起源

火成岩形成末期にできるアパタイト結晶 フッ素を多く含んでいる

ロシアのコラ半島 ブラジル ベトナム等で産出

4) カリ鉱石

海藻灰 (クァリ : アラビア語)

草木灰 (pot ash → potash) アメリカの森林資源から生産

岩塩層の発見 ドイツ シュタツフルト もともとは食塩層に付随する不純物

ドイツは第1次世界大戦終了まで唯一のカリ鉱石生産国

その後、アメリカ、ソ連、イタリア、カナダ、イスラエル、イギリスなど各地でカリ資源の発見と開発が行われた。

乾燥地の外海から遮蔽された浅い湾内で海水が濃縮された。

石膏(CaSO₄)の沈殿 → 食塩(NaCl)の沈殿 → KCl、MgCl₂の沈殿

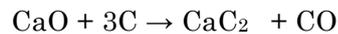
カリウムはナトリウムの1/30

5) 資源の局在化 日本はカリとリン酸の全量を輸入している。

5. 空気中窒素の固定

1) 石灰窒素法 :

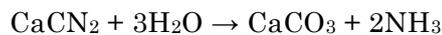
生石灰とコークスに通電して 2000°Cで熔融することによりカーバイドが作られる。(1892年)



カーバイドを 700-1000°Cで窒素と反応させることで石灰窒素が合成される。(1901)



この石灰窒素が肥料となる。さらに水蒸気で加水分解してアンモニアを得ることができる。



これを硫酸に吸収させて硫安を生産。(変性硫安)

2) ノルウェー硝石 (電弧法) :

高電圧アークによって、窒素と酸素を反応させて二酸化窒素を合成し、これを水に吸収させて硝酸とする。さらにこれを石灰石と反応させて、硝酸石灰とする。

3) 合成アンモニア法 (ハーバーとボッシュ) :

ハーバーは非晶質のオスミウムを触媒とし、窒素ガスと水素ガスを反応させ、アンモニアを合成した。 550°C、175気圧で88%の収率。(1909年)

ボッシュによる工業化。安価な触媒の開発。磁性酸化鉄・アルミナ・カリ。

1913年世界初のアンモニア合成工場 (年産7500トン)

電力への依存が少ない。立地的制約が少ない。

その意義 : 窒素肥料資源の有限性、局在性の束縛から解放。

近代重化学工業の中核となる。軍需産業とも結びつく。

4) 合成硫安・回収硫安・副生硫安 : 現在では回収・副生硫安が主要な生産内容