

15 肥料中の DMPP (硝酸化成抑制材) の安定性についての検証

船木紀夫¹

キーワード DMPP, 硝酸化成抑制材, 安定性, 肥料

1. はじめに

HPLC による肥料中の DMPP (3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩) の分析方法を検討した過程¹⁾、使用した肥料 (Table 1) のうち、一部の肥料 (化成肥料 A, 化成肥料 D 及び配合肥料) について、粉碎の度に DMPP 含有量の顕著な減少が見られた。一方で、同一粉碎品においては、5 日間の併行精度及び中間精度確認後も DMPP 含有量はほぼ安定していたことから、粉碎せず保管している間に肥料中の DMPP 量が減少していると考えられた (Figure 1-1~2 及び Table 2)。その原因を探るため、①保管時の遮光の影響、②試料溶液の pH、及び③使用原材料に着目し、肥料中における DMPP の安定性に影響を及ぼす因子等について確認したので、概要を報告する。

Table 1 Fertilizers containing DMPP and used for the development of analytical method

Sample	Changes in content for DMPP over time	Shading during storage	Materials containing in fertilizer (excluding DMPP): most first
Urea	Little	Yes	Urea, Coloring material (Acid Green25: derived from DMPP)
Mixed nitrogen fertilizer	Little	No	Ammonium sulphate, Ammonium nitrate, Anti-caking material (Polyethylene wax), Coloring material (Phthalocyanine green)
Compound fertilizer A	Much	No	Nitric acid, Phosphate ore, Potassium chloride, Ammonia, Sulfuric acid, Anti-caking material (Aliphatic amine), Coloring material (Phthalocyanine green)
Compound fertilizer B	Little	Yes	Ammonium nitrate, Potassium sulphate, Ammonium phosphate, Magnesium fertilizer, Ammonium sulphate, Granulation accelerator (plaster), Boric acid fertilizer, Coloring material (Pigment Violett 23)
Compound fertilizer C	Little	Yes	Potassium sulphate, Ammonium nitrate, Ammonium phosphate, Magnesium sulfate fertilizer, Granulation accelerator (Kaolin), Ammonium sulphate, Coloring material (Dispers Blue 6901), Boric acid fertilizer
Compound fertilizer D	Much	No	Nitric acid, Phosphate ore, Ammonia, Anti-caking material (Aliphatic amine), Coloring material (Phthalocyanine green)
Mixed fertilizer	Much	No	Complex fertilizer D, Ammonium sulphate, Ammonium phosphate, Potassium sulphate, Magnesium hydroxide fertilizer, Urea, Manganese sulfate fertilizer, Borate fertilizer, Anti-caking material (Silica fume)

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター神戸センター (現)名古屋センター

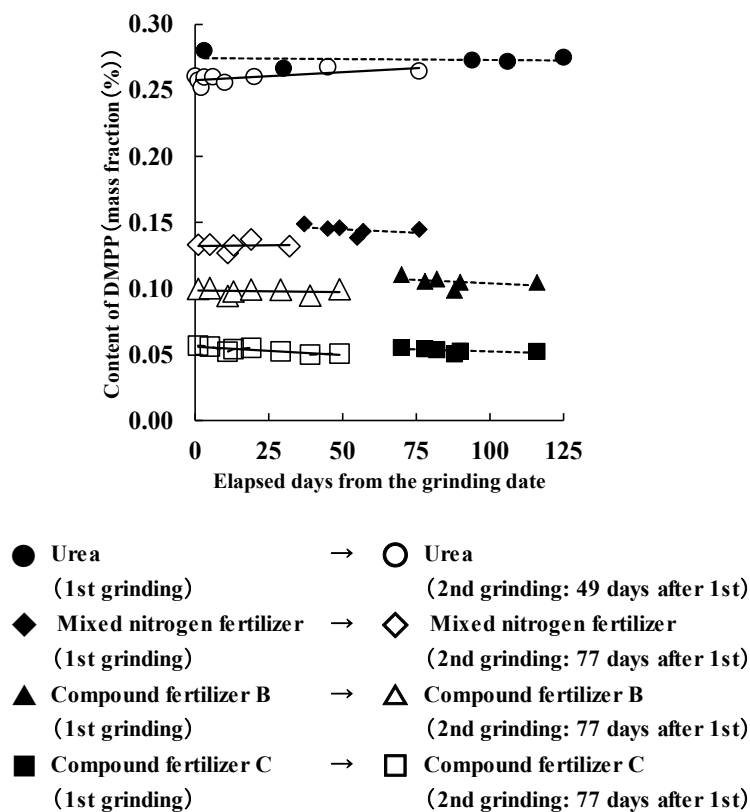


Figure 1-1 Time change of content of DMPP in fertilizers by grinding day
(Observed much change)

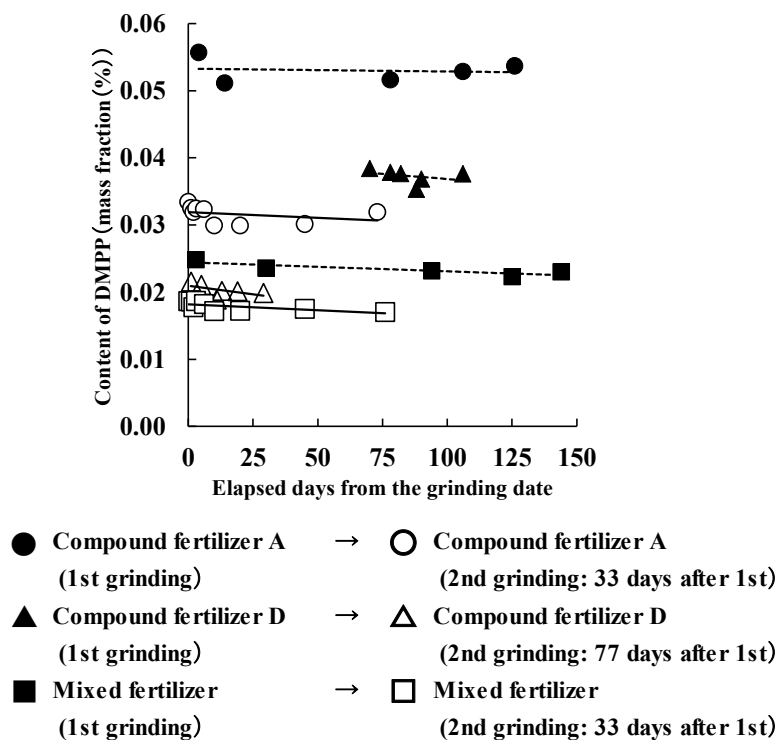


Figure 1-2 Time change of content of DMPP in fertilizers by grinding day
(Observed much change)

Table 2 Changes on quantitative values of DMPP between 1st grinding and 2nd one

Sample	Mean of quantitative value of DMPP (%) ^{a)}		Ratio 2nd/1st (%)	Elapsed date from 1st to 2nd (days)
	1st grinding	2nd grinding		
Urea	0.274	0.260	95	49
Mixed nitrogen fertilizer	0.145	0.133	92	77
Compound fertilizer B	0.105	0.0981	93	77
Compound fertilizer C	0.0532	0.0534	100	77
Compound fertilizer D	0.0530	0.0316	60	33
Compound fertilizer A	0.0373	0.0203	54	77
Mixed fertilizer	0.0234	0.0179	76	33

a) Mass fraction

2. 材料及び方法

1) 分析用試料

Table 1 に示した DMPP 配合肥料 4 種類合計 7 点を用いた. その他詳細は, 肥料研究報告第 14 号 4 の 2. 1) のとおり.

2) 試薬等

- (1) 28 %アンモニア水: 富士フィルム和光純薬 特級
 - (2) 61 %硝酸: 富士フィルム和光純薬 精密分析用
 - (3) リン酸三カルシウム: 富士フィルム和光純薬 特級
- その他, 肥料研究報告第 14 号 4 の 2. 2) のとおり.

3) 装置及び器具

- (1) 恒温乾燥機: yamato DN44
- その他, 肥料研究報告第 14 号 4 の 2. 3) のとおり.

4) 分析方法

肥料研究報告第 14 号 4 の 2. 4) のとおり.

3. 結果

1) 未粉碎試料の保管時における遮光の影響の確認

未粉碎試料において保管中に DMPP 含有量の顕著な減少があったと見られた 3 肥料(化成肥料 A, 化成肥料 D 及び配合肥料)は, 透明なパウチ袋に封入されており, かつ遮光保管されていなかったという共通点があった。そこで, 調査研究開始当初からアルミ製の遮光袋に封入されており, かつ粉碎の度に DMPP 含有量が減少するものの, その度合いが小さかった肥料 3 点(尿素, 化成肥料 B 及び化成肥料 C)について, 一部を小分けし, それらについて少量ずつ約 10 日ごとに粉碎～前処理～測定を行い, 遮光せず保管することにより DMPP 含有量に顕著な減少が見られるかを確認した。結果を Figure 2 に示した。

約 30 日後まではほぼ一定であった DMPP 含有量が, その後は遮光していた試料より遮光していなかった試料の方でやや減少傾向が見られたものの, Figure 1-2 に示した 3 肥料のような顕著な減少は見られなかった。このことから, 保管時における遮光の有無については, DMPP 含有量の減少への影響は小さいと考えられた。

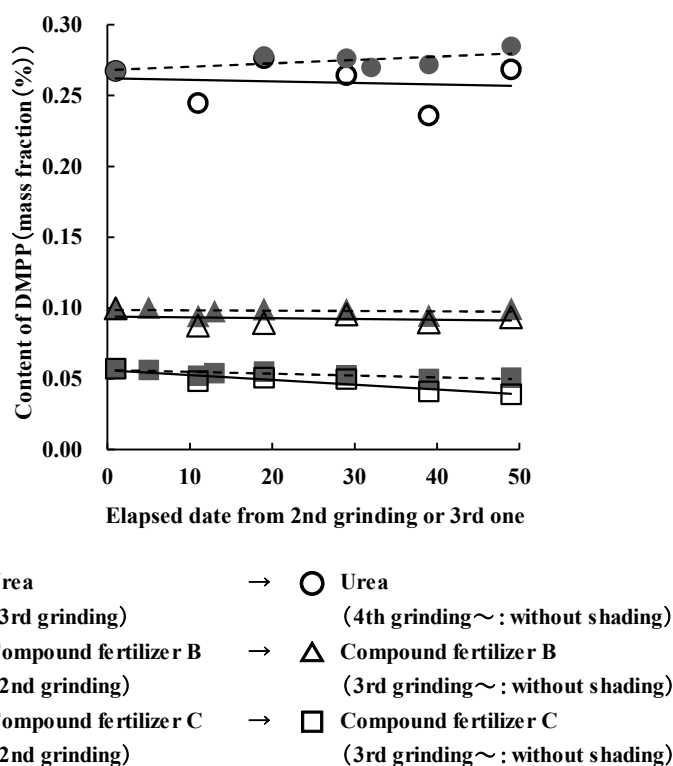


Figure 2 The influence of shading at storage of fertilizers for content of DMPP

2) 試料溶液の pH の影響の確認

複数回粉碎した各試料の前処理溶液について, それぞれ pH の測定を行った結果を Figure 3-1~2 に示した。

各肥料別の試料溶液の pH は, 粉碎日が異なることではほぼ変わらなかった。また, DMPP 含有量の顕著な減少が見られた 3 肥料の場合, 試料溶液の pH は 5.3~6.6 の範囲であったが, DMPP 含有量の減少度合いが小さかった 4 肥料においては 3.8~4.1 または 5.6~6.2 の範囲であり, 一部の範囲が重複していた。これらのことから, 試料溶液の pH の大小は, DMPP 含有量の減少度合いの大小とは無関係と考えられた。

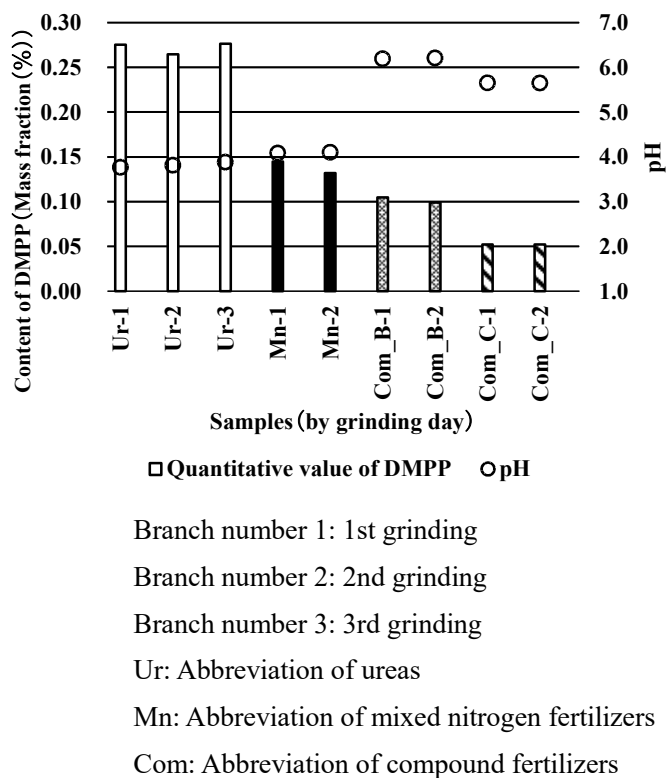


Figure 3-1 Fluctuation of quantitative value of DMPP and pH in sample solution by grinding day
 (Observed little change of content of DMPP)

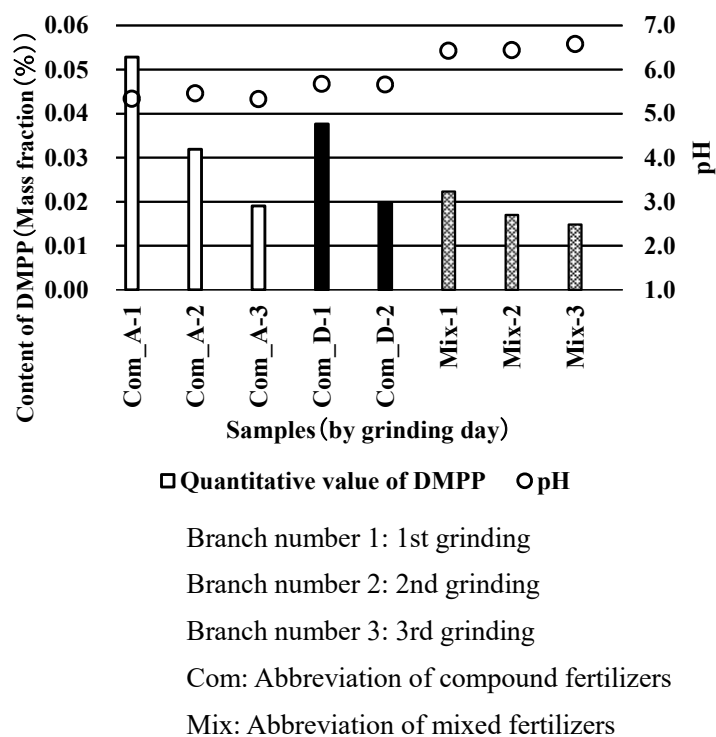


Figure 3-2 Fluctuation of quantitative value of DMPP and pH in sample solution by grinding day
 (Observed much change of content of DMPP)

3) 原材料の種類及び配合比の影響の確認

再粉碎後に DMPP 含有量の顕著な減少が見られた 3 肥料のうち化成肥料 A 及び D については、製造時にアンモニア性窒素源としてアンモニウム塩ではなくアンモニアを、硝酸性窒素源として硝酸塩ではなく硝酸を、それぞれ使用しており (Table 1)、かつアンモニアと硝酸の配合比は 100 %換算で約 1:3 であるという共通点があった。(3 肥料のうち配合肥料はアンモニウム塩を配合しているが、DMPP 源として化成肥料 D を配合している。)また、りん酸源としてりん鉱石を使用していたという共通点もあった。

以上のことから、28 %アンモニア水、61 %硝酸及びりん酸三カルシウム(りん鉱石の主成分)を Table 3 の配合比で混合し乾燥後、DMPP を 0.1 %添加した(以下、この操作を「前添加」という。)調製肥料を作成した。これらの肥料における DMPP の添加回収試験を行うことで、配合する原材料による回収率への影響を確認した。また、比較のため調製工程の途中で DMPP を添加しない調製肥料も作成し、粉碎後に DMPP を添加する(以下、この操作を「後添加」という。)形での添加回収試験も行った。調製肥料の作成フローを Scheme 1 に、各添加回収試験の分析結果及びその試料溶液の pH を Table 4 に、それぞれ示した。

後添加では、りん酸三カルシウム配合量に関わらず回収率は 94.3 %~95.1 %とほぼ一致した。また、りん酸三カルシウム配合量の多い調製肥料 3(前添加品)及び 3'(後添加品)では、回収率はそれぞれ 94.9 %、94.3 %とほぼ一致したが、調製肥料 1 及び 2(共に前添加品)並びに同 1'及び 2'(共に後添加品)では、回収率はそれぞれ 86.1 %、86.7 %、95.0 %及び 95.1 %となり、前添加品の方が後添加品よりも、回収率が 8 %~9 %程度低かった。

また、調製肥料 1~3(前添加品)について、①初回粉碎品を 20 日後に再度分析した結果、どの調製肥料についても初回分析時(試験日 1)の結果に比べて DMPP 回収率の変動は±2 %程度であった。一方、②遮光していた保管品及び遮光していなかった保管品を 20 日後に別途粉碎した試料を分析したところ、調製肥料 2 については初回粉碎時(試験日 1)の分析結果に比べて DMPP 回収率の変動は±2 %程度であったが、調製肥料 1 については 6 %~8 %程度、調製肥料 3 については 11 %~20 %程度、遮光の有無に関係なく、それぞれ初回粉碎時(試験日 1)の分析結果に比べて回収率の低下が見られた。

以上のように、アンモニア、硝酸及びりん酸三カルシウムの配合比によっては、調製肥料の作成後即時にまたは経時的に DMPP 回収率が低下したケースが見られたことから、DMPP 入り肥料においては、原材料の種類及び配合比次第で Figure 1-2 に示したような現象が起きる可能性が示唆された。

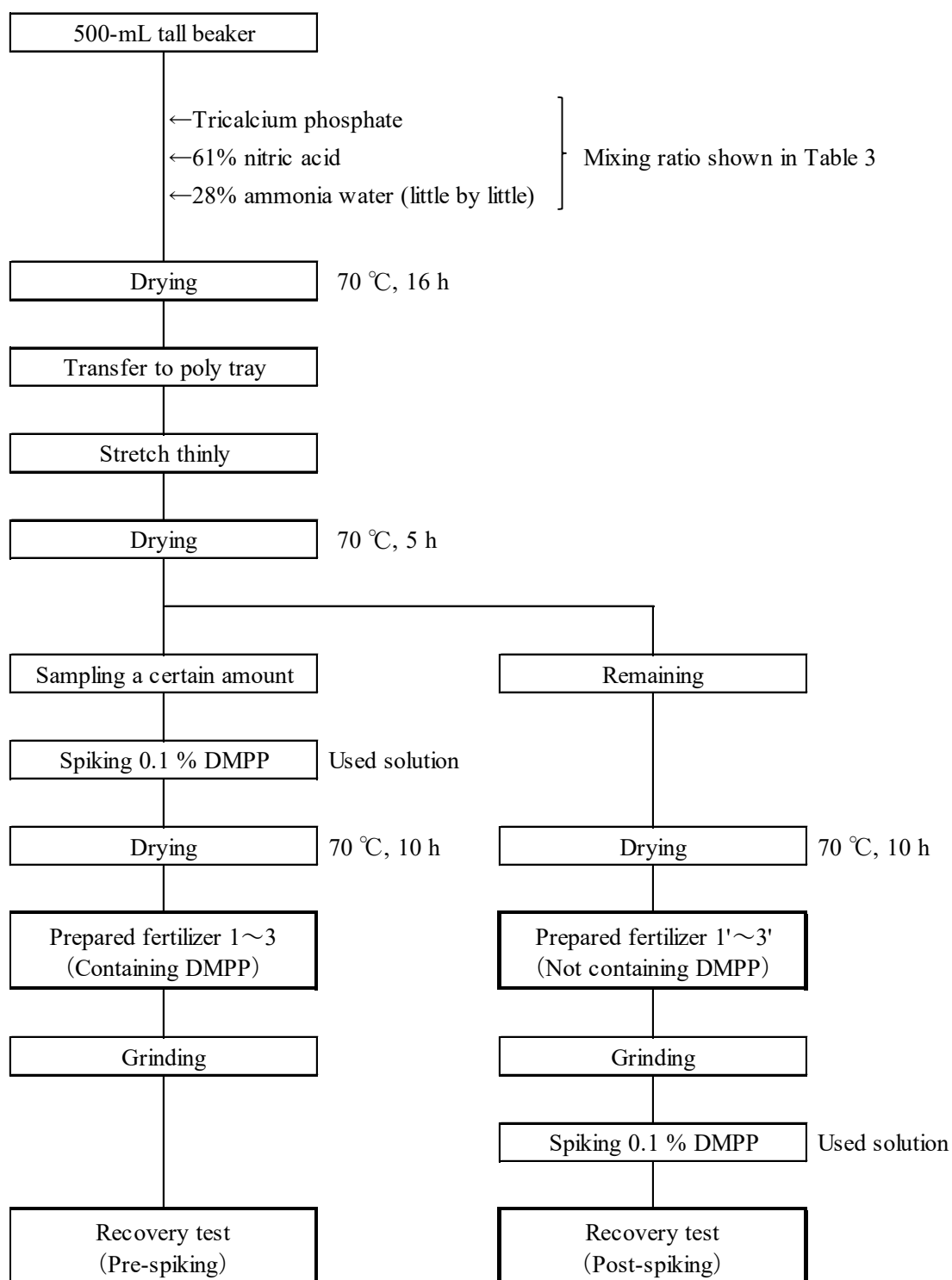
なお、同じ配合比の調製肥料について、前添加と後添加で試料溶液の pH はほぼ一致したことから、(2)の結果と同様に試料溶液の pH は、DMPP の回収率低下に関与しないと考えられた。

Table 3 Mixing ratio of prepared fertilizers

Sample	Ammonia ^{a)} (Convert to 100%)	Nitric acid ^{b)} (Convert to 100%)	Tricalcium phosphate	Remarks
Prepared fertilizer 1	1	3	1	Prepared DMPP-free one separately (Prepared fertilizer 1')
Prepared fertilizer 2	1	3	2	Prepared DMPP-free one separately (Prepared fertilizer 2')
Prepared fertilizer 3	1	3	3	Prepared DMPP-free one separately (Prepared fertilizer 3')

a) Amount of 28 % ammonia water added is calculated with specific gravity as 0.90

b) Amount of 61% nitric acid added is calculated with specific gravity as 1.38



Scheme 1 The flow sheet of preparing fertilizers and of recovery test

Table 4 Results of recovery test for prepared fertilizers (1~3 and 1'~3')

Sample	Spiked level ^{a)} (%) ^{b)}	Test day ^{c)} and condition	Quantitative value of DMPP ^{d)} (%) ^{b)}	Recovery rate ^{e)} (%)	Criteria of the trueness ^{f)} (%)	pH of sample solution
Prepared fertilizer 1	0.1 ^{g)}	1	0.0861	86.1	85~110	6.3
		2	0.0843	84.3		6.3
		2 (Reground item stored while shading)	0.0794	79.4		6.3
		2 (Reground item stored without shading)	0.0779	77.9		6.3
Prepared fertilizer 2	0.1 ^{g)}	1	0.0867	86.7	85~110	6.0
		2	0.0883	88.3		6.1
		2 (Reground item stored while shading)	0.0842	84.2		6.1
		2 (Reground item stored without shading)	0.0881	88.1		6.0
Prepared fertilizer 3	0.1 ^{g)}	1	0.0947	94.7	85~110	5.8
		2	0.0938	93.8		5.8
		2 (Reground item stored while shading)	0.0744	74.4		5.8
		2 (Reground item stored without shading)	0.0831	83.1		5.8
Prepared fertilizer 1'	0.1 ^{h)}	1	0.0950	95.0	85~110	6.2
Prepared fertilizer 2'	0.1 ^{h)}	1	0.0951	95.1	85~110	6.0
Prepared fertilizer 3'	0.1 ^{h)}	1	0.0943	94.3	85~110	5.8

a) Designed value of DMPP

b) Mass fraction

c) Test day 2 is 20 days after test day 1.

d) Mean ($n=3$)

e) For spiked level of DMPP

f) Criteria of trueness (recovery rate) shown in Testing Methods for Fertilizers

g) Spiked before grinding

h) Spiked after grinding

4. まとめ

肥料中の DMPP の安定性について検証したところ、次の結果を得た。

(1) HPLC を用いた肥料中の DMPP の分析方法を検討した過程において、一部肥料では、保管(未粉碎)している間に、DMPP 含有量が著しく減少した。その原因として、原料の種類及び配合比の影響が示唆されたこと

から、本法の実施に当たっては試料入手後速やかに粉碎・分析を行う必要があると考えられた。

文 献

- 1) 船木紀夫:HPLC を用いた肥料中の DMPP(硝酸化成抑制材)の分析法の開発, 肥料研究報告, **14**, 39-52(2021)

Verification of stability of 3,4-Dimethylpyrazole phosphate (DMPP) in Fertilizers

FUNAKI Norio¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Kobe Regional Center
(Now) FAMIC, Nagoya Regional Center

In the process of development of analytical method of DMPP in fertilizers, a significant decrease in content of DMPP in stored items (not ground) was observed in some fertilizers every time they were ground. On the other hand, content of DMPP in ground samples of fertilizer were almost stable. These facts indicate that content of DMPP in applicable fertilizers may decrease during storage without grinding. Therefore, I verify factors affecting stability of content of DMPP in fertilizers. The influence of shading during storage was not observed at the result of analyzing fertilizers containing DMPP. The influence of pH of sample solution was not observed, too. Fertilizers, observed a significant decrease in content of DMPP, were mixed ammonia, nitric acid and phosphate ore in the process of development. Therefore, I prepared fertilizers by mixing ammonia, nitric acid, tricalcium phosphate (which is principal component of phosphate ore) and DMPP, and carried out recovery test by using them. Because of recovery test, content of DMPP decreased in some prepared fertilizers over time. These facts indicate that the decrease of content of DMPP in some fertilizers may appear by kind of materials and mixing ratio of them.

Key words DMPP, nitrate inhibitor, stability, fertilizer

(Research Report of Fertilizer, **14**, 210-220, 2021)