

## 2-1 燃焼法による汚泥肥料中の窒素全量測定

—燃焼法全窒素測定装置の適用—

相澤真理子<sup>1</sup>, 杉村靖<sup>1,(2)</sup>, 高橋雄一<sup>1</sup>, 大木純<sup>1,(3)</sup>,  
福地幸夫<sup>1</sup>, 白井裕治<sup>1</sup>, 引地典雄<sup>1,(4)</sup>

キーワード 窒素全量, 汚泥肥料, 燃焼法, ケルダール法

### 1. はじめに

食料・農業・農村基本法の制定を契機として、平成 11 年に農業の自然循環機能の維持・増進を図ることを目的とした「持続性の高い農業生産方式の導入の促進に関する法律」、「家畜排せつ物管理の適正化及び利用の促進に関する法律」及び「肥料取締法の一部を改正する法律」のいわゆる農業環境 3 法が制定された。肥料取締法の一部改正により、たい肥等特殊肥料に品質表示制度が創設され<sup>1)</sup>、農業者に対して適切な施肥の推進のため窒素全量、りん酸全量、加里全量及び腐熟度を表す炭素窒素比が必須表示事項とされた<sup>2)</sup>。また、有害物質を含有するおそれのある汚泥肥料等一部の特殊肥料が普通肥料に移行され、肥料登録を受けることとされ、主要な成分の含有量(窒素全量、りん酸全量、加里全量)等の表示が義務づけられた<sup>3)</sup>。肥料の使用者は主要な成分の含有量等の表示に基づいて施肥設計するため、表示には正確さが求められる。さらに、特殊肥料では表示する主要な成分の含有量等について、表示値の許容誤差の範囲が定められている<sup>2)</sup>。

これらの汚泥肥料について主要な成分の含有量の定量法は農林水産省の告示により制定されており、窒素全量の公定法はケルダール法と定められている<sup>4, 5)</sup>。しかしながら、ケルダール法では試料の分解及び分解液の蒸留時に濃い酸及びアルカリ溶液を用いることから、専用施設が必要とされ、試薬、排ガス及び廃液の管理が求められる。近年報告されている燃焼法は、純粋な酸素ガス中にて試料を高温で燃焼させ、遊離する窒素ガスを熱伝導度検出器(TCD)で測定する方法である<sup>6)</sup>。燃焼法はケルダール法と比較し、濃い酸及びアルカリ溶液を必要とせず、測定時間が短いことに特徴がある。

今回、窒素全量の分析時間の迅速化及び簡素化を目的とし、燃焼法とケルダール法により測定された汚泥肥料中の窒素全量の定量値を比較し、妥当性のある測定法の検討を行ったのでその概要を報告する。

### 2. 材料及び方法

#### 1) 分析用試料の調製

流通している汚泥発酵肥料 45 点, し尿汚泥肥料 24 点, 焼成汚泥肥料 2 点, 工業汚泥肥料 8 点及び下

<sup>1</sup> 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

<sup>2</sup> 独立行政法人農林水産消費安全技術センター仙台センター

<sup>3</sup> 独立行政法人農林水産消費安全技術センター消費安全情報部

<sup>4</sup> (現)農林水産省消費・安全局農産安全管理課

水汚泥肥料 2 点 (計 81 点) 各 2~3 kg を試験品として採取し、ビニール袋に入れて密封し、冷暗所で保存した。試験品を密封状態で室温まで戻し、必要に応じて定温乾燥機により 40℃で 60~70 時間または 65℃で 5~24 時間乾燥し、超遠心粉砕機で粉砕し、目開き 500 μm のふるいを全通するように分析用試料を調製しよく混合した。

## 2) 装置及び器具

- (1) 定温乾燥機: ヤマト科学 DF62
- (2) 超遠心粉砕機: Retsch ZM100, Retsch ZM1
- (3) 燃焼法全窒素測定装置: 住化分析センター製 SUMIGRAPH NC-220F

試料を反応管 (酸化触媒充填) 内の高純度酸素気流中で加熱及び循環し、発生した燃焼ガスをキャリアガス (高純度ヘリウム) で還元管 (還元銅) に送って酸素の除去及び窒素酸化物を窒素に還元し、更にガス吸収管で水分を除去し、精製された窒素と二酸化炭素をガスクロマトグラフに導入する。ガスクロマトグラフの分離カラム (シリカゲル) で窒素と二酸化炭素を分離した後、熱伝導度検出器 (TCD) でそれぞれ検出する。

## 3) 燃焼法による窒素全量の測定

### (1) 検量線の作成

DL-アスパラギン酸標準品 (純度 99.0%以上) を用い、以下の条件で窒素全量を測定して関係線を作成した。

表 1 燃焼法全窒素測定装置の測定条件

燃焼ガス	高純度酸素, 純度 99.99995%以上, 流量 200 mL/min
キャリアガス	高純度ヘリウム, 純度 99.9999%以上, 流量 80 mL/min
分離カラム	シリカゲル系ステンレスカラム
検出部	熱伝導度検出器 (TCD)
測定サイクル	ページ時間 60 秒, 循環燃焼時間 300 秒, 計測時間 180 秒
温度条件	反応炉温度: 870℃, 還元炉温度: 600℃, カラム槽温度: 70℃, 検出器温度: 100℃

### (2) 試料の測定

分析試料 0.2~0.5 g を 0.1 mg の桁まで量り、表 1 の条件に設定した装置を用いて分析試料中の窒素全量を測定した。

## 4) ケルダール法による窒素全量の測定

肥料公定法 (ケルダール法) に従って分析試料中の窒素全量を測定した<sup>5)</sup>。

## 3. 結果及び考察

### 1) 燃焼法とケルダール法の比較

燃焼法による分析試料中の窒素全量の定量値の範囲は 0.31~8.35% であり、ケルダール法による定量値に対する割合及び定量値との差は 80~111% (平均値 101%) 及び -0.19~0.24% (平均値 0.06%) であった。

両方法間の窒素全量の定量値に高い相関 ( $r = 0.999$ ,  $y = 1.018x - 0.006$ ) が認められた (図1).

## 2) 燃焼法による窒素全量測定 of 繰返し試験

2.1) の汚泥肥料のうち汚泥発酵肥料, し尿汚泥肥料, 焼成汚泥肥料, 工業汚泥肥料及び下水汚泥肥料各1点について, 窒素全量を 3 回繰返し測定して得られた試験結果を表 2 に示した. 窒素全量が 0.61~8.09% (平均値) で, 標準偏差は 0.00~0.05%, 相対標準偏差は 0.11~3.08% と, 良好な繰返し精度が得られた.

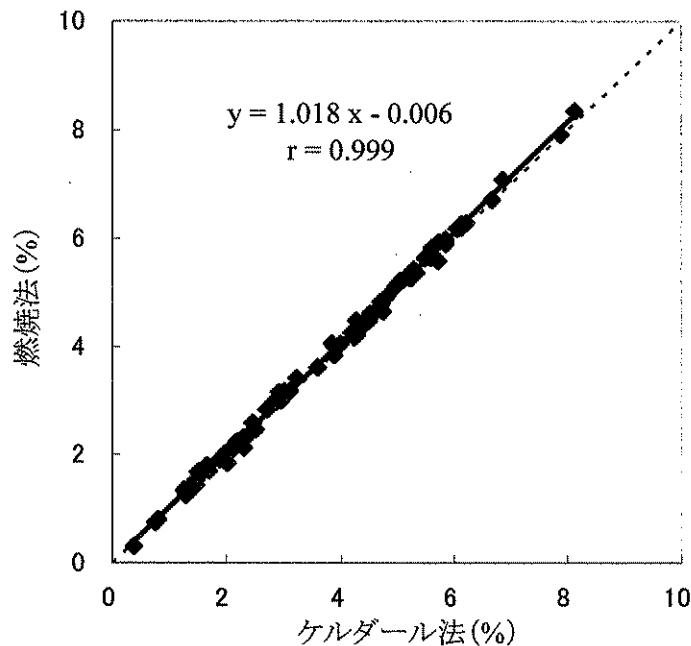


図1 燃焼法とケルダール法による窒素全量定量値の比較 ( $n=81$ )

表2 燃焼法による汚泥肥料中の窒素全量の繰返し試験

試料名	平均値 <sup>1)</sup> (%)	標準偏差 (%)	相対標準偏差 (%)
汚泥発酵肥料	1.67	0.05	3.1
し尿汚泥肥料	6.07	0.01	0.1
焼成汚泥肥料	0.61	0.01	1.3
工業汚泥肥料	8.09	0.02	0.2
下水汚泥肥料	3.78	0.00	0.1

1) 繰返し3回測定し得られた値の平均値

## 3) 定量下限の確認

焼成汚泥肥料について, 燃焼法により窒素全量を繰返し 10 回測定して得られた定量下限の確認試験結果を表 3 に示した. 平均定量値は 0.163% であり, その標準偏差は 0.005% であった. 定量下限値は (標準偏差)  $\times 10$ , また, 検出下限は (標準偏差)  $\times 2 \times t(n-1, 0.05)$  として示される<sup>7)</sup> ので, 本法の定量下限値及び検出下限は 0.05% 程度及び 0.02% 程度と推定された.

表3 定量下限確認試験の結果

試料名	平均定量値 <sup>1)</sup> (%)	標準偏差 (%)	定量下限の 推定 <sup>2)</sup> (%)	検出下限の 推定 <sup>3)</sup> (%)
焼成汚泥肥料	0.163	0.005	0.05	0.02

1) 繰返し10回測定し得られた値の平均値

2) 標準偏差×10

3) 標準偏差×2×t(n-1,0.05)

#### 4) 試料量の検討

推奨される試料量は燃焼法全窒素測定装置により異なる。また、試料により比重が異なるために装置に供する試料量が物理的に制限されることがある。そこで、燃焼法により汚泥肥料の窒素全量を測定する上で、最適な試料量の検討を行った。

工業汚泥肥料を用いて、0.02～0.5 g の間で段階的に試料量を決定し、窒素全量を繰返し 3 回分析した結果を表 4 に示した。0.05～0.5 g の間で測定したときの標準偏差は 0.03～0.08% であったが、試料量 0.02 g ではその標準偏差が 0.15% と大きくなった。よって、本装置での試料量は 0.05～0.5 g とするが、0.05 g での標準偏差が若干大きくなることから、可能な限り 0.1 g 以上にすることが望ましい。

表4 異なる試料量による窒素全量測定結果

試料量(g)	平均測定値 <sup>1)</sup> (%)	標準偏差 (%)	相対標準偏差 (%)
0.02	2.560	0.150	5.8
0.05	2.569	0.080	3.1
0.1	2.662	0.044	1.7
0.2	2.641	0.029	1.1
0.5	2.644	0.034	1.3

1) 繰返し3回測定した値の平均値

#### 4. まとめ

燃焼法及び公定法であるケルダール法により汚泥肥料中の窒素全量を測定した。得られた測定値を比較した結果、両方法間に高い相関関係 ( $r = 0.999$ ) があり、燃焼法はケルダール法と同等の窒素全量測定値を得られることが確認された。また、定量下限は 0.05%、適切な試料量は 0.05～0.5 g (可能な限り 0.1 g 以上) ということが確認された。

ケルダール法は分析試料の分解に 4～6 時間程度、更に窒素の蒸留・滴定に数時間必要とする。一方、燃焼法は、試料量の分取操作を行った後は燃焼法全窒素測定装置により自動的に測定されることから、関係線の作成を含めた装置の調整に 1～1.5 時間程度必要とするが、1 分析試料につき数分で窒素全量の測定ができる。

また、ケルダール法は 1 分析試料の分解に濃硫酸を約 40 mL、窒素の蒸留に濃い水酸化ナトリウム水溶液を約 30～50 mL 必要とし、分解促進剤として硫酸銅を使用する。このため、劇物であるこれらの試薬、その排ガス・廃液等を管理するドラフト等の設備や廃液の処理が必要となる。一方、燃焼法では酸化窒素を還元する還元銅などの廃棄物は発生するが少量であり、多量の濃い酸・アルカリ等の試薬を必要としない。

測定時間の短さや濃い酸・アルカリ溶液を扱うための設備・廃液処理等が不要という点から、燃焼法は窒

素全量測定の迅速化及び簡素化に有用な手法と考えられる。

### 謝 辞

この試験の実施において独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構食品総合研究所安井明美博士にはご指導頂きまして感謝いたします。

### 文 献

- 1) 肥料取締法:改正平成 11 年 7 月 28 日, 法律第 111 号 (1999)
- 2) 農林水産省告示:特殊肥料の品質表示基準, 平成 12 年 8 月 31 日, 農林水産省告示第 1163 号 (2000)
- 3) 農林水産省告示:肥料取締法第十七条第一項第三号の規定に基づき, 肥料取締法第四条第一項第三号に掲げる普通肥料の保証票にその含有量を記載する主要な成分を定める件, 平成 12 年 1 月 27 日, 農林水産省告示第 96 号 (2000)
- 4) 農林水産省告示:肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件, 改正平成 12 年 8 月 31 日, 農林水産省告示第 1161 号 (2000)
- 5) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法, p.11~13, 財団法人日本肥糧検定協会, 東京 (1992)
- 6) 日本食品分析センター編集:分析実務者が書いた五訂日本食品標準成分表 分析マニュアルの解説 p.271 (2001)
- 7) 環境省水・大気環境局水環境課:要調査項目等調査マニュアル(水質, 底質, 水生生物), p.8~11, (2008)

## Validation of a Combustion Method for Determination of Total Nitrogen Content in Sludge Fertilizer

Mariko AIZAWA<sup>1</sup>, Yasushi SUGIMURA<sup>1, (2)</sup>, Yuichi TAKAHASHI<sup>1</sup>, Jun OKI<sup>1, (3)</sup>, Yukio FUKUCHI<sup>1</sup>,  
Yuji SHIRAI<sup>1</sup> and Norio HIKICHI<sup>1, (4)</sup>

<sup>1</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

<sup>2</sup> (Now) Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sendai Regional Center

<sup>3</sup> (Now) Food and Agricultural Materials Inspection Center, Food Safety and Consumer Affairs Information Department

<sup>4</sup> (Now) Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Food Safety and Consumer Affairs Bureau, Plant Product Safety Division

We validated a combustion method for determination of total nitrogen content in sludge fertilizer. The samples of sludge fertilizer were combusted at 870°C under high-purity oxygen. The nitrogen released from the samples was measured as weight/weight percent nitrogen in the sample by thermal conductivity detection. The values of total nitrogen content obtained by the combustion method agreed with those obtained by the Kjeldahl method over the range of 0.31~8.35%. Standard deviations (SD) of 0.00 to 0.05% and relative standard deviations (RSD) of 0.11 to 3.08% were obtained from 3 replicate analysis of 5 samples of different sludge fertilizers over the range of 0.61~8.09%. On the basis of 10 replicate measurements of sludge fertilizer sample the limit of quantitative (LOQ) value were assessed at 0.05%. The combustion method was validated to be applicable to determination of total nitrogen content in sludge fertilizer, with an advantage of requiring shorter analysis time and being gentler to the operators and environment.

*Key words* total nitrogen, sludge fertilizer, combustion method, Kjeldahl method

(Research Report of Fertilizer, 1, 12~17, 2008)