

4 肥料中のひ素測定

—改良分解法の適用範囲拡大—

杉村靖¹, 浅尾直紀², 井塚進次郎²

キーワード ひ素, 汚泥肥料, 無機質肥料, 原子吸光光度法, 水素化物発生装置

1. はじめに

平成 11 年 7 月に肥料取締法が改正¹⁾され, 特殊肥料等に指定されていた汚泥肥料及びその処理物, 焼成汚泥, 人ふん尿処理物, 家畜及び家さんのふんの処理物等が農林水産大臣の登録肥料となる普通肥料に移行した。このため, 当時の農林水産省肥飼料検査所では汚泥肥料等の検査点数が増加し, 検査時間の短縮が求められてきた。

肥料の主成分、有害物質等の分析については農林水産省告示²⁾に基づき独立行政法人農業環境技術研究所が定める肥料分析法³⁾によるものとされており, ひ素全量の分析においては試料の分解に要する時間が 6 時間と規定されている。平成 18 年度に分解時間の短縮を目的に飼料分析基準⁴⁾に準じた方法の検討がされ良好な結果が得られた^{5)~6)}。このことから, 肥料等技術検討会の審議を経て汚泥肥料等を対象とする肥料等試験法⁷⁾に収載された。更に、筆者らは肥料等試験法による無機質肥料・有機質肥料中への適用性の検討を実施したので, その概要を報告する。

2. 材料及び方法

1) 試料の採取及び調製

重過りん酸石灰 1 点, 加工りん酸肥料 3 点, 混合りん酸肥料 2 点, 魚かす粉末 3 点, 甲殻類質肥料粉末 2 点, 大豆油かす 1 点, なたね油かす 1 点, 米ぬか油かす 1 点, 魚廃物加工肥料 2 点, 乾燥菌体肥料 1 点, 混合有機質肥料 1 点, 化成肥料 10 点, 配合肥料 4 点, 混合汚泥複合肥料 1 点, 動物の排せつ物 1 点及びたい肥 3 点(計 37 点)を次のとおり収集して分析に供した。

試料 0.5~1.5 kg 程度を採取し, ビニール袋に入れて密封し, 分析時まで保存し, 目開き 500 μm のふるいを全通するまで粉砕して分析用試料を調製した。

2) 装置

- (1) 原子吸光分析装置: Thermo Electron 製 SOLAAR S Series
- (2) 水素化物発生装置: Thermo Electron 製 HYD10U
- (3) 水素化物原子化装置: Thermo Electron 製 HYD20U
- (4) ホットプレートまたは砂浴

¹ (独)農林水産消費安全技術センター仙台センター

² (独)農林水産消費安全技術センター仙台センター (現)肥飼料安全検査部

3) 試料溶液の調製

(1) 肥料分析法による試料溶液の調製

分析試料 2 g を正確に量って 300 mL のトールビーカーに入れ、少量の水で潤したのち硫酸 2 mL、硝酸 5 mL 及び過塩素酸 20 mL を加え、時計皿で覆いホットプレートまたは砂浴上で加熱した。更に、時計皿をずらして液量が 2 mL 以下になるまで加熱した後、放冷後、硝酸 3 mL 及び過塩素酸 3 mL を加え、加熱を続けて 6 時間分解し、その後過塩素酸の白煙が発生し液量が 2 mL 以下になるまで濃縮した。放冷後、塩酸 (1+5) 25 mL を加え、加温して溶かし、放冷後 100 mL の全量フラスコに移し標線まで水を加えた後、ろ紙 3 種を用いてろ過し、試料溶液とした。

同時に、試薬のみの空試験溶液の調製を行った。

(2) 肥料等試験法による試料溶液の調製

分析試料 2 g を正確に量って 300 mL のトールビーカーに入れ、硫酸 5 mL、硝酸 10 mL を加え、時計皿で覆い一夜放置し、170~220 °C の砂浴上で穏やかに約 30 分間加熱後、300 °C 以上で強熱し褐色の硝酸由来のガスが発生しなくなつてから砂浴から下ろし、放冷後、過塩素酸 5 mL を加え、再び時計皿で覆い 300 °C 以上で加熱し、更に、時計皿をはずして液量が 2 mL 以下になるまで加熱して濃縮した。放冷後塩酸 (1+10) 5 mL、水 20 mL を加え、加温して溶かし、放冷後水を用いて 100 mL の全量フラスコに移し、標線まで水を加えた後、ろ紙 3 種を用いてろ過し、試料溶液とした。

同時に、試薬のみの空試験溶液の調製を行った。

4) ひ素の測定

水素化ほう素ナトリウム溶液、40 (w/v) % よう化カリウム溶液、塩酸 (1+1) 及び試料溶液を原子吸光度計に連結した水素化物発生装置に一定量入れ、混合、反応させた。発生した水素化ひ素を赤熱した石英セルにアルゴンで導き、波長 193.7 nm の吸光度を測定した。

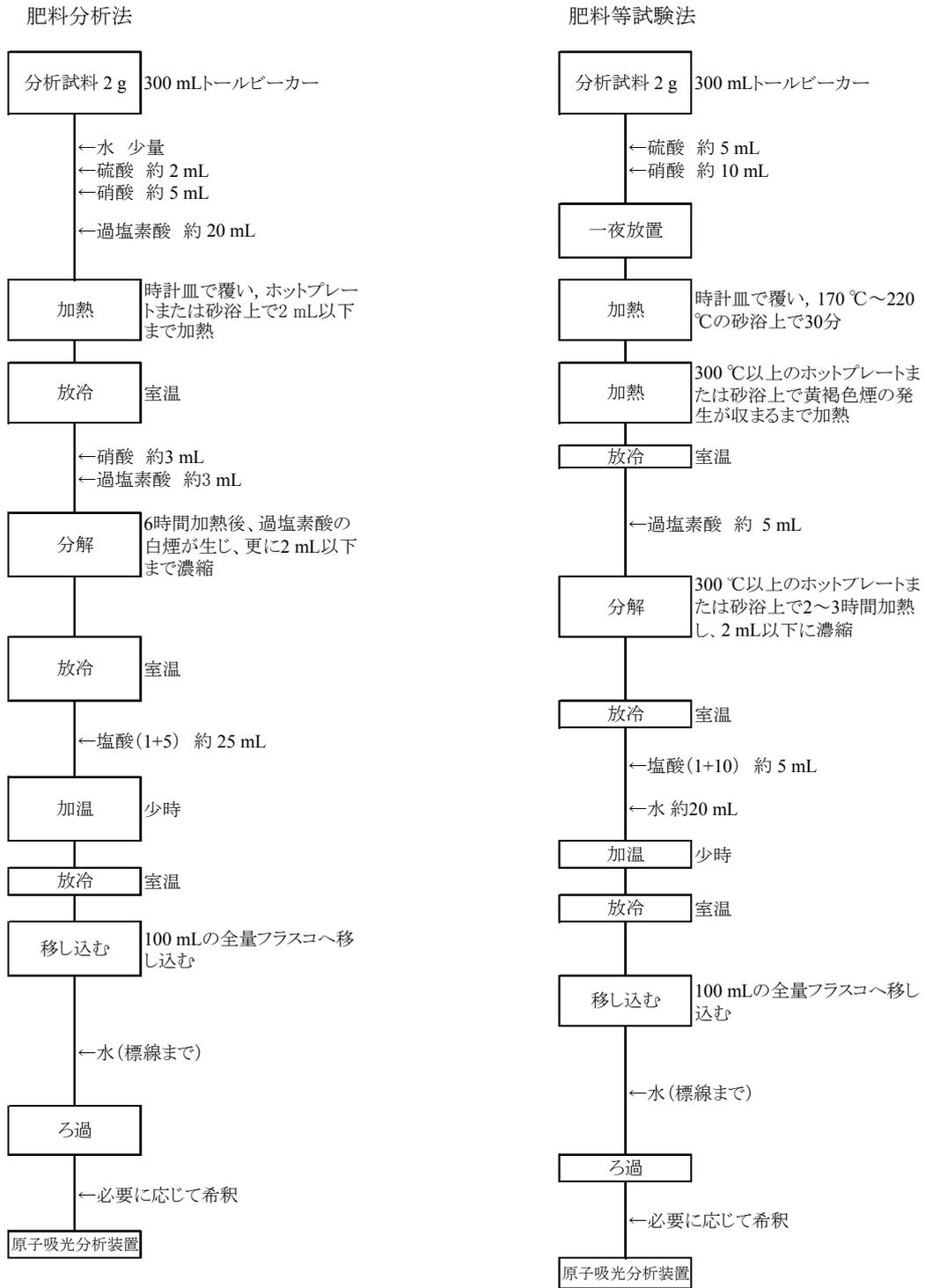


図 1 肥料分析法及び肥料等試験法による分析方法

3. 結果及び考察

1) 試料溶液の調製(分解方法)

2.1)で調製した分析用試料を用いて肥料分析法及び肥料等試験法の分解方法で求めた測定値の相関を、図2に示した。肥料等試験法による分析試料中のひ素の定量値の範囲は0.0~28.8 mg/kgであり、肥料分析法に対する割合及びその差は80~118%(平均値98%)であった。両者の定量値の間に高い相関($r=0.998$, $Y=0.972X+0.025$)が認められた。

これら2方法間に分解操作上の違いによる定量値の差は認められなかった。

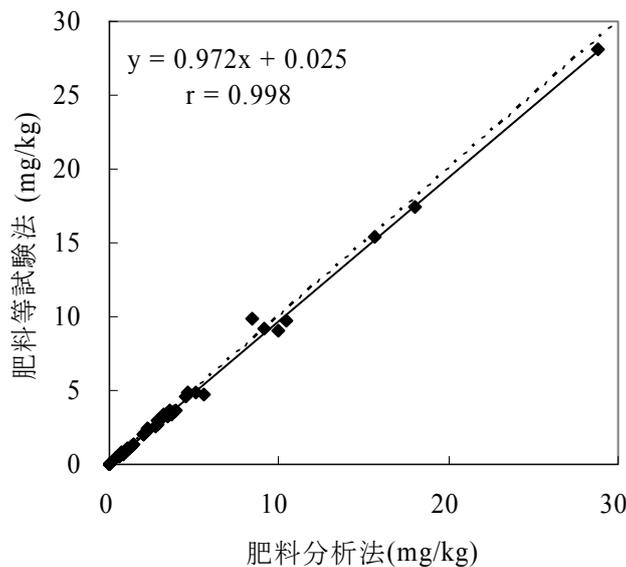


図2 肥料分析法と肥料等試験法の相関図

2) 添加回収試験

肥料等試験法による回収率及び室内繰返し精度を確認するため、加工鉍さいりん酸肥料(添加する前の元の濃度 0.12 mg/kg)、大豆油かす及びその粉末(同 0.01 mg/kg)、なたね油かす及びその粉末(同 0.03 mg/kg)、化成肥料(同 0.10 mg/kg)及び硫酸苦土肥料(同 0.14 mg/kg)の5種類の肥料を用いて添加回収試験を実施した結果を表1に示した。ひ素として50 mg/kg相当量及び5 mg/kg相当量を添加した試料の回収率は98.5~109.8%及び103.5~108.6%、その併行相対標準偏差(RSD)は0.4~6.5%及び0.5~4.2%であった。

また、一般に広く流通している肥料は複合肥料の化成肥料と考えられ、公定規格で化成肥料においてひ素の含有を許される最大量は、窒素、りん酸及び加里の合計量の含有率1.0%につき0.002%(20 mg/kg)と定められている。現在登録されている化成肥料のうち、窒素、りん酸及び加里の合計量がかつとも大きいもののひ素の最大量は1,900 mg/kgである。このことから2,000 mg/kg相当量を添加した試料についても添加回収試験を行った。その回収率は105.8~108.2%、その併行相対標準偏差(RSD)は0.4~1.3%であった。

表1 添加回収試験結果

試料名	添加濃度 (mg/kg)	平均回収率 ^{a)} (%)	相対標準偏差 (%)
加工鋳さいりん 酸肥料	5	103.5	4.2
	50	98.5	6.5
	2,000	108.2	0.5
大豆油かす及 びその粉末	5	106.9	0.5
	50	103.3	1.1
	2,000	106.6	1.0
なたね油かす及 びその粉末	5	108.6	1.0
	50	105.5	0.4
	2,000	106.1	1.3
化成肥料	5	107.9	1.5
	50	105.2	0.8
	2,000	106.7	1.0
硫酸苦土肥料	5	107.7	2.4
	50	109.8	0.7
	2,000	105.8	0.4

a) ブランク値を差し引いた3点併行試験成績の平均回収率

3) 定量下限の確認

肥料等試験法の定量下限を確認するため、化成肥料について、繰返し 10 回分析して得られた結果を表 2 に示した。平均定量値は 0.350 mg/kg であり、その標準偏差は 0.005 mg/kg であった。定量下限は標準偏差×10、また、検出下限は標準偏差×2×t(n-1,0.05)として示されるので、本法の定量下限及び検出下限は 0.05 mg/kg 程度及び 0.02 mg/kg 程度と推定された。

表2 定量下限確認試験の結果

肥料の種類	平均定量値 ^{a)} (mg/kg)	標準偏差 (mg/kg)	定量下限の推定 ^{b)} (mg/kg)	検出下限の推定 ^{c)} (mg/kg)
化成肥料	0.350	0.005	0.05	0.02

a) 10点併行分析成績の平均値

b) 標準偏差×10

c) 標準偏差×2×t(n-1,0.05)

4. まとめ

肥料分析法及び肥料等試験法の 2 法により無機質肥料、有機質肥料等を分析した結果、肥料分析法の定量値に対して、肥料等試験法の定量値は高い相関が認められた。

肥料等試験法の妥当性を確認するため、無機質肥料、有機質肥料など 5 種類にひ素として 5 mg/kg 及び 50 mg/kg 相当量添加し、添加回収試験を実施した結果、回収率は 98.5～109.8 %、その繰返し精度は相対

標準偏差(RSD)として0.4~6.5%の成績が得られた。

また、一般的に広く流通している化成肥料の成分量からひ素の規制値を公定規格に従って求めると2,000 mg/kg 程度となることから、ひ素として2,000 mg/kg 相当量添加し、添加回収試験を実施した結果、回収率は105.8~108.2%、その繰返し精度は相対標準偏差(RSD)として0.4~1.3%の成績が得られた。

更に、定量下限は0.05 mg/kgと推定された。以上のことから、肥料等試験法は無機質肥料、有機質肥料中のひ素分析においても、精確さ、定量下限等の単一試験室の妥当性が確認された。

既報⁶⁾により室間再現精度が検討されており、本試験法は有機質肥料及び無機質肥料中のひ素測定に適用できる十分な性能を有することが確認された。このことから、2008年度肥料等技術検討会の審議を受け、本試験法は肥料等試験法(2009)に収載された⁷⁾。

文 献

- 1) 肥料取締法:改正平成11年7月28日, 法律第111号(1999)
- 2) 農林水産省告示:肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件, 改正平成20年2月29日, 農林水産省告示第320号(2008)
- 3) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法, p.132~136, 財団法人日本肥糧検定協会, 東京(1992)
- 4) 農林水産省消費・安全局長通知:飼料分析基準の制定について, 平成20年4月1日, 20消安第3749号
- 5) 浅尾直紀, 石田有希恵, 井塚進次郎, 齊木雅一:汚泥肥料中のひ素測定 ー分解方法の改良ー, 肥料研究報告, **1**, 74~81, (2008)
- 6) 浅尾直紀, 井塚進次郎, 引地典雄:汚泥肥料中のひ素測定 ー共同試験成績ー, 肥料研究報告, **1**, 82~89, (2008)
- 7) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法(2009)
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/bunnseki/sub9.html>>

Validation of Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Arsenic in Fertilizer

Yasushi SUGIMURA¹, Naoki ASAO^{1, (2)} and Shinjiro IDUKA^{1, (2)}

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sendai Regional Center

² Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sendai Regional Center
(Now) Fertilizer and Feed Inspection Department

We validated a method using an atomic absorption spectrometer for determination of arsenic in fertilizer. An open digestion with nitric acid-sulfuric acid at 170~220 °C and perchloric acid at 300 °C was used to solubilize arsenic in a sample, followed by procedures using an atomic absorption spectrometer connected with a reduced arsenic hydride vapor producing device. A good linear correlation was observed between the data obtained by this method and the data by an open digestion according to the Official Method of Analysis of Fertilizers published in December 1992 over the range of 0.0~28.8 mg/kg. The accuracy and the precision were assessed based on the result of 3 replicate determinations of 5 samples spiked with arsenic at 3 different concentrations (5, 50 and 2,000 mg/kg). The recoveries from samples at concentration of 5, 50 and 2,000 mg/kg of arsenic ranged from 103.5 to 108.6 %, from 98.5 to 109.8 % and from 105.8 to 108.2 %, respectively. The relative standard deviations (RSD) were from 0.5 to 4.2, from 0.4 to 6.5 % and from 0.4 to 1.3 %, respectively. On the basis of 10 replicate measurements of a naturally contaminated sample, the LOQ value was estimated to be 0.05 mg/kg. These results indicated that the method is valid in determining arsenic in fertilizer.

Key words arsenic, fertilizer, producing the arsenic hydride vapor by reduction, atomic spectrometry

(Research Report of Fertilizer, 2, 18~24, 2009)