

8 汚泥肥料中の水溶性加里の回収率低下に関する要因調査

— 事例報告 —

奥西茉楠¹, 義本将之², 青山恵介³

キーワード 菌体りん酸肥料, 汚泥肥料, 水溶性加里

1. はじめに

肥料の品質の確保等に関する法律施行規則の一部改正(令和 5 年 10 月施行)¹⁾により, 資源の有効活用を目的として, 下水汚泥や工場の排水処理汚泥を原料とし, これまで汚泥肥料として区分されていた肥料のうち, その生産工程及び品質が管理され, 一定の成分量を保証できる場合に「菌体りん酸肥料」として登録を取得し, 他の化成肥料等と混合して使用可能となった. この改正に伴い, 菌体りん酸肥料は汚泥肥料と異なり, 事業者が分析結果を基に保証成分を定めることが可能となった.

しかし, これまで汚泥肥料で管理が必要な肥料の主成分は全て全量として定義されるもののみであり, くえん酸可溶性成分や水溶性成分など, 全量以外の主成分について肥料等試験法²⁾の適用確認が十分になされていなかった. そのため, 菌体りん酸肥料を使用した肥料におけるアンモニア性窒素の蒸留法, 硝酸性窒素のフェノール硫酸法及び水溶性加里並びに水溶性加里(以下, 「W-K₂O」という.)のフレイム原子吸光法について, 単一試験室による妥当性確認(以下, 「SLV」という.)を実施し報告³⁾した.

上記の検討段階において, 一部の汚泥肥料を W-K₂O を含有する肥料と混合したときに, W-K₂O の分析値が設計値よりも低くなる事例が認められ, 当該方法における肥料等試験法附属書 A⁴⁾に定められた試験法の真度の目安を満たさなかったことから, その要因を調査したので報告する.

2. 材料及び方法

1) 分析用試料

W-K₂O の分析値が設計値よりも低くなる事例で使用されていた汚泥肥料 A 及びそれ以外の汚泥肥料 B 並びに汚泥肥料 C の計 3 点を定温乾燥器で 65 °C で 5 時間以上乾燥した後, 目開き 500 µm のふるいを通過するまで遠心型粉砕機で粉砕した. なお, 汚泥肥料 A はし尿を主とした集落排水汚泥であったことから, 他にし尿を原料とする汚泥肥料 B 及び汚泥肥料 C を使用することとした. それぞれ粉砕した汚泥肥料に硝酸ナトリウム, 尿素, りん酸水素二アンモニウム, りん酸水素カルシウム二水和物及び硫酸カリウム(いずれも試薬メーカーから販売されているもので, JIS 規格又は特級グレードのものを)を Table 1 に示した配合割合に従って混合し, W-K₂O を 1 % (質量分率) 含有する試料を調製した. 調製した試料のうち, W-K₂O の分析値が設計値よりも低くなる事例と同じ汚泥肥料 A を用いて調製した試料について, W-K₂O の設計値に対する分析値(3 点併行平均値)の割合は 81.8 %であった.

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター札幌センター (現)農薬検査部

² 独立行政法人農林水産消費安全技術センター札幌センター

³ 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

Table 1 Preparation ratio of prepared fertilizer and analysis value

Sludge fertilizer	Preparation ratio(%) ^{a)}						W- K ₂ O		
	Sludge fertilizer	Sodium nitrate	Urea	Diammonium hydrogen-phosphate	Calcium hydrogen-phosphate dihydrate	Potassium sulfate	Design preparation ^{b)} (%) ^{a)}	Analysis value ^{c)d)} (%) ^{a)}	Recovery rate ^{e)} (%)
A	63.13	10.00	10.00	10.00	5.00	1.87	1.00	0.82	81.8
B	63.13	10.00	10.00	10.00	5.00	1.87	1.09	1.05	96.3
C	63.13	10.00	10.00	10.00	5.00	1.87	1.08	1.09	100.5

a) Mass fraction

b) Calculation based on W-K₂O concentration of sludge fertilizer A (< LOQ), B (0.15 %), C (0.13 %) and the theoretical value (54.05 %) of K₂SO₄ (99.0 % as purity of reagent described in JIS)c) Mean value ($n = 3$)

d) Analysis by Testing Methods for fertilizers(2025) 4.3.3.a

e) (Analysis value) / (Design preparation) × 100

2) 試薬等の調製

(1) 水：純水精製装置(Milli-Q IX7005)を用いて精製した。JIS K 0557 に規定する A3 の水

(2) 塩酸：金属分析用(関東化学)

(3) 炭酸カルシウム：特級(関東化学)

(4) 干渉抑制剤溶液：炭酸カルシウム 12.5 g を 2000 mL ビーカーにはかりとり、少量の水を加え、塩酸 105 mL を徐々に加え、少時加熱した。冷却した後、水を加えて 1000 mL とした。

(5) カリウム標準液(K:1000 µg/mL)：JCSS 化学分析用(関東化学), JCSS(富士フイルム和光純薬)(五十音順)

(6) 検量線用カリウム標準液(K:4 µg/mL~40 µg/mL)：カリウム標準液(K:1000 µg/mL)を段階的に全量フラスコにとり、調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加えた。さらに、標線まで水を加えて、1 mL に K として 4 µg~40 µg を含有する標準液を段階的に 5 濃度調製した。なお、検量線用空試験液は、調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を全量フラスコにとり、標線まで水を加えた。

(7) 塩化カリウム：特級(関東化学)

(8) 硫酸カリウム：特級(関東化学)

(9) フタル酸塩 pH 標準液:JCSS 第 2 種(関東化学)

(10) 中性りん酸塩 pH 標準液:JCSS 第 2 種(関東化学)

(11) ほう酸塩 pH 標準液:JCSS 第 2 種(関東化学)

(12) 炭酸塩 pH 標準液:JCSS 第 2 種(関東化学)

3) 装置及び器具

(1) 遠心型粉碎機：Retsch ZM-200

(2) 上下転倒式回転振り混ぜ機：池田理化 EFN00-KT

(3) 垂直往復振り混ぜ機：タイテック SR-2w

(4) 原子吸光分析装置：日立ハイテクノロジーズ Z-2310(偏光ゼーマン補正法)

(5) pH 計：堀場アドバンステクノ F-71

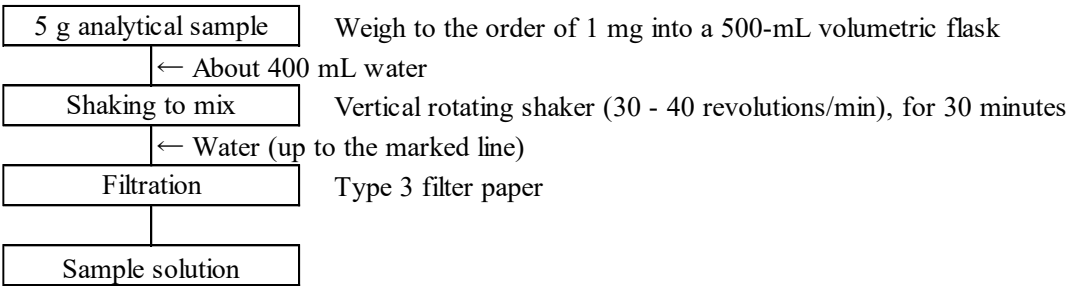
4) 分析方法

W-K₂O の抽出及び測定は肥料等試験法に従って実施した (Table 2). 参考のため, 各分析法のフローシートを Scheme 1 に示した. なお, 要因検討のため方法変更を行った内容については 5) に記載した.

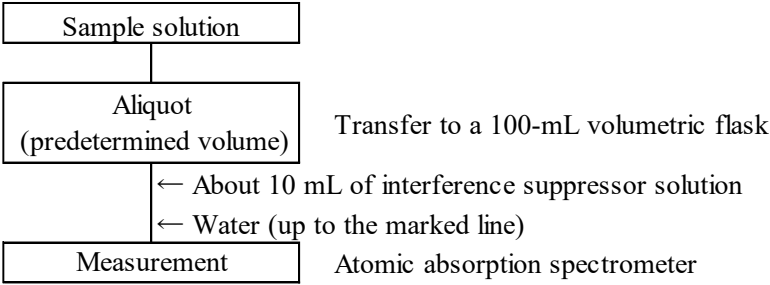
Table 2 Methods^{a)}

Component	Testing Methods	Extraction procedure	Measurement procedure
W-K ₂ O	4.3.3.a Flame atomic absorption spectrometry or flame photometry	(4.1.2.1)	(4.2)

a) Testing Methods for Fertilizers(2025)



Scheme 1-1 Flow sheet for water-soluble potassium in fertilizers (Extraction procedure (4.1.2.1))



Scheme 1-2 Flow sheet for water-soluble potassium in fertilizers (Measurement procedure(4.2))

5) W-K₂O の回収率が低くなった要因の調査方法

(1) 汚泥肥料を用いた調製試料の W-K₂O 分析値

汚泥肥料 B 及び汚泥肥料 C を用いて 2. 1) に従い試料を調製し W-K₂O を測定したところ, 当該事例のような設計値と分析値の差は認められなかった (Table 1). このことから, 調査対象を当該事例で使用した汚泥肥料 A に絞り, 添加回収試験及び苛酷試験を実施することによって, W-K₂O の分析値が設計値よりも低くなる要因を調査した.

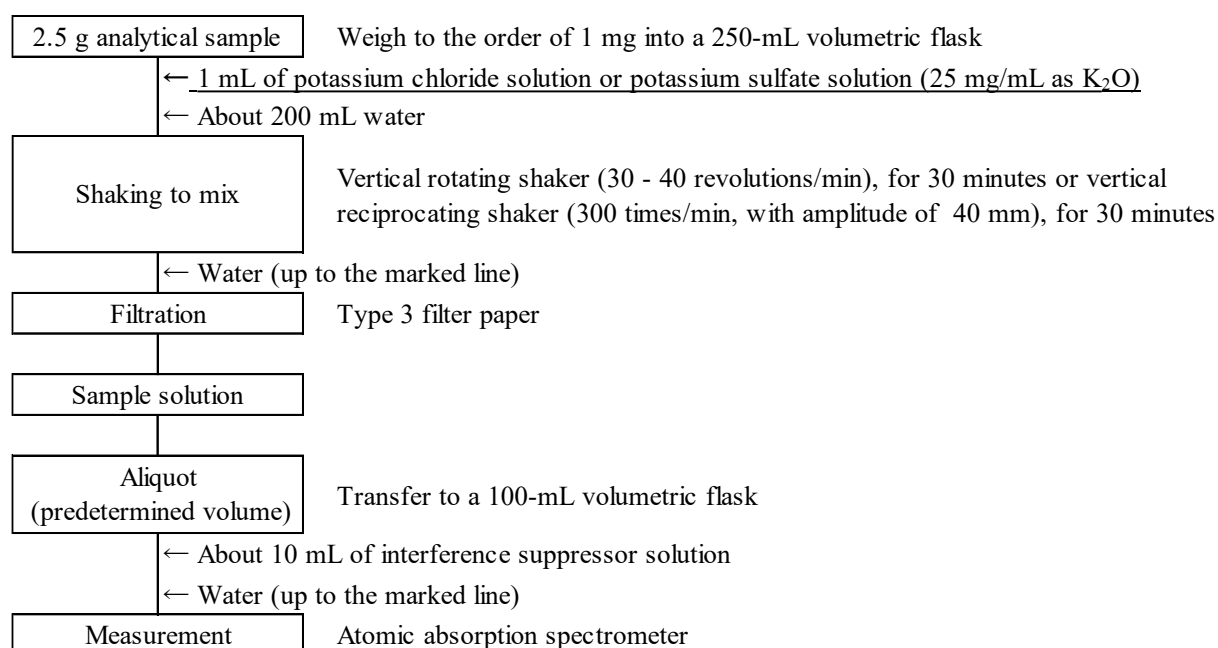
(2) 抽出操作前後での添加回収率の確認

W-K₂O の分析法の手順を大きく分けると, 抽出操作及び測定操作があり, W-K₂O の分析値が設計値よりも低くなる原因がどの操作にあるかを確認するため, それぞれの操作の前に W-K₂O を添加して添加回収試験を実施した. 抽出操作を確認する目的として, 汚泥肥料 A を抽出する前に W-K₂O 含有量として 1 % (質量分率)

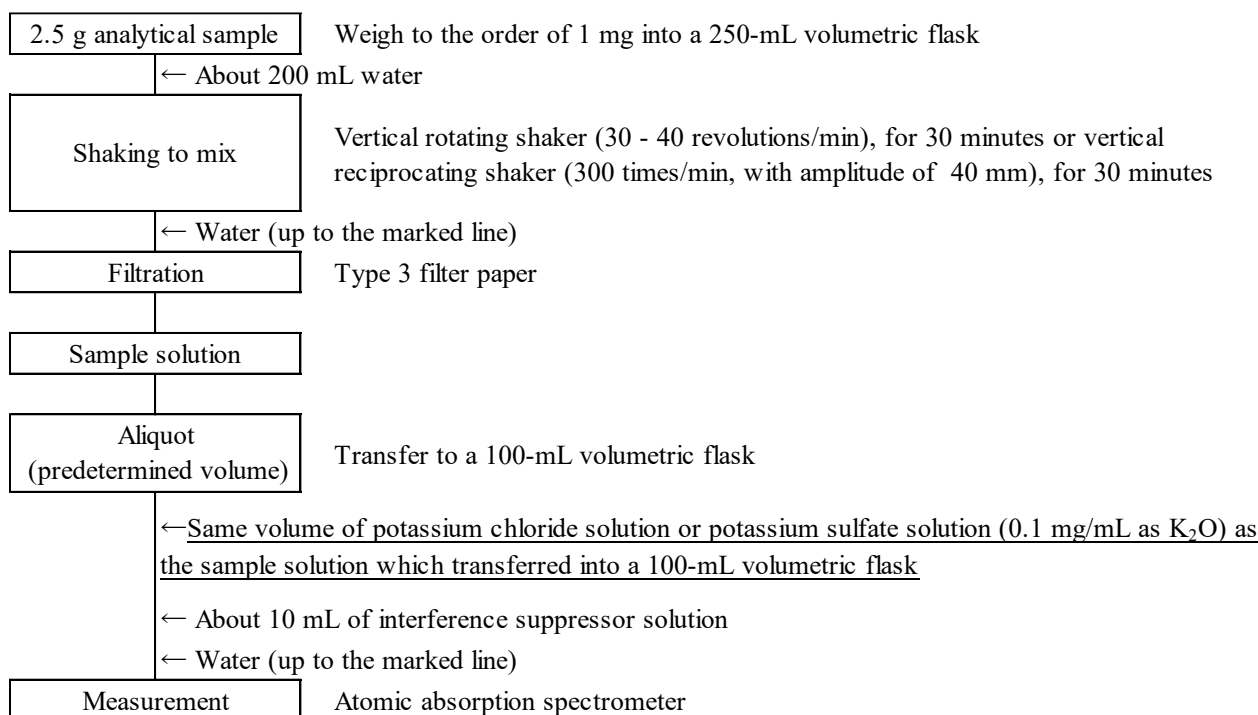
相当量を添加した試料を用いた。また、測定操作を確認する目的として、汚泥肥料 A を抽出した後、原子吸光で測定する試料液に試料中 W-K₂O 含有量として 1% (質量分率) 相当量を添加して添加回収試験を実施した。なお、W-K₂O の添加には、塩化カリウム又は硫酸カリウムを水で希釈した溶液を用いた。

抽出操作は上下転倒式回転振り混ぜ機及び垂直往復振り混ぜ機 2 種類の機器を用いて検討した。さらに、抽出液の pH を測定した。

参考のため、操作のフローシートを Scheme 2 に示した。



Scheme 2-1 Flow sheet for addition of W-K₂O before extraction procedure



Scheme 2-2 Flow sheet for addition of W-K₂O after extraction procedure

(3) 抽出溶媒の pH 低下による回収率の確認

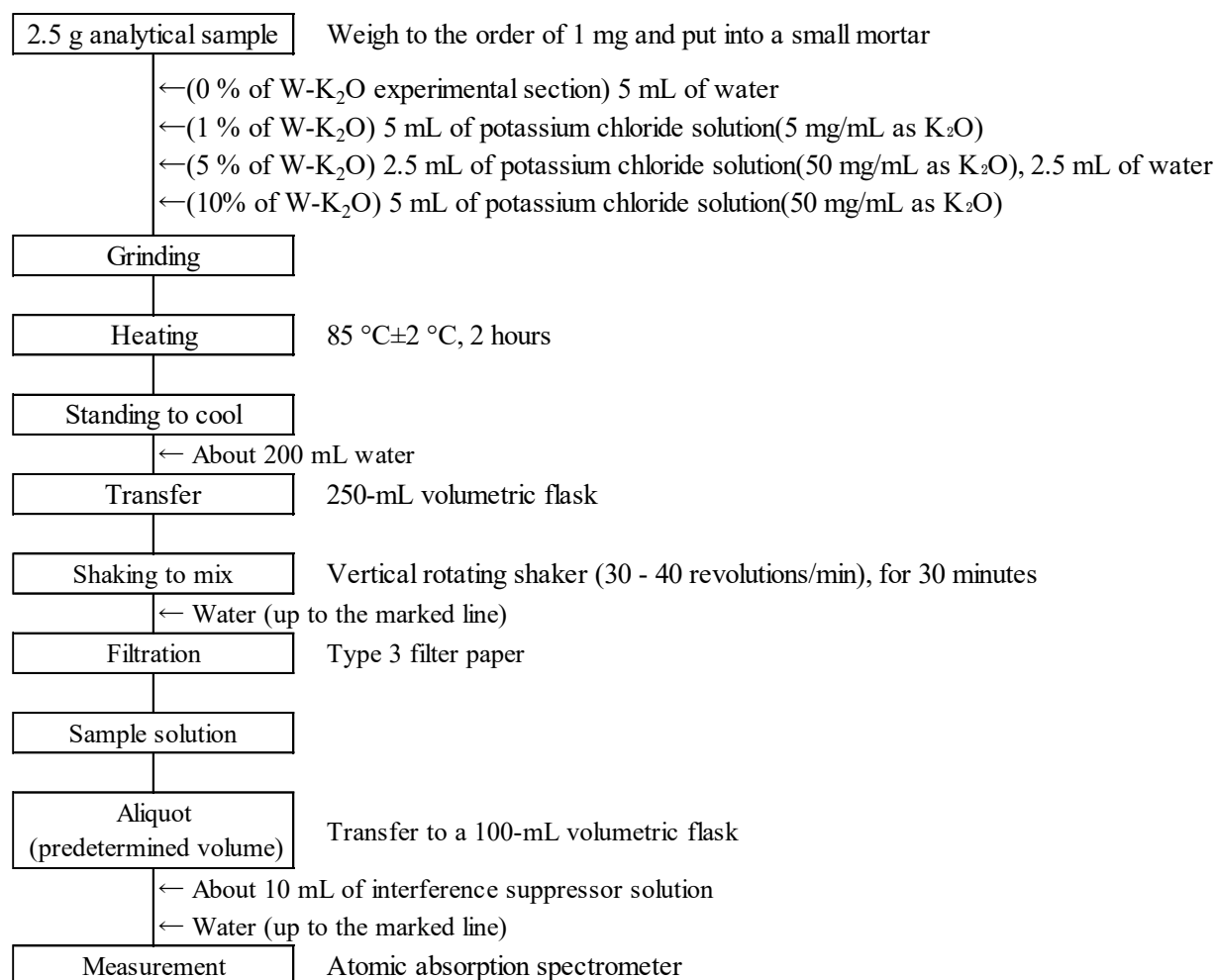
W-K₂O の回収率が低かった汚泥肥料 A について、W-K₂O は抽出溶媒が水であり、抽出操作後のろ液 pH が弱アルカリ性であった。抽出溶媒の pH を下げる(酸性にする)ことによる回収率への影響を確認するため、汚泥肥料 A に塩化カリウム溶液を W-K₂O 含有量 1 % (質量分率) となるよう添加した試料について、抽出溶媒として水又は水に塩酸を加え pH 2.5～pH 1.7 の 6 段階に調整した溶液を用い、Table 2 に従って分析した。

(4) 塩化カリウム添加量増加による汚泥肥料に残留する加里量の変化

汚泥肥料に添加した加里成分が残留しているのではないかと考え、塩化カリウムの添加量を増やすことによって、汚泥肥料に残留する加里量が飽和するのか確認するため、汚泥肥料 A に塩化カリウム溶液を W-K₂O 含有量 0 % (質量分率)～25 % (質量分率) の 7 段階の含有量となるよう添加した試料を用い、Table 2 に従って分析した。

(5) 苛酷試験

水溶性成分は製造後の様々な要因により非水溶化して使用時の分析値が製造時より低くなることもあり、その低下の程度は苛酷試験により確認することができる。実際の菌体りん酸肥料製品の流通を想定して、調製時の分析値と比較して苛酷試験により分析値が低下するか確認するため、汚泥肥料 A と塩化カリウムを混合した試料を調製し、肥料等試験法 8.8.a 苛酷試験法に従い試験を行った。濃度レベルによって調製時の分析値との差の程度が変わる可能性も考えられたことから、W-K₂O 含有量が 0 % (質量分率)～10 % (質量分率) の 4 段階の含有量となるよう汚泥肥料 A に塩化カリウムを混合して試料を調製した。なお、比較のため苛酷試験を行わず試料調製後直ちに Table 2 に従った試験も行った。前処理に苛酷試験を実施した試験操作のフローシートは Scheme 3 に示した。



Scheme 3 Flow sheet for severe test method

3. 結果及び考察

1) 汚泥肥料を用いた調製試料の W-K₂O 分析値

汚泥肥料 A, B 及び C を用いて 2. 1) の配合割合で調製した試料について W-K₂O を分析した。結果は Table 1 に示したとおり、汚泥肥料 B 又は C を用いた調製試料は設計値と分析値の差は認められなかった一方、汚泥肥料 A を用いた調製試料は、設計値に対して分析値が 2 割程度下回った。

2) 抽出操作前後での添加回収率の確認

汚泥肥料 A を用いて抽出操作前又は後(測定操作前)に W-K₂O を添加した添加回収試験について、2 種類の添加溶液及び 2 種類の抽出方法を組み合わせた 8 通りの試験を実施した。その結果は Table 3 に示したとおり W-K₂O の回収率は、抽出操作の前に W-K₂O を添加した場合は 55.7 %～60.1 %であったのに対して、抽出操作の後には 102.6 %～105.4 %であった。添加溶液の種類又は抽出に用いる機器が異なっても傾向は同じであった。このことから、W-K₂O の分析値が設計値よりも低くなる要因は測定操作ではなく、抽出操作にあると考えられた。また、抽出後のろ液について pH を測定したところ、添加溶液及び振り混ぜ方法の違いに関わらず、抽出操作の前に添加した場合の pH は 7.6、抽出操作の後に添加した場合の pH は 7.7 と弱アルカリ性であった。

Table 3 Results of additive recovery testing for W-K₂O

Additive solution	Shaker	Recovery rate ^{a)b)} (%)		pH of filtrate ^{b)}	
		Addition before extraction	Addition after extraction	Addition before extraction	Addition after extraction
Potassium chloride	Vertical rotating shaker	55.7	102.7	7.6	7.7
	Vertical reciprocating shaker	56.9	102.6	7.6	7.7
Potassium sulfate	Vertical rotating shaker	60.1	105.4	7.6	7.7
	Vertical reciprocating shaker	58.1	103.8	7.6	7.7

a) (W-K₂O analysis value) / (W-K₂O content which added to the sample) × 100b) $n=1$

3) 抽出溶媒の pH 低下による回収率の確認

汚泥肥料 A に塩化カリウム溶液を W-K₂O 含有量 1 % (質量分率) となるよう添加した試料に、水又は水に塩酸を加え pH 2.5～pH 1.7 の 6 段階に調製した抽出溶媒を用いて抽出を行い、W-K₂O を分析して得られた結果より、設計値を 100 として W-K₂O の回収率を求めた (Table 4)。抽出溶媒の pH が低くなるにつれて W-K₂O の回収率は増加し、pH 1.8 以下の場合、肥料等試験法附属書 A に示される各濃度レベルにおける真度の目標としての回収率を満たした。汚泥肥料 A に塩化カリウムを加えた場合、通常の抽出方法では抽出されず、pH を大幅に下げないと回収できないことが分かった。

Table 4 Results of additive recovery testing for W-K₂O

Solution for extraction	pH		Recovery rate ^{b)c)} (%)
	Solution for extraction	Filtrate ^{a)}	
Only water	6.1	7.5	54.2
HCl ^{d)} (1+4000) ^{e)}	2.5	6.1	68.3
HCl(1+2000)	2.3	4.8	83.5
HCl(1+1000)	1.9	3.3	94.4
HCl(1+667)	1.8	2.7	100.4
HCl(1+500)	1.7	2.4	101.2

a) Filtrate after extraction procedure

b) (W-K₂O analysis value) / (W-K₂O content which added to the sample) × 100c) $n=1$

d) Hydrochloric acid

e) Volume of (HCl+water)

4) 塩化カリウム添加量増加による汚泥肥料に残留する加里量の変化

汚泥肥料に残留する加里量を確認するため、汚泥肥料 A に塩化カリウム溶液を W-K₂O 含有量 0 % (質量分率)～25 % (質量分率) の 7 段階の含有量となるよう添加した試料について W-K₂O を分析した結果は Table 5 のとおりであった。添加量から分析値を差し引いた値を量に換算した汚泥肥料 A への加里残留量は、含有量 15 % (質量分率) で W-K₂O の抽出に用いた試料 2.5g あたり 44 mg まで上昇し、含有量 20 % (質量分率) 及び 25 % (質量分率) では低下する傾向が見られた。この結果から、今回の抽出に用いた汚泥肥料 A 2.5g あたり加里は 40 mg 程度を上限に、何らかの作用により試料の固体部分に残留すると考えられた。

Table 5 Changes in the volume of potassium left in sludge fertilizer due to increased potassium chloride addition

Additive content of potassium as K ₂ O (%) ^{a)}	Analysis value ^{a)} (W-K ₂ O)(%) ^{b)}	Recovery rate ^{c)} (%)	Residual potassium volume as K ₂ O (mg)
0	<LOQ ^{d)}	-	-
1	0.53	52.6	12
5	3.95	79.0	26
10	8.54	85.4	36
15	13.25	88.3	44
20	18.84	94.2	29
25	23.72	94.9	32

a) $n=1$

b) Mass fraction

c) (W-K₂O analysis value) / (K₂O content which added to the sample) ×100d) Under LOQ of W-K₂O: 0.08 % (Research Report of Fertilizer, **19**, 1-18 (2026))

5) 苛酷試験

汚泥肥料 A に塩化カリウムを 4 段階の含有量となるよう混合した試料について、苛酷試験を実施又は苛酷試験を実施せずに(以下、「通常試験」という)W-K₂O を分析して得られた結果は Table 6 のとおり、苛酷試験を行った試験の分析値が通常試験の分析値を下回るものはなかった。

苛酷試験は、肥料の保証成分量を決定するため、肥料製造後から使用時までの水溶性成分分析値の低下を生じさせる加熱処理等の前処理を行う方法である。今回、苛酷試験を実施しても通常試験の分析値を下回らなかったことから、W-K₂O の回収率低下は、加熱及び加圧等により分析値が低下して起きているのではなく、試料調製直後又は試験の抽出操作の際に起きていると考えられた。

Table 6 Results of severe test method

Additive content (%) ^{a)} (W-K ₂ O)	Mean value ^{b)} (%) ^{a)}	
	Severe test method	No Severe test method
0	<LOQ ^{c)}	<LOQ ^{c)}
1	0.61	0.58
5	3.88	3.82
10	8.73	8.43

a) Mass fraction

b) $n=2$ c) Under LOQ W-K₂O: 0.08 % (Research Report of Fertilizer, **19**, 1-18, (2026))

4. まとめ

一部の汚泥肥料を W-K₂O を含有する肥料と混合したときに W-K₂O の分析値が設計値よりも割合として 20 %程度低くなる事例が認められたことから、当該事例で用いた汚泥肥料に対し添加回収試験及び苛酷試験を実施することによって、W-K₂O の分析値が設計値よりも低くなる要因を確認した。

W-K₂O が低くなる要因は、苛酷試験を実施しても通常試験よりも分析値が下回らなかったことから、加熱及び

加工等による分析値低下ではないと考えられた。今回の事例では、添加回収試験において抽出操作前の添加で回収率が低かったことから、試料調製直後もしくは試験の抽出操作の際に引き起こされ、加里は汚泥肥料の固体部分に何らかの作用により一定程度を上限として残留していると考えられた。

文 献

- 1) 農林水産省令:肥料の品質の確保等に関する法律施行規則の一部を改正する省令, 令和 5 年 9 月 1 日, 農林水産省令第 43 号
- 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(2025)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2025.pdf>
- 3) 奥西茉楠, 義本将之, 八木寿治, 増井亮太, 相良麻由:アンモニア性窒素, 硝酸性窒素, <溶性加里及び水溶性加里の分析法の適用範囲確認(菌体りん酸肥料等)ー単一試験室による妥当性確認ー, 肥料研究報告, **19**, 1~18 (2026)
- 4) 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(2025)附属書 A
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2025_fuzokusho_A.pdf>