

## 7 フェノール硫酸法による硝酸性窒素の堆肥に対する妥当性確認

### — 続報 —

白澤 優子<sup>1</sup>, 加藤 公栄<sup>1</sup>

**キーワード** 硝酸性窒素, 堆肥, 単一試験室による妥当性確認

#### 1. はじめに

肥料等試験法<sup>1)</sup>の中で用いられてきた上下転倒式回転振り混ぜ機が特注品であることから、肥料業者や分析機関など各方面より、これを使用しない抽出方法の確立について要望が寄せられており、独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC)では随時検討を行い、多くの分析法において当該振り混ぜ機以外の振り混ぜ機の適用性を確認している。

2020年度から2021年度にかけて硝酸塩を含む肥料中の硝酸性窒素を分析する方法であるフェノール硫酸法の抽出方法についても検討を行い、上下転倒式回転振り混ぜ機を使用しない方法として垂直往復振り混ぜ機を使用した場合の単一試験室及び室間共同試験による妥当性確認を実施し、その結果を既に肥料研究報告にて公表した<sup>2,3)</sup>が、単一試験室による妥当性確認において中間精度及び併行精度の推定のための統計解析に誤りが認められた。これについて再度統計解析をした結果はTable 1のとおりであり、堆肥(硝酸性窒素(N-N))として約0.03%(質量分率)を用いて推定した中間精度が肥料等試験法附属書に記載された精度の目安の2倍を超過していた。超過した原因については使用した堆肥中の硝酸性窒素の濃度が単一試験室による妥当

Table 1 Errata of accuracy estimation results

Sample	Quantitative value of N-N <sup>b)</sup> (%) <sup>c)</sup>	Repeatability			Intermediate precision		
		$s_r$ <sup>d)</sup> (%) <sup>c)</sup>	$RSD_r$ <sup>e)</sup> (%)	$CRSD_r$ <sup>f)</sup> (%)	$s_{I(T)}$ <sup>g)</sup> (%) <sup>c)</sup>	$RSD_{I(T)}$ <sup>h)</sup> (%)	$CRSD_{I(T)}$ <sup>i)</sup> (%)
Compost <sup>a)</sup>	0.03	0.001	3.5	4.0	0.005	incorrect <b>0.03</b>	6.5
						correct <b>16.4</b>	

a) It was measured in 2020

b) Mean value ( $n$ =sample number of parallel test (2)  $\times$  number of test days (5))

c) Mass fraction

d) Repeatability standard deviation

e) Repeatability relative standard deviation

f) Criteria of repeatability (repeatability relative standard deviation) shown in Testing Methods for Fertilizers

g) Intermediate standard deviation

h) Intermediate relative standard deviation

i) Criteria of intermediate precision (intermediate relative standard deviation) shown in Testing Methods for Fertilizers

<sup>1</sup> 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

性確認で推定された定量下限付近の濃度であったためと考えられた。

肥料等試験法附属書に記載された中間精度の推定方法では、規定する範囲を含む異なる 2 濃度の試料を用いることとされており、硝酸性窒素は肥料の主成分であるため流通する肥料の保証成分量の範囲を網羅することが望まれる。しかし、2020 年に確認した堆肥(N-N 約 0.03 % (質量分率))を用いて推定した中間精度が肥料等試験法附属書に記載された精度の目安の 2 倍を超過していたことから、再度中間精度等を推定・評価する必要が生じた。

規定する範囲として、硝酸性窒素は肥料の主成分であることから、下限値は肥料の品質の確保等に関する法律施行規則<sup>4)</sup>に定められている家庭園芸用複合肥料の含有すべき主成分及び指定混合肥料(家庭園芸用に限る)の保証成分の最小量であり、硝酸性窒素として 0.1 % (質量分率)である。上限は肥料登録データベース<sup>5)</sup>より窒素質肥料の硝酸アンモニウムにおける保証成分量約 17 % (質量分率)であり、この範囲を網羅することが望まれることから、今回、この下限値に近い新たな試料を用いて、再度中間精度等を推定したので、その結果を報告する。

## 2. 材料及び方法

### 1) 分析用試料

堆肥(NN-約 0.2 % (質量分率))を目開き 500  $\mu\text{m}$  のふるいを全通するまで粉碎(ZM200;Retsch 製)したものを分析用試料として用いた。

### 2) 試薬の調製

(1) 水：水精製装置(日本ミリポア Milli-Q IX7005)を用いて精製した JIS K 0557 に規定する A3 相当の水を使用した。

(2) 硝酸塩標準液(N-N 5 mg/mL)：硝酸カリウム(メルク, 試薬純度 99.995 % (質量分率))を 110 °C で 1 時間以上加熱し、デシケーター中で放冷した後、36.09 g をひょう量皿にはかりとった。少量の水で溶かし、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、標線まで水を加えた。

(3) 硝酸塩標準液(N-N 0.01 mg/mL)：硝酸塩標準液(N-N 5 mg/mL)の一定量を水で希釈し、硝酸塩標準液(N-N 0.01 mg/mL)を調製した。

(4) 硫酸銅－硫酸銀溶液：JIS K 8983 に規定する硫酸銅(II)五水和物(関東化学, 特級)5 g を水 900 mL に溶かし、JIS K 8965 に規定する硫酸銀(富士フィルム和光純薬, 特級)4 g を加えて溶かした後、1000 mL とした。

(5) フェノール硫酸：JIS K 8798 に規定するフェノール(関東化学, 特級)15 g を JIS K 8951 に規定する硫酸(関東化学, 特級)100 mL に溶かし、80 °C ~ 100 °C の水浴中で 2 時間加熱し、放冷した。

(6) アンモニア水：JIS K 8085 に規定する特級(富士フィルム和光純薬,  $\text{NH}_3$  28 % (質量分率))

(7) 水酸化カルシウム：JIS K 8575 に規定する特級(関東化学)

(8) 塩基性炭酸マグネシウム：関東化学, 鹿特級

### 3) 器具及び装置

(1) 電子天びん：エー・アンド・デイ GR-202, メラー・トレド MS303-S

(2) 垂直往復振り混ぜ機：タイテック SR-2DW

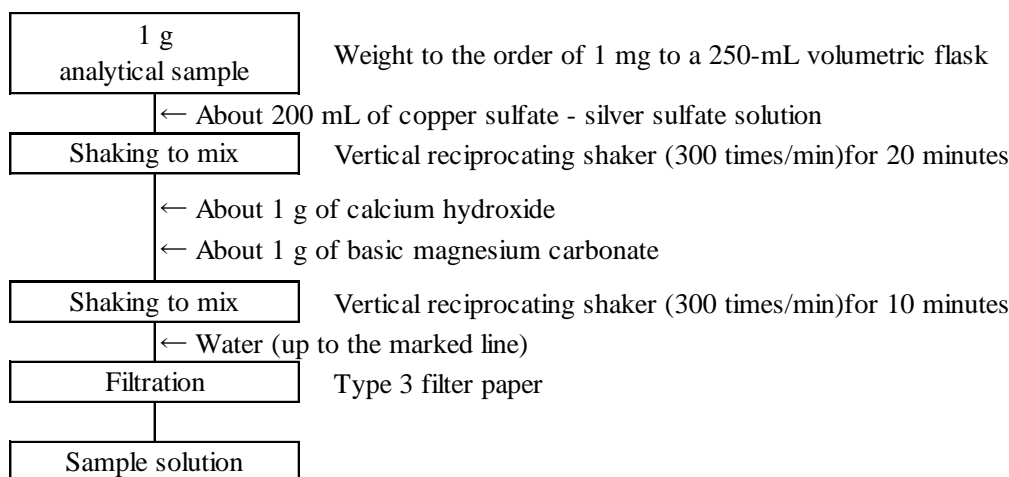
(3) 水浴槽：ヤマト科学 BM-41

(4) 分光光度計: 島津製作所 UV-1800

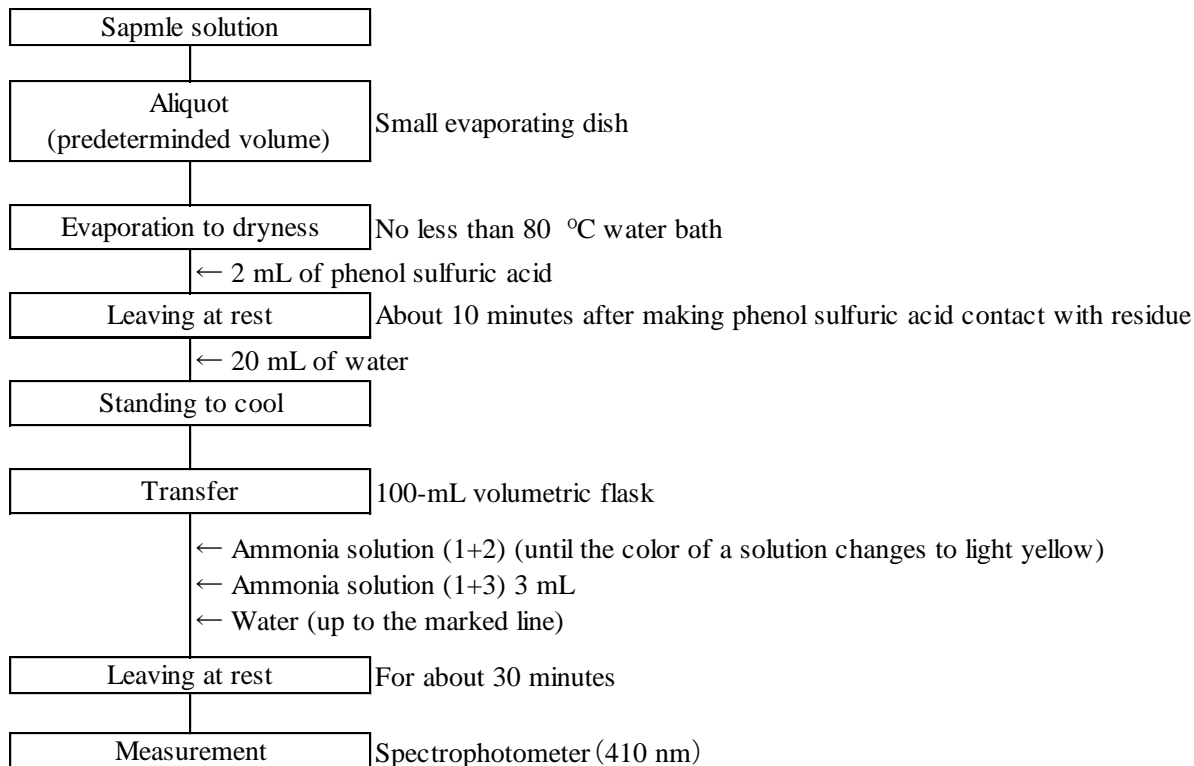
#### 4) 分析操作

試料 1 g を 1 mg の桁まで 250 mL 全量フラスコにはかりとり, 硫酸銅-硫酸銀溶液約 200 mL を加え, 垂直往復振り混ぜ機で 20 分間振り混ぜ, 水酸化カルシウム約 1 g, 塩基性炭酸マグネシウム約 1 g を加え, 更に 10 分間振り混ぜた (Scheme 1).

試料溶液について, 硝酸性窒素 (N-N) は Scheme 2 の手順で測定した.



Scheme 1 Flow sheet of extraction procedure



Scheme 2 Flow sheet for nitrate nitrogen in fertilizers

### 5) 併行精度及び中間精度の評価

併行精度及び中間精度を推定するため、堆肥(N-N 約 0.2%(質量分率))を分析用試料として2点併行で日を変えて5回分析を行い、肥料等試験法 附属書 A 試験法の妥当性確認の手順に従って併行相対標準偏差及び中間相対標準偏差を算出した。

## 3. 結果及び考察

### 1) 併行精度及び中間精度の評価

併行分析の結果を Table 2 に示した。比較のため、2020 年に堆肥(N-N 約 0.03%(質量分率))を用いて行った結果も示した。また、これらの結果から一元配置分散分析を行って得られた併行相対標準偏差及び中間相対標準偏差を Table 3 に示した。

今回使用した堆肥の平均値は 0.184%(質量分率)で、併行相対標準偏差は 1.5%，中間相対標準偏差は 4.2%であり、いずれも肥料等試験法<sup>1)</sup>に示される精度の目安内であった。

肥料の保証成分量の最小量は、肥料の品質の確保等に関する法律施行規則<sup>6)</sup>に定める家庭園芸用複合肥料の含有すべき主成分及び指定混合肥料(家庭園芸用に限る)の保証成分量であり、硝酸性窒素として 0.1%(質量分率)である。今回用いた堆肥の硝酸性窒素濃度はこの最小保証成分量付近の濃度であった。

2020 年実施の同検討の結果を加味して推定された併行精度及び中間精度は、0.184%(質量分率)～15.89%(質量分率)の範囲において、併行相対標準偏差は 0.3%～1.5%，中間相対標準偏差は 0.3%～4.2%であり、肥料等試験法に示されている精度の目安を満たしており、このことから、本法が流通肥料の硝酸性窒素の含有量を確認するための分析法として十分な精度を有していることを確認した。

Table 2 Individual results of repetition test of changing the date for accuracy estimation (mass fraction(%))

Test Day	Compost 1 <sup>a)</sup>		Compost 2 <sup>b)</sup>	
1	0.17	0.18	0.03	0.03
2	0.19	0.19	0.04	0.04
3	0.18	0.18	0.03	0.03
4	0.19	0.19	0.04	0.04
5	0.18	0.18	0.03	0.03

a) Compost 1 contained about 0.2% as N-N

b) Compost 2 contained about 0.03% as N-N measured in 2020

Table 3 Statistical analysis of repetition test result for estimating precision

Sample <sup>a)</sup>	Quantitative value of N-N <sup>b)</sup> (%) <sup>c)</sup>	Repeatability			Intermediate precision		
		$s_r$ <sup>d)</sup> (%) <sup>c)</sup>	$RSD_r$ <sup>e)</sup> (%)	$CRSD_r$ <sup>f)</sup> (%)	$s_{I(T)}$ <sup>g)</sup> (%) <sup>c)</sup>	$RSD_{I(T)}$ <sup>h)</sup> (%)	$CRSD_{I(T)}$ <sup>i)</sup> (%)
Compound fertilizer	15.89	0.07	0.5	1.5	0.13	0.8	2.5
Home garden use mixed fertilizer	4.23	0.01	0.3	2.0	0.01	0.3	3.5
<b>Compost 1<sup>j)</sup></b>	<b>0.184</b>	<b>0.003</b>	<b>1.5</b>	<b>3.0</b>	<b>0.008</b>	<b>4.2</b>	<b>4.5</b>
Compost 2 <sup>k)</sup>	0.032	0.001	3.5	4.0	0.005	16.43	6.5

a) Compost 1 measured in 2023, other than it done in 2020

b) Mean value ( $n$ =sample number of parallel test (2)  $\times$  number of test days (5))

c) Mass fraction

d) Repeatability standard deviation

e) Repeatability relative standard deviation

f) Criteria of repeatability (repeatability relative standard deviation) shown in Testing Methods for Fertilizers

g) Intermediate standard deviation

h) Intermediate relative standard deviation

i) Criteria of intermediate precision (intermediate relative standard deviation) shown in Testing Methods for Fertilizers

j) Compost 1 contained about 0.2 % as N-N, making text bold in this table

k) Compost 2 contained about 0.03 % as N-N

#### 4. まとめ

2020年に実施した本法の単一試験室による妥当性確認を行ったが、中間精度等の推定のための統計解析において誤りが認められたことから、今回、再度中間精度等を推定した。

2020年実施の同検討の結果を加味して推定された垂直往復振り混ぜ機における併行精度及び中間精度は、0.184% (質量分率) ~ 15.89% (質量分率) の範囲において、併行相対標準偏差は0.3% ~ 1.5%、中間相対標準偏差は0.3% ~ 4.2%であり、肥料等試験法に示されている精度の目安を満たしていたことから、分析法として十分な性能を有していることを確認した。

#### 文 献

1) 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 (2022)

< [http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikengo\\_2022.pdf#page=1](http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikengo_2022.pdf#page=1) >

2) 白澤優子ら, フェノール硫酸法における硝酸性窒素の試料溶液調製方法の改良, 肥料研究報告, 14, 12-24 (2021)

3) 白澤優子ら, 硝酸性窒素分析のためのフェノール硫酸法の改良と性能評価—室間共同試験による妥当性

確認一, 肥料研究報告, **15**, 33-43 (2022)

4) 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, 昭和 25 年 6 月 20 日, 農林水産省第 64 号, 最終改正令和 3 年 6 月 14 日, 農林水産省令第 38 号 (2021)

5) 農林水産省:肥料銘柄検索システム

<<https://fertilizer-search.maff.go.jp/FertilizerRegistrationSearch>>