

6 苛酷試験法の実態調査及び試験法の開発

— 単一試験室及び室間共同試験による妥当性確認 —

白澤優子¹, 奥西茉楠¹, 小野貢¹

キーワード 苛酷試験, 非水溶化, 水溶性りん酸, 肥料, 小規模共同試験

1. はじめに

肥料に含まれる水溶性成分は原料の組み合わせ, 成形行為や保管中の環境要因の影響を受け変化し, 製造時の成分値と比較し, 工場からの出荷後から使用時までには肥料の成分分析値が低下することがある(以下, 「非水溶化」とする). このため, 農林水産省告示¹⁾によって保証成分及び保証成分量の決定方法について特例が定められている.

これまで, 肥料生産業者は上記特例に従い保証成分量を決定するため, 原則として非水溶化を引き起こす原料の組み合わせ等の条件を独自に設定し, その条件に該当する肥料について肥料登録見本品の分析にあたって試料に対して非水溶化を生じさせる加熱処理等の前処理(以下, 「苛酷試験」とする)を行った上で分析し, 水溶性成分の保証成分量を決定している. 現在, 苛酷試験の方法については統一的な方法がないため, 苛酷試験の方法として整理し, 提示してほしいとの要望があるにも関わらず, 検討が行われず, 肥料等試験法に記載されていない. これらを踏まえ, 農林水産省からの要請を受け, 令和4年度より検討を開始した.

生産した肥料の品質低下の有無を確認するための苛酷試験の方法を確立することを目的として, 令和4年度は登録情報の収集, 生産業者に対してのアンケート及び聞き取り調査を実施し, 実態調査を行うことで試験条件の整理を行い, 得られた情報を元に最も非水溶化が発生しやすい水溶性りん酸を基本とした試験法を調査し苛酷試験方法を検討した. 続いて令和5年度は, 単一試験室において加熱処理の試験条件や頑健性等を確認し, 苛酷試験法として確定した. 更に複数試験室において小規模共同試験を実施し, 確定した試験法における室間再現精度等を評価したので, その概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 分析用試料

水溶性りん酸に対して起こる非水溶化を確認するために, 既報^{2, 3)}を参考にし, 使用する試料としてりん酸水素二アンモニウム, 酸化マグネシウム, 軽焼マグネシア(肥料原料, 微粉状), 鶏ふん燃焼灰(肥料原料, 微粉状)を選定した. 軽焼マグネシア及び鶏ふん燃焼灰は, 目開き 500 μm のふるいを通過するまで遠心型粉碎機で粉碎した. 上記4種類の水溶性りん酸分析値及び pH の分析値を Table 1 に示した. なお, 酸化マグネシウム, 軽焼マグネシア, 鶏ふん燃焼灰については, 水溶性りん酸の分析値が肥料等試験法(2023)4.2.4.a に記載されている定量下限 0.03 % (質量分率) より小さかった.

これら試料を混合し, 操作条件の検討に使用した試料の一部を Table 2 に示した. なお, 本検討では混合したまま放置すると分析を行う前に非水溶化が起こる可能性があることから, 分析に供する毎に必要な量を採取した.

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

Table 1 Content of Water-soluble phosphoric acid and pH in analytical reagents and samples

Sample	Analytical Value ^{a)}	
	Water-soluble phosphoric acid (%) ^{b)}	pH
Diammonium Hydrogenphosphate	54.2 ^{c)}	7.5
Magnesium Oxide	< LOQ ^{d)}	9.9
Calcined Magnesia	< LOQ ^{d)}	10.2
Calcined Poultry Manure	< LOQ ^{d)}	11.5

a) $n=3$ (The pH is a simple arithmetic mean.)

b) mass fraction

c) 53.74 % (Theoretical value as a JIS special grade)

d) under LOQ (0.03 %) in Testing Methods for Fertilizers (2023)

Table 2 Sample and mixing rate for Examinations

Sample	Mixing rate	
	Diammonium hydrogenphosphate ^{a)}	Magnesium oxide ^{b)}
1	9	1
2	8	2

a) As a raw material contained phosphoric acid

b) As alkaline material

2) 試薬

(1) 水: 純水製造装置(メルク Milli-Q IX 7005)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: JIS K 8541 特級(関東化学, HNO₃ 60 % (質量分率))

(3) アンモニア水: JIS K 8085 特級(富士フイルム和光純薬, NH₃ 28 % (質量分率))

(4) バナジン(V)酸アンモニウム: JIS K 8747 特級(関東化学)

(5) セモリブデン酸六アンモニウム四水和物: JIS K 8905 特級(関東化学)

(6) フェノールフタレイン: JIS K 8799 特級(関東化学)

(7) エタノール(99.5): JIS K 8102 特級(富士フイルム和光純薬)

(8) りん酸二水素カリウム: JIS K 9007 特級(関東化学)

(9) 発色試薬溶液: バナジン(V)酸アンモニウム 1.12 g を水に溶かし, 硝酸 250 mL を加えた後, セモリブデン酸六アンモニウム四水和物 27 g を水に溶かして加え, 更に水を加えて 1000 mL とした。

(10) フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL): フェノールフタレイン 1 g をエタノール(99.5) 100 mL に溶かした。

(11) りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL): りん酸二水素カリウムを 105 °C ± 2 °C で約 2 時間加熱し, デシケーター中で放冷した後, 19.17 g をひょう量皿にはかりとった。少量の水で溶かし, 1000 mL 全量フラスコに移し入れ, 硝酸 2 mL ~ 3 mL を加え, 標線まで水を加えた。

(12) りん酸標準液(P₂O₅ 0.5 mg/mL): りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL) 50 mL を 1000 mL 全量フラスコにとり,

硝酸 2mL～3 mL を加え、標線まで水を加えた。

- (13)フタル酸塩 pH 標準液:JCSS フタル酸塩標準液 第2種(関東化学)
- (14)中性りん酸塩 pH 標準液:JCSS 中性りん塩標準液 第2種(関東化学)
- (15)ほう酸塩 pH 標準液:JCSS ほう酸塩標準液 第2種(関東化学)
- (16)炭酸塩 pH 標準液:JCSS 炭酸塩標準液 第2種(関東化学)
- (17)りん酸水素二アンモニウム: JIS K 9016 試薬特級(関東化学)
- (18)酸化マグネシウム: JIS K 8422 試薬特級(関東化学)

3) 器具及び装置

- (1)電子天びん:エー・アンド・デイ GR-202, メトラー・トレド MS303-S 及び ME403
- (2)乾燥器:東京理化工機 WFO-520
- (3)上下転倒式回転振り混ぜ機:池田理化 EFN00-KT
- (4)ホットプレート:柴田科学 NP-5
- (5)分光光度計:島津製作所 UV-1800
- (6)pH 計:堀場製作所 F-71
- (7)遠心型粉砕機:Retsch® ZM-200

4) 検討方法

(1)登録情報の確認

FAMIC が把握している過去 10 年程度の肥料登録情報のうち、苛酷試験を行った 531 銘柄について、その肥料の種類、苛酷試験を行った成分の情報を整理した (Table 3-1 及び 3-2)。また、上記の情報を元に検討を行う中でアルカリ資材の配合により製品中の pH が高くなることが想定されたので、アルカリ資材(特に副産苦土肥料)がその銘柄中で何割程度まで使用されているかを把握することで、分析用試料の配合割合の参考となり得ると考えた。このため、肥料登録申請情報中でアルカリ資材として主に副産苦土肥料を使用した銘柄及び同様に鶏ふん燃焼灰を使用した銘柄に該当する 337 銘柄を選定し、各銘柄における副産苦土肥料及び鶏ふん燃焼灰の配合割合を確認した。

Table 3-1 Types of fertilizers that have been subjected to preprocessing under severe condition

Types of Fertilizer	Numbers of applied Fertilizer brands
Compound fertilizer	386 ^{a)}
Mixed fertilizer	130
Solid compound fertilizer	6
Mixed phosphorus fertilizer	3
Mixed compost compound fertilizer	3
Mixed sludge compound fertilizer	2
Mixed microelement fertilizer	1

a) Number of fertilizers for each type of fertilizer in all 531 brands collected in this study

Table 3-2 Fertilizer components that have undergone preprocessing method under severe condition

Component	Numbers of applied Fertilizer brands
Water-soluble phosphoric acid	524 ^{a)}
Water-soluble potassium	4
Water-soluble magnesium	1
Water-soluble manganese	10
Water-soluble boron	2
Water-soluble iron	2

a) Number of applied fertilizer brands in all of 531 one in collecting for this study

(2) 操作方法について

全国肥料品質保全協議会主催「令和4年度共通試料による肥料分析」(以下、「手合わせ分析」とする)に参加した153試験室に対して、苛酷試験実施の有無やその方法に係る調査を行った。更に「これまで苛酷試験の実施実績がある」と回答した31試験室に対する聞き取り調査(以下、「令和4年度調査」とする)を行っている。上記調査で得られた結果(Table 4)を参考にし、以下①～④について、条件の検討を行った。

Table 4 Combinations of heat treatment temperature and time in laboratory^{a)}

Temperature for heat treatment (°C)	Time for heat treatment (h)									Combination of several times	
	1	2	3	4	5	6	< 12	< 24	24 ≤		
Room temperature	0 ^{b)}	0	0	0	0	0	0	0	3 ^{c)}	0	0
0 - 30	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
31 - 40	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
41 - 50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
51 - 60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
61 - 70	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
71 - 80	0	6	0	2	0	0	0	0	0	1	1 ^{d)}
81 - 90	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
91 - 100	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0
101 - 110	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
111 - 120	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
121 - 130	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
131 - 140	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
141 - 150	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

a) Answers having records or heat treatment to this survey

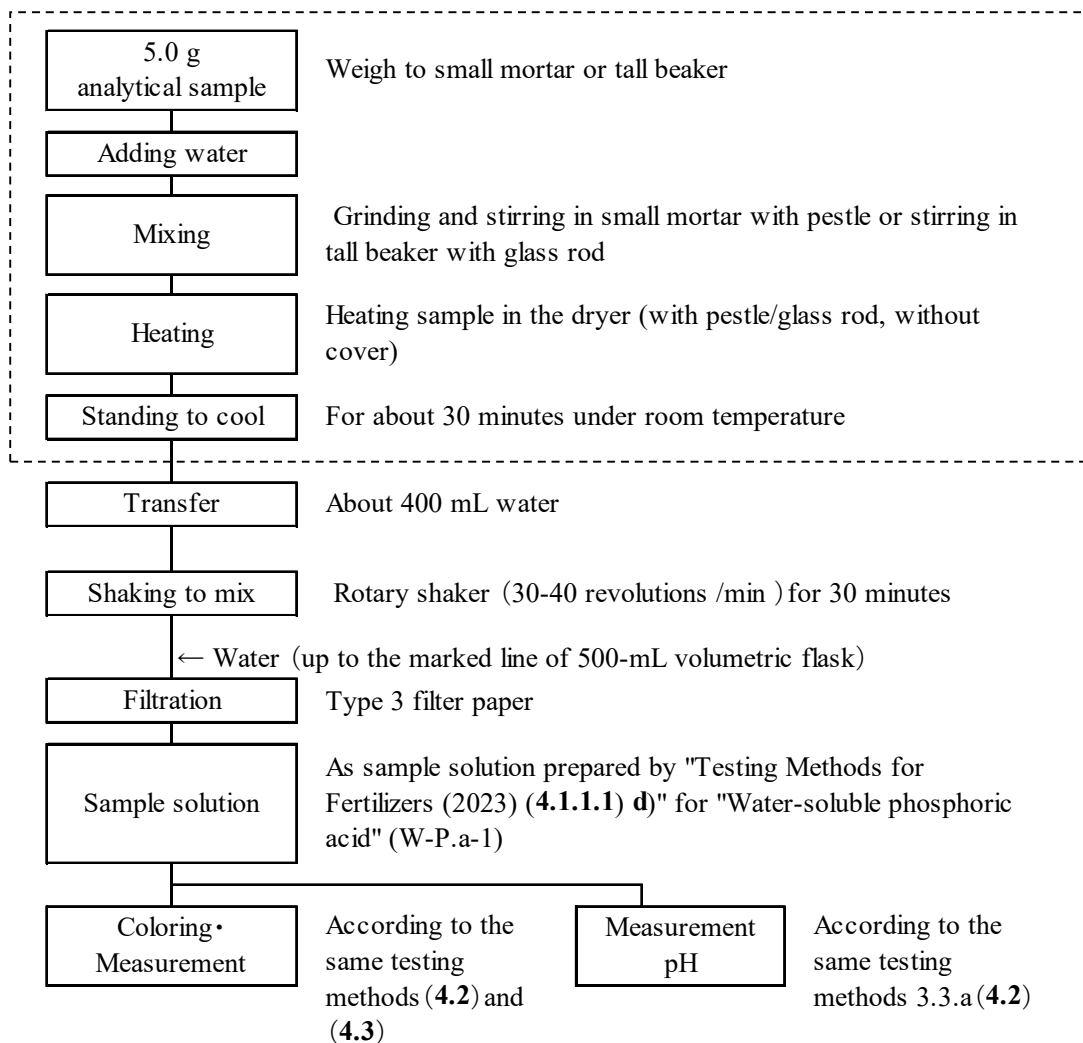
b) Number of laboratories

c) Indicate the position including 1 or more laboratory by a gray cell

d) By using the lowest value at setting multiple conditions(75 °C・1 h, 75 °C・2 h,75 °C・3 h) in preprocessing under severeconditions

① 混合方法

令和 4 年度調査結果において苛酷試験法としての条件のうち、加熱処理を行う温度及び時間以外にも水の添加量や分析試料に対する混合方法においても各試験室では様々な方法を採用していた。このことから、調査結果より非水溶化の影響を評価するために最適と考えられた操作及び処理条件を用い、操作概要(Scheme 1-1)に従い、操作条件(Table 5)について Sample 1 及び 2 を用いて検討した。なお、温度及び時間の条件については、令和 4 年度調査結果中の最頻値付近であった、80 °C・2 時間(以下、「h」とする)を暫定的な条件とした上で検討を行った。また、本検討内で行う全ての加熱処理操作において、試料間における処理時間の差から生じてしまう温度の誤差をできるだけ少なくし、放冷までの条件を揃えるために、加熱処理後の容器に水 10 mL 程度の添加を行った。



note) The process “Heat treatment” is showed in the dashed box

Scheme 1-1 The flow sheet for examination of heat treatment (Operation of heating treatment and preparing sample solutions)

Table 5 Operating condition for examination of mixing method and amount of water added

Operating condition	Temperature and time for heat treatment	
	80 °C·2 h	
Amount of water added	About 2.5 mL / About 5.0 mL	0 mL / About 2.5 mL / About 5.0 mL / About 200 mL
Container	Small mortar	Beaker
Mixing method	Grinding and stirring	Only stirring
	20 times / 100 times / 200 times	1 - 2 times / 20 times / 100 times / 200 times

② アルカリ資材の影響

分析試料として用いるアルカリ資材による影響を確認するため、アルカリ資材として、酸化マグネシウム、軽焼マグネシア及び鶏ふん燃焼灰を用い、それらとリン酸水素二アンモニウムとの配合割合を変えて、肥料等試験法(2023)4.2.4.a.に従い、苛酷試験を行わず試験を行った。併せてこれらの試料を用い、①の検討結果を参考に Scheme1-1 に従い、乳鉢を用いて 2.5 mL 水を添加し、100 回すり混ぜを行った上で、80 °C・2h で加熱処理を行った。

③ 温度及び時間について

上記①で検討して採用することとした操作条件(加熱処理温度及び時間を除く)を用い、加熱処理温度及び時間の条件を検討した。①同様に操作概要(Scheme 1-1)に従い、操作条件(Table 6)の検討を行った。

なお、令和 4 年度調査結果において、「苛酷試験の実施実績がある」と回答した 31 試験室のうち、加熱処理として温度を設定せずに室温で行っていたのは 3 試験室であり、残りの 28 試験室は室温付近から 150 °C までの温度を設定していた。このことから本課題においても、加熱処理の有無による影響を確認することが必要と考え、室温条件も行った。

Table 6 Operating condition and mixing rate for examination of heating temperature and time

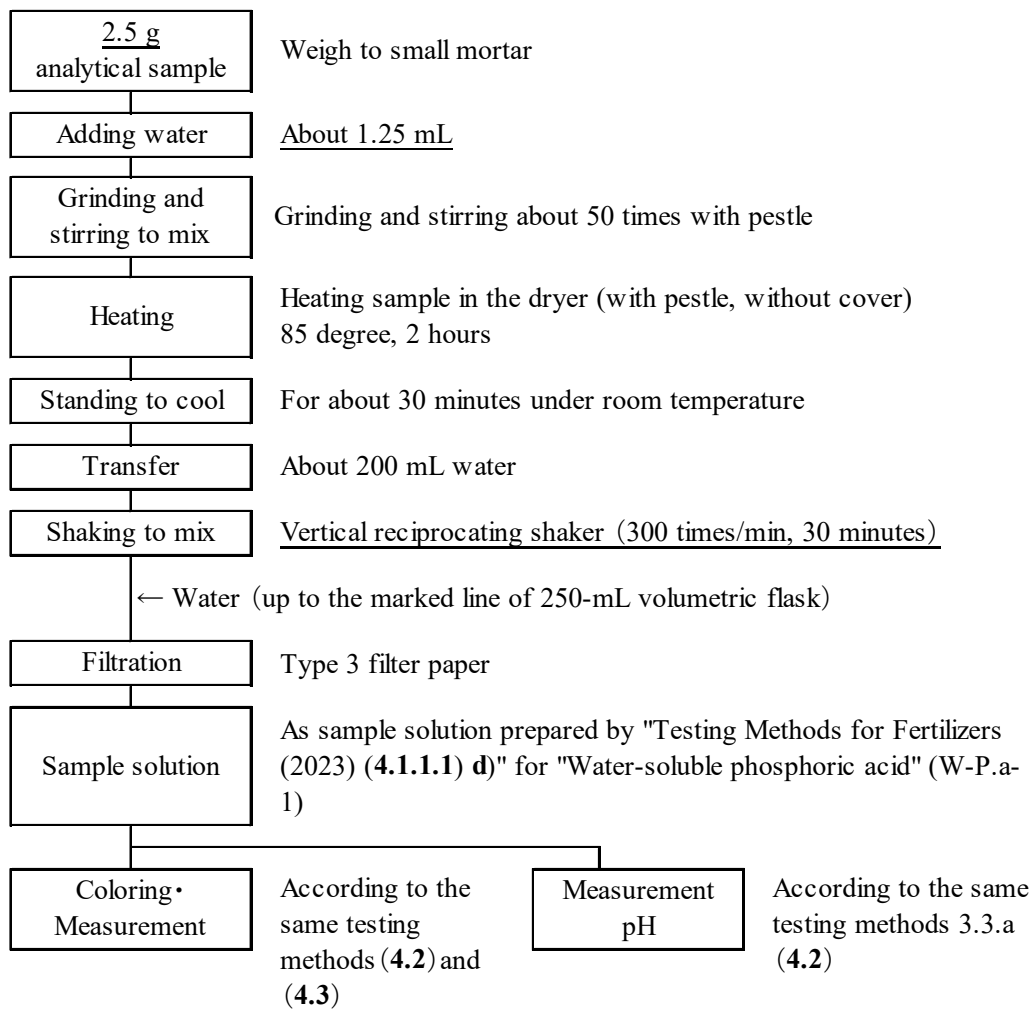
Temperature and time for heat treatment	
Operating condition	(2h fixed as experimental plots) RT ^{a)} / 50 °C / 70 °C / 75 °C / (85 °C fixed as experimental plots) 80 °C / 85 °C / 90 °C / 100 °C / 1 h / 2 h / 3 h / 4 h / 5 h 125 °C / 150 °C
Amount of water added	About 2.5 mL
Container	Small mortar
Mixing method	Grinding and stirring about 100 times with pestle

a) Room temperature

また、上記①～③においては、各条件で生じる非水溶化の実態をより効率的に把握するために、肥料等試験法(2023)3.3.a 備考 3 に基づき、4) (1)～(3) 操作中で調製した水溶性りん酸を測定するための試料溶液を用いて pH の測定を行った(Scheme1-1 に操作工程として記載)。なお、本検討では pH を測定した値について、複数点数の併行操作で得られた分析値を簡易的に算術平均し算出した。

④ 分析試料量及び使用する容器のスケールダウン

肥料等試験法では、使用する振り混ぜ機及びフラスコ等の器具を考慮し、水溶性成分等の抽出方法において試料量及び容器のスケールダウンを可能としていることから、本法においても Scheme 1-1 中で示した試料採取量及び振り混ぜに用いる全量フラスコの容量を半量にスケールダウン可能か検討を行った。試料採取量を少なくした場合、それぞれ量りとする試料原料の採取量が少量となり、試料計量時の誤差が大きくなると推察されたため、濃度既知の試料である手合わせ分析で供された化成肥料(りん酸アンモニウムと軽焼マグネシアを原料に含む。水溶性りん酸中央値, 6.38 % (質量分率))を使用した。操作概要(Scheme 1-2)、操作条件(Table 7)を次に示した。



note) The underlined part indicated the one changing in examination of possibility scaling down container

Scheme 1-2 The flow sheet for examination of possibility scaling down analytical sample and container (Operation of heating treatment and preparing sample solutions)

Table 7 Operating condition for examination of possibility scaling down container

Temperature and time for heat treatment	85 °C・2 h
Amount of water added	(In case of 2.5 g test portion) About 1.25 mL ^{a)}
	(In case of 5.0 g test portion) About 2.5 mL ^{a)}
Container	Small mortar
Mixing method	Grinding and stirring ^{b)}

a) About half the amount of water in test portion, the amount of water soaking in that

b) Setting 50 times as experimental plots

(3) 小規模共同試験

肥料等試験法の記載等において過不足がないか確認することを目的とし、本法について共同試験を FAMIC 5 試験室により行うこととした。また、試料配付後に各試験室で試料の配合作業を要求することから、試験用試料を 1 試験ずつに小分けせず、一定量を封入した試料を送付して行うこととした。

① 共同試験用試料の調製と均質性確認試験

本検討で用いた試薬 2 種類(りん酸水素二アンモニウム及び酸化マグネシウム)ならびに肥料原料 2 種類(軽焼マグネシア及び鶏ふん燃焼灰)を用いて、共同試験用試料を作製した。肥料原料は遠心型粉碎機を用いて目開き 500 μm の網ふるいを通過するまで粉碎・混合した。りん酸水素二アンモニウムについては約 50 g ずつ、酸化マグネシウムについては約 2 g ずつ、軽焼マグネシア及び鶏ふん燃焼灰については約 5 g ずつ、各々アルミ袋に充填、密封し、りん酸水素二アンモニウム及び酸化マグネシウムについては 26 個、軽焼マグネシア及び鶏ふん燃焼灰については 44 個の試料を作製した。

作製した試料 140 個(26 個×2 種類及び 44 個×2 種類)に乱数表を用いてランダムに番号を貼付し、試料を識別した。AOAC ガイドライン⁴⁾及び IUPAC の技能試験プロトコル⁵⁾を参考にし、識別した肥料原料 2 種類の試料(軽焼マグネシア及び鶏ふん燃焼灰)から乱数表を用いてランダムに 8 個ずつ抜き取り、16 個(2 種類×8 個)を均質性確認用試料とした。軽焼マグネシアはく溶性苦土を、鶏ふん燃焼灰はく溶性りん酸を 3 点併行で分析を行った。なお、試料として用いた試薬 2 種類(りん酸水素二アンモニウム及び酸化マグネシウム)については特級試薬の規格であることから十分に均質であると考え、均質性確認は行わなかった。

上記 4 種類の試料をランダムに抽出したものを共同試験用試料とし、参加試験室に配付した。また、本共同試験においてはりん酸を含有している試薬(りん酸水素二アンモニウム)並びにアルカリ資材(酸化マグネシウム、軽焼マグネシア及び鶏ふん燃焼灰のいずれか 1 種類)について、試料採取時に試験者が配合操作をする必要があったことから、以下のとおりに容器外側に識別ラベルを貼付した。これによって、りん酸を含有している試薬(識別記号 X)は明示試料及びアルカリ資材(識別記号 A, B 及び C)は非明示試料とした。

- ・識別記号 X:りん酸水素二アンモニウム
- ・同 A:酸化マグネシウム
- ・同 B:軽焼マグネシア
- ・同 C:鶏ふん燃焼灰

② 実施方法

本共同試験においては、試料調製時及び輸送時に非水溶化を生じさせる反応が起こらないようにするため、参加試験室においてりん酸原料を含有する試薬(りん酸水素二アンモニウム)及びアルカリ資材(酸化マグネシウム、軽焼マグネシア、鶏ふん燃焼灰)を混合する操作を行った。分析成分は、本検討で用いた成分である水溶性りん酸とし、試験者が実際に配合する試料の組み合わせ及び試料量については Table 8-1 により、分析操作は Scheme 2 により行った。また、試料液中で生じる反応を確認するため、pH の測定を各抽出液について実施した。りん酸水素二アンモニウムとアルカリ資材 3 種類の各々を対にして試験を行い、各々について日を変えて 3 点併行で分析を実施した。なお、参加試験室において用いた機器は Table 8-2 のとおりであった。

Table 8-1 Combination and amount of prepared samples for this collaborative study

	Reagent contained phosphoric acid ^{a)}	Alkaline materials ^{a)}		
	Diammonium hydrogenphosphate	Magnesium oxide	Calcined magnesia	Calcined poultry manure
Identification symbol ^{b)}	X	A	B	C
Sample amount	4.5	0.5	0.5	0.5
Blind or Non-Blind	Non-Blind	Blind	Blind	Blind

a) Mixing an alkaline material of 3 one to a reagent as contained phosphoric acid (Diammonium hydrogenphosphate)

b) A letter labeled as identification symbol on distributing containers

Table 8-2 Condition of participating laboratories
(Model of Dryer, Spectrometer and pH meter in this collaborative study)

Lab. ^{a)}	Dryer	Spectrometer	pH meter
A	FC-610, ADVANTEC TOYO Corporation	UV-1800, Shimadzu Corporation	D-51, HORIBA Corporation
B	LC-114, ESPEC Corporation	UV-1800, Shimadzu Corporation	D-54S, HORIBA Corporation
C	DN-44, Yamato Scientific Corporation	UV-1800, Shimadzu Corporation	D-53, HORIBA Corporation
D	DNK602, Yamato Scientific Corporation	UV mini-1240, Shimadzu Corporation	D-54, HORIBA Corporation
E	WFO-520, TOKYORIKAKIKAI Corporation	UV-1800, Shimadzu Corporation	D-55, HORIBA Corporation

a) Laboratory identification (random order)

③ 共同試験参加試験室(50 音順)

- ・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 肥料検査課
- ・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 肥飼料検査課
- ・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 肥飼料検査課
- ・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 肥料検査課
- ・独立行政法人農林水産消費安全技術センター 本部 肥飼料安全検査部 肥料鑑定課

④ 実施時期

令和5年12月26日から令和6年1月31日の期間で実施した。

3. 結果及び考察

(1) 登録申請情報

Figure 1 のとおり、副産苦土肥料を原料として使用している銘柄中では配合割合の幅は0.5%~57.0%(平均値 7.6%)であり、最大で6割程度の使用量であった。同様に鶏ふん焼灰を原料として使用している銘柄中では配合割合の幅は1.55%~22.2%(平均値 13.0%)であり、最大で2割程度の使用量であった。配合割合の幅や平均値を参考にし、検討において、アルカリ資材量の配合割合が全分析試料の1~2割程度とすることによって、より実際に流通している肥料を反映できると考えた。また、両者ともりん酸含有原料の配合割合とアルカリ資材の配合割合に関係性は認められないことがわかった。

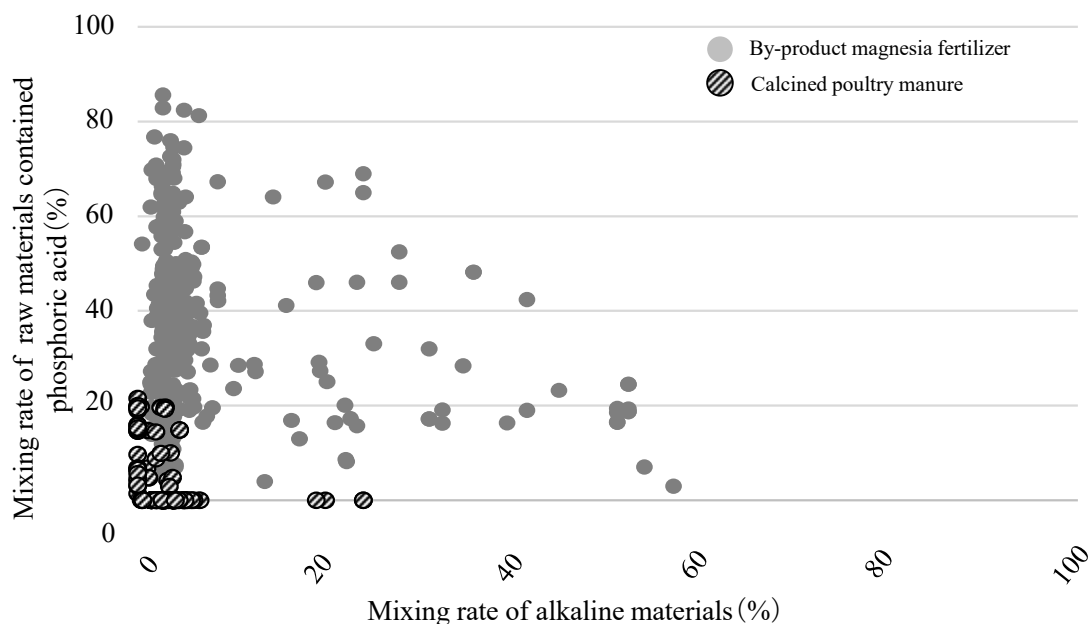


Figure 1 Mixing rate of alkaline materials and a raw material contained phosphoric acid in fertilizers being carried out the preprocessing under severe conditions

(2) 操作方法の検討について

非水溶化の評価指標として、以下の式を用いた。対象となる水溶性りん酸の分析値から「水溶性りん酸の低下

率(%、式 A)」を算出し、更に「水溶性りん酸の残存率(%、式 B)」とした数値を用い、残存率がより低下する操作条件を検討することとした。

$$\text{水溶性りん酸低下率(D:\%)} = (\alpha - \beta) / \alpha \times 100 \quad \dots(\text{式 A})$$

$$\text{水溶性りん酸残存率(R:\%)} = 100 - D \quad \dots(\text{式 B})$$

α : りん酸水素二アンモニウムの水溶性りん酸分析値 ($n=3$, 理論値に対する回収率は 100.1 %) に配合割合を乗じ換算した値(%、質量分率)

β : 苛酷試験を行った分析試料の水溶性りん酸の分析値(%、質量分率)

① 混合方法

加熱処理を行う条件を検討するために、りん酸水素二アンモニウムとアルカリ資材として酸化マグネシウムを分析試料として用い、水の添加量、使用する容器及び混合操作の方法を検討した。

結果、他条件の変動によらずに、りん酸水素二アンモニウムと酸化マグネシウムの配合割合を 9:1 から 8:2 に変えると W-P 残存率が低下した (Figure 2-1 及び 2-2)。

また、水の添加量については、添加しない場合及び 200 mL を添加した場合よりも、分析試料が浸る程度 (約 2.5 mL) もしくはその倍量程度 (約 5.0 mL) を添加した場合に W-P 残存率が低下するという結果が得られた (Figure 2-3) ことからすり混ぜる際の乳棒の操作性を考慮して分析試料と同量の約 5.0 mL ではなく、浸る程度である約 2.5 mL を採用した。

使用する容器と混合操作方法については、ビーカーでかき混ぜた Figure 2-2 の残存率に比べ、乳鉢ですり混ぜた Figure 2-1 の残存率が同一条件下では低かった。非水溶化を確実に起こすことができるのは、「すること、混ぜること、つぶすこと」の 3 動作を同時に加えることのできる容器 (乳鉢) であると考えられたことから、使用する容器は乳鉢を用い乳棒ですり混ぜることとした。本検討では「水の添加をしない場合」に対して使用したビーカー (200 mL 容) の最大目盛りまで水を添加した「約 200 mL」も試験区として設定した。この場合、液量が多いことからすり混ぜる行為は行えなかったため、W-P 残存率が低下しなかった。

混合回数は、混合操作は行わない 1~2 回から、水と分析試料をなじませる程度の 20 回程度、配合した 2 種類の試薬が完全に混合・分散してから更に結晶をつぶすことができる 100 回、その 2 倍である 200 回の 3 試験区を比較した結果、Figure 2-1 及び 2-2 におけるグラフの勾配と試験者にとっての利便性を考慮し、50~100 回程度すり混ぜることとした。本検討ではりん酸水素二アンモニウム及び酸化マグネシウムを最小限に混ぜて分散させたが、混合操作は行わない「1~2 回かき混ぜる」条件は、混合操作を行った「20 回かき混ぜる」試験区よりも W-P 残存率が高くなり、特に「配合割合 8:2」条件下の場合に顕著となった (Figure 2-2)。この結果から、混合操作は必須であり、特にアルカリ資材の配合割合を大きくした場合に W-P 残存率への影響が大きくなると考えられた。

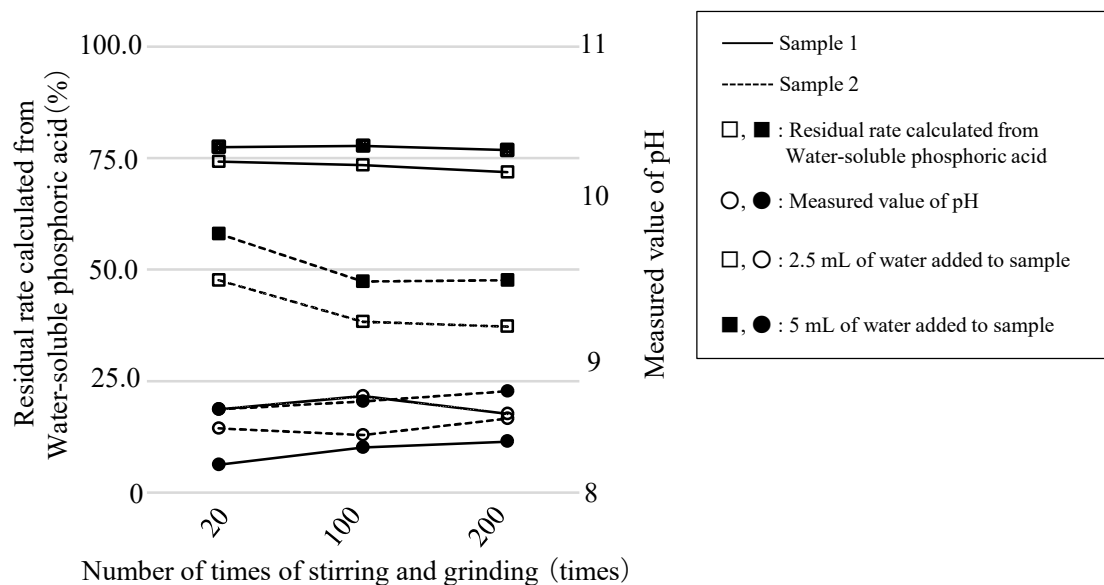


Figure 2-1 Examination of mixing method and amount of water added (using a small mortar)
 (note) Mixing rate of Diammonium Hydrogen Phosphate and Magnesium Oxide every sample =
 9:1(Sample 1), 8:2(Sample 2)

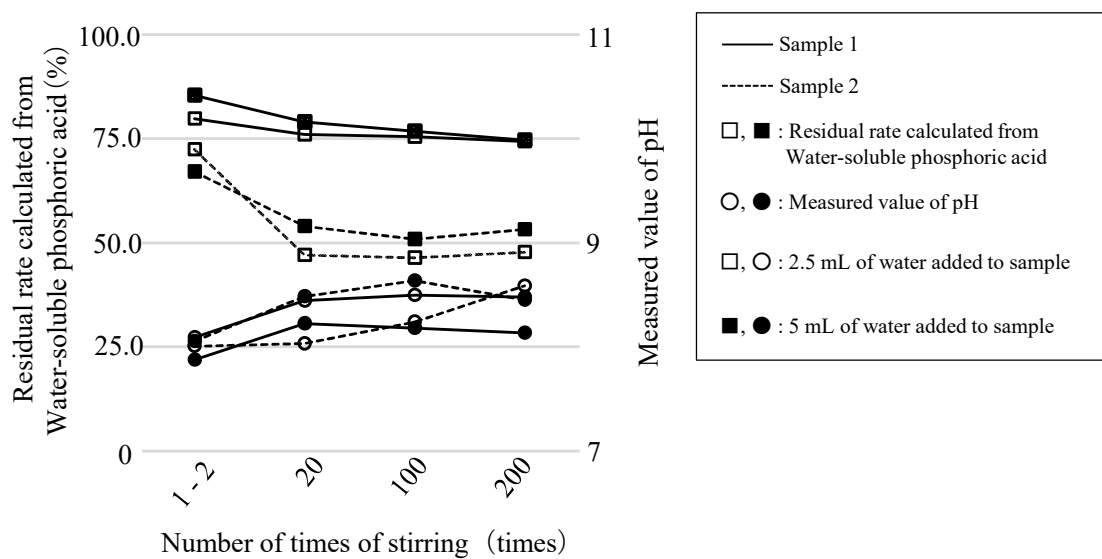


Figure 2-2 Examination of mixing methods and amount of water added (using a beaker)

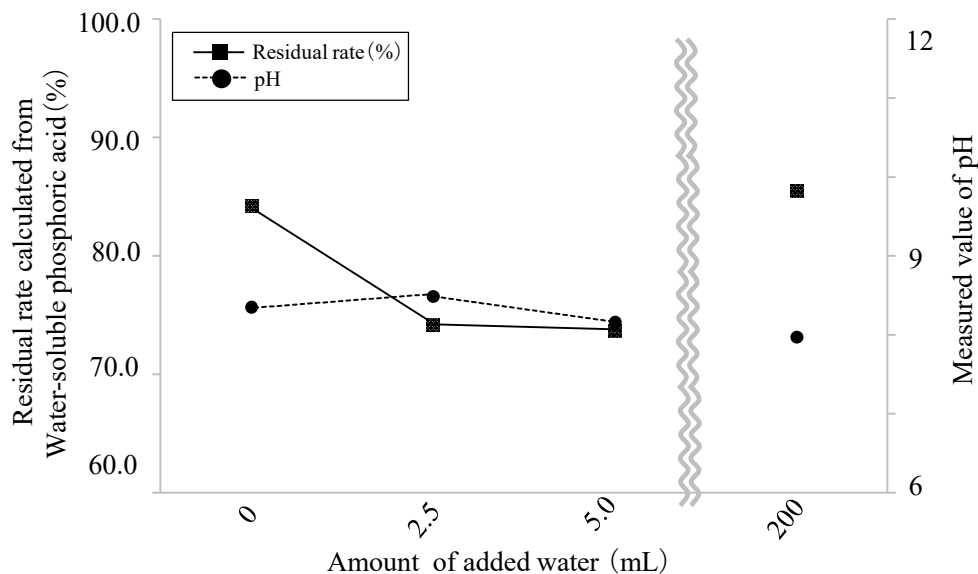


Figure 2-3 Examination added water (Sample 1)

Number of times of stirring using beaker as container with pestle: 100 times

② アルカリ資材による影響について

りん酸資材としてのりん酸水素二アンモニウムと、アルカリ資材として酸化マグネシウム、軽焼マグネシア及び鶏ふん燃焼灰を分析試料として用い、アルカリ資材の影響の確認を行った。結果、苛酷条件下におこなった場合においてもアルカリ資材の配合割合が増え、pHが高くなると水溶性りん酸の分析値も低くなったが(Figure 3-1)、苛酷条件下においた方が残存率が下がっており(Figure 3-2)、これら苛酷条件が非水溶化を促進していると推察された。また、苛酷条件下の有無にかかわらず酸化マグネシウム及び軽焼マグネシアを用いた場合には pH 8 付近から非水溶化が生じ pH 9~10 では水溶性りん酸の残存率は大幅に低下した(Figure 3-2)。

用いたアルカリ資材 3 種類のうち、酸化マグネシウムと軽焼マグネシアは W-P 残存率及び pH においてほぼ同様の結果を示したのに対し、鶏ふん燃焼灰を使用した場合は W-P 残存率において、他 2 種類とは異なった変化をした。これは、鶏ふん燃焼灰ではマトリックスが他 2 種類と比較して複雑であることが一因であると考えられた。

これらの結果から、さらに詳細に加熱処理条件を検討することとし、共同試験にはこれらアルカリ資材を用いることとした。

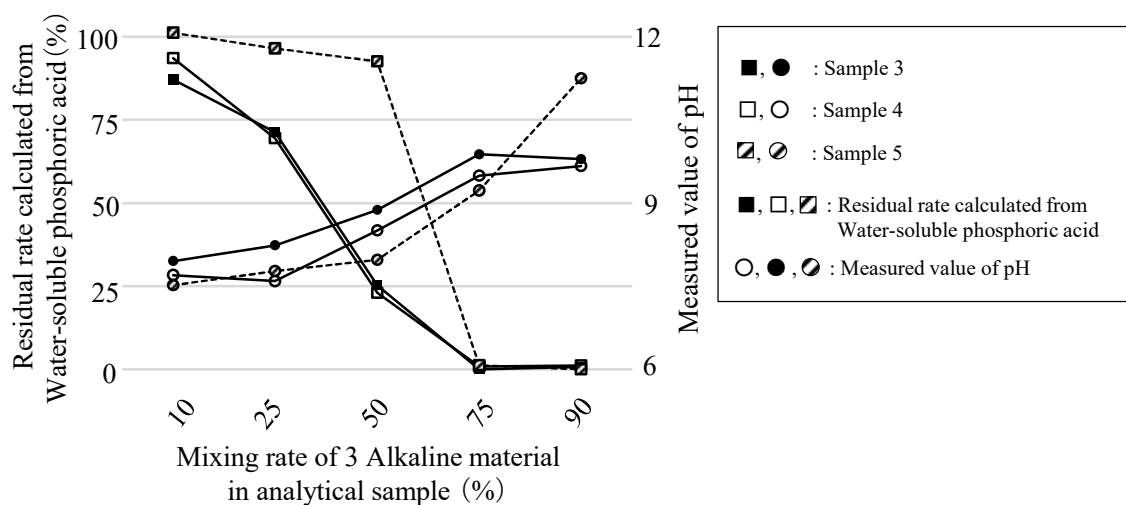


Figure 3-1 Confirming the difference depend on existence of heat treatment and 3 alkaline materials (non-heat treatment, $n=5$)

(note) Alkaline materials: Magnesium oxide (Sample 3), Calcined magnesia (Sample 4), Calcined pultly manure (Sample 5)

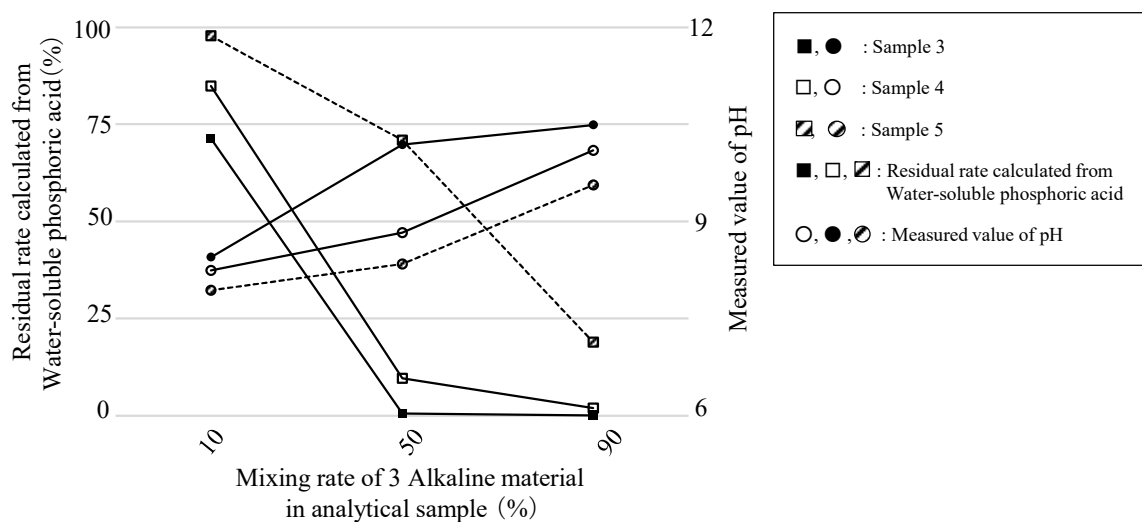


Figure 3-2 Confirming the difference depend on existence of heat treatment and 3 alkaline materials (with heat treatment, $n=3$)

(note) Alkaline materials of Sample 3-5 in the same as Figure 3-1

③ 温度及び時間について

りん酸水素二アンモニウムと酸化マグネシウムを分析試料として用い、温度及び時間条件の検討を行った。

③-1 温度条件

りん酸水素二アンモニウムと酸化マグネシウムの配合割合を 9:1, 水の添加量を約 2.5 mL, 乳鉢を容器とし, 100 回程度すり混ぜたうえで, 室温~150 °C の温度条件での検討を行った結果は Figure 4-1 のとおりで, W-P 残存率は試験区とした室温から 50 °C まではほぼ横ばいだったものの, 50 °C から 80 °C 付近まで低下した. 80 °C から 100 °C 付近までは低い残存率のままグラフの勾配がほぼ横ばいであり, その後 100 °C 付近から 150 °C にかけて上昇した. このことから加熱処理を行うことにより非水溶化が促進されることが考えられ, また 80 °C~100 °C と 100 °C~150 °C では加熱処理中に生じている反応が異なっていると考えられた. pH については, 90 °C 付近から 150 °C まで下がっていく結果が得られた. 90 °C~150 °C では分析試料中でアンモニアの揮散が生じたと考えられ, 加熱処理の温度を上げていった時にはこの揮散によって pH が下がったと考えられた.

関係告示¹⁾に基づいた「苛酷な条件」は, 製造・保管時に肥料成分が非水溶化する条件であり, 肥料成分であるアンモニア性窒素が揮散する条件は明らかに製品の管理として不適切な条件と考え, 本検討において採用すべき温度条件は含有成分の総量に変化しない範囲内であるとし, 加熱処理を行う温度は 80 °C~100 °C の間が適切であると考えた.

上記温度範囲において, 農林水産省が示すガイドライン⁶⁾を参考にしながら, 頑健性を担保することができる温度の条件を 85 °C とした. ガイドラインにおいては頑健性の幅としては設定条件の ±10 % を推奨しているが, 加熱処理を行う温度が 90 °C を超えた場合には試料溶液からのアンモニア揮散の影響を考慮する必要が生じてくるため, 頑健性の幅を ±5 % (算出した温度 80.8 °C~89.3 °C, 乾燥器の設定温度としては, 81 °C~89 °C) とした (Figure 4-2).

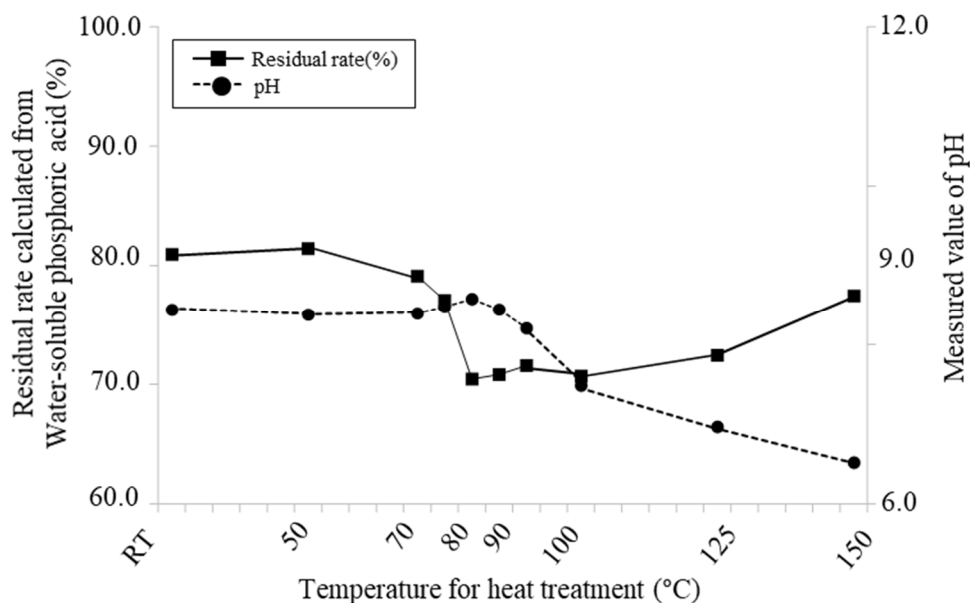


Figure 4-1 Examination of temperature for heat treatment

(note) $n=3$

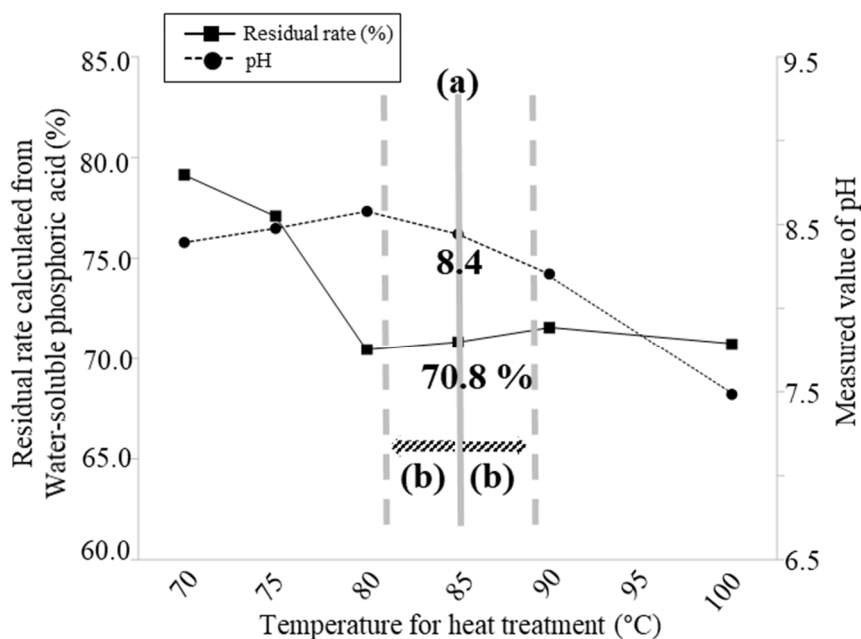


Figure 4-2 Examination of temperature for heat treatment (Checking robustness)

(a) Lined in case of setting 85 °C as the preset temperature for this study

(b) Width of $\pm 5\%$ from the line (a) as considered the robustness

③-2 加熱処理時間条件

上記検討を踏まえ、りん酸水素二アンモニウムと酸化マグネシウムの配合割合を 9:1、水の添加量を約 2.5 mL、乳鉢を容器とし、100 回程度すり混ぜ、85 °C で加熱処理を行った上で、1 h~5 h の加熱処理を行った。結果、W-P 残存率は、2 h~4 h において変動が少なかった。4 h 以降は加熱温度の検討時と同様に分析試料中でアンモニアの揮散が生じ始めていたと推察され、更に、そのことによって W-P 残存率が上がっていったと推察された (Figure 4-3)。このことから、試験者への時間的負担も加味した上で、加熱処理時間の条件は 2 h とした。検討により採用した条件を記載した分析操作フローを Scheme 2 に示す。

また、本検討においては、取り扱う試料数が多く、放冷操作終了後から、移し込み操作を開始するまでに長時間を有することが想定された。そこで、加熱処理後から放冷までの条件を揃えるために、加熱処理後の容器に水 10 mL 程度の添加を行ったが、加熱時間が 2 h~4 h において変動が少なかったことから、加熱処理後水を加えず放冷することも可能であると考えられた。ただし、試料間における処理時間の差から生じてしまう温度の誤差をできるだけ少なくするためには加熱処理後水を加え、室温で 30 分間行う放冷操作を確実に行うことは有用と考えられた。

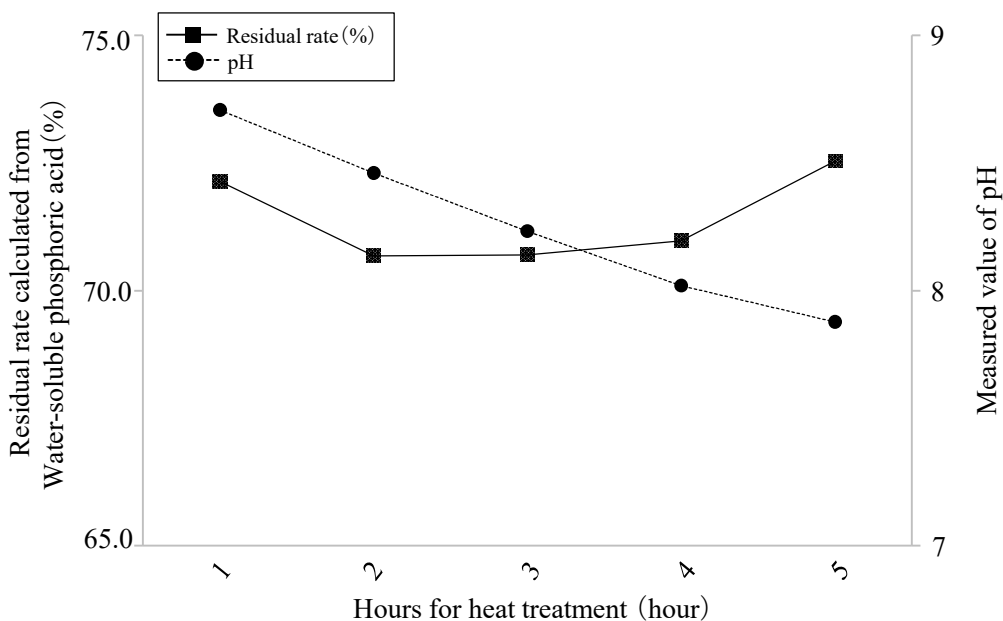
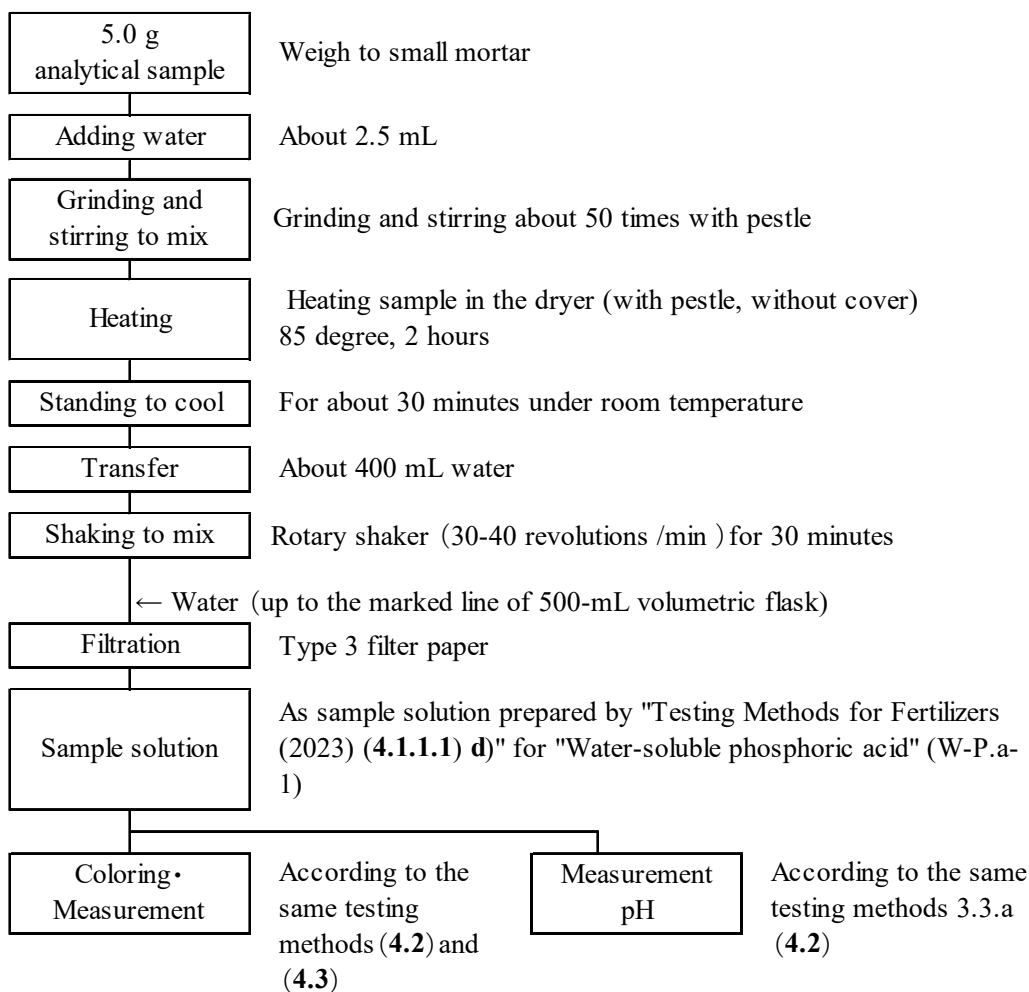


Figure 4-3 Examination of hours for heat treatment



Scheme 2 The flow sheet for the preprocessing under severe conditions adopted in this study (Operation of heating treatment and preparing sample solutions)

④ 分析試料量及び使用する容器のスケールダウン

濃度既知の試料である手合わせ分析で供された化成肥料(りん酸アンモニウム及び軽焼マグネシアを原料に含む)を使用して分析試料量及び使用する容器をスケールダウンさせた結果, 苛酷試験を行い得られた水溶性りん酸の分析値は元のスケールの分析値の平均値の 98.0 %~98.8 %であり, 肥料等試験法(2023)附属書 A の真度の目標である 96 %~104 %を満たしていることを確認した, また, pH においてもスケールダウン前後の両試験区において変動がみられなかった(Table 9). このことから, 本法において, 分析試料量は当初から設定した 5.0 g の半量である 2.5 g とすることも可能であることを確認した.

Table 9 Result for examination of possibility scaling down container

Condition of scaling down container ^{a)}	Water-soluble phosphoric acid ^{b)} (%) ^{c)}	Ratio of analytical value (%)	pH ^{d)}
5 g/500 mL	5.43	100	7.46
	5.42		
	5.48		
2.5 g/250 mL	5.33	98.2	7.32
	5.36	98.8	
	5.37	98.0	

a) Amount of analytical sample/Volume of volumetric flask

b) Analytical value

c) Mass fraction

d) $n=3$ (The pH is a simple arithmetic mean)

(3) 小規模共同試験による分析法の精度確認

① 均質性確認結果

均質性確認用の試料について, 軽焼マグネシアにおいてはく溶性苦土を, 鶏ふん燃焼灰においてはく溶性りん酸を一定量封入した 8 個の試料について各々 3 点併行で分析した. その分析値について一元配置分散分析から得られた統計量を用いて算出した併行標準偏差(s_r), 試料間標準偏差(s_{bb}), 併行精度を含む試料間標準偏差(s_{b+r})を Table 10 に示した. さらに, 肥料等試験法に示されている室間再現精度の目安($CRSD_R$)及びそれらから算出(式 1)した目標室間再現標準偏差(σ_R)を Table 10 に示した.

均質性の確認は IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル^{5, 7)}の手順を参考に行った. まず, 等分散性を確認するため, Cochran の検定を行った. その結果, く溶性りん酸及びく溶性苦土の 2 成分において外れ値は認められなかったことから, これらの分析値について一元配置分散分析を行った. 次に, IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコルの判定式(式 2)を用いて均質性の確認を行った. その結果, 上記 2 成分において判定式(式 2)を満たしてしたことから, 準備した試料が共同試験用試料として妥当な均質性を有していることを確認した. なお, 参考のため, 式 3 によって併行精度を含む試料間標準偏差(s_{b+r})を算出したところ, いずれの試料も推定室間再現標準偏差(σ_R)と比較して小さい値であった.

$$\widehat{\sigma}_R = CRSD_R \times \bar{x} / 100 \quad \dots (式 1)$$

$$s_{bb} < 0.3\sigma_p = 0.3\widehat{\sigma}_R \quad \dots (式 2)$$

$$s_{b+r} = \sqrt{s_r^2 + s_{bb}^2} \quad \dots (式 3)$$

$\widehat{\sigma}_R$: 推定室間再現標準偏差

$CRSD_R$: 肥料等試験法に示されている室間再現精度(室間再現相対標準偏差(%))の目安

\bar{x} : 総平均値

s_r : 併行標準偏差

σ_p : 妥当性確認を行う目的に適合した標準偏差

s_{bb} : 試料間標準偏差

s_{b+r} : 併行精度を含む試料間標準偏差

Table 10 Homogeneity test results

Sample	Component	No. of Sample	\bar{x} ^{a)}	$CRSD_R$ ^{c)}	$\widehat{\sigma}_R$ ^{d)}	s_{bb} ^{e)}	$0.3 \times \widehat{\sigma}_R$ ^{f)}	s_r ^{g)}	s_{b+r} ^{h)}
			(%) ^{b)}	(%)	(%) ^{b)}	(%) ^{b)}	(%) ^{b)}	(%) ^{b)}	(%) ^{b)}
Calcined magnesia	Citric acid-soluble magnesium	8	87.20	2.5	2.18	0.20	0.65	0.66	0.69
Calcined poultry manure	Citric acid-soluble phosphoric acid	8	14.53	3	0.44	0.05	0.13	0.06	0.07

a) Grand mean value (n =number of laboratories \times repetition(3))

b) Mass fraction

c) Criteria of precision for Reproducibility relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizers 2023

d) The estimated standard deviation of reproducibility calculated based on $CRSD_R$

e) Sample deviation of sample-to-sample

f) The value for the test : $s_{bb} < 0.3\sigma_p = 0.3\widehat{\sigma}_R$

g) Repeatability standard deviation

h) Standard deviation of sample-to-sample including repeatability : $s_{b+r} = \sqrt{s_r^2 + s_{bb}^2}$

② 共同試験結果

各試験室から報告された共同試験の報告値を Table 11-1 及び 11-2 で示した。各成分の報告値については ISO 5725-2 (JIS Z 8402-2)⁸⁾を参考に統計解析することとした。本共同試験では参加試験室が5試験室の小規模な共同試験であるため、各試験室からの報告値に対して外れ値の検定はおこなわず、そのまま三因子完全枝別れ分散分析を行った⁸⁾。なお、各試験室からの報告値から算出した分散の範囲は、アルカリ資材として酸化マグネシウムを用いた結果においては0.02%(質量分率)~0.14%(質量分率)、軽焼マグネシアを用いた結果においては0.01%(質量分率)~0.32%(質量分率)、鶏ふん燃焼灰を用いた結果においては0.01%(質量分率)~1.06%(質量分率)であった。

Table 11-1 Individual result of Water-soluble phosphoric acid Unit: % (Mass fraction)

Alkaline materials	Lab. ^{a)}	Day 1			Day 2		
		1	2	3	1	2	3
Magnesium Oxide ^{b)}	A	35.66	35.60	35.98	36.12	36.47	36.34
	B	35.30	35.54	35.65	35.38	35.35	35.64
	C	35.17	34.98	35.02	35.34	35.42	35.60
	D	36.21	36.16	36.08	36.06	35.89	36.53
	E	34.94	35.09	34.88	35.44	35.72	35.68
Calcined Magnesia ^{b)}	A	41.33	41.33	41.63	41.35	40.94	40.88
	B	41.07	41.06	40.97	41.17	41.20	41.08
	C	40.98	41.33	41.09	41.04	40.93	41.00
	D	41.02	41.15	41.37	41.72	40.45	42.06
	E	40.98	40.71	40.42	40.55	40.68	40.49
Calcined Poultry Manure ^{b)}	A	46.59	46.47	46.34	46.70	46.77	46.73
	B	47.09	46.99	46.94	46.94	47.03	47.12
	C	45.92	45.92	45.96	46.63	46.87	46.80
	D	46.87	46.75	46.96	44.92	44.83	46.87
	E	47.10	47.00	47.12	47.34	47.17	47.20

a) Laboratory identification (random order)

b) Mixing an alkaline material of 3 one to a reagent as contained phosphoric acid (Diammonium Hydrogenphosphate)

Table 11-2 Individual result of pH

Alkaline materials	Lab. ^{a)}	Day 1			Day 2		
		1	2	3	1	2	3
Magnesium Oxide ^{b)}	A	8.68	8.65	8.70	8.58	8.60	8.62
	B	8.35	8.37	8.34	8.29	8.31	8.24
	C	8.27	8.37	8.30	8.41	8.37	8.35
	D	8.38	8.45	8.37	8.41	8.50	8.39
	E	8.21	8.36	8.32	8.41	8.42	8.24
Calcined Magnesia ^{b)}	A	8.37	8.35	8.32	8.41	8.38	8.44
	B	8.24	8.23	8.22	8.19	8.25	8.17
	C	8.13	8.18	8.21	8.07	8.00	8.05
	D	8.27	8.20	8.17	8.20	8.21	8.19
	E	8.21	8.27	8.25	8.23	8.26	8.26
Calcined Poultry Manure ^{b)}	A	7.98	7.98	8.01	8.00	8.00	8.02
	B	7.96	7.95	7.91	7.91	7.91	7.94
	C	7.96	7.92	7.92	7.97	7.80	7.84
	D	7.94	7.94	7.93	7.90	7.88	7.94
	E	8.02	8.01	8.04	8.00	8.01	8.01

a) Laboratory identification (random order)

b) Mixing an alkaline material of 3 one to a reagent as contained phosphoric acid (Diammonium Hydrogenphosphate)

りん酸水素二アンモニウムの含有割合から算出した非水溶化しない場合の水溶性りん酸値は 48.8 % であるが、各試験室から報告された共同試験の全報告値により算出した水溶性りん酸の平均値はアルカリ性資材として酸化マグネシウムを用いた場合には 35.6 %、軽焼マグネシアを用いた場合には 41.1 %、鶏ふん燃焼灰を用いた場合には 46.7 % であった。平均値、中間標準偏差 (s_1 : 同一試験室で日を変えて試験を行っていることから日間変動も含む)、室間再現標準偏差 (s_R)、室間再現相対標準偏差 (RSD_R) 及び肥料等試験法における室間再現相対標準偏差の許容範囲 ($2*CRSD_R$) を Table 12-1 に示した。

りん酸水素二アンモニウムと 3 種類のアルカリ資材のいずれかを配合し試料として用いて試験を行った報告値を統計解析した結果、本法による水溶性りん酸の分析結果における室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は肥料等試験法 附属書 A の妥当性確認の手順で示されている各濃度レベルにおける室間再現相対標準偏差の許容範囲 ($2*CRSD_R$) 内であり、中間再現相対標準偏差 ($RSD_{I(T)}$) においても中間再現相対標準偏差の許容範囲 ($2*CRSD_{I(T)}$) であった (Table 13-1)。また、試料液中で生じる反応を確認するために実施した pH については、どの試験室からも同様の結果が得られたため、各試験室において加熱処理操作の工程が問題なく行われたことが推察された (Table 12-2)。

Table 12-1 Statistical analysis of Collaborative study results (Water-soluble phosphoric acid)

Alkaline materials as sample	No. of laboratories ^{a)}	Mean ^{b)} (%) ^{l)}	s_r ^{c)} (%) ^{l)}	RSD_r ^{d)} (%)	$2 \times CRSD_r$ ^{e)} (%)	s_I ^{f)} (%) ^{l)}	$RSD_{I(T)}$ ^{g)} (%)	$2 \times CRSD_{I(T)}$ ^{h)} (%)	s_R ⁱ⁾ (%) ^{l)}	RSD_R ^{j)} (%)	$2 \times CRSD_R$ ^{k)} (%)
Magnesium Oxide	5	35.64	0.18	0.5	2	0.33	0.9	4	0.49	1.4	5
Calcined Magnesia	5	41.07	0.31	0.8	2	0.30	0.8	4	0.38	1.0	5
Calcined Poultry Manure	5	46.66	0.37	0.8	2	0.59	1.3	4	0.63	1.3	5

- a) Number of laboratories
- b) Grand mean value of the results of duplicate sample
(n =The number of laboratories(5)×The number of repetition(3)×The number of day(2))
- c) Standard deviation of repeatability
- d) Repeatability relative standard deviation
- e) Criteria of repeatability relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizer 2023 (twice the target)
- f) Standard deviation of intermediate precision
- g) Intermediate precision relative standard deviation
- h) Criteria of intermediate precision relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizer 2023 (twice the target)
- i) Standard deviation of reproducibility
- j) Reproducibility relative standard deviation
- k) Criteria of reproducibility relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizer 2023 (twice the target)
- l) Mass fraction

Table 12-2 pH range of collaborative study result

Alkaline materials as sample	No. of laboratories ^{a)}	Range from individual result ^{b)}
Magnesium oxide	5	8.2–8.7
Calcined magnesia	5	8.0–8.4
Calcined poultry manure	5	7.8–8.0

- a) Number of laboratories
- b) Minimum value and max value of all reported one
(n =The number of laboratories(5)×The number of repetition(3)×The number of day(2))

以上より、本法の精度は肥料等試験法 附属書 A の要求事項を満たした試験法に準拠し、試料の前処理の方法として十分な頑健性を持っていることを確認した。また、本法は肥料生産事業者等に対するアンケート結果を元に組み立て「統一的な操作方法」として決定したことから、肥料等試験法(最新版)に記載し一定期間経過後に、肥料生産事業者や肥料分析機関を始めとした試験者から本法を用いて試験を行った際の所感等を情報収集し、必要に応じて改良していくことが望ましいと考える。

3. まとめ

これまで、事業者間で異なっていた苛酷試験の方法について、令和 4 年度調査結果から得られた情報を元に、単一試験室において「最も苛酷な条件(水溶性りん酸の分析値から算出した残存率が最も低下する条件)」となるよう最適な条件を検討し、加熱処理における温度及び時間条件等の確認を行い次の(1)及び(2)に示す代表的な苛酷試験方法を決定した。また、更に国際的に標準とされる室間共同試験による妥当性確認の方法を参考にし、本法の性能を評価するために 5 試験室による共同試験を行った。

- (1) 分析操作条件及び用いる器具については小型乳鉢を用い、試料が浸る程度の水(約 2.5 mL)を添加

し、乳棒を用いてすり混ぜた後に加熱処理を行い、試料液を水で全量フラスコに移し込むこととした。

(2) 乾燥器を用いて加熱処理を行う温度及び時間条件については 85 °C・2 h とした。

(3) 小規模共同試験の報告値から精度を推定した結果、水溶性りん酸の平均値 35.6 % (質量分率) ~ 46.7 % (質量分率) の範囲において、室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 1.0 % ~ 1.4 % であり、中間再現相対標準偏差 ($RSD_{I(T)}$) は 0.8 % ~ 1.3 % であり、肥料等試験法の附属書 A に示されている精度の目安を満たした。このことから、複数試験室において許容される精度の範囲内で苛酷試験が実施可能であることを確認した。

今回の検討により、肥料等試験法における試料の前処理方法としての性能を確認し、苛酷試験法として適用できることを確認した。

謝 辞

アンケート回答及び電話での聞き取り調査にご協力をいただきました各肥料品質保全協議会の会員試験室の各位、ならびに分析試料の提供にご協力いただきましたソブエクレー株式会社及びみやざきバイオマスリサイクル株式会社の各位に謝意を表します。

文 献

- 1) 農林水産省告示:肥料の品質の確保等に関する法律施行規則第十一条第八項ただし書き及び同条第九項ただし書きの規定に基づき指定混合肥料の保証又は主要な成分の含有量の記載の方法の特例を定める件, 昭和 59 年 3 月 16 日農林水産省告示第 699 号, 最終改正令和 3 年 6 月 14 日, 農林水産省告示第 1008 号
- 2) 妹尾保夫, 大沢信夫, 中村英昭, 安村章, 笠信一, 近藤知紀:過りん酸石灰との混合による水溶性りん酸の変化について(第 1 報), 肥検回報, **23**, No. 4, pp. 39-48 (1970)
- 3) 妹尾保夫, 笠信一, 近藤知紀:りん酸アンモニアと各種肥料を混合した場合の水溶性成分量の変化について(第 2 報) 苦土肥料との混合による水溶性りん酸及び可溶性りん酸の変化について, 肥検回報, **25**, No. 1, pp. 19-42 (1972)
- 4) McClure, F. D.: Design and analysis of qualitative collaborative studies: minimum collaborative program. J. AOAC, **73**(6), 953-960 (1990)
- 5) Tomson, M., R.Elison, S.WOOD, R.:The international Harmonized Protocol for the Prociency Testing of Analytical Chemical Laboratories, *Pure & Appl.Chem.*, **78**(1), 145-196 (2006)
- 6) 農林水産省:分析法の妥当性確認に関するガイドライン(令和元年 10 月), pp. 31-34
- 7) Tomson, M., WOOD, R.:The international Harmonized Protocol for the Prociency Testing of (Chemical) Analytical Chemical Laboratories, *Pure & Appl.Chem.*, **65**(9), 2123-2144 (1993)
- 8) Z 8402-3 : 1999 (ISO 5725-3 : 1994)「測定方法及び測定結果の精確さ(真度及び精度) - 第 3 部:標準測定方法の中間精度」

**Fact-finding Survey and Development
for The Preprocessing Method under Severe Condition
— Single Laboratory Validation and Collaborative Validation —**

SHIRASAWA Yuko ¹, OKUNISHI Manan ¹ and ONO Mitsugi ¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Sapporo Regional Center

Fertilizer manufactures are required guaranteeing of their registrational its brands, even if changing multiple factors, like as value of each component driving from water-insoluble and physical properties. However, it was different for each preprocessing method for water-insoluble by its business operators and analysis agencies.

In study, we aimed to develop a preprocessing under sever condition, more suitable and uniform one. After fact-finding survey conducted in 2022 and examination at single laboratory in 2023, we determined the typical test method shown below, by confirming the temperature and time conditions and robustness for heat treatment.

After heat treatment (using small mortar/adding water soaking analytical sample/grinding and stirring with pestle/setting 85 °C·2 h in dryer), sample solution transferred to volumetric flask

Furthermore, we conducted a compact collaborative study by 5 laboratories on testing method for the Water-soluble phosphoric acid with heat treatment due to evaluating performance of it. These results indicated that this test method is practicable within acceptable precision in multiple laboratories and identified “the preprocessing under severe condition of Testing Methods for Fertilizers 2023.

Key words Water-insolubilization, Preprocessing under severe condition, Water-soluble phosphoric acid, Fertilizer, Small scale collaborative study

(Research Report of Fertilizer, 17, 75-99, 2024)