

13 試験紙による肥料成分の検出

齋藤晴文¹, 佐久間健太², 白井裕治¹, 阿部文浩¹

キーワード 定性試験, 定性試験紙, 肥料, カルシウムイオン, 銅イオン, 亜鉛イオン

1. はじめに

従来, 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC)が実施してきた肥料の定性試験法は, 分析機器による測定または経験及び知識による判定となり, 特殊な技術が必要である.

平成 28 年度に, アンモニウムイオン, 硝酸イオン, リン酸イオン及びカリウムイオンを検出する試験紙について, 分析機器を使用しない簡便な定性試験法としての利用の可否を検討¹⁾し, 一定の成果を得られたことから, 平成 29 年度はカルシウムイオン, 銅イオン及び亜鉛イオンを検出する試験紙について検討を実施した.

2. 材料及び方法

1) 供試試料

流通している汚泥肥料 6 銘柄(し尿汚泥肥料 2 銘柄, 汚泥発酵肥料 3 銘柄及び焼成汚泥肥料 1 銘柄)及び堆肥 4 銘柄を乾燥後, 目開き 500 μm のふるいを全通するまで粉碎したものを試料として用いた.

なお, 各肥料の成分含有量は表 1 のとおり.

2) 試薬

- (1) 水: JIS K0557 に規定する A3 の水
- (2) くえん酸溶液: 特級(関東化学)のくえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1000 mL とした.
- (3) 硝酸カルシウム四水和物: 特級(和光純薬工業)
- (4) 硫酸銅(II)五水和物: 特級(関東化学)
- (5) 硫酸亜鉛七水和物: 特級(関東化学)
- (6) 塩化カルシウム: 特級(和光純薬工業)
- (7) 硝酸: 有害金属測定用(和光純薬工業)
- (8) 硝酸銅三水和物: 鹿特級(関東化学)

3) 器具及び装置

(1) 試験紙: 市販されている MQuantTM シリーズ(Merck Millipore)及び QUANTOFIX[®] シリーズ(MACHEREY-NAGEL)を用いた. 試験に用いた試験紙, その検出対象イオン及びその測定濃度範囲は表 2 のとおり.

- (2) 100 mL ポリプロピレン製容器

¹ 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

² 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(現)名古屋センター

(3) 10 mL ポリエチレンテレフタレート製チューブ

表1 試験に用いた流通肥料の機器分析値(回転振り混ぜ器による抽出)

肥料の種類	水溶性	く溶性	水溶性	く溶性	水溶性	く溶性
	カルシウム a)	カルシウム b)	銅 ^{a)}	銅 ^{b)}	亜鉛 ^{a)}	亜鉛 ^{b)}
	(%)	(%)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
グループA ^{c)}	し尿汚泥肥料①	N.D. ^{e)}	0.71	— ^{f)}	—	—
	汚泥発酵肥料①	—	—	N.D.	N.D.	14
	堆肥①	N.D.	1.03	—	—	—
	堆肥②	—	—	N.D.	N.D.	17
グループB ^{d)}	汚泥発酵肥料②	0.10	14.65	N.D.	N.D.	14
	焼成汚泥肥料	0.09	10.80	N.D.	15	10
	堆肥③	0.10	3.34	N.D.	N.D.	12
	堆肥④	0.10	0.76	N.D.	N.D.	11
	し尿汚泥肥料②	—	—	—	264	—
	汚泥発酵肥料③	—	—	—	52	—

a) 回転振り混ぜ器を使用し、室温で30分間振とう

b) 回転振り混ぜ器を使用し、30℃で1時間振とう

c) 添加試験に使用した肥料

d) 流通肥料の試験に使用した肥料

e) 定量下限未滿

f) 機器分析実施せず

表2 試験に用いた試験紙、その検出対象イオン及びその測定濃度範囲

試験紙の種類	検出対象イオン	測定濃度範囲(mg/L)
MQuant TM Calcium Test	カルシウムイオン	10 ~ 100
QUANTOFIX [®] Calcium		10 ~ 100
MQuant TM Copper Test	銅イオン	10 ~ 300
QUANTOFIX [®] Copper		10 ~ 300
MQuant TM Zinc Test	亜鉛イオン	4 ~ 50
QUANTOFIX [®] Zinc		2 ~ 100

4) 試験方法

(1) 抽出

(i) 水による抽出

分析試料 5 g をはかりとり、100 mL ポリプロピレン製容器に入れた。採取量の約 20 倍量の水を加え、30 秒間振り混ぜ又は 30 秒間振り混ぜ後 1 時間静置して得た液を、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とした。

(ii) くえん酸溶液による抽出

分析試料 5 g をはかりとり、100 mL ポリプロピレン製容器に入れた。採取量の約 20 倍量のくえん酸溶液を加え、30 秒間振り混ぜ又は 30 秒間振り混ぜ後 1 時間静置して得た液を、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とした。

(2) 定性反応操作及び判定

(i) カルシウムイオン

試料溶液約 5 mL を 10 mL ポリエチレンテレフタレート製チューブに入れ、試験紙の反応部分を 1 秒間入れ、試験紙を取り出した後余分な水分を除いた。付属のさじですり切り一杯の粉状の付属試薬を試料溶液に入れて振り混ぜ溶かし、液状の付属試薬 10 滴を加えて振り混ぜ、試験紙の反応部分をこの試液中に 45 秒間入れた。試験紙を取り出した後余分な水分を除き、試験紙が橙色に発色した場合、試料溶液にカルシウムイオンが含まれていると判定した。

(ii) 銅イオン

試料溶液に試験紙の反応部分を 1 秒間入れ、試験紙を取り出した後余分な水分を除き、MQuant™ Copper Test については 30 秒間、QUANTOFIX® Copper については 20 秒間、それぞれ静置した。試験紙が紫色に発色した場合、試料溶液に銅イオンが含まれていると判定した。

(iii) 亜鉛イオン

試料溶液約 5 mL を 10 mL ポリエチレンテレフタレート製チューブに入れ、付属の試薬 10 滴を加えて振り混ぜ、試験紙の反応部分をこの試液中に 1 秒間入れた。試験紙を取り出した後余分な水分を除き、MQuant™ Zinc Test については 15 秒間、QUANTOFIX® Zinc については 30 秒間、それぞれ静置し、試験紙が橙色から赤紫色に発色した場合、試料溶液に亜鉛イオンが含まれていると判定した。

3. 結果及び考察

1) 添加試験の結果(水による抽出)

汚泥肥料及び堆肥に、硝酸カルシウム四水和物についてはカルシウムとして 1.0 % 及び 4.0 % (質量分率。以下同じ。)相当量、硫酸銅(II)五水和物及び硫酸亜鉛七水和物については銅及び亜鉛として 0.1 % 及び 0.4 % 相当量を添加した試料について、水による抽出(30 秒間振とう抽出)をした後、定性反応操作を行った。また、ブランクとして、水に試料に添加したのと同量の試薬を添加した水溶液について、試料と同様の抽出及び定性反応操作を行った。その定性結果を表 3 及び写真 1~6 に示した。

硝酸カルシウム四水和物の添加試験では、1.0 % 相当量添加試料、4.0 % 相当量添加試料ともにカルシウムイオンの定性反応を示した(写真 1~2)。ただし、QUANTOFIX® Calcium において、4.0 % 相当量添加試料及び 4.0 % 相当量添加試料に添加したのと同量の試薬を添加した水溶液において、定性反応が不鮮明になった(写真 2)。

硫酸銅(II)五水和物の添加試験では、0.1 % 相当量添加試料、0.4 % 相当量添加試料ともに銅イオンの定性反応を示した。ただし、汚泥肥料及び堆肥の 0.1 % 相当量添加試料では、水に同量の硫酸銅(II)五水和物を添加した水溶液より銅イオンの定性反応が弱かった(写真 3~4)。この原因として、汚泥肥料及び堆肥に、何らかの定性反応を妨害する物質が含まれている可能性または銅が汚泥肥料及び堆肥に吸着した可能性が考えられた。また、MQuant™ Copper Test において、0.4 % 相当量添加試料に添加したのと同量の試薬を添加した水溶液において、定性反応が不鮮明になった(写真 3)。

硫酸亜鉛七水和物の添加試験では、0.1 % 相当量添加試料、0.4 % 相当量添加試料ともに亜鉛イオンの定性反応を示した。ただし、QUANTOFIX® Zinc において、汚泥肥料及び堆肥の 0.1 % 相当量添加試料では、水に同量の硫酸亜鉛七水和物を添加した水溶液より亜鉛イオンの定性反応が弱かった(写真 5~6)。この原因として、汚泥肥料及び堆肥に、何らかの定性反応を妨害する物質が含まれている可能性が考えられた。

表3 添加試験の結果(水による抽出)

添加成分 (検出対象イオン)	添加割合 (%) ^{a)}	試験紙の種類	ブランク (水)	し尿汚泥 肥料①	堆肥①	汚泥発酵 肥料①	堆肥②
硝酸カルシウム 四水和物 (カルシウムイオン)	4.0	MQuant TM Calcium Test	+ ^{b)}	+	+	N.E. ^{c)}	N.E.
		QUANTOFIX [®] Calcium	+	+	+	N.E.	N.E.
	1.0	MQuant TM Calcium Test	+	+	+	N.E.	N.E.
		QUANTOFIX [®] Calcium	+	+	+	N.E.	N.E.
	0	MQuant TM Calcium Test	-	-	+-	N.E.	N.E.
		QUANTOFIX [®] Calcium	-	-	-	N.E.	N.E.
硫酸銅(II) 五水和物 (銅イオン)	0.4	MQuant TM Copper Test	+	N.E.	N.E.	+	+
		QUANTOFIX [®] Copper	+	N.E.	N.E.	+	+
	0.1	MQuant TM Copper Test	+	N.E.	N.E.	+-	+-
		QUANTOFIX [®] Copper	+	N.E.	N.E.	+-	+-
	0	MQuant TM Copper Test	-	N.E.	N.E.	-	-
		QUANTOFIX [®] Copper	-	N.E.	N.E.	-	-
硫酸亜鉛七水和物 (亜鉛イオン)	0.4	MQuant TM Zinc Test	+	N.E.	N.E.	+	+
		QUANTOFIX [®] Zinc	+	N.E.	N.E.	+	+
	0.1	MQuant TM Zinc Test	+	N.E.	N.E.	+	+
		QUANTOFIX [®] Zinc	+	N.E.	N.E.	+	+
	0	MQuant TM Zinc Test	-	N.E.	N.E.	-	-
		QUANTOFIX [®] Zinc	-	N.E.	N.E.	-	-

a) 質量分率

b) +: 定性試験陽性, +-: 定性試験陽性(微弱), -: 定性試験陰性

c) 試験実施せず



写真1 硝酸カルシウム四水和物の添加試験結果

試験紙: MQuantTM Calcium Test

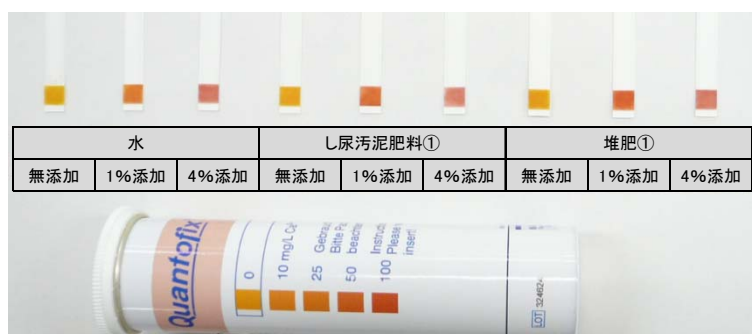


写真2 硝酸カルシウム四水和物の添加試験結果

試験紙: QUANTOFIX[®] Calcium



写真 3 硫酸銅(Ⅱ)五水和物の添加試験結果

試験紙:MQuant™ Copper Test

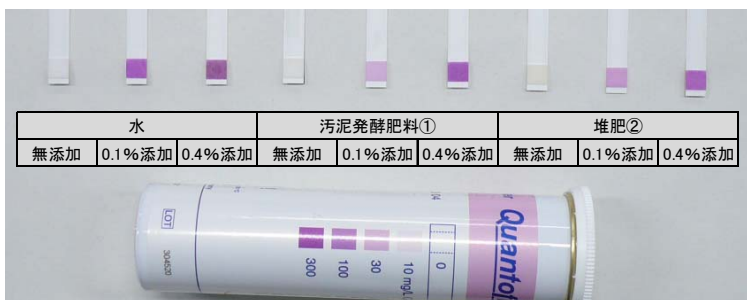


写真 4 硫酸銅(Ⅱ)五水和物の添加試験結果

試験紙:QUANTOFIX® Copper

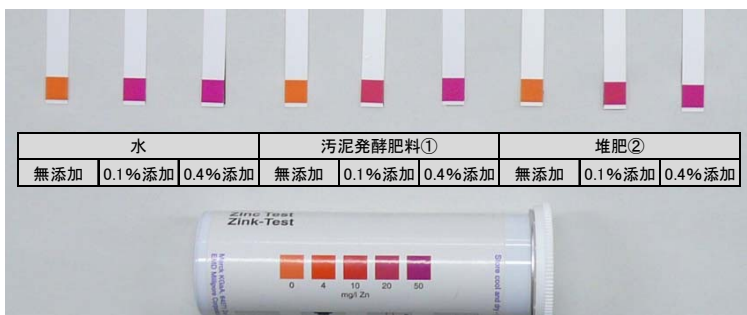


写真 5 硫酸亜鉛七水和物の添加試験結果

試験紙:MQuant™ Zinc Test

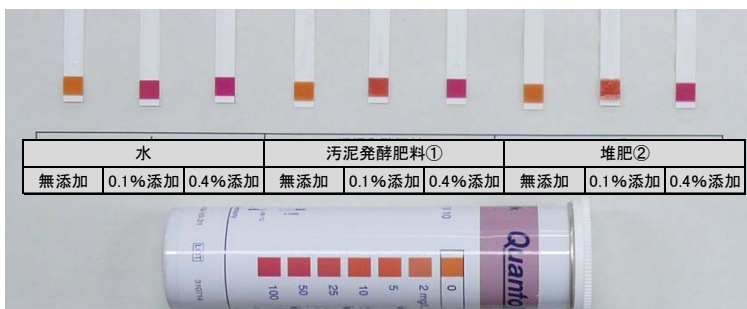


写真 6 硫酸亜鉛七水和物の添加試験結果

試験紙:QUANTOFIX® Zinc

2) 添加試験の結果(くえん酸溶液による抽出)

汚泥肥料及び堆肥に、硝酸カルシウム四水和物についてはカルシウムとして1.0%及び4.0%相当量を、硫酸銅(Ⅱ)五水和物及び硫酸亜鉛七水和物については銅及び亜鉛として0.1%及び0.4%相当量を添加した試料について、くえん酸溶液による抽出(30秒間振とう抽出)をした後、定性反応操作を行った。また、ブランクとして、くえん酸溶液に試料に添加したのと同量の試薬を添加したくえん酸溶液について、試料と同様の抽出及び定性反応操作を行った。その定性結果を表4及び写真7~12に示した。

硝酸カルシウム四水和物の添加試験では、1.0%相当量添加試料、4.0%相当量添加試料ともにカルシウムイオンの定性反応を示した。ただし、汚泥肥料、堆肥ともに可溶性カルシウムを多く含み、硝酸カルシウム四水和物を添加しなくてもカルシウムイオンの定性反応を強く示したため、添加の影響を確認出来なかった(写真7~

8).

硫酸銅(Ⅱ)五水和物及び硫酸亜鉛七水和物の添加試験では、0.1%、0.4%相当量添加試料ともに銅イオン及び亜鉛イオンの定性反応を示した(写真9~12)。ただし、MQuant™ Copper Testにおいて、0.4%相当量添加試料に添加したのと同量の試薬を添加したくえん酸溶液において、定性反応が不鮮明になった(写真9)。

表4 添加試験の結果(くえん酸溶液による抽出)

添加成分 (検出対象イオン)	添加割合 (%) ^{a)}	試験紙の種類	ブランク (くえん酸 溶液)	し尿汚泥 肥料①	堆肥①	汚泥発酵 肥料①	堆肥②
硝酸カルシウム 四水和物 (カルシウムイオン)	4.0	MQuant™ Calcium Test	+ ^{b)}	+	+	N.E. ^{c)}	N.E.
		QUANTOFIX® Calcium	+	+	+	N.E.	N.E.
	1.0	MQuant™ Calcium Test	+	+	+	N.E.	N.E.
		QUANTOFIX® Calcium	+	+	+	N.E.	N.E.
	0	MQuant™ Calcium Test	—	+	+	N.E.	N.E.
		QUANTOFIX® Calcium	—	+	+	N.E.	N.E.
硫酸銅(Ⅱ) 五水和物 (銅イオン)	0.4	MQuant™ Copper Test	+	N.E.	N.E.	+	+
		QUANTOFIX® Copper	+	N.E.	N.E.	+	+
	0.1	MQuant™ Copper Test	+	N.E.	N.E.	+	+
		QUANTOFIX® Copper	+	N.E.	N.E.	+	+
	0	MQuant™ Copper Test	—	N.E.	N.E.	—	—
		QUANTOFIX® Copper	—	N.E.	N.E.	—	—
硫酸亜鉛七水和物 (亜鉛イオン)	0.4	MQuant™ Zinc Test	+	N.E.	N.E.	+	+
		QUANTOFIX® Zinc	+	N.E.	N.E.	+	+
	0.1	MQuant™ Zinc Test	+	N.E.	N.E.	+	+
		QUANTOFIX® Zinc	+	N.E.	N.E.	+	+
	0	MQuant™ Zinc Test	—	N.E.	N.E.	—	—
		QUANTOFIX® Zinc	—	N.E.	N.E.	—	—

a) 質量分率

b) +: 定性試験陽性, +-: 定性試験陽性(微弱), -: 定性試験陰性

c) 試験実施せず

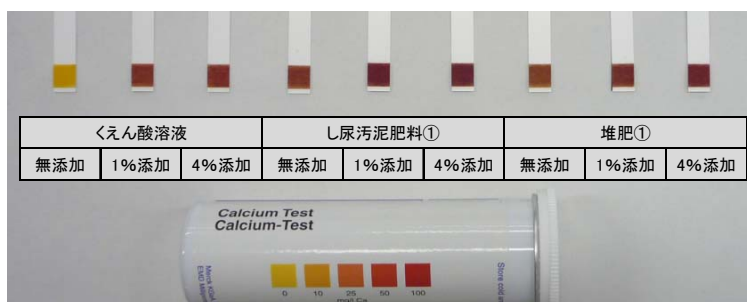


写真7 硝酸カルシウム四水和物の添加試験結果

試験紙: MQuant™ Calcium Test

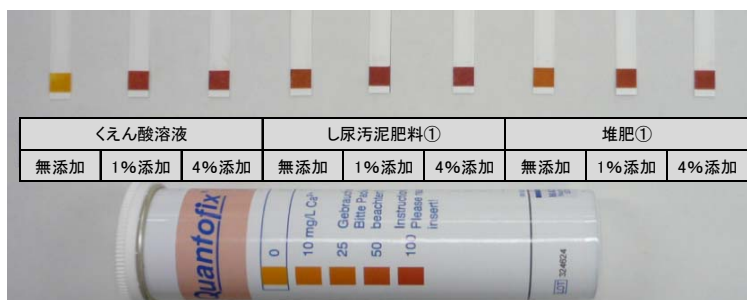


写真8 硝酸カルシウム四水和物の添加試験結果

試験紙: QUANTOFIX® Calcium

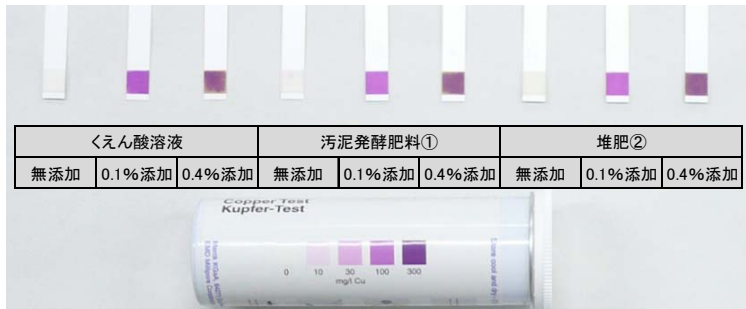


写真9 硫酸銅(Ⅱ)五水和物の添加
試験結果

試験紙: MQuant™ Copper Test

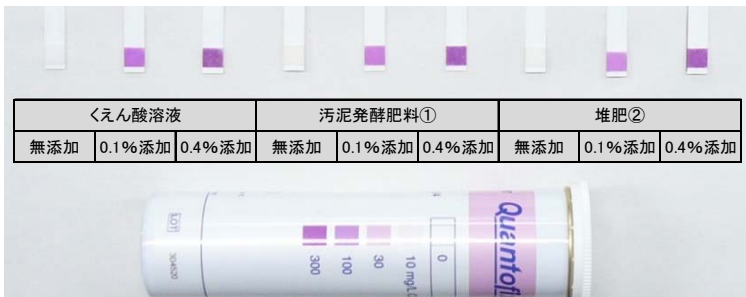


写真10 硫酸銅(Ⅱ)五水和物の添加
試験結果

試験紙: QUANTOFIX® Copper

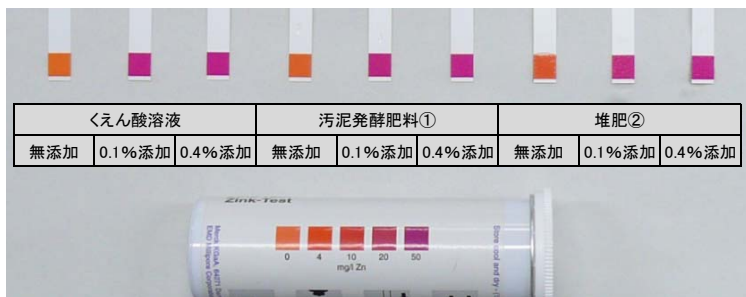


写真11 硫酸亜鉛七水和物の添加
試験結果

試験紙: MQuant™ Zinc Test

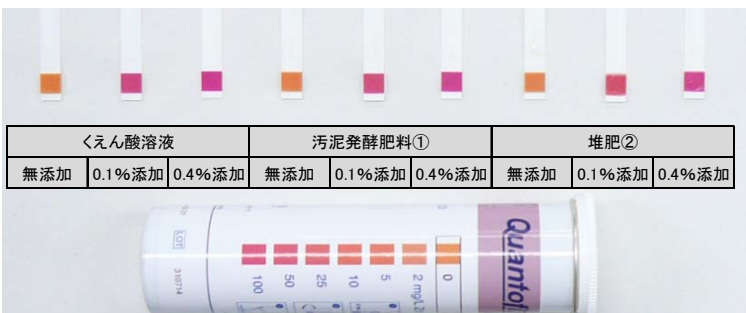


写真12 硫酸亜鉛七水和物の添加
試験結果

試験紙: QUANTOFIX® Zinc

3) 流通肥料の試験結果(水による抽出)

汚泥発酵肥料1 銘柄, 焼成汚泥肥料1 銘柄及び堆肥2 銘柄を用いて, 水による抽出を行った溶液の定性結果を表5及び写真13~24に示した. 試料に含まれるカルシウム, 銅及び亜鉛が30秒間振とうでは溶出しづらい可能性を考慮し, 30秒間振とう後に1時間静置する抽出方法も実施した.

焼成汚泥肥料において, 30秒間振とうによる抽出と比較して30秒間振とう後1時間静置による抽出の方が, 強くカルシウムイオンの定性反応を示した. 一方, 堆肥④において, MQuant™ Calcium Testについては, 30秒間振とう後1時間静置による抽出と比較して30秒間振とうによる抽出の方が強くカルシウムイオンの定性反応を示した(写真13~14). QUANTOFIX® Calciumについては, 30秒間振とうによる抽出ではカルシウムイオンの定性反応を示したが, 30秒間振とう後1時間静置による抽出では, カルシウムイオンの定性反応を示さなかった(写真15~16). この原因として, 1時間静置の間に試料から定性反応を妨害する物質が多く溶出した可能性や, カルシウムが不溶性の形態に変化した可能性が考えられた.

MQuant™ Copper, QUANTOFIX® Copper Test, MQuant™ Zinc Test 及び QUANTOFIX® Zinc については、すべての試料で、30 秒間振とう、30 秒間振とう後 1 時間静置のいずれの抽出法でも、銅イオン及び亜鉛イオンの定性反応を示さなかった(写真 17~24).

表5 流通肥料の試験結果(水による抽出)

検出対象イオン	試験紙の種類	汚泥発酵肥料②		焼成汚泥肥料①		堆肥⑤		堆肥⑥	
		30 s ^{a)}	1 h	30 s	1 h	30 s	1 h	30 s	1 h
カルシウムイオン	MQuant™ Calcium Test	+ ^{b)}	+	+—	+	+	+	+	+—
	QUANTOFIX® Calcium	+	+	+—	+	+	+	+	—
銅イオン	MQuant™ Copper Test	—	—	—	—	—	—	—	—
	QUANTOFIX® Copper	—	—	—	—	—	—	—	—
亜鉛イオン	MQuant™ Zinc Test	—	—	—	—	—	—	—	—
	QUANTOFIX® Zinc	—	—	—	—	—	—	—	—

a) 30 s: 30秒間振とう, 1 h: 30秒間振とう後, 1時間静置

b) +: 定性試験陽性, +—: 定性試験陽性(微弱), -: 定性試験陰性

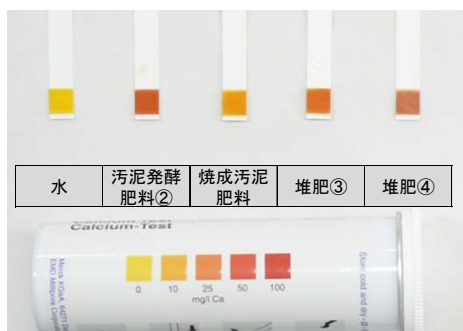


写真 13 流通肥料の試験結果

試験紙: MQuant™ Calcium Test

抽出方法: 30 秒間振とう

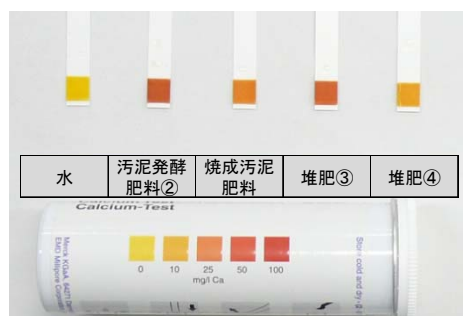


写真 14 流通肥料の試験結果

試験紙: MQuant™ Calcium Test

抽出方法: 30 秒間振とう後, 1 時間静置



写真 15 流通肥料の試験結果

試験紙: QUANTOFIX® Calcium

抽出方法: 30 秒間振とう



写真 16 流通肥料の試験結果

試験紙: QUANTOFIX[®] Calcium

抽出方法: 30 秒間振とう後, 1 時間静置

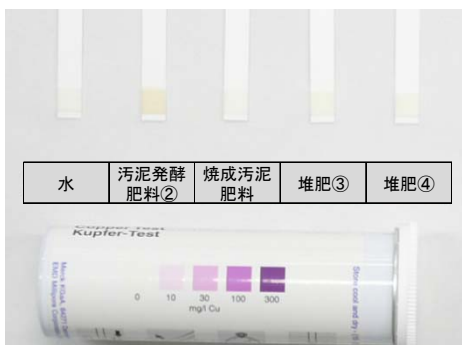


写真 17 流通肥料の試験結果

試験紙: MQuant[™] Copper Test

抽出方法: 30 秒間振とう

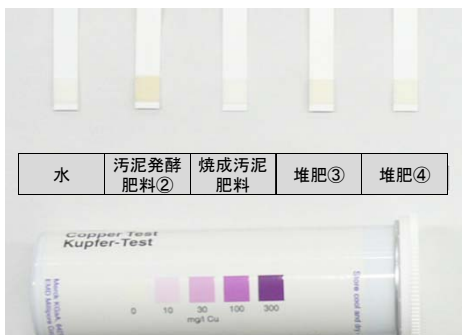


写真 18 流通肥料の試験結果

試験紙: MQuant[™] Copper Test

抽出方法: 30 秒間振とう後, 1 時間静置

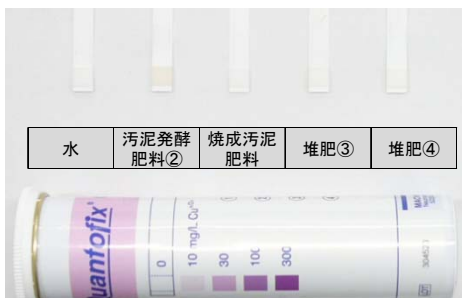


写真 19 流通肥料の試験結果

試験紙: QUANTOFIX[®] Copper

抽出方法: 30 秒間振とう

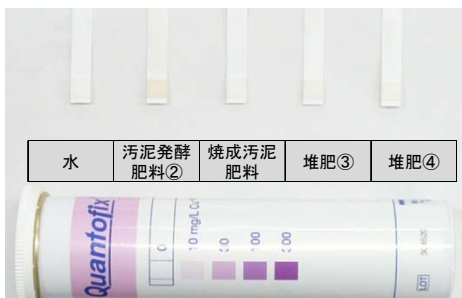


写真 20 流通肥料の試験結果

試験紙: QUANTOFIX[®] Copper

抽出方法: 30 秒間振とう後, 1 時間静置

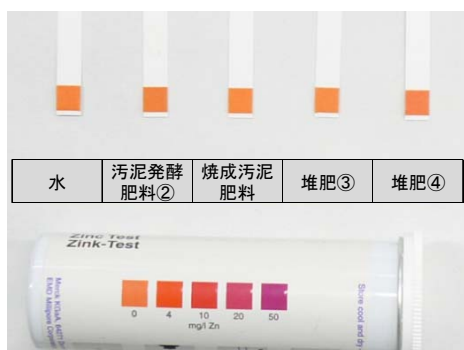


写真 21 流通肥料の試験結果

試験紙:MQuant™ Zinc Test

抽出方法:30 秒間振とう



写真 22 流通肥料の試験結果

試験紙:MQuant™ Zinc Test

抽出方法:30 秒間振とう後, 1 時間静置

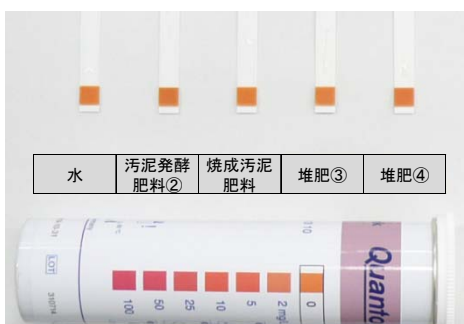


写真 23 流通肥料の試験結果

試験紙:QUANTOFIX® Zinc

抽出方法:30 秒間振とう

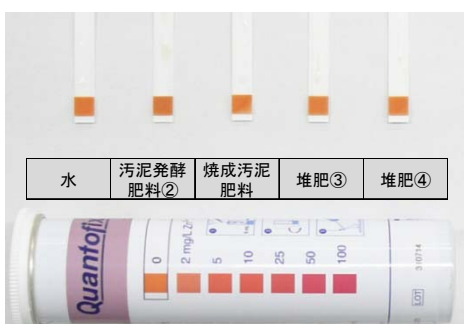


写真 24 流通肥料の試験結果

試験紙:QUANTOFIX® Zinc

抽出方法:30 秒間振とう後, 1 時間静置

4) 流通肥料の試験結果(くえん酸溶液による抽出)

汚泥発酵肥料 2 銘柄, 焼成汚泥肥料 1 銘柄, し尿汚泥肥料 1 銘柄及び堆肥 2 銘柄を用いて, くえん酸溶液による抽出を行った溶液の定性結果を表 6 及び写真 25~44 に示した. 試料に含まれるカルシウム, 銅及び亜鉛が 30 秒間振とうでは溶出しづらい可能性を考慮し, 30 秒間振とう後に 1 時間静置する抽出方法も実施した.

MQuant™ Calcium Test 及び QUANTOFIX® Calcium については, すべての試料で, 30 秒間振とう, 30 秒間振とう後 1 時間静置のいずれの抽出法でも, カルシウムイオンの定性反応を示した(写真 25~28).

MQuant™ Copper Test 及び QUANTOFIX® Copper については, すべての試料で, 30 秒間振とう, 30 秒間振とう後 1 時間静置のいずれの抽出法でも, 銅イオンの定性反応を示さなかった(写真 29~36). く溶性の銅を

多く含むし尿汚泥肥料②でも銅イオンの定性反応を示さなかった原因として、くえん酸溶液による 30 秒間振とうの抽出力が回転振り混ぜ器を用いた方法と比較して弱いこと及び試料中に何らかの定性反応を妨害する物質が含まれる可能性が考えられた。

MQuant™ Zinc Test については、汚泥発酵肥料②、焼成汚泥肥料、し尿汚泥肥料②及び汚泥発酵肥料③で、30 秒間振とう及び 30 秒間振とう後 1 時間静置のいずれの抽出法でも、亜鉛イオンの定性反応を示した(写真 37~40)。QUANTOFIX® Zinc については、し尿汚泥肥料②及び汚泥発酵肥料③で、30 秒間振とう、30 秒間振とう後 1 時間静置のいずれの抽出法でも、亜鉛イオンの定性反応を示した(写真 41~44)。

表6 流通肥料の試験結果(くえん酸溶液による抽出)

検出対象イオン	試験紙の種類	汚泥発酵肥料②		焼成汚泥肥料		堆肥⑤		堆肥⑥		し尿汚泥肥料②		汚泥発酵肥料③	
		30 s ^{a)}	1 h	30 s	1 h	30 s	1 h	30 s	1 h	30 s	1 h	30 s	1 h
カルシウムイオン	MQuant™ Calcium Test	+ ^{b)}	+	+	+	+	+	+	+	N.E. ^{c)}	N.E.	N.E.	N.E.
	QUANTOFIX® Calcium	+	+	+	+	+	+	+	+	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
銅イオン	MQuant™ Copper Test	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	QUANTOFIX® Copper	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
亜鉛イオン	MQuant™ Zinc Test	+-	+-	+-	+-	-	-	-	-	+	+	+	+
	QUANTOFIX® Zinc	-	-	-	-	-	-	-	-	+-	+-	+-	+-

- a) 30 s: 30秒間振とう, 1 h: 30秒間振とう後, 1時間静置
- b) +: 定性試験陽性, +-: 定性試験陽性(微弱), -: 定性試験陰性
- c) 試験実施せず

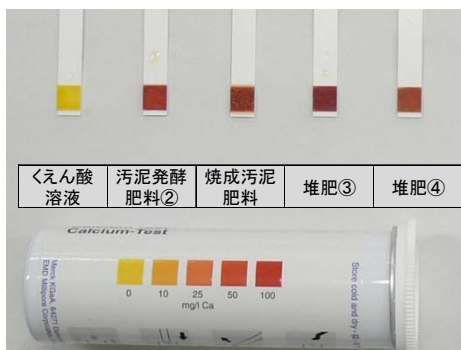


写真 25 流通肥料の試験結果

試験紙: MQuant™ Calcium Test

抽出方法: 30 秒間振とう

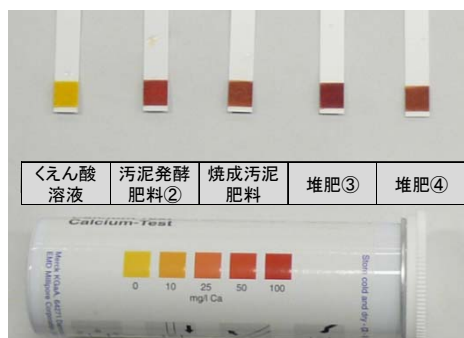


写真 26 流通肥料の試験結果

試験紙:MQuant™ Calcium Test

抽出方法:30 秒間振とう後, 1 時間静置



写真 27 流通肥料の試験結果

試験紙:QUANTOFIX® Calcium

抽出方法:30 秒間振とう

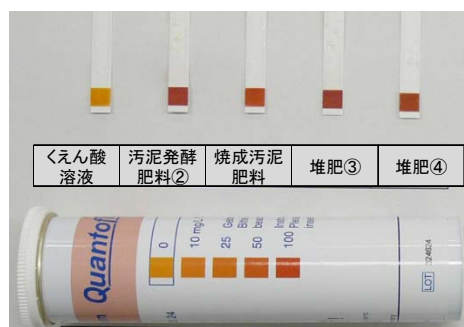


写真 28 流通肥料の試験結果

試験紙:QUANTOFIX® Calcium

抽出方法:30 秒間振とう後, 1 時間静置

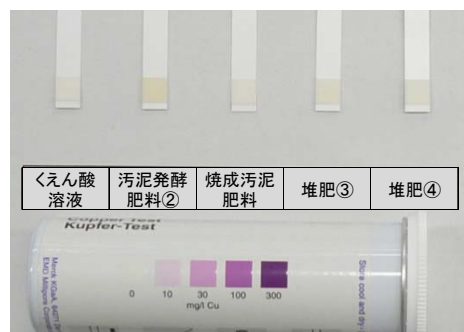


写真 29 流通肥料の試験結果

試験紙:MQuant™ Copper Test

抽出方法:30 秒間振とう

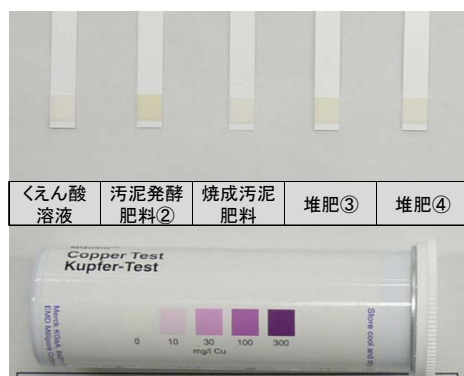


写真 30 流通肥料の試験結果

試験紙:MQuant™ Copper Test

抽出方法:30 秒間振とう後, 1 時間静置



写真 31 流通肥料の試験結果

試験紙:MQuant™ Copper Test

抽出方法:30 秒間振とう



写真 32 流通肥料の試験結果

試験紙:MQuant™ Copper Test

抽出方法:30 秒間振とう後, 1 時間静置

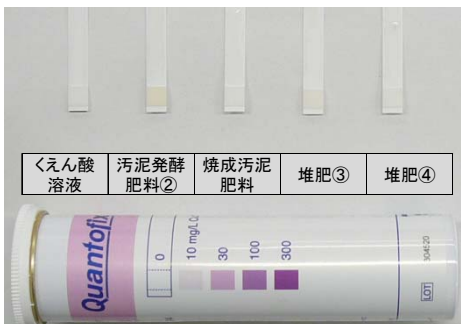


写真 33 流通肥料の試験結果

試験紙:QUANTOFIX® Copper

抽出方法:30 秒間振とう

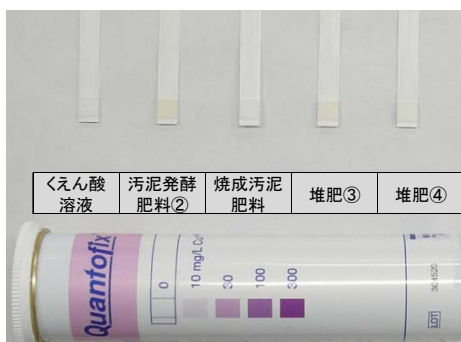


写真 34 流通肥料の試験結果

試験紙:QUANTOFIX® Copper

抽出方法:30 秒間振とう後, 1 時間静置

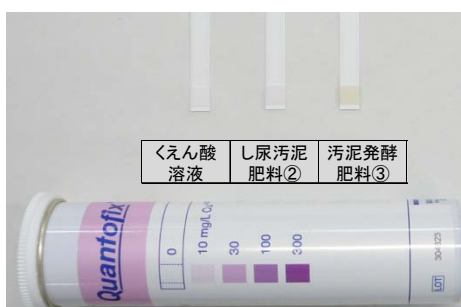


写真 35 流通肥料の試験結果

試験紙:QUANTOFIX® Copper

抽出方法:30 秒間振とう

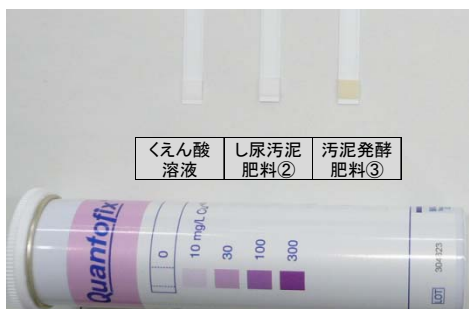


写真 36 流通肥料の試験結果

試験紙: QUANTOFIX[®] Copper

抽出方法: 30 秒間振とう後, 1 時間静置

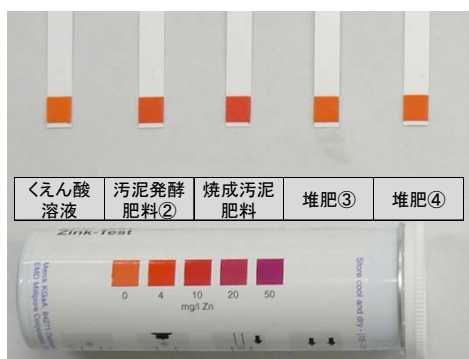


写真 37 流通肥料の試験結果

試験紙: MQuant[™] Zinc Test

抽出方法: 30 秒間振とう



写真 38 流通肥料の試験結果

試験紙: MQuant[™] Zinc Test

抽出方法: 30 秒間振とう後, 1 時間静置



写真 39 流通肥料の試験結果

試験紙: MQuant[™] Zinc Test

抽出方法: 30 秒間振とう



写真 40 流通肥料の試験結果

試験紙: MQuant™ Zinc Test

抽出方法: 30 秒間振とう後, 1 時間静置

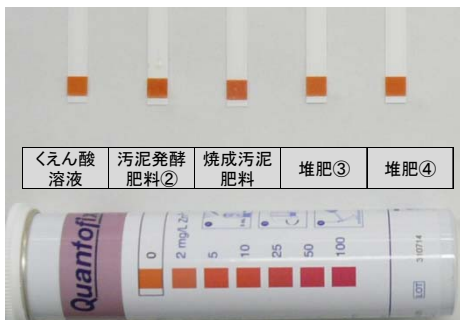


写真 41 流通肥料の試験結果

試験紙: QUANTOFIX® Zinc

抽出方法: 30 秒間振とう

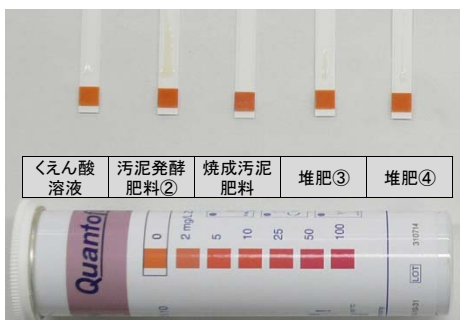


写真 42 流通肥料の試験結果

試験紙: QUANTOFIX® Zinc

抽出方法: 30 秒間振とう後, 1 時間静置

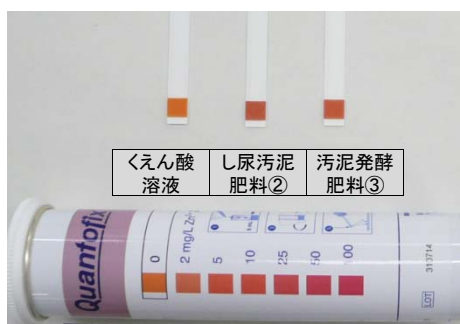


写真 43 流通肥料の試験結果

試験紙: QUANTOFIX® Zinc

抽出方法: 30 秒間振とう

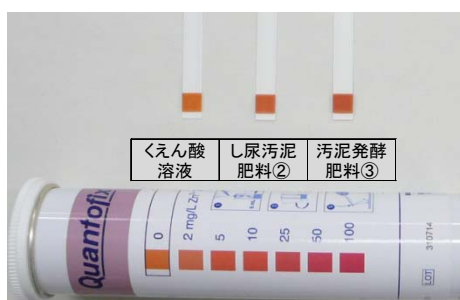


写真 44 流通肥料の試験結果

試験紙: QUANTOFIX® Zinc

抽出方法: 30 秒間振とう後, 1 時間静置

5) 高濃度添加時における定性反応の確認試験

3.1) 及び 2) の添加試験において、低濃度添加試料と比較して高濃度添加試料の定性反応が不鮮明になる場合があった。そのため、カルシウム、銅及び亜鉛として、試料 5 g に対し様々な割合 (%) で添加した場合と同量を水に添加することで、高濃度域での試験紙の定性反応を確認する試験を実施した。結果は写真 45～57 のとおり。

水に硝酸カルシウム四水和物を添加した水溶液について定性反応試験を実施したところ、MQuant™ Calcium Test は、カルシウムとして 1.0 % 相当量添加水溶液及び 4.0 % 相当量添加水溶液でカルシウムイオンの定性反応を示したが、10.0 % 及び 20.0 % 相当量添加水溶液で反応が不鮮明になった (写真 45)。QUANTOFIX® Calcium は、カルシウムとして 1.0 % 相当量添加水溶液でカルシウムイオンの定性反応を示したが、4.0 % ～ 20.0 % 相当量添加水溶液でカルシウムイオンの定性反応が不鮮明になった (写真 46)。MQuant™ Calcium Test が高濃度添加水溶液で定性反応が弱まった原因を特定するため、水に塩化カルシウムを段階的に増やして添加した水溶液を用いて定性反応試験を実施したところ、添加量が増えるに従い MQuant™ Calcium Test, QUANTOFIX® Calcium ともにカルシウムイオンの定性反応が不鮮明になった (写真 47 及び 48)。一方、水にカルシウムとして 0.1 % 相当量の硝酸カルシウム四水和物を添加し、更に硝酸を段階的に増やして添加した水溶液を用いて試験を実施したところ、MQuant™ Calcium Test, QUANTOFIX® Calcium ともに、硝酸の添加量の増加に伴う変化は見られなかった (写真 49～50)。以上の結果から、MQuant™ Calcium Test の反応が弱くなるのは、高濃度のカルシウムが原因と考えられた。

水に硫酸銅 (II) 五水和物を添加した水溶液を用いて定性反応試験を実施したところ、MQuant™ Copper test は、銅として 0.1 % 相当量添加水溶液で銅イオンの定性反応を示したが、0.4 % 相当量添加水溶液では定性反応が不鮮明になり、1.0 % ～ 2.0 % 相当量添加水溶液では茶色に呈色した (写真 51)。QUANTOFIX® Copper は、銅として 0.1 % ～ 2.0 % 相当量添加水溶液で銅イオンの定性反応を示した (写真 52)。MQuant™ Copper test が、高濃度添加水溶液で定性反応が不鮮明になる原因を特定するため、水に硝酸銅三水和物を段階的に増やして添加した水溶液を用いて定性反応試験を実施したところ、銅として 0.1 % 相当量添加水溶液で銅イオンの定性反応を示したが、0.4 % 相当量添加水溶液では定性反応が不鮮明になり、1.0 % ～ 2.0 % 相当量添加水溶液では茶色に呈色した (写真 53)。QUANTOFIX® Copper は、銅として 1.0 % ～ 2.0 % 相当量添加水溶液で銅イオンの定性反応を示した (写真 54)。一方、水に銅として 0.1 % 相当量の硝酸銅三水和物を添加し、更に硝酸を段階的に増やして添加した水溶液を用いて定性反応試験を実施したところ、MQuant™ Copper test, QUANTOFIX® Copper ともに添加量の増加に伴う変化は見られなかった (写真 55)。これらの結果から、MQuant™ Copper test の定性反応が不鮮明になること及び試験紙が茶色に呈色することは、高濃度の銅が原因と考えられた。

MQuant™ Zinc Test 及び QUANTOFIX® Zinc は、亜鉛として 0.1 % ～ 2.0 % 相当量添加試料で、亜鉛イオンの定性反応を示した (写真 56～57)。

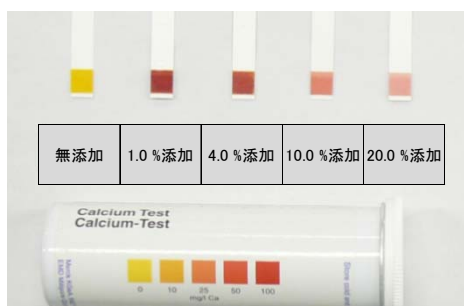


写真 45 硝酸カルシウム四水和物の高濃度添加試験結果

試験紙: MQuant™ Calcium Test

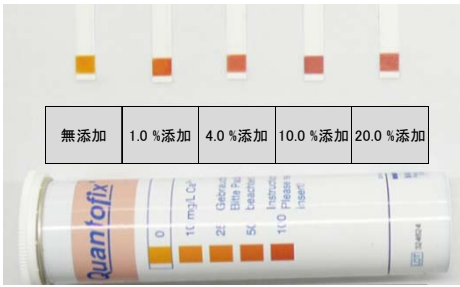


写真 46 硝酸カルシウム四水和物の高濃度添加試験結果

試験紙: QUANTOFIX[®] Calcium

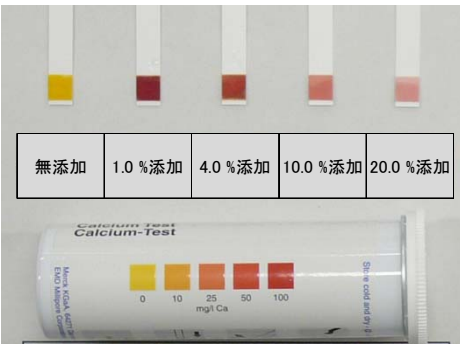


写真 47 塩化カルシウムの高濃度添加試験結果

試験紙: MQuant[™] Calcium Test

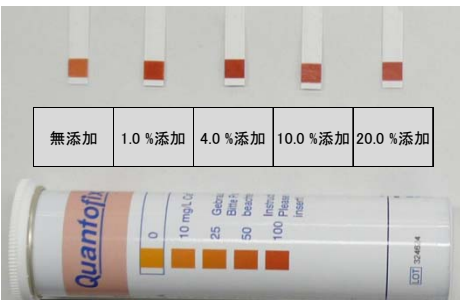


写真 48 塩化カルシウムの高濃度添加試験結果

試験紙: QUANTOFIX[®] Calcium

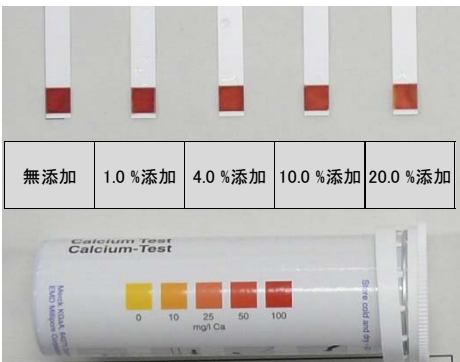


写真 49 0.1%相当量硝酸カルシウム四水和物溶液への硝酸添加試験結果

試験紙: MQuant[™] Calcium Test



写真 50 0.1%相当量硝酸カルシウム四水和物溶液への硝酸添加試験結果

試験紙: QUANTOFIX[®] Calcium

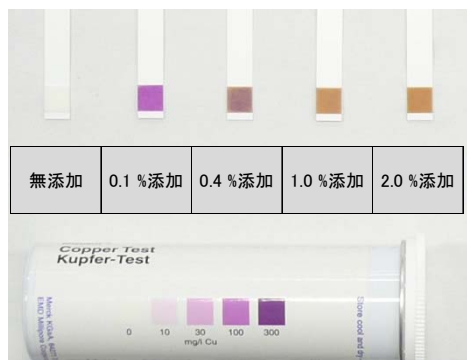


写真 51 硫酸銅(Ⅱ)五水和物の高濃度添加試験結果

試験紙:MQuant™ Copper Test

無添加	0.1%添加	0.4%添加	1.0%添加	2.0%添加
-----	--------	--------	--------	--------

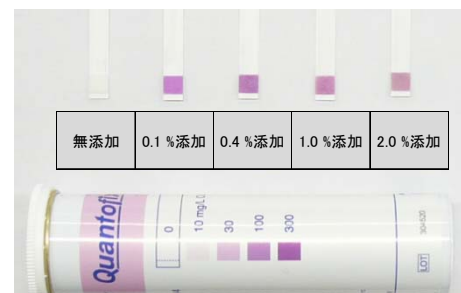


写真 52 硫酸銅(Ⅱ)五水和物の高濃度添加試験結果

試験紙:QUANTOFIX® Copper

無添加	0.1%添加	0.4%添加	1.0%添加	2.0%添加
-----	--------	--------	--------	--------

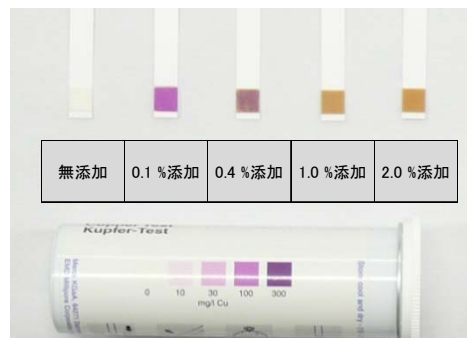


写真 53 硝酸銅三水和物の高濃度添加試験結果

試験紙:MQuant™ Copper Test

無添加	0.1%添加	0.4%添加	1.0%添加	2.0%添加
-----	--------	--------	--------	--------

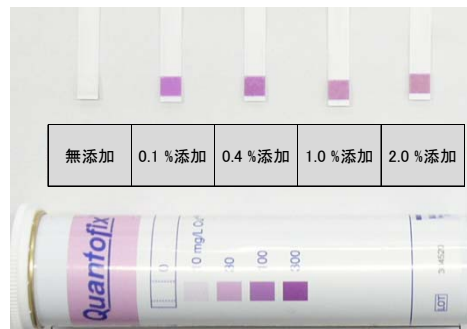


写真 54 硝酸銅三水和物の高濃度添加試験結果

試験紙:QUANTOFIX® Copper

無添加	0.1%添加	0.4%添加	1.0%添加	2.0%添加
-----	--------	--------	--------	--------

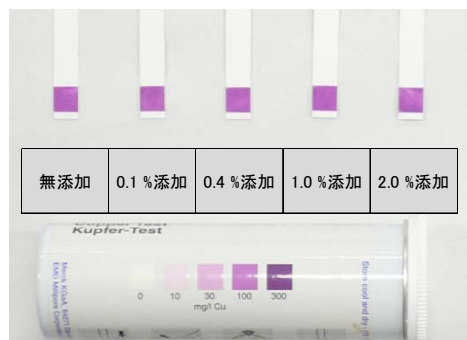


写真 55 0.1%相当量硝酸銅三水和物溶液への硝酸添加試験結果

試験紙:MQuant™ Copper Test

無添加	0.1%添加	0.4%添加	1.0%添加	2.0%添加
-----	--------	--------	--------	--------

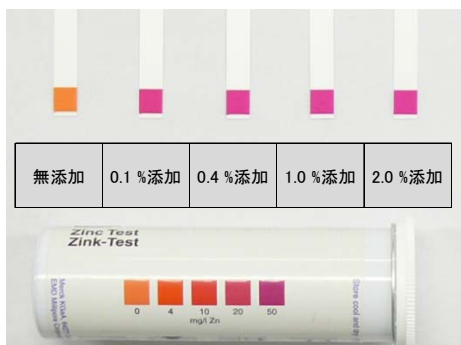


写真 56 硫酸亜鉛七水和物の高濃度添加試験結果

試験紙:MQuant™ Zinc Test

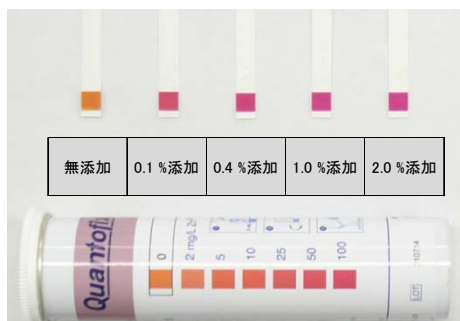


写真 57 硫酸亜鉛七水和物の高濃度添加試験結果

試験紙:QUANTOFIX® Zinc

4. まとめ

肥料中のカルシウム、銅及び亜鉛の定性試験法について、市販試験紙の検討をしたところ、次のとおりの成績を得た。

(1) カルシウムイオン用試験紙については、添加試験及び流通肥料の試験の結果、多くの組み合わせで含有する成分を正確に検出できたことから、汚泥肥料及び堆肥中のカルシウムの定性試験法として利用可能と考えられた。ただし、流通肥料の試験において、水を抽出溶媒として用いた場合、30秒間振とう後の1時間静置の有無により、定性反応の結果に差が生じた試料があったことから、1時間静置を行う場合と行わない場合の両方の抽出方法を行うことで、判定の精度を上げることが可能と考えられた。また、メーカー推奨測定対象範囲を超える高濃度のカルシウムを含む溶液において、定性反応が不鮮明になる等の反応を示す場合があったことから、カルシウムを多く含有する試料の定性の際には、試料溶液の希釈が必要と考えられた。

(2) 銅イオン用試験紙については、添加試験において、汚泥肥料及び堆肥に添加された銅を検出できたものの、流通肥料の試験において、銅を比較的多く含む汚泥肥料でも銅イオンの定性反応を示さなかった。流通肥料の銅含量を考慮すれば、汚泥肥料及び堆肥中の銅の定性試験法としての利用は困難と考えられた。

(3) 亜鉛イオン用試験紙については、添加試験及び流通肥料の試験の結果、多くの組み合わせで含有する成分を正確に検出できたことから、汚泥肥料及び堆肥中の亜鉛の定性試験法として利用可能と考えられた。

文献

- 1) 齋藤晴文, 五十嵐総一, 佐久間健太, 橋本良美, 田丸直子, 平田絵理香, 添田英雄, 白井裕治 : 試験紙による肥料成分の検出, 肥料研究報告, **10**, 242~266(2017)

The Qualitative Test by Means of Test Paper

Harufumi SAITO¹, Kenta SAKUMA², Yuji SHIRAI¹, Fumihiro Abe¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

² Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

(Now) Food and Agricultural Materials Inspection Center, Nagoya Regional Center

We investigated the qualitative test by means of test paper about calcium, copper and zinc using fertilizers. It is important to simplify the previous fertilizers appraisal method due to fertilizers appraisal method needs empirical techniques frequently. As results of the tests on sludge fertilizer and compost spiked with calcium at 1.0 % and 4.0 %, copper and zinc at 0.1 % and 0.4 %, we detected added ingredients in many combinations. As results of the test of fertilizers, which distributed in the market, we could detect ingredients except copper. In the calcium ion test paper and copper ion test paper, we observed abnormal reaction when target ions were contained exceeding the application concentration range of the test paper. In this case, it is necessary to dilute the solution.

Key words qualitative test, test paper, fertilizer, calcium, copper, zinc

(Research Report of Fertilizer, **11**, 190~209, 2018)