

15 化学反応による定性試験

-尿素及びアンモニア性窒素-

五十嵐総一¹, 八木啓二¹, 添田英雄¹, 豊留夏紀², 有隅孝子¹, 石崎和宏¹

キーワード 定性試験法, 肥料

1. はじめに

独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC) では肥料の成分含有量等は肥料分析法¹⁾及び肥料等試験法²⁾により分析を実施しているが, 肥料の鑑定は実用肥料鑑定法³⁾等により実施している。

しかしながら, 実用肥料鑑定法³⁾等に記載された鑑定試験法は試験操作を中心に述べられているものが多く, 肥料の現物写真及び顕微鏡写真の記載が少ないため, FAMIC で収去した肥料の鑑定に多くの時間を要している。また, 記載されている試験操作は分析機器の測定と異なり, 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。

このことから, 筆者らは肥料検査職員必携下巻⁴⁾等に記載された鑑定試験法のうち, 主成分等の水溶性成分であるアンモニア性窒素 (A-N) 及び尿素性窒素 (U-N) の定性試験法の簡便化を検討し, 検出下限の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) 供試試料

流通するなたね油かす及びその粉末, 魚かす粉末, 過りん酸石灰, 塩化加里及び FAMIC で配布している肥料認証標準物質 FAMIC-A-13 (高度化成肥料) を使用した。分析試料は直射日光を避けて常温で保管した。

2) 試薬の調製

(1) 水酸化ナトリウム溶液 (50 g/L): JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 50 g を水に溶かし, 更に水を加えて 1000 mL とした。

(2) ネスラー試薬: 等級が上水試験用の試液を使用した。

(3) *p*-ジメチルアミノベンズアルデヒド液: JIS K 7253 に規定する *p*-ジメチルアミノベンズアルデヒド 2 g を JIS K 8101 に規定するエタノール (95) 100 mL に溶かし, 更に JIS K 8180 に規定する塩酸 100 mL を加えた。なお, 着色瓶に貯蔵した。

(4) 硫酸アンモニウム: JIS K 8960 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

(5) 尿素: JIS K 8731 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

(6) 調製化成肥料: アンモニア性窒素及び尿素性窒素が含有しない化成肥料を想定し, 過りん酸石灰及び塩化加里を 50 g ずつ配合及び混合した試料を調製した (以下, 「調製化成肥料」という。)。

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 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 (現) 農薬検査部

3) 試験方法

(1) 抽出

分析試料 0.5 g~5 g をはかりとり、共栓三角フラスコ又は共栓試験管に入れた。約 10 倍量の水を加え、約 1 分間振り混ぜ、少時静置した。

上澄み液を試料溶液とした。

上澄み液の濁り等で定性反応に影響を及ぼすおそれがある場合は、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とした。

(2) アンモニア性窒素の定性反応 (図 1)(写真 1)

試料溶液約 2 mL を試験管 (A) に入れ、水酸化ナトリウム溶液 (50 g/L) 約 2 mL 及びネスラー試薬 2 滴を順次加え、その都度振り混ぜた。

試料空試験として、試料溶液約 2 mL を試験管 (B) に入れ、水酸化ナトリウム溶液 (50 g/L) 約 2 mL を加え、振り混ぜた。

試薬空試験として、水約 2 mL を試験管 (C) に入れ、水酸化ナトリウム溶液 (50 g/L) 約 2 mL 及びネスラー試薬 2 滴を順次加え、その都度振り混ぜた。

試験管 (A) の溶液が黄色又は赤褐色に変化することにより、アンモニア性窒素の含有を確認し、赤褐色の沈殿が生じることによって、多量のアンモニア性窒素の含有を確認した。

なお、必要に応じて、試料空試験の試験管 (B) 及び試薬空試験の試験管 (C) の溶液を対照として試験管 (A) の溶液の定性反応の状態を比較した。

(3) 尿素性窒素の定性反応 (図 2)(写真 2)

試料溶液約 2 mL を試験管 (A) に入れ、*p*-ジメチルアミノベンズアルデヒド液約 2 mL を加え、振り混ぜた。

試料空試験として、試料溶液約 2 mL を試験管 (B) に入れ、水約 2 mL を加え、振り混ぜた。

試薬空試験として、水約 2 mL を試験管 (C) に入れ、*p*-ジメチルアミノベンズアルデヒド液約 2 mL を加え、振り混ぜた。

試験管 (A) の溶液の色が緑黄色に変化することにより、尿素性窒素の含有を確認した。

なお、必要に応じて、試料空試験の試験管 (B) 及び試薬空試験の試験管 (C) の溶液を対照として、試験管 (A) の溶液の定性反応の状態を比較した。

3. 結果及び考察

1) 定性反応の様子

アンモニア性窒素 9.5 % (質量分率) 及び尿素性窒素 4.6 % (質量分率) を含む肥料認証標準物質 FAMIC-A-13 (高度化成肥料) について、本法によりアンモニア性窒素及び尿素性窒素の定性反応の様子を写真 1 及び写真 2 に示した。

写真 1 の試験管 (A) の溶液は赤褐色に変化し、赤褐色の沈殿が生じていた。また、試料空試験である試験管 (B) の溶液は無色であり、試薬空試験である試験管 (C) の溶液は試薬由来の赤みが若干見られたが、ほぼ無色であった。これらの明確な定性反応により、肥料認証標準物質 FAMIC-A-13 (高度化成肥料) 中のアンモニア性窒素の定性反応陽性を確認することができた。

写真 2 の試験管 (A) の溶液は緑黄色に変化した。また、試料空試験である試験管 (B) の溶液及び、試薬空

試験である試験管 (C) の溶液は無色であった。これらの明確な定性反応により、肥料認証標準物質 FAMIC-A-13 (高度化成肥料) 中の尿素性窒素の定性反応陽性を確認することができた。

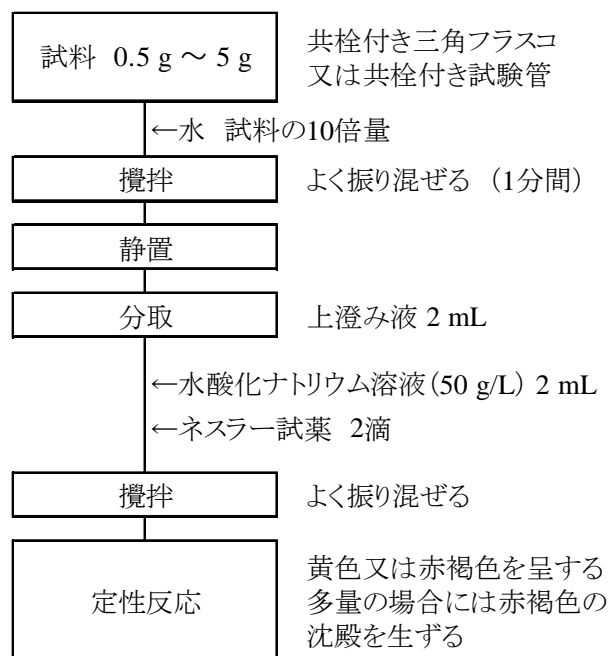


図1 肥料中のアンモニア性窒素の
定性試験法フローシート

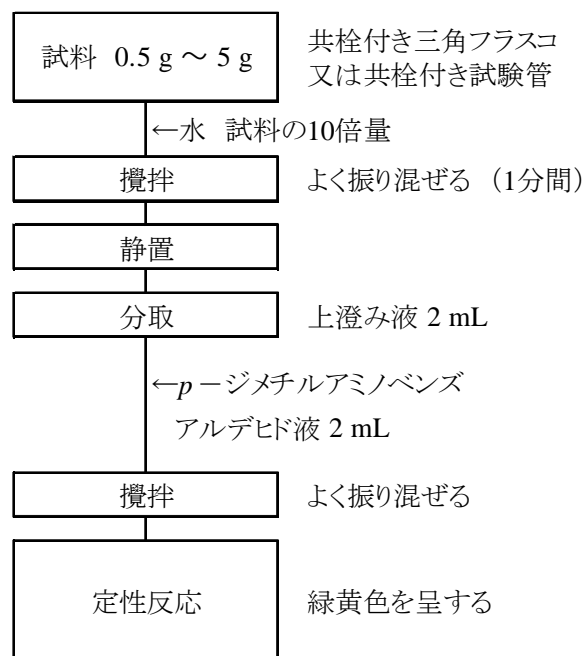


図2 肥料中の尿素性窒素の
定性試験法フローシート

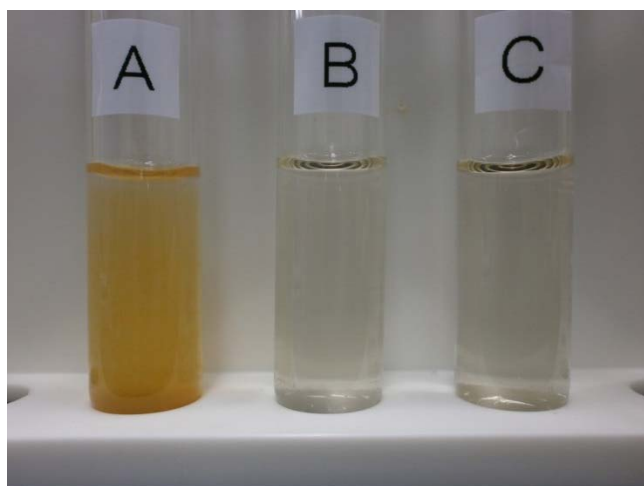


写真1 アンモニア性窒素の定性反応

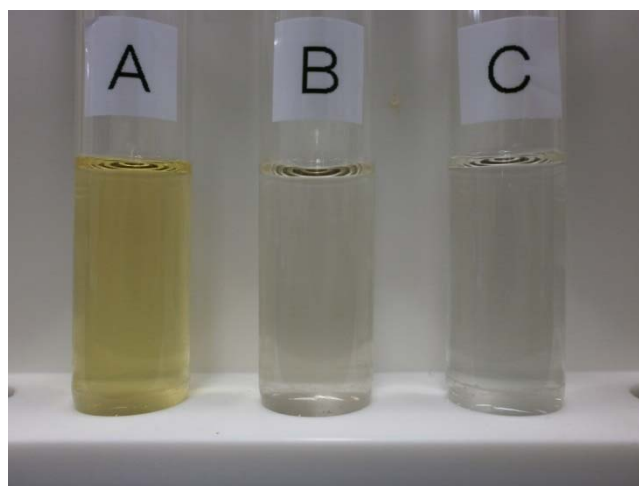


写真2 尿素性窒素の定性反応

2) 検出下限の確認

検出下限の確認試験を実施するため、なたね油かす及びその粉末、魚かす粉末及び 2.2) (6) 調製化成肥料にアンモニア性窒素及び尿素性窒素としてそれぞれ 0.1 % (質量分率) ~ 2 % (質量分率) を含有するように硫酸アンモニウム及び尿素を加えた。次に、2.3) (1) 抽出に従って抽出及びろ過をしてそれぞれの抽出液を調製した。各試料溶液について 2.3) (2) アンモニア性窒素の定性反応及び 2.3) (3) 尿素性窒素の定性反応の操作

を実施した結果を表 1 に示した.

アンモニア性窒素は、なたね油かす及びその粉末中で 0.1 % (質量分率), 魚かす粉末中で 2 % (質量分率), 2.2) (6) 調製化成肥料で 0.1 % (質量分率)まで確認できた. この結果から, 本試験法のアンモニア性窒素の検出下限はなたね油かす及びその粉末中で 0.1 % (質量分率), 魚かす粉末中で 2 % (質量分率), 化成肥料中で 0.1 % (質量分率)程度と推定された.

また, 尿素性窒素はなたね油かす及びその粉末中で 2 % (質量分率), 魚かす粉末中で 2 % (質量分率), 2.2) (6) 調製化成肥料で 0.1 % (質量分率)まで確認できた. この結果から, 本試験法の尿素性窒素の検出下限はなたね油かす及びその粉末中で 2 % (質量分率), 魚かす粉末中で 2 % (質量分率), 化成肥料中で 0.1 % (質量分率)程度と推定された.

なお, なたね油かす及びその粉末や魚かす粉末の動植物質由来の肥料は, 抽出液が黄色を呈すこと, 及び発色試薬等の試薬添加による濁りが発生したことから定性反応有無の判断が困難となる場合があった(写真 3 及び 4). 写真 3(3)は, 抽出液が黄色を呈しており, 写真 4(2)はネスラー試薬添加による濁りの様子である. 写真 4(1)では, ネスラー試薬添加による濁りを上回るようにアンモニア性窒素の定性反応が確認できた.

表1 アンモニア性窒素及び尿素性窒素の検出下限結果

試料の種類	含有量 ^{a)} (%) ^{b)}	アンモニア性 窒素	尿素性窒素
なたね油かす及びその粉末	2	+ ^{c)}	+ ^{d)}
	1	+	-
	0.5	+	-
	0.2	+	-
	0.1	+	-
	0	- ^{e)}	-
魚かす粉末	2	+	+ ⁻
	1	-	-
	0.5	-	-
	0.2	-	-
	0.1	-	-
	0	-	-
調製化成肥料 (過りん酸石灰+塩化加里)	2	+	+
	1	+	+
	0.5	+	+
	0.2	+	+
	0.1	+	+ ⁻
	0	-	-

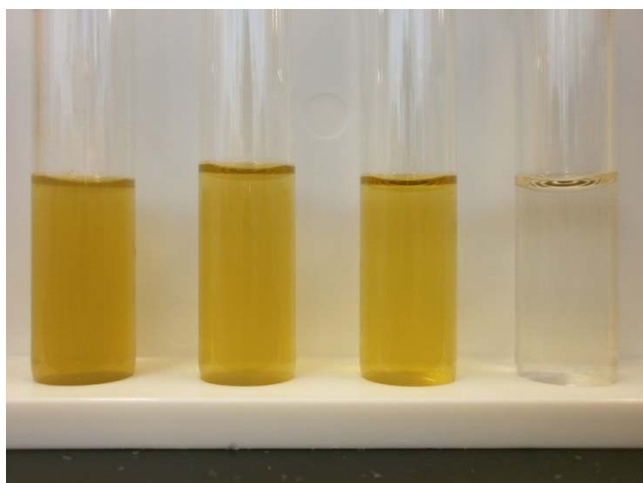
a) アンモニア性窒素又は尿素性窒素の添加濃度

b) 質量分率

c) 定性反応陽性

d) 定性反応陽性(微弱)

e) 定性反応陰性

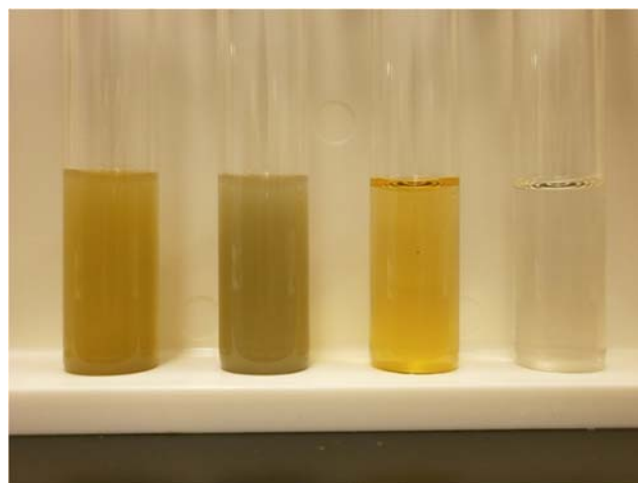


(1) (2) (3) (4)

写真3 なたね油かす及びその粉末の

アンモニア性窒素(A-N)定性試験

- (1) A-N 0.1% (質量分率) 添加区発色試薬添加後
- (2) A-N 0% (質量分率) 区発色試薬添加後
- (3) 試料空試験
- (4) 試薬空試験



(1) (2) (3) (4)

写真4 魚かす粉末の

アンモニア性窒素(A-N)定性試験

- (1) A-N 2% (質量分率) 添加区発色試薬添加後
- (2) A-N 0% (質量分率) 区発色試薬添加後
- (3) 試料空試験
- (4) 試薬空試験

4. まとめ

肥料中のアンモニア性窒素及び尿素性窒素の定性試験法について、肥料検査職員必携下巻等に収載された鑑定試験法の簡便化を検討したところ、次のとおりの成績を得た。

- (1) アンモニア性窒素 9.5% (質量分率) 及び尿素性窒素 4.6% (質量分率) を含む肥料認証標準物質 FAMIC-A-13 (高度化成肥料) のアンモニア性窒素及び尿素性窒素の定性反応陽性を確認できた。
- (2) なたね油かす及びその粉末、魚かす粉末及び調製化成肥料を用いて検出下限の確認の試験を実施したところ、アンモニア性窒素及び尿素性窒素の検出下限は 0.1% (質量分率) ~ 2% (質量分率) 程度と推定された。
- (3) なたね油かす及びその粉末や魚かす粉末は抽出液が黄色を呈すこと、及び発色試薬等の試薬添加による濁りが発生したことから定性反応有無の判断が困難となる場合があった。

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(2015)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho_2015.pdf>
- 3) 農林省神戸肥料検査所:実用肥料鑑定法(1962)
- 4) 農林省農蚕園芸局肥料機械課:肥料検査職員必携下巻, p.2, 東京(1978)

The Qualitative Test by Means of Chemical Reaction - Urea Nitrogen and Ammonium Nitrogen -

Souichi IGARASHI¹, Keiji YAGI¹, Hideo SOETA¹, Natsuki TOYODOME²,
Takako ARISUMI¹ and Kazuhiro ISHIZAKI¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fukuoka Regional Center

² Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fukuoka Regional Center
(Now) Agricultural chemicals inspection station

We investigated the qualitative test by means of chemical reaction about urea nitrogen (U-N) and ammonium-nitrogen (A-N) using fertilizers. It is important to simplify the previous fertilizers appraisal method due to fertilizers appraisal method needs empirical techniques frequently. Therefore, we had developed the simple method which was excluded the progress of boiling and filtration from the previous fertilizers appraisal method. As a result, the simple fertilizers appraisal method could detect urea nitrogen (U-N) and ammonia nitrogen (A-N) in a certified reference material (CRM): high-analysis compound fertilizer (FAMIC-A-13), which contains urea nitrogen (U-N) 4.6 % as a mass fraction and ammonium nitrogen (A-N) 9.5 % as a mass fraction. And we investigated the limit of quantitative value (*LOQ*) of urea nitrogen (U-N) and ammonium nitrogen (A-N). We used 3 fertilizer samples which were rapeseed oil cake, fish meal and compound fertilizer (mixing calcium superphosphate and potassium chloride). As a result, the limit of quantitative value (*LOQ*) of urea nitrogen (U-N) and ammonium nitrogen (A-N) was estimated at 0.1 % ~ 2.0 % as a mass fraction. It had seemed that the observing should be careful because of there were some difficult cases to observe due to the yellow aqueous solution from the organic matter of the sample such as rapeseed meal and fish meal.

Key words qualitative test, fertilizer

(Research Report of Fertilizer, **8**, 201~206, 2015)