

肥料研究報告

第2号

2009年

Research Report of Fertilizer

Vol. 2
2009



独立行政法人 農林水産消費安全技術センター
Food and Agricultural Materials Inspection Center
(Incorporated Administrative Agency)

Saitama, Japan

はじめに

理事長 吉羽 雅昭

独立行政法人農林水産消費安全技術センター（FAMIC）は平成 19 年 4 月 1 日に（独）農林水産消費技術センター、（独）肥飼料検査所、（独）農薬検査所の旧 3 法人が統合して発足致しました。当センターは農場から食卓までのフードチェーンを通じての食の安全と消費者の信頼の確保に技術で貢献することを目的として、食品や生産資材の検査・分析を法令に基づいて実施しています。

FAMIC 肥飼料安全検査部並びに地域センターの肥料検査部門は肥料取締法に定められている肥料の登録及び仮登録の申請に関する業務、肥料立入検査に関する業務、肥料公定規格の設定等に関する業務と地力増進法に定められている土壌改良資材の立入検査業務等を行っております。

近年は肥料原料の高騰から汚泥など未利用資源の肥料への利用拡大が進んでおります。このため有害成分を含有する恐れの高い汚泥肥料についての検査・分析の比重が高まるとともに、今後生産業者が自主的に行う品質管理の適正さの確認や分析データの解析などの新たな課題への対応が必要となります。

「肥料研究報告」は、日進月歩する分析機器を導入して迅速・効率的な分析法の開発と妥当性の検証、有害成分の抽出効率の向上、新たな肥料の肥効や有害成分の土壌中での挙動、肥料品質保全協議会肥料分析部会と共同での精度管理試験など、日頃の業務の中から見いだされた課題に検討を加え、得られた知見を取り纏める事を目的としています。特に肥料取締法に規定されている分析法の改良版として、関係分野の皆様方の分析業務に活用していただき、肥料の品質向上に役立てていただきたいと思います。また、本号では汚泥肥料の品質管理に資するために 2003 年～2007 年の間に分析した汚泥肥料の成分分析値を纏めて提示しました。関係各位の業務の参考にしていただくと共に、お気付きの点がありましたらご指摘いただければ幸いです。

2009 年 12 月

肥料研究報告 第2号

- 2009 -

目次

<試験法等の検討及び妥当性確認>

1	有機質肥料等中の水分測定 -加熱乾燥式水分計法の適用範囲拡大-	秋元里乃, 高橋佐貴子	1
2	燃焼法による有機質肥料中の窒素全量測定 -適用範囲拡大-	相澤真理子, 白井裕治	6
3	肥料中の水銀測定 -改良分解法の適用範囲拡大-	清水 昭, 岡田かおり, 橋本健志, 井手康人, 廣井利明	12
4	肥料中のひ素測定 -改良分解法の適用範囲拡大-	杉村 靖, 浅尾直紀, 井塚進次郎	18
5-1	石灰窒素中のジシアンジアミド性窒素測定 -高速液体クロマトグラフ法-	齊木雅一, 浅尾美由起	25
5-2	石灰窒素中のジシアンジアミド性窒素測定 -共同試験成績-	齊木雅一, 義本将之	32
6	高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(HR-GC/MS)法による無機質肥料中のダイオキシン類測定法の評価	廣井利明, 白井裕治, 相澤真理子	38

<調査・試験業務>

7	汚泥肥料施用土壌におけるカドミウムの溶出形態の推移	藤田 卓, 井上智江, 松崎 学	58
8	建築廃材のたい肥化における有害成分等の推移	白井裕治, 杉村靖, 高橋雄一, 大木純, 相澤真理子, 福地幸夫, 阿部文浩, 添田英雄, 引地典雄	70
9	コマツナの生育におけるニーム油かす粉末及び米ぬか油かす粉末の施用効果	阿部文浩, 添田英雄, 柳澤茂樹, 藤田 卓, 白井裕治	88

<試験成績の信頼性確保関連>

- 10 2008年度 外部精度管理のための全国共通試料を用いた肥料の共同試験成績の解析
..... 高橋雄一, 加藤公栄, 井塚進次郎, 清水 昭, 井上智江,
内山 丈, 白井裕治, 上沢正志 97
- 11 2008年度 肥料認証標準物質の開発
-高度化成肥料 FAMILIC-A-08 及び普通化成肥料 FAMILIC-B-08-
..... 高橋雄一, 廣井利明, 秋元里乃, 添田英雄, 高橋佐貴子,
相澤真理子, 加藤公栄, 義本将之, 齊木雅一, 白澤優子,
阿部文浩, 白井裕治, 柴田政人 116

<技術レポート>

- 12 汚泥肥料中のクロム試験法の妥当性確認 -測定操作の評価-
..... 榊原良成, 井上智江 130
- 13 吸光光度法による窒素,りん酸及びほう素試験法の妥当性確認 -検量線の評価-
..... 加藤公栄, 高橋佐貴子, 白井裕治 137

<資料>

- 14 汚泥肥料成分分析値について
..... (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部肥料管理課 146

Research Report of Fertilizer Volume 2

– 2009 –

Index

<Development and Validation for Determination Methods>

- | | | |
|-----|--|----|
| 1 | Validation of a Heating Method Using a Moisture Analyzer for Moisture Content in Organic Fertilizer
..... Satono AKIMOTO and Sakiko TAKAHASHI | 1 |
| 2 | Validation of a Combustion Method for Determination of Total Nitrogen Content in Organic Fertilizer
..... Mariko AIZAWA and Yuji SHIRAI | 6 |
| 3 | Development and Validation of a Rapid Digestion Procedure and Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Mercury in Fertilizer
..... Akira SHIMIZU, Kaori OKADA, Takeshi HASHIMOTO, Yasuto IDE
and Toshiaki HIROI | 12 |
| 4 | Validation of Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Arsenic in Fertilizer
..... Yasushi SUGIMURA, Naoki ASAO and Shinjiro IDUKA | 18 |
| 5-1 | Validation of High Performance Liquid Chromatography for Determination of Dicyandiamide in Nitrolime
..... Masakazu SAIKI and Miyuki ASAO | 25 |
| 5-2 | Determination of Dicyandiamide in Nitrolime by High Performance Liquid Chromatography: A Collaborative Study
..... Masakazu SAIKI ¹ and Masayuki YOSHIMOTO | 32 |
| 6 | Evaluation of Determination of Dioxins in Inorganic Fertilizer Using a High Resolution Gas Chromatograph/Mass Spectrometer (HR-GC/MS)
..... Toshiaki HIROI , Yuji SHIRAI and Mariko AIZAWA | 38 |

<Investigation and Research>

- | | | |
|---|--|----|
| 7 | Transition of Soluble Forms of Cadmium Derived from Sludge Fertilizer Applied Soil
..... Taku FUJITA, Tomoe INOUE and Manabu MATUZAKI | 58 |
|---|--|----|

8	The Behavior of Harmful Elements and Pesticides in Manure containing Construction Waste during Compost Production Process ... Yuji SHIRAI, Yasushi SUGIMURA, Yuichi TAKAHASHI, Jun OKI Mariko, Mariko AIZAWA, Yukio FUKUCHI, Fumihiro ABE, Hideo SOETA and Norio HIKICHI	70
9	The Effect of application of Neem seed meal and rice bran meal on <i>Brassica campestris cv.</i> komatsuna Cultivation Fumihiro ABE, Hideo SOETA, Shigeki YANAGISAWA, Taku FUJITA and Yuji SHIRAI	88
< Assurance Practices for Reliable Analytical Data >		
10	Result of Proficiency Testing for Determination of Major Components and Harmful Elements of Ground Fertilizers Conducted in Fiscal Year 2008 ... Yuichi TAKAHASHI, Yuko SHIRASAWA, Shinjiro IDUKA, Akira SHIMIZU, Tomoe INOUE, Takeshi UCHIYAMA, Yuji SHIRAI and Masashi UWASAWA	97
11	Preparation of Fertilizer Certified Reference Materials for Determination of Major Components and Harmful Elements: High-Analysis Compound Fertilizer (FAMIC-A-08) and Ordinary Compound Fertilizer (FAMIC-B-08) ... Yuichi TAKAHASHI, Toshiaki HIROI, Satono AKIMOTO, Hideo SOETA, Sakiko TAKAHASHI, Mariko AIZAWA, Fumihiro ABE, Kimie KATO, Masayuki YOSHIMOTO, Masakazu SAIKI, Yuko SHIRASAWA, Yuji SHIRAI and Masato SHIBATA	116
< Technical Report >		
12	Validation of Determination Methods for Chromium in sludge Fertilizer: Evaluation of Measurement Procedure Yoshinari KASHIWABARA and Tomoe INOUE	130
13	Validation of a Color metric Method for Determination of Nitrogen, Phosphorus and Boron: Evaluation of Calibration curve Kimie KATO, Sakiko TAKAHASHI and Yuji SHIRAI	137
< Documentation >		
14	Analytical value of Major Ingredients and Harmful Elements in sludge Fertilizer Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department, Fertilizer Control Division	146

1 有機質肥料等中の水分測定

—加熱乾燥式水分計法の適用範囲拡大—

秋元里乃¹, 高橋佐貴子¹

キーワード 有機質肥料, 水分, 加熱乾燥式水分計

1. はじめに

現在, 肥料中の水分測定は肥料分析法¹⁾により定められた乾燥器による加熱減量法(以下, 「公定法」という)により実施されている. 検査の迅速化・効率化が求められる中, これまで汚泥肥料については加熱乾燥方式の水分計を用いた試験法(以下, 「水分計法」という)について, 公定法との比較, 繰返し精度について単一試験室による妥当性確認の試験を実施し, 満足する結果が得られた²⁾. 更に, 共同試験を実施し, 試験所間の比較による本分析法の室間再現精度は満足する成績が得られている³⁾. これを踏まえ, 汚泥肥料以外の肥料の水分試験法への拡充を図ることとし, 有機質肥料等への適用の検討をしたので, 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

収集した有機質肥料等を遠心式粉碎機(目開き 500 μm ふるい)を用いて粉碎し, よく混合した. 混合された試料約 40 g をジッパー付きビニール袋に入れて密封して分析用試料とした. なお, たい肥については肥料等試験法(2009)^{4, 5)}に従って予備乾燥を実施し, 同様に粉碎・混合して分析用試料を調製した.

2) 装置及び器具

- (1) 定温乾燥器: TABAI 製, HPS-212
- (2) 加熱乾燥式水分計: METTLER TOLEDO 製, HG53 ハロゲン水分計
- (3) 共栓はかり瓶: JIS R 3503 に規定する平形はかり瓶 50×30 mm をふたと共に 75~130 °C の定温乾燥器で加熱乾燥した後, ふたをしてデシケーター中で放冷し, 質量を 1 mg の桁まで測定した.

3) 水分の測定

(1) 公定法

分析試料約 5 g を予め質量を量ったはかり瓶にとり, 厚さが 10 mm 以下になるように拡げ, 0.1 mg の桁まで質量を測定した. 定温乾燥器を用いてふたと共に 100 °C で 5 時間加熱して乾燥した後, ふたをしてデシケーター中で放冷し 0.1 mg の桁まで質量を測定し, その減量を水分とした. (図 1)

¹ (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

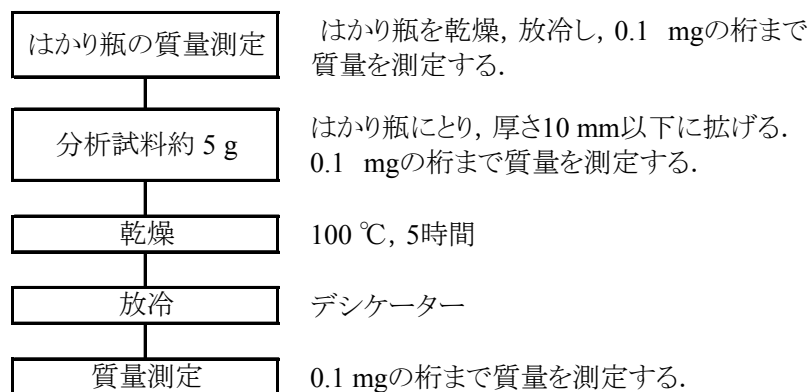


図1 公定法による水分測定フローシート

(2) 水分計法

分析試料約 5 g を秤量皿にとり, 厚さが 10 mm 以下になるように拡げ, 1 mg の桁まで質量を測定した. 100°C で加熱し, 恒量 (判定基準: 90 秒あたりの重量損失が 1 mg 以下) になるまで乾燥した. 乾燥終了後, 1 mg の桁まで質量を測定した. (図 2)

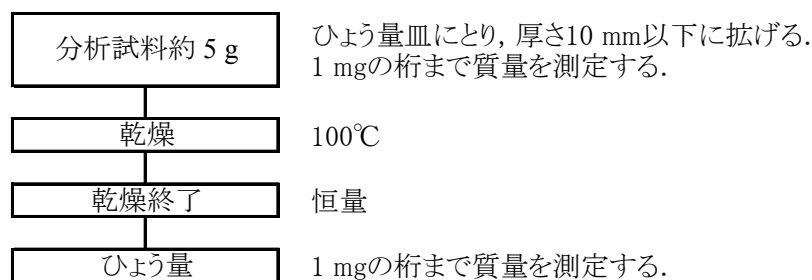


図2 水分計法フローシート

3. 結果及び考察

1) 公定法及び水分計法による水分測定値の比較

公定法並びに水分計法による有機質肥料等 25 点 (副産植物質肥料 (5 点), 魚かす粉末 (4 点), たい肥 (4 点), 蒸製皮革粉 (2 点), 混合有機質肥料 (2 点), 干魚肥料粉末 (以下 1 点), 魚廃物加工肥料, 甲殻類質肥料粉末, 干蚕蛹粉末, なたね油かす粉末, わたみ油かす粉末, ごま油かす粉末及び米ぬか油かす粉末) の水分測定値の相関を図 3 に示した. 公定法—水分計法による水分の測定値 (2.96~12.33 %) の一次回帰式の回帰係数は 0.986 で, 切片は 0.185 であった. その相関係数 (r) は 0.994 であり, 双方の測定法の測定値がほぼ一致した.

2) 分析時間の比較

水分計法における恒量までの加熱時間を図 4 に示した. 汚泥肥料における妥当性確認試験では, 恒量の判定基準を 140 秒又は 90 秒あたりの重量損失が 1 mg 以下としたとき, いずれの測定条件でも高い相関が報告²⁾されている. このため, 有機質肥料等の水分測定を迅速に行うために 90 秒あたりの重量損失が 1 mg 以下となるようにした. その結果, 1 点あたり 8~24 分間であり, 全体の約 8 割の試料が 20 分以内で測

定できた。公定法では分析点数にかかわらず、はかり瓶の恒量を求めるところから始まり、全工程に丸一日以上要することから、試料点数が 30 点程度までであれば水分計での測定は迅速であると考えられた。

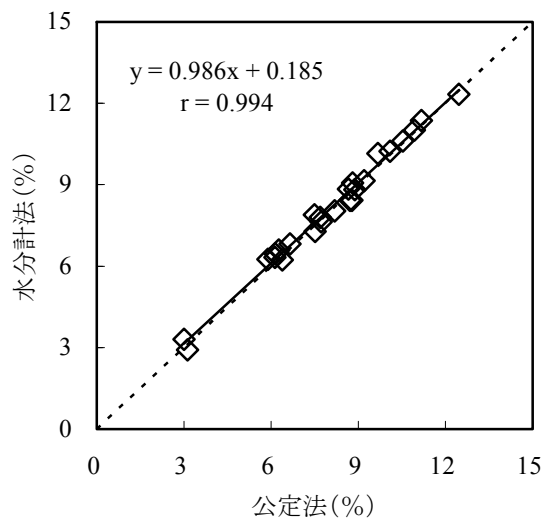


図3 公定法と水分計法の相関(有機質肥料等)
実線: 定量値による回帰直線(n=25)
波線: $y=x$ の直線

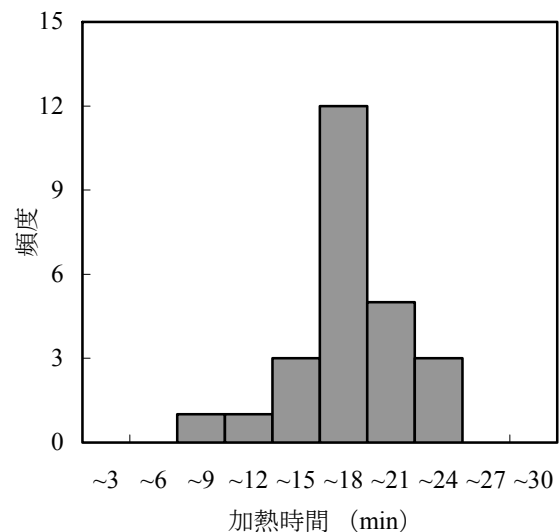


図4 恒量まで加熱時間の分布

3) 繰返し試験

魚かす粉末、蒸製皮革粉、なたね油かす粉末、米ぬか油かす粉末、副産植物質肥料、混合有機質肥料及びたい肥を用いて、水分計法で繰返し3回水分を測定して得られた試験結果を表1に示した。標準偏差は0.01~0.11%であり、相対標準偏差は0.1~1.4%であった。水分含有量が6.26~10.19%(平均値(n=3))の範囲で、良好な繰返し精度(相対標準偏差)が得られた。

表1 水分計法による有機質肥料等中の水分の繰返し試験

肥料の名称	平均値 ^{a)} (%)	標準偏差 (%)	相対標準偏差 (%)
魚かす粉末	6.27	0.01	0.2
蒸製皮革粉	8.03	0.11	1.4
なたね油かす及びその粉末	8.85	0.03	0.3
米ぬか油かす及びその粉末	9.05	0.01	0.1
副産植物質肥料	6.26	0.07	1.0
混合有機質肥料	6.47	0.02	0.3
たい肥	10.19	0.04	0.4

a) 繰返し3回測定の平均値

4. まとめ

水分計法による有機質肥料等中の水分の試験法の妥当性確認のため検討を行った。水分含有量 2.96~12.33%の範囲の試料で水分計法による水分を測定したところ、公定法の測定値とほぼ一致した。その繰

返し精度は、標準偏差及び相対標準偏差が 0.01～0.11 %及び 0.1～1.4 %であり、水分含有量が 6.26～10.19 % (平均値) の範囲で良好な成績が得られた。肥料公定法の加熱減量法では、分析試料の乾燥に 5 時間及び放冷後室温に達するまでの時間を必要とし、更にはかり瓶の恒量を求めるために加熱放冷の時間を要する。一方、加熱乾燥式水分計を用いた方法は、分析試料を秤量した後の測定時間は 8～24 分間であり、測定に要する時間を大幅に短縮することができた。本試験法は有機質肥料等中の水分測定に用いることができる十分な性能を有することが確認されたことから、2008 年度肥料等技術検討会の審議を受け、肥料等試験法(2009)に収載された⁴⁾。

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), p.7~8, 日本肥糧検定協会, 東京(1992)
- 2) 内山丈, 酒瀬川智代:汚泥肥料中の水分測定 —加熱乾燥式水分計の適用—, 肥料研究報告, **1**, 1~5 (2008)
- 3) 内山丈, 白井裕治:汚泥肥料中の水分測定 —共同試験成績—, 肥料研究報告, **1**, 6~11 (2008)
- 4) 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/bunseki/sub9.html>>
- 5) 相澤真理子, 白井裕治, 杉村靖, 高橋雄一, 大木純, 福地幸夫, 引地典雄:汚泥肥料の予備乾燥方法の評価, 肥料研究報告, **1**, 122~128 (2008)

Validation of a Heating Method Using a Moisture Analyzer for Moisture Content in Organic Fertilizer

Satono AKIMOTO¹ and Sakiko TAKAHASHI¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

We validated a rapid method for determination of moisture content in organic fertilizer using a moisture analyzer. Samples were placed in a pan of a moisture analyzer, and heated at 100 °C on a built-in electric balance. The samples before and after the heating were weighed to determine the moisture loss. The moisture of 25 samples of organic fertilizer was determined by the rapid method and the oven-drying method described in the Official Methods of Analysis of Fertilizers published in December 1992. The values of moisture obtained by the rapid method agreed with those obtained by the official method. Seven organic fertilizer samples were used to determine the repeatability by applying the rapid method three times. The mean values, the standard deviation (SD) and relative standard deviation (RSD) were in the range of 6.26~10.19 %, 0.01~0.11 % and 0.1~1.4 %, respectively. The results indicated that this method (a heating method using moisture analyzer) is applicable to measure moisture in organic fertilizer.

Key words organic fertilizer, moisture, moisture analyzer

(Research Report of Fertilizer, **2**, 1~5, 2009)

2 燃焼法による有機質肥料中の窒素全量測定

—適用範囲拡大—

相澤真理子¹, 白井裕治²

キーワード 窒素全量, 有機質肥料, 燃焼法, ケルダール法

1. はじめに

普通肥料のうち汚泥肥料及び特殊肥料の主要な成分の含有量並びに汚泥肥料以外の普通肥料の成分量の定量法は農林水産省の告示により制定されており、いずれの肥料も窒素全量の定量法は主にケルダール法と定められている^{1,2)}。

しかしながら、ケルダール法では試料の分解時に硫酸、分解促進剤、分解液の蒸留時に水酸化ナトリウムを用いることから、ドラフト等の設備が必要なこと、試薬及び廃液の適切な管理が求められる。一方、燃焼法は、純粋な酸素ガス中にて試料を高温で燃焼させ、遊離する窒素ガスを熱伝導度検出器(TCD)で測定する方法であり³⁾、燃焼法はケルダール法と比較し、酸及びアルカリ溶液を必要とせず、測定時間が短い。

このため、汚泥肥料中の窒素全量の測定の迅速化及び簡便化を目的として、燃焼法について、ISO/IEC 17025⁴⁾で要求されている方法の妥当性確認としてケルダール法との比較試験を行うとともに、繰返し試験、定量下限の確認を実施したところ、満足する結果が得られた⁵⁾。更に同基準の要求事項である試験所間の比較試験について、IUPACの共同試験プロトコル⁶⁾を参考に汚泥肥料中の窒素全量の定量法の共同試験を実施し、満足する成績であったことを報告⁷⁾し、平成19年度肥料等技術検討会において承認を得た。

今回、適用範囲の拡大を目的とし、燃焼法とケルダール法により測定された有機質肥料中の窒素全量の測定値を比較したところ、単一試験室での妥当性の確認を行ったのでその概要を報告する。

2. 材料及び方法

1) 試料

有機質肥料等(計21種類31点)を収集して分析に供した。内訳は魚かす粉末(4点)、副産植物質肥料(4点)、たい肥(3点)、甲殻質肥料粉末(2点)、なたね油かす及びその粉末(2点)、干魚肥料粉末(以下各1点)、蒸製毛粉、蒸製骨粉、蒸製皮革粉、干蚕蛹粉末、大豆油かす及びその粉末、わたみ油かす及びその粉末、ごま油かす及びその粉末、落花生油かす及びその粉末、米ぬか油かす及びその粉末、カポック油かす及びその粉末、とうもろこしはい芽油かす及びその粉末、魚廃物加工肥料、乾燥菌体肥料、混合有機質肥料並びに木の実油かす及びその粉末である。

¹ (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部 (現)仙台センター

² (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

2) 分析用試料の調製

たい肥は 2~3 kg を採取し、ビニール袋に入れて密封し、分析時まで冷暗所で保存した。たい肥以外の有機質肥料については、約 0.5 kg をビニール袋に入れて密封し、分析時まで常温で保存した。

分析に際して、密封状態で保存したたい肥を室温まで戻し、必要に応じて定温乾燥機により 40 °C で 60~70 時間または 65 °C で 5~24 時間乾燥し、超遠心粉砕機で粉砕し、500 μm のふるいを通すように分析用試料を調製しよく混合した。たい肥以外の有機質肥料については、超遠心粉砕機で粉砕し、500 μm のふるいを通すように分析用試料を調製しよく混合した。

3) 装置及び器具

- (1) 定温乾燥機: ヤマト科学製 DF62
- (2) 超遠心粉砕機: Retsch ZM100, Retsch ZM1
- (3) 燃焼法全窒素測定装置: 住化分析センター製 SUMIGRAPH NC-220F

4) 燃焼法による窒素全量の測定

(1) 検量線の作成

DL-アスパラギン酸標準品(純度 99.0 %以上)を用い、表 1 に示した条件で窒素全量を測定して検量線を作成した。

表 1 燃焼法全窒素測定装置の測定条件

燃焼ガス	高純度酸素, 純度 99.99995 %以上, 流量 200 mL/min
キャリアガス	高純度ヘリウム, 純度 99.9999 %以上, 流量 80 mL/min
分離カラム	シリカゲル系ステンレスカラム
検出部	熱伝導度検出器(TCD)
測定サイクル	ページ時間 60 秒, 循環燃焼時間 200 秒, 計測時間 100 秒
温度条件	反応炉温度: 870 °C, 還元炉温度: 600 °C, カラム槽温度: 70 °C, 検出器温度: 100 °C

(2) 試料の測定

分析試料 0.2~0.5 g を 0.1 mg の桁まで量り、表 1 の条件に設定した装置を用いて分析試料中の窒素全量を測定した。

5) ケルダール法による窒素全量の測定

ケルダール法(肥料分析法)に従って分析試料中の窒素全量を測定した⁸⁾。

3. 結果及び考察

1) 燃焼法とケルダール法の比較

燃焼法による分析試料中の窒素全量の測定値の範囲は 1.10~12.90 %であり、ケルダール法による測定値に対する割合及び測定値との差は 99~104 % (平均値 101.4 %) 及び -0.07~0.34 % (平均値 0.10 %) であった。両者の窒素全量の測定値の間に高い相関 ($r = 1.000$, $y = 1.012x + 0.009$) が認められた(図 1)。

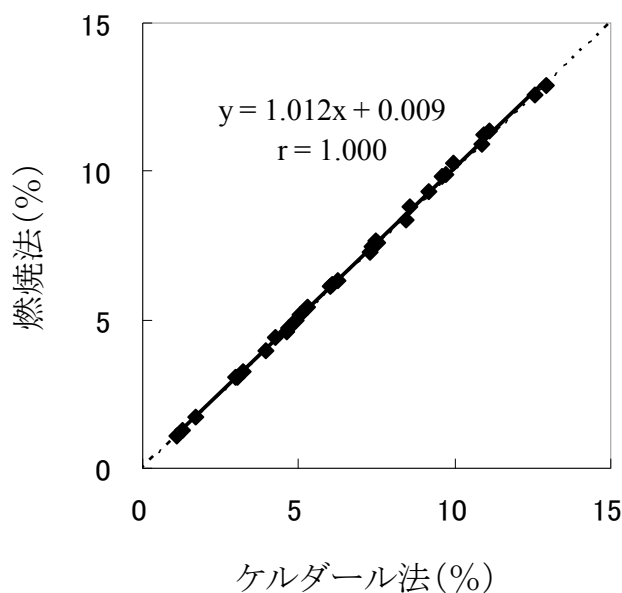


図1 燃焼法とケルダール法による窒素全量測定値の比較

2) 燃焼法による窒素全量測定の一連の試験

なたね油かす、魚かす粉末、甲殻類質肥料粉末、副産植物質肥料及びたい肥各1点について、窒素全量を繰返し3回測定して得られた試験結果を表2に示した。窒素全量が1.09~10.83%(平均値)で、標準偏差は0.005~0.04%、相対標準偏差は0.1~0.7%と、良好な繰返し精度が得られた。

表2 燃焼法による有機質肥料中の窒素全量の一連の試験

肥料の種類	平均値 ¹⁾ (%)	標準偏差 (%)	相対標準偏差 (%)
なたね油かす	6.06	0.007	0.1
魚かす粉末	10.83	0.03	0.3
甲殻類質肥料粉末	5.09	0.04	0.7
副産植物質肥料	3.01	0.005	0.1
たい肥	1.09	0.008	0.7

1) 繰返し3回測定し得られた値の平均値

3) 試料量の検討

推奨される試料量は燃焼法全窒素測定装置により異なる。また、試料により比重が異なるために装置に供する試料量が物理的に制限されることがある。そこで、燃焼法により有機質肥料の窒素全量を測定する上で、最適な試料量の検討を行った。

窒素全量10%程度と窒素の含有量の多い魚かす粉末及び窒素全量1%程度と窒素の含有量の少ないたい肥を用いて、0.02~0.5gの間で段階的に試料量を決定し、窒素全量を繰返し3回分析した結果を表3に示した。魚かす粉末では、0.05~0.5gで測定した結果、その標準偏差は0.07~0.1%であったが、試料量0.02gで測定した結果、その標準偏差は0.7%であった。また、たい肥では、0.02~0.5gで測定した結果、その標準偏差は0.002~0.1%であった。これらの結果から、有機質肥料を本装置で測定する際、試料量は

0.05~0.5 g が適当であると考えられる.

表3-1 魚かす粉末における異なる試料量による窒素全量測定結果

試料量(g)	平均測定値 ¹⁾ (%)	標準偏差 (%)	相対標準偏差 (%)
0.02	10.18	0.68	6.7
0.05	10.62	0.10	0.9
0.1	10.75	0.10	0.9
0.2	10.44	0.07	0.7
0.5	10.27	0.10	0.9

1) 繰り返し3回測定した値の平均値

表3-2 たい肥における異なる試料量による窒素全量測定結果

試料量(g)	平均測定値 ¹⁾ (%)	標準偏差 (%)	相対標準偏差 (%)
0.02	1.37	0.14	9.9
0.05	1.27	0.04	3.2
0.1	1.31	0.002	0.2
0.2	1.32	0.01	0.8
0.5	1.37	0.02	1.1

※脚注1)は表3-1を参照

4. まとめ

燃焼法及び公定法であるケルダール法により有機質肥料中の窒素全量を測定した. 得られた測定値を比較した結果, 両方法間に高い相関関係($r=1.000$)があり, 燃焼法はケルダール法と同等の窒素全量測定値を得られることが確認された. 燃焼法による繰り返し試験の結果, 標準偏差は 0.005~0.04 %, 相対標準偏差は 0.1~0.7 %と良好な繰り返し精度が得られ, 適切な試料量は 0.05~0.5 g ということが確認された.

文 献

- 1) 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 (2000)
- 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 12 年 8 月 31 日, 農林水産省告示第 1161 号 (2000)
- 3) 財団法人日本食品分析センター編集:分析実務者が書いた五訂日本食品標準成分表 分析マニュアルの解説 p.271, 中央法規出版 (2001)
- 4) ISO/IEC 17025 (2005): “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories” (JIS Q 17025 :2006, 試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項)
- 5) 相澤真理子, 杉村靖, 高橋雄一, 大木純, 福地幸夫, 白井裕治, 引地典雄:燃焼法による汚泥肥料中の窒素全量測定 ー燃焼法全窒素測定装置の適用ー, 肥料研究報告, 1, 12~17, (2008)
- 6) Horwitz, W.: Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure*

& Appl. Chem., **67** (2), 331~343 (1995)

- 7) 相澤真理子, 白井裕治: 燃焼法による汚泥肥料中の窒素全量測定 - 共同試験成績 -, 肥料研究報告, **1**, 18~24, (2008)
- 8) 農林水産省農業環境技術研究所: 肥料分析法, p.11~13, 財団法人日本肥糧検定協会, 東京 (1992)

Validation of a Combustion Method for Determination of Total Nitrogen Content in Organic Fertilizer

Mariko AIZAWA¹ and Yuji SHIRAI²

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

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

We validated a combustion method for determination of total nitrogen content in organic fertilizer. A total of 21 kinds of fertilizers were analyzed by the combustion method and the Kjeldahl method. The values of total nitrogen content obtained by the combustion method agreed with those obtained by the Kjeldahl method over the range of 1.10~12.90 %. In the case of the combustion method, standard deviations (SD) of 0.005 to 0.04 % and relative standard deviations (RSD) of 0.1 to 0.7 % were obtained from 3 replicate analysis of 5 samples of different organic fertilizers over the range of 1.09~10.83 %. The combustion method was validated to be applicable to determination of total nitrogen content in organic fertilizer.

Key words total nitrogen, organic fertilizer, combustion method, Kjeldahl method

(Research Report of Fertilizer, **2**, 6~11, 2009)

3 肥料中の水銀測定

—改良分解法の適用範囲拡大—

清水 昭¹, 岡田かおり¹, 橋本健志¹, 井手康人¹, 廣井 利明²

キーワード 水銀, 肥料中, 還元気化方式原子吸光光度法

1. はじめに

平成 16 年, 複合肥料中に下水汚泥を原料に用いる熔成汚泥灰複合肥料及びし尿汚泥を腐熟させた汚泥発酵肥料を原料に用いる混合汚泥複合肥料が新たに公定規格に定められ¹⁾, 含有を許される有害成分の最大量のうち水銀が定められた. これに伴い, 化成肥料, 配合肥料, 成形複合肥料, 液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料の公定規格に含有を許される有害成分の最大量に水銀が定められた.

水銀の前処理方法として, 還流冷却器を用いて加熱する方法(還流法)²⁾と全量プラスコタイプの分解フラスコを用いて加熱する方法(簡易法)²⁾が肥料分析法^{3, 4)}に記載されている. しかしながら, 還流法は, 専用の還流装置を必要とし, 更に試料溶液の調製に長時間かかることから, 多数の検体を一斉に分析することができない. 一方, 硝酸-硫酸を用いて熱して抽出する簡易法は一部の汚泥肥料中の水銀について十分な抽出効率が得られなかった. そこで, 硝酸-過塩素酸を加えて高温で加熱して抽出する方法(改良法)について汚泥肥料中の水銀の測定法を用いて方法間の比較, 繰返し精度, 定量下限の確認及び試験所間の比較をしたところ, 試験法としての妥当性を確認した⁵⁾. 今般, この改良法について, 汚泥肥料以外の肥料への適用範囲の拡大を検討したので, 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

市販の魚かす粉末, 魚廃物加工肥料, 大豆油かす, なたね油かす, 混合有機質肥料, 化成肥料, 副産複合肥料, 指定配合肥料及びたい肥を試験品として収集し, 500 μm のふるいを全通するように粉碎して分析用試料を調製し, 試験に供した.

2) 装置

分解装置はガスバーナーにより加熱する砂浴を用いた. 砂浴の温度は放射温度計で測定し, 180~200 $^{\circ}\text{C}$ になるようガス量及びけい砂の量を調整した.

水銀用原子吸光分析装置は日本インスツルメンツ製, 還元気化水銀分析装置 RA-3 を使用した.

¹ (独)農林水産消費安全技術センター名古屋センター

² (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

3) 試料溶液の調製

(1) 還流法

分析試料 2.00 g を還流冷却管付分解フラスコにとり、硝酸(1+1)約 50 mL を加えて加熱し、穏やかに 5 時間煮沸した。放冷後、過マンガン酸カリウム溶液(30 g/L)約 20 mL を加え、1 時間加熱した。過マンガン酸カリウムの色が消える場合は、放冷後、更に過マンガン酸カリウム溶液(30 g/L)約 10 mL を加え、再び加熱した。溶液温度を 40 °C に保ち、尿素溶液(100 g/L)10 mL を加え、塩化ヒドロキシルアンモニウム液(200 g/L)を過マンガン酸カリウムの赤紫色が消えるまで滴下し、過剰の過マンガン酸カリウムを還元後、全量フラスコ 200 mL に移し込み、水を標線まで加え、ガラス繊維ろ紙でろ過して試料溶液とした。(図 1)

(2) 改良法

分析試料 1.00 g を分解フラスコ(全量フラスコ 100 mL)にとり、硝酸約 10 mL 加え、時々振り混ぜながら泡の発生が少なくなるまで少時加熱した。放冷後、過塩素酸約 10 mL を加え、180~200 °C で 30 分~1 時間加熱して分解した。放冷後、水を標線まで加えて試料溶液とした。(図 2)

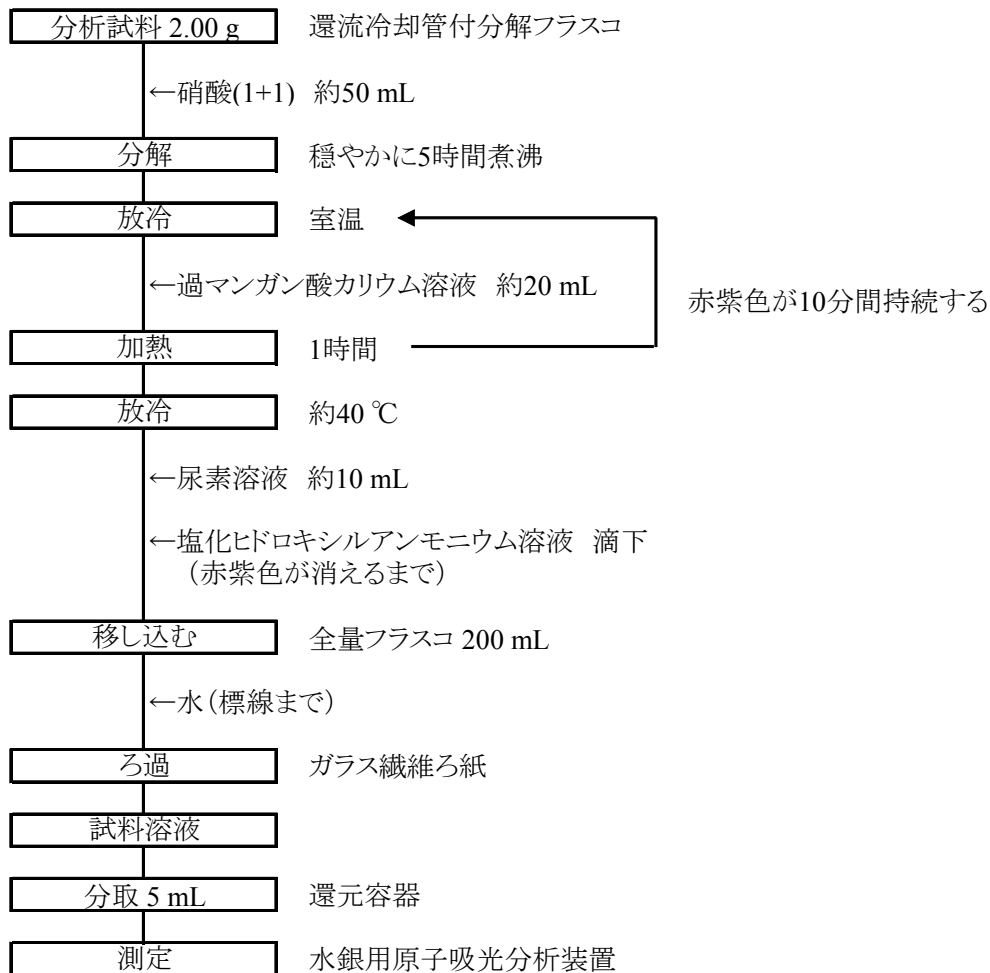


図 1 肥料中の水銀還流法手順

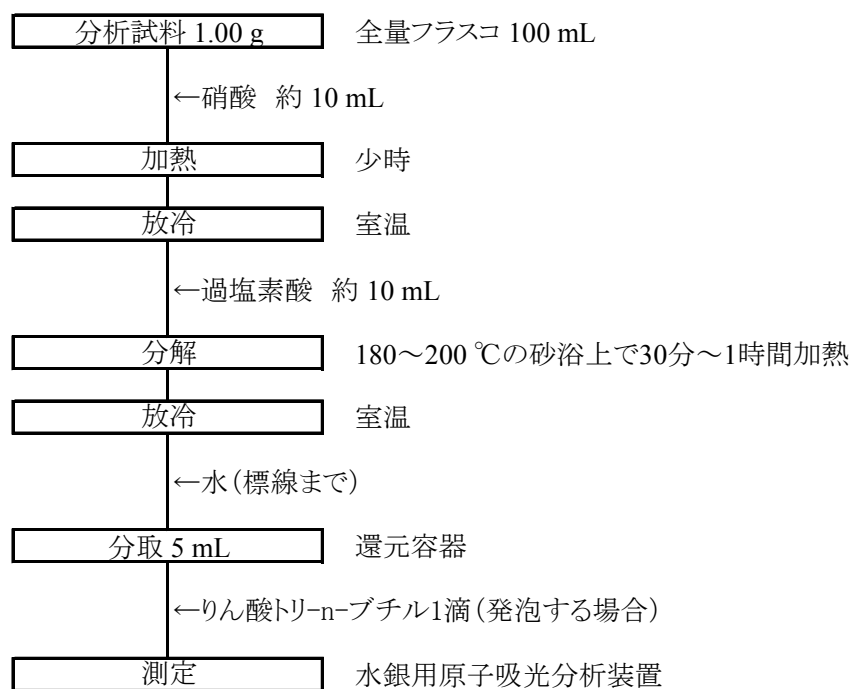


図 2 肥料中の水銀分析改良法の手順

4) 水銀の測定

試料溶液 5 mL を還元容器に入れ、必要に応じてりん酸トリ-*n*-ブチル 1 滴を加え、水銀用原子吸光分析装置に連結し、硫酸(1+1)及び塩化すず(Ⅱ)溶液を添加した後、空気を循環させ、波長 253.7 nm の吸光度を測定した。

3. 結果及び考察

1) 試料溶液の調製(分解方法)

(1) 還元法及び改良法の分解方法の比較

還元法及び改良法による肥料(魚かす粉末(5点), 魚廃物加工肥料(2点), 混合有機質肥料(2点), 化成肥料(3点), 副産複合肥料(2点), 指定配合肥料(5点)及びたい肥(1点))中の水銀の定量値の比較を図 3 に示した。それらの定量値(0.07~1.3 mg/kg)の一次回帰式の回帰係数及び切片は 1.004 及び -0.005 であった。その相関係数(r)は 0.999 であり、高い相関が認められた。

2) 添加回収試験

水銀に汚染されていない大豆油かす, なたね油かす, 化成肥料(2点)及び配合肥料に 40 mg/kg 及び 0.5 mg/kg 相当量を添加した試料について, 繰返し 3 回分析して得られた回収試験結果を表 1 に示した。肥料の公定規格の有害成分の制限事項に定められている化成肥料中の水銀の上限値は窒素, りん酸又は加里の合計量 1%につき 0.00005%(0.5 mg/kg)であり, 現在の登録で窒素, りん酸又は加里の合計量の最大のもので 80%近いものがあることから 0.004%(40 mg/kg)を, また, 窒素, りん酸又は加里の合計量が最低 10%であることからその 1/10 の濃度である 0.00005%(0.5 mg/kg)をそれぞれ添加濃度に設定した。これらの濃度における平均回収率及び相対標準偏差は, 水銀 40 mg/kg 添加相当量を添加した試料では 98.5~

101.5 % 及び 0.2~2.1 % であり、水銀 0.5 mg/kg 相当量を添加した試料では 100.4~103.3 % 及び 0.8~2.8 % であった。水銀の気散等による損失は認められず良好な真度(平均回収率)及び繰返し精度(相対標準偏差)が得られた。

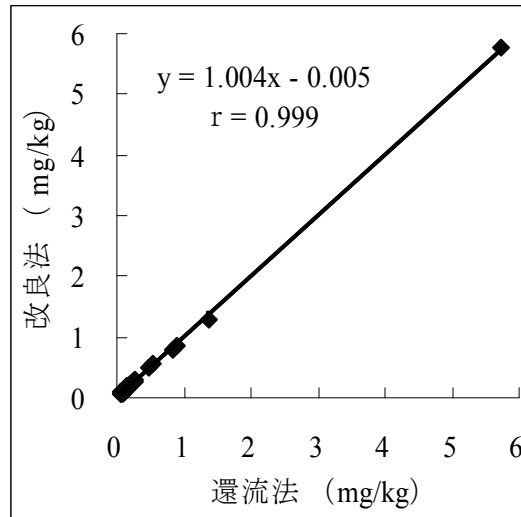


図 3 還流法及び改良法による肥料中の水銀定量値の比較

実線: 双方の定量値による回帰直線 (n=20)

表1 添加回収試験の結果

試料名	添加濃度 (mg/kg)	平均回収率 ¹⁾ (%)	相対標準偏差 (%)
大豆油かす及びその粉末	40	101.5	0.7
	0.5	103.3	1.2
なたね油かす及びその粉末	40	100.6	1.7
	0.5	101.6	1.3
化成肥料A	40	100.7	0.2
	0.5	100.4	2.5
化成肥料B	40	98.5	0.7
	0.5	102.6	0.8
配合肥料	40	99.9	2.1
	0.5	102.4	2.8

1) 3点併行分析成績の平均回収率

3) 定量下限の確認

定量下限を確認するため、化成肥料 A 及び化成肥料 B について、繰返し 7 回分析して得られた結果を表 2 に示した。平均定量値は 0.010 mg/kg 及び 0.013 mg/kg であり、その標準偏差は 0.0003 mg/kg 及び 0.001 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 0.01 mg/kg 程度及び 0.003 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 ¹⁾ (mg/kg)	標準偏差 (mg/kg)	定量下限の推定 ²⁾ (mg/kg)	検出下限の推定 ³⁾ (mg/kg)
化成肥料A	0.010	0.0003	0.003	0.001
化成肥料B	0.013	0.001	0.01	0.003

1) 7点併行分析成績の平均値

2) 標準偏差×10

3) 標準偏差×2×t(n-1,0.05)

4. まとめ

水銀の分析の改良法について汚泥肥料以外の肥料への適用の検討を行ったところ、(1)～(3)の結果を得た。

(1) 改良法による定量値は、還流法による定量値との間に高い相関関係が認められた。

(2) 2種類の有機質肥料及び3種類の無機質肥料に40 mg/kg及び0.5 mg/kg相当量の水銀を添加した試料を用いて添加回収試験を実施したところ、平均回収率及びその標準偏差は98.5～103.3%及び0.2～2.8%と良好な成績であった。

(3) 2種類の化成肥料を用いて繰り返し試験を実施したところ、定量下限は試料中で0.01 mg/kg程度と推定された。

また、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水銀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)に記載された⁷⁾。

文 献

- 1) 農林水産省令:改正平成16年4月23日,農林水産省告示第971号(2004)
- 2) 豊田友子,井澤清美,富岡 昇:肥検回報,27,p.19~30(1974)
- 3) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992年版),p.102~105,日本肥糧検定協会,東京(1992)
- 4) 越野正義:第二改訂詳解肥料分析法,p.226~234,養賢堂,東京(2005)
- 5) 阿部文浩,橋本健志,杉村靖:汚泥肥料中の水銀測定—分解方法の改良—,肥料研究報告,1,60~66(2008)
- 6) 阿部文浩,橋本健志,引地典雄:汚泥肥料中の水銀測定—共同試験成績—,肥料研究報告,1,67~73(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>>

Development and Validation of a Rapid Digestion Procedure and Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Mercury in Fertilizer

Akira SHIMIZU¹, Kaori OKADA¹, Takeshi HASHIMOTO¹, Yasuto IDE¹ and Toshiaki HIROI²

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Nagoya Regional Center

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

A study was conducted to evaluate the applicability of atomic absorption spectrometry for determination of mercury in fertilizers. A rapid open digestion method with nitric acid and perchloric acid was used to solubilize mercury in a sample. The samples were then subjected to a atomic absorption spectrometer connected with a reduced atomic vapor producing device. A good linear correlation was observed over the range of 0.07~1.3 mg/kg between the data obtained by rapid open digestion and those obtained by reflux digestion according to the Official Method of Analysis of Fertilizers published in December 1992. The accuracy and the precision were assessed from 3 replicate determinations of 5 samples spiked with mercury at 2 different concentrations (40 and 0.5 mg/kg). The recoveries from samples of concentration at 40 and 0.5 mg/kg mercury ranged from 98.5 to 101.5 % and from 100.4 to 103.3 %, respectively. The relative standard deviations (RSD) were from 0.2 to 2.1 % and from 0.8 to 2.8 %, respectively. On the basis of 7 replicate measurements of 2 naturally contaminated samples, the LOQ values were 0.01 mg/kg. The rapid method was evaluated for accuracy, precision, and sensitivity and proved to be a simple and time saving method particularly in simultaneously preparing a large number of samples.

Key words mercury, fertilizer, rapid digestion, producing the atomic vapor by reduction, atomic spectrometry

(Research Report of Fertilizer, 2, 12~17, 2009)

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。

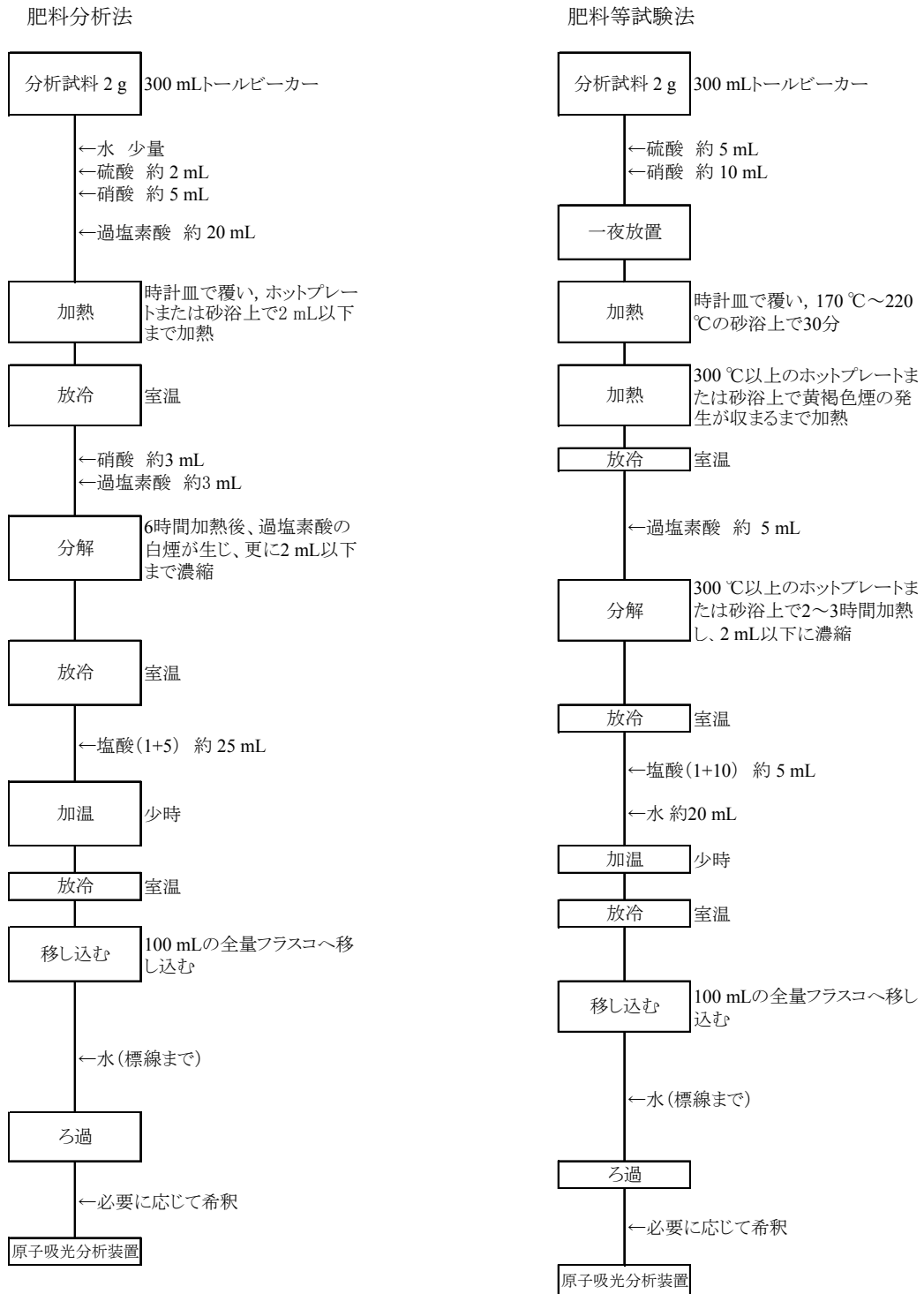


図 1 肥料分析法及び肥料等試験法による分析方法

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。

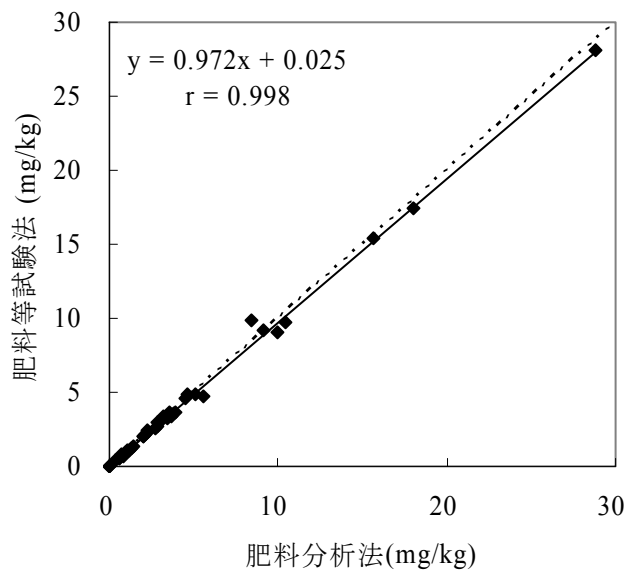


図2 肥料分析法と肥料等試験法の相関図

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)

5-1 石灰窒素等中のジシアンジアミド性窒素測定

—高速液体クロマトグラフ法—

齊木雅一¹, 浅尾美由起²

キーワード ジシアンジアミド, 石灰窒素, 高速液体クロマトグラフ法

1. はじめに

石灰窒素は土壌中の水分と接触すると加水分解され、数回の分解過程を経て最終的に無機態窒素にまで分解される(図 1)。ジシアンジアミド(Dd)は、この分解過程での生成物で、硝酸化成抑制効果を持つため窒素の流亡損失が少なく肥効を持続させるなどの働きがあるが、多量に存在する場合は植物に障害をもたらすことが知られている。このため、公定規格¹⁾において石灰窒素中でのジシアンジアミド性窒素としての含有量が窒素全量の 20 %以下と制限されている²⁾。

現在、肥料分析法³⁾において石灰窒素中のジシアンジアミド性窒素の分析はニッケルグアニル尿素法を採用しているが、この方法は使用する試薬の入手が困難であることや定量に長時間を要することから、硝酸化成抑制材のジシアンジアミドの分析法である高速液体クロマトグラフ法により、迅速に精度よく定量することを目的に検討を行った。また、石灰窒素入り化成肥料等中に含有するジシアンジアミド性窒素についても妥当性の確認を行った。

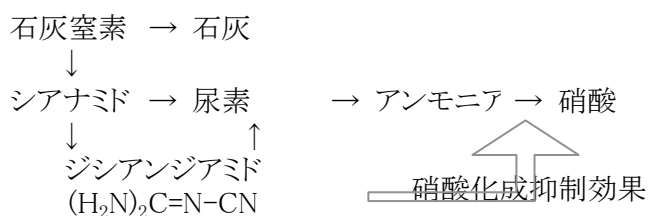


図 1 石灰窒素の分解過程

2. 材料及び方法

1) 分析用試料の調製

流通している石灰窒素 3 点及び石灰窒素入り化成肥料 4 点(計 7 点)各 2~3 kg を試験品として採取し、超遠心粉砕機で粉砕し、目開き 500 μm のふるいを全通するように分析用試料を調製しよく混合した。

¹ (独)農林水産消費安全技術センター札幌センター

² (独)農林水産消費安全技術センター札幌センター (現)肥飼料安全検査部

2) 試薬等の調製

- (1) メタノール: HPLC 用及び特級試薬.
- (2) アセトニトリル: HPLC 用.
- (3) アセトン: 特級試薬.
- (4) ジシアンジアミド [$C_2H_4N_4$]: 化学用(和光純薬株式会社製).
- (5) ジシアンジアミド標準液 (1 mg/mL): ジシアンジアミド 0.1 g をひょう量皿にとり, その質量を 0.1 mg の桁まで測定する. 少量のメタノールを加えて溶かし, 全量フラスコ 100 mL に移し入れ, 標線まで同溶媒を加える.
- (6) ジシアンジアミド標準液 (100 μ g/mL): ジシアンジアミド標準液 (1 mg/mL) の一定量をメタノールで希釈し, ジシアンジアミド標準液 (100 μ g/mL) を調製する.
- (7) 検量線用ジシアンジアミド標準液 (10~50 μ g/mL): 使用時にジシアンジアミド標準液 (100 μ g/mL) の 5~25 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり, 標線までメタノールを加える.
- (8) 検量線用ジシアンジアミド標準液 (1~5 μ g/mL): 使用時に検量線用ジシアンジアミド標準液 (10 μ g/mL) の 5~25 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり, 標線までメタノールを加える.

3) 装置及び器具

- (1) 高速液体クロマトグラフ: 島津製作所製 LC-VP シリーズ
- (2) カラム: Hibar LiChrosorb NH_2 (内径 4.6 mm, 長さ 250 mm, 粒径 5 μ m), ShodexSilica C18M 4E (内径 4.6 mm, 長さ 250 mm, 粒径 5 μ m)
- (3) 超遠心粉砕機: Retsch ZM100
- (4) 振とう機: イワキ製 KM Shaker, タイテック製 RECIPRO SHAKER SR-2w

4) ジシアンジアミドの測定

(1) 試料溶液の調製

分析試料 1.00 g を量りとり, 共栓三角フラスコ 200 mL に入れた. メタノール 100 mL を加えて 10 分間振り混ぜた. 静置後, 上澄み液をメンブランフィルター (孔径 0.45 μ m) でろ過し, 高速液体クロマトグラフに供する試料溶液とした (図 2).

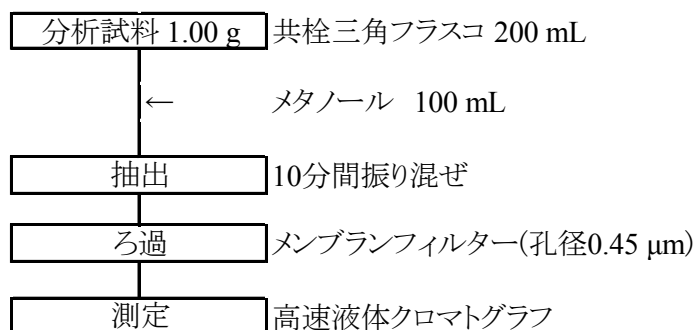


図 2 ジシアンジアミドの試験法フローシート

(2) 測定

各検量線用標準液 10 μL を高速液体クロマトグラフに注入し、表 1 の条件で測定し、得られたピーク面積又は高さから検量線を作成した。試料溶液 10 μL を高速液体クロマトグラフに注入し、ピーク面積又は高さから試料溶液中のジシアンジアミド量を求め、分析試料中の測定対象物質濃度を算出した。

3. 結果及び考察

1) 測定条件の検討

肥料分析法における硝酸化成抑制材の分析では、メタノールで抽出し NH_2 カラムを用い、溶離液にアセトニトリル+メタノールを使用することになっている³⁾(条件 1, 表 1)。一方、詳解肥料分析法⁴⁾ではアセトンで抽出し、シリカ-ODS カラムを用いる方法(条件 2, 表 2)も記載されているため、これらの 2 法について検討を行った。ジシアンジアミド粉末をメタノール及びアセトンに溶解して標準液を調製し、条件 1 及び条件 2 で分析したクロマトグラムを図 3 及び図 4 に示した。条件 1 ではジシアンジアミドのピークと他のピークは離れており、1~50 $\mu\text{g/mL}$ の範囲では、重なることはなかった。条件 2 ではジシアンジアミドのピークの直後に他のピークが現れ、濃度が高くなると、重なってしまった。また、条件 1 では 1~50 $\mu\text{g/mL}$ の範囲で検量線は直線性を示し(図 5)、今後の検討は条件 1 で行うこととした。

表1 条件1

抽出溶媒	メタノール
HPLC装置	島津製作所製 LC-VPシリーズ
カラム	Hibar LiChrosorb NH_2 (内径4.6 mm, 長さ250 mm, 粒径5 μm)
カラム温度	30 $^\circ\text{C}$
溶離液	アセトニトリル-メタノール(6+1)
流量	0.5 mL/min
検出波長	215 nm

表2 条件2

抽出溶媒	アセトン
HPLC装置	島津製作所製 LC-VPシリーズ
カラム	ShodexSilica C18M 4E (内径4.6 mm, 長さ250 mm, 粒径5 μm)
カラム温度	30 $^\circ\text{C}$
溶離液	アセトニトリル-水(4+1)
流量	0.5 mL/min
検出波長	215 nm

2) 抽出時間の確認

肥料分析法では抽出時間は 10 分間となっている。石灰窒素及び化成肥料を用いて、抽出時間の確認を行った。抽出時間を 5~30 分間として分析した結果は図 6 に示したとおりで、抽出時間による抽出効率の差は見られなかった。このことから、今後は抽出時間を 10 分で行うこととした。

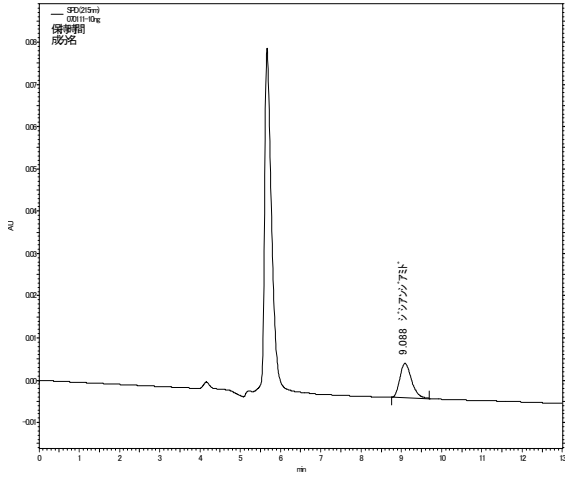


図 3 Dd 1 µg/mL (条件 1)

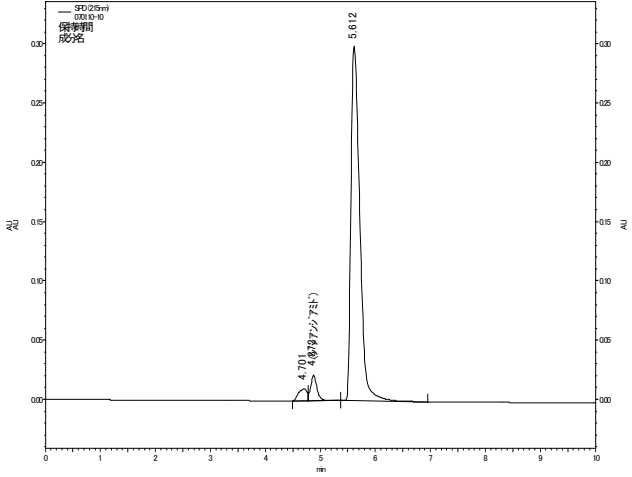


図 4 Dd 1 µg/mL (条件 2)

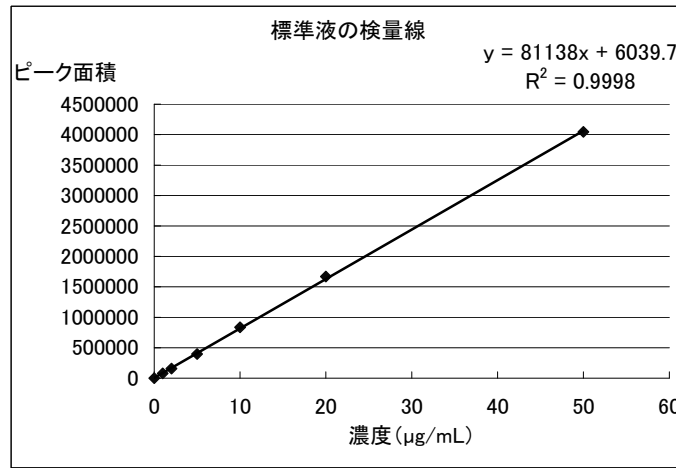


図 5 検量線

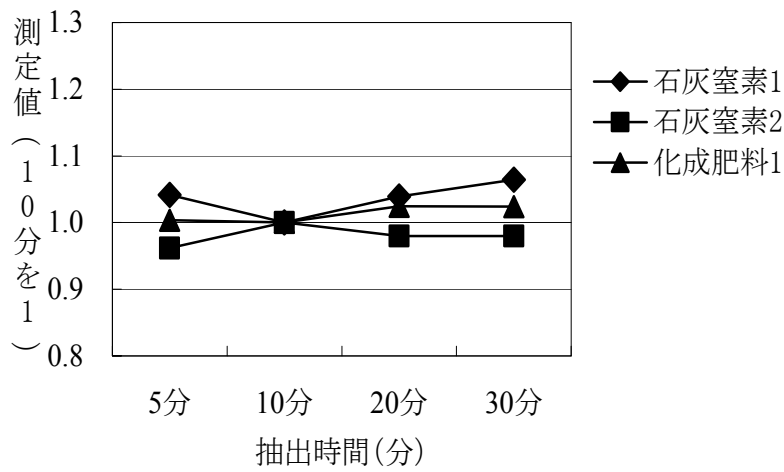


図 6 抽出時間による比較

3) 分析試料採取から抽出までの時間について

石灰窒素中のシアナミドは、高温多湿の状態の一部が重合しジシアンジアミドとなる⁵⁾。空気中でも同様にジシアンジアミドが生成する可能性があるため、分析試料採取から抽出までの時間について検討を行った。石灰窒素を用いて、サンプリングから抽出までの時間について、0～240分として検討した結果を図7に示した。サンプリングから抽出までの時間を長くするにつれて測定値が高くなり、240分では0分と比べ約2倍の測定値となった。このことから分析試料採取後できるだけ早く抽出する必要があることがわかった。また、分析用試料の保管にも注意する必要がある。

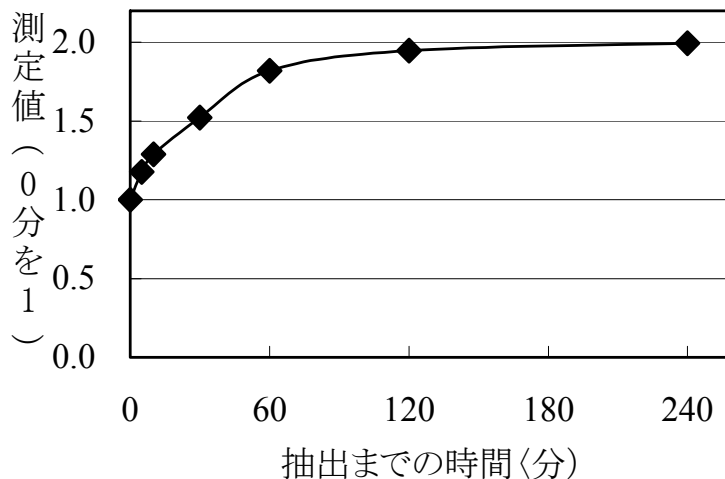


図7 サンプリングから抽出までの時間

4) 添加回収試験

石灰窒素及び化成肥料に添加した回収試験結果を表3に示した。ジシアンジアミド(Dd)として6%及び0.6%相当量を添加した分析用試料を用いて5点併行試験を実施したところ、平均回収率は94.9～101.3%及び95.6～103.5%で、それら繰り返し精度は相対標準偏差0.7～2.0%及び0.4～1.7%であった。

表3 添加回収試験

試料名 Dd含有量(%) ¹⁾	添加濃度 (%)	平均定量値 ²⁾ (%)	平均回収率 ³⁾ (%)	標準偏差 (%)	相対標準偏差 (%)
石灰窒素1	6	5.94	98.3	0.10	1.7
0.038	0.6	0.659	103.5	0.009	1.3
石灰窒素2	6	6.12	101.3	0.12	2.0
0.044	0.6	0.653	101.6	0.002	0.4
化成肥料1	6	5.99	96.9	0.04	0.7
0.176	0.6	0.769	98.8	0.013	1.7
化成肥料2	6	5.70	94.9	0.04	0.7
0.000	0.6	0.574	95.6	0.005	0.8
化成肥料3	6	6.57	105.1	0.08	1.2
0.263	0.6	0.600	100.0	0.006	0.7

1) 試料中に含有するジシアンジアミド(Dd)の含有量

2) 5点併行試験の平均値

3) 平均定量値からDd含有量を差し引き、値を添加濃度で除した値

5) 定量下限の確認

石灰窒素及び化成肥料を用い、ジシアンジアミドの定量下限確認の試験結果を表4に示した。10点併行試験を実施したところ、平均定量値はそれぞれ0.062 %及び0.020 %、繰り返し精度はともに標準偏差0.001 %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0.01 %程度及び0.006 %程度と推定された。

表4 定量下限の試験

	石灰窒素3	化成肥料4
平均定量値(%)	0.062	0.020
標準偏差(%)	0.001	0.001
定量下限(%)	0.01	0.01
検出下限(%)	0.006	0.003

4. まとめ

硝酸化成抑制材のジシアンジアミドの分析法である高速液体クロマトグラフ法を石灰窒素におけるジシアンジアミド性窒素の分析に応用した。メタノール 100 mL で 10 分間振り混ぜた後、高速液体クロマトグラフに供することにより、迅速かつ精度よく定量することができた。

この方法により、5 種類のサンプルを使用し、ジシアンジアミドをそれぞれ 6 %及び 0.6 %添加し添加回収試験を実施した結果、平均回収率は 94.9～105.1 %及び 95.6～103.5 %で、それら繰り返し精度は相対標準偏差 0.7～2.0 %及び 0.4～1.7 %であった。また、定量下限は 0.01 %と推測された。

謝 辞

この試験の実施において電気化学工業株式会社及びコープケミカル株式会社にはサンプルをご提供頂きまして感謝いたします。

文 献

- 1) 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 4 月 1 日, 農林水産省告示第 320 号 (2008)
- 2) 国谷譲治、渡辺綱雄、高橋登:日本化学会誌(化学と工業化学), p.37~45 (1997)
- 3) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法, 財団法人日本肥糧検定協会, 東京 (1992)
- 4) 越野正義:第二改訂 詳解肥料分析法, p.80~81 株式会社養賢堂, 東京(1988)
- 5) 今井次郎、三幣正巳、山添文雄、吉田信雄、越野正義:詳解肥料分析法, p.187~190 株式会社養賢堂, 東京(1962)

Validation of High Performance Liquid Chromatography for Determination of Dicyandiamide in Nitrolime

Masakazu SAIKI¹ and Miyuki ASAO²

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sapporo Regional Center

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

We validated a method using high performance liquid chromatography (HPLC) for determination of dicyandiamide in nitrolime and compound fertilizer with nitrolime. Dicyandiamide in these fertilizers was extracted with methanol. The extract filtered through membrane filter was analyzed using HPLC. HPLC was performed with an aminopropyl silica gel column (4.6 mm internal diameter, 250 mm length) at a flow-rate of 0.5 mL/min, using mobile phase of acetonitrile-methanol (6:1). Dicyandiamide was detected with a UV detector (215 nm). The means recovery rates from 5 samples with concentration of 6 and 0.6 % of dicyandiamide ranged from 94.9 to 101.3 % and from 95.6 to 103.5 %, respectively. The relative standard deviations (RSD) were from 0.7 to 2.0 % and from 0.4 to 1.7 %, respectively. On the basis of 10 replicate measurements of 2 naturally contaminated fertilizers, the LOQ values were 0.01 %. The results demonstrated the validity of HPLC for determination of dicyandiamide in nitrolime and compound fertilizer with nitrolime.

Key words dicyandiamide, nitrolime, high performance liquid chromatography

(Research Report of Fertilizer, 2, 25~31, 2009)

5-2 石灰窒素等中のジシアンジアミド性窒素測定

—共同試験成績—

齊木雅一¹, 義本将之¹

キーワード ジシアンジアミド, 石灰窒素, 高速液体クロマトグラフ法, 共同試験

1. はじめに

現在、肥料分析法(1992年)¹⁾は石灰窒素中のジシアンジアミド性窒素の試験法としてニッケルグアニル尿素法を採用している。しかし、この方法は使用する試薬が入手困難であり、また定量に長時間を必要とする。筆者らは、硝酸化成抑制材のジシアンジアミドの試験法である高速液体クロマトグラフ法を用いることにより、迅速に精度よく定量することを報告した²⁾。さらに ISO/IEC 17025 の要求事項である試験所間の比較試験について、IUPAC の共同試験プロトコル³⁾を参考に高速液体クロマトグラフによるジシアンジアミド性窒素の試験法の共同試験を実施し、機種間も含む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

石灰窒素 3 点及び石灰窒素入り配合肥料 2 点(計 5 点)各 2~3 kg を試験品として採取し、ビニール袋に入れて密封した。超遠心粉砕機(Retsch ZM100)で目開き 500 μm のふるいを全通するまで粉砕し、よく混合して共同試験用試料を調製した。

各共同試験用試料約 2 g をビニール袋に入れ密封した。一対のブラインド試料を提供するため、それぞれの肥料の共同試験用試料の袋に 2 系列の番号のラベルを付けた。共同試験用試料(10 点)を参加試験室に送付した。

2) 装置

各試験室に設置している振とう機及び高速液体クロマトグラフ装置を使用した。

3) ジシアンジアミドの測定

分析試料 1.00 g を 200 mL 共栓付き三角フラスコに量りとり、メタノール 100 mL を加え 10 分間振り混ぜ、その上澄み液を PTFE メンブランフィルターでろ過したろ液、又は遠心力 $8 \times 10^3 \text{ g}$ (10,000 rpm) で 5 分間遠心分離した上澄み液を試料溶液とした。その試料溶液を高速液体クロマトグラフに供し、ピーク面積又は高さから試料溶液中のジシアンジアミド量を求め、分析試料中のジシアンジアミド濃度を算出した(図 1)。

測定にあたっては、各試験室の高速液体クロマトグラフの操作方法に従った。

¹ (独)農林水産消費安全技術センター札幌センター

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⁾の均質性試験に従い、各系列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) に従って分析した。

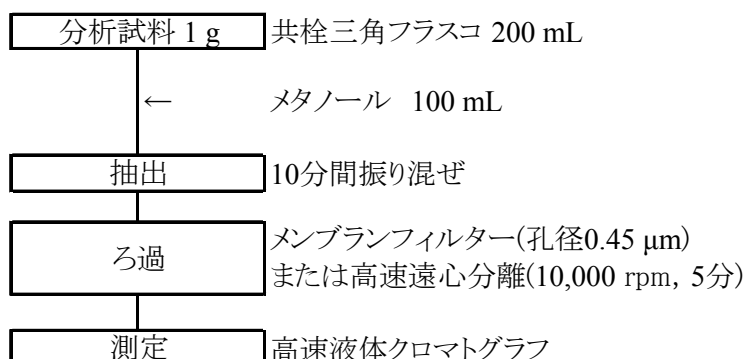


図 1 ジシアンジアミドの試験法フローシート

5) 共同試験

試験に参加した 11 試験室と使用した高速液体クロマトグラフ及びカラムは以下のとおりであり、それぞれの試験室において送付した 10 試料について 3) に従って試験を実施した。

- ・ ジーエルサイエンス株式会社 カスタマーサポートセンター
(GL-7400 Series, Inertsil NH₂ (内径 4.6 mm, 長さ 250 mm, 粒径 5 μm))
- ・ 株式会社島津総合分析試験センター 京都事業所
(島津製作所 LC-10A Series, Unison UK-Amino (内径 4.6 mm, 長さ 150 mm, 粒径 3 μm))
- ・ 電気化学工業株式会社 青海工場
(TOSOH-8020 Series, Unisil Q NH₂ (内径 4.6 mm, 長さ 250 mm, 粒径 5 μm))
- ・ 財団法人日本食品分析センター 多摩研究所
(島津製作所 LC-20AD Series, Mightysil NH₂ (内径 4.6 mm, 長さ 250 mm, 粒径 5 μm))
- ・ 財団法人日本肥糧検定協会
(島津製作所 LC-6A Series, Shim-pack CLC-NH₂ (内径 6 mm, 長さ 150 mm, 粒径 5 μm))
- ・ 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大阪事務所
(Agilent 1100 Series, Mightysil NH₂ (内径 4.6 mm, 長さ 250 mm, 粒径 5 μm))
- ・ 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
(Agilent 1100 Series, Hibar LiChrosorb NH₂ (内径 4.6 mm, 長さ 250 mm, 粒径 5 μm))
- ・ 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
(HEWLETT PACKARD SERIES 1100, Unisil Q NH₂ (内径 4.6 mm, 長さ 250 mm, 粒径 5 μm))
- ・ 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
(Agilent 1100 Series, Mightysil NH₂ (内径 4.6 mm, 長さ 250 mm, 粒径 5 μm))
- ・ 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
(Agilent 1100 Series, Unisil Q NH₂ (内径 4.6 mm, 長さ 250 mm, 粒径 5 μm))
- ・ 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
(島津製作所 LC-10A Series, Shodex NH-5A (内径 4.6 mm, 長さ 250 mm, 粒径 5 μm))

(50 音順)

3. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認

均質性試験の成績から IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル⁴⁾の新たな統計手法に記述されている判定基準(次式)に用いる統計量⁵⁾を表 1 に示した. 算出した各共同試験用試料の統計量がこの判断基準を満たし, 更に, 試料間の相対標準偏差は 0.9~7.7 %であることから, 全ての共同試験用試料が共同試験に用いるための均質性を有することを確認した.

$$s_{\text{sam}}^2 \leq F_1 \sigma_{\text{all}}^2 + F_2 s_{\text{an}}^2$$

s_{sam}^2 : 試料間の純分散(負の値の場合は, 0 とする)

s_{an}^2 : 繰返しの分散

σ_{all}^2 : 許容可能な試料間の分散 ($\sigma_{\text{all}}^2 = (0.3 \times \sigma_p)^2$; σ_p は Horwitz の式⁹⁾により算出)

F_1, F_2 : 10 試料を 2 点併行で測定した場合のファクター

($F_1=1.88, F_2=1.01$; critical values for homogeneity testing(Appendix 1))

表1 ジシアンジアミドの均質性確認試験の結果

試料の種類	平均定量値 ¹⁾ (%)	標準偏差 ²⁾ (%)	相対標準偏差 ²⁾ (%)	s_{sam}^2	$F_1 \sigma_{\text{all}}^2 + F_2 s_{\text{an}}^2$
石灰窒素1	0.0246	0.0006	2.4	2.54E-07	6.06E-07
石灰窒素2	0.164	0.002	1.3	3.01E-06	1.39E-05
石灰窒素3	0.266	0.003	1.1	2.08E-06	3.53E-05
配合肥料1	0.133	0.010	7.7	0 ⁴⁾	1.23E-04
配合肥料2	0.418	0.004	0.9	0 ⁴⁾	7.64E-05

1) 10試料2点併行分析の総平均定量値

2) 試料間の標準偏差

3) 試料間の相対標準偏差

4) s_{sam}^2 の算出値が負の値であったので0とした

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表 2 に示した. 各系列の分析試料の試験結果を IUPAC の共同試験プロトコル^{3, 6)}に従って統計処理した. 試験成績の外れ値を検出するために Cochran の検定及び Grubbs の検定を実施したところ, 11 試験室の試験成績のうち石灰窒素 1 で 2 試験室, 石灰窒素 2 で 1 試験室の試験成績が外れ値と判別された.

3) 併行精度及び室間再現精度

外れ値を除外した試験成績より算出した平均値, 併行標準偏差 (SD_f), 相対標準偏差 (RSD_f) 及び HorRat 値 (Ho_f) 並びに室間再現標準偏差 (SD_R), 相対標準偏差 (RSD_R) 及び HorRat 値 (Ho_R) を表 3 に示した. HorRat 値は分析方法の精度の評価をするために用いられており, Ho_f は $RSD_f/RSD_f(P)$ 及び Ho_R は $RSD_R/RSD_R(P)$ により求められる⁷⁾. なお, $RSD_R(P)$ は平均定量値から Horwitz 式⁵⁾により求め, $RSD_f(P)$ は Horwitz 式に係数 (1/2) を乗じて求めた^{8, 9)}. 外れ値を除外した試験成績の平均値は 0.0321~0.410 % であ

り、その SD_r 及び SD_R は 0.001~0.007 % 及び 0.001~0.008 % であり、 RSD_r 及び RSD_R は 0.7~3.2 % 及び 1.9~3.8 % であった。また、 RSD_r 及び RSD_R の評価に用いる Ho_r 及び Ho_R は 0.24~0.94 及び 0.37~0.72 であり、いずれも 2 以下であった¹⁰⁾。

表2 ジシアンジアミドの共同試験成績 (%)

試験室 ¹⁾	石灰窒素1		石灰窒素2		石灰窒素3	
A	0.0310	0.0314	0.165	0.165	0.264	0.265
B	0.0323	0.0307	0.149	0.151	0.251	0.254
C	0.0319	0.0335	0.159	0.164	0.243	0.243
D	0.0329	0.0354	0.155	0.152	0.245	0.246
E	0.0319	0.0310	0.153	0.150	0.249	0.250
F	0.0375 ³⁾	0.0390 ³⁾	0.164	0.166	0.236	0.235
G	0.0331	0.0314	0.164	0.164	0.243	0.246
H	0.0320	0.0331	0.155	0.156	0.241	0.241
I	0.0317	0.0331	0.165	0.163	0.242	0.242
J	0.0307	0.0312	0.172 ²⁾	0.159 ²⁾	0.248	0.243
K	0.0354 ³⁾	0.0374 ³⁾	0.156	0.162	0.239	0.234
試験室	配合肥料1		配合肥料2			
A	0.126	0.128	0.418	0.417		
B	0.121	0.122	0.418	0.421		
C	0.125	0.123	0.406	0.400		
D	0.128	0.129	0.406	0.402		
E	0.123	0.124	0.402	0.403		
F	0.120	0.121	0.409	0.420		
G	0.123	0.124	0.415	0.408		
H	0.122	0.122	0.406	0.400		
I	0.121	0.122	0.414	0.402		
J	0.124	0.124	0.418	0.407		
K	0.122	0.123	0.422	0.401		

1) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

2) Cochranテストによる外れ値

3) Grubbs テストによる外れ値

表3 共同試験成績の解析結果

試料の種類	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%)	SD_r ³⁾ (%)	RSD_r ⁴⁾ (%)	Ho_r ⁵⁾	SD_R ⁶⁾ (%)	RSD_R ⁷⁾ (%)	Ho_R ⁸⁾
石灰窒素1	9	0.0321	0.0010	3.2	0.94	0.0012	3.8	0.57
石灰窒素2	10	0.159	0.002	1.3	0.51	0.006	3.8	0.72
石灰窒素3	11	0.245	0.002	0.7	0.30	0.008	3.3	0.67
配合肥料1	11	0.124	0.001	0.7	0.24	0.002	2.0	0.37
配合肥料2	11	0.410	0.007	1.6	0.71	0.008	1.9	0.41

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値 ($n = \text{試験室数} \times \text{試料数}(2)$)

3) 併行標準偏差

4) 併行相対標準偏差

5) 併行HorRat値

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

8) 室間再現HorRat値

4. まとめ

11 試験室において 5 銘柄 (10 点) の石灰窒素及び石灰窒素入り配合肥料を用いてジシアンジアミドの共同試験を実施し、高速液体クロマトグラフによるジシアンジアミド性窒素試験法の評価を行った。その結果、室間再現相対標準偏差は 1.9~3.8 %であった。また、その評価に用いる HorRat 値は 0.37~0.72 であり、2 を下回っていたことから、試験所間の比較による本試験法の室間再現精度は満足する成績であった。

既報により測定範囲、公定法との整合性等が検討されており、本試験法は石灰窒素及び石灰窒素入り配合肥料中のジシアンジアミド性窒素測定に用いることが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) に記載された¹¹⁾。

謝 辞

この試験の実施においてコープケミカル株式会社にはサンプルをご提供頂いたことを感謝いたします。また、共同試験にご協力頂いたジーエルサイエンス株式会社、株式会社島津総合分析試験センター、電気化学工業株式会社、財団法人日本食品分析センター及び財団法人日本肥糧検定協会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),日本肥糧検定協会,東京(1992)
- 2) 内山丈,白井裕治:汚泥肥料中の水分測定—共同試験成績—,肥料研究報告, **2**, 25~31 (2009)
- 3) Horwitz, W.: Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67** (2), 331~343 (1995)
- 4) Thompson, M., R.Ellison, S., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemical Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78** (1), 145~196 (2006)
- 5) Fearn, T., Thompson, M., A new test for 'sufficient homogeneity', *Analyst*, **126**, 1414~1417 (2001)
- 6) Thompson, M.: Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing, *Analyst*, **125**, 385~386 (2000)
- 7) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guideline for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)
- 8) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix E: Laboratory Quality Assurance, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)
- 9) Horwitz, W., Kamps, L.R., Boyer, K.W.: Quality control. Quality assurance in the analysis of foods for trace constituents, *J. AOAC Int.*, **63** (6), 1344~1354 (1980)
- 10) Codex Alimentarius: "Recommendation for a checklist of information required to evaluate method of analysis and submitted to the Codex Committee on Method of Analysis and Sampling for endorsement", Vol.13, p.129 (1994)
- 11) 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> >

Determination of Dicyandiamide in Nitrolime by High Performance Liquid Chromatography: A Collaborative Study

Masakazu SAIKI¹ and Masayuki YOSHIMOTO¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sapporo Regional Center

A collaborative study was conducted to evaluate high performance liquid chromatography (HPLC) for determination of dicyandiamide in nitrolime and compound fertilizer with nitrolime. Dicyandiamide in these fertilizers was extracted with methanol. The extract was injected into a high performance liquid chromatograph connecting aminopropyl silica gel column. Dicyandiamide was detected with UV detector. The samples of 3 kinds of nitrolimes and 2 kinds of compound fertilizers with nitrolime were sent to 11 collaborators. The samples were analyzed as blind duplicates. After removing the outlying data using Cochran and Grubbs outlier test, mean values were from 0.0321 to 0.410 % for each kind of samples. The relative standard deviation (RSD_r) for repeatability ranged from 0.7 to 3.2 %. The relative standard deviation (RSD_R) for reproducibility ranged from 1.9 to 3.8 %. The HorRat values (RSD_R/predicted RSD_R) ranged from 0.37 to 0.72. These HorRat values indicated that this method has an acceptable precision for determination of dicyandiamide in nitrolime and compound fertilizer with nitrolime.

Key words dicyandiamide, nitrolime, high performance liquid chromatography, collaborative study

(Research Report of Fertilizer, **2**, 32~37, 2009)

6 高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(HR-GC/MS)法による

無機質肥料中のダイオキシン類測定法の評価

廣井利明¹, 白井裕治¹, 相澤真理子²

キーワード ダイオキシン類, 無機質肥料, 高分解能ガスクロマトグラフ質量分析法,

1. はじめに

ダイオキシン類は、主に廃棄物の燃焼・焼却等の過程で非意図的に産生される残留性有機汚染物質であり、また、過去に水田除草剤として使用されたPCP及びCNP製剤中に不純物として含まれていた。生体中に摂取されたダイオキシン類は、DNAに対する種々の作用によって発ガン性、催奇形性等の毒性を極めて低用量で示すと考えられている¹⁾。ダイオキシン類はその異性体によって毒性が異なることから世界保健機関(WHO)によって毒性等価係数(TEF)が提唱され、ダイオキシン類対策特別措置法においてポリ塩化ジベンゾフラン(以下、「PCDF」という。), ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン(以下、「PCDD」という。)及びコプラナーポリ塩化ビフェニル(以下、「Co-PCB」という。)をダイオキシン類と定義している²⁾。

このため、食品、生態、環境等の環境試料中のダイオキシン類の測定方法のガイドライン、マニュアル等^{3)~8)}が公示され、実態調査が行われている。肥料中のダイオキシン類測定法のガイドラインを確立するため、既報によりたい肥及び汚泥肥料中のダイオキシン類の測定には「飼料中のダイオキシン類の定量法暫定ガイドライン」⁸⁾を適用することができることを報告した⁹⁾。また、魚かす粉末、植物性油かす等は飼料と同じマトリックスであり、同ガイドラインが適用できると考えられる^{10, 11)}ことから、本年度の検討は化成品等の無機質肥料中を対象とした。「ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル」⁷⁾及び「飼料中のダイオキシン類の定量法暫定ガイドライン」⁸⁾を参考としたが、無機質肥料を対象とすることから前処理方法の迅速化のために硫酸処理による精製工程を省略して試料溶液を調製し、ダイオキシン類の測定を行ったところ、満足する結果が得られたのでその概要を報告する。

2. 材料及び方法

1) 試料

流通している硫酸アンモニア、塩化アンモニア、尿素、アセトアルデヒド縮合尿素(CDU)、イソブチルアルデヒド縮合尿素(IBDU)、被覆窒素肥料、過りん酸石灰、重過りん酸石灰、加工りん酸肥料、副産りん酸肥料、硫酸加里(2点)、塩化加里(2点)、硫酸加里苦土、硫酸苦土肥料、副産苦土肥料、化成肥料(りん酸アンモニア)、高度化成肥料及び普通化成肥料を試験品として採取し、常温に保管した。試験品を目開き500 µmのふるいを全通するように粉碎して分析用試料を調製した。

¹⁾ (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

²⁾ (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部 (現)仙台センター

2) 試薬

- (1) ヘキサン, トルエン, アセトン, ジクロロメタン, ノナン及び硫酸ナトリウム(無水)はダイオキシン類分析用試薬を用いた。
- (2) シリカゲルはダイオキシン類分析用試薬シリカゲル(Wakogel DX, 和光純薬工業製)を用いた。
- (3) ヘキサン洗浄水: Auto Pure WQ501 及び Milli-Q II で精製した後, ヘキサンで洗浄した。
- (4) PCDD・PCDF 標準液: DFJ-CAL-A (Wellington Laboratories 製, 組成は表 1-1 のとおり。)を用いた。
- (5) Co-PCB 標準液: PCB-CVS-JQ (Wellington Laboratories 製, 組成は表 1-2 のとおり。)を用いた。
- (6) PCDD・PCDF クリーンアップスパイク用内標準液: DFL-CL-A20 (Wellington Laboratories 製, 組成は表 1-3 のとおり。)を用いた。
- (7) PCDD・PCDF シリンジスパイク用内標準液: DFJ-SY-A20 (Wellington Laboratories 製, 組成は表 1-3 のとおり。)を用いた。
- (8) Co-PCB クリーンアップスパイク用内標準液: PCB-LCS-A20 (Wellington Laboratories 製, 組成は表 1-3 のとおり。)を用いた。
- (9) Co-PCB シリンジスパイク用内標準液: PCB-IS-A20 (Wellington Laboratories 製, 組成は表 1-3 のとおり。)を用いた。
- (10) 質量校正用標準物質: ペルフルオロケロセン (Lancaster Synthesis 製, 以下「PFK」という。)を 80 °C で揮発させ GC/MS のイオン化室に直接導入した。
- (11) 窒素は高純度窒素ガス(99.999%以上)を用いた。ヘリウムは高純度ヘリウムガス(99.999%以上)を用いた。

2) 装置及び器具

- (1) 高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計
ガスクロマトグラフ: Hewlett Packard 製 HP6980 Series
質量分析計: 日本電子製 JMS-700D, 二重収束型
- (2) ソックスレー抽出装置: 千葉理化ガラス製。円筒ろ紙に適した大きさのもので, 水分を捕集するための Dean-Stark アダプタ(捕集容量: 約 5 mL)を備えたもの。受器容量 200 mL。
- (3) 円筒ろ紙: ADVANTEC 製 No.88R (シリカ繊維製) 外径 28 mm, 高さ 100 mm
- (4) KD 管窒素濃縮装置: MORITEX 製 EVAN-k
- (5) ロータリーエバポレーター: BÜCHI 製 Rotavapor R-114
- (6) 多層シリカゲルカラム: SUPELCO 製多層シリカゲルカラム(カラム管(内径 15 mm)にシリカゲル 0.9 g, 2%水酸化カリウム被覆シリカゲル 3 g, シリカゲル 0.9 g, 44 %硫酸被覆シリカゲル 4.5 g, 22 %硫酸被覆シリカゲル 6 g, シリカゲル 0.9 g 及び 10 %硝酸銀被覆シリカゲル 3 g を順次乾式で充てんされたもの。)にシリカゲル 2 g 及び硫酸ナトリウム(無水) 6 g を順次乾式で充てんした。
- (7) 活性炭シリカゲルリバーサカラム: 関東化学製活性炭分散シリカゲルリバーサカラム

表1-1 PCDD・PCDF標準液(DFJ-CAL-A)の組成

異性体名	各レベルの品名及び濃度 (ng/mL)					
	CS1-A	CS2-A	CS3-A	CS4-A	CS5-A	CS6-A
1,3,6,8-Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.1	0.5	2	10	50	200
1,3,7,9-Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.1	0.5	2	10	50	200
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.1	0.5	2	10	50	200
1,2,8,9-Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.1	0.5	2	10	50	200
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.1	0.5	2	10	50	200
1,2,3,4,7,8-Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.2	1	4	20	100	400
1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.2	1	4	20	100	400
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.2	1	4	20	100	400
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.2	1	4	20	100	400
Octachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.5	2.5	10	50	250	1,000
1,3,6,8-Tetrachlorodibenzofuran	0.1	0.5	2	10	50	200
1,3,7,9-Tetrachlorodibenzofuran	0.1	0.5	2	10	50	200
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofuran	0.1	0.5	2	10	50	200
1,2,8,9-Tetrachlorodibenzofuran	0.1	0.5	2	10	50	200
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofuran	0.1	0.5	2	10	50	200
2,3,7,8,9-Pentachlorodibenzofuran	0.1	0.5	2	10	50	200
1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzofuran	0.2	1	4	20	100	400
1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzofuran	0.2	1	4	20	100	400
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzofuran	0.2	1	4	20	100	400
2,3,4,6,7,8-Hexachlorodibenzofuran	0.2	1	4	20	100	400
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofuran	0.2	1	4	20	100	400
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlorodibenzofuran	0.2	1	4	20	100	400
Octachlorodibenzofuran	0.5	2.5	10	50	250	1,000
1,3,6,8-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	10	10	10	10	10	10
2,3,7,8-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	10	10	10	10	10	10
1,2,3,7,8-Pentachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	10	10	10	10	10	10
1,2,3,4,7,8-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	10	10	10	10	10	10
1,2,3,6,7,8-Hexachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	10	10	10	10	10	10
1,2,3,7,8,9-Hexachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	10	10	10	10	10	10
1,2,3,4,6,7,8-Heptachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	10	10	10	10	10	10
Octachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	20	20	20	20	20	20
1,3,6,8-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	10	10	10	10	10	10
2,3,7,8-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	10	10	10	10	10	10
1,2,3,7,8-Pentachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	10	10	10	10	10	10
2,3,7,8,9-Pentachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	10	10	10	10	10	10
1,2,3,4,7,8-Hexachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	10	10	10	10	10	10
1,2,3,6,7,8-Hexachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	10	10	10	10	10	10
1,2,3,7,8,9-Hexachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	10	10	10	10	10	10
2,3,4,6,7,8-Hexachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	10	10	10	10	10	10
1,2,3,4,6,7,8-Heptachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	10	10	10	10	10	10
1,2,3,4,7,8,9-Heptachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	10	10	10	10	10	10
Octachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	20	20	20	20	20	20
1,2,7,8-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	10	10	10	10	10	10
1,2,3,4,6,9-Hexachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	10	10	10	10	10	10
1,2,3,4,6,8,9-Heptachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	10	10	10	10	10	10
1,2,3,4-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	10	10	10	10	10	10
1,2,3,4-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	10	10	10	10	10	10

表1-2 Co-PCB標準液(PCB-CVS-JQ)の組成

異性体名	各レベルの品名及び濃度 (ng/mL)				
	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl (#77)	0.5	2	10	50	250
3,4,4',5-Tetrachlorobiphenyl (#81)	0.5	2	10	50	250
2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphenyl (#105)	0.5	2	10	50	250
2,3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl (#114)	0.5	2	10	50	250
2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl (#118)	0.5	2	10	50	250
2',3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl (#123)	0.5	2	10	50	250
3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl (#126)	0.5	2	10	50	250
2,3,3',4,4',5-Hexachlorobiphenyl (#156)	0.5	2	10	50	250
2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphenyl (#157)	0.5	2	10	50	250
2,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl (#167)	0.5	2	10	50	250
3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl (#169)	0.5	2	10	50	250
2,2',3,3',4,4',5-Heptachlorobiphenyl (#170)	0.5	2	10	50	250
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl (#180)	0.5	2	10	50	250
2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl (#189)	0.5	2	10	50	250
2,3',4',5-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#70)	10	10	10	10	10
3,3',4,4'-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#77)	10	10	10	10	10
3,3',4,5'-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#79)	10	10	10	10	10
3,4,4',5-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#81)	10	10	10	10	10
2,3,3',4,4'-Pentachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#105)	10	10	10	10	10
2,3,4,4',5-Pentachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#114)	10	10	10	10	10
2,3',4,4',5-Pentachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#118)	10	10	10	10	10
2',3,4,4',5-Pentachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#123)	10	10	10	10	10
3,3',4,4',5-Pentachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#126)	10	10	10	10	10
2,3,3',4,4',5-Hexachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#156)	10	10	10	10	10
2,3,3',4,4',5'-Hexachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#157)	10	10	10	10	10
2,3',4,4',5,5'-Hexachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#167)	10	10	10	10	10
3,3',4,4',5,5'-Hexachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#169)	10	10	10	10	10
2,2',3,3',4,4',5-Heptachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#170)	10	10	10	10	10
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#180)	10	10	10	10	10
2,3,3',4,4',5,5'-Heptachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#189)	10	10	10	10	10

表1-3 内標準液の組成

内標準液の種類	異性体名	濃度 (ng/mL)
PCDD・PCDFクリーンアップスパイク用内標準液 (DFL-CL-A20)	1,3,6,8-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	20
	2,3,7,8-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	20
	1,2,3,7,8-Pentachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	20
	1,2,3,4,7,8-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	20
	1,2,3,6,7,8-Hexachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	20
	1,2,3,7,8,9-Hexachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	20
	1,2,3,4,6,7,8-Heptachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	20
	Octachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	40
	1,3,6,8-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	20
	2,3,7,8-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	20
	1,2,3,7,8-Pentachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	20
	2,3,7,8,9-Pentachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	20
	1,2,3,4,7,8-Hexachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	20
	1,2,3,6,7,8-Hexachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	20
	1,2,3,7,8,9-Hexachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	20
	2,3,4,6,7,8-Hexachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	20
	1,2,3,4,6,7,8-Heptachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	20
	1,2,3,4,7,8,9-Heptachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	20
	Octachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	40
PCDD・PCDFクリーンアップスパイク用内標準液 (DFJ-SY-A20)	1,2,7,8-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	20
	1,2,3,4,6,9-Hexachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	20
	1,2,3,4,6,8,9-Heptachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	20
Co-PCBクリーンアップスパイク用内標準液 (PCB-LCS-A20)	3,3',4,4'-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#77)	20
	3,4,4',5-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#81)	20
	2,3,3',4,4'-Pentachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#105)	20
	2,3,4,4',5-Pentachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#114)	20
	2,3',4,4',5-Pentachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#118)	20
	2',3,4,4',5-Pentachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#123)	20
	3,3',4,4',5-Pentachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#126)	20
	2,3,3',4,4',5-Hexachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#156)	20
	2,3,3',4,4',5'-Hexachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#157)	20
	2,3',4,4',5,5'-Hexachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#167)	20
	3,3',4,4',5,5'-Hexachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#169)	20
	2,2',3,3',4,4',5-Heptachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#170)	20
	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#180)	20
	2,3,3',4,4',5,5'-Heptachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#189)	20
Co-PCBシリンジスパイク用内標準液 (PCB-IS-A20)	2,3',4',5-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#70)	20

3) 定量方法

(1) ソックスレー抽出及びクリーンアップスパイク添加

分析試料 10.0 g を量って円筒ろ紙に入れ、マイクロシリンジを用いて PCDD・PCDF クリーンアップスパイク用内標準液 20 μL 及び Co-PCB クリーンアップスパイク用内標準液 20 μL を抽出液に加えた、その上にガラスウールを軽く押さえるようにして入れた。これをソックスレー抽出管に入れ、トルエン約 350 mL を入れた受器に連結し、16 時間ソックスレー抽出した。

受器に得られた抽出液を 40 °C 以下の水浴上でほとんど乾固するまで濃縮した後、ヘキサン約 5 mL を加

え、精製 1 に供する試料溶液とした。

(2) 精製 1 (多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー)

ヘキサン 150 mL を多層シリカゲルカラムに加え、ヘキサンの液面が充てん剤の上面に達するまで流下させて多層シリカゲルカラムを調製した。

なす形フラスコ 300 mL を多層シリカゲルカラムの下に置き、試料溶液を多層シリカゲルカラムに加え、液面が充てん剤の上面に達するまで流下させた。容器をヘキサン 2 mL ずつで 5 回洗浄し、洗液を多層シリカゲルカラムに加え、液面が充てん剤の上面に達するまで流下させた。更にヘキサン約 200 mL を多層シリカゲルカラムに加え、ダイオキシン類を毎秒 1 滴程度の流速で溶出させた。溶出液を 40°C 以下の水浴上で 0.5 mL 程度まで減圧濃縮し、精製 2 に供する試料溶液とした。

(3) 精製 2 (活性炭シリカゲルリバーサカラムクロマトグラフィー)

試料溶液を活性炭シリカゲルリバーサカラムに加えた。容器をヘキサン 0.5 mL ずつで 2 回洗浄し、洗液を同カラムに加えた。15 分間放置した後、ヘキサン 60 mL を同カラムに加え、毎秒 1 滴程度の流速で流下させた。

液面が充てん剤の上端に達した時に、なす形フラスコ 100 mL を活性炭シリカゲルリバーサカラムの下に置き、ヘキサン—ジクロロメタン (3+1) 50 mL を同カラムに加え、毎秒 1 滴程度の流速でモノオルト Co-PCBs を溶出し、画分 A の試料溶液とした。

液面が充てん剤の上端に達した時に、活性炭シリカゲルリバーサカラムを反転し、新たに 100 mL のなす形フラスコを同カラムの下に置き、トルエン 50 mL を同カラムに加え、毎秒 1 滴程度の流速でノンオルト Co-PCBs, PCDDs 及び PCDFs を溶出し、画分 B の試料溶液とした。

(4) 濃縮及びシリンジスパイク添加

画分 A 及び画分 B の試料溶液を 1 mL 以下に減圧濃縮 (40 °C) し、それぞれのクデルナ・ダニッシュ (以下「KD」とする) 濃縮器に移し、容器をヘキサン 1~2 mL で数回洗浄し、洗液を KD 濃縮器に合わせた。更にノナン 30~50 µL を加えた後、窒素気流下で 20 µL まで濃縮した。

Co-PCB シリンジスパイク用内標準液 20 µL を画分 A 及び画分 B の濃縮液に、また、PCDD・PCDF シリンジスパイク用内標準液 20 µL を画分 B の濃縮液にそれぞれマイクロシリンジで加えた。ヘキサン 0.2~0.3 mL でそれぞれの KD 濃縮器の壁を洗い、窒素気流下で 20 µL まで濃縮した。ノナン 80 µL を画分 A の濃縮液に、また、ノナン 20 µL を画分 B の濃縮液にそれぞれ加え、GC/MS に供する各試料溶液とした。

(5) ガスクロマトグラフ質量分析

PCDD・PCDF 測定用試料溶液の測定については、測定条件 1 及び 2 を、ノンオルト Co-PCB 測定用試料溶液及びモノオルト Co-PCB 測定用試料溶液の測定については、測定条件 3 を適用した。質量分析計を選択イオンモニタリング (以下、「SIM」という。) 法によるイオン検出に設定し、表 2 に示す分析対象物質と内標準物質の各塩化物毎のモニターイオン及びロックマス用の質量数を設定した。質量校正用標準物質 PFK を GC/MS のイオン化室に導入しながら、ロックマスの応答が安定したら、各標準液及び試料溶液 1~2 µL を GC/MS に注入して測定を行い、設定した各塩化物の質量数について各 SIM クロマトグラムを得た。

各分析対象物質の二つのモニターイオンのピーク面積の強度比を求め、表 3 に示す天然存在比とほぼ

一致することを確認した。個々の測定毎に、ロックマスのモニターチャンネルの確認を行った。

質量分析条件

測定方法:ロックマス方式による SIM 法

分解能:10,000 以上

イオン化法:電子衝撃イオン化法 (EI)

イオン化エネルギー:40 eV

イオン化電流:600 μ A

イオン化室温度:280 °C

イオン加速電圧:最大 10 kV

SIM 周期:1 s 以下 (100~120 ms/ch.)

測定条件 1

分析対象物質:PCDD 各異性体, 1,2,3,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF, OCDF, PCDDs 各同族体, HxCDFs 同族体及び HpCDFs 同族体

カラム:キャピラリーカラム (J&W 製 DB-5MS, 内径 0.25 mm, 長さ 60 m, 膜厚 0.25 μ m)

キャリアーガス:He 1.3 mL/min

カラム槽温度:初期温度 130 °C (2 分保持), 昇温 30 °C/min, 200°C, 昇温 5 °C/min, 220 °C (16 分保持), 昇温 6 °C/min, 300 °C (18 分保持)

試料導入方法:スプリットレス (90 s)

試料導入部温度:280 °C

SIM グループ化:

- 1 (20.0~32.0 min) : TeCDF (M, M+2), $^{13}\text{C}_{12}$ -TeCDF (M+2), TeCDD (M, M+2), $^{13}\text{C}_{12}$ -TeCDD (M+2), Lockmass (330.9792)
- 2 (32.0~36.5 min) : PeCDF (M, M+2), $^{13}\text{C}_{12}$ -PeCDF (M+2), PeCDD (M, M+2), $^{13}\text{C}_{12}$ -PeCDD (M+2), Lockmass (380.9760)
- 3 (36.5~40.5 min) : HxCDF (M+2, M+4), $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDF (M+2), HxCDD (M+2, M+4), $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDD (M+2), Lockmass (380.9760)
- 4 (40.5~45.0 min) : HpCDF (M+2, M+4), $^{13}\text{C}_{12}$ -HpCDF (M+2), HpCDD (M+2, M+4), $^{13}\text{C}_{12}$ -HpCDD (M+2), Lockmass (430.9728)
- 5 (45.0~50.0 min) : OCDF (M+2, M+4), $^{13}\text{C}_{12}$ -OCDF (M+4), OCDD (M+2, M+4), $^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD (M+4), Lockmass (442.9729)

測定条件 2

分析対象物質:2,3,7,8-TeCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,7,8,9-HxCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF, TeCDFs 同族体及び PeCDFs 同族体

カラム:キャピラリーカラム (J&W 製 DB-17, 内径 0.25 mm, 長さ 60 m, 膜厚 0.25 μ m)

キャリアーガス:He 1.3 mL/min

カラム槽温度:初期温度 130 °C (2 分保持) , 昇温 30 °C/min, 200 °C, 昇温 3 °C/min,
280 °C (36 分保持)

試料導入方法:スプリットレス (90 s)

試料導入部温度:280 °C

SIM グループ化:

- 1 (20.0~35.0 min) : TeCDF (M, M+2) , ¹³C₁₂-TeCDF (M+2) , PeCDF (M, M+2) ,
¹³C₁₂-PeCDF (M+2) , Lockmass (318.9792)
- 2 (35.0~50.0 min) : HxCDF (M+2, M+4) , ¹³C₁₂-HxCDF (M+2) , Lockmass (380.9760)

測定条件 3

分析対象物質:Co-PCB 各異性体

カラム:キャピラリーカラム (J&W 製 DB-5MS, 内径 0.25 mm, 長さ 60 m, 膜厚 0.25
μm)

キャリアーガス:He 1.3 mL/min

カラム槽温度:初期温度 130 °C (2 分保持) , 昇温 30 °C/min, 200 °C, 昇温 5 °C/min,
220 °C (25 分保持) , 昇温 6 °C/min, 300 °C (20 分保持)

試料導入方法:スプリットレス (90 s)

試料導入部温度:280 °C

SIM グループ化:

- 1 (18.0~26.5 min) : TeCB (M, M+2) , ¹³C₁₂-TeCB (M+2) , PeCB (M, M+2) , HxCB (M+2,
M+4) , Lockmass (330.9792)
- 2 (26.5~37.5 min) : PeCB (M, M+2) , ¹³C₁₂-PeCB (M+2) , HxCB (M+2, M+4) , HpCB
(M+2, M+4) , Lockmass (380.9760)
- 3 (36.5~40.5 min) : HxCB (M+2, M+4) , ¹³C₁₂-HxCB (M+2) , HpCB (M+2, M+4) , OCB
(M+2, M+4) , Lockmass (430.9729)
- 4 (40.5~45.0 min) : HpCB (M+2, M+4) , ¹³C₁₂-HpCB (M+2) , OCB (M+2, M+4) , NnCB
(M+2, M+4) , Lockmass (442.9729)

表 2 モニターイオンの設定質量数

同族体	分析対象物質 (native)			内標準物質 ($^{13}\text{C}_{12}$)		
	M^+	$(\text{M}+2)^+$	$(\text{M}+4)^+$	M^+	$(\text{M}+2)^+$	$(\text{M}+4)^+$
TeCDDs	319.8965	321.8936		331.9368	333.9338	
PeCDDs		355.8546	357.8516		367.8949	369.8919
HxCDDs		389.8157	391.8127		401.8559	403.8530
HpCDDs		423.7766	425.7737		435.8169	437.8140
OCDD		457.7377	459.7348		469.7780	471.7750
TeCDFs	303.9016	305.8987		315.9419	317.9389	
PeCDFs		339.8597	341.8567		351.9000	353.8970
HxCDFs		373.8208	375.8178		385.8610	387.8580
HpCDFs		407.7818	409.7789		419.8220	421.8191
OCDF		441.7428	443.7399		453.7830	455.7801
TeCBs	289.9224	291.9194		301.9626	303.9597	
PeCBs		325.8804	327.8776		337.9207	339.9178
HxCBs		359.8415	361.8385		371.8817	373.8788
HpCBs		393.8025	395.7995		405.8428	407.8398
質量校正用標準物質 (PFK)						
	318.9792	330.9792	380.9760	430.9728	442.9728	

表 3 ダイオキシン類の天然同位体存在比 (%)

同族体	分析対象物質 (native)		
	M^+	$(\text{M}+2)^+$	$(\text{M}+4)^+$
TeCDDs	77.43	100.00	
PeCDDs		100.00	64.69
HxCDDs		100.00	80.66
HpCDDs		100.00	96.64
OCDD		88.80	100.00
TeCDFs	77.55	100.00	
PeCDFs		100.00	64.57
HxCDFs		100.00	80.54
HpCDFs		100.00	96.52
OCDF		88.89	100.00
TeCBs	77.68	100.00	
PeCBs		100.00	64.45
HxCBs		100.00	80.43
HpCBs		100.00	96.40

(6) データ解析

A) 検量線の作成

標準液の測定により得られたクロマトグラムについて、各分析対象物質 (s) の対応するクリーンアップスパイク用内標準物質 (CS) に対するピーク面積 (A) の比及び標準液中の各分析対象物質とクリーンアップスパイク用内標準物質の濃度 (C) の比を用いて、下式により相対感度係数 (RRF) を算出した。5 段階の各標準液について繰り返し 3 回測定し、算出した RRF を平均した。

$$RRF^k = \frac{C_{CS}^k}{C_s^k} \times \frac{A_s^k}{A_{CS}^k}$$

RRF^k : 分析対象物質 k (以下同様) の相対感度係数

C_{CS} : 標準液中のクリーンアップスパイク用内標準物質の濃度

C_s : 標準液中の分析対象物質の濃度

A_s : 標準液中の分析対象物質のピーク面積

A_{CS} : 標準液中のクリーンアップスパイク用内標準物質のピーク面積

同様にクリーンアップスパイク用内標準物質のシリンジスパイク用内標準物質 (SS) に対する相対感度係数 (RRF_{SS}) を次式により算出した。

$$RRF_{SS}^k = \frac{C_{SS}^k}{C_{CS}^k} \times \frac{A_{CS}^k}{A_{SS}^k}$$

RRF_{SS}^k : クリーンアップスパイク用内標準物質 k (以下同様) の相対感度係数

C_{SS} : 標準液中のシリンジスパイク用内標準物質の濃度

C_{CS} : 標準液中のクリーンアップスパイク用内標準物質の濃度

A_{CS} : 標準液中のクリーンアップスパイク用内標準物質のピーク面積

A_{SS} : 標準液中のシリンジスパイク用内標準物質のピーク面積

B) 回収率の確認

試料溶液の測定により得られたクロマトグラムにおけるクリーンアップスパイク用内標準物質のピーク面積とシリンジスパイク用内標準物質のピーク面積の比及び対応する相対感度係数を用いて、次式によりクリーンアップスパイク用内標準物質の回収率 (rec) を計算し、前処理操作における回収率を求めた。

$$rec^k = \frac{A_{CS}^k}{A_{SS}^k} \times \frac{Q_{SS}^k}{Q_{CS}^k} \times \frac{1}{RRF_{SS}^k} \times 100$$

rec^k : クリーンアップスパイク用内標準物質 k (以下同様) の回収率 (%)

A_{CS} : 試料溶液中のクリーンアップスパイク用内標準物質のピーク面積

A_{SS} : 試料溶液中のシリンジスパイク用内標準物質のピーク面積

Q_{SS} : 試料溶液中のシリンジスパイク用内標準物質の添加量 (pg)

Q_{CS} : 試料溶液中のクリーンアップスパイク用内標準物質の添加量 (pg)

RRF_{SS} : 検量線作成時に求めたクリーンアップスパイク用内標準物質のシリンジスパイク用内標準物質に対する相対感度係数

C) 定量

試料溶液の測定により得られたクロマトグラム上で各分析対象物質及び対応するクリーンアップスパイク用内標準物質のピークを帰属させ、その面積比及び対応する相対感度係数を用いて、次式により試料中の各分析対象物質の濃度を算出した。2つのモニターイオンそれぞれについて得られた各濃度を平均した。

$$C^k = \frac{A_s^k}{A_{CS}^k} \times \frac{Q_{CS}^k}{RRF^k} \times \frac{1}{W}$$

- C^k : 分析対象物質 k (以下同様) の試料中濃度 (pg/g)
 A_s : 試料溶液中の分析対象物質のピーク面積
 A_{CS} : 試料溶液中のクリーンアップスパイク用内標準物質のピーク面積
 Q_{CS} : 試料抽出液に添加したクリーンアップスパイク用内標準物質の量 (pg)
 RRF : 検量線作成時に求めた分析対象物質のクリーンアップスパイク用内標準物質に対する相対感度係数
 W : 試料採取量 (g)

D) 毒性等量への換算

次式を用いて、試料中のダイオキシン類の毒性等量 (TEQ) を求めた。なお、毒性等価係数 (TEF) は 2005 年に WHO が提唱した値 (表 4) を用いた。

$$TEQ = \sum_k C^k \times TEF^k$$

- TEQ : 試料中のダイオキシン類の 2,3,7,8-TeCDD 毒性等量 (pg-TEQ/g)
 C^k : 分析対象物質 k (以下同様) の試料中濃度 (pg/g)
TEF : 各分析対象物質の 2,3,7,8-TeCDD 毒性等価係数

表4 毒性等価係数(TEF)、定量下限(LOQ)及び検出下限(LOD)

ダイオキシン類異性体名 (IUPAC No.)	毒性等価係数 (TEF) (WHO,2005)	定量下限 (LOQ)	検出下限 (LOD)
PCDDs			
2,3,7,8- TeCDD	1	1.0	0.3
1,2,3,7,8- PeCDD	1	1.0	0.3
1,2,3,4,7,8- HxCDD	0.1	2.0	0.6
1,2,3,6,7,8- HxCDD	0.1	2.0	0.6
1,2,3,7,8,9- HxCDD	0.1	2.0	0.6
1,2,3,4,6,7,8- HpCDD	0.01	2.0	0.6
1,2,3,4,6,7,8,9- OCDD	0.0003	5.0	1.5
PCDFs			
2,3,7,8- TeCDF	0.1	1.0	0.3
1,2,3,7,8- PeCDF	0.03	1.0	0.3
2,3,4,7,8- PeCDF	0.3	1.0	0.3
1,2,3,4,7,8- HxCDF	0.1	2.0	0.6
1,2,3,6,7,8- HxCDF	0.1	2.0	0.6
1,2,3,7,8,9- HxCDF	0.1	2.0	0.6
2,3,4,6,7,8- HxCDF	0.1	2.0	0.6
1,2,3,4,6,7,8- HpCDF	0.01	2.0	0.6
1,2,3,4,7,8,9- HpCDF	0.01	2.0	0.6
1,2,3,4,6,7,8,9- OCDF	0.0003	5.0	1.5
ノンオルトCo-PCBs			
3,3',4,4'- TeCB (#77)	0.0001	2.0	0.6
3,4,4',5- TeCB (#81)	0.0003	2.0	0.6
3,3',4,4',5- PeCB (#126)	0.1	2.0	0.6
3,3',4,4',5,5'- HxCB (#169)	0.03	2.0	0.6
モノオルトCo-PCBs			
2,3,3',4,4'- PeCB (#105)	0.00003	2.0	0.6
2,3,4,4',5- PeCB (#114)	0.00003	2.0	0.6
2,3',4,4',5- PeCB (#118)	0.00003	2.0	0.6
2',3,4,4',5- PeCB (#123)	0.00003	2.0	0.6
2,3,3',4,4',5- HxCB (#156)	0.00003	2.0	0.6
2,3,3',4,4',5'- HxCB (#157)	0.00003	2.0	0.6
2,3',4,4',5,5'- HxCB (#167)	0.00003	2.0	0.6
2,3,3',4,4',5,5'- HpCB (#189)	0.00003	2.0	0.6

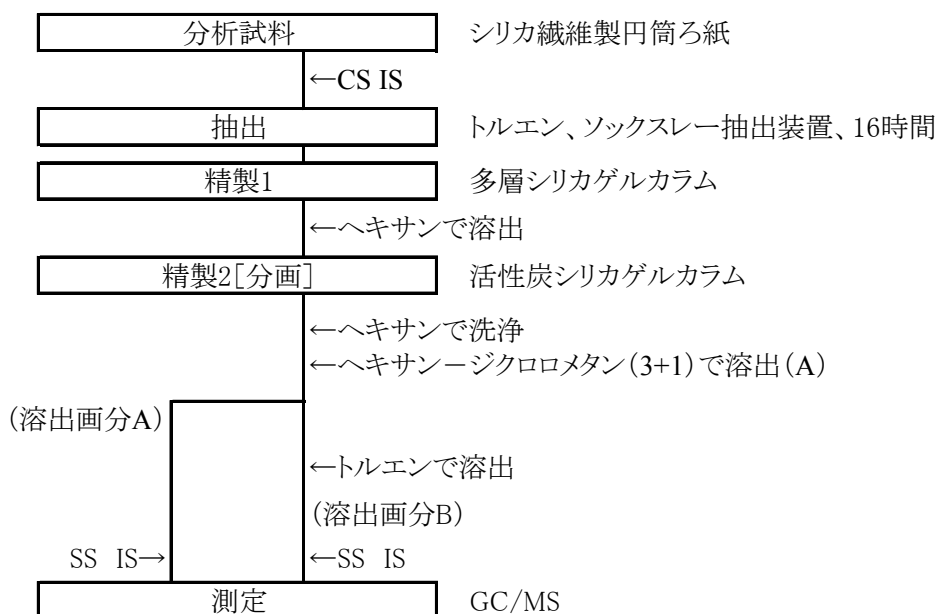


図1 無機質肥料中のダイオキシン類測定法の手順

3. 結果及び考察

2.3)で調製した分析用試料(無機質肥料 20 点)について、本法に従って前処理してダイオキシン類を測定し、PCDD+PCDF 毒性等量, Co-PCB 毒性等量及び総毒性等量を算出した結果を表 5 に示した。いずれの試料においても、ロックマスモニターの乱れ並びにネイティブのダイオキシン類及び内標準物質の測定を妨害するピークは認められなかった。ただし、被覆窒素肥料については、抽出液を濃縮したところ、被覆材(硫黄)が多量に析出し、ヘキサンに溶けきれず、多層シリカゲルカラムに負荷しきれなかったため、その後の操作を実施しなかった。

「ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル」⁷⁾の精度管理に従って、高度化成肥料及び普通化成肥料について併行試験を実施した。その結果、同マニュアルの目標定量下限以上の測定値は、普通化成肥料において3異性体検出された。その個々の測定値の平均値に対する割合(%)=(測定値1又は測定値2 / ((測定値1+測定値2) / 2)) × 100は平均値の±7%以内であり、同マニュアルの精度管理基準の要求(±30%以内)を満たしていた。

また、クリーンアップスパイク用内標準物質の回収率を表 6 に示した。それらの回収率の範囲は被覆窒素肥料を除いて52~117%であり、同マニュアルの精度管理基準の要求(50%以上120%以下)を満たすものであった。

「飼料中のダイオキシン類の定量法暫定ガイドライン」⁸⁾では、ダイオキシン類を抽出した後、硫酸処理/多層シリカゲルカラムクロマトグラフ/活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフにより精製及び分画して試料溶液を調製することになっている。この精製操作のうち、硫酸処理は、多量の有機物、着色剤、多環芳香族炭化水素等の除去のための操作である。また、多層シリカゲルカラムの充てん剤の硫酸シリカゲルが硫酸処理の役割をする。よって、対象肥料を無機質肥料に限定した場合は、この操作を実施せずに試料溶液を調製してもGC/MSでの測定に影響しないと考えられた。このことから、被覆窒素肥料除く無機質肥料試料溶液の調製においては、硫酸処理に要する作業時間(2日程度)が短縮され、試験時間の迅速化が図れた。

表5 無機質肥料中のダイオキシン類の測定値(pg/g)

	硫酸アン モニア	塩化アン モニア	尿素	アセトア ルデヒド 縮合尿素 (CDU)	イソブチル アルデヒド 縮合尿素 (IBDU)	過りん酸 石灰
PCDDs						
2,3,7,8- TeCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8- PeCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8- HxCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,6,7,8- HxCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8,9- HxCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8- HpCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8,9- OCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TeCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PeCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HxCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HpCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCDFs						
2,3,7,8- TeCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8- PeCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,4,7,8- PeCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,6,7,8- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8,9- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,4,6,7,8- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8- HpCDF	N.D.	N.D.	N.D.	0.8 ¹⁾	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8,9- HpCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8,9- OCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TeCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PeCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HxCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HpCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
ノンオルトCo-PCBs						
3,3',4,4'- TeCB (#77)	N.D.	38	N.D.	37	75	0.6 ¹⁾
3,4,4',5'- TeCB (#81)	N.D.	2.9	N.D.	1.6 ¹⁾	4.6	N.D.
3,3',4,4',5'- PeCB (#126)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3,3',4,4',5,5'- HxCB (#169)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
モノオルトCo-PCBs						
2,3,3',4,4'- PeCB (#105)	N.D.	48	N.D.	73	61	0.6 ¹⁾
2,3,4,4',5'- PeCB (#114)	N.D.	3.6	N.D.	5.4	8.1	N.D.
2,3',4,4',5'- PeCB (#118)	N.D.	92	N.D.	81	130	0.8 ¹⁾
2',3,4,4',5'- PeCB (#123)	N.D.	4.4	N.D.	3.5	5.3	N.D.
2,3,3',4,4',5'- HxCB (#156)	N.D.	1.5 ¹⁾	N.D.	1.7 ¹⁾	N.D.	N.D.
2,3,3',4,4',5,5'- HxCB (#157)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3',4,4',5,5'- HxCB (#167)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,3',4,4',5,5'- HpCB (#189)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
毒性等量 ²⁾						
PCDDs+PCDFs (TEQ)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Co-PCBs (TEQ)	0.000	0.009	0.000	0.009	0.015	0.000
総計 (TEQ)	0.000	0.009	0.000	0.009	0.015	0.000

1) 検出下限 (LOD) 以上定量下限 (LOQ) 未満の測定値

2) 定量下限未満の測定値の異性体の毒性等量は0として算出した。

表5 無機質肥料中のダイオキシン類の測定値(pg/g)

	重過りん 酸石灰	加工りん 酸肥料	副産りん 酸肥料	硫酸加 里A	硫酸加 里B
PCDDs					
2,3,7,8- TeCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8- PeCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8- HxCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,6,7,8- HxCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8,9- HxCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8- HpCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8,9- OCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TeCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PeCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HxCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HpCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCDFs					
2,3,7,8- TeCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8- PeCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.5 ¹⁾
2,3,4,7,8- PeCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	0.6 ¹⁾	1.3 ¹⁾
1,2,3,6,7,8- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.8 ¹⁾
1,2,3,7,8,9- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,4,6,7,8- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8- HpCDF	N.D.	N.D.	N.D.	2.4	2.7
1,2,3,4,7,8,9- HpCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8,9- OCDF	N.D.	N.D.	N.D.	2 ¹⁾	2 ¹⁾
TeCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PeCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HxCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HpCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	2.4	2.7
ノンオルトCo-PCBs					
3,3',4,4'- TeCB (#77)	0.6 ¹⁾	2.1	N.D.	N.D.	N.D.
3,4,4',5'- TeCB (#81)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3,3',4,4',5'- PeCB (#126)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3,3',4,4',5,5'- HxCB (#169)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
モノオルトCo-PCBs					
2,3,3',4,4'- PeCB (#105)	N.D.	180	1 ¹⁾	N.D.	N.D.
2,3,4,4',5'- PeCB (#114)	N.D.	9.7	N.D.	N.D.	N.D.
2,3',4,4',5'- PeCB (#118)	N.D.	360	2.3	0.8 ¹⁾	1.1 ¹⁾
2',3,4,4',5'- PeCB (#123)	N.D.	6	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,3',4,4',5'- HxCB (#156)	N.D.	77	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,3',4,4',5,5'- HxCB (#157)	N.D.	16	N.D.	N.D.	N.D.
2,3',4,4',5,5'- HxCB (#167)	N.D.	25	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,3',4,4',5,5'- HpCB (#189)	N.D.	3.5	N.D.	N.D.	N.D.
毒性等量 ²⁾					
PCDDs+PCDFs (TEQ)	0.000	0.000	0.000	0.024	0.027
Co-PCBs (TEQ)	0.000	0.020	0.000	0.000	0.000
総計 (TEQ)	0.000	0.020	0.000	0.024	0.027

1) 検出下限 (LOD) 以上定量下限 (LOQ) 未満の測定値

2) 定量下限未満の測定値の異性体の毒性等量は0として算出した。

表5 無機質肥料中のダイオキシン類の測定値(pg/g)

	塩化加里A	塩化加里B	硫酸加里苦土	硫酸苦土肥料	副産苦土肥料
PCDDs					
2,3,7,8- TeCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8- PeCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8- HxCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,6,7,8- HxCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8,9- HxCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8- HpCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8,9- OCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TeCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PeCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HxCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HpCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCDFs					
2,3,7,8- TeCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8- PeCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,4,7,8- PeCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,6,7,8- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8,9- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,4,6,7,8- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8- HpCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8,9- HpCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8,9- OCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TeCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PeCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HxCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HpCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
ノンオルトCo-PCBs					
3,3',4,4'- TeCB (#77)	N.D.	N.D.	N.D.	40	0.7 ¹⁾
3,4,4',5'- TeCB (#81)	N.D.	N.D.	N.D.	3.3	N.D.
3,3',4,4',5'- PeCB (#126)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3,3',4,4',5,5'- HxCB (#169)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
モノオルトCo-PCBs					
2,3,3',4,4'- PeCB (#105)	N.D.	1 ¹⁾	N.D.	68	1.7 ¹⁾
2,3,4,4',5'- PeCB (#114)	N.D.	N.D.	N.D.	9.3	N.D.
2,3',4,4',5'- PeCB (#118)	0.8 ¹⁾	2.3	N.D.	190	3.6
2',3,4,4',5'- PeCB (#123)	N.D.	N.D.	N.D.	7	N.D.
2,3,3',4,4',5'- HxCB (#156)	N.D.	N.D.	N.D.	6.7	N.D.
2,3,3',4,4',5,5'- HxCB (#157)	N.D.	N.D.	N.D.	0.8 ¹⁾	N.D.
2,3',4,4',5,5'- HxCB (#167)	N.D.	N.D.	N.D.	3.3	N.D.
2,3,3',4,4',5,5'- HpCB (#189)	N.D.	N.D.	N.D.	1.2 ¹⁾	N.D.
毒性等量 ²⁾					
PCDDs+PCDFs (TEQ)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Co-PCBs (TEQ)	0.000	0.000	0.000	0.013	0.000
総計 (TEQ)	0.000	0.000	0.000	0.013	0.000

1) 検出下限(LOD)以上定量下限(LOQ)未満の測定値

2) 定量下限未満の測定値の異性体の毒性等量は0として算出した。

表5 無機質肥料中のダイオキシン類の測定値(pg/g)

	化成肥料(りん酸アンモニア)	高度化成肥料 ³⁾	普通化成肥料 ³⁾		
PCDDs					
2,3,7,8- TeCDD	N.D.	N.D.	N.D.	0.3 ¹⁾	0.4 ¹⁾
1,2,3,7,8- PeCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8- HxCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,6,7,8- HxCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8,9- HxCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8- HpCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8,9- OCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TeCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PeCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HxCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HpCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCDFs					
2,3,7,8- TeCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8- PeCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,4,7,8- PeCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,6,7,8- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8,9- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,4,6,7,8- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8- HpCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8,9- HpCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8,9- OCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TeCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PeCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HxCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HpCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
ノンオルトCo-PCBs					
3,3',4,4'- TeCB (#77)	N.D.	N.D.	N.D.	2.8	3.2
3,4,4',5'- TeCB (#81)	N.D.	N.D.	N.D.	0.6 ¹⁾	N.D.
3,3',4,4',5'- PeCB (#126)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3,3',4,4',5,5'- HxCB (#169)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
モノオルトCo-PCBs					
2,3,3',4,4'- PeCB (#105)	N.D.	N.D.	N.D.	7.5	8.5
2,3,4,4',5'- PeCB (#114)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3',4,4',5'- PeCB (#118)	1.4 ¹⁾	1 ¹⁾	0.9 ¹⁾	13	15
2',3,4,4',5'- PeCB (#123)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,3',4,4',5'- HxCB (#156)	N.D.	N.D.	N.D.	1.2 ¹⁾	1.7 ¹⁾
2,3,3',4,4',5'- HxCB (#157)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3',4,4',5,5'- HxCB (#167)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.7 ¹⁾
2,3,3',4,4',5,5'- HpCB (#189)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
毒性等量 ²⁾					
PCDDs+PCDFs (TEQ)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Co-PCBs (TEQ)	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001
総計 (TEQ)	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001

1) 検出下限(LOD)以上定量下限(LOQ)未満の測定値

2) 定量下限未満の測定値の異性体の毒性等量は0として算出した。

3) 併行試験

表6 クリーンアップスパイクの回収率

異性体	窒素質肥料		りん酸質肥料		加里質肥料		苦土肥料		化成肥料	
	最大値 (%)	最小値 (%)	最大値 (%)	最小値 (%)	最大値 (%)	最小値 (%)	最大値 (%)	最小値 (%)	最大値 (%)	最小値 (%)
(PCDD)										
2,3,7,8-TeCDD	80	68	77	62	81	63	78	73	79	77
1,2,3,7,8-PeCDD	100	85	104	82	107	87	107	97	106	91
1,2,3,4,7,8-HxCDD	96	79	92	85	98	94	99	95	100	90
1,2,3,6,7,8-HxCDD	95	77	90	83	95	89	98	93	94	90
1,2,3,7,8,9-HxCDD	103	83	98	88	103	97	102	94	101	88
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	99	76	97	91	98	94	94	90	97	63
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	100	78	97	92	105	96	99	97	100	52
(PCDF)										
2,3,7,8-TeCDF	92	76	91	73	90	73	93	89	92	86
1,2,3,7,8-PeCDF	103	87	113	82	108	84	105	98	102	95
2,3,4,7,8-PeCDF	100	93	107	87	108	94	106	100	109	99
1,2,3,4,7,8-HxCDF	94	78	88	83	93	87	91	89	92	86
1,2,3,6,7,8-HxCDF	91	74	86	78	91	83	89	86	91	83
1,2,3,7,8,9-HxCDF	101	81	96	89	98	95	100	96	101	92
2,3,4,6,7,8-HxCDF	114	94	107	97	113	104	110	105	107	80
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	98	76	95	88	95	92	93	88	95	71
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100	83	99	95	101	98	100	99	99	58
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	104	82	103	97	109	99	105	101	103	52
(ノンオルト Co-PCB)										
3,3',4,4'-TeCB(#77)	93	72	89	64	96	58	95	94	96	82
3,4,4',5'-TeCB(#81)	89	65	86	59	92	55	90	90	92	76
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	107	93	107	80	105	84	102	100	104	97
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	112	100	113	91	106	91	103	101	109	102
(モノオルトCo-PCB)										
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	83	58	84	54	95	78	84	82	101	83
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	72	52	71	58	80	57	78	59	89	56
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	75	52	76	60	84	60	78	75	90	78
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	78	52	73	57	88	66	78	75	90	73
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	86	67	91	65	89	73	82	76	91	73
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	89	76	93	68	92	80	87	81	94	78
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	86	66	92	67	93	65	84	82	95	80
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	106	83	117	93	108	95	99	91	106	86

4. まとめ

無機質肥料中のダイオキシン類の測定方法として、「飼料中のダイオキシン類の定量法暫定ガイドライン」中の硫酸処理を省略して適用可能であるか検討したところ、以下の結果が得られた。

(1) 被覆肥料を除く肥料については、十分に精製された試料溶液が得られ、ロックマスモニターの乱れ並びにネイティブのダイオキシン類及び内標準物質の測定を妨害するピークは認められなかった。

(2) 併行試験の成績及びクリーンアップスパイク用内標準物質の回収率は、いずれも「ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル」⁷⁾の精度管理の要求事項を満たすものであった。

(3) 以上のことから、被覆窒素肥料を除く無機質肥料の試料溶液の調製においては、硫酸処理に要する作業時間(2日程度)が短縮され、試験時間の迅速化が図れた。

文 献

- 1) 黒川雄二, 井上達: ダイオキシン類のリスクアセスメント 特に国内外の規制状況及び内分泌障害性物質としての作用, 国立衛研報告, **116**, 1~12 (1998)
- 2) ダイオキシン類対策特別措置法:改正平成 18 年 6 月 14 日, 法律第 68 号 (2006)
- 3) JIS K 0311, 排ガス中のダイオキシン類の測定方法 (2005)
- 4) JIS K 0312 工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法 (2005)
- 5) 厚生労働省生活衛生局食品保健課:食品中のダイオキシン類の測定方法暫定ガイドライン, 平成 20 年 2 月 (2008)
- 6) 厚生省:特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法, 厚生省告示第 192 号, 平成 4 年 7 月 (1992)
- 7) 環境庁水質保全局土壌農薬課:ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル, 平成 12 年 1 月 (2000)
- 8) 農林水産省生産局畜産部飼料課長通知:飼料中のダイオキシン類の定量法暫定ガイドラインの全面改定について, 平成 16 年 11 月 24 日, 16 消安第 5299 号 (2004). (一部改定), 17 消安第 12544 号, 平成 18 年 3 月 24 日 (2005)
- 9) 大木 純, 白井裕治, 相澤真理子:肥料研究報告, **1**, 90~113 (2008)
- 10) 白井裕治, 山多利秋, 森藤 香:飼料研究報告, **29**, 84~113 (2004)
- 11) 白井裕治, 森藤 香:飼料研究報告, **29**, 150~159 (2004)

Evaluation of Determination of Dioxins in Inorganic Fertilizer Using a High Resolution Gas Chromatograph/Mass Spectrometer (HR-GC/MS)

Toshiaki HIROI¹, Yuji SHIRAI¹ and Mariko AIZAWA²

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

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

(Now) Sendai Regional center

A rapid method for extraction of dioxins (polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and coplanar polychlorinated biphenyls (Co-PCBs)) from inorganic fertilizer was developed using a high resolution gas chromatograph/mass spectrometer (HR-GC/MS). Dioxins in samples were extracted by the soxhlet extraction method. These extracts were treated without applying concentrated sulfuric acid treatment adopted in the conventional method of the guideline for determination of dioxins in feeds of Japan, and were cleaned up using a multi-layer silica gel column. The effluents were cleaned up with an active carbon-dispersed silica gel reversible column to obtain mono-ortho PCBs fraction and PCDDs+PCDFs+non-ortho PCBs fraction. The dioxins in each fraction were analyzed using a HR-GC/MS, and then toxic equivalents (TEQ) of PCDDs+PCDFs, Co-PCBs and the total value were calculated. Isotop-labeled substances were added into inorganic fertilizer as internal standards. As a result, there was not a decline of the base-line of the lock-mass by the coexistence material. The recoveries of each internal standards obtained from the determination of 19 samples were within the range from 57 % to 117 %. The repeatability obtained from 2 replicated determination of 2 samples was within the range from 93 % to 107 %. The recoveries and repeatability satisfied requirements of precision management prescribed in the Investigation Measurement Manual of Dioxins in Soil. The soxhlet extraction method without application of concentrated sulfuric acid treatment was evaluated and successfully applied for determination of dioxins in inorganic fertilizers other than clothing nitrogen fertilizer. The evaluated procedure is a time-saving procedure and consumes less acid in preparing samples.

Key words dioxin, inorganic fertilizer, high resolution gas chromatography/mass spectrometry (HR-GC/MS)

(Research Report of Fertilizer, 2, 38~57, 2009)

7 汚泥肥料施用土壌におけるカドミウムの溶出形態の推移

藤田 卓¹, 井上智江¹, 松崎 学¹

キーワード 汚泥肥料, 土壌, カドミウム, インキュベーション, ICP/MS

1. はじめに

FAO/WHO 合同食品添加物専門家会議(JECFA)が 1972 年にカドミウムの毒性を初めて評価したことを受け、コーデックス委員会では 1988 年から JECFA のリスク評価の結果に基づき、食品中のカドミウムの国際基準を検討してきた。その結果、2006 年の第 29 回コーデックス委員会総会までに精米、小麦など 10 食品群について国際基準値が最終採択された。一方、日本の国内基準については、2003 年の厚生労働省からの依頼により、食品安全委員会が食品健康影響評価を実施しているところであり、この評価結果に基づいて厚生労働省が国内基準値を見直す予定である。また、この様な状況を踏まえて、農林水産省では 2003 年から食品のカドミウム対策検討チームを設置し、農産物のカドミウム吸収抑制技術の開発等の様々な対策を実施している。

土壌中のカドミウムは天然に存在するものの他、日本ではその多くが鉱山・製錬所の生産活動に伴って発生する排水、煤煙等より蓄積されてきた。現在、食品衛生法に基づく米のカドミウム基準値は、「玄米として 1.0 mg/kg 未満」であるが、これに適合しない米の流通は禁止されるとともに、農用地土壌汚染防止法に基づき客土等の対策が実施されている。また、0.4 mg/kg 以上 1.0 mg/kg 未満含有する米については、別途流通防止対策がとられるとともに、登熟期に水田の水を張り続けたり、石灰などにより土壌を中性にする等のカドミウム吸収抑制対策¹⁾が進められている。

肥料中のカドミウムは肥料取締法に基づく公定規格により、複合肥料、汚泥肥料等で含有を許される最大量が定められているが、過度の施用や長年の連用により土壌に蓄積する可能性がある^{2~4)}。

これまでに土壌由来のカドミウムの形態や作物の吸収低減に関する調査研究^{1, 5~11)}は多く行われているが、肥料由来のカドミウムについて¹²⁾はあまり行われていない。肥料由来のカドミウムは、土壌中では植物必須要素であるマグネシウムやマンガンと同様に水溶性の形態で容易に作物に吸収され、く溶性や有機結合態の形態は、微生物作用や pH 変化等によって水溶化した後、作物に吸収されると考えられる。そこで、独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC)では、作物に吸収される肥料由来のカドミウムの吸収低減のための基礎調査として、平成 18 年度には収集した肥料中に含有されるカドミウムを形態別に分析した。その結果、無機質肥料、汚泥肥料とも水溶性カドミウムはカドミウム全量に対して少量であったが、く溶性カドミウムや有機結合態カドミウムの割合は比較的高い傾向にあった。平成 19, 20 年度は土壌に施用された汚泥肥料由来のカドミウムの溶出形態の推移を約 1 年間のインキュベーション試験及び誘導結合プラズマ質量分析装置(以下、ICP/MS という)による定量により調査したので、その結果を報告する。

¹ (独) 農林水産消費安全技術センター神戸センター

2. 材料及び方法

1) 供試肥料及び土壌

(1) 供試肥料

し尿汚泥肥料 (カドミウム全量 3.98 mg/kg 現物)

焼成汚泥肥料 (カドミウム全量 2.94 mg/kg 現物)

試験には、試料を風乾し、目開き 0.5 mm のふるいを通したものをを用いた。

(2) 供試土壌

供試土壌の理化学性は表 1 のとおり。試験には、目開き 2 mm のふるいを通したものをを用いた。

表1 供試土壌の理化学性

土壌の種類(母岩)	黒ボク土(火山灰)
土性	L
水分 (%)	22.87
最大容水量 (mL)	106
pH(土:H ₂ O=1:5) ¹³⁾	5.7
電気伝導度 (mS/cm)	0.04
有機物(乾物当たり) (%)	22.87
カドミウム全量 (mg/kg乾土)	0.43

2) 使用した機器, 器具及び試薬等

(1) 機器

インキュベーター(三洋電機製 MIR-252), 超純水装置(ADVANTEC 製 CPW-100), 遠心分離機(日立工機製 himac SCT 5BA), ヒートブロック型加熱分解装置(ジーエルサイエンス製 Digi PREP Jr.), 恒温回転式振とう機(増田理化工業製 MK-41), ICP/MS(Hewlett-Packard 製 HP4500(0~84 日目試料), Varian,Inc.製 820MS (133~351 日目試料)), pH メータ(堀場製作所製 F-54)

(2) 器具

PP 製全量フラスコ 100 mL, PP 製ロート, デジチューブ及びデジチューブ用使い捨て時計皿(ジーエルサイエンス製), キャップ式 PP 製遠沈管 50 mL(アズワン製)(器具は 1 mol/L 程度の硝酸溶液に 2~3 日以上浸漬した後, 水道水, 超純水の順に洗浄して使用した.)

(3) 試薬等

ICP 汎用混合液(SPEX XSTC-760A), 高純度硝酸(多摩化学工業 TAMAPURE-AA-100), インジウム, ロジウム及びカドミウム標準液(和光純薬工業 原子吸光分析用 1,000 mg/L), ピロリン酸カリウム及びくえん酸一水和物(関東化学 特級), 定性ろ紙(ADVANTEC No.131)

3) 試験方法

(1) インキュベーション試験

① 試験区

- ア. し尿汚泥肥料添加区
- イ. 焼成汚泥肥料添加区
- ウ. 無添加区

② 培養日数

0日, 第1週(7日), 第2週(14日), 第4週(28日), 第8週(56日), 第12週(84日), 第19週(133日), 第23週(161日), 第28週(196日), 第50週(351日)

③ 試験方法

乾土として50gの土壌と供試肥料2.5gを良く混合した後ビーカー100mLに入れ, 土壌の最大容水量の60%になるよう水(本試験に使用した水は全て比抵抗値18.3MΩ・cm以上の超純水)を加えた. 土壌の乾燥を防ぐためビーカーの上部をアルミ箔で覆い30℃のインキュベーターに入れた. 無添加区も同様に処理した. (図1)平行試験数は, 各試験区について, 培養日数毎に3連とした. また, 試験期間中に土壌が乾燥することがないように, 2週間毎にビーカーの重量を量り, 不足する水分を補充した.

設定した培養日数になったら, ビーカーをインキュベーターから取り出し, 土壌をビニール袋に移し袋内で良く混合した. この土壌をカドミウムの定量に供する試料とした. また, 乾物換算のため当該試料中の水分の測定も併せて実施した.

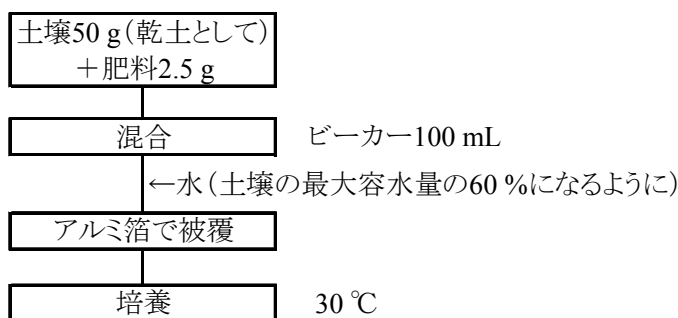


図1 インキュベーション試験の手順

(2) ICP/MSによるカドミウムの定量

3)の(1)で処理した土壌について, 以下の方法によりピロリン酸塩液溶性¹⁴⁾カドミウム, く溶性カドミウム及び水溶性カドミウムを定量した.

① 内標準液の調製

インジウム^{6, 15, 16)}及びロジウムの標準液(1,000 mg/L)1 mLをPP製全量フラスコ100 mLにとり, 水約20 mL, 硝酸4 mLを加え, 水で定容した. その5 mLをPP製全量フラスコ100 mLにとり, 水約20 mL, 硝酸1 mLを加え, 水で定容し, 内標準液(0.5 mg/L)とした. (図2)

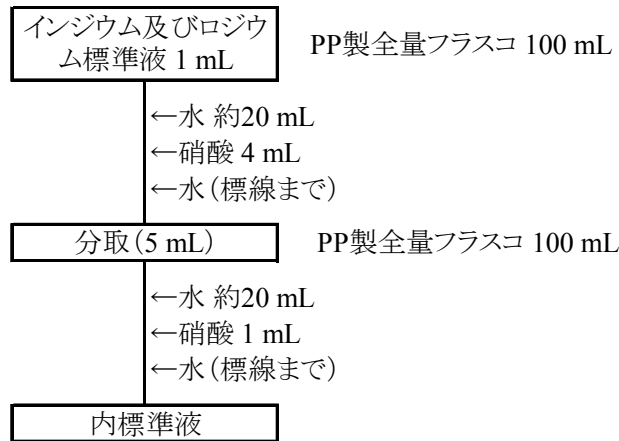


図2 内標準液の調製手順

② カドミウム標準液の調製

ICP 汎用混合液(カドミウム濃度 1 mg/L) 0, 10, 50, 200, 1000 μL をそれぞれ PP 製全量フラスコ 100 mL にとり, 水約 20 mL, 硝酸及び内標準液 1 mL を加え, 水で定容し, カドミウム標準液(0, 0.1, 0.5, 2, 10 $\mu\text{g/L}$)とした. (図 3)

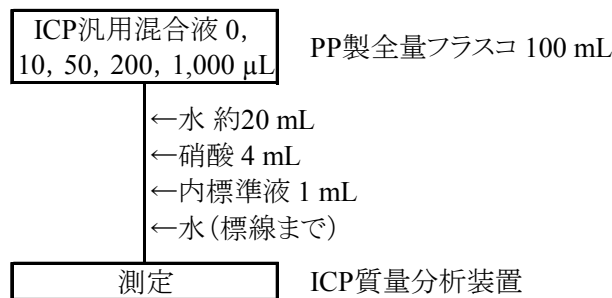


図3 カドミウム標準液の調製手順

③ 抽出方法

(i) ピロリン酸塩液溶性カドミウム

試料 1 g をキャップ式 PP 製遠沈管 50 mL にとり, 0.1 mol/L ピロリン酸カリウム溶液 50 mL を加えた. 30 $^{\circ}\text{C}$ で1昼夜回転振とうした後, 3,000 rpm で5分間遠心分離し, その上澄み液 25 mL を定容試験管(デジチューブ) 50 mL にとった. 硝酸 500 μL を加え, 使い捨て時計皿で覆い, ヒートブロック型加熱分解装置で 100 $^{\circ}\text{C}$, 1時間加熱分解した. 放冷後, 内標準液 500 μL を加え, 水で 50 mL に定容した後, PP 製ロートをを用いてろ過し, 試料溶液とした. (図 4)

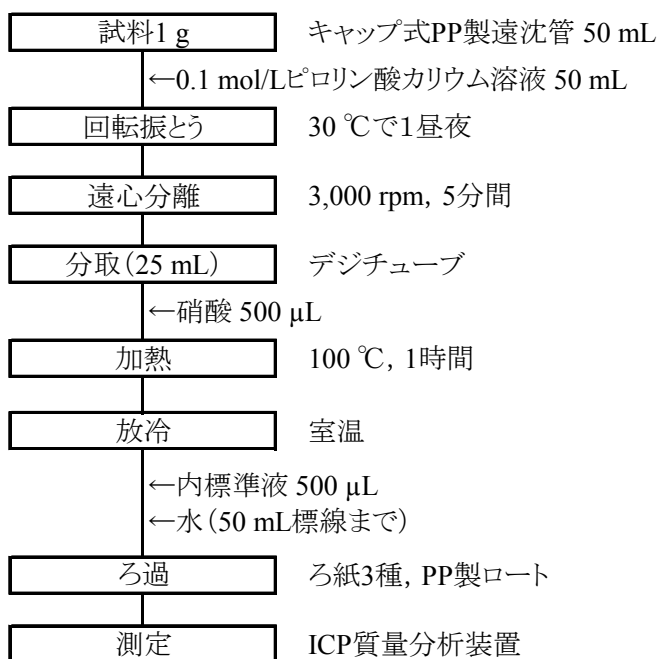


図4 ピロリン酸塩液溶性カドミウムの測定手順

(ii) く溶性カドミウム

試料 1 g を全量フラスコ 250 mL にとり, 2 %くえん酸溶液 150 mL を加えた. 30 °Cで 1 時間回転振とうした後, PP 製ロートを用いてろ過した. 適量のろ液を定容試験管(デジチューブ) 50 mL にとり, 硝酸及び内標準液をそれぞれ 500 μL 加え, さらにろ液で 50 mL に定容し, 試料溶液とした. (図 5)

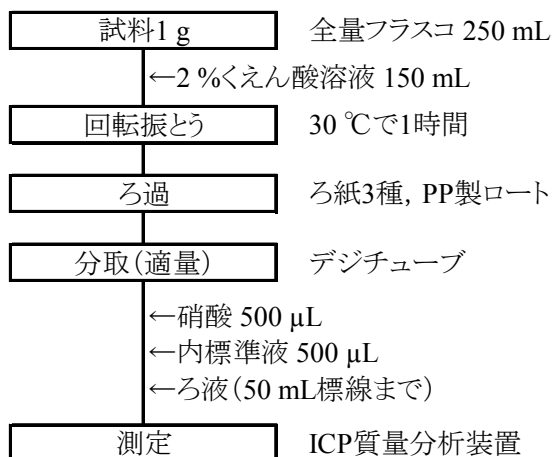


図5 く溶性カドミウムの測定手順

(iii) 水溶性カドミウム

試料 5 g を全量フラスコ 500 mL にとり, 水 400 mL を加えた. 室温で 30 分間回転振とうした後, PP 製ロートを用いてろ過した. 適量のろ液を定容試験管(デジチューブ) 50 mL にとり, 硝酸及び内標準液をそれぞれ 500 μL 加え, さらにろ液で 50 mL に定容し, 試料溶液とした. (図 6)

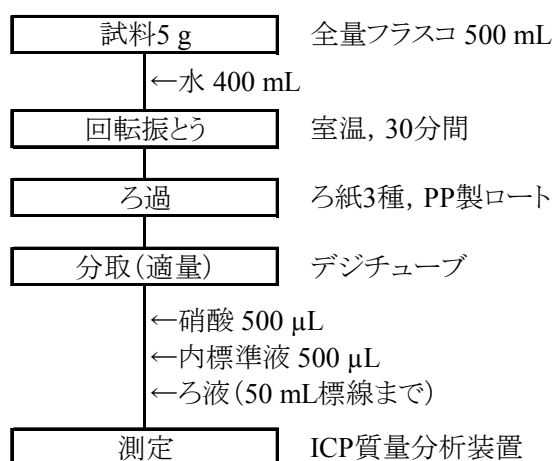


図6 水溶性カドミウムの測定手順

④ ICP/MS による定量

③で調製した試料溶液について、インジウム及びロジウムを内標準元素として、カドミウムを ICP/MS により測定した。

ICP/MS の測定条件は以下のとおりとした。

(i) HP4500 の測定条件

RF パワー	: 1500W
RF マッチング	: 2V
サンプリング位置	: 7 mm
キャリアガス流量	: 1.1 L/min
ペリポンプ設定	: 0.1 rps
S/C 温度	: 2 degS
積分時間	: 0.1 sec

(ii) 820S の測定条件

パワー	: 1.30 kW
プラズマ・フロー	: 15.50 L/min
補助流量	: 1.55 L/min
シースガスの流れ	: 0.20 L/min
ネブライザフロー	: 0.95 L/min
サンプリングデプス	: 6.00 mm
ポンプ回転数	: 5 rpm
スプレーチャンバー温度	: 3.00 °C
スキャン時間	: 161 msec

得られた測定値について土壌水分を補正して、乾土中のカドミウム量(mg/kg 乾土)に換算した。

3. 結果

1) 添加回収試験

各形態別カドミウムを抽出した後の試料溶液に、0.5 mg/kg 乾土相当量のカドミウムを添加し、得られた回収試験結果を内標準元素の別に表 2 に示した。

インジウムによる補正では、く溶性カドミウム及び水溶性カドミウムの回収率は 92.3～97.1 %であったが、ピロリン酸塩液溶性カドミウムの回収率が 74.7 %と低かった。ロジウムによる補正では、いずれの抽出液におけるカドミウムの回収率は 89.4～98.5 %と、インジウムによる補正より回収率が高かった。また、それらの相対標準偏差は 0.3～0.9 %であり、ロジウムによる補正において良好な正確さと繰返し精度が得られた。

表2 添加回収試験の結果

内標準元素	カドミウムの抽出方法	添加濃度 (mg/kg乾土)	平均回収率 ¹⁾ (%)	相対標準偏差 (%)
インジウム	ピロリン酸塩液溶性カドミウム	0.5	74.7	1.1
	く溶性カドミウム	0.5	92.3	1.0
	水溶性カドミウム	0.5	97.1	0.4
ロジウム	ピロリン酸塩液溶性カドミウム	0.5	89.4	0.4
	く溶性カドミウム	0.5	94.6	0.9
	水溶性カドミウム	0.5	98.5	0.3

1) 3点併行分析成績の平均回収率

2) 汚泥肥料由来のカドミウムの溶出形態の推移

汚泥肥料由来のカドミウムと考えられるし尿または焼成汚泥肥料添加区と無添加区との差(以下、汚泥肥料由来のカドミウムという。)の推移を図 7, 8 に示した(内標準元素:ロジウム)。なお、カドミウム全量は培養期間中変化しないと考えられるため、今回測定しなかった。添加した汚泥肥料のカドミウム全量から算出した土壌中のし尿汚泥肥料由来のカドミウム全量は 0.19 mg/kg 乾土、焼成汚泥肥料由来は 0.14 mg/kg 乾土であった。

(1) ピロリン酸塩液溶性カドミウム

し尿汚泥肥料由来のピロリン酸塩液溶性カドミウムは 0 日目の 0.12 mg/kg 乾土から 14 日目に 0.19 mg/kg 乾土まで増加した。その後徐々に減少し、196 日目で 0.11 mg/kg 乾土になった後、ほぼ一定になった。焼成汚泥肥料由来でも 0 日目の 0.05 mg/kg 乾土から 14 日目に 0.13 mg/kg 乾土まで増加した。その後徐々に減少し、161 日目で 0.04 mg/kg 乾土になった後、ほぼ一定になった。

(2) く溶性カドミウム

培養期間中、し尿汚泥肥料由来のく溶性カドミウムは 0.15～0.19 mg/kg 乾土、焼成汚泥肥料由来は 0.11～0.14 mg/kg 乾土であった。

(3) 水溶性カドミウム

培養期間中、し尿汚泥肥料由来の水溶性カドミウムは 0.000～0.003 mg/kg 乾土、焼成汚泥肥料由来は 0.000 mg/kg 乾土であった。

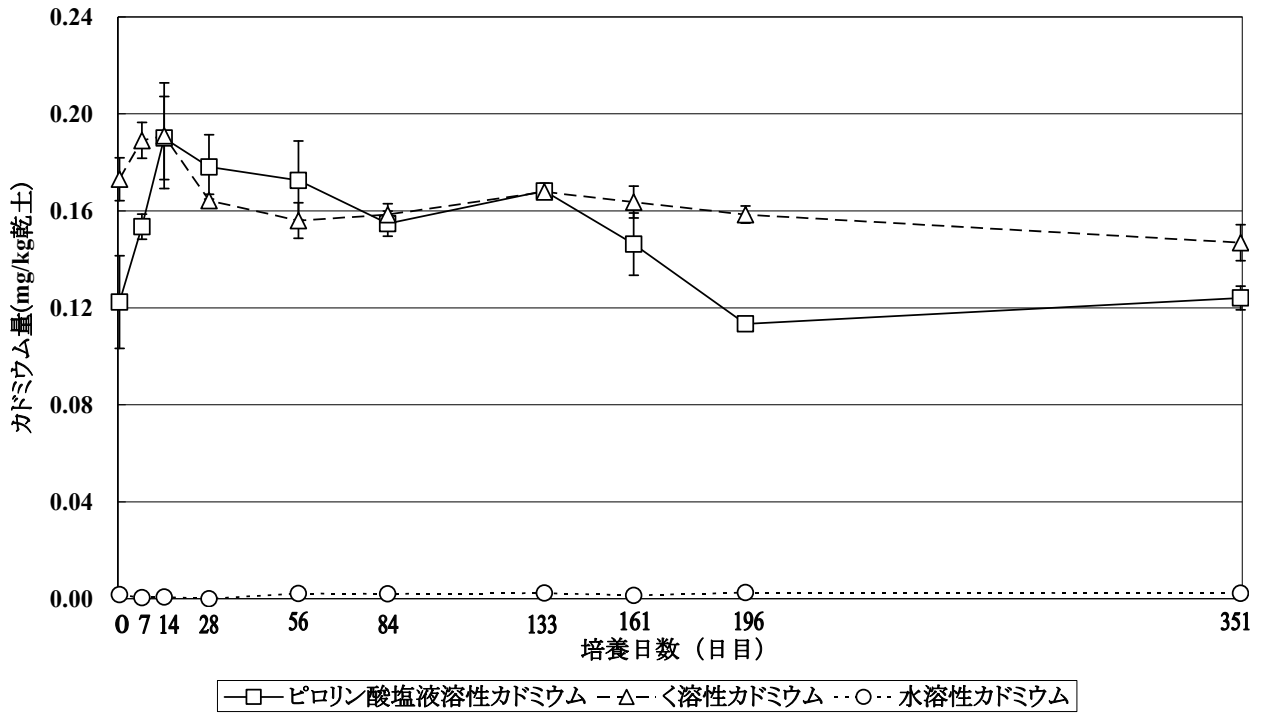


図7 し尿汚泥肥料由来のカドミウムの溶出形態の推移 (内標準元素:ロジウム)

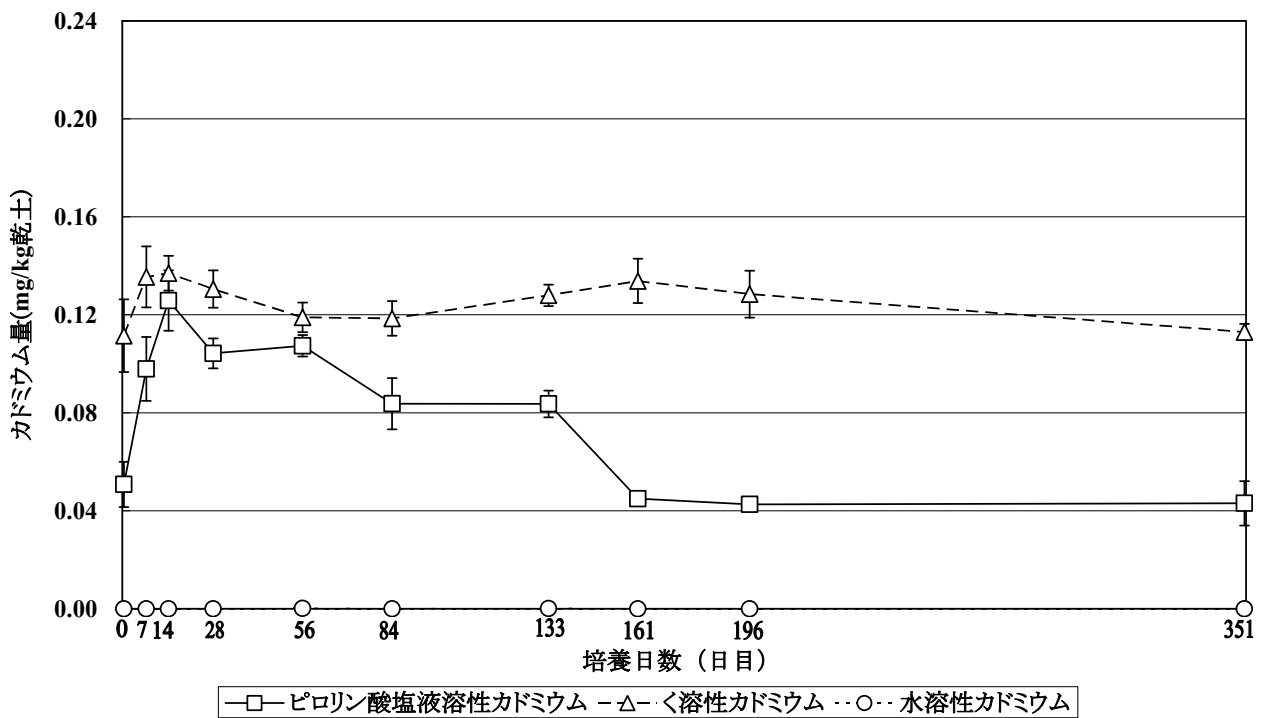


図8 焼成汚泥肥料由来のカドミウムの溶出形態の推移 (内標準元素:ロジウム)

3) 土壌 pH の変化

汚泥を施用した土壌からの重金属の溶出は土壌 pH の影響を強く受けることが知られている¹⁷⁾。土壌 pH の変化に伴うカドミウムの溶出形態の変化を検討するため、各試験区の土壌 pH(土:H₂O=1:5)を測定した。(図 9)

無添加区の土壌 pH は培養期間中 5.5~5.7 であり、ほとんど変化しなかった。し尿汚泥肥料添加区の土壌 pH は 0 日目が 5.9 で、その後徐々に低下する傾向にあり、56 日目で 5.2 まで低下し、以後はほぼ一定になった。焼成汚泥肥料添加区の土壌 pH は培養期間中 5.4~5.9 であり、ほとんど変化しなかった。

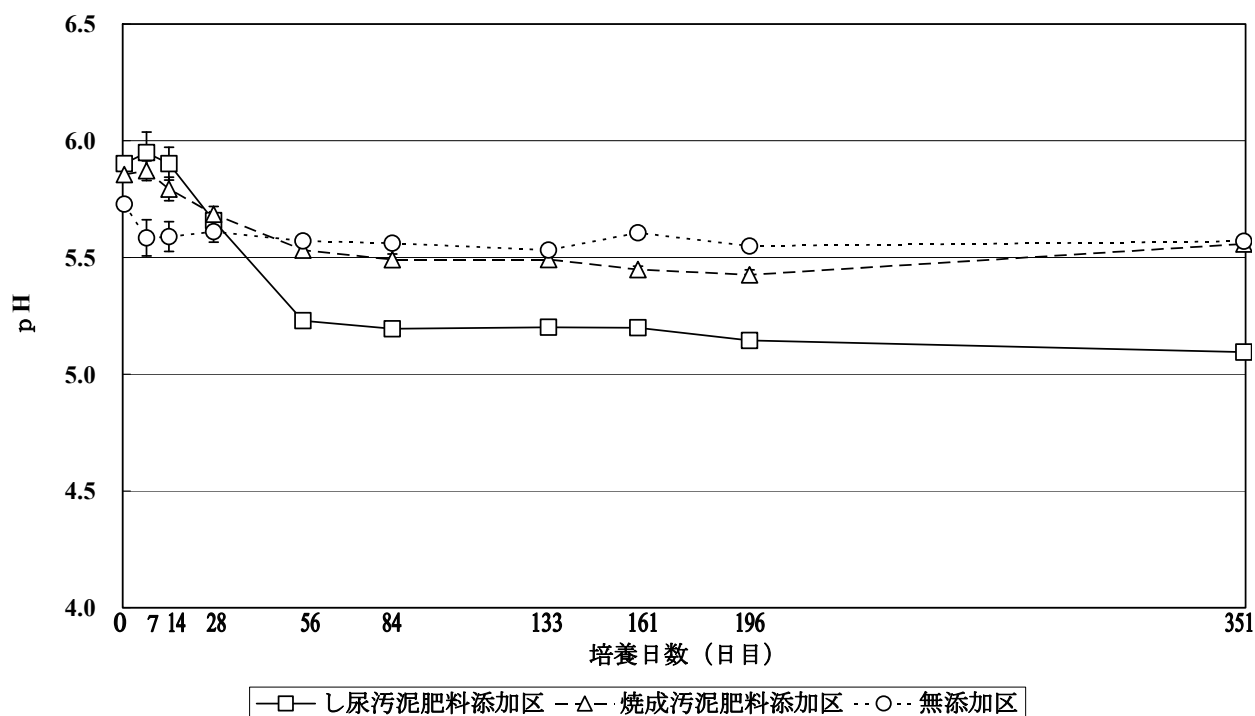


図 9 土壌 pH の変化

4. 考 察

1) 内標準元素の検討

ICP/MS による内標準法では、一般に内標準元素は測定元素の質量数に近いものか、イオン化エネルギーに近いものを選択する¹⁸⁾。インジウム、ロジウムとも質量数はカドミウムに近いが、1 次イオン化エネルギーはカドミウムの 8.993 eV に対して、インジウムが 5.786 eV、ロジウムが 7.460 eV であり、ロジウムの方がカドミウムに近い。また、マトリクス濃度が高い試料をプラズマに導入した場合、マトリクスを分解するためにプラズマのエネルギーが消費され、測定元素が十分にイオン化されないことがあり、特に亜鉛、カドミウム、水銀といった元素はイオン化されにくい¹⁹⁾。添加回収試験での各試料溶液のカドミウム濃度はピロリン酸塩液溶性カドミウムが 3~5 µg/L、く溶性カドミウムが 1~3 µg/L、水溶性カドミウムが 0~4 µg/L 程度であり、ピロリン酸塩液溶性カドミウムの試料溶液ではマトリクス濃度が高いと推察された。すなわち、ピロリン酸塩液溶性カドミウムの測定では、高マトリクス濃度中で、インジウムよりロジウムの方がカドミウムのイオン化率に近かったため、回収率が高かったと考えられた。

以上のことから、本試験ではインジウムよりロジウムの方が内標準元素として適当と考えられたので、以後はロジウム補正による測定値で考察を行った。

2) 汚泥肥料由来のカドミウムの溶出形態の推移

し尿汚泥肥料、焼成汚泥肥料とも肥料由来のピロリン酸塩液溶性カドミウムは培養期間の初期で一度増加してから徐々に減少し、やがて肥料添加直後の状態に戻って一定になる傾向があった。ピロリン酸塩液溶性カドミウムは有機結合態カドミウムを反映していると考えられる¹⁴⁾。従って、肥料中のカドミウムが腐植との錯化合物として一度取り込まれた後、徐々に放出されて初めの状態に戻ったと考えられた。

汚泥中のカドミウムは焼成することによって難溶化し、作物への吸収が低減されると考えられる¹²⁾。焼成汚泥肥料由来のカドミウムは大部分が難溶化したく溶性と考えられ、培養期間中もこの形態が維持され、水溶化しなかったと考えられた。

し尿汚泥肥料由来のく溶性カドミウムも培養期間中ほとんど変化しなかった。しかし、し尿汚泥肥料添加区において、有機態窒素が硝化して硝酸イオンが生成し、土壌 pH が低下した^{20, 21)}と考えられる 56 日目以降、水溶性カドミウムの ICP/MS 測定値(イオン強度値)が他の2区に較べて高くなり、計算値であるカドミウム量も僅かであるが増加した。このことは、し尿汚泥肥料添加区でみられる程度の pH 低下では、カドミウムの水溶化は僅かしか起こらないが、汚泥肥料の過度施用や酸性雨により土壌が強酸性化した場合、カドミウムが水溶化することを示唆していると考えられた。また、実際に作物を栽培した場合、pH 低下により水溶化した微量のカドミウムが作物に吸収され、これに伴い土壌の平衡状態維持²²⁾のためカドミウムが水溶化され、持続的に作物に吸収されて生体濃縮する可能性が考えられた。

以上、本試験ではピロリン酸塩液溶性カドミウムに多少の変化があったものの、く溶性カドミウムはほとんど変化せず、水溶性カドミウムはほとんど検出されなかった。従って、作物にカドミウムが吸収される状態への土壌変化はなかったと考えられた。今後の検討課題としては、作物を栽培した場合の土壌におけるカドミウムの形態の推移、可給態カドミウムの形態として多くの研究で用いられている 0.1 mol/L 塩酸溶性カドミウム^{10, 23~25)}の測定等が考えられた。

5. まとめ

土壌に施用された汚泥肥料由来のカドミウムの溶出形態の推移をインキュベーション試験及び ICP/MS による定量により調査したところ、以下のことが考察された。

- (1) 添加回収試験の結果より、今回の試験では ICP/MS でカドミウムを測定する際の内標準元素にはロジウムが適当であった。
- (2) 汚泥肥料由来のピロリン酸塩液溶性カドミウムは培養期間の初期で一度増加してから、徐々に減少する傾向があった。
- (3) 汚泥肥料由来のく溶性カドミウムは、培養期間中ほとんど変化しなかった。
- (4) 汚泥肥料由来の水溶性カドミウムは培養期間中ほとんど検出されなかった。
- (5) し尿汚泥肥料添加区では、土壌 pH が低下する傾向がみられた。

文 献

- 1) 農林水産省・独立行政法農業環境技術研究所: 水稻のカドミウム吸収抑制のための対策技術マニュアル

- ル, (2005)
- 2) 岡本 保: 日本土壤肥料学雑誌, **71**(2), 231~242 (2000)
 - 3) 後藤茂子・林 浩昭・山岸順子・米山忠克・茅野充男: 日本土壤肥料学雑誌, **73**(4), 391~396 (2002)
 - 4) 後藤茂子・林 浩昭・米山忠克・茅野充男: 日本土壤肥料学雑誌, **75**(5), 605~608 (2004)
 - 5) 飯村康二: 土壤の物理性, **67**, 19~27 (1993)
 - 6) 伊藤優子・相澤洲平・釣田竜也・吉永秀一郎: 第 117 回日本森林学会大会講演要旨集, p.734 (2006)
 - 7) 林 雄・紫 英雄: 埼玉県農業試験場研究報告, **38**, 55~94 (1982)
 - 8) 大竹俊博: 山形県農業試験場特別研究報告, **20**, 1~77 (1992)
 - 9) 尾川文明: 秋田県農業試験場研究報告, **35**, 1~64 (1994)
 - 10) 栗原宏幸・渡辺美生・早川孝彦: 日本土壤肥料学雑誌, **76**(1), 27~34 (2005)
 - 11) 農林水産省・独立行政法農業環境技術研究所: ダイズの кадミウム吸収抑制のための技術確立マニュアル, (2007)
 - 12) 早川 修・渡辺紀元: 日本土壤肥料学雑誌, **61**(2), 134~141 (1990)
 - 13) 西 貞夫監修: 新編 野菜園芸ハンドブック, p.193~194, 養賢堂, 東京(2001)
 - 14) 定本裕明・飯村康二・本名俊正・山本定博: 日本土壤肥料学雑誌, **65**(6), 645~653 (1994)
 - 15) 木村和彦・吉田光二・杉戸智子・山崎慎一: 日本土壤肥料学雑誌, **74**(4), 493~497 (2003)
 - 16) 山崎慎一・手嶋博美・南條正巳・木村和彦: 日本土壤肥料学会講演要旨集, **47**, p.18 (2001)
 - 17) 服部浩之: 日本土壤肥料学雑誌, **69**(2), 135~143 (1998)
 - 18) 横川アナリティカルシステムズ: ICP 質量分析装置 HP4500 アプリケーションハンドブック, 4-4
 - 19) 横川アナリティカルシステムズ: 4500/Chemstation オペレーション基礎 トレーニングテキスト, 付録-6
 - 20) 土壤養分測定法委員会編: 土壤養分分析法, p.30~31, 養賢堂, 東京(1970)
 - 21) 早津雅仁: 土の環境圏, p.287~292, フジ・テクノシステム, 東京(1997)
 - 22) 飯村康二: 土壤の物理性, **67**, 19~27 (1993)
 - 23) 農用地土壤汚染対策地域の指定用件に係るカドミウムの量の検定の方法を定める省令, 昭和 46 年 6 月 24 日農林省令第 47 号, 最終改正: 平成 12 年 6 月 1 日総理府令第 58 号
 - 24) 茨城県農業総合センター農業研究所: ホウレンソウのカドミウム濃度の品種間差異と制御・推定法の実用性, (2004)
 - 25) 独立行政法農業環境技術研究所: カドミウム高吸収イネ品種によるカドミウム汚染水田の浄化技術(ファイトレメディエーション)を開発—新たな低コスト土壤浄化対策技術として期待—, (2009)

Transition of Soluble Forms of Cadmium Derived from Sludge Fertilizer Applied Soil

Taku FUJITA¹, Tomoe INOUE¹ and Manabu MATUZAKI¹

¹Food and Agricultural Materials Inspection Center, Osaka Office of Kobe Regional Center

In order to obtain the basic data for absorption reduction of the cadmium derived from fertilizer absorbed by crops, transition of three soluble (pyrophosphate-soluble, citric acid-soluble and water-soluble) forms of cadmium derived from sludge fertilizer applied soil was investigated. The cadmium content was measured by an inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP/MS) throughout the incubation period of one year. Three plots were set up: a plot of 50 g soil added with 2.5 g human wastes sludge fertilizer as dry matter; a plot of 50 g soil added with 2.5 g calcined sludge fertilizer as dry matter; and a plot of 50 g soil added with no fertilizer. Each plot was incubated at 30 °C in triplicate and subjected to measurement of cadmium on days 0, 7, 14, 28, 56, 84, 133, 161, 196 and 351. The measurement comprised of extraction of the three soluble forms of cadmium, followed by measurement of their contents by ICP/MS, using indium or rhodium as an inner standard element. First, the accuracy and the precision of measurement were assessed using extraction solution spiked with cadmium of 0.5 mg/kg-dry. Judging from the average recoveries and relative standard deviations, rhodium was suitable as inner standard element. Transition of the cadmium contents for each soluble form originating in sludge fertilizers showed a similar tendency. The pyrophosphate-soluble cadmium contents increased at an early stage of the incubation period, but decreased gradually and stabilized at a later stage. Throughout the incubation period, the citric acid-soluble cadmium contents changed little, and the water-soluble cadmium were hardly detected.

Key words sludge fertilizer, soil, cadmium, incubation, ICP/MS

(Research Report of Fertilizer, **2**, 58~69, 2009)

8 建築廃材のたい肥化における有害成分等の推移

白井裕治¹, 杉村靖², 高橋雄一³, 大木純⁴, 相澤真理子²,
福地幸夫¹, 阿部文浩¹, 添田英雄¹, 引地典雄⁵

キーワード 建築廃材, たい肥, 窒素全量, 炭素全量, 灰分, 有害元素, 殺虫剤

1. はじめに

耕作によって減少する土壌有機物をたい肥等などの有機物資材によって補給することは耕地土壌の肥沃度を維持するために必要である。有機物資材には易分解性有機物, 生物育成を阻害する物質, 雑草種子, 有害微生物等が含まれているため, これらを分解又は死滅させるためにたい積発酵が行われている^{1, 2)}。近年, たい肥等有機物の施用を基本とする土づくりへの関心が高まる中, たい肥の生産量は増加傾向を示し, 2007年では約550万トンに達している³⁾。また, 平成12年に「建設工事にかかる資材の再資源化等に関する法律(建設リサイクル法)」⁴⁾が公布され, 木質ボード等の建築廃材等がたい肥等の原料としてリサイクルするように取組が行われている。

一方, 肥料の安全な施用に関する関心も高まり, たい肥の生産工程における農薬, 抗菌性物質, 微生物等の挙動に関する報告が行われている^{2, 5, 6)}。これらの建築廃材中には殺虫剤等の使用履歴があるものもあり, 重金属, 殺虫剤等のたい肥への移行が懸念される。よって, たい肥を生産している事業場の協力を得て, 建築廃材の木材チップ及びその他原料を混合し, 8ヶ月間たい積発酵させ, その期間中におけるこれらの成分の推移を調査することとした。

しかしながら, 数十トンというたい積場から代表するサンプルをサンプリングすることは容易ではない。このため, 筆者らは JIS K 0060:1992⁷⁾を参考にサンプリングを行った。このサンプルを乾燥・粉砕して分析用試料を調製し, 窒素全量, 炭素全量, カドミウム, 鉛, ひ素, 有機塩素系殺虫剤, ピレスロイド系殺虫剤についてたい積時間の経過の変化を追跡調査したので, その概要を報告する。

2. 試験材料及びサンプリング方法

1) たい積発酵工程

建築廃材由来の粉砕された木材チップ, 稲わら, 米ぬか, 発酵菌等の原材料を混合し, 水分調整を行った後, 腐熟用のビニールハウス内で発酵させた。1週間に1回程度外に取り出してロータリー式攪拌機で攪拌し, 再び元のハウスに戻してたい積した。なお, ハウスの底にダクトを設置しエアレーションして

¹ (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

² (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部 (現)仙台センター

³ (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部 (現)神戸センター

⁴ (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部 (現)消費安全情報部

⁵ (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部 (現)農林水産省消費・安全局農産安全管理課

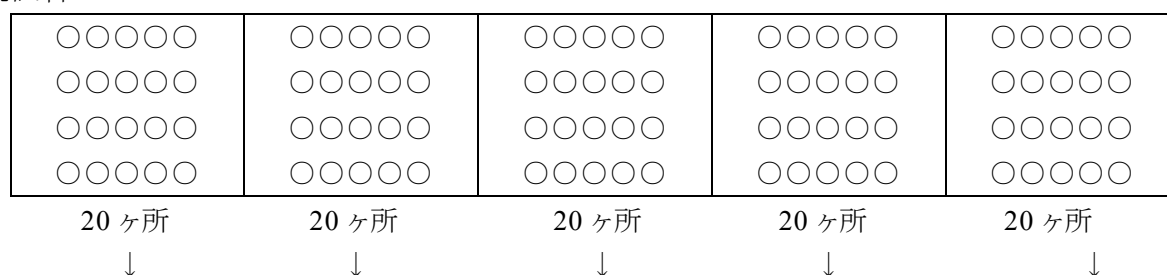
適切な温度管理 (50~70 °C程度) を行い, 過度の発酵温度とならないように調整した.

2) サンプリング間隔及びサンプリング手順

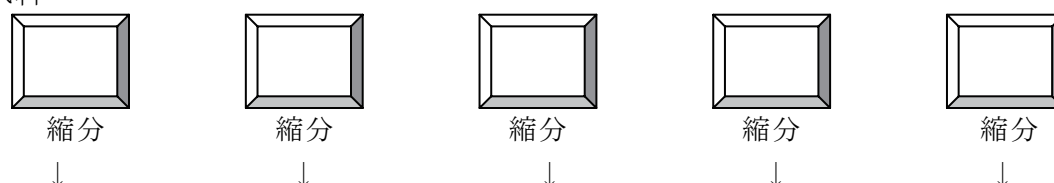
原材料を混合した直後, 発酵開始 2 ヶ月, 4 ヶ月, 6 ヶ月, 8 ヶ月後に次の手順でサンプリングした (図 1).

長さ 50 m のレーン状にしたたい積品約 50 トンを 5 分割してそれぞれ 10 m の区分を親試料とした. 各親試料の 20 箇所から抜き取り, ビニールシート上を広げて混合し, 大口試料とした. 各大口試料を円すい四分法で 3 回縮分し, それぞれ試験品 (2 kg 程度) としてビニール袋に入れた⁷⁾.

○親試料



○大口試料



○試験品

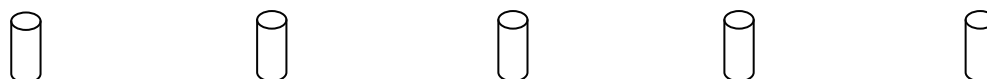


図 1 サンプリング方法の概要

3) 分析用試料の調製

試験品を 40°C, 70 時間で予備乾燥し, 乾燥減量を測定した. 予備乾燥した試験品を裁断機で粗砕した後, 超遠心粉砕機で目開き 500 μm のふるいを通過するまで粉砕し, 混合して分析用試料とした⁸⁾. なお, 分析用試料はサンプル瓶に入れ, 常温で保管した.

3. 試験方法

1) 測定装置

- (1) 加熱乾燥式水分計: METTLER TOLEDO 製 HG63 ハロゲン水分計
- (2) 燃焼法全窒素炭素測定装置: 住化分析センター製 SUMIGRAPH NC-220F
- (3) 原子吸光分析装置: 島津製作所製 AA-6800
水素化物発生装置: 島津製作所製 HVG-1
- (4) ゲル浸透クロマトグラフ (GPC): 島津製作所製 LC-20AT GPC システム

- (5) ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS): 島津製作所製 GC-2010/GCMS-QP2010Plus
 (6) 電子捕獲型検出器/窒素りん検出器付きガスクロマトグラフ (GC-ECD/NPD): Agilent 製 6890A
 (7) 水銀用原子吸光分析装置: 日本インスツルメンツ製 RA-3

2) 試験操作

(1) 水分

加熱乾燥式水分計を用いて分析用試料中の水分を測定^{8, 9)}し(図 2), (1)式によって各分析用試料の乾物換算係数を算出した⁸⁾.

$$\text{換算係数(乾物)} = A/B \quad \dots\dots (1)$$

A: 採取した分析試料の質量 (g)

B: 乾燥後の分析試料の質量 (g)

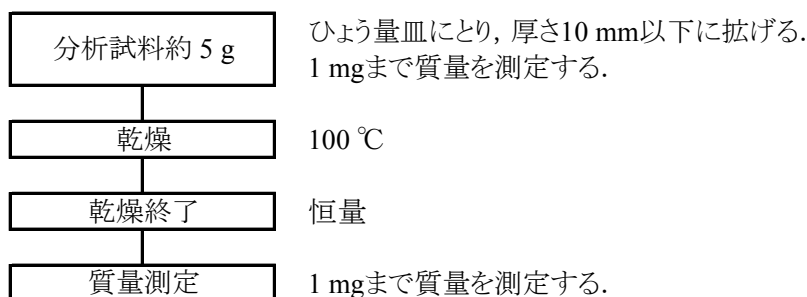


図2 水分計を用いた加熱乾燥法による汚泥肥料中の水分試験法フローシート

(2) 炭素窒素比

燃焼法全窒素炭素測定装置を用いて分析用試料中の窒素全量^{8, 10)}及び炭素全量¹¹⁾を測定した(図 3). なお, (1)で得られた乾物換算係数を乗じて乾物中の炭素全量及び窒素全量の含有量を算出した. また, 得られた測定値から炭素窒素比(炭素全量/窒素全量)を算出した.

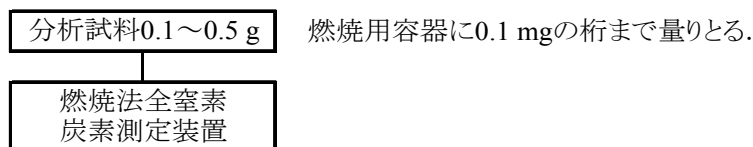


図3 燃焼法による窒素全量及び炭素全量試験法フローシート

(3) 灰分

肥料等試験法⁸⁾によって各分析用試料中の灰分を測定した(図 4). なお, (1)で得られた乾物換算係数を乗じて乾物中の灰分の含有量を算出した.

(4) カドミウム及び鉛

肥料分析法¹²⁾によって試料溶液を調製し(図 5), 肥料等試験法⁸⁾によって各分析用試料中のカドミウム及び鉛を測定した. なお, (1)で得られた乾物換算係数を乗じて乾物中のカドミウム及び鉛の含有量を算出した. カドミウムの定量下限は 0.1 mg/kg とし, 鉛の定量下限は 1 mg/kg とした.

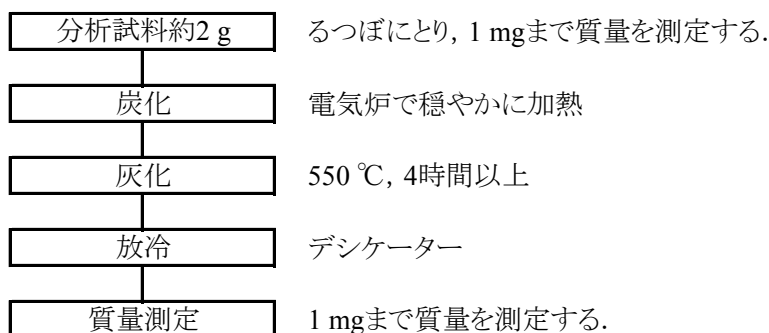


図4 肥料中の灰分試験法フローシート

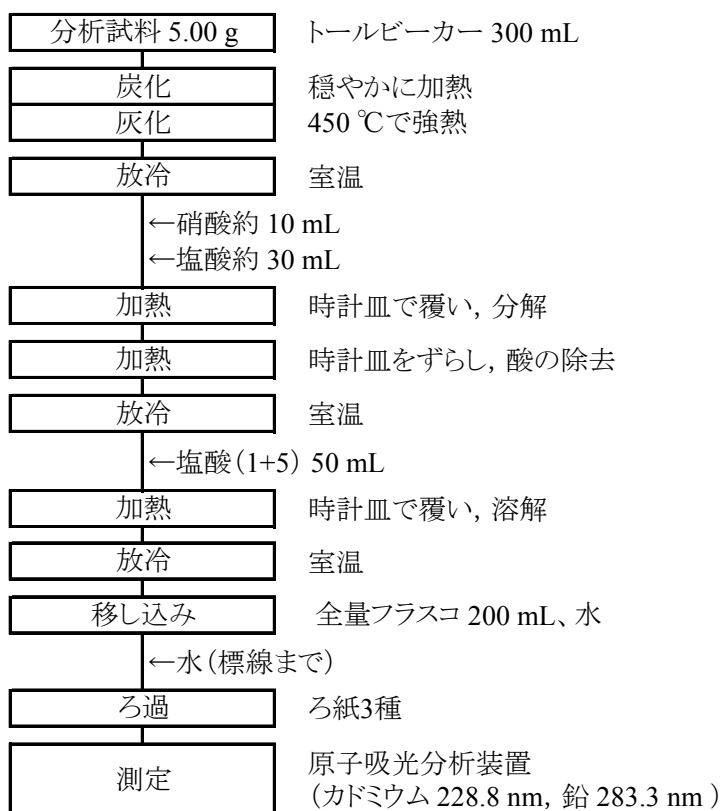


図5 カドミウム及び鉛試験法フローシート

(4) ひ素

肥料分析法¹²⁾によって試料溶液を調製し(図 6), 肥料等試験法⁸⁾によって各分析用試料中のひ素を測定した. なお, (1)で得られた乾物換算係数を乗じて乾物中の重金属の含有量を算出した. ひ素の定量下限は, 0.1 mg/kg とした.

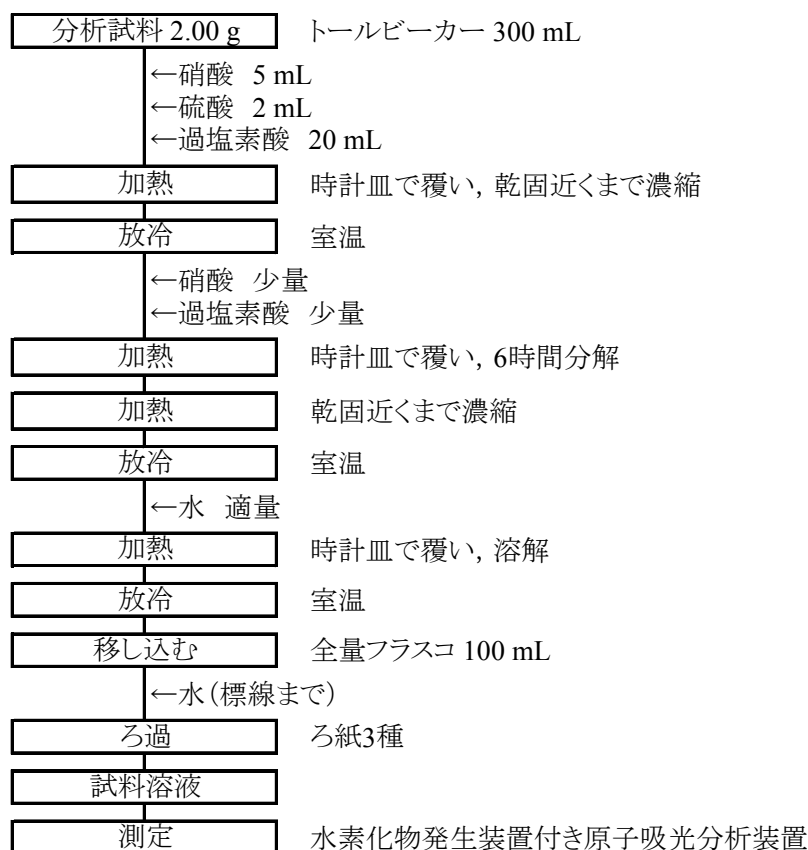


図6 ひ素試験法フローシート

(5) 有機塩素系殺虫剤

飼料分析基準^{13, 14)}を参考にし, 図7及び表1により試料溶液を調製し, 電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフ(GC-ECD)を用いて表2-1の条件で測定した. また, 検出された成分についてガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)を用いて表2-2及び表2-3の条件で確認した. なお, (1)で得られた乾物換算係数を乗じて乾物中の有機塩素系殺虫剤の含有量を算出した. また, 各定量下限は 1 µg/kg とした.

表1 ゲル浸透クロマトグラフ条件

ガードカラム	Shodex EV-G (内径 20 mm, 長さ 100 mm)
カラム	Shodex EV-2000 (内径 20 mm, 長さ 300 mm)
移動相	シクロヘキサン-アセトン(4+1)
流速	5 mL/min
試料導入力	5 mL
分取画分	(有機塩素系殺虫剤) 70~120 mL (ピレスロイド系殺虫剤) 60~85 mL

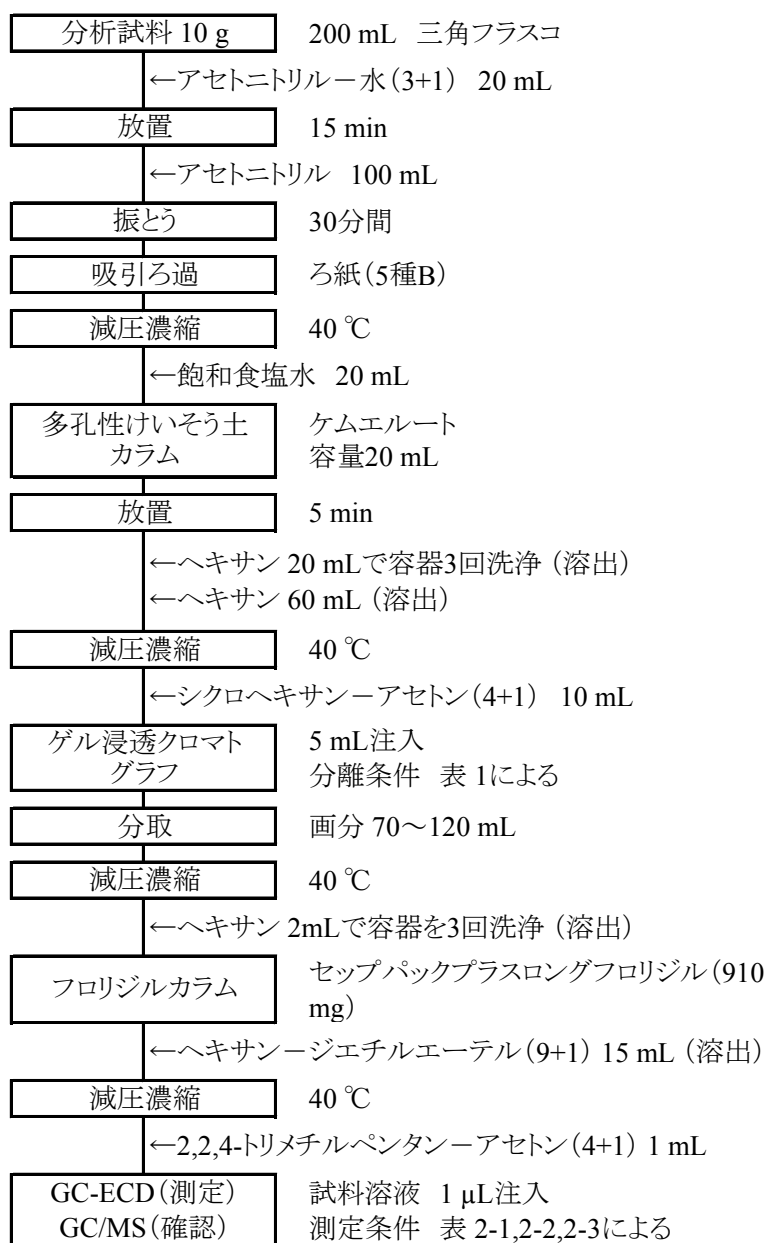


図7 有機塩素系殺虫剤測定法フローシート

表2-1 GC-ECD条件(有機塩素系殺虫剤)

カラム	DB-1701 (内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 µm)
昇温条件	60 °C (2 min) - 20 °C/min - 180 °C - 2 °C/min - 260 °C - 5 °C /min - 275 °C (1 min)
試料導入方法	スプリットレス(1 min)
試料導入部温度	250 °C
キャリアガス	ヘリウム 1.5 mL/min
検出器	電子捕獲型検出器(ECD)
検出器温度	280 °C
メイクアップガス	窒素 40 mL/min

表2-2 GC/MS条件(有機塩素系殺虫剤)

(GC部)	
カラム	Rtx-1701 (内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 μ m)
昇温条件	60 $^{\circ}$ C (2 min) $-$ 20 $^{\circ}$ C/min $-$ 180 $^{\circ}$ C $-$ 2 $^{\circ}$ C/min $-$ 260 $^{\circ}$ C $-$ 5 $^{\circ}$ C/min $-$ 275 $^{\circ}$ C (1 min)
試料導入方法	スプリットレス(1 min)
試料導入部温度	250 $^{\circ}$ C
キャリアガス	ヘリウム 1.5 mL/min
インターフェース温度	280 $^{\circ}$ C
(MS部)	
イオン化モード	負化学イオン化法(NCI)
イオン化電圧	35 V
イオン源温度	250 $^{\circ}$ C
イオン検出方式	選択イオン検出法(SIM)

表2-3 GC/MSの測定イオン

測定成分名	測定イオン	確認イオン
HCB	284	286
α -HCH	71	255
β -HCH	71	255
γ -HCH	71	255
δ -HCH	71	255
p,p'-DDE	35	37
p,p'-DDD	35	37
p,p'-DDT	35	71
o,p'-DDE	35	37
o,p'-DDD	35	37
o,p'-DDT	35	37
ヘプタクロル	35	300
<i>cis</i> -ヘプタクロルエポキシド	35	37
<i>trans</i> -ヘプタクロルエポキシド	35	37
<i>cis</i> -クロルデン	35	300
<i>trans</i> -クロルデン	35	300
オキシクロルデン	35	315
<i>cis</i> -ノナクロル	35	334
<i>trans</i> -ノナクロル	35	334
アルドリン	35	37
ディルドリン	35	37
エンドリン	35	37

(6) ピレスロイド系殺虫剤

飼料分析基準^{13, 15)}を参考にし, 図 8 及び表 1 により試料溶液を調製し, ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)を用いて表 3-1 及び表 3-2 の条件で測定した. なお, (1)で得られた乾物換算係数を乗じて乾物中のピレスロイド系殺虫剤の含有量を算出した. また, 各定量下限は 5 μ g/kg とした.

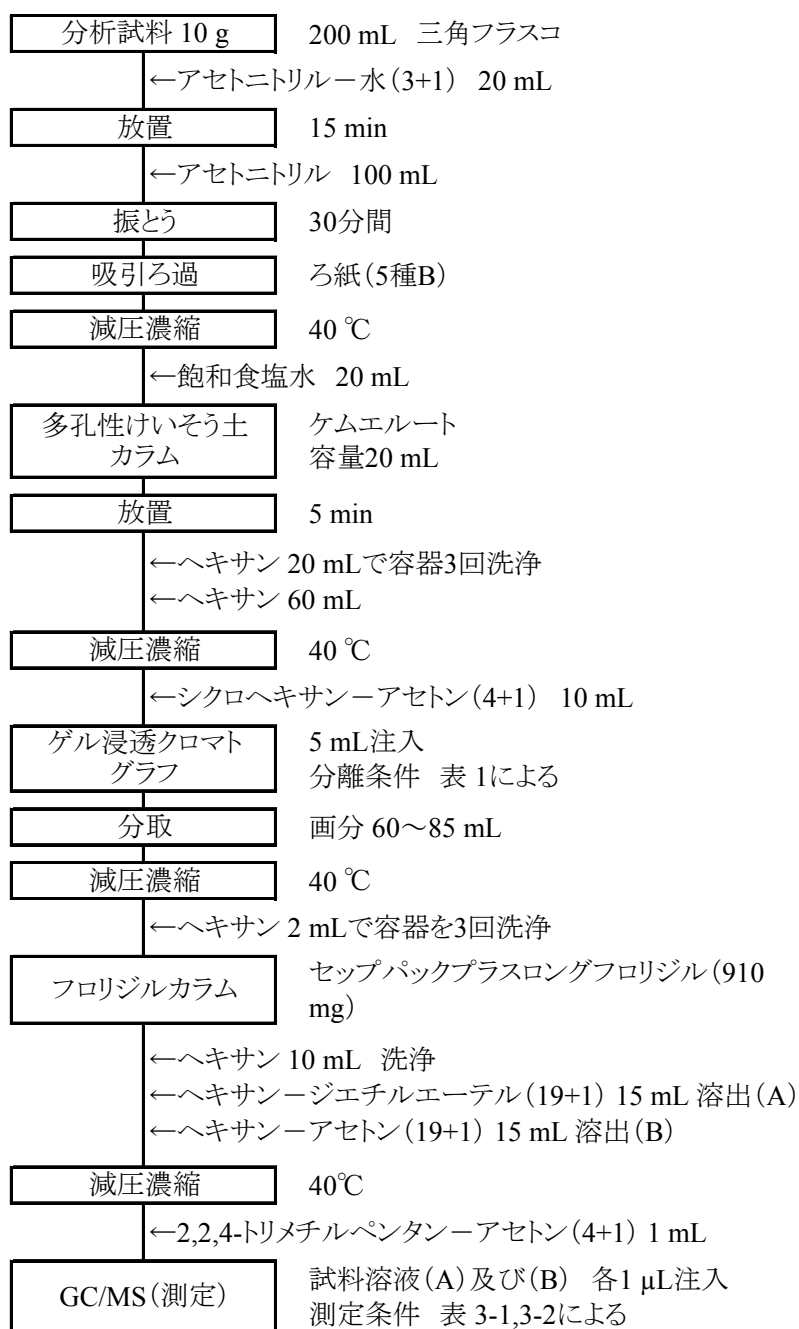


図8 ピレスロイド系殺虫剤測定法フローシート

表3-1 GC/MS条件(ピレスロイド系殺虫剤)

(GC部)	
カラム	Rtx-200 (内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 μ m)
昇温条件	80 $^{\circ}$ C (1 min) - 20 $^{\circ}$ C/min - 200 $^{\circ}$ C - 2 $^{\circ}$ C/min - 290 $^{\circ}$ C (10 min)
試料導入方法	スプリットレス (1 min)
試料導入部温度	250 $^{\circ}$ C
キャリアガス	ヘリウム 1.5 mL/min
インターフェース温度	280 $^{\circ}$ C

(MS部)	
イオン化モード	負化学イオン化法 (NCI)
イオン化電圧	70 V
イオン源温度	250 $^{\circ}$ C
イオン検出方式	選択イオン検出法 (SIM)

表3-2 GC/MSの測定イオン

測定成分名	測定イオン	参照イオン
(A)		
テフルトリン	241	243
ビフェントリン	205	386
フェンプロパトリン	141	142
<i>cis, trans</i> -ペルメトリン	207	209
シハロトリン	205	241
シペルメトリン	207	209
シフルトリン	207	209
フルシトリネート	243	199
フェンバレレート	211	213
デルタメトリン	79	81
フルバリネート	294	296

(B)		
アレスリン	164	165

4. 結果

1) たい積期間中の窒素、炭素及び灰分の推移

たい積期間における炭素窒素比及び水分の推移を図 9 に示した。炭素窒素比は、たい積期間において低下傾向を示し、混合直後では 75 であったが、8 ヶ月後には 38 と約 1/2 倍となった。なお、製造工程で水分を補給していることから、各試料中の水分含有量は 56~67 %と一定ではなかった。このことから、たい積期間における各成分について乾物換算値で示すこととし、窒素全量、炭素全量及び灰分の変化を図 10 に示した。窒素全量は、混合直後では 0.55 %であったが、8 ヶ月後には 0.94 %と約 1.7 倍と徐々に増加傾向を示した。炭素全量は、混合直後から 4 ヶ月までは 41~42 %であり、6 及び 8 ヶ月間には 38 及び 35 %と若干低下したが、全たい積期間にわたりほぼ一定の測定値を示した。灰分は、混合直後では 20 %であったが、8 ヶ月後には 33 %と約 1.6 倍と徐々に増加傾向を示した。また、水分、窒素全量、炭素全量及び灰分の相対標準偏差は、全たい積期間にわたり 0.3~1.7 %, 0.01~3.0 %, 0.8~2.0 %及び 2.4~7.1 %と小さい値を示した。

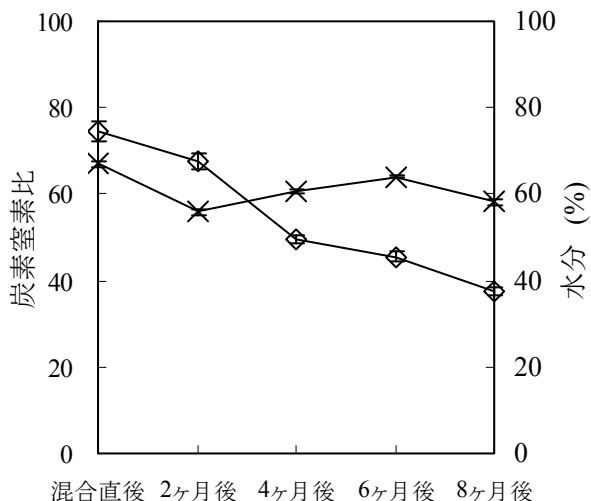


図9 たい積期間における炭素窒素比及び水分の推移
エラーバーは標準偏差を示す

—◇— 炭素窒素比(左軸) —×— 水分(右軸)

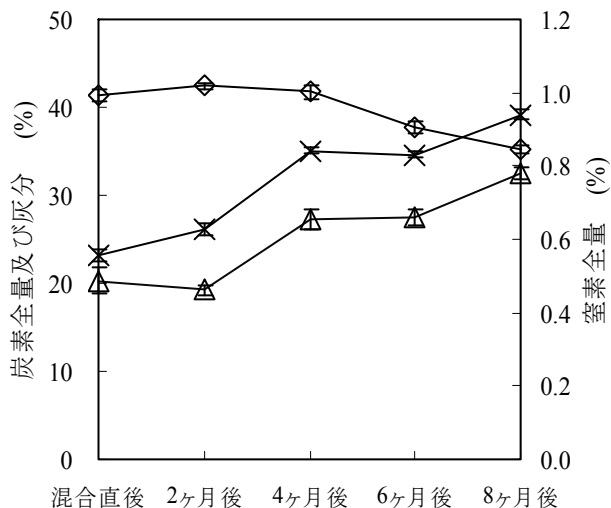


図10 たい積期間における炭素全量、窒素全量及び灰分の推移 (乾物換算値)
エラーバーは標準偏差を示す

—◇— 炭素全量(左軸) —△— 灰分(左軸)
—×— 窒素全量(右軸)

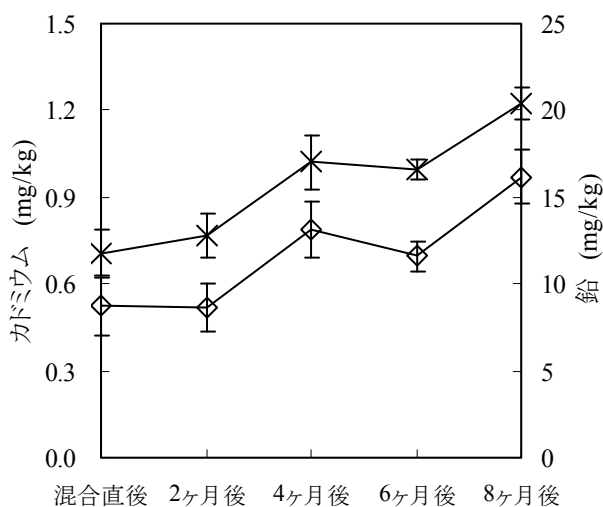


図11 たい積期間におけるカドミウム及び鉛の推移 (乾物換算値)
エラーバーは標準偏差を示す

—◇— カドミウム(左軸) —×— 鉛(右軸)

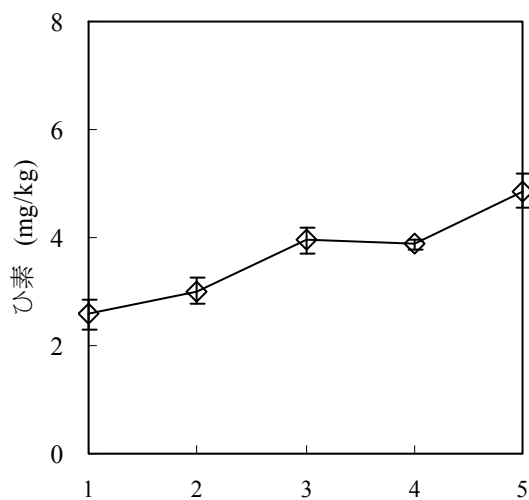


図12 たい積期間におけるひ素の推移 (乾物換算値)
エラーバーは標準偏差を示す

—◇— ひ素

2) たい積期間中の有害元素の推移

たい積期間におけるカドミウム、鉛及びひ素の推移を図11及び12に示した。カドミウム、鉛及びひ素は、混合直後では0.52、12及び2.5 mg/kgであったが、8ヶ月後には0.97、20及び4.9 mg/kgと約1.8、1.7及び1.8倍とたい積期間の経過とともに増加する傾向を示した。また、これらの重金属等の相対標準偏差は、混合直後では18.9、11.1及び10.3%であったが、8ヶ月後には9.6、4.4及び6.6%と若干小さ

くなった。

なお、混合直後における分析試料中の水銀を測定^{8, 12)}したところ、検出下限(0.01 mg/kg)未満であった。よって、たい積発酵期間における水銀の追跡調査は実施しなかった。

3) たい積期間中の殺虫剤成分の推移

(1) 混入している農薬成分の検出

飼料中の農薬の一斉分析法^{13, 16, 17)}を適用して、混合直後の分析用試料中の農薬成分のスクリーニングを実施した。電子衝撃イオン化法(EI)によるGC/MSのクロマトグラフにおいて、有機塩素系殺虫剤、ピレスロイド系殺虫剤、有機りん系殺虫剤及び含窒素系農薬のピークが検出された。

しかしながら、たい肥には飼料に用いられない木質等のマトリックスが含まれている。よって、飼料分析法においては影響されると考えられる偽陽性のピークの成分を追跡調査から除くため、選択性の高い異なる測定方法でピークの検出された成分を再度確認する必要がある。そのため、負化学イオン化法(NCI)によるGC/MSを用いて、有機塩素系殺虫剤は表 2-2 及び表 2-3 の条件で、また、ピレスロイド系殺虫剤は表 3-1 及び表 3-2 の条件で確認試験を実施した。また、GC-NPDを用いて有機りん系殺虫剤及び含窒素系農薬で確認試験を実施した。その結果、表 4 の有機塩素系殺虫剤及びピレスロイド系殺虫剤のピークは検出されたが、有機りん系殺虫剤及び含窒素系農薬のピークは検出されなかった。

このことから、有機塩素系殺虫剤及びピレスロイド系殺虫剤の一斉分析法を用いて、確認された殺虫剤のたい積発酵期間中の含有量の推移の試験を実施することとした。

(2) たい積期間中の有機塩素系殺虫剤の推移

たい積発酵期間における DDT 類含量、HCH(旧名 BHC)類含量、ヘプタクロル類含量、ドリノ類含量及びクロルデン類含量の推移を図 13 に示した。また、それらの成分別の推移を図 14~17 に示した。

DDT 類の含量は、全たい積期間にわたり 27~32 µg/kg とほぼ一定の値を示した。しかし、検出された異性体の測定値は、次のとおりそれぞれ異なった推移を示していた。p,p'-DDT は、混合直後では 11 µg/kg であったが、8ヶ月後には 3 µg/kg と徐々に低くなる傾向を示した。p,p'-DDE は、混合直後では 14 mg/kg であったが、8ヶ月後には 22 µg/kg と徐々に高くなる傾向を示した。p,p'-DDD は、全たい積期間にわたり 6~8 µg/kg とほぼ一定の測定値を示した。また、p,p'-DDT が DDT 類含量に占める割合は 35 %であったが、たい積期間中その割合が小さくなり、8ヶ月後には 11 %となった。p,p'-DDE のその割合は 45 %であったが、たい積期間中その割合が大きくなり、8ヶ月後には 71 %となった。p,p'-DDD のその割合は 20 %であったが、2~6ヶ月後では 25~28 %と大きくなってほぼ一定の値を示し、8ヶ月後には 18 %と小さくなった。なお、異性体の o,p'-DDE、o,p'-DDD 及び o,p'-DDT は検出されたが、定量下限未満であった。

HCH 類含量は、混合直後では 43 µg/kg であったが、2~6ヶ月後では 50~51 µg/kg と高くなってほぼ一定の値を示し、8ヶ月後では 43 µg/kg と低くなった。検出された異性体の β-HCH は、混合直後では 30 µg/kg であったが、2ヶ月後に高くなる傾向を示し、その後は 41~42 µg/kg とほぼ一定の測定値を示した。また、α-HCH、γ-HCH 及び δ-HCH は、混合直後では 35、31 及び 24 µg/kg であったが、たい積期間徐々に低くなる傾向を示し、8ヶ月後にはほぼ定量下限に近い値となった。また、β-HCH が HCH 類含量に占める割合は 70 %であったが、たい積期間中その割合が大きくなり、8ヶ月後に 96 %となった。

ヘプタクロル類については、混合直後の分析試料からヘプタクロルのみが 8 µg/kg 検出された。その測定値は、徐々に低くなる傾向を示し、6ヶ月後には定量下限未満となった。

ドリノ類については、混合直後の分析試料からディルドリンのみが 11 µg/kg 検出された。全たい積期

間にわたり 8~11 µg/kg とほぼ一定の値を示した。

クロルデン類含量は、混合直後では 93 µg/kg であったが、たい積期間中徐々に高くなる傾向を示し、8ヶ月後には 120 µg/kg と約 1.3 倍となった。また、検出された異性体の *cis*-及び *trans*-クロルデン並びに *trans*-ノナクロルの測定値は、混合直後では 35, 31 及び 24 µg/kg であったが、たい積期間の経過とともに徐々に高くなる傾向を示し、8ヶ月後には 41, 39 及び 30 µg/kg と 1.2, 1.4 及び 1.4 倍になった。*cis*-ノナクロルは、全たい積期間にわたり 9~11 µg/kg とほぼ一定の測定値を示した。また、*cis*-及び *trans*-クロルデン並びに *cis*-及び *trans*-ノナクロルがクロルデン類含量に占める割合は、全たい積期間にわたり 34~36, 30~32, 24~25 及び 8~10 % とほぼ一定の値を示した。

また、8ヶ月後に 10 µg/kg 以上検出された有機塩素系殺虫剤は p,p'-DDE, β-HCH, *cis*-及び *trans*-クロルデン並びに *cis*-及び *trans*-ノナクロルの 6 成分であり、それらの相対標準偏差は、混合直後では 10.0~13.5 % であったが、8ヶ月後には 4.5~6.2 % と小さくなった。

表4 有機塩素系殺虫剤及びピレスロイド系殺虫剤の確認状況

系統	類別	測定成分名	確認	
有機塩素系 殺虫剤	HCH類	HCB	定量下限未満	
		α-HCH	確認	
		β-HCH	確認	
		γ-HCH	確認	
		δ-HCH	確認	
		DDT類	p,p'-DDE	確認
			p,p'-DDD	確認
			p,p'-DDT	確認
			o,p'-DDE	定量下限未満
			o,p'-DDD	定量下限未満
		クロルデン類	o,p'-DDT	定量下限未満
			<i>cis</i> -クロルデン	確認
			<i>trans</i> -クロルデン	確認
	オキシクロルデン		不検出	
	ヘプタクロル類	<i>cis</i> -ノナクロル	確認	
		<i>trans</i> -ノナクロル	確認	
		ヘプタクロル	確認	
	ドリン類	<i>cis</i> -ヘプタクロルエポキシド	不検出	
		<i>trans</i> -ヘプタクロルエポキシド	不検出	
		アルドリン	不検出	
ディルドリン		確認		
エンドリン		不検出		
ピレスロイド系 殺虫剤		テフルトリン	定量下限未満	
		ビフェントリン	不検出	
		フェンプロパトリン	不検出	
		<i>cis</i> , <i>trans</i> -ペルメトリン	確認	
		シハロトリン	不検出	
	シペルメトリン	定量下限未満		
	シフルトリン	不検出		
	フルシトリネート	不検出		
	フェンバレレート	確認		
	デルタメトリン	不検出		
フルバリネート	不検出			
アレスリン	不検出			

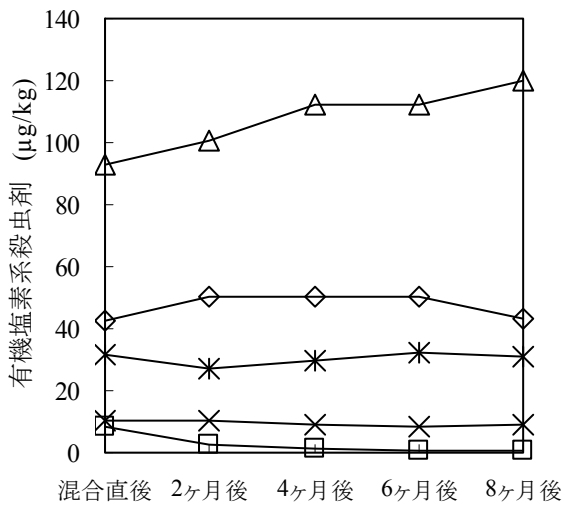


図13 たい積期間における有機塩素系殺虫剤のグループ総量の推移 (乾物換算値)

◇ 総HCH □ ヘプタクロル類
 △ 総クロルデン × ドリソノ類
 * 総DDT

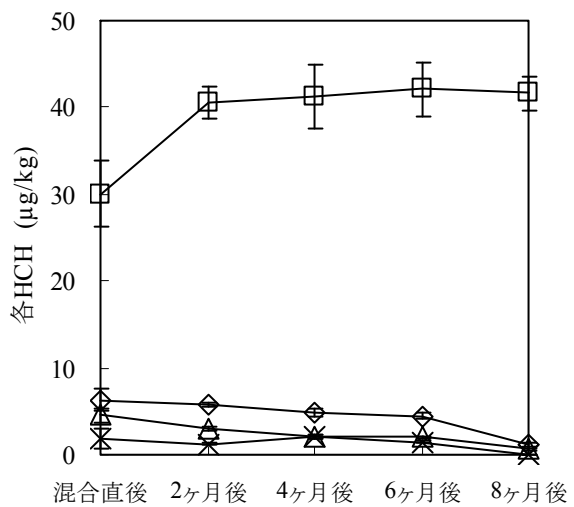


図14 たい積期間における各HCHの推移 (乾物換算値)

エラーバーは標準偏差を示す

◇ α-HCH □ β-HCH
 △ γ-HCH × δ-HCH

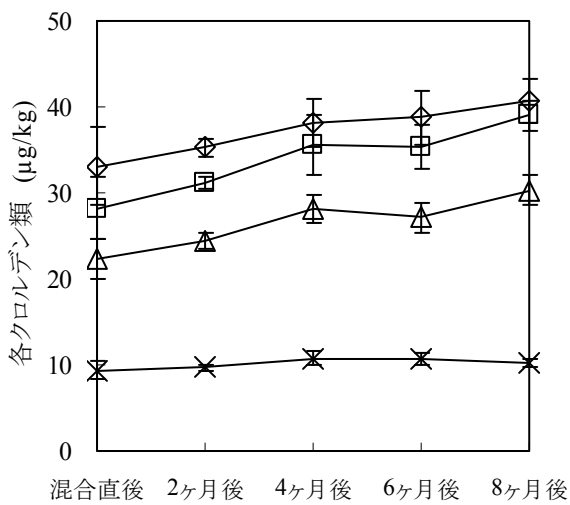


図15 たい積期間における各クロルデンの推移 (乾物換算値)

エラーバーは標準偏差を示す

◇ trans-クロルデン □ cis-クロルデン
 △ trans-ノナクロール × cis-ノナクロール

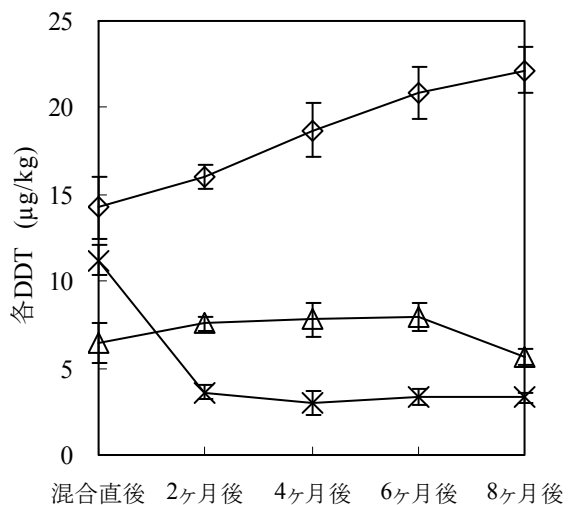


図16 たい積期間における各DDTの推移 (乾物換算値)

エラーバーは標準偏差を示す

◇ p,p'-DDE △ p,p'-DDD × p,p'-DDT

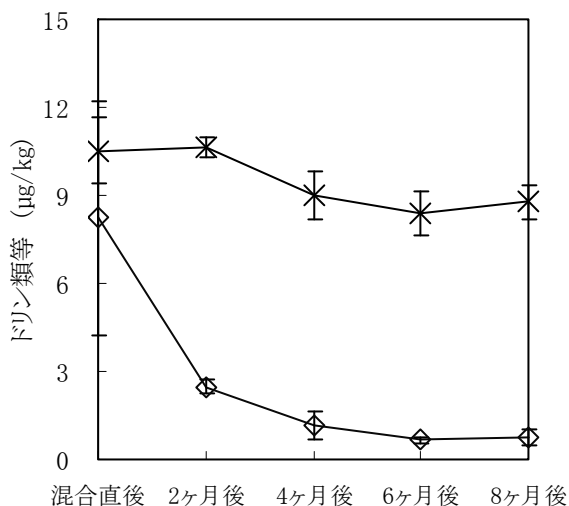


図17 たい積期間におけるヘプタクロル及びディルドリンの推移 (乾物換算値)
エラーバーは標準偏差を示す

—◇— ヘプタクロル —×— ディルドリン

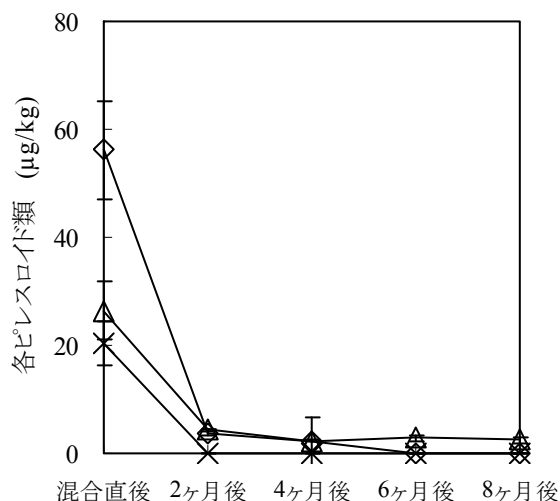


図18 たい積期間におけるピレスロイド系殺虫剤の推移 (乾物換算値)
エラーバーは標準偏差を示す

—◇— cis-ペルメトリン —×— trans-ペルメトリン
—△— フェンバレレート

(4) たい積期間中のピレスロイド系殺虫剤の推移

たい積期間におけるピレスロイド系殺虫剤の推移を図18に示した。ピレスロイド系殺虫剤は混合直後の分析試料から *cis*-ペルメトリンが 56 μg/kg, *trans*-ペルメトリンが 20 μg/kg 及びフェンバレレートが 24 μg/kg 検出されたが、2ヶ月後にはいずれも定量下限未満となった。

4. 考 察

1) たい積期間中の窒素全量、炭素全量、灰分及び有害元素の推移

たい肥原料の有機物の大部分はたん白質、炭水化物及びリグニンで構成されており、特に木材及び稲わら中の炭水化物のセルロース及びヘミセルロースは 70~80 % 占めている。その有機物は、微生物の代謝作用により、炭酸ガスと水まで分解されたり、微生物の体内で複雑な化合物になったりする。そして、窒素は微生物の菌体又は遺体として、炭素は菌体又は腐植としてたい肥中に存在するようになる¹⁸⁾。今回の試験では、たい積期間における炭素窒素比が低下傾向を示していることから、たい積期間中に微生物の代謝作用により腐熟が進んだことがうかがえた。窒素全量の推移を微生物の代謝により固定され濃縮するパターンとし、炭素全量の推移を微生物の代謝により揮散等により減少するパターンとし、灰分の推移を微生物による代謝の影響が小さいパターンとして重金属、殺虫剤等の推移を考察することとした。なお、混合直後から4ヶ月後までの炭素全量の含有率はセルロース及びヘミセルロースの炭素率(44~45%)に近似していることから、たい肥全体の組成はそれらが主体と推測されるが、6, 8ヶ月後とその含有率は低下したことから、その組成は変化してきたと考えられた。

混合直後のカドミウム、鉛、ニッケル、クロム及びヒ素は、いずれも灰分の推移と傾向が酷似していた。このことから、これらの元素はたい積発酵中に流亡していないことが示唆された。

2) たい積期間中の有機塩素系殺虫剤の推移

有機塩素系殺虫剤は DDT, HCH 及びシクロジエン化合物(ドリノ類, クロルデン類, ヘプタクロル類)があり, 殺虫力及び残効力が強く, 広い殺虫スペクトルを有し, 安価であることから多量に使用されてきた。しかしながら, 残量性が強く食物や環境を汚染することから, 国際的に規制されるようになり, 日本においても作物残留性農薬, 土壌残留性農薬及び水質汚濁性農薬に指定され, 販売の禁止及び制限が設けられた。今回の試験では多種類の有機塩素系殺虫剤成分が検出されたことから, たい肥の製造に使用した建築廃材は, 規制される以前に殺虫剤の使用履歴が異なる廃材を回収したものが混合されたものと考えられた。

DDT 剤の有効成分である p,p' -DDT は, 微生物の代謝により p,p' -DDE 又は p,p' -DDD を経由して脱塩素化される。好気性条件下では p,p' -DDE の代謝経路で分解が進むが, 嫌気性条件下では p,p' -DDD への代謝が優先されることが知られている¹⁹⁾。今回の試験では, たい積発酵工程でエアレーションによる好気性条件下であることから, p,p' -DDT は p,p' -DDE に変化して蓄積される傾向があり, それらの理論と一致した。

HCH 剤の有効成分である γ -HCH(リンデン)は異性体化し, それらの代謝速度は好気性条件下では比較的安定であり, それらの分解速度に大差がないことが知られている¹⁹⁾。今回の試験では, HCH 類の含量は, たい積 2 ヶ月後に 1.2 倍に濃縮し, 窒素全量の濃縮率(1.2)と一致し, その後は炭素全量と似た推移を示した。HCH 含量中の 70 %を占める β -HCH はたい積 2 ヶ月後に 1.4 倍に濃縮し, その後濃縮率は変わらなかった。なお, α -HCH, γ -HCH 及び δ -HCH はたい積期間にわたり減少傾向を示していることから, たい積 2 ヶ月後までは主に β -HCH へ異性体化が起こり, その後は緩やかに脱塩酸等の分解経路で分解したと考えられた。

シクロジエン化合物のヘプタクロル及びアルドリノは, その分解過程で二重結合がエポキシ化(酸化)してヘプタクロルエポキシド及びディルドリンが生成することが知られている。また, エポキシド体は, その後微生物の代謝で酸化又は加水反応による分解がなされることが知られている。ヘプタクロルは, 今回の試験の好気性条件下では減少する傾向を示しており, *cis*-及び *trans*-ヘプタクロルエポキシドは検出されなかったことから, 速やかにその後の分解過程に移行してエポキシ体が蓄積しなかったものと考えられた。ディルドリンは, 安定しており, アルドリノへの逆過程, エンドリンへの構造異性体化が知られている¹⁹⁾が, アルドリノ及びエンドリンは検出されなかった。また, ディルドリンは, 炭素全量の推移と似た推移であった。オキシクロルデンはヘプタクロルエポキシド及びディルドリンと同様にエポキシド体であるが, その前駆物質であるクロルデン類はエポキシ化する部分が重結合でないため, ヘプタクロル及びアルドリノ程この代謝経路は容易に進まない。今回の試験においても, *cis*-ノナクロルが有機炭素の推移と似た推移であり, *cis*-及び *trans*-クロルデン並びに *trans*-ノナクロルは若干濃縮率は小さかったものの窒素全量と似た推移を示しており, 容易にエポキシ化の代謝経路に進んでいないことがうかがえた。

3) たい積期間中のピレスロイド系殺虫剤の推移

ピレスロイド殺虫剤は, ピレトリン及びその類縁化合物であり, 殺虫力が強く, 極めて即効性であるが, 人畜への毒性は有機塩素系より極めて小さい。今回の試験ではペルメトリン及びフェンバレートが確認されたが, いずれもシロアリ駆虫剤としての効果がある。ピレスロイド系農薬はエステル結合の開裂, ジフェニルエーテルの切断等により分解するが, この分解過程は嫌気性条件下より好気性条件下で進むことが知られている¹⁹⁾。本試験においても 2 ヶ月間たい積発酵することにより, 検出された全てのピレスロイド系殺虫剤は定量下限未満となった。

4) サンプルング方法並びに窒素全量、炭素全量及び有害成分の分布

肥料分析法に記載されているサンプルング方法は、JIS M 8100:1992²⁰⁾を参考に記述されている。インクリメントスコップを用いて親試料から一次試料を抜き取り、インクリメントスコップ又はリフラーを用いて縮分することが推奨されている。しかしながら、10～20 cmの長さの稲わらが混合されたたい肥ではこれらの器具で抜き取り及び縮分することは不可能であったため、JIS K 0060:1992⁷⁾を参考に抜き取り、円すい四分法により縮分を行った。このサンプルング方法の妥当性及び各成分の分布を確認するため、混合直後及びたい積8ヶ月後のたい積品を5分割しての区分の試験品の試験成績の相対標準偏差を比較した。その結果は、窒素全量及び炭素全量の相対標準偏差は、いずれも既報の燃焼法の妥当性確認のために実施した試験の繰返し標準偏差とほぼ同等であった。また、たい積8ヶ月後の有害元素及び殺虫剤成分の相対標準偏差はそれぞれの試験法の妥当性確認のために実施した試験の繰返し標準偏差と近似していた。しかしながら、混合直後のそれらの標準偏差はいずれも先の繰返し標準偏差より大きな値を示していた。このことから、この生産工程では微量の有害成分においてもたい積8ヶ月間でほぼ均一になることが推測される。しかしながら、混合直後のたい積品の有害成分は各区分の分析試料間の測定値のばらつきが大きいことから、代表する試験品を得るためには今回のサンプルング方法を実施し、更に5試験品を混合する必要がある。また、原料の木材チップも有害成分は局在化していることが予測されるので、代表サンプルを得るには混合直後のたい積品と同様な注意が必要と考えられる。

5. まとめ

建築廃材、稲わら等のたい肥の原料を混合し、8ヶ月間たい積期間中における重金属、殺虫剤等の挙動を調査したところ、(1)～(5)の結果が得られた。

(1) 炭素窒素比は一定の割合で低下しており、腐熟が進んでいることがうかがえた。

(2) カドミウム、鉛及びヒ素は窒素全量の推移と酷似しており、たい積発酵による流亡は認められなかった。

(3) 混合直後の分析用試料からシロアリ駆除の効能を有する有機塩素系殺虫剤及びピレスロイド系殺虫剤が確認された。

(4) 有機塩素系殺虫剤はHCH類及びクロルデン類は若干濃縮する傾向を示したが、窒素全量の濃縮率より下回っていることから、一部分解していることがうかがえた。DDT類含量は一定の濃度で推移し、ヘプタクロル類及びドリル類は減少する傾向であった。また、HCH類は β -HCHへの異性体化が起こり、 p,p' -DDTは p,p' -DDEに変化して蓄積される傾向が認められた。

(5) ピレスロイド系殺虫剤は混合直後の分析試料から*cis*-、*trans*-ペルメトリン及びフェンバレートが検出されたが、2ヶ月間たい積することにより、ほとんど消失した。

これらの結果から、たい肥の原料として建築廃材中の難分解性の有機塩素系殺虫剤の残留の有無及び有害元素の含有量を把握することは、たい肥の品質を保全する上で重要と考えられた。

文 献

- 1) 尾和尚人, 木村真人, 越野正義, 三枝正彦, 但野利秋, 長谷川 功, 吉羽雅昭: 肥料の事典, p.164~168, p.173~180, 朝倉書店, 東京 (2006)

- 2) 染谷 孝, 井上興一:堆肥施用と病原菌汚染, 農業技術体系 土壤肥料編, 追録第 14 号, 第 7-① 卷, 資材 64 の 84~99, 農山漁村文化協会, 東京 (2003)
- 3) 農林水産省消費・安全局農産安全管理課:ポケット肥料要覧-2008-, p.7~9, 農林統計協会, 東京 (2005)
- 4) 建設工事にかかる資材の再資源化等に関する法律(建設リサイクル法):平成 12 年 5 月 31 日法律 第 104 号 (2000)
- 5) 新里高志, 塩田直也, 坪谷拓土, 堀 富之, 浅田隆史, 及川紀久雄, 川田邦明:堆肥化に伴う農薬濃度の変動, 第 14 回環境化学討論会要旨集, P175, 666~667 (2005)
- 6) 中田晴彦, 岡本まゆみ, 久保田領志, 西村哲治:養豚場し尿処理施設とその周辺環境におけるテトラサイクリン類の残留性, 第 17 回環境化学討論会要旨集, 2B01, 182~183 (2008)
- 7) JIS K 0060, 産業廃棄物のサンプリング方法 (1992)
- 8) 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/bunseki/sub9.html>>
- 9) 内山 丈, 酒瀬川智代:汚泥肥料中の水分測定 -加熱乾燥式水分計の適用-, 肥料研究報告, **1**, 1~5 (2008)
- 10) 相澤真理子, 杉村靖, 高橋雄一, 大木純, 福地幸夫, 白井裕治, 引地典雄:燃焼法による汚泥肥料中の窒素全量測定 -燃焼法全窒素測定装置の適用-, 肥料研究報告, **1**, 12~17 (2008)
- 11) 相澤真理子, 白井裕治, 杉村靖, 高橋雄一, 大木純, 福地幸夫, 引地典雄:汚泥肥料の予備乾燥方法の評価, 肥料研究報告, **1**, 122~128 (2008)
- 12) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992年版), 日本肥糧検定協会, 東京(1992)
- 13) 農林水産省畜産局長通知:飼料分析基準を定める件, 平成 7 年 11 月 15 日, 畜 B 第 1660 号 (1995)
- 14) 白井裕治, 風間鈴子:キャピラリーカラムガスクロマトグラフィーによる飼料中の 32 種類の有機塩素系農薬の系統的定量, 飼料研究報告, **22**, 48~76 (1997)
- 15) 白井裕治, 関口好浩, 舟津正人:キャピラリーカラムガスクロマトグラフィーによる飼料中の 13 種類のピレスロイド系農薬の系統的定量, 飼料研究報告, **23**, 73~99, (1998)
- 16) 野崎友春, 堀米明日香, 渡部千会:ガスクロマトグラフ質量分析計による飼料中の農薬の一斉定量法, 飼料研究報告, **31**, 39~64 (2006)
- 17) 野崎友春:共通試料による飼料中の農薬の一斉分析法の共同試験, 飼料研究報告, **32**, 108~139 (2007)
- 18) 農文協:肥料・土づくり資材大事典, p.679~694, 農山漁村文化協会, 東京 (2007)
- 19) 山本 出, 深見順一:農薬-デザインと開発指針, p.539~552, ソフトサイエンス, 東京 (1979)
- 20) JIS M 8100, 粉塊混合物-サンプリング方法法則 (1992)

The Behavior of Harmful Elements and Pesticides in Manure containing Construction Waste during Compost Production Process

Yuji SHIRAI¹, Yasushi SUGIMURA², Yuichi TAKAHASHI³, Jun OKI⁴, Mariko AIZAWA²,
Yukio FUKUCHI¹, Fumihiro ABE¹, Hideo SOETA¹ and Norio HIKICHI⁵

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

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

³ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department
(Now) Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center

⁴ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department
(Now) Affairs Information Department

⁵ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department
(Now) Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Food Safety and Consumer Affairs Bureau,
Plant Product Safety Division

Estimating the behavior of harmful elements and pesticides in manure is important for the conservation of quality of manure. In this study, the harmful elements and pesticides, which were detected from the mixed materials, were determined in terms of their contents during compost production process (eight months) in manure. Sampling from the mixture was conducted according to JIS K 0060:1992 every two months. Moisture, total nitrogen and total carbon were determined by automatic analyzer. The harmful elements were determined by atomic absorption spectrometer. The pesticides were determined by gas chromatograph/mass spectrometer. Each plot was subjected to the measurement of the elements or pesticides in dry mater in five replicate. The concentration of total nitrogen increased, and the concentration of total carbon remained constant through the compost production process. The concentration changes of organochlorine pesticides without chiordans and dieldrins agreed with the ones of total carbon. Those of the harmful elements and chiordans agreed with the ones of total nitrogen. The pirethoid pesticides and dieldrin decreased throughout the compost production process.

Key words construction waste, manure, total nitrogen, total carbon, ash, harmful element, pesticide
(Research Report of Fertilizer, **2**, 70~87, 2009)

9 コマツナの生育におけるニーム油かす粉末及び

米ぬか油かす粉末の施用効果

阿部文浩¹, 添田英雄¹, 柳澤茂樹², 藤田卓², 白井裕治¹

キーワード ニーム油かす粉末, 米ぬか油かす粉末, 肥効

1. はじめに

近年, 有機栽培に関心が高まり有機質肥料の施用が回復しつつある. 有機質肥料は古くからその時代を支えていた産業から発生する廃棄物が主であり, このことは今でも変わりはない¹⁾. 食用油等を抽出した残さの油かす類の 2007 年の肥料生産量は約 87 万トンである²⁾. また最近では, 特殊肥料の「木の实油かす及びその粉末(カポック油かす及びその粉末を除く. 以下同じ)」の輸入量が 1998 年の 1,352 トンに比べて 2007 年では 5,226 トンと増加している^{2, 3)}.

一般に肥料として使用される油かす類はなたね, 大豆, 米ぬか等の草本性種子の搾油かすが多いが, 最近, 今まで統計として使用実績がなかったと思われる特殊肥料の木の实油かす及びその粉末に該当するニーム油かす粉末が一部で使用されている. ニームとはインド原産のセンダン科の高木常緑樹で和名をインドセンダンという. ニーム種子から抽出した油は肌の保湿剤や石けんの原料として以前から使用されている. 木の实油かすは一般に CN 比が高いものが多いことから, それらを土壤に施肥されるとその分解過程で微生物菌体の増殖する. その際に土壤中の無機窒素はその菌体内に取り込まれて, 窒素の有機化が起こることが知られている^{4~6)}.

著者らは先に各種, 木の实油かすの土壤中での無機化窒素の推移を比較検討した結果, 大部分は窒素の有機化が起こるが, ニーム油かす粉末は約 50 %が無機化し, その挙動は米ぬか油かす粉末に類似していることを明らかにした. そこで, 本報はニーム油かす粉末について肥効を明確にするため, 比較的肥効が緩やかと言われる普通肥料の米ぬか油かすを対照とし, 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC)の岩槻ほ場(埼玉県さいたま市)及び堺ほ場(大阪府堺市)の2箇所でコマツナの栽培試験を行った.

2. 材料及び方法

1) 供試試料及び供試土壤

試験には, ニーム油かす及び米ぬか油かすを目開き 500 μm のふるいを通過するまで遠心粉碎機でそれぞれ粉碎し供試した. 米ぬか油かすを対照試料とし, また, 硫酸アンモニア, 過りん酸石灰及び塩化加里を補正肥料として供試試料と同様に調製した.

¹ (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

² (独)農林水産消費安全技術センター神戸センター

供試土壌は、黒ボク土及び灰色低地土を採取し、それぞれをよく混合し、目開き 2 mm のふるいを通して調製した。

2) 供試試料及び供試土壌の理化学性の測定

供試試料は肥料分析法⁷⁾によって窒素全量(T-N)、りん酸全量(T-P₂O₅)及び加里全量(T-K₂O)を測定した(表 1)。補正肥料の硫酸アンモニア、過りん酸石灰及び塩化加里について、それぞれ肥料分析法によってアンモニア性窒素(A-N)、可溶性りん酸(S-P₂O₅)及び水溶性加里(W-K₂O)を測定した(表 1)。

供試土壌は土壌標準分析・測定法⁸⁾によって土壌の理化学性を測定した(表 2)。

表1 供試肥料及び補正用肥料の成分量

肥料の種類等	成分量 (%)						CN比
	T-N	A-N	T-P ₂ O ₅	S-P ₂ O ₅	T-K ₂ O	W-K ₂ O	
供試肥料 ニーム油かす粉末	4.48		1.04		1.10		9.0
米ぬか油かす粉末	3.03		6.79		1.08		11.3
補正用肥料 硫酸アンモニア		21.10					
過りん酸石灰				18.45			
塩化加里						63.10	

表2 土壌の理化学性

土壌の種類	土性	pH	EC mS/m	陽イオン交換容量 meq/100g乾土	交換性塩基			容積重 g/L	最大含水量 %/100g乾土
					CaO mg/100g乾土	MgO mg/100g乾土	K ₂ O		
黒ボク土	L	5.66	15.03	16.2	315	14	15	740	114
灰色低地土	SCL	5.86	17.17	8.5	173	14	15	938	50

3) 測定装置

- (1) 加熱乾燥式水分計: METTLER TOLEDO 製 HG63 ハロゲン水分計
- (2) 燃焼法全窒素炭素測定装置: 住化分析センター製 SUMIGRAPH NC-220F
- (3) 原子吸光分析装置: 島津製作所製 AA-6800
- (4) 分光光度計: 島津製作所製 UVmini-1240

4) 試験区の概要

(1) 試験区の構成

試験区の構成を表 3 に示した。供試肥料のニーム油かす区と米ぬか油かす由来の窒素量を 300 mg とし、初期生育を確保するため窒素、りん酸及び加里を補正用肥料でそれぞれ 50 mg 相当量添加した。更に、ニーム油かすは米ぬか油かすに比べてりん酸及び加里の合計成分量が少ないため、ニーム油かす区には補正用肥料を添加してりん酸及び加里の成分量の合計をそれぞれ 722 mg 及び 157 mg とするよう補正した。他に窒素 50 区と無窒素区を設けた。窒素 50 区は窒素 50 mg、りん酸 722 mg 及び加里 157 mg を施用し、無窒素区はりん酸 722 mg 及び加里 157 mg を施用し、いずれも補正用肥料を使用した。

(2) 試験の方法

FAMIC の岩槻ほ場及び堺ほ場のガラス室でコマツナ(品種:夏楽天)の栽培を行った。1/5,000 a ワグネル

ポットに予め排水のため鉢底に関東ローム心土を造粒したもの(赤玉土)を 400 g/pot を入れ土壌(黒ボク土 2.2 kg, 灰色低地土 3.0kg)を充填した。肥料は土壌を充填する際に上層半層に混合施用した。1 試験区 5 反復とした。試験中の灌水は水道水を用い最大容水量の約 60 %になるように管理した。

岩槻ほ場においては、土壌充填・施肥は 2008 年 10 月 19 日に行い、播種は 11 月 2 日にポット当たり 20 粒を 5 か所に行った。その後 2 回の間引きによりポット当たり 5 本とし、黒ボク土試験区の収穫は 12 月 10 日(は種 38 日後)に、灰色低地土試験区は 12 月 14 日(は種 42 日後)に行った。

堺ほ場においては、土壌充填・施肥は 2008 年 12 月 19 日に行い、播種は 2009 年 1 月 4 日にポット当たり 20 粒を 5 か所に行った。その後 3 回の間引きによりポット当たり 5 本とし、黒ボク土試験区の収穫は 2 月 22 日(は種 49 日後)に、灰色低地土試験区は 2 月 25 日(は種 52 日後)に行った。栽培期間中は最低温度が 17 °Cになるように加温した。

表3 試験区の構成

試験区名	施用量 g/pot	成分量 mg/pot		
		N	P ₂ O ₅	K ₂ O
ニーム油かす区 (補正肥料)	6.70	300 50	70 652	74 83
米ぬか油かす区 (補正肥料)	9.90	300 50	672 50	107 50
窒素50区		50	722	157
無窒素区		0	722	157

5) 生育・収量調査及び作物の分析

試験期間中に 2 回と収穫時にコマツナの葉長を測定し、生育状況の指標とした。ポット中の 5 株×5 反復の 25 株の葉長をそれぞれ測定し平均して試験区の葉長とした。収量調査は収穫時にポット毎に地際から切り取り、生体重を測定した。収穫物は 65 °C で粗乾燥し重量を測定した後、目開き 500 μm のスクリーンを通過するまで粉碎した。加熱乾燥式水分計⁹⁾により 100 °C で水分を測定して乾物重を算出し、燃焼法全窒素炭素測定装置¹⁰⁾により窒素含有率を求め、乾物重を乗じて窒素吸収量を算出した。生体重及び乾物重については米ぬか油かす区を 100 とした指数を算出した。また、ニーム油かす区または米ぬか油かす区の窒素吸収量から窒素 50 区の窒素吸収量を減じ、油かす由来の窒素量 300 mg で除し窒素利用率を算出した。

3. 結果

1) 生育状況

(1) 岩槻ほ場で実施した試験

岩槻ほ場における試験の生育状況は表 4 に、収量調査成績は表 6 に示した。黒ボク土を供試土壌に用いた試験において、19 日目では窒素 50 区の生育が良好であった。28 日目にはニーム油かす区及び米ぬか油かす区は窒素 50 区と比較して良好な生育を示した。ニーム油かす区と米ぬか油かす区はほぼ同様の生育をし、収穫時においても有意な差は認められなかった。窒素が不足した時に現れる子葉または本葉の黄化症状については、ニーム油かす区は現れず、米ぬか油かす区は子葉のみ、窒素 50 区及び無窒素区は子葉と一部のポットで本葉の最下葉に現れた。

灰色低地土を供試土壤に用いた試験において、19 日目では各試験区の差が現れなかった。28 日目の調査では米ぬか油かす区、ニーム油かす区、窒素 50 区、無窒素区の順に生育が良好であったが、無窒素区を除く3つの区の生育差は小さかった。その後、ニーム油かす区及び米ぬか油かす区は窒素 50 区と比べ徐々に生育が旺盛となり窒素 50 区との生育差が認められた。収穫時においては、ニーム油かす区と米ぬか油かす区の間には有意な差が認められた。なお、子葉又は本葉の黄化症状については、ニーム油かす区及び米ぬか油かす区は現れず、窒素 50 区及び無窒素区は子葉と一部のポットで本葉の最下葉に現れた。

表4 岩槻ほ場における生育(葉長)状況 (mm)

試験区名	19日 ¹⁾ 平均値 ²⁾	28日 平均値	38日/42日		
			平均値	標準偏差	
黒ボク土	ニーム油かす区	106	205	230 ³⁾	5
	米ぬか油かす区	113	207	225	3
	窒素50区	120	196	202	2
	無窒素区	112	179	183	3
灰色低地土	ニーム油かす区	124	239	283 ⁴⁾	7
	米ぬか油かす区	126	242	268	7
	窒素50区	124	233	249	4
	無窒素区	122	228	241	7

- 1) 葉長を測定した播種後の日数
- 2) 25検体の平均値
- 3) 播種後の38日目の葉長
- 4) 播種後の42日目の葉長

(2) 塚ほ場で実施した試験

塚ほ場における試験の生育状況は表5に、収量調査成績は表7に示した。黒ボク土を供試土壤に用いた試験において、35 日目頃では窒素 50 区の生育が良好であった。45 日目頃にはニーム油かす区及び米ぬか油かす区は窒素 50 区と比較して良好な生育を示した。ニーム油かす区と米ぬか油かす区はほぼ同様の生育をし、収穫時においては有意な差が認められた。なお、子葉又は本葉の黄化症状については、どの試験区においても認められなかった。

灰色低地土を供試土壤に用いた試験において、35 日目頃までは各試験区の差が現れなかった。45 日目の調査ではニーム油かす区、米ぬか油かす区、窒素 50 区、無窒素区の順に生育が良好であった。ニーム油かす区と米ぬか油かす区間、並びに窒素 50 区と無窒素区間の生育差は小さかった。ニーム油かす区と米ぬか油かす区はほぼ同様の生育をし、収穫時においては有意な差が認められた。なお、子葉又は本葉の黄化症状については、いずれの試験区においても認められなかった。

試験区名	35日 ¹⁾ 平均値 ²⁾	45日 平均値	49日/52日		
			平均値 ³⁾	標準偏差	
黒ボク土	ニーム油かす区	148	193	201 ³⁾	6
	米ぬか油かす区	145	183	189	4
	窒素50区	157	171	172	4
	無窒素区	144	150	151	4
灰色低地土	ニーム油かす区	161	241	255 ⁴⁾	6
	米ぬか油かす区	169	234	245	3
	窒素50区	163	217	224	6
	無窒素区	166	213	218	5

1) 葉長を測定した播種後の日数

2) 25検体の平均値

3) 播種後の49日目の葉長

4) 播種後の52日目の葉長

2) 収量

(1) 岩槻ほ場で実施した試験

岩槻ほ場における試験の収量調査成績を表6に示した。生体重は2種類の供試土壌ともに、ニーム油かす区、米ぬか油かす区、窒素50区、無窒素区の順に重く、ニーム油かす区は米ぬか油かす区と比べて8~10%の増収となった。乾物重はニーム油かす区と米ぬか油かす区が両土壌ともにほぼ同じ重量となった。すなわち、ニーム油かす区と米ぬか油かす区の間では生体重に有意な差が認められたが、乾物重に有意な差は認められなかった。

表6 岩槻ほ場における収量調査成績

試験区名	生体重			乾物重			
	平均値 ¹⁾ (g)	標準偏差 (g)	指数 ²⁾ (%)	平均値 (g)	標準偏差 (g)	指数 (%)	
黒ボク土	ニーム油かす区	104.1	2.5	110	9.53	0.17	98
	米ぬか油かす区	94.6	2.6	100	9.73	0.19	100
	窒素50区	70.5	2.4	91	8.22	0.19	84
	無窒素区	53.1	1.8	51	6.50	0.19	67
灰色低地土	ニーム油かす区	197.2	6.1	108	17.88	0.66	100
	米ぬか油かす区	183.0	8.2	100	17.87	0.92	100
	窒素50区	143.8	7.3	79	15.75	0.21	88
	無窒素区	130.2	8.9	71	14.10	1.07	79

1) 5ポットの平均値

2) 米ぬか油かす区の重量に対する百分率

(2) 堺ほ場で実施した試験

堺ほ場における試験の収量調査成績を表7に示した。生体重は2種類の供試土壌ともに、ニーム油かす区、米ぬか油かす区、窒素50区、無窒素区の順に重くなり、ニーム油かす区は米ぬか油かす区と比べて12~17%の増収となった。乾物重でも両土壌ともに、ニーム油かす区が米ぬか油かす区の6~13%の増収となった。ニーム油かす区と米ぬか油かす区は生体重では両土壌ともに有意な差が認められたが、乾物重では両土壌ともに差が認められなかった。

表7 堺ほ場における収量調査成績

試験区名	生体重			乾物重			
	平均値 ¹⁾ (g)	標準偏差 (g)	指数 ²⁾ (%)	平均値 (g)	標準偏差 (g)	指数 (%)	
黒ボク土	ニーム油かす区	93.6	0.6	117	9.22	0.34	113
	米ぬか油かす区	79.7	0.3	100	8.17	0.11	100
	窒素50区	59.2	0.4	74	7.12	0.25	67
	無窒素区	41.6	0.3	52	5.50	0.23	87
灰色低地土	ニーム油かす区	176.7	1.1	112	16.33	0.67	106
	米ぬか油かす区	158.4	1.6	100	15.44	0.66	100
	窒素50区	125.5	1.0	71	12.86	0.24	83
	無窒素区	112.9	1.0	64	12.21	0.26	79

1) 5ポットの平均値

2) 米ぬか油かす区の重量に対する百分率

3) 窒素含有率吸収量及び窒素利用率

(1) 岩槻ほ場で実施した試験

岩槻ほ場における試験のコマツナの窒素利用に関する調査結果を表8に示した。コマツナの窒素含有率はニーム油かす区が米ぬか油かす区に比較して黒ボク土で1.2倍、灰色低地土で1.1倍と高くなった。窒素含有率と乾物重から窒素の吸収量と利用率を求めた結果、黒ボク土ではニーム油かすが米ぬか油かす区の吸収量1.2倍、利用率1.6倍、灰色低地土でも吸収量1.1倍、利用率1.6倍といずれの土壌ともにニーム油かす区が高くなった。

表8 岩槻ほ場におけるコマツナの窒素含有率等

試験区名	窒素含有率(乾物)		窒素吸収量 (mg/pot)	窒素利用率 (%)	
	平均値 ¹⁾ (%)	標準偏差 (%)			
黒ボク土	ニーム油かす区	2.78	0.23	265	38.3
	米ぬか油かす区	2.27	0.05	221	23.7
	窒素50区	1.82	0.02	150	—
	無窒素区	1.77	0.07	115	—
灰色低地土	ニーム油かす区	2.43	0.09	434	46.0
	米ぬか油かす区	2.15	0.14	384	29.3
	窒素50区	1.88	0.09	296	—
	無窒素区	1.84	0.15	259	—

1) 5ポットの平均値

(2) 堺ほ場で実施した試験

堺ほ場における試験のコマツナの窒素利用に関する調査結果を表9に示した。コマツナの窒素含有率はニーム油かす区が米ぬか油かす区に比較して黒ボク土で1.1倍、灰色低地土で1.1倍と高くなった。窒素含有率と乾物重から窒素の吸収量と利用率を求めた結果、黒ボク土ではニーム油かすが米ぬか油かす区の吸収量1.2倍、利用率1.6倍、灰色低地土でも吸収量1.2倍、利用率1.7倍とどちらの土壌ともにニーム油かす区が高くなった。

表9 塚ほ場におけるコマツナの窒素含有率等

試験区名	窒素含有率(乾物)		窒素吸収量 (mg/pot)	窒素利用率 (%)	
	平均値 ¹⁾ (%)	標準偏差(%)			
黒ボク土	ニーム油かす区	2.17	0.07	200	31.3
	米ぬか油かす区	2.02	0.04	165	19.7
	窒素50区	1.49	0.04	106	—
	無窒素区	1.33	0.05	73	—
灰色低地土	ニーム油かす区	2.46	0.04	402	46.0
	米ぬか油かす区	2.25	0.12	347	27.7
	窒素50区	2.06	0.05	264	—
	無窒素区	1.81	0.08	226	—

1) 5ポットの平均値

4. 考察

ニーム油かす区は米ぬか油かす区と比較して、同等またはそれ以上の生育及び収量を示した。また、窒素利用率は米ぬか油かす区に比べ高かった。それぞれのニーム油かす粉末の炭素窒素比(CN比)は米ぬか油かす粉末のそれより低いため生育が勝ったと考えられた。米ぬか油かす粉末については窒素の分解は遅く肥効の面では他の草本性油かす類と比較してやや劣ると言われるが¹¹⁾、元肥として施用するなど通常の施肥方法において特に問題はない。このため、ニーム油かす粉末についても同様な緩効的な有機質肥料であり、米ぬか油かす粉末と同様の施用方法が妥当と考えられた。葉長、生体重及び乾物重の試験区内標準偏差はいずれも黒ボク土区が灰色低地土区より小さい傾向が伺えた。

ニーム油かす粉末及び米ぬか油かす粉末について無機化試験を実施した結果は既報¹²⁾のとおり、ニーム油かす粉末と米ぬか油かす粉末は同様の無機化傾向であった。本報告の肥効試験の結果と非常に合致するものであった。

5. まとめ

ニーム油かす粉末の肥効を黒ボク土と灰色低地土で比較した。その結果、ニーム油かす粉末は米ぬか油かす粉末よりも両土壌ともに生育量が優り、窒素の利用率も高くなった。これは、米ぬか油かす粉末に比べてニーム油かす粉末のCN比が低く、土壌中での分解が米ぬか油かす粉末よりも高いことによるものとする。このことは既報の窒素無機化の比較からも裏付けられる。両土壌間の比較では有機物含有量の高い黒ボク土が灰色低地土より若干優り、標準偏差が小さくなった。

文 献

- 1) 尾和尚人, 木村真人, 越野正義, 三枝正彦, 但野利秋, 長谷川 功, 吉羽雅昭: 肥料の事典, p.157~159, 朝倉書店, 東京 (2006)
- 2) 農林水産省消費・安全局農産安全管理課: ポケット肥料要覧-2008-, p.4~6, p.20~22, 農林統計協会, 東京 (2009)
- 3) 農林水産省消費・安全局農産安全管理課: ポケット肥料要覧-2004-, p.22~24, 農林統計協会, 東京 (2005)

- 4) 田村有希博:化学肥料と堆肥の作物に対する効き方はどう違うのですか, 再生と利用, **30** (116), 34～35 (2007)
- 5) 野口弥吉, 川田信一郎:農学大事典, p.1503~1505, 養賢堂, 東京 (1991)
- 6) 農文協編:環境保全型農業大事典① 施肥と土壌管理, p.249~255, 農山漁村文化協会, 東京 (2008)
- 7) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992年版), p.11~13, 15, 28~45, 174~175, 日本肥糧検定協会, 東京(1992)
- 8) 土壌標準分析・測定法委員会編:土壌標準分析・測定法, p.70~71, 74~76, 150~160, 博友社, 東京 (1986)
- 9) 内山丈, 酒瀬川智代:汚泥肥料中の水分測定 -加熱乾燥式水分計の適用-, 肥料研究報告, **1**, 1~5 (2008)
- 10) 相澤真理子, 杉村靖, 高橋雄一, 大木純, 福地幸夫, 白井裕治, 引地典雄:燃焼法による汚泥肥料中の窒素全量測定 -燃焼法全窒素測定装置の適用-, 肥料研究報告, **1**, 12~17, (2008)
- 11) 農文協編:肥料土づくり資材大辞典, p.405~406, 農山漁村文化協会, 東京 (2008)
- 12) 阿部文浩, 添田英雄, 福地幸夫, 白井裕治:木の実油かす施用土壌における無機化窒素の推移, 肥料研究報告, **1**, p.129~137(2008)

**The Effect of application of Neem seed meal and rice bran meal
on *Brassica campestris* cv. komatsuna Cultivation**

Fumihiro ABE¹, Hideo SOETA¹, Shigeki YANAGISAWA², Taku FUJITA² and Yuji SHIRAI¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

² Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center

The neem (*Azadirachta indica*) is a tree in the mahogany family Meliaceae, native to India. The neem seed meal is lees that are obtained by extracting oil from the neem seeds. We studied the effect of application of neem seed meal on *Brassica campestris* cv. komatsuna cultivation, using rice bran meal as control. Two types of soil were used: andosol and gray lowland soil. As a result, the effect of neem seed meal on cultivation was superior to that of rice bran meal in both types of soil. The neem meal also showed higher rate of utilization of nitrogen. This was probably because CN ratio of neem seed meal was lower than that of rice bran meal, with the resolution level in the soil of the former being higher than that of the latter. This result was similar to the result of a previous study on mineralization of organic nitrogen. The andosol with high organic matter content was slightly superior to the gray lowland soil in its effect on cultivation, with the standard deviation of the effect of the former being smaller than that of the latter.

Key words neem seed meal, rice bran meal, fertilizer response

(Research Report of Fertilizer, **2**, 88~96, 2009)

10 2008年度 外部精度管理のための全国共通試料を用いた

肥料の共同試験成績の解析

高橋雄一¹, 白澤優子², 井塚進次郎³, 清水 昭⁴,
井上智江⁵, 内山 丈⁶, 白井裕治⁷, 上沢正志⁸

キーワード 外部精度管理, 化成肥料, 鉍さいけい酸質肥料, 水分, 主成分, 有害成分,
ISO/IEC Guide 43-1, ISO/IEC 17025, z スコア

1. はじめに

肥料の品質等の保全及び公正な取引の確保のために行う検査において収去品の主成分及び有害成分の分析は不可欠である。肥料生産事業場の品質管理室, 肥料検査機関等の試験所では, 試験成績の信頼性維持及び分析技術の向上のために管理用試料又は肥料認証標準物質¹⁾による内部精度管理が日常的に行われている。近年国際的な適合性評価の動きが進む中, 我が国においても ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)²⁾の要求事項を参考にした試験成績の信頼性確保の考え方が重要視されている。その要求事項には, 他機関との試験成績の整合性の確認及び外部機関による試験成績の信頼性の確保が必須となっている。このため, 試験所は共通試料による試験室間の共同試験に参加して外部精度管理を実施する等, 試験の信頼性確保に努力している。

これまで外部精度管理としての共通試料による肥料の共同試験は, 全国に 6 つある地域肥料品質保全協議会ごとに調製した試料を用いて実施されてきた。しかし, 外部精度管理の解析精度は試験成績数が増加することにより向上することから, 2006 年度からは, 各地域肥料品質保全協議会傘下の試験所等の一斉参加のもと全国共通の試料を用いて共同試験を実施することとした。なお, 同年度より, 均質性試験及び共同試験成績について ISO/IEC Guide 43-1:1997 (JIS Q 0043-1:1998)³⁾を参考に解析することとした。2008 年度は, 高度化成肥料及び鉍さいけい酸質肥料について全国共通試料を調製し, 共同試験を実施したので, その結果を報告する。

¹ (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部 (現)神戸センター

² (独)農林水産消費安全技術センター札幌センター

³ (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

⁴ (独)農林水産消費安全技術センター名古屋センター

⁵ (独)農林水産消費安全技術センター神戸センター

⁶ (独)農林水産消費安全技術センター福岡センター

⁷ (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

⁸ 財団法人日本肥糧検定協会

2. 材料及び方法

1) 共同試験用試料調製

高度化成肥料(以下、「化成肥料」という)は、粉碎して目開き 500 μm の網ふるいを全通させた。品質の安定を図るため約 3 ヶ月間常温で保管した後、試料をよく混合し、のし餅状に拡げて短冊状に 9 等分し、1~9 の区分番号を付して容器に移した。次に、試料を表 1 の混合操作表の組合せに従い 4 区分を抽出し、よく混合したのち 4 等分して元の容器に戻した。この操作を 7 回繰り返した後、1~9 の各区分からそれぞれ一定量ずつ採取し、1 袋当たり約 250 g 入りの試料約 300 個を調製し、よく混合した後ポリエチレン製袋で密封して配付時まで常温保管した。

鉍さいけい酸質肥料は、粉碎して 212 μm の網ふるいを全通させたのち、試料をよく混合し、のし餅状に拡げて短冊状に 9 等分し、1~9 の区分番号を付して容器に移した。次に、試料を表 1 の混合操作表の組合せに従い 4 区分を抽出し、よく混合したのち 4 等分して元の容器に戻した。この操作を 7 回繰り返した後、1~9 の各区分からそれぞれ一定量ずつ採取し、1 袋当たり約 180 g 入りの試料 160 個を調製し、よく混合した後、ポリエチレン製袋で密封し配付時まで常温保管した。

表1 混合操作表

混合回数	1	2	3	4	5	6	7
	1	3	1	2	3	1	1
区分番号	3	5	2	4	4	2	5
	4	7	8	5	6	7	6
	6	8	9	7	9	9	8

2) 均質性確認試験

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル⁴⁾の均質性試験に従い、1) で調製した共同試験用試料からそれぞれ 10 試料を抜き取って均質性確認試験用試料とし、化成肥料については水溶性りん酸(W-P₂O₅)、水溶性加里(W-K₂O)及び水溶性ほう素(W-B₂O₃)を、また、鉍さいけい酸質肥料については可溶性苦土(C-MgO)を各均質性確認試験用試料につき 2 点併行で試験して均質性確認試験の成績とした。

3) 配付

試料番号を付した試料、実施要領及び分析成績報告書を参加試験所に送付した。

3. 共同試験成績の試験項目及び試験方法

1) 試験項目

化成肥料については、水分(Mois)、アンモニア性窒素(A-N)、可溶性りん酸(C-P₂O₅)、水溶性りん酸(W-P₂O₅)、水溶性加里(W-K₂O)、可溶性苦土(C-MgO)、水溶性ほう素(W-B₂O₃)、ひ素全量(T-As)及びカドミウム全量(T-Cd)の 9 項目を試験項目とした。また、鉍さいけい酸質肥料については、可溶性けい酸(S-SiO₂)、アルカリ分(AL)及び可溶性苦土(C-MgO)の 3 項目を試験項目とした。

2) 試験方法

肥料分析法(1992 年版)⁵⁾を次のとおり例示した。なお、その他の試験方法を採用した試験室には、その

方法の概要の報告を求めた。

(1) 水分(Mois)は、肥料分析法 3.1.1(加熱減量法).Cにより定量する。但し、揮発物の補正は行わないものとする。

(2) アンモニア性窒素(A-N)は、肥料分析法 4.1.2.1(蒸留法).Dにより定量する。但し、試料を蒸留フラスコに直接採り、適量の水と水酸化ナトリウムとを加えて蒸留するものとする。

(3) く溶性りん酸(C-P₂O₅)は、肥料分析法 4.2.1.C.bにより試料液を調製し、4.2.3(バナドモリブデン酸アンモニウム法).E.cにより定量する。

(4) 水溶性りん酸(W-P₂O₅)は、肥料分析法 4.2.1.C.dにより試料液を調製し、4.2.3(バナドモリブデン酸アンモニウム法).E.aにより定量する。

(5) 水溶性加里(W-K₂O)は、肥料分析法 4.3.1.C.b.2)により試料液を調製し、4.3.3(炎光光度法または原子吸光測光法).Eにより定量する。

(6) く溶性苦土(C-MgO)は、肥料分析法 4.2.1.C.dにより試料液を調製し、4.6.2(原子吸光測光法).Eにより定量する。

(7) 水溶性ほう素(W-B₂O₃)は、肥料分析法 4.8.1.C.a.3)により試料液を調製し、4.8.3(アゾメチン H法).Eにより定量する。

(8) ひ素全量(T-As)は、肥料分析法 5.24.1(ジエチルジチオカルバミン酸銀法).D.a.2)により試料液を調製し、同項Eにより定量する。又は、同様の方法で試料液を調製し、5.24.2(原子吸光測光法(水素化ヒ素発生装置と原子吸光分析装置)).Eにより定量する。

(9) カドミウム全量(T-Cd)は、肥料分析法 5.1.2.D.a.2).i) (王水分解)により試料液を調製し、5.6.1(原子吸光測光法)E.aにより定量する。但し、定量の際の標準液にはカルシウム液を添加しないものとし、直接噴霧する場合はD₂ランプ等でBG補正すること。又は、同様の方法で試料液を調製し、同項(付記)2.(溶媒抽出)により定量する。

(10) 可溶性けい酸(S-SiO₂)は、肥料分析法 4.4.1.B.bにより試料液を調製し、4.4.3(フッ化カリウム法).Dにより定量する。

(11) アルカリ分(AL)は、肥料分析法 4.5.1.1.C.bにより試料液を調製し、4.5.2.2(エチレンジアミン四酢酸塩法(以下「EDTA法」という)).Dにより定量する。

又は、同様の方法で試料液を調製し、可溶性石灰(肥料分析法 4.5.1.2.E)及び可溶性苦土(肥料分析法 4.6.2.E)を測定し、肥料分析法 4.5.2.3(原子吸光測光法).Eにより算出する。

4. 統計解析方法及び試験成績の評価方法

1) 報告された試験成績の評価

(1) ロバスト法によるzスコアの求め方

まず、全体の値の中央値(Median)を求めた。

次に、上四分位数及び下四分位数を求め、(a)式により四分位範囲(IQR)を算出した。

$$\text{IQR} = \text{下四分位数} - \text{上四分位数} \quad \dots (a)$$

標準化された四分位範囲(NIQR)を(b)式により算出した。正規分布の場合、NIQRと標準偏差は一致す

る.

$$\text{NIQR} = \text{IQR} \times 0.7413 \quad \dots (b)$$

z スコア (z) を (c) 式により算出した. z スコアは, 各試験室の試験成績 (x_i) の Median からの隔たり度合いを示す指標である.

$$z = (x_i - \text{Median}) / \text{NIQR} \quad \dots (c)$$

(2) z スコアによる評価

データの解析手法として, ISO/IEC Guide 43-1 (JIS Q 0043-1)³⁾ を用い, 各試験室の試験成績の z スコアより次のように評価を行った.

$ z \leq 2$	…満足
$2 < z < 3$	…疑わしい
$ z \geq 3$	…不満足

2) 試験成績全体を評価する統計量

各成分の報告された試験成績全体を評価するため, 次の統計量を求めた.

- (1) 参加試験室数 (データ数: N) を求めた.
- (2) z スコアによる評価が満足 ($2 \leq |z|$) となった試験室数及びその割合 (%) を求めた.
- (3) z スコアによる評価が疑わしい ($3 > |z| > 2$) となった試験室数及びその割合 (%) を求めた.
- (4) z スコアによる評価が不満足 ($|z| \geq 3$) となった試験室数及びその割合 (%) を求めた.
- (5) 外れ値を棄却しない全データの平均値 (Mean) を求めた.
- (6) 全体の値の中央値 (Median) を求めた.
- (7) NIQR を標準偏差とみなした Median の不確かさ ($U_{95\%}$) を (d) 式により算出した.

$$U_{95\%} = 2 \times \text{NIQR} / \sqrt{N} \quad \dots (d)$$

- (8) 全データの標準偏差 (SD) を求めた.
- (9) 標準化された四分位範囲 (NIQR) を (b) 式により算出した. 正規分布の場合, NIQR は SD と一致する.

(10) Horwitz 修正式^{6~8)} ((e) ~ (g) 式) より, 平均的な室間再現標準偏差 (Horwitz' SD: HSD) を算出した. なお, C は各成分の含有量の割合で 1 % の場合は 0.01 という値になる.

$$\text{HSD} = 0.01 \times C^{0.5} \quad (0.138 < C) \quad \dots (e)$$

$$\text{HSD} = 0.02 \times C^{0.8495} \quad (1.2 \times 10^{-7} \leq C \leq 0.138) \quad \dots (f)$$

$$\text{HSD} = 0.22 \times C \quad (C < 1.2 \times 10^{-7}) \quad \dots (g)$$

(11) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、(h) 式により算出した。

$$RSD_{rob} = NIQR / Median \quad \dots (h)$$

(12) Ho_{rob} は、ロバスト法から求めた HorRat 値の表現であり、(i) 式により算出した。HorRat 値は、共同試験で得られた室間再現相対標準偏差が、過去の実験に基づく室間再現相対標準偏差の予測値に比べてどの程度かを確認する指標である。AOAC のガイドラインでは、 $0.5 \leq \text{HorRat 値} \leq 2$ を許容範囲としている。

$$Ho_{rob} = NIQR / HSD \quad \dots (i)$$

5. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認

均質性試験の成績及び繰り返し 2 回 \times 10 試料の一元配置による分散分析から得られた統計量を表 2 に示した。いずれの試料においても、F 値が $F(9,10;0.05)$ を下回ったことから、有意水準 5 %において試料間に有意な差は認められなかった⁴⁾。また、試料間の相対標準偏差は 0.2~1.2 %であり、全ての種類の分析用試料は均質であることを確認した。

表2 均質性確認試験の結果

肥料の種類	分析成分	Mean ¹⁾ (%)	SD ²⁾ (%)	RSD ³⁾ (%)	F値 ⁴⁾⁵⁾
化成肥料	W-P ₂ O ₅	9.61	0.04	0.4	1.45
	W-K ₂ O	11.33	0.02	0.2	0.90
	W-B ₂ O ₃	0.25	0.00	1.2	0.68
鉍さいけい酸質肥料	C-MgO	5.98	0.03	0.5	2.51

1) 10試料2点併行分析の総平均定量値

2) 試料間の標準偏差

3) 試料間の相対標準偏差

4) 一元分散分析値により算出された分散比

5) $F(9,10;0.05) : 3.02$

2) 試験成績の解析結果

4.2) (1)~(4)の試験室数及びzスコアで評価された各試験室数及びその割合を表3に示した。各成分の試験成績で「満足」との評価を受けた試験室の割合は、化成肥料中の水溶性ほう素(W-B₂O₃)が72%と最も低く、鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)が93%と最も高かった。一方、「不満足」との評価を受けた試験室の割合は4~14%であり、化成肥料中の水溶性ほう素(W-B₂O₃)の14%が最も高く、く溶性りん酸(C-P₂O₅)及びく溶性苦土(C-MgO)の12%、アンモニア性窒素(A-N)の11%の順であった。

4.2) (5)~(12)で求めた統計量を表4に示した。ほとんどの成分で全体の平均値 Mean は、中央値 Median とほぼ一致しており、外れ値の影響を受けていなかった。しかしながら、全体の標準偏差 SD は、ロバスト法によって得られた NIQR に比較して大きな値を示し、外れ値の影響を受けていた。このことから、NIQR を標準偏差とみなして Median との関係を図1に示し、Horwitz 修正式から得られた HSD, $HSD \times 0.5$ 及び $HSD \times 2$ を同図に表示した。水分を除いた各成分の試験成績の NIQR は $HSD \times 2$ を下回っていた⁸⁾。

2006～2008年に度実施した試験項目の Median, NIQR, RSD_{rob} 及び Ho_{rob} 等を表 5 に示した. また, 10 試験室以上報告のあった試験方法別の Median, NIQR, RSD_{rob} 及び Ho_{rob} 等を表 6 に示した.

なお, これらを参考に「4) 成分別の試験成績の評価」で各成分別の試験成績を評価することとする.

表3 zスコアによる試験成績の評価

試験項目	参加 試験室数	$ z \leq 2^{1)}$		$2 < z < 3^{2)}$		$3 \leq z ^{3)}$	
		試験室数	割合(%)	試験室数	割合(%)	試験室数	割合(%)
(化成肥料)							
Mois	145	126	87	13	9	6	4
A-N	147	120	82	11	7	16	11
C-P ₂ O ₅	146	120	82	9	6	17	12
W-P ₂ O ₅	149	135	91	8	5	6	4
W-K ₂ O	147	118	80	15	10	14	10
C-MgO	142	120	85	5	3	17	12
W-B ₂ O ₃	119	85	72	17	14	17	14
T-As	65	57	88	3	4	5	8
T-Cd	86	66	77	13	15	7	8

(鉱さいけい酸質肥料)							
S-SiO ₂	68	57	93	3	3	8	4
AL	86	75	84	3	7	8	9
C-MgO	89	76	82	3	13	10	5

1) zスコアによる評価が満足 ($|z| \leq 2$) となった試験室数及びその割合 (%)

2) zスコアによる評価が疑わしい ($2 < |z| < 3$) となった試験室数及びその割合 (%)

3) zスコアによる評価が不満足 ($3 \leq |z|$) となった試験室数及びその割合 (%)

表4 共同試験成績の統計量

試験項目	Mean ¹⁾ (%,mg/kg) ⁹⁾	Median ²⁾ (%,mg/kg)	U _{95%} ³⁾ (%,mg/kg)	SD ⁴⁾ (%,mg/kg)	NIQR ⁵⁾ (%,mg/kg)	HSD ⁶⁾ (%,mg/kg)	RSD _{rob} ⁷⁾ (%)	Ho _{rob} ⁸⁾
(化成肥料)								
Mois	2.86	2.87	0.04	0.34	0.24	0.10	8.5	2.50
A-N	12.47	12.56	0.03	0.33	0.16	0.34	1.2	0.45
C-P ₂ O ₅	15.81	15.82	0.02	0.35	0.13	0.40	0.8	0.32
W-P ₂ O ₅	9.19	9.16	0.04	0.35	0.24	0.26	2.7	0.93
W-K ₂ O	11.36	11.39	0.02	0.31	0.15	0.32	1.3	0.47
C-MgO	4.57	4.62	0.02	0.29	0.12	0.15	2.5	0.80
W-B ₂ O ₃	0.26	0.26	0.00	0.03	0.01	0.01	2.9	0.58
T-As	4.14	4.14	0.10	0.57	0.41	0.53	9.8	0.76
T-Cd	2.64	2.60	0.03	0.35	0.15	0.36	5.9	0.43

(鉱さいけい酸質肥料)								
S-SiO ₂	33.16	33.35	0.12	0.95	0.49	0.58	1.5	0.85
AL	50.82	50.90	0.15	1.17	0.71	0.71	1.4	0.99
C-MgO	5.80	5.80	0.03	0.31	0.14	0.18	2.4	0.79

1) 全体の平均値

2) 全体の中央値

3) 全体の中央値の不確かさ

4) 全体の標準偏差

5) 標準化された四分位範囲

6) Horwitz修正式より得られた平均的な室間再現標準偏差

7) ロバスト法から求めた相対標準偏差

8) ロバスト法から求めたHorRat値

9) T-As及びT-Cdはmg/kg, その他の成分は%

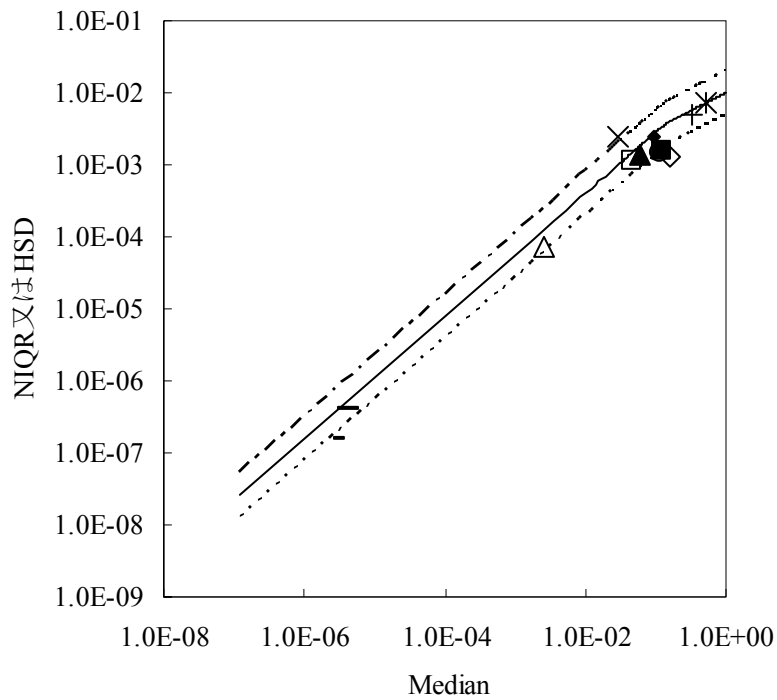


図1 共同試験のNIQRとHorwitz修正式との関係

- | | | | |
|---------|-------------------|-------|---------------------|
| × | Mois (化成肥料) | □ | C-MgO (化成肥料) |
| ■ | A-N (化成肥料) | ◇ | C-P2O5 (化成肥料) |
| ◆ | W-P2O5 (化成肥料) | ○ | W-K2O (化成肥料) |
| △ | W-B2O3 (化成肥料) | - | T-As (化成肥料) |
| - | T-Cd (化成肥料) | + | S-SiO2 (鉍さいけい酸質肥料) |
| * | AL (鉍さいけい酸質肥料) | ▲ | C-MgO (鉍さいけい酸質肥料) |
| — | 累乗 (Horwitz修正式) | ----- | 累乗 (Horwitz修正式×0.5) |
| - - - - | 累乗 (Horwitz修正式×2) | | |

表5 2006～2008年度の共同試験成績の統計量

試験項目	実施年	試験項目に由来する主な原料名	参加試験室数	Median ¹⁾ (%,mg/kg) ⁵⁾	NIQR ²⁾ (%,mg/kg)	RSD _{rob} ³⁾ (%)	Ho _{rob} ⁴⁾
(化成肥料)							
Mois	2006		147	1.70	0.30	17.7	4.78
	2007		146	4.99	0.35	7.0	2.21
	2008		145	2.87	0.24	8.5	2.50
T-N	2006	尿素	158	14.60	0.13	0.9	0.33
	2007	有機質肥料	145	8.74	0.07	0.8	0.26
A-N	2006	硫酸アンモニア,りん酸アンモニア	150	11.46	0.10	0.9	0.33
	2007	硫酸アンモニア	143	6.20	0.09	1.4	0.47
	2008	硫酸アンモニア,りん酸アンモニア	147	12.56	0.16	1.2	0.45
T-P ₂ O ₅	2007	有機質肥料	140	10.35	0.10	0.9	0.33
C-P ₂ O ₅	2007	りん酸アンモニア	143	9.81	0.13	1.3	0.47
	2008	りん酸アンモニア	146	15.82	0.13	0.8	0.32
S-P ₂ O ₅	2006	過りん酸石灰,りん酸アンモニア	144	10.88	0.11	1.0	0.37
W-P ₂ O ₅	2006	過りん酸石灰,りん酸アンモニア	157	9.02	0.12	1.3	0.46
	2007	りん酸アンモニア	143	7.02	0.23	3.2	1.08
	2008	りん酸アンモニア	149	9.16	0.24	2.7	0.93
W-K ₂ O	2006	塩化加里	156	12.38	0.22	1.8	0.64
	2007	硫酸加里	145	8.43	0.15	1.8	0.61
	2008	塩化加里	147	11.39	0.15	1.3	0.47
C-MgO	2007	副産苦土肥料	137	3.41	0.07	2.2	0.65
	2008	水酸化苦土肥料	142	4.62	0.12	2.5	0.80
W-B ₂ O ₃	2006	ほう酸塩肥料	132	0.40	0.02	4.2	0.91
	2008	ほう酸塩肥料	119	0.26	0.01	2.9	0.58
T-As	2006		84	1.89	0.19	10.1	0.70
	2007		68	3.84	0.38	9.8	0.75
	2008		65	4.14	0.41	9.8	0.76
T-Cd	2006		95	1.26	0.11	9.1	0.59
	2007		85	1.24	0.12	9.6	0.62
	2008		86	2.60	0.15	5.9	0.43
(鉱さいけい酸質肥料)							
S-SiO ₂	2006		66	33.92	0.60	1.8	1.03
	2007		67	28.25	0.87	3.1	1.63
	2008		68	33.35	0.49	1.5	0.85
AL	2006		75	50.56	0.64	1.3	0.91
	2007		83	48.70	0.76	1.6	1.08
	2008		86	50.90	0.71	1.4	0.99
C-MgO	2006		78	6.18	0.13	2.0	0.67
	2007		86	3.17	0.21	6.6	1.95
	2008		89	5.80	0.14	2.4	0.79

1) 全体の中央値

2) 標準化された四分位範囲

3) ロバスト法から求めた相対標準偏差

4) ロバスト法から求めたHorRat値

5) T-As及びT-Cdはmg/kg, その他の成分は%

表6 試験方法別の共同試験成績の統計量

試験項目	試験方法	報告 試験室数	Median ¹⁾ (%,mg/kg) ⁵⁾	NIQR ²⁾ (%,mg/kg)	RSD _{rob} ³⁾ (%)	Ho _{rob} ⁴⁾
(化成肥料)						
C-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム法	144	15.82	0.13	0.8	0.32
W-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム法	146	9.16	0.24	2.7	0.93
W-K ₂ O	炎光度法	57	11.42	0.16	1.4	0.49
	原子吸光法	75	11.38	0.13	1.1	0.41
C-MgO	原子吸光法	127	4.62	0.11	2.5	0.78
W-B ₂ O ₃	アゾメチンH法	113	0.26	0.01	2.9	0.58
T-As	ジエチルカルバミン酸銀法	41	4.01	0.40	10.0	0.77
	原子吸光法	20	4.38	0.30	6.8	0.53
T-Cd	原子吸光法(溶媒抽出)	26	2.70	0.16	6.0	0.43
	原子吸光法(連続スペクトル補正方式)	33	2.56	0.17	6.7	0.48
	原子吸光法(ゼーマン分裂補正方式)	18	2.61	0.07	2.8	0.21
(鉍さいけい酸質肥料)						
S-SiO ₂	ふっ化カリウム法	55	33.34	0.47	1.4	0.81
	過塩素酸法	13	33.58	0.42	1.2	0.72
AL	原子吸光法	62	50.81	0.75	1.5	1.06
	EDTA法	19	51.06	0.42	0.8	0.58
C-MgO	原子吸光法	76	5.83	0.16	2.8	0.90

1) 全体の中央値

4) ロバスト法から求めたHorRat値

2) 標準化された四分位範囲

5) T-As及びT-Cdはmg/kg, その他の成分は%

3) ロバスト法から求めた相対標準偏差

3) 試験成績の傾向

同一の試験室において報告された異なる試験成績のzスコアの関係を図2-1～2-4に示した。更に、zスコアが同じ値となる直線を書き加えた。この直線に平行方向のプロットは同様の抽出方法又は同一の成分の測定方法において系統的な偏りの要因があると考えられる。このことから、化成肥料中－鉍さいけい酸質肥料中のく溶性苦土(C-MgO)に系統的な偏りの要因が見られたので、回帰直線及び回帰式を図2-4に記入した。

なお、2)及び3)を参考に「4)成分別の試験成績の評価」で各成分別の試験成績を評価することとする。

- ・ 同一の共同試験用試料及び同様の抽出方法で異なる成分
(化成肥料中の水溶性りん酸(W-P₂O₅)－水溶性加里(W-K₂O)及びく溶性苦土(C-MgO)－く溶性りん酸(C-P₂O₅))
- ・ 同一の共同試験用試料及び成分で異なる抽出方法
(化成肥料中のく溶性りん酸(C-P₂O₅)－水溶性りん酸(W-P₂O₅))
- ・ 同様の抽出方法及び同一の成分で異なる共同試験用試料
(化成肥料中－鉍さいけい酸質肥料中のく溶性苦土(C-MgO))

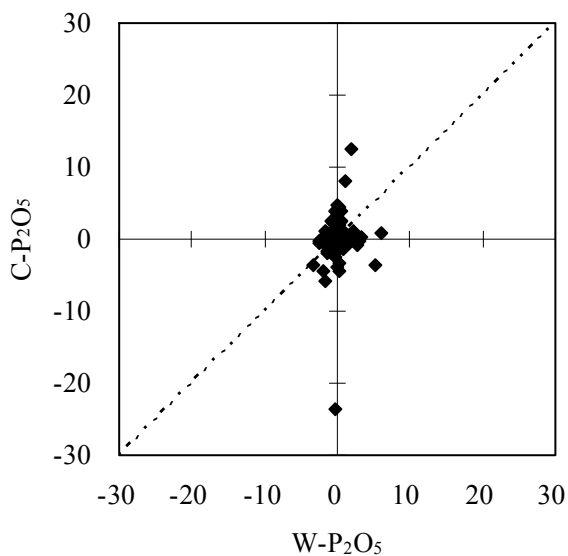


図2-1 化成肥料中のW-P₂O₅—C-P₂O₅のzスコアの関係

◆ 同一試験室におけるzスコアのプロット
zスコアが同じ値を示す直線
-----線形(zスコアが同じ値を示す直線)

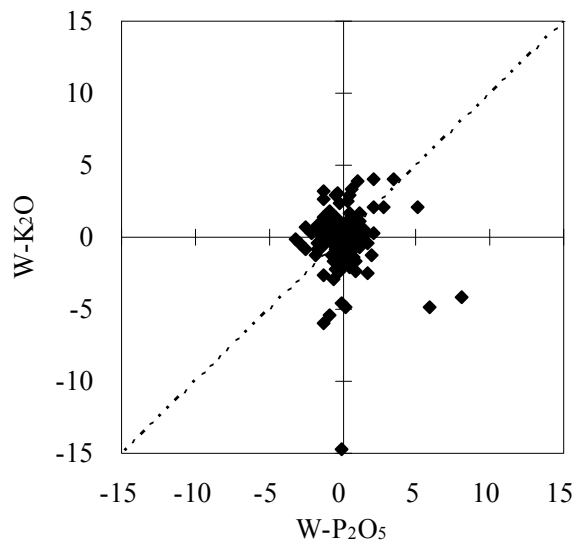


図2-2 化成肥料中のW-P₂O₅—W-K₂Oのzスコアの関係

◆ 同一試験室におけるzスコアのプロット
-----線形(zスコアが同じ値を示す直線)

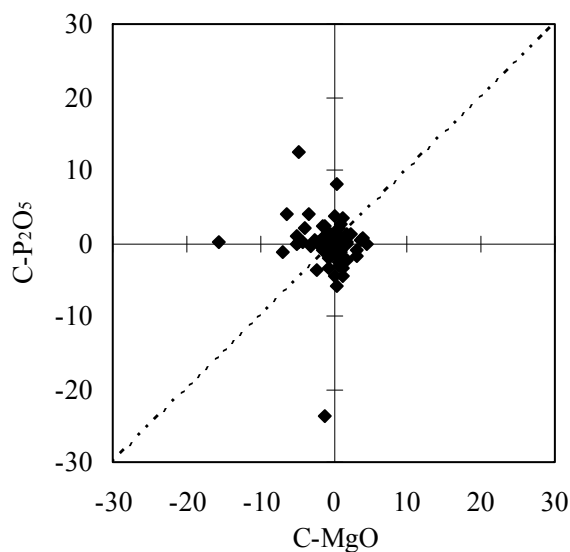


図2-3 化成肥料中のC-MgO—C-P₂O₅のzスコアの関係

◆ 同一試験室におけるzスコアのプロット
-----線形(zスコアが同じ値を示す直線)

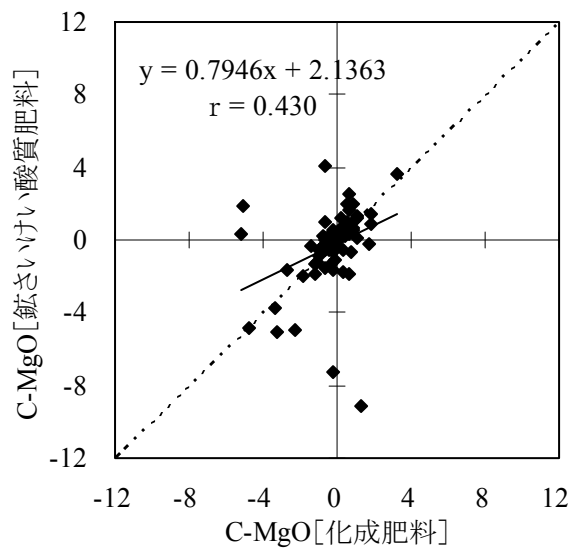


図2-4 化成肥料中—鉍さいけい酸質肥料中のC-MgOの試験成績の関係

◆ 同一試験室におけるzスコアのプロット
-----線形(zスコアが同じ値を示す直線)
———同一試験室の試験成績のzスコアによる回帰直線

4) 成分別の試験成績の評価

(1) 化成肥料中の水分 (Mois)

参加 145 試験室から報告があった水分 (Mois) の試験成績の度数分布を図 3-1 に示した。平均値 2.86 % と Median 2.87 % はほぼ一致した。また、「満足」と評価された試験室は全体の 87 % であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。

なお、NIQR 0.24 % は、2006～2007 年度の NIQR 0.30～0.35 % と大きな差はなかったが、HSD 0.10 % より大きい値であった。2006～2008 年度の $H_{o_{rob}}$ は 2.21～4.78 といずれも 2.0 を超えていることから⁹⁾、肥料中の水分の共同試験成績は Horwitz 修正式^{6～8)}による評価から除外した⁹⁾。

(2) 化成肥料中のアンモニア性窒素 (A-N)

参加 147 試験室から報告があったアンモニア性窒素 (A-N) の試験成績の度数分布を図 3-2 に示した。平均値 12.47 % と Median 12.56 % はほぼ一致した。NIQR 0.16 % は、HSD 0.34 % より小さい値であり、2006～2007 年度の NIQR 0.09～0.10 % とほぼ変わらない値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 82 % であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。なお、「不満足」と評価された試験室は全体の 11 % であり、低い値を示す傾向がみられた。不満足と評価された試験室は、滴定に用いる標準液の濃度、蒸留装置の配管からの漏れ等確認する必要がある。

6 試験室から自動分析装置を用いた試験成績の報告があった。3 試験室は「満足」と評価される試験成績であったが、1 試験室は「不満足」と評価される試験成績であり、低い値であった。

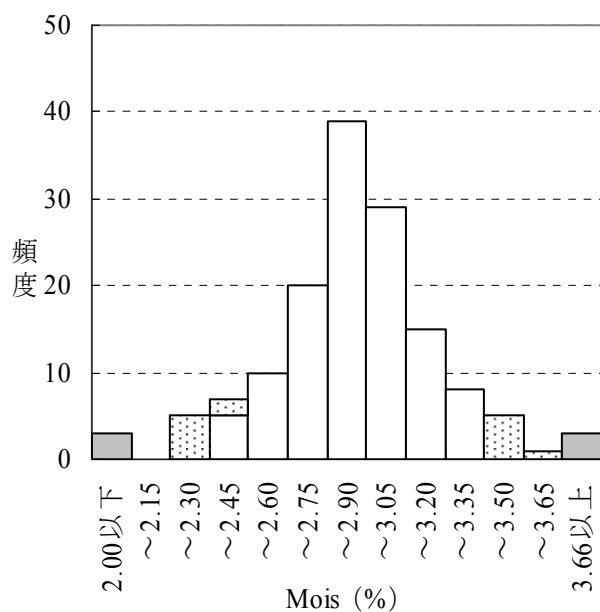


図3-1 化成肥料中のMoisの試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

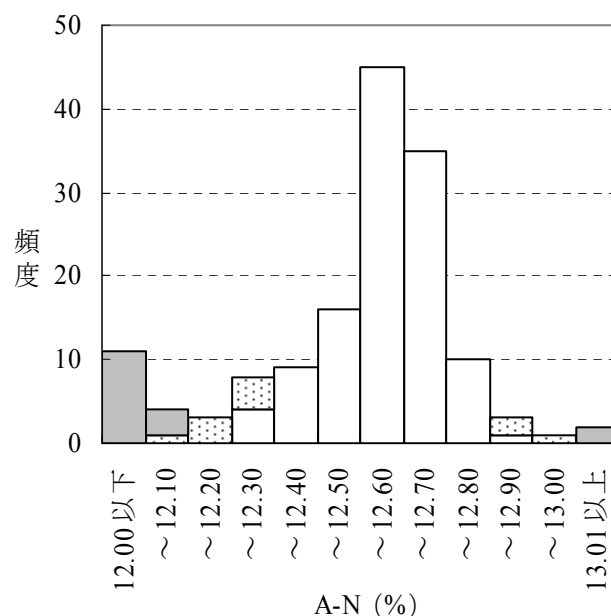


図3-2 化成肥料中のA-Nの試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

(3) 化成肥料中の可溶性りん酸 (C-P₂O₅)

参加 146 試験室から報告があった可溶性りん酸 (C-P₂O₅) の試験成績の度数分布を図 3-3 に示した。平均

値 15.81 %と Median 15.82 %はほぼ一致した. NIQR 0.13 %は, HSD 0.40 %より小さい値であり, 2007 年度の NIQR 0.13 %と一致した. また, 「満足」と評価された試験室は全体の 82 %であり, その分布はほぼ左右対称であった. このことから, 参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる. なお, 「不満足」と評価された試験室は全体の 12 %であり, 高い値と低い値の試験室の割合がほぼ同等であった.

図 2-1 及び図 2-3 に示すとおり, 化成肥料中のく溶性りん酸(C-P₂O₅)の試験成績と水溶性りん酸(W-P₂O₅)及びく溶性苦土(C-MgO)の試験成績の z スコアに相関は認められず, 測定方法及び抽出方法による系統的な要因により偏る傾向はなかった.

1 試験室から肥料分析法 4.2.1 キノリン重量法による試験成績の報告があり, 「満足」と評価される試験成績であった. また, 1 試験室から ICP 発光法による試験成績の報告があり, 「不満足」と評価される試験成績であり, 低い値であった.

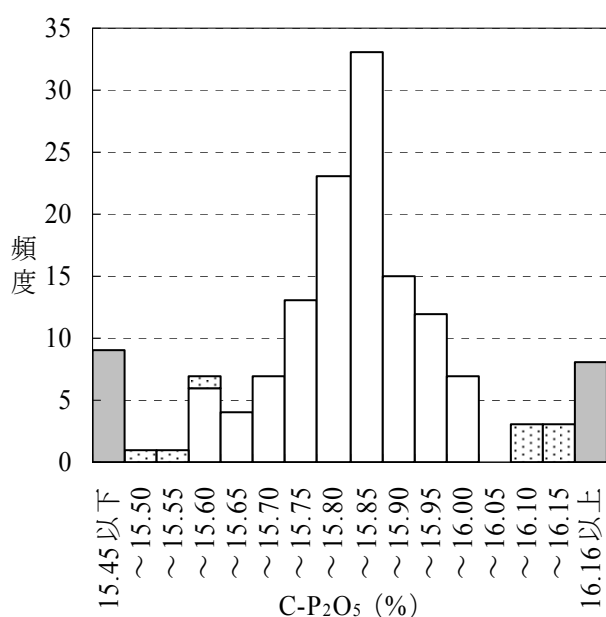


図3-3 化成肥料中のC-P₂O₅の試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

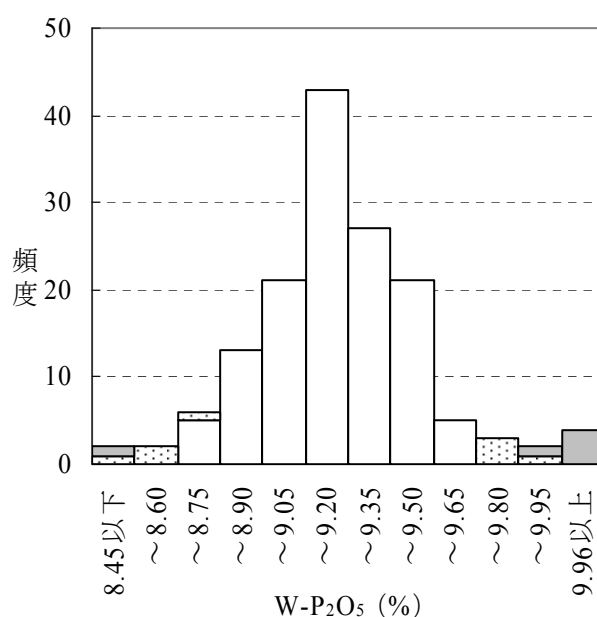


図3-4 化成肥料中のW-P₂O₅の試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

(4) 化成肥料中の水溶性りん酸(W-P₂O₅)

参加 149 試験室から報告があった水溶性りん酸(W-P₂O₅)の試験成績の度数分布を図 3-4 に示した. 平均値 9.19 %と Median 9.16 %は一致した. NIQR 0.24 %は, HSD 0.26 %と同等の値であり, 2006~2007 年度の NIQR 0.12~0.23 %とほぼ変わらない値であった. また, 「満足」と評価された試験室は全体の 91 %であり, その分布はほぼ左右対称であった. このことから, 参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる.

図 2-1 及び図 2-2 のとおり, 化成肥料中の水溶性りん酸(W-P₂O₅)の試験成績とく溶性りん酸(C-P₂O₅)及び水溶性加里(W-K₂O)の試験成績の z スコアには相関は認められなかったことから, 測定方法及び抽出方法による系統的な要因による偏りがないことが示された.

また, 1 試験室から肥料分析法 4.2.1 キノリン重量法による試験成績の報告があり, 「満足」と評価される試験成績であった. また, 2 試験室から ICP 発光法による試験成績の報告があり, いずれも「不満足」と評価さ

れる試験成績であり、低い値(1 試験室)及び高い値(1 試験室)であった。

(5) 化成肥料中の水溶性加里(W-K₂O)

参加 147 試験室から報告があった水溶性加里(W-K₂O)の試験成績の度数分布を図 3-5 に示した。平均値 11.36 %と Median 11.39 %はほぼ一致した。NIQR 0.15 %は、HSD 0.32 %より小さい値であり、2006～2007 年度の NIQR 0.15～0.11 %とほぼ変わらない値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 80 %であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。なお、「不満足」と評価された試験室は全体の 10 %であり、高い値と低い値の試験室の割合がほぼ同等であった。

図 2-2 に示すとおり、化成肥料中の水溶性加里(W-K₂O)の試験成績と水溶性りん酸(W-P₂O₅)の試験成績の z スコアに相関は認められず、測定方法及び抽出方法による系統的な要因による偏る傾向はなかった。

また、フレーム光度法(炎光光度法: 57 試験室)の試験成績及び原子吸光測光法(75 試験室)による試験成績の Median は、11.42 %及び 11.38 %とほぼ一致した。また、それらの NIQR は 0.16 %及び 0.13 %とほぼ変わらない値であった。7 試験室から ICP 発光法による試験成績の報告があり、1 試験室は「満足」と評価される試験成績であり、4 試験室は「不満足」と評価され、高い値(2 試験室)及び低い値(2 試験室)であった。7 試験室から肥料分析法 4.3.2 テトラフェニルほう酸ナトリウム容量法による試験成績の報告があり、いずれも「満足」と評価される試験成績であった。

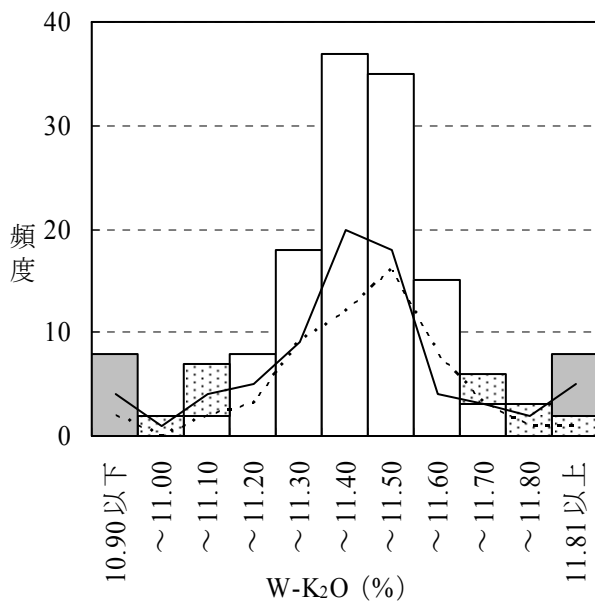


図3-5 化成肥料中のW-K₂Oの試験成績

□ 満足 □ 疑わしい
■ 不満足 - - - 原子吸光法
— 炎光光度法

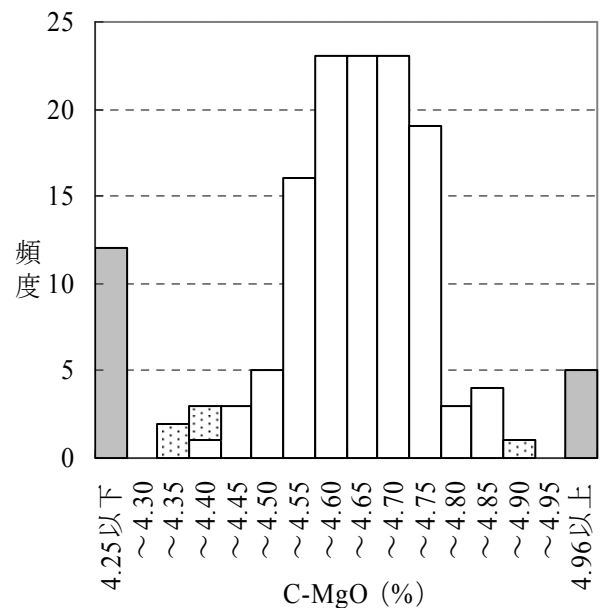


図3-6 化成肥料中のC-MgOの試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

(6) 化成肥料中のく溶性苦土(C-MgO)

参加 142 試験室から報告があったく溶性苦土(C-MgO)の試験成績の度数分布を図 3-6 に示した。平均値 4.57 %と Median 4.62 %はほぼ一致した。NIQR 0.12 %は、HSD 0.15 %より小さい値であり、2007 年度の NIQR 0.07 %とほぼ変わらない値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 72 %であり、その分

布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。なお、「不満足」と評価された試験室は全体の 12 % であり、低い値を示す傾向がみられた。

図 2-3 に示すとおり、化成肥料中のく溶性苦土 (C-MgO) の試験成績とく溶性りん酸 (C-P₂O₅) の試験成績に相関は認められず、抽出方法による系統的な要因によって偏る傾向はなかった。図 2-4 に示すとおり、化成肥料中のく溶性りん酸 (C-P₂O₅) の試験成績と鉱さいけい酸質肥料中のく溶性苦土 (C-MgO) の試験成績の z スコアには系統的な要因による弱い相関 ($r=0.401$) が認められた。このことは、測定時における系統的な偏りと考えられるため、標準液又は干渉抑制剤溶液の調製方法及び保存方法並びに測定条件に留意する必要がある。

また、6 試験室から肥料分析法 4.6.1 エチレンジアミン四酢酸塩法 (EDTA 法) による試験成績の報告があり、いずれも「満足」と評価される試験成績であった。10 試験室から ICP 発光法による試験成績の報告があり、8 試験室は「満足」と評価される試験成績であり、2 試験室は「不満足」と評価され、いずれも低い値であった。

(7) 化成肥料中の水溶性ほう素 (W-B₂O₃)

参加 119 試験室から報告があった水溶性ほう素 (W-B₂O₃) の試験成績の度数分布を図 3-7 に示した。平均値 0.26 % と Median 0.26 % は一致した。NIQR 0.01 % は HSD 0.01 % と同等の値であり、2006 年度の NIQR 0.02 % とほぼ変わらない値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 85 % であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。なお、「不満足」と評価された試験室は全体の 14 % であり、高い値と低い値の試験室の割合がほぼ同等であった。

6 試験室から ICP 発光法による試験成績の報告があり、4 試験室は「満足」と評価される試験成績であり、2 試験室は「不満足」と評価され、いずれも低い値であった。

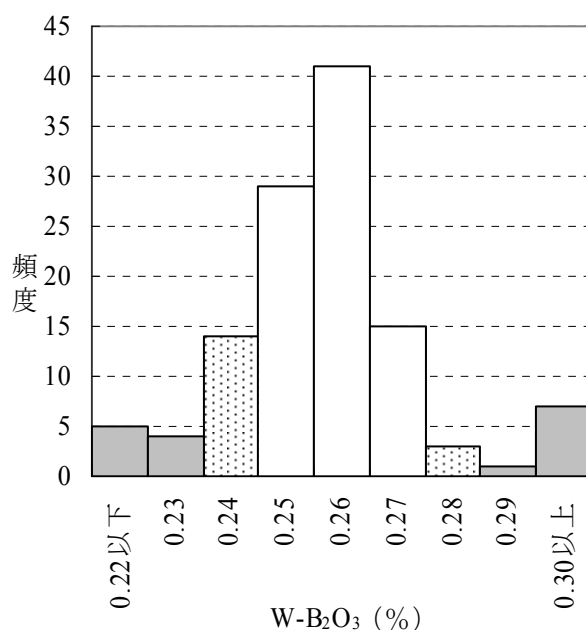


図3-7 化成肥料中のW-B₂O₃の試験成績

□ 満足 □ 疑わしい □ 不満足

(8) 化成肥料中のひ素全量(T-As)

参加 65 試験室から報告があったひ素全量(T-As)の試験成績の度数分布を図 3-8 に示した。平均値 4.14 mg/kg と Median 4.14 mg/kg は一致した。NIQR 0.41 mg/kg は HSD 0.53 mg/kg より小さい値であった。RSD_{rob} 9.8 %は、2006～2007 年度の RSD_{rob} 9.8～10.1 %とほぼ変わらない値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 88 %であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。

ジエチルジチオカルバミン酸銀法(吸光光度法: 41 試験室)及び原子吸光測光法(20 試験室)による試験成績の Median は、4.01 mg/kg 及び 4.38 mg/kg であり、差による検定を行ったところ、それぞれの平均値に 5 %の水準で有意な差は認められなかった。また、それらの NIQR は 0.40 %及び 0.30 %とほぼ変わらない値であった。4 試験室から ICP 発光法による試験成績の報告があり、3 試験室は「満足」と評価される試験成績であった。

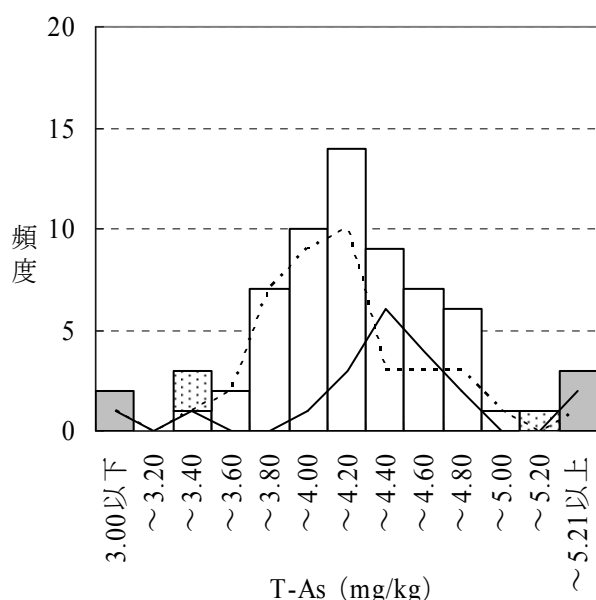


図3-8 化成肥料中のT-Asの試験成績

□ 満足
 ■ 不満足
 吸光光度法
 — 原子吸光法
 ▨ 疑わしい

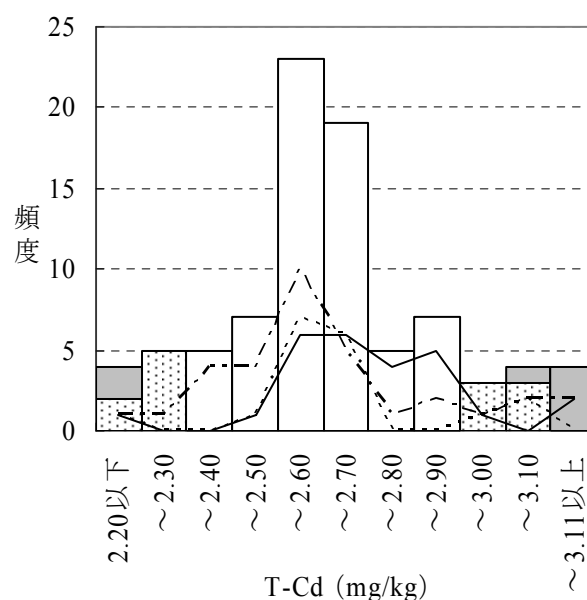


図3-9 化成肥料中のT-Cdの試験成績

□ 満足
 ■ 不満足
 連続スペクトル補正
 — 溶媒抽出
 ▨ 疑わしい
 - - - ゼーマン分裂補正

(9) 化成肥料中のカドミウム全量(T-Cd)

参加 86 試験室から報告があったカドミウム全量(T-Cd)の試験成績の度数分布を図 3-9 に示した。平均値 2.64 mg/kg と Median 2.60 mg/kg はほぼ一致し、NIQR 0.15 mg/kg は HSD 0.36 mg/kg より小さい値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 77 %であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。

MIBK による溶媒抽出(26 試験室)、連続スペクトル補正方式(33 試験室)及びゼーマン分裂補正方式(18 試験室)による試験成績の Median は、2.70 mg/kg、2.56 mg/kg 及び 2.61 mg/kg とほぼ一致した。また、それらの NIQR は 0.16 mg/kg、0.17 mg/kg 及び 0.07 mg/kg とほぼ変わらない値であった。8 試験室から ICP 発光法による試験成績の報告があり、3 試験室は「満足」と評価される試験成績であり、1 試験室は「不満足」と評価され、高い値であった。

(10) 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)

参加 68 試験室から報告があった可溶性けい酸(S-SiO₂)の試験成績の度数分布を図 4-1 に示した。平均値 33.16 と Median 33.35 %はほぼ一致した。NIQR 0.49 %は、HSD 0.58 %より小さい値であり、2006～2007 年度の NIQR 0.60～0.87 %とほぼ変わらない値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 93 %であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。なお、習熟していない試験室は低い値を示す傾向がみられた。この原因は、結晶の生成の際の冷却温度及び時間が不十分であったこと、その後のろ過及び洗浄操作における損失があったことが考えられた。

ふっ化カリウム法(55 試験室)及び肥料分析法 4.4.2 過塩素酸法(13 試験室)による試験成績 Median は、33.34 %及び 33.58 %とほぼ一致した。また、それらの NIQR は 0.47 %及び 0.42 %とほぼ変わらない値であった。

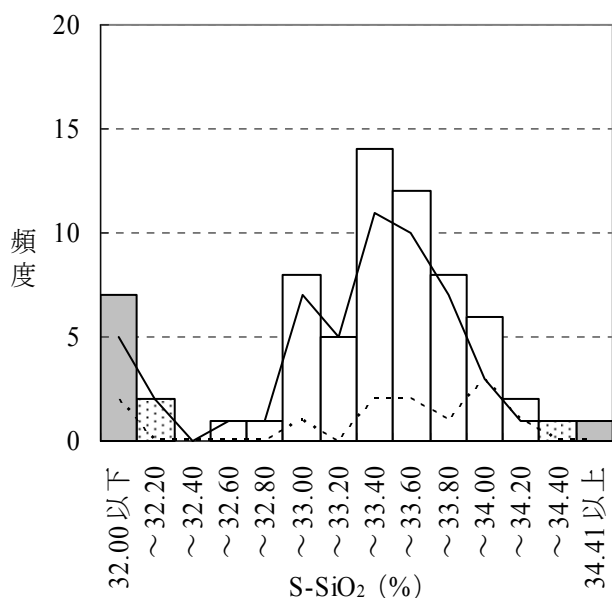


図4-1 鉍さいけい酸質肥料中のS-SiO₂試験成績

満足
 不満足
 疑わしい
 過塩素酸法
 ふっ化カリウム法

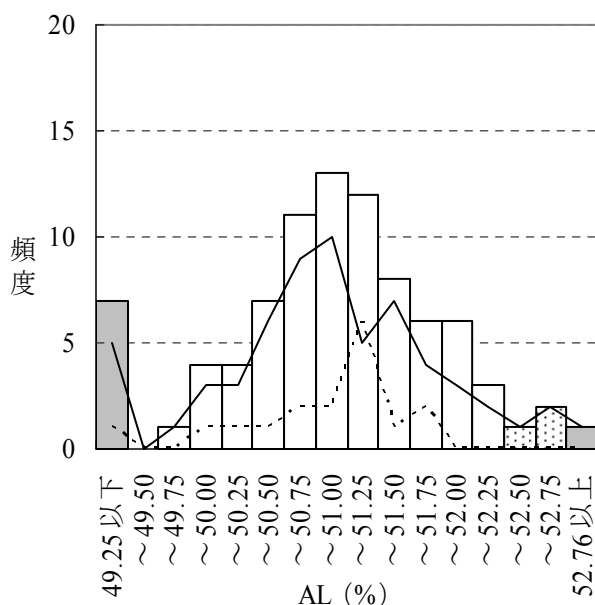


図4-2 鉍さいけい酸質肥料中のALの試験成績

満足
 不満足
 疑わしい
 EDTA法
 原子吸光法

(11) 鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ分(AL)

参加 86 試験室から報告があったアルカリ分(AL)の試験成績の度数分布を図 4-2 に示した。平均値 50.82 %と Median 50.90 %はほぼ一致した。NIQR 0.71 %は、HSD 0.71 %と同等の値であり、2006～2007 年度の NIQR 0.64～0.76 %とほぼ同等の値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 84 %であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられた。なお、習熟していない試験室は低い値を示す傾向がみられた。

原子吸光測光法(62 試験室)及び EDTA 法(19 試験室)による試験成績 Median は、50.81 %及び 51.06 %とほぼ一致した。また、それらの NIQR は 0.75 %及び 0.42 %とほぼ変わらない値であった。5 試験室

から ICP 発光法による試験成績の報告があり、いずれも「満足」と評価される試験成績であった。1 試験室から肥料分析法 4.4.1 塩酸法による試験成績の報告があり、「満足」と評価される試験成績であった。

(12) 鉍さいけい酸質肥料中のく溶性苦土(C-MgO)

参加 89 試験室から報告があつたく溶性苦土(C-MgO)の試験成績の度数分布を図 4-3 に示した。平均値 5.80 %と Median 5.80 %は一致した。NIQR 0.14 %は、HSD 0.18 %より小さい値であり、2006～2007 年度の NIQR 0.13～0.21 %とほぼ変わらない値であつた。また、「満足」と評価された試験室は全体の 82 %であり、その分布はほぼ左右対称であつた。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられた。なお、習熟していない試験室は低い値を示す傾向がみられた。

「(6) 化成肥料中のく溶性苦土(C-MgO)」での考察と同様に、測定時における系統的な偏りと考えられるため、標準液又は干渉抑制剤溶液の調製方法及び保存方法並びに測定条件に留意する必要がある。

8 試験室から EDTA 法による試験成績の報告があり、5 試験室は「満足」と評価される試験成績であり、2 試験室は「不満足」と評価され、低い値(1 試験室)及び高い値(1 試験室)であつた。また、5 試験室から ICP 発光法による試験成績の報告があり、いずれも「満足」と評価される試験成績であつた。

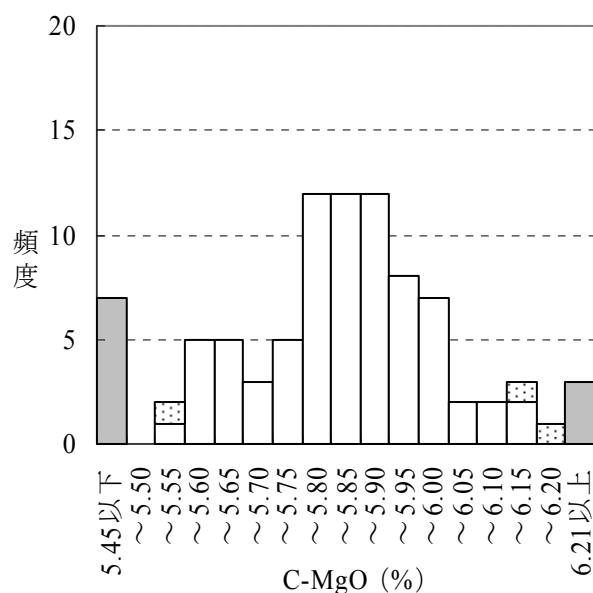


図4-3 鉍さいけい酸質肥料中のC-MgOの試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

6. まとめ

化成肥料 9 成分について 160 試験室が、また、鉍さいけい酸質肥料 3 成分について 93 試験室が外部精度管理のための共同試験に参加した。各試験成績はロバスト法による z スコアを用いて評価した。「満足」と評価された試験室の割合は 72～93 %であり、「不満足」と評価された試験室の割合は 4～14 %であつた。「満足」と評価されたほとんどの試験成績は左右対称の分布であつた。一方、「不満足」と評価されるひとつの要因として、その試験室の中には該当する成分を日常の分析業務としていないことから、試験者がその分

析方法に熟練していないことがあげられた。ほとんどの成分で全体の平均値 Mean は、中央値 Median とほぼ一致していた。更に、Median-NIQR をプロットしたところ、Horwitz 修正式の近傍に分布していた。

また、複数の試験法による報告(10 試験室以上)があった成分の試験成績について、方法間の平均値の差の検定を実施したところ、解析した全ての成分で方法間に有意な差は認められなかった。く溶性りん酸(C-P₂O₅)、水溶性りん酸(W-P₂O₅)、水溶性加里(W-K₂O)、く溶性苦土(C-MgO)、水溶性ほう素(W-B₂O₃)、ひ素全量(T-As)、カドミウム全量(T-Cd)及びアルカリ分(AL)においてICP発光法による試験成績が報告されたが、いずれも10試験室未満であったので方法間の比較の解析は行わなかった。

7. 謝 辞

この共同試験を実施するにあたり、試料の準備・調製、均質性試験等多大なご協力を賜りました、チッソ旭肥料工業株式会社水俣工場及び産業振興株式会社名古屋事業所の関係者各位に深く感謝致します。

文 献

- 1) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料分析標準試料の配布申請手続き
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub6.html>>
- 2) ISO/IEC 17025 (2005): “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories” (JIS Q 17025 :2006, 「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」)
- 3) ISO/IEC Guide 43-1 (1997): “Proficiency testing by interlaboratory comparisons—Part 1 : Development and operation of proficiency testing schemes” (JIS Q 0043-1 : 1998, 「試験所間比較による技能試験 第1部:技能試験の開発及び運営」)
- 4) Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemical Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78** (1), 145~196 (2006)
- 5) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992年版), 日本肥糧検定協会, 東京(1992)
- 6) Horwitz, W., Kamps, L.R., Boyer, K.W.: Quality control. Quality assurance in the analysis of foods for trace constituents, *J. AOAC Int.*, **63** (6), 1344~1354 (1980)
- 7) Thompson, M.: Recent Trend in Interlaboratory Precision at ppb and sub-ppb Concentrations in Relation to Fitness for Purpose Criteria in Proficiency Testing, *Analyst*, **124**, 385~386 (2000)
- 8) Horwitz, W., Albert, R.: The Horwitz Ratio (HorRat): A Useful Index of Method Performance with Respect to Precision, *J. AOAC Int.*, **89** (4), 1095~1109 (2006)
- 9) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guideline for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)

Result of Proficiency Testing for Determination of Major Components and Harmful Elements of Ground Fertilizers Conducted in Fiscal Year 2008

Yuichi TAKAHASHI¹, Yuko SHIRASAWA², Shinjiro IDUKA³, Akira SHIMIZU⁴,
Tomoe INOUE⁵, Takeshi UCHIYAMA⁶, Yuji SHIRAI⁷ and Masashi UWASAWA⁸

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

² Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sapporo Regional Center

³ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department
(Now) Sendai Regional Center

⁴ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Nagoya Regional Center

⁵ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center

⁶ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fukuoka Regional Center

⁷ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

⁸ Japan Fertilizer and Feed Inspection Association

A proficiency testing of analytical laboratories was conducted in fiscal year 2007, using reference materials of ground compound fertilizer and silicate slug fertilizer based on ISO/IEC Guide 43-1, "Proficiency testing by interlaboratory comparisons". Moisture, ammonium nitrogen (A-N), citric acid-soluble phosphorus (C-P₂O₅), water-soluble phosphorus (W-P₂O₅), water-soluble potassium (W-K₂O), citric acid-soluble magnesium (C-MgO), water-soluble boron (W-B₂O₃), total arsenic (T-As), and total cadmium (T-Cd) were analyzed using a compound fertilizer sample. Acid-soluble silicon (S-SiO₂), alkalinity (AL) and citric acid-soluble magnesium (C-MgO) were analyzed using a silicate slug fertilizer sample. Two homogenized samples were sent to the participants. From the 160 participants which received a compound fertilizer sample, 65~149 results were returned for each element. From the 93 participants which received a silicate slug fertilizer sample, 68~89 results were returned for each element. Data analysis was conducted according to the harmonized protocol for proficiency testing, revised cooperatively by the international standardizing organizations IUPAC, ISO, and AOAC International (2006). The ratios of the number of *z* scores between -2 and +2 to that of all scores were 72~91 % and the results from the satisfactory participants were normally distributed. The mean and median of all data mostly agreed. The of median-NIQR plots were distributed near Horwitz curve for each element, and the HorRat values were less than 2.0 for all elements except for moisture. Where more than ten results were returned, no significant distribution difference was observed between the different methods used.

Key words proficiency testing, compound fertilizer, silicate slug fertilizer, moisture, major components, harmful element, ISO/IEC Guide 43-1, ISO/IEC 17025, *z* score

11 2008 年度 肥料認証標準物質の開発

－高度化成肥料 FAMIC-A-08 及び普通化成肥料 FAMIC-B-08－

高橋雄一¹, 廣井利明², 秋元里乃², 添田英雄², 高橋佐貴子², 相澤真理子³,
阿部文浩², 加藤公栄⁴, 義本将之⁴, 齊木雅一⁴, 白澤優子⁴, 白井裕治², 柴田政人²

キーワード 認証標準物質, 化成肥料, 主成分, 有害成分, ISO/IEC Guide 31,
ISO/IEC Guide 35

1. はじめに

肥料の品質等の保全及び公正な取引の確保のために行う検査において収去品の主成分および有害成分の分析は不可欠である。従前から、肥料生産事業場の品質管理室、肥料検査機関等の試験所では、試験成績の信頼性維持及び分析技術の向上のために管理用試料又は肥料認証標準物質¹⁾による内部精度管理が日常的に行われ、更に共通試料による試験室間の共同試験に参加して外部精度管理を実施している。

近年国際的な適合性評価の動きが進む中、我が国においても ISO/IEC 17025:2005 (JIS Q 17025:2005)²⁾の要求事項を参考にした試験成績の信頼性確保の考え方が重要視されている。その要求事項には、「認証標準物質の定期的な使用」及び「試験所間の比較又は技能試験プログラムへの参加」を実施することが推奨されている。このことから、2006 年度より、国際的整合性を確保するため、外部精度管理試験(技能試験)における均質性試験及び共同試験成績について ISO/IEC Guide 43-1:1997 (JIS Q 0043-1:1998)³⁾を参考に解析することとした。

また、従前から独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC)において、標準試料 A(高度化成肥料)及び標準試料 B(普通化成肥料)を調製及び販売していたが、2008 年度より、国際的整合性を確保するため、ISO Guide 35:2006 (JIS Q 0035:2008)⁴⁾を参考に解析することとし、ISO Guide 31:2000 (JIS Q 0031:2002)⁵⁾を参考に認証書及びラベルを作成した。2008 年度は、高度化成肥料及び普通化成肥料の標準物質候補を調製し、前者は窒素全量、アンモニア性窒素、く溶性りん酸、水溶性加里、く溶性苦土、水溶性苦土、く溶性マンガン及びく溶性ほう素について、後者はアンモニア性窒素、可溶性りん酸、水溶性りん酸、水溶性加里、ひ素、カドミウム、鉛及び水銀について、17 試験室で共同試験を実施し、それぞれの認証標準物質の値付けを実施したので、その概要を報告する。

¹⁾ (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部 (現)神戸センター

²⁾ (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

³⁾ (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部 (現)仙台センター

⁴⁾ (独)農林水産消費安全技術センター札幌センター

2. 材料及び方法

1) 共同試験用試料調製

肥料認証標準物質候補 A の基材として、尿素、硫酸アンモニア、塩化加里、副産苦土肥料、熔成微量元素複合肥料、りん酸及びアンモニアを原料としてコープケミカル株式会社新潟工場で生産された市販の高度化成肥料を用いた。FAMIC 肥飼料安全検査部肥料調整室において、高度化成肥料 80 kg を平成 20 年 1 月に粉碎し、目開き 500 μm のふるいを通させ、肥料袋に入れて保管して安定化した。平成 20 年 6 月、調整室において、試料をよく混合し、のし餅状に拵げて短冊状に 9 等分し、1~9 の区分番号を付して容器に移した。次に、試料を表 1 の混合操作表の組合せに従い 4 区分を抽出し、よく混合したのち 4 等分して元の容器に戻した。この操作を 7 回繰り返した後、1~9 の各区分からそれぞれ一定量ずつ採取し、150 g ずつスチロール瓶に小分けし、密封して肥料認証標準物質候補 A を調製した。なお、肥料認証標準物質候補 A は、常温で保管した。

肥料認証標準物質候補 B の基材として、硫酸アンモニア、過りん酸石灰及び塩化加里を原料として多木化学株式会社本社工場で生産された市販の普通化成肥料を用いた。また、高度化成肥料と同様に操作して、肥料認証標準物質候補 B を調製し、保管した。

表1 混合操作表

混合回数	1	2	3	4	5	6	7
	3	7	9	4	3	9	2
区分番号	5	1	5	2	6	1	8
	2	4	6	7	1	2	3
	9	6	8	5	8	7	4

2) 試験項目

肥料認証標準物質候補 A については、窒素全量 (T-N)、アンモニア性窒素 (A-N)、く溶性りん酸 (C- P_2O_5)、水溶性加里 (W- K_2O)、く溶性苦土 (C- MgO)、く溶性マンガン (C- MnO) 及びく溶性ほう素 (C- B_2O_3) の 7 項目を試験項目とした。肥料認証標準物質候補 B については、アンモニア性窒素 (A-N)、可溶性りん酸 (S- P_2O_5)、水溶性りん酸 (W- P_2O_5)、水溶性加里 (W- K_2O)、ひ素全量 (T-As)、カドミウム全量 (T-Cd)、鉛全量 (T-Pb) 及び水銀全量 (T-Hg) の 8 項目を試験項目とした。

3) 試験方法

肥料認証標準物質候補 A 及び肥料認証標準物質候補 B の試験方法として、肥料分析法 (1992 年版)⁶⁾ に記載されている表 2 の試験方法を例示した。なお、その他の試験方法を採用した試験室には、その方法の概要の報告を求めた。

4) 均質性確認試験

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル⁷⁾の均質性試験に従い、肥料認証標準物質候補 A 及び肥料認証標準物質候補 B からそれぞれ 10 試料を抜き取って均質性確認試験用試料とし、それぞれの試験項目を各均質性確認試験用試料につき 2 点併行で試験して均質性確認試験の成績とした。

表2 肥料認証標準物質候補の試験方法(例示)

試験項目	試験方法
(肥料認証標準物質候補A)	
T-N	硫酸法
A-N	ホルムアルデヒド法
C-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム法
W-K ₂ O	フレイム光度法又はフレイム原子吸光法
C-MgO	フレイム原子吸光法
C-MnO	フレイム原子吸光法
C-B ₂ O ₃	アゾメチンH法
(肥料認証標準物質候補B)	
A-N	蒸留法
S-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム法
W-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム法
W-K ₂ O	フレイム光度法又はフレイム原子吸光法
T-As	水素化物発生方式原子吸光測光法
T-Cd	フレイム原子吸光法
T-Pb	フレイム原子吸光法
T-Hg	還元気化方式原子吸光測光法

5) 共同試験

肥料認証標準物質候補 A 及び肥料認証標準物質候補 B を以下の 17 試験室に送付した。各試験室においては 3 点併行で共同試験を実施した。なお、窒素全量(T-N), アンモニア性窒素(A-N), く溶性りん酸(C-P₂O₅), 可溶性りん酸(S-P₂O₅), 水溶性りん酸(W-P₂O₅), 水溶性加里(W-K₂O), く溶性苦土(C-MgO), く溶性マンガン(C-MnO) 及びく溶性ほう素(C-B₂O₃)の報告値(%)は小数点第 2 位に丸め, また, ひ素全量(T-As), カドミウム全量(T-Cd), 鉛全量(T-Pb) 及び水銀全量(T-Hg)の報告値(mg/kg)は有効数字 3 桁に丸めることとした。

- ・ 株式会社 イズミテック
- ・ 小野田化学工業株式会社 新潟工場
- ・ コーブケミカル株式会社 新潟工場
- ・ サンアグロ株式会社 富山工場
- ・ 株式会社 三計テクノス
- ・ 住友化学株式会社 愛媛肥料工場
- ・ 多木化学株式会社 本社工場
- ・ 財団法人 日本肥糧検定協会 関西支部
- ・ 財団法人 日本肥糧検定協会 本部
- ・ 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 肥飼料安全検査部

- ・ 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
- ・ 北海道三井化学株式会社 分析センター
- ・ 三菱化学アグリ株式会社 小名浜工場

(50 音順)

3. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認

各均質性確認試験の成績及び 2 点併行試験×10 試料の一元配置による分散分析から得られた統計量を表 3 に示した. いずれの試験項目においても, F 値が F(9,10;0.05) を下回ったことから, 有意水準 5 % において試料間に有意な差は認められなかった⁷⁾. このことから, 肥料認証標準物質候補 A 及び肥料認証標準物質候補 B は均質であることを確認した.

表3 均質性確認試験の結果

試験項目	Mean ¹⁾ (%,mg/kg) ⁶⁾	SD ²⁾ (%,mg/kg)	RSD ³⁾ (%)	F値 ⁴⁾⁵⁾
(肥料認証標準物質候補A)				
T-N	14.71	0.08	0.5	0.52
A-N	10.63	0.10	1.0	0.92
C-P ₂ O ₅	10.18	0.04	0.4	1.11
W-K ₂ O	14.03	0.14	1.0	2.02
C-MgO	3.52	0.05	1.5	1.45
C-MnO	0.43	0.01	1.6	1.73
C-B ₂ O ₃	0.20	0.01	3.0	0.60
(肥料認証標準物質候補B)				
A-N	8.34	0.04	0.5	1.03
S-P ₂ O ₅	8.14	0.04	0.5	1.03
W-P ₂ O ₅	7.09	0.02	0.3	1.98
W-K ₂ O	8.40	0.05	0.6	0.48
T-As	2.22	0.29	13.0	1.64
T-Cd	6.07	0.32	5.2	0.55
T-Pb	23.1	1.93	8.4	1.08
T-Hg	0.831	0.02	1.8	0.43

1) 10試料2点併行分析の総平均定量値

2) 試料間の標準偏差

3) 試料間の相対標準偏差

4) 一元分散分析値により算出された分散比

5) F(9,10;0.05) : 3.02

6) T-As, T-Cd, T-Pb及びT-Hgはmg/kg, その他の成分は%

2) 共同試験成績及び解析結果

(1) 共同試験成績及び外れ値検定

各試験室から報告された各肥料認証標準物質候補の共同試験成績を表 4-1, 表 4-2, 表 5-1 及び表 5-2

に示した。各試験項目の試験成績について ISO 5725-2:1994 (JIS Z 8402-2:1999)⁸⁾を参考に統計処理することとし、試験成績の外れ値を検出するために Cochran の検定及び Grubbs の検定を実施した。その結果、肥料認証標準物質候補 A の試験項目では、く溶性りん酸(C-P₂O₅)及びく溶性苦土(C-MgO)でそれぞれ 1 試験室並びにく溶性ほう素(C-B₂O₃)で 2 試験室の試験成績が外れ値と判別された。また、肥料認証標準物質候補 B の試験項目では、アンモニア性窒素(A-N)及びく溶性りん酸(S-P₂O₅)でそれぞれ 1 試験室並びにく溶性加里(W-K₂O)及び水銀全量(T-Hg)でそれぞれ 2 試験室の試験成績が外れ値と判別された。

表4-1 肥料認証標準物質候補Aの共同試験成績(その1)

試験室 ¹⁾	共同試験成績(その1)			C-P ₂ O ₅					
	T-N	A-N	C-P ₂ O ₅	A-N	C-P ₂ O ₅	C-P ₂ O ₅			
A	14.75	14.71	14.74	10.96	10.94	10.87	10.09	10.09	10.15
B	14.64	14.63	14.61	10.79	10.79	10.76	10.03	10.10	10.06
C	14.73	14.62	14.73	10.60	10.44	10.62	10.17	10.17	10.19
D	14.92	14.90	14.86	10.49	10.54	10.63	10.14	10.17	10.19
E	14.73	14.65	14.66	11.03	10.98	11.01	10.24	10.21	10.16
F	14.80	14.90	14.84	10.98	10.87	10.89	10.08	10.04	10.08
G	14.64	14.68	14.72	10.69	10.64	10.74	10.25	10.26	10.30
H	14.65	14.67	14.67	10.83	10.84	10.83	10.06	10.13	10.08
I	14.91	14.96	14.93	10.98	10.99	11.06	10.14	10.12	10.14
J	14.77	14.86	14.75	10.85	10.85	10.75	10.17	10.13	10.16
K	14.74	14.73	14.72	10.98	11.00	10.92	10.16	10.18	10.15
L	14.80	14.78	14.84	10.79	10.86	10.77	10.08	10.29	10.11 ²⁾
M	14.75	14.74	14.73	10.79	10.76	10.73	10.05	10.03	10.01
N	14.79	14.77	14.79				10.30	10.27	10.29

1) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

2) Cochranテストによる外れ値

3) Grubbsテストによる外れ値

表4-2 肥料認証標準物質候補Aの共同試験成績(その2)

試験室 ¹⁾	W-K ₂ O				C-MgO				C-MnO				C-B ₂ O ₃			
A	13.90	13.91	13.94	13.94	3.34	3.36	3.31	3.31	0.39	0.38	0.40	0.40	0.20	0.20	0.20	0.20
B	13.86	13.72	13.85	13.85	3.34	3.29	3.29	3.29	0.38	0.39	0.40	0.40	0.20	0.20	0.20	0.20
C	13.92	14.01	13.94	13.94	3.49	3.48	3.48	3.48	0.39	0.40	0.39	0.39	0.20	0.20	0.20	0.21
D	13.77	13.96	13.90	13.90	3.36	3.14	3.33	3.33	0.40	0.40	0.39	0.39	0.20	0.20	0.21	0.21
E	13.69	13.66	13.44	13.44	3.31	3.28	3.25	3.25	0.41	0.40	0.39	0.39	0.21	0.21	0.21	0.21
F	13.59	13.58	13.66	13.66	3.31	3.35	3.31	3.31	0.40	0.40	0.40	0.40	0.20	0.21	0.21	0.20
G	13.80	13.75	13.74	13.74	3.28	3.29	3.26	3.26	0.41	0.41	0.40	0.40	0.24	0.25	0.25	0.25
H	13.77	13.77	13.80	13.80	3.22	3.29	3.27	3.27	0.41	0.41	0.41	0.41	0.20	0.20	0.20	0.20
I	13.66	13.61	13.64	13.64	3.27	3.25	3.28	3.28	0.41	0.41	0.42	0.42	0.21	0.22	0.21	0.21
J	13.46	13.38	13.47	13.47	3.22	3.15	3.16	3.16	0.42	0.42	0.42	0.42	0.22	0.21	0.21	0.21
K	13.94	13.75	13.81	13.81	2.97	2.99	3.11	3.11	0.42	0.43	0.42	0.42	0.21	0.21	0.21	0.21
L	13.62	13.65	13.69	13.69	3.25	3.35	3.33	3.33	0.42	0.42	0.43	0.43	0.20	0.19	0.22	0.22
M	13.61	13.54	13.52	13.52	3.24	3.23	3.20	3.20	0.43	0.42	0.43	0.43	0.21	0.20	0.20	0.20
N	14.27	14.24	14.24	14.24	3.26	3.40	3.30	3.30	0.43	0.42	0.41	0.41	0.21	0.21	0.21	0.21

脚注は表4-1を参照

表5-1 肥料認証標準物質候補Bの共同試験成績(その1)

(%)

試験室 ¹⁾	A-N		S-P ₂ O ₅			C-P ₂ O ₅			W-K ₂ O			
A	8.19	8.19	8.27	8.06	8.09	8.01	6.93	6.95	6.93	9.16	9.16	9.16
B	8.29	8.22	8.23	8.12	8.14	8.12	6.86	6.89	6.88	9.23	9.03	9.05
C	8.34	8.41	8.30	8.17	8.15	8.06	7.09	7.04	7.08	8.57	8.37	8.43
D	8.08	8.10	8.11	8.11	7.99	8.07	7.00	7.03	7.03	8.99	8.91	8.92
E	8.56	8.63	8.65	8.16	8.20	8.18	7.08	7.10	7.21	8.92	9.00	8.99
F	8.23	8.20	8.37	8.21	8.17	8.06	7.08	7.05	7.10	8.75	8.73	8.86
G	8.10	8.09	8.12	8.12	8.18	8.18	7.03	7.07	7.01	8.90	8.89	8.95
H	8.44	8.43	8.48	8.20	8.16	8.12	6.90	6.88	6.88	8.68	8.99	8.89 ²⁾
I	8.17	8.21	8.22	8.21	8.19	8.17	6.90	6.95	6.94	8.80	8.79	8.83
J	8.59	8.65	8.63	8.15	8.11	8.08	6.93	6.90	6.95	8.94	8.91	8.90
K	8.06	7.79	7.92 ²⁾	7.92	7.66	7.75 ²⁾	6.66	6.75	6.71	7.79	7.82	7.81 ³⁾
L	8.58	8.48	8.60	8.21	8.27	8.26	7.00	7.05	7.02	8.83	8.81	8.84
M	8.58	8.55	8.51	8.14	8.11	8.09	6.90	6.89	6.87	8.82	8.77	8.74
N	8.35	8.30	8.37	8.22	8.24	8.22	6.95	6.93	6.91	8.88	8.82	8.82
O	8.35	8.39	8.37	7.00	7.09	7.01	7.00	7.09	7.01	8.83	8.82	8.96

脚注は表4-1を参照

表5-2 肥料認証標準物質候補Bの共同試験成績(その2)

(mg/kg)

試験室 ¹⁾	T-As	T-Cd	T-Pb	T-Hg								
A	2.14	1.89	2.11	5.65	5.88	23.8	24.4	24.5	0.860	0.880	0.860	
B	2.04	1.94	2.14	5.91	6.12	6.29	24.5	25.8	25.0	0.833	0.845	0.849
C	2.36	2.09	2.03	6.20	6.23	6.21	24.6	25.4	26.1	0.853	0.841	0.809
D	2.29	2.47	2.51	6.09	6.14	6.11	22.6	22.6	22.6	0.891	0.866	0.864
E	2.28	2.19	2.48	5.82	5.84	5.79	24.5	24.9	23.6	0.974	1.01	0.970 ³⁾
F	2.31	2.30	2.35	5.96	6.07	6.04	26.2	25.0	26.8	0.926	0.920	0.922
G	2.35	2.35	2.28	6.04	6.14	6.07	23.7	25.3	23.7	1.03	1.00	0.994 ³⁾
H	2.10	2.10	2.20	6.31	6.26	6.36	28.4	28.0	27.5	0.849	0.852	0.841
I	2.31	2.23	2.29	5.71	5.84	5.60	23.4	24.0	22.2			
K	1.93	1.97	1.94	5.80	5.88	5.76	22.7	22.3	22.3	0.794	0.811	0.791
L	2.10	1.93	2.00	5.60	5.74	5.66	25.7	24.4	24.7	0.857	0.842	0.850
M	2.09	2.06	2.00	5.66	5.61	5.56	23.2	22.9	22.6	0.884	0.869	0.856
O	2.36	2.38	2.31	6.06	6.03	5.94	22.5	21.5	22.2	0.857	0.852	0.845
P	2.51	2.47	2.37	5.67	5.67	5.88	24.6	26.5	26.0	0.836	0.824	0.829
Q										0.922	0.894	0.904

脚注は表4-1を参照

(2) 併行精度及び室間再現精度

外れ値を除外した試験成績より算出した平均値, 併行標準偏差(SD_f), 併行相対標準偏差(RSD_f)及び併行 HorRat 値(Ho_f)並びに室間再現標準偏差(SD_R), 室間再現相対標準偏差(RSD_R)及び室間再現 HorRat 値(Ho_R)を表 6 に示した. HorRat 値は分析方法の精度の評価をするために用いられており, Ho_f は $RSD_f/RSD_f(P)$ 及び Ho_R は $RSD_R/RSD_R(P)$ により求められる⁹⁾. なお, $RSD_R(P)$ は平均定量値から Horwitz 式¹⁰⁾により求めた. また, 主成分(窒素全量(T-N), アンモニア性窒素(A-N), く溶性りん酸(C- P_2O_5), 可溶性りん酸(S- P_2O_5), 水溶性りん酸(W- P_2O_5), 水溶性加里(W- K_2O), く溶性苦土(C-MgO), く溶性マンガ(C-MnO)及びく溶性ほう素(C- B_2O_3))及び有害成分(ひ素全量(T-As), カドミウム全量(T-Cd), 鉛全量(T-Pb)及び水銀全量(T-Hg))の $RSD_f(P)$ は Horwitz 式にそれぞれ係数(1/2)及び係数(5/8)を乗じて求めた^{11, 12)}. 外れ値を除外した主成分及び有害成分の試験成績の RSD_f は 0.2~2.0%及び 1.5~4.2%であり, それらの RSD_R は 0.6~3.7%及び 3.9~8.3%であった. また, RSD_f 及び RSD_R の評価に用いる Ho_f 及び Ho_R は 0.15~0.78 及び 0.24~1.30 であり, いずれも 2 以下であった¹³⁾.

表6 共同試験成績の解析結果

試験項目	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%,mg/kg) ⁹⁾	SD_f ³⁾ (%,mg/kg)	RSD_f ⁴⁾ (%)	Ho_f ⁵⁾	SD_R ⁶⁾ (%,mg/kg)	RSD_R ⁷⁾ (%)	Ho_R ⁸⁾
(肥料認証標準物質候補A)								
T-N	14	14.76	0.03	0.2	0.18	0.09	0.6	0.24
A-N	13	10.82	0.05	0.5	0.34	0.16	1.5	0.52
C- P_2O_5	13	10.15	0.03	0.3	0.18	0.08	0.8	0.28
W- K_2O	14	13.76	0.06	0.5	0.34	0.21	1.5	0.57
C-MgO	13	3.28	0.04	1.2	0.72	0.11	3.3	0.99
C-MnO	14	0.41	0.01	1.6	0.72	0.01	3.5	0.76
C- B_2O_3	12	0.21	0.004	2.0	0.78	0.01	3.0	0.58
(肥料認証標準物質候補B)								
A-N	14	8.36	0.04	0.5	0.36	0.18	2.2	0.75
S- P_2O_5	13	8.15	0.04	0.5	0.34	0.07	0.8	0.28
W- P_2O_5	15	6.96	0.03	0.5	0.30	0.11	1.6	0.53
W- K_2O	13	8.87	0.06	0.6	0.43	0.33	3.7	1.30
T-As	14	2.20	0.09	4.2	0.47	0.18	8.3	0.59
T-Cd	14	5.93	0.09	1.5	0.19	0.23	3.9	0.32
T-Pb	14	24.4	0.7	2.7	0.44	1.7	7.1	0.72
T-Hg	12	0.878	0.013	1.5	0.15	0.060	6.9	0.42

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値 (n = 試験室数 × 試料数(3))

3) 併行標準偏差

4) 併行相対標準偏差

5) 併行 HorRat 値

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

8) 室間再現 HorRat 値

9) T-As, T-Cd, T-Pb 及び T-Hg は mg/kg,

その他の成分は %

3) 認証値及び不確かさ

ISO Guide 31:2000 (JIS Q 0031:2002)⁵⁾において肥料認証標準物質の認証書の必須内容として要求されている認証値及び不確かさを表 7 に示した. また, ISO Guide 33:2000 (JIS Q 0033:2002)¹⁴⁾において肥料認証標準物質の使用にあたり必要となる参考データ(共同試験における併行標準偏差, 室間再現標準偏差

及び解析に用いた試験室数)を表7に示した。

(1) 不確かさの算出

正規分布から抽出された標本の平均値の標準不確かさ(u)は、標本数(N)が十分大きい場合、標本の標準偏差(SD)との関係を(a)式で表される。また、認証値の不確かさは、拡張不確かさであり、標準不確かさ(u)に包含係数(k)を乗じ(b)式で求め、試験報告値の桁で2桁以内に丸めた¹⁵⁾。なお、包含係数(k)は正規分布の信頼水準95%に該当する $k=2$ とした。

$$\text{標準不確かさ}(u) = SD / \sqrt{N} \quad \dots (a)$$

$$\text{拡張不確かさ}(U_{95\%}) = k \times u \quad \dots (b)$$

(2) 認証値の決定

共同試験の試験項目のHorRat値が2.0以内であり、拡張不確かさが平均値の20%以下であることを確認したため、全ての試験項目を認証することとした。なお、認証値は、共同試験の平均値を拡張不確かさの桁に丸めて¹⁵⁾表示した。

表7 認証書に記載された項目

試験項目	認証する項目		参考データ		試験室数 ⁴⁾
	認証値 (%,mg/kg) ⁵⁾	不確かさ ¹⁾ (%,mg/kg)	SD _r ²⁾ (%,mg/kg)	SD _R ³⁾ (%,mg/kg)	
(肥料認証標準物質A)					
T-N	14.76	0.05	0.03	0.09	14
A-N	10.82	0.09	0.05	0.16	13
C-P ₂ O ₅	10.15	0.04	0.03	0.08	13
W-K ₂ O	13.76	0.11	0.06	0.21	14
C-MgO	3.28	0.06	0.04	0.11	13
C-MnO	0.41	0.01	0.01	0.01	14
C-B ₂ O ₃	0.21	0.00	0.00	0.01	12
(肥料認証標準物質B)					
A-N	8.36	0.10	0.04	0.18	14
S-P ₂ O ₅	8.15	0.04	0.04	0.07	13
W-P ₂ O ₅	6.96	0.06	0.03	0.11	15
W-K ₂ O	8.87	0.18	0.06	0.33	13
T-As	2.20	0.10	0.09	0.18	14
T-Cd	5.93	0.12	0.09	0.23	14
T-Pb	24.4	0.9	0.7	1.7	14
T-Hg	0.88	0.03	0.01	0.06	12

1) 拡張不確かさ(包含係数($k=2$))

2) 併行標準偏差

3) 室間再現標準偏差

4) 解析に用いた試験室数

5) T-As, T-Cd, T-Pb及びT-Hgはmg/kg,
その他の成分は%

4) 認証標準物質の使い方

ISO/IEC 17025:2005 (JIS Q 17025:2006)²⁾では、認証標準物質を用いて試験所の日常の内部品質管理又は試験所が開発した試験方法の妥当性確認を実施することが推奨されている。ここで、認証標準物質を用いた試験成績の真度の評価の一例を紹介する。

内部品質管理のために実施した併行試験の繰返し数(n)並びに表7の認証値(μ)、併行標準偏差(SD_f)及び室間再現標準偏差(SD_R)を用いて(c)式、(d1)式及び(e1)式により、技能評価のための標準偏差、警戒線及び処置線を求める^{16, 17)}。なお、併行試験のそれぞれの試験値(又は管理値)を用いる場合は、繰返し数(n)を $n=1$ とし、警戒線((d2)式)及び処置線((e2)式)を算出する。

品質管理成績が処置線の範囲を超えた場合は、その一連の試験を不適合とし、再試験を実施することが望まれる。2回連続してその品質管理成績が警戒線の範囲を超えた場合は、2回目の試験を不適合とし、再試験を実施することが望まれる。

$$\text{技能評価のための標準偏差}(\sigma) = \sqrt{((SD_R)^2 - (SD_f)^2) + (SD_f)^2/n} \quad \dots (c)$$

$$\text{平均値に対する警戒線} = \mu \pm 2 \times \sigma \quad \dots (d1)$$

$$\text{単一の試験値に対する警戒線} = \mu \pm 2 \times SD_R \quad \dots (d2)$$

$$\text{平均値に対する処置線} = \mu \pm 3 \times \sigma \quad \dots (e1)$$

$$\text{単一の試験値に対する処置線} = \mu \pm 3 \times SD_R \quad \dots (e2)$$

5) 認証標準物質の安定性のモニタリング

認証標準物質 A 及び B の試験項目成分の安定性試験成績を表8に示した。試験室 A における共同試験の1年後に実施した試験成績は、いずれの試験項目も「4) 認証標準物質の使い方」による警戒線以内であった。また、データの安定性の評価手法として、ISO Guide 35:2006 (JIS Q 0035:2008)⁴⁾を参考に各試験成分の En 数を式(f)により算出し、次のように評価を行った。その結果、いずれの成分も安定と判断された。なお、包含係数(k)は正規分布の信頼水準 95 %に該当する $k=2$ とした。

$$En \leq 1 \quad \dots \text{安定}$$

$$En > 1 \quad \dots \text{不安定}$$

$$En = |\mu - m| / (k \times \sqrt{(u_{CRM})^2 - (u_{meas})^2}) \quad \dots (f)$$

μ : 認証値

u_{CRM} : 認証値の標準不確かさ

m : 安定性のモニタリング試験成績の平均値

u_{meas} : 安定性のモニタリング試験成績の平均値の標準不確かさ

4. まとめ

当センターは、肥料認証標準物質として高度化成肥料 FAMILIC-A-08 及び普通化成肥料 FAMILIC-B-08 を

開発した。高度化成肥料 FAMILIC-A-08 は7主成分を認証し、普通化成肥料 FAMILIC-B-08 は4主成分及び4有害成分を認証した。認証方法は、共同試験を実施し、ISO Guide 35:1989 (JIS Q 0035:1997)⁴⁾を参考に解析した。ISO Guide 31:2000 (JIS Q 0031:2002)⁵⁾の要求事項に基づいて認証書及びラベルを作成した。肥料標準物質作成委員会(2008年12月)の審議を受け、2009年1月よりこれらの肥料認証標準物質の販売を開始した¹⁾。

肥料の標準物質は、国内には他になく、また、国外の肥料成分の保証形態が異なるために測定方法が異なる。このような観点から、これらの標準物質が肥料分析の信頼性確保に貢献するところは大きいものと期待される。

表8 安定性試験成績

試験項目	認証値 (%,mg/kg) ³⁾	下方警戒線 (%,mg/kg)	上方警戒線 (%,mg/kg)	安定性試験 成績 ¹⁾²⁾ (%,mg/kg)	En
(肥料認証標準物質A)					
T-N	14.76	14.58	14.94	14.75	0.38
A-N	10.82	10.51	11.12	10.80	0.16
C-P ₂ O ₅	10.15	9.99	10.30	10.15	0.95
W-K ₂ O	13.76	13.35	14.17	13.75	0.42
C-MgO	3.28	3.07	3.48	3.31	0.82
C-MnO	0.41	0.38	0.43	0.40	0.31
C-B ₂ O ₃	0.21	0.20	0.22	0.21	0.18
(肥料認証標準物質B)					
A-N	8.36	8.00	8.71	8.54	0.69
S-P ₂ O ₅	8.15	8.03	8.26	8.13	0.48
W-P ₂ O ₅	6.96	6.75	7.18	6.93	0.60
W-K ₂ O	8.87	8.22	9.53	9.01	0.73
T-As	2.20	1.87	2.54	2.13	0.29
T-Cd	5.93	5.49	6.37	5.88	0.38
T-Pb	24.4	21.1	27.6	24.8	0.40
T-Hg	0.88	0.76	1.00	0.86	0.42

1) 3点併行試験の平均値

2) 共同試験実施から一年目の試験成績

3) T-As, T-Cd, T-Pb及びT-Hgはmg/kg, その他の成分は%

5. 謝 辞

肥料認証標準物質の開発において独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構食品総合研究所安井明美博士及び内藤成弘博士にはご指導頂きまして感謝いたします。また、共同試験にご協力頂いた株式会社イズミテック、小野田化学工業株式会社新潟工場、コープケミカル株式会社新潟工場、サンアグロ株式会社富山工場、株式会社三計テクノス、住友化学株式会社愛媛肥料工場、多木化学株式会社本社工場、財団法人日本肥糧検定協会関西支部、財団法人日本肥糧検定協会本部、北海道三井化学株式会社分析センター及び三菱化学アグリ株式会社小名浜工場の各位に謝意を表します。

文 献

- 1) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料分析標準試料の配布申請手続き
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub6.html>>
- 2) ISO/IEC 17025 (2005): “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories” (JIS Q 17025 :2006, 「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」)
- 3) ISO/IEC Guide 43-1 (1997): “Proficiency testing by interlaboratory comparisons—Part 1 : Development and operation of proficiency testing schemes” (JIS Q 0043-1 : 1998, 「試験所間比較による技能試験 第1部:技能試験スキームの開発及び運営」)
- 4) ISO Guide 35 (2006): “Reference materials—General and statistical principles for certification” (JIS Q 0035 : 2008, 「標準物質—認証のための一般的及び統計学的な原則」)
- 5) ISO Guide 31 (2000): “Reference materials—Contents of certificates and labels” (JIS Q 0031 : 2002, 「標準物質—認証書及びラベルの内容」)
- 6) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992年版), 日本肥糧検定協会, 東京(1992)
- 7) Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemical Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78** (1), 145~196 (2006)
- 8) ISO 5725-2 (1994): “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of standard measurement method” (JIS Z 8402-2 : 1999, 「測定方法及び測定結果の精確さ(真度及び精度)—第2部:標準測定方法の併行精度及び再現精度を求めるための基本方法」)
- 9) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guideline for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)
- 10) Thompson, M.: Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing, *Analyst*, **125**, 385~386 (2000)
- 11) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix E: Laboratory Quality Assurance, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)
- 12) Horwitz, W., Kamps, L.R., Boyer, K.W.: Quality control. Quality assurance in the analysis of foods for trace constituents, *J. AOAC Int.*, **63** (6), 1344~1354 (1980)
- 13) Codex Alimentarius: “Recommendation for a checklist of information required to evaluate method of analysis and submitted to the Codex Committee on Method of Analysis and Sampling for endorsement”, Vol.13, p.129 (1994)
- 14) ISO Guide 33 (2000): “Uses of certified reference materials” (JIS Q 0033 : 2002, 「認証標準物質の使い方」)
- 15) ISO 31-0 (1992): “Quantities and units—Part 0: General principles, Annex B (Informative) (Guide to the rounding of numbers)” (JIS Z 8401 : 1999, 「数値の丸め方」)
- 16) ISO 13528 (2005): “Statistical method for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons” (JIS Z 8405 : 2008, 「試験所間比較による技能試験のための統計的方法」)
- 17) Thompson, M., Wood, R.: Harmonized Guidelines for Internal Quality Control in Analytical Chemistry Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **67** (4), 649~666 (1995)

Preparation of Fertilizer Certified Reference Materials for Determination of Major Components and Harmful Elements: High-Analysis Compound Fertilizer (FAMIC-A-08) and Ordinary Compound Fertilizer (FAMIC-B-08)

Yuichi TAKAHASHI¹, Toshiaki HIROI², Satono AKIMOTO², Hideo SOETA², Sakiko TAKAHASHI², Mariko AIZAWA³, Fumihiko ABE², Kimie KATO⁴, Masayuki YOSHIMOTO⁴, Masakazu SAIKI⁴, Yuko SHIRASAWA⁴, Yuji SHIRAI² and Masato SHIBATA²

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

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

³ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department
(Now) Sendai Regional Center

⁴ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sapporo Regional Center

Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC) has developed two certified reference materials (CRMs): high-analysis compound fertilizer (FAMIC-A-08) and ordinary compound fertilizer (FAMIC-B-08), for analysis of major components and harmful elements. FAMIC-A-08 was certified for the concentrations of ammonium nitrogen (A-N), citric acid-soluble phosphorus (C-P₂O₅), water-soluble potassium (W-K₂O), citric acid-soluble magnesium (C-MgO), citric acid-soluble manganese (C-MnO) and citric acid-soluble boron (C-B₂O₃). FAMIC-B-08 was certified for the concentrations of ammonium nitrogen (A-N), neutral citrate-soluble phosphorus (S-P₂O₅), water-soluble phosphorus (W-P₂O₅), water-soluble potassium (W-K₂O), total arsenic (T-As), total cadmium (T-Cd), total lead (T-Pb) and total mercury (T-Hg). The certified values were obtained from a statistical analysis of the results of a collaborative study on the chemical analysis of these fertilizers. Seventeen laboratories participated in this study. In a statistical analysis of data that reported from participants, outliers were removed by Cochran test and Grubbs test, followed by the usual statistical procedure. The developed CRMs were expected to be useful for the quality assurance and the quality control in the analysis of inorganic pollutants in compound fertilizer.

Key words certified reference material (CRM), compound fertilizer, major component, harmful elements, ISO Guide 31, ISO Guide 35

(Research Report of Fertilizer, 2, 116~129 2009)

12 汚泥肥料中のクロム試験法の妥当性確認

—測定操作の評価—

榊原良成¹, 井上智江²

キーワード クロム, 汚泥肥料, 原子吸光光度法

1. はじめに

平成 11 年7月の肥料取締法¹⁾の改正により, 汚泥肥料等有害物質を含むおそれのある一部の肥料が特殊肥料から普通肥料へ移行し, 公定規格²⁾において含有の許される有害成分の最大量を定め, 品質保全の強化措置がとられることとなった. このことにより, 肥料の品質を保全し, その公正な取引と安全な施用の確保を期すため, 汚泥肥料中の重金属(カドミウム, 鉛, ニッケル及びクロム)の検査はより重要な役割を担うようになった.

汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定の迅速化のため, 灰化した後王水で加熱する試料溶液の調製法(改良法)による重金属試験法について, 公定法(肥料分析法 1992 年版)^{3, 4)}との比較試験, 繰返し性試験, 定量下限の確認等の ISO/IEC 17025⁵⁾で要求されている試験室内の妥当性確認の試験を実施し, 満足する結果が得られた⁶⁾. 更に同基準の要求事項である試験所間の比較試験について, IUPAC の共同試験プロトコル⁷⁾を参考に汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの試験法の共同試験を実施して, 室間再現精度の調査を行い, 満足する成績であったことを報告⁸⁾し, 平成 19 年度肥料等技術検討会において承認を得た. しかしながら, 共同試験の結果, カドミウム, 鉛及びニッケルについては室間再現精度(相対標準偏差)が 3.2~7.0 %, その評価に用いる HorRat 値は 0.25~0.70 であったのに対し, クロムについては室間再現精度(相対標準偏差)が 11.0~18.7 %, その評価に用いる HorRat 値は 1.20~1.92 であり, 許容限界値の 2.0 は下回っていたが, 他の元素と比較して高い値であった.

AOAC の公式メソッドによると, HorRat 値が 1.5 を超えた場合にはその原因を調査するように記載されている⁹⁾ことから, クロムについて調査を行ったところ, HorRat 値が高くなった原因は, 測定にある可能性が考えられた. このため, 測定機種及び測定条件について追加検討を行ったので, 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

流通している汚泥肥料 2 点(汚泥発酵肥料 1 点, 下水汚泥肥料 1 点)を試験品として収集し, 冷蔵庫に保管した. 試験品を 65 °C で 24 時間乾燥し, 目開き 0.5 mm のふるいを全通するように粉碎して分析用試料を調製し, 試験に供した.

¹ (独)農林水産消費安全技術センター神戸センター (現)名古屋センター

² (独)農林水産消費安全技術センター神戸センター

2) 装置及び器具

- (1) 原子吸光分析装置：日立ハイテクノロジーズ製 Z-5010 及び Z-2310 形，日本ジャーレル・アッシュ株式会社製 SOLAAR M5 形，島津製作所製 AA-6400F 及び AA-6800F 形
- (2) 電気炉：ヤマト科学製 FO 610
- (3) 砂浴

3) 試薬

- (1) クロム標準液：和光純薬工業株式会社製クロム標準液 (1 mg/mL, JCSS) をそれぞれの標準原液として用いた。標準原液を塩酸 (1+23) で希釈して標準液 (1~20 µg Cr/mL) を調製した。また，干渉抑制剤溶液を 1/10 容量加えられた標準液 (1~20 µg Cr/mL) を調製した。
- (2) 干渉抑制剤溶液：二硫酸カリウム 100 g を水に溶かして 1,000 mL とした。
- (3) 塩酸 (含量 35 %) 及び硝酸 (含量 60 %) は精密分析用試薬を用いた。
- (4) 水は JIS K 0557 に規定する A3 相当の水を用いた。

4) 試料溶液の調製

分析試料 5.00 g を 200 mL 容トルビーカーにとり，電気炉で緩やかに加熱して炭化させた後，約 450°C で強熱して灰化させた。放冷後，少量の水で残留物を潤し，硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加えて時計皿で覆い，砂浴上で加熱分解した。分解が終了したら，時計皿をずらし，酸をほとんど蒸発させた。放冷後，塩酸 (1+5) 25 mL を残留物に加え，トルビーカーを時計皿で覆い，静かに加熱して溶かした。放冷後，水で全量フラスコ 100 mL に移し，標線まで水を加え，ろ紙 3 種でろ過した溶液を混合して試料溶液とした。(図 1)

5) クロムの測定

クロムの測定にあたっては，各原子吸光分析装置のデフォルトの条件 (表 1) に従った。

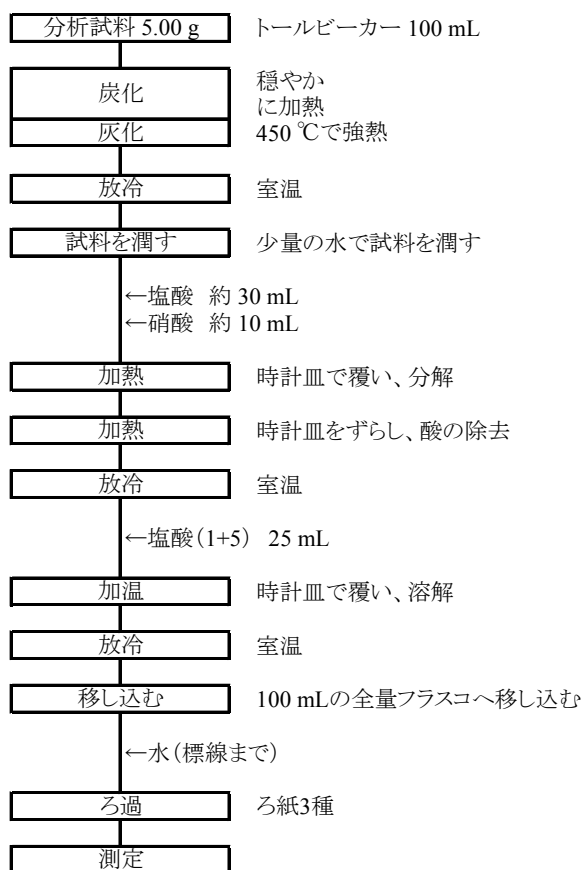


図1 汚泥肥料中のクロム試験操作手順

表1 原子吸光分析装置の分析条件

設定項目	装置 ¹⁾	装置 ²⁾	装置 ³⁾
分析波長(nm)	359.3	357.9	357.9
スリット幅(nm)	1.3	0.5	0.5
ランプ電流(mA)	7.5	10	10
フォトマル電流	330		
ウォームアップ		75%	
バックグラウンド補正方法	ゼーマン補正	D2補正	D2補正
原子化装置	フレイム	フレイム	フレイム
フレイムの種類	エア-アセチレン	エア-アセチレン	エア-アセチレン
燃料ガス流量(L/min)	2.8	1.4	2.8
助燃ガス圧力(kPa)	160		
助燃ガス流量(L/min)	15.0		9
バーナー高さ(mm)	7.5	8.0	

1) 日立ハイテクノロジーズ製 偏光ゼーマン原子吸光分析装置 Z-5010 及び Z-2310

2) 日本ジャーレルアッシュ製 原子吸光分析装置 SOLAAR M5

3) 島津製作所製 原子吸光分析装置 AA-6400F 及び AA-6800F

3. 結果及び考察

1) 共同試験結果の再解析

平成 19 年度に行った共同試験において、HorRat 値が高くなった原因を追究するため、共同試験の結果を測定機種ごとに解析し、表 2 に示した。原子吸光分析装置 AAS-1 及び AAS-2 での測定値に比べ、原子吸光分析装置 AAS-3 及び AAS-4 での測定値のほうが高い値となっており、機種間で差が見られた。このことから、汚泥肥料中のクロムの測定は測定機種、あるいは測定条件の影響を受ける可能性が考えられた。

表2 共同試験成績のクロムの機種別解析結果

試料の種類	メーカー名	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (mg/kg)	RSD _r ³⁾ (%)	RSD _R ⁴⁾ (%)
下水汚泥肥料a	AAS-1	7	31.6	3.1	11.7
	AAS-2	2	32.9	7.2	9.3
	AAS-3	2	41.3	0.6	1.4
	AAS-4	1	41.2	0.1	—
下水汚泥肥料b	AAS-1	7	25.0	5.0	16.1
	AAS-2	2	23.8	4.4	6.8
	AAS-3	2	33.4	5.3	4.5
	AAS-4	1	32.6	0.03	—
汚泥発酵肥料a	AAS-1	7	38.5	4.4	8.4
	AAS-2	2	41.7	3.6	6.8
	AAS-3	2	47.0	0.9	7.9
	AAS-4	1	45.3	0.02	—
汚泥発酵肥料b	AAS-1	7	28.8	5.4	10.7
	AAS-2	2	28.7	3.7	3.8
	AAS-3	2	35.7	5.4	7.1
	AAS-4	1	36.8	0.07	—
汚泥発酵肥料c	AAS-1	7	81.8	6.7	12.6
	AAS-2	2	82.9	1.6	5.4
	AAS-3	2	95.9	8.2	6.9
	AAS-4	1	98.5	0.04	—

1) 解析に用いた試験室数

2) 総平均値 ($n = \text{試験室数} \times \text{繰り返し数}(2)$)

3) 室内繰り返し精度(相対標準偏差)

4) 室間再現精度(相対標準偏差)

2) マトリクス干渉の調査

汚泥肥料におけるマトリクス干渉について調査を行うため、汚泥肥料を王水分解した試料溶液を、5/4、2 及び 10 倍に希釈し、それぞれの濃度に干渉抑制剤溶液を添加した溶液、2 mg/kg の標準液を添加した溶液、干渉抑制剤溶液と 2 mg/kg の標準液を添加した溶液、何も添加しない溶液の 4 種類の溶液を作成し、原子吸光分析装置で測定を行った。2 mg/kg の標準液を添加した溶液の測定値から、何も添加していない溶液の測定値を、干渉抑制剤溶液と 2 mg/kg の標準液を添加した溶液の測定値から、干渉抑制剤溶液を添加した溶液の測定値を引き、回収率を求めることでマトリクス干渉の度合いを調査した。

その結果は表 3 に示したとおりであり、干渉抑制剤溶液を添加しない場合は、希釈倍率が高いほど回収率が良好であった。また、干渉抑制剤溶液を添加した場合は、希釈倍率が異なる場合でも回収率の差がなかった。

表3 3種類の希釈倍率における干渉抑制剤溶液の有無によるクロムの回収率(%)

試料溶液の 希釈濃度	下水汚泥肥料 ¹⁾		汚泥発酵肥料	
	干渉抑制剤		干渉抑制剤	
	無添加	添加	無添加	添加
5/4倍希釈	93.1	102.9	85.5	105.7
2倍希釈	94.6	103.9	88.2	105.7
10倍希釈	98.4	106.3	96.0	107.4

1)共同試験での下水汚泥肥料 bと同じサンプル
測定には原子吸光分析装置 AAS-1(01)を使用した

3) 簡易共同試験

3.2) マトリクス干渉の調査で使用した汚泥肥料を再度王水分解し、4及び10倍希釈した試料溶液及び標準液を、独立行政法人農林水産消費安全技術センターの各試験室(札幌センター、仙台センター、本部、名古屋センター、福岡センター、神戸センター)に送付し、3.2)と同一の方法で測定を行い、測定試料中のマトリクスの影響と、原子吸光分析装置の機種間の違いについて試験室間で調査し表 4-1~4-3 に示した。干渉抑制剤溶液を添加しないで測定した場合において、原子吸光分析装置 AAS-1 及び AAS-2 では良好な回収率が得られた。原子吸光分析装置 AAS-3 では回収率が明らかに 127~150 %と高い値を示し、試験室間の変動も大きかった。干渉抑制剤溶液を添加して測定した場合は、いずれの機種についても良好な回収率が得られた。

なお、参考のため、各試験室で簡易共同試験に使用した原子吸光分析装置のメーカーと型式を表 5 に示した。

表4-1 原子吸光分析装置 AAS-1 でのクロムの回収率(%)

共同試験結果	干渉抑制剤なし		干渉抑制剤あり		
	4倍希釈	10倍希釈	4倍希釈	10倍希釈	
下水汚泥肥料 ¹⁾	試験室A	108	111	102	101
	試験室C	115	117	106	105
	試験室D	99	99	100	99
	試験室E	99	102	107	109
	試験室F	100	99	100	101
	試験室A	111	113	102	105
汚泥発酵肥料	試験室C	115	118	109	109
	試験室D	99	101	107	107
	試験室E	97	102	113	110
	試験室F	102	103	100	102

1)共同試験での下水汚泥肥料 bと同じサンプル

表4-2 原子吸光分析装置 AAS-2 でのクロムの回収率(%)

共同試験結果	干渉抑制剤なし		干渉抑制剤あり		
	4倍希釈	10倍希釈	4倍希釈	10倍希釈	
下水汚泥肥料 ¹⁾	試験室B	109	115	103	101
	試験室C	98	107	100	105
汚泥発酵肥料	試験室B	113	112	98	101
	試験室C	98	105	104	105

脚注1)は表3-1を参照

表4-3 原子吸光分析装置 AAS-3 でのクロムの回収率(%)

共同試験結果	干渉抑制剤なし		干渉抑制剤あり	
	4倍希釈	10倍希釈	4倍希釈	10倍希釈
試験室A	132	134	104	106
下水汚泥肥料 ¹⁾ 試験室E	140	145	104	105
試験室F	131	127	106	106
試験室A	117	127	103	105
汚泥発酵肥料 試験室E	133	143	99	104
試験室F	150	141	105	105

脚注1)は表4-1を参照

表5 共同測定試験に使用した原子吸光分析装置

試験室1)	メーカー名(型式)	メーカー名(型式)	メーカー名(型式)
A	AAS-1(02)		AAS-3(01)
B		AAS-2(01)	
C	AAS-1(02)	AAS-2(02)	
D	AAS-1(01)		
E	AAS-1(01)		AAS-3(01)
F	AAS-1(02)		AAS-3(01)

1) 共同測定試験に参加した試験室の記号(順不同)

4. まとめ

平成 19 年度に実施した共同試験の測定値を、測定に使用した機種別に解析したところ、原子吸光分析装置 AAS-3 及び AAS-4 による測定値は、原子吸光分析装置 AAS-1 及び AAS-2 による測定値より、値が高くなる傾向があった。

汚泥肥料を王水分解した試料溶液を、5/4、2 及び 10 倍希釈し、それぞれの濃度において干渉抑制剤溶液の添加の有無によるクロム標準液の添加回収率を求めた結果、干渉抑制剤溶液を添加しない場合は、10 倍希釈した溶液で良好な回収率を得た。また、干渉抑制剤溶液を添加した場合は、希釈倍率による回収率の差は見られなかった。

汚泥肥料を王水分解した試料溶液を 4 及び 10 倍希釈し、同一の標準溶液と試料液を用いて共同試験を行い、添加した標準液の回収率を求めたところ、干渉抑制剤溶液を添加して測定した場合は、いずれの機種についても良好な回収率が得られた。しかしながら、干渉抑制剤溶液の添加を行わずに測定した場合は、原子吸光分析装置 AAS-3 において回収率が明らかに高い値となり、値もばらばらであった。

以上の結果から、平成 19 年度に実施した共同試験において、クロムの HorRat 値が他の元素と比較して高い値となった原因は、干渉抑制剤溶液の添加をしなかったために一部の機種で測定における干渉があったと考えられた。

干渉抑制剤溶液を添加することにより AAS-1、AAS-2 及び AAS-3 のいずれの機種においても、希釈倍率を気にすることなく正確に測定できたことから、汚泥肥料を王水分解した試料溶液を原子吸光分析装置で測定する場合には、干渉抑制剤溶液を添加することが望ましいと考えられた。

文 献

- 1) 肥料取締法:改正平成 11 年 7 月 28 日, 法律第 111 号
- 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件:改正平成 12 年 8 月 31 日, 農林水産省告示第 1161 号
- 3) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992 年版), p.81~85, p.88~93, p.119~120, p.123~126, 日本肥糧検定協会, 東京 (1992)
- 4) 越野正義:第二改訂詳解肥料分析法, p.202~207, p.213~216, p.256~258, p.265~266, 養賢堂, 東京 (2005)
- 5) ISO/IEC 17025: General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. (1999)
- 6) 榊原良成, 松崎学, 天野忠雄:汚泥肥料中の重金属測定 ー分解方法の改良ー, 肥料研究報告, **1**, 41~49 (2008)
- 7) Horwitz, W.: Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67** (2), 331~343 (1995)
- 8) 榊原良成, 松崎学:汚泥肥料中の重金属測定 ー共同試験成績ー, 肥料研究報告, **1**, 50~59 (2008)
- 9) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guideline for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)

13 吸光光度分析による窒素, リン酸及びほう素試験法の妥当性確認

— 検量線の評価 —

加藤公栄¹, 高橋佐貴子², 白井裕治²

キーワード 硝酸性窒素, リン酸, ほう素, 吸光光度分析, 検量線法

1. はじめに

肥料の品質等の保全及び公正な取引の確保のため, その主成分, 有害成分等の試験は不可欠である. 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC) においては, 検査に係る分析法の開発, 検討等も行っており, 新たに妥当性が確認された試験法, 迅速試験法等を加えて, 肥料の品質管理等に活用できる「肥料等試験法」¹⁾を策定し, ホームページに掲載している. 試験法の妥当性確認は ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025:2006)²⁾の要求事項である比較試験, 繰返し性試験, 定量下限の確認等を IUPAC^{3, 4)}のプロトコルを参考に実施した. また, 肥料等試験法の策定にあたっては, 十分に整合性が保たれるように留意して肥料分析法⁵⁾の書き換えも順次実施している.

しかしながら, 肥料分析法では硝酸性窒素及びりん酸の測定において示差法が用いられており, その操作は煩雑である. 肥料等試験法の策定にあたり, JIS K 0115:2004⁶⁾で規定されている簡便な検量線法を採用することとした. しかしながら, 高濃度域では検量線の傾きが小さくなるため, その直線性を確保できる濃度範囲を求める必要がある. このことから, 硝酸性窒素及びりん酸のための検量線を作成し, 直線性が得られる濃度範囲を確認した. また, 肥料分析法では検量線の濃度範囲等が明示されていないほう素についても同様の試験を実施したのでその概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 装置及び器具

- (1) 分光光度計: 島津製作所製 UV-1200
- (2) ホットプレート
- (3) 恒温槽
- (4) 上下転倒式回転振とう機

2) 試薬

肥料等試験法 (2009) に従って調製した.

¹ (独) 農林水産消費安全技術センター札幌センター

² (独) 農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

3) 硝酸性窒素(N-N)測定のための検量線の作成

(1) 硫酸銅－硫酸銀溶液約 200 mL を全量フラスコ 250 mL に入れ、水酸化カルシウム約 1 g 及び塩基性炭酸マグネシウム約 1 g を加え、30～40 回転/分で 10 分間振り混ぜた。標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、空試験溶液とした。

(2) 硝酸塩標準液(0.01 mg N/mL) 1～10 mL を小型蒸発皿にそれぞれ段階的 2 系列にとった。

(3) 一方の系列の小型蒸発皿にそれぞれ空試験溶液 1 mL を加えた。

(4) 別の系列の小型蒸発皿には空試験溶液を加えなかった。

(5) 80 °C 以上の水浴上で水分を揮発させて乾固した。

(6) 放冷後、フェノール硫酸 2 mL を速やかに加え、直ちに蒸発皿を回転し、全ての残留物をフェノール硫酸と接触させた。約 10 分間放置後、水 20 mL を加えた。放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移し、溶液の色が淡い黄色になるまでアンモニア水(1+2)を加えて弱アルカリ性とし、更にアンモニア水(1+2) 3 mL を加えた。放冷後、標線まで水を加え、約 30 分間放置し、各系列の 0.01～0.1 mgN/100 mL 検量線用硝酸塩標準液とした。

(7) 別の小型蒸発皿について、(6)と同様の操作を行って検量線用空試験液とした。

(8) 検量線用空試験液を対照として検量線用硝酸塩標準液の波長 410 nm の吸光度を測定し、検量線用硝酸塩標準液の硝酸性窒素(N-N)濃度と吸光度との検量線を作成した。

4) りん酸全量(T-P₂O₅)及び水溶性りん酸(W-P₂O₅)測定のための検量線の作成

(1) りん酸標準液(0.5 mgP₂O₅/mL) 1～12 mL を全量フラスコ 100 mL にそれぞれ段階的 2 系列にとった。

(2) 一方の系列の全量フラスコ 100 mL に硝酸(1+1) 4 mL を加え、加熱して煮沸した。放冷後、フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL) 1～2 滴を加え、溶液の色が淡い赤紫色になるまでアンモニア水(1+1)を加えて中和した。溶液の淡い赤紫色が消失するまで硝酸(1+2)を加えて微酸性とし、適量の水を加えた。

(3) 別の系列の全量フラスコ 100 mL には、(2)の操作をせずに適量の水を加えた。

(4) 発色試薬溶液(A) 20 mL を加え、更に標線まで水を加えた後、約 30 分間放置し、各系列の 0.5～6 mg P₂O₅/100 mL の検量線用りん酸標準液とした。

(5) 別の全量フラスコ 100 mL について、(3)～(4)と同様の操作を行って検量線用空試験液とした。

(6) 検量線用空試験液を対照として検量線用りん酸標準液の波長 420 nm の吸光度を測定し、検量線用りん酸標準液のりん酸濃度と吸光度との検量線を作成した。

5) 可溶性りん酸(S-P₂O₅)測定のための検量線の作成

(1) りん酸標準液(0.5 mgP₂O₅/mL) 1～12 mL を全量フラスコ 100 mL にそれぞれ段階的 2 系列にとり、ペーテルマンくえん酸塩溶液 2 mL 及び硝酸(1+1) 4 mL を加えた。

(2) 一方の系列の全量フラスコ 100 mL は、加熱して煮沸した。放冷後、適量の水を加えた。

(3) 別の系列の全量フラスコ 100 mL は、加熱せずに適量の水を加えた。

(4) 発色試薬溶液(B) 20 mL を加え、更に標線まで水を加えた後、約 30 分間放置し、各系列の 0.5～6 mg P₂O₅/100 mL の検量線用りん酸標準液とした。

(5) 別の全量フラスコ 100 mL について、ペーテルマンくえん酸塩溶液 2 mL 及び硝酸(1+1) 4 mL を加え、(3)～(4)と同様の操作を行って検量線用空試験液とした。

(6) 検量線用空試験液を対照として検量線用りん酸標準液の波長 420 nm の吸光度を測定し、検量線用りん酸標準液のりん酸濃度と吸光度との検量線を作成した。

6) く溶性りん酸(C-P₂O₅)測定のための検量線の作成

- (1) りん酸標準液(0.5 mgP₂O₅/mL) 1~12 mL を全量フラスコ 100 mL にそれぞれ段階的 2 系列にとり, くえん酸溶液(20 mg/mL) 17 mL 及び硝酸(1+1) 4 mL を加えた.
- (2) 一方の系列の全量フラスコ 100 mL は, 加熱して煮沸した. 放冷後, 適量の水を加えた.
- (3) 別の系列の全量フラスコ 100 mL は, 加熱せずに適量の水を加えた.
- (4) 発色試薬溶液(B) 20 mL を加え, 更に標線まで水を加えた後, 約 30 分間放置し, 各系列の 0.5~6 mg P₂O₅/100 mL の検量線用りん酸標準液とした.
- (5) 別の全量フラスコ 100 mL について, くえん酸溶液(20 mg/mL) 17 mL 及び硝酸(1+1) 4 mL を加え, (3)~(4)と同様の操作を行って検量線用空試験液とした.
- (6) 検量線用空試験液を対照として検量線用りん酸標準液の波長 420 nm の吸光度を測定し, 検量線用りん酸標準液のりん酸濃度と吸光度との検量線を作成した.

7) 水溶性ほう素(W-B₂O₃)測定のための検量線の作成

- (1) ほう素標準液(0.05 mg B₂O₃/mL) 1~20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとった.
- (2) エチレンジアミン四酢酸溶液 25 mL, 酢酸アンモニウム溶液 10 mL, アゾメチン H 溶液 10 mL を順次加え, 更に標線まで水を加えた後, 約 2 時間放置し, 0.05~1 mgB₂O₃/100 mL の検量線用ほう素酸標準液とした.
- (3) 別の全量フラスコ 100 mL について, (2)と同様の操作を行って検量線用空試験液とした.
- (4) 検量線用空試験液を対照として検量線用ほう素標準液の波長 415 nm の吸光度を測定し, 検量線用ほう素標準液のほう素濃度と吸光度との検量線を作成した.

8) く溶性ほう素(C-B₂O₃)測定のための検量線の作成

- (1) ほう素標準液(0.05 mg B₂O₃/mL) 1~20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとった.
- (2) くえん酸溶液(20 mg/mL) 15 mL, エチレンジアミン四酢酸溶液 25 mL, 酢酸アンモニウム溶液 10 mL, アゾメチン H 溶液 10 mL を順次加え, 更に標線まで水を加えた後, 約 2 時間放置し, 0.05~1 mgB₂O₃/100 mL の検量線用ほう素酸標準液とした.
- (3) 別の全量フラスコ 100 mL について, (2)と同様の操作を行って検量線用空試験液とした.
- (4) 検量線用空試験液を対照として検量線用ほう素標準液の波長 415 nm の吸光度を測定し, 検量線用ほう素標準液のほう素濃度と吸光度との検量線を作成した.

3. 結果および考察

1) 硝酸性窒素測定のための検量線

肥料等試験法¹⁾におけるフェノール硫酸法の硝酸性窒素の測定のための検量線を図 1-1 に示した. その結果, 0.01~0.1 mgN/100 mL の濃度範囲で回帰式 $y=4.5801x+0.0017$ で, 決定係数 $r^2=0.9999$ と十分に利用できる検量線が得られた. 空試験溶液 1 mL を添加した検量線用硝酸塩標準液を用いた硝酸性窒素の測定のための検量線を図 1-2 に示した. その結果, 0.01~0.1 mgN/100 mL の濃度範囲で回帰式 $y=4.6301x+0.0007$ で, 決定係数 $r^2=0.9999$ であり, 先の空試験溶液無添加の検量線と一致した.

肥料分析法⁵⁾においては, 試料溶液の調製における空試験溶液(試薬ブランク)の一定量に標準液を加えて示差法にて硝酸性窒素を測定するよう記載されている. しかしながら, 空試験溶液の添加の有無は検

量線の傾き及び切片に影響しないことから、肥料等試験法では空試験溶液を添加せずに検量線を 0.01～0.1 mgN/100 mL の濃度範囲で作成するように記述された。なお、分析試料 1 g を全量フラスコ 250 mL にとり、それぞれの前処理操作で調製した試料溶液を 1 mL 分取して発色させた溶液中の窒素濃度が検量線プロットの最低濃度の 0.01 mgN/100 mL であった場合、分析試料中の硝酸性窒素の含有量は 0.25 %相当量となる。これらのことから、検量線法も公定規格⁷⁾における化成肥料等の含有すべき硝酸性態窒素の最小量 (1 %) の測定に適用できることを確認した。

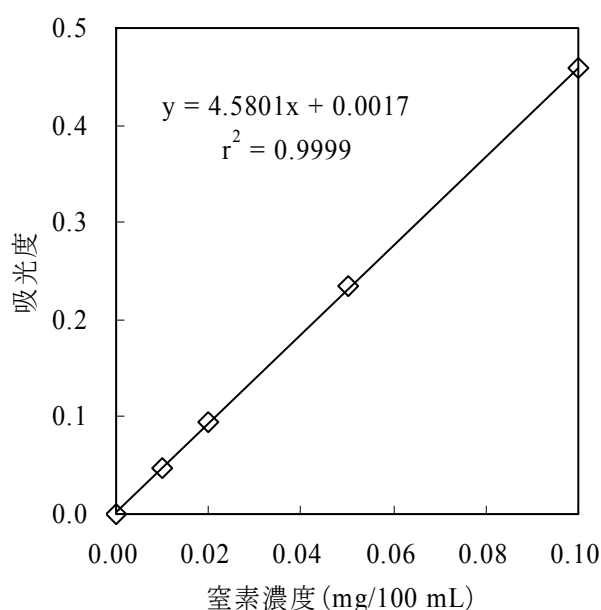


図1-1 N-Nの検量線

◇ 空試験溶液無添加

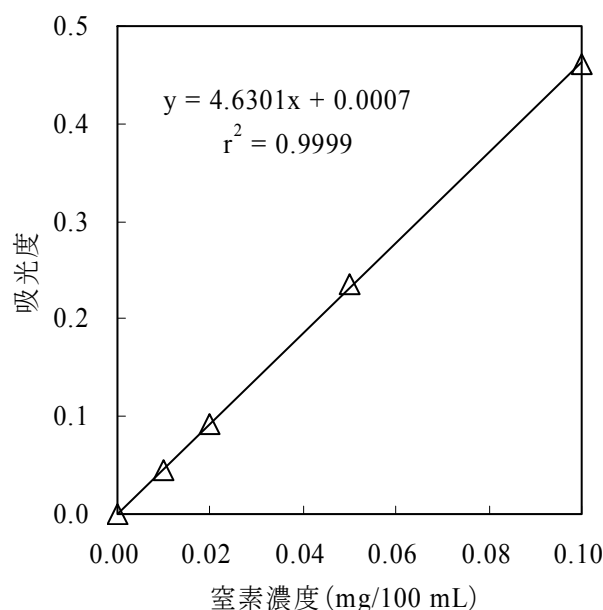


図1-2 N-Nの検量線

△ 空試験溶液 1 mL 添加

2) リン酸全量及び水溶性りん酸測定のための検量線

肥料等試験法¹⁾におけるバナドモリブデン酸アンモニウム法のりん酸全量及び水溶性りん酸の測定のための検量線を図 2-1 に示した。その結果、0.5～6 mgP₂O₅/100 mL の濃度範囲で回帰式 $y=0.2292x+0.0069$ で、決定係数 $r^2=0.9997$ と十分に利用できる検量線が得られた。また、煮沸処理をした検量線用りん酸標準液を用いたりん酸全量及び水溶性りん酸の測定のための検量線を図 2-2 に示した。その結果、0.5～6 mgP₂O₅/100 mL の濃度範囲で回帰式 $y=0.2295x+0.0056$ で、決定係数 $r^2=0.9999$ であり、先の煮沸処理なしの検量線と一致した。

肥料分析法⁵⁾においては、非オルトリン酸を含有するおそれがある場合、標準液に硝酸(1+1)を加えて煮沸処理して示差法にてりん酸全量及び水溶性りん酸を測定するよう記載されている。しかしながら、煮沸処理の有無は、検量線の傾き及び切片に影響しないことから、肥料等試験法では煮沸処理を実施せずに検量線を 0.5～6 mgP₂O₅/100 mL の濃度範囲で作成するように記述された。なお、分析試料 5 g を全量フラスコ 500 mL にとり、それぞれの前処理操作で調製した試料溶液を 25 mL 分取して発色させた溶液中のりん酸濃度が検量線プロットの最低濃度の 0.5 mgP₂O₅/100 mL であった場合、分析試料中のりん酸全量又は水溶性りん酸の含有量は 0.2 %相当量となる。これらのことから、検量線法も公定規格⁷⁾における化成肥料等の含有すべきりん酸全量及び水溶性りん酸の最小量 (1 %) の測定に適用できることを確認した。

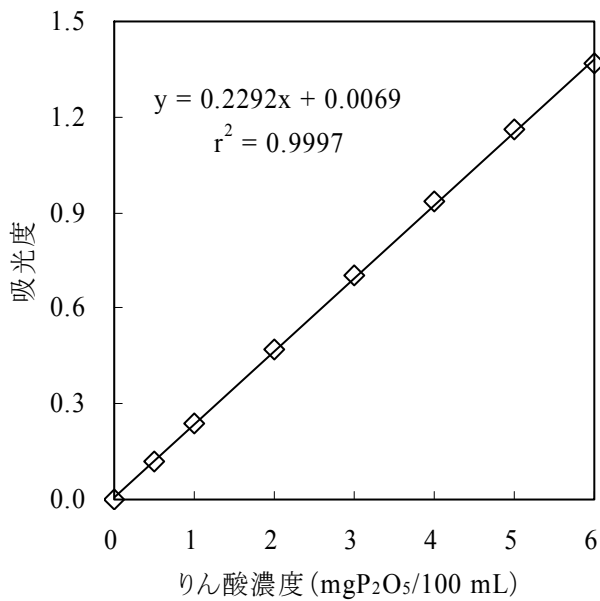


図2-1 T-P₂O₅及びW-P₂O₅の検量線

◇ 煮沸処理なし

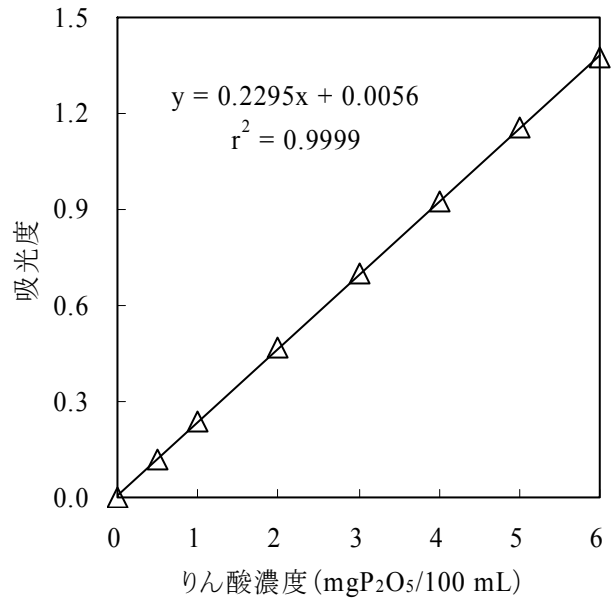


図2-2 T-P₂O₅及びW-P₂O₅の検量線

△ 煮沸処理あり

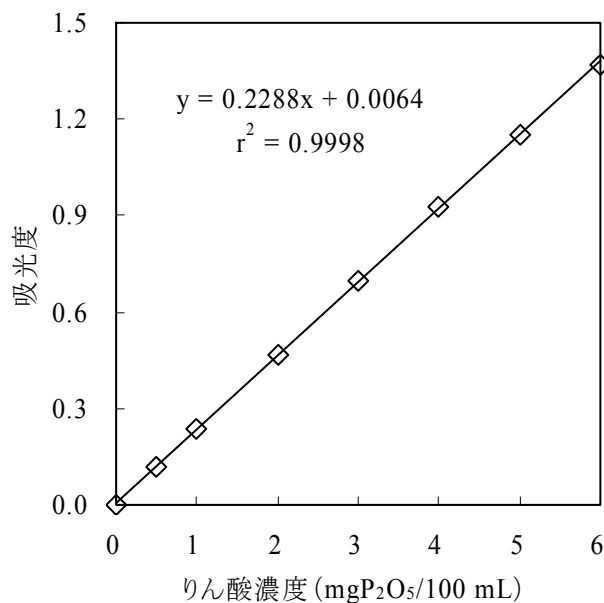


図3-1 S-P₂O₅の検量線

◇ 煮沸処理なし

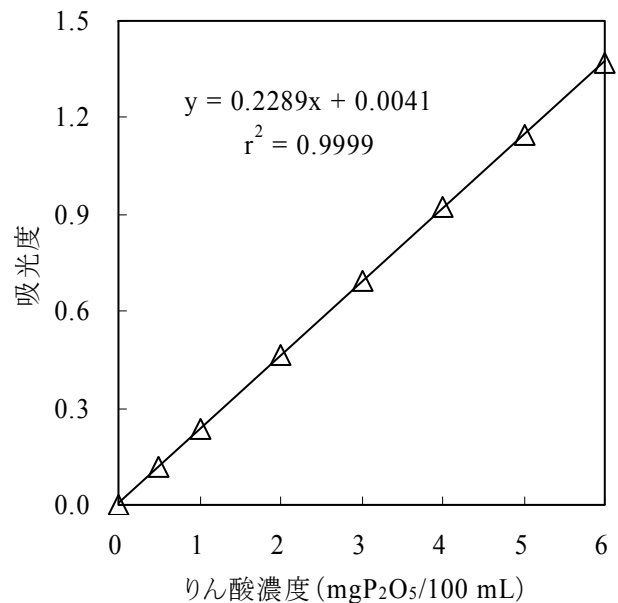


図3-2 S-P₂O₅の検量線

△ 煮沸処理あり

3) 可溶性りん酸測定のための検量線

肥料等試験法¹⁾におけるバナドモリブデン酸アンモニウム法の可溶性りん酸の測定のための検量線を図3-1に示した。その結果, 0.5~6 mgP₂O₅/100 mLの濃度範囲で回帰式 $y=0.2288x+0.0064$ で, 決定係数 $r^2=0.9998$ と十分に利用できる検量線が得られた。煮沸処理をした検量線用りん酸標準液を用いた可溶性りん酸の測定のための検量線を図3-2に示した。その結果, 0.5~6 mgP₂O₅/100 mLの濃度範囲で回帰式 $y=0.2289x+0.0041$ で, 決定係数 $r^2=0.9999$ であり, 先の煮沸処理なしの検量線と一致した。

肥料分析法⁵⁾においては、標準液に硝酸(1+1)を加えて煮沸処理して示差法にて可溶性りん酸を測定するよう記載されている。しかしながら、煮沸処理の有無は、検量線の傾き及び切片に影響しないことから、肥料等試験法では煮沸処理を実施せずに検量線を0.5~6 mgP₂O₅/100 mLの濃度範囲で作成するように記述された。なお、分析試料2.5 gを前処理操作し、全量フラスコ250 mLに調製した試料溶液(a)及び試料溶液(b)を各5 mL分取して合わせて発色させた溶液中のりん酸濃度が検量線プロットの最低濃度の0.5 mgP₂O₅/100 mLであった場合、分析試料中の可溶性りん酸の含有量は0.5%相当量となる。これらのことから、検量線法も公定規格⁷⁾における化成肥料等の含有すべき可溶性りん酸の最小量(1%)の測定に適用できることを確認した。

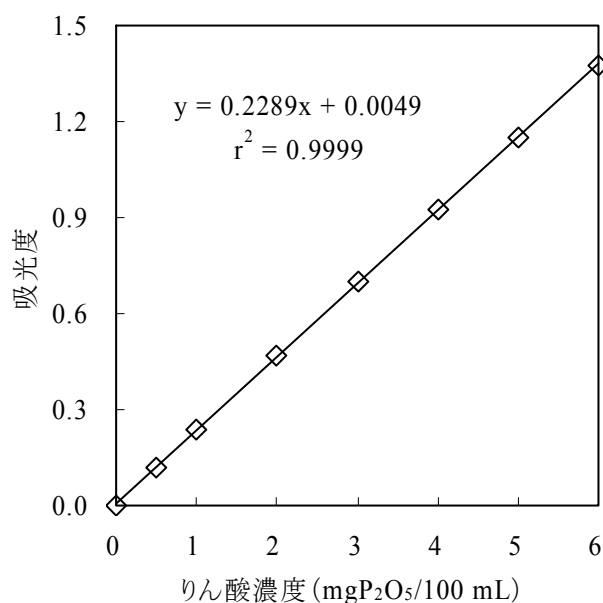


図4-1 C-P₂O₅の検量線

◇ 煮沸処理なし

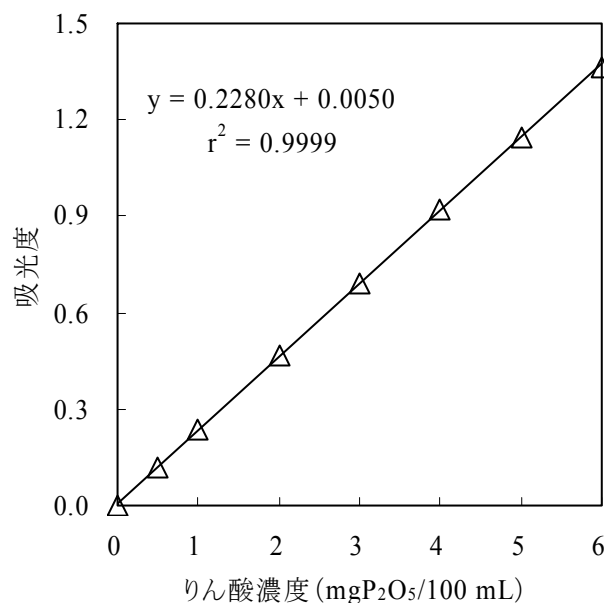


図4-2 C-P₂O₅の検量線

△ 煮沸処理あり

4) く溶性りん酸測定のための検量線

肥料等試験法¹⁾におけるバナドモリブデン酸アンモニウム法のく溶性りん酸の測定のための検量線を図4-1に示した。その結果、0.5~6 mgP₂O₅/100 mLの濃度範囲で回帰式 $y = 0.2289x + 0.0049$ で、決定係数 $r^2 = 0.9999$ と十分に利用できる検量線が得られた。煮沸処理をした検量線用りん酸標準液を用いたく溶性りん酸の測定のための検量線を図4-2に示した。その結果、0.5~6 mgP₂O₅/100 mLの濃度範囲で回帰式 $y = 0.2280x + 0.0050$ で、決定係数 $r^2 = 0.9999$ であり、先の煮沸処理なしの検量線と一致した。

肥料分析法⁵⁾においては、標準液に硝酸(1+1)を加えて煮沸処理して示差法にてく溶性りん酸を測定するよう記載されている。しかしながら、煮沸処理の有無は、検量線の傾き及び切片に影響しないことから、肥料等試験法では煮沸処理を実施せずに検量線を作成するよう記載された。なお、分析試料1 gを全量フラスコ250 mLにとり、前処理操作で調製した試料溶液を25 mL分取して発色させた溶液中のりん酸濃度が検量線プロットの最低濃度の0.5 mgP₂O₅/100 mLであった場合、分析試料中のく溶性りん酸の含有量は0.5%相当量となる。これらのことから、検量線法も公定規格⁷⁾における化成肥料等の含有すべきく溶性りん酸の最小量(1%)の測定に適用できることを確認した。

5) 水溶性ほう素及びく溶性ほう素測定のための検量線

肥料等試験法¹⁾におけるアゾメチン H 法の水溶性ほう素の測定のための検量線を図 5-1 に示した。その結果, 0.05~1 mgB₂O₃/100 mL の濃度範囲で回帰式 $y = 1.0391x + 0.0048$ で, 決定係数 $r^2 = 0.9998$ と十分に利用できる検量線が得られた。くえん酸溶液 (20 mg/mL) 15 mL を添加した検量線用ほう素標準液を用いたく溶性ほう素の測定のための検量線を図 5-2 に示した。その結果, 0.05~1 mgB₂O₃/100 mL の濃度範囲で回帰式 $y = 0.8482x + 0.0015$ で, 決定係数 $r^2 = 0.9999$ であり, 先の水溶性ほう素の検量線より傾きが小さくなっていた。

肥料分析法⁵⁾においても検量線法にてほう素を測定するよう記載されているが, 検量線用標準液の濃度範囲及びくえん酸溶液 (20 mg/mL) の添加量が明示されていない。ほう素標準液に添加したくえん酸溶液 (20 mg/mL) の量が多くなるほど検量線の傾きが小さくなることが知られている⁷⁾が, 同液 15 mL 添加された 0.05 mgB₂O₃/100 mL の検量線用標準液は適用可能な吸光度 (0.042) であった。このことから, ほう素測定のための検量線を 0.05~1 mgB₂O₃/100 mL の濃度範囲で作成し, 更にく溶性ほう素の検量線用標準液にはくえん酸溶液 (20 mg/mL) 15 mL (試料溶液 25 mL 相当のくえん酸溶液量) を添加するよう記述された。なお, 分析試料 1 g 又は 2.5 g を全量フラスコ 250 mL にとり, それぞれの前処理操作で調製した試料溶液を 25 mL 分取して発色させた溶液中のほう素濃度が検量線プロットの最低濃度の 0.05 mgB₂O₃/100 mL であった場合, 分析試料中の水溶性又はく溶性ほう素の含有量は 0.05 % 又は 0.02 % 相当量となる。これらのことから, いずれの検量線法も公定規格⁷⁾における化成肥料等の含有すべき水溶性又はく溶性ほう素の最小量 (0.05 %) の測定に適用できることを確認した。

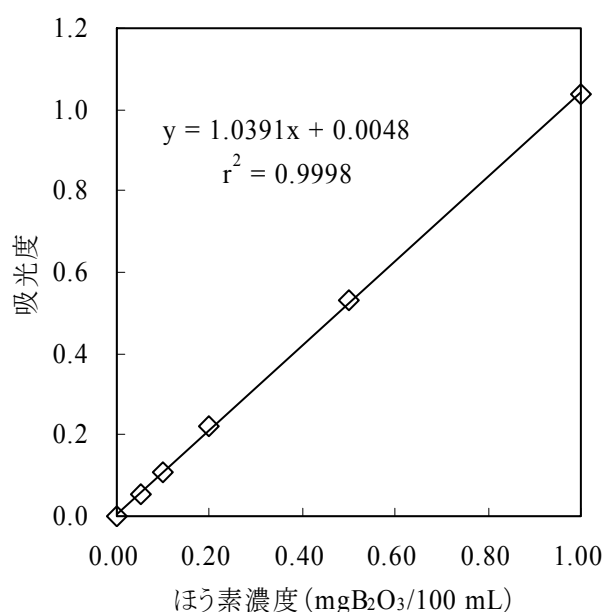


図5-1 W-B₂O₃の検量線

◇くえん酸溶液無添加

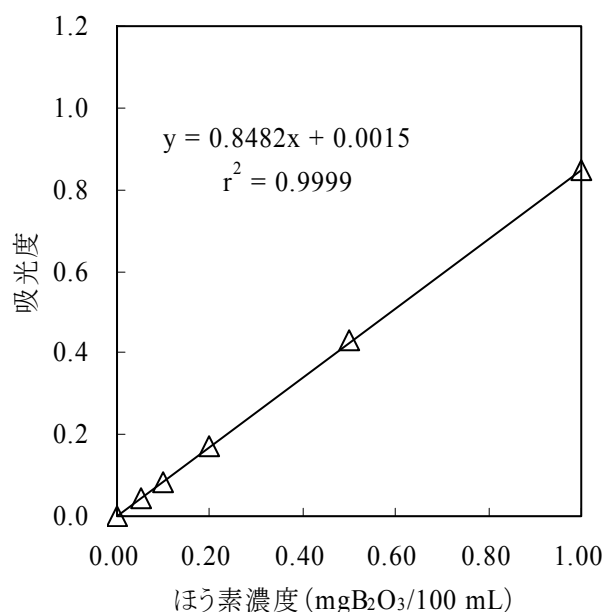


図5-2 C-B₂O₃の検量線

△くえん酸溶液15 mL添加

4. まとめ

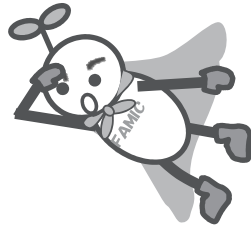
硝酸性窒素, リン酸及びほう素の測定のための検量線を作成したところ, 次の結果を得た。硝酸性窒素測定のための検量線は 0.01~0.1 mgN/100 mL の濃度範囲で直線性を示した。空試験溶液 (試薬ブランク)

の添加の有無は検量線の傾き及び切片に影響しなかった。りん酸全量、水溶性りん酸、可溶性りん酸及び可溶性りん酸の測定のための検量線はいずれも $0.5\sim 6 \text{ mgP}_2\text{O}_5/100 \text{ mL}$ の濃度範囲で直線性を示した。各検量線用標準液の煮沸処理の有無は検量線の傾き及び切片に影響しなかった。水溶性ほう素及び可溶性ほう素の検量線は $0.05\sim 1 \text{ mgB}_2\text{O}_3/100 \text{ mL}$ の濃度範囲で直線性を示した。検量線のプロットの最低濃度から算出した分析試料中のそれぞれの成分の含有量は、公定規格⁷⁾における化成肥料等の含有すべき最小量を測定できる量であった。

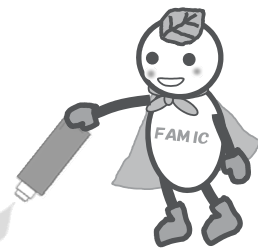
以上、いずれの検量線法もそれぞれの成分測定に用いることができる十分な性能を有することが確認された。このことから、2008 年度肥料等技術検討会の審議を受け、吸光光度分析における硝酸性窒素、りん酸及びほう素の測定のための検量線法は肥料等試験法(2009)に採用された¹⁾。

文 献

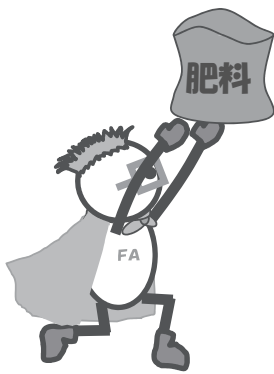
- 1) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法(2009)
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/bunseki/sub9.html>>
- 2) ISO/IEC 17025 (2005): "General requirements for the competence of testing and calibration laboratories" (JIS Q 17025 :2006, 試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項)
- 3) Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R.: Harmonized Guidelines for Single-Laboratory Validation of Methods of Analysis, *Pure & Appl. Chem.*, **74** (5), 835~855 (2002)
- 4) Horwitz, W.: Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67** (2), 331~343 (1995)
- 5) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992年版), p.21~22, p.34~37, p.70~71, 日本肥糧検定協会, 東京(1992)
- 6) JIS K 0115 :2004, 吸光光度分析通則
- 7) 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件:改正平成12年8月31日, 農林水産省告示第1161号(2000)
- 8) 越野正義:第二改訂詳解肥料分析法, p.184~187, 養賢堂, 東京(2005)



ファム



ファミ



ミック

<資料>

14 汚泥肥料成分分析値について

—2003～2007 年度—

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肥料管理課

キーワード 汚泥肥料, 主要な成分, 炭窒素比, 水分, 有害成分

1. はじめに

独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC)では肥料取締法(昭和25年法律第127号)に基づき、農林水産大臣の指示により肥料生産事業場等に対して立入検査を行っている。肥料の成分含有量等は化学分析等によらないと確認できないことから、検査では肥料を収去(採取)し、FAMICに持ち帰り成分含有量等を分析し、結果を農林水産省に報告を行っている。

FAMICにおいては中期計画により肥料立入検査を、有害成分を含むおそれの高い汚泥肥料の生産業者へ重点化を図っている。今回、これら汚泥肥料の生産業者の品質管理等に資する等のため、平成15年度から平成19年度までの5年間に収去した1,085点の汚泥肥料についてその分析結果をとりまとめたので報告する。

なお、肥料取締法においては肥料の容器又は荷口毎に生産業者保証票を添付することが義務づけられており、保証票の記載事項として、肥料の種類、名称、生産業者の氏名の他に保証成分量(汚泥肥料にあつては主要な成分の含有量)、炭素窒素比等が定められている。また、汚泥肥料の公定規格において含有を許される有害成分(ヒ素、カドミウム、水銀、ニッケル、クロム及び鉛)の最大量が定められている。

汚泥肥料(肥料の種類は下水汚泥肥料、し尿汚泥肥料、工業汚泥肥料、混合汚泥肥料、焼成汚泥肥料、汚泥発酵肥料及び水産副産物発酵肥料の7種類)にあつては主要な成分として、窒素全量、りん酸全量、加里全量、銅全量(1キログラム当たり300ミリグラム以上を含有する場合に限る。)、亜鉛全量(1キログラム当たり900ミリグラム以上含有する場合に限る。)及び石灰全量(1キログラム当たり150グラム以上含有する場合に限る。)を記載することとなっているので、肥料の種類毎に、これらの成分についての分析値と有害成分の分析値をとりまとめた。

また、検査点数の多い下水汚泥肥料、し尿汚泥肥料、工業汚泥肥料、焼成汚泥肥料及び汚泥発酵肥料については分析値度数分布表を参考掲載した。

2. 当該資料の注意事項

分析値として含有を許される有害成分の最大量(ヒ素50mg/kg、カドミウム5mg/kg、水銀2mg/kg、ニッケル300mg/kg、クロム500mg/kg、鉛100mg/kg)を超えた肥料については、FAMICの検査結果に基づき、生産事業場において出荷の中止、回収、改善対策等の実施の措置がとられ被害の拡大の防止が図られている。

肥料の種類は公定規格において以下のように定められている。当該資料の利用に当たっては、肥料の種類の特性等を踏まえることに注意する必要がある。

(1) 下水汚泥肥料

- 一 下水道の終末処理場から生じる汚泥を濃縮, 消化, 脱水又は乾燥したもの
- 二 一に掲げる下水汚泥肥料に植物質若しくは動物質の原料を混合したもの又はこれを乾燥したもの
- 三 一若しくは二に掲げる下水汚泥肥料を混合したもの又はこれを乾燥したもの

(2) し尿汚泥肥料

- 一 し尿処理施設, 集落排水処理施設若しくは浄化槽から生じた汚泥又はこれらを混合したものを濃縮, 消化, 脱水又は乾燥したもの
- 二 し尿又は動物の排せつ物に凝集を促進する材料又は悪臭を防止する材料を混合し, 脱水又は乾燥したもの
- 三 一若しくは二に掲げるし尿汚泥肥料に植物質若しくは動物質の原料を混合したもの又はこれを乾燥したもの
- 四 一, 二若しくは三に掲げるし尿汚泥肥料を混合したもの又はこれを乾燥したもの

(3) 工業汚泥肥料

- 一 工場若しくは事業場の排水処理施設から生じた汚泥を濃縮, 消化, 脱水又は乾燥したもの
- 二 一に掲げる工業汚泥肥料に植物質若しくは動物質の原料を混合したもの又はこれを乾燥したもの
- 三 一若しくは二に掲げる工業汚泥肥料を混合したもの又はこれを乾燥したもの

(4) 混合汚泥肥料

- 一 下水道汚泥肥料, し尿汚泥肥料若しくは工業汚泥肥料のいずれか二以上を混合したもの又はこれを乾燥したもの
- 二 一に掲げる混合汚泥肥料に植物質若しくは動物質の原料を混合したもの又はこれを乾燥したもの
- 三 一若しくは二に掲げる混合汚泥肥料を混合したもの又はこれを乾燥したもの

(5) 焼成汚泥肥料

下水汚泥肥料, し尿汚泥肥料, 工業汚泥肥料又は混合汚泥肥料を焼成したもの

(6) 汚泥発酵肥料

- 一 下水汚泥肥料, し尿汚泥肥料, 工業汚泥肥料又は混合汚泥肥料をたい積又は攪拌し, 腐熟させたもの
- 二 一に掲げる汚泥発酵肥料に植物質若しくは動物質の原料又は焼成汚泥肥料を混合したものをたい積又は攪拌し, 腐熟させたもの

(7) 水産副産物発酵肥料

魚介類の臓器に植物質又は動物質の原料を混合したものをたい積又は攪拌し, 腐熟させたもの

下水汚泥肥料 ($n=46$)

	平均值	中央値	最大値	最小値
窒素全量 (%)	3.64	3.87	6.89	0.81
りん酸全量 (%)	3.39	3.51	9.92	0.63
加里全量 (%)	0.21	0.16	0.60	0.02
銅全量 (mg/kg)	185	131	784	5
亜鉛全量 (mg/kg)	420	326	1500	73
石灰全量 (%)	2.41	1.50	13.84	0.14
炭素窒素比	6.1	5.7	15.2	4.0
水分 (%)	38.73	23.89	86.33	1.34
ひ素 (mg/kg)	6.8	5.7	43.0	0.3
カドミウム (mg/kg)	1.1	1.1	1.9	0.1
水銀 (mg/kg)	2.3	0.3	87.1	0
ニッケル (mg/kg)	35	26	168	5
クロム (mg/kg)	49	28	338	2
鉛 (mg/kg)	20	19	49	0

し尿汚泥肥料 ($n=274$)

	平均值	中央値	最大値	最小値
窒素全量 (%)	3.33	3.87	7.58	0.02
りん酸全量 (%)	4.10	4.33	16.10	0.02
加里全量 (%)	0.26	0.23	0.92	0
銅全量 (mg/kg)	218	185	1084	1
亜鉛全量 (mg/kg)	604	466	11342	1
石灰全量 (%)	2.70	1.44	46.70	0.01
炭素窒素比	6.3	5.8	30.5	3.1
水分 (%)	38.71	26.77	99.66	0.72
ひ素 (mg/kg)	6.6	5.3	37.0	0
カドミウム (mg/kg)	1.8	1.7	6.2	0
水銀 (mg/kg)	0.7	0.5	6.7	0
ニッケル (mg/kg)	30	23	448	0
クロム (mg/kg)	35	25	440	0
鉛 (mg/kg)	21	19	140	0

工業汚泥肥料 ($n=77$)

	平均値	中央値	最大値	最小値
窒素全量 (%)	1.85	1.01	8.62	0.11
りん酸全量 (%)	1.28	0.68	7.46	0.06
加里全量 (%)	0.25	0.11	1.61	0.01
銅全量 (mg/kg)	48	17	468	0
亜鉛全量 (mg/kg)	145	63	816	0
石灰全量 (%)	1.78	0.25	28.81	0
炭素窒素比	7.8	6.1	32.6	3.7
水分 (%)	64.65	81.91	98.73	0.88
ひ素 (mg/kg)	1.7	1.0	9.6	0
カドミウム (mg/kg)	0.4	0.2	1.6	0
水銀 (mg/kg)	0.1	0.0	1.8	0
ニッケル (mg/kg)	33	18	234	0
クロム (mg/kg)	42	30	357	0
鉛 (mg/kg)	11	6	70	0

混合汚泥肥料 ($n=11$)

	平均値	中央値	最大値	最小値
窒素全量 (%)	3.14	2.83	7.55	0.72
りん酸全量 (%)	3.20	2.14	11.70	0.55
加里全量 (%)	0.32	0.26	0.99	0.04
銅全量 (mg/kg)	182	145	595	21
亜鉛全量 (mg/kg)	406	405	1024	91
石灰全量 (%)	4.03	2.35	14.34	0.10
炭素窒素比	8.0	6.4	16.1	4.8
水分 (%)	37.13	40.66	82.97	1.90
ひ素 (mg/kg)	6.8	3.7	30.0	1.2
カドミウム (mg/kg)	1.0	0.9	1.9	0.1
水銀 (mg/kg)	0.2	0.1	0.9	0
ニッケル (mg/kg)	23	24	30	13
クロム (mg/kg)	41	31	130	14
鉛 (mg/kg)	23	25	50	4

焼成汚泥肥料 ($n=44$)

	平均值	中央値	最大値	最小値
窒素全量 (%)	0.58	0.24	3.00	0.01
りん酸全量 (%)	17.11	16.29	34.91	1.85
加里全量 (%)	1.17	0.93	3.94	0.24
銅全量 (mg/kg)	627	615	1418	0
亜鉛全量 (mg/kg)	1923	1651	5082	0
石灰全量 (%)	8.13	6.83	25.90	1.41
炭素窒素比	9.4	7.4	27.9	1.6
水分 (%)	17.31	12.24	48.79	0.22
ひ素 (mg/kg)	10.6	8.8	36.1	0.1
カドミウム (mg/kg)	2.1	1.8	9.9	0.3
水銀 (mg/kg)	0.1	0.0	1.1	0
ニッケル (mg/kg)	67	65	162	13
クロム (mg/kg)	68	50	391	8
鉛 (mg/kg)	46	39	180	3

汚泥発酵肥料 ($n=628$)

	平均值	中央値	最大値	最小値
窒素全量 (%)	2.50	2.45	7.23	0
りん酸全量 (%)	3.57	3.48	30.00	0
加里全量 (%)	0.73	0.47	5.78	0
銅全量 (mg/kg)	160	116	1200	0
亜鉛全量 (mg/kg)	401	317	3055	0
石灰全量 (%)	3.98	2.08	35.46	0
炭素窒素比	10.1	8.3	33.5	0.2
水分 (%)	34.00	30.82	99.96	1.04
ひ素 (mg/kg)	4.8	3.7	32.0	0
カドミウム (mg/kg)	1.1	0.8	13.0	0
水銀 (mg/kg)	0.3	0.1	2.6	0
ニッケル (mg/kg)	35	26	604	0
クロム (mg/kg)	41	31	370	0
鉛 (mg/kg)	19	14	559	0

水産副産物発酵肥料 ($n=5$)

	平均値	中央値	最大値	最小値
窒素全量 (%)	2.53	1.37	8.13	0.83
りん酸全量 (%)	1.94	1.35	4.72	0.85
加里全量 (%)	0.86	0.78	1.42	0.43
銅全量 (mg/kg)	23	24	41	5
亜鉛全量 (mg/kg)	95	99	174	12
石灰全量 (%)	19.39	22.30	27.74	4.04
炭素窒素比	9.8	10.2	13.9	5.3
水分 (%)	3.70	0.10	35.34	7.50
ひ素 (mg/kg)	0.9	0.0	13.3	1.4
カドミウム (mg/kg)	2.7	0.0	22.0	3.2
水銀 (mg/kg)	3.0	0.0	21.8	2.4
ニッケル (mg/kg)	—	—	—	—
クロム (mg/kg)	—	—	—	—
鉛 (mg/kg)	—	—	—	—

注)1 窒素全量から石灰全量までは現物当たりの分析値, ひ素から鉛までは乾物当たりの分析値である.

2 炭素窒素比は炭素全量(有機炭素)を窒素全量で除した値である.

分析値別度数分布表

窒素全量											
(%)	~0.50	~1.00	~1.50	~2.00	~2.50	~3.00	~3.50	~4.00	~4.50	~5.00	~5.50
肥料の種類											
下水汚泥肥料	0	3	14	1	1	2	0	2	2	4	3
し尿汚泥肥料	14	34	37	6	7	15	11	18	35	32	30
工業汚泥肥料	8	30	23	0	0	2	0	0	1	2	7
焼成汚泥肥料	29	8	1	2	3	1	0	0	0	0	0
汚泥発酵肥料	15	76	84	81	65	88	72	58	35	28	15
りん酸全量											
(%)	~1.00	~2.00	~3.00	~4.00	~5.00	~6.00	~7.00	~8.00	~9.00	~10.00	~11.00
肥料の種類											
下水汚泥肥料	11	5	6	2	12	5	2	1	1	1	0
し尿汚泥肥料	40	47	15	19	39	60	27	11	4	7	1
工業汚泥肥料	53	10	4	4	4	1	0	1	0	0	0
焼成汚泥肥料	0	1	0	1	0	0	3	1	0	3	0
汚泥発酵肥料	109	107	74	69	83	86	57	25	7	7	1
加里全量											
(%)	~0.20	~0.40	~0.60	~0.80	~1.00	~1.20	~1.40	~1.60	~1.80	~2.00	~2.20
肥料の種類											
下水汚泥肥料	25	15	6	0	0	0	0	0	0	0	0
し尿汚泥肥料	124	86	53	9	2	0	0	0	0	0	0
工業汚泥肥料	54	9	4	4	2	1	1	1	1	0	0
焼成汚泥肥料	0	1	4	10	9	2	2	8	3	3	1
汚泥発酵肥料	108	158	128	64	36	24	20	14	13	8	13
銅全量											
(mg/kg)	~100	~200	~300	~400	~500	~600	~700	~800	~900	~1000	~1100
肥料の種類											
下水汚泥肥料	17	17	5	2	0	2	1	2	0	0	0
し尿汚泥肥料	91	60	57	31	13	10	3	3	4	1	1
工業汚泥肥料	68	3	5	0	1	0	0	0	0	0	0
焼成汚泥肥料	3	2	2	5	6	3	4	8	4	1	2
汚泥発酵肥料	288	149	107	36	28	10	3	2	2	1	0
亜鉛全量											
(mg/kg)	~300	~600	~900	~1200	~1500	~1800	~2100	~2400	~2700	~3000	~3300
肥料の種類											
下水汚泥肥料	21	16	6	1	2	0	0	0	0	0	0
し尿汚泥肥料	105	61	67	22	6	3	2	2	2	0	0
工業汚泥肥料	65	10	2	0	0	0	0	0	0	0	0
焼成汚泥肥料	3	1	2	3	10	7	2	3	2	2	3
汚泥発酵肥料	306	161	118	29	8	4	1	0	0	0	1
炭素窒素比											
	~2.0	~4.0	~6.0	~8.0	~10.0	~12.0	~14.0	~16.0	~18.0	~20.0	~22.0
肥料の種類											
下水汚泥肥料	0	2	31	8	3	0	1	1	0	0	0
し尿汚泥肥料	0	4	158	82	23	3	1	1	1	0	0
工業汚泥肥料	0	5	32	22	6	1	4	0	2	1	0
焼成汚泥肥料	10	2	10	6	4	6	0	2	2	0	0
汚泥発酵肥料	8	17	132	143	78	67	58	36	24	22	14
水分											
(%)	~5.0	~10.0	~15.0	~20.0	~25.0	~30.0	~35.0	~40.0	~45.0	~50.0	~55.0
肥料の種類											
下水汚泥肥料	3	2	9	6	5	3	0	2	0	1	0
し尿汚泥肥料	18	31	28	26	24	21	19	11	4	6	5
工業汚泥肥料	5	8	3	1	1	1	0	0	0	0	3
焼成汚泥肥料	20	1	1	2	5	0	2	6	2	4	0
汚泥発酵肥料	3	14	37	55	78	117	80	58	50	36	32

~6.00	~6.50	~7.00	~7.50	~8.00	~8.50	~9.00	9以上	肥料の種類
4	5	5	0	0	0	0	0	下水汚泥肥料
23	9	2	0	1	0	0	0	し尿汚泥肥料
0	0	0	1	2	0	1	0	工業汚泥肥料
0	0	0	0	0	0	0	0	焼成汚泥肥料
7	2	1	1	0	0	0	0	汚泥発酵肥料

~12.00	~13.00	~14.00	~15.00	~16.00	~17.00	~18.00	18以上	肥料の種類
0	0	0	0	0	0	0	0	下水汚泥肥料
2	1	0	0	0	1	0	0	し尿汚泥肥料
0	0	0	0	0	0	0	0	工業汚泥肥料
1	2	3	5	2	0	3	19	焼成汚泥肥料
1	1	0	0	0	0	0	1	汚泥発酵肥料

~2.40	~2.60	~2.80	~3.00	~3.20	~3.40	~3.60	3.6以上	肥料の種類
0	0	0	0	0	0	0	0	下水汚泥肥料
0	0	0	0	0	0	0	0	し尿汚泥肥料
0	0	0	0	0	0	0	0	工業汚泥肥料
0	0	0	0	0	0	0	1	焼成汚泥肥料
11	9	9	3	4	2	0	4	汚泥発酵肥料

~1200	~1300	~1400	~1500	~1600	~1700	~1800	1800以上	肥料の種類
0	0	0	0	0	0	0	0	下水汚泥肥料
0	0	0	0	0	0	0	0	し尿汚泥肥料
0	0	0	0	0	0	0	0	工業汚泥肥料
0	1	2	1	0	0	0	0	焼成汚泥肥料
2	0	0	0	0	0	0	0	汚泥発酵肥料

~3600	~3900	~4200	~4500	~4800	~5100	~5400	5400以上	肥料の種類
0	0	0	0	0	0	0	0	下水汚泥肥料
0	0	0	1	0	1	1	1	し尿汚泥肥料
0	0	0	0	0	0	0	0	工業汚泥肥料
2	2	1	0	0	1	0	0	焼成汚泥肥料
0	0	0	0	0	0	0	0	汚泥発酵肥料

~24.0	~26.0	~28.0	~30.0	~32.0	~34.0	~36.0	36以上	肥料の種類
0	0	0	0	0	0	0	0	下水汚泥肥料
0	0	0	0	1	0	0	0	し尿汚泥肥料
1	1	0	0	1	1	0	0	工業汚泥肥料
0	1	1	0	0	0	0	0	焼成汚泥肥料
12	7	6	1	2	1	0	0	汚泥発酵肥料

~60.0	~65.0	~70.0	~75.0	~80.0	~85.0	~90.0	90以上	肥料の種類
0	0	0	1	4	6	4	0	下水汚泥肥料
1	2	1	4	20	28	15	10	し尿汚泥肥料
0	0	4	2	6	12	24	7	工業汚泥肥料
0	0	0	0	0	0	0	0	焼成汚泥肥料
20	13	11	8	3	2	0	8	汚泥発酵肥料

分析値別度数分布表

		分析値別度数分布表										
		ひ素										
(mg/kg)	肥料の種類	～5	～10	～15	～20	～25	～30	～35	～40	～45	～50	50以上
	下水汚泥肥料	18	22	3	2	0	0	0	0	1	0	0
	し尿汚泥肥料	125	109	26	5	3	3	2	1	0	0	0
	工業汚泥肥料	70	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	焼成汚泥肥料	11	14	8	7	3	0	0	1	0	0	0
	汚泥発酵肥料	392	177	40	14	2	2	1	0	0	0	0
		水銀										
(mg/kg)	肥料の種類	～0.2	～0.4	～0.6	～0.8	～1.0	～1.2	～1.4	～1.6	～1.8	～2.0	2以上
	下水汚泥肥料	20	9	7	7	1	0	1	0	0	0	1
	し尿汚泥肥料	54	52	45	47	30	17	13	4	6	2	4
	工業汚泥肥料	69	2	4	0	0	0	0	1	0	1	0
	焼成汚泥肥料	39	2	1	1	0	1	0	0	0	0	0
	汚泥発酵肥料	362	80	76	51	34	9	9	4	1	1	1
		クロム										
(mg/kg)	肥料の種類	～50	～100	～150	～200	～250	～300	～350	～400	～450	～500	500以上
	下水汚泥肥料	36	5	2	0	2	0	1	0	0	0	0
	し尿汚泥肥料	239	22	5	4	2	0	1	0	1	0	0
	工業汚泥肥料	54	16	6	0	0	0	0	1	0	0	0
	焼成汚泥肥料	24	11	7	1	0	0	0	1	0	0	0
	汚泥発酵肥料	462	133	16	10	1	2	2	1	0	0	0
		鉛										
(mg/kg)	肥料の種類	～10	～20	～30	～40	～50	～60	～70	～80	～90	～100	100以上
	下水汚泥肥料	6	18	16	3	3	0	0	0	0	0	0
	し尿汚泥肥料	50	111	62	28	8	8	3	1	0	1	2
	工業汚泥肥料	49	18	4	3	1	1	1	0	0	0	0
	焼成汚泥肥料	2	5	5	11	7	5	4	1	1	1	2
	汚泥発酵肥料	257	164	114	47	18	12	5	4	2	1	4
		カドミウム										
(mg/kg)	肥料の種類	～1.0	～2.0	～3.0	～4.0	～5.0	5.0以上					
	下水汚泥肥料	19	27	0	0	0	0					
	し尿汚泥肥料	47	128	74	16	8	1					
	工業汚泥肥料	68	9	0	0	0	0					
	焼成汚泥肥料	11	17	6	6	2	2					
	汚泥発酵肥料	363	191	54	14	4	2					
		ニッケル										
(mg/kg)	肥料の種類	～50	～100	～150	～200	～250	～300	300以上				
	下水汚泥肥料	40	4	1	1	0	0	0				
	し尿汚泥肥料	248	19	3	3	0	0	1				
	工業汚泥肥料	64	9	2	1	1	0	0				
	焼成汚泥肥料	13	27	3	1	0	0	0				
	汚泥発酵肥料	526	64	22	13	1	0	1				

肥料研究報告編集委員

委員長 杉浦 勝明

副委員長 片山 信浩

阿部 文浩

白井 裕治

加島 信一

田村 勉

坂上 光一

水野 和俊

柴田 政人

吉岡 和之

下村 正之

肥料研究報告 第2号

発行 独立行政法人農林水産消費安全技術センター
埼玉県さいたま市中央区新都心2番地1
さいたま新都心合同庁舎検査棟

TEL 048-601-1175

FAX 048-601-1179

<http://www.famic.go.jp/>

平成 21 年 12 月

編集 肥料研究報告編集委員会

印刷 名取印刷有限会社
東京都新宿区新小川町 7-11
TEL 03-3260-4767