

1-1 燃焼法による無機質肥料中の窒素全量測定

ー適用範囲拡大ー

相澤真理子¹, 白井裕治²

キーワード 窒素全量, 無機質肥料, 燃焼法, ケルダール法

1. はじめに

普通肥料及び特殊肥料の主成分等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, 分解液の蒸留時に水酸化ナトリウム溶液を用いることから, ドラフト等の設備が必要とされ, 試薬及び廃液の適正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.

既に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, 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, 併行試験, 定量下限の確認を実施し, 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の審議を受け, 汚泥肥料中の窒素全量試験法は肥料等試験法に収載された. また, 有機質肥料中の窒素全量試験法についての適用を目的とし, 汚泥肥料と同じくケルダール法との比較試験を行い, 併行試験を実施し燃焼法の妥当性が確認された⁸⁾.

今回, 適用範囲の更なる拡大を目的とし, 燃焼法とケルダール法により測定された無機質肥料中の窒素全量の測定値を比較し, 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

無機質肥料(計 15 種類 36 点)を収集して分析に供した. 内訳は次のとおりである.

固形状の複合肥料等として, 化成肥料(9 点), 配合肥料(4 点), 家庭園芸用複合肥料(1 点), 副産複合肥料(1 点)及び指定配合肥料(7 点)を用いた. 窒素質肥料として, 尿素(2 点), ホルムアルデヒド加工尿素肥料(1 点), イソブチルアルデヒド縮合尿素(1 点), 硫酸グアニル尿素(1 点), アセトアルデヒド縮合尿素(1 点), メチロール尿素重合肥料(1 点)及び石灰窒素(1 点)を用いた. 液状肥料として, 液状複合肥料(4 点), 家庭園芸用複合肥料(1 点)及び液状窒素肥料(1 点)を用いた.

¹ 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

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

2) 装置及び器具

燃焼法全窒素測定装置に住化分析センター製 SUMIGRAPH NC-220F を用いた。また、無機質肥料では硫黄及び塩化物を高濃度含有するものが多く、S/X 除去能強化反応管を搭載して測定した。この反応管は、1点あたり測定試料中の硫黄及びハロゲンの除去量は最大 30~35 mg、累積除去能力は 5,000~7,000 mg である。

3) 試料の調製

固形状の肥料は、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、超遠心粉砕機で目開き 500 μm のふるいを通すように粉砕し、よく混合して分析用試料を調製した。

また、液状肥料は、200 mL の容器に入れて密封し、分析時まで常温で保存した。

4) 燃焼法による窒素全量の測定

株式会社住化分析センター大阪事業所において、燃焼法全窒素測定装置を用い燃焼法により窒素全量の測定を以下のとおり行った。

(1) 検量線の作成

3.1), 3.2), 3.3), 3.4) 及び 3.6) において 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。3.5) においては供した試料が液状肥料であることから、L-アラニン (試薬特級) 2.5w/v% 水溶液 (窒素全量 0.391%) 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。

(2) 試料の測定

3.1), 3.2), 3.3) 及び 3.4) では固形状の複合肥料等及び窒素質肥料について分析試料約 0.1 g を 0.1 mg の桁まで量り、(1)と同様に分析試料中の窒素全量を測定した。3.5) では分析試料約 0.3 g を 0.1 mg の桁まで量り、(1)と同様に分析試料中の窒素全量を測定した。3.6) では分析試料 0.02~0.5 g の間で段階的に分析試料を 0.1 mg の桁まで量り、(1)と同様に分析試料中の窒素全量を測定した。

標準品として DL-アスパラギン酸を用いた際には、標準品に対して無機質肥料は有機物含有量が少なく、原料中に分析試料の燃焼に影響を及ぼすものがあると考えられ、燃焼効率を高めるために、分析試料に特級試薬スクロース (窒素全量 0.005 % 以下) を添加して測定した。

5) ケルダール法による窒素全量の測定

肥料等試験法に従って分析試料中の窒素全量を測定した⁹⁾。すなわち、硝酸性窒素を含有する肥料については、配合肥料(1点)は還元鉄-ケルダール分解法、配合肥料(1点)は蒸留法によりアンモニア性窒素、デバルダ合金-蒸留法により硝酸性窒素を測定しアンモニア性窒素及び硝酸性窒素の含量を算出して窒素全量とした。また、液状肥料については全てデバルダ合金-ケルダール分解法、その他の肥料についてはケルダール分解法により窒素全量を測定した。

表1 燃焼法全窒素測定装置の分析条件

燃焼ガス	高純度酸素, 純度99.9999 %以上, 流量200 mL/min
キャリアガス	高純度ヘリウム, 純度99.9995 %以上, 流量75 mL/min
分離カラム	シリカゲル系ステンレスカラム
反応管	S/X除去能力強化反応管 ¹⁾
検出部	熱伝導度検出器(TCD)
温度条件	
反応炉温度	870 °C
還元炉温度	600 °C
カラム槽温度	85 °C
検出器温度	100 °C
標準試料量	
DL-アスパラギン酸	約300 mg
L-アラニン2.5w/v%水溶液 ²⁾	約500 mg(窒素全量0.391 %)
試料量	100 mg～300 mg程度
スクロース ³⁾ 添加量	180～300 mg程度

1) 硫黄及びハロゲンの除去量が最大30～35 mg, 累積除去能力が5,000～7,000 mgである

2) 3.5)の試験における標準試料及びその量である

3) 試葉特級(窒素全量0.005 %以下). 3.5)の試験においては添加していない

3. 結果及び考察

1) 燃焼法(スクロース無添加)と従来法の比較

固形状の複合肥料等について, 表 1 に示した条件下で燃焼法及びケルダール法により肥料中の窒素全量を測定し得られた測定値を比較した結果, 配合肥料及び家庭園芸用複合肥料で各 1 点, ケルダール法による測定値に対して燃焼法による測定値(平均値)が93 % 及び95 % と低い値となった(表 2). このうち, 配合肥料には硫酸加里苦土(硫酸カリウムと硫酸マグネシウムの複塩)が原料として使用されており, その配合割合が 14 % である. また, 家庭園芸用複合肥料は効果発現促進材として酸化鉄(FeO)が使用されており, その割合が 46 % と高い. このように, 無機質肥料の原料中には分析試料の燃焼に影響を及ぼすものがあると考えられ, 測定値に差が生じたと推察された.

2) 燃焼法におけるスクロース添加時と無添加時の測定値の比較

3.1)の結果から, 燃焼法において燃焼効率を高めるため, 固形状の複合肥料等について, 分析試料にスクロースを添加して窒素全量を測定した. その結果, 3.1)において燃焼法とケルダール法で測定値に差がみられた配合肥料及び家庭園芸用複合肥料で, ケルダール法による測定値に対する測定値の割合が99 % 及び100 % とケルダール法と同等の測定値が得られた.

その他の肥料については, スクロース添加の有無にかかわらず, ケルダール法による測定値と同等の測定値が得られた(表 2). スクロースを添加して 3 点併行で測定し得られた平均値とスクロースを添加せず分析試料のみを供し 3 点併行で測定し得られた平均値を比較したところ, 両者の窒素全量の測定値の間に高い相関($r = 0.999$, $y = 1.005x - 0.042$)が認められた(図 1).

3) 燃焼法(スクロース添加)と従来法との比較

固形状の複合肥料等、窒素質肥料及び液状肥料について、分析試料にスクロースを添加し燃焼法により窒素全量を3点併行で測定し得られた値からランダムに1つ選択した値とケルダール法により1点測定し得られた測定値を比較した。燃焼法による分析試料中の窒素全量の測定値の範囲は0.60～46.53%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98～105% (平均値100.5%)及び-0.20～0.39% (平均値0.05%)であった。両者の窒素全量の測定値の間に高い相関($r = 1.000$, $y = 1.004x + 0.000$)が認められた(図2-1)。

肥料の種類区別では、固形状の複合肥料等において、燃焼法による分析試料中の窒素全量の測定値の範囲は3.88～18.34%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98～105% (平均値100.3%)及び-0.20～0.22% (平均値0.00%)であった。両者の窒素全量の測定値の間に高い相関($r = 1.000$, $y = 0.985x + 0.137$)が認められた(図2-2)。窒素質肥料において、燃焼法による分析試料中の窒素全量の測定値の範囲は15.65～46.53%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100～101% (平均値100.5%)及び-0.11～0.39% (平均値0.15%)であった。両者の窒素全量の測定値の間に高い相関($r = 1.000$, $y = 1.004x + 0.020$)が認められた(図2-3)。液状肥料において、燃焼法による分析試料中の窒素全量の測定値の範囲は0.60～16.10%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100～104% (平均値101.6%)及び0.00～0.33% (平均値0.13%)であった。両者の窒素全量の測定値の間に高い相関($r = 1.000$, $y = 1.020x - 0.010$)が認められた(図2-4)。

表2 燃焼法におけるスクロース添加の有無による測定値の比較

肥料の種類	ケルダール法 測定値 ¹⁾ (%)	燃焼法			
		スクロース無添加		スクロース添加	
		平均測定値 ²⁾ (%)	割合 ³⁾ (%)	平均測定値 ²⁾ (%)	割合 ³⁾ (%)
化成肥料1	13.99	13.77	98	13.85	99
化成肥料2	6.82	6.74	99	6.77	99
化成肥料3	18.33	18.27	100	18.30	100
化成肥料4	8.83	8.73	99	8.76	99
化成肥料5	9.16	9.01	98	8.98	98
化成肥料6	6.74	6.75	100	6.76	100
化成肥料7	5.94	6.04	102	6.00	101
化成肥料8	8.75	8.80	101	8.76	100
化成肥料9	13.62	13.34	98	13.44	99
指定配合肥料1	6.61	6.70	101	6.67	101
指定配合肥料2	8.40	8.47	101	8.41	100
指定配合肥料3	5.04	5.20	103	5.20	103
指定配合肥料4	10.68	10.58	99	10.61	99
指定配合肥料5	9.52	9.58	101	9.58	101
指定配合肥料6	11.08	11.07	100	11.06	100
指定配合肥料7	7.92	7.82	99	7.88	100
配合肥料1	4.86	5.12	105	5.05	104
配合肥料2	14.70	14.59	99	14.61	99
配合肥料3	12.36	11.45	93	12.26	99
配合肥料4	3.86	3.88	101	3.89	101
家庭園芸用複合肥料	5.11	4.83	95	5.09	100
副産複合肥料	10.81	10.97	101	10.99	102

1) 1点測定し得られた値

2) 3点併行で測定し得られた値の平均値

3) ケルダール法による測定値に対する測定値の割合 (燃焼法測定値/ケルダール法測定値×100%)

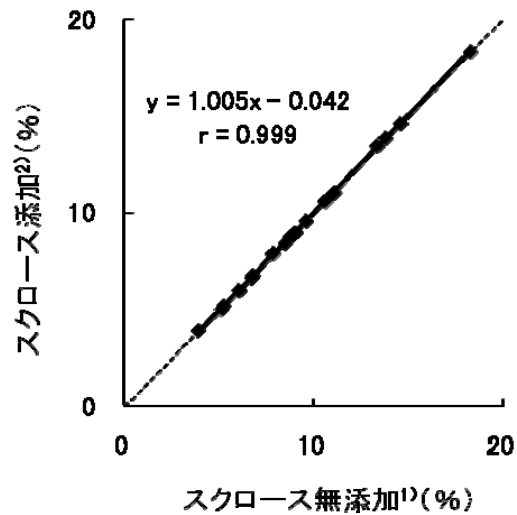


図 1 燃焼法によるスクロース添加とスクロース無添加条件における窒素全量測定値の比較

(表 2 における配合肥料 3 及び家庭園芸用複合肥料を除いた複合肥料等)

- 1) 分析試料にスクロースを添加せず 3 点併行で測定し得られた値の平均値
- 2) 分析試料にスクロースを添加し 3 点併行で測定し得られた値の平均値

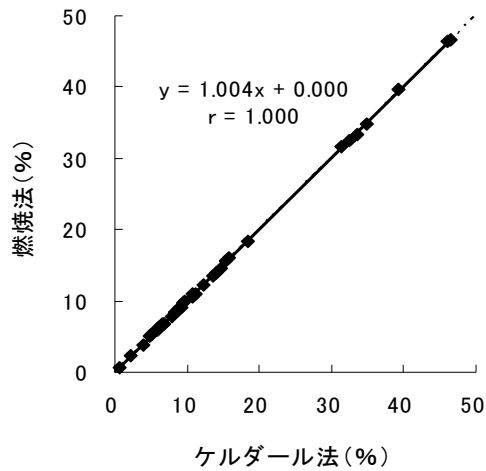


図 2-1 燃焼法(スクロース添加)とケルダール法による窒素全量測定値の比較(総合)

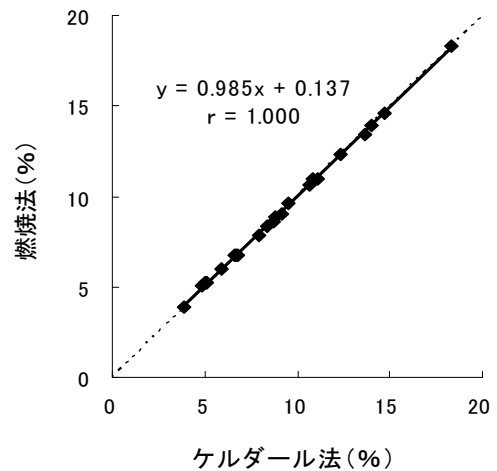


図 2-2 燃焼法(スクロース添加)とケルダール法による窒素全量測定値の比較(複合肥料等(固形状))

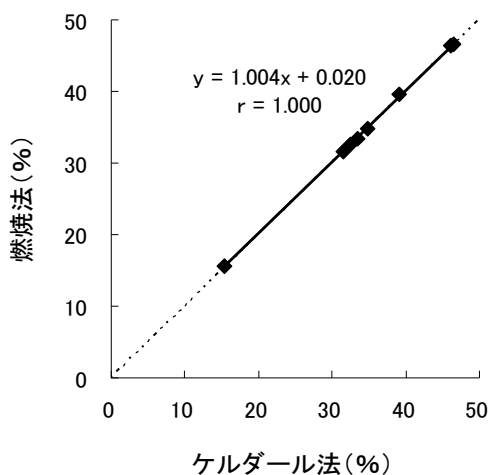


図 2-3 燃焼法(スクロース添加)とケルダール法による窒素全量測定値の比較(窒素質肥料)

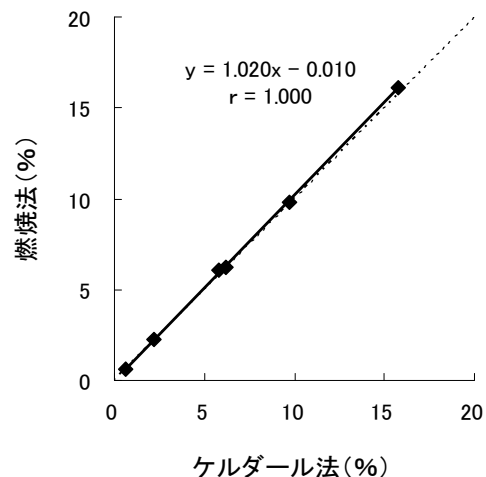


図 2-4 燃焼法(スクロース添加)とケルダール法による窒素全量測定値の比較(液状肥料)

4) 燃焼法による窒素全量測定のパラレル試験

固形状の複合肥料等, 窒素質肥料及び液状肥料について, 窒素全量を 3 点併行で測定して得られた結果を表 3 に示した. 窒素全量が 0.60~46.56 % (平均値) で, 標準偏差は 0.002~0.17 %, 相対標準偏差は 0.03~2.0 % と, 良好な併行精度が得られた.

肥料の種類区分別では, 固形状の複合肥料等では, 窒素全量が 3.92~18.30 % (平均値) で, 標準偏差は 0.01~0.17 %, 相対標準偏差は 0.3~2.0 % と, 良好な併行精度が得られた. 窒素質肥料では, 窒素全量が 15.65~46.56 % (平均値) で, 標準偏差は 0.01~0.05 %, 相対標準偏差は 0.03~0.2 % と, 良好な併行精度が得られた. 液状肥料では, 窒素全量が 0.60~16.08 % (平均値) で, 標準偏差は 0.002~0.03 %, 相対標準偏差は 0.1~0.4 % と, 良好な併行精度が得られた.

表3 燃焼法による肥料中の窒素全量の併行試験

肥料の種類	平均値 ¹⁾		標準偏差		相対標準偏差	
	(%)		(%)		(%)	
	最小値 ²⁾	最大値 ³⁾	最小値 ²⁾	最大値 ³⁾	最小値 ²⁾	最大値 ³⁾
(複合肥料等)						
化成肥料	6.00	18.30	0.04	0.10	0.3	1.2
指定配合肥料	5.20	11.06	0.02	0.17	0.3	1.5
配合肥料	3.92	14.61	0.04	0.17	0.4	2.0
家庭園芸用複合肥料	-	5.09	-	0.10	-	1.9
副産複合肥料	-	10.99	-	0.01	-	0.1
(窒素質肥料)						
尿素	46.45	46.56	0.04	0.05	0.1	0.1
ホルムアルデヒド加工尿素肥料	-	39.59	-	0.01	-	0.0
イソブチルアルデヒド縮合尿素	-	32.51	-	0.03	-	0.1
硫酸グアニル尿素	-	34.82	-	0.02	-	0.0
アセトアルデヒド縮合尿素	-	31.67	-	0.03	-	0.1
メチロール尿素重合肥料	-	33.37	-	0.03	-	0.1
石灰窒素	-	15.65	-	0.03	-	0.2
(液状体肥料)						
液状複合肥料	2.24	16.08	0.01	0.03	0.1	0.3
家庭園芸用複合肥料	-	0.60	-	0.00	-	0.4
液状窒素肥料	-	9.87	-	0.03	-	0.3

1) 3点併行で測定し得られた値の平均値

2) 数銘柄の肥料から得られた値のうち最小値

3) 数銘柄の肥料から得られた値のうち最大値,または1銘柄の肥料から得られた値

5) 定量下限の確認

液状の家庭園芸用複合肥料について、燃焼法により窒素全量を10点併行で測定して得られた定量下限の確認結果を表4に示した。平均定量値は0.423%であり、その標準偏差は0.001%であった。定量下限値は(標準偏差)×10、また、検出下限は(標準偏差)×2×t(n-1,0.05)として示される¹⁰⁾ので、本法の定量下限値及び検出下限は0.01%程度及び0.004%程度と推定された。

表4 定量下限確認試験の結果

試料名	平均定量値 ¹⁾	標準偏差	定量下限の	検出下限の
	(%)	(%)	推定 ²⁾ (%)	推定 ³⁾ (%)
家庭園芸用複合肥料	0.423	0.001	0.01	0.004

1) 10点併行で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)

6) 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、燃焼法により本装置で無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。

有機質の原料が配合されていない化成肥料及び有機質肥料が配合された指定配合肥料を用いて、0.02～0.5gの間で段階的に試料を量り、窒素全量を3回点併行で分析した結果を表5-1及び5-2に示した。

化成肥料では、標準偏差は 0.02～0.08 % であった。また、指定配合肥料では、標準偏差は 0.03～0.08 % であった。また、各試料量において得られた窒素全量測定値の平均値は、t検定の結果、有意水準 5 % で有意な差はみられなかった。これらの結果から、無機質肥料を本装置で測定する際、試料量は 0.02～0.5 g まで供することが可能であることが確認された。

表5-1 化成肥料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	14.68	0.08	0.5
0.05	14.70	0.08	0.5
0.1	14.70	0.07	0.4
0.2	14.73	0.02	0.1
0.5	14.78	0.02	0.1

1) 3点併行で測定した値の平均値

表5-2 指定配合肥料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	6.27	0.06	0.9
0.05	6.27	0.08	1.2
0.1	6.26	0.04	0.6
0.2	6.20	0.03	0.5
0.5	6.20	0.03	0.5

※脚注1)は表5-1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無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、酸化鉄や硫酸加里苦土が多く含まれる肥料は、試料のみを燃焼させて得られた測定値がケルダール法による測定値に対して低くなった。分析試料にスクロースを添加し燃焼効率を高めたところ、ケルダール法による測定値と同等の測定値が得られた。さらに、スクロース添加条件とスクロース無添加条件での測定値を比較した結果、高い相関関係($r = 0.999$, $y = 1.008x - 0.013$)があり、その他の肥料についてはスクロース添加の有無にかかわらず、ケルダール法による測定値と同等の測定値が得られた。

また、分析試料にスクロースを添加し燃焼法により得られた測定値をケルダール法と比較した結果、両方法間に高い相関関係($r = 1.000$, $y = 1.004x + 0.000$)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。また、燃焼法による併行試験の結果、標準偏差は 0.002～0.17 %、相対標準偏差は 0.03～2.0 % と良好な併行精度が得られ、液状の家庭園芸用複合肥料で定量下限は 0.01 %、適切な試料量は 0.02～0.5 g であることが確認された。

謝 辞

この試験の実施において燃焼法による窒素全量測定にあたり、株式会社住化分析センター大阪事業所松本孝春部長、松井精司様には多大なるご協力を賜りましたことを感謝いたします。

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
- 4) ISO/IEC17025: General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. (2005)
- 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 ー共同試験成績ー,肥料研究報告, **1**, 18~24, (2008)
- 8) 相澤真理子,白井裕治:燃焼法による有機質肥料中の窒素全量測定 ー適用範囲拡大ー,肥料研究報告, **2**, 6~11, (2009)
- 9) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法 (2010)
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/bunseki/sub9.html>>
- 10) 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 Inorganic Fertilizer

Mariko AIZAWA¹ and Yuji SHIRAI²

¹ 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 inorganic fertilizer. A total of 15 kinds of fertilizers were analyzed by the combustion method and the Kjeldahl method. The results indicated that the combustion method tends to measure values lower than the Kjeldahl method in some fertilizers containing a large amount of incombustible material. We add to these fertilizers sucrose as a carbon source to a test portion and analyzed them by the combustion method. The values of total nitrogen content obtained by the combustion method agreed with those obtained by the Kjeldahl method over the range of 0.60~46.56 %. In the case of the combustion method with sucrose, standard deviations (SD) of 0.002 to 0.17 % and relative standard deviations (RSD) of 0.03 to 2.0 % were obtained from 3 replicate analysis of 36 samples of different inorganic fertilizers over the range of 0.60~46.56 %. On the basis of 10 replicate measurements of liquid fertilizer sample the limit of quantitative (LOQ) value were assessed at 0.01 %.

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

(Research Report of Fertilizer, **3**, 1~10, 2010)