

# 肥料研究報告

第3号

2010年

## Research Report of Fertilizer

Vol. 3  
2010



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

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。FAMIC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、肥料・農薬・飼料等の生産資材から食品までの検査・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。しかしながら、汚泥肥料には有害な重金属を含有する恐れが高いため検査・分析の比重が高まっております。農林水産省では汚泥肥料中の重金属について、生産業者が自主的に管理するための手引書を定めました。それに伴い生産業者は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取り組みが必要となります。

「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、全国肥料品質保全協議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とともに、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くこと等を目的として平成20年度に第1号を刊行いたしました。今般、平成21年度に得られた成果を中心に収録した第3号を発行いたしましたので、関係各位の業務の参考にしていただくと共に、お気づきの点がありましたらご指摘いただければ幸いです。

平成22年12月

独立行政法人農林水産消費安全技術センター  
理事長 吉羽 雅昭

# 肥料研究報告 第3号

- 2010 -

## 目次

### <試験法等の検討及び妥当性確認>

1-1 燃焼法による無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	1
1-2 燃焼法による肥料中の窒素全量測定 -共同試験成績-	相澤真理子, 関根優子, 白井裕治	11
2 シリカゲル肥料中の可溶性けい酸測定 -ふっ化カリウム法の適用-	橋本健志, 清水 昭, 岡田かおり	19
3 硫黄化合物肥料中の硫黄分全量測定	杉村 靖, 井塚進次郎	25
4 焼成汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロム測定 -無機質肥料の分解法の適用-	顯谷久典, 竹葉佳己	30
5 肥料中の硝酸化成抑制材ジシアンジアミド測定 -高速液体クロマトグラフ法の改良-	齊木雅一	43
6 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計(LC/MS/MS)によるたい肥及び汚泥肥料中のクロピラリド測定	八木寿治, 関根優子, 白井裕治	51

### <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 -抽出法の検討-	井塚進次郎, 及川裕美, 白井裕治, 阿部文浩, 藤田 卓	60
--------------------------------------	-------------------------------	----

### <試験成績の信頼性確保関連>

8 2009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	八木寿治, 白澤優子, 相澤真理子, 清水 昭, 井上智江, 八木啓二, 白井裕治, 上沢正志	73
---	--	----

9	2009年度 肥料認証標準物質の開発 ―汚泥発酵肥料 FAMIC-C-09― ..... 廣井利明, 八木寿治, 井塚進次郎, 関根優子, 及川裕美, 添田英雄, 阿部文浩, 白井裕治, 柴田政人 .....	95
<技術レポート>		
10	汚泥肥料, たい肥及び有機質肥料中の主要な成分等の試験法の系統化 ..... 加藤公栄, 義本将之, 白井裕治 .....	107
11	汚泥肥料及びたい肥中の有機炭素試験法の妥当性確認 ―二クロム酸酸化操作の評価― ..... 白井裕治, 関根優子, 廣井利明 .....	117
12	高速液体クロマトグラフ法による肥料中の硝酸化成抑制材試験法の妥当性確認 ―検量線の評価― ..... 白澤優子 .....	123
13	高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(HR-GC/MS)による焼成又は熔融処理された肥料中の ダイオキシン類測定法の評価 ..... 廣井利明, 白井裕治, 八木寿治 .....	130

# Research Report of Fertilizer Volume 3

– 2010 –

## Index

### <Development and Validation for Determination Methods>

- 1-1 Validation of a Combustion Method for Determination of Total Nitrogen Content in Inorganic Fertilizer  
..... Mariko AIZAWA and Yuji SHIRAI ..... 1
- 1-2 Determination of Total Nitrogen content in Fertilizer by a Combustion Method: A Collaborative Study  
..... Mariko AIZAWA ,Yuko SEKINE and Yuji SHIRAI ..... 11
- 2 Validation of a Method of Potassium Fluoride for Determination of Sodium Hydroxide-Soluble Silicic Acid in Silica Gel Fertilizer  
..... Takeshi HASHIMOTO, Akira SHIMIZU and Kaori OKADA ..... 19
- 3 Method validation of Redox Titration for Determination of Sulfur content (as Sulfur trioxide) in Fertilizers of Ferrous sulfate and its mixture materials  
..... Yasushi SUGIMURA and Shinjiro IZUKA ..... 25
- 4 Validation of Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Cadmium, Lead, Nickel and Chromium in Burned Sludge Fertilizer  
..... Hisanori ARAYA and Yoshimi TAKEBA ..... 30
- 5 Development of High Performance Liquid Chromatography for Determination of Dicyandiamide as a Nitrification Inhibitor in Fertilizer  
..... Masakazu SAIKI ..... 43
- 6 Determination of Clopyralid in Fertilizer by Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS)  
..... Toshiharu YAGI, Yuko SEKINE and Yuji SHIRAI ..... 51

### <Investigation and Research>

- 7 Determination of Elution Forms of Cadmium in Sludge Fertilizers using Atomic Absorption Spectrometry  
..... Shinjiro IZUKA, Yumi OIKAWA, Yuji SHIRAI, Fumihiro ABE  
and Taku FUJITA ..... 60

< Assurance Practices for Reliable Analytical Data >

- 8 Result of Proficiency Testing for Determination of Major Components and Harmful Elements of Ground Fertilizers Conducted in Fiscal Year 2009  
..... Toshiharu YAGI, Yuko SHIRASAWA, Mariko AIZAWA, Akira SHIMIZU,  
Tomoe INOUE, Keiji YAGI, Yuji SHIRAI and Masashi UWASAWA ..... 73
- 9 Preparation of Fertilizer Certified Reference Materials for Determination of Major Components and Harmful Elements: Composted Sludge Fertilizer (FAMIC-C-09)  
..... Toshiaki HIROI, Toshiharu YAGI, Shinjiro IZUKA, Yuko SEKINE,  
Hiromi OIKAWA, Hideo SOETA, Fumihiro ABE, Yuji SHIRAI  
and Masato SHIBATA ..... 95

< Technical Report >

- 10 Systematization of Determination Methods of Major Components in Sludge Fertilizer, Compost and Organic Fertilizer  
..... Kimie KATO, Masayuki YOSHIMOTO and Yuji SHIRAI ..... 107
- 11 Validation of a Determination Method for Organic Form Carbon in sludge Fertilizer and Compost: Evaluation of Dichromic Acid Oxidation Procedure  
..... Yuji SHIRAI, Yuko SEKINE, and Toshiaki HIROI ..... 117
- 12 Validation of a Liquid Chromatographic (HPLC) Method for Determination of Nitrification Inhibitors: Evaluation of Calibration curve  
..... Yuko SHIRASAWA ..... 123
- 13 Evaluation of Determination of Dioxins in Burned or Fused Fertilizer Using a High Resolution Gas Chromatograph/Mass Spectrometer (HR-GC/MS)  
..... Toshiaki HIROI , Yuji SHIRAI and Toshiharu YAGI ..... 130

## 1-1 燃焼法による無機質肥料中の窒素全量測定

ー適用範囲拡大ー

相澤真理子<sup>1</sup>, 白井裕治<sup>2</sup>

キーワード 窒素全量, 無機質肥料, 燃焼法, ケルダール法

### 1. はじめに

普通肥料及び特殊肥料の主成分等の定量法は農林水産省の告示により制定されており, 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<sup>1, 2)</sup>. しかしながら, ケルダール法では試料の分解時に硫酸, 分解液の蒸留時に水酸化ナトリウム溶液を用いることから, ドラフト等の設備が必要とされ, 試薬及び廃液の適正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<sup>3)</sup>, 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.

既に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, 燃焼法について, ISO/IEC 17025<sup>4)</sup>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, 併行試験, 定量下限の確認を実施し, 満足する結果が得られた<sup>5)</sup>. 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<sup>6)</sup>を参考に共同試験を実施し, 満足する成績であったことを報告<sup>7)</sup>し, 平成 19 年度肥料等技術検討会の審議を受け, 汚泥肥料中の窒素全量試験法は肥料等試験法に収載された. また, 有機質肥料中の窒素全量試験法についての適用を目的とし, 汚泥肥料と同じくケルダール法との比較試験を行い, 併行試験を実施し燃焼法の妥当性が確認された<sup>8)</sup>.

今回, 適用範囲の更なる拡大を目的とし, 燃焼法とケルダール法により測定された無機質肥料中の窒素全量の測定値を比較し, 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

無機質肥料(計 15 種類 36 点)を収集して分析に供した. 内訳は次のとおりである.

固形状の複合肥料等として, 化成肥料(9 点), 配合肥料(4 点), 家庭園芸用複合肥料(1 点), 副産複合肥料(1 点)及び指定配合肥料(7 点)を用いた. 窒素質肥料として, 尿素(2 点), ホルムアルデヒド加工尿素肥料(1 点), イソブチルアルデヒド縮合尿素(1 点), 硫酸グアニル尿素(1 点), アセトアルデヒド縮合尿素(1 点), メチロール尿素重合肥料(1 点)及び石灰窒素(1 点)を用いた. 液状肥料として, 液状複合肥料(4 点), 家庭園芸用複合肥料(1 点)及び液状窒素肥料(1 点)を用いた.

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> 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

## 2) 装置及び器具

燃焼法全窒素測定装置に住化分析センター製 SUMIGRAPH NC-220F を用いた。また、無機質肥料では硫黄及び塩化物を高濃度含有するものが多く、S/X 除去能強化反応管を搭載して測定した。この反応管は、1点あたり測定試料中の硫黄及びハロゲンの除去量は最大 30~35 mg、累積除去能力は 5,000~7,000 mg である。

## 3) 試料の調製

固形状の肥料は、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、超遠心粉砕機で目開き 500  $\mu\text{m}$  のふるいを通すように粉砕し、よく混合して分析用試料を調製した。

また、液状肥料は、200 mL の容器に入れて密封し、分析時まで常温で保存した。

## 4) 燃焼法による窒素全量の測定

株式会社住化分析センター大阪事業所において、燃焼法全窒素測定装置を用い燃焼法により窒素全量の測定を以下のとおり行った。

### (1) 検量線の作成

3.1), 3.2), 3.3), 3.4) 及び 3.6) において 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。3.5) においては供した試料が液状肥料であることから、L-アラニン(試薬特級) 2.5w/v% 水溶液(窒素全量 0.391%)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。

### (2) 試料の測定

3.1), 3.2), 3.3) 及び 3.4) では固形状の複合肥料等及び窒素質肥料について分析試料約 0.1 g を 0.1 mg の桁まで量り、(1)と同様に分析試料中の窒素全量を測定した。3.5) では分析試料約 0.3 g を 0.1 mg の桁まで量り、(1)と同様に分析試料中の窒素全量を測定した。3.6) では分析試料 0.02~0.5 g の間で段階的に分析試料を 0.1 mg の桁まで量り、(1)と同様に分析試料中の窒素全量を測定した。

標準品として DL-アスパラギン酸を用いた際には、標準品に対して無機質肥料は有機物含有量が少なく、原料中に分析試料の燃焼に影響を及ぼすものがあると考えられ、燃焼効率を高めるために、分析試料に特級試薬スクロース(窒素全量 0.005 % 以下)を添加して測定した。

## 5) ケルダール法による窒素全量の測定

肥料等試験法に従って分析試料中の窒素全量を測定した<sup>9)</sup>。すなわち、硝酸性窒素を含有する肥料については、配合肥料(1点)は還元鉄-ケルダール分解法、配合肥料(1点)は蒸留法によりアンモニア性窒素、デバルダ合金-蒸留法により硝酸性窒素を測定しアンモニア性窒素及び硝酸性窒素の含量を算出して窒素全量とした。また、液状肥料については全てデバルダ合金-ケルダール分解法、その他の肥料についてはケルダール分解法により窒素全量を測定した。



表1 燃焼法全窒素測定装置の分析条件

燃焼ガス	高純度酸素, 純度99.9999 %以上, 流量200 mL/min
キャリアガス	高純度ヘリウム, 純度99.9995 %以上, 流量75 mL/min
分離カラム	シリカゲル系ステンレスカラム
反応管	S/X除去能力強化反応管 <sup>1)</sup>
検出部	熱伝導度検出器(TCD)
温度条件	
反応炉温度	870 °C
還元炉温度	600 °C
カラム槽温度	85 °C
検出器温度	100 °C
標準試料量	
DL-アスパラギン酸	約300 mg
L-アラニン2.5w/v%水溶液 <sup>2)</sup>	約500 mg(窒素全量0.391 %)
試料量	100 mg～300 mg程度
スクロース <sup>3)</sup> 添加量	180～300 mg程度

1) 硫黄及びハロゲンの除去量が最大30～35 mg, 累積除去能力が5,000～7,000 mgである

2) 3.5)の試験における標準試料及びその量である

3) 試葉特級(窒素全量0.005 %以下). 3.5)の試験においては添加していない

### 3. 結果及び考察

#### 1) 燃焼法(スクロース無添加)と従来法の比較

固形状の複合肥料等について, 表 1 に示した条件下で燃焼法及びケルダール法により肥料中の窒素全量を測定し得られた測定値を比較した結果, 配合肥料及び家庭園芸用複合肥料で各 1 点, ケルダール法による測定値に対して燃焼法による測定値(平均値)が93 % 及び95 % と低い値となった(表 2). このうち, 配合肥料には硫酸加里苦土(硫酸カリウムと硫酸マグネシウムの複塩)が原料として使用されており, その配合割合が 14 % である. また, 家庭園芸用複合肥料は効果発現促進材として酸化鉄(FeO)が使用されており, その割合が 46 % と高い. このように, 無機質肥料の原料中には分析試料の燃焼に影響を及ぼすものがあると考えられ, 測定値に差が生じたと推察された.

#### 2) 燃焼法におけるスクロース添加時と無添加時の測定値の比較

3.1)の結果から, 燃焼法において燃焼効率を高めるため, 固形状の複合肥料等について, 分析試料にスクロースを添加して窒素全量を測定した. その結果, 3.1)において燃焼法とケルダール法で測定値に差がみられた配合肥料及び家庭園芸用複合肥料で, ケルダール法による測定値に対する測定値の割合が99 % 及び100 % とケルダール法と同等の測定値が得られた.

その他の肥料については, スクロース添加の有無にかかわらず, ケルダール法による測定値と同等の測定値が得られた(表 2). スクロースを添加して 3 点併行で測定し得られた平均値とスクロースを添加せず分析試料のみを供し 3 点併行で測定し得られた平均値を比較したところ, 両者の窒素全量の測定値の間に高い相関( $r = 0.999$ ,  $y = 1.005x - 0.042$ )が認められた(図 1).

### 3) 燃焼法(スクロース添加)と従来法との比較

固形状の複合肥料等、窒素質肥料及び液状肥料について、分析試料にスクロースを添加し燃焼法により窒素全量を3点併行で測定し得られた値からランダムに1つ選択した値とケルダール法により1点測定し得られた測定値を比較した。燃焼法による分析試料中の窒素全量の測定値の範囲は0.60~46.53%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98~105% (平均値100.5%)及び-0.20~0.39% (平均値0.05%)であった。両者の窒素全量の測定値の間に高い相関( $r = 1.000$ ,  $y = 1.004x + 0.000$ )が認められた(図2-1)。

肥料の種類区別では、固形状の複合肥料等において、燃焼法による分析試料中の窒素全量の測定値の範囲は3.88~18.34%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98~105% (平均値100.3%)及び-0.20~0.22% (平均値0.00%)であった。両者の窒素全量の測定値の間に高い相関( $r = 1.000$ ,  $y = 0.985x + 0.137$ )が認められた(図2-2)。窒素質肥料において、燃焼法による分析試料中の窒素全量の測定値の範囲は15.65~46.53%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100~101% (平均値100.5%)及び-0.11~0.39% (平均値0.15%)であった。両者の窒素全量の測定値の間に高い相関( $r = 1.000$ ,  $y = 1.004x + 0.020$ )が認められた(図2-3)。液状肥料において、燃焼法による分析試料中の窒素全量の測定値の範囲は0.60~16.10%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100~104% (平均値101.6%)及び0.00~0.33% (平均値0.13%)であった。両者の窒素全量の測定値の間に高い相関( $r = 1.000$ ,  $y = 1.020x - 0.010$ )が認められた(図2-4)。

表2 燃焼法におけるスクロース添加の有無による測定値の比較

肥料の種類	ケルダール法 測定値 <sup>1)</sup> (%)	燃焼法			
		スクロース無添加		スクロース添加	
		平均測定値 <sup>2)</sup> (%)	割合 <sup>3)</sup> (%)	平均測定値 <sup>2)</sup> (%)	割合 <sup>3)</sup> (%)
化成肥料1	13.99	13.77	98	13.85	99
化成肥料2	6.82	6.74	99	6.77	99
化成肥料3	18.33	18.27	100	18.30	100
化成肥料4	8.83	8.73	99	8.76	99
化成肥料5	9.16	9.01	98	8.98	98
化成肥料6	6.74	6.75	100	6.76	100
化成肥料7	5.94	6.04	102	6.00	101
化成肥料8	8.75	8.80	101	8.76	100
化成肥料9	13.62	13.34	98	13.44	99
指定配合肥料1	6.61	6.70	101	6.67	101
指定配合肥料2	8.40	8.47	101	8.41	100
指定配合肥料3	5.04	5.20	103	5.20	103
指定配合肥料4	10.68	10.58	99	10.61	99
指定配合肥料5	9.52	9.58	101	9.58	101
指定配合肥料6	11.08	11.07	100	11.06	100
指定配合肥料7	7.92	7.82	99	7.88	100
配合肥料1	4.86	5.12	105	5.05	104
配合肥料2	14.70	14.59	99	14.61	99
配合肥料3	12.36	11.45	93	12.26	99
配合肥料4	3.86	3.88	101	3.89	101
家庭園芸用複合肥料	5.11	4.83	95	5.09	100
副産複合肥料	10.81	10.97	101	10.99	102

1) 1点測定し得られた値

2) 3点併行で測定し得られた値の平均値

3) ケルダール法による測定値に対する測定値の割合 (燃焼法測定値/ケルダール法測定値×100%)

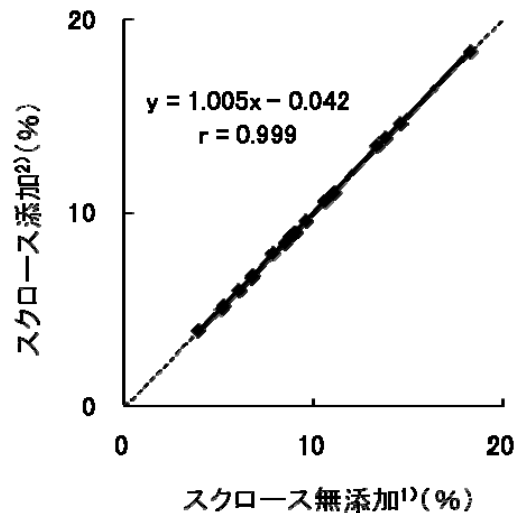


図 1 燃焼法によるスクロース添加とスクロース無添加条件における窒素全量測定値の比較

(表 2 における配合肥料 3 及び家庭園芸用複合肥料を除いた複合肥料等)

- 1) 分析試料にスクロースを添加せず 3 点併行で測定し得られた値の平均値
- 2) 分析試料にスクロースを添加し 3 点併行で測定し得られた値の平均値

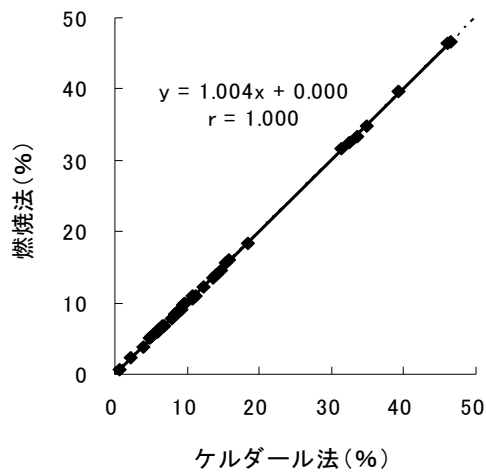


図 2-1 燃焼法(スクロース添加)とケルダール法による窒素全量測定値の比較(総合)

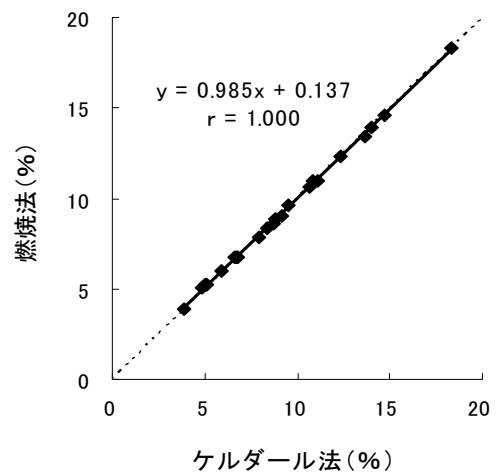


図 2-2 燃焼法(スクロース添加)とケルダール法による窒素全量測定値の比較(複合肥料等(固形状))

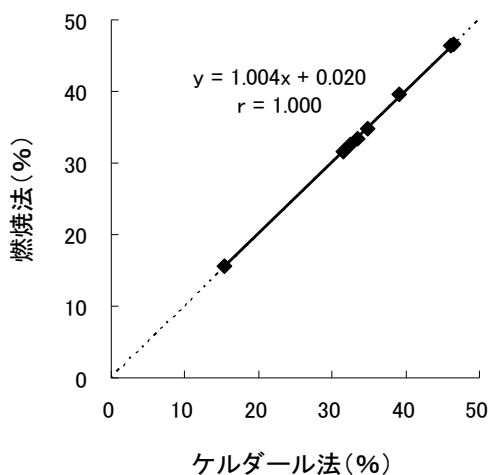


図 2-3 燃焼法(スクロース添加)とケルダール法による窒素全量測定値の比較(窒素質肥料)

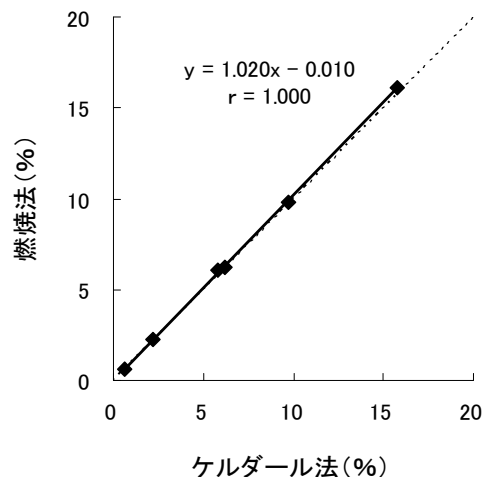


図 2-4 燃焼法(スクロース添加)とケルダール法による窒素全量測定値の比較(液状肥料)

#### 4) 燃焼法による窒素全量測定のパラレル試験

固形状の複合肥料等, 窒素質肥料及び液状肥料について, 窒素全量を 3 点併行で測定して得られた結果を表 3 に示した. 窒素全量が 0.60~46.56 % (平均値) で, 標準偏差は 0.002~0.17 %, 相対標準偏差は 0.03~2.0 % と, 良好な併行精度が得られた.

肥料の種類区別では, 固形状の複合肥料等では, 窒素全量が 3.92~18.30 % (平均値) で, 標準偏差は 0.01~0.17 %, 相対標準偏差は 0.3~2.0 % と, 良好な併行精度が得られた. 窒素質肥料では, 窒素全量が 15.65~46.56 % (平均値) で, 標準偏差は 0.01~0.05 %, 相対標準偏差は 0.03~0.2 % と, 良好な併行精度が得られた. 液状肥料では, 窒素全量が 0.60~16.08 % (平均値) で, 標準偏差は 0.002~0.03 %, 相対標準偏差は 0.1~0.4 % と, 良好な併行精度が得られた.

表3 燃焼法による肥料中の窒素全量の併行試験

肥料の種類	平均値 <sup>1)</sup>		標準偏差		相対標準偏差	
	(%)		(%)		(%)	
	最小値 <sup>2)</sup>	最大値 <sup>3)</sup>	最小値 <sup>2)</sup>	最大値 <sup>3)</sup>	最小値 <sup>2)</sup>	最大値 <sup>3)</sup>
(複合肥料等)						
化成肥料	6.00	18.30	0.04	0.10	0.3	1.2
指定配合肥料	5.20	11.06	0.02	0.17	0.3	1.5
配合肥料	3.92	14.61	0.04	0.17	0.4	2.0
家庭園芸用複合肥料	-	5.09	-	0.10	-	1.9
副産複合肥料	-	10.99	-	0.01	-	0.1
(窒素質肥料)						
尿素	46.45	46.56	0.04	0.05	0.1	0.1
ホルムアルデヒド加工尿素肥料	-	39.59	-	0.01	-	0.0
イソブチルアルデヒド縮合尿素	-	32.51	-	0.03	-	0.1
硫酸グアニル尿素	-	34.82	-	0.02	-	0.0
アセトアルデヒド縮合尿素	-	31.67	-	0.03	-	0.1
メチロール尿素重合肥料	-	33.37	-	0.03	-	0.1
石灰窒素	-	15.65	-	0.03	-	0.2
(液状体肥料)						
液状複合肥料	2.24	16.08	0.01	0.03	0.1	0.3
家庭園芸用複合肥料	-	0.60	-	0.00	-	0.4
液状窒素肥料	-	9.87	-	0.03	-	0.3

1) 3点併行で測定し得られた値の平均値

2) 数銘柄の肥料から得られた値のうち最小値

3) 数銘柄の肥料から得られた値のうち最大値,または1銘柄の肥料から得られた値

### 5) 定量下限の確認

液状の家庭園芸用複合肥料について、燃焼法により窒素全量を10点併行で測定して得られた定量下限の確認結果を表4に示した。平均定量値は0.423%であり、その標準偏差は0.001%であった。定量下限値は(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<sup>10)</sup>ので、本法の定量下限値及び検出下限は0.01%程度及び0.004%程度と推定された。

表4 定量下限確認試験の結果

試料名	平均定量値 <sup>1)</sup>	標準偏差	定量下限の	検出下限の
	(%)	(%)	推定 <sup>2)</sup> (%)	推定 <sup>3)</sup> (%)
家庭園芸用複合肥料	0.423	0.001	0.01	0.004

1) 10点併行で測定し得られた値の平均値

2) 標準偏差×10

3) 標準偏差×2×t(n-1,0.05)

### 6) 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、燃焼法により本装置で無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。

有機質の原料が配合されていない化成肥料及び有機質肥料が配合された指定配合肥料を用いて、0.02～0.5gの間で段階的に試料を量り、窒素全量を3回点併行で分析した結果を表5-1及び5-2に示した。

化成肥料では、標準偏差は 0.02～0.08 % であった。また、指定配合肥料では、標準偏差は 0.03～0.08 % であった。また、各試料量において得られた窒素全量測定値の平均値は、t検定の結果、有意水準 5 % で有意な差はみられなかった。これらの結果から、無機質肥料を本装置で測定する際、試料量は 0.02～0.5 g まで供することが可能であることが確認された。

表5-1 化成肥料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 <sup>1)</sup> (%)	標準偏差 (%)	相対標準偏差 (%)
0.02	14.68	0.08	0.5
0.05	14.70	0.08	0.5
0.1	14.70	0.07	0.4
0.2	14.73	0.02	0.1
0.5	14.78	0.02	0.1

1) 3点併行で測定した値の平均値

表5-2 指定配合肥料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 <sup>1)</sup> (%)	標準偏差 (%)	相対標準偏差 (%)
0.02	6.27	0.06	0.9
0.05	6.27	0.08	1.2
0.1	6.26	0.04	0.6
0.2	6.20	0.03	0.5
0.5	6.20	0.03	0.5

※脚注1)は表5-1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無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、酸化鉄や硫酸加里苦土が多く含まれる肥料は、試料のみを燃焼させて得られた測定値がケルダール法による測定値に対して低くなった。分析試料にスクロースを添加し燃焼効率を高めたところ、ケルダール法による測定値と同等の測定値が得られた。さらに、スクロース添加条件とスクロース無添加条件での測定値を比較した結果、高い相関関係( $r = 0.999$ ,  $y = 1.008x - 0.013$ )があり、その他の肥料についてはスクロース添加の有無にかかわらず、ケルダール法による測定値と同等の測定値が得られた。

また、分析試料にスクロースを添加し燃焼法により得られた測定値をケルダール法と比較した結果、両方法間に高い相関関係( $r = 1.000$ ,  $y = 1.004x + 0.000$ )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。また、燃焼法による併行試験の結果、標準偏差は 0.002～0.17 %、相対標準偏差は 0.03～2.0 % と良好な併行精度が得られ、液状の家庭園芸用複合肥料で定量下限は 0.01 %、適切な試料量は 0.02～0.5 g であることが確認された。

#### 謝 辞

この試験の実施において燃焼法による窒素全量測定にあたり、株式会社住化分析センター大阪事業所松本孝春部長、松井精司様には多大なるご協力を賜りましたことを感謝いたします。

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
- 4) ISO/IEC17025: General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. (2005)
- 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 ー共同試験成績ー,肥料研究報告, **1**, 18~24, (2008)
- 8) 相澤真理子,白井裕治:燃焼法による有機質肥料中の窒素全量測定 ー適用範囲拡大ー,肥料研究報告, **2**, 6~11, (2009)
- 9) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法 (2010)  
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/bunseki/sub9.html>>
- 10) 環境省水・大気環境局水環境課:要調査項目等調査マニュアル(水質,底質,水生生物), p.8~11, (2008)

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

Mariko AIZAWA<sup>1</sup> and Yuji SHIRAI<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sendai Regional Center

<sup>2</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

We validated a combustion method for determination of total nitrogen content in inorganic fertilizer. A total of 15 kinds of fertilizers were analyzed by the combustion method and the Kjeldahl method. The results indicated that the combustion method tends to measure values lower than the Kjeldahl method in some fertilizers containing a large amount of incombustible material. We add to these fertilizers sucrose as a carbon source to a test portion and analyzed them by the combustion method. The values of total nitrogen content obtained by the combustion method agreed with those obtained by the Kjeldahl method over the range of 0.60~46.56 %. In the case of the combustion method with sucrose, standard deviations (SD) of 0.002 to 0.17 % and relative standard deviations (RSD) of 0.03 to 2.0 % were obtained from 3 replicate analysis of 36 samples of different inorganic fertilizers over the range of 0.60~46.56 %. On the basis of 10 replicate measurements of liquid fertilizer sample the limit of quantitative (LOQ) value were assessed at 0.01 %.

*Key words* total nitrogen, inorganic fertilizer, combustion method, Kjeldahl method

(Research Report of Fertilizer, **3**, 1~10, 2010)



## 1-2 燃焼法による肥料中の窒素全量測定

— 共同試験成績 —

相澤真理子<sup>1</sup>, 関根優子<sup>2</sup>, 白井裕治<sup>2</sup>

キーワード 窒素全量, 有機質肥料, 無機質肥料, 燃焼法, 共同試験

### 1. はじめに

平成 19 年度に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、燃焼法について、ISO/IEC 17025<sup>1)</sup>で要求されている方法の妥当性確認として公定法(肥料分析法(1992年版))<sup>2)</sup>との比較試験を行うとともに、併行試験、定量下限の確認を実施し、満足する結果が得られた<sup>3)</sup>。また、試験所間比較について共同試験を実施し、満足する成績であったことを報告<sup>4)</sup>し、平成 19 年度肥料等技術検討会の審議を受け、燃焼法による汚泥肥料中の窒素全量試験法は肥料等試験法に収載された<sup>5)</sup>。

更に、燃焼法による窒素全量試験法の適用範囲の拡大を目的とし、汚泥肥料と同様に有機質肥料及び無機質肥料について、公定法との比較試験を行うとともに、併行試験、定量下限の確認を実施し、満足する結果が得られた<sup>6, 7)</sup>。燃焼法全窒素測定装置は、純粋な酸素ガス中にて試料を高温で燃焼させ、遊離する窒素酸化物及び窒素を還元銅により還元して窒素ガスとし、熱伝導度検出器(TCD)で測定する。しかしながら、燃焼温度は装置により異なり、窒素と二酸化炭素の分離方法としてクロマトグラフを用いる方式と吸着管を用いる方式がある。このため、燃焼法全窒素測定装置の特徴により測定値に差がないことを確かめる必要がある。今回、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<sup>8)</sup>を参考に燃焼法による有機質肥料及び無機質肥料中の窒素全量試験法の共同試験を実施し、機種間も含む試験室間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

流通している肥料について、有機質肥料として魚かす粉末、蒸製毛粉、なたね油かす及びその粉末、無機質肥料として化成肥料(硝酸性窒素含有)、化成肥料(尿素含有)、指定配合肥料(有機質肥料含有)及び石灰窒素各1点(計7点)約 500 g をビニール袋に入れて密封し、共同試験用試料の調製時まで常温で保存した。超遠心粉砕機(Retsch ZM100, Retsch ZM1, Fritsch P-14)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。

共同試験用試料約 0.5 g づつをポリエチレン袋に入れ密封した。一対のブラインド試料を提供するため、乱数を付して各種類の肥料を 2 袋(計 14 点)参加試験室に送付した。

また、本試験前に各試験室において装置の分析条件を確認するために、化成肥料及び石灰窒素につい

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> 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

て予備試験用試料を共同試験用試料と同様に調製し、約 5 g をポリエチレン袋に密封した。共同試験用試料と同時にそれぞれ1袋(2点)送付した。

## 2) 装置

各試験室に設置している燃焼法全窒素測定装置を使用した。

## 3) 窒素全量の測定

分析試料 0.05~0.5 g を 0.1 mg の桁まで燃焼用容器に量りとり、燃焼法全窒素測定装置を用いて分析試料中の窒素全量を算出した。(図 1)

測定にあたって、試料量、プログラム及びパラメータの設定は、各試験室燃焼法全窒素測定装置の仕様及び操作方法に従った。また、共同試験用試料のうち、化成肥料、指定配合肥料及び石灰窒素は、りん酸( $P_2O_5$ )、アルカリ金属(Na,K)、アルカリ土類金属(Ca,Mg)等の含有量が高く、充填剤の汚染や石英製部品等の損傷をまねく可能性がある。これらの影響を防ぐために、共同試験用試料と同時に酸化タングステン(元素分析用)を送付し、試験室の判断により試料に添加することを認めた<sup>9)</sup>。

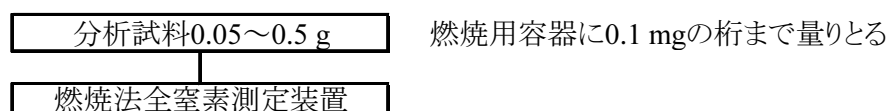


図1 燃焼法による肥料中の窒素全量試験法のフローシート

## 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<sup>10)</sup>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) に従い、必要に応じて酸化タングステンを添加し、分析した。

## 5) 共同試験

試験に参加した 12 試験室と使用した燃焼法全窒素測定装置の型式及び窒素・二酸化炭素分離方式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 14 試料について 3) に従って試験を実施した。

- ・ゲルハルトジャパン株式会社(デュマサーム, 二酸化炭素吸着管)
- ・株式会社ジェイ・サイエンス・ラボ(PROTEIN CORDER JM3000N, 二酸化炭素吸着管)
- ・鈴木仁三株式会社(PROTEIN CORDER JM3000N, 二酸化炭素吸着管)
- ・株式会社住化分析センター 大阪事業所(SUMIGRAPH NC-220F, クロマトグラフ)
- ・株式会社住化分析センター 東京営業所(SUMIGRAPH NC-220F, クロマトグラフ)
- ・株式会社 LECO ジャパン合同会社(TruSpec N 型, 二酸化炭素吸着管)
- ・DKSH ジャパン株式会社テクノロジー事業部門科学機器部(varioMAX CN, 二酸化炭素吸着管)
- ・財団法人日本肥糧検定協会 本部 (SUMIGRAPH NC-90A, クロマトグラフ)
- ・財団法人日本肥糧検定協会 関西支部 (SUMIGRAPH NC-90A, クロマトグラフ)
- ・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 食品分析研究領域分析ユニット (LECO 製 FP-528 型, 二酸化炭素吸着管)
- ・独立行政法人農林水産消費安全技術センター

神戸センター 肥料検査課 (SUMIGRAPH NC-220F, クロマトグラフ)

本部 肥飼料安全検査部 肥料鑑定課 (SUMIGRAPH NC-220F, クロマトグラフ)

(50 音順)

### 3. 結果及び考察

#### 1) 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<sup>10)</sup>の新たな統計手法により均質性の確認を行った。まず、この手法により均質性を確認する際の要求事項である、分析誤差( $\sigma_{an}$ )の大きさの条件( $\sigma_{an}/\sigma_p < 0.5$ ,  $\sigma_p$ : 目標標準偏差)が満たされていることを確認した。つぎに、均質性試験の成績から判定基準(次式)に用いる統計量<sup>11)</sup>を算出し表 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 0.2~0.9 % 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。

$$s^2_{sam} > F_1 \sigma^2_{all} + F_2 s^2_{an}$$

$s^2_{sam}$ : 試料間の純分散(負の値の場合は、0 とする)

$s^2_{an}$ : 併行分散

$\sigma^2_{all}$ : 許容可能な試料間の分散 ( $\sigma^2_{all} = (0.3 \times \sigma_p)^2$ ;  $\sigma_p$  は Horwitz の式<sup>9)</sup>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 窒素全量の均質性確認試験の結果

試料名	平均測定値 <sup>1)</sup> (%)	標準偏差 <sup>2)</sup> (%)	相対標準偏差 <sup>3)</sup> (%)	$s^2_{sam}$	$F_1 \sigma^2_{all} + F_2 s^2_{an}$
魚かす粉末	8.14	0.04	0.5	0 <sup>4)</sup>	1.24E-02
蒸製毛粉	13.28	0.04	0.3	1.16E-03	2.25E-02
なたね油かす及びその粉末	6.17	0.01	0.2	0 <sup>4)</sup>	6.18E-03
化成肥料(硝酸性窒素含有)	8.83	0.04	0.5	9.29E-04	1.19E-02
化成肥料(尿素含有)	18.52	0.16	0.9	0 <sup>4)</sup>	7.53E-02
指定配合肥料(有機質肥料含有)	13.57	0.08	0.6	0 <sup>4)</sup>	2.91E-02
石灰窒素	19.96	0.05	0.2	1.03E-04	3.60E-02

1) 10試料2点併行分析の総平均測定値

2) 試料間の標準偏差

3) 試料間の相対標準偏差

4)  $s^2_{sam}$ の算出値が負の値であったので0とした。

表2 肥料中の窒素全量の共同試験成績 (%)

試験室 <sup>1)</sup>	魚かす粉末		蒸製毛粉		なたね油かす及びその粉末	
A <sup>2)</sup>	8.47	8.42	13.39	13.40	6.31	6.33
B	8.33	8.25	13.36	13.38	6.23	6.15
C <sup>2)</sup>	8.40	8.41	13.25	13.34	6.70	6.24 <sup>3)</sup>
D <sup>2)</sup>	8.81	8.79 <sup>4)</sup>	14.33	13.59 <sup>3)</sup>	6.64	6.48
E <sup>2)</sup>	8.31	8.37	13.26	13.31	6.22	6.22
F <sup>2)</sup>	8.35	8.29	13.32	13.33	6.22	6.20
G <sup>2)</sup>	8.39	8.35	13.44	13.74	6.31	6.25
H <sup>2)</sup>	8.48	8.47	13.76	13.81	5.96	5.87
I	8.28	8.27	13.45	13.25	6.30	6.23
J	8.11	8.13	13.10	12.84	5.65	5.68
K <sup>2)</sup>	8.36	8.44	13.29	13.34	6.31	6.15
L <sup>2)</sup>	8.79	8.80 <sup>4)</sup>	13.91	13.86	6.57	6.42
試験室	化成肥料(硝酸性窒素含有)		化成肥料(尿素含有)		指定配合肥料	
A	9.35	9.40	18.69	18.62	14.14	14.24
B	9.30	9.25	18.49	18.47	14.27	14.16
C	9.43	9.30	17.80	17.92	13.92	13.87
D	9.28	9.96 <sup>3)</sup>	19.15	19.26	14.98	15.08
E	9.11	9.10	17.88	17.86	13.69	14.04
F	9.18	9.10	18.22	18.23	13.75	13.82
G	9.29	9.05	17.87	17.67	13.42	13.31
H	9.56	9.61	18.49	18.42	14.03	13.97
I	9.16	9.16	18.84	18.88	14.53	14.31
J	10.00	9.83	18.93	18.52 <sup>3)</sup>	13.78	14.09
K	9.28	9.22	18.05	18.10	13.91	13.77
L	9.15	9.20	18.30	18.28	14.23	14.10
試験室	石灰窒素					
A	20.13	20.12				
B	20.06	20.02				
C	20.22	20.24				
D	18.48	18.22 <sup>5)</sup>				
E	19.91	19.91				
F	19.87	19.70				
G	19.72	19.89				
H	15.43	15.51 <sup>5)</sup>				
I	19.84	19.95				
J	19.38	19.85 <sup>3)</sup>				
K	19.84	19.92				
L	20.95	20.65 <sup>4)</sup>				

1) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

2) 酸化タングステンを添加した試験室

3) Cochranテストによる外れ値

4) Grubbsテストによる外れ値

5) 有効ではない理由が明らかたため除外した値

## 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. なお, 石灰窒素について, 予備試験用試料の窒

素全量は20.5%程度であったが、D試験室では平均値18.6%、H試験室では15~16%と低い測定値が得られたため、当該2試験室の試験成績をあらかじめ除外して10試験室の試験成績を用いることとした。各系列の分析試料の試験成績をIUPACの共同試験プロトコル<sup>8, 12)</sup>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、12試験室の試験成績のうち魚かす粉末で2試験室、蒸製毛粉で1試験室、なたね油かす及びその粉末で1試験室、化成肥料(硝酸性窒素含有)で1試験室及び化成肥料(尿素含有)で1試験室、また、石灰窒素では10試験室のうち、2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、併行の標準偏差(SD<sub>F</sub>)、相対標準偏差(RSD<sub>F</sub>)及びHorRat値(HorRat<sub>F</sub>)並びに室間再現の標準偏差(SD<sub>R</sub>)、相対標準偏差(RSD<sub>R</sub>)及びHorRat値(HorRat<sub>R</sub>)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、HorRat<sub>F</sub>はRSD<sub>F</sub>/RSD<sub>R</sub>(P)及びHorRat<sub>R</sub>はRSD<sub>R</sub>/RSD<sub>R</sub>(P)により求められる<sup>13)</sup>。なお、RSD<sub>R</sub>(P)は平均定量値からHorwitz式の修正式<sup>12)</sup>により求め、RSD<sub>F</sub>(P)はHorwitz式に係数(1/2)を乗じて求めた<sup>14, 15)</sup>。外れ値を除外した試験成績の平均値は6.21~19.96%であり、そのSD<sub>F</sub>及びSD<sub>R</sub>は0.04~0.12%及び0.10~0.45%であり、RSD<sub>F</sub>及びRSD<sub>R</sub>は0.3~1.1%及び0.8~4.0%であった。また、RSD<sub>F</sub>及びRSD<sub>R</sub>の評価に用いるHorRat<sub>F</sub>及びHorRat<sub>R</sub>は0.28~0.74及び0.37~1.33であり、いずれも2以下であった<sup>16)</sup>。

表3 共同試験成績の解析結果

試料名	試験室数 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%)	SD <sub>F</sub> <sup>3)</sup> (%)	RSD <sub>F</sub> <sup>4)</sup> (%)	HorRat <sub>F</sub> <sup>5)</sup>	SD <sub>R</sub> <sup>6)</sup> (%)	RSD <sub>R</sub> <sup>7)</sup> (%)	HorRat <sub>R</sub> <sup>8)</sup>
魚かす粉末	10	8.34	0.04	0.4	0.29	0.10	1.3	0.43
蒸製毛粉	11	13.42	0.10	0.7	0.55	0.26	2.0	0.72
なたね油かす及びその粉末	11	6.21	0.07	1.1	0.71	0.25	4.0	1.33
化成肥料(硝酸性窒素含有)	11	9.32	0.07	0.8	0.56	0.25	2.7	0.93
化成肥料(尿素含有)	11	18.34	0.06	0.3	0.28	0.45	2.5	1.05
指定配合肥料(有機質肥料含有)	12	14.06	0.12	0.9	0.65	0.42	3.0	1.11
石灰窒素	8	19.96	0.07	0.4	0.31	0.17	0.8	0.37

- 1) 解析に用いた試験室数
- 2) 平均値(n=試験室数×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

12試験室において7銘柄(14点)の有機質肥料及び無機質肥料を用いて窒素全量の共同試験を実施し、燃焼法による窒素全量試験法の評価を行った。その結果、室間再現精度(相対標準偏差)は0.8~4.0%であり、その評価に用いるHorRat値は0.37~1.33であり、2を下回っていた。このことから、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であった。

既報により測定範囲、公定法との整合性当が検討されており、本試験法は有機質肥料及び無機質肥料

中の窒素全量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、2009 年度肥料等技術検討会の審議を受け、本試験法は適用範囲が汚泥肥料から肥料全般へと拡大され、肥料等試験法(2010)に収載された<sup>7)</sup>。

## 謝 辞

この試験の実施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にはご指導頂きましたことを感謝いたします。また、共同試験用試料の均質性確認にご協力頂きました株式会社住化分析センター関係者各位、共同試験にご協力頂いたゲルハルトジャパン株式会社、株式会社ジェイ・サイエンス・ラボ、鈴木仁三株式会社、株式会社住化分析センター、株式会社 LECO ジャパン合同会社、DKSH ジャパン株式会社、財団法人肥糧検定協会及び独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構食品総合研究所の各位に謝意を表します。

## 文 献

- 1) ISO/IEC 17025: General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. (2005)
- 2) 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, 日本肥糧検定協会, 東京(1992)
- 3) 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)
- 4) 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)
- 5) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法 (2010)  
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/bunseki/sub9.html>>
- 6) 相澤真理子, 白井裕治: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-, 肥料研究報告, **2**, 6~11, (2009)
- 7) 相澤真理子, 白井裕治:燃焼法による無機質肥料中の窒素全量測定 -適用範囲拡大-, 肥料研究報告, **3**, 1~10, (2010)
- 8) Horwitz, W.: Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67** (2), 331~343 (1995)
- 9) 内山一美, 前橋良夫:役に立つ有機微量元素分析, p.99, 株式会社みみずく舎, 東京(2008)
- 10) 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)
- 11) Fearn, T., Thompson, M., A new test for 'sufficient homogeneity', *Analyst*, **126**, 1414~1417 (2001)
- 12) 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)
- 13) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guideline for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)
- 14) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix E: Laboratory Quality Assurance, AOAC

INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)

- 15) 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)
- 16) 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)

## Determination of Total Nitrogen content in Fertilizer by a Combustion Method: A Collaborative Study

Mariko AIZAWA<sup>1</sup>, Yuko SEKINE<sup>2</sup> and Yuji SHIRAI<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sendai Regional Center

<sup>2</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

Twelve laboratories participated in a collaborative study to evaluate a combustion method to analyze the total nitrogen content of organic fertilizer and inorganic fertilizer. The samples of fertilizer were combusted at high temperature under high-purity oxygen. The nitrogen released from the sample was measured by thermal conductivity detection, as a proportion in weight of nitrogen in the sample. Fourteen samples of seven kinds of fertilizer were analyzed as blind duplicates. After removing the outlying data using Cochran and Grubbs outlier test, the mean values, standard deviations of repeatability ( $SD_r$ ) and reproducibility ( $SD_R$ ) ranged from 6.21 to 19.96 %, from 0.04 to 0.12 % and from 0.10 to 0.45 %, respectively. The relative standard deviations of repeatability ( $RSD_r$ ) and reproducibility ( $RSD_R$ ) ranged from 0.04 to 1.1 % and from 0.80 to 4.0, respectively. The HorRat values ( $RSD_R/\text{predicted } RSD_R$ ) ranged from 0.37 to 1.33. These results indicate that the combustion method has acceptable within-laboratory and between-laboratory precision for determination of total nitrogen in fertilizer.

*Key words* total nitrogen, organic fertilizer, inorganic fertilizer, combustion method, collaborative study  
(Research Report of Fertilizer, **3**, 11~18, 2010)



## 2 シリカゲル肥料中の可溶性けい酸測定

—ふっ化カリウム法の適用—

橋本健志<sup>1</sup>, 清水昭<sup>2</sup>, 岡田かおり<sup>2</sup>

キーワード シリカゲル肥料, 可溶性けい酸, ふっ化カリウム法, 過塩素酸法

### 1. はじめに

平成 11 年に普通肥料の公定規格改正<sup>1)</sup>により, 「シリカゲル肥料」が普通肥料に追加された. また, 同時に農林水産省告示<sup>2)</sup>で「可溶性けい酸とは, シリカゲルに由来するものにあつては水酸化ナトリウム溶液 (0.5 mol/L) に溶けるけい酸を, その他の原料に由来するものにあつては塩酸 (0.5 mol/L) に溶けるけい酸をいう」と規定された.

塩酸 (0.5 mol/L) 抽出によるけい酸質肥料等中の可溶性けい酸の試験法は, 過塩素酸法及びふっ化カリウム法が既に肥料等試験法<sup>3)</sup>に記載されている. しかしながら, 過塩素酸法では過塩素酸での加熱操作や生成した二酸化けい素を重量法で測定する等熟練を要する操作がある. このことから, 筆者らは, 水酸化ナトリウム溶液 (0.5 mol/L) で抽出によるシリカゲル肥料中の可溶性けい酸の試験法について, 生成した二酸化けい素を溶解して中和滴定で測定するより簡便なふっ化カリウム法を適用することを検討した.

### 2. 材料及び方法

#### 1) 分析用試料の調製

シリカゲル肥料 8 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  $\mu\text{m}$  のふるいを全通するように分析用試料を調製した.

調製した試料は保管用ポリ瓶に入れ, 乾燥用シリカゲルを底面に敷いた密閉性の高いデシケーターに保管した.

#### 2) 装置及び器具

- (1) 恒温水槽 : ヤマト科学製 Waterbath BM100 , BM200  
アドバンテック東洋製 低温恒温槽 TBF230DA
- (2) 電気乾燥機 : アドバンテック東洋製 FC-612
- (3) インキュベーター: 三洋電機製 MIR-253
- (4) デシケーター : アズワン製 AS-01 SD-BG2SE
- (5) 超遠心粉砕機 : Retsch 製 ZM1000

#### 3) 試薬

<sup>1</sup> 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 (現) 肥飼料安全検査部

<sup>2</sup> 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

- (1) 標準水酸化ナトリウム溶液
- (2) ふっ化カリウム溶液
- (3) 塩化カリウム溶液
- (4) フェノールフタレイン溶液

肥料等試験法(2010)<sup>3)</sup>に基づいて調製した。

#### 4) 試料溶液の調製

分析試料 1 g をけい素を含まないポリマー製全量フラスコ 250 mL に 1 mg の桁まではかりとり、あらかじめ 65 °C に調製した水酸化ナトリウム溶液 (0.5 mol/L) 150 mL を加え、65 ± 2 °C の水浴中で 10 分ごとに振り混ぜながら 60 分間加温させ、加温終了後速やかに冷却し、水を加えて正確に 250 mL とし直ちにろ紙 3 種でろ過して試料溶液とした(図 1)。

#### 5) 可溶性けい酸の測定

##### (1) ふっ化カリウム法

試料液の一定量 (SiO<sub>2</sub> として 20~50 mg 液量 25 mL 以下) をポリエチレン製ビーカー 200 mL にとり、塩酸 10 mL 及びふっ化カリウム溶液 15 mL を加え、さらに塩化カリウム 2 g を加えてかき混ぜて溶かした。次に 10 °C 以下で約 30 分間冷却したのち、ポリエチレン製グーチャーろ紙 6 種を敷いてろ別し、塩化カリウム溶液で 6~7 回 (中性になるまで) 洗浄した。ろ紙上の沈殿はろ紙とともに水でトールビーカー 300 mL に移して約 200 mL とし、70~80 °C に加熱したのち、直ちにフェノールフタレイン溶液 (1 g/100 mL) を数滴加え、標準水酸化ナトリウム溶液 (0.1~0.2 g/100 mL) で溶液の色が薄い紅色になるまで滴定し、けい酸 (SiO<sub>2</sub>) の量を算出した(図 2)。

##### (2) 過塩素酸法

試料液の全量または一定量をトールビーカー 100~200 mL にとり、過塩素酸 10 mL を加え、加熱、蒸発し、過塩素酸の白煙が発生するようになったら時計皿で覆い、さらに 15~20 分間加熱を続けた。放冷後塩酸 (1+10) 約 50 mL を加え 70~80 °C で数分間加熱した後、直ちにろ過し、沈殿を塩酸 (1+10) で 2 回洗浄し、次に熱水で塩化物の反応がなくなるまで洗浄した。沈殿は乾燥、1,000~1,100 °C で 1 時間強熱した後、重さを 1 mg の桁まではかり、けい酸 (SiO<sub>2</sub>) の量を算出した(図 3)。

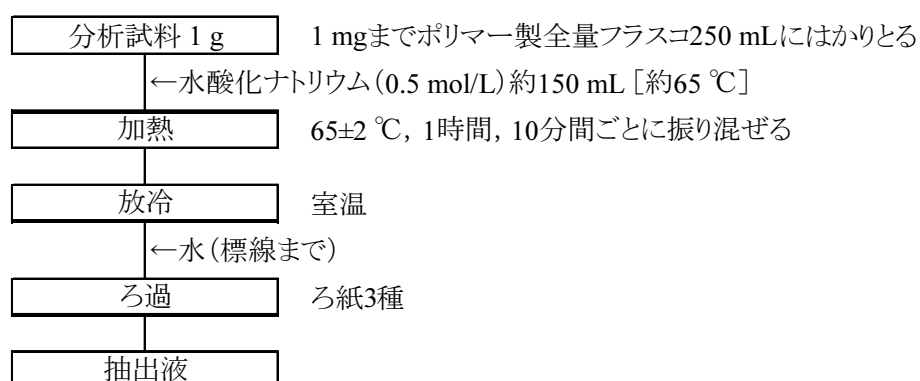


図1 シリカゲル肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(その1)  
(抽出操作)

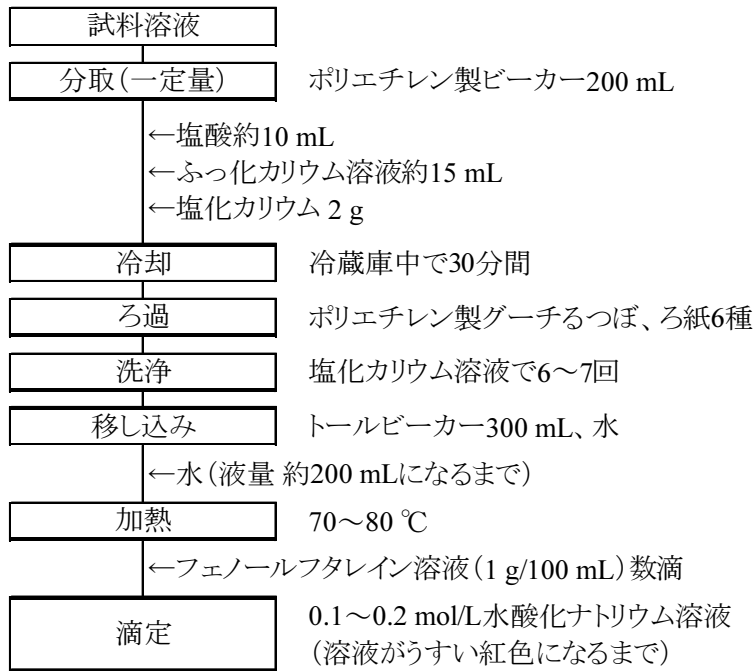


図2 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(その2)  
(ふっ化カリウム法による測定操作)

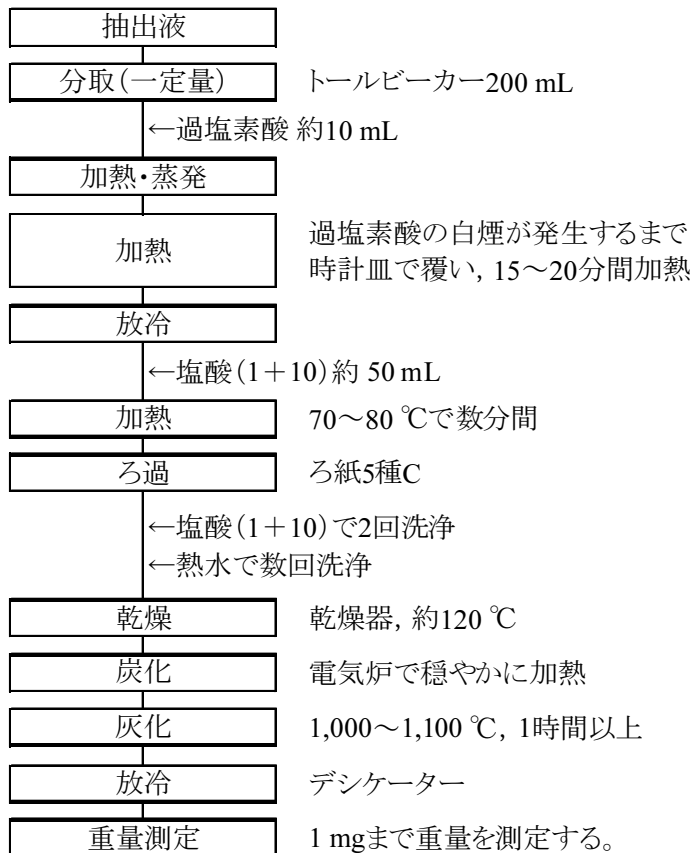


図3 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(その3)  
(過塩素酸法による測定操作)

### 3. 結果及び考察

#### 1) 測定操作の検討

シリカゲル肥料 5 点について、ふっ化カリウム法及び過塩素酸法による可溶性けい酸の測定値を表 1 に示した。肥料等試験法には、鉍さいけい酸質肥料等中の可溶性けい酸の測定方法としてふっ化カリウム法及び過塩素酸法が記載されており、抽出方法の異なるシリカゲル肥料中の可溶性けい酸の測定操作に適用できるか検討した。その結果、過塩素酸法による測定値に対するふっ化カリウム法による測定値 (80.71～90.99 %) の割合は 99.2～101.2 % であった。また、一対の標本による平均値の差の検定を行ったところ、方法間に有意な差は認められなかった。

表1 ふっ化カリウム法及び過塩素酸法による可溶性けい酸の測定値

肥料の種類等	ふっ化カリウム法による測定値	過塩素酸法による測定値	測定値の差	測定値の比較
	A (%)	B (%)	A-B (%)	(A/B)×100 (%)
シリカゲル肥料A	81.34	80.85	0.49	100.6
シリカゲル肥料B	88.21	88.70	-0.49	99.4
シリカゲル肥料C	90.47	89.43	1.05	101.2
シリカゲル肥料D	90.99	91.75	-0.76	99.2
シリカゲル肥料E	80.71	80.48	0.23	100.3

#### 2) ふっ化カリウム法による可溶性けい酸の併行試験

シリカゲル肥料 8 点について、可溶性けい酸を 3 点併行で測定して得られた結果を表 2 に示した。その結果、可溶性けい酸の平均値が 66.81～91.31 % の範囲で、標準偏差は 0.27～0.86 %、相対標準偏差は 0.3～1.0 % であり、良好な結果が得られた。

表2 ふっ化カリウム法によるシリカゲル肥料中の可溶性けい酸の繰返し試験

シリカゲル肥料	平均値 <sup>1)</sup> (%)	標準偏差 (%)	相対標準偏差 (%)
1	81.71	0.41	0.5
2	81.10	0.27	0.3
3	88.52	0.50	0.6
4	66.81	0.29	0.4
5	88.07	0.86	1.0
6	90.93	0.43	0.5
7	91.31	0.28	0.3
8	80.98	0.57	0.7

1) 繰返し3回測定して得られた平均値

### 4. まとめ

シリカゲル肥料の可溶性けい酸試験法として、ふっ化カリウム法及び過塩素酸法の測定操作を適用したところ、それぞれの測定値に有意な差は認められなかった。ふっ化カリウム法により併行試験を実施したところ、平均値が 66.81～91.31 % の範囲で標準偏差及び相対標準偏差は 0.27～0.86 % 及び 0.3～1.0 % で

あり, 良好な併行精度が得られた.

## 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 11 年 5 月 13 日, 農林水産省告示第 702 号 (1999)
- 2) 農林水産省告示:肥料取締法施行令第一条の二の規定に基づき農林水産大臣の指定する有効石灰等を指定する件, 改正平成 11 年 5 月 13 日, 農林水産省告示第 704 号 (1999)
- 3) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法(2010)  
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/bunseki/sub9.html>>

## Validation of a Method of Potassium Fluoride for Determination of Sodium Hydroxide-Soluble Silicic Acid in Silica Gel Fertilizer

Takeshi HASHIMOTO<sup>1</sup>, Akira SHIMIZU<sup>2</sup> and Kaori OKADA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Nagoya Regional Center  
(Now) Fertilizer and Feed Inspection Department

<sup>2</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Nagoya Regional Center

A study was conducted to evaluate the applicability of the method of potassium fluoride for determination of sodium hydroxide-soluble silicic acid in silica gel fertilizer. First, a sample of silica gel fertilizer was subjected to sodium hydroxide (0.5 mol/L). The sodium hydroxide(0.5 mol/L)-soluble silicic acid of the extract was determined by the method of potassium fluoride and perchloric acid described in the Official Method of Analysis of Fertilizer published in December 1992. The values of sodium hydroxide (0.5 mol/L) -soluble silicic acid content obtained by the method of potassium fluoride agreed with those obtained by the method of perchloric acid. The accuracy and the precision were assured from 3 replicate determinations of 8 samples of silica gel fertilizer. As a result, standard deviations (SD) ranged from 0.27 to 0.86 % and relative standard deviations (RSD) ranged from 0.3 to 1.0 %. These results show that the method of potassium fluoride is useful for the determination of sodium hydroxide(0.5 mol/L)-soluble silicic acid in silica gel fertilizer.

*Key words* silica gel fertilizer, potassium fluoride, perchloric acid

(Research Report of Fertilizer, **3**, 19~24, 2010)

### 3 硫黄化合物肥料中の硫黄分全量測定

杉村 靖<sup>1</sup>, 井塚進次郎<sup>2</sup>

キーワード 硫黄, 硫酸第一鉄, 滴定法

#### 1. はじめに

平成 11 年 7 月に肥料取締法が改正<sup>1)</sup>され, それまで特殊肥料等に指定されていた硫黄及びその化合物は, 公定規格<sup>2)</sup>が設定された. また, 硫黄及びその化合物は, 農林水産省告示<sup>3)</sup>により, 硫黄分全量の表示が義務づけられており, その成分量は, 硫黄燃焼法, 塩化バリウム法等により定量された三酸化硫黄と記載されている. 平成 21 年 12 月末現在, 硫黄及びその化合物として登録されている肥料の銘柄は 20 件である. 硫黄及びその化合物は, 硫黄, 硫酸, 硫酸第一鉄, 亜炭等を原料として, 単体若しくは 2 種以上の原料を混合して製造されている. また, 粒状化促進材及び組成均一化促進材などの材料を添加したものもある. また, 硫黄及びその化合物は, 主要な成分としての硫黄分全量が 1~249 % (単体硫黄の理論値)と幅広い範囲の製品が流通している. JIS 規格<sup>4, 5)</sup>においては, 製品毎に純度試験, 硫黄試験等が規定されており, 生産事業場においては製品に適した方法を選択して試験を実施している.

筆者らは, 硫黄及びその化合物のうち, 硫酸第一鉄を主原料としている肥料(硫黄との混合品は除く)中の硫黄分全量の測定について, JIS K 8978<sup>4)</sup>に規定されている硫酸鉄(II)七水和物(試薬)の純度の試験法(滴定法)の適用の可否を検討したので, 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

硫酸第一鉄(単体)2 点, 硫酸第一鉄(副産物)1 点及び硫酸第一鉄(液状)1 点を収集し, 試薬(硫酸第一鉄七水和物 1 点)と共に分析に供した.

試料 0.5~1.0 kg を採取し, ビニール袋(液状タイプのものについてはプラスチックボトル)に入れて密封し, 分析時まで保存し, 目開き 500  $\mu\text{m}$  のふるいを全通するまで粉碎して分析用試料を調製した. なお, 液状のものについては, そのまま分析に供した.

##### 2) 試薬

(1) 硫酸(1+5): JIS K 8951 に規定する硫酸又は同等の品質のものを用いて調製した.

(2) リン酸: JIS K 9005 に規定する特級試薬又は同等の品質のもの.

(3) 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液: JIS K 8247 に規定する過マンガン酸カリウム 3.16 g を水約 800 mL に溶かして煮沸し, 水を加えて 1,000 mL とし 1~2 日放置する. 更に, 漏斗型ガラスろ過器(G4)でろ過して着色瓶に貯蔵した. 使用に際して JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のしゅう酸ナトリウムを用いて標定をした. 又は市販の同等の品質のもの(容量分析用)を用いた.

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> 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

d) 水: JIS K 0557 に規定する A3 相当.

### 3) 器具及び装置

- (1) 電子天びん: METTLER TOLEDO 製 AB204-S
- (2) 褐色ビュレット
- (3) マグネチックスターラー: IKA 製 Lab Disc

### 4) 測定

分析試料 0.5~1 g を 0.1 mg の桁まで量ってトールビーカー 200 mL に入れ, 水 50 mL 及び硫酸 (1+5) 15 mL を加えて溶かした. リン酸 1 mL を加えた後, 褐色ビュレットを用いて 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液で滴定した(図 1). 別に, 同一条件で空試験を行い, 滴定量を補正した.

次の式によって分析試料中の硫黄分全量(%)を算出した.

$$\begin{aligned} \text{硫黄分全量}(\%) &= (5 \times 0.02 \times f \times (V_1 - V_2) / 1000 \times 80.064) / W \times 100 \\ &= ((V_1 - V_2) \times f) / W \times 0.80064 \end{aligned}$$

W: 採取した分析試料の質量(g)

V<sub>1</sub>: 滴定に要した 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液の容量 (mL)

V<sub>2</sub>: 空試験の滴定に要した 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液の容量 (mL)

f : 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液のファクター

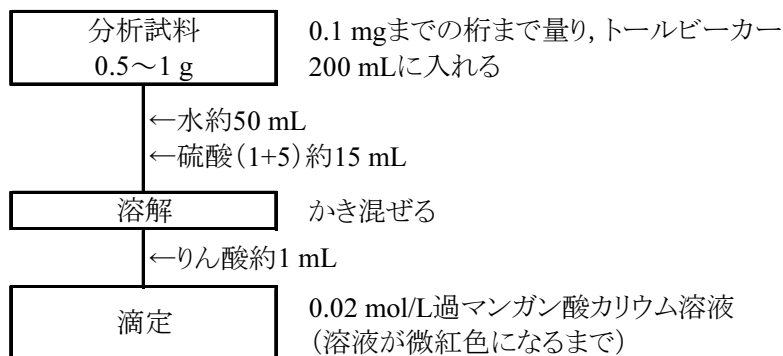


図1 硫黄分全量試験法フローシート

## 3. 結果及び考察

### 1) 分析試料採取量の検討

分析試料採取量を 0.5~1 g の間で段階的に量り, 本法に従って硫黄分全量を測定した結果を表 1 に示した. 平均値は 44.73~44.76 % で, それらの標準偏差は 0.005~0.02 % であり, 試料採取量を変えてもその測定値に有意な差はなかった. JIS K 8978 及び第十五改正日本薬局方<sup>6)</sup>では分析試料は 1 g 及び約 0.7 g と規定されているが, 分析試料の採取量 0.5 g においても同等の精確さが得られた.



表1 試料採取量の検討結果

試料の種類	採取量 (g)	平均値 <sup>a)</sup> (%)	標準偏差 (%)
	0.50	44.73	0.02
硫酸第一鉄(副産物)	0.75	44.76	0.005
	1.00	44.74	0.01

a) 3点併行分析成績の平均値

## 2) 併行試験成績

2.4)の方法により併行精度を確認するため、4銘柄の肥料及び試薬の硫酸第一鉄を用いて3点併行試験を実施した結果を表2に示した。平均値は5.57～44.74%であり、その標準偏差は0.01～0.04%であった。

表2 併行試験結果

試料の種類	平均値 <sup>a)</sup> (%)	標準偏差 (%)
硫酸第一鉄(単体)	28.97	0.02
硫酸第一鉄(単体)	29.51	0.02
硫酸第一鉄(液状)	5.57	0.04
硫酸第一鉄(副産物)	44.74	0.01
硫酸第一鉄(試薬)	29.09	0.02

a) 3点併行分析成績の平均値

## 3) 定量下限の確認

硫酸第一鉄(試薬)を水に溶かして硫黄分全量として1%相当量に調製した試料について、10点併行試験を実施して得られた結果を表3に示した。平均値は1.02%であり、その標準偏差は0.004%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0.04%程度及び0.02%程度と推定された。流通している硫酸第一鉄を原料とした肥料の含有量は5～45%であり、本法は十分な定量下限を有していることが確認された。

表3 定量下限確認試験の結果

試料の種類	平均値 <sup>a)</sup> (%)	標準偏差 (%)	定量下限の推定 <sup>b)</sup> (%)	検出下限の推定 <sup>c)</sup> (%)
硫酸第一鉄	1.02	0.004	0.04	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

試料の採取量は 0.5～1.0 g の範囲で測定値に有意な差はなかった。併行試験を実施したところ、平均値は 5.57～44.74 % であり、その標準偏差は 0.01～0.04 % であった。また、定量下限は 0.04 % 程度と推定された。

これらの成績から、JIS K 8978 に規定されている硫酸鉄(Ⅱ)七水和物(試薬)<sup>4)</sup>の純度の試験法は、硫酸第一鉄を主原料とする硫黄及びその化合物の試験法として適用が可能と考えられた。

#### 謝 辞

この試験の実施において千代田産業株式会社、富士チタン工業株式会社及び古川ケミカルズ株式会社にはサンプルの提供及びご助言を頂きましたことについて深く感謝いたします。

#### 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: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, 農林水産省告示第 1161 号, 改正平成 12 年 8 月(2000)
- 3) 農林水産省:肥料取締法第十七条第一項第三号の規定に基づき, 肥料取締法第四条第一項第三号に掲げる普通肥料の保証票にその含有量を記載する主要な成分を定める件, 農林水産省告示第 96 号, 平成 12 年 1 月(2000)
- 4) JIS K 8978, 硫酸鉄(Ⅱ)七水和物(試薬)(2008)
- 5) JIS K 8088, 硫黄(試薬)(1992)
- 6) 厚生労働省:第十五改正日本薬局方, 厚生労働省告示 285 号, 平成 18 年 3 月(2006)  
<<http://jpdbs.nihs.go.jp15/YAKKYOKUHOU15.pdf>>

## **Method validation of Redox Titration for Determination of Sulfur content (as Sulfur trioxide) in Fertilizers of Ferrous sulfate and its mixture materials**

Yasushi SUGIMURA<sup>1</sup> and Shinjiro IZUKA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sendai Regional Center

<sup>2</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

We validated a method using a redox titration for determination of sulfur content (as Sulfur trioxide) in fertilizers of ferrous sulfate and its mixture materials. We dissolved a sample in diluted sulfuric acid, added phosphoric acid, followed by titration with potassium permanganate solution, and calculated sulfur content from ferrous content. The accuracy and the precision of the method were assessed from 3 replicate measurements of 5 samples. The standard deviations were from 0.01 to 0.04. On the basis of 10 replicate measurements of a sample with 1 % of sulfur content, the LOQ value was estimated at 0.04 %. These results indicated that the method is valid in determining sulfur content in fertilizers containing ferrous sulfate.

*Key words* Sulfur content , ferrous sulfate , redox titration

(Research Report of Fertilizer, 3, 25~29, 2010)

## 4 焼成汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロム測定

—無機質肥料の分解法の適用—

顯谷久典<sup>1</sup>, 竹葉佳己<sup>1</sup>

キーワード 焼成汚泥肥料, カドミウム, 鉛, ニッケル, クロム, 原子吸光測光法

### 1. はじめに

平成11年7月, 肥料取締法が一部改正<sup>1)</sup>され, これまで特殊肥料として指定されていた肥料のうち, 有害成分を含むおそれのある汚泥肥料等について, 含有を許される有害成分の最大量を設定した公定規格が定められた<sup>2)</sup>. 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC)では肥料取締法に基づいて農林水産大臣の指示により肥料の生産事業場等への立入検査を実施しているが, 近年, 肥料の安全性確保の観点から, 当該事業場で収去した肥料について重金属等含有量の検査はより重要性を増している.

FAMICでは, 新たに妥当性が確認された試験法等を加え, 肥料分析法<sup>3, 4)</sup>との整合性に配慮しながら「肥料等試験法」<sup>5)</sup>を策定し, それらの分析法についてはホームページへの掲載を行っている. 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定における試料溶液調製法(灰化-王水分解)<sup>6, 7, 8)</sup>については, 既に「肥料等試験法」に収載されている. しかしながら, 焼成汚泥肥料では, その生産工程中において高温で有機物を燃焼しており, 試料溶液の調製法中の有機物除去の目的で行う灰化を更に行うことは, 操作の重複であると考えられることから, 筆者らは, 分析の迅速化のため, 焼成汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定における試料溶液調製法について肥料分析法の無機質肥料の試料溶液調製法(王水分解他)が適用できるか検討を行ったので, その結果を報告する.

### 2. 材料及び方法

#### 1) 試料の採取及び調製

流通している焼成汚泥肥料10点を試験品として収集した. なお, 粉じん飛散防止のために水が添加されている焼成汚泥肥料があるので, 収集した試験品は, それぞれ100℃で5時間乾燥した後, 目開き500µmの網ふるいを通過するまで粉碎して分析用試料を調製した.

#### 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 形 偏光ゼーマン原子吸光光度計
- (2) 砂浴
- (3) 電気炉: ヤマト科学製 FO610

#### 3) 試薬

- (1) カドミウム, 鉛及びニッケル標準液: 市販のカドミウム, 鉛及びニッケル標準液(1 mg/mL, JCSS)をそ

<sup>1</sup> 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

それぞれの標準原液として用い、塩酸(1+23)で希釈し調製した。

(2) クロム標準液：市販のクロム標準液(1 mg/mL, JCSS)を標準原液として用い、塩酸(1+23)で希釈し、最終希釈液に干渉抑制剤溶液を1/10容量をそれぞれ加え、塩酸(1+23)で希釈し調製した。

(3) 干渉抑制剤溶液：JIS K 8783 に規定する二硫酸カリウム 100 g を水に溶かして 1,000 mL とした。

(4) リン酸：特級を使用した。

(5) 硝酸、硫酸、塩酸及び過塩素酸：精密分析用又は有害金属測定用を使用した。

(6) 水：JIS K 0557 に規定する A3 相当の水を使用した。

#### 4) 試料溶液の調製

##### (1) 王水分解による試料溶液の調製

分析試料 2.50~5.00 g を量りとり、100~200 mL トールビーカーに入れ、塩酸約 30 mL 及び硝酸約 10 mL を加え、時計皿で覆い砂浴上で約 30 分加熱後時計皿をずらし、酸をほとんど蒸発させた。放冷後、塩酸(1+5)約 25~50 mL を残留物に加え、トー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、100~200 mL 全量フラスコに移し標線まで水を加えた後、ろ紙 3 種でろ過し、カドミウム、鉛、ニッケル及びクロム測定用の試料溶液とした(図 1-1a)。

なお、3.2)で王水分解と比較を行った灰化—王水分解は、当試料溶液による調製法の分析試料の量りとり後、電気炉に入れ、煙が出なくなるまで約 250 °C で加熱後、更に約 8~16 時間加熱し灰化する行程を加え、その他同様に調製し、この調製液をカドミウム、鉛及びニッケル測定用の試料溶液とした(図 1-1b)。

##### (2) 硝酸—過塩素酸分解による試料溶液の調製

分析試料 2.50 g を量りとり、100~200 mL トールビーカーに入れ、少量の水で試料を浸した後、硝酸約 10 mL を加え、時計皿で覆い一夜放置した後、シロップ状になるまで加熱した。放冷後、硝酸約 5 mL 及び過塩素酸約 10 mL を加え、時計皿で覆い加熱し、更に時計皿をずらしてシロップ状になるまで加熱した。放冷後、塩酸(1+5)約 25 mL を残留物に加え、トー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、100 mL 全量フラスコに移し標線まで水を加えた後、ろ紙 3 種でろ過し、カドミウム、鉛、ニッケル及びクロム測定用の試料溶液とした(図 1-2)。

##### (3) リン酸—硝酸—硫酸分解による試料溶液の調製

分析試料 1.00 g を量りとり、100~200 mL トールビーカーに入れ、少量の水で試料を浸した後、リン酸約 10 mL 及び硝酸約 10 mL を加え、時計皿で覆い約 10 分間煮沸後、時計皿を除きビーカーの内壁を少量の水で洗浄後、砂浴上で硝酸を蒸発するまで加熱した。放冷後、トールビーカーの内壁を少量の水で洗浄後、硝酸約 10 mL を残留物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い砂浴上で加熱した。放冷後、硫酸約 5 mL を残留物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い硫酸の白煙が生じるまで加熱した。放冷後、水 15~20 mL を加え、トー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、100 mL 全量フラスコに移し標線まで水を加えた後、ろ紙 3 種でろ過し、クロム測定用の試料溶液とした(図 1-3)。

##### (4) アルカリ融解による試料溶液の調製

分析試料 0.50 g を白金るつばに量りとり、無水炭酸ナトリウム 5 g 及び硝酸ナトリウム 0.5 g を加え、よく混合した。白金るつばは初め徐々に加熱し、試料を融解した後、蓋をして磁製マッフル中で約 1 時間強熱した。放冷後、白金るつばごと 300 mL トールビーカーに移し、塩酸約 20 mL 及び温水を加え、融成物を加熱

し溶かした。白金ろつぽを温水で洗浄し取り出した後放冷し放冷後、200 mL 全量フラスコに移し標線まで水を加えた後、ろ紙 3 種でろ過し、クロム測定用の試料溶液とした(図 1-4)。

### 5) 重金属の測定

試料溶液及び標準液を原子吸光分析装置に導入し、カドミウム、鉛、ニッケル及びクロムについて波長 228.3, 283.3, 232.0 及び 359.3 nm の各吸光度を測定し、分析試料中の重金属の濃度を求めた。なお、クロムについては、干渉抑制剤溶液をそれぞれ最終希釈液の 1/10 容量加え調製した試料溶液を使用し測定した。

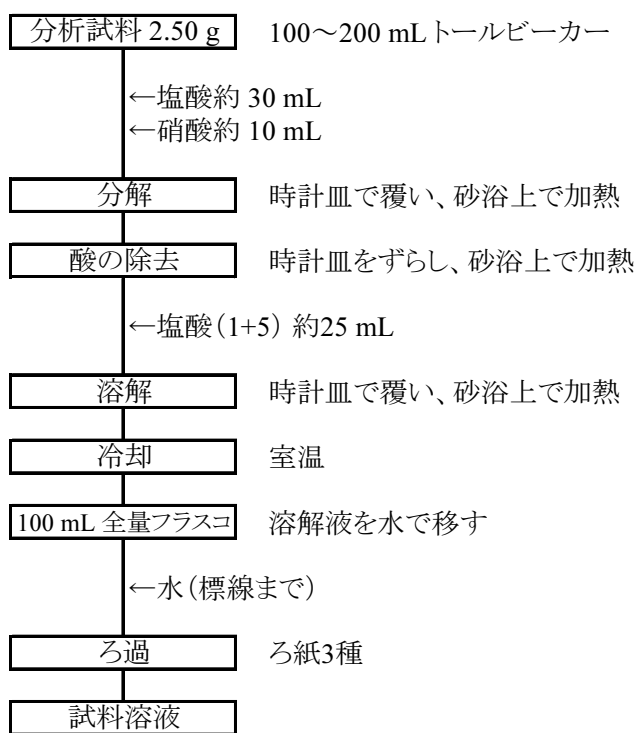


図1-1a 王水分解によるカドミウム、鉛、ニッケル及びクロムの測定用の試料溶液の調製

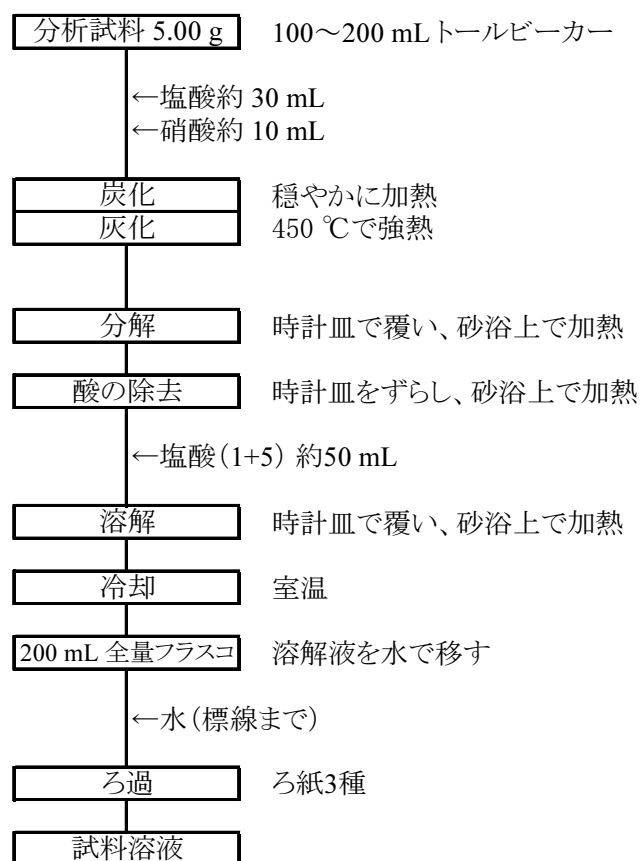


図1-1b 灰化—王水分解によるカドミウム、鉛及びニッケル測定用の試料溶液の調製

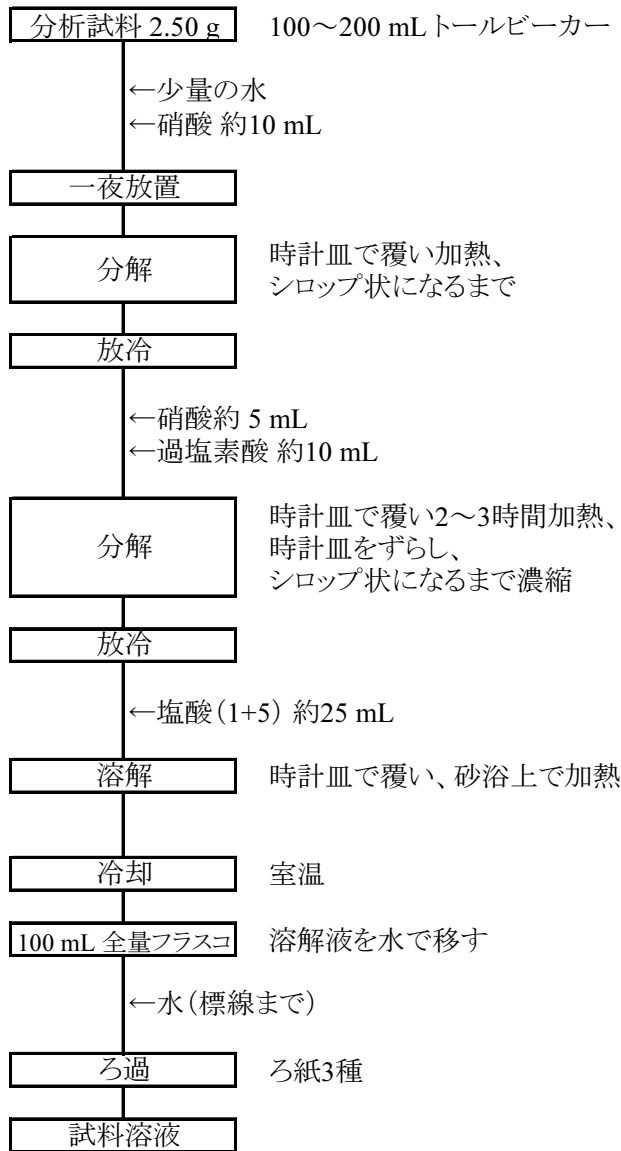


図1-2 硝酸ー過塩素酸分解によるクロム測定用の試料溶液の調製

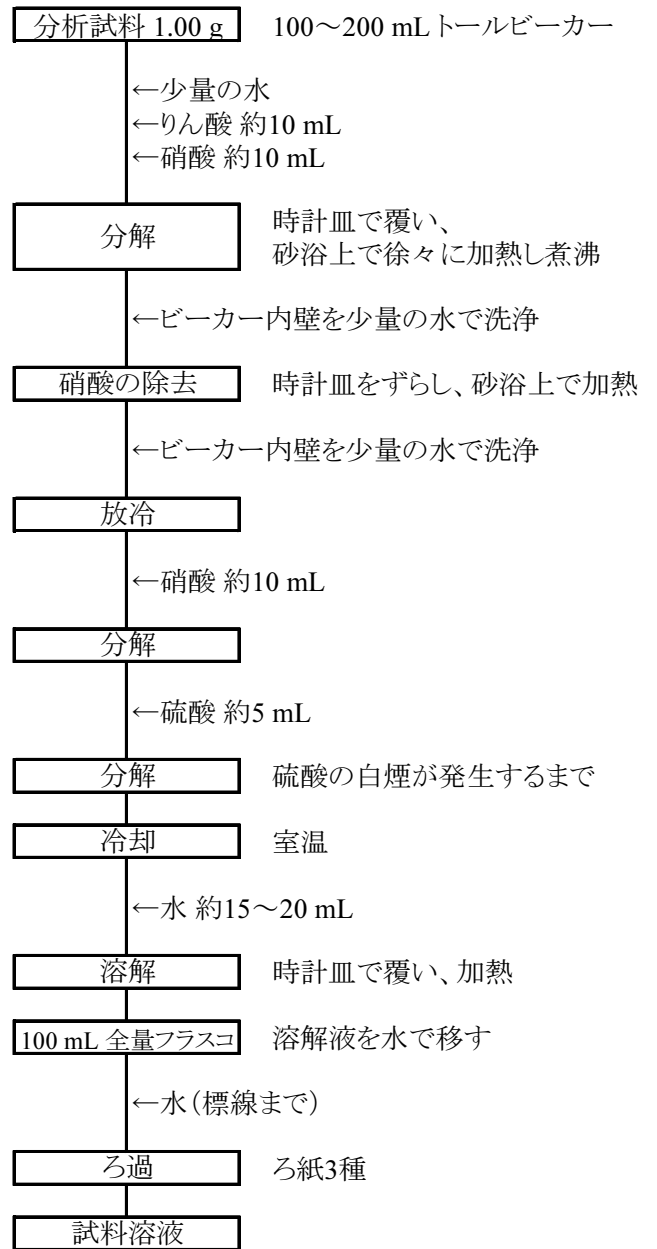


図1-3 りん酸ー硝酸ー硫酸分解によるクロム測定用の試料溶液の調製

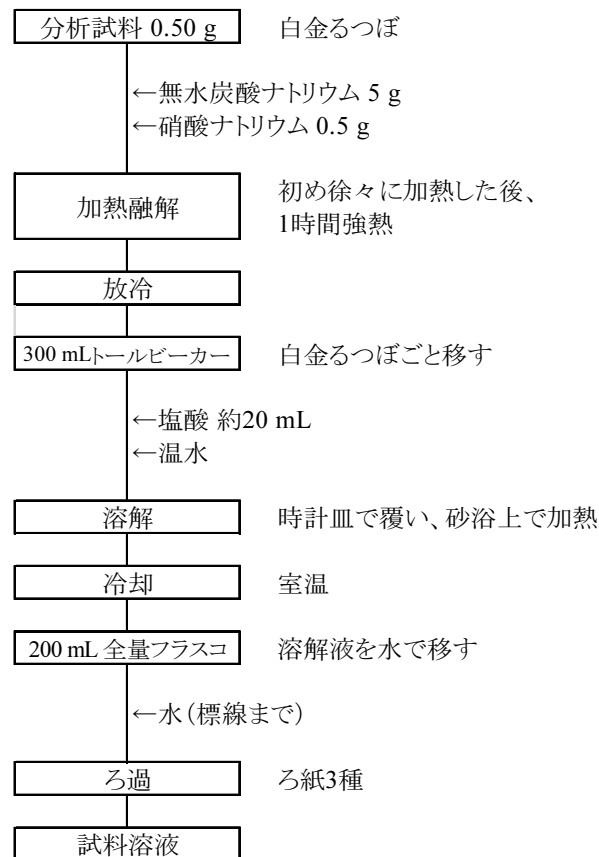


図1-4 アルカリ融解によるクロム測定用の  
試料溶液の調製

### 3. 結果および考察

#### 1) 試料溶液の調製方法による各成分の測定値の比較

##### (1) カドミウム

2.1)で調製した分析用試料について、2.4) (2)硝酸一過塩素酸分解によって得られた分析試料中のカドミウムの測定値に対する2.4) (1)王水分解によって得られたカドミウムの測定値の相関を図2に示した。硝酸一過塩素酸分解は肥料分析法の他土壌、環境試料中の試料溶液調製法にも用いられている。このことから、同分解操作により得られた測定値を基準により簡便な王水分解による測定値を比較することとした。その結果、それらの測定値 (0.20~5.58 mg/kg)の一次回帰式の回帰係数及び切片は、0.952及び0.03であった。その相関係数(r)は1.000であり、高い相関が認められた。また、カドミウムの硝酸一過塩素酸分解による測定値に対する王水分解による測定値の割合は94~120%であり、これらの測定値はほぼ一致した。

##### (2) 鉛

2.1)で調製した分析用試料について2.4) (2)硝酸一過塩素酸分解によって得られた分析試料中の鉛の測定値に対する2.4) (1)王水分解によって得られた鉛の測定値の相関を図3に示した。それらの測定値 (4.14~81.3 mg/kg)の一次回帰式の回帰係数及び切片は、0.997及び0.12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。また、鉛の硝酸一過塩素酸分解による測定値に対する王水分解による測定値の割合は91~113%であり、これらの測定値はほぼ一致した。



(3) ニッケル

2.1)で調製した分析用試料について2.4) (2)硝酸一過塩素酸分解によって得られた分析試料中のニッケルの測定値に対する2.4) (1)王水分解によって得られたニッケルの測定値の相関を図4に示した. それらの測定値(16.7~119 mg/kg)の一次回帰式の回帰係数及び切片は, 0.968 及び-1.3 であった. その相関係数(r)は0.998であり, 高い相関が認められた. また, ニッケルの硝酸一過塩素酸分解による測定値に対する王水分解による測定値の割合は84~99% であり, これらの測定値はほぼ一致した.

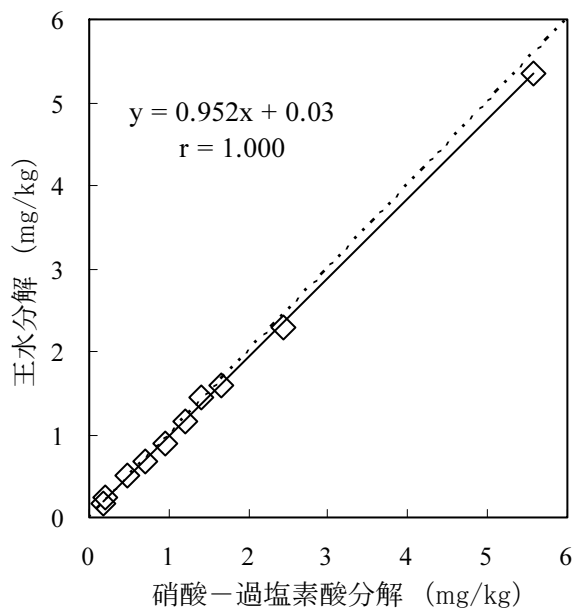


図2 カドミウムの測定値の相関

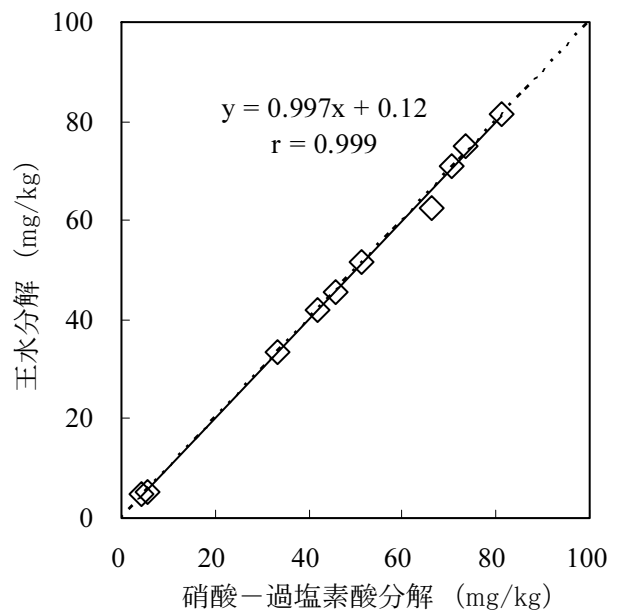


図3 鉛の測定値の相関

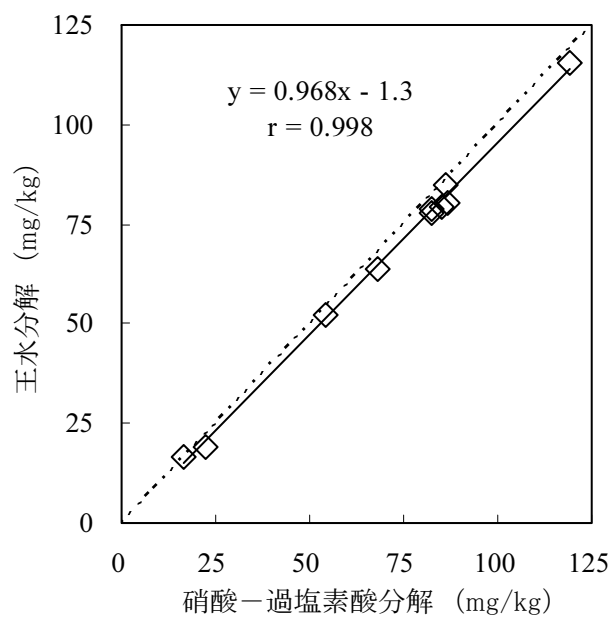


図4 ニッケルの測定値の相関

## (4) クロム

2.1)で調製した分析用試料について、2.4) (2)硝酸－過塩素酸分解によって得られた分析試料中のクロムの測定値に対する2.4) (1)王水分解によって得られたクロムの測定値の相関を図5-1に示した。それらの測定値(9.1～129 mg/kg)の一次回帰式の回帰係数及び切片は、0.767及び0.72であった。その相関係数(r)は0.893であり、相関は認められなかった。また、クロムの硝酸－過塩素酸分解による測定値に対する王水分解による測定値は全体的に低い値であった。

2.1)で調製した分析用試料について、2.4) (2)硝酸－過塩素酸分解によって用いて得られた分析試料中のクロムの測定値に対する2.4) (3)りん酸－硝酸－硫酸分解によって得られたクロムの測定値の相関を図5-2に示した。それらの測定値(9.1～129 mg/kg)の一次回帰式の回帰係数及び切片は、0.868及び25であった。その相関係数(r)は0.912であり、相関は認められなかった。また、クロムの硝酸－過塩素酸分解による測定値に対するりん酸－硝酸－硫酸分解による測定値は高い値が散見された。なお、干渉抑制剤溶液(二硫酸カリウム溶液(100 g/L))を硝酸－過塩素酸分解によって調製された試料溶液に加えた際に、白色沈殿が生じることがあった。

2.4) (4)アルカリ融解の試料溶液調製法及び2.4) (3)りん酸－硝酸－硫酸分解を用いて得られた分析試料中のクロムの測定値を表1に示した。アルカリ融解は土壌、環境試料中の試料溶液調製法にも用いられている。このことから、同分解操作により得られた測定値を基準にりん酸－硝酸－硫酸分解による測定値を比較することとした。その結果、クロムのアルカリ融解による測定値に対するりん酸－硝酸－硫酸分解による測定値(82.2～125.0 mg/kg)の割合は92.2～100.8%であった。また、一対の標本による平均値の差の検定を行ったところ、方法間に有意な差は認められなかった。

硝酸－過塩素酸分解では測定に用いる溶液に沈殿が生じること、また、アルカリ融解では長い操作手順で使用する白金るつぼが消耗することから、クロムの試料溶液の調製操作としてりん酸－硝酸－硫酸分解を用いることとして以後の試験を実施した。

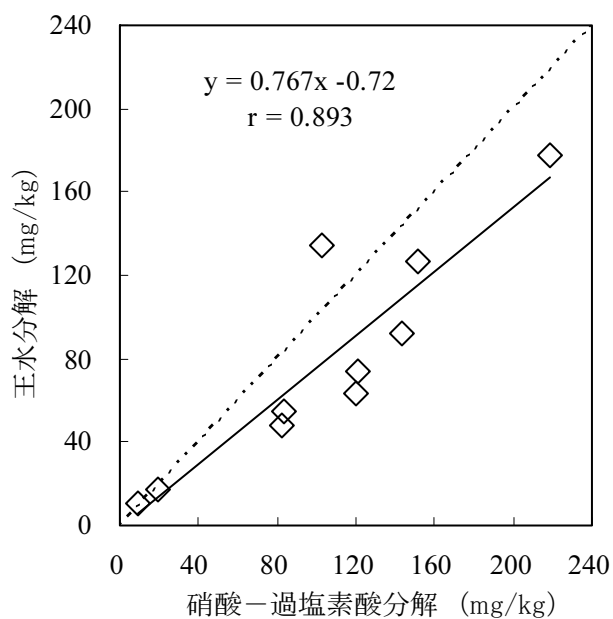


図5-1 クロムの測定値の相関(1)

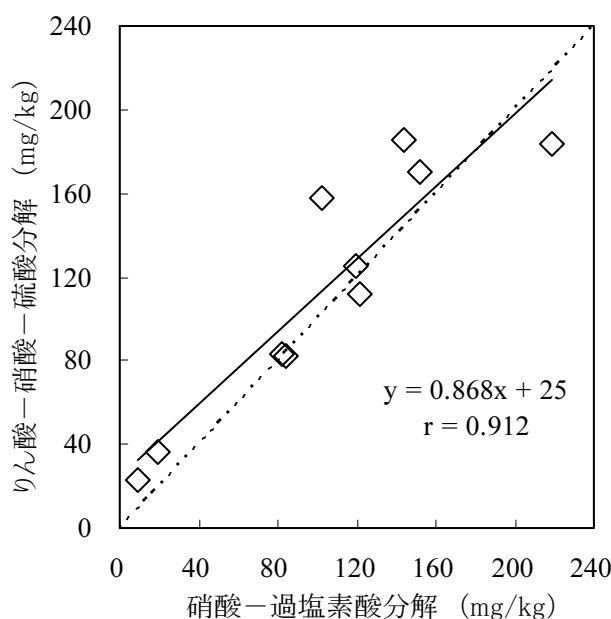


図5-2 クロムの測定値の相関(2)

表1 りん酸－硝酸－硫酸分解及びアルカリ融解によるクロムの測定値

肥料の種類等	りん酸－硝酸 －硫酸分解 <sup>a)</sup>	アルカリ融解 <sup>b)</sup>	測定値の比較
	A (mg/kg)	B (mg/kg)	(A/B) × 100 (%)
焼成汚泥肥料F	82.9	82.2	100.8
焼成汚泥肥料G	125.0	124.1	100.7
焼成汚泥肥料H	111.6	117.0	95.4
焼成汚泥肥料I	103.6	110.0	94.2
焼成汚泥肥料J	82.2	89.1	92.2

a) りん酸－硝酸－硫酸分解による分析試料中のクロム測定値

b) アルカリ融解による分析試料中のクロム測定値

## 2) 王水分解前の灰化の有無によるカドミウム, 鉛及びニッケルの測定値の比較

カドミウム, 鉛及びニッケルの試料溶液調製法は, 肥料分析法の無機質肥料では, 灰化無しでの王水分解が掲載されているが, 肥料等試験法では汚泥肥料について, 王水分解操作の前に灰化処理を行う灰化－王水分解法が採用されている. そこで焼成汚泥肥料について王水分解前の灰化の有無による測定値の比較を行った.

王水分解法と比較を行った灰化－王水分解法は 2.4) (1) のとおり, 王水分解法の分析試料を量りとり後, 灰化する行程加え, その他は同様の操作を行った調製液を測定用の試料溶液とした.

### (1) カドミウム

2.1) で調製した分析用試料について, 2.4) (1) 灰化－王水分解によって得られた分析試料中のカドミウムの測定値に対する 2.4) (1) 王水分解によって得られた分析試料中のカドミウムの測定値の相関を図 6 に示した. その結果, それらの測定値 (0.24～5.38 mg/kg) の一次回帰式の回帰係数及び切片は, 0.997 及び -0.02 であった. その相関係数 (r) は 1.000 であり, 高い相関が認められた. また, カドミウムの灰化－王水分解による測定値に対する王水分解による測定値の割合は 93～102 % であり, これらの測定値はほぼ一致した.

### (2) 鉛

2.1) で調製した分析用試料について, 2.4) (1) 灰化－王水分解によって得られた分析試料中の鉛の測定値に対する 2.4) (1) 王水分解によって得られた分析試料中の鉛の測定値の相関を図 7 に示した. その結果, それらの測定値 (4.16～81.3 mg/kg) の一次回帰式の回帰係数及び切片は, 1.03 及び 0.08 であった. その相関係数 (r) は 0.998 であり, 高い相関が認められた. また, 鉛の灰化－王水分解による測定値に対する王水分解による測定値の割合は 98～108 % であり, これらの測定値はほぼ一致した.

### (3) ニッケル

2.1) で調製した分析用試料について, 2.4) (1) 灰化－王水分解によって得られた分析試料中のニッケルの測定値に対する 2.4) (1) 王水分解によって得られた分析試料中のニッケルの測定値の相関を図 8 に示した. その結果, それらの測定値 (16.0～116 mg/kg) の一次回帰式の回帰係数及び切片は, 1.03 及び -0.68 であった. その相関係数 (r) は 0.997 であり, 高い相関が認められた. また, ニッケルの灰化－王水分解による測定値に対する王水分解による測定値の割合は 99～106 % であり, これらの測定値はほぼ一致した.

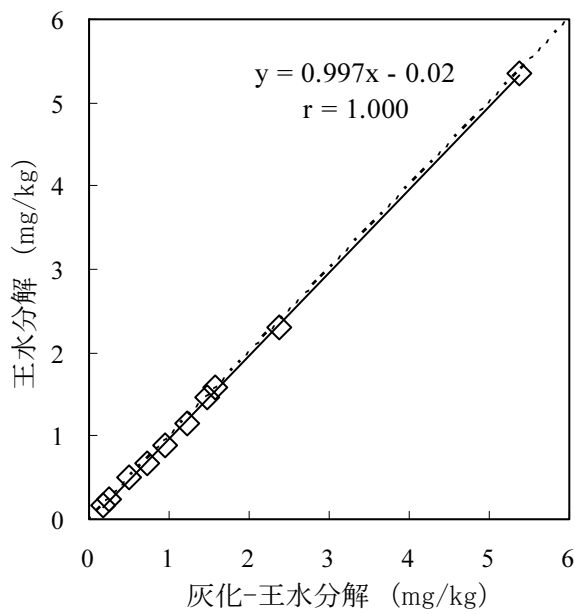


図6 カドミウムの測定値の相関

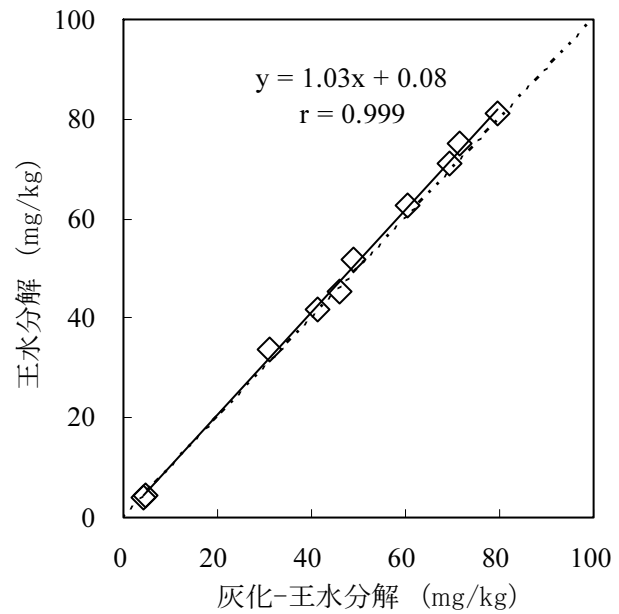


図7 鉛の測定値の相関

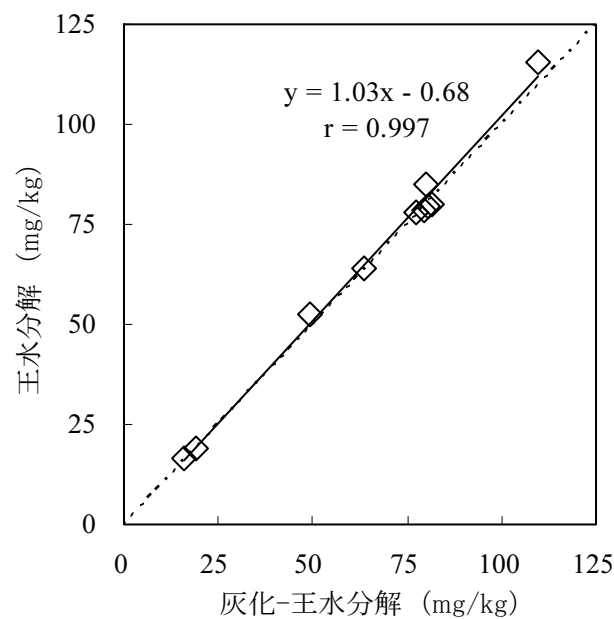


図8 ニッケルの測定値の相関

### 3) 併行試験成績

焼成汚泥肥料中の肥料分析法による併行精度を確認するため、カドミウム、鉛、ニッケル及びクロムについて、カドミウム、鉛及びニッケルについては王水分解、クロムについては硝酸－りん酸－過塩素酸による試料溶液の調製方法を用いて3点併行で測定した平均値、併行標準偏差( $SD_r$ )、併行相対標準偏差( $RSD_r$ )及び併行 HorRat 値を表 2-1～2 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、併行 HorRat 値は  $RSD_r/RSD_r(P)$  により求められる<sup>9)</sup>。なお、 $RSD_r(P)$  は、平均定量値から Horwitz 式<sup>9)</sup>により求めた<sup>10, 11)</sup>。

その結果, カドミウムは, 平均値 0.70~9.32 mg/kg の範囲で, それらの標準偏差及び相対標準偏差は 0.00~0.04 mg/kg 及び 0.0~1.9 % であった. 鉛は, 平均値 47.6~98.7mg/kg の範囲で, それらの標準偏差及び相対標準偏差は 0.2~0.9 mg/kg 及び 0.3~1.0 % であった. ニッケルは, 平均値 58.2~108.2 mg/kg の範囲で, それらの標準偏差及び相対標準偏差は 1.0~5.2 mg/kg 及び 1.2~5.1 % であった. クロムは, 平均値 71.0~113.1 mg/kg の範囲で, それらの標準偏差及び相対標準偏差は 2.1~4.3 mg/kg 及び 2.1~3.8 % であった. また,  $RSD_r$  の評価に用いる併行 HorRat 値は 0.00~1.02 であり, いずれも 2 以下であった<sup>1 2)</sup>.

表 2-1 王水分解法によるカドミウム, 鉛及びニッケルの併行試験

測定成分名	肥料の種類等	平均値 <sup>a)</sup> (mg/kg)	標準偏差 (mg/kg)	相対標準偏差 (%)	併行 HorRat 値
カドミウム	焼成汚泥肥料 A	1.92	0.02	1.3	0.14
	焼成汚泥肥料 B	0.70	0.00	0.0	0.00
	焼成汚泥肥料 C	2.29	0.04	1.9	0.22
	焼成汚泥肥料 D	2.35	0.02	1.0	0.11
	焼成汚泥肥料 E	9.32	0.02	0.2	0.03
鉛	焼成汚泥肥料 A	98.1	0.6	0.6	0.13
	焼成汚泥肥料 B	81.5	0.2	0.3	0.06
	焼成汚泥肥料 C	60.0	0.6	1.0	0.19
	焼成汚泥肥料 D	47.6	0.4	0.9	0.15
	焼成汚泥肥料 E	98.7	0.9	1.0	0.19
ニッケル	焼成汚泥肥料 A	103.0	5.2	5.1	1.02
	焼成汚泥肥料 B	78.4	1.0	1.2	0.23
	焼成汚泥肥料 C	58.2	1.3	2.2	0.40
	焼成汚泥肥料 D	86.1	1.0	1.2	0.23
	焼成汚泥肥料 E	108.2	5.0	4.6	0.94

a) 3点併行試験の平均値

表2-2 リン酸-硝酸-硫酸分解法による各成分の併行試験

測定成分名	肥料の種類等	平均値 <sup>a)</sup> (mg/kg)	標準偏差 (mg/kg)	相対標準偏差 (%)	併行HorRat値
クロム	焼成汚泥肥料A	73.4	2.1	2.9	0.56
	焼成汚泥肥料B	113.1	4.3	3.8	0.78
	焼成汚泥肥料C	98.5	2.1	2.1	0.43
	焼成汚泥肥料D	96.1	2.1	2.2	0.43
	焼成汚泥肥料E	71.0	2.1	2.9	0.55

a) 3点併行試験の平均値

#### 4. まとめ

焼成汚泥肥料中のカドミウム、鉛及びニッケル測定における試料溶液調製法として王水分解及び硝酸－過塩素酸分解を比較した。また、焼成汚泥肥料中のクロム測定における試料溶液調製法については、りん酸－硝酸－硫酸分解及びアルカリ融解を加えて比較した。その結果、王水分解及び硝酸－過塩素酸によるカドミウム、鉛及びニッケルの測定値はほぼ一致し、りん酸－硝酸－硫酸分解及びアルカリ融解によるクロムの測定値はほぼ一致した。さらに、焼成汚泥肥料中のカドミウム、鉛及びニッケル測定における試料溶液調製法について、王水分解及び王水分解操作前に灰化处理を行った王水分解法(灰化－王水分解)を比較した。その結果、王水分解及び灰化－王水分解によるカドミウム、鉛及びニッケルの測定値はほぼ一致した。よって、より簡便で肥料分析法にも記載されている王水分解による試料溶液調製法をカドミウム、鉛及びニッケル測定に、同様にりん酸－硝酸－硫酸分解による試料溶液調製法をクロム測定に適用することが可能となった。なお、りん酸－硝酸－硫酸分解の加熱条件等が定量値に与える影響について、今後引き続き検討が必要である。

また、焼成汚泥肥料(5点)について王水分解及びりん酸－硝酸－硫酸分解による試料溶液調製法を用いて併行試験を実施したところ、カドミウム、鉛、ニッケル及びクロムの併行相対標準偏差(RSD<sub>r</sub>)は0.0~1.9、0.3~1.0、1.2~5.1及び2.1~2.9%であった。また、その評価に用いる併行HorRat値は0.00~1.02であり、いずれも2以下であった。

#### 文 献

- 1) 肥料取締法:一部改正 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) 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(2010)  
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/bunseki/sub9.html>>
- 6) 榊原良成, 松崎学, 天野忠雄:汚泥肥料中の重金属測定 ー分析方法の改良ー, 肥料研究報告, **1**, 41~49(2008)
- 7) 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)
- 8) 榊原良成, 井上智江:汚泥肥料中のクロム試験法の妥当性確認 ー共同試験成績ー, 肥料研究報告, **2**, 130~136(2009)
- 9) Fearn, T., Thompson, M., A new test for 'sufficient homogeneity', *Analyst*, **126**, 1414~1417 (2001)
- 10) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix E: Laboratory Quality Assurance, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)
- 11) 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)

- 12) 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)

## Validation of Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Cadmium, Lead, Nickel and Chromium in Burned Sludge Fertilizer

Hisanori ARAYA<sup>1</sup>, Yoshimi TAKEBA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center

We validated a method using atomic absorption spectrometry for determination of cadmium, lead, nickel and chromium in burned sludge fertilizer. The sample was digested by hydrochloric acid-nitric acid (3+1); phosphoric acid, nitric acid and sulfuric acid; and nitric acid and perchloric acid. These digestion methods used inorganic fertilizer method published in Official method of Analysis of Fertilizers published in December 1992. Cadmium, lead, nickel and chromium were measured by an atomic absorption spectrometer at the wavelengths of 228.8, 283.3, 232.0 and 359.3 nm, respectively. The results showed that samples were appropriately digested for the analysis of cadmium, lead and nickel with hydrochloric acid-nitric acid (3+1) and chromium with phosphoric acid, nitric acid and sulfuric acid. The relative standard deviations ( $RSD_r$ ) ranged from 0.0 to 5.1 % were obtained from 3 replicate measurements of 5 samples of different burned sludge fertilizer. The HorRat values ( $RSD_r / \text{predicted } RSD_r$ ) ranged from 0.00 to 1.02 %. These results indicated that the methods (digestion methods using hydrochloric acid-nitric acid (3+1) cadmium, lead and nickel and phosphoric acid, nitric acid and sulfuric acid for chromium) were valid for the determination of heavy metals in burned sludge fertilizer.

*Key words* cadmium, lead, nickel, chromium, burned sludge fertilizer, digestion, atomic spectrometry

(Research Report of Fertilizer, **3**, 30~42, 2010)



## 5 肥料中の硝酸化成抑制材ジシアンジアミド測定

—高速液体クロマトグラフ法の改良—

齊木雅一<sup>1</sup>

キーワード 肥料, 硝酸化成抑制材, ジシアンジアミド, 高速液体クロマトグラフ

### 1. はじめに

ほ場に施肥された窒素は、微生物の働きにより最終的に硝酸態窒素となり流亡や脱窒する。肥料中に使用されている硝酸化成抑制材は、アンモニア性窒素が硝酸態窒素へと変化するのを抑制することにより、窒素の損失を防ぎ、肥料効果を持続させ、施肥量を削減することができる。ジシアンジアミド(Dd)は、最も良く利用されている硝酸化成抑制材の一つであり、肥料中で 0.5～3 % 程度使用されている。なお、硝酸化成抑制材を含有する肥料には、農林水産省告示<sup>1)</sup>で保証票中に材料の種類、名称及び使用量の記載が義務づけられている。

現在、肥料分析法<sup>2)</sup>におけるジシアンジアミドの分析はニトロプルシドナトリウム法及び高速液体クロマトグラフ法(以下 HPLC 法)の 2 種類の方法が採用されている。しかしながら、ニトロプルシドナトリウム法は有機物を含有する肥料には適用できない場合がある<sup>2)</sup>。一方 HPLC 法においては、メタノールのみで抽出するため肥料の原料に使用されている有機物及びその製造工程の影響により測定値が低くなる例があった。小山らは、抽出されにくいペレット化された飼料中の飼料添加物について、予め水を加えることによって抽出効率を改善したと報告している<sup>3)</sup>。このため、筆者は、HPLC 法の抽出操作においても同様に初めに水を少量添加することを試みたところ、抽出効率が改善され、良好な成績を得たのでその概要を報告する。

### 2. 材料及び方法

#### 1) 分析用試料の調製

ジシアンジアミド入り化成肥料(化成肥料 1～6)6 点、成形複合肥料 1 点及びジシアンジアミドを含まない化成肥料(化成肥料 A～E)5 点(計 12 点)各 2～3 kg を試験品として採取し、超遠心粉碎機で粉碎し、目開き 500  $\mu\text{m}$  のふるいを全通するように分析用試料を調製した。

#### 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) ジシアンジアミド[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>]: 化学用(和光純薬工業製)
- (4) 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、全量プラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで同溶媒を加える。

<sup>1</sup> 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

(5) ジシアンジアミド標準液(100 µg/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 µg/mL)を調製する。

(6) 検量線用ジシアンジアミド標準液(10~50 µg/mL)：使用時にジシアンジアミド標準液(100 µg/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。

(7) 検量線用ジシアンジアミド標準液(1~10 µg/mL)：使用時に検量線用ジシアンジアミド標準液(20 µg/mL)の2.5~25 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(以下 HPLC)：島津製作所製 LC-VP シリーズ
- (2) カラム:GL Sciences 製 Inertsil NH<sub>2</sub>(内径 4.6 mm, 長さ 250 mm, 粒径 5 µm)
- (3) 超遠心粉碎機: Retsch 製 ZM100
- (4) 振とう機: イワキ製 KM Shaker
- (5) シリカゲルカートリッジカラム: Waters 製 Sep-Pak Plus Silica (シリカゲル 690 mg を含有)
- (6) メンブレンフィルター: ADVANTEC 製 DISMIC-13HP045AN(孔径 0.45 µm)

### 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 を共栓三角フラスコ 200 mL にはかりとり、水 1 mL を加えた。5 分間放置後、メタノール 100 mL を加えて 10 分間振り混ぜた。硫酸ナトリウム 5~10 g を加え、しばらく放置した後ろ紙でろ過した。ろ液の一定量をメタノールで希釈し、メタノールでコンディショニングしたシリカゲルカートリッジカラム(シリカゲル 690 mg)に負荷した。初流 3 mL 捨て、その後の流出液をメンブレンフィルター(孔径 0.45 µm)でろ過し、HPLC に供する試料溶液とした(図 1)。

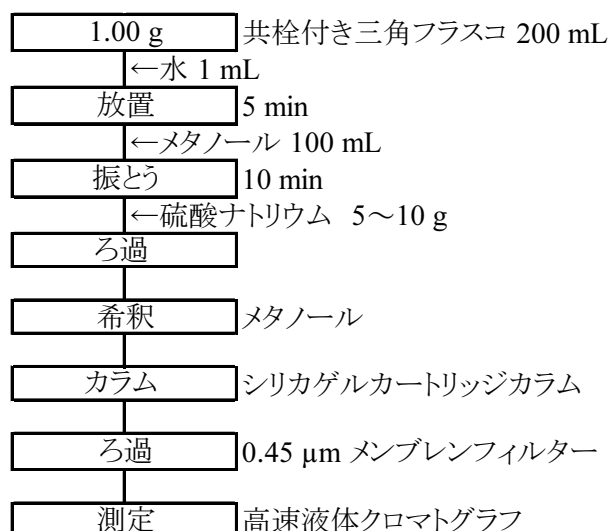


図1 ジシアンジアミド分析法の操作手順

## (2) 測定

各検量線用ジシアンジアミド標準液 10  $\mu\text{L}$  を HPLC 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  $\mu\text{L}$  を HPLC に注入し、ピーク面積又は高さから検量線により試料溶液中のジシアンジアミド量を求め、分析試料中の濃度を算出した。

検量線用ジシアンジアミド標準液 (10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 及び試料溶液 (化成肥料 3) のクロマトグラムを図 2 に示した。

表1 HPLC条件

HPLC装置	島津製作所製 LC-VPシリーズ
カラム	GL Sciences 製 Inertsil NH <sub>2</sub> (内径4.6 mm, 長さ250 mm, 粒径5 $\mu\text{m}$ )
カラム槽温度	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

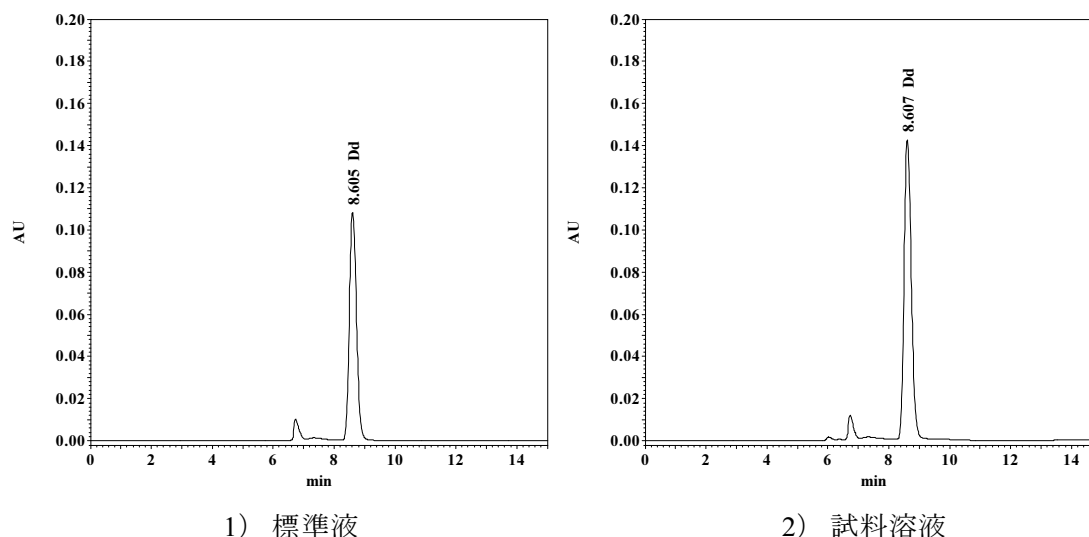


図2 ジシアンジアミドの HPLC クロマトグラム

## 3. 結果及び考察

## 1) カートリッジカラムの溶出確認

肥料分析法では有機物を含有する肥料は、HPLC に供する前にカラムクロマトグラフ用シリカゲルで妨害物質を除去している。操作の簡便化及び迅速化のため市販のシリカゲルカートリッジカラムを用いて、溶出画分の流出液のジシアンジアミド濃度の検討を行った。

ジシアンジアミド標準液 (10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) を注射器に連結したシリカゲルカートリッジカラム (メタノールでコンディショニングしたもの) に加え、流出液のジシアンジアミド濃度を測定した。結果は表 2 のとおりであり、0~2 mL ではジシアンジアミド濃度が小さくなり、2 mL 以降では 100 % 程度となった。余裕をみて最初の流出液 3 mL を捨て、その後の流出液を以後の操作に用いることとした。

表2 シリカゲルカートリッジカラムからの流出液中の  
ジシアンジアミド濃度の推移

流出液量 (mL)	ジシアンジアミド 濃度(μg/mL)	添加濃度 <sup>a)</sup> に対する 割合
0~1	0.0	0.00
1~2	6.6	0.66
2~3	10.1	1.01
3~4	10.1	1.01
4~5	10.2	1.02
5~6	10.4	1.04
6~7	10.3	1.03
7~8	10.2	1.02
8~9	10.2	1.02
9~10	10.2	1.02

a) シリカゲルカートリッジカラムに負荷したジシアンジアミド  
標準液の濃度 (10 μg/mL)

## 2) 分析条件の検討

肥料分析法のメタノール 100 mL では測定値が低くなるものがある。配合飼料中のアンプロリウムの定量で、あらかじめ試料に水を加えた後メタノールを加えて抽出することにより、抽出効率が改善した例があるため<sup>3)</sup>、まず試料に水を少量加えた後、メタノールを加えることにより抽出効率が改善できるかどうか検討した。

市販のジシアンジアミド入り化成肥料 6 点及び成形複合肥料 1 点について、水を添加せずメタノール 100 mL で抽出したものと、水を 1 mL 添加し 5 分間放置した後メタノール 100 mL を加え抽出したものを比較した。結果は表 3 のとおりであり、比較に用いた 7 点のうち化成肥料 2 及び 3 について水を添加しなかったものは水を添加したのに対してそれぞれ 93.0 % 及び 83.8 % と低くなった。

表3 水添加の有無によるジシアンジアミド測定値の比較

試料名	水添加量		(A) / (B)
	0 mL(A)	1 mL(B)	
化成肥料1	0.761 <sup>a)</sup>	0.772	0.99
化成肥料2	0.699	0.752	0.93
化成肥料3	0.635	0.758	0.84
化成肥料4	0.954	0.967	0.99
化成肥料5	0.381	0.398	0.96
化成肥料6	2.18	2.18	1.00
成形複合肥料	1.04	1.06	0.98

a) 測定値(%)

## 3) 抽出不足の原因について

化成肥料 2 及び 3 は原料としてなたね油かす及びその粉末(以下「なたね油かす」)を 15 及び 30 % 使用さらに造粒工程がある。これが測定値が低くなる原因ではないかと考え、なたね油かす(超遠心粉砕機で粉砕し、目開き 500 μm のふるいを全通させたもの)4.95 g にジシアンジアミド 0.05 g 及び水 2 mL を加え、良くかき混ぜ 75℃で 3 時間乾燥させたものをめのう乳鉢ですりつぶし、水を添加しないもの及び添加したものを比較した。なお、この操作は肥料製造時の造粒工程に相当する。結果は表 4 のとおりであり、水を添加したものは良好な回収率であったが、水を添加しなかったものは 50.1 % の回収率であった。

この結果から、原料になたね油かすなどの有機質原料を使用することにより、肥料分析法の方法では回

収率が低くなるが、抽出時に水を添加することにより回収率を改善することができると考えられた。

表4 水添加の有無によるジシアンジアミド測定値の比較(なたね油かす)

試料名	ジシアンジアミド 添加量(%)	水添加量		(A) / (B)
		0 mL(A)	1 mL(B)	
なたね油かす	1	0.501 <sup>a)</sup>	0.985	0.51

a) 測定値(%)

#### 4) 水添加量の検討

抽出時に添加する水の量について、水添加の有無によって測定値の差が一番大きかった化成肥料 3 について添加量を 0, 1, 2 及び 3 mL として検討を行った。結果は表 5 のとおりであり、水 0 mL では測定値が低くなり、水 1~3 mL では測定値に差はみられなかった。この結果から、水の添加量は 1 mL とすることとした。

表5 水添加量の測定値への影響

水添加量 (mL)	化成肥料3	
	測定値 <sup>a)</sup> (%)	測定値 の比較 <sup>b)</sup>
0	0.645	85.6
1	0.753	100.0
2	0.756	100.4
3	0.750	99.6

a) 3点併行分析の平均値

b) 水添加量1 mLの測定値を100とした割合

#### 5) 抽出時間の確認

肥料分析法では抽出時間は 10 分間となっているため、本法についても 10 分間が適切かどうか、化成肥料 3 について抽出時間を 10, 20, 30, 60 分として検討を行った。結果は表 6 のとおりであり、10~60 分では測定値に差はみられなかった。この結果から抽出時間は 10 分間とすることとした。

表6 抽出時間の測定値への影響

抽出時間 (min)	化成肥料3	
	測定値 <sup>a)</sup> (%)	測定値 の比較 <sup>b)</sup>
10	0.746	100.0
20	0.746	100.1
30	0.747	100.3
60	0.751	100.8

a) 3点併行分析の平均値

b) 抽出時間10分間の測定値を100とした割合

#### 6) 水添加から抽出までの時間の確認

試料に水を添加した後すぐにメタノールを加え抽出するか、少し放置した後メタノールを加え抽出するか

化成肥料 3 について検討を行った。すなわち、水を添加してすぐにメタノールを加え抽出したものと、水を添加してから 5、10 及び 20 分後にそれぞれメタノールを加えて抽出したものを比較した。結果は表 7 のとおりであり、すぐに抽出したものは測定値が低くなり、5～20 分では測定値に差はみられなかった。この結果から、水を添加してすぐにメタノールを加えて抽出すると測定値が低くなるため、5 分間以上放置が必要であることがわかった。

表7 放置時間の測定値への影響

放置時間 (min)	化成肥料3	
	測定値 <sup>a)</sup> (%)	測定値 の比較 <sup>b)</sup>
0	0.681	90.2
5	0.755	100.0
10	0.734	97.2
20	0.752	99.6

a) 3点併行分析の平均値

b) 放置時間5分間の測定値を100とした割合

### 7) 添加回収試験

ジシアンジアミドを含有しない無機化成肥料(2点)及び有機入り化成肥料(3点)(計5点)を用いて、ジシアンジアミド 2% 及び 0.2% を添加し、3点併行分析した結果を表 8 に示した。平均回収率及び相対標準偏差は、ジシアンジアミド 2% 添加した試料では 101.2～102.6% 及び 0.5～1.8% であり、0.2% 添加した試料では 98.4～100.6% 及び 0.2～1.3% であった。現在、農林水産大臣の登録を受けている肥料におけるジシアンジアミドの添加量は、ほとんどが 0.2～2% であり、この範囲において良好な正確さ(平均回収率)及び併行精度(相対標準偏差)が得られた。

表8 添加回収試験結果

試料名	添加濃度 (%)	平均回収率 <sup>a)</sup> (%)	相対標準偏差 (%)
化成肥料A	2	101.5	1.3
	0.2	98.8	0.8
化成肥料B	2	102.4	0.6
	0.2	98.4	0.7
化成肥料C	2	102.1	0.5
	0.2	99.2	0.2
化成肥料D	2	102.6	0.5
	0.2	100.4	1.3
化成肥料E	2	101.2	1.8
	0.2	100.6	1.1

a) 3点併行分析成績の平均回収率

### 8) 定量下限の確認

ジシアンジアミドの濃度を 0.02% とした試料を調製し、本法の定量下限の確認を行った。10点併行分析を実施した結果は表 9 のとおりであり、定量下限は標準偏差×10、検出下限は標準偏差×2×t(n-1, 0.05)として示されるため、本法の定量下限及び検出下限は 0.002 及び 0.001% と推測された。

表9 定量下限試験結果

試料名	平均定量値 <sup>a)</sup> (%)	標準偏差 (%)	定量下限の推定 (%)	検出下限の推定 (%)
化成肥料A	0.0199	0.0002	0.002	0.001

a) 10点併行分析成績の平均回収率

### 9) 標準液の安定性

冷蔵庫(4 °C)に保管されたジシアンジアミド標準液(1 mg/mL)についての安定性の確認を行った。1~6ヶ月後の定量値は表 10 のとおりであり、定量値は 1.00~1.03 mg/mL であった。

このことから、ジシアンジアミド標準液(1 mg/mL)を冷蔵庫(4 °C)で保存した場合、6ヶ月間安定であることが認められた。

表10 ジシアンジアミド標準液の安定性試験

保管期間	定量値 (mg/mL)
1ヶ月	1.03
2ヶ月	1.00
3ヶ月	1.02
4ヶ月	1.03
5ヶ月	1.01
6ヶ月	1.02

## 4. まとめ

肥料分析法に採用されている硝酸化成抑制材ジシアンジアミドの HPLC 法は、原料になたね油かすなどの有機質原料を使用した肥料では測定値が低くなるものがあった。そこで抽出の際に水 1 mL を添加し、5分間放置後、メタノールを加えて 10 分間振とうして抽出することにより、回収率を改善することができた。また、肥料分析法では有機物を含む肥料についてはカラムクロマトグラフ用シリカゲルを用いて妨害物質を除去しているが、市販のシリカゲルカートリッジカラムを用いて妨害物質を除去することにより、簡便化及び迅速化することができた。

## 文 献

- 1) 農林水産省告示:肥料取締法施行規則第十一条の二第一項及び第二項の規定に基づき原料及び材料の保証票への記載に関する事項を定める件:改正平成 16 年 1 月 15 日, 農林水産省告示第 74 号 (2004)
- 2) 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)
- 3) 小山敬之, 白井裕治:高速液体クロマトグラフィーによる配合飼料中のアンプロリウムの定量, 飼料研究報告, **21**, 80~94(1996)

## Development of High Performance Liquid Chromatography for Determination of Dicyandiamide as a Nitrification Inhibitor in Fertilizer

Masakazu SAIKI<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sapporo Regional Center

An analytical method using high performance liquid chromatograph (HPLC) for determination of dicyandiamide used as a nitrification inhibitor in fertilizer was developed. After the addition of water to sample, the sample was left still for 5 minutes. Dicyandiamide was extracted with methanol and the extract dried with anhydrous sodium sulfate treatment. The extract was cleaned up with silica gel cartridge column rinsed methanol. The eluate was filtered through membrane filter and analyzed using HPLC. HPLC was performed with an aminopropyl silica gel column (4.6 mm internal diameter, 250 mm length, 5 µm particle size) 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 2 and 0.2 % of dicyandiamide ranged from 101.2 to 102.6 % and from 98.4 to 100.6 %, respectively. The relative standard deviations (RSD) were from 0.5 to 1.8 % and from 0.2 to 1.3 %, respectively. The result of 10 replicate measurements of dicyandiamide in fertilizer, the lower limit of quantitation value was 0.002 %. These results show the method has sufficient sensitivity and accuracy for determination of dicyandiamide as a nitrification inhibitor in fertilizer.

*Key words* fertilizer, nitrification inhibitor, dicyandiamide, high performance liquid chromatography

(Research Report of Fertilizer, 3, 43~50, 2010)



## 6 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計(LC/MS/MS)による

### たい肥及び汚泥肥料中のクロピラリド測定

八木寿治<sup>1</sup>, 関根優子<sup>1</sup>, 白井裕治<sup>1</sup>

キーワード クロピラリド, たい肥, 汚泥発酵肥料, 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計

#### 1. はじめに

クロピラリドは米国のダウ・アグロサイエンスが開発した植物ホルモン系除草剤であり, 1987年に米国で認可を受け, 主として, テンサイ, 飼料作物, 小麦, 芝生の生産のため使用されている. 多くの除草剤は散布後土壤中で急速に分解されていくが, クロピラリドは非常にゆっくり分解が進行し最高14ヶ月以上残存する. このような化学的安定性のため, 当該クロピラリドが使用された畑で栽培された作物は汚染されている可能性が高く, 家畜に給与された場合, その糞尿中にも残存する. また, その排泄物から生産されたたい肥が利用された場合, 一部の作物において生育障害等が見られている. 日本においては平成17年度に牛糞たい肥を用いた農場においてクロピラリドが原因と考えられるトマトの生育障害が確認された. 牛糞たい肥中のクロピラリド含有量を把握することは作物被害を防ぐ上で重要である.

たい肥中のクロピラリドの分析としては, 新たな農林水産政策を推進する実用技術開発事業で開発された堆肥残留分析法マニュアル<sup>1)</sup>があるが, 牛糞を原料とした汚泥発酵肥料には精製における液々抽出でエマルジョンを除去できないことから適用できなかった. 著者らは, 迅速性・簡便性の向上を視野に入れて同事業で開発された作物残留分析法マニュアル<sup>1)</sup>を一部改良し, たい肥及び牛糞や豚糞を原料とした汚泥発酵肥料中のクロピラリドの測定法を検討し, 良好な成績を得たのでその概要を報告する.

なお, クロピラリドの構造式を図1に示した.

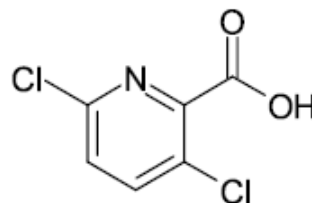


図1 クロピラリドの構造式

#### 2. 材料および方法

##### 1) 供試試料

<sup>1</sup> 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

流通しているたい肥(牛糞たい肥)及び汚泥発酵肥料(牛糞含有汚泥発酵肥料及び豚糞含有汚泥発酵肥料)を40℃で一晩風乾した後、目開き500µmのスクリーンを通過するまで粉碎し、分析用試料とした。

## 2) 試薬等の調製

(1) クロピラリド標準液: クロピラリド標準品(含量99%, Dr.Ehrenstorfer GmbH)10mgを正確に量って100mLの全量フラスコに入れ、アセトニトリルを加えて溶かし、更に標線まで同溶媒を加えてクロピラリド標準液を調製した(この液1mLはクロピラリド100µgを含有する。)。使用に際して、クロピラリド標準液の一定量をぎ酸-水(1+1,000)で正確に希釈し、1mL中にクロピラリドとしてそれぞれ0.5~1,000ngを含有する各クロピラリド標準液を調製した。

(2) 溶離液用メタノールはLC/MS用、標準液調製用アセトニトリルは残留農薬分析用を用いた。特記している以外の試薬については特級を用いた。

## 3) 器具及び装置

(1) 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計(LC/MS/MS): Waters Quattro Premier XE

カラム: ACQUITY UPLC HSS C18(内径2.1mm, 長さ100mm, 粒径1.8µm)

(2) 振とう機: iuch AW-1

(3) 遠心分離器: KOKUSAN H-26F

(4) ロータリーエバポレーター: BÜCHI R-200

(5) カートリッジカラム: Waters Oasis HLB 6cc(200mg)

(6) 超遠心分離器: AS ONE MCD-2000

(7) マニホールド: Waters

## 4) 試験操作

### (1) 抽出

分析試料5.00gを正確に量って200mLの共栓三角フラスコに入れ、水酸化ナトリウム溶液(4w/v%)1mL及びメタノール99mLを加え、30分間振り混ぜた。その後、50mLの共栓遠心沈殿管に内容量を移し、3,000rpm(1,300×g)で5分間遠心分離して抽出液とした。

### (2) 精製1

カートリッジカラムを予めメタノール5mL及び水5mLで速やかに洗浄した。50mLのなすフラスコをカートリッジカラムの下に置き、抽出液5mLをカートリッジカラムに正確に加え、速やかに液面が充てん剤の上端に達するまで流出させた。さらに水酸化ナトリウム溶液(0.04w/v%) -メタノール(1+1)5mLを2回カートリッジカラムに加え、同様に流出させた。

### (3) 精製2

新たなカートリッジカラムを予めアセトニトリル5mL及び塩酸(1+120)5mLで速やかに洗浄した。流出液を40℃以下の水浴で5mL以下まで減圧濃縮した後、塩酸(1+11)3mLを加えた。その後、濃縮した流出液をカートリッジカラムに負荷させ、速やかに液面が充てん剤の上端に達するまで流出させた。容器を塩酸(1+120)5mLで2回洗浄し、洗液を順次カートリッジに加え、次に塩酸(1+120) -アセトニトリル(9+1)5mL及び水5mLを順次カートリッジに加えて速やかに流出させた。5mLの全量フラスコをカートリッジカラムの下

に置き、アンモニア溶液 (0.0025 w/w%) - アセトニトリル (9+1) 4 mL をカートリッジカラムに正確に加え、クロピラリドを速やかに溶出させた。ぎ酸-水 (1+1,000) で定容した後、プラスチック製遠心沈殿管 (容量 1.5 mL) に入れ、10,000 rpm (5,000×g) で 5 分間遠心分離し、上澄み液を試料溶液とした。

#### (4) 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計による測定

試料溶液及び標準液各 5 μL を液体クロマトグラフタンデム型質量分析計 (以下「LC/MS/MS」という。) に注入し、表 1 の測定条件に従って選択反応検出クロマトグラム (以下「SRM クロマトグラム」という。) を得た。

表 1 LC/MS/MS 測定条件

カラム	Waters, ACQUITY UPLC HSS C18 (内径2.1 mm, 長さ100 mm, 粒径1.8 μm)	
溶離液	A: ぎ酸-水 (1+1,000) B: メタノール	
グラジエント	0 min (5 %B) → 5 min (60 %B) → 6 min (95 %B) → 7 min (5 %B)	
流速	0.4 mL/min	
カラム槽温度	40 °C	
イオン化法	エレクトロスプレーイオン化法 (ESI)	
モード	ポジティブ	
デソルベーションガス	N <sub>2</sub> (800 L/h)	
コーンガス	Ar (50 L/h)	
キャピラリー電圧	1.0 V	
コーン電圧	20 V	
コリジョンエネルギー	20 eV (定量) 30 eV (確認)	
イオン源温度	120 °C	
デソルベーション温度	400 °C	
プリカーサーイオン	m/z 192 (定量)	m/z 192 (確認)
プロダクトイオン	m/z 146 (定量)	m/z 110 (確認)

#### (5) 計算

得られた SRM クロマトグラムからクロピラリドのピーク面積又は高さを求めて検量線を作成し、試料中のクロピラリド量を算出した。

なお、定量法の概要を図 2 に示した。

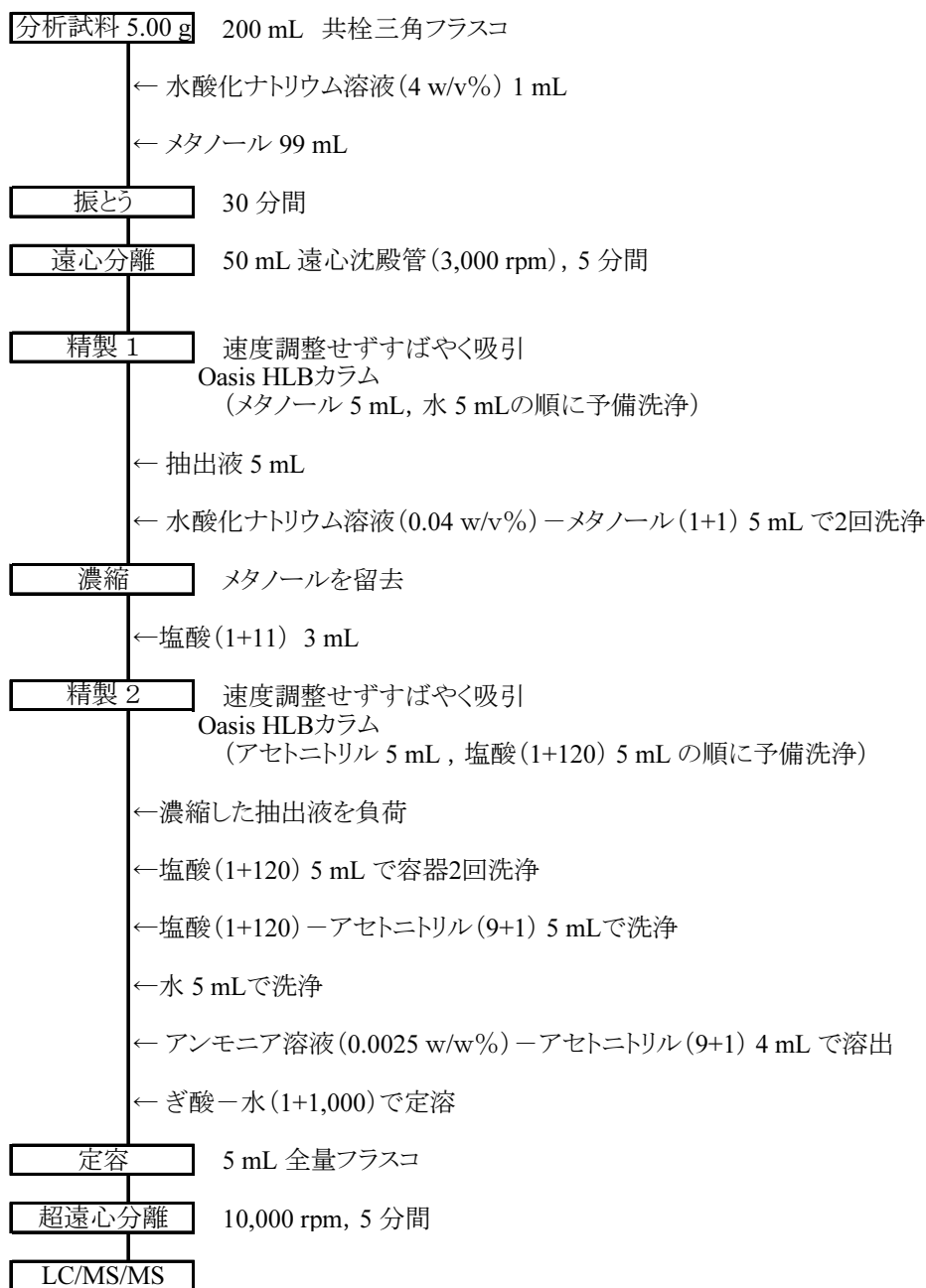


図 2 肥料中のクロピラリドの定量法フロー

### 3. 結果および考察

#### 1) タンデム型質量分析計測定条件の検討

クロピラリド標準液に関して、今回の測定条件下でスキャンモードにて測定を行い、図 3 のマススペクトルを得た。その結果、最もイオン強度の大きい  $m/z$  192 ( $[M+H]^+$ ) をプリカーサーイオンとして採用することにした。

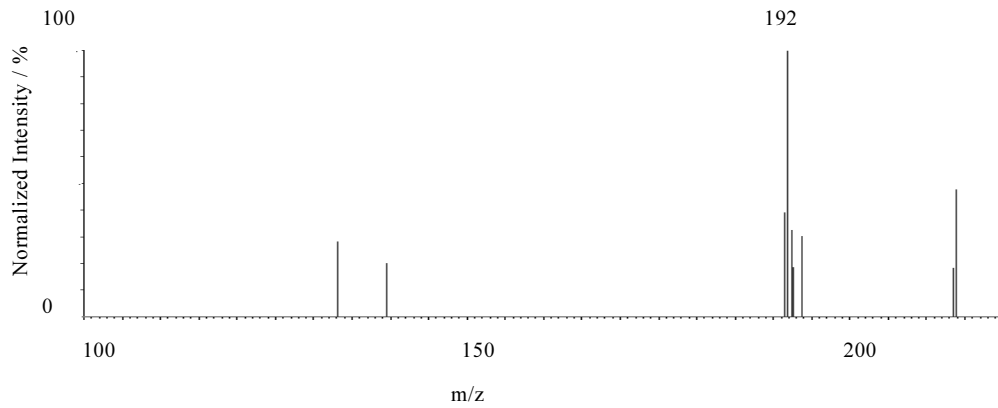


図 3 クロピラリドのプリカーサーイオンの MS スペクトル

先に得られた  $m/z$  192 をプリカーサーイオンとして、プロダクトイオンの MS スペクトルを測定した。結果を図 4 に示した。最もイオン強度の大きい  $m/z$  146 をプロダクトイオンとして採用することにした。

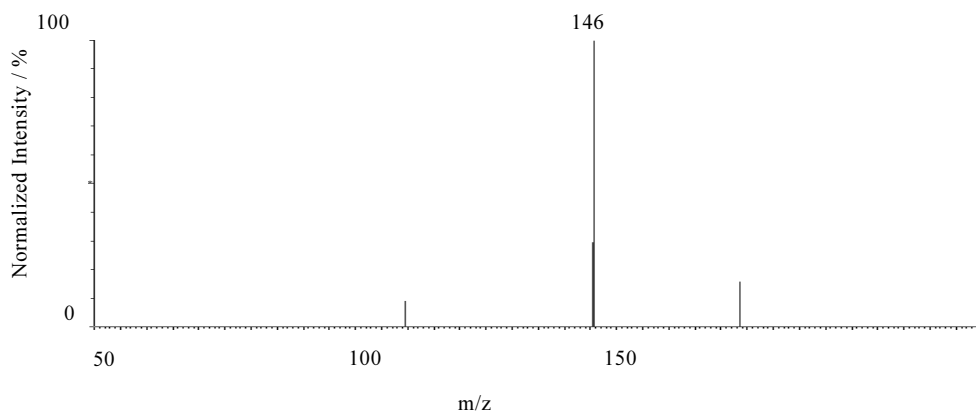


図 4 クロピラリドのプロダクトイオンの MS スペクトル

## 2) クロピラリド標準液の希釈溶媒の検討

今回の LC/MS/MS 測定条件下における、検量線作成用のクロピラリド標準液の調製希釈溶媒の適否に関してメタノール、アセトニトリル、ぎ酸一水 (1+1,000) の 3 種類を検討した。その結果、感度及びピーク形状において、ぎ酸一水 (1+1,000) が最も良好であったため、同溶媒を採用することにした。

## 3) 検量線の作成

2.2) の (1) に従って調製した標準液を 5  $\mu$ L, LC/MS/MS に注入し、得られた SRM クロマトグラムからピーク面積又は高さを求めて検量線を作成した。その結果、0.0025~5 ng の範囲で直線性を示した。参考として検量線の一例を図 5 に示した。

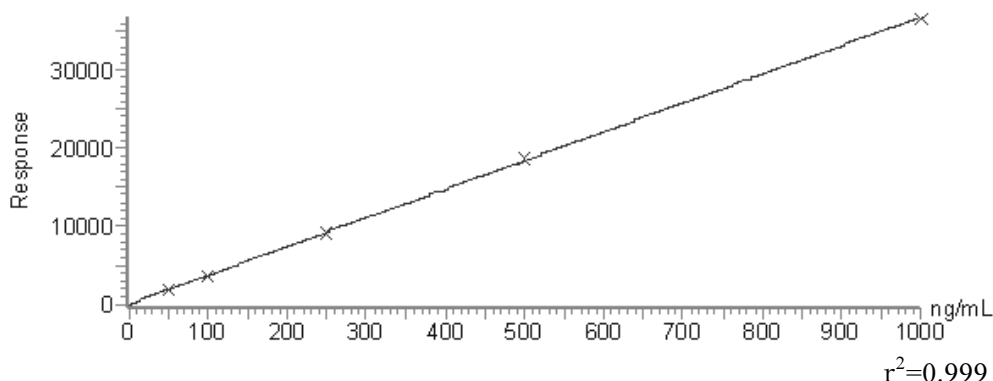


図5 クロピラリドの検量線

#### 4) カラムカートリッジへの試料負荷量の検討

作物残留分析法マニュアルにおいては、試料採取量を10.0 gとし、抽出溶媒を100 mL加えて振とう・遠心分離後、抽出液全量を5 mL以下になるまで濃縮し、次のカートリッジ操作に供している。しかしながら、肥料に関しては、サンプル負荷量が多すぎて二回目のカートリッジ操作の際に、カートリッジ上端が目詰まりを起こす試料が見られた。このため、試料採取量を5.00 gと減らし、抽出溶媒は100 mLを用いて、その内の25 mLをカートリッジに負荷し、以降2.4)に従って、分析を行った。その結果、カートリッジの目詰まりは改善されたが、牛糞含有汚泥発酵肥料における40 µg/kg相当量のクロピラリド添加回収試験を行った際には、回収率が65%と低回収率のものが見られた。汚泥発酵肥料はマトリックスが多く、イオン化抑制効果が疑われたため、当該最終溶液を5倍希釈し測定を行った。その結果、85%に回収率の向上が認められた。このため、当該結果とカートリッジ容量の関係より、一回目のカートリッジ操作に供する抽出液量は5 mL以下になるまでの濃縮が必要なことから、試験の迅速性を考慮して振とう抽出後のカートリッジへの試料負荷量を5 mLとした。

#### 5) マトリックスの検討

牛糞たい肥(2種類)、牛糞含有汚泥発酵肥料(2種類)及び豚糞含有汚泥発酵肥料(1種類)を用い、本法により調製した試料溶液を5 µL, LC/MS/MSに注入し、定量を妨げるピークの有無を確認したところ、妨害ピークは認められなかった。

#### 6) 添加回収試験

牛糞たい肥(2種類)、牛糞含有汚泥発酵肥料(2種類)及び豚糞含有汚泥発酵肥料(1種類)に、クロピラリドとしてそれぞれ40及び400 µg/kg相当量添加し、本法に従って3点併行分析を行い、得られたその平均回収率及び併行相対標準偏差を表2に示した。クロピラリドの平均回収率は75.2~118.0%、それらの相対標準偏差(RSD)は0.5~8.5%であり、良好な回収率及び併行精度が得られた。

なお、標準液及び添加回収試験で得られた牛糞たい肥におけるSRMクロマトグラムの一例を図6に示した。

表 2 添加回収試験結果

添加量 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	牛糞たい肥 1		牛糞たい肥 2		牛糞含有汚泥発 酵肥料 1		牛糞含有汚泥発 酵肥料 2		豚糞含有汚泥発 酵肥料 1	
	回収率 <sup>a)</sup>	RSD <sup>b)</sup>	回収率 <sup>a)</sup>	RSD <sup>b)</sup>	回収率 <sup>a)</sup>	RSD <sup>b)</sup>	回収率 <sup>a)</sup>	RSD <sup>b)</sup>	回収率 <sup>a)</sup>	RSD <sup>b)</sup>
400	96.5	( 5.5)	106.0	( 1.5)	98.8	( 2.7)	97.0	( 0.5)	103.2	( 3.0)
40	118.0	( 0.5)	106.7	( 1.9)	80.7	( 8.5)	75.2	( 4.9)	98.2	( 5.7)

a)  $n=3$  の平均回収率

b) 相対標準偏差

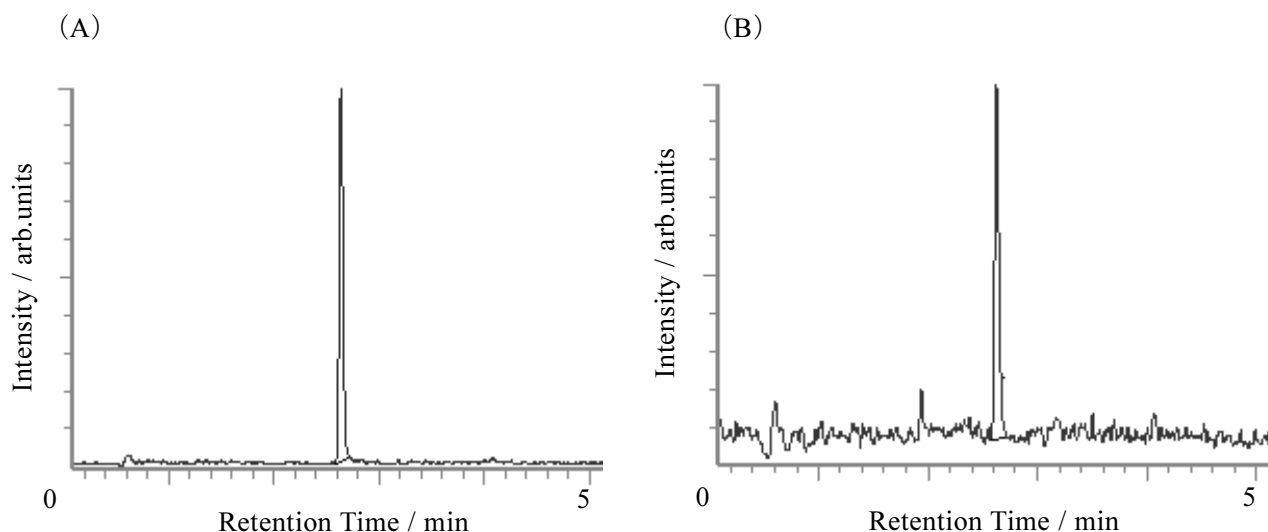


図 6 添加回収試験で得られた SRM クロマトグラムの一例

(A) 標準液(クロピラリドとして 100  $\mu\text{g}$  相当量)(B) 試料溶液(牛糞たい肥, 試料中 40  $\mu\text{g}/\text{kg}$  相当量添加)

## 7) 定量下限及び検出下限

牛糞たい肥及び牛糞含有汚泥発酵肥料を用いて, 分析試料中のクロピラリドの含有量として 20  $\mu\text{g}/\text{kg}$  になるようにそれぞれ添加した 7 点併行試験を実施し, クロピラリドの定量下限及び検出下限の確認試験を行った結果を表 3 に示した. 定量下限は(標準偏差) $\times 10$ , また, 検出下限は(標準偏差) $\times 2 \times t(n-1, 0.05)$ として示されるので, 本法の定量下限及び検出下限は 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  程度及び 5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  程度と推定された.

表 3 肥料中のクロピラリドの定量下限の確認

試料種類	含有量 <sup>1)</sup>	Mean <sup>2)</sup>	SD <sup>3)</sup>	( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	
				定量下限 推定値 <sup>4)</sup>	検出下限 推定値 <sup>5)</sup>
牛糞たい肥	20	15	1.4	14	7
牛糞含有汚泥発酵肥料	20	22	0.9	9	4

1) クロピラリドの含有量

2) 7点併行試験の平均値

3) 標準偏差

4) 標準偏差 $\times 10$ 5) 標準偏差 $\times 2 \times t(n-1, 0.05)$

#### 4. まとめ

肥料中のクロピラリドの定量法の妥当性確認のための試験を実施したところ、次の結果を得た。

- 1) ピーク面積又は高さを用いて検量線を作成したところ、クロピラリドは 0.0025~5 ng の範囲で直線性を示した。
- 2) 2 種類の牛糞たい肥, 2 種類の牛糞含有汚泥発酵肥料及び 1 種類の豚糞含有汚泥発酵肥料について本法に従ってクロピラリドの測定を実施した結果, 定量を妨害する夾雑ピークはなかった。
- 3) 2 種類の牛糞たい肥, 2 種類の牛糞含有汚泥発酵肥料及び 1 種類の豚糞含有汚泥発酵肥料についてクロピラリドの含有量が 40 µg/kg 及び 400 µg/kg になるように添加し添加回収試験を実施した結果, 平均回収率は 75.2~118.0 %, その併行精度は相対標準偏差 (RSD) として 8.5 % 以下であった。
- 4) 本法のたい肥及び汚泥発酵肥料中のクロピラリドの定量下限及び検出下限は 10 µg/kg 程度及び 5 µg/kg 程度と推定された。

これらのことから, 2009 年度肥料等技術検討会の審議を受け, 肥料等試験法 (2010) に記載された<sup>2)</sup>。

#### 文 献

- 1) 飼料及び堆肥に残留する除草剤の簡易判別法と被害軽減対策マニュアル, 筑波印刷情報サービスセンター協同組合, p.58~69 (2008)
- 2) 農林水産消費安全技術センター (FAMIC): 肥料等試験法 (2010)  
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/bunseki/sub9.html>>



## Determination of Clopyralid in Fertilizer by Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS)

Toshiharu YAGI<sup>1</sup>, Yuko SEKINE<sup>1</sup> and Yuji SHIRAI<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

An analytical method for determination of clopyralid in compost and sludge fermentation fertilizer by liquid chromatography electrospray ionization-tandem mass spectrometry (LC/ESI-MS/MS) was developed. Clopyralid was extracted with methanol under alkaline condition. After the extract solution was centrifuged, a part of the supernatant was purified with divinylbenzene-N-vinylpyrrolidone copolymer column, and analyzed by LC/ESI-MS/MS. The LC separation was carried out on a C18 column using solvent gradient with formic acid – water (1+1,000) and methanol as a mobile phase. The determination was performed in selected reaction monitoring (SRM) mode. As a result of 3 replicate analysis of 5 fertilizer samples (2 kinds of compost and 3 kinds of sludge fermentation fertilizer) spiked with clopyralid at 40 and 400 µg/kg. The mean recoveries and the relative standard deviations (RSD) were 75.2~118.0 % and 0.5~8.5 %, respectively. On the basis of 7 replicate measurements of spiked samples, the LOQ values were 10 µg/kg in the compost and sludge fermentation fertilizer. Those results indicated that the developed method was valid for the determination of clopyralid.

*Key words* clopyralid, compost, sludge fermentation fertilizer, liquid chromatography/tandem mass spectrometry (LC/MS/MS), electrospray ionization (ESI), selected reaction monitoring (SRM)

(Research Report of Fertilizer, **3**, 51~59, 2010)

## 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

### －抽出法の検討－

井塚進次郎<sup>1</sup>, 及川裕美<sup>1</sup>, 白井裕治<sup>1</sup>, 阿部文浩<sup>1</sup>, 藤田卓<sup>2</sup>

キーワード 形態別カドミウム, 汚泥肥料, 原子吸光光度法, 誘導結合プラズマ質量分析法

#### 1. はじめに

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. 施肥によって土壌に負荷されたカドミウムが作物に吸収される場合, 水溶性の状態では土壌溶液に溶解している. 有機物に結合した状態や難溶性の塩に吸蔵された状態で固相に束縛されたカドミウムもまた, pH や酸化還元電位の変化あるいは微生物による有機物の分解を経て, 水溶性となると考えられる<sup>1)</sup>. 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC)では, 平成 19, 20 年度に, 有機物を 20 %程度含有する黒ボク土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(以下, ICP-MS)による定量により調査し, インキュベーション期間中において, 汚泥肥料由来のピロリン酸カリウム可溶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り, クエン酸可溶カドミウムは培養期間中ほとんど変化せず, 水溶性カドミウムはほとんど検出されないという結果が得られた<sup>2)</sup>. しかし, 汚泥肥料の有機物が分解されて放出されたカドミウムが, 土壌中の豊富な腐植質に再び束縛されていることが推察された. また溶出方法が肥料分析法を基にしており, 既存の土壌に関する研究との比較が容易ではないという課題が残された.

平成 21 年度は, 引き続きインキュベーション試験を有機物含有量の少ない土壌に対して, カドミウムの溶出形態を測定するため, 新たなカドミウム抽出法(以下「抽出法」という)で調査することとし, 抽出法の検討を行った. また, 施用する肥料の選定のために, 検討した抽出法について汚泥肥料のみへ適用し, 汚泥肥料中の形態別カドミウムについて調査したので併せて報告する.

#### 2. 材料及び方法

##### 1) 試料の採取及び調製

###### (1) 汚泥肥料

し尿汚泥肥料(4 点), 焼成汚泥肥料(2 点), 汚泥発酵肥料(9 点)及び公定規格上の汚泥肥料等に含まれる水産副産物発酵肥料(1 点)の計 16 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, 0.5 mm 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. ただし, 湿潤な試料については採取後に 40~65 °C で予備乾燥を実施した. 参考として肥料等試験法(2009)によるカドミウム測定値を表 1 に示した.

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> 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

(2) 土壌

インキュベーション試験供試土壌として有機物の少ない灰色低地土1点を選定し、その他に 19~20 年度検討で用いた黒ボク土1点をそれぞれ風乾し、2 mm のふるいを通して分析用試料を調製した。理化学性を表 2 に示した。

肥料の種類	試料名	灰化-王水抽出Cd (mg/kg)
し尿汚泥肥料	a-1	2.1
	a-2	2.0
	a-3	2.5
	a-4	4.6
焼成汚泥肥料	b-1	1.4
	b-2	3.5
汚泥発酵肥料	c-1	2.6
	c-2	2.6
	c-3	4.2
	c-4	2.0
	c-5	3.3
	c-6	2.7
	c-7	0.5
	c-8	0.6
	c-9	1.2
水産副産物発酵肥料	d-1	4.0

試料名	S-1	S-2
土壌の種類	灰色低地土	黒ボク土
土性	LS	L
水分(%)	1.1	22.4
pH (1+5)	7.0	5.9
有機物(%乾土)	2.6	22.3
硝酸-過塩素酸Cd <sup>a)</sup> (mg/kg乾土)	0.14	0.49

a) フレーム原子吸光測定

2) 分析法の選択

(1) 抽出法

土壌中カドミウムの形態別評価法については、土壌の種類による溶出傾向や作物体の吸収との相関などに対応するための様々な方法が検討されているものの、万能と呼べる方法がない状況にある。そこで統一的な尺度として、政令<sup>3)</sup>で定められた 0.1 mol/L 塩酸による抽出(以下、塩酸可溶)を選択した。その他に、土壌中で容易にイオン交換を受け溶出するカドミウムとして、イオン交換容量の測定に用いられる 1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液(pH 7.0)抽出(以下、pH 7.0 酢安可溶)、また、硝酸化成や根酸の分泌等を原因とする pH の低下により溶出するカドミウムとして、1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液(pH 4.8)抽出(以下、pH 4.8 酢安可溶)、さらに、腐植などの土壌中有機物と錯化合物を形成しているカドミウムとして、0.1 mol/L ピロリン酸カリウム溶液抽出<sup>4)</sup>(以下、ピロリン酸塩可溶)をそれぞれ選択した。

(2) 測定法

肥料取締法に基づき定められた普通肥料の公定規格において、汚泥肥料中カドミウムの含有を許される最大量は 0.0005 % (5 mg/kg 相当)とされており、肥料等試験法(2009)において汚泥肥料中カドミウム試験法がフレーム原子吸光(以下、AAS)を用いて 0.1 mg/kg 程度の定量下限であるため、本検討においても AAS により測定することとした。

土壌については過塩素酸分解法によるカドミウム定量値が最大 0.5 mg/kg 程度であり、AAS による詳細な検討が困難であるため、ICP-MS により測定した。

### 3) 装置及び器具

- (1) フレーム原子吸光分析装置:日立ハイテクノロジーズ製 Z-2310 (ゼーマン分裂補正方式)
- (2) 誘導結合プラズマ質量分析装置:島津製作所製 ICPM-8500 (四重極型質量分析計, チャンネル型二次電子増倍管検出器)
- (3) ICP 用自動希釈装置:島津製作所製 ADU-1
- (4) 往復振り混ぜ機:井内盛栄堂製 AS-1
- (5) 遠心分離機:コクサン製 H-26F
- (6) 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.
- (7) DigiTUBEs:ジーエルサイエンス製 ポリプロピレン製ねじ口容器

DigiTUBEs は, 洗剤, 水道水, 超純水の順で洗浄し, 1 mol/L 硝酸に数日間浸漬した後, 超純水で洗浄したものをを用いた.

### 4) 試薬等

- (1) カドミウム標準液 (0.1 mg/mL):和光純薬工業製 JCSS
- (2) ロジウム標準液 (1 mg/mL):和光純薬工業製 原子吸光用 (硝酸 2 mol/L 溶液)
- (3) 硝酸 (68 %):多摩化学工業製 TAMAPURE-AA100
- (4) 塩酸 (36 %):和光純薬工業製 有害金属測定用
- (5) 酢酸アンモニウム:和光純薬工業製 特級
- (6) 酢酸:和光純薬工業及び関東化学製 特級
- (7) ピロリン酸カリウム:関東化学製 特級
- (8) 酢酸アンモニウム溶液 (pH 7.0):酢酸アンモニウム 77.08 g を水 900 mL に溶かし, 酢酸を加えて pH 7.0 に調整し, 水を加えて 1,000 mL とした.
- (9) 酢酸アンモニウム溶液 (pH 4.8):酢酸アンモニウム 77.08 g を水 900 mL に溶かし, 酢酸を加えて pH 4.8 に調整し, 水を加えて 1,000 mL とした.
- (10) ピロリン酸カリウム溶液 (0.1 mol/L):ピロリン酸カリウム 33.03 g を水に溶かし, 1,000 mL とした.

### 5) 分析

#### (1) 試料液の調製

土壌試料と各抽出溶媒の混合比は定められた方法の他は 5 g + 50 mL とした. 汚泥肥料にあつては, 通常土壌に施用される量は土壌全体に対して微量であること及び AAS での定量可能な濃度範囲での検討を目的としたことから, 1 g + 50 mL とした.

#### (a) 塩酸 (0.1 mol/L) による試料溶液の調製

DigiTUBEs 125 mL に分析試料 (汚泥肥料 1.00 g 又は土壌 10.00 g) をはかりとり, 塩酸 (0.1 mol/L) 50 mL を正確に加え, 約 200 往復/分 (振幅 5 cm) で 60 分間振り混ぜた. ろ紙 5 種 B でろ過し試料溶液とした.

#### (b) pH 7.0 酢安可溶カドミウム試料溶液の調製

DigiTUBEs 125 mL に分析試料 (汚泥肥料 1.00 g 又は土壌 5.00 g) をはかりとり, 酢酸アンモニウム溶液 (pH 7.0) 50 mL を正確に加え, 約 200 往復/分 (振幅 5 cm) で 60 分間振り混ぜた. ろ紙 5 種 B でろ過し試料溶液とした.

## (c) pH 4.8 酢安可溶カドミウム試料溶液の調製

DigiTUBEs 125 mL に分析試料(汚泥肥料 1.00 g 又は土壌 5.00 g)をはかりとり、酢酸アンモニウム溶液(pH 4.8) 50 mL を正確に加え、約 200 往復/分(振幅 5 cm)で 60 分間振り混ぜた。ろ紙 5 種 B でろ過し試料溶液とした。

## (d) ピロりん酸塩可溶カドミウム試料溶液の調製

DigiTUBEs 125 mL に分析試料(汚泥肥料 1.00 g 又は土壌 1.00 g)をはかりとり、ピロりん酸カリウム溶液(0.1 mol/L) 50 mL を正確に加え、約 200 往復/分(振幅 5 cm)で 24 時間振り混ぜた。3,000 回転/分(約 1,600×g)で 5 分間遠心分離し、上澄み液を試料溶液とした。植物質等の比重の小さな物質が遠心分離により分離不可能な場合には遠心分離後にろ紙 5 種 B でろ過し試料溶液とした。

(a)～(d)において、同時に、試薬のみの空試験溶液の調製を行った。また、(a)～(c)においてろ過操作が困難な場合には、3,000 回転/分(約 1,600 g)で 5 分間遠心分離した後、ろ過を行った。

## (2) カドミウムの測定

## (a) AAS による汚泥肥料試料溶液の測定

試料溶液 25 mL を DigiTUBEs 65 mL に正確にとり、塩酸(5+7) 5 mL を加え、105 °C のヒートブロック型加熱分解装置で 10 分間煮沸した後放冷し、50 mL の標線まで水を加えて測定用溶液とした。加熱により沈殿が生じた場合は、標線まで水を加え混合した後、ろ紙 5 種 B でろ過し測定用溶液とした。測定用溶液をフレイム原子吸光分析装置に導入し、波長 228.8 nm の吸光度を測定した。同時にカドミウム標準液(0, 20, 40, 60, 80 µg/L)を測定し、検量線を作成して試料中のカドミウム濃度を算出した。カドミウム標準液については、塩酸(5+7)を 50 mL あたり 5 mL 添加した。

## (b) ICP-MS による土壌試料溶液の測定

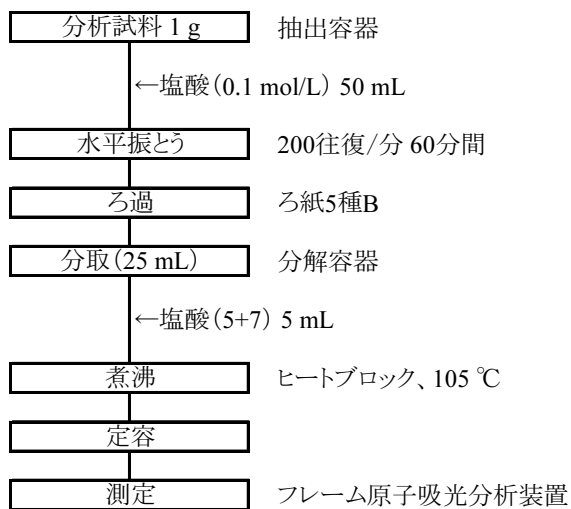
塩酸可溶では塩化物除去のため、試料溶液 25 mL を PTFE ビーカー 300 mL にとり、硝酸 10 mL を加え、PTFE 時計皿で覆いホットプレート上で 10～15 mL 程度まで加熱濃縮し、放冷後 DigiTUBEs 125 mL に移し込み、100 mL の標線まで水を加えて測定用溶液とした。他の抽出法では試料溶液 25 mL を DigiTUBEs 65 mL に正確にとり、硝酸 1 mL を加え、105 °C のヒートブロック型加熱分解装置で 10 分間煮沸した後放冷し、50 mL の標線まで水を加えて測定用溶液とした。加熱により沈殿が生じた場合は、標線まで水を加え混合した後ろ紙 5 種 B でろ過し測定用溶液とした。測定用溶液及びロジウム内標準溶液(100µg/L)を自動希釈装置で混合した後 ICP-MS に導入し、<sup>111</sup>Cd を測定し、<sup>103</sup>Rh で内標準補正した。

同時に、カドミウム標準液(0, 0.5, 5.0, 50 µg/L)を測定し、検量線を作成して試料中のカドミウム濃度を算出した。カドミウム標準液は形態別ごとに、試料液と同量の硝酸及び抽出溶媒を添加したが、塩酸可溶では硝酸のみを添加した。

ICP-MS の測定条件は以下のとおり。

高周波出力	1.2 kW
サンプリング深さ	3.5 mm
クーラントガス流量	7.0 L/分
プラズマガス流量	1.50 L/分
キャリアガス流量	0.60 L/分

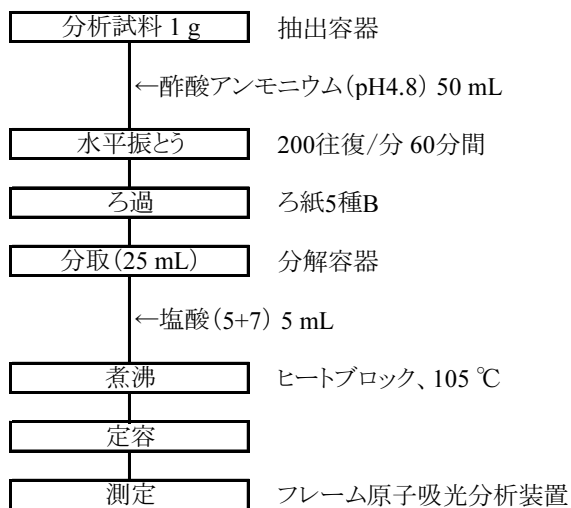
図 1 及び図 2 に分析フロー図を示した.



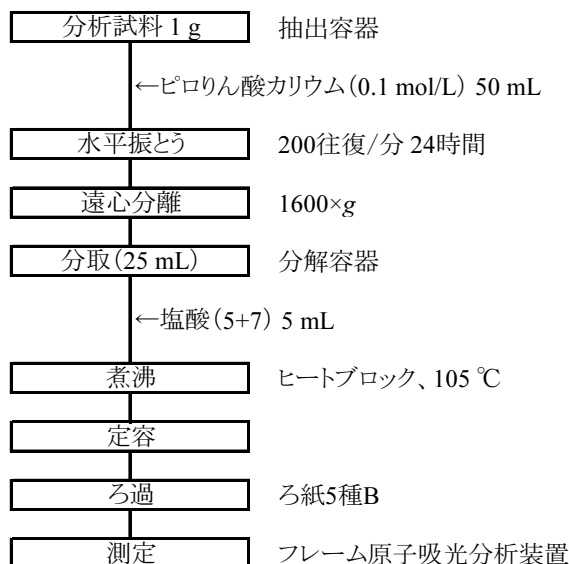
塩酸可溶カドミウム分析フロー



pH7.0酢安可溶カドミウム分析フロー

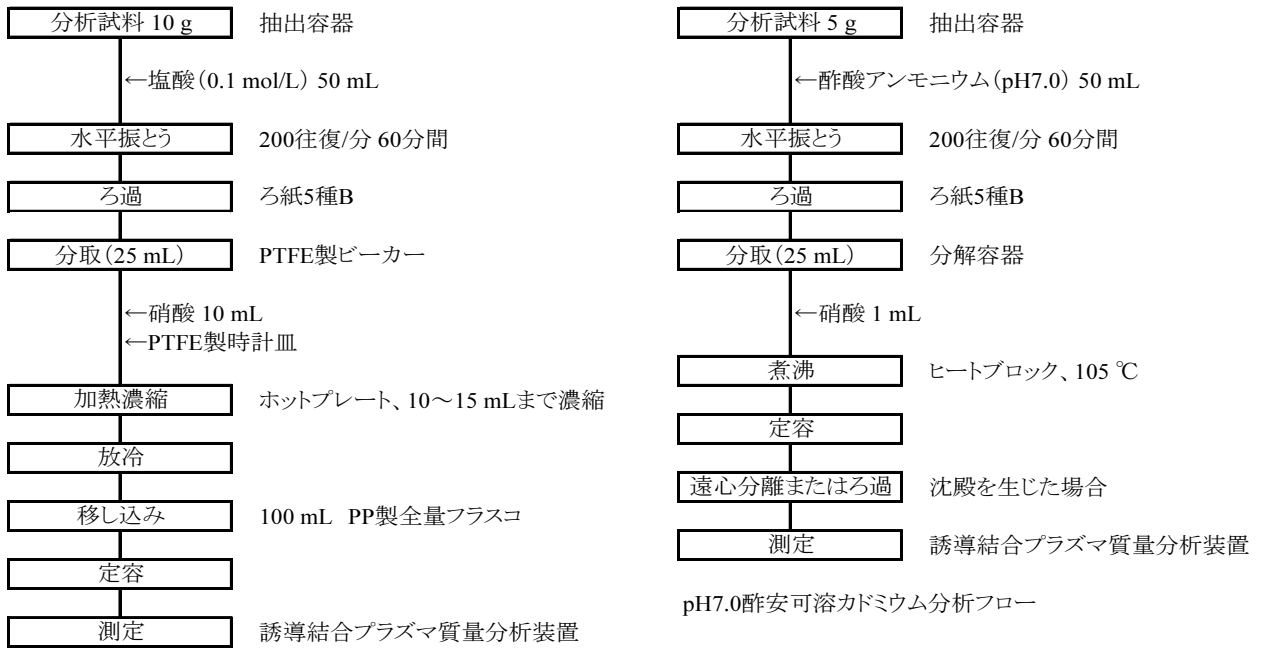


pH4.8酢安可溶カドミウム分析フロー

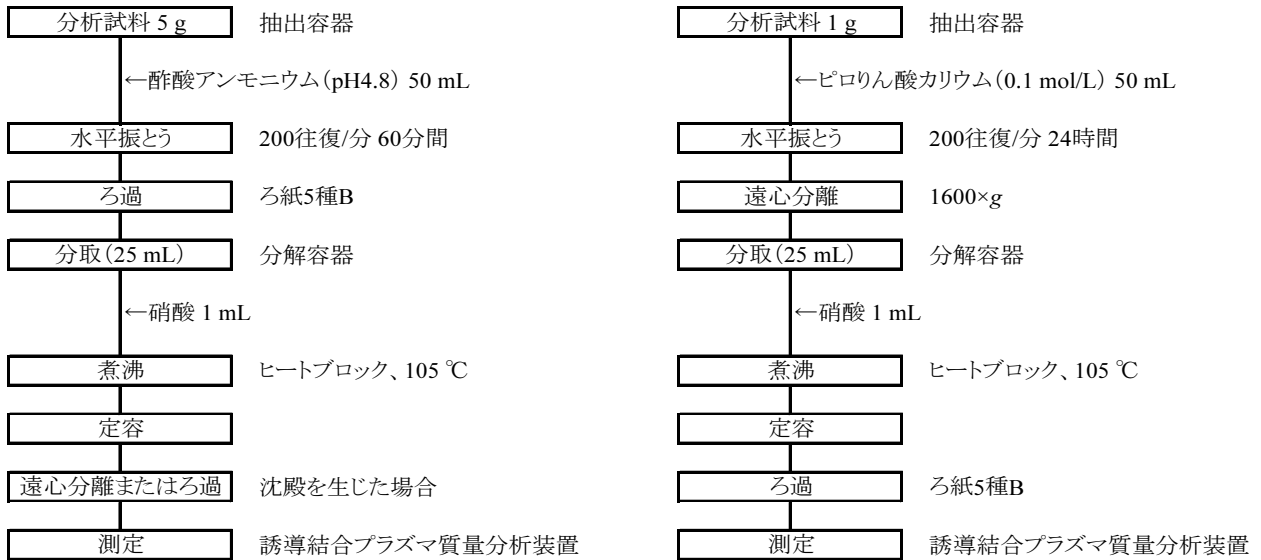


ピロりん酸塩可溶カドミウム分析フロー

図 1 汚泥肥料中カドミウムの形態別分析フロー図



塩酸可溶カドミウム分析フロー



pH4.8酢安可溶カドミウム分析フロー

ピロリン酸塩可溶カドミウム分析フロー

図2 土壌中カドミウムの形態別分析法フロー図

### 3. 結果および考察

#### 1) 添加回収試験

回収率及び繰返し精度を確認するため、添加回収試験を実施した。

(1) 汚泥肥料の結果を表3に示した。2種類の供試試料を用い、カドミウムとして2 mg/kg相当量のカドミウム標準液を抽出後の試料溶液に添加し、試験した。回収率は92.6～105.7%，その繰返し精度は相対標準偏差(以下、RSD)として0.2～1.8%であった。

(2) 土壌の結果を表4に示した。カドミウムとして50及び500 μg/kg相当量のカドミウム標準液を抽出後の

試料溶液に添加し、試験した。回収率は塩酸可溶、pH 7.0 酢安可溶及び pH 4.8 酢安可溶でそれぞれ 106 ~ 113 %, 101 ~ 106 %, 109 ~ 121 %, その繰返し精度は RSD としてそれぞれ 0.3 ~ 3.7 %, 0.5 ~ 1.3 %, 0.6 ~ 4.9 %であった。

表3 各種汚泥肥料抽出液の標準液添加回収試験結果

形態	試料	無添加 <sup>a)</sup> (mg/kg)	RSD (%)	添加濃度 (mg/kg)	添加 <sup>a)</sup> (mg/kg)	RSD (%)	回収率 (%)
塩酸可溶	a-4	4.37	0.2	2	6.42	0.3	103
	b-2	2.78	0.4	2	4.81	0.2	101
pH7.0酢安可溶	a-4	0.26	4.8	2	2.27	0.3	101
	b-2	0.28	3.7	2	2.27	0.6	100
pH4.8酢安可溶	a-4	2.80	0.8	2	4.72	0.3	96
	b-2	0.77	4.2	2	2.62	0.5	93
ピロリン酸塩可溶	a-4	2.87	0.7	2	4.77	0.8	95
	b-2	0.28	4.7	2	2.40	1.8	106

a) 3点併行分析成績の平均値

表4 各種土壌抽出液の標準液添加回収試験結果

形態	試料	無添加 <sup>a)</sup> (µg/kg)	RSD (%)	添加濃度 (µg/kg)	添加 <sup>a)</sup> (µg/kg)	RSD (%)	回収率 (%)
塩酸可溶	S-1	64	4.2	50	121	2.2	113
				500	605	2.3	108
	S-2	155	1.1	50	209	0.3	108
				500	687	3.7	106
pH7.0酢安可溶	S-1	19	1.8	50	66	0.8	95
				500	532	0.6	103
	S-2	25	1.3	50	78	1.3	106
				500	548	0.5	105
pH4.8酢安可溶	S-1	52	3.7	50	113	3.2	121
				500	620	0.8	113
	S-2	101	0.9	50	160	0.6	119
				500	647	4.9	109

a) 3点併行分析成績の平均値

## 2) 定量下限の確認

汚泥肥料における定量下限(以下、LOQ という)を確認するため、低濃度の分析用試料について、7点併行分析して得られた結果を表5に示した。LOQは標準偏差(以下、SD)×10として示されるので、塩酸可溶、pH 7.0 酢安可溶、pH 4.8 酢安可溶及びピロリン酸塩可溶カドミウムの LOQ はそれぞれ、0.1 mg/kg, 0.2 mg/kg, 0.1 mg/kg, 0.1 mg/kg 程度と推定された。

表5 汚泥肥料定量下限確認試験の結果

形態	試料	平均定量値 <sup>a)</sup> (mg/kg)	SD (mg/kg)	LOQの推定値 <sup>b)</sup> (mg/kg)
塩酸抽出	c-7	0.28	0.01	0.1
	c-8	0.34	0.01	0.1
pH7.0酢安可溶	a-4	0.20	0.02	0.2
	d-1	0.24	0.01	0.1
pH4.8酢安可溶	c-9	0.40	0.01	0.1
	a-2	0.34	0.01	0.1
ピロリン酸塩可溶	a-1	0.44	0.01	0.1
	b-2	0.32	0.01	0.1

a) 7点併行分析成績の平均値, b) SD×10



3) 汚泥肥料中カドミウムの形態別調査

肥料等試験法による灰化-王水抽出カドミウムの測定値が 1 mg/kg 以上の汚泥肥料について、形態別カドミウムの分析結果を表 6 に、各形態別カドミウムの灰化-王水抽出カドミウムに対する割合(以下、抽出率)を図 3 にそれぞれ示した。なお、表中において、測定値が LOQ 未満の場合には N.D.と表記した。

表6 汚泥肥料中の形態別カドミウム溶出量

	a-1		a-2		a-3		a-4	
	測定値	RSD <sup>c)</sup>	測定値	RSD <sup>c)</sup>	測定値	RSD <sup>c)</sup>	測定値	RSD <sup>c)</sup>
塩酸抽出 <sup>a,b)</sup>	1.6 (76)	0.5	1.4 (71)	1.5	2.2 (88)	0.3	4.4 (96)	1.0
塩酸抽出液のpH	1.5		1.8		2.1		1.8	
pH 7.0酢安可溶 <sup>a,b)</sup>	N.D. (0)	-	N.D. (0)	-	N.D. (0)	-	0.2 (4)	10.8
pH 4.8酢安可溶 <sup>a,b)</sup>	0.7 (31)	1.6	0.4 (19)	6.4	0.7 (27)	2.3	2.2 (49)	3.1
ピロりん酸塩可溶 <sup>a,b)</sup>	0.5 (22)	5.6	0.6 (30)	1.8	1.1 (44)	0.8	2.8 (62)	1.2
灰化-王水抽出 <sup>a,d)</sup>	2.1		2.0		2.5		4.6	
	b-1		b-2		c-1		c-2	
	測定値	RSD <sup>c)</sup>	測定値	RSD <sup>c)</sup>	測定値	RSD <sup>c)</sup>	測定値	RSD <sup>c)</sup>
塩酸抽出 <sup>a,b)</sup>	0.8 (55)	0.8	2.8 (80)	1.4	2.0 (78)	1.4	1.3 (52)	1.7
塩酸抽出液のpH	2.6		1.9		1.8		1.7	
pH 7.0酢安可溶 <sup>a,b)</sup>	N.D. (0)	-	0.2 (7)	6.1	N.D. (0)	-	N.D. (0)	-
pH 4.8酢安可溶 <sup>a,b)</sup>	N.D. (0)	8.3	0.7 (21)	2.9	1.0 (37)	1.7	0.3 (11)	4.8
ピロりん酸塩可溶 <sup>a,b)</sup>	N.D. (0)	-	0.3 (9)	4.8	1.0 (40)	1.4	1.1 (41)	2.2
灰化-王水抽出 <sup>a,d)</sup>	1.4		3.5		2.6		2.6	
	c-3		c-4		c-5		c-6	
	測定値	RSD <sup>c)</sup>	測定値	RSD <sup>c)</sup>	測定値	RSD <sup>c)</sup>	測定値	RSD <sup>c)</sup>
塩酸抽出 <sup>a,b)</sup>	2.7 (64)	1.1	1.9 (95)	0.6	3.1 (95)	0.3	2.5 (93)	0.3
塩酸抽出液のpH	2.9		1.9		1.7		1.8	
pH 7.0酢安可溶 <sup>a,b)</sup>	0.4 (10)	2.9	N.D. (0)	-	N.D. (0)	-	N.D. (0)	-
pH 4.8酢安可溶 <sup>a,b)</sup>	1.5 (37)	0.4	1.2 (58)	0.6	0.7 (22)	0.9	1.0 (36)	1.3
ピロりん酸塩可溶 <sup>a,b)</sup>	2.7 (63)	0.8	0.9 (44)	1.6	1.5 (47)	1.9	0.6 (22)	1.2
灰化-王水抽出 <sup>a,d)</sup>	4.2		2.0		3.3		2.7	
	d-1							
	測定値	RSD <sup>c)</sup>						
塩酸抽出 <sup>a,b)</sup>	0.1 (2)	19.0						
塩酸抽出液のpH	6.0							
pH 7.0酢安可溶 <sup>a,b)</sup>	N.D. (0)	-						
pH 4.8酢安可溶 <sup>a,b)</sup>	0.6 (16)	1.7						
ピロりん酸塩可溶 <sup>a,b)</sup>	1.8 (46)	1.3						
灰化-王水抽出 <sup>a,d)</sup>	4.0							

a) 単位はmg/kg, b) カッコ内は灰化-王水抽出に対する割合[%] c) 単位は% d) 表1より再掲  
 試料記号はそれぞれ, a:し尿汚泥肥料, b:焼成汚泥肥料, c:汚泥発酵肥料, d:水産副産物発酵肥料である。

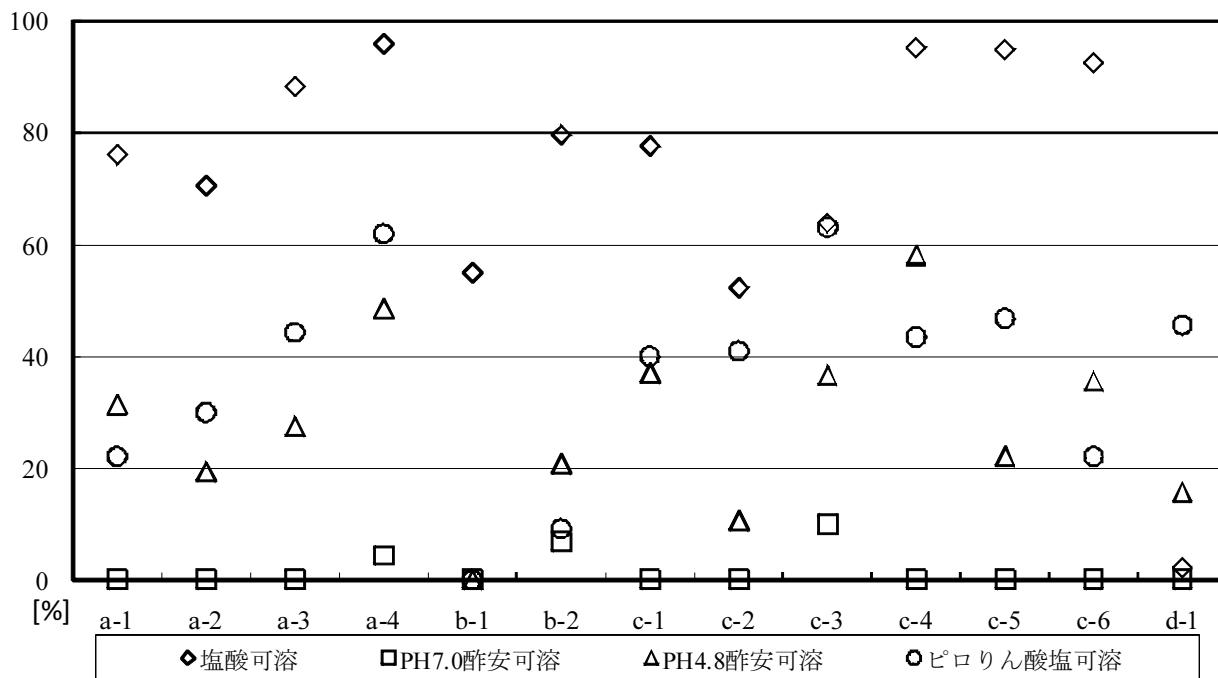


図3汚泥肥料中の形態別カドミウム含有量の灰化-王水抽出量に対する割合(抽出率)[%]

塩酸可溶 Cd は 2~96 % の抽出率であった。焼成汚泥肥料 b-1, 汚泥発酵肥料 c-2, c-3, 水産副産物発酵肥料 d-1 を除く 7 点で, 汚泥肥料中 Cd は含有量の 7 割以上が塩酸可溶であった。

pH 7.0 酢安可溶 Cd を LOQ 以上含有する汚泥肥料は 13 点中 3 点で, 抽出量は最大でも c-3 の 0.4 mg/kg であった。この溶出形態の Cd は汚泥肥料中にはほとんど含まれていなかった。

pH 4.8 酢安可溶 Cd は 0~58 % の抽出率で, a-2, b-1, c-2 及び d-1 は 20 % 以下と少なく, 特に b-1 は全く抽出されなかった。抽出後の試料液の pH は 4.5~4.6 とほぼ一定であり, 抽出量及び抽出率との相関は見られなかった。

ピロリン酸塩可溶 Cd は 0~63.1 % の抽出率で, 特に焼成汚泥肥料は 10 % 以下で顕著に低かった。塩酸抽出液の pH から, 水産副産物発酵肥料 d-1 を除けば,

塩酸可溶 Cd > pH 4.8 酢安可溶 Cd > pH 7.0 可溶 Cd

のような包含関係にあると推察される。希塩酸による抽出は, 塩酸の水素イオンによる交換, 塩化物錯体生成による溶出の他に, 一部の鉄, アルミニウムの酸化物や水酸化物に吸蔵されたカドミウムの溶出をも生じていると考えられている<sup>5)</sup>。試料-溶媒比 1:50 で抽出した場合に, 抽出溶媒中の塩酸がこれらの反応について不足していれば, Cd の抽出率は下がる。

塩酸可溶率 2 % と極端に少なかった水産副産物発酵肥料 d-1 は, ヒトデ等を原料としており, 石灰全量 (CaO) として 30 % 程度含有しているため抽出溶媒の塩酸が中和されていることが明らかであった。しかし塩酸可溶率は低いものの, d-1 中には pH 4.8 酢安可溶やピロリン酸塩可溶の Cd が含まれるため, 少なくとも 50 % 程度は植物が取り込み可能な形態であると思われる。

pH 4.8 可溶 Cd とピロリン酸塩可溶 Cd は、a-3 や c-4 でそれらの抽出率の和が 100 %を超えることから、必ずしも互いに排他的な関係ではなく、一部は重複している可能性がある。しかしながら、これら 2 つの抽出率の和が塩酸可溶 Cd の抽出率を下回った試料が 13 点中 7 点あり、4 種の溶媒のうち塩酸のみに溶出する Cd が存在していることがわかる。

焼成汚泥肥料 b-1 に含有される Cd は、塩酸以外の全ての抽出溶媒に難溶であり、容易に溶出する状態ではなくなっており、また塩酸可溶率も 55 %と比較的低値である。酸化カドミウムはアンモニウム水溶液に溶解することが知られているが<sup>7)</sup>、pH 7 及び pH4.8 の酢安溶液に不溶であることから、b-1 中の Cd は単純な酸化カドミウムとしてはほとんど存在していないことがうかがえる。一方 b-2 では、pH 4.8 酢安可溶 Cd を含むため、塩酸可溶 Cd の抽出率が高くなっていると考えられる。また焼成により有機物を含有しない b-2 でピロリン酸塩可溶 Cd が 0.3 mg/kg 抽出されている。ピロリン酸カリウムは合成洗剤の助剤として、泥汚れなどの無機粒子を分散させる目的で用いられていたこともあり、抽出液中に分散した試料中の無機性の微粒子が遠心分離及びろ過で除去されず、その後の塩酸処理によりカドミウムを分離したことにより、Cd が測定されたものと推察される。

汚泥発酵肥料 c-3 の、塩酸可溶 Cd 以外の溶媒による Cd の抽出率については、いずれも本検討に供した試料中では高い水準にあった。しかし、ピロリン酸塩可溶率が同水準にある a-4 と比較すると、c-3 は塩酸可溶率が低い。このことによりピロリン酸塩溶液可溶 Cd の、0.1 mol/L 塩酸への溶出傾向は試料により異なっていることがわかる。ピロリン酸塩溶液は、腐植の溶解に用いられることもある溶媒であり<sup>8)</sup>、本法では、腐植に結合したまま溶出する Cd を酸処理によって分離させ測定している。汚泥肥料中の有機物は、菌体を主体として高分子系凝集剤なども含み、狭義の腐植とは必ずしも一致しないが、ピロリン酸塩溶液がこれらの有機物を溶解していることがうかがえる。しかし前述した無機物の分散効果や有機物が Cd を束縛する強さの違いにより、試料ごとに異なる傾向を見せるものと思われる。また、c-3 の塩酸抽出液は pH 2.9 と、d-1 を除けば最高値である。pH 3 付近では水酸化鉄の溶解度が低いため、その構造に束縛された Cd は溶出しにくいと考えられる。

汚泥発酵肥料中 c-2 の Cd は低い塩酸可溶率を示したが、pH は塩酸可溶率の高い a-4、c-5 等と同程度であり、アルカリ成分の影響は認められない。c-2 は他の汚泥発酵肥料と比較すると pH 4.8 酢安可溶率が 11 %と低値であり、このことが直接的に塩酸可溶率の低さに影響しているものと思われる。一方 a-4 及び c-4 を始めとして、pH 4.8 酢安可溶率が最大で 58 %に及ぶ試料もあり、これらの汚泥肥料中では、有機性汚泥を主体としていながら、カドミウムが炭酸塩結合などの無機的な束縛状態で存在していることが示唆される。

これらのことから、公定規格上の肥料の種類ごとに特徴的な溶出傾向は見られなかった。いずれの溶出形態においても、抽出される絶対量及び抽出率は様々であり、また pH 4.8 酢安可溶 Cd とピロリン酸塩可溶 Cd との間の関係も一様ではなかった。

#### 4) 汚泥肥料添加土壌中における形態別カドミウム

インキュベーション試験に供する試料として、既報<sup>2)</sup>で黒ボク土を用いたインキュベーション試験に供した試料と同一のものである。し尿汚泥肥料 a-4 及び、焼成汚泥肥料 b-2 を選択した。塩酸可溶カドミウムの抽出率が比較的高く、pH 7.0 酢安可溶カドミウムをそれぞれ 0.2 mg/kg 含有するため、インキュベーションを通じ

て、初期に溶出可能であった Cd の不溶化が生じるのであれば、その形態変化が追跡しやすいと考えられる。また、b-1 は塩酸に不溶な Cd が含有量の 20 %あり、この部分が可溶化されるかどうかを観測できる。

黒ボク土での検討と同様に、乾土 50 g あたり汚泥肥料 2.5 g を施用量とした<sup>2)</sup>。土壌 S-1 に汚泥肥料 a-4 及び b-2 をそれぞれ添加し、これらの混合物について形態別カドミウムを測定した結果を表 7 に示した。また、汚泥肥料無添加土壌で抽出されたカドミウムを添加土壌の測定値から差し引いて算出した汚泥肥料由来カドミウムの抽出率も表 7 に示した。

表7 汚泥肥料添加土壌中における形態別カドミウム

添加された肥料	添加されたCd <sup>a)</sup> ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	形態	無添加 <sup>b)</sup> ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	RSD (%)	添加 <sup>b)</sup> ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	RSD (%)	汚泥由来Cd 抽出率 (%)	汚泥肥料Cd 抽出率 <sup>c)</sup> (%)
し尿汚泥 肥料a-4	217	塩酸可溶	64	2.3	274	8.3	97	96
		pH7.0酢安可溶	18	1.3	35	6.8	8	4
		pH4.8酢安可溶	47	4.8	172	4.0	58	49
		ピロリン酸塩可溶	40	1.9	232	3.5	88	62
焼成汚泥 肥料b-2	164	塩酸可溶	68	2.3	194	3.3	79	80
		pH7.0酢安可溶	19	1.3	25	8.4	5	7
		pH4.8酢安可溶	49	4.8	84	7.5	23	21
		ピロリン酸塩可溶	40	1.9	92	7.1	31	9

a) 混合比から算出, b) 3点併行分析成績の平均値, c) 表6より再掲

本検討では、一般的な施肥量を大きく上回るものの、汚泥肥料添加土壌について測定値がいずれの形態においても RSD 10 %以下であったことから、カドミウム形態変化の追跡は可能であると考えられた。

汚泥肥料由来の塩酸可溶、pH 7.0 酢安可溶及び pH 4.8 酢安可溶カドミウムは、汚泥肥料単独で測定した抽出率とほぼ同様の値であった。ピロリン酸塩可溶では、し尿汚泥肥料添加区、焼成汚泥肥料添加区ともに抽出率の上昇が見られた。黒ボク土でのインキュベーション試験の 0 日目の汚泥肥料由来ピロリン酸塩可溶 Cd 抽出率は、し尿汚泥肥料添加土壌で 55 %、焼成汚泥肥料添加土壌で 30 %であり<sup>2)</sup>、異なる土壌を用いているものの、焼成汚泥肥料添加土壌では本検討とほぼ同様の傾向を示している。

#### 4. まとめ

汚泥肥料施用土壌のインキュベーション試験のための形態別カドミウムの分析法を検討し、供試試料選定のために汚泥肥料中の形態別カドミウムを調査した。

##### (1) 汚泥肥料

添加回収試験(標準液添加)の結果、塩酸可溶、pH 7.0 酢安可溶、pH 4.8 酢安可溶及びピロリン酸塩可溶で良好な回収率であった。7 点併行試験によって定量下限がそれぞれ、0.1 mg/kg, 0.2 mg/kg, 0.1 mg/kg, 0.1 mg/kg 程度と推定された。

流通している汚泥肥料 13 点についてこれらの抽出法を用いて調査したところ、試料ごとに異なる溶出を示し、汚泥肥料の種類ごとに特徴的な傾向はなかった。7 点の試料で Cd の塩酸可溶率が 70 %以上であった。塩酸可溶 Cd 抽出率の低い試料においても、pH 4.8 酢安可溶 Cd やピロリン酸塩可溶 Cd を含有しており、汚泥肥料中 Cd の少なくとも 50 %程度は長期的には土壌中で溶出するものと思われる。

##### (2) 土壌及び汚泥肥料添加土壌

2種類の土壌についての添加回収試験(標準液添加)の結果, 塩酸可溶, pH 7.0 酢安可溶及び pH 4.8 酢安可溶で良好な回収率であった。汚泥肥料添加土壌中における形態別カドミウムの測定は良好な併行精度であった。

灰色低地土に添加された汚泥肥料由来カドミウムは, 塩酸可溶, pH 7.0 酢安可溶及び pH 4.8 酢安可溶では, 汚泥肥料単独での形態別抽出率に対してほぼ同程度抽出された。ピロリン酸塩可溶では, 汚泥肥料単独での抽出率とは異なる傾向が見られた。今後 1 年間のインキュベーション試験を実施し, カドミウムの溶出形態変化を追跡することとする。

## 文 献

- 1) 植物栄養・肥料の事典編集委員会編:植物栄養・肥料の事典, p.43~44(2002)
- 2) 藤田卓, 井上智江, 松崎学:肥料研究報告, **2**, p.58~69(2009)
- 3) 農用地土壌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
- 4) 定本裕明・飯村康二・本名俊正・山本定博:日本土壌肥料学雑誌, **65**(6), p.645~653 (1994)
- 5) 土壌環境分析法編集委員会編:土壌環境分析法, p.341(1997)
- 6) Kawasaki, A. and Arai, S., *Soil Sci. Plant Nutl.*, **42**(2), p.251~260(1996)
- 7) 化学大辞典編集委員会編:化学大辞典 縮刷版 第 3 巻, p.900 (1963)
- 8) 植物栄養・土壌・肥料大辞典編集委員会編:植物栄養・土壌・肥料大辞典 第1版, p.341(1976)

## **Determination of elution forms of cadmium in sludge fertilizers using atomic absorption spectrometry**

Shinjiro IDUKA<sup>1</sup>, Yumi OIKAWA<sup>1</sup>, Yuji SHIRAI<sup>1</sup>, Fumihiro ABE<sup>1</sup> and Taku FUJITA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

<sup>2</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center

The chemical forms of cadmium in 13 sludge fertilizers were determined in order to evaluate their availability. Four types of solvents were used for extraction of cadmium; 0.1mol/L Hydrochloric acid, pH 7 ammonium acetate solution, pH 4.8 ammonium acetate buffer and 0.1mol/L potassium pyrophosphate solution, associated with an analysis criterion for farmland in Japan, exchangeable, carbonate bound and organic matter bound, respectively. Cadmium in Night soil sludge fertilizers and sludge compost was eluted mainly in carbonate bound form and organic matter bound form. Calcined sludge fertilizers included a little content of easily soluble forms of cadmium. Cadmium in sludge fertilizers was mostly extracted by 0.1 mol/L Hydrochloric acid. Exchangeable forms of cadmium were scarcely included in sludge fertilizers. These results indicate that cadmium in sludge fertilizers is mostly available in soil in the mid and long term.

*Key words* Cadmium, sludge fertilizer, atomic absorption spectrometry

(Research Report of Fertilizer, **3**, 60~72, 2010)

## 8 2009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

八木寿治<sup>1</sup>, 白澤優子<sup>2</sup>, 相澤真理子<sup>3</sup>, 清水 昭<sup>4</sup>,  
井上智江<sup>5</sup>, 八木啓二<sup>6</sup>, 白井裕治<sup>1</sup>, 上沢正志<sup>7</sup>

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

安心・安全な肥料の流通を確保するために独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC)が行っている立入検査において収去した肥料の主成分及び有害成分の分析は不可欠であり, その試験法には信頼性の確保が求められている. 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<sup>1)</sup>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)<sup>2)</sup>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なった. 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)<sup>3)</sup>を参考に解析することとした. 2009年度は, 普通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.

<sup>1</sup> (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

<sup>2</sup> (独)農林水産消費安全技術センター札幌センター

<sup>3</sup> (独)農林水産消費安全技術センター仙台センター

<sup>4</sup> (独)農林水産消費安全技術センター名古屋センター

<sup>5</sup> (独)農林水産消費安全技術センター神戸センター (現)表示監視部

<sup>6</sup> (独)農林水産消費安全技術センター福岡センター

<sup>7</sup> 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

普通化成肥料(以下、「化成肥料」という)は、粉碎して目開き 500  $\mu\text{m}$  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、のし餅状に広げて短冊状に 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、粉碎して目開き 212  $\mu\text{m}$  の網ふるいを全通させたのち、試料をよく混合し、のし餅状に広げて短冊状に 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 170 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
	4	1	2	1	1	2	4
区分番号	5	3	3	4	2	5	6
	6	4	5	7	3	7	8
	9	8	7	9	6	8	9

### 2) 均質性確認試験

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル<sup>4)</sup>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加里 (W-K<sub>2</sub>O) 及びく溶性マンガン (C-MnO) を、また、鉍さいけい酸質肥料についてはく溶性苦土 (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)、硝酸性窒素 (N-N)、可溶性りん酸 (C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、水溶性りん酸 (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、水溶性加里 (W-K<sub>2</sub>O)、く溶性マンガン (C-MnO)、く溶性ほう素 (C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、ひ素全量 (T-As) 及びカドミウム全量 (T-Cd) の 10 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-SiO<sub>2</sub>)、アルカリ分 (AL) 及びく溶性苦土 (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)<sup>5)</sup>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。また、分析法 4.1.2.3(ホルムアルデヒド法).Dを用いる場合には、当該肥料はベントナイトを含有しているため、試料溶液の調製は 4.1.2.3.C.4)に従うこととする。

(3) 硝酸性窒素(N-N)は、窒素全量を肥料分析法 4.1.3.1(還元鉄法).Cにより測定し、(2)で求めたアンモニア性窒素分を差し引いて定量する。又は、窒素全量を肥料分析法 4.1.3.2(デバルダ合金法).Cにより測定し、(2)で求めたアンモニア性窒素分を差し引いて定量する。

又は、肥料分析法 4.1.3.4.(フェノール硫酸法).Dにより試料液を調製し同項.E.1)により定量する。

(4) 可溶性りん酸(S-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)は、肥料分析法 4.2.1.C.c.1)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.bにより定量する。

(5) 水溶性りん酸(W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)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.aにより定量する。

(6) 水溶性加里(W-K<sub>2</sub>O)は、肥料分析法 4.3.1.C.b.(付記)により試料液を調製し、4.3.3(フレイム光度法または原子吸光測光法).Eにより定量する。

(7) 可溶性マンガン(C-MnO)は、肥料分析法 4.2.1.C.d)により試料液を調製し、4.7.3(原子吸光測光法).Eにより定量する。

(8) 可溶性ほう素(C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は、肥料分析法 4.2.1.C.d)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。

(9) 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.1)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。

(10) カドミウム全量(T-Cd)は、肥料分析法 5.6.1(原子吸光測光法).D.a.1)(王水分解)により試料液を調製し、同項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D<sub>2</sub>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、5.19.1.E(溶媒抽出)により定量する。

(11) 可溶性けい酸(S-SiO<sub>2</sub>)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。

(12) 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。

(13) 可溶性苦土(C-MgO)は、肥料分析法 4.2.1.C.d)により試料液を調製し、4.6.1(EDTA法).D.b)により定量する。又は、同様の方法で試料液を調製し、4.6.2(原子吸光測光法).Eにより定量する。

#### 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)<sup>3)</sup>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( $2 \geq |z|$ )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<sup>6~8)</sup>((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)  $\text{RSD}_{\text{rob}}$ 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。

$$\text{RSD}_{\text{rob}} = \text{NIQR} / \text{Median} \quad \dots (h)$$

(12)  $\text{HorRat}_{\text{rob}}$ 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、 $0.5 \leq \text{HorRat} \text{ 値} \leq 2$ を許容範囲としている。

$$\text{HorRat}_{\text{rob}} = \text{NIQR} / \text{HSD} \quad \dots (i)$$

## 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返し2回×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<sup>4)</sup>。また、試料間の相対標準偏差は0.5~1.8%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 <sup>1)</sup> (%)	SD <sup>2)</sup> (%)	RSD <sup>3)</sup> (%)	F値 <sup>4)5)</sup>
化成肥料	W-K <sub>2</sub> O	8.42	0.04	0.5	0.81
	C-MnO	0.57	0.01	1.8	0.67
鉍さいけい酸質肥料	C-MgO	2.29	0.03	1.3	2.79

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、化成肥料中の硝酸性窒素(N-N)が81%と最も低く、化成肥料中のひ素全量(T-As)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3～13%であり、鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸(S-SiO<sub>2</sub>)の13%が最も高く、化成肥料中の硝酸性窒素(N-N)の12%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×0.5 及び HSD×2 を同図に表示した。く溶性苦土を除いた各成分の試験成績の NIQR は HSD×2 を下回っていた<sup>8)</sup>。

2006～2009年に度実施した試験項目の Median、NIQR、RSD<sub>rob</sub> 及び HorRat<sub>rob</sub> 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<sub>rob</sub> 及び HorRat<sub>rob</sub> 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$ <sup>1)</sup>		$2 <  z  < 3$ <sup>2)</sup>		$3 \leq  z $ <sup>3)</sup>	
		試験室数	割合(%)	試験室数	割合(%)	試験室数	割合(%)
(化成肥料)							
Mois	145	121	84	15	10	9	6
A-N	144	123	86	9	6	12	8
N-N	123	100	81	9	7	14	12
S-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	125	105	84	9	7	11	9
W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	144	121	84	11	8	12	8
W-K <sub>2</sub> O	145	131	90	4	3	10	7
C-MnO	126	105	83	10	8	11	9
C-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	120	103	86	6	5	11	9
T-As	59	55	93	2	4	2	3
T-Cd	73	66	91	1	1	6	8
-----							
(鉍さいけい酸質肥料)							
S-SiO <sub>2</sub>	69	59	86	1	1	9	13
AL	85	78	92	1	1	6	7
S-CaO	58	53	91	0	0	5	9
S-MgO	58	51	88	3	5	4	7
C-MgO	87	71	82	8	9	8	9

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 <sup>1)</sup> (%,mg/kg) <sup>9)</sup>	Median <sup>2)</sup> (%,mg/kg)	$U_{95\%}$ <sup>3)</sup> (%,mg/kg)	SD <sup>4)</sup> (%,mg/kg)	NIQR <sup>5)</sup> (%,mg/kg)	HSD <sup>6)</sup> (%,mg/kg)	RSD <sub>rob</sub> <sup>7)</sup> (%)	HorRat <sub>rob</sub> <sup>8)</sup>
(化成肥料)								
Mois	3.54	3.53	0.02	0.44	0.15	0.12	4.2	1.27
A-N	5.56	5.56	0.01	0.12	0.07	0.17	1.3	0.43
N-N	3.58	3.62	0.02	0.29	0.11	0.12	3.2	0.96
S-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.39	6.37	0.02	0.27	0.12	0.19	1.9	0.62
W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.56	4.57	0.01	0.14	0.08	0.15	1.8	0.56
W-K <sub>2</sub> O	8.35	8.35	0.02	0.18	0.13	0.24	1.5	0.52
C-MnO	0.530	0.543	0.00	0.05	0.020	0.02	3.6	0.83
C-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.283	0.281	0.00	0.04	0.016	0.01	5.6	1.16
T-As	4.22	4.31	0.16	0.65	0.60	0.55	13.9	1.09
T-Cd	0.51	0.47	0.02	0.17	0.08	0.08	17.3	0.97
-----								
(鉱さいけい酸質肥料)								
S-SiO <sub>2</sub>	32.71	32.67	0.15	1.28	0.62	0.57	1.9	1.09
AL	39.15	39.03	0.20	1.65	0.92	0.62	2.4	1.47
S-CaO	32.83	32.68	0.24	1.64	0.90	0.57	2.8	1.58
S-MgO	4.48	4.48	0.03	0.25	0.10	0.14	2.3	0.71
C-MgO	2.47	2.34	0.04	0.65	0.20	0.08	8.7	2.48

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%

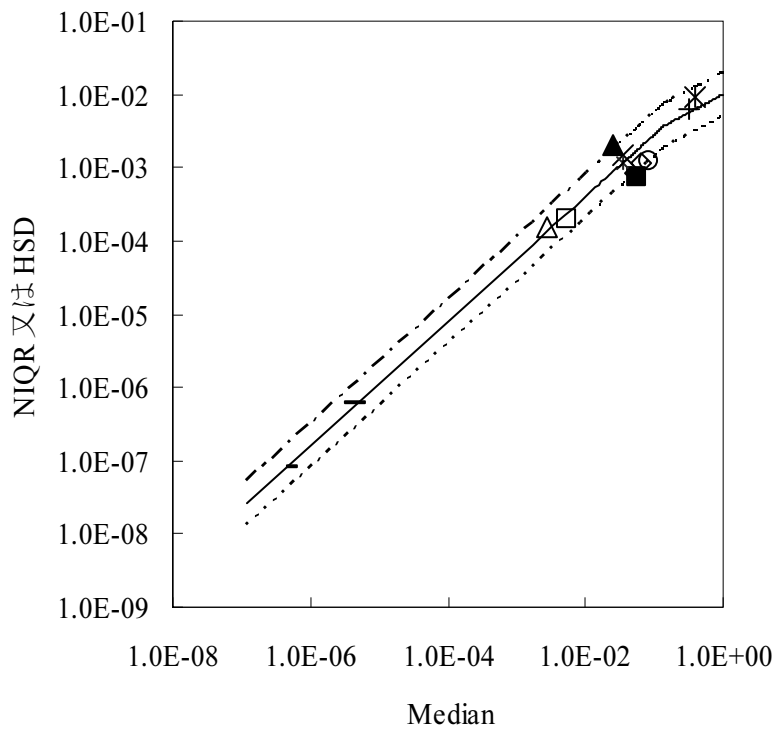


図1 共同試験のNIQRとHorwitz修正式との関係

- |   |                    |           |                     |
|---|--------------------|-----------|---------------------|
| × | Mois (化成肥料)        | ■         | A-N (化成肥料)          |
| * | N-N (化成肥料)         | ◇         | S-P2O5 (化成肥料)       |
| ◆ | W-P2O5 (化成肥料)      | ○         | W-K2O (化成肥料)        |
| □ | C-MnO (化成肥料)       | △         | C-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×2)   |
| — | 累乗 (Horwitz修正式)    | · · · · · | 累乗 (Horwitz修正式×0.5) |

表5 2006～2009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 <sup>1)</sup> (%,mg/kg) <sup>5)</sup>	NIQR <sup>2)</sup> (%,mg/kg)	RSD <sub>rob</sub> <sup>3)</sup> (%)	HorRat <sub>rob</sub> <sup>4)</sup>	HSD <sup>6)</sup> (%,mg/kg)
(化成肥料)								
Mois	2006		147	1.70	0.30	17.7	4.78	0.06
	2007		146	4.99	0.35	7.0	2.21	0.16
	2008		145	2.87	0.24	8.5	2.50	0.10
	2009		145	3.53	0.15	4.2	1.27	0.12
T-N	2006	尿素	158	14.60	0.13	0.9	0.33	0.38
	2007	有機質肥料	145	8.74	0.07	0.8	0.26	0.25
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	0.32
	2007	硫酸アンモニア	143	6.20	0.09	1.4	0.47	0.19
	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	0.34
	2009	硝酸アンモニア、硝酸アンモニア石灰肥料	144	5.56	0.07	1.3	0.43	0.17
N-N	2009	硝酸アンモニア、硝酸アンモニア石灰肥料	123	3.62	0.11	3.2	0.96	0.12
T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2007	有機質肥料	140	10.35	0.10	0.9	0.33	0.29
C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2007	りん酸アンモニア	143	9.81	0.13	1.3	0.47	0.28
	2008	りん酸アンモニア	146	15.82	0.13	0.8	0.32	0.40
S-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2006	過りん酸石灰、りん酸アンモニア	144	10.88	0.11	1.0	0.37	0.30
	2009	過りん酸石灰	125	6.37	0.12	1.9	0.62	0.19
W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2006	過りん酸石灰、りん酸アンモニア	157	9.02	0.12	1.3	0.46	0.26
	2007	りん酸アンモニア	143	7.02	0.23	3.2	1.08	0.21
	2008	りん酸アンモニア	149	9.16	0.24	2.7	0.93	0.26
	2009	過りん酸石灰	144	4.57	0.08	1.8	0.56	0.15
W-K <sub>2</sub> O	2006	塩化加里	156	12.38	0.22	1.8	0.64	0.34
	2007	硫酸加里	145	8.43	0.15	1.8	0.61	0.24
	2008	塩化加里	147	11.39	0.15	1.3	0.47	0.32
	2009	硫酸加里	145	8.35	0.13	1.5	0.52	0.24
C-MgO	2007	副産苦土肥料	137	3.41	0.07	2.2	0.65	0.11
	2008	水酸化苦土肥料	142	4.62	0.12	2.5	0.80	0.15
C-MnO	2009	熔成微量元素複合肥料	126	0.543	0.020	3.6	0.83	0.02
C-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2009	熔成微量元素複合肥料	120	0.281	0.016	5.6	1.16	0.01
W-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2006	ほう酸塩肥料	132	0.40	0.02	4.2	0.91	0.02
	2008	ほう酸塩肥料	119	0.26	0.01	2.9	0.58	0.01
T-As	2006		84	1.89	0.19	10.1	0.70	0.27
	2007		68	3.84	0.38	9.8	0.75	0.50
	2008		65	4.14	0.41	9.8	0.76	0.53
	2009		59	4.31	0.60	13.9	1.09	0.55
T-Cd	2006		95	1.26	0.11	9.1	0.59	0.19
	2007		85	1.24	0.12	9.6	0.62	0.19
	2008		86	2.60	0.15	5.9	0.43	0.36
	2009		73	0.47	0.08	17.3	0.97	0.08
(鉱さいけい酸質肥料)								
S-SiO <sub>2</sub>	2006		66	33.92	0.60	1.8	1.03	0.58
	2007		67	28.25	0.87	3.1	1.63	0.53
	2008		68	33.35	0.49	1.5	0.85	0.58
	2009		69	32.67	0.62	1.9	1.09	0.57
AL	2006		75	50.56	0.64	1.3	0.91	0.71
	2007		83	48.70	0.76	1.6	1.08	0.70
	2008		86	50.90	0.71	1.4	0.99	0.71
	2009		85	39.03	0.92	2.4	1.47	0.62
C-MgO	2006		78	6.18	0.13	2.0	0.67	0.19
	2007		86	3.17	0.21	6.6	1.95	0.11
	2008		89	5.80	0.14	2.4	0.79	0.18
	2009		87	2.34	0.20	8.7	2.48	0.08

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

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	Median <sup>1)</sup>	NIQR <sup>2)</sup>	RSD <sub>rob</sub> <sup>3)</sup>	HorRat <sub>rob</sub> <sup>4)</sup>	HSD
		試験室数	(%,mg/kg) <sup>5)</sup>	(%,mg/kg)	(%)		(%,mg/kg)
<b>(化成肥料)</b>							
A-N	蒸留法	138	5.56	0.07	1.3	0.41	0.17
N-N	還元鉄法	12	3.64	0.07	2.0	0.60	0.12
	デバルダ合金法	84	3.60	0.12	3.3	1.00	0.12
	フェノール硫酸法	26	3.67	0.09	2.3	0.71	0.12
S-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	バナドモリブデン酸アンモニウム法	124	6.37	0.12	1.9	0.63	0.19
W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	バナドモリブデン酸アンモニウム法	142	4.57	0.08	1.7	0.55	0.15
W-K <sub>2</sub> O	炎光光度法	54	8.35	0.09	1.1	0.37	0.24
	原子吸光法	78	8.36	0.13	1.6	0.54	0.24
C-MnO	原子吸光法	110	0.547	0.017	3.0	0.70	0.02
	ICP発光法	10	0.517	0.042	8.2	1.85	0.02
C-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	アゾメチンH法	110	0.280	0.015	5.3	1.09	0.01
T-As	ジエチルカルバミン酸銀法	37	4.27	0.60	14.1	1.09	0.55
	原子吸光法	18	4.53	0.42	9.3	0.73	0.58
T-Cd	原子吸光法(溶媒抽出)	22	0.48	0.06	13.5	0.76	0.09
	原子吸光法(連続スペクトル光源補正)	17	0.50	0.09	17.8	1.00	0.09
	原子吸光法(ゼーマン分裂補正)	27	0.45	0.05	10.7	0.59	0.08
<b>(鉱さいけい酸質肥料)</b>							
S-SiO <sub>2</sub>	ふっ化カリウム法	59	32.67	0.59	1.8	1.04	0.57
AL	原子吸光法	59	38.82	0.90	2.3	1.45	0.62
	EDTA法	21	39.69	1.25	3.2	1.99	0.63
S-CaO	原子吸光法	58	32.68	0.90	2.8	1.58	0.57
S-MgO	原子吸光法	58	4.48	0.10	2.3	0.71	0.14
C-MgO	原子吸光法	75	2.31	0.17	7.5	2.14	0.08

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2-1~2-5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、原子吸光法で測定した鉱さいけい酸質肥料中の可溶性石灰(S-CaO)－可溶性苦土(S-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-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)－水溶性加里(W-K<sub>2</sub>O), 可溶性マンガン(C-MnO)－可溶性ほう素(C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)及び鉱さいけい酸質肥料中の可溶性石灰(S-CaO)－可溶性苦土(S-MgO))
- ・ 同一の共同試験用試料及び成分で異なる抽出方法  
(化成肥料中の可溶性りん酸(S-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)－水溶性りん酸(W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 鉱さいけい酸質肥料中の可溶性苦土(S-MgO)－可溶性苦土(C-MgO))



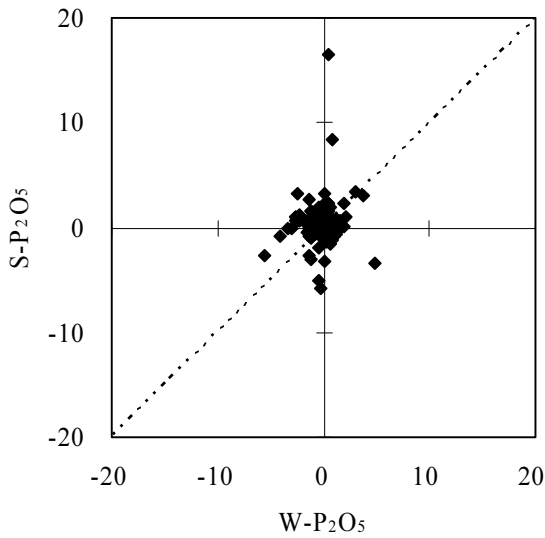


図2-1 化成肥料中のW-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>－S-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のzスコアの関係

◆ 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)

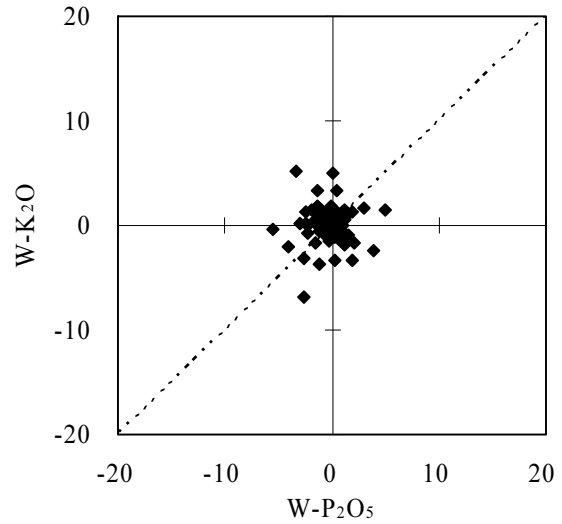


図2-2 化成肥料中のW-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>－W-K<sub>2</sub>Oのzスコアの関係

◆ 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)

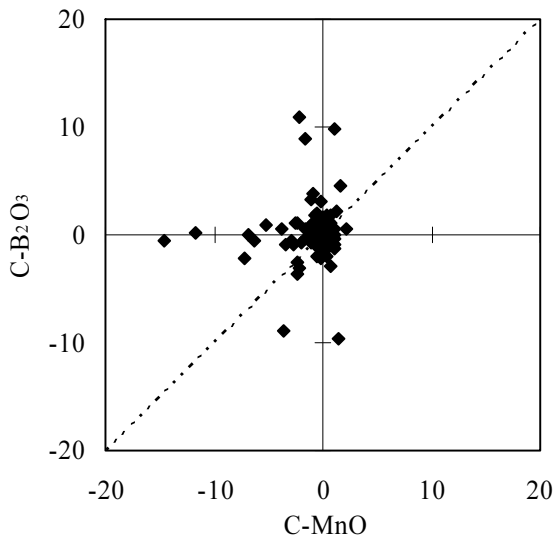


図2-3 化成肥料中のC-MnO－C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のzスコアの関係

◆ 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)

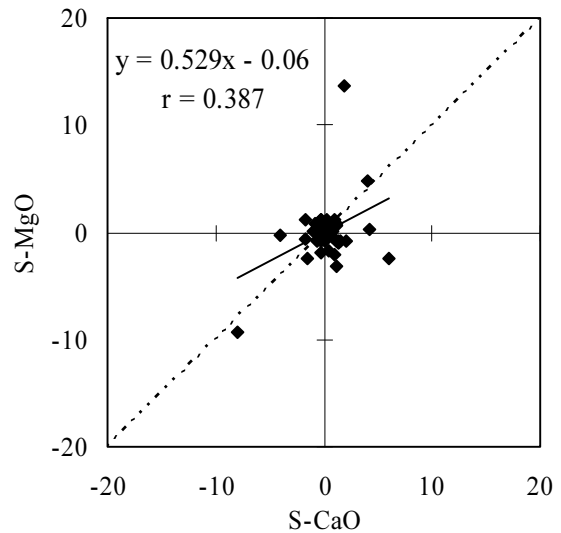


図2-4 鉍さいけい酸質肥料中のS-CaO－S-MgOのzスコアの関係

◆ 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)  
 —— 同一試験室の試験成績のzスコアによる回帰直線

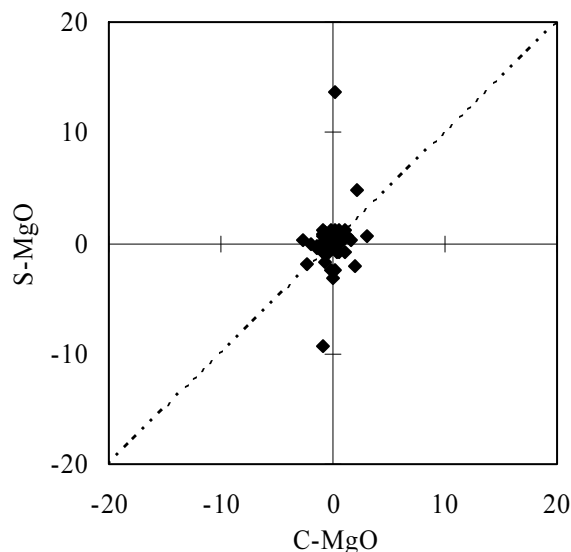


図2-5 鉍さいけい酸質肥料中のC-MgO  
-S-MgOのzスコアの関係

- ◆ 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)

#### 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 3.54 % と Median 3.53 % はほぼ一致した。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る。

なお、NIQR 0.15 % は、2006～2008 年度の NIQR 0.24～0.35 % と比較すると小さい値であったが、HSD 0.12 % より大きい値であった。2006～2008 年度の  $\text{HorRat}_{\text{rob}}$  は 2.21～4.78 といずれも 2.0 を超えていることから<sup>9)</sup>、肥料中の水分の共同試験成績は Horwitz 修正式<sup>6～8)</sup>による評価から除外されていたが、2009 年度の  $\text{HorRat}_{\text{rob}}$  は 1.27 であり、2.0 以下となった。

##### (2) 化成肥料中のアンモニア性窒素 (A-N)

参加 144 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 5.56 % は Median 5.56 % と一致した。NIQR 0.07 % は、HSD 0.17 % より小さい値であり、2006～2008 年度の NIQR 0.09～0.16 % 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 86 % 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 8 % 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り、3 試験室は「不満足」と評価される試験成績であった。

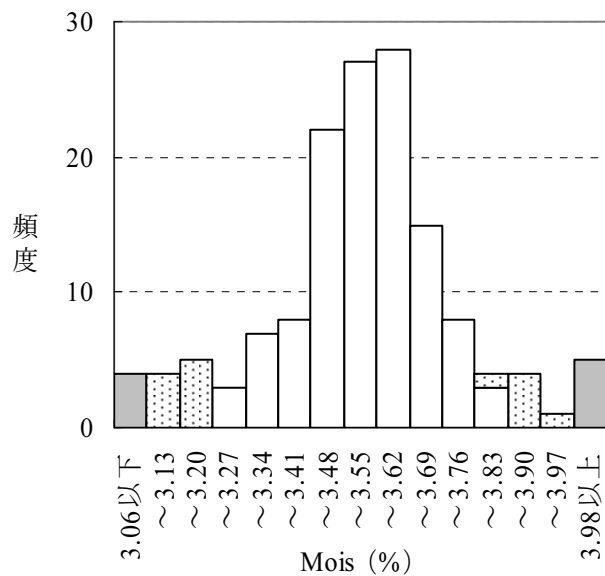


図3-1 化成肥料中のMoissの試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

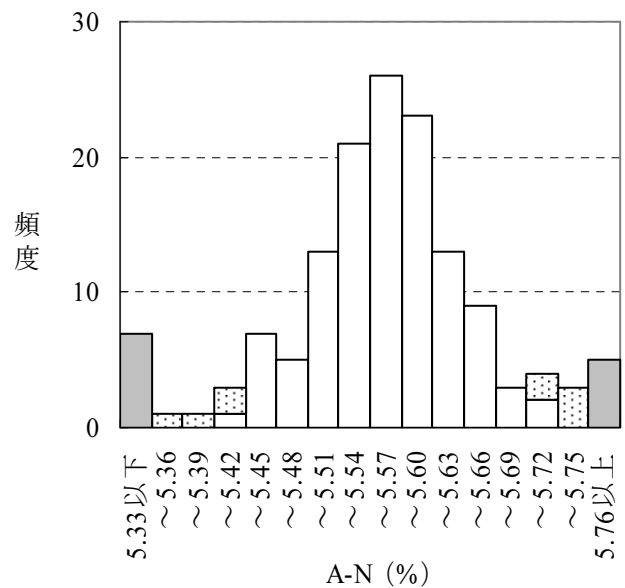


図3-2 化成肥料中のA-Nの試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

### (3) 化成肥料中の硝酸性性窒素(N-N)

参加 123 試験室から報告があった硝酸性性窒素(N-N)の試験成績の度数分布を図 3-3 に示した. 平均値 3.58 % と Median 3.62 % はほぼ一致した. NIQR 0.11 % は, HSD 0.12 % はほぼ同等の値であり, こちらも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 81 % であり, その分布はほぼ左右対称であった. なお, 「不満足」と評価された試験室は全体の 12 % であり, 化成肥料の分析項目の中で最も大きな割合であった.

還元鉄法(12 試験室)の試験成績, デバルダ合金法(84 試験室)及びフェノール硫酸法(26 試験室)による試験成績の Median は, 3.64 %, 3.60 % 及び 3.67 % とほぼ一致した. また, それらの NIQR は 0.07 %, 0.12 % 及び 0.09 % とほぼ変わらない値であった. その他, 1 試験室からサリチル酸硫酸分解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.

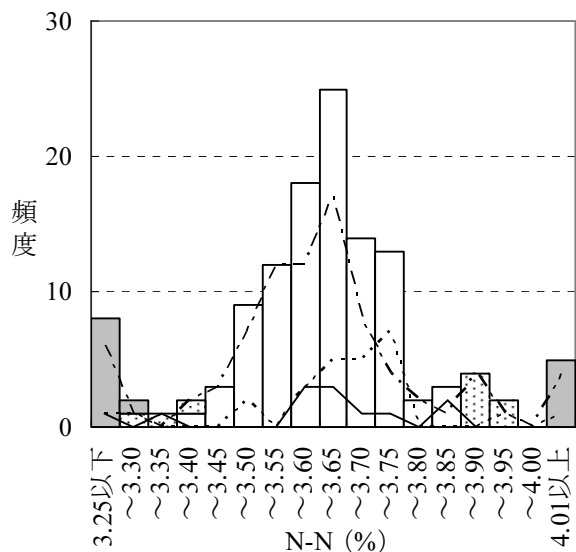
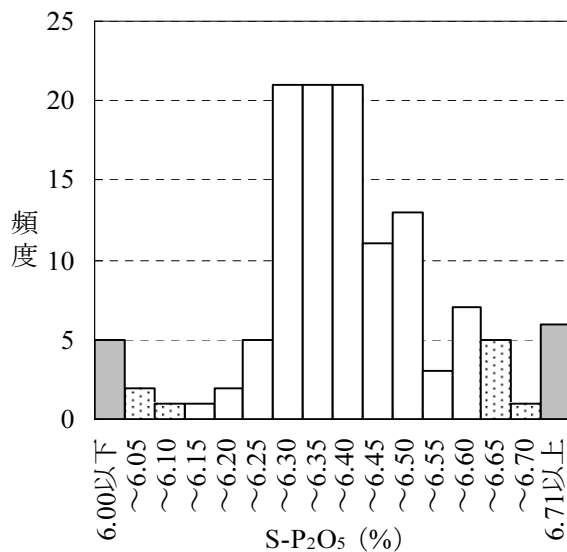
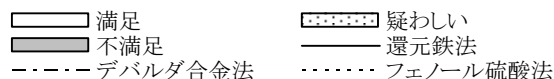


図3-3 化成肥料中のN-Nの試験成績

図3-4 化成肥料中のS-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の試験成績

#### (4) 化成肥料中の可溶性りん酸 (S-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

参加 125 試験室から報告があった可溶性りん酸 (S-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の試験成績の度数分布を図 3-4 に示した。平均値 6.39 % と Median 6.37 % はほぼ一致し、NIQR 0.12 % は、HSD 0.19 % より小さい値であり、2006 年度の NIQR 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 84 %、「不満足」と評価された試験室は全体の 9 % であり、高い値を報告した試験室が多かった。

また、1 試験室から肥料分析法 4.2.1 キ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。

#### (5) 化成肥料中の水溶性りん酸 (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

参加 144 試験室から報告があった水溶性りん酸 (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の試験成績の度数分布を図 3-5 に示した。平均値 4.56 % と Median 4.57 % はほぼ一致した。NIQR 0.08 % は、HSD 0.15 % より小さい値であり、2006 ~ 2008 年度の NIQR 0.12 ~ 0.24 % よりも小さい値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 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-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の試験成績と可溶性りん酸 (S-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 及び水溶性加里 (W-K<sub>2</sub>O) 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無いことが示された。

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(低い値)であった。

#### (6) 化成肥料中の水溶性加里 (W-K<sub>2</sub>O)

参加 145 試験室から報告があった水溶性加里 (W-K<sub>2</sub>O) の試験成績の度数分布を図 3-6 に示した。平均

値 8.35 % と Median 8.35 % は一致した. NIQR 0.13 % は, HSD 0.24 % より小さい値であり, 2006~2008 年度の NIQR 0.15~0.22 % 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 90 % 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 7 % 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-K<sub>2</sub>O) の試験成績と水溶性りん酸 (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 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: 54 試験室)の試験成績及び原子吸光法(78 試験室)による試験成績の Median は, 8.35 % 及び 8.36 % とほぼ一致した. また, それらの NIQR は 0.09 % 及び 0.13 % 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, 6 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, 高い値(1 試験室)及び低い値(1 試験室)であった. 5 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.

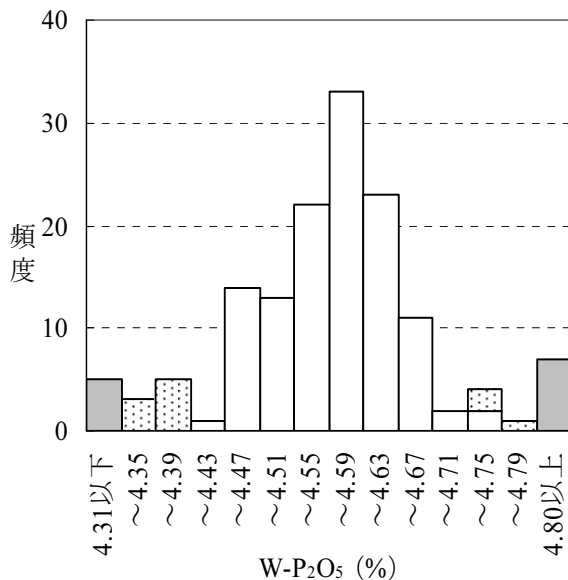


図3-5 化成肥料中のW-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

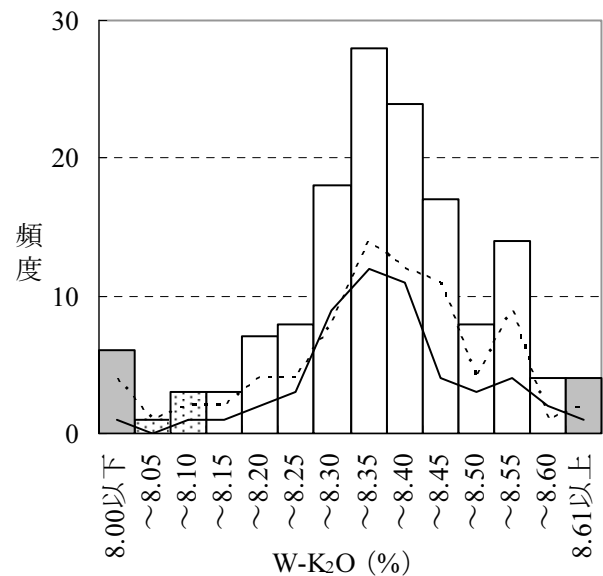


図3-6 化成肥料中のW-K<sub>2</sub>Oの試験成績

□ 満足 □ 不満足  
— 炎光光度法  
□ 疑わしい  
- - - 原子吸光法

#### (7) 化成肥料中のく溶性マンガン(C-MnO)

参加 126 試験室から報告があったく溶性マンガン (C-MnO) の試験成績の度数分布を図 3-7 に示した. 平均値 0.530 % と Median 0.543 % はほぼ一致し, NIQR 0.020 % は, HSD 0.02 % と一致した. また, 「満足」と評価された試験室は全体の 83 % 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 9 % 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マンガン (C-MnO) - く溶性ほう素 (C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の試験成績に相関は認められず, 同様の抽出方法における系統的な要因によって偏る傾向は見られなかった.

10 試験室から ICP 発光法による試験成績の報告があり, 5 試験室は「満足」と評価される試験成績であり,

3 試験室は「不満足」と評価され、いずれも低い値であった。

また、6 試験室から肥料分析法 4.7.2 過よ素酸カリウム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、2 試験室は「不満足」と評価され、いずれも低い値であった。

(8) 化成肥料中のく溶性ほう素(C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

参加 120 試験室から報告があったく溶性ほう素(C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の試験成績の度数分布を図 3-8 に示した。平均値 0.283 % と Median 0.281 % はほぼ一致し、NIQR 0.016 % は HSD 0.01 % と同等の値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 86 % 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 9 % であり、高い値の報告を行った試験室がやや多かった。

9 試験室から ICP 発光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、高い値(1 試験室)及び低い値(1 試験室)であった。1 試験室から肥料分析法 4.8.2 クルクミン法による試験成績の報告があり、「不満足」と評価され、高い値であった。

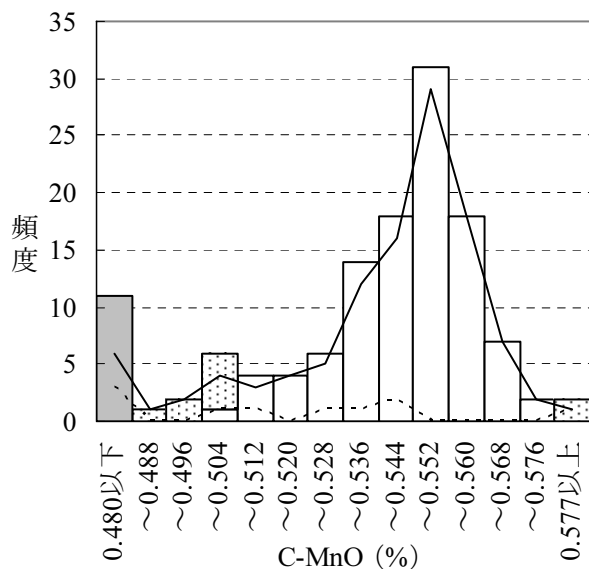


図3-7 化成肥料中のC-MnOの試験成績

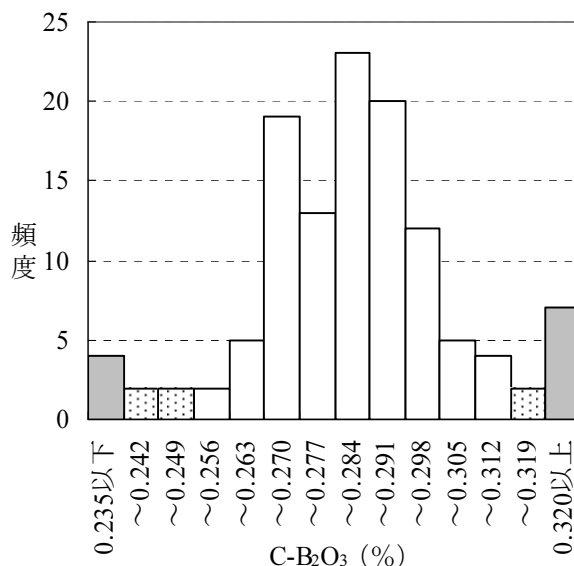


図3-8 化成肥料中のC-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の試験成績

満足
  不満足
  疑わしい
  満足
  不満足

ICP-AES法
  原子吸光法

(9) 化成肥料中のひ素全量(T-As)

参加 59 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 3-9 に示した。平均値 4.22 mg/kg と Median 4.31 mg/kg はほぼ一致した。NIQR 0.60 mg/kg は HSD 0.55 mg/kg よりやや大きい値であった。RSD<sub>rob</sub> 13.9 % は、2006~2008 年度の RSD<sub>rob</sub> 9.8~10.1 % より大きな値となった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 93 % であり、その分布は概ね幅広になった。

ジエチルジチオカルバミン酸銀法(吸光光度法: 37 試験室)及び原子吸光法(18 試験室)による試験成績の Median は、4.27 mg/kg 及び 4.53 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 0.60 mg/kg 及び 0.42 mg/kg 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。

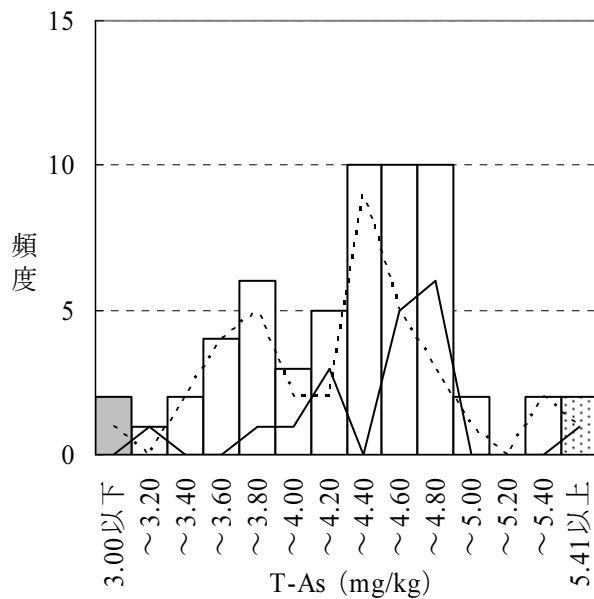


図3-9 化成肥料中のT-Asの試験成績

満足 不満足 原子吸光法 吸光光度法 疑わしい

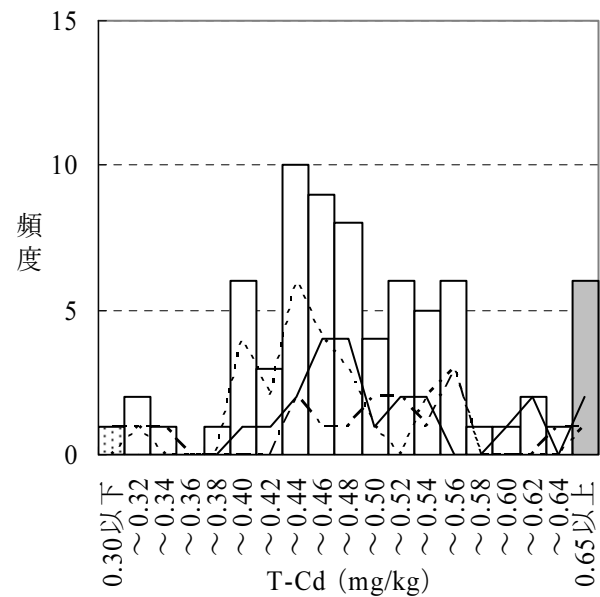


図3-10 化成肥料中のT-Cdの試験成績

満足 不満足 溶媒抽出 連続スペクトル補正 疑わしい ゼーマン分裂補正

#### (10) 化成肥料中のカドミウム全量(T-Cd)

参加 73 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 3-10 に示した。平均値 0.51mg/kg と Median 0.47 mg/kg はほぼ一致し、NIQR 0.08 mg/kg は HSD 0.08 mg/kg と一致した。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。また、「不満足」と評価される値はすべて高い値であった。

MIBK による溶媒抽出(22 試験室)、連続スペクトル補正方式(17 試験室)及びゼーマン分裂補正方式(27 試験室)による試験成績の Median は、0.48 mg/kg、0.50 mg/kg 及び 0.45 mg/kg とほぼ一致した。また、それらの NIQR は 0.06 mg/kg、0.09mg/kg 及び 0.05 mg/kg 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、Median は、0.52 mg/kg、NIQR は 0.19 mg/kg となり、その内、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、高い値であった。

#### (11) 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸(S-SiO<sub>2</sub>)

参加 69 試験室から報告があった可溶性けい酸(S-SiO<sub>2</sub>)の試験成績の度数分布を図 4-1 に示した。平均値 32.71 と Median 32.67 % はほぼ一致した。NIQR 0.62 % は、HSD 0.57 % より大きい値であり、2006～2008 年度の NIQR 0.49～0.87 % 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 86 % 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の報告値は低い値と高い値が概ね均等に分布し、偏りはみられなかった。

ふっ化カリウム法(59 試験室)及び肥料分析法 4.4.2 過塩素酸法(7 試験室)による試験成績 Median は、32.67 % 及び 32.55 % とほぼ一致した。また、それらの NIQR は 0.59 % 及び 0.83 % とほぼ変わらない値であった。

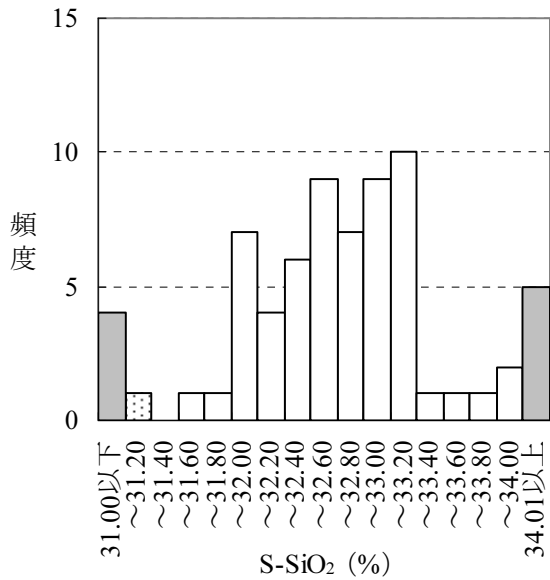


図4-1 鉍さいけい酸質肥料中のS-SiO<sub>2</sub>の試験成績

□ 満足    □ 疑わしい    ■ 不満足

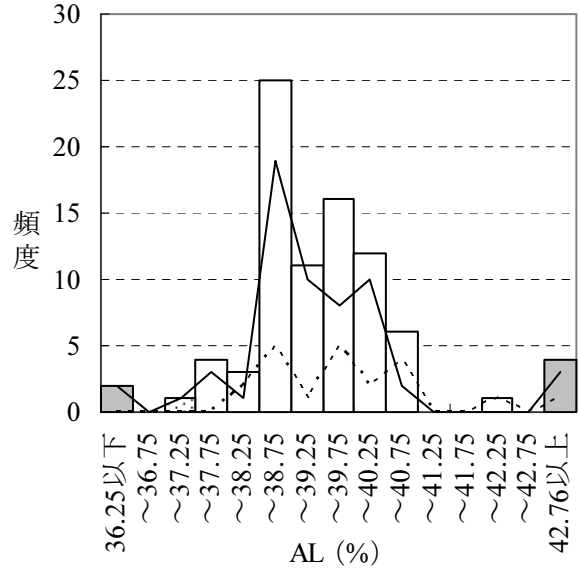


図4-2 鉍さいけい酸質肥料中のALの試験成績

□ 満足    ■ 不満足    □ 疑わしい  
 — 原子吸光法    - - - EDTA法



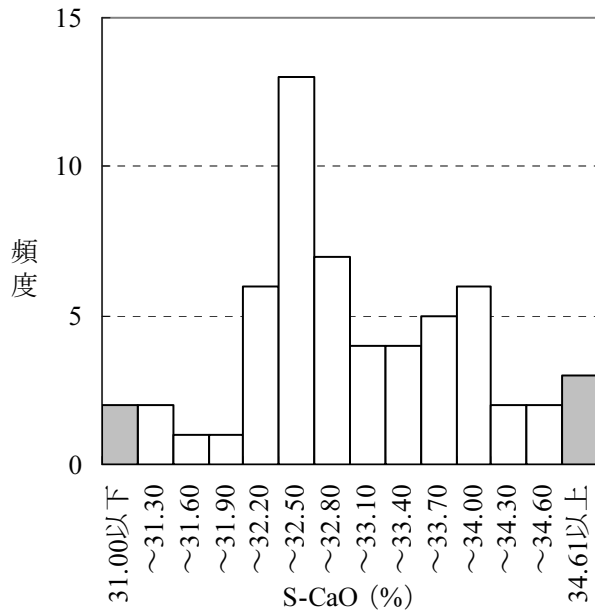


図4-3 鉍さいけい酸質肥料中のS-CaOの試験成績

□ 満足    □ 疑わしい    ■ 不満足

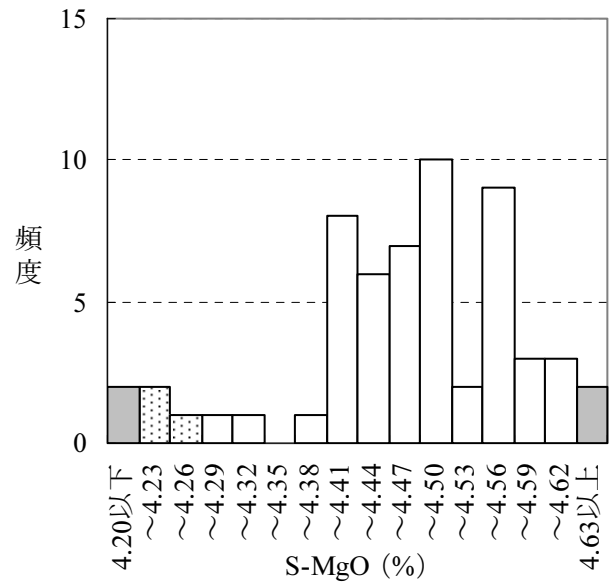


図4-4 鉍さいけい酸質肥料中のS-MgOの試験成績

□ 満足    □ 疑わしい    ■ 不満足

#### (12) 鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ分(AL)

参加 85 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 39.15 % と Median 39.03 % はほぼ一致した. NIQR 0.92 % は, HSD 0.62 % より大きい値であり, 2006~2008 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 92 % 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.

原子吸光法(59試験室)及びEDTA法(21試験室)による試験成績 Medianは, 38.82% 及び39.69% とほぼ一致した. また, それらのNIQRは0.90% 及び1.25% 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, 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.

なお, 原子吸光法で測定を行いALの試験成績を報告した59試験室の内, 1試験室を除く58試験室から可溶性石灰(S-CaO)及び可溶性苦土(S-MgO)の試験成績の報告を受けた. それらの試験成績の度数分布を図4-3及び図4-4に示した. 可溶性石灰の平均値32.83%とMedian32.68%はほぼ一致し, NIQRは0.90%であった. また, 5試験室が「不満足」(|z|≥3)という評価であった. 一方, 可溶性苦土の平均値4.48%とMedian4.48%は一致し, NIQRは0.10%であった. また, 4試験室が「不満足」(|z|≥3)という評価であった.

図 2-4 のとおり, 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性石灰(S-CaO)ー可溶性苦土(S-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=0.387)が認められた. このことは, 抽出時における系統的な偏りと考えられるため, 抽出液の調製方法及び抽出条件等に留意する必要があると考えられる.

また, 図 2-5 のとおり, 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性苦土(S-MgO)ー可溶性苦土(C-MgO)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.

(13) 鉍さいけい酸質肥料中のく溶性苦土(C-MgO)

参加 87 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 4-5 に示した. 平均値 2.47 % と Median 2.34 % は一致した. NIQR 0.20 % は, HSD 0.08 % より大きい値であり, 2006~2008 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, その分布は概ね左右対称であつた. 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高い値を示す傾向がみられた.

8 試験室から EDTA 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, 4 試験室は「不満足」と評価され, 高い値であつた. また, 4 試験室から ICP 発光法による試験成績の報告があり, 2 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, 高い値であつた.

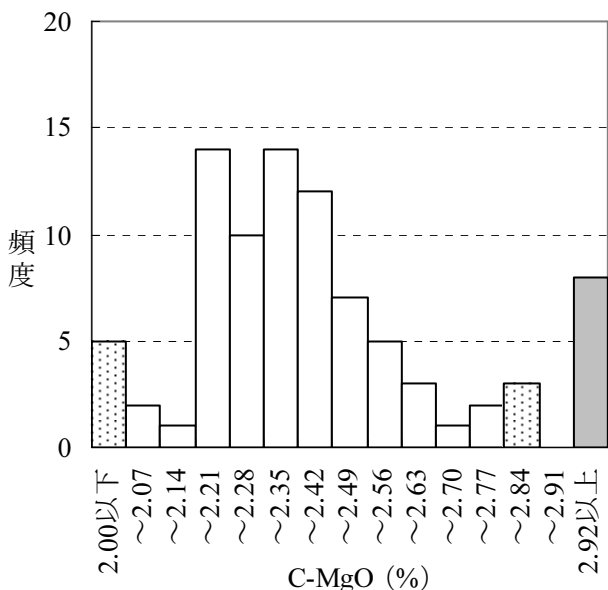


図4-5 鉍さいけい酸質肥料中のC-MgOの試験成績

□ 満足 □ 疑わしい □ 不満足

6. まとめ

化成肥料 10 成分について 153 試験室が, また, 鉍さいけい酸質肥料 3 成分について 89 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 81~92 % であり, 「不満足」と評価された試験室の割合は 3~13 % であつた. 「満足」と評価されたほとんどの試験成績は概ね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)があつ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つた. く溶性マンガ(C-MnO)を除く, 水溶性りん酸(W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 水溶性加里(W-K<sub>2</sub>O), く溶性ほう素(C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ひ素全量

(T-As), カドミウム全量(T-Cd), 可溶性けい酸(S-SiO<sub>2</sub>), アルカリ分(AL)及びく溶性苦土(C-MgO)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, コーペケミカル株式会社八戸工場及び日本電工株式会社日高工場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 2009

Toshiharu YAGI<sup>1</sup>, Yuko SHIRASAWA<sup>2</sup>, Mariko AIZAWA<sup>3</sup>, Akira SHIMIZU<sup>4</sup>,  
Tomoe INOUE<sup>5</sup>, Keiji YAGI<sup>6</sup>, Yuji SHIRAI<sup>1</sup> and Masashi UWASAWA<sup>7</sup>

<sup>1</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

<sup>2</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sapporo Regional Center

<sup>3</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sendai Regional Center

<sup>4</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Nagoya Regional Center

<sup>5</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center  
(Now) Food Labeling Monitoring Department

<sup>6</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fukuoka Regional Center

<sup>7</sup> Japan Fertilizer and Feed Inspection Association

A proficiency testing of analytical laboratories was conducted in fiscal year 2009, 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), nitrate-nitrogen (N-N), acid-soluble phosphorus (S-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), water-soluble phosphorus (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), water-soluble potassium (W-K<sub>2</sub>O), citric acid-soluble manganese (C-MnO), citric acid-soluble boron (C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), total arsenic (T-As), and total cadmium (T-Cd) were analyzed using a compound fertilizer sample. Acid-soluble silicon (S-SiO<sub>2</sub>), 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 153 participants which received a compound fertilizer sample, 59~145 results were returned for each element. From the 89 participants which received a silicate slug fertilizer sample, 69~87 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 81~93 % and the results from the satisfactory participants were normally distributed. The mean and median of all data mostly agreed. The 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 citric acid-soluble magnesium. 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

(Research Report of Fertilizer, 3, 73~94, 2010)

## 9 2009年度 肥料認証標準物質の開発

－汚泥発酵肥料 FAMIC-C-09－

廣井利明<sup>1</sup>, 八木寿治<sup>1</sup>, 井塚進次郎<sup>1</sup>, 関根優子<sup>1</sup>, 及川裕美<sup>1</sup>,  
添田英雄<sup>2</sup>, 阿部文浩<sup>1</sup>, 白井裕治<sup>1</sup>, 柴田政人<sup>1</sup>

---

キーワード 認証標準物質, 汚泥肥料, 主要な成分, 有害成分, ISO Guide 31,  
ISO Guide 35

### 1. はじめに

安心・安全な肥料の流通を確保するために独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC)が行っている立入検査において収去した肥料の主成分および有害成分の分析は不可欠であり, その試験法には信頼性の確保が求められている. 従前から, 肥料生産事業場の品質管理室, 生産事業場から分析依頼を受けた民間分析機関, 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<sup>1)</sup>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)<sup>2)</sup>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.

また, 従前からFAMICにおいて, 肥料認証標準物質 A(高度化成肥料)及びB(普通化成肥料)を調製、販売していたが, 新たに, 近年, 品質管理の強化が求められている汚泥肥料の標準物質の作成を, 国際的整合性を確保するため, ISO Guide 35:2006 (JIS Q 0035:2008)<sup>3)</sup>を参考に調製することとし, ISO Guide 31:2000 (JIS Q 0031:2002)<sup>4)</sup>を参考に認証書及びラベルを作成した. 2009年度は, 汚泥発酵肥料の標準物質候補を調製し, 肥料取締法に基づき, 汚泥肥料の保証票に記載することが規定されている主要な成分<sup>5)</sup>(窒素全量, リン酸全量, 加里全量, 銅全量, 亜鉛全量, 石灰全量)及び炭素窒素比の算出に必要な有機炭素, 並びに, 汚泥肥料の公定規格で含有許容量が定められている有害成分<sup>6)</sup>(ヒ素, カドミウム, 水銀, ニッケル, クロム, 鉛)の計 13 成分について, 12 試験室で共同試験を実施し, 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.

---

<sup>1</sup> (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

<sup>2</sup> (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部 (現)福岡センター

## 2. 材料及び方法

### 1) 共同試験用試料調製

肥料認証標準物質 C の基材として、農業集落排水処理施設から発生するし尿汚泥を原料として長野県宮田村 宮田コンポストセンターで生産された市販の汚泥発酵肥料を用いた。基材の選定にあたっては、成分含有量として、肥料公定規格で含有許容量が定められている有害成分(ヒ素、カドミウム、水銀、ニッケル、クロム、鉛)が、含有許容量の 1/10 以上含まれていることを確認し選定した。

汚泥発酵肥料 60 kg を定温乾燥機により 65 °C で 48 時間乾燥した後、超遠心粉碎機で、目開き 500 μm のふるいを通すまで粉碎した。平成 21 年 5 月、FAMIC 肥飼料安全検査部肥料調整室において、試料をよく混合し、のし餅状に広げて短冊状に 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、約 130 g ずつ褐色ガラス瓶に小分けし、密封して肥料認証標準物質候補 C を調製した。なお、肥料認証標準物質候補 C は、常温で保管した。

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

肥料取締法に基づき、汚泥肥料の保証票に記載することが規定されている主要な成分(窒素全量、りん酸全量、加里全量、銅全量、亜鉛全量、石灰全量)及び炭素窒素比の算出に必要な有機炭素、並びに、汚泥肥料の公定規格で含有許容量が定められている有害成分(ヒ素、カドミウム、水銀、ニッケル、クロム、鉛)の計 13 成分を試験項目とした。

### 3) 試験方法

試験方法として、肥料等試験法<sup>7)</sup>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<sup>8)</sup>の均質性試験に従い、肥料認証標準物質候補 C から 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	分解方法又は 試料溶液調製方法	測定方法
窒素全量 (T-N)	ケルダール硫酸分解－蒸留 －	中和滴定法 燃焼法
りん酸全量(T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	ケルダール硫酸分解 灰化－王水分解	バナドモリブデン酸 アンモニウム吸光光度法
加里全量(T-K <sub>2</sub> O)	灰化－王水分解 炭化－塩酸分解	フレイム原子吸光法 又は フレイム光度法
石灰全量(T-CaO)	灰化－王水分解 炭化－塩酸分解	フレイム原子吸光法
有機炭素(O-C)	二クロム酸酸化	酸化還元滴定法
銅全量(T-Cu)	灰化－王水分解	フレイム原子吸光法
亜鉛全量(T-Zn)	灰化－王水分解	フレイム原子吸光法
砒素(As)	硫酸－硝酸－過塩素酸分解	水素化物発生原子吸光法
カドミウム(Cd)	灰化－王水分解	フレイム原子吸光法
水銀(Hg)	硝酸－過塩素酸分解	還元気化原子吸光法
ニッケル(Ni)	灰化－王水分解	フレイム原子吸光法
クロム(Cr)	灰化－王水分解	フレイム原子吸光法
鉛(Pb)	灰化－王水分解	フレイム原子吸光法

## 5) 共同試験

肥料認証標準物質候補 C を以下の 12 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、報告値は有効数字 3 桁に丸めることとした。

株式会社 環境技研

株式会社 那須環境技術センター

社団法人 新潟県環境衛生中央研究所

財団法人 日本食品分析センター

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 福岡センター

独立行政法人 農林水産消費安全技術センター 本部

(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<sup>9)</sup>. このことから, 肥料認証標準物質候補 C 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

試験項目	平均値 <sup>1)</sup> (%,mg/kg) <sup>6)</sup>	SD <sup>2)</sup> (%,mg/kg)	RSD <sup>3)</sup> (%)	F値 <sup>4)5)</sup>
窒素全量 (T-N)	4.35	0.02	0.4	0.49
りん酸全量(T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	8.07	0.03	0.3	0.69
加里全量(T-K <sub>2</sub> O)	0.177	0.005	2.8	2.26
石灰全量(T-CaO)	2.51	0.03	1.1	0.58
有機炭素(O-C)	31.8	0.37	1.2	0.66
銅全量(T-Cu)	815	7.91	1.0	0.60
亜鉛全量(T-Zn)	1709	13.6	0.8	1.00
ひ素(As)	11.9	0.48	4.0	0.72
カドミウム(Cd)	2.77	0.02	0.8	0.80
水銀(Hg)	1.07	0.06	5.9	1.37
ニッケル(Ni)	40.2	0.43	1.1	0.75
クロム(Cr)	66.9	1.45	2.2	0.26
鉛(Pb)	50.2	0.34	0.7	0.90

- 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-N, T-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, T-K<sub>2</sub>O, T-CaO及びO-Cは%, その他の成分はmg/kg

#### 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肥料認証標準物質候補 C の共同試験成績を表 4-1 及び表 4-2 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)<sup>9)</sup>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, 加里全量 (T-K<sub>2</sub>O), 亜鉛全量(T-Zn), ひ素(As)及びニッケル(Ni)でそれぞれ 1 試験室並びに石灰全量(T-CaO)で 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Cの共同試験成績

(%)

試験室 <sup>1)</sup>	窒素全量			りん酸全量			加里全量		
	A	4.15	4.20	4.09	7.93	7.98	7.87	0.145	0.148
B	4.31	4.33	4.32	7.89	7.88	7.85	0.158	0.158	0.163
C	4.27	4.31	4.33	8.24	8.15	8.12	0.162	0.166	0.164
D	4.08	4.05	4.09	8.11	8.12	8.09	0.204	0.203	0.205
E	3.97	4.00	4.02	7.91	7.91	8.09	0.161	0.147	0.154
F	4.30	4.27	4.29	8.07	8.06	7.98	0.185	0.192	0.183
G	4.15	4.09	3.95	8.08	7.93	7.91	0.206	0.146	0.148 <sup>2)</sup>
H	4.14	4.12	4.15	7.99	8.22	7.98	0.167	0.169	0.173
I	4.26	4.32	4.29	7.86	7.94	7.93	0.172	0.171	0.172
J	4.37	4.40	4.38	8.07	8.05	8.02	0.173	0.169	0.173
K	4.12	4.10	4.08	8.02	7.99	8.01	0.166	0.169	0.155
L	4.10	4.28	4.27	7.83	7.83	7.77	0.151	0.156	0.164

試験室 <sup>1)</sup>	石灰全量			有機炭素		
	A	2.55	2.56	2.60	31.2	31.2
B	2.63	2.76	2.62	30.6	30.2	30.8
C	2.62	2.57	2.59	30.9	31.1	31.9
D	2.49	2.53	2.50	32.2	32.3	30.8
E	2.60	2.85	2.73 <sup>2)</sup>	30.3	31.4	30.7
F	2.69	2.67	2.67	29.7	29.7	29.3
G	2.80	2.78	2.79	31.2	31.2	30.7
H	2.35	2.27	2.26	30.0	29.7	28.7
I	2.49	2.48	2.50	31.2	32.3	31.2
J	2.46	2.51	2.51	30.4	30.7	31.1
K	2.40	2.39	2.46	30.0	30.2	30.3
L	2.41	2.48	3.10 <sup>2)</sup>	30.0	30.0	30.5

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) 分析方法の逸脱による除外値

表4-2 肥料認証標準物質候補Cの共同試験成績

(mg/kg)

試験室 <sup>1)</sup>	銅全量			亜鉛全量			ひ素		
A	750	750	745	1650	1680	1690	9.8	10.0	10.3
B	781	787	792	1680	1690	1670	12.9	12.8	13.0
C	792	794	778	1730	1720	1710	12.6	12.5	12.8
D	841	875	855	1770	1800	1780	12.1	12.3	12.0
E	804	824	784	1740	1570	1680 <sup>2)</sup>	11.3	11.3	11.1
F	811	817	816	1720	1740	1760	12.8	13.1	13.0 <sup>3)</sup>
G	810	823	829	1760	1760	1760	12.8	12.4	12.7
H	828	837	858	1750	1740	1720	11.0	12.4	10.1 <sup>2)</sup>
I	775	778	778	1550	1530	1530	12.9	13.0	12.4
J	819	806	819	1670	1650	1630	12.9	12.5	12.7
K	800	846	794	1620	1640	1630	14.2	14.0	14.4
L	789	810	789	1760	1730	1750	13.6	13.7	13.6

試験室 <sup>1)</sup>	カドミウム			水銀			ニッケル		
A	2.71	2.63	2.65	0.95	1.00	1.05	35.9	36.2	36.0
B	2.58	2.60	2.65	0.97	0.95	0.95	36.8	37.3	36.5
C	2.72	2.78	2.75	1.01	1.02	1.10	38.4	40.0	38.0
D	2.78	2.80	2.78	1.04	1.00	1.00	40.7	41.0	40.7
E	2.74	2.78	2.72	0.86	0.97	0.89	37.8	37.9	36.8
F	2.64	2.62	2.68	0.94	0.92	0.93	37.1	37.2	37.8
G	2.67	2.70	2.66	1.05	1.04	1.06	41.3	41.2	41.2
H	2.75	2.75	2.80	1.17	1.12	1.11	38.5	39.0	39.2
I	2.80	2.80	2.79	0.98	1.04	0.98	39.6	39.6	39.7
J	2.75	2.74	2.71	1.05	1.07	1.09	41.1	41.7	41.2
K	2.69	2.81	2.76	1.20	1.23	1.16	44.7	48.0	47.4 <sup>2)</sup>
L	2.62	2.56	2.55	1.05	1.06	1.03	37.4	38.3	38.0

試験室 <sup>1)</sup>	クロム			鉛		
A	56.6	57.4	58.2	46.3	46.3	45.9
B	68.3	68.7	67.5	44.6	44.4	44.1
C	75.2	71.2	71.1	49.5	48.6	47.8
D	67.6	68.5	68.6	49.0	49.0	49.0
E	69.5	69.5	64.9	48.7	47.7	46.8
F	57.0	55.7	57.5	42.5	43.7	43.7
G	56.0	57.2	55.7	47.2	47.7	47.1
H	71.4	72.5	73.5	49.9	48.2	49.5
I	65.6	65.2	65.2	43.7	43.7	43.7
J	63.7	62.0	62.4	51.1	50.9	50.9
K	63.4	64.8	63.1	47.8	49.7	49.2
L	60.0	61.5	60.0	46.3	47.3	47.3

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) 分析方法の逸脱による除外値

## (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 ( $HorRat_f$ ) 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 ( $HorRat_R$ ) を表 5 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,  $HorRat_f$  は  $RSD_f/RSD_f(P)$  及び  $HorRat_R$  は  $RSD_R/RSD_R(P)$  により求められる<sup>10)</sup>. なお,  $RSD_R(P)$  は平均定量値から Horwitz 式<sup>11)</sup>により求めた. また, 主要な成分等(窒素全量, リン酸全量, 加里全量, 石灰全量, 有機炭素)及び有害成分等(銅全量, 亜鉛全量, ひ素, カドミウム, 水銀, ニッケル, クロム, 鉛)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<sup>12, 13)</sup>. 外れ値を除外した主要な成分等及び有害成分等の試験成績の  $RSD_f$  は 0.2~2.5 % 及び 0.9~3.2 % であり, それらの  $RSD_R$  は 1.4~9.8 % 及び 2.8~9.4 % であった. また,  $RSD_f$  及び  $RSD_R$  の評価に用いる  $HorRat_f$  及び  $HorRat_R$  は 0.56~1.73 及び 0.14~0.45 であり, いずれも 2 以下であった<sup>13)</sup>.

表5 共同試験成績の解析結果

試験項目	試験 室数 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%,mg/kg) <sup>7)</sup>	$SD_f$ <sup>3)</sup> (%,mg/kg)	$RSD_f$ <sup>4)</sup> (%)	$HorRat_f$ <sup>5)</sup>	$SD_R$ <sup>6)</sup> (%,mg/kg)	$RSD_R$ <sup>7)</sup> (%)	$HorRat_R$ <sup>8)</sup>
窒素全量 (T-N)	12	4.19	0.05	1.1	0.71	0.13	3.1	0.96
リン酸全量 (T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	12	7.99	0.07	0.8	0.56	0.12	1.4	0.49
加里全量 (T-K <sub>2</sub> O)	11	0.168	0.004	2.5	0.97	0.016	9.8	1.87
石灰全量 (T-CaO)	10	2.55	0.04	1.4	0.81	0.15	5.7	1.64
有機炭素 (O-C)	12	30.7	0.48	1.6	1.73	0.83	2.7	1.49
銅全量 (T-Cu)	12	810	13.4	1.7	0.45	30.9	3.8	0.65
亜鉛全量 (T-Zu)	11	1700	14.7	0.9	0.26	72.5	4.3	0.82
ひ素 (As)	10	12.5	0.19	1.5	0.22	1.18	9.4	0.86
カドミウム (Cd)	12	2.71	0.03	1.2	0.14	0.08	2.8	0.21
水銀 (Hg)	12	1.03	0.03	3.2	0.32	0.09	8.4	0.53
ニッケル (Ni)	11	38.8	0.46	1.2	0.20	1.85	4.8	0.52
クロム (Cr)	12	64.3	1.25	1.9	0.36	5.85	9.1	1.06
鉛 (Pb)	12	47.2	0.61	1.3	0.23	2.45	5.2	0.58

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-N, T-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, T-K<sub>2</sub>O, T-CaO 及び O-C は %  
その他の成分は mg/kg

## 3) 認証値及び不確かさ

ISO Guide 31:2000 (JIS Q 0031:2002)<sup>4)</sup>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 6 に示した. また, ISO Guide 33:2000 (JIS Q 0033:2002)<sup>15)</sup>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 6 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 ( $s$ ) との関係が (a) 式で表される. 標準偏差 ( $s$ ) は, 共同試験の総平均値の標準偏差を用いることとし, 共同試験の併行標準偏差 ( $SD_f$ ), 室間再現標準偏差 ( $SD_R$ ) 及び各試験室での併行分析回数 ( $n$ ) から, (b)

式により求めた。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( $k$ )を乗じて求め(c式)、有効数字2桁以内に丸めた<sup>16)</sup>。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。

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

$$s = \sqrt{(SD_R^2 - (1 - 1/n)SD_r^2)} \quad \dots (b)$$

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

## (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<sup>16)</sup>表示した。

表6 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 <sup>4)</sup>
	認証値 (%,mg/kg) <sup>5)</sup>	不確かさ <sup>1)</sup> (%,mg/kg)	SD <sub>r</sub> <sup>2)</sup> (%,mg/kg)	SD <sub>R</sub> <sup>3)</sup> (%,mg/kg)	
窒素全量 (T-N)	4.19	0.07	0.05	0.13	12
りん酸全量(T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	7.99	0.06	0.07	0.12	12
加里全量(T-K <sub>2</sub> O)	0.168	0.010	0.004	0.016	11
石灰全量(T-CaO)	2.55	0.09	0.04	0.15	10
有機炭素(O-C)	30.7	0.4	0.48	0.83	12
銅全量(T-Cu)	810	17	13.4	30.9	12
亜鉛全量(T-Zu)	1700	40	14.7	72.5	11
ひ素(As)	12.5	0.7	0.19	1.18	10
カドミウム(Cd)	2.71	0.04	0.03	0.08	12
水銀(Hg)	1.03	0.05	0.03	0.09	12
ニッケル(Ni)	38.8	1.1	0.46	1.85	11
クロム(Cr)	64	3	1.25	5.85	12
鉛(Pb)	47.2	1.4	0.61	2.45	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-N, T-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, T-K<sub>2</sub>O, T-CaO及びO-Cは%  
その他の成分はmg/kg

## 4) 認証標準物質の使い方

ISO/IEC 17025:2005 (JIS Q 17025:2006)<sup>2)</sup>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6の認証値( $\mu$ )、併行標準偏差( $SD_r$ )及び室間再現標準偏差( $SD_R$ )を用いて(d式)、(e1)式及び(f1)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<sup>17, 18)</sup>。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((e2)式)及び処置線((f2)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。

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

$$\text{平均値に対する警戒線} = \mu \pm 2 \times \sigma \quad \dots (e1)$$

$$\text{単一の試験値に対する警戒線} = \mu \pm 2 \times SD_R \quad \dots (e2)$$

$$\text{平均値に対する処置線} = \mu \pm 3 \times \sigma \quad \dots (f1)$$

$$\text{単一の試験値に対する処置線} = \mu \pm 3 \times SD_R \quad \dots (f2)$$

#### 5) 認証標準物質の安定性のモニタリング

認証標準物質 C の試験項目成分の安定性試験成績を表 7 に示した。試験室 J における共同試験の14月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)<sup>3)</sup>を参考に線形回帰による分散分析を行った結果、有意水準 5%で回帰は有意でなく、いずれの成分も安定と判断された。

表7 安定性試験成績

試験項目	認証値 (%,mg/kg) <sup>3)</sup>	下方警戒線 (%,mg/kg)	上方警戒線 (%,mg/kg)	安定性試験成績 <sup>1)2)</sup>			
				0月後 (%,mg/kg)	5月後 (%,mg/kg)	9月後 (%,mg/kg)	14月後 (%,mg/kg)
窒素全量 (T-N)	4.19	3.94	4.44	4.39	4.30	4.29	4.34
りん酸全量 (T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	7.99	7.78	8.20	8.06	7.96	7.90	8.05
加里全量 (T-K <sub>2</sub> O)	0.168	0.136	0.200	0.171	0.170	0.190	0.175
石灰全量 (T-CaO)	2.55	2.26	2.84	2.49	2.60	2.61	2.66
有機炭素 (O-C)	30.7	29.2	32.2	31.1	31.4	30.3	31.2
銅全量 (T-Cu)	810	751	869	813	795	773	799
亜鉛全量 (T-Zn)	1700	1557	1843	1660	1719	1739	1764
ヒ素 (As)	12.5	10.3	14.8	12.7	11.9	13.0	12.6
カドミウム (Cd)	2.71	2.56	2.86	2.75	2.79	2.65	2.79
水銀 (Hg)	1.03	0.86	1.19	1.06	1.05	1.07	1.06
ニッケル (Ni)	38.8	35.1	42.4	41.4	40.1	39.2	39.6
クロム (Cr)	64	53	76	63	63	57	63
鉛 (Pb)	47.2	42	52	51.0	49.8	48.1	49.4

1) 2点併行試験の平均値

3) T-N, T-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, T-K<sub>2</sub>O, T-CaO及びO-Cは%

2) 共同試験実施時から0～14月後の試験成績      その他の成分はmg/kg

#### 4. まとめ

当センターは、肥料認証標準物質として汚泥発酵肥料 FAMIC-C-09 を開発した。汚泥発酵肥料 FAMIC-C-09 は 13 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)<sup>3)</sup>を参考に解析した。ISO Guide 31:2000 (JIS Q 0031:2002)<sup>4)</sup>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(2009年12月)の審議を受け、2010年1月よりこの肥料認証標準物質の販売を開始した<sup>1)</sup>。

肥料の標準物質は、国内には他になく、また、国外の肥料成分と測定方法が異なる。このような観点から、こ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。

## 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 環境技研, 株式会社 那須環境技術センター, 社団法人 新潟県環境衛生中央研究所, 財団法人 日本食品分析センター, 財団法人 日本肥糧検定協会 本部及び関西支部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 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」)
- 4) 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」)
- 5) 農林水産省告示:肥料取締法第十七条第一項第三号の規定に基づき, 肥料取締法第四条第一項第三号に掲げる普通肥料の保証票にその含有量を記載する主要な成分を定めるの件, 改正平成 12 年 1 月 27 日, 農林水産省告示第 96 号 (2000)
- 6) 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)
- 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/bunseki/sub9.html>>
- 8) 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)
- 9) 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」)
- 10) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guideline for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)
- 11) 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)
- 12) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix E: Laboratory Quality Assurance, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)
  - 13) 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)
  - 14) 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)
  - 15) ISO Guide 33 (2000): “Uses of certified reference materials” (JIS Q 0033 : 2002, 「認証標準物質の使い方」)
  - 16) 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」)
  - 17) 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」)
  - 18) 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 Material for Determination of Major Components and Harmful Elements: Composted Sludge Fertilizer (FAMIC-C-09)

Toshiaki HIROI<sup>1</sup>, Toshiharu YAGI<sup>1</sup>, Shinjiro IZUKA<sup>1</sup>, Yuko SEKINE<sup>1</sup>, Hiromi OIKAWA<sup>1</sup>,  
Hideo SOETA<sup>2</sup>, Fumihiko ABE<sup>1</sup>, Yuji SHIRAI<sup>1</sup> and Masato SHIBATA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

<sup>2</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department  
(Now) Fukuoka Regional Center

Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC) has developed a certified reference material (CRM): composted sludge fertilizer (FAMIC-C-09), for analysis of major components and harmful elements. FAMIC-C-09 was certified for the concentrations of total nitrogen (T-N), total phosphoric acid (T-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), total potassium (T-K<sub>2</sub>O), total calcium (T-CaO), total copper (T-CuO), total zinc (T-ZnO), organic carbon (O-C), arsenic (As), cadmium (Cd), mercury (Hg), nickel (Ni), chromium (Cr), and lead (Pb). The certified values were obtained from a statistical analysis of the results of a collaborative study on the chemical analysis of the potential material for CRM. Twelve laboratories participated in this study. In a statistical analysis of data which were reported from participants, outliers were removed by Cochran test and Grubbs test, followed by the usual statistical procedure. The developed CRM was expected to be useful for the quality assurance and the quality control in the analysis of inorganic pollutants in sludge fertilizer or compost.

*Key words* certified reference material (CRM), composted sludge fertilizer, major components, harmful elements, ISO Guide 31, ISO Guide 35

(Research Report of Fertilizer, **3**, 95~106, 2010)



## 10 汚泥肥料, たい肥及び有機質肥料中の主要な成分等の

### 試験法の系統化

加藤公栄<sup>1</sup>, 義本将之<sup>2</sup>, 白井裕治<sup>3</sup>

キーワード 汚泥肥料, たい肥, 有機質肥料, 主要な成分, 主成分

#### 1. はじめに

安心・安全な肥料の流通を確保するため, 肥料の主成分, 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, 改良等も行っており, 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」<sup>1)</sup>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)<sup>2)</sup>の要求事項である比較試験, 併行試験, 定量下限の確認等を IUPAC<sup>3, 4)</sup>のプロトコルを参考に実施している. また, 肥料等試験法の策定にあたっては, 肥料分析法(1992年版)(以下, 「肥料分析法」という.)<sup>5)</sup>との整合性が保たれるように留意して書き換えも順次実施している.

肥料分析法及び「特殊肥料の品質表示基準」(農林水産省告示)<sup>6)</sup>に記載されている「主要な成分の含有量等の測定方法」(以下, 「たい肥等の分析法」)では, 汚泥肥料, たい肥及び動物の排せつ物中のりん酸全量, 加里全量, 石灰全量, 銅全量及び亜鉛全量の試料溶液の調製方法としては, ケルダール分解法, 炭化-塩酸煮沸法, 灰化-塩酸煮沸法及び灰化-硝酸分解法のうち, 一つないし複数の方法が採用されている. また, 汚泥肥料中のカドミウム, ニッケル, クロム及び鉛の試験法では灰化-王水分解法によって妥当性が確認されている. このように, 無機成分の試料溶液の調製について複数の方法が記述されている. 筆者らは, 試験業務の迅速化に対応するため, これらの試験法について比較試験等を実施してその系統化を試みたので, 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

汚泥肥料等(汚泥発酵肥料(2点), し尿汚泥肥料(2点), 工業汚泥肥料(2点), たい肥(2点)及び動物の排泄物(1点)), 動物質肥料(魚かす粉末(1点)及び魚廃物加工肥料(1点)), 植物質肥料(大豆油かす(1点)及びなたね油かす(1点))並びに複合肥料(有機入り指定配合肥料(1点)及び有機入り化成肥料(1点))(計 15 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碎して分析用試料を調製した.

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> 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 (現)神戸センター

<sup>2</sup> 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

## 2) 装置及び器具

- (1) 分光光度計: JIS K 0115 に規定する分光光度計(島津製作所製, UV1800)
- (2) フレーム原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置(日立ハイテクノロジー製 Z-2310 形, 日本ジャーレルアッシュ SOAAR M5)
- (3) 電気炉: 試験温度 $\pm 5$  °Cに保持できるもの(東洋製作所製, FUW242PA)
- (4) 砂浴
- (5) 分解フラスコ: ケルダールフラスコ

## 3) 試薬

肥料等試験法(2010)<sup>1)</sup>に従って調製した。

## 4) 各試料溶液の調製操作

りん酸全量については(1), (3)及び(4)により, 加里全量及び石灰全量については(1)~(3)により, 銅全量及び亜鉛全量については(1)及び(3)により試料溶液を調製した。

### (1) 灰化-王水分解(図 1)<sup>1)</sup>

a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり, トールビーカー 200~300 mL に入れ, トールビーカーを電気炉に入れ, 250 °C で加熱して炭化した。

b) 炭化後, 約 450 °C で強熱して灰化させた。

c) 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, トールビーカーを時計皿で覆い, ホットプレート又は砂浴上で加熱して分解した。時計皿をずらし, ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮した。

d) 放冷後, 塩酸(1+5) 50 mL を分解物に加え, トールビーカーを時計皿で覆い, 静かに加熱して溶かした。

e) 放冷後, 水で全量フラスコ 200 mL に移し, 標線まで水を加え, ろ紙 3 種でろ過し, 試料溶液とした。

### (2) 炭化-塩酸煮沸(図 2)<sup>5, 6)</sup>

a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり, トールビーカー 200~300 mL に入れた。

b) トールビーカーを電気炉に入れ, 250 °C で加熱して炭化した。

c) 放冷後, 少量の水で残留物を潤し, 塩酸約 10 mL を徐々に加え, 更に水を加えて約 100 mL とした。トールビーカーを時計皿で覆い, ホットプレート又は砂浴上で加熱し, 5 分間煮沸した。

d) 放冷後, 水で全量フラスコ 250~500 mL に移し, 標線まで水を加え, ろ紙 3 種でろ過し, 試料溶液とした。

### (3) 灰化-塩酸煮沸(図 2)<sup>6)</sup>

a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり, トールビーカー 200~300 mL に入れ, トールビーカーを電気炉に入れ, 250 °C で加熱して炭化した。

b) 炭化後, 約 550 °C で 4 時間以上強熱して灰化させた。

c) 放冷後, 少量の水で残留物を潤し, 塩酸約 10 mL を徐々に加え, 更に水を加えて約 100 mL とした。トールビーカーを時計皿で覆い, ホットプレート又は砂浴上で加熱し, 5 分間煮沸した。

d) 放冷後, 水で全量フラスコ 250~500 mL に移し, 標線まで水を加え, ろ紙 3 種でろ過し, 試料溶液とした.

(4) ケルダール分解(図 3)

a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり, 分解フラスコ 300 mL に入れた.

b) 硫酸カリウム及び硫酸銅(II)五水和物を 9 対 1 の割合で混合した分解促進剤 5~10 g 加え, 更に硫酸 20~40 mL を加えて振り混ぜ, 穏やかに加熱した. 泡が生じなくなつてから硫酸の白煙を発生するまで加熱し, 有機物が完全に分解するまで強熱した.

c) 放冷後, 少量の水を加えて良く振り混ぜ, 水で全量フラスコ 250~500 mL に移した. 放冷後, 標線まで水を加え, ろ紙 3 種でろ過し, 試料溶液とした.

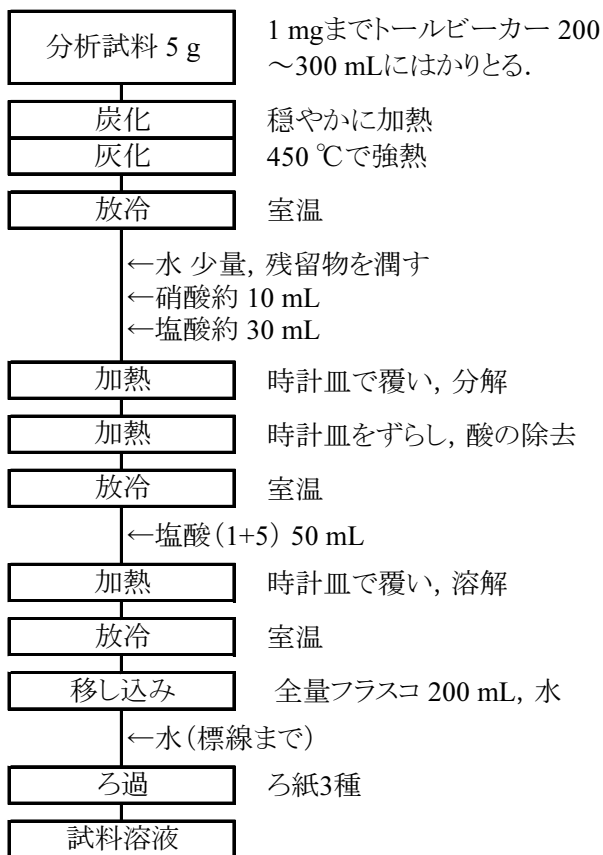


図1 灰化—王水分解による試料溶液の調製方法フローシート

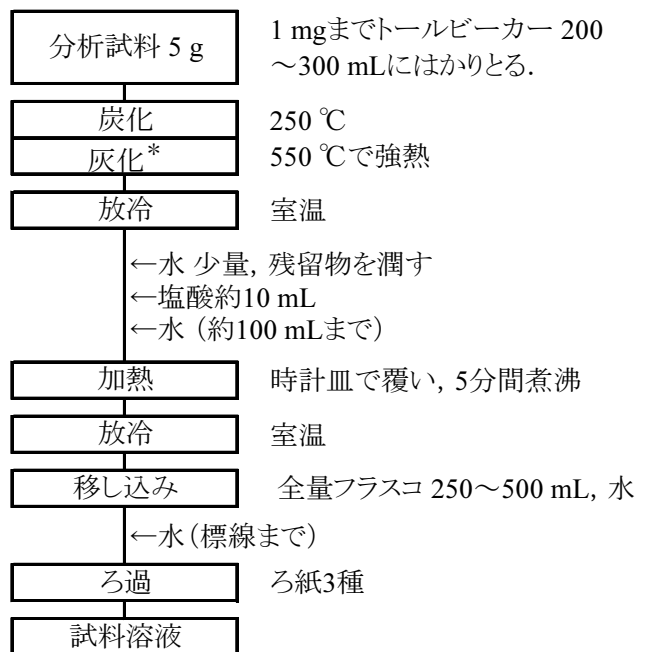


図2 炭化及び灰化—塩酸煮沸による試料溶液の調製方法フローシート

\* 炭化—塩酸煮沸による前処理操作法の場合は, 灰化操作を除く

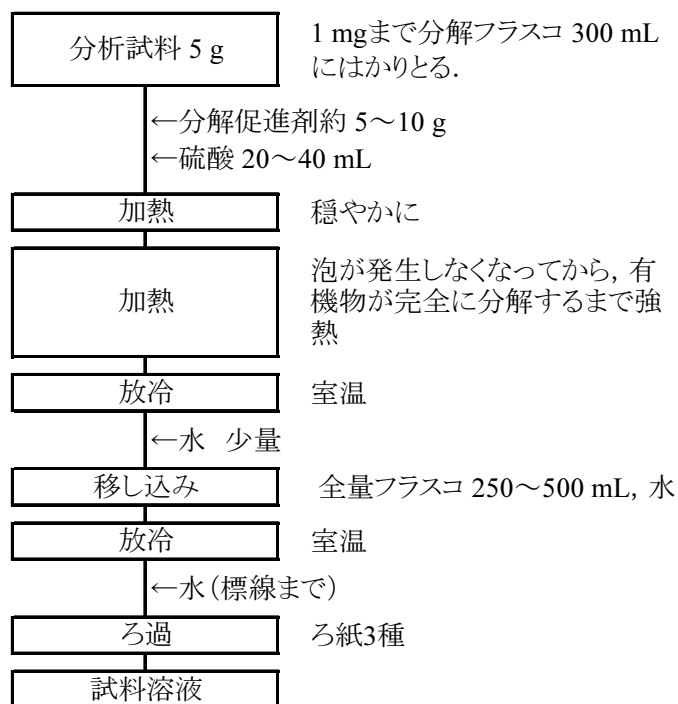


図3 ケルダール分解による試料溶液の調製方法  
フローシート

#### 5) 各成分の測定等の試験操作

##### (1) リン酸全量の発色及び測定の実験操作

2.4) (1) 及び(3)~(4)に従って調製した各試料溶液について、肥料等試験法 4.2.1.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法の(4.2)発色及び(4.3)測定に従って操作し、分析試料中のリン酸全量を求めた。

##### (2) 加里全量の測定の実験操作

2.4) (1)~(3)に従って調製した各試料溶液について、肥料等試験法 4.3.1.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法の(4.2)測定に従って操作し、分析試料中の加里全量を求めた。

##### (3) 石灰全量の測定の実験操作

2.4) (1)~(3)に従って調製した各試料溶液について、肥料等試験法 4.5.1.a フレーム原子吸光法の(4.2)測定に従って操作し、分析試料中の石灰全量を求めた。

##### (4) 銅全量の測定の実験操作

2.4) (1) 及び(3)に従って調製した各試料溶液について、肥料等試験法 4.10.1.a フレーム原子吸光法の(4.2)測定に従って操作し、分析試料中の銅全量を求めた。

##### (5) 亜鉛全量の測定の実験操作

2.4) (1) 及び(3)に従って調製した各試料溶液について、肥料等試験法 4.9.1.a フレーム原子吸光法の(4.2)測定に従って操作し、分析試料中の亜鉛全量を求めた。

### 3. 結果

#### 1) 各試料溶液の調製方法による各成分の測定値の比較

##### (1) リン酸全量

2.1)で調製した分析用試料(15点)について2.4)(1)灰化-王水分解の試料溶液の調製方法による分析試料中のリン酸全量の測定値に対する2.4)(3)灰化-塩酸煮沸及び2.4)(4)ケルダール分解による測定値の相関を図4-1~2に示した. それらの測定値(0.58~10.56%)の一次回帰式の回帰係数及び切片は0.978~1.009及び-0.05~0.08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. また, 灰化-王水分解による測定値に対する灰化-塩酸煮沸及びケルダール分解による測定値の割合は91.3~103.7%であり, これらの測定値はほぼ一致した.

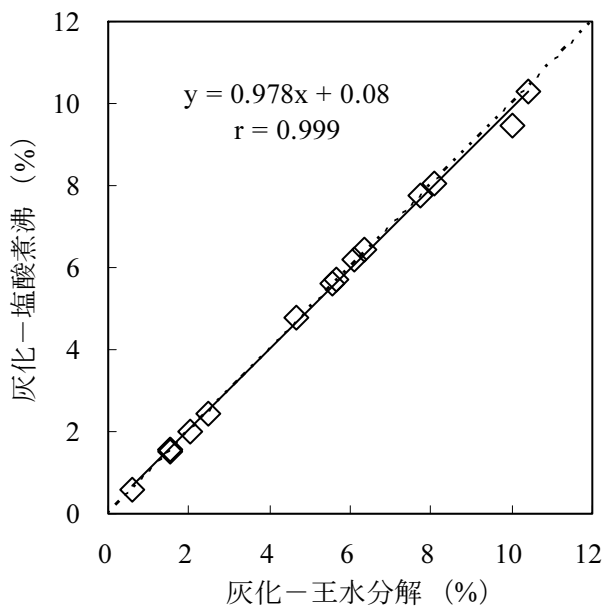


図4-1 リン酸全量の測定値の相関(1)

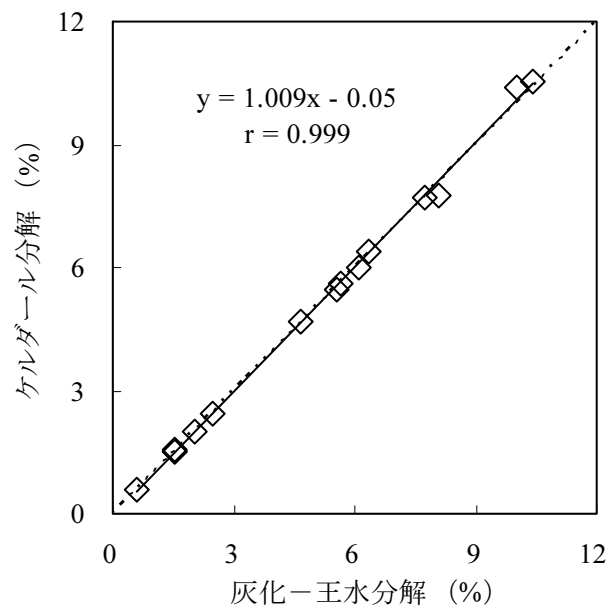


図4-2 リン酸全量の測定値の相関(2)

##### (2) 加里全量

2.1)で調製した分析用試料(動物質肥料を除く.)(13点)について2.4)(1)灰化-王水分解による分析試料中の加里全量の測定値に対する2.4)(2)炭化-塩酸煮沸及び2.4)(3)灰化-塩酸煮沸による測定値の相関を図5-1~2に示した. 灰化-王水分解及び灰化-塩酸煮沸による測定値(0.123~12.39%)の一次回帰式の回帰係数及び切片は1.009及び-0.01であった. その相関係数(r)は1.000であり, 高い相関が認められた. また, 灰化-王水分解による測定値に対する灰化-塩酸煮沸による測定値の割合は96.1~106.4%であり, これらの測定値はほぼ一致した.

しかしながら, 汚泥発酵肥料(1点)及び動物の排泄物(1点)の炭化-塩酸煮沸による測定値(0.130及び2.03%)は, 灰化-王水煮沸による測定値(0.173及び4.16%)の75.1及び49.9%と低い値を示した. なお, 炭化-塩酸煮沸により調製した試料溶液は, 灰化-塩酸煮沸により調製した試料溶液に比べて, 全体的に若干粘性があり, 着色していた.

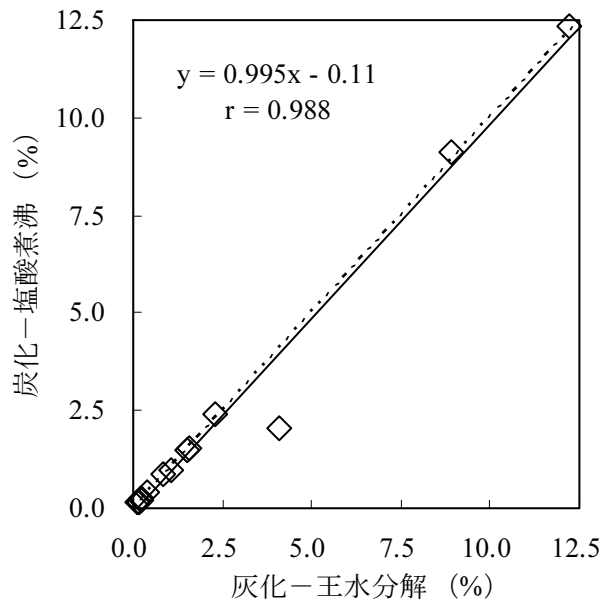


図5-1 加里全量の測定値の相関(1)

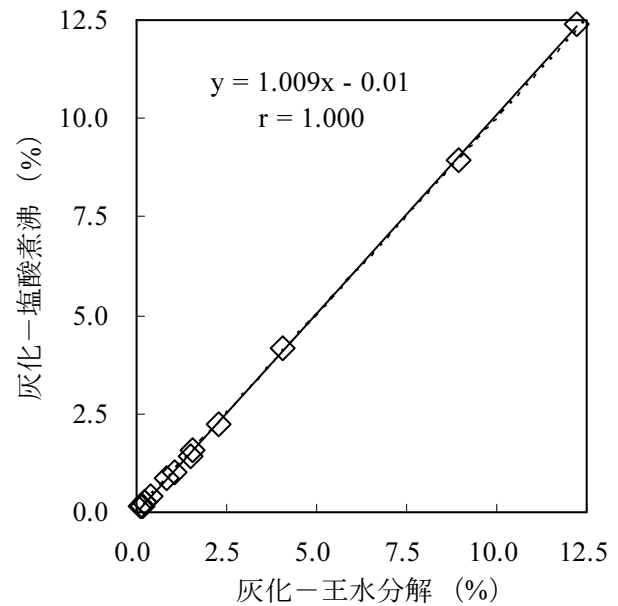


図5-2 加里全量の測定値の相関(2)

### (3) 石灰全量

2.1)で調製した汚泥肥料等の分析用試料(9点)について2.4)(1)灰化-王水分解による分析試料中の石灰全量の測定値に対する2.4)(2)炭化-塩酸煮沸及び2.4)(3)灰化-塩酸煮沸による測定値の相関を図6-1~2に示した。それらの測定値(0.790~27.3%)の一次回帰式の回帰係数及び切片は0.957~0.990及び-0.10~-0.03であった。その相関係数(r)は1.000であり、高い相関が認められた。また、灰化-王水分解による測定値に対する炭化-塩酸煮沸及び灰化-塩酸煮沸による測定値の割合は90.8~100.9%であり、これらの測定値はほぼ一致した。

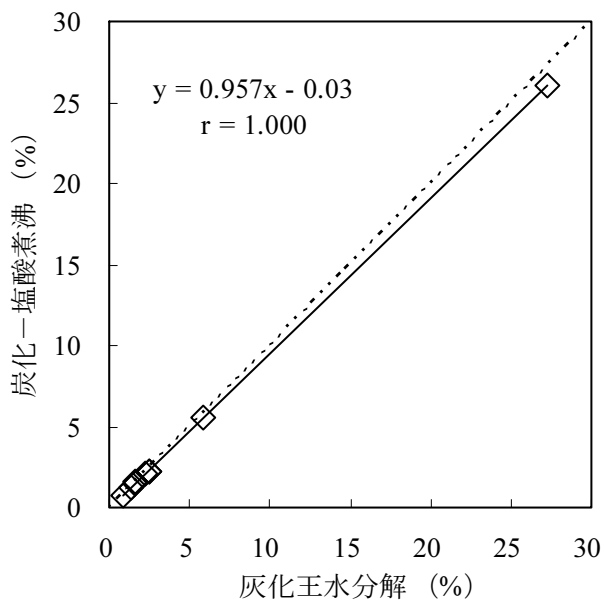


図6-1 石灰全量の測定値の相関(1)

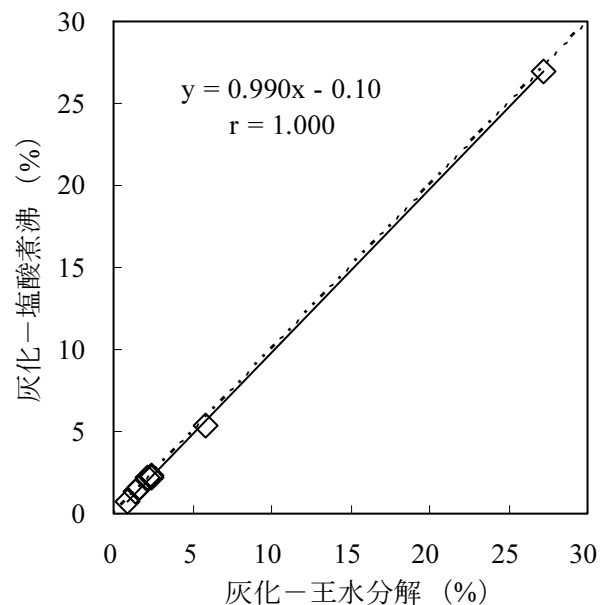


図6-2 石灰全量の測定値の相関(2)

(4) 銅全量

2.1)で調製した汚泥肥料等の分析用試料(9点)について 2.4) (1)灰化-王水分解による分析試料中の銅全量の測定値に対する 2.4) (3)灰化-塩酸煮沸による測定値の相関を図 7 に示した. それらの測定値(29~819 mg/kg)の一次回帰式の回帰係数及び切片は 0.976 及び-0.3 であった. その相関係数(r)は 1.000 であり, 高い相関が認められた. また, 灰化-王水分解による測定値に対する灰化-塩酸煮沸による測定値の割合は 94.3~101.6 % であり, これらの測定値はほぼ一致した.

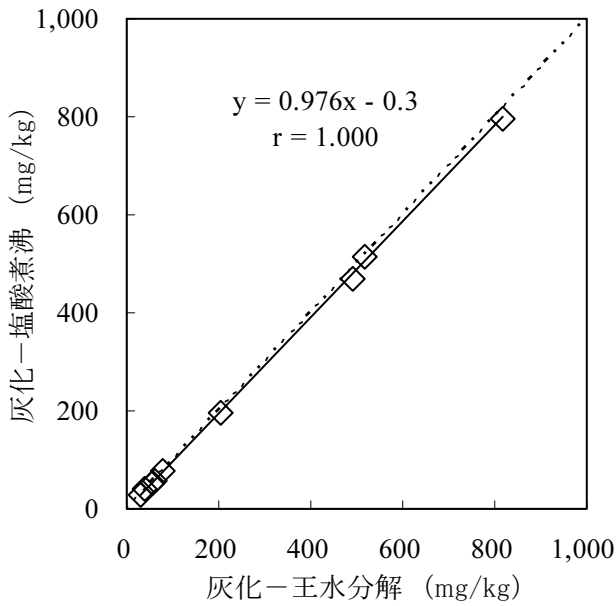


図7 銅全量の測定値の相関

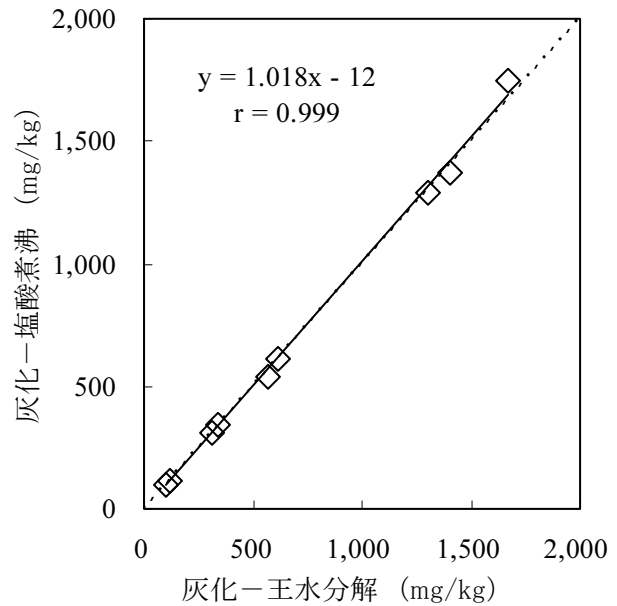


図8 亜鉛全量の測定値の相関

(5) 亜鉛全量

2.1)で調製した汚泥肥料等の分析用試料(9点)について 2.4) (1)灰化-王水分解による分析試料中の亜鉛全量の測定値に対する 2.4) (3)灰化-塩酸煮沸による測定値の相関を図 8 に示した. それらの測定値(100~1740 ng/kg)の一次回帰式の回帰係数及び切片は 1.018 及び-12 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. また, 灰化-王水分解による測定値に対する灰化-塩酸煮沸による測定値の割合は 94.7~104.4 % であり, これらの測定値はほぼ一致した.

2) 併行試験成績

有機入り指定配合肥料及び有機入り化成肥料中のりん酸全量及び加里全量並びに汚泥発酵肥料(2点), し尿汚泥肥料(2点), たい肥中のりん酸全量, 加里全量, 石灰全量, 銅全量及び亜鉛全量について灰化-塩酸煮沸による試料溶液の調製方法を用いて 3点併行で測定した平均値, 併行標準偏差(SD<sub>F</sub>), 併行相対標準偏差(RSD<sub>F</sub>)及び併行 HorRat 値を表 1~2 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, 併行 HorRat 値は RSD<sub>F</sub>/RSD<sub>F</sub>(P)及び Ho<sub>R</sub>は RSD<sub>R</sub>/RSD<sub>R</sub>(P)により求められる<sup>7)</sup>. なお, RSD<sub>F</sub>(P)は, 平均定量値から Horwitz 式<sup>7)</sup>により求めた RSD<sub>R</sub>(P)に係数(1/2)を乗じて求めた<sup>8, 9)</sup>.

りん酸全量は, 平均値 0.588~10.13 % の範囲で, それらの標準偏差及び相対標準偏差は 0.003~0.09 % 及び 0.1~0.8 % であった. 加里全量は, 平均値 0.163~12.40 % の範囲で, それらの標準偏差及び相対標準偏差は 0.001~0.03 % 及び 0.1~4.4 % であった. 石灰全量は, 平均値 1.38~2.44 % の範囲

で、それらの標準偏差及び相対標準偏差は 0.004~0.02 % 及び 0.2~1.5 % であった。銅全量は、平均値 39.2~794 mg/kg の範囲で、それらの相対標準偏差は 0.3~1.4 % であった。銅全量は、平均値 112~1,756 mg/kg の範囲で、それらの相対標準偏差は 0.1~1.4 % であった。また、RSD<sub>r</sub> の評価に用いる併行 HorRat 値は 0.04~1.68 であり、いずれも 2 以下であった<sup>10)</sup>。

表1 灰化-塩酸煮沸による各成分の併行試験(その1)

測定成分名	肥料の種類等	平均値 <sup>a)</sup> (%)	標準偏差 (%)	相対標準偏差 (%)	併行 HorRat値
りん酸全量	汚泥発酵肥料A	7.88	0.02	0.2	0.16
	汚泥発酵肥料B	4.72	0.01	0.3	0.18
	し尿汚泥肥料A	5.75	0.01	0.1	0.07
	し尿汚泥肥料B	5.60	0.01	0.2	0.14
	たい肥	0.588	0.003	0.5	0.21
	有機入り指定配合肥料	10.13	0.09	0.8	0.60
	有機入り化成肥料	9.48	0.01	0.1	0.06
加里全量	汚泥発酵肥料A	0.163	0.007	4.4	1.68
	汚泥発酵肥料B	0.408	0.005	1.2	0.53
	し尿汚泥肥料A	0.240	0.002	0.7	0.27
	し尿汚泥肥料B	0.232	0.001	0.3	0.12
	たい肥	0.994	0.006	0.6	0.28
	有機入り指定配合肥料	12.40	0.02	0.1	0.10
	有機入り化成肥料	8.91	0.03	0.4	0.27
石灰全量	汚泥発酵肥料A	2.44	0.02	0.8	0.45
	汚泥発酵肥料B	1.38	0.02	1.5	0.77
	し尿汚泥肥料A	2.24	0.004	0.2	0.10
	し尿汚泥肥料B	2.17	0.01	0.6	0.35
	たい肥	1.52	0.01	0.5	0.28

a) 3点併行試験の平均値

表2 灰化-塩酸煮沸による各成分の併行試験(その2)

測定成分名	肥料の種類等	平均値 <sup>a)</sup> (mg/kg)	標準偏差 (mg/kg)	相対標準偏差 (%)	併行 HorRat値
銅全量	汚泥発酵肥料A	794	4	0.6	0.19
	汚泥発酵肥料B	509	4	0.8	0.25
	し尿汚泥肥料A	193	2	1.3	0.36
	し尿汚泥肥料B	470	1	0.3	0.08
	たい肥	39.2	0.5	1.4	0.29
亜鉛全量	汚泥発酵肥料A	1,756	11	0.6	0.23
	汚泥発酵肥料B	1,287	4	0.3	0.12
	し尿汚泥肥料A	617	4	0.7	0.22
	し尿汚泥肥料B	1,368	2	0.1	0.04
	たい肥	112	2	1.4	0.37

a) 3点併行試験の平均値



## 5. 考 察

たい肥, 汚泥肥料及び有機質肥料中のりん酸全量, 加里全量, 石灰全量, 銅全量及び亜鉛全量の試験法は, 農林水産省告示に示されている。しかしながら, それらの試験法を用いると, 表3のとおり, 3種類の試料溶液を調製しなければならない。りん酸全量, 加里全量, 石灰全量, 銅全量及び亜鉛全量の試験業務の系統化及び迅速化するため, 灰化-王水分解(重金属の分解法), 炭化-塩酸煮沸, 灰化-塩酸煮沸及びケルダール分解の各試料溶液の調製方法による比較試験を実施したところ, 灰化-王水分解による測定値に対して灰化-塩酸煮沸及びケルダール分解の測定値は高い相関が認められた。なお, 炭化-塩酸煮沸による加里全量の一部試料の測定値は, 灰化-王水分解に対して75.1及び49.9%と低い値を示した。また, 炭化-塩酸煮沸により調製された試料溶液は, 他の試料溶液に比べて粘性があった。このことから, 試料溶液の状態に差により原子吸光分析装置における物理干渉, 化学干渉等が現れる可能性が懸念された。

有機入り指定配合肥料及び有機入り化成肥料中のりん酸全量及び加里全量並びに汚泥発酵肥料(2点), し尿汚泥肥料(2点)及びたい肥中のりん酸全量, 加里全量, 石灰全量, 銅全量及び亜鉛全量の併行精度を求めている灰化-塩酸煮沸による試料溶液の調製方法について併行試験を実施したところ, その併行相対標準偏差(RSD<sub>r</sub>)は0.1~0.8, 0.1~4.4, 0.2~1.5, 0.3~1.4及び0.1~1.4%と良好な成績であった。また, その評価に用いる併行 HorRat 値は0.04~1.68であり, いずれも2以下であった。

よって, 表3のとおり, たい肥, 汚泥肥料及び有機質肥料中のりん酸全量, 加里全量, 石灰全量, 銅全量及び亜鉛全量の試験を迅速に実施するため, 試料溶液の調製方法としてカドミウム等の重金属を同時に測定する場合は灰化-王水分解(重金属の分解法)を, また, 重金属を測定しない場合は灰化-塩酸煮沸を用いることを推奨される。

表3 各試験法に規定されている試料溶液の調製方法

成分名	試験法等名	炭化- 塩酸煮沸	灰化- 塩酸煮沸	灰化- 王水煮沸	湿式分解	ケルダール 分解
りん酸全量	肥料分析法(1992)		◎ <sup>1)</sup>			○ <sup>2)</sup>
	特殊肥料の品質基準		◎			
	肥料等試験法(2010)		◎	○		◎
加里全量	肥料分析法(1992)	◎				
	特殊肥料の品質基準	◎				
	肥料等試験法(2010)	△ <sup>3)</sup>	◎	○		
石灰全量	肥料分析法(1992)	◎				
	特殊肥料の品質基準		◎			
	肥料等試験法(2010)	△	◎	○		
銅全量	肥料分析法(1992)			○(硝酸)	◎	
	特殊肥料の品質基準				◎	
	肥料等試験法(2010)		○	◎		
亜鉛全量	肥料分析法(1992)			○(硝酸)	◎	
	特殊肥料の品質基準				◎	
	肥料等試験法(2010)		○	◎		

- 1) ◎は本文に記載記述されている方法  
 2) ○は付記又は備考に記述されている方法  
 3) △は制限付きで記述されている方法

## 6. まとめ

灰化－王水分解(重金属の分解法), 炭化－塩酸煮沸, 灰化－塩酸煮沸及びケルダール分解の各試料溶液の調製方法による 5 成分の比較試験を実施したところ, 灰化－王水分解による測定値に対して灰化－塩酸煮沸及びケルダール分解の測定値は高い相関が認められた. 有機入り指定配合肥料及び有機入り化成肥料中のりん酸全量及び加里全量並びに汚泥発酵肥料(2 点), し尿汚泥肥料(2 点)及びたい肥中のりん酸全量, 加里全量, 石灰全量, 銅全量及び亜鉛全量の併行精度を求めている灰化－塩酸煮沸による試料溶液の調製方法について併行試験を実施したところ, その併行相対標準偏差(RSD<sub>r</sub>)は良好な成績であった. よって, 灰化－塩酸煮沸操作又は灰化－王水分解操作で試料溶液を調製することによって 5 成分を系統的に測定することが可能となった.

このことから, 2009 年度肥料等技術検討会の審議を受け, りん酸全量, 加里全量, 石灰全量, 銅全量及び亜鉛全量の試験法において灰化－塩酸煮沸による試料溶液の調製方法が肥料等試験法(2010)に収載された<sup>1)</sup>.

## 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 (2010)  
<<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) 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)
- 7) Fearn, T., Thompson, M., A new test for ‘sufficient homogeneity’, *Analyst*, **126**, 1414~1417 (2001)
- 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 汚泥肥料及びたい肥中の有機炭素試験法の妥当性確認

—ニクロム酸酸化操作の評価—

白井裕治<sup>1</sup>, 関根優子<sup>1</sup>, 廣井利明<sup>1</sup>

キーワード 汚泥肥料, たい肥, 有機炭素, ニクロム酸酸化法

### 1. はじめに

安心・安全な肥料の流通を確保するため、肥料の主成分、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」<sup>1)</sup>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)<sup>2)</sup>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<sup>3, 4)</sup>のプロトコルを参考に実施している。また、肥料等試験法の策定にあたっては、肥料分析法<sup>5)</sup>との整合性が保たれるように留意して書き換えも順次実施している。

肥料分析法では有機炭素試験法のニクロム酸酸化操作の加熱操作において水冷方式による凝縮器を用いて還流しているが、水量の調整等熟練を要し、また、凝縮器は一般には市販されていない。肥料等試験法の策定にあたり、水銀試験法に使用されている試料分解フラスコを用いて、空冷による簡便な加熱操作を採用することを考えた。軽微な修正であるが、ISO/IEC 17025 における試験法の妥当性確認の要求事項に関して試験を実施したので、その概要を報告する。なお、既報の燃焼法による炭素全量試験法と比較した。

### 2. 材料及び方法

#### 1) 装置及び器具

- (1) ホットプレート
- (2) 試料分解フラスコ: ほうけい酸ガラス製全量フラスコ 100 mL (全高 180 mm, 口径 13 mm)
- (3) 燃焼法全窒素全炭素測定装置: 住化分析センター製 SUMIGRAPH NC-220F

#### 2) 試薬

肥料等試験法(2010)<sup>1)</sup>に従って調製した。

#### 3) ニクロム酸酸化法の試験操作

(1) 分析試料 0.05 g を 0.1 mg の桁まではかりとり、試料分解フラスコに入れ、ニクロム酸カリウム—硫酸溶液 25 mL を加えた。200 °C のホットプレート上で加熱し、45 分間～1 時間煮沸し、放冷後、標線まで水を加え、これを試料溶液とした。

<sup>1</sup> 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

(2) 試料溶液の 20 mL を三角フラスコ 100 mL にとり、ニクロム酸イオンの褐色がこの溶液からほぼ消失するまで 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II) 溶液を滴加した. N-フェニルアントラニル酸溶液数滴を加え, 溶液の色が暗赤紫色から青緑色になるまで 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II) 溶液で滴定した.

(3) 空試験溶液 20 mL を三角フラスコ 100 mL に入れ, (1)~(2)の操作を実施した. 肥料等試験法(2010)<sup>1)</sup>に従って分析試料中の有機炭素量を算出した.

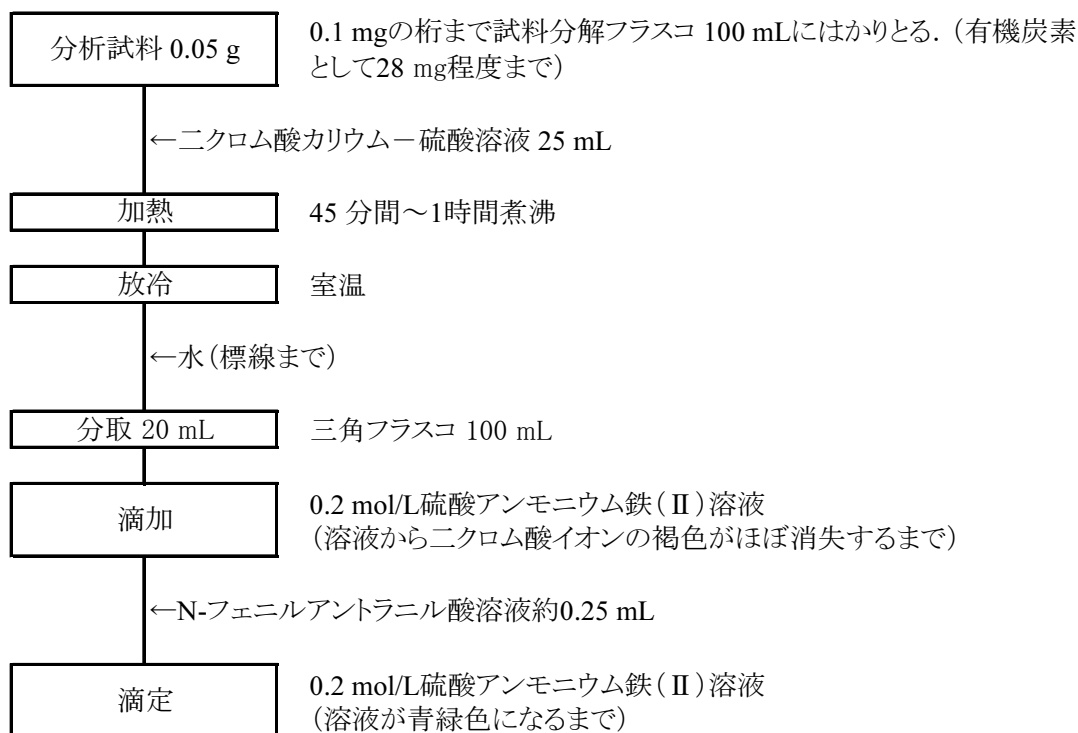


図1 汚泥肥料、たい肥等中の有機炭素試験法フローシート

#### 4) 燃焼法の試験操作

DL-アスパラギン酸標準品(純度 99.0 % 以上)を用い, 以下の条件で炭素全量を測定して検量線を作成した後, 分析試料 0.1~0.5 g を量り, 同様に分析試料中の炭素全量を測定した.

表 1 燃焼法全炭素全窒素測定装置の測定条件

燃焼ガス	高純度酸素, 純度 99.9995 % 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 300 秒, 計測時間 270 秒
温度条件	反応炉:870 °C, 還元炉温度:600 °C, カラム槽温度:70 °C, 検出器温度:100 °C

### 3. 結果及び考察

#### 1) 煮沸時間の確認

煮沸時間を15, 30, 45及び60分間と変えたニクロム酸酸化法による汚泥発酵肥料2銘柄中の有機炭素の測定値を図2に示した. 汚泥発酵肥料A及びBとも煮沸時間45分までは煮沸時間が長くなるにつれて有機炭素の測定値が高くなる傾向を示したが, その後一定の測定値を示した. このことから, ニクロム酸酸化法における煮沸時間は45~60分間が適当と考えられた.

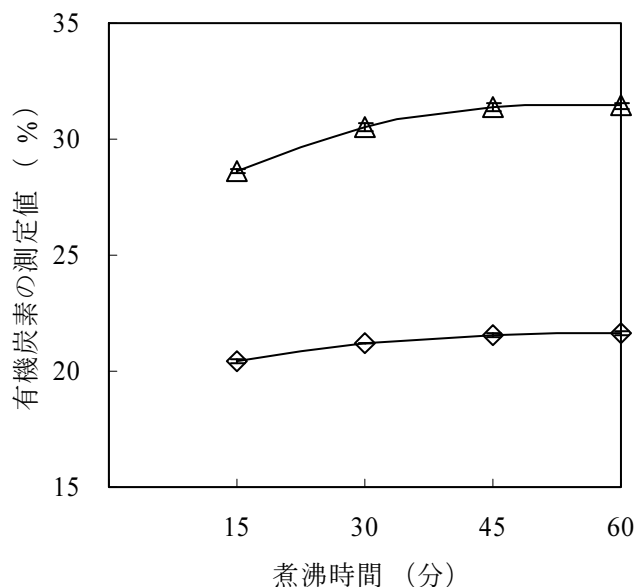


図2 有機炭素の加熱時間と測定値 ( $n=2$ )  
エラーバーはそれぞれの測定値を示す.

—△— 汚泥発酵肥料A —◇— 汚泥発酵肥料B

#### 2) 真度の確認

ニクロム酸酸化法及び燃焼法によるグルコース, セルロース及び汚泥発酵肥料(2銘柄)の有機炭素の測定値を表2に示した. ニクロム酸酸化法におけるグルコース及びセルロースの有機炭素の測定値は理論値(40.0%及び44.4%)の99.2~99.6%であった. また, ニクロム酸酸化法によるグルコース, セルロース及び汚泥発酵肥料(2銘柄)の有機炭素の測定値と燃焼法による測定値を比較したところ, 前者の測定値は後者の測定値に対して97.5~99.9%とほぼ一致した.

ニクロム酸酸化法は, 有機炭素を過剰のニクロム酸で酸化し, 消費されなかったニクロム酸を硫酸第一鉄で滴定し, 有機炭素(O-C)を求める方法である. このため, ニクロム酸酸化操作において, 加熱により液量が少なくなってニクロム酸が熱分解した場合, 熱分解したニクロム酸量に比例して有機炭素の測定値が大きくなることが報告されている<sup>6)</sup>. 今回の検討では, 試料分解フラスコの首長部での空冷による還流で液量を保つことによって, ニクロム酸が熱分解することを防止できた.

表2 有機炭素の回収率 (%)

	炭素率 <sup>1)</sup>	二クロム酸酸化法		燃焼法		平均値の比較 <sup>4)</sup>
		平均値 <sup>2)</sup>	回収率 <sup>3)</sup>	平均値 <sup>2)</sup>	回収率 <sup>3)</sup>	
グルコース [C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> ]	40.0	39.7	99.2	40.0	100.0	99.2
セルロース [(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> ]	44.4	44.3	99.6	44.3	99.7	99.9
汚泥発酵肥料A	—	30.7	—	31.1	—	98.7
汚泥発酵肥料B	—	21.3	—	21.8	—	97.5

1) 構造式より算出した炭素含有率

2) 3点併行試験の平均値

3) (平均値/炭素率)×100

4) (二クロム酸酸化法による平均値/燃焼法による平均値)×100

## 3) 併行試験

汚泥発酵肥料(2 銘柄), し尿汚泥肥料(1 銘柄), 工業汚泥肥料(2 銘柄), たい肥(3 銘柄)及び動物の排泄物(1 銘柄)について, 有機炭素を3点併行で測定して得られた試験結果を表3に示した. 有機炭素の平均値が14.2~50.7%の範囲で, 標準偏差は0.04~0.6%, 相対標準偏差は0.1~2.6%と, 良好な併行精度が得られた.

表3 二クロム酸酸化法による汚泥肥料及びたい肥中の有機炭素の併行試験

肥料の種類	平均値 <sup>1)</sup> (%)	標準偏差 (%)	相対標準偏差 (%)
汚泥発酵肥料	30.7	0.4	0.1
汚泥発酵肥料	21.3	0.1	0.3
し尿汚泥肥料	34.0	0.04	0.1
工業汚泥肥料	38.5	0.1	0.3
工業汚泥肥料	50.7	0.2	0.5
たい肥	30.4	0.09	0.3
たい肥	38.3	0.6	1.6
たい肥	27.8	0.4	1.6
動物の排泄物	14.2	0.4	2.6

1) 3点併行試験の平均値

## 4) 定量下限の確認

下水汚泥肥料について, 有機炭素を7点併行で測定して得られた定量下限の確認試験結果を表4に示した. 平均値は4.97%であり, その標準偏差は0.15%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<sup>7)</sup>ので, 本法の定量下限及び検出下限は1.5%程度及び0.8%程度と推定された.

表4 定量下限確認試験の結果

試料名	平均定量値 <sup>1)</sup> (%)	標準偏差 (%)	定量下限の 推定 <sup>2)</sup> (%)	検出下限の 推定 <sup>3)</sup> (%)
下水汚泥肥料	4.97	0.15	1.5	0.8

1) 7点併行で測定して得られた値の平均値

2) 標準偏差×10

3) 標準偏差×2×t(n-1,0.05)

### 5) 試験所間比較試験

汚泥発酵肥料 2 銘柄を用いて試験所間比較試験を実施した試験成績及び解析結果を表 5 及び 6 に示した。汚泥発酵肥料 A は 12 試験室に報告を求め、汚泥発酵肥料 B は 6 試験室に報告を求めた。また、いずれも 3 点併行試験を実施した。その結果、汚泥発酵肥料 A 及び B の平均値は 30.7 % 及び 21.7 % であり、それらの併行標準偏差及び室間標準偏差は 0.2~0.8 % であり、それらの併行相対標準偏差及び室間相対標準偏差は 0.9~2.8 % であった。更に、RSD<sub>r</sub> 及び RSD<sub>R</sub> の評価に用いる併行 HorRat 値及び室間再現 HorRat 値は 0.82~1.73 及び 1.30~1.49 であり、いずれも 2 以下であった<sup>8)</sup>。

表5 汚泥肥料中の有機炭素の簡易共同試験成績 (%)

試験室 <sup>1)</sup>	汚泥発酵肥料A <sup>2)</sup>			汚泥発酵肥料B		
A	30.0	29.7	28.7	22.0	22.3	22.3
B	29.7	29.7	29.3	21.1	21.2	21.2
C	30.0	30.0	30.5	21.2	21.2	21.4
D	30.0	30.2	30.3	22.1	22.7	22.5
E	30.6	30.2	30.8	22.0	21.9	22.3
F	30.4	30.7	31.1	21.3	21.0	21.0
G	30.3	31.4	30.7			
H	31.2	31.2	30.6			
I	31.2	31.2	30.7			
J	30.9	31.1	31.9			
K	31.2	32.3	31.2			
L	32.2	32.3	30.8			

1) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

2) 認証標準物質C候補 (FAMIC-C-09) であり、認証値の値付けのために実施した共同試験の成績である。

表6 共同試験成績の解析結果

試料の種類	試験 室数 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%)	SD <sub>r</sub> <sup>3)</sup> (%)	RSD <sub>r</sub> <sup>4)</sup> (%)	Ho <sub>r</sub> <sup>5)</sup>	SD <sub>R</sub> <sup>6)</sup> (%)	RSD <sub>R</sub> <sup>7)</sup> (%)	Ho <sub>R</sub> <sup>8)</sup>
汚泥発酵肥料A	12	30.7	0.5	1.6	1.73	0.8	2.7	1.49
汚泥発酵肥料B	6	21.7	0.2	0.9	0.82	0.6	2.8	1.30

1) 解析に用いた試験室数

2) 総平均値 (n=試験室数×併行試験点数(3))

3) 併行標準偏差

4) 併行相対標準偏差

5) 併行HorRat値

6) 室間標準偏差

7) 室間相対標準偏差

8) 室間再現HorRat値

#### 4. まとめ

汚泥肥料及びたい肥中の有機炭素試験法の二クロム酸酸化操作において凝縮器による水冷方式に変えて試料分解フラスコによる空冷方式を用いる方法を検討したところ、次の結果を得た。

- 1) 煮沸時間は 45～60 分間煮沸することにより、有機炭素を十分に酸化することができた。
- 2) 試料分解フラスコによる空冷でも二クロム酸が自己分解することはなかった。
- 3) 汚泥肥料(5 銘柄)、たい肥(3 銘柄)及び動物の排泄物(1 銘柄)を用いて併行試験を実施したところ、併行標準偏差は 0.04～0.6 % であった。
- 4) 本法の定量下限は 1.5 % 程度と推定された。
- 5) 汚泥発酵肥料 2 銘柄を用いて試験所間比較試験を実施したところ、室間再現標準偏差は 0.6～0.8 % であり、室間再現相対標準偏差は 2.7～2.8 % であった。また、その評価に用いる室間再現 HorRat 値は 1.30～1.49 であり、いずれも 2 以下であった。

このことから、2009 年度肥料等技術検討会の審議を受け、本試験法は前処理操作が改正され、肥料等試験法(2010)に収載された<sup>1)</sup>。なお、二クロム酸酸化法はクロムを使用するため、燃焼法による炭酸塩を多量に含む汚泥肥料中の有機炭素の測定方法の検討が今後の課題である。

#### 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(2010)  
<<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) 丸本卓哉, 進藤晴夫, 東 俊雄:チューリン法による有機態炭素定量における簡易冷却器(水冷管)の効用について, 日本土壌肥料学雑誌, **49**(3), 250~252 (1978)
- 7) 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)
- 8) 環境省水・大気環境局水環境課:要調査項目等調査マニュアル(水質, 底質, 水生生物), p.8~11, (2008)



## 12 高速液体クロマトグラフ法による肥料中の

### 硝酸化成抑制材試験法の妥当性確認

— 検量線の評価 —

白澤優子<sup>1</sup>

**キーワード** 硝酸化成抑制材, 1-アミジノ-2-チオ尿素 (ASU), N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸 (DCS), 2-スルファニルアミドチアゾール (ST), 高速液体クロマトグラフ法

#### 1. はじめに

肥料中の硝酸化成抑制材は土壌中の亜硝酸菌や硝酸菌を抑えることにより、施肥された肥料が土壌に吸着しやすいアンモニア態のまま長く存在することを目的として開発された材料である。これによって施肥量の削減ができ、同時に省力化も期待されている。現在国内で市販されている肥料に使用されているものは主にジシアンジアミド (Dd), 1-アミジノ-2-チオ尿素 (ASU), N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸 (DCS) 及び 2-スルファニルアミドチアゾール (ST) であり、そのなかで最も使用銘柄の多いジシアンジアミドの測定法については齊木<sup>1)</sup>によって肥料分析法<sup>2)</sup>における高速液体クロマトグラフ (HPLC) 法についての改良がされているところである。それ以外の硝酸化成抑制材については千葉<sup>3)</sup>、久保<sup>4)</sup>及び白井<sup>5)</sup>による分析法の検討が1990～1991年に報告されている。近年、分離能及び耐久性に優れた高速液体クロマトグラフ用のカラムが開発されていることから、肥料等試験法 (2010)<sup>6)</sup>の策定にあたり、現在市販されているカラムを用いて1-アミジノ-2-チオ尿素 (ASU), N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸 (DCS) 及び2-スルファニルアミドチアゾール (ST) の標準液のHPLCクロマトグラムを作成し、検量線の直線性が得られる濃度範囲を確認した。また装置の検出下限についても得られ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) 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: 関東化学製 (Mightysil RP-18, 内径 4.6 mm, 長さ 150 mm, 粒径 5 µm)

##### 2) 試薬

肥料等試験法 (2010)<sup>6)</sup>に従って調製した。

##### 3) 1-アミジノ-2-チオ尿素 (ASU) 測定のための検量線の作成

- (1) 1-アミジノ-2-チオ尿素標準液 (100 µg/mL) 5～25 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり、標線まで水を加えた。

<sup>1</sup> (独) 農林水産消費安全技術センター札幌センター

(2) 1-アミノ-2-チオ尿素標準液 (20 µg/mL) 2.5~25 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり、標線まで水を加えた。

(3) 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て条件1(表1)に示したとおりに測定し、得られたピーク面積又は高さから検量線を作成した。

#### 4) N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸(DCS)測定のための検量線の作成

(1) N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸標準液 (100 µg/mL) 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た。

(2) N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸標準液 (20 µg/mL) 2.5~25 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た。

(3) 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て条件2(表2)に示したとおりに測定し、得られたピーク面積又は高さから検量線を作成した。

#### 5) 2-スルファニルアミドチアゾール(ST)測定のための検量線の作成

(1) 2-スルファニルアミドチアゾール標準液 (100 µg/mL) 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-水 (1+1) を加えた。

(2) 2-スルファニルアミドチアゾール標準液 (20 µg/mL) 2.5~25 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-水 (1+1) を加えた。

(3) 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て条件3(表3)に示したとおりに測定し、得られたピーク面積又は高さから検量線を作成した。

表1 条件1

カラム温度	30 °C
溶離液	メタノール-水 (2+8) 1,000 mL に1-ヘキサスルホン酸ナトリウム 0.94 g を溶かし、酢酸でpH 3.15 に調整し、親水性PTFE製のメンブレンフィルター(孔径0.5 µm 以下)でろ過した。
流量	1 mL/min
検出波長	262 nm

表2 条件2

カラム温度	30 °C
溶離液	メタノール-水 <sup>1)</sup> (55+45)
流量	0.8 mL/min
検出波長	246 nm

1) 使用する水は、予めりん酸でpH 3 に調整した。

表3 条件3

カラム温度	30 °C
溶離液	メタノール-水 (2+8)
流量	1 mL/min
検出波長	285 nm

#### 6) 装置の検出下限の確認

(1) 1-アミノ-2-チオ尿素標準液、N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸標準液及び 2-スルファニルアミドチアゾール標準液のそれぞれについて薄い濃度 (0.01~0.25 µg/mL) のものを7回ずつ測定し、その相対標

準偏差を求めた。相対標準偏差が 1 % 程度となる濃度から、装置の検出下限を推定した。

### 3. 結果および考察

#### 1) 1-アミノ-2-チオ尿素測定のための検量線及び装置の検出下限

肥料等試験法(2010)<sup>6)</sup>における高速液体クロマトグラフ法の 1-アミノ-2-チオ尿素の測定のための検量線を図 1-1 に示した。その結果、1~50  $\mu\text{g/mL}$  の濃度範囲で回帰式  $y = 51080x - 984$  で、決定係数  $r^2 = 1.0000$  と十分に利用できる検量線が得られた。現在、登録を受けている肥料中の 1-アミノ-2-チオ尿素の含有量が主に 0.5 % 程度であり、さらに抽出操作時に 100 倍に希釈されることから測定に適用できることを確認した。また装置の検出下限は 0.1  $\mu\text{g/mL}$  程度であると推定された。なお、参考のため、検量線用 1-アミノ-2-チオ尿素標準液の HPLC クロマトグラムを図 1-2 に示した。

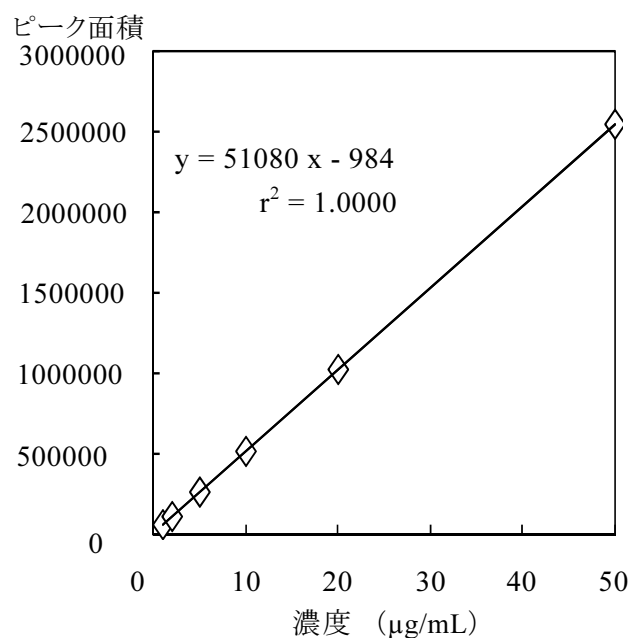


図 1-1 1-アミノ-2-チオ尿素の検量線

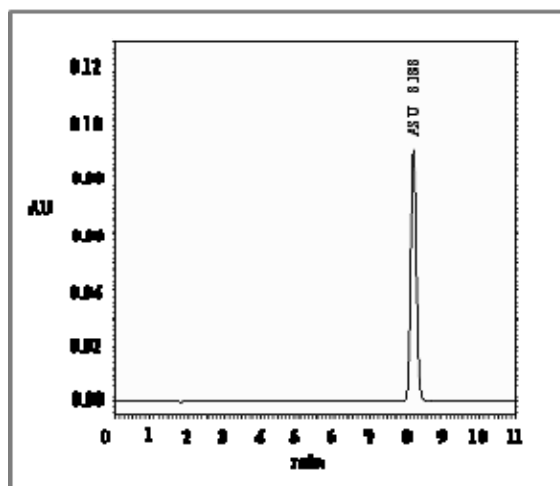


図 1-2 1-アミノ-2-チオ尿素標準液の HPLC クロマトグラム

#### HPLC の測定条件

カラム: Mightysil RP-18 GP (内径 4.6 mm、長さ 15 cm、粒径 5  $\mu\text{m}$ )

1-アミノ-2-チオ尿素標準液 (200 ng 相当量)

その他の条件は表 1 を参照

#### 2) N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸測定のための検量線

肥料等試験法 (2010)<sup>6)</sup>における N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸の測定のための検量線を図 2-1 に示した。その結果, 1~50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  の濃度範囲で回帰式  $y=25854x + 112$  で, 決定係数  $r^2=1.0000$  と十分に利用できる検量線が得られた。現在, 登録を受けている肥料中の N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸の含有量が主に 0.06~0.36 % 程度であり, さらに抽出操作時に 100 倍に希釈されることから測定に適用できることを確認した。また装置の検出下限は 0.1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  程度であると推定された。なお, 参考のため, 検量線用 N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸標準液の HPLC クロマトグラムを図 2-2 に示した。

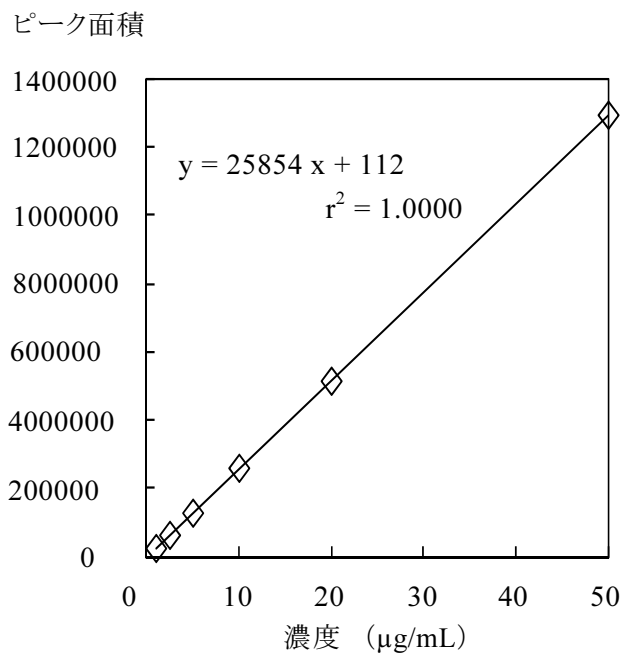


図 2-1 N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸の  
検量線

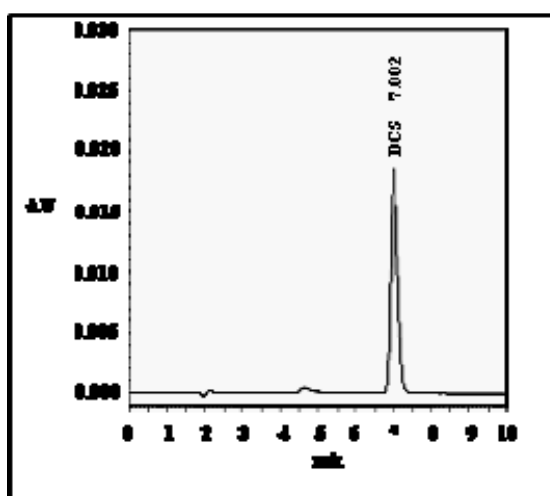


図 2-2 N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸の HPLC クロマトグラム

#### HPLC の測定条件

カラム: Mightysil RP-18 GP (内径 4.6 mm、長さ 15 cm、粒径 5 µm)

N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸標準液 (100 ng 相当量)

その他の条件は表 2 を参照

#### 3) 2-スルファニルアミドチアゾール測定のための検量線

肥料等試験法 (2010)<sup>6)</sup> における 2-スルファニルアミドチアゾールの測定のための検量線を図 3-1 に示した。

その結果, 1~50  $\mu\text{g/mL}$  の濃度範囲で回帰式  $y=44979x - 10302$  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. 現在, 登録を受けている肥料中の 2-スルファニルアミドチアゾールの含有量が主に 0.07~0.45 % 程度であり, さらに抽出操作時に 100 倍に希釈されることから測定に適用できることを確認した. また装置の検出下限は 0.1  $\mu\text{g/mL}$  程度であると推定された. なお, 参考のため, 検量線用 2-スルファニルアミドチアゾール標準液の HPLC クロマトグラムを図 3-2 に示した.

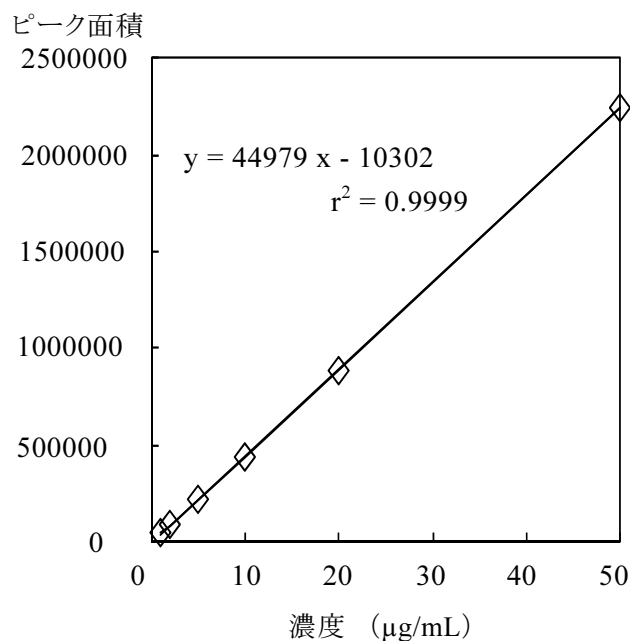


図 3-1 2-スルファニルアミドチアゾールの検量線

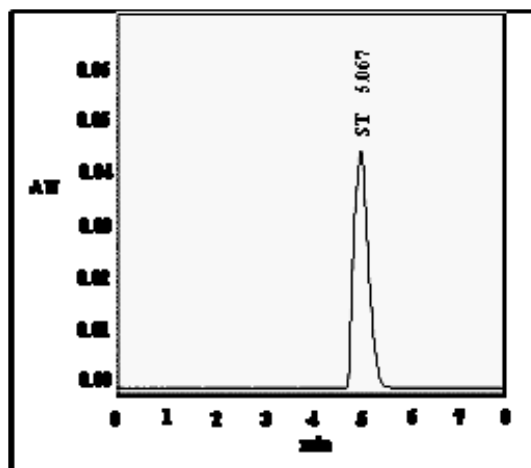


図 3-2 2-スルファニルアミドチアゾールの HPLC クロマトグラム

#### HPLC の測定条件

カラム: Mightysil RP-18 GP (内径 4.6 mm、長さ 15 cm、粒径 5  $\mu\text{m}$ )

2-スルファニルアミドチアゾール標準液 (200 ng 相当量)

その他の条件は表 2 を参照

#### 4. まとめ

1-アミノ-2-チオ尿素, N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸及び 2-スルファニルアミドチアゾールの測定のための検量線を作成したところ, いずれも 1~50 µg/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及び最高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, 現在肥料中で使用されている量を測定できる量であった. 以上, いずれの検量線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. また装置の検出下限について確認したところ, いずれも 0.1 µg/mL 程度と推定された. このことから, これら硝酸化成抑制材の測定のための検量線法が肥料等試験法(2010)<sup>6)</sup>に採用された.

#### 文 献

- 1) 齊木雅一: 肥料中の硝酸化成抑制材ジシアンジアミドの測定 — 高速液体クロマトグラフ法の改良 —, 肥料研究報告, **3**, 42~49 (2010)
- 2) 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)
- 3) 千葉一則: 高速液体クロマトグラフィーによる肥料中の硝酸化成抑制材1-アミノ-2-チオウレア (ASU) の分析法について, 肥検回報, **43** (4), 15~22 (1990)
- 4) 久保 明: 高速液体クロマトグラフィーによる肥料中の硝酸化成抑制材N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸の分析法の検討について, 肥検回報, **44** (4), 25~36 (1991)
- 5) 白井裕治: 高速液体クロマトグラフィーによる肥料中の 2-スルファニルアミドチアゾールの定量法について, 肥検回報, **44** (1), 10~20 (1991)
- 6) 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 (2010)  
< <http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub9.html> >

## 13 高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(HR-GC/MS)による

### 焼成又は溶融処理された肥料中のダイオキシン類測定法の評価

廣井利明<sup>1</sup>, 白井裕治<sup>1</sup>, 八木寿治<sup>1</sup>

キーワード ダイオキシン類, 焼成汚泥肥料, 鉍さいけい酸質肥料, 熔性りん肥, 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<sup>1)</sup>。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(ダイオキシン様PCBとも言い、以下、「DL-PCB」という。)をダイオキシン類と定義している<sup>2)</sup>。

このため、食品、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<sup>3~8)</sup>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」<sup>8)</sup>を適用することができることを報告した<sup>9)</sup>。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<sup>10, 11)</sup>。また、化成品等の無機質肥料については、「ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル」<sup>7)</sup>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」<sup>8)</sup>を参考とした方法が適用できることを報告した<sup>12)</sup>。

本年度は、肥料の種類のうち、まだ検討していない高温での燃焼処理などにより灰化された焼成汚泥肥料等を対象として検討を行った。燃焼灰等の試料中のダイオキシン類を測定する場合は、試料中のアルカリ分の中和と、灰の内部からもダイオキシン類を効率よく抽出する目的でソックスレー抽出等を行う前に塩酸による処理を行う必要がある<sup>13)</sup>。そのため、抽出方法は「JIS K 0311:2005 排ガス中のダイオキシン類の測定方法」<sup>3)</sup>を、抽出後の試料溶液の精製方法は「飼料中のダイオキシン類の定量法暫定ガイドライン」<sup>8)</sup>を参考として、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

流通している熔成りん肥(2点)、副産複合肥料(パームアッシュ)(2点)、副産石灰肥料、副産苦土肥料、軽量気泡コンクリート粉末肥料、鉍さいけい酸質肥料(2点)、焼成汚泥肥料(2点)、草木灰(2点)、骨灰(2

<sup>1</sup> 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



点), 動物の排せつ物の燃焼灰(2点)及び微粉炭燃焼灰(2点)(計19点)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 $\mu\text{m}$ (熔成りん肥, 副産石灰肥料, 副産苦土肥料, 軽量気泡コンクリート粉末肥料及び鉍さいけい酸質肥料は212 $\mu\text{m}$ )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.

## 2) 試薬

- (1) 塩酸は精密分析用試薬を用いた. 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)を用いた.
- (5) DL-PCB 標準液: PCB-CVS-JQ(Wellington Laboratories 製)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)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)を用いた.
- (8) DL-PCB クリーンアップスパイク用内標準液: PCB-LCS-A20(Wellington Laboratories 製)を用いた.
- (9) DL-PCB シリンジスパイク用内標準液: PCB-IS-A20(Wellington Laboratories 製)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 $^{\circ}\text{C}$ 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.

## 3) 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) ガラス繊維ろ紙: 孔径 0.5  $\mu\text{m}$
- (3) ブフナー漏斗
- (4) 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.
- (5) 円筒ろ紙: ADVANTEC 製 No.88R(シリカ繊維製) 外径 28 mm, 高さ 100 mm
- (6) KD 管窒素濃縮装置: MORITEX 製 EVAN-k
- (7) ロータリーエバポレーター: BÜCHI 製 Rotavapor R-114
- (8) 振とう機: タイテック製 レシプロシェーカー SR-2w
- (9) 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.
- (10) 活性炭シリカゲルリバーカラム: 関東化学製活性炭分散シリカゲルリバーカラム

#### 4) 測定方法

測定方法の概要を図 1 に示した。

##### (1) 塩酸処理及びクリーンアップスパイク添加

分析試料 10.0 g を量ってトールビーカー 200 mL 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  $\mu$ L 及び DL-PCB クリーンアップスパイク用内標準液 20  $\mu$ L を分析試料に加えた後、2 mol/L 塩酸 100 mL を加え、時々かき混ぜながら発泡を確認しつつ約 1 時間放置し、更に塩酸を加えても発泡がないことを確認した。次に孔径 0.5  $\mu$ m のガラス繊維ろ紙を用いてブフナー漏斗でろ過し、ヘキサン洗浄水で十分に洗浄後、更に少量のアセトンで洗浄して水分を除き風乾した残さを(2)抽出 1 に供する試料とした。ろ液は(3)抽出 2 に供した。

##### (2) 抽出 1 (ソックスレー抽出)

塩酸処理によりろ別した残さをガラス繊維ろ紙とともに円筒ろ紙に入れ、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 150 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  $^{\circ}$ 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 を加えた。

##### (3) 抽出 2 (ジクロロメタン抽出)

塩酸処理したろ液を 300 mL 分液漏斗に移し、ジクロロメタン 30 mL を加え、振とう幅約 5 cm、毎分 100 回以上で約 20 分間振り混ぜて抽出した。この抽出を 3 回行い、抽出液を合わせて硫酸ナトリウム(無水)を用いて脱水し、抽出 1 のソックスレー抽出液と合わせ、(4)精製 1 に供する試料溶液とした。

##### (4) 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 5 mL ずつで 3 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  $^{\circ}$ C 以下の水浴上で 0.5 mL 程度まで減圧濃縮し、(5)精製 2 に供する試料溶液とした。

##### (5) 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 DL-PCBs を溶出し、溶出画分 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

DL-PCBs, PCDDs 及び PCDFs を溶出し、溶出画分 B の試料溶液とした。

(6) 濃縮及びシリンジスパイク添加

溶出画分 A 及び溶出画分 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。

DL-PCB シリンジスパイク用内標準液 20 µL を溶出画分 A 及び溶出画分 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 を溶出画分 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 を溶出画分 A の濃縮液に、また、ノナン 20 µL を溶出画分 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。

(7) ガスクロマトグラフ質量分析

ガスクロマトグラフ質量分析の測定条件は、既報<sup>12)</sup>と同様の条件で行った。

(8) データ解析

検量線の作成、回収率の確認、定量、毒性等量への換算については、既報<sup>12)</sup>と同様に解析を行った。

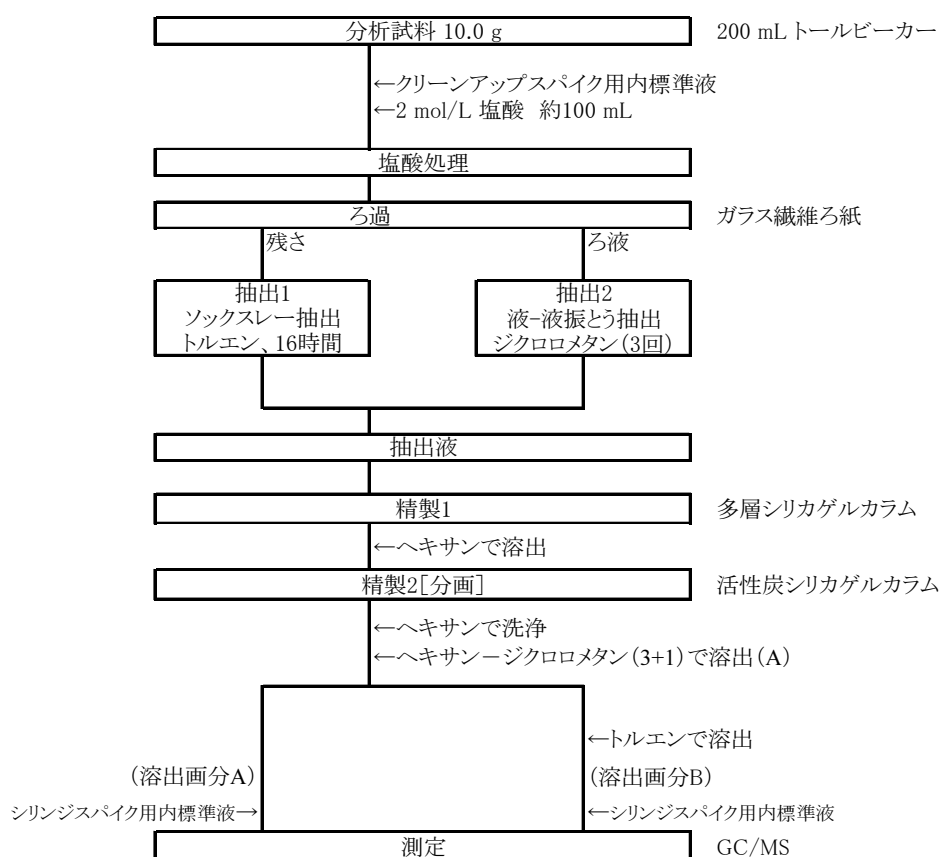


図1 焼成汚泥肥料等中のダイオキシン類測定法の手順

### 3. 結果及び考察

#### 1) クリーンアップスパイク用内標準液の添加位置の確認

「JIS K 0311:2005 排ガス中のダイオキシン類の測定方法」<sup>3)</sup>では、有機溶媒での抽出操作前にクリーンアップスパイク用内標準液を添加することとされているが、抽出前に塩酸処理を行う場合については、その前後どちらで添加するかについては明確には記載されていない。そのため、クリーンアップスパイク用内標準液をどの段階で添加すべきか確認するため、次の検討を行った。

2. 1)で調製した試料のうち、焼成汚泥肥料及び骨灰各1点を用いて、塩酸処理の前に分析試料に直接、クリーンアップスパイク用内標準液を添加した場合(添加①)、塩酸処理-ろ過後の残さ及びろ液それぞれに添加した場合(添加②)、トルエン及びジクロロメタンによる各抽出操作後に混合した試料溶液に添加した場合(添加③)について、それぞれの試料溶液についてダイオキシン類の測定を行った。また、塩酸処理後の残さ及びろ液中のダイオキシン類の挙動を確認するため、添加②については、残さ及びろ液それぞれにクリーンアップスパイク用内標準液を添加し、その後、それぞれの抽出液を2分割することで、残さのみからの抽出液(添加②-残さ)、ろ液のみからの抽出液(添加②-ろ液)及びその二つを合わせた抽出液(添加②-混合)の3種類について測定を行った(図2)。

ダイオキシン類の測定値及び PCDD+PCDF 毒性等量, DL-PCB 毒性等量及び総毒性等量を算出した結果を表5に、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。

焼成汚泥肥料及び骨灰ともに、「添加②-残さ」と「添加②-ろ液」の測定値を合計すると「添加②-混合」の測定値とほぼ一致した。「添加②-ろ液」では、PCDDは検出されず、一部のDL-PCBは検出された。このことから、塩酸処理後のろ過においては、ほとんどのPCDD及びPCDFが残さ中に存在していると考えられた。

どの添加位置の試料溶液についても、ダイオキシン類の測定値はほぼ同程度であり、クリーンアップスパイク用内標準物質の回収率は、54~118%と、「ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル」<sup>7)</sup>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。

この結果から、クリーンアップスパイク用内標準物質は、検討を行ったどの添加位置でも測定結果には影響しないと考えられるが、前処理操作全体の結果を確認するという観点から、添加①の塩酸処理の前に試料に添加することとした。

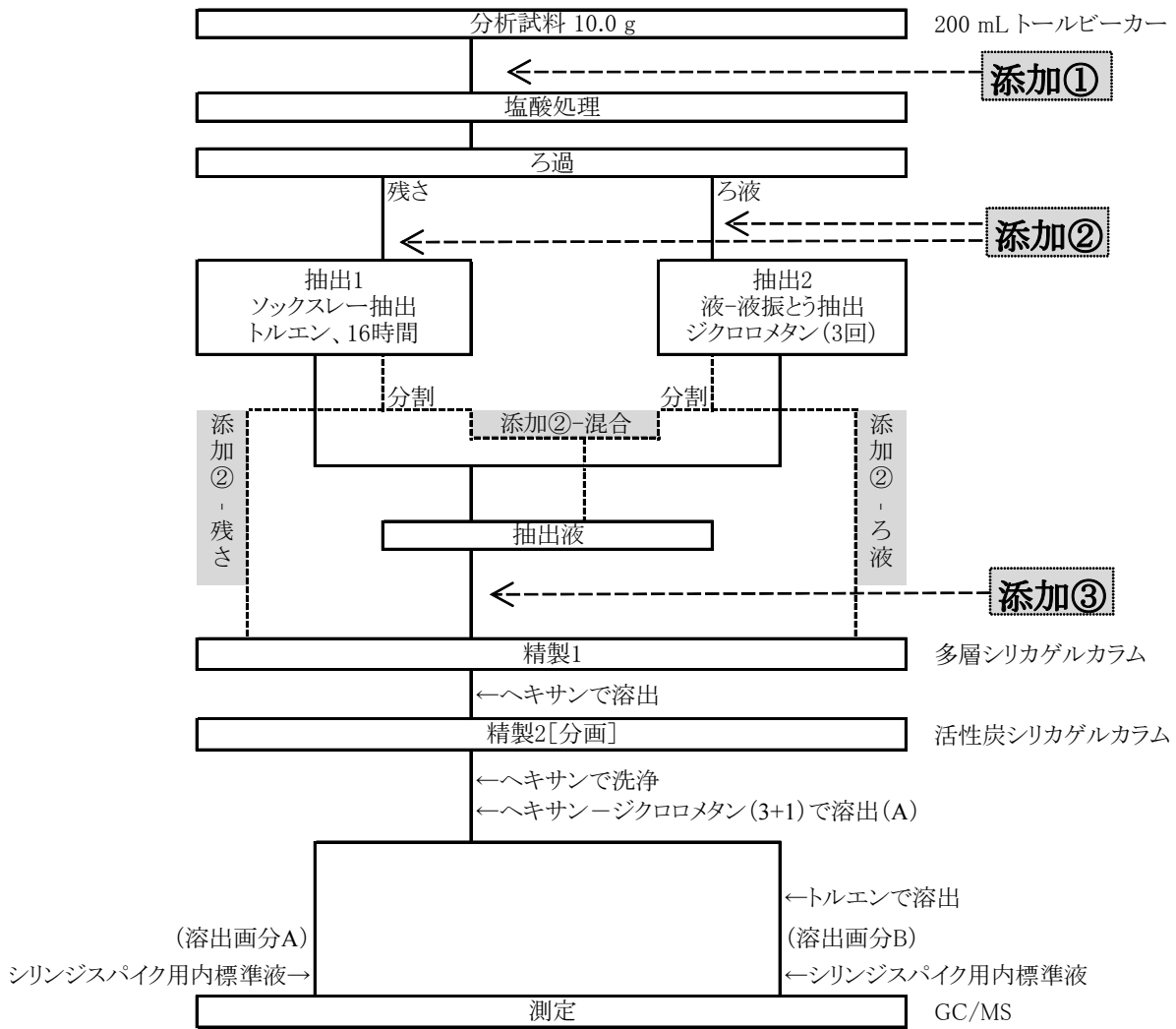


図2 クリーンアップスパイク用内標準液の添加位置

表5 クリーンアップスパイク用内標準液の各添加位置におけるダイオキシン類の測定値(pg/g)

	焼成汚泥肥料					骨灰				
	添加 ①	添加 ② -残さ	添加 ② -ろ液	添加 ② -混合	添加 ③	添加 ①	添加 ② -残さ	添加 ② -ろ液	添加 ② -混合	添加 ③
PCDDs										
2,3,7,8- TeCDD	0.4 <sup>1)</sup>	0.3 <sup>1)</sup>	N.D.	0.4 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8- PeCDD	0.9 <sup>1)</sup>	1.2	N.D.	0.9 <sup>1)</sup>	1.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8- HxCDD	1.1 <sup>1)</sup>	0.9 <sup>1)</sup>	N.D.	1.0 <sup>1)</sup>	0.9 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,6,7,8- HxCDD	1.9 <sup>1)</sup>	2.0	N.D.	1.9 <sup>1)</sup>	1.8 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8,9- HxCDD	1.9 <sup>1)</sup>	1.8 <sup>1)</sup>	N.D.	1.8 <sup>1)</sup>	1.7 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8- HpCDD	14	12	N.D.	12	13	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8,9- OCDD	26	22	N.D.	23	22	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TeCDDs	51	47	N.D.	45	46	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PeCDDs	43	38	N.D.	38	40	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HxCDDs	80	70	N.D.	64	65	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HpCDDs	33	29	N.D.	29	30	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCDFs										
2,3,7,8- TeCDF	0.7 <sup>1)</sup>	0.6 <sup>1)</sup>	N.D.	0.7 <sup>1)</sup>	0.7 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8- PeCDF	0.8 <sup>1)</sup>	0.7 <sup>1)</sup>	N.D.	0.6 <sup>1)</sup>	0.7 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,4,7,8- PeCDF	1.3	1.1	N.D.	1.1	1.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8- HxCDF	1.7 <sup>1)</sup>	1.8 <sup>1)</sup>	N.D.	1.6 <sup>1)</sup>	1.7 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,6,7,8- HxCDF	1.6 <sup>1)</sup>	1.5 <sup>1)</sup>	N.D.	1.3 <sup>1)</sup>	1.5 <sup>1)</sup>	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.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,4,6,7,8- HxCDF	1.8 <sup>1)</sup>	1.6 <sup>1)</sup>	N.D.	1.6 <sup>1)</sup>	1.8 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8- HpCDF	7.6	7.0	N.D.	6.7	8.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8,9- HpCDF	1.1 <sup>1)</sup>	0.8 <sup>1)</sup>	N.D.	1.0 <sup>1)</sup>	1.0 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8,9- OCDF	7.0	6.5	N.D.	6.0	7.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TeCDFs	10	13	N.D.	8.6	10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HpCDFs	7.6	10	N.D.	6.7	8.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
ナンオルトDL-PCBs										
3,3',4,4'- TeCB (#77)	11	10	N.D.	10	11	100	65	14	76	82
3,4,4',5'- TeCB (#81)	1.3 <sup>1)</sup>	0.9 <sup>1)</sup>	N.D.	1.1 <sup>1)</sup>	1.2 <sup>1)</sup>	8.1	4.7	1.3 <sup>1)</sup>	6.3	6.1
3,3',4,4',5'- PeCB (#126)	1.1 <sup>1)</sup>	1.0 <sup>1)</sup>	N.D.	0.9 <sup>1)</sup>	1.0 <sup>1)</sup>	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.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
モノオルトDL-PCBs										
2,3,3',4,4'- PeCB (#105)	17	11	3	14	18	100	27	50	77	100
2,3,4,4',5'- PeCB (#114)	1.1 <sup>1)</sup>	0.7 <sup>1)</sup>	N.D.	1.1 <sup>1)</sup>	2.1	22	N.D.	7	8.6	13
2,3',4,4',5'- PeCB (#118)	40	24	9	33	40	250	80	120	210	260
2',3,4,4',5'- PeCB (#123)	1.4 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.	0.7 <sup>1)</sup>	1.3 <sup>1)</sup>	11	N.D.	7.0	9.3	11
2,3,3',4,4',5'- HxCB (#156)	2.1	1.3 <sup>1)</sup>	N.D.	1.5	2.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.0
2,3,3',4,4',5'- HxCB (#157)	0.7 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.	N.D. <sup>1)</sup>	N.D. <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3',4,4',5,5'- HxCB (#167)	0.7 <sup>1)</sup>	0.4 <sup>1)</sup>	N.D.	0.6 <sup>1)</sup>	0.7 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.7 <sup>1)</sup>
2,3,3',4,4',5,5'- HpCB (#189)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
毒性等量 <sup>2)</sup>										
PCDDs+PCDFs (TEQ)	0.608	1.909	0.000	0.519	0.522	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
DL-PCBs (TEQ)	0.003	0.002	0.000	0.002	0.003	0.024	0.012	0.007	0.019	0.022
総計 (TEQ)	0.611	1.911	0.000	0.521	0.525	0.024	0.012	0.007	0.019	0.022

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6 各添加位置におけるクリーンアップスパイク用内標準液の回収率(%)

	焼成汚泥肥料					骨灰				
	添加 ①	添加 ② -残さ	添加 ② -ろ液	添加 ② -混合	添加 ③	添加 ①	添加 ② -残さ	添加 ② -ろ液	添加 ② -混合	添加 ③
異性体										
(PCDD)										
2,3,7,8-TeCDD	73	66	70	71	77	64	70	65	75	72
1,2,3,7,8-PeCDD	94	98	91	98	96	83	92	94	94	93
1,2,3,4,7,8-HxCDD	66	77	68	77	82	68	74	75	77	81
1,2,3,6,7,8-HxCDD	85	89	83	89	92	81	89	87	88	95
1,2,3,7,8,9-HxCDD	80	85	80	88	90	78	86	85	86	90
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	82	88	85	91	91	80	94	88	93	90
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	77	89	82	87	88	77	84	85	91	87
(PCDF)										
2,3,7,8-TeCDF	85	71	83	83	83	71	85	76	84	80
1,2,3,7,8-PeCDF	100	98	100	105	101	87	105	92	100	96
2,3,4,7,8-PeCDF	103	97	104	103	105	88	106	99	99	97
1,2,3,4,7,8-HxCDF	70	71	68	74	75	64	73	71	76	78
1,2,3,6,7,8-HxCDF	81	80	79	82	86	72	85	76	81	87
1,2,3,7,8,9-HxCDF	78	82	81	90	88	76	84	81	82	88
2,3,4,6,7,8-HxCDF	81	88	85	84	88	76	86	86	84	88
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	89	90	90	94	92	83	96	89	93	93
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	81	87	86	88	89	80	85	88	90	89
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	80	85	88	85	87	77	84	82	90	87
(ノンオルト DL-PCB)										
3,3',4,4'-TeCB(#77)	91	89	88	82	93	81	67	80	89	80
3,4,4',5'-TeCB(#81)	90	89	81	81	90	79	70	74	88	81
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	113	117	118	109	108	103	99	103	108	99
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	109	118	115	104	111	100	107	107	106	103
(モノオルトDL-PCB)										
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	106	82	103	116	116	70	97	76	105	93
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	88	71	86	103	82	58	86	72	54	57
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	103	74	93	111	114	60	91	76	97	76
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	103	72	93	107	110	58	93	74	83	56
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	89	79	92	94	93	78	86	76	89	92
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	93	80	100	92	96	86	89	77	88	100
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	106	86	107	108	113	97	100	83	107	114
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	100	87	119	94	94	85	97	88	91	102

## 2) 焼成汚泥肥料等への適用性の確認

2. 1)で調製した分析用試料(焼成汚泥肥料等 19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、DL-PCB 毒性等量及び総毒性等量を算出した結果を表7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、熔成りん肥については、2. 4) (1)の塩酸処理を行ったところ、熔成りん肥中のけい酸と塩酸が反応しゲル化してしまい、ろ過操作ができなかった。このことから、塩酸処理による試料溶液の調製は適用できないことが判明した。

「ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル」<sup>7)</sup>の精度管理に従って、鉍さいけい酸質肥料及び焼成汚泥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、鉍さいけい酸質肥料において3異性体、焼成汚泥肥料において11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±0 ~25%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8に示した。それらの回収率の範囲は熔成りん

肥を除いて 51~117 % 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。

以上のことから, 高温での燃焼処理などにより灰化されている肥料については, 「JIS K 0311:2005 排ガス中のダイオキシン類の測定方法」<sup>3)</sup> の抽出方法によりダイオキシン類を抽出し, 抽出した試料溶液について「飼料中のダイオキシン類の定量法暫定ガイドライン」<sup>8)</sup> により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する方法により, ダイオキシン類の測定を行うことが可能であると考えられる。

表7 焼成汚泥肥料等中のダイオキシン類の測定値(pg/g)

	副産 複合 肥料 a	副産 複合 肥料 b	副産 石灰 肥料	副産 苦土 肥料	軽量気 泡コンク リート粉 末肥料	鉍さい けい酸 質肥料 a-1	鉍さい けい酸 質肥料 a-2	鉍さい けい酸 質肥料 b
PCDDs								
2,3,7,8- TeCDD	N.D.	N.D.	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.	0.5 <sup>1)</sup>	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.	N.D.	N.D.
1,2,3,6,7,8- HxCDD	N.D.	N.D.	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.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8- HpCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.2 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8,9- OCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5.0	N.D.	N.D.	3.0 <sup>1)</sup>
TeCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	2.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PeCDDs	N.D.	N.D.	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.	N.D.	N.D.
HpCDDs	N.D.	N.D.	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.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8- PeCDF	N.D.	N.D.	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.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8- HxCDF	N.D.	N.D.	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.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8,9- HxCDF	N.D.	N.D.	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.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8- HpCDF	N.D.	N.D.	N.D.	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.	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.	N.D.	N.D.
TeCDFs	N.D.	N.D.	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.	N.D.	N.D.
ナンオルトDL-PCBs								
3,3',4,4'- TeCB (#77)	1.7 <sup>1)</sup>	1.3 <sup>1)</sup>	N.D.	1.6 <sup>1)</sup>	N.D.	2.8	3.0	11
3,4,4',5'- TeCB (#81)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.6 <sup>1)</sup>
3,3',4,4',5'- PeCB (#126)	N.D.	N.D.	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.	N.D.	N.D.
モノオルトDL-PCBs								
2,3,3',4,4'- PeCB (#105)	3.3	1.7 <sup>1)</sup>	N.D.	1.8 <sup>1)</sup>	N.D.	10	11	27
2,3,4,4',5'- PeCB (#114)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.9 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.
2,3',4,4',5'- PeCB (#118)	7.2	4.0	2.6	4.3	1.2 <sup>1)</sup>	36	36	55
2',3,4,4',5'- PeCB (#123)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.8 <sup>1)</sup>	N.D.	1.6 <sup>1)</sup>
2,3,3',4,4',5'- HxCB (#156)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.2
2,3,3',4,4',5,5'- HxCB (#157)	N.D.	N.D.	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.	N.D.	0.8 <sup>1)</sup>
2,3,3',4,4',5,5'- HpCB (#189)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
毒性等量 <sup>2)</sup>								
PCDDs+PCDFs (TEQ)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
DL-PCBs (TEQ)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002	0.004
総計 (TEQ)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002	0.004

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7 焼成汚泥肥料等中のダイオキシン類の測定値(pg/g)

	焼成 汚泥 肥料 a-1	焼成 汚泥 肥料 a-2	焼成 汚泥 肥料 b	草木灰 a	草木灰 b	骨灰 <sup>a</sup>	骨灰 <sup>b</sup>
PCDDs							
2,3,7,8- TeCDD	N.D.	0.3 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8- PeCDD	0.7 <sup>1)</sup>	0.8 <sup>1)</sup>	N.D.	0.9 <sup>1)</sup>	0.7 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8- HxCDD	0.9 <sup>1)</sup>	1.0 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,6,7,8- HxCDD	2.0	2.2	N.D.	0.7 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8,9- HxCDD	1.6 <sup>1)</sup>	1.7 <sup>1)</sup>	N.D.	1.2 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8- HpCDD	13	15	2.4	2.7	1.2 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8,9- OCDD	23	25	22	24	12	N.D.	N.D.
TeCDDs	46	48	17	5.1	12	N.D.	N.D.
PeCDDs	41	48	4.7	1.9	1.0	N.D.	N.D.
HxCDDs	70	86	N.D.	2.1	N.D.	N.D.	N.D.
HpCDDs	32	37	4.5	5.9	N.D.	N.D.	N.D.
PCDFs							
2,3,7,8- TeCDF	0.7 <sup>1)</sup>	0.6 <sup>1)</sup>	0.3 <sup>1)</sup>	N.D.	8.6	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8- PeCDF	0.8 <sup>1)</sup>	0.7 <sup>1)</sup>	N.D.	1.5	2.3	N.D.	N.D.
2,3,4,7,8- PeCDF	1.2	1.2	N.D.	N.D.	2.9	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8- HxCDF	1.6 <sup>1)</sup>	1.6 <sup>1)</sup>	N.D.	2.0	1.1 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.
1,2,3,6,7,8- HxCDF	1.4 <sup>1)</sup>	1.5 <sup>1)</sup>	N.D.	2.2	1.1 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8,9- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,4,6,7,8- HxCDF	1.7 <sup>1)</sup>	1.9 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.	1.4 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8- HpCDF	7.5	7.0	0.9 <sup>1)</sup>	3.4	2.9	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8,9- HpCDF	0.9 <sup>1)</sup>	0.8 <sup>1)</sup>	N.D.	1.1 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8,9- OCDF	7.0	7.0	2.0 <sup>1)</sup>	2.0 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.	N.D.
TeCDFs	9.0	9.8	N.D.	N.D.	92.0	N.D.	N.D.
HpCDFs	7.5	7.0	N.D.	3.4	2.9	N.D.	N.D.
ハンオルトDL-PCBs							
3,3',4,4'- TeCB (#77)	10	12	4.5	7.1	17	15	100
3,4,4',5'- TeCB (#81)	1.4 <sup>1)</sup>	1.2 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.	1.5 <sup>1)</sup>	1.1 <sup>1)</sup>	8.1
3,3',4,4',5'- PeCB (#126)	1.1 <sup>1)</sup>	1.3 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.	1.3 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.
3,3',4,4',5,5'- HxCB (#169)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
モノオルトDL-PCBs							
2,3,3',4,4'- PeCB (#105)	14	18	11	11	22	15	100
2,3,4,4',5'- PeCB (#114)	2.0	1.7 <sup>1)</sup>	1.7 <sup>1)</sup>	N.D.	3.0	1.8 <sup>1)</sup>	22
2,3',4,4',5'- PeCB (#118)	33	39	30	23	63	41	250
2',3,4,4',5'- PeCB (#123)	1.4 <sup>1)</sup>	1.5 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.	1.4 <sup>1)</sup>	1.6 <sup>1)</sup>	11
2,3,3',4,4',5'- HxCB (#156)	1.8 <sup>1)</sup>	2.0	8.7	2.5	1.1 <sup>1)</sup>	1.0 <sup>1)</sup>	N.D.
2,3,3',4,4',5'- HxCB (#157)	N.D.	0.7 <sup>1)</sup>	2.2	0.7 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.	N.D.
2,3',4,4',5,5'- HxCB (#167)	0.7 <sup>1)</sup>	N.D.	2.5	0.9 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,3',4,4',5,5'- HpCB (#189)	N.D.	0.7 <sup>1)</sup>	0.9 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
毒性等量 <sup>2)</sup>							
PCDDs+PCDFs (TEQ)	0.767	0.822	0.031	0.332	1.823	0.000	0.000
DL-PCBs (TEQ)	0.003	0.003	0.002	0.002	0.004	0.003	0.024
総計 (TEQ)	0.770	0.825	0.033	0.334	1.827	0.003	0.024

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7 焼成汚泥肥料等中のダイオキシン類の測定値(pg/g)

	動物の 排せつ 物の燃 焼灰a	動物の 排せつ 物の燃 焼灰b	微粉炭 燃焼灰 a	微粉炭 燃焼灰 b
PCDDs				
2,3,7,8- TeCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8- PeCDD	0.5 <sup>1)</sup>	3.2	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8- HxCDD	1.0 <sup>1)</sup>	2.9	N.D.	N.D.
1,2,3,6,7,8- HxCDD	1.0 <sup>1)</sup>	5.4	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8,9- HxCDD	N.D.	3.8	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8- HpCDD	3.1	16	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8,9- OCDD	2.0 <sup>1)</sup>	4.0	N.D.	N.D.
TeCDDs	3.3	120	N.D.	N.D.
PeCDDs	7.8	160	N.D.	N.D.
HxCDDs	9.1	140	N.D.	N.D.
HpCDDs	6.8	33	N.D.	N.D.
PCDFs				
2,3,7,8- TeCDF	0.9 <sup>1)</sup>	1.9	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8- PeCDF	N.D.	1.5	N.D.	N.D.
2,3,4,7,8- PeCDF	0.6 <sup>1)</sup>	10	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8- HxCDF	N.D.	0.8 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.
1,2,3,6,7,8- HxCDF	N.D.	1.0 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8,9- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,4,6,7,8- HxCDF	N.D.	2.6	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8- HpCDF	N.D. <sup>1)</sup>	0.8 <sup>1)</sup>	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8,9- HpCDF	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.
TeCDFs	2.3	170	N.D.	N.D.
HpCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
ノンオルトDL-PCBs				
3,3',4,4'- TeCB (#77)	8.9	2.8	2.9	2.1
3,4,4',5'- TeCB (#81)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3,3',4,4',5'- PeCB (#126)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3,3',4,4',5,5'- HxCB (#169)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
モノオルトDL-PCBs				
2,3,3',4,4'- PeCB (#105)	4.6	1.8 <sup>1)</sup>	6.0	4.7
2,3,4,4',5'- PeCB (#114)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3',4,4',5'- PeCB (#118)	12	2.7	18	12
2',3,4,4',5'- PeCB (#123)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,3',4,4',5'- HxCB (#156)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,3',4,4',5'- HxCB (#157)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3',4,4',5,5'- HxCB (#167)	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.
毒性等量 <sup>2)</sup>				
PCDDs+PCDFs (TEQ)	0.031	8.194	0.000	0.000
DL-PCBs (TEQ)	0.001	0.000	0.001	0.001
総計 (TEQ)	0.032	8.194	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。

表8 クリーンアップスパイク用内標準液の回収率

異性体	副産肥料 <sup>1)</sup>		けい酸質肥料		焼成汚泥肥料		草木灰		骨灰		動物の排泄物の 焼成灰		微粉炭焼成灰	
	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 (%)	最大値 (%)	最小値 (%)	最大値 (%)	最小値 (%)
(PCDD)														
2,3,7,8-TeCDD	71	51	79	62	80	76	70	67	69	57	73	53	76	65
1,2,3,7,8-PeCDD	97	77	101	87	103	96	100	97	90	73	86	69	102	93
1,2,3,4,7,8-HxCDD	93	81	97	89	95	92	94	90	85	78	89	76	100	93
1,2,3,6,7,8-HxCDD	95	88	104	95	102	98	100	95	89	84	94	81	104	100
1,2,3,7,8,9-HxCDD	96	84	97	91	95	93	95	86	82	81	97	80	119	96
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	90	81	92	91	93	90	96	93	89	76	95	74	97	92
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	88	78	90	86	92	85	93	91	79	76	89	72	93	91
(PCDF)														
2,3,7,8-TeCDF	72	53	82	66	85	78	76	68	71	58	85	58	83	66
1,2,3,7,8-PeCDF	97	71	103	88	105	99	94	88	90	72	72	70	96	92
2,3,4,7,8-PeCDF	95	75	103	86	104	96	96	95	91	74	94	72	98	93
1,2,3,4,7,8-HxCDF	83	66	85	73	84	81	78	72	75	66	80	65	83	81
1,2,3,6,7,8-HxCDF	85	71	90	82	89	88	82	80	78	71	82	68	87	85
1,2,3,7,8,9-HxCDF	88	74	94	81	97	89	88	68	76	75	92	73	94	86
2,3,4,6,7,8-HxCDF	91	81	98	90	96	94	85	81	84	80	91	78	95	91
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	90	76	93	89	96	83	88	82	85	78	83	75	95	92
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	84	72	92	85	88	87	87	77	81	75	86	67	87	80
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	83	73	88	84	88	82	86	79	78	75	94	69	91	85
(ノンオルトDL-PCB)														
3,3',4,4'-TeCB(#77)	71	57	70	57	79	71	75	64	78	72	76	58	78	63
3,4,4',5'-TeCB(#81)	67	58	67	54	78	68	61	60	76	66	59	56	78	56
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	93	73	92	76	102	100	102	85	107	98	111	75	96	90
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	107	102	113	105	116	110	118	107	115	110	117	96	111	105
(モノオルトDL-PCB)														
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	98	65	104	76	98	96	89	80	101	82	80	64	79	70
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	66	58	66	59	88	78	52	52	73	57	54	53	70	66
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	89	53	103	68	100	93	77	76	100	77	72	54	80	70
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	85	70	96	63	99	92	68	67	94	69	65	55	68	63
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	113	75	105	67	105	102	75	64	107	66	84	62	96	86
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	114	97	107	83	111	104	98	73	110	85	91	87	106	95
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	109	75	104	60	108	97	72	68	101	73	75	67	101	87
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	117	105	108	98	110	101	112	81	109	94	98	94	110	100

1) 副産複合肥料、副産石灰肥料及び副産苦土肥料

#### 4 まとめ

高温での焼成処理などにより灰化された焼成汚泥肥料等中のダイオキシン類の測定方法として、抽出方法は「JIS K 0311:2005 排ガス中のダイオキシン類の測定方法」<sup>3)</sup>を、抽出後の試料溶液の精製方法は「飼料中のダイオキシン類の定量法暫定ガイドライン」<sup>8)</sup>が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) クリーンアップスパイク用内標準液の添加位置を検討したところ、塩酸処理前後の添加で測定値に差は認められなかった。
- 2) 熔成りん肥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。
- 3) 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」<sup>7)</sup>の精度管理の要求事項を満たすものであった。
- 4) 以上のことから、熔成りん肥を除く焼成汚泥肥料等の試料溶液の調製においては、「JIS K 0311:2005 排ガス中のダイオキシン類の測定方法」<sup>3)</sup>の抽出方法及び「飼料中のダイオキシン類の定量法暫定ガイドライン」<sup>8)</sup>の精製、測定方法が適用可能であると考えられた。

## 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)
- 12) 廣井利明, 白井裕治, 相澤真理子:肥料研究報告, **2**, 38~57 (2009)
- 13) 二瓶好正監修:詳解 ダイオキシン類及びコプラナーPCB の測定方法, P83, (財)日本規格協会, 東京(2001)

## 肥料研究報告編集委員

委員長 杉浦 勝明

副委員長 飯田 健雄

阿部 文浩

白井 裕治

一井 宏

引地 典雄

加島 信一

水野 和俊

柴田 政人

吉岡 和之

## 肥料研究報告 第3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 050-3797-1856

FAX 048-601-1179

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

平成22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