

波長分散型蛍光X線分析による家畜ふん堆肥成分の迅速分析法

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者名	小宮山,鉄兵 藤澤,英司 加藤,雅彦 森国,博全
発行元	日本土壌肥料学会
巻/号	80巻3号
巻号補足	
掲載ページ	p. 275-279
発行年月	2009年6月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



波長分散型蛍光 X 線分析による家畜ふん堆肥成分の迅速分析法*

小宮山鉄兵¹・藤澤英司¹・加藤雅彦^{1,2}・森国博全¹

キーワード 波長分散型蛍光 X 線, 家畜ふん堆肥, 肥料成分, 重金属

1. はじめに

肥料価格の高騰による施肥コストの低減, 循環型農業推進などの点から家畜ふん堆肥の農地への施用が望まれる。家畜ふん堆肥には肥料成分が多量に含まれており(山口ら・原田, 1997; 財団法人畜産環境整備機構, 2007), 化学肥料の代替として有用である。特に, 家畜ふん堆肥中のリン酸, カリウムは主に無機態である(小柳ら, 2004; Yokota *et al.*, 2003) ため, 窒素と比較して高い肥効が期待される。一方で, 肥料成分を考慮しない堆肥施用により土壌の養分バランスを崩すことが明らかにされている。特に, リン酸については, 堆肥の過剰施用が土壌リン酸過剰の原因となることが多い(大島・後藤, 2008)。また, 豚ふん堆肥や鶏ふん堆肥には亜鉛, 銅などの重金属が多量に含まれるため, 堆肥の過剰施用による土壌への蓄積が懸念される(折原ら, 2002)。従って, 今後は需要が高まると考えられる堆肥分析を迅速化することが求められている。堆肥の全窒素は非破壊分析法である近赤外線分析法(中谷ら, 1995)やレーザーブレイクダウン法(竹本ら, 2007)により迅速な分析が可能である。堆肥のリン酸, 塩基の迅速分析法は, 塩酸抽出法(棚橋ら, 2005)が普及現場では現在のところ最も迅速な分析方法である。分析センターなどで行われる全量分析では, 湿式灰化(硝酸-過塩素酸分解)した後, 比色法および ICP 発光分析法などによって定量するのが

一般的である(日本土壌協会, 2000)。しかし, この方法は分解に時間を要する点, 酸廃液が大量に排出される点などにおいて問題がある。それに代わる全量分析法としては, レーザーブレイクダウン分光法が実用化されている(竹本ら, 2007)。しかし, 精度が不十分である点, 重金属分析を検討していない点などにおいて課題がある。

蛍光 X 線分析(以下, XRF)もまた分解および抽出作業を必要とせず, 分析時間の短縮が可能であり, また廃液が出ないなどの点で利用価値がある。これまでにエネルギー分散型の XRF は農業分野において, 馬鈴薯でんぷんのリン酸含量の定量(Noda *et al.*, 2006), 米試料における Cd 分析(箭田ら, 2006)などに適用されてきた。堆肥の成分分析への適用も試みられている(押鐘ら, 1999)が, 家畜ふん以外の堆肥についての検討が主であり, また, 装置の特性から, 軽元素について分析精度が悪い結果であった。本研究では, もう一つの方法である波長分散型 XRF による畜種の異なる家畜ふん堆肥のリン酸, 塩基および金属類の分析の実用性を検証した。

2. 材料および方法

1) 家畜ふん堆肥の調整, 分析

全国で生産された家畜ふん堆肥計 31 点(牛ふん堆肥 10 点, 豚ふん堆肥 10 点および鶏ふん堆肥 11 点)を検量線作成用試料として試験に供した。また検量線作成用試料とは異なる家畜ふん堆肥計 15 点(各畜種堆肥 5 点ずつ)を検定用試料とした。作成用堆肥, 検定用堆肥とも約 70 点の堆肥試料より無作為に各畜種はほぼ同数となるように選定した。

試料は風乾後, 遠心粉碎機で粉碎した後に全量 0.5 mm の篩を通した。水分は乾熱法(日本土壌協会, 2000), 全炭素・窒素含量は NC アナライザー(Sumigraph NC-220F, 住化分析センター)で, リン酸, 塩基および金属類は硝酸-過塩素酸分解後, ICP 発光分析装置(PS3000, Seiko Instruments Inc.)を用いて測定した。

2) 蛍光 X 線分析

装置は波長分散型の蛍光 X 線分析装置(ZSX Primus II, Rigaku)を用いた。本装置はエネルギー分散型の装置と比較して, 軽元素の分析に適している。X 線管はエンドウィンドウ型 Rh ターゲットであり, 最大定格は 4 kw, 60 kV-150 mA である。サンプルは水分測定後, リング法によって調整した。即ち, 内径 30 mm, 高さ 5 mm の塩化ビニルリングに試料約 3 g を採取し, 20 MPa の圧力で約 30 秒加圧成型し, 直径約 30 mm のブリケット試料を調整した。試料は粉の飛散を防ぐために, ポリプロピレンフィルムで表面を覆った。XRF の分析において, 鉛以外の元素について測定線は K α 線を用いた。K α 線とは X 線の照射により, K 殻の電子がはじき出され, その空となった K 殻に外殻から電子が移動するときに発生する固有 X 線(蛍光 X 線)である。波長分散型 XRF ではこの固有 X 線は分光結晶により選別され, 元素毎のスペクトルとなり検出される。なお, 鉛の測定線は L β 線を用いた。また, 測定時

Teppei KOMIYAMA, Eiji FUJISAWA, Masahiko KATOH and Hiromasa MORIKUNI: Rapid determination of nutrient concentrations in animal manure composts using the wavelength dispersive x-ray fluorescence spectrometer (XRF)

* 本報告の一部は 2008 年 11 月日本土壌肥料学会関東支部大会(新潟)において発表した。

¹ JA 全農営農・技術センター肥料研究室(254-0016 平塚市東八幡 5-5-1)

² 現, JA 全農福岡肥料農薬事業所(812-8702 福岡市博多区冷泉町 5-35-5F)

2008 年 8 月 13 日受付・2009 年 2 月 23 日受理

日本土壌肥料学雑誌 第 80 巻 第 3 号 p.275~279 (2009)

間は40秒/元素(ピーク角度:20秒,バックグラウンド(BG)角度(2点):10秒)とした。

3. 結果および考察

1) 供試堆肥の性質

検量線作成に供試した家畜ふん堆肥の性質を表1に示した。豚・鶏ふん堆肥のリン酸含量は一般的な値(山口・原田, 1997; 財団法人畜産環境整備機構, 2007)と比較して高かった。また、牛ふん堆肥のカリウム含量も高めであった。その他の肥料成分については概ね、一般的な値であった。全畜種の亜鉛含量は全国平均(財団法人畜産環境整備機構, 2007)を上回った。堆肥袋への表示が義務づけられる亜鉛含量が900 mg kg⁻¹を超えたサンプルは豚ふん堆肥については10点中4点、鶏ふん堆肥については10点中0点であった。同じく表示が義務づけられる銅含量が300 mg kg⁻¹を超えたサンプルは豚ふん堆肥については10点中4点(うち3点が亜鉛超過サンプルと一致した)であった。

検量線を作成するにあたり、供試サンプルの妥当性を検討するため表1に平均値とともに標準偏差、最大値および最小値を示した。家畜ふん堆肥の一般的な成分(山口・原田, 1997)の平均値および標準偏差と比較すると、概ね十分な成分値の幅をもったサンプルが揃ったといえる。

2) ネット強度を用いた検量線作成

XRFの分析値としてピーク強度(グロス強度, kcps), バックグラウンド(BG)強度(kcps), ネット強度(ピーク強度-BG, kcps)を得た。

表2に蛍光X線ネット強度と化学分析値との相関係数を示した。リン酸については、いずれの畜種も相関係数は0.97以上であり、全体では0.992であった。カリウムについては鶏ふん堆肥でやや相関係数が低かったものの、全

体では0.966と良好であった。カルシウムについても鶏ふん堆肥の相関係数は0.788であり牛・豚ふん堆肥と比較して低かった。鶏ふん堆肥のカルシウム分析ではピーク強度が高く、数え落としが考えられたため、強度を1/10に減衰させて測定を行ったが、改善しなかった。試料は粉碎後に0.5 mmの篩を通したが、加圧成型後のサンプルの表面を観察すると白色の部分があり、粉碎されなかったカルシウム化合物と考えられた。軽元素の測定においてはX線の侵入深度は数mmであるため、表面の成分のバラつきが分析値に影響する可能性が考えられた。試料に大量(検量線作成用鶏ふん堆肥サンプルのカルシウム含量平均211 g kg⁻¹)に含まれるカルシウムのバラつきがカリウムの分析にも影響があったと推察される。粉碎方法など前処理の影響については今後の検討課題である。マグネシウムについては牛ふん堆肥でやや相関係数が低かった。これは、検量線作成用牛ふん堆肥サンプルのマグネシウム含量の幅が小さかったためと考えられた。表1より豚、鶏ふん堆肥のマグネシウム含量の変動係数はそれぞれ45, 24%であるのに対し、牛ふん堆肥では14%と低かった。

それ以外の原子番号が大きい元素(Ti以降)についてはネット強度と化学分析値との相関係数は低かった。

3) BG比を用いた検量線作成

原子番号が小さい元素(4B~21Sc)の分析スペクトルは共存元素の影響を受けにくく、BG強度も小さい。しかし原子番号が大きい元素(22Ti以降)の分析スペクトルは共存元素の散乱線の影響を受けやすく、ピーク強度に対するBG強度の割合が大きい。このような場合、分析スペクトルとそのBGが同じように共存元素の影響を受けることを利用し、BG比(ピーク強度/BG強度)による補正法が

表1 検量線作成に供試した家畜ふん堆肥の成分含量

畜種		T-C	T-N	C/N 比	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO	Al	Fe	Ti	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
		g kg ⁻¹			g kg ⁻¹						mgkg ⁻¹					
牛ふん堆肥 (n=10)	平均値	345	22.3	15.9	26.3	41.0	35.5	17.2	3.1	2.8	121	7.6	164	270	0.8	12.0
	標準偏差	(32)	(3.7)	(3.1)	(5.5)	(11.0)	(6.9)	(2.4)	(2.9)	(0.8)	(32.6)	(8.3)	(187)	(80)	(0.2)	(6.5)
	最大	392	27.5	20.8	37.0	58.3	48.6	20.1	11.3	4.80	298	95	554	419	1.6	29.1
	最小	271	17.2	12.5	18.2	24.7	27.3	11.6	1.4	2.0	76.5	3.3	37.2	170	0.6	7.31
豚ふん堆肥 (n=10)	平均値	319	34.5	9.7	70.0	30.2	61.1	21.4	1.6	7.2	103	12.1	296	764	1.3	15.3
	標準偏差	(56)	(6.6)	(3.2)	(31.2)	(11.4)	(29.1)	(9.7)	(1.2)	(3.0)	(51.2)	(2.9)	(138)	(352)	(0.8)	(5.9)
	最大	414	42.9	17.2	117	53.7	103	35.6	3.78	13.0	256	18	599	1388	2.0	26.6
	最小	240	21.5	6.6	15.9	8.8	18.4	4.4	0.5	0.3	44.3	5.5	144	261	0.4	4.5
鶏ふん堆肥 (n=11)	平均値	265	34.5	8.0	76.7	41.5	211	16.9	0.4	1.4	17.3	13.5	66	558	2.0	20.7
	標準偏差	(29)	(8.7)	(1.6)	(14.7)	(6.5)	(29)	(4.0)	(0.3)	(0.8)	(14.6)	(10.8)	(10)	(113)	(0.5)	(4.4)
	最大	299	46.6	11.2	106	50.2	265	22.8	1.1	2.9	50.6	43.9	79.7	707	2.8	27.1
	最小	204	22.6	6.1	58.7	30.5	177	11.8	0.0	0.1	3.1	3.2	49.9	385	1.2	14.4

乾物あたり

表2 蛍光X線分析におけるネット強度と化学分析値との相関係数

測定元素	P	K	Ca	Mg	Al	Ti	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
原子番号	15	19	20	12	13	22	26	28	29	30	48	82
牛ふん堆肥	0.982***	0.980***	0.963***	0.884***	0.998***	0.920***	0.941***	0.998***	0.997***	0.967***	-0.544	0.420
豚ふん堆肥	0.985***	0.975***	0.955***	0.972***	0.978***	0.974***	0.806**	0.118	0.831**	0.837**	0.467	0.768*
鶏ふん堆肥	0.979***	0.900***	0.788***	0.950***	0.993***	0.976***	0.982***	0.986***	0.635*	0.831**	0.434	0.785**
全体	0.992***	0.966***	0.989***	0.958***	0.997***	0.933***	0.931***	0.955***	0.939***	0.840***	0.672***	0.371*

***p<0.001で有意, **p<0.01で有意, *p<0.05で有意

表3 蛍光X線分析におけるBG比と化学分析値との相関係数

測定元素 原子番号	P 15	K 19	Ca 20	Mg 12	Al 13	Ti 22	Fe 26	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Cd 48	Pb 82
牛ふん堆肥	0.886***	-0.179	0.952***	0.844**	0.856**	0.938***	0.981***	1.00***	1.00***	0.996***	-0.175	0.535
豚ふん堆肥	0.726*	0.855**	0.836**	0.936***	0.908***	0.977***	0.938***	0.953***	0.988***	0.988***	0.436	0.837**
鶏ふん堆肥	0.750**	0.858***	-0.363	0.909***	0.905***	0.978***	0.995***	0.996***	0.955***	0.985***	0.469	0.810**
全体	0.826***	0.810***	0.692***	0.910***	0.744***	0.964***	0.945***	0.996***	0.993***	0.989***	0.690***	0.520**

*** $p < 0.001$ で有意, ** $p < 0.01$ で有意, * $p < 0.05$ で有意

■ ネット強度を用いた検量線よりも相関係数が向上した元素

有効であることが分かっている（理学電気工業株式会社，1993）．表3にはBG比と化学分析値との直線回帰における相関係数を示した．原子番号が21以下の元素（リン酸，カリウム，カルシウム，マグネシウム，アルミニウム）ではネット強度を用いて検量線を作成した場合よりも相関係数は低下した．一方，原子番号が22以降の元素（チタン，鉄，ニッケル，銅，亜鉛，カドミウム，鉛）についてはBG比を用いて検量線を作成した場合の方が相関係数は向上した．しかし，カドミウム，鉛については他元素と比較して相関係数が低かった．これは，他の元素と比較して

ピーク強度が非常に小さかったためである（データ省略）．カドミウム，鉛の測定線（Cd-K α 線，Pb-L β 線）の侵入深度は数十mmである．今回供試した試料の厚さは3mm程度であったため十分な強度が得られなかったと考え，試料を厚く（10mm<）して測定したが，改善しなかった．波長分散型XRFによるカドミウム，鉛の分析条件については今後の課題である．

3) 作成した検量線による分析値と化学分析値との関係（検定結果）

1) および2) で作成した検量線を用いてカドミウム，

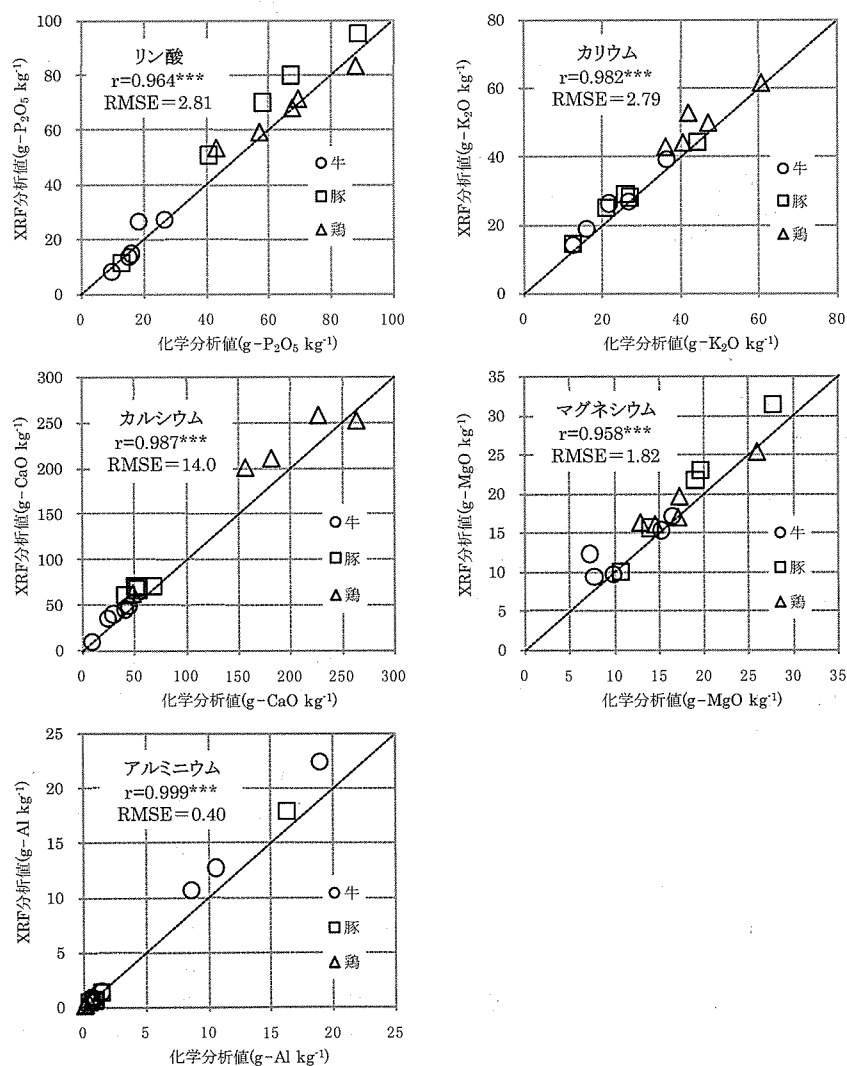


図1 家畜ふん堆肥の化学分析値とXRF分析値との関係（リン酸，カリウム，カルシウム，マグネシウム，アルミニウム）

図中の点線は $y=x$ を表す．

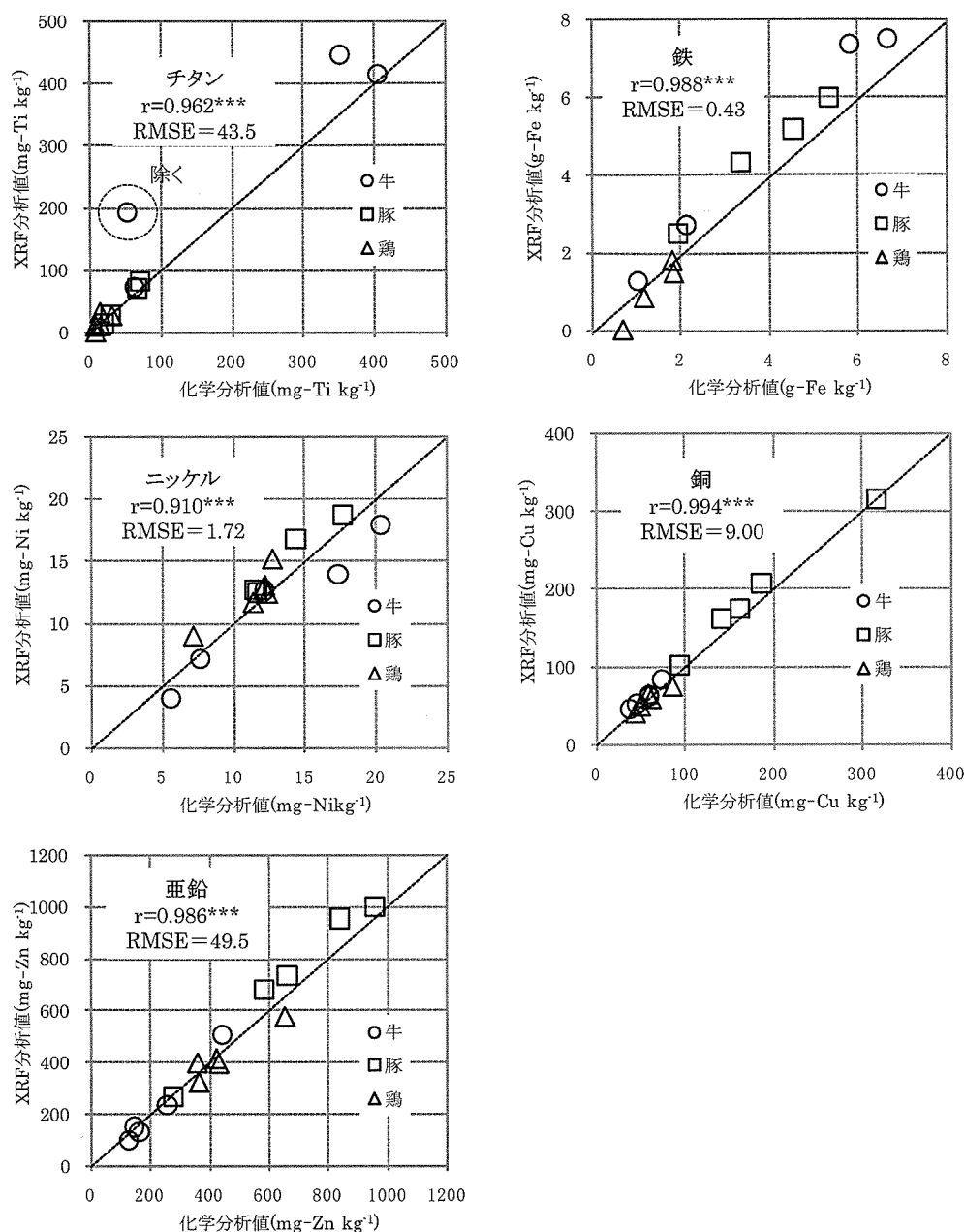


図2 家畜ふん堆肥の化学分析値とXRF分析値との関係(チタン, 鉄, ニッケル, 銅, 亜鉛)
 図中の点線は $y=x$ を表す。チタンの牛ふん堆肥1点は統計解析から除いた。

鉛以外の成分の分析を行った。検量線は各畜種毎に分けず、全畜種について作成した検量線を用いた。図1にはネット強度を用いて作成した検量線による分析結果、図2にはBG比を用いて作成した検量線による分析結果を示した。リン酸、カリウム、カルシウム、マグネシウムおよびアルミニウムの分析では化学分析値とXRF分析値との相関係数は0.950以上であり、また回帰直線の傾きは1に近かった。エネルギー分散型XRF分析による堆肥(家畜ふん堆肥以外の堆肥が多い)のリン酸、カリウム、カルシウムおよびマグネシウムの分析値と化学分析値との相関係数は0.75, 0.88, 0.92および0.79と報告されている(押鐘ら, 1999)。本試験では軽元素分析に適する波長分散型XRFを用いたため相関係数は良好であったと考えられた。

しかし、本試験におけるマグネシウム分析では相関係数

は0.958と他元素と比較すると低かった。梁田ら(2007)は蛍光X線を用いてホウレンソウ中の無機元素の検量線を作成しているが、マグネシウムについては他の元素と比較して相関係数が低かった($r=0.93$)と報告している。XRF分析の精度を表すRMSE(二乗平均平方根誤差, Root Mean Square Error)、即ち、回帰直線からの誤差の標準偏差はリン酸、カリウム、カルシウム、マグネシウムおよびアルミニウムでそれぞれ2.81, 2.79, 14.0, 1.82および0.40 $g\ kg^{-1}$ であった。

誤差が正規分布すると仮定した場合、XRF分析値の誤差は $\pm 2 \times RMSE$ 以内に95%収まるといことになる。例えばリン酸のXRF分析値の誤差は $\pm 5.62\ g\ kg^{-1}$ 以内に95%収まることとなり、十分な分析精度といえる。カルシウムでRMSEが大きくなったのは鶏ふん堆肥のカルシ

ウム含量が高いためであり、豚ふん堆肥、牛ふん堆肥についてのみ検量線を作成すればこの値は低下する。

鉄、チタン、亜鉛、ニッケルおよび銅の化学分析値とXRF分析値との相関係数は0.950以上であった。ニッケルでは $r=0.910$ とやや低かった。これは、検定サンプルのニッケル含量が検量線作成用サンプルと比較して低めであったためと考えられた。鉄、チタン、ニッケル、銅および亜鉛のRMSEはそれぞれ 0.43 g kg^{-1} , 43.5, 1.72, 9.0および 49.5 mg kg^{-1} であった。特に銅については高精度での分析が可能であった。亜鉛ではややRMSEが高かったが、これは比較的高濃度の豚ふん堆肥4点のXRF分析値が化学分析値と比較してやや高くなったためである。より精度を高めるためには畜種毎に検量線を作成することが必要である。

以上の検定結果より一部課題が残る畜種、元素があるものの、XRFにより精度よく家畜ふん堆肥の成分分析が可能であることが明らかとなった。

4. まとめ

XRF分析によって得られるネット強度（リン酸、カリウム、マグネシウム、カルシウムおよびアルミニウム）およびBG比（鉄、チタン、ニッケル、銅および亜鉛）を用いXRFの検量線の作成が可能であり、またそれらの検量線を用いたXRF分析結果と化学分析値との相関も良好であった。鶏ふん堆肥のカリウム、カルシウムおよび牛ふん堆肥のマグネシウムについては検量線の精度がやや悪く、今後の検討課題である。また、カドミウム、鉛分析の可能性についても検討する必要がある。蛍光X線分析は再現性が高い（確認済み、データ省略）ため、予め濃度が異なる数種の堆肥を用いて、ネット強度もしくはBG比を用いた検量線を作成しておけば、毎回検量線を作成することなく分析が可能である。また、数点の補正用サンプルを用意することによって検量線の補正が可能である。

家畜ふん堆肥の流通促進に伴い、分析センター等における堆肥分析が増加することが予想される。堆肥サンプルの乾燥、粉碎および送付といった手間は化学分析と変わらないが、本分析に要する時間は約1分/成分であり、迅速分析として極めて有効である。また、分析点数が少ない場合

でも試薬等の準備が不必要なため、日常的に堆肥分析ができる。家畜ふん堆肥分析において、本分析による誤差を考慮しても導入のメリットがある場面は多いと考えられる。

謝辞：本稿を取りまとめるにあたり、ご校閲を賜ったJA全農技術主管原田靖生氏に深く謝意を表します。

文 献

- 中谷 誠・原田靖生・羽賀清典・長田 隆 1995. 近赤外分析法による牛ふんの堆肥化過程での品質変化の推定. 土肥誌, 66, 159–161.
- 日本土壌協会 2000. 堆肥等有機物分析法. p. 18–139.
- Noda, T., Tsuda, S., Mori, M., Takigawa, S., Matsuura-Endo, C., Kim, S., Hashimoto, N., and Yamauchi, H. 2006. Determination of the phosphorus content in potato starch using an energy-dispersive X-ray fluorescence method. *Food Chem.*, 95, 632–637.
- 大島宏行・後藤逸男 2008. 茨城県内の小玉スイカ栽培ハウスにおける土壌養分蓄積の実態. 土肥誌, 79, 263–271.
- 折原健太郎・上山紀代美・藤原俊六郎 2002. 家畜ふん堆肥の重金属含有量の特性. 土肥誌, 73, 403–409.
- 押鐘宗昭・藤原俊六郎・竹本 稔 1999. 堆肥の品質評価における蛍光X線分析適用の可能性. 土肥要旨集, 45, 386.
- 小柳 渉・安藤義昭・水沢誠一・森山則男 2004. 家畜ふん堆肥中の塩類組成の特徴. 土肥誌, 75, 91–93.
- 理化学工業株式会社 1993. 蛍光X線分析の手引. p. 1–167.
- 竹本 稔・上山紀代美・木村博信・藤原俊六郎 2007. 試料中の灰分含量がレーザー堆肥分析装置測定値に及ぼす影響. 日本土壌肥料学会関東支部大会講要 C-3, p. 23.
- 棚橋寿彦 2005. 家畜ふん堆肥からの塩酸抽出の意義と肥料成分の簡易分析法. 農業技術, 60, 20–24.
- 箭田（燕木）佐衣子・川崎 晃・松田賢士・水平 学・織田久男 2006. 蛍光X線分析法による米試料中カドミウムの簡易迅速スクリーニング分析. 土肥誌, 77, 165–170.
- 築田陽子・保倉明子・松田賢士・水平 学・中井 泉 2007. 蛍光X線法によるハウレンソウ中の無機元素の高感度定量及び産地判別への応用. 分析科学, 56, 1053–1061.
- 山口武則・原田靖生 1997. 家畜排泄物堆肥の品質の実態と問題点. 環境保全と新しい畜産, p. 229–246, 農林水産技術情報協会, 東京.
- Yokota, T., Ito, T., and Saigusa, M. 2003. Measurement of total phosphorus and organic phosphorus contents of animal manure compost by the dry combustion method. *Soil Sci. Plant Nitr.*, 49, 267–272.
- 財団法人畜産環境整備機構 2007. 家畜ふん堆肥の肥効を取り入れた堆肥成分表と利用法. p. 1–44.