

3 燃焼法による汚泥肥料及び堆肥中の有機炭素の測定

—共同試験成績—

矢野愛子¹, 白井裕治²

キーワード 有機炭素, 汚泥肥料, 堆肥, 燃焼法, 共同試験

1. はじめに

農林水産消費安全技術センター(FAMIC)では, 肥料分析法¹⁾との整合性に配慮しながら新たに試験法の妥当性確認を行い「肥料等試験法」²⁾を策定し, 肥料試験業務等への活用を進めている。燃焼法は汚泥肥料及び堆肥中の有機炭素の新たな試験法として検討され, 現行法である二クロム酸酸化法との比較並びに繰返し精度及び定量下限等の検討の結果, 試験室内における試験方法の妥当性が確認されたところである³⁾。

今回, 汚泥肥料及び堆肥中の有機炭素の定量における燃焼法の性能評価のため, 共通試料を用いて共同試験を実施し, 試験室間の再現精度を調査したので, その概要を報告する。

2. 材料及び方法

1) 共同試験用試料の調製

汚泥発酵肥料 1 点, し尿汚泥肥料 1 点, 焼成汚泥肥料 1 点, 工業汚泥肥料 1 点及び堆肥 1 点(計 5 点)を収集した。40 °Cで 60~70 時間又は 65 °Cで 5~24 時間乾燥し, それぞれ目開き 500 µm のふるいを全通するまで粉碎して共同試験用試料とし, 約 0.09 g をチャック付きポリ袋に採取密封してそれぞれ 50 袋を調製した。

ブラインド試料を提供するため, 共同試験用試料の袋に乱数を付し, それぞれ 2 袋(合計 10 袋)を参加試験室に配付した。

2) 装置及び器具

各試験室に設置している燃焼法全窒素全炭素測定装置, ホットプレート及び乾燥器を使用した。

3) 有機炭素量の測定

分析試料 0.05 g を 0.1 mg のけたまで燃焼用容器にはかりとり, 海砂 0.2 g 程度で試料を覆い, 数滴の水を滴下して試料を湿らせた。塩酸 (3 mol/L) 0.7 mL 程度を少しずつ滴下した後, 更に水 0.2 mL 程度を滴下し石英ボートを揺すって分析試料を塩酸溶液に完全に接触させた。なお, 塩酸添加時に発泡する場合は少時静置した。100 °Cのホットプレートで 90 分間加熱乾固し, 105 °Cの定温乾燥器で 30 分間加熱乾燥し塩酸を完全に除去した後, Table 1 の測定条件の装置を用いて分析試料中の有機炭素量を測定した (Scheme 1)。

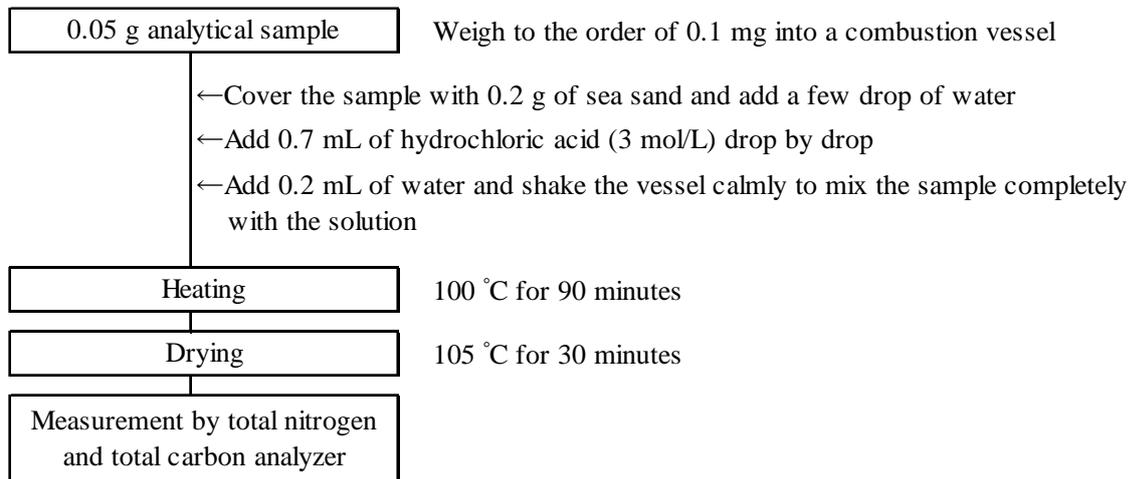
測定にあたって, プログラム及びパラメータ等の設定は, 各試験室の燃焼法全窒素全炭素測定装置の操作方法に従った。

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部 (現)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肥飼料安全検査部

Table 1 Analytical conditions for total nitrogen and total carbon analyzer

Combustion gas	Highly pure oxygen, purity no less than 99.99 v/v%
Carrier gas	Highly pure helium, purity no less than 99.99 v/v%
Combustion temperature	Reaction furnace temperature: 870 °C
Separation type	Separation column
Detector	Thermal conductivity detector



Scheme 1 Flow sheet for organic carbon in sludge fertilizer and compost by combustion method

4) 共同試験用試料の均質性確認

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル⁴⁾の均質性試験を参考とし、各材料の共同試験用試料からそれぞれ 10 試料を抜き取り、各試料につき 2 点併行で 3) に従って有機炭素量をランダムな順序で測定し、得られた試験成績について統計処理を行った。

5) 共同試験

試験に参加した 9 試験室及び使用した燃焼法全窒素全炭素測定装置は以下のとおりである。それぞれの試験室において、配付した 10 試料について 3) に従って有機炭素量を測定した。

(1) 参加試験室

- ・岩手県農業研究センター
- ・株式会社住化分析センター
- ・全国農業協同組合連合会 営農・技術センター
- ・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
- ・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
- ・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
- ・独立行政法人農林水産消費安全技術センター 名古屋センター
- ・独立行政法人農林水産消費安全技術センター 本部規格検査部 分析調査課
- ・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

(50 音順)

- (2) 使用した燃焼法全窒素全炭素測定装置
住化分析センター製 SUMIGRAPH NC-220F

3. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認

均質性確認の試験成績について、堆肥において Cochran 検定による外れ値が判定されたためこれを除外し、残りの試験成績について各材料繰返し2回×10(9)試料の一元配置分散分析を実施し得られた統計量を Table 2 に示した。併行相対標準偏差 RSD_r 及び併行精度を含む試料間相対標準偏差 RSD_{b+r} は 1.1 % ~ 5.2 % であり、いずれの試料においても F 値が F 限界値を下回ったことから有意水準 5 % で試料間に有意差は認められなかった。これらのことから、共同試験用試料は室間再現標準偏差の推定に用いることのできる十分な均質性を有すると判断した。

Table 2 Homogeneity test results

Sample	No. of sample ¹⁾	Mean ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_{bb} ⁶⁾ (%) ³⁾	s_{b+r} ⁷⁾ (%) ³⁾	RSD_{b+r} ⁸⁾ (%)	F value ⁹⁾¹⁰⁾
Calcined sludge fertilizer	10 (0)	8.82	0.46	5.2	0.00	0.46	5.2	0.20
Industrial sludge fertilizer	10 (0)	15.10	0.52	3.4	0.00	0.52	3.4	0.65
Compost	9 (1)	21.46	0.92	4.3	0.00	0.92	4.3	0.58
Human waste sludge fertilizer	10 (0)	36.01	0.39	1.1	0.12	0.41	1.1	1.20
Composted sludge fertilizer	10 (0)	38.19	0.44	1.2	0.00	0.44	1.2	0.67

1) The number of samples used for analysis; (): The number of outliers

2) Grand mean value (n = The number of samples used for analysis × The number of repetition (2))

3) Mass fraction

4) Standard deviation of repeatability

5) Relative standard deviation of repeatability

6) Standard deviation of sample-to-sample

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

8) Relative standard deviation of sample-to-sample including repeatability

9) F value calculated based on analysis of variance (ANOVA)

10) F critical value: $F(9,10;0.05)=3.02$, $F(8,9;0.05)=3.23$

2) 共同試験成績及び外れ値検定

各試験室から報告された共同試験成績を Table 3 に示した。各材料の分析試料の試験成績を IUPAC の共同試験プロトコル⁵⁾及び AOAC の共同試験ガイドライン⁶⁾を参考に統計処理した。工業汚泥肥料について、1 試験室よりプロトコルからの逸脱(塩酸添加時の燃焼用容器からの分析試料のこぼれ落ち)による異常値 1 つが報告されたため、これと対になる試験成績と共に除外した後、外れ値検出のため Cochran 検定及び Grubbs 検定を行った。その結果、し尿汚泥肥料において Cochran 検定によって 1 試験室の試験成績が外れ値と判定された。

Table 3 Individual result of organic carbon in sludge fertilizer and compost (mass %)

Lab ID ¹⁾	Calcined sludge fertilizer		Industrial sludge fertilizer		Compost		Human waste sludge fertilizer		Composted sludge fertilizer	
	A	9.18	9.26	14.90	15.11	21.05	19.87	35.84	35.94	38.81
B	9.96	9.53	15.72	16.00	22.09	20.63	34.57 ³⁾	35.04 ³⁾	37.74	37.68
C	9.07	8.88	14.63	14.89	20.95	21.45	34.26	34.31	37.72	37.22
D	9.63	9.69	14.81	14.65	20.19	20.63	34.92	34.96	38.13	37.69
E	9.25	9.19	15.12	15.28	20.66	20.29	35.19	35.19	39.26	39.06
F	8.96	8.99	14.78 ²⁾	14.30 ²⁾	18.39	19.27	33.87	34.09	37.42	36.93
G	10.07	9.84	14.96	14.73	20.88	18.93	34.86	34.94	37.91	38.54
H	9.63	9.81	15.33	15.79	21.67	20.45	34.97	35.01	38.33	38.18
I	9.37	9.80	14.90	15.28	21.02	20.64	35.53	35.55	38.82	39.25

- 1) Laboratory identification
- 2) Invalid datas that were removed due to failure of the operation
- 3) Outlier of Cochran

Table 4 Statistical analysis of collaborative study results

Sample	No. of labs	Mean ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD _r ⁵⁾	s_R ⁶⁾	RSD _R ⁷⁾	HorRat ⁸⁾
	p (q) ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)	
Calcined sludge fertilizer	9 (0)	9.45	0.17	1.8	0.38	4.0	1.40
Industrial sludge fertilizer	8 (1)	15.13	0.20	1.3	0.42	2.8	1.09
Compost	9 (0)	20.50	0.76	3.7	0.94	4.6	2.08
Human waste sludge fertilizer	8 (1)	34.96	0.07	0.2	0.62	1.8	1.05
Composted sludge fertilizer	9 (0)	38.20	0.27	0.7	0.73	1.9	1.18

- 1) Number of laboratories, where p =number of laboratories retained after outlier removed and (q)=number of outliers.
- 2) Grand mean value
(n =The number of participating testing laboratories (p)×The number of repetition (2))
- 3) Mass fraction
- 4) Standard deviation of repeatability
- 5) Relative standard deviation of repeatability
- 6) Standard deviation of reproducibility
- 7) Relative standard deviation of reproducibility
- 8) Horwitz ratio of reproducibility

3) 併行精度及び室間再現精度

異常値及び外れ値を除外した残りの試験成績より算出した平均値, 併行標準偏差 s_r , 併行相対標準偏差 RSD_r, 室間再現標準偏差 s_R , 室間再現相対標準偏差 RSD_R 及び HorRat 値等を Table 4 に示した. HorRat 値は食品分析分野における化学分析法の性能評価指標の一つであり現在のところ肥料への適用事例は少ないが, 参考として算出した. 試験成績の平均値は 9.45 % (質量分率)~38.20 % (質量分率)であり, その併行標準偏差は 0.07 % (質量分率)~0.76 % (質量分率), 併行相対標準偏差は 0.2 %~3.7 %, 室間再現標準偏差は

0.38 % (質量分率)～0.94 % (質量分率), 室間再現相対標準偏差は 1.8 %～4.6 %であった.

4. まとめ

9 試験室において5材料(10点)の汚泥肥料及び堆肥を用いて共同試験を実施し, 燃焼法による汚泥肥料及び堆肥中の有機炭素試験法の評価を行った. その結果, 有機炭素量の平均値 9.45 % (質量分率)～38.20 % (質量分率)において, 室間再現精度(相対標準偏差)は 1.8 %～4.6 %であった. 試験室間の比較による本試験法の室間再現精度は, 炭素窒素比の表示値を求めるための有機炭素の試験法として満足する成績であった. なお, 汚泥肥料及び堆肥に表示義務のある炭素窒素比は, 有機炭素量を窒素全量で除した値を整数で表記することとされ, 誤差の許容範囲は表示値のプラスマイナス 30 パーセントと規定されている^{7~10}. 既報により本法と二クロム酸酸化法との比較並びに本法の繰返し精度及び定量下限等の検討がなされている. これらの結果から, 燃焼法は汚泥肥料及び堆肥中の有機炭素の定量に用いることのできる十分な性能を有することが確認された.

謝 辞

岩手県農業研究センター, 株式会社住化分析センター及び全国農業協同組合連合会営農・技術センターの各位に謝意を表します.

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),財団法人日本肥糧検定協会,(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
< <http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub9.html> >
- 3) 矢野愛子, 秋元里乃, 白井裕治:燃焼法による汚泥肥料及び堆肥中の有機炭素の測定, 肥料研究報告, **6**, 9～19 (2013)
- 4) Thompson, M., L. R. Ellison S., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78** (1), 145~196 (2006)
- 5) Horwitz W. : Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67** (2), 331~343 (1995)
- 6) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D:Guidelines for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL (2005)
- 7) 肥料取締法:昭和 25 年 5 月 1 日, 法律第 127 号, 最終改正平成 23 年 8 月 30 日, 法律第 105 号 (2011)
- 8) 農林水産省令:肥料取締法施行規則, 昭和 25 年 6 月 20 日, 農林省令第 64 号, 最終改正平成 26 年 9 月 1 日, 農林水産省令第 47 号 (2014)
- 9) 農林水産省告示:肥料取締法施行規則第十一条の二第一項及び第二項の規定に基づき原料及び材料の保証票への記載に関する事項を定める件, 昭和 59 年 3 月 16 日, 農林水産省告示第 700 号, 最終改正平成 26 年 9 月 1 日, 農林水産省告示第 1148 号(2014)
- 10) 農林水産省告示:特殊肥料の品質表示基準, 平成 12 年 8 月 31 日, 農林水産省告示第 1163 号, 最終改正平成 26 年 9 月 1 日, 農林水産省告示第 1151 号 (2014)

Determination of Organic Carbon in Sludge Fertilizer and Compost by Hydrochloric Acid-Treated Combustion Method: A Collaborative Study

Aiko YANO¹ and Yuji SHIRAI²

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department
(Now) Fukuoka Regional Center

² Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

A Collaborative study was conducted to evaluate hydrochloric acid-treated combustion method for determination of organic carbon in sludge fertilizer and compost. Analytical sample was treated with dilute hydrochloric acid and dried up before measurement of organic carbon by total nitrogen and total carbon analyzer. Five types of test materials (Human waste sludge fertilizer, Industrial sludge fertilizer, Calcined sludge fertilizer, Composted sludge fertilizer, and Compost) were sent to 9 laboratories in a blind duplicate design. After removal of outlier caused by a failure to follow the method, Cochran and Grubbs tests were conducted and a pair was indicated to be Cochran outlier in Human waste sludge fertilizer. Statistical analysis was conducted for data retained after removal of the outliers. Mean values were in the range of 9.45 % to 38.20 % (mass fraction), and the repeatability relative standard deviation (RSD_r) and the reproducibility relative standard deviation (RSD_R) ranged from 0.2 % to 3.7 %, 1.8 % to 4.6 %, respectively. These results indicated that this method was validated for determination of organic carbon in sludge fertilizer and compost.

Key words organic carbon, sludge fertilizer, compost, combustion method, collaborative study

(Research Report of Fertilizer, 7, 22~27, 2014)