

2 燃焼法による有機質肥料中の窒素全量測定

—適用範囲拡大—

相澤真理子¹, 白井裕治²

キーワード 窒素全量, 有機質肥料, 燃焼法, ケルダール法

1. はじめに

普通肥料のうち汚泥肥料及び特殊肥料の主要な成分の含有量並びに汚泥肥料以外の普通肥料の成分量の定量法は農林水産省の告示により制定されており, いずれの肥料も窒素全量の定量法は主にケルダール法と定められている^{1,2)}.

しかしながら, ケルダール法では試料の分解時に硫酸, 分解促進剤, 分解液の蒸留時に水酸化ナトリウムを用いることから, ドラフト等の設備が必要なこと, 試薬及び廃液の適切な管理が求められる. 一方, 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り³⁾, 燃焼法はケルダール法と比較し, 酸及びアルカリ溶液を必要とせず, 測定時間が短い.

このため, 汚泥肥料中の窒素全量の測定の迅速化及び簡便化を目的として, 燃焼法について, ISO/IEC 17025⁴⁾で要求されている方法の妥当性確認としてケルダール法との比較試験を行うとともに, 繰返し試験, 定量下限の確認を実施したところ, 満足する結果が得られた⁵⁾. 更に同基準の要求事項である試験所間の比較試験について, IUPAC の共同試験プロトコル⁶⁾を参考に汚泥肥料中の窒素全量の定量法の共同試験を実施し, 満足する成績であったことを報告⁷⁾し, 平成 19 年度肥料等技術検討会において承認を得た.

今回, 適用範囲の拡大を目的とし, 燃焼法とケルダール法により測定された有機質肥料中の窒素全量の測定値を比較したところ, 単一試験室での妥当性の確認を行ったのでその概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 試料

有機質肥料等(計 21 種類 31 点)を収集して分析に供した. 内訳は魚かす粉末(4 点), 副産植物質肥料(4 点), たい肥(3 点), 甲殻質肥料粉末(2 点), なたね油かす及びその粉末(2 点), 干魚肥料粉末(以下各 1 点), 蒸製毛粉, 蒸製骨粉, 蒸製皮革粉, 干蚕蛹粉末, 大豆油かす及びその粉末, わたみ油かす及びその粉末, ごま油かす及びその粉末, 落花生油かす及びその粉末, 米ぬか油かす及びその粉末, カポック油かす及びその粉末, とうもろこしい芽油かす及びその粉末, 魚廃物加工肥料, 乾燥菌体肥料, 混合有機質肥料並びに木の実油かす及びその粉末である.

¹ (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部 (現)仙台センター

² (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

2) 分析用試料の調製

たい肥は 2~3 kg を採取し、ビニール袋に入れて密封し、分析時まで冷暗所で保存した。たい肥以外の有機質肥料については、約 0.5 kg をビニール袋に入れて密封し、分析時まで常温で保存した。

分析に際して、密封状態で保存したたい肥を室温まで戻し、必要に応じて定温乾燥機により 40 °C で 60~70 時間または 65 °C で 5~24 時間乾燥し、超遠心粉砕機で粉砕し、500 μm のふるいを通すように分析用試料を調製しよく混合した。たい肥以外の有機質肥料については、超遠心粉砕機で粉砕し、500 μm のふるいを通すように分析用試料を調製しよく混合した。

3) 装置及び器具

- (1) 定温乾燥機: ヤマト科学製 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

4) 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、表 1 に示した条件で窒素全量を測定して検量線を作成した。

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 200 秒, 計測時間 100 秒
温度条件	反応炉温度: 870 °C, 還元炉温度: 600 °C, カラム槽温度: 70 °C, 検出器温度: 100 °C

(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。

5) ケルダール法による窒素全量の測定

ケルダール法(肥料分析法)に従って分析試料中の窒素全量を測定した⁸⁾。

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測定値の範囲は 1.10~12.90 %であり、ケルダール法による測定値に対する割合及び測定値との差は 99~104 % (平均値 101.4 %) 及び -0.07~0.34 % (平均値 0.10 %) であった。両者の窒素全量の測定値の間に高い相関 ($r = 1.000$, $y = 1.012x + 0.009$) が認められた(図 1)。

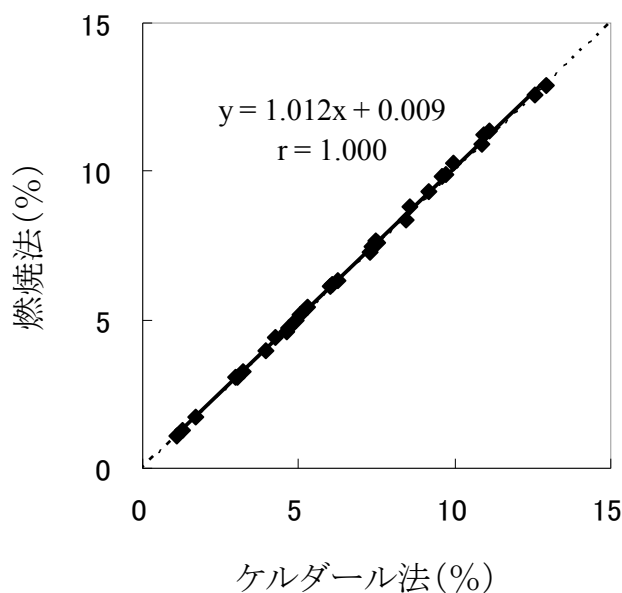


図1 燃焼法とケルダール法による窒素全量測定値の比較

2) 燃焼法による窒素全量測定のリピート試験

なたね油かす, 魚かす粉末, 甲殻類質肥料粉末, 副産植物質肥料及びたい肥各1点について, 窒素全量を繰り返し3回測定して得られた試験結果を表2に示した. 窒素全量が1.09~10.83%(平均値)で, 標準偏差は0.005~0.04%, 相対標準偏差は0.1~0.7%と, 良好な繰り返し精度が得られた.

表2 燃焼法による有機質肥料中の窒素全量のリピート試験

肥料の種類	平均値 ¹⁾ (%)	標準偏差 (%)	相対標準偏差 (%)
なたね油かす	6.06	0.007	0.1
魚かす粉末	10.83	0.03	0.3
甲殻類質肥料粉末	5.09	0.04	0.7
副産植物質肥料	3.01	0.005	0.1
たい肥	1.09	0.008	0.7

1) 繰り返し3回測定し得られた値の平均値

3) 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, 燃焼法により有機質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.

窒素全量10%程度と窒素の含有量の多い魚かす粉末及び窒素全量1%程度と窒素の含有量の少ないたい肥を用いて, 0.02~0.5 gの間で段階的に試料量を決定し, 窒素全量を繰り返し3回分析した結果を表3に示した. 魚かす粉末では, 0.05~0.5 gで測定した結果, その標準偏差は0.07~0.1%であったが, 試料量0.02 gで測定した結果, その標準偏差は0.7%であった. また, たい肥では, 0.02~0.5 gで測定した結果, その標準偏差は0.002~0.1%であった. これらの結果から, 有機質肥料を本装置で測定する際, 試料量は

0.05~0.5 g が適当であると考えられる.

表3-1 魚かす粉末における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 ¹⁾ (%)	標準偏差 (%)	相対標準偏差 (%)
0.02	10.18	0.68	6.7
0.05	10.62	0.10	0.9
0.1	10.75	0.10	0.9
0.2	10.44	0.07	0.7
0.5	10.27	0.10	0.9

1) 繰り返し3回測定した値の平均値

表3-2 たい肥における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 ¹⁾ (%)	標準偏差 (%)	相対標準偏差 (%)
0.02	1.37	0.14	9.9
0.05	1.27	0.04	3.2
0.1	1.31	0.002	0.2
0.2	1.32	0.01	0.8
0.5	1.37	0.02	1.1

※脚注1)は表3-1を参照

4. まとめ

燃焼法及び公定法であるケルダール法により有機質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($r=1.000$)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。燃焼法による繰り返し試験の結果、標準偏差は 0.005~0.04 %, 相対標準偏差は 0.1~0.7 %と良好な繰り返し精度が得られ、適切な試料量は 0.05~0.5 g ということが確認された。

文 献

- 1) 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)
- 2) 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)
- 3) 財団法人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,中央法規出版 (2001)
- 4) ISO/IEC 17025 (2005): “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories” (JIS Q 17025 :2006, 試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項)
- 5) 相澤真理子,杉村靖,高橋雄一,大木純,福地幸夫,白井裕治,引地典雄:燃焼法による汚泥肥料中の窒素全量測定 ー燃焼法全窒素測定装置の適用ー,肥料研究報告, 1, 12~17, (2008)
- 6) Horwitz, W.: Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure*

& Appl. Chem., **67** (2), 331~343 (1995)

- 7) 相澤真理子, 白井裕治: 燃焼法による汚泥肥料中の窒素全量測定 - 共同試験成績 -, 肥料研究報告, **1**, 18~24, (2008)
- 8) 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)

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

Mariko AIZAWA¹ and Yuji SHIRAI²

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department
(Now) Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sendai Regional Center

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

We validated a combustion method for determination of total nitrogen content in organic fertilizer. A total of 21 kinds of fertilizers were analyzed by the combustion method and the Kjeldahl method. The values of total nitrogen content obtained by the combustion method agreed with those obtained by the Kjeldahl method over the range of 1.10~12.90 %. In the case of the combustion method, standard deviations (SD) of 0.005 to 0.04 % and relative standard deviations (RSD) of 0.1 to 0.7 % were obtained from 3 replicate analysis of 5 samples of different organic fertilizers over the range of 1.09~10.83 %. The combustion method was validated to be applicable to determination of total nitrogen content in organic fertilizer.

Key words total nitrogen, organic fertilizer, combustion method, Kjeldahl method

(Research Report of Fertilizer, **2**, 6~11, 2009)