

3 堆肥及び汚泥肥料等に含まれる苦土全量の測定

―フレイム原子吸光法の適用―

平田絵理香¹, 添田英雄¹, 吉村英美¹, 八木啓二¹

キーワード 苦土全量, 堆肥, 汚泥肥料, フレイム原子吸光法, 肥料等試験法

1. はじめに

農林水産消費安全技術センター(FAMIC)では, 肥料分析法(1992年版)¹⁾に掲載されている各成分の試験法の性能を順次評価しつつ, 肥料等試験法²⁾に掲載しホームページで公表している. 近年, 肥料成分として有機質肥料中に含まれる苦土が注目されてきているが, 堆肥, 汚泥肥料等を対象とした苦土全量(T-MgO)測定法については, 肥料等試験法で記載されていない.

このことから, 既に肥料等試験法²⁾に石灰全量等の試験法として記載されている試料溶液の調製方法を堆肥, 汚泥肥料等を対象とした苦土全量に適用し, フレイム原子吸光分析装置を用いて系統的に分析できる方法を検討したうえで, 単一試験室での妥当性確認を実施したので, その概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 調査対象肥料

流通している堆肥及び汚泥肥料等(計7種類15点)を収集して分析に供した. 内訳は堆肥(6点), 汚泥発酵肥料(2点), し尿汚泥肥料(2点), 鶏ふん燃焼灰(2点), 下水汚泥肥料(以下1点), 工業汚泥肥料, 動物の排せつ物である. 堆肥(6点)の内訳は鶏ふん堆肥(2点), 家きんふん堆肥(以下1点), 豚ふん堆肥, 牛ふん堆肥, バーク堆肥である. 鶏ふん燃焼灰は有機質を含む堆肥及び汚泥肥料等に該当しないが, 苦土全量を測定している分析機関に対して苦土全量の依頼が多い試料を調査したところ鶏ふん燃焼灰が挙げられたため, 調査対象肥料として分析に供した. これらの調査対象肥料は, 必要に応じて65℃で5時間あるいは40℃で70時間程度の予備乾燥を行い, 遠心粉碎機で目開き500µmのふるいを通すように粉碎し混合した. 乾燥及び粉碎後の調査対象肥料は, ポリ袋に入れて密封し, 分析時まで常温で保存した.

2) 装置及び器具

- (1) 原子吸光分析装置: 日本ジャーレル・アッシュ SOLAAR M5
- (2) 電気炉: KOYO KBF828N1
- (3) ホットプレート: 柴田科学 NP-6

3) 試薬の調製

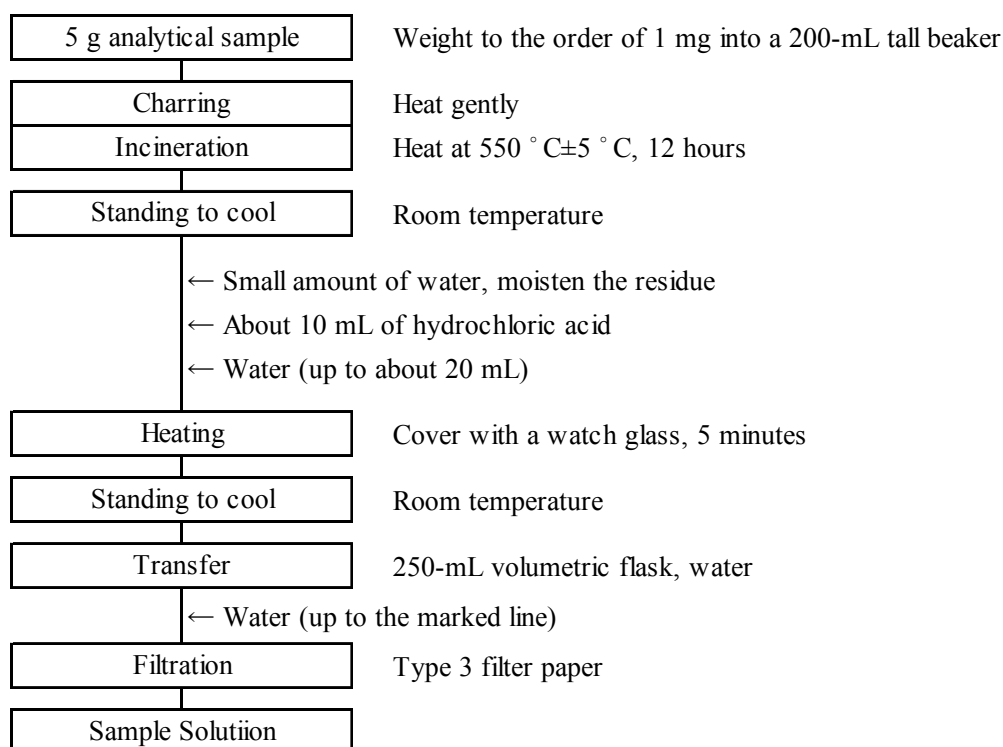
- (1) 水: 水精製装置(日本ミリポア Elix Advantage 5)を用いて精製したJIS K 0557に規定するA3の水を使用した.

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター福岡センター

- (2) 硝酸: JIS K 8541 に規定する同等の品質の試薬(関東化学;有害金属測定用)を使用した.
- (3) 塩酸: JIS K 8180 に規定する同等の品質の試薬(関東化学;有害金属測定用)を使用した.
- (4) 硫酸マグネシウム七水和物: JIS K 8995 に規定する同等の品質で純度 99.5 %以上の試薬(和光純薬工業)を使用した.
- (5) スクロース: JIS K 8383 に規定する同等の品質の試薬(和光純薬工業)を使用した.
- (6) 干渉抑制剤溶液: JIS K 8132 に規定する塩化ストロンチウム六水和物 60.9 g をビーカー2000 mL にはかりとり, 少量の水を加えた後, 塩酸 420 mL を徐々に加えて溶かし, 更に水を加えて 1000 mL とした.
- (7) マグネシウム標準液(Mg 1 mg/mL): マグネシウム標準液(Mg 1000 mg/L) (和光純薬工業;JCSS)を使用した.
- (8) マグネシウム標準液(Mg 0.1 mg/mL): マグネシウム標準液(Mg 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり, 標線まで水を加えた.
- (9) 検量線用マグネシウム標準液(Mg 1 μ g/mL~10 μ g/mL): マグネシウム標準液(Mg 0.1 mg/mL) の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 250 mL に段階的にとり, 干渉抑制剤溶液約 25 mL を加え, 標線まで水を加えた.
- (10) 検量線用空試験液: 干渉抑制剤溶液約 25 mL を全量フラスコ 250 mL にとり, 標線まで水を加えた.

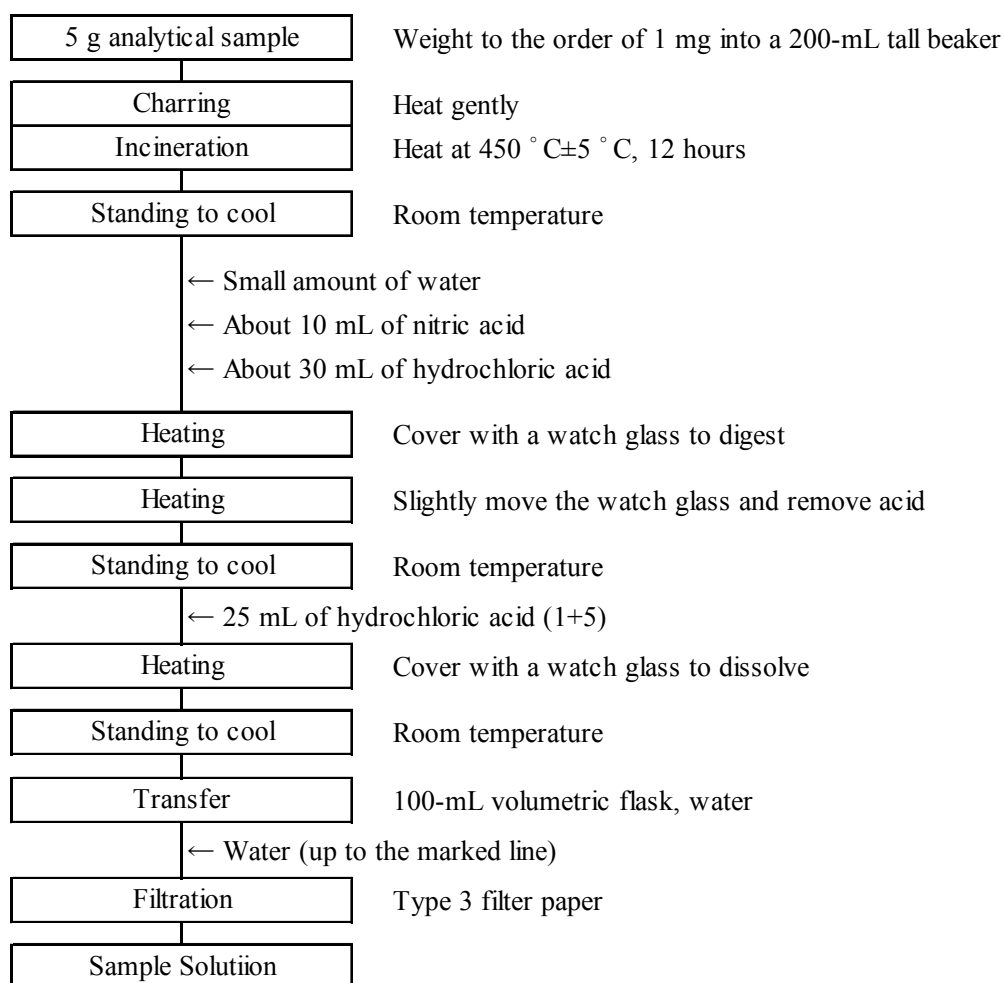
4) 試験方法

苦土全量(T-MgO)の抽出及び測定は, 肥料等試験法²⁾に記載されている石灰全量の試験法(Table 1)を用いて検討した. 参考のために, 各試験法のフローシート(Scheme 1~3)を示した.

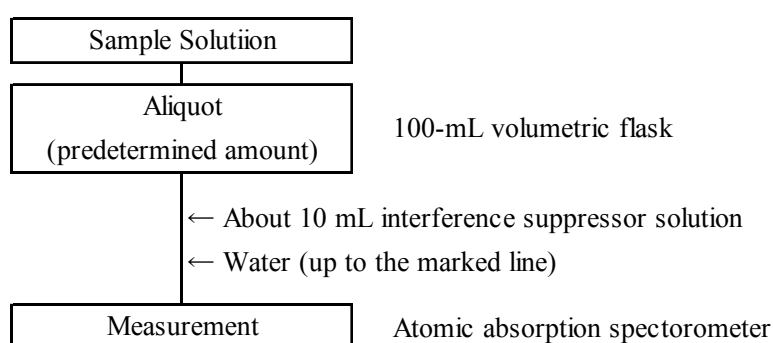


Scheme 1 The flow sheet for total magnesium in fertilizers

(Preparation of sample solution by incineration-hydrochloric acid boiling)



Scheme 2 The flow sheet for total magnesium in fertilizers
(Preparation of sample solution by incineration-aqua regia digestion)



Scheme 3 The flow sheet for total magnesium in fertilizers
(Measurement)

Table 1 Method of total magnesium

Testing Methods for Fertilizers	Preparation of sample solution
4.5.1.a Flame atomic absorption spectrometry	(4.1.1) Incineration-hydrochloric acid boiling
4.5.1.a Flame atomic absorption spectrometry	(4.1.2) Incineration-aqua regia digestion

3. 結果及び考察

1) 試料溶液の調製方法の検討

肥料等試験法²⁾によると、石灰全量のフレイム原子吸光法には試料溶液の調製方法が2通り記載されている。試料を550℃で灰化した後に塩酸10 mLと水約10 mLを加える灰化-塩酸煮沸操作(以下、塩酸煮沸法とする。)と、試料を450℃で灰化した後に硝酸10 mLと塩酸30 mLを加える灰化-王水分解操作(以下、王水分解法とする。)である。それぞれの調製方法で苦土全量(T-MgO)を測定し、得られた測定値で回帰分析を行い試料溶液調製方法の比較を行った。結果はTable 2に示すとおりである。

塩酸煮沸法による分析試料中の苦土全量(T-MgO)の測定値の範囲は0.225%~6.921%(質量分率)であり、王水分解法による分析試料中の苦土全量(T-MgO)の測定値の範囲は0.237%~6.814%(質量分率)であった。塩酸煮沸法において、王水分解法による測定値との差及び測定値に対する割合は-0.049%~0.107%(質量分率)及び93.6%~104.7%であった。

塩酸煮沸法と王水分解法について測定値の相関並びに95%予測区間を回帰直線の周囲に描き、Figure 1で示した。また、Figure 1の回帰直線について傾き(*b*)と切片(*a*)の95%信頼区間及び相関係数(*r*)をTable 3で示した。

調製方法間の測定値を比較するために、肥料等試験法²⁾に記載されている妥当性確認の真度評価を用いた。肥料等試験法²⁾で定める推奨基準では、傾き(*b*)の95%信頼区間に1が含まれ、切片(*a*)の95%信頼区間に0が含まれ、相関係数(*r*)が0.99以上であることとしている。Table 3によると、相関係数(*r*)の基準を満たしていたものの、傾き(*b*)と切片(*a*)については推奨基準を満たすことができなかった。この理由として、Table 2で示した2方法間による測定値の差が低濃度ではプラス側にあり、高濃度ではマイナス側にある傾向が認められたことが考えられる。この傾向から、回帰直線上において塩酸煮沸法の測定値が王水分解法よりもわずかに高くなり、回帰直線の傾き(*a*)や切片(*b*)に影響を与えたことが原因だと考えられる。

そこで、分析試料15点の測定値を用いて対応のある*t*検定を実施したところ、2方法間で有意な差は認められなかった。このことから、回帰直線上において塩酸煮沸法の測定値がわずかに高くなる傾向があるが、2方法間の測定値に有意差は認められず、どちらの調製方法を選択してもほぼ同等の測定値を得ることができると考えられる。以上の結果から、2-2)真度評価結果以降の試料溶液の調製方法は、王水分解法を用いて検討した。

Table 2 Analysis results by Incineration-hydrochloric acid boiling or Incineration-aqua regia digestion

Sample	Incineration-hydrochloric acid boiling	Incineration-aqua regia digestion	The difference in the measure	The comparison of the measure
	A (%) ^{a)}	B (%) ^{a)}	A-B (%) ^{a)}	(A/B)×100 (%)
Cattle manure compost	0.719	0.768	-0.049	93.6
Pig manure compost	3.117	3.101	0.016	100.5
Poultry manure compost	1.228	1.207	0.021	101.7
Compost of chicken droppings 1	1.173	1.182	-0.009	99.3
Compost of chicken droppings 2	1.542	1.473	0.069	104.7
Bark compost	0.225	0.237	-0.012	94.7
Excrement of livestock	1.239	1.226	0.012	101.0
Incineration ash of chicken droppings 1	6.921	6.814	0.107	101.6
Incineration ash of chicken droppings 2	4.137	4.048	0.089	102.2

a) Mass fraction

Table 2 Continue

Sample	Incineration- hydrochloric acid boiling	Incineration-aqua regia digestion	The difference in the measure	The comparison of the measure
	A (%) ^{a)}	B (%) ^{a)}	A-B (%) ^{a)}	(A/B)×100 (%)
Composted sludge fertilizer 1	1.345	1.365	-0.019	98.6
Composted sludge fertilizer 2	0.831	0.847	-0.016	98.1
Human waste sludge fertilizer 1	0.486	0.503	-0.017	96.7
Human waste sludge fertilizer 2	1.470	1.456	0.014	101.0
Sewage sludge fertilizer	1.206	1.234	-0.028	97.7
Industrial sludge fertilizer	0.407	0.429	-0.022	94.9

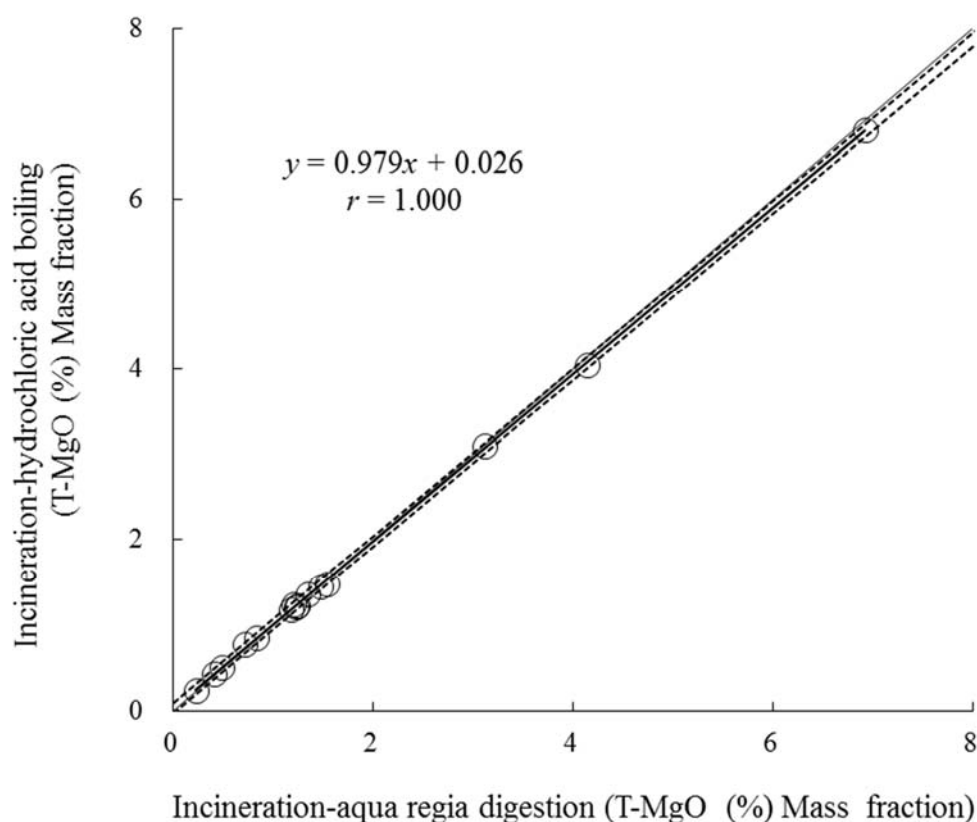


Figure 1 Comparison between Incineration-hydrochloric acid boiling and Incineration-aqua regia digestion
 Heavy line: Regression line,
 Dotted lines: Upper and Lower limit of 95 % prediction intervals,
 Thin line: $y=x$

Table 3 The 95 % confidence interval and correlation coefficient of the regression line

Method of benchmark	Method of object	95 % confidence interval		Correlation coefficient (r)
		Inclination (b)	Intercept (a)	
Incineration- hydrochloric acid boiling	Incineration-aqua regia digestion	0.970 ~ 0.988	0.0053 ~ 0.0471	1.000

2-1) 真度評価用試料の調製に用いた硫酸マグネシウム七水和物中の苦土の含有量

真度評価用試料の調製に用いた硫酸マグネシウム七水和物中の苦土(MgO)の含有量を肥料等試験法²⁾に記載されている水溶性苦土(W-MgO)の試験法により, 3点併行で測定した結果を Table 4 に示した. 理論値に対する平均値の割合は 99.8 % であり, 試薬純度の表示値を満たしていた. また, 相対標準偏差は 0.59 % と小さかった. このことから, 真度評価用試料の調製では理論値を用いて配合設計を行った. 真度評価用試料の配合設計は Table 5 のとおりである.

Table 4 Content of W-MgO for the reagent

Reagent	Theoretical value	Mean ^{a)}	s_r	The comparison of the theoretical value	Purity	RSD_r ^{b)}
	A (%) ^{c)}	B (%) ^{c)}	(%) ^{c)}	C ^{d)} (%)	(%)	(%)
Magnesium sulfate-7 hydrate (W-MgO)	16.35	16.32	0.10	99.8	min 99.5	0.59

a) Mean value of parallel test ($n = 3$)

b) Repeatability relative standard deviation

c) Mass fraction

d) $C = (B/A) \times 100$

Table 5 The combination percentages of the sample used for the test

Reagents	Sample		
	MgO-5	MgO-1	MgO-0.2
Magnesium sulfate-7 hydrate (MgO:16.35%)	30.58	6.12	1.22
Sucrose	69.42	93.88	98.78
Percentage of total magnesium (%) ^{a)}	5.00	1.00	0.20

a) Mass fraction

2-2) 真度評価結果

真度評価用試料 (Table 5) を用いて 3 点併行で苦土全量 (T-MgO) の試験を実施した成績を Table 6 に示した. 苦土 (MgO) として 0.2 % ~ 5.0 % (質量分率) を含有する調製試料を用いて, 苦土全量 (T-MgO) を測定したところ, 設計値と測定値との差は 0.01 % ~ 0.12 % (質量分率) であり, 設計値に対する回収率は, 102 % ~ 103 % であった.

なお, 肥料等試験法²⁾ で示されている濃度レベルにおける回収率の目安は濃度 5.0 % (質量分率) 及び 1.0 % (質量分率) で 96 % ~ 104 %, 0.2 % (質量分率) で 94 % ~ 106 % であり, 3 濃度全ての回収率がこれらの目安を満たしていた. このことから, 石灰全量のフレイム原子吸光法は, 堆肥及び汚泥肥料等の苦土全量 (T-MgO) の評価を得るのに十分な正確さを有していることが確認された.

Table 6 Result of recovery test

Sample	Content of T-MgO ^{a)}	Mean ^{b)}	The difference between spike level and mean	The comparison of the mean	recovery rate	s_r ^{c)}	RSD_r	Criteria of the trueness
	A (%) ^{d)}	B (%) ^{d)}	C ^{e)} (%) ^{d)}	D ^{f)} (%)	E ^{g)} (%)	F (%) ^{d)}	G ^{h)} (%)	(%)
MgO-5	5.00	5.12	0.12	2.4	102	0.04	0.8	96~104
MgO-1	1.00	1.02	0.02	1.7	102	0.01	0.8	96~104
MgO-0.2	0.20	0.21	0.01	3.0	103	0.00	1.7	94~106

a) Content of W-MgO for the sample (design value)

b) Mean value of parallel test ($n = 3$)

c) Standard deviation of parallel test ($n = 3$)

d) Mass fraction

e) $C = B - A$

f) $D = (C/A) \times 100$

g) $E = (B/A) \times 100$

h) $G = (F/B) \times 100$

3) 併行精度及び中間精度

併行精度及び中間精度を確認するため、Table 2 で示した豚ふん堆肥、汚泥発酵肥料 2 及び鶏ふん燃焼灰 2 を用いて、灰化—王水分解操作による苦土全量(T-MgO)の測定を 2 点併行で日を変えて 5 回実施し得られた結果を Table 7 に示した。また、この結果から一元配置分散分析を行って得られた併行精度及び中間精度を Table 8 に示した。

Table 8 より、豚ふん堆肥の総平均値は 3.14 % (質量分率) で、併行相対標準偏差は 1.06 %、中間相対標準偏差は 1.49 % であった。汚泥発酵肥料 2 の総平均値は 0.84 % (質量分率)、併行相対標準偏差が 1.25 % で中間相対標準偏差は 1.34 % であった。そして、鶏ふん燃焼灰 2 の総平均値は 3.99 % (質量分率) で、併行相対標準偏差は 0.77 %、中間相対標準偏差は 0.77 % であった。

これらの濃度におけるいずれの相対標準偏差も肥料等試験法²⁾に示されている併行精度(併行相対標準偏差)及び中間精度(中間相対標準偏差)の目安以内であったことから、石灰全量のフレーム原子吸光法は堆肥、汚泥肥料及び鶏ふん燃焼灰の苦土全量測定法として十分な精度を有していることが確認された。

Table 7 Repeatability test results on different days (Mass fraction (%))

Sample	Test day					Total mean
	1	2	3	4	5	
Pig manure compost	3.21	3.17	3.14	3.16	3.10	3.14
	3.18	3.17	3.12	3.06	3.11	
Composted sludge fertilizer 2	0.84	0.84	0.84	0.84	0.83	0.84
	0.85	0.85	0.82	0.82	0.84	
Incineration ash of chicken droppings 2	3.98	3.93	4.00	4.00	3.98	3.99
	3.99	4.01	4.00	4.02	4.03	

Table 8 Repeatability and intermediate precision

Sample	Mean ^{a)} (%) ^{h)}	Repeatability			Intermediate precision		
		s_r ^{b)}	RSD_r ^{c)}	$CRSD_r$ ^{d)}	$s_{I(T)}$ ^{e)}	$RSD_{I(T)}$ ^{f)}	$CRSD_{I(T)}$ ^{g)}
		(%) ^{h)}	(%)	(%)	(%) ^{h)}	(%)	(%)
Pig manure compost	3.14	0.03	1.06	2	0.05	1.49	3.5
Composted sludge fertilizer 2	0.84	0.01	1.25	3	0.01	1.34	4.5
Incineration ash of chicken droppings 2	3.99	0.03	0.77	2	0.03	0.77	3.5

- a) $n = 10$ (2 repetition \times 5 days)
 b) Repeatability standard deviation
 c) Repeatability relative standard deviation
 d) Criteria of repeatability relative standard deviation
 e) Intermediate standard deviation
 f) Intermediate relative standard deviation
 g) Criteria of intermediate relative standard deviation
 h) Mass fraction

4) 定量下限及び検出下限

苦土全量(T-MgO)として約 0.2 % (質量分率) 程度を含有したバーク堆肥を定量下限確認用試料として用いて 10 点併行で苦土全量(T-MgO) 試験を実施した結果を Table 9 に示した. バーク堆肥の平均値は 0.24 % (質量分率) であり, その併行標準偏差は 0.02 % (質量分率) であった.

なお, 定量下限は (併行標準偏差) \times 10, 検出下限は (併行標準偏差) $\times 2 \times t(n-1, 0.05)$ を用いて算出した. その結果, 本試験法における定量下限は 0.2 % (質量分率), 検出下限は 0.06 % (質量分率) 程度と推定された.

Table 9 Estimation of the lower limit of quantitation and lower limit of detection of total magnesium

Sample	Mean ^{a)}	s_r ^{b)}	(Mass fraction (%))	
			LOQ ^{c)}	LOD ^{d)}
Bark compost	0.24	0.02	0.2	0.06

- a) Mean value of parallel test ($n = 10$)
 b) Repeatability standard deviation
 c) Lower limit of quantitation ($LOQ = s_r \times 10$)
 d) Lower limit of detection ($LOD = s_r \times 2 \times t(n-1, 0.05)$)

4. まとめ

苦土全量(T-MgO)の試験法として石灰全量のフレーム原子吸光法が適用可能かどうかを確認するために, 測定溶液の調製方法を検討し, 単一試験室における真度, 併行精度, 中間精度, 定量下限及び検出下限を調査したところ, 次の結果を得た.

(1) 苦土全量(T-MgO)の試料溶液調製法として, 石灰全量の溶液調製法である灰化-塩酸煮沸操作と灰化-王水分解操作について検討した. 堆肥及び汚泥肥料等 15 点について各調製法により得られた測定値を用いて対応のある t 検定を行った結果, 2 方法間の測定値に有意な差は認められなかった. また, 苦土全量の測定対象として要望が多かった鶏ふん燃焼灰を追加し検討を行った結果, 鶏ふん燃焼灰も当該方法により測定が可能であると考えられた.

(2) 真度確認のため, 苦土(MgO)として 0.2 %~5.0 % (質量分率) を含有する試料を調製し添加回収試験

を行った結果、設計値と測定値との差は 0.01 %～0.12 % (質量分率) であり、設計値に対する回収率は 102 %～103 %であった。この結果は、肥料等試験法²⁾に示されている回収率の目安を満たしていた。

(3) 苦土全量(T-MgO)を含有する3種類の試料(豚ふん堆肥、汚泥発酵肥料及び鶏ふん燃焼灰)を用いて併行精度及び中間精度を確認したところ、平均値が 3.14 % (質量分率)、0.84 % (質量分率) 及び 3.99 % (質量分率) で併行相対標準偏差は 0.77 %～1.25 %、中間相対標準偏差は 0.77 %～1.49 %であった。この結果は、肥料等試験法²⁾に示されている併行精度及び中間精度の目安を満たしていた。

(4) 苦土全量(T-MgO)として約 0.2 % (質量分率) 程度を含有したバーク堆肥を用いて定量下限及び検出下限を確認したところ、定量下限は 0.2 % (質量分率)、検出下限は 0.06 % (質量分率) 程度と推定された。

(1)～(4)の成績により、単一試験室において肥料等試験法²⁾に記載されている石灰全量のフレイム原子吸光法が堆肥、汚泥肥料及び鶏ふん燃焼灰を対象とした苦土全量(T-MgO)の試験法として適用できることが確認された。

文 献

- 1) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992年版),日本肥糧検定協会,東京(1992)
- 2) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法(2017)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho_2017.pdf>

Determination of Total Magnesium in Compost and Sludge Fertilizer by Atomic Absorption Spectrometry

Erika HIRATA¹, Hideo SOETA¹, Hidemi YOSHIMURA¹, Keiji YAGI¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fukuoka Regional Center

A single-laboratory validation study was conducted for the determination for total magnesium (T-MgO) in compost, sludge fertilizer and incineration ash of chicken droppings by flame atomic absorption spectrometry described in Testing Method for Fertilizers as testing method for total calcium. Fifteen fertilizer samples were compared in measurement values with incineration-hydrochloric acid boiling procedure and incineration-aqua regia digestion procedure. The *t*-test for each concentration indicated that significant difference was not observed under two-tailed significant level of 5 %. In addition, the result suggested both procedures were applicable to incineration ash of chicken droppings. The accuracy of testing methods for the total magnesium by incineration-aqua regia digestion procedure was assumed from 3 replicate determinations of 3 fertilizer samples containing 0.2 % ~ 5.0 % magnesium (as MgO) which were prepared each test. As a result, the mean recoveries ranged from 102 % ~ 103 %. In the train of duplicate test per 5 tests on different days using three fertilizer samples, repeatability relative standard deviations (RSD_r) were 0.77 % ~ 1.25 % and intermediate relative standard deviations ($RSD_{I(T)}$) were 0.77 % ~ 1.49 %, respectively. As a result, they were within the criteria of repeatability and intermediate precision of the Testing Methods for Fertilizers. On the basis of 10 replicate measurements of naturally contained sample the limit of quantitative value (LOQ) was estimated at 0.2 %. Those results demonstrated that this method in a single-laboratory was validated for the determination of total magnesium in compost, sludge fertilizer and incineration ash of chicken droppings by atomic absorption spectrometry.

Key words total magnesium, compost, sludge fertilizer, atomic absorption spectrometry,
Testing Methods for Fertilizers

(Research Report of Fertilizer, **11**, 29~38, 2018)