

肥料研究報告

第 号

201 年

Research Report of Fertilizer

Vol. I
201F



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

FAMIC 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，肥料事業者等への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。

肥料は肥料取締法で定められた保証成分の適正な管理のため一定水準の分析精度が求められています。特に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あるため，安全な肥料としての流通を確保するために検査・分析の比重がより高まっております。

「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，有害成分の土壌中での挙動や抽出効率の向上，新たな肥料の肥効確認，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たものです。今般，平成 22 年度に得られた成果を中心に収録した第 4 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，お気付きの点がありましたらご指摘いただければ幸いです。

なお，肥料取締法に規定された肥料分析法の参考版として「肥料等試験法(2011)」を肥料研究報告第 4 号の別冊として刊行いたしました。肥料等の品質管理・分析業務に携わる皆様方に活用していただければ幸いです。

2011 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4号

- 2011 -

目次

<試験法等の検討及び妥当性確認>

- 1 シリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸測定 -アルカリ抽出法の改良-
..... 清水 昭, 伊藤 潤, 阿部 進 1
- 2 硫黄及び硫黄化合物を含む肥料中の硫黄分全量測定 -重量法の適用-
..... 杉村 靖 9
- 3 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ジシアンジアミド測定 -共同試験
成績-
..... 齊木雅一 16
- 4 焼成汚泥肥料中のクロム測定 -ひ素測定の分解法の適用-
..... 顯谷久典, 竹葉佳己, 廣井利明 23
- 5 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル, クロム, 銅及び亜鉛の同時測定 -ICP 発光分光分析
装置の適用-
..... 惠智正宏, 井上智江, 田淵 恵, 野村哲也 30
- 6 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計(LC/MS/MS)による液状肥料中の農薬の同時測定
..... 八木寿治, 山西正将, 白井裕治 36

<調査・試験業務>

- 7 汚泥肥料中のカドミウムの溶出に関する調査
..... 井塚進次郎 49
- 8 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 -第2報-
..... 藤田 卓, 竹葉佳己, 井塚進次郎, 阿部文浩 59
- 9 カドミウムの土壌蓄積及び作物吸収における汚泥肥料連用の影響
..... 舟津正人, 阿部文浩, 添田英雄 74

<試験成績の信頼性確保関連>

- 10 2010 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, 福中理絵,
八木啓二, 白井裕治, 上沢正志 85
- 11 2010 年度 肥料認証標準物質の開発 ー高度化成肥料 FAMIC-A-10 及び普通化成肥料
FAMIC-B-10ー
..... 高橋佐貴子, 廣井利明, 八木寿治, 井塚進次郎, 山西正将,
秋元里乃, 白井裕治, 柴田政人 107

<別冊>

肥料等試験法(2011)

Research Report of Fertilizer Volume 4

– 2011 –

Index

<Development and Validation for Determination Methods>

- 1 Method Validation of Potassium Fluoride Method for Determination of Acid-Soluble and Base-Soluble Silicic Acid in Fertilizer containing Silica gel
..... Akira SHIMIZU, Jun ITO and Shin ABE 1
- 2 Validation of Gravimetric Analysis for Determination of Sulfur Content (as Sulfur Trioxide) in Sulfur and its Compounds as Fertilizers
..... Yasushi SUGIMURA 9
- 3 Determination of Dicyandiamide as a Nitrification Inhibitor in Fertilizer by High Performance Liquid Chromatography: A Collaborative Study
..... Masakazu SAIKI 16
- 4 Evaluation of Digest Method for Determination of Chromium in Calcined Sludge Fertilizer by Atomic Absorption Spectrometry
..... Hisanori ARAYA, Yoshimi TAKEBA and Toshiaki HIROI 23
- 5 Simultaneous Determination of Cadmium, Lead, Nickel, Chromium, Copper and Zinc in Sludge Fertilizer using Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)
...Masahiro ECHI, Tomoe INOUE, Megumi TABUCHI and Tetuya NOMURA 30
- 6 Simultaneous Determination of Agricultural Chemicals in Fluid Fertilizer by Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS)
..... Toshiharu YAGI, Masayuki YAMANISHI and Yuji SHIRAI 36

<Investigation and Research>

- 7 Solubility Property of Cadmium in Sludge Fertilizer
..... Shinjiro IZUKA 49
- 8 Transition of Soluble Forms of Cadmium Derived from Sludge Fertilizer Applied Soil(The Second Report)
..... Taku FUJITA, Yoshimi TAKEBA, Shinjiro IZUKA and Fumihiro ABE 59

9	Effect of Continuous Application of Sludge Fertilizer on Cadmium Absorption of the Crop and Accumulation of Cadmium in the Soil	74
 Masato FUNATSU, Fumihiro ABE and Hideo SOETA	

< Assurance Practices for Reliable Analytical Data >

10	Result of Proficiency Testing for Determination of Major Components and Harmful Elements of Ground Fertilizers Conducted in Fiscal Year 2010	85
 Toshiharu YAGI, Yuko SHIRASAWA, Mariko AIZAWA, Akira SHIMIZU, Rie FUKUNAKA, Keiji YAGI, Yuji SHIRAI and Masashi UWASAWA	

11	Preparation of Fertilizer Certified Reference Materials for Determination of Major Components and Harmful Elements: High-Analysis Compound Fertilizer (FAMIC-A-10) and Ordinary Compound Fertilizer (FAMIC-B-10)	107
 Sakiko TAKAHASHI, Toshiaki HIROI, Toshiharu YAGI, Shinjiro IZUKA, Masayuki YAMANISHI, Satono AKIMOTO, Yuji SHIRAI and Masato SHIBATA	

< Separate Volume >

Testing Methods for Fertilizers (2011)

1 シリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸測定

—アルカリ抽出法の改良—

清水 昭¹, 伊藤 潤¹, 阿部 進¹

キーワード 可溶性けい酸, ふっ化カリウム法, シリカゲル, 肥料

1. はじめに

シリカゲル肥料は、平成 15 年の普通肥料の公定規格改正¹⁾により、「けい酸質肥料(シリカゲル肥料に限る)」が化成肥料及び配合肥料に使用できる原料として追加され、それらの肥料の含有すべき主成分に可溶性けい酸が追加された。また、農林水産省告示²⁾には、「可溶性けい酸とは、シリカゲル肥料に由来するものにあつては 2 分の 1 モル毎リットルの水酸化ナトリウム溶液(水酸化ナトリウム溶液(20 g/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 2 分の 1 モル毎リットルの塩酸(塩酸(1+23))に溶けるけい酸をいう」と規定されている。

筆者らは既報にて、シリカゲル肥料単体の可溶性けい酸について、水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)で抽出した後ふっ化カリウム法で測定する方法を検討³⁾したところ、測定操作にかかる時間を短縮し、満足する結果が得られ、肥料等試験法⁴⁾に参考法として掲載された。現在、肥料等試験法(2011)には、シリカゲル肥料中の可溶性けい酸の抽出方法として水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)を加えて 65 °C で加熱する方法が、熔成りん肥等その他の原料に由来するものについては塩酸(1+23)を加えて 30 °C で振とうする方法が掲載されている。

シリカゲル肥料を原料とする化成肥料等は、その他の原料に由来する可溶性けい酸を含むことから、それぞれの方法で可溶性けい酸を測定したところ、カルシウム含有量の割合が大きい肥料の可溶性けい酸の測定値は設計値より低い値を示した。筆者らは、水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)で抽出する前に塩酸(1+23)を加えて酸性で抽出する方法を適用したところ、抽出効率が改善した。このことから、その試験法について単一試験室における妥当性の確認を実施したので、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

市販のシリカゲル肥料入り化成肥料(3 点)及びシリカゲル肥料の他に熔成りん肥等を含む肥料(混合りん酸肥料(5 点), 化成肥料(4 点)及び配合肥料(1 点))の計 13 点について、目開き 500 µm のふるいを全通するまで粉砕して分析用試料とした。

2) 試薬等

(1) 水: 水精製装置(MILLIPORE Elix Advantage 5)で精製した JIS K 0557 に規定する A3 相当の水を用いた。

(2) 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液: 肥料等試験法(2011)に従って調製し、標定した。

¹ 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

- (3) 塩酸： JIS K 8180 に規定する特級を用いた。
- (4) 水酸化ナトリウム： JIS K 8576 に規定する特級を用いた。
- (5) 塩化カリウム： JIS K 8121 に規定する特級を用いた。
- (6) 塩化カリウム溶液： JIS K 8101 に規定するエタノール 250 mL を水 750 mL に加えて混合し、塩化カリウム 150 g を加えて溶かした。指示薬としてメチルレッド溶液 (0.1 g/100 mL) 数滴を加え、溶液の色が赤色になるまで塩酸を滴下して酸性とし、1 日間放置後 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で中和した。
- (7) ふっ化カリウム溶液： JIS K 8815 に規定するふっ化カリウム 58 g を水 1,000 mL に溶かした。
- (8) フェノールフタレイン溶液： JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かした。

3) 装置及び器具

- (1) 恒温水槽： ヤマト科学 Waterbath BM100 BM200
- (2) アスピレーター： AS ONE AS-01
- (3) 電動ビュレット： 京都電子工業 APB-510
- (4) ホットプレート： 柴田科学 NP-6

4) 試験操作

(1) 試料溶液の調製

分析試料 1.00 g を量ってトールビーカー 300 mL に入れ、30 °C に調整した塩酸 (1+23) 約 150 mL を加え、 30 ± 2 °C の水浴中で 10 分ごとにガラス棒でかき混ぜながら 1 時間加温した後、全量フラスコ 250 mL を受器とし、ろ紙 3 種でろ過した。トールビーカー内の残留物を水でことごとくろ紙上に移し、ろ紙上の不溶解物を水で 2 回洗浄した後、標線まで水を加えた (以下試料溶液 (1) とする (図 1))。ろ紙上の不溶解物をろ紙とともに、ポリエチレン製ビーカー 300 mL に入れて 65 °C に調整した水酸化ナトリウム溶液 (20 g/L) 約 150 mL を加え、 65 ± 2 °C の水浴中で 10 分ごとにポリエチレン製の攪拌棒でかき混ぜながら、1 時間加温した。室温まで放冷した後、ポリエチレン製全量フラスコ 250 mL を受器とし、ろ紙 3 種でろ過した後、水で 2 回洗浄してから標線まで水を加えた (以下試料溶液 (2) とする (図 2))。

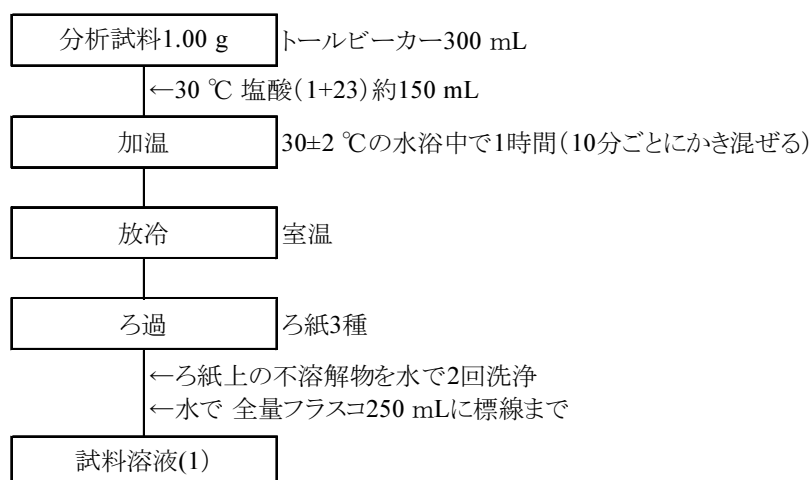


図1 塩酸(1+23)による試料溶液(1)の調製

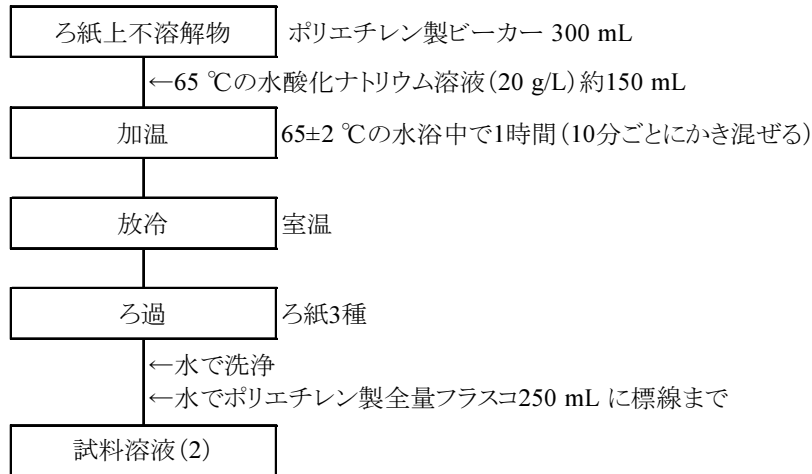


図2 水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)による試料溶液(2)の調製

(2) 測定

試料溶液(1) 25 mL 及び試料溶液(2) 25 mL を同一のポリエチレン製ビーカー200 mL にとり、塩酸約 10 mL、ふっ化カリウム溶液約 15 mL 及び塩化カリウム約 2 g を加えてポリエチレン製の攪拌棒でかき混ぜて溶かし、10 °C 以下の冷蔵庫で約 30 分間冷却した後、ポリエチレン製ゲーチるつぼにろ紙 6 種及びろ紙パルプを敷いて吸引ろ過し、塩化カリウム溶液で 6~7 回洗浄した。ろ紙上の沈殿をろ紙とともに水でトールビーカー300 mL に移し、更に水を加えて液量約 200 mL とした。ホットプレート上で液温 70~80 °C に加熱した後直ちにフェノールフタレイン溶液を数滴加え、0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が淡赤色になるまで滴定し、可溶性けい酸の量を算出した(図 3)。

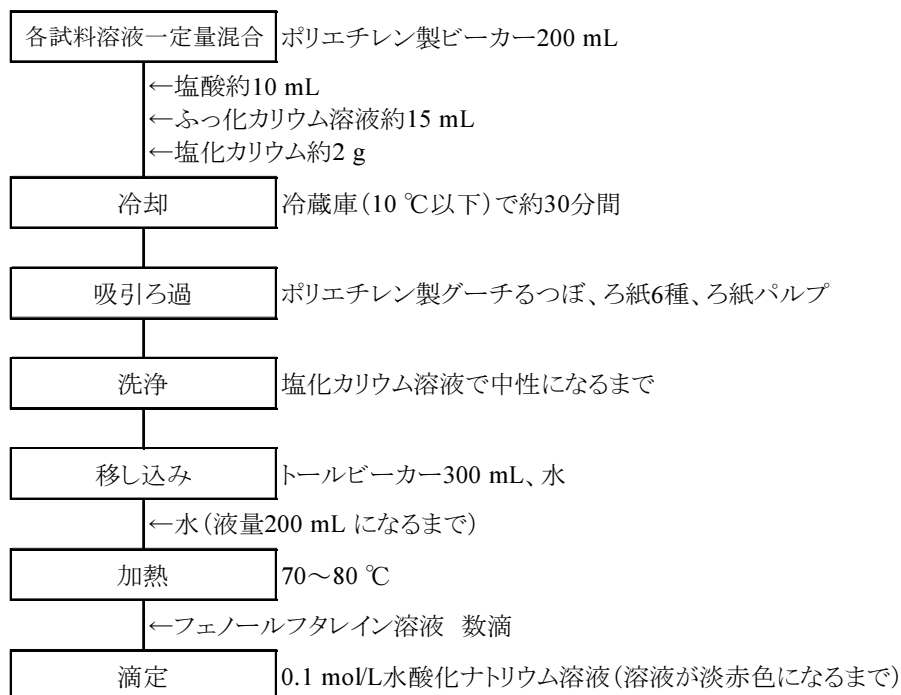


図3 ふっ化カリウム法による測定

3. 結果及び考察

1) 水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)抽出におけるカルシウムの影響の除去

シリカゲル肥料を原料とする化成肥料等について、肥料等試験法の塩酸(1+23)で抽出する方法及び水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)で抽出する方法で可溶性けい酸をそれぞれ測定したところ、カルシウム含有量の割合が大きい肥料の可溶性けい酸の測定値は設計値より低い値を示した。筆者らは、この原因をカルシウムが水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)での抽出に影響すると考え、分析試料に塩酸(1+23)を加えて時々かき混ぜながら加温(30 °C)し、カルシウムを分離した(試料溶液(1))後、水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)で抽出する(試料溶液(2))こととした。ここで、本法のこれらの抽出画分(試料溶液(1)及び試料溶液(2))で抽出されたそれぞれの可溶性けい酸量を調査するため、次の試験を実施した。

シリカゲル肥料の他に熔成りん肥等を含む肥料の分析用試料(10点)を用い、本法による試料溶液(1)及び塩酸(1+23)で抽出する肥料等試験法(4.4.1.a)による可溶性けい酸の測定値を比較した結果を図4に示した。両者の測定値の間には高い相関($r=0.998$, $y=0.994x+0.15$)が認められた。このことから、シリカゲル肥料又は熔成りん肥を含む肥料について、本法の塩酸(1+23)による抽出方法(試料溶液(1))は肥料等試験法による抽出方法と同等の可溶性けい酸の測定値が得られると考えられた。また、分析用試料(13点)を用い、本法による試料溶液(2)及び水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)で抽出する肥料等試験法による測定値を比較した結果を図5に示した。肥料等試験法の測定値より本法による試料溶液(2)の測定値の方が高い値を示す試料があった。同様の肥料について、シリカゲル肥料(単体)を対象としている肥料等試験法の抽出法では可溶性けい酸が十分に抽出されない場合があり、本法の塩酸(1+23)処理後に水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)による抽出を行う(試料溶液(2))ことによって抽出効率が改善されることが考えられた。

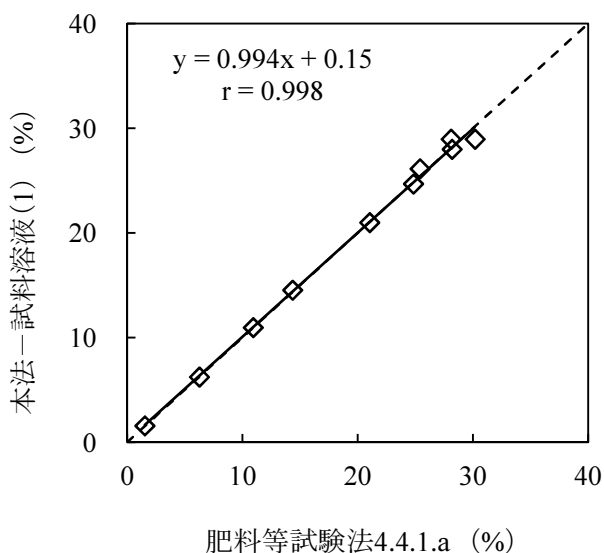


図4 塩酸(1+23)可溶性けい酸の測定値

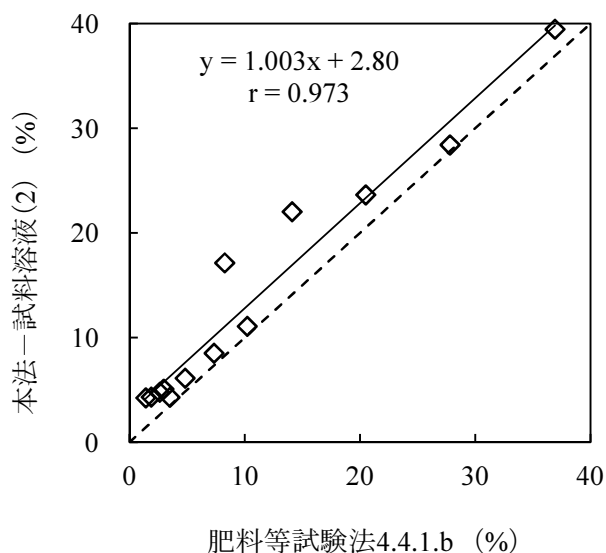


図5 水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)可溶性けい酸の測定値

2) 測定操作の簡素化

2.1)の分析用試料(13点)を用いて本法で調製された試料溶液(1)と試料溶液(2)の測定値の合算値と試料溶液(1)及び試料溶液(2)を混合した溶液の測定値を比較した結果を図6に示した。可溶性けい酸の

測定値の範囲 12.58～40.02 %で、合算値に対する混合液の測定値の割合は 98.2～102.8 %であった。これら測定値の間に高い相関 ($r=0.999$, $y=1.014x-0.37$) が認められた。よって、塩酸(1+23)抽出による試料溶液(1)及び水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)抽出による試料溶液(2)中の可溶性けい酸をそれぞれ測定する必要がなく、それらの混合した溶液が測定に適用できることが判明した。このことから、手順の簡素化及び測定時間の短縮化が図られた。

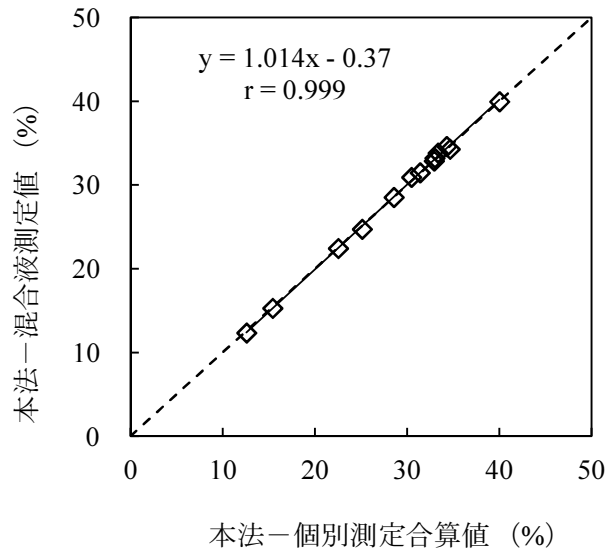


図6 本法—個別測定合算値と混合液による測定値の比較

表1 混合液による可溶性けい酸の併行試験結果

肥料の種類等	平均値 ¹⁾ (%)	標準偏差 (%)	相対標準偏差 (%)
混合りん酸肥料1	24.73	0.50	2.0
混合りん酸肥料2	33.23	0.37	1.1
混合りん酸肥料3	30.94	0.19	0.6
混合りん酸肥料4	32.89	0.59	1.8
混合りん酸肥料5	34.62	0.12	0.3
化成肥料1	34.29	0.38	1.1
化成肥料2	22.44	0.11	0.5
化成肥料3	28.54	0.13	0.5
化成肥料4	31.48	0.15	0.5
化成肥料5	12.35	0.15	1.2
化成肥料6	15.29	0.46	3.0
化成肥料7	39.97	0.22	0.6
配合肥料	33.83	0.35	1.0

1) 3点併行試験成績の平均値

3) 併行試験

2.1)の分析用試料(13点)を用いて3点併行試験を実施した結果は表1のとおりである。その結果は、平

均測定値が 12.35～39.97 % の範囲で標準偏差は 0.11～0.59 %，相対標準偏差は 0.3～3.0 % であり，良好な併行精度が得られた。

4) 定量下限の確認

本法の定量下限を確認するため，可溶性けい酸 1.8 % 相当量の試料を調製し，10 点併行試験を実施した結果を表 2 に示した。一般に定量下限は標準偏差×10，検出下限は標準偏差×2× $t(n-1, 0.05)$ として求められる⁵⁾本法の定量下限は 0.6 %，検出下限は 0.3 % 程度と推定された。なお，定量下限レベルの試料の滴定操作を行うにあたり，0.1mol/L 水酸化ナトリウム溶液の滴定量は 1 mL 程度と妥当であった。

表2 定量下限確認試験の結果

肥料の種類	平均定量値 ¹⁾ (%)	標準偏差 (%)	定量下限の推定 ²⁾ (%)	検出下限の推定 ³⁾ (%)
化成肥料	1.67	0.06	0.6	0.3

1) 10点併行分析成績の平均値

2) 標準偏差×10

3) 標準偏差×2× $t(n-1,0.05)$

4. まとめ

シリカゲルを含む肥料中の可溶性けい酸の試験法について単一試験室の妥当性の確認を含む検討を実施したところ，次の結果を得た。

1) カルシウム分の含有量の割合が大きい肥料については，水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)で抽出する前に塩酸(1+23)を加えて酸性で溶解する成分を予め抽出することにより，可溶性けい酸の抽出効率が改善された。

2) 塩酸(1+23)で抽出した試料溶液及び塩酸(1+23)抽出後水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)で抽出した試料溶液を混合した後，ふっ化カリウム法を用いて測定することによって手順の簡素化及び測定時間の短縮化が図られた。

3) シリカゲルを含む肥料(13点)を用いて3点併行試験を実施したところ，平均測定値が 12.35～39.97 % の範囲で標準偏差は 0.11～0.59 % であった。

4) 本法の定量下限は，0.6 % 程度と推定された。

これらのことから，2010 年度肥料等技術検討会の審議を受け，肥料等試験法に記載された⁴⁾。

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件，昭和 61 年 2 月 22 日，農林水産省告示第 284 号，改正平成 15 年 2 月 7 日，農林水産省告示第 122 号 (2003)

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，昭和 59 年 3 月 16 日，農林水産省告示第 596 号，改正平成 11 年 5 月 13 日，農林水産省告示第 704 号 (1999)

3) 橋本健志，清水昭，岡田かおり: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—，

肥料研究報告, 3, 19~24, (2010)

4) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法 (2011)

<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub9.html>>

5) 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)

Method Validation of Potassium Fluoride Method for Determination of Acid-Soluble and Base-Soluble Silicic Acid in Fertilizer containing Silica gel

Akira SHIMIZU¹, Jun ITO¹, Shin ABE¹

¹ 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 acid-soluble and base-soluble silicic acid in fertilizer containing silica gel. Silicic acid in fertilizers was extracted with hydrochloric acid (0.5 mol/L) and sodium hydroxide solution (0.5 mol/L) successively, and then each extract was mixed. The silicic acid in the mixture was determined by potassium fluoride method. The accuracy and the precision were assured from 3 replicate determinations of 13 fertilizer samples containing silica gel. As a result, standard deviations (SD) ranged from 0.11 to 0.59 % and relative standard deviations (RSD) ranged from 0.3 to 3.0 %. These results show that the method of extraction by hydrochloric acid and sodium hydroxide is useful for the determination of available silicic acid in fertilizer containing silica gel.

Key words available silicic acid, potassium fluoride method, silica gel, fertilizer

(Research Report of Fertilizer, 4, 1~8, 2011)

2 硫黄及び硫黄化合物を含む肥料中の硫黄分全量測定

— 重量法の適用 —

杉村 靖¹

キーワード 硫黄, 硫酸, 重量法

1. はじめに

平成 11 年 7 月に肥料取締法が改正¹⁾され、硫黄又は硫酸を含む肥料は「硫黄及びその化合物」として公定規格²⁾が設定された。平成 22 年 12 月末現在、登録されている肥料の銘柄は 22 件である。硫黄及びその化合物は、硫黄、硫酸(副生を含む)、硫酸第一鉄(副産物を含む)、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おり、腐敗防止材、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。農林水産省告示³⁾により、硫黄及びその化合物は硫黄分全量の表示が義務づけられており、また、「硫黄分全量については、硫黄燃焼法、塩化バリウム法⁴⁾等により試料中の三酸化硫黄(SO₃)を定量し、これの試料中の重量に対する百分率(%)とする」と記載されている。このため、流通している製品の硫黄分全量の含有量は 1~249 % (単体硫黄 S の理論値)と幅広い。定量法としては、性状毎に純度試験法が JIS 規格^{5, 6)}等に収載されており、生産事業場や分析機関においては製品の性状に適した方法を選択して試験を実施している。

硫酸第一鉄を主原料としている肥料中の硫黄分全量の測定法は、単一試験室における妥当性が確認されたことから⁷⁾、肥料等試験法⁸⁾に収載された。筆者は、硫黄及び硫黄化合物を主原料としている肥料中の硫黄分全量の試験法として、JIS K 8088⁵⁾に規定されている硫黄(試薬)純度の試験法(塩化バリウム法(重量法))を適用することとした。この試験法は、硫黄、硫黄化合物を溶解・酸化して硫酸イオンとした後、バリウムイオンを添加することにより、難溶性の硫酸バリウムイオンを生成させ質量を測定する方法である。また、硫酸バリウムとして定量されるため、その質量に換算係数を乗じて三酸化硫黄とすることにより硫黄分全量を求めた。なお、硫黄及び硫黄化合物を主原料としている肥料には鉱物質の材料を混合されているものもあることから、測定値に影響する不溶物質の除去方法の検討を加え、その試験法の単一試験室における妥当性の確認を実施したので、その概要を報告する。

2. 材料及び方法

1) 試料の採取及び調製

硫黄及びその化合物として表 1 の 6 点の試験品を収集し、試験品とした。

粉状の試験品は 0.2~1.0 kg 程度を採取し、ビニール袋に入れて密封し、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とした。また、液状の試験品はプラスチックボトルに入れて、そのまま分析用試料として試験に供した。なお、いずれの試験品及び分析用試料も常温で保管した。

2) 試薬

(1) 水酸化カリウム・エタノール溶液: JIS K 8574 に規定する水酸化カリウム 10 g を水 50 mL に溶かし、

¹ 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

- さらに JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 50 mL を加えた.
- (2) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する試薬(30 %).
 - (3) 塩酸: JIS K 8180 に規定する試薬.
 - (4) 硝酸: JIS K 8541 に規定する試薬又は同等の品質のもの.
 - (5) 塩化バリウム溶液: JIS K 8155 に規定する塩化バリウム二水和物 100 g を水に溶かして 1,000 mL とした.
 - (6) 硝酸銀溶液: JIS K 8550 に規定する硝酸銀 2 g を水に溶かして 100 mL とした.
 - (7) フェノールフタレイン溶液: JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かした.
 - (8) 水: 水精製装置(ADVANTEC RFD240NA)で精製した JIS K 0557 に規定する A4 相当.

表1 試験に供した試験品の一覧

試料記号	肥料内容	性状
試料1	硫黄	粉状
試料2	硫黄	粉状
試料3	硫黄及び材料の混合物	粉状
試料4	硫黄及び材料の混合物	液状
試料5	硫黄, 硫酸及び材料の混合物	粉状
試料6	硫酸及び材料の混合物	液状

3) 器具及び装置

- (1) 電子天びん: METTLER TOLEDO AX504, METTLER TOLEDO AB204-S
- (2) 電熱器: SURE SK-65
- (3) ホットプレート: アサヒ理化製作所 APS-500
- (4) 水浴: AS ONE IWB-100
- (5) pH 計: 堀場製作所 F-12
- (6) 磁製るつぼ
- (7) 電気炉: ADVANTEC FUW242PA
- (8) シリカゲルデシケーター

4) 測定

分析試料 1~5 g を正確(0.1 mg の桁まで)に量って, トールビーカー 200 mL に入れ, 水酸化カリウム・エタノール溶液約 50 mL を加え, 時計皿で覆い, 電熱器又はホットプレートで煮沸溶解した. 放冷後, 全量フラスコ 250 mL に移し, 標線まで水を加えて試料溶液とした. なお, 液状タイプの分析試料で硫黄分全量の含有量の少ないものについては, 定容操作を行わず全量を試料溶液とした. また, 分析試料のうち溶解しない材料分を含有しているものは, 5 分程度煮沸溶解し, 定容した後にろ紙(3 種)でろ過し, 試料溶液とした.

試料溶液の一定量(硫酸バリウムの沈殿物の生成量が 0.1~0.5 g 程度となるように分取)をトールビーカ

一300 mL にとり、水約 50 mL 及び過酸化水素約 5 mL を加え、少時攪拌した後、80～90 °Cの水浴上でときどきかき混ぜながら約 1 時間加熱した。

少時放冷後、フェノールフタレイン溶液を1～2滴を加え(またはpH計を用いて)、塩酸(2+1)で中和した。更に塩酸(2+1)約 1 mL を過剰に加え、水を加えて約 100 mL とし、電熱器又はホットプレートで約 5 分間煮沸した。直ちに、熱塩化バリウム溶液約 6 mL を攪拌しながら加え、少時放置後、熱塩化バリウム溶液を数滴加え新たな沈殿が生じないことを確認したうえで、塩化バリウム溶液約 2 mL を攪拌しながら過剰に加えた。その後、80～90 °Cの水浴上で約 2 時間加熱した。硫酸バリウムの沈殿結晶を熟成させるため、加温を止めた水浴上で 4 時間以上放置した。ろ紙(5種C)でろ過し、トールビーカー300 mL を水で洗浄して沈殿をことごとくろ紙上に移した。洗浄は洗液約 20 mL に硝酸(1+2)約 5 mL 及び硝酸銀溶液約 1 mL を加えたときに白濁しなくなるまで行った。

沈殿及びろ紙を乾燥させた後、あらかじめ恒量した磁製ろつぼに沈殿を包み込むように折り曲げて入れ、電気炉で加熱し、灰化(800 °C, 2 時間)した。加熱後、シリカゲルデシケーター中に移して放冷した後、磁製ろつぼをシリカゲルデシケーターから取り出し、その質量を 0.1 mg のけたまで測定した。

次の式によって分析試料中の硫黄分全量(%)を算出した。

$$\begin{aligned} \text{硫黄分全量}(\%) &= ((W_x - W_B) \times 0.3430) / (W_s \times V_2 / V_1) \times 100 \\ &= (W_x - W_B) / (W_s \times V_2 / V_1) \times 34.3 \end{aligned}$$

W_x : 灰化後の分析試料と磁製ろつぼの質量(g)

W_B : 恒量した磁製ろつぼの質量(g)

W_s : 採取した分析試料の質量(g)

V_1 : 試料溶液の定容量(mL)

V_2 : 試料溶液の分取量(mL)

3. 結果及び考察

1) 硫黄分全量の測定に影響する肥料中の抽出溶液からの不溶解物の除去

試料 5 について、JIS 法を用いて硫黄分全量を測定した際、抽出溶液に濁りが生じた。JIS 法は分析試料を水酸化カリウム・エタノール溶液で完全に溶解させると規定されているが、試料 5 の抽出溶液は不溶の材料を含有しており、この不溶解物が硫黄分全量の測定値に影響すると考えられた。このことから、硫黄分全量として 10 %相当量に調製した試料を用いて、ろ過操作の有無による硫黄分全量の測定値への影響を調査した。その結果、ろ過操作を実施しない場合では 25.96 %であったが、ろ過操作を実施した場合は 10.09 %となり、設計値に対して 101 %とほぼ満足する成績であった。また、硫黄及びその化合物に使用されている鉍物質の材料(3点)について、本法によって硫黄分全量を測定した。その結果、0.03～0.09 %と 3.4) の定量下限未満であった。

これらのことから、JIS 法にろ過操作を加えることによって不溶解物が十分に除去されることが確認され、抽出溶液に溶解しない材料を含む硫黄及びその化合物中の硫黄分全量の測定が可能となった。なお、抽出溶液が濁らない試料 1, 試料 2 及び試料 6 はろ過操作を省略することが可能であった。

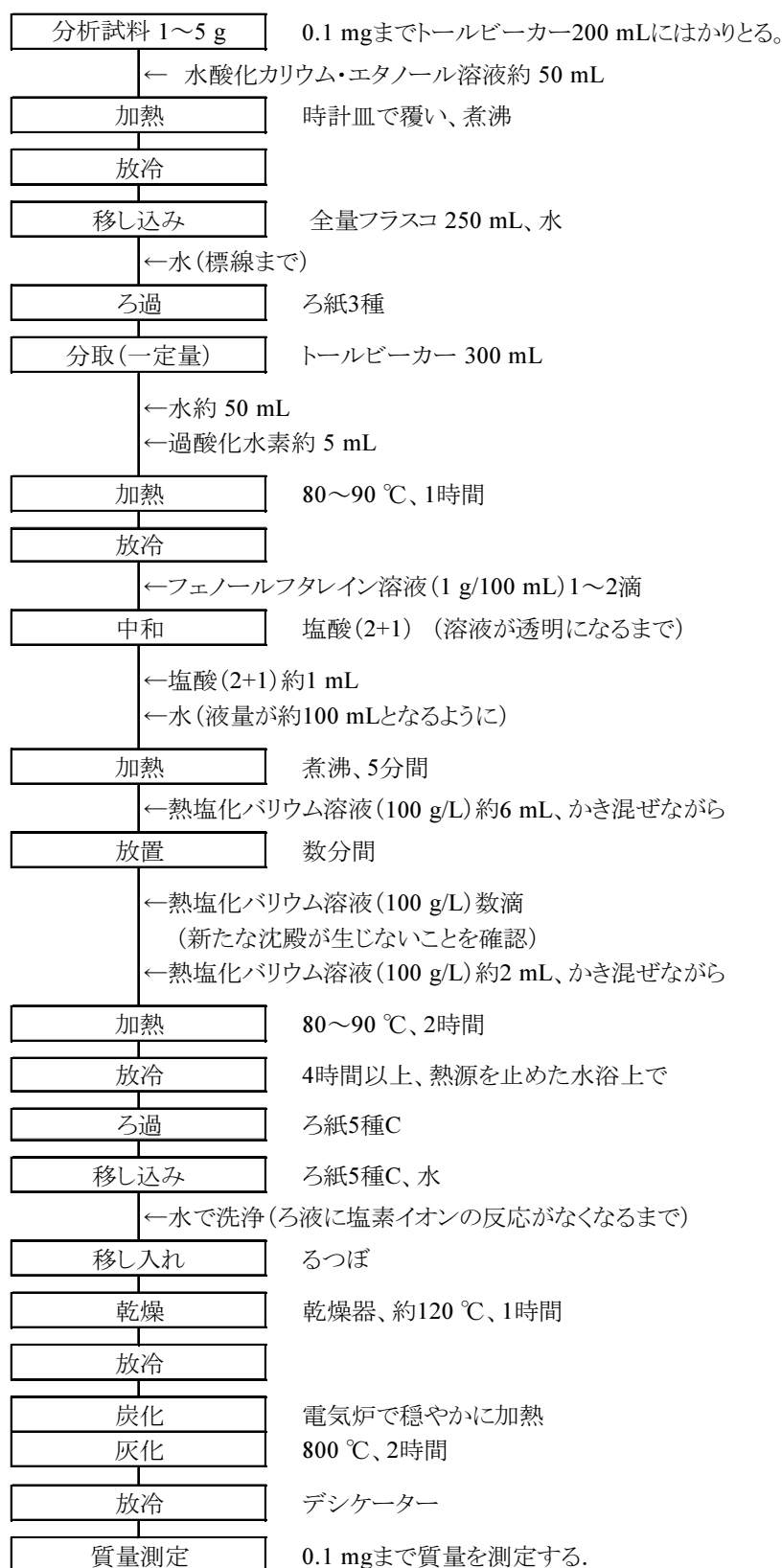


図1 肥料中の硫黄分全量試験法フローシート

2) 硫酸を主体とする液状試料の酸化操作

試料 6 に水を加えた後の過酸化水素水による酸化操作を実施した場合としない場合の硫黄分全量の測定値を表 2 に示した。試料 6 は硫黄分全量を保証する原料として硫酸のみを使用しており、全てが完全に溶

解している液状の試料であることから、過酸化水素水による酸化操作の有無による硫黄分全量の測定値に差は認められなかった。また、試料 6 に水酸化カリウム・エタノール溶液を加えた際に沈殿を生じたことから、このような内容及び性状の試料の場合は酸化操作を除いて硫酸バリウムの生成以降の操作を実施することが推奨された。

表2 溶解方法の検討結果

試料記号	酸化操作の有無	平均値 ^{a)} (%)
試料6	有	3.28
	無	3.21

a) 3点併行分析成績の平均値

3) 併行試験成績

2.4)の方法による併行精度を確認するため、6 銘柄の肥料を用いて 3 点併行試験を実施した結果を表 3 に示した。硫黄分全量の平均値は 3.28～246.96 %であり、その標準偏差及び相対標準偏差は 0～0.49 %及び 0～0.30 %であり、満足する成績であった。

表3 併行試験結果

試料記号	平均値 ^{a)} (%)	標準偏差 (%)	相対標準偏差 (%)
試料1	246.96	0.49	0.20
試料2	246.46	0.25	0.10
試料3	54.23	0.12	0.23
試料4	131.59	0.20	0.15
試料5	17.28	0.05	0.30
試料6	3.28	0	0

a) 3点併行分析成績の平均値

表4 定量下限確認試験の結果

試料の種類	平均値 ^{a)} (%)	標準偏差 (%)	定量下限の推定 ^{b)} (%)	検出下限の推定 ^{c)} (%)
硫黄及びその化合物	0.95	0.04	0.40	0.16

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) 定量下限の確認

硫黄(試薬)を材料と混合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 4 に示した。硫黄分全量の平均値は 0.95 %であり、その標準偏差は 0.04 %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⁹⁾ので、本法の

定量下限は 0.40 % 程度, 検出下限は 0.16 % 程度と推定された.

4. まとめ

硫黄及び硫黄化合物を主原料とする肥料中の硫黄分全量の試験法として JIS K 8088 に規定されている塩化バリウム法(重量法)を検討したところ, 次の結果を得た.

JIS K 8088 に規定されている硫黄(試薬)の純度の試験法にろ過操作を加えることにより, 鉍物質の材料等の抽出液に不溶解物を含む肥料への適用が可能となった. また, 硫酸を原料とする液状肥料の場合は, 酸化操作を省略することができた. 併行試験を実施したところ, 平均値 3.28~246.96 %の範囲において, その標準偏差及び相対標準偏差は 0~0.49 %及び 0~0.30 %であった. また, 本法の定量下限は試料中の硫黄分全量として 0.4 %程度と推定された.

これらのことから, 2010 年度肥料等技術検討会の審議を受け, 肥料等試験法(参考法)に収載された⁸⁾.

謝 辞

この試験の実施において, アグロ カネショウ株式会社, サンアグロ株式会社, 株式会社ジャット, 日本農芸化学工業株式会社及び有限会社余市農産工業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:昭和 25 年 5 月 1 日, 法律第 127 号, 改正平成 11 年 7 月 28 日, 法律第 111 号 (1999)
- 2) 農林水産省告示:肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件, 昭和 61 年 2 月 22 日, 農林水産省告示第 284 号, 改正平成 12 年 8 月 31 日, 農林水産省告示第 1161 号 (2000)
- 3) 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件, 平成 12 年 1 月 27 日, 農林水産省告示第 96 号 (2000)
- 4) 関東化学株式会社編:試薬に学ぶ化学分析技術 現場で役立つ基礎技術と知識, p.112~120 (2009)
- 5) JIS K 8088, 硫黄(試薬) (1992)
- 6) JIS M 8217, 鉄鉍石-硫黄定量方法 (1994)
- 7) 杉村 靖, 井塚進次郎:硫黄化合物肥料中の硫黄分全量測定, 肥料研究報告, 3, 25~29 (2010)
- 8) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法 (2011)
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub9.html>>
- 9) 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 Gravimetric Analysis for Determination of Sulfur Content (as Sulfur Trioxide) in Sulfur and its Compounds as Fertilizers

Yasushi SUGIMURA¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sendai Regional Center

This paper describes a method using a gravimetric analysis for determination of sulfur content (as sulfur trioxide) in sulfur and its compounds as fertilizers. They in the sample were dissolved in ethanol containing potassium hydroxide solution, and oxidized to sulfate ion on treatment with hydrogen peroxide. The solution was added barium chloride. The precipitate of barium sulfate was separated from the solution by filtration, washed with water, and ignited at 800 degrees celsius. The sulfur content (as sulfur trioxide) was calculated from the ignition weigh of barium sulfate. The accuracy and the precision of this method were assessed from 3 replicate measurements of 6 samples. The standard deviations were from 0 to 0.60 %. On the basis of 10 replicate measurements of a sample, the limit of quantitative value (LOQ) was estimated at 0.4 %. These results indicated that this method is valid in determining sulfur content in the fertilizer.

Key words sulfur, sulfuric acid, gravimetric analysis

(Research Report of Fertilizer, 4, 9~15, 2011)

3 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

ジシアンジアミド測定

— 共同試験成績 —

齊木雅一¹

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, 共同試験

1. はじめに

現在, 肥料分析法 (1992 年)¹⁾ は硝酸化成抑制材ジシアンジアミドの分析法として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を採用している. しかし, 前者は有機物を含有する場合には適用できない場合があり, 後者はメタノールのみで抽出するため, 肥料の原料によっては測定値が低くなることもある. 筆者は, 含水メタノールで抽出効率を改善し, シリカゲルカートリッジカラムによって測定を妨害する夾雑成分の除去できることを確認した^{2, 3)}. 更に, この試験法の添加回収試験, 定量下限の確認等を実施し, 満足する成績を得た.

今回, IUPAC の共同試験プロトコル⁴⁾を参考に高速液体クロマトグラフによるジシアンジアミドの試験法の共同試験を実施し, 機種間も含む試験室間の再現精度を調査したので, その概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 共同試験用試料の調製

市販のジシアンジアミド入り化成肥料 (5 点) について試験品として各 2~3 kg を採取し, ビニール袋に入れて密封し, 粉砕時まで保管した. 各試験品について超遠心粉砕機 (Retsch ZM100) で目開き 500 μm のふるいを全通するまで粉砕し, よく混合して共同試験用試料を調製した.

共同試験用試料を約 2 g ずつをビニール袋に入れ密封した. 一对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 2 袋 (計 10 点) を参加試験室に送付した.

2) 装置

各試験室に設置している振とう機及び高速液体クロマトグラフを使用した.

3) ジシアンジアミドの測定

分析試料 1.00 g を共栓付き三角フラスコ 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 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上澄み液を共栓遠心沈殿管 50 mL にとり, 遠心力 2,000 $\times g$ で 5 分間遠心分離, またはろ紙 3 種でろ過した. その上澄み液またはろ液 10 mL を全量フラスコ 50 mL にとり, 標線までメタノールを加えた. これをメタノールでコンディショニ

¹ 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

ングしたシリカゲルカートリッジカラムに入れ、初めの流出液 3 mL を捨て、その後の流出液約 2 mL を試験管にとった。流出液を共栓遠心沈殿管 1.5 mL に移し、遠心力 $8,000\times g$ で 5 分間遠心分離、または PTFE メンブランフィルター(孔径 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下)でろ過し、上澄み液またはろ液を試料溶液とした。その試料溶液を高速液体クロマトグラフに供し、ピーク面積又は高さから試料溶液中のジシアンジアミド量を求め、分析試料中のジシアンジアミド濃度を算出した(図 1)。

測定にあたっては、各試験室の高速液体クロマトグラフの操作方法に従った。

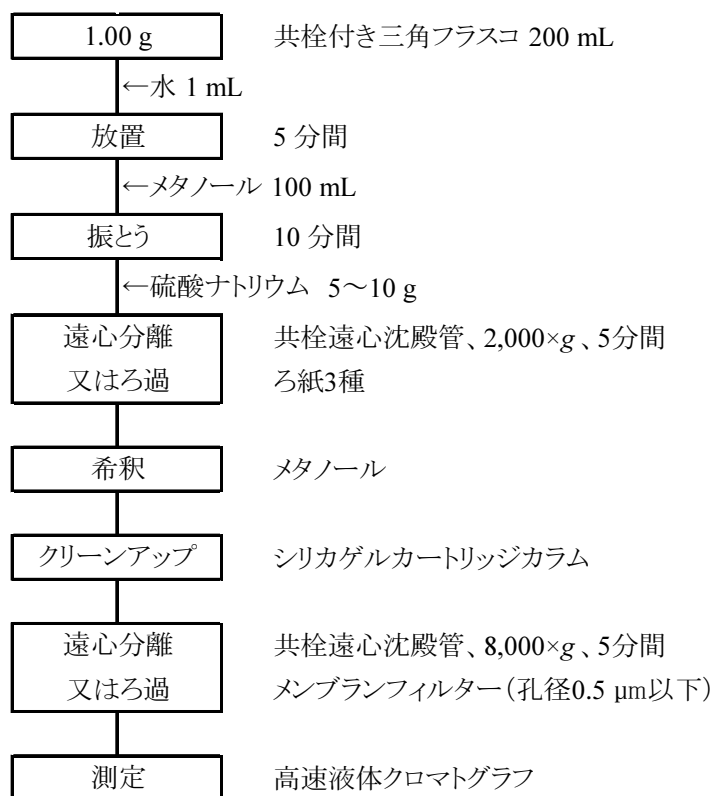


図1 ジシアンジアミド試験法フローシート

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⁵⁾の均質性試験に従い、各系列の共同試験用試料からそれぞれ 10 試料を抜き取り、各試料につき 2 点併行で 3) に従って分析した。

5) 共同試験

試験に参加した 13 試験室と使用した高速液体クロマトグラフ及びカラムは以下のとおりであり、それぞれの試験室において送付した 10 試料について 3) に従って試験を実施した。

- ・ アジレント・テクノロジー株式会社

(Agilent 1200 Series, ZORBAX Carbohydrate Analysis(内径 4.6 mm, 長さ 250 mm, 粒径 $5\ \mu\text{m}$))

- ・ ジーエルサイエンス株式会社 カスタマーサポートセンター

(GL-7400 Series, Inertsil NH₂ (内径 4.6 mm, 長さ 250 mm, 粒径 $5\ \mu\text{m}$))

- ・ 株式会社島津総合分析試験センター 京都事業所
(島津製作所 LC-20A Series, Unison UK-Amino(内径 4.6 mm, 長さ 150 mm, 粒径 3 μm))
- ・ 全国農業協同組合連合会(JA 全農) 肥料研究室
(島津製作所 LC-10AD Series, TSKgel Amide-80(内径 4.6 mm, 長さ 250 mm, 粒径 5 μm))
- ・ 日本ウォーターズ株式会社 東京 SC
(Waters Alliance, Unisil Q NH₂(内径 4.6 mm, 長さ 250 mm, 粒径 5 μm))
- ・ 財団法人日本食品分析センター 彩都研究所
(島津製作所 LC-10A Series, Mightysil NH₂(内径 4.6 mm, 長さ 250 mm, 粒径 5 μm))
- ・ 財団法人日本肥糧検定協会
(島津製作所 LC-6A Series, Shim-pack CLC-NH₂(内径 6 mm, 長さ 150 mm, 粒径 5 μm))
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター神戸センター
(Agilent 1100 Series, Mightysil NH₂(内径 4.6 mm, 長さ 250 mm, 粒径 5 μm))
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター札幌センター
(島津製作所 LC-10A Series, Inertsil NH₂ (内径 4.6 mm, 長さ 250 mm, 粒径 5 μm))
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター仙台センター
(HEWLETT PACKARD SERIES 1100, Shodex Asahipak NH2P-50 4E(内径 4.6 mm, 長さ 250 mm, 粒径 5 μm))
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター名古屋センター
(日本分光 LC-2000Plus Series, Finpak SIL NH2-5(内径 4.6 mm, 長さ 250 mm, 粒径 5 μm))
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター福岡センター
(Agilent 1100 Series, Inertsil NH₂(内径 4.6 mm, 長さ 250 mm, 粒径 5 μm))
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター本部
(島津製作所 LC-10A Series, Mightysil NH₂(内径 4.6 mm, 長さ 150 mm, 粒径 5 μm))
(50 音順)

3. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認

均質性試験の成績及び繰返し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1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ず⁴⁾、すべての分析試料が共同試験に用いることができる均質性を有していることを確認した。

2) 共同試験成績及び外れ値検定

各試験室から報告された共同試験成績を表2に示した。各系列の分析試料の試験結果をIUPACの共同試験プロトコル^{4, 6)}に従って統計処理した。試験成績の外れ値を検出するために Cochran の検定及び Grubbs の検定を実施したところ、13 試験室の試験成績のうち化成肥料 1 及び 2 で 2 試験室、化成肥料 4 及び 5 で 1 試験室の試験成績が外れ値と判別された。

表1 ジシアンジアミドの均質性確認試験の結果

試料名	平均定量値 ¹⁾ (%)	相対標準偏差 ²⁾ (%)	F値 ³⁾	F値限界 ⁴⁾
化成肥料1	0.279	1.0	0.84	3.02
化成肥料2	2.15	1.1	0.49	3.02
化成肥料3	0.583	0.9	0.61	3.02
化成肥料4	0.447	1.7	0.24	3.02
化成肥料5	1.09	1.0	0.68	3.02

1) 10試料2点併行分析の総平均定量値

2) 試料間の相対標準偏差

3) 一元分散分析値により算出された分散比

4) F(9,10:0.05)

表2 ジシアンジアミドの共同試験成績 (%)

試験室 ¹⁾	化成肥料1		化成肥料2		化成肥料3	
A	0.263	0.266	2.01	2.06	0.557	0.553
B	0.247	0.241	1.92	1.94	0.526	0.522
C	0.240	0.245	2.04	2.06	0.527	0.548
D	0.251 ²⁾	0.174 ²⁾	2.05	2.06	0.539	0.543
E	0.260	0.261	2.03 ²⁾	2.96 ²⁾	0.545	0.542
F	0.261	0.285	2.09	2.15	0.602	0.590
G	0.253	0.248	2.08	2.08	0.585	0.564
H	0.275	0.305	2.11	1.98	0.544	0.515
I	0.184 ³⁾	0.182 ³⁾	1.96	1.94	0.495	0.481
J	0.278	0.279	2.42 ²⁾	2.10 ²⁾	0.590	0.599
K	0.248	0.246	2.10	2.06	0.539	0.529
L	0.245	0.249	1.98	2.01	0.523	0.527
M	0.298	0.285	2.12	2.09	0.600	0.573
試験室	化成肥料4		化成肥料5			
A	0.423	0.438	1.03	1.00		
B	0.410	0.406	0.965	0.968		
C	0.398	0.429	0.998	1.01		
D	0.420	0.412	0.978	0.987		
E	0.405	0.425	0.995	0.995		
F	0.444	0.478	1.03	1.05		
G	0.437	0.407	1.05	1.07		
H	0.397	0.401	1.14 ²⁾	1.05 ²⁾		
I	0.291 ²⁾	0.366 ²⁾	0.950	0.926		
J	0.452	0.441	1.10	1.08		
K	0.425	0.407	1.04	1.00		
L	0.399	0.396	1.01	0.997		
M	0.451	0.439	1.06	1.05		

1) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

2) Cochranテストによる外れ値

3) Grubbsテストによる外れ値

3) 併行精度及び室間再現精度

外れ値を除外した試験成績より算出した平均値, 併行標準偏差 (SD_r), 相対標準偏差 (RSD_r) 及び HorRat 値 ($HorRat_r$) 並びに室間再現標準偏差 (SD_R), 相対標準偏差 (RSD_R) 及び HorRat 値 ($HorRat_R$) を

表3に示した. HorRat_r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, 現在のところ肥料に使用している事例がないが参考に記載した. HorRat_rは $RSD_r/RSD_r(P)$ 及びHorRat_Rは $RSD_R/RSD_R(P)$ により求められる. なお, $RSD_R(P)$ は平均定量値からHorwitz式⁷⁾により求め, $RSD_r(P)$ はHorwitz式に係数(1/2)を乗じて求めた^{8, 9)}. 外れ値を除外した試験成績の平均値は0.263~2.04%であり, そのSD_r及びSD_Rは0.009~0.04%及び0.019~0.07%であり, RSD_r 及び RSD_R は1.4~3.2%及び3.2~7.4%であった. また, HorRat_r及びHorRat_Rは0.69~1.40及び0.89~1.51であり, いずれも2以下であった¹⁰⁾.

表3 共同試験成績の解析結果

試料の種類	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%)	SD _r ³⁾ (%)	RSD _r ⁴⁾ (%)	HorRat _r ⁵⁾	SD _R ⁶⁾ (%)	RSD _R ⁷⁾ (%)	HorRat _R ⁸⁾
化成肥料1	11	0.263	0.009	3.2	1.39	0.019	7.4	1.51
化成肥料2	11	2.04	0.04	1.7	0.97	0.07	3.2	0.89
化成肥料3	13	0.548	0.011	2.0	0.90	0.033	6.0	1.36
化成肥料4	12	0.423	0.013	3.2	1.40	0.022	5.2	1.13
化成肥料5	12	1.02	0.01	1.4	0.69	0.04	4.3	1.07

1) 解析に用いた試験室数

2) 総平均値(n =試験室数×繰返し数(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

13試験室において5銘柄(10点)の硝酸化成抑制材ジシアンジアミド入り化成肥料を用いてジシアンジアミドの共同試験を実施し, 高速液体クロマトグラフによるジシアンジアミドの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3.2~7.4%であった. このことから, 試験所間の比較による本試験法の室間再現精度は満足する成績であった.

既報により単一試験室による妥当性の確認が実施されており, 本試験法は肥料中のジシアンジアミドの測定に用いることができる十分な性能を有する事が確認された. これらのことから, 2010年度肥料等技術検討会の審議を受け, 肥料等試験法に収載された²⁾.

謝 辞

共同試験にご協力頂いたアジレント・テクノロジー株式会社, ジーエルサイエンス株式会社, 株式会社島津総合分析試験センター, 全国農業協同組合連合会(JA 全農), 日本ウォーターズ株式会社, 財団法人日本食品分析センター及び財団法人日本肥糧検定協会の各位に謝意を表します.

文 献

- 1) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992年版), 日本肥糧検定協会, 東京(1992)
- 2) 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(2011)

<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub9.html>>

- 3) 齊木雅一: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—, 肥料研究報告, 3, 43~50 (2010)
- 4) Horwitz, W.: Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, 67 (2), 331~343 (1995)
- 5) 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)
- 6) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guideline for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)
- 7) 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)
- 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)

Determination of Dicyandiamide as a Nitrification Inhibitor in Fertilizer by High Performance Liquid Chromatography: A Collaborative Study

Masakazu SAIKI¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sapporo Regional Center

A collaborative study was conducted to evaluate high performance liquid chromatography (HPLC) for determination of dicyandiamide as a nitrification inhibitor in fertilizer. 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 with 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 samples of 5 kinds of compound fertilizers were sent to 13 collaborators. The samples were analyzed as blind duplicates. After removing the outlying data using Cochran and Grubbs outlier test, mean values reported from 0.263 to 2.04 % for each kind of samples. The relative standard deviation (RSD_r) for repeatability ranged from 1.4 to 3.2%. The relative standard deviation (RSD_R) for reproducibility ranged from 3.2 to 7.4 %. These results indicated that this method has an acceptable precision for determination of dicyandiamide as a nitrification inhibitor in fertilizer.

Key words fertilizer, nitrification inhibitor, dicyandiamide, high performance liquid chromatography, collaborative study

(Research Report of Fertilizer, 4, 16~22, 2011)

4 焼成汚泥肥料中のクロム測定

－ひ素測定 of 分解法の適用－

顯谷久典¹, 竹葉佳己², 廣井利明³

キーワード 焼成汚泥肥料, クロム, 原子吸光法, 過塩素酸

1. はじめに

独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC)では肥料取締法に基づき, 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行っている. 平成 11 年 7 月に肥料取締法が改正¹⁾され, 汚泥肥料等が農林水産大臣に登録されることとなり, 公定規格において含有を許される有害成分の最大量等が定められ²⁾た. 汚泥肥料の重金属等含有量の分析検査は, 汚泥肥料等の品質保全の強化及び安全性確保の観点から重要性が増している.

現在 FAMIC では, 肥料分析法^{3, 4)}との整合性に配慮しながら新たに妥当性が確認された試験法等を検討し, 「肥料等試験法」⁵⁾を策定し, ホームページに掲載している. そのうち, 焼成汚泥肥料中の重金属の試料溶液調製法は, カドミウム, 鉛及びニッケルの測定については王水分解法, クロムについてはりん酸－硝酸－硫酸分解法が掲載されている. しかしながら, その分解方法によるクロムの小規模共同試験を実施したところ, 十分な室間再現精度が得られなかった. 肥料分析法に記載されているアルカリ融解法は, 白金るつぽを使用すること等その他の重金属とは異なる熟練を要する方法である. 筆者らは, 肥料等試験法のひ素の試料溶液調製に記載されている硝酸－硫酸－過塩素酸による分解方法を焼成汚泥肥料中のクロム測定に適用し, 同一の試料溶液からのクロム及びひ素測定を可能とし, 検査業務の効率化を図ったので, その概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 試料の採取及び調製

登録されている焼成汚泥肥料 6 点を試験品として収集し, それぞれ 100 °C で 5 時間乾燥した後, 粉砕機で目開き 500 µm の網ふるいを通してまで粉砕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 Z-2310 偏光ゼーマン原子吸光光度計
- (2) 砂浴及びホットプレート

3) 試薬

(1) 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 1/10 容量の干渉抑制剤溶液をそれぞれ加え, 塩酸(1+23)で希釈し調製した.

¹ 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 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 (現)福岡センター

³ 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) 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。
 (3) 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。
 (4) 無水炭酸ナトリウム及び硝酸ナトリウム: 特級を使用した。
 (5) 水: 水精製装置(ADVANTEC RDF240NA)を用いて精製した 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) 硝酸－硫酸－過塩素酸分解法による試料溶液の調製

分析試料 1.00 g を量りとり, 200~300 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 及び硫酸約 5 mL を加え, 時計皿で覆い一夜放置した後, 170~220 °C の砂浴上で穏やかに 30 分以上加熱後, 300 °C 以上で強熱し, 黄褐色煙が発生しなくなってから砂浴から下ろした。室温まで放冷後, 過塩素酸約 5 mL を加え, 時計皿で覆い, 徐々に温度を上げ, 300 °C 以上で 2~3 時間加熱し, さらに時計皿をずらして液量が 2 mL 以下になるまで加熱した。放冷後, 塩酸(1+10)約 5 mL 及び水約 20 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, 水を用いて 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, 試料溶液とした(図 1)。

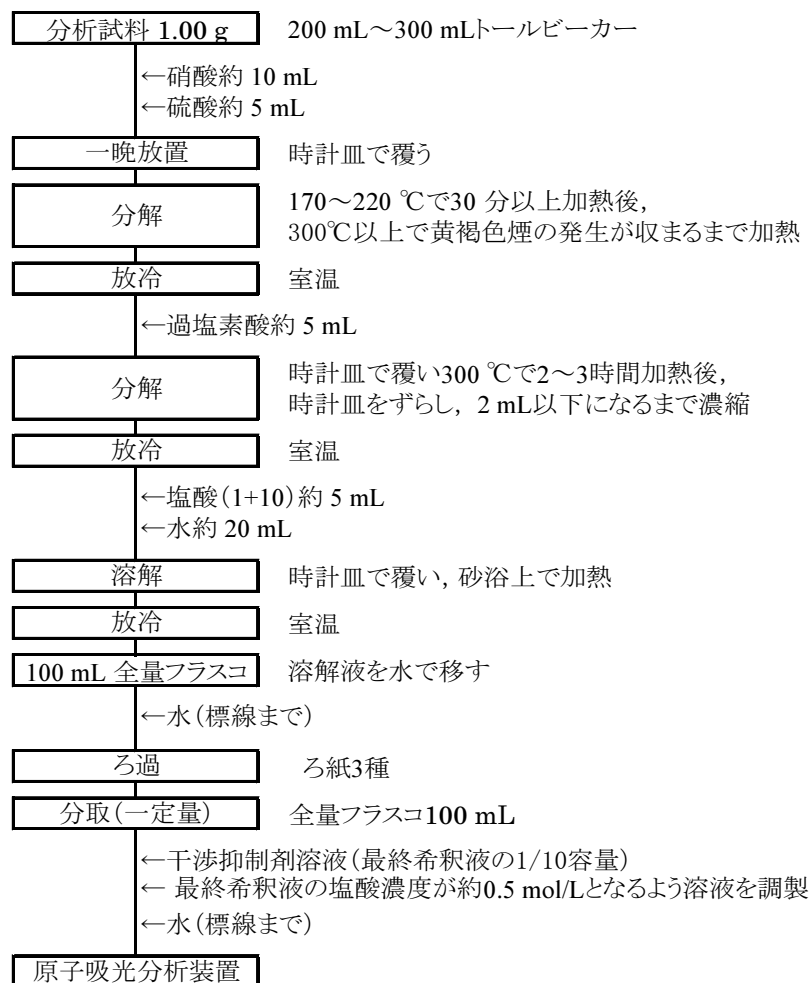


図1 硝酸－硫酸－過塩素酸分解法を用いたクロム測定

(2) アルカリ融解による試料溶液の調製

分析試料 0.50 g を白金るつぼに量りとり、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。白金るつぼはガスバーナーで初め徐々に加熱し、試料を融解した後、蓋をして磁製マッフル中に入れ約1時間強熱した。放冷後、白金るつぼごと 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。白金るつぼを温水で洗浄し取り出した後放冷し、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 2)。

5) クロムの測定

試料溶液の一定量を全量フラスコ 100 mL にとり、干渉抑制剤溶液 10 mL を加え、塩酸濃度が約 0.5 mol/L になるよう調製及び定容し、原子吸光分析装置に導入し、クロムについて波長 359.3 nm の吸光度を測定した。同時に標準液を同様に測定して得られた検量線を用いて分析試料中のクロムの濃度を求めた。

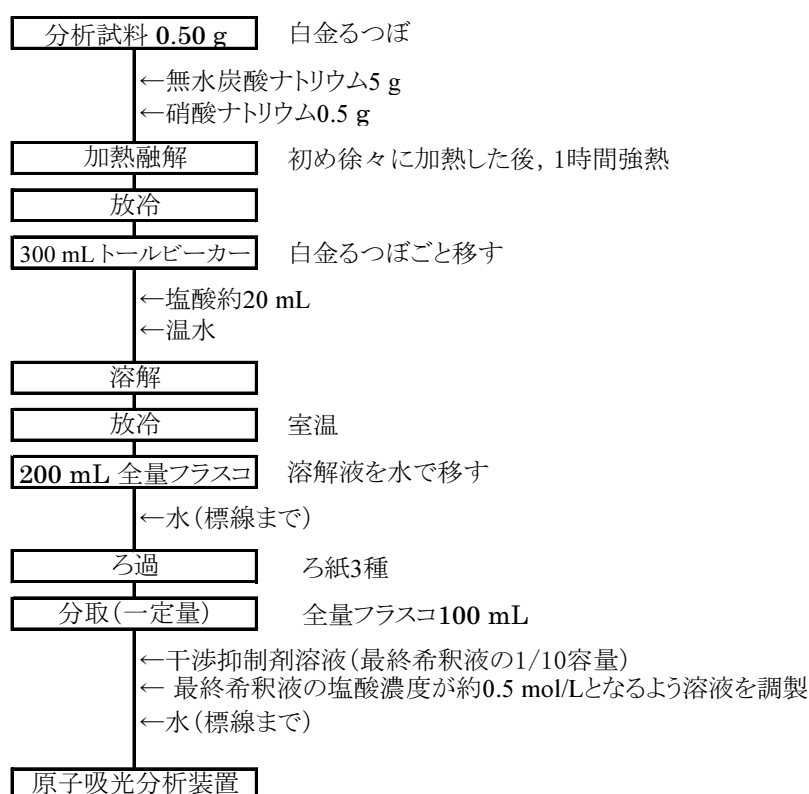


図2 アルカリ融解を用いたクロム測定

3. 結果及び考察

1) 硝酸—硫酸—過塩素酸分解法による測定溶液の沈殿生成について

既報⁶⁾において、肥料分析法^{3, 4)}のカドミウム分析法に記載されている硝酸—過塩素酸分解の試料溶液に干渉抑制剤溶液を加えた際に沈殿が生じ、クロムの測定に問題が生じた。このことから、焼成汚泥肥料 6 点について、硝酸—硫酸—過塩素酸による分解により調製した試料溶液 25 mL をそれぞれ全量フラスコ 100 mL に採取し、干渉抑制剤溶液 10mL を加えた後、塩酸濃度が約 0.5 mol/L になるよう調製及び定容し、良く振り混ぜ測定溶液を作成した。その結果、測定溶液に沈殿の生成は認められなかった。

2) アルカリ融解法との測定値の比較

2.4) (1) 硝酸－硫酸－過塩素酸分解法及び 2.4) (2) アルカリ融解の試料溶液調製法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. クロムの分析において, アルカリ融解による試料溶液の調製は肥料分析法^{3, 4)}に記載されており(ジフェニルカルバジド法), 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とから, 同分解操作により得られた測定値を基準に硝酸－硫酸－過塩素酸分解法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硝酸－硫酸－過塩素酸分解法による測定値(81.9~121.6 mg/kg)の割合は 91.6~103.9 % 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, 有意水準 5 % で方法間に有意な差は認められなかった.

表1 硝酸－硫酸－過塩素酸分解法及びアルカリ融解によるクロムの測定値

肥料の種類	硝酸硝酸－硫酸－過塩素酸分解法 ^{a)}	アルカリ融解 ^{b)}	測定値の比較 (A/B)×100 (%)
	A (mg/kg)	B (mg/kg)	
焼成汚泥肥料A	81.9	82.2	99.6
焼成汚泥肥料B	121.6	124.1	98.0
焼成汚泥肥料C	102.5	105.8	96.9
焼成汚泥肥料D	114.3	110.0	103.9
焼成汚泥肥料E	104.0	113.5	91.6

a) 硝酸－硫酸－過塩素酸分解法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

3) 併行試験成績

硝酸－硫酸－過塩素酸分解法によるクロム測定 of 併行精度を確認するため, 焼成汚泥肥料 5 点について, 硝酸－硫酸－過塩素酸分解法により 3 点併行で測定した平均値, 併行標準偏差(SD_r)及び併行相対標準偏差(RSD_r)を表 2 に示した. また, 参考として, 得られた併行 HorRat 値についても表 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⁹⁾. なお, $RSD_r(P)$ は, 平均定量値から Horwitz 式⁷⁾により求めた^{8, 9)}.

その結果, クロムは, 平均値 82.4~123.6 mg/kg の範囲で, それらの併行標準偏差及び併行相対標準偏差は 0~3.4 mg/kg 及び 0~2.8 % であった. また, 併行 HorRat 値は 0~0.57 であり, いずれも 2 以下であった¹⁰⁾.

表2 硝酸－硫酸－過塩素酸分解法によるクロムの併行試験

肥料の種類	平均値 ^{a)} (mg/kg)	標準偏差 (mg/kg)	相対標準偏差 (%)	併行HorRat値
焼成汚泥肥料A	82.4	0.9	1.0	0.20
焼成汚泥肥料B	123.6	3.4	2.8	0.57
焼成汚泥肥料C	105.4	2.6	2.4	0.49
焼成汚泥肥料D	114.3	0	0	0
焼成汚泥肥料E	104.5	0.9	0.8	0.16

a) 3点併行試験の平均値

4) 定量下限の確認

硝酸－硫酸－過塩素酸分解法によるクロム測定の定量下限を確認するため、焼成汚泥肥料 1 点について、2.4) (1) により 7 点併行で分析を行い、測定して得られた定量下限等の確認試験結果を表 3 に示した。平均値は 14.2 mg/kg であり、その標準偏差は 0.60 mg/kg であった。定量下限は(標準偏差)×10、また、検出下限は(標準偏差)×2×t(n-1,0.05)として示される¹¹⁾ので、本法の定量下限及び検出下限は 6 mg/kg 程度及び 2 mg/kg 程度と推定された。

表3 定量下限等の確認試験

肥料の種類	平均値 ^{a)} (mg/kg)	標準偏差 (mg/kg)	定量下限の推定 ^{b)} (mg/kg)	検出下限の推定 ^{c)} (mg/kg)
焼成汚泥肥料F	14.2	0.6	6	2

a) 7点併行試験の平均値

b) 標準偏差×10

c) 標準偏差×2×t(n-1,0.05)

4. まとめ

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、肥料等試験法のひ素試験法に記載されている硝酸－硫酸－過塩素酸分解法の適用を検討したところ、以下の結果を得た。

- (1) 調製した測定溶液は沈殿が生じなかった。
- (2) 硝酸－硫酸－過塩素酸分解法及びアルカリ融解を比較した。その結果、これらの測定値はほぼ一致した。
- (3) 焼成汚泥肥料(5点)について併行試験を実施したところ、クロムの併行相対標準偏差(RSD_r)は0～2.8%であった。また、その評価に用いる併行 HorRat 値は0～0.57であり、いずれも2以下であった。
- (4) 本法の定量下限は6 mg/kg 程度と推定された。

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.88~93, 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.209~216, 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) 顯谷久典, 竹葉佳己: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－, 肥料研究報告, 3, 30~42(2010)
- 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) 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)

Evaluation of Digest Method for Determination of Chromium in Calcined Sludge Fertilizer by Atomic Absorption Spectrometry

Hisanori ARAYA¹, Yoshimi TAKEBA², Toshiaki HIROI³

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center

² Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center
(Now) Fukuoka Regional Center

³ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

We validated a method using atomic absorption spectrometry for determination of chromium in calcined sludge fertilizer. The sample was digested by nitric acid, sulfuric acid and perchloric acid. Chromium was measured by an atomic absorption spectrometer at the wavelength of 359.3 nm, respectively. The results showed that samples were appropriately digested for the analysis of chromium with nitric acid, sulfuric acid and perchloric acid. The relative standard deviations (RSD_r) ranged from 0 to 2.8 % were obtained from 3 replicate measurements of 5 samples of different calcined sludge fertilizer. The HorRat values (RSD_r / predicted RSD_r) ranged from 0 to 0.57 %. These results indicated that the method (digestion methods using nitric acid, sulfuric acid and perchloric acid) was valid for the determination of chromium in calcined sludge fertilizer.

Key words chromium, calcined sludge fertilizer, atomic absorption spectrometry, perchloric acid

(Research Report of Fertilizer, 4, 23~29, 2011)

5 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル, クロム, 銅及び亜鉛の同時測定

—ICP 発光分光分析装置の適用—

惠智正宏¹, 井上智江², 田淵 恵³, 野村哲也⁴

キーワード ICP-AES, 汚泥肥料, 標準添加法, マトリックス効果

1. はじめに

汚泥肥料は公定規格により含有を許される有害成分の最大量が定められており¹⁾, その定量法として肥料分析法²⁾が定められている. 現在, 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC)では, 肥料分析法との整合性に配慮しながら新たな試験法等の妥当性を確認し, 「肥料等試験法」³⁾を策定し, ホームページに掲載している.

肥料分析法では有害重金属の機器分析法として, 原子吸光測光法を主に記載しているが, 誘導結合プラズマ発光分光法(ICP発光分光法)による各種元素の定量(参考)も可能としている. しかし, その付記には「微量元素の測定の場合には, スペクトル干渉, バックグラウンド干渉があるので, あらかじめそれらの影響の大きさを調べて補正することが必要である」と記載されている. これまでの著者らの検討では, 汚泥肥料をICP発光分析装置(ICP-AES)で検量線法により測定すると, マトリックス効果により正確な値が得られなかった. また, 内標準法及びカルシウムを添加したマトリックスマッチング法による測定でも有効な結果が得られなかった. 本報では, 標準添加法によるICP-AESの適用について検討したところ, 有効な結果が得られたので報告する.

2. 材料及び方法

1) 試料の採取及び調製

流通している下水汚泥肥料, し尿汚泥肥料, 工業汚泥肥料, 混合汚泥肥料, 焼成汚泥肥料及び汚泥発酵肥料を試験品として収集し, それぞれ肥料等試験法により予備乾燥をした後, 粉碎機で目開き500 µmの網ふるいを通過するまで粉碎して分析用試料とした.

2) 試薬等

試料の分解に用いる塩酸及び硝酸は, 精密分析用(和光純薬工業)又は有害金属測定用(関東化学)を使用した. 標準液は, カドミウム(Cd), 鉛(Pb), ニッケル(Ni), クロム(Cr), 銅(Cu)及び亜鉛(Zn)の1,000 mg/L(和光純薬工業)を塩酸(1+23)で希釈して使用した. 水は, ICP-AESの測定には超純水製造装置(Millipore Milli-Q Labo)により精製した超純水(>18MΩcm)を使用した. それ以外の試料溶液, 試薬の調製には純水製造装置(ADVANTEC RFD240NA)により精製したJIS K 0557に規定するA3相当の水⁴⁾を使

¹ 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 (現)肥飼料安全検査部

² 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 (現)表示監視部

³ 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
(現)岡山県農林水産総合センター

⁴ 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

用した。

3) 装置

ICP-AES は ICPS-8100 (島津製作所) を使用し、各元素の測定波長は Cd 228.802 nm, Pb 220.351 nm, Ni 231.604 nm, Cr 205.552 nm, Cu 324.754 nm, Zn 206.191 nm とした。原子吸光光度計はゼーマン原子吸光光度計として Z-5010 及び Z-2310 (いずれも日立ハイテクノロジー) を使用した。

4) 試料溶液の調製

(1) 硝酸－塩酸分解液

肥料等試験法により、分析試料 5.00 g をトールビーカー 300 mL に量りとり、450 °C で 10 時間灰化した後、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を添加して、時計皿で覆い砂浴上でシロップ状になるまで加熱分解した。放冷後、塩酸 (1+5) 50 mL を加えて加熱し、全量フラスコ 200 mL に移し込み水で定容し、ろ紙 3 種でろ過して試料溶液とした。

(2) ICP 発光分光法による測定 (標準添加試料溶液の作成)

Cd, Pb, Ni, Cr, Cu 及び Zn の各 1,000 mg/L の標準液を、Cd 0.25 mg/L, Pb・Ni・Cr 2.5 mg/L, Cu・Zn 25 mg/L となるよう一定量採取し、塩酸 (1+23) で希釈したものを混合標準液とした。標準添加試料は、全量フラスコ 10 mL に、2.4) (1) で調製した試料溶液を 5 mL 採取し、混合標準液を 0, 2 及び 4 mL と段階的に添加し、標線まで塩酸 (1+23) を加えたものを標準添加試料溶液とした。表 1 に標準添加試料溶液ごとの各元素濃度を示した。

表1 混合標準液添加量と標準添加試料中の各元素の濃度

	混合標準液 添加量 (mL)	各元素の添加濃度 (mg/L)					
		Cd	Pb	Ni	Cr	Cu	Zn
標準添加試料1	0	0	0	0	0	0	0
標準添加試料2	2	0.05	0.5	0.5	0.5	5	5
標準添加試料3	4	0.1	1	1	1	10	10

(3) 原子吸光測光法による測定

各元素の標準液を用いて検量線を作成し、2.4) (1) で調製した試料溶液を用いて、原子吸光光度計で測定した。Cr に関しては干渉抑制剤として二硫酸カリウムを、最終希釈液の 1/10 容量を添加し、水で定容したものを試料溶液とした。

3. 結果及び考察

1) ICP 発光分光法 (標準添加法) と原子吸光測光法との比較

汚泥肥料 49 点 (下水汚泥肥料 3 点, し尿汚泥肥料 12 点, 工業汚泥肥料 3 点, 混合汚泥肥料 1 点, 焼成汚泥肥料 7 点 及び 汚泥発酵肥料 23 点) を供試して、ICP 発光分光法 (標準添加法) と原子吸光測光法 (検量線法) による Cd, Pb, Ni, Cr, Cu 及び Zn の測定値を比較した (図 1)。相関係数は、Cd は 0.996, Pb は 0.993, Ni は 0.995, Cr は 0.991, Cu は 0.997 及び Zn は 0.995 であり、いずれも高い相関が認められた。

なお、ICP-AES で分析する際にその他の方法として、検量線法、インジウム (In) 又はイットリウム (Y) を添

加した内標準法及びカルシウム添加マトリックスマッチング法について検討した(表 2). 検量線法は比較的良好な値を示したが、元素毎に偏りが認められた。

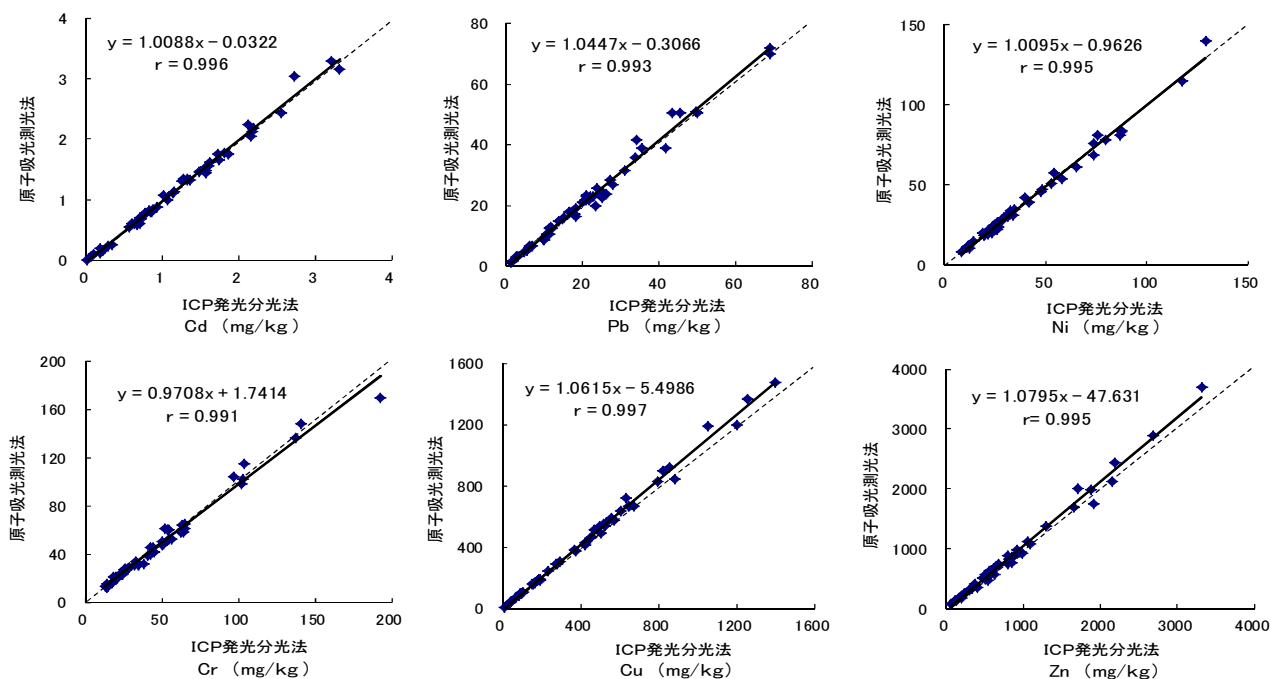


図 1 ICP 発光分光法と原子吸光測光法の分析値の比較 (n=49)

表2 ICP各種測定方法と原子吸光法との測定値の比較

	Cd	Pb	Ni	Cr	Cu	Zn
検量線法	△	△	△	○	○	△
内標準	In添加	×	○	×	×	△
	Y添加	○	×	×	○	△
マッチング法(Ca添加)	×	×	×	×	×	×
標準添加法	○	○	○	○	○	○

凡例 ○ 相関係数が $r=0.990$ 以上

△ 相関係数が $r=0.990$ 以上だが、原子吸光またはICPのうち一方の測定値が高くなる

× 相関係数が $r=0.990$ 未満

2) 併行精度の確認

3.1)の汚泥肥料から無作為に選定した下水汚泥肥料, し尿汚泥肥料, 工業汚泥肥料, 混合汚泥肥料, 焼成汚泥肥料及び汚泥発酵肥料各 1 点を供試して, Cd, Pb, Ni, Cr, Cu, 及び Zn を ICP 発光分光法により3点併行で測定して得られた平均値, 標準偏差及び相対標準偏差を表3に示した. 併行精度は相対標準偏差で0.1~4.1%であり全体的に良好な精度を示した.

表3 ICP発光分光法による汚泥肥料中のCd, Pb, Ni, Cr, Cu及びZnの併行試験

試料名			Cd	Pb	Ni	Cr	Cu	Zn
下水汚泥肥料	平均値 ¹⁾	(mg/kg)	2.14	86.4	86.7	80.8	929.7	1278.6
	標準偏差	(mg/kg)	0.09	0.79	1.05	0.69	5.11	1.23
	相対標準偏差	(%)	4.1	0.9	1.2	0.9	0.6	0.1
し尿汚泥肥料	平均値 ¹⁾	(mg/kg)	1.06	6.92	22.9	38.0	157.3	638.8
	標準偏差	(mg/kg)	0.01	0.23	0.34	0.45	1.02	3.68
	相対標準偏差	(%)	1.3	3.3	1.5	1.2	0.6	0.6
工業汚泥肥料	平均値 ¹⁾	(mg/kg)	3.30	17.2	163.6	381.8	38.6	583.8
	標準偏差	(mg/kg)	0.05	0.30	1.61	9.51	0.71	13.4
	相対標準偏差	(%)	1.6	1.7	1.0	2.5	1.8	2.3
混合汚泥肥料	平均値 ¹⁾	(mg/kg)	1.38	18.4	21.3	20.3	614.1	539.3
	標準偏差	(mg/kg)	0.03	0.33	0.37	0.27	6.65	1.91
	相対標準偏差	(%)	2.1	1.8	1.7	1.4	1.1	0.4
焼成汚泥肥料	平均値 ¹⁾	(mg/kg)	2.75	46.4	77.8	102.2	1092.7	1710.5
	標準偏差	(mg/kg)	0.02	0.95	0.91	2.15	13.0	12.8
	相対標準偏差	(%)	0.8	2.1	1.2	2.1	1.2	0.7
汚泥発酵肥料	平均値 ¹⁾	(mg/kg)	1.60	28.7	87.7	65.4	504.6	829.6
	標準偏差	(mg/kg)	0.03	0.92	2.25	1.58	7.18	8.21
	相対標準偏差	(%)	1.8	3.2	2.6	2.4	1.4	1.0

1) 3点併行で測定して得られた値の平均値

3) 定量下限の確認

ICP-AES による Cd, Pb, Ni, Cr, Cu, 及び Zn の定量下限値について, 7 点併行で測定した値の標準偏差の 10 倍を定量下限値として確認を行った. Cd, Pb, Ni 及び Cr については, 各元素が公定規格で定める含有を許される有害成分の最大量(以下規制値)の 1/10 程度を含有する汚泥発酵肥料 1 点を用いて検討した. Cu 及び Zn については, 農林水産省告示⁵⁾で保証票に記載が必要となる濃度 (Cu 300 mg/kg, Zn 900 mg/kg) から, 1/10 程度となるよう調製して測定した. 調製には大豆油かす (Cu 0.15 mg/kg, Zn 0.58 mg/kg を含有) をマトリックスとして, 汚泥発酵肥料 0.5 g に対し大豆油かすを 4.5 g 加えて 2.4) (1) に示した方法により分解した. 各元素の平均値, 標準偏差及び定量下限値について表 4 に示した. 本法の定量下限値は, Cd が 0.2 mg/kg, Pb が 5 mg/kg, Ni が 8 mg/kg, Cr が 4 mg/kg, Cu が 3 mg/kg, Zn が 8 mg/kg と推定された.

表4 定量下限確認試験の結果

元素	規制値等	平均値 ¹⁾	標準偏差	定量下限値 ²⁾
		(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
Cd	5	0.12	0.02	0.2
Pb	100	2.59	0.50	5.0
Ni	300	8.38	0.76	7.6
Cr	500	10.21	0.43	4.3
Cu	300	5.27	0.34	3.4
Zn	900	15.21	0.75	7.5

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

4. まとめ

ICP-AES による汚泥肥料中の Cd, Pb, Ni, Cr, Cu, 及び Zn の測定について、精度良く測定する方法を検討した。ICP-AES による標準添加法と従来の原子吸光測光法とで測定値を比較したところ、いずれの元素も相関係数は 0.990 以上であり、両法間に良好な相関性が認められた。

併行精度についても各汚泥肥料及び各元素で良好な結果が得られた。定量下限値は、Cd, Pb, Ni, Cr は規制値の 1/10 以下まで定量可能と推定され、Cu, Zn については、生産業者保証票に記載が必要となる含有量の 1/100 付近まで定量可能と推定された。標準添加法は、1 試料の測定に 2~3 点の標準添加試料が必要となるため、試料調製に時間を要するが、汚泥肥料のようにマトリックスの多い試料を他元素同時測定するには有効な方法であると考えられる。

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件, 昭和 61 年 2 月 22 日, 農林水産省告示第 284 号, 改正平成 12 年 8 月 31 日, 農林水産省告示第 1161 号 (2000)
- 2) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992 年版), p.179~180, 日本肥糧検定協会, 東京 (1992)
- 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/sub9.html>>
- 4) JIS K 0557, 用水・排水の試験に用いる水 (1998)
- 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件, 平成 12 年 1 月 27 日農林水産省告示第 96 号 (2000)

**Simultaneous Determination of Cadmium, Lead, Nickel, Chromium, Copper and
Zinc in Sludge Fertilizer using Inductively Coupled Plasma-Atomic
Emission Spectrometry (ICP-AES)**

Masahiro ECHI¹, Tomoe INOUE², Megumi TABUCHI³, Tetuya NOMURA⁴

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

² Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center
(Now) Food Labeling Monitoring Department

³ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center
(Now) Okayama Prefectural Technology Center for Agriculture, Forestry, and Fisheries

⁴ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center

This research examined the measurement method of heavy metals using the ICP-AES in the sludge fertilizer. The measured heavy metal is cadmium, lead, nickel, chromium, copper and zinc. This examination uses six kinds of sludge fertilizer, and they are produced from sewage sludge, human waste sludge, industrial sludge, mixing sludge, calcining sludge and composting sludge. Forty nine sludge fertilizers were measured by the standard addition method of ICP-AES and the calibration curve method of atomic absorption method. Both methods had similar results. The correlation coefficient was cadmium 0.996, lead 0.993, nickel 0.995, chromium 0.991, copper 0.997 and zinc 0.995. The relative standard deviation choose one sample of each from six kinds of sludge at random, and it was analyzed in three parallel by the ICP-AES. The relative standard deviation is from 0.1 to 4.1, respectively. The determination limit was 10 times the standard deviation. It was estimated cadmium 0.2mg/kg, lead 5mg/kg, nickel 8mg/kg, chrome 4mg/kg, copper 3mg/kg and zinc 8mg/kg. Standard addition method is cumbersome because it takes time for sample preparation. But, it is assumed to be an effective way to accurately measure the sludge fertilizer.

Key words ICP-AES, sludge fertilizer, standard addition method, matrix effect

(Research Report of Fertilizer, 4, 30~35, 2011)

6 液体クロマトグラフトンデム型質量分析計(LC/MS/MS)による

液状肥料中の農薬の同時測定

八木寿治¹, 山西正将¹, 白井裕治¹

キーワード 農薬, 家庭園芸用複合肥料, 液状複合肥料, 一斉分析法, 液体クロマトグラフトンデム型質量分析計

1. はじめに

近年, 輸入された液状の家庭園芸用複合肥料に混入が認められていない農薬成分が確認される事例が頻発し, 農林水産省では, これら農薬成分の混入は肥料取締法上, 異物混入として指導等を行っているところである. 過去に混入が認められた事例から, 混入危険性の高い農薬成分として, アバメクチン, イベルメクチン, エプリノメクチン, ロテノン, ピペロニルブトキシド及びピレトリンの6種類が挙げられ, 対策が検討されている. 現在, 分析法としてはこれら農薬成分の一部を対象とし, 食品や飼料中の分析法^{1~5)}は構築されているが, 肥料中での分析法は確立されておらず, 分析法開発は急務となっている. このため, 今般, 厚生労働省より通知された分析法(通知分析法)¹⁾, 飼料分析基準⁵⁾及びLC/MS/MS²⁾法を参考に液状の家庭園芸用複合肥料及び液状複合肥料にも適用範囲を拡大し, 当該農薬成分の迅速かつ簡便な一斉分析法の確立を検討し, 良好な成績を得たのでその概要を報告する.

なお, 食品中の残留基準値⁶⁾としてはアバメクチンは農産物においてはアバメクチン B1a, アバメクチン B1b, 8,9-Z-アバメクチン B1a 及び 8,9-Z-アバメクチン B1b の総和で, 畜水産物においてはアバメクチン B1a, 8,9-Z-アバメクチン B1a の総和で規制がなされている. またイベルメクチンは主成分である 22, 23-ジヒドロアベルメクチン B1a(別名イベルメクチン B1a), エプリノメクチンも主成分であるエプリノメクチン B1a, ピレトリンにおいてはピレトリン I 及びピレトリン II の総和で規制がなされている. しかしながら, 通知分析法¹⁾においては分析対象成分としてはアバメクチン B1a, イベルメクチン B1a, エプリノメクチン B1a, ピレトリン I 及びピレトリン II を用いて定量下限の確認等がされていること, 及び現在, この 5 分析対象成分以外の標準品の入手も困難なことから, これら分析対象成分にロテノン, ピペロニルブトキシドを加えて同時測定法を検討した.

2. 材料及び方法

1) 試料

流通している液状の家庭園芸用複合肥料及び液状複合肥料をそのまま分析用試料とした.

2) 分析対象成分

アバメクチン: アバメクチン B1a

イベルメクチン: 22, 23-ジヒドロアベルメクチン B1a(別名イベルメクチン B1a)

エプリノメクチン: エプリノメクチン B1a

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

ロテノン: ロテノン

ピペロニルブトキシド: ピペロニルブトキシド

ピレトリン: ピレトリン I 及びピレトリン II

3) 試薬等の調製

(1) 各農薬標準液: アバメクチン標準品(純度 99.2 % (内アバメクチン B1a: 92.3 %, アバメクチン B1b: 6.9 %), 林純薬工業), イベルメクチン標準品(純度 96.0 %, Dr.Ehrenstorfer GmbH), エプリノメクチン B1a 標準品(純度 99.9 %, 林純薬工業), ピレトリン標準品(純度 56.6 % (内ピレトリン I : 31.6 %, ピレトリン II : 25.0 %), 和光純薬工業), ロテノン標準品(純度 93.8%, Dr.Ehrenstorfer GmbH) 及びピペロニルブトキシド標準品(純度 92.5 %, Dr.Ehrenstorfer GmbH) 10 mg をそれぞれ正確に量って 100 mL の全量フラスコに入れ, メタノールを加えて溶かし, 更に標線まで同溶媒を加えて各標準原液を調製した(この液 1 mL は各農薬を 100 µg (ただし, ピレトリンに関してはピレトリン I・II の含量として 100 µg) を含有する.).

(2) 混合標準液: 各標準原液 10 mL を 100 mL の全量フラスコに入れ, 更に標線までメタノールを加えて混合標準原液を調製した(この液 1 mL は各農薬を 10 µg (ただし, ピレトリンに関してはピレトリン I・II の含量として 10 µg) を含有する.). 使用に際して, 混合標準原液の一定量をメタノールで正確に希釈し, 1 mL 中に各農薬としてそれぞれ 1~1,000 ng (ただし, ピレトリンに関してはピレトリン I・II の含量として 1~1,000 ng) を含有する混合標準液を調製した.

(3) 最終溶液調製用及び標準液調製用メタノールは LC/MS 用, 溶離液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.

(4) 水: 水精製装置 (ADVANTEC AQUARIUS PWE-500) で精製した JIS K 0557 に規定する A3 相当の水を用いた.

4) 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 2.1 mm, 長さ 100 mm, 粒径 1.8 µm)

(2) 超音波発生器: AS ONE US-4R (発信周波数: 40 kHz, 出力: 160 W)

(3) ロータリーエバポレーター: BÜCHI R-200

(4) 多孔性けいそう土カートリッジカラム: Varian Chem Elut (5 mL 容)

(5) グラファイトカーボン-NH₂ 積層カートリッジカラム

: Supelco Envi-carb/LC-NH₂ (500 mg/500 mg, 6 mL 容)

5) 試験操作

(1) 抽出

分析試料 5.00 g 相当量を 10 mL の全量フラスコに入れ, アセトニトリル 3 mL を同全量フラスコに加え, 標線まで水を加えてよく振り混ぜた. 次に, 超音波発生器を用いて 5 分間超音波処理をし抽出液とした.

(2) 精製1

抽出液 5 mL を正確に多孔性けいそう土カートリッジカラムに入れ, 5 分間保持させた. 100 mL のなすフラスコを同カートリッジカラムの下に置き, 酢酸エチル 5 mL ずつ 4 回, 順次同カートリッジカラムに加え, 液面が充てん剤の上端に達するまで溶出させた. 溶出液を 40 °C 以下の水浴上でほとんど乾固するまで減圧濃縮

した後、窒素ガスを送って乾固し、アセトニトリル-トルエン(3+1) 2 mL を加えて残留物を溶かした。当該溶液を精製 2 に供する試料溶液とした。

(3) 精製 2

グラファイトカーボン-NH₂ 積層カートリッジカラムを、予めアセトニトリル-トルエン(3+1) 10 mL で洗浄した。100 mL のなすフラスコを同カートリッジカラムの下に置き、試料溶液を同カートリッジカラムに入れ、容器をアセトニトリル-トルエン(3+1) 5 mL ずつで 5 回洗浄し、洗液を順次同カートリッジカラムに加え、液面が充てん剤の上端に達するまで流出させた。流出液を 40 °C 以下の水浴上でほとんど乾固するまで減圧濃縮した後、窒素ガスを送って乾固し、メタノール 5 mL を正確に加えて残留物を溶かした。溶解液の一定量をメタノールで正確に 5 倍希釈して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。)に供する試料溶液とした。

(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

試料溶液及び混合標準液各 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: 0.1mmol/L ぎ酸アンモニウム溶液-0.1%ぎ酸溶液(1+1) B: 0.1%ぎ酸アセトニトリル溶液
グラジエント	0 min (50 %B) → 15 min (95 %B) → 20 min (98 %B) → 30 min (50 %B)
流速	0.2 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 ₂ (800 L/h)
コーンガス	Ar (50 L/h)
イオン源温度	120 °C
デソルベーション温度	400 °C
キャピラリー電圧	3.0 kV
コーン電圧	表2のとおり
コリジョンエネルギー	表2のとおり
モニターイオン	表2のとおり

表2 モニターイオン等

農薬名	プリカーサー イオン (<i>m/z</i>)	プロダクトイオン (定量用) (<i>m/z</i>)	プロダクトイオン (確認用) (<i>m/z</i>)	コーン電圧 (V)	コリジョン エネルギー (eV)
アバメクチンB1a	891	305	567	20	25
イベルメクチンB1a	893	307	551	25	25
エプリノメクチンB1a	915	186	298	20	20
ロテノン	395	213	192	35	25
ピペロニルブトキシド	356	177	147	20	15
ピレトリン I	329	161	133	20	10
ピレトリン II	373	161	133	20	10

(5) 計算

得られた SRM クロマトグラムから各農薬のピーク面積又は高さを求めて検量線を作成し、試料中の各農薬量を算出した。

なお、定量法の概要を図 1 に示した。

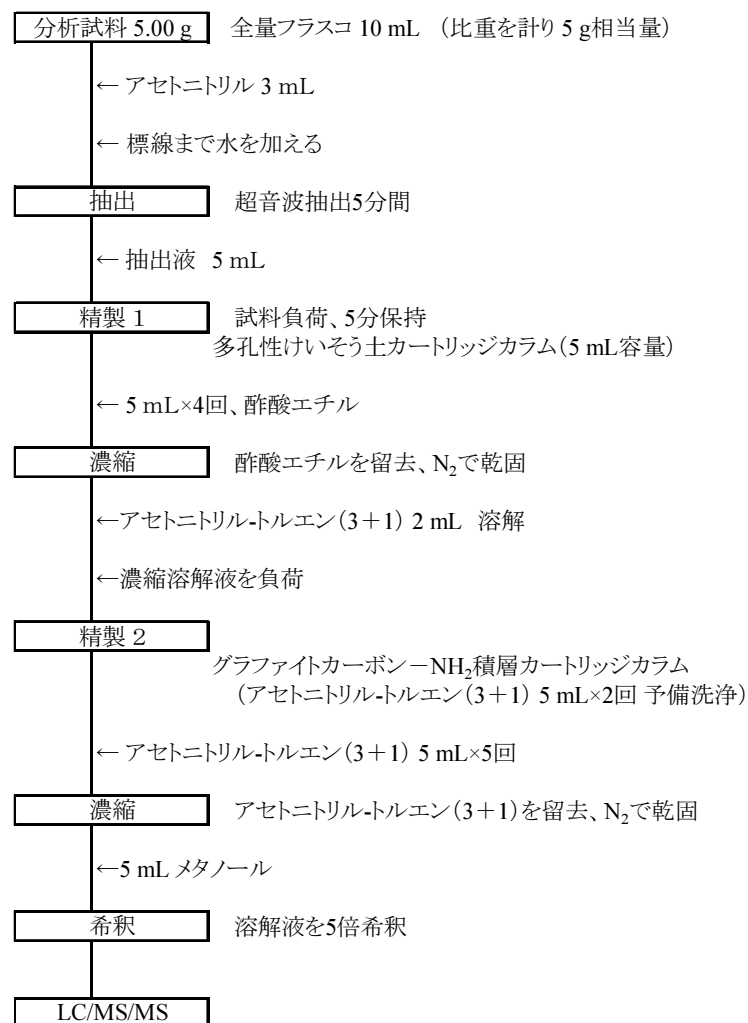


図 1 肥料中の農薬の一斉分析法フロー

3. 結果および考察

1) 試料の精製及びタンデム型質量分析計測定条件の検討

LC/MS/MS に供するための試料の精製は通知分析法¹⁾「GC/MS による農薬等の一斉試験法(農作物)」及び飼料分析基準⁵⁾「農薬のガスクロマトグラフ質量分析計による一斉分析法」を参考に、LC 条件に関しては井之上ら²⁾の条件を参考に、MS/MS における質量条件は Waters 製のソフト Quan Optimize を使用して各農薬の最適モニター質量数及びコーン電圧等を調査し、確定を行った。確定したモニター質量数はアバメクチン B1a, イベルメクチン B1a, エプリノメクチン B1a 及びロテノンに関しては過去に検討され採用されたモニター質量数^{2,7,8)}と一致した。また, B. Wittrig ら⁹⁾は定量用と確認用の二種類のプロダクトイオンを質量条件として示しているが, ピレトリン I は B. Wittrig ら⁹⁾の結果と一致した。ピレトリン II 及びピペロニルブトキシドは一種類のみ一致した。これは質量部における印加電圧やイオン源等の温度条件が異なるためと考えられた。

2) 検量線の作成

2.3) の(1)及び(2)に従って調製した混合標準液を 5 μ 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、ピレトリン I は 0.0028~2.8 ng, ピレトリン II は 0.0022~2.2 ng, ピペロニルブトキシドは 0.005~2.5 ng, それ以外の各農薬においては 0.005~5 ng の範囲で直線性を示した。

3) 多孔性けいそう土カートリッジカラムの溶出画分の検討

多孔性けいそう土カートリッジカラムについて溶出液の溶出画分に関する検討を行った。

各農薬として 1 mL 中にそれぞれ 2 μ g (ピレトリンに関してはピレトリン I・II の含量として 2 μ g) を含有する混合標準液を調製し、この液 1 mL を 100 mL のなす形フラスコに正確に入れ、窒素ガスを送って乾固した。水約 5 mL を加えて残留物を溶かし、2.5) の(2)の精製 1 に従い、酢酸エチルによる溶出画分の確認を行った。

その結果、表 3 のとおり、各農薬は 0~20 mL に溶出し、それ以降の画分には溶出されなかった。以上の結果から、本法では酢酸エチル 20 mL で溶出することとした。

表3 多孔性けいそう土カートリッジカラムにおける溶出画分 (%)

農薬名	溶出画分 ^{a)}				合計
	0~10 mL	~15 mL	~20 mL	~25 mL	
アバメクチンB1a	84	14	3	0	101
イベルメクチンB1a	81	13	1	0	95
エプリノメクチンB1a	80	18	8	0	106
ロテノン	87	16	0	0	104
ピペロニルブトキシド	99	6	0	0	105
ピレトリン I	80	17	7	0	104
ピレトリン II	85	14	3	0	102

a) $n=2$ の平均回収率

4) グラファイトカーボン-NH₂ 積層カートリッジカラムの流出画分の検討

グラファイトカーボン-NH₂ 積層カートリッジカラムについて負荷・洗浄液及び流出液の流出画分に関する検討を行った。

各農薬として 1 mL 中にそれぞれ 2 µg (ピレトリンに関してはピレトリン I・II の含量として 2 µg) を含有する混合標準液を調製し、この液 1 mL を 100 mL のなす形フラスコに正確に入れ、窒素ガスを送って乾固した。アセトニトリル-トルエン (3+1) 約 2 mL を加えて残留物を溶かし、この液を 2.5) の (3) の精製 2 に従い、アセトニトリル-トルエン (3+1) による流出画分の確認を行った。

その結果、表 4 のとおり、各農薬は 0~25 mL に流出し、それ以降の画分には流出されなかった。以上の結果から、本法ではアセトニトリル-トルエン (3+1) 25 mL で流出することとした。

表4 グラファイトカーボン-NH₂積層カートリッジカラムにおける流出画分 (%)

農薬名	流出画分 ^{a)}					合計
	0~10 mL	~15 mL	~20 mL	~25 mL	~30 mL	
アバメクチンB1a	16	76	9	0	0	101
イベルメクチンB1a	37	67	0	0	0	104
エプリノメクチンB1a	9	77	19	10	0	114
ロテノン	96	3	0	0	0	99
ピペロニルブトキシド	114	0	0	0	0	114
ピレトリン I	93	5	0	0	0	98
ピレトリン II	103	0	0	0	0	103

a) n=2の平均回収率

5) 希釈操作の検討

液状の家庭園芸用複合肥料と液状複合肥料に各農薬としてそれぞれ 400 µg/kg 相当量 (ピレトリンに関してはピレトリン I・II の含量として 400 µg/kg 相当量) を添加し、2.5) に従い 5 倍希釈操作の前まで調製した溶液と当該溶液を 5 倍希釈した最終調製溶液とを比較し、希釈操作の必要性の有無に関する確認を行った。結果を表 5 に示した。一般にイオン化抑制効果が存在すると回収率が低下するが、それを回避するには、希釈操作が有効であるとされている^{10,11)}。

各農薬について Welch の *t* 検定を有意水準 5%で行ったところ、液状の家庭園芸用複合肥料中のエプリノメクチン B1a、ピペロニルブトキシド及びピレトリン I、液状複合肥料中のエプリノメクチン B1a 及びピレトリン I に関して有意差が認められた。有意差が認められた農薬のうち、液状の家庭園芸用複合肥料中のピペロニルブトキシドは希釈操作により回収率の低下が認められたが、液状の家庭園芸用複合肥料及び液状複合肥料中のエプリノメクチン B1a 及びピレトリン I は回収率の向上が認められた。回収率の低下よりも向上がみられた農薬の方が多く、また、回収率の低下の幅よりも向上の幅の方が大きいことから、当該結果を考慮し希釈操作を行うこととした。

表5 希釈操作の検討

肥料種類	農薬名	添加量 ^{a)} ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回収率 ^{b)} (%)	回収率(5倍希釈後) ^{b)} (%)
家庭園芸用複合肥料	アバメクチンB1a	400	96.0	95.5
	イベルメクチンB1a	400	94.7	91.7
	エプリノメクチンB1a	400	89.3	102.1
	ロテノン	400	84.2	79.7
	ピペロニルブトキシド	400	96.8	90.4
	ピレトリン I	223 ^{a)}	88.2	103.6
	ピレトリン II	177 ^{a)}	99.6	102.7
液状複合肥料	アバメクチンB1a	400	100.2	99.5
	イベルメクチンB1a	400	102.8	102.3
	エプリノメクチンB1a	400	83.5	92.3
	ロテノン	400	103.0	96.8
	ピペロニルブトキシド	400	110.9	100.4
	ピレトリン I	223 ^{a)}	89.8	103.1
	ピレトリン II	177 ^{a)}	97.3	88.0

a) ピレトリンはピレトリン I・II の含量として400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 相当量を添加

b) $n=3$ の平均回収率

6) マトリックスの検討

液状の家庭園芸用複合肥料(3種類)及び液状複合肥料(2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。

各農薬を100 ng/mL含有する標準液(ピレトリンに関してはピレトリン I・IIの含量として100 ng/mL)と、液状の家庭園芸用複合肥料及び液状複合肥料に関して2.5)に従い調製した溶液に各農薬が100 ng/mL相当量(ピレトリンに関してはピレトリン I・IIの含量として100 ng/mL相当量)の濃度になるように標準液を添加した溶液とを比較しマトリックスによる各農薬の増感・減感効果の有無の確認を行った。結果を表6に示した。

標準液と、最終調製液に標準液を添加した溶液において、各農薬について Welch の t 検定を有意水準5%で行ったところ、液状の家庭園芸用複合肥料中では有意差は認められなかったが、液状複合肥料中のアバメクチン B1a, イベルメクチン B1a, エプリノメクチン B1a 及びピペロニルブトキシドでは有意差が認められた。これは液状の家庭園芸用複合肥料に比べて液状複合肥料は規格上、窒素,りん酸,加里等の含有量が多いため、主に試料溶液中のマトリックスによる増感効果が表れた結果であると考えられた。

なお、増感効果の割合は数%と小さいものであり定量に影響を及ぼすことは少ないと考えられ、また更なる希釈操作によるマトリックスの影響の回避は定量下限・検出下限の関係上困難であるため、当該検討結果を踏まえた試料溶液の調製操作にかかる変更は行わなかった。

表6 増感・減感効果の有無の確認

肥料種類	農薬名	設定溶液濃度 ^{a)} (ng/mL)	標準液測定値 ^{b)} (ng/mL)	試料溶液測定値 ^{b)c)} (ng/mL)
家庭園芸用複合肥料	アバメクチンB1a	100	101.4	105.3
	イベルメクチンB1a	100	100.4	104.0
	エプリノメクチンB1a	100	101.0	103.1
	ロテノン	100	105.4	106.3
	ピペロニルブトキシド	100	104.6	108.1
	ピレトリン I	56 ^{a)}	58.6	60.4
	ピレトリン II	44 ^{a)}	45.4	45.4
液状複合肥料	アバメクチンB1a	100	101.4	106.4
	イベルメクチンB1a	100	100.4	107.7
	エプリノメクチンB1a	100	101.0	106.7
	ロテノン	100	105.4	107.7
	ピペロニルブトキシド	100	104.6	110.7
	ピレトリン I	56 ^{a)}	58.6	61.4
	ピレトリン II	44 ^{a)}	45.4	46.4

a) ピレトリンはピレトリン I・II の含量として100 ng/mL

b) $n=3$ の平均回収率

c) 試料溶液に標準液を添加したもの

7) 添加回収試験

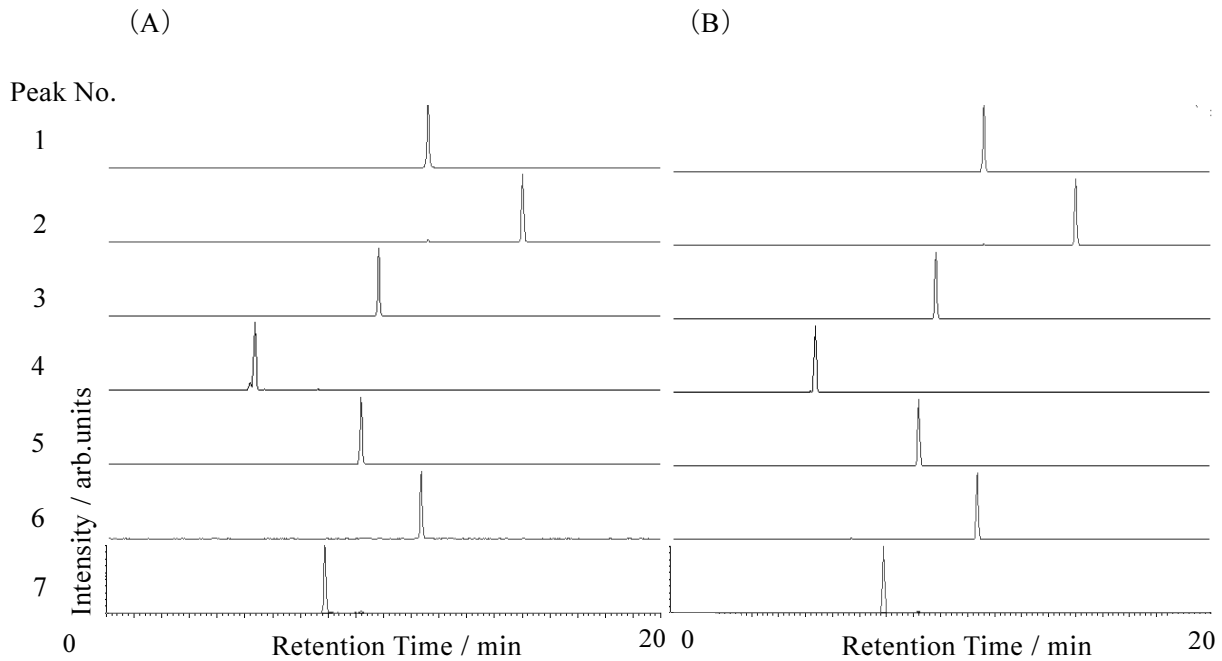
液状の家庭園芸用複合肥料(3種類)及び液状複合肥料(2種類)に、各農薬としてそれぞれ400及び4,000 µg/kg相当量(ピレトリンに関してはピレトリン I・II の含量として400 µg/kg または4,000 µg/kg相当量)添加し、本法に従って3点併行分析を行い、得られたその平均回収率、標準偏差及び併行相対標準偏差を表7に示した。各農薬の平均回収率は77.0~107.9%, それらの相対標準偏差(RSD)は0.1~9.1%であり、良好な回収率及び併行精度が得られた。

なお、混合標準液及び添加回収試験で得られた液状の家庭園芸用複合肥料におけるSRMクロマトグラムの一例を図2に示した。

表 7 添加回収試験結果

肥料種類	農薬名	添加量 ^{a)} ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回収率 ^{c)} (%)	標準偏差 (%)	併行相対標準偏差 (%)
家庭園芸用複合肥料1	アバメクチンB1a	400	98.6	8.7	8.8
		4000	91.8	4.0	4.4
	イベルメクチンB1a	400	97.3	6.6	6.8
		4000	96.1	1.4	1.4
	エプリノメクチンB1a	400	96.1	0.9	1.0
		4000	88.1	3.3	3.7
	ロテノン	400	90.7	0.4	0.4
		4000	91.5	2.7	3.0
	ピペロニルブトキシド	400	95.3	1.3	1.3
		4000	104.5	3.0	2.9
	ビレトリン I	223 ^{a)}	99.1	0.7	0.7
		2233 ^{b)}	88.9	2.5	2.8
ビレトリン II	177 ^{a)}	93.9	1.0	1.0	
	1767 ^{b)}	89.9	0.7	0.8	
家庭園芸用複合肥料2	アバメクチンB1a	400	87.9	4.2	4.8
		4000	90.2	2.4	2.6
	イベルメクチンB1a	400	87.5	7.9	9.1
		4000	92.8	2.0	2.2
	エプリノメクチンB1a	400	92.6	4.0	4.4
		4000	85.9	3.5	4.1
	ロテノン	400	89.8	5.6	6.3
		4000	88.4	1.9	2.1
	ピペロニルブトキシド	400	96.2	2.4	2.5
		4000	100.5	2.7	2.7
	ビレトリン I	223 ^{a)}	97.3	5.4	5.5
		2233 ^{b)}	85.9	4.0	4.6
ビレトリン II	177 ^{a)}	95.7	4.3	4.5	
	1767 ^{b)}	88.8	1.2	1.3	
家庭園芸用複合肥料3	アバメクチンB1a	400	98.8	4.5	4.6
		4000	93.6	2.8	3.0
	イベルメクチンB1a	400	90.1	3.3	3.7
		4000	102.3	3.3	3.2
	エプリノメクチンB1a	400	89.6	1.6	1.7
		4000	94.1	0.1	0.1
	ロテノン	400	86.5	1.3	1.5
		4000	97.2	0.9	0.9
	ピペロニルブトキシド	400	91.4	1.9	2.0
		4000	98.2	2.0	2.0
	ビレトリン I	223 ^{a)}	90.0	1.3	1.4
		2233 ^{b)}	92.5	1.8	2.0
ビレトリン II	177 ^{a)}	90.0	3.6	4.0	
	1767 ^{b)}	94.2	0.8	0.9	
液状複合肥料1	アバメクチンB1a	400	93.2	3.0	3.2
		4000	100.9	3.0	3.0
	イベルメクチンB1a	400	97.4	2.3	2.4
		4000	98.4	1.2	1.2
	エプリノメクチンB1a	400	94.3	2.4	2.6
		4000	96.5	0.7	0.7
	ロテノン	400	85.6	4.7	5.5
		4000	96.5	0.7	0.7
	ピペロニルブトキシド	400	96.8	1.6	1.7
		4000	99.1	0.8	0.9
	ビレトリン I	223 ^{a)}	90.4	2.7	3.0
		2233 ^{b)}	97.9	1.6	1.6
ビレトリン II	177 ^{a)}	93.8	3.5	3.8	
	1767 ^{b)}	96.9	1.1	1.1	
液状複合肥料2	アバメクチンB1a	400	98.7	1.5	1.5
		4000	89.2	0.5	0.5
	イベルメクチンB1a	400	103.2	2.8	2.7
		4000	84.5	3.4	4.0
	エプリノメクチンB1a	400	87.2	0.8	0.9
		4000	84.6	2.0	2.4
	ロテノン	400	103.4	4.6	4.5
		4000	90.2	2.0	2.2
	ピペロニルブトキシド	400	107.9	1.8	1.6
		4000	100.8	3.3	3.3
	ビレトリン I	223 ^{a)}	90.7	2.8	3.1
		2233 ^{b)}	77.0	6.8	8.8
ビレトリン II	177 ^{a)}	99.5	3.7	3.7	
	1767 ^{b)}	82.3	3.7	4.5	

a) ビレトリンはビレトリン I・II の含量として400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 相当量を添加b) ビレトリンはビレトリン I・II の含量として4000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 相当量を添加c) $n=3$ の平均回収率



Peak No.1: アバメクチン B1a
 No.2: イベルメクチン B1a
 No.3: エプリノメクチン B1a
 No.4: ロテノン
 No.5: ピペロニルブトキシド
 No.6: ピレトリン I
 No.7: ピレトリン II

図 2 添加回収試験で得られた SRM クロマトグラムの一例

- (A) 混合標準液(各農薬として 2,500 pg 相当量)
 (ピレトリンに関してはピレトリン I・II の含量として 2,500 pg 相当量)
 (B) 試料溶液(液状の家庭園芸用複合肥料, 試料中 400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 相当量添加)
 (ピレトリンに関してはピレトリン I・II の含量として 400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 相当量)

8) 定量下限及び検出下限

液状の家庭園芸用複合肥料及び液状複合肥料を用いて、分析試料中の各農薬の含有量としてそれぞれ 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ピレトリンに関してはピレトリン I・II の含量として 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$) になるように添加した 7 点併行試験を実施し、各農薬の定量下限及び検出下限の確認試験を行った結果を表 8-1 及び表 8-2 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¹²⁾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 3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 程度と推定された。

表8-1 液状の家庭園芸用複合肥料中の各農薬の定量下限の確認 (μg/kg)

農薬名	含有量 ^{a)}	平均定量値 ^{c)}	標準偏差	定量下限 ^{d)}	検出下限 ^{e)}
アバメクチンB1a	10	9.6	0.7	7	3
イベルメクチンB1a	10	9.6	0.4	4	1
エプリノメクチンB1a	10	9.9	0.3	3	1
ロテノン	10	9.7	0.4	4	1
ピペロニルブトキシド	10	9.5	0.3	3	1
ピレトリン I	5.6 ^{b)}	5.1	0.3	3	1
ピレトリン II	4.4 ^{b)}	4.2	0.2	2	1

a) 各農薬の含有量

b) ピレトリンはピレトリン I・II の含量として10 μg/kg相当量を添加

c) 7点併行試験の平均値

d) 標準偏差×10

e) 標準偏差×2×t(n-1,0.05)

表8-2 液状複合肥料中の各農薬の定量下限の確認 (μg/kg)

農薬名	含有量 ^{a)}	平均定量値 ^{c)}	標準偏差	定量下限 ^{d)}	検出下限 ^{e)}
アバメクチンB1a	10	10.6	0.6	6	2
イベルメクチンB1a	10	10.7	0.5	5	2
エプリノメクチンB1a	10	10.6	0.5	5	2
ロテノン	10	9.0	0.5	5	2
ピペロニルブトキシド	10	9.3	0.2	2	1
ピレトリン I	5.6 ^{b)}	4.6	0.4	4	2
ピレトリン II	4.4 ^{b)}	3.9	0.3	3	1

※脚注a)～e)は表8-1を参照

4. まとめ

肥料中の農薬の一斉分析法にかかる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) 分析操作中で使用する二種類の精製カートリッジに関して、溶出・流出液の溶出・流出画分を検討した結果、溶出・流出液量は多孔性けいそう土カートリッジカラムは 20 mL、グラファイトカーボン-NH₂ 積層カートリッジカラムは 25 mL が適当であった。
- 2) ピーク面積又は高さを用いて検量線を作成したところ、ピレトリン I は 0.0028~2.8 ng、ピレトリン II は 0.0022~2.2 ng、ピペロニルブトキシドは 0.005~2.5 ng、それ以外の各農薬は 0.005~5 ng の範囲で直線性を示した。
- 3) 3種類の液状の家庭園芸用複合肥料及び2種類の液状複合肥料について本法に従って各農薬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。
- 4) 3種類の液状の家庭園芸用複合肥料及び2種類の液状複合肥料について各農薬の含有量が、400 μg/kg 及び 4,000 μg/kg (ピレトリンに関してはピレトリン I・II の含量として 400 μg/kg 及び 4,000 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 77.0~107.9 %、その併行精度は相対標準

偏差(RSD)として9.1%以下であった。

- 5) 本法における液状の家庭園芸用複合肥料及び液状複合肥料中の各農薬の定量下限及び検出下限は10 µg/kg程度及び3 µg/kg程度と推定された。

これらのことから、2010年度肥料等技術検討会の審議を受け、肥料等試験法(2011)に収載された¹³⁾。

文 献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知:食品に残留する農薬,飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について,平成17年1月24日,食安発第0124001号(2005)
最終改正 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知:平成22年10月28日,食安発第1028第3号(2010)
- 2) 井之上浩一,吉見幸子,日野知証,岡尚男:LC/ESI-MS/MSによる畜水産物中の大環状ラクトン寄生虫駆除剤の一斉分析法,食品衛生学雑誌,51,1~9(2010)
- 3) H.Kobayashi, O.Matano and S.Goto:J.Pesticide Sci., 5, 89~92(1980)
- 4) 坂本美穂,竹葉和江,笹本剛生,草野友子,林洋,金井節子,神田真軌,永山敏廣,森謙一郎:LC-FL及びLC-MS/MSによる食肉中のイベルメクチン,エプリノメクチン,ドラメクチン及びモキシデクチンの分析,東京都健康安全研究センター研究年報,60,139~145(2009)
- 5) 農林水産省消費・安全局長通知:飼料分析基準の制定について,平成20年4月1日,19消安第14729号(2008)
最終改正 農林水産省消費・安全局長通知:平成22年6月4日,22消安第1227号(2010)
- 6) 厚生省告示:食品,添加物等の規格基準,昭和34年12月28日,厚生省告示第370号(1959)
最終改正 厚生労働省告示:平成20年11月27日,厚生労働省告示第529号(2008)
- 7) C. T. Yang, D. Ghosh, J. Beck, J. K. Humphries, K. Akervik, K. J. McHale, C. Gu:Screening for 250 Pesticides in Orange Oil and Ginseng Extract by LC-MS/MS Using TraceFinder Software, Thermo Fisher Scientific Application Note, 477, 1~8(2009)
- 8) X. Dun-ming, Z. Yu, L. Li-yi, Z. Zhi-gang, Z. Jin, L. Sheng-yu, Y. Fang, H. Peng-ying: Determination of Rotenone Residues in Foodstuffs by Solid-Phase Extraction(SPE)and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry(LC-MS/MS), Agricultural Sciences in China, 9, (2010)
- 9) B. Wittrig, A. Schreiber:Comprehensive Pesticide Residue Analysis by LC/MS/MS Using an Ultra Aqueous C18 column, Applied Biosystems/MDS Analytical Technologies(2010)
- 10) 山辺真一,肥塚加奈江,山本淳,田邊英子,今中雅章:LC/MS/MSによる柑橘類中の残留農薬測定におけるイオン化抑制,岡山県環境保健センター年報,30,123~126(2006)
- 11) 畑野和広:LC/MS/MSによる食品分析,環境管理,37,22~30(2008)
- 12) 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),平成20年3月,8~11(2008)
- 13) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法(2011)
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub9.html>>

Simultaneous Determination of Agricultural Chemicals in Fluid Fertilizer by Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS)

Toshiharu YAGI¹, Masayuki YAMANISHI¹ and Yuji SHIRAI¹

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

An analytical method for simultaneous determination of agricultural chemicals (abamectin, ivermectin, eprinomectin, rotenone, piperonylbutoxide and pyrethrin) in fluid fertilizer (fluid home garden-use mixed fertilizer and fluid mixed fertilizer) by liquid chromatography electrospray ionization-tandem mass spectrometry (LC/ESI-MS/MS) was developed. The fluid fertilizer that contains agricultural chemicals was purified with macroporous diatomaceous earth cartridge column and graphite carbon/aminopropyl – silanized silica gel column, and analyzed by LC/ESI-MS/MS. The LC separation was carried out on a C18 column using solvent gradient with formic acid ammonium solution (0.1 mmol/L) – formic acid solution (0.1 v/v%) [1+1] and formic acid acetonitrile solution (0.1 v/v%) 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 fluid mixed fertilizer and 3 kinds of fluid home garden-use mixed fertilizer) spiked with each agricultural chemicals at 400 and 4000 µg/kg, the mean recoveries and the relative standard deviations (RSD) were 77.0~107.9 % and 0.1~9.1 %, respectively. On the basis of 7 replicate measurements of spiked samples, the LOQ values were 10 µg/kg in the fluid home garden-use mixed fertilizer and fluid mixed fertilizer. Those results indicated that the developed method was valid for the determination of six kinds of agricultural chemicals.

Key words agricultural chemicals, fluid home garden-use mixed fertilizer, fluid mixed fertilizer, simultaneous determination, liquid chromatography/tandem mass spectrometry (LC/MS/MS)

(Research Report of Fertilizer, 4, 36~48, 2011)

7 汚泥肥料中のカドミウムの溶出に関する調査

井塚進次郎¹

キーワード カドミウム, 汚泥肥料, 汚泥炭化物, 原子吸光光度法

1. はじめに

汚泥肥料の規制のあり方に関する懇談会の報告書¹⁾において、将来実施することが必要な調査研究課題として「汚泥肥料中の重金属の含有量と溶出量の関係データ」が挙げられている。この一環として、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21年度、汚泥肥料中のカドミウムについて、塩酸(0.1 mol/L)、酢酸アンモニウム溶液(pH 7.0及びpH 4.8)及びピロリン酸カリウム溶液への溶出傾向を調査した²⁾。その結果、供試汚泥肥料中のカドミウムの50%以上が塩酸(0.1 mol/L)により抽出される試料が13点中12点、内80%以上の抽出率の試料が6点であったが、多量の石灰質を含有する試料では低い抽出であった。また、焼成汚泥肥料中のカドミウムは塩酸(0.1 mol/L)以外の溶媒に難溶な形態となっていた。平成22年度は、汚泥肥料に含有されるカドミウムの塩酸(0.1 mol/L)抽出による評価について引き続き調査したので、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

試料0.5~1.5 kg程度を採取し、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、ビニール袋に入れて密封した状態で分析時まで保存した。ただし、湿潤な試料については採取後に40~65℃で予備乾燥を実施した上で粉砕を実施した。

2) 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 Z-2310 (ゼーマン分裂補正方式)
- (2) 往復振とう機
- (3) 遠心分離機
- (4) DigiTUBEs: ジーエルサイエンス ポリプロピレン製ねじ口容器

3) 試薬等

- (1) 水: JIS K0557 に規定する A3 相当
- (2) カドミウム標準液(0.1 mg/mL): 和光純薬工業 JCSS
- (3) 塩酸(36%): 和光純薬工業 電子工業用

4) 分析

- (1) 試料溶液の調製

分析試料 0.50 g 又は 1.00 g を DigiTUBEs 125 mL に量りとり、塩酸(0.1 mol/L)又は塩酸(1 mol/L) 50

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

mLを加え、約 200 往復/分(振幅 5 cm)で 60 分間水平振とうし、ろ紙 5 種 B でろ過し試料溶液とした。ただし、ろ過操作が困難な場合には、相対遠心加速度約 $1,600 \times g$ 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

試料溶液を水及び塩酸により 2 倍希釈して塩酸濃度約 0.5 mol/L に調整した後、測定用溶液をフレー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。同時に塩酸濃度約 0.5 mol/L に調整したカドミウム標準液(0, 20, 40, 60, 80, 100 $\mu\text{g/L}$)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。

別に分析試料の水分を肥料等試験法(2011)³⁾3.1.a又は3.1.bにより測定し、カドミウム濃度を乾燥重量あたりの濃度に補正した。

(3) カドミウム全量(乾式灰化、塩酸-硝酸抽出)の測定

分析試料を肥料等試験法(2011)³⁾5.3.aにより測定し、(2)と同様に乾燥重量あたりの濃度に補正した。

3. 結果

1) 定量下限の確認

各抽出条件における定量下限(以下、LOQ という)を確認するため、カドミウム含有量の低い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 1 に示した。ただし、乾燥重量あたりの濃度への補正は実施していない。LOQ は標準偏差(以下、SD という) $\times 10$ として示されるので、試料 0.50 g + 塩酸(0.1 mol/L)、試料 1.00 g + 塩酸(1 mol/L)及び試料 0.50 g + 塩酸(1 mol/L)における LOQ は、それぞれ 0.5 mg/kg、0.2 mg/kg 及び 0.4 mg/kg 程度と推定された。また平成 21 年度の検討では、1.00 g + 塩酸(0.1 mol/L)での定量下限は 0.1 mg/kg 程度と推定されている²⁾。

表1 各抽出条件における定量下限の推定

肥料の種類	0.50 g + 塩酸(0.1 mol/L)			1.00 g + 塩酸(1 mol/L)			0.50 g + 塩酸(1 mol/L)		
	測定値 ^{a)} mg/kg	SD mg/kg	LOQ ^{b)} mg/kg	測定値 ^{a)} mg/kg	SD mg/kg	LOQ ^{b)} mg/kg	測定値 ^{a)} mg/kg	SD mg/kg	LOQ ^{b)} mg/kg
し尿汚泥肥料	0.28	0.03	0.3	0.23	0.02	0.2	0.36	0.04	0.4
焼成汚泥肥料	0.44	0.05	0.5	0.47	0.02	0.2	0.53	0.04	0.4

a) 7点併行試験の平均値

b) $SD \times 10$

2) 併行精度の確認

各抽出条件における 3 点併行試験の結果を表 2~4 に示した。試料 0.50 g + 塩酸(0.1 mol/L)、試料 1.00 g + 塩酸(1 mol/L)及び試料 0.50 g + 塩酸(1 mol/L)の各条件における相対標準偏差(以下、RSD という)はそれぞれ、1.6~3.5%、0.5~3.1%、1.0~4.7%であった。

表2 試料0.50 g + 塩酸(0.1 mol/L)抽出による併行試験

肥料の種類	し尿汚泥肥料	焼成汚泥肥料	汚泥発酵肥料	汚泥発酵肥料	汚泥発酵肥料
測定値 ^{a)} (mg/kg)	1.26	0.87	1.62	1.90	1.76
SD (mg/kg)	0.04	0.03	0.04	0.03	0.03
RSD (%)	3.5	3.1	2.3	1.6	1.8

a) 3点併行試験の平均値

表3 試料1.00 g + 塩酸(1 mol/L)抽出による併行試験

肥料の種類	し尿汚泥肥料	焼成汚泥肥料	工業汚泥肥料	汚泥発酵肥料	汚泥発酵肥料
測定値 ^{a)} (mg/kg)	3.92	1.43	1.48	2.00	1.75
SD (mg/kg)	0.06	0.03	0.02	0.01	0.05
RSD (%)	1.5	2.4	1.1	0.5	3.1

a) 3点併行試験の平均値

表4 試料0.50 g + 塩酸(1 mol/L)抽出による併行試験

肥料の種類	下水汚泥肥料	し尿汚泥肥料	し尿汚泥肥料	焼成汚泥肥料	汚泥発酵肥料
測定値 ^{a)} (mg/kg)	2.10	3.37	2.71	1.61	1.10
SD (mg/kg)	0.05	0.16	0.09	0.02	0.05
RSD (%)	2.5	4.7	3.2	1.0	4.4

a) 3点併行試験の平均値

3) 汚泥肥料中のカドミウムの抽出量

下水汚泥肥料 1 点, し尿汚泥肥料 15 点, 工業汚泥肥料 3 点, 混合汚泥肥料 2 点, 焼成汚泥肥料 2 点, 汚泥発酵肥料 33 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 57 点を収集して分析に供した。ただし, これらの試料には試験用に採取された肥料登録されていない汚泥を一部含んでいる。試料の原材料組成を表 5 に示した。

カドミウム全量, 抽出されたカドミウムの測定値及び試料溶液(抽出液)の pH を表 6 に示した。ただし, 試料 0.50 g + 塩酸(1 mol/L)の試料溶液については, 試料 1.00 g + 塩酸(1 mol/L)における試料溶液の pH が十分に低かったことから, 測定を省略した。また, 4 種類の抽出条件とカドミウム全量との比較をそれぞれ図 1 ~ 4 に示した。抽出に用いた塩酸の濃度の増加と, 試料量の減少に伴って抽出率が増加する傾向が見られた。ただし, 下水汚泥肥料 A1 においては, 塩酸濃度の増加により抽出率が減少した。抽出率が 80 % を上回った試料は, 試料 1.00 g + 塩酸(0.1 mol/L)では 57 点中 31 点, 試料 0.50 g + 塩酸(0.1 mol/L)では 39 点, 試料 1.00 g + 塩酸(1 mol/L)及び試料 0.50 g + 塩酸(1 mol/L)では 53 点であった。

表5 供試試料の原材料組成

試料名	汚泥の種類	凝集促進材、脱水促進材	副原料	その他材料
下水汚泥肥料				
A1	(炭化)	高分子		悪臭防止材
し尿汚泥肥料				
B1		高分子、鉄系		
B2		高分子		
B3		高分子		
B4		高分子		
B5		高分子、鉄系		
B6		高分子、鉄系		
B7	(炭化)	高分子、鉄系		
B8		高分子、生石灰		
B9		なし(自然乾燥)		
B10		高分子、アルミ系		
B11		高分子、鉄系	動植物質10%以下	
B12		高分子、アルミ系		
B13		高分子、鉄系	動植物質10%以下	
B14		高分子、アルミ系		
B15	(炭化)	鉄系		
工業汚泥肥料				
C1		高分子		
C2		高分子		
C3	(炭化)	高分子、アルミ系		
混合汚泥肥料				
D1	下水、し尿	高分子、鉄系		
D2	下水、し尿	高分子、鉄系		
焼成汚泥肥料				
E1	し尿	高分子、アルミ系		
E2	し尿	高分子		

表5 供試試料の原材料組成(前頁から続き)

試料名	汚泥の種類	凝集促進材, 脱水促進材	副原料	その他材料
汚泥発酵肥料				
F1	下水	高分子	動植物質約60 %	
F2	し尿	高分子		
F3	し尿	高分子	動植物質10 %以下	
F4	し尿, 工業	高分子, 鉄系, アルミ系	動植物質約30 %	
F5	し尿	高分子, 鉄系		
F6	工業	アルミ系	植物質約30 %	
F7	し尿	高分子, 鉄系	植物質10 %以下	
F8	下水	不明	植物質約70 %	
F9	し尿	高分子	動植物質約60 %	
F10	下水, 工業	不明	動植物質約20 %	
F11	し尿	高分子	動植物質10 %以下	
F12	し尿	高分子, アルミ系		
F13	下水	高分子, 鉄系, 消石灰	植物質約80 %	悪臭防止材, 発酵促進材
F14	し尿, 下水	高分子, 鉄系, 石灰	動植物質約50 %	
F15	し尿	高分子, アルミ系	動植物質約20 %	
F16	し尿	高分子, アルミ系	動植物質約10 %	
F17	し尿	高分子, 鉄系		
F18	し尿	高分子		
F19	し尿	高分子, アルミ系		
F20	工業	高分子		発酵促進材
F21	し尿	高分子		
F22	工業	不明	動植物質約80 %	
F23	し尿	高分子, アルミ系	動植物質約50 %	
F24	工業	不明	動植物質10 %以下	
F25	工業	不明	動植物質10 %以下	
F26	し尿	高分子, 鉄系		
F27	下水	不明	植物質10 %以下	
F28	下水, し尿, 工業	不明	植物質約80 %	
F29	し尿	高分子, 鉄系		
F30	し尿	鉄系		
F31	し尿	鉄系		
F32	し尿	高分子, 鉄系		
F33	下水	鉄系, 消石灰		
水産副産物発酵肥料				
G1		なし	植物質約30 %	

表6 汚泥肥料中のCd全量及び塩酸抽出Cd

試料名	1.00 g + 0.1 mol/L				0.50 g + 0.1 mol/L			1.00 g + 1 mol/L			0.50 g + 1 mol/L	
	Cd全量 mg/kg	抽出Cd mg/kg	抽出率 %	pH	抽出Cd mg/kg	抽出率 %	pH	抽出Cd mg/kg	抽出率 %	pH	抽出Cd mg/kg	抽出率 %
下水汚泥肥料												
A1(炭化)	6.4	2.2	<u>34</u>	1.8	2.6	<u>40</u>	1.5	1.8	<u>28</u>	0.5	2.2	<u>34</u>
し尿汚泥肥料												
B1	3.5	2.1	<u>59</u>	1.6	2.5	<u>72</u>	1.6	3.5	101	0.5	3.5	101
B2	1.2	0.8	<u>69</u>	1.3	0.9	<u>72</u>	1.4	1.1	90	0.5	1.0	82
B3	1.5	1.2	<u>79</u>	1.4	1.3	88	1.5	1.3	88	0.5	1.3	88
B4	2.1	2.1	98	1.3	2.2	105	1.5	2.2	102	0.5	2.1	100
B5	1.9	1.5	80	1.2	1.7	89	1.4	2.0	105	0.5	2.0	107
B6	1.8	1.6	89	2.0	1.7	93	1.7	1.9	105	0.5	2.0	109
B7(炭化)	2.9	0.9	<u>29</u>	1.7	1.0	<u>35</u>	1.5	1.9	<u>66</u>	0.5	2.3	<u>77</u>
B8(生石灰)	1.1	<u>0.1</u>	<u>11</u>	12.5	<u>0.1</u>	<u>9</u>	10.0	1.2	107	0.6	1.0	91
B9	2.1	2.0	95	1.5	2.1	102	1.5	2.1	102	0.5	2.1	99
B10	3.0	2.0	<u>67</u>	1.5	2.1	<u>72</u>	1.5	2.4	81	0.5	2.4	82
B11	1.5	1.4	91	1.3	1.4	93	1.5	1.4	95	0.5	1.4	92
B12	1.4	1.4	97	2.0	1.5	106	1.6	1.5	108	0.5	1.4	100
B13	1.7	1.6	96	1.7	1.6	96	1.6	1.7	102	0.5	1.7	99
B14	2.7	1.5	<u>55</u>	2.0	1.6	<u>61</u>	1.5	2.4	90	0.4	2.6	97
B15(炭化)	3.6	0.6	<u>18</u>	2.5	0.9	<u>26</u>	1.9	1.3	<u>35</u>	0.5	1.7	<u>47</u>
工業汚泥肥料												
C1	3.6	3.1	85	1.7	3.2	90	1.5	3.3	92	0.5	3.2	88
C2	1.4	1.1	<u>76</u>	2.2	1.3	91	1.6	1.5	105	0.5	1.4	95
C3(炭化)	1.6	0.3	<u>20</u>	1.4	<u>0.3</u>	<u>22</u>	1.4	0.6	<u>37</u>	0.4	0.6	<u>39</u>
混合汚泥肥料												
D1	2.0	1.6	81	1.6	1.7	87	1.5	2.1	103	0.5	2.0	100
D2	1.4	1.3	95	1.7	1.3	92	1.5	1.4	99	0.5	1.3	94
焼成汚泥肥料												
E1	1.6	0.7	<u>45</u>	2.4	1.0	<u>63</u>	2.1	1.4	91	0.6	1.5	98
E2	2.2	1.2	<u>55</u>	2.8	1.7	<u>77</u>	2.4	2.1	94	0.6	1.9	87
汚泥発酵肥料												
F1	0.9	0.5	<u>51</u>	1.3	0.6	<u>69</u>	1.4	0.8	87	0.5	0.8	83
F2	1.4	0.1	<u>10</u>	6.2	1.3	91	2.0	1.4	97	0.5	1.3	92
F3	2.2	1.8	81	2.5	2.1	97	2.0	2.2	99	0.5	2.1	95
F4	1.6	1.0	<u>60</u>	2.0	1.3	<u>78</u>	1.7	1.5	96	0.5	1.4	85
F5	2.8	2.4	85	1.6	2.6	95	1.5	2.8	100	0.5	2.6	95
F6	4.6	3.9	84	1.6	4.1	90	1.5	4.4	95	0.5	4.3	94
F7	3.0	2.3	<u>76</u>	1.7	2.6	86	1.6	2.8	92	0.5	2.9	96
F8	1.1	0.8	<u>74</u>	1.5	0.9	86	1.5	1.1	98	0.5	0.9	80
F9	1.0	1.0	97	1.3	1.0	103	1.4	1.1	107	0.5	1.0	104
F10	2.2	1.3	<u>59</u>	1.7	1.8	82	1.6	2.1	94	0.5	1.9	87
F11	2.1	1.8	84	1.6	1.9	91	1.5	2.3	108	0.5	2.1	101
F12	2.0	1.9	94	1.8	1.9	94	1.5	2.0	102	0.5	1.9	95
F13	1.6	1.5	95	1.6	1.6	98	1.5	1.6	100	0.5	1.5	93
F14	1.5	1.1	<u>71</u>	1.6	1.3	87	1.5	1.3	89	0.5	1.3	89
F15	1.5	0.9	<u>58</u>	2.1	1.1	<u>76</u>	1.7	1.2	80	0.5	1.4	94
F16	1.8	1.7	95	1.5	1.6	89	1.5	1.7	94	0.5	1.7	92
F17	1.7	1.6	94	1.5	1.6	95	1.5	1.7	98	0.5	1.6	92
F18	1.8	1.7	95	1.5	1.7	93	1.5	1.7	96	0.5	1.7	94
F19	4.2	3.8	91	2.1	4.0	95	1.7	4.0	96	0.5	4.1	99
F20	3.8	3.1	82	1.4	3.3	87	1.5	3.8	101	0.5	4.0	105

LOQ以下の測定値及び80%未満の抽出率には下線を付した。

表6 汚泥肥料中のCd全量及び塩酸抽出Cd (前頁より続き)

試料名	Cd全量 mg/kg	1.00 g + 0.1 mol/L			0.50 g + 0.1 mol/L			1.00 g + 1 mol/L			0.50 g + 1 mol/L	
		抽出Cd mg/kg	抽出率 %	pH	抽出Cd mg/kg	抽出率 %	pH	抽出Cd mg/kg	抽出率 %	pH	抽出Cd mg/kg	割合 %
汚泥発酵肥料												
F21	4.7	4.7	99	1.5	4.8	101	1.5	4.7	100	0.5	4.8	101
F22	3.9	3.2	82	1.5	3.3	85	1.5	3.7	95	0.5	3.8	97
F23	2.0	1.9	93	2.4	2.0	99	1.9	2.0	99	0.5	1.9	96
F24	1.3	0.5	<u>40</u>	2.0	0.8	<u>65</u>	1.6	1.3	103	0.5	1.2	92
F25	1.4	0.6	<u>44</u>	2.0	1.0	<u>68</u>	1.6	1.4	100	0.5	1.3	91
F26	2.0	1.8	91	1.8	1.9	94	1.6	2.0	100	0.5	1.9	96
F27	1.7	1.1	<u>63</u>	2.0	1.3	<u>77</u>	1.6	1.5	91	0.5	1.4	82
F28	1.8	1.6	86	1.9	1.6	88	1.6	1.8	99	0.5	1.7	95
F29	1.6	1.6	99	1.7	1.7	108	1.6	1.7	107	0.5	1.6	102
F30	2.2	1.8	81	1.9	1.9	86	1.6	2.1	96	0.5	2.1	96
F31	1.2	1.2	98	1.7	1.3	110	1.5	1.2	98	0.5	1.1	94
F32	2.1	1.8	83	1.7	2.0	94	1.5	2.2	103	0.5	2.1	99
F33	1.8	0.3	<u>18</u>	6.6	1.8	100	2.0	1.8	103	0.6	1.8	100
水産副産物発酵肥料												
G1	4.7	0.1	<u>2</u>	5.8	0.6	<u>12</u>	5.4	4.5	96	0.5	4.6	98

LOQ以下の測定値及び80%未満の抽出率には下線を付した。

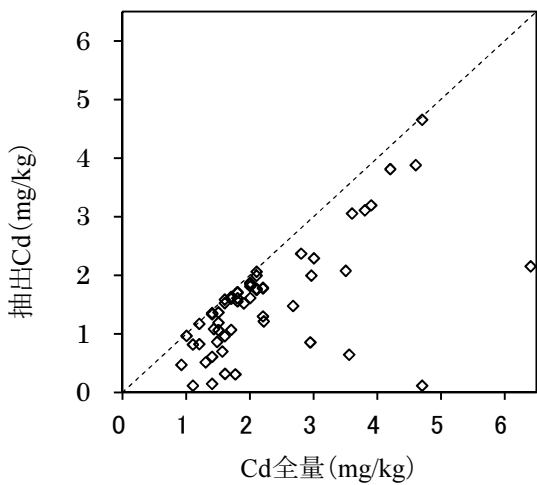


図1 試料1.00 g + 塩酸(0.1 mol/L)での溶出カドミウム測定値とカドミウム全量測定値の比較

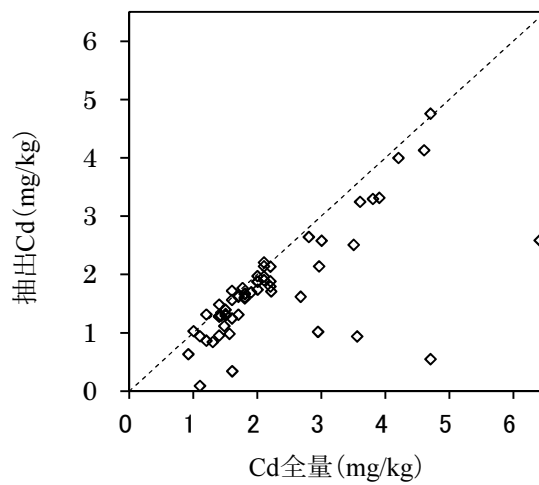


図2 試料0.50 g + 塩酸(0.1 mol/L)での溶出カドミウム測定値とカドミウム全量測定値の比較

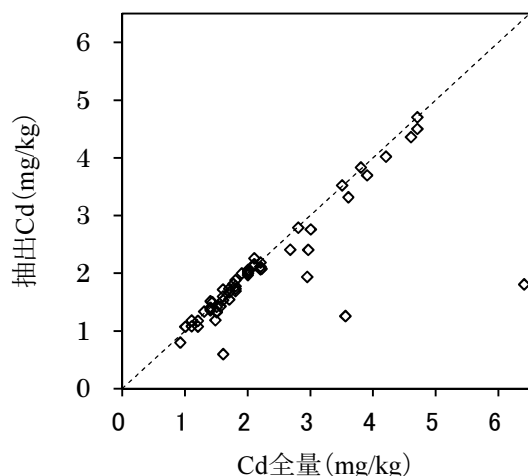


図3 試料1.00 g + 塩酸(1 mol/L)での溶出カドミウム測定値とカドミウム全量測定値の比較

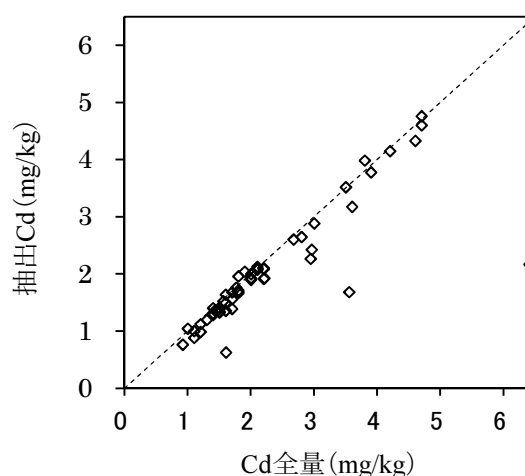


図4 試料0.50 g + 塩酸(1 mol/L)での溶出カドミウム測定値とカドミウム全量測定値の比較

4. 考 察

1) 抽出へのアルカリ成分や難溶性塩の影響

A1を除く全ての試料で、試料溶液のpHが高くなるほどカドミウムの抽出量は低下する傾向を示した。これは、カドミウム(II)イオンの不溶化だけでなく、アルカリ性の塩が溶解しないことで、その中に吸蔵された状態のカドミウムが抽出されないことによると考えられる。塩酸(0.1 mol/L)による抽出では、低抽出率の試料の試料溶液のpHは比較的高い傾向にあり、試料量の減少に伴ってpHは低下し、抽出率は上昇している。試料1.00 g + 塩酸(1 mol/L)の条件ではpH 0.4~0.6であり、B8及びF33のような石灰処理によるアルカリの試料でも中和され抽出率が約100%であることから、塩酸による強酸性の維持並びにアルカリ塩によって束縛されたカドミウムを抽出するために十分な酸の量であると推察される。

塩酸(0.1 mol/L)の条件で試料溶液のpH 1.5±0.1程度で80%未満の抽出率であり、塩酸(1 mol/L)の条件で100%に近い抽出率となっている試料が、B1, B14, F14, F24, 及びF25の5点あった。これらについては、pH 1.5未満の強酸性条件でなければ抽出されない形態のカドミウム、すなわち塩酸(0.1 mol/L)で試料を抽出する限りにおいては評価されないカドミウムの存在が示唆される。

2) 炭化の影響

炭化された汚泥肥料A1, B7, B15及びC3はカドミウムの抽出率が低い傾向にあった(表6)。A1の振とう時にカドミウム標準液を試料当たり5 mg/kg及び0.5 mg/kg相当量添加して抽出試験し、回収率を算出したところ、試料0.50 g + 塩酸(0.1 mol/L)及び試料0.50 g + 塩酸(1 mol/L)の条件では、5 mg/kg相当量添加区でそれぞれ83%及び55%の回収率であった(表7)。また、試料溶液にカドミウム標準液を5 mg/kg相当量添加した試験を行ったところ、回収率がそれぞれ98%及び97%であったことから、干渉による測定値の低下は極めて少ないことが確認された(表7)。このことから、抽出過程で吸着が生じていることがわかる。さらに、A1では酸の濃度の増加に伴い抽出率が低下しており、また吸着される割合が大きくなっている(表6, 7)。このことは、A1のカドミウム吸着が、プロトン放出を伴うイオン交換ではない吸着機構を主体としているためと考

えられる⁴⁾。

上記の他、炭化により生じたグラファイトや高分子構造の疎水性あるいは不溶性のため、抽出溶媒が試料の粒子に浸透しにくくなっていることにより、吸蔵されたカドミウムが抽出されにくくなっているとも考えられる。

表7 炭化汚泥肥料のカドミウム標準液添加回収試験

試料:A1	試料0.50 g + 塩酸(0.1 mol/L)	試料0.50 g + 塩酸(1 mol/L)
	測定値(回収率)	測定値(回収率)
無添加	2.3 mg/kg	2.2 mg/kg
振とう時標準液添加		
5 mg/kg添加	6.5 mg/kg (83 %)	5.0 mg/kg (55 %)
0.5 mg/kg添加	2.9 mg/kg (104 %)	2.5 mg/kg (60 %)
試料溶液に標準液添加		
5 mg/kg添加	7.2 mg/kg (98 %)	7.1 mg/kg (97 %)

5. まとめ

汚泥肥料に含まれるカドミウムの希塩酸への溶出傾向を調査した。試料 0.50 g + 塩酸(1 mol/L) 50 mL の抽出条件で、供試試料 57 点の内、汚泥炭化物 4 点を除く 53 点においてカドミウムの 80 %以上が抽出されたが、カドミウム全量を推定するには必ずしも一定の傾向は認められなかった。同条件での汚泥炭化物におけるカドミウムの抽出率は特異的に低く、炭化による不溶化及び吸着が認められた。

文 献

- 1) 農林水産省消費・安全局:汚泥肥料の規制のあり方に関する懇談会 報告書 (2009)
<http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_hiryu/odei_hiryu/index.html>
- 2) 井塚進次郎, 及川裕美, 白井裕治, 阿部文浩, 藤田卓: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, 肥料研究報告, 3, 60~72 (2010)
- 3) 農林水産消費安全技術センター (FAMIC):肥料等試験法 (2011)
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub9.html>>
- 4) 吉原和矢, 町田基, 相川正美, 藤村葉子, 立本英機:活性炭の酸性官能基の有無がカドミウムイオンの吸着・脱着挙動に及ぼす影響, 環境化学, 17(4), p.635~641 (2007)

Solubility Property of Cadmium in Sludge Fertilizer

Shinjiro IZUKA¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department
(Now) Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Food Safety and Consumer Affairs Bureau

Solubility property of cadmium in 57 samples of sludge fertilizer containing more than 1 mg/kg as total cadmium in Japan was investigated. The test portion which 0.50 g of sample weighed into tube was added 50 mL of 0.1 or 1 mol/L hydrochloric acid, and shaken for 1 hour by shaker to extract. The dissolving cadmium measured using atomic absorption spectrometry. After igniting the other test portion, the ash was digested with hydrochloride acid-nitric acid (3+1) to prepare sample solution for total cadmium. The ratio ranges and the means of solubility cadmium concentration extracted with the former and latter HCl were 9~110 and 34~109 %, compared total cadmium, respectively. And the average values were 82 % and 91 %, respectively. While extraction percentage was affected by basicity of samples, extraction with 1 mol/L HCl was sufficient for dissolution of basic materials. Some samples contained cadmium that extracted at lower pH 1.5. Cadmium in sludge fertilizers that carbonized in manufacturing process indicated low solubility. It was guessed this is caused by cadmium-adsorption ability occurring and increase of hydrophobicity of matrix that derived from carbonization.

Key words cadmium, sludge fertilizer, carbonized sludge, atomic absorption spectrometry

(Research Report of Fertilizer, 4, 49~58, 2011)

8 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(第2報)

藤田 卓¹, 竹葉佳己², 井塚進次郎³, 阿部文浩⁴

キーワード 汚泥肥料, 土壌, カドミウム, インキュベーション, ICP 質量分析計

1. はじめに

汚泥肥料の規制のあり方に関する懇談会の報告書¹⁾に調査研究課題として「汚泥肥料中の重金属の含有量と溶出量の関係データ」が掲げられている。この一環として、独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC)では、土壌に施用された汚泥肥料由来のカドミウムの溶出形態の推移を調査している。

第1報²⁾では、供試肥料として2種類の汚泥肥料及び供試土壌として有機物を20%程度含有する黒ボク土を使用して約1年間インキュベーション試験を行い、土壌中のカドミウムの溶出形態を経時的に測定した。しかしながら、カドミウムの抽出方法は肥料分析法を基にした肥料の溶出形態測定であり、既存の土壌に関する調査研究との比較が困難であった。また、インキュベーション試験に用いた黒ボク土は腐植が多いため汚泥肥料由来のカドミウムが土壌に取り込まれてしまうので、カドミウムの溶出形態が変化する条件を特定しにくいと考えられた。

そこで、本報では腐植含有量の少ない灰色低地土に前報で用いた2種類の汚泥肥料を添加しインキュベーション試験を実施した。抽出溶媒として第1報の0.1 mol/Lピロリン酸カリウム溶液³⁾に加え、0.1 mol/L塩酸及び1 mol/L酢酸アンモニウム溶液(pH 4.8又は7.0)を用いた。0.1 mol/L塩酸によって抽出されるカドミウムは土壌の特性あるいは植物による吸収や生育に関連している⁴⁾。簡便・迅速に抽出できることから、農用地の土壌の汚染防止等に関する法令⁵⁾で定める土壌カドミウムの抽出溶媒に採用されており、多くの調査研究で用いられている^{6~10)}。1 mol/L酢酸アンモニウム溶液はpH 7.0では交換性陽イオン¹¹⁾の測定に用いられており、土壌中で容易にイオン交換を受け溶出するカドミウムが抽出されると考えられた。これに加え、pH 4.8では硝酸化成や根酸の分泌等に起因する土壌pHの低下により溶出するカドミウムも抽出されると考えられた。なお、試験の実施に先立ち、供試土壌の各抽出溶液にカドミウム標準液を添加して、ICP/MSでカドミウム量を測定した結果、良好な回収率が得られた。次に、汚泥肥料を添加した直後の土壌から各抽出溶媒で抽出した溶液のカドミウム量を測定した結果、汚泥肥料由来のピロリン酸カリウム可溶性カドミウムは肥料単独から抽出した時と比較して、灰化-王水抽出カドミウム(カドミウム全量)に対する割合が高くなったが、いずれの抽出溶液についても良好な併行精度が得られた。

2. 材料及び方法

1) 供試肥料及び土壌

(1) 供試肥料

し尿汚泥肥料 (カドミウム全量 4.6 mg/kg 風乾物)

¹ 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 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 (現) 福岡センター

³ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部
(現) 農林水産省消費・安全局

⁴ 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

焼成汚泥肥料 (カドミウム全量 3.5 mg/kg 風乾物)

試験には、あらかじめ風乾した後、超遠心粉碎機で目開き 500 μm のふるいを全通するまで粉碎したものをを用いた。

(2) 供試土壌

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

表1 供試土壌の理化学性

土壌の種類	灰色低地土
土性	LS(壤質砂土)
水分(%)	1.04
最大容水量(mL/100 g 乾土)	42
pH(土:H ₂ O=1:5) ¹²⁾	7.1
電気伝導度(mS/cm)	0.02
有機物(%乾土)	2.80
カドミウム全量(mg/kg 乾土)	0.14

2) 使用した機器, 器具及び試薬等

(1) 機器

超遠心粉碎機(Retsch ZM 100), インキュベーター(三洋電機 MIR-252), 高純水製造装置(Millipore Elix UV 5), 垂直振とう器(ヤマト科学 SA400), ホットプレート(アズワン THI-1000), 遠心分離機(日立工機 himac SCT 5BA), ヒートブロック型加熱分解装置(ジーエルサイエンス Digi PREP Jr.), ICP/MS (Varian, Inc. 820MS), pH メータ(堀場製作所 F-54), 加熱乾燥式水分計(エー・アンド・デイ MS-70)

(2) 器具

P.P.製全量フラスコ 100 mL(ナルゲン), P.P.製ねじ口試験管 100 mL, 50 mL 及び P.P.製時計皿(以上, ジーエルサイエンス), P.P.製ロート, PTFE 製ビーカー100 mL, PTFE 製時計皿及び P.P.製ねじ口遠沈管 50 mL(以上, アズワン)(器具は 1 mol/L 程度の硝酸溶液に 2~3 日以上浸漬した後, 水道水, 高純水の順に洗浄して使用した。)

(3) 試薬等

ICP 汎用混合液(SPEX XSTC-760A), 高純度硝酸(多摩化学工業 TAMAPURE-AA-100), ロジウム標準液(和光純薬工業製 原子吸光分析用 1,000 mg/L), 塩酸(36%), 硝酸(61%)及びアンモニア水(25%)(以上, 和光純薬工業 有害金属測定用), ピロリン酸カリウム(関東化学 特級), 酢酸アンモニウム(和光純薬工業 特級), 酢酸(和光純薬工業 精密分析用), 定量ろ紙(ADVANTEC No.5B)

3) 試験方法

(1) インキュベーション試験

① 試験区

ア. し尿汚泥肥料添加区

イ. 焼成汚泥肥料添加区

② 培養日数

0日, 7日, 14日, 33日, 60日, 89日, 119日, 154日, 182日, 364日

③ 試験方法

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

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

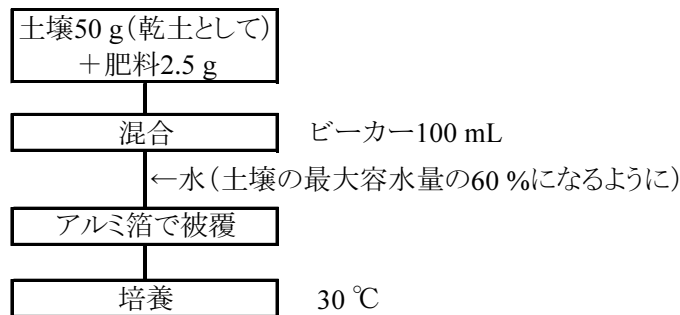


図1 インキュベーション試験の手順

(2) ICP/MS によるカドミウムの定量

3) (1)で処理した土壌について, 以下の方法により0.1 mol/L 塩酸, 0.1 mol/L ピロリン酸カリウム及び1 mol/L 酢酸アンモニウム(pH 4.8 又は 7.0)可溶性カドミウムを定量した.

① 内標準液の調製

ロジウムの標準液(1,000 mg/L)2 mLをP.P.製全量フラスコ100 mLにとり, 水約20 mL, 高純度硝酸4 mLを加え, 水で定容した. その5 mLをP.P.製全量フラスコ100 mLにとり, 水約20 mL, 高純度硝酸1 mLを加え, 水で定容し, 内標準液(1,000 μ g/L)とした(図2).

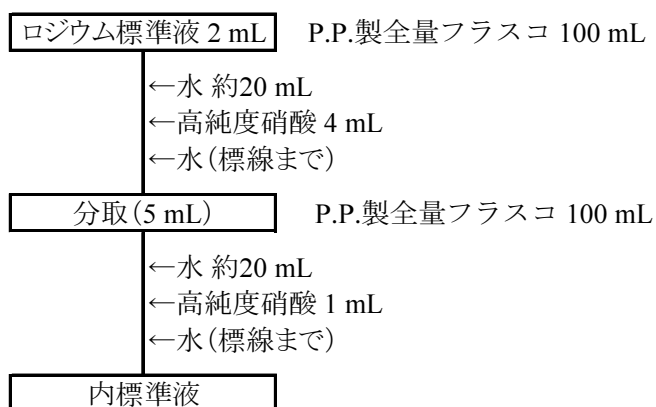


図2 内標準液の調製手順

② 抽出溶媒の調製

- (i) 0.1 mol/L 塩酸: 塩酸 8.5 mL を水 900 mL に加え, さらに水で 1,000 mL とした.
- (ii) 0.1 mol/L ピロリン酸カリウム溶液: ピロリン酸カリウム 33.03 g を水に溶かし, 1,000 mL とした.
- (iii) 1 mol/L 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.
- (iv) 1 mol/L 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, 酢酸又はアンモニア水を加えて pH 7.0 に調整し, 水を加えて 1,000 mL とした.

③ カドミウム標準液の調製

ICP 汎用混合液(カドミウム濃度 1 mg/L) 0, 50, 500, 2,500 μ L を各可溶性カドミウム毎に P.P.製全量フラスコ 100 mL にとり, 水約 20 mL 及び内標準液 1 mL を加えた. 次に塩酸可溶性カドミウム測定用には高純度硝酸 10 mL, その他の可溶性カドミウム測定用には高純度硝酸 2 mL を加えた. さらに酢酸アンモニウム (pH 4.8) 可溶性カドミウム測定用には抽出溶媒 10 mL, ピロリン酸カリウム及び酢酸アンモニウム (pH 7.0) 可溶性カドミウム測定用には抽出溶媒 50 mL を加えた. これらを水で定容して, 各可溶性カドミウムの標準液 (0, 0.5, 5, 25 μ g/L) とした (図 3).

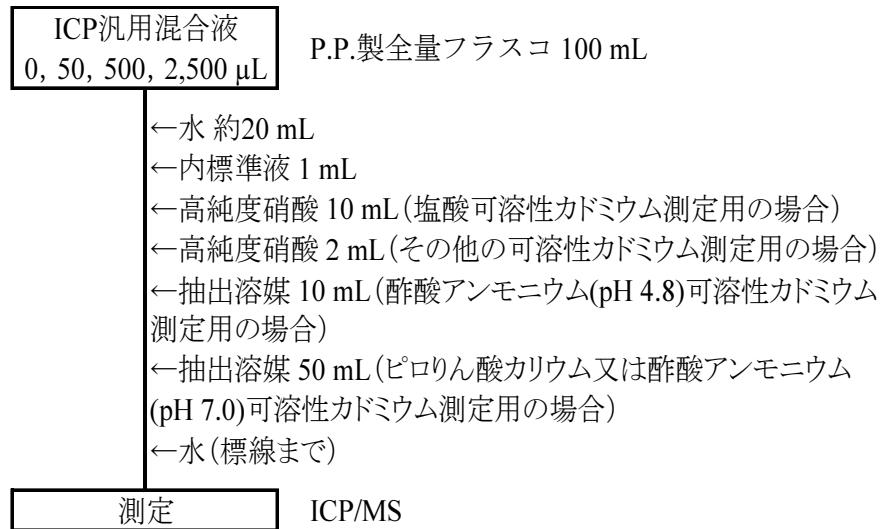


図3 カドミウム標準液の調製手順

③ 抽出方法

(i) 0.1 mol/L 塩酸可溶性カドミウム

試料 10 g を P.P.製ねじ口試験管 100 mL にとり、0.1 mol/L 塩酸 50 mL を加えた。300 往復/分で 60 分間垂直振とうした後、P.P.製ろトを用いてろ紙 5 種 B でろ過した。ろ液 25 mL を PTFE 製ビーカー 100 mL にとり、硝酸 10 mL を加え、PTFE 製時計皿で覆って、ホットプレート上で 10~15 mL 程度になるまで加熱した。放冷後、P.P.製ねじ口試験管 100 mL に移し込み、内標準液 1 mL を加え、水で定容し、試料溶液とした(図 4)。また、(i)~(iv)において、試料を含まない抽出溶媒のみの空試験溶液の調製も同時に行った。

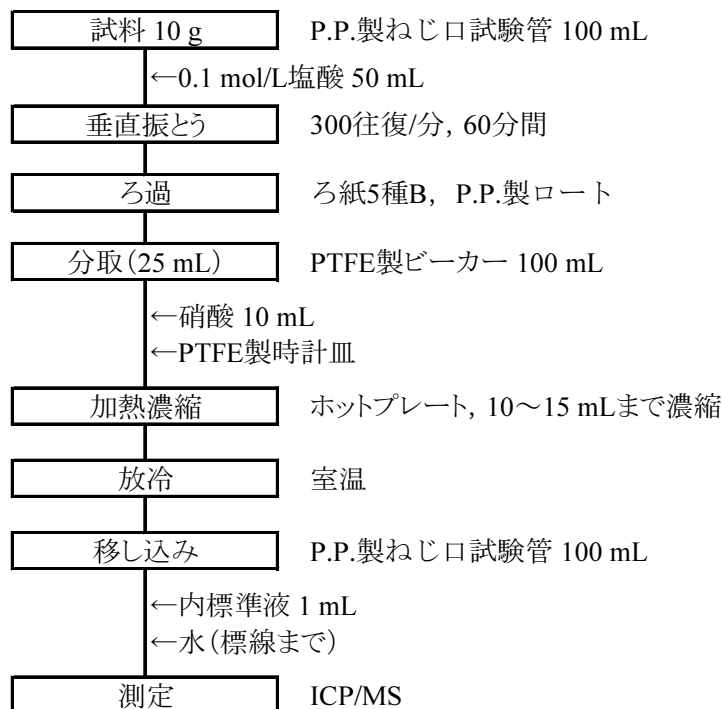


図4 0.1 mol/L塩酸可溶性カドミウム測定用試料溶液の調製手順

(ii) 0.1 mol/L ピロリン酸カリウム可溶性カドミウム

試料 1 g を P.P.製ねじ口試験管 100 mL にとり, 0.1 mol/L ピロリン酸カリウム溶液 50 mL を加えた. 300 往復/分で 24 時間垂直振とうした後, P.P.製ねじ口遠沈管 50 mL に内容物を移し替えた. 3,000rpm で 5 分間遠心分離し, その上澄み液 25 mL を P.P.製ねじ口試験管 50 mL にとった. 硝酸 1 mL を加え, P.P.製時計皿で覆って, ヒートブロック型加熱分解装置で 105 °C, 1 時間加熱した. 放冷後, 内標準液 500 μL を加え, 水で 50 mL に定容した. ピロリン酸カリウム溶液に溶解していた有機物が酸・加熱処理されて生じた懸濁物を除去するため P.P.製ロートをを用いてろ紙 5 種 B でろ過し, 試料溶液とした(図 5).

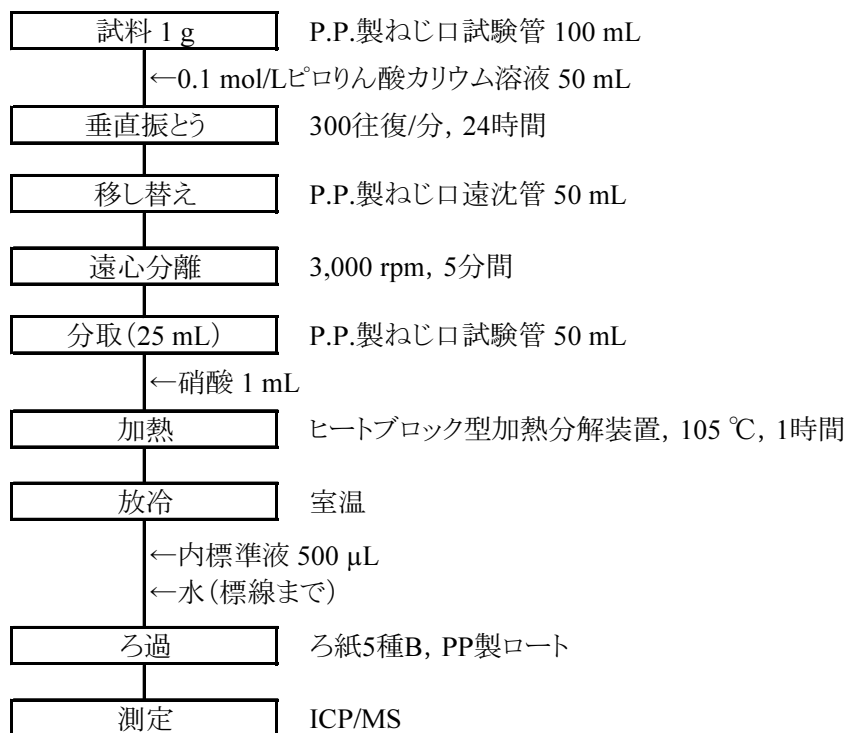


図5 0.1 mol/Lピロリン酸カリウム可溶性カドミウム測定用試料溶液の調製手順

(iii) 1 mol/L 酢酸アンモニウム (pH 4.8) 可溶性カドミウム

試料 5 g を P.P.製ねじ口試験管 100 mL にとり, 1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液 (pH 4.8) 50 mL を加えた. 300 往復/分で 60 分間垂直振とうした後, P.P.製ロートをを用いてろ紙 5 種 B でろ過した. ろ液 5 mL を P.P.製ねじ口試験管 50 mL にとり, 水約 20 mL 及び硝酸 1 mL を加え, P.P.製時計皿で覆って, ヒートブロック型加熱分解装置で 105 °C, 30 分間加熱した. 放冷後, 内標準液 500 μL を加え, 水で 50 mL に定容し, 試料溶液とした(図 6).

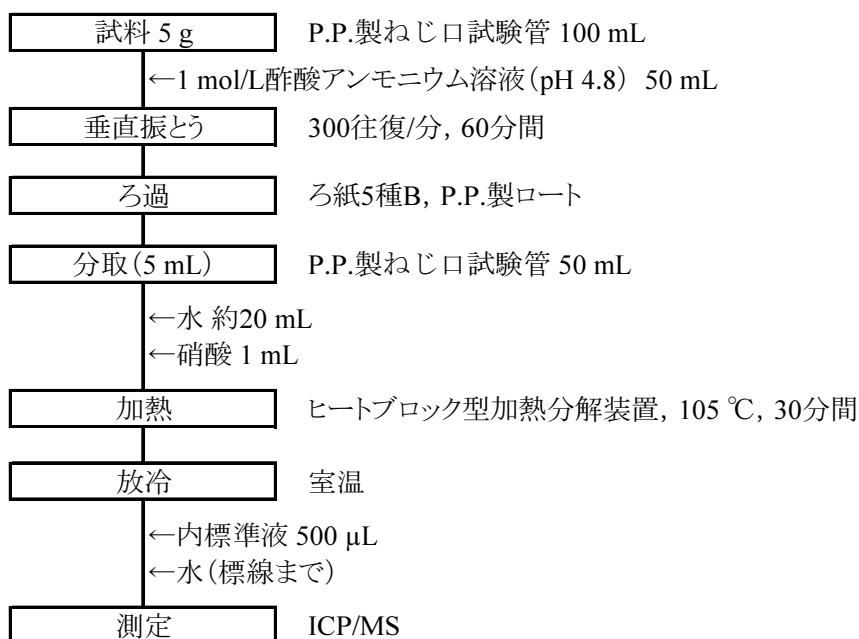


図6 1 mol/L酢酸アンモニウム (pH 4.8) 可溶性カドミウム測定用試料溶液の調製

(iv) 1 mol/L 酢酸アンモニウム (pH 7.0) 可溶性カドミウム

試料 5 g を P.P.製ねじ口試験管 100 mL にとり, 1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液 (pH 7.0) 50 mL を加えた. 300 往復/分で 60 分間垂直振とうした後, P.P.製ロートを用いてろ紙 5 種 B でろ過した. ろ液 25 mL を P.P.製ねじ口試験管 50 mL にとり, 硝酸 1 mL を加え, P.P.製時計皿で覆って, ヒートブロック型加熱分解装置で 105 °C, 30 分間加熱した. 放冷後, 内標準液 500 μL を加え, 水で 50 mL に定容し, 試料溶液とした(図 7).

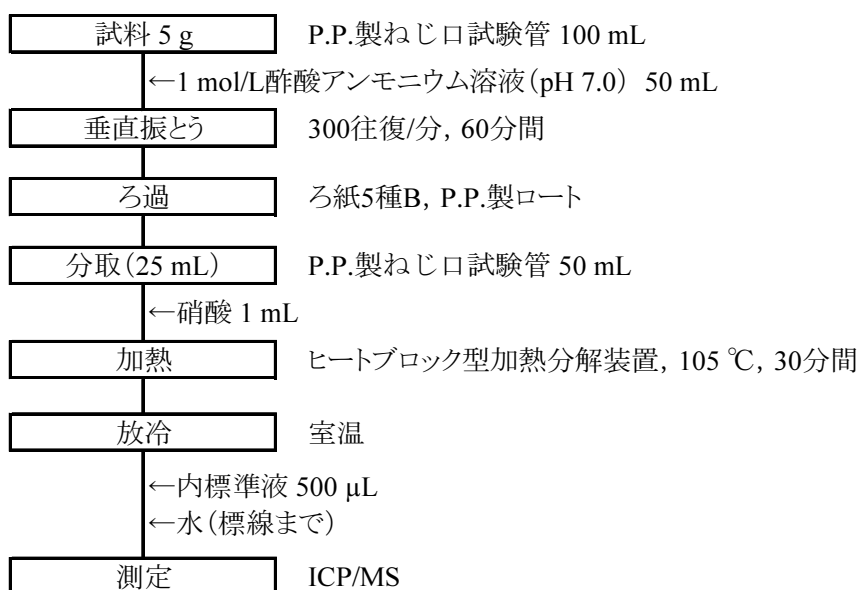


図7 1 mol/L酢酸アンモニウム (pH 7.0) 可溶性カドミウム測定用試料溶液の調製

④ ICP/MS による定量

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

ICP/MS の測定条件は以下のとおりとした。

820MS の測定条件

パワー	: 1.30 kW
プラズマ・フロー	: 15.50 L/min.
補助流量	: 1.55 L/min.
シーガスの流れ	: 0.20 L/min.
ネブライザフロー	: 0.95 L/min.
サンプリングデプス	: 6.00 mm
ポンプ回転数	: 5 rpm
スプレーチャンバー温度	: 3.00 °C
スキャン時間	: 122 msec.

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

3. 結果

汚泥肥料添加区から無添加区のカドミウム量を差し引いた値を汚泥肥料由来のカドミウム量とし、抽出溶媒毎の推移を供試汚泥肥料別に図 8 及び図 9 に示した。なお、培養期間中の無添加区における塩酸可溶性カドミウムは 0.065~0.069 mg/kg 乾土、酢酸アンモニウム(pH 4.8)可溶性は 0.034~0.046 mg/kg 乾土、酢酸アンモニウム(pH 7.0)可溶性は 0.007~0.015 mg/kg 乾土とほぼ一定であったが、ピロリン酸カリウム可溶性カドミウムは 0.019~0.059 mg/kg 乾土の範囲で変動した。

1) 塩酸可溶性カドミウム

培養期間中、し尿汚泥肥料由来の塩酸可溶性カドミウムは 0.21~0.22 mg/kg 乾土、焼成汚泥肥料由来は 0.13~0.14 mg/kg 乾土であり、ほぼ一定であった。

2) ピロリン酸カリウム可溶性カドミウム

培養期間中、し尿汚泥肥料由来のピロリン酸カリウム可溶性カドミウムは 0.18~0.20 mg/kg 乾土、焼成汚泥肥料由来は 0.04~0.08 mg/kg 乾土の範囲で変動した。両汚泥肥料ともに添加後わずかに増加するが 60 日目頃より減少し、その後 180 日目頃にかけて徐々に増加した後再び減少するような変動が認められた。この傾向は焼成汚泥肥料で顕著であった。

3) 酢酸アンモニウム(pH 4.8)可溶性カドミウム

し尿汚泥肥料由来の酢酸アンモニウム(pH 4.8)可溶性カドミウムは 0 日目の 0.13 mg/kg 乾土から 14 日目に 0.16 mg/kg 乾土まで増加した。その後徐々に減少して、89 日目で 0.12 mg/kg 乾土になった後、ほぼ一定になった。焼成汚泥肥料由来についても同様の傾向がみられるものの、0.02~0.03 mg/kg 乾土の範囲にあり、その変化は僅かであった。

4) 酢酸アンモニウム(pH 7.0)可溶性カドミウム

し尿汚泥肥料由来の酢酸アンモニウム(pH 7.0)可溶性カドミウムは0日目の0.03 mg/kg 乾土から33日目に0.07 mg/kg 乾土まで増加した。その後徐々に減少して、89日目で0.05 mg/kg 乾土になった後、ほぼ一定になった。焼成汚泥肥料由来についても同様の傾向がみられるものの、0.01~0.02 mg/kg 乾土の範囲にあり、その変化は僅かであった。両汚泥肥料ともに酢酸アンモニウム(pH 4.8)の変動と同様な傾向を示した。

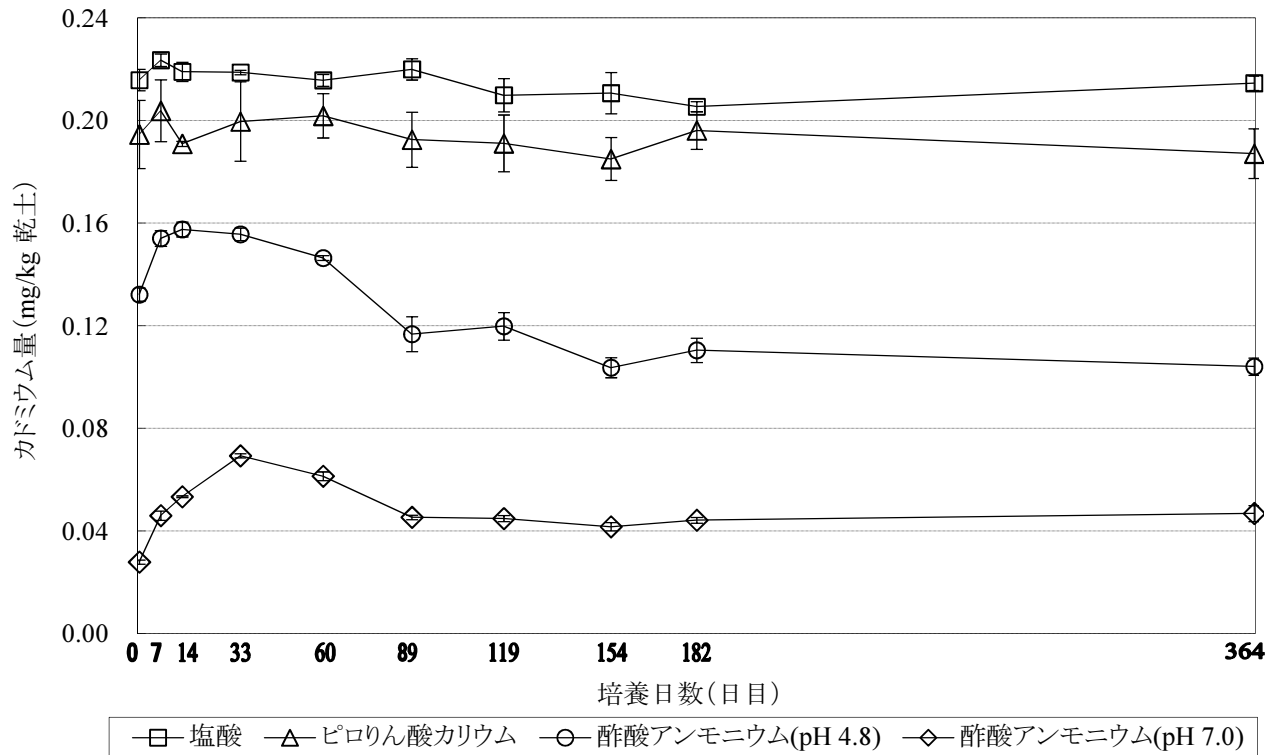


図8 し尿汚泥肥料由来カドミウムの抽出溶媒毎の推移

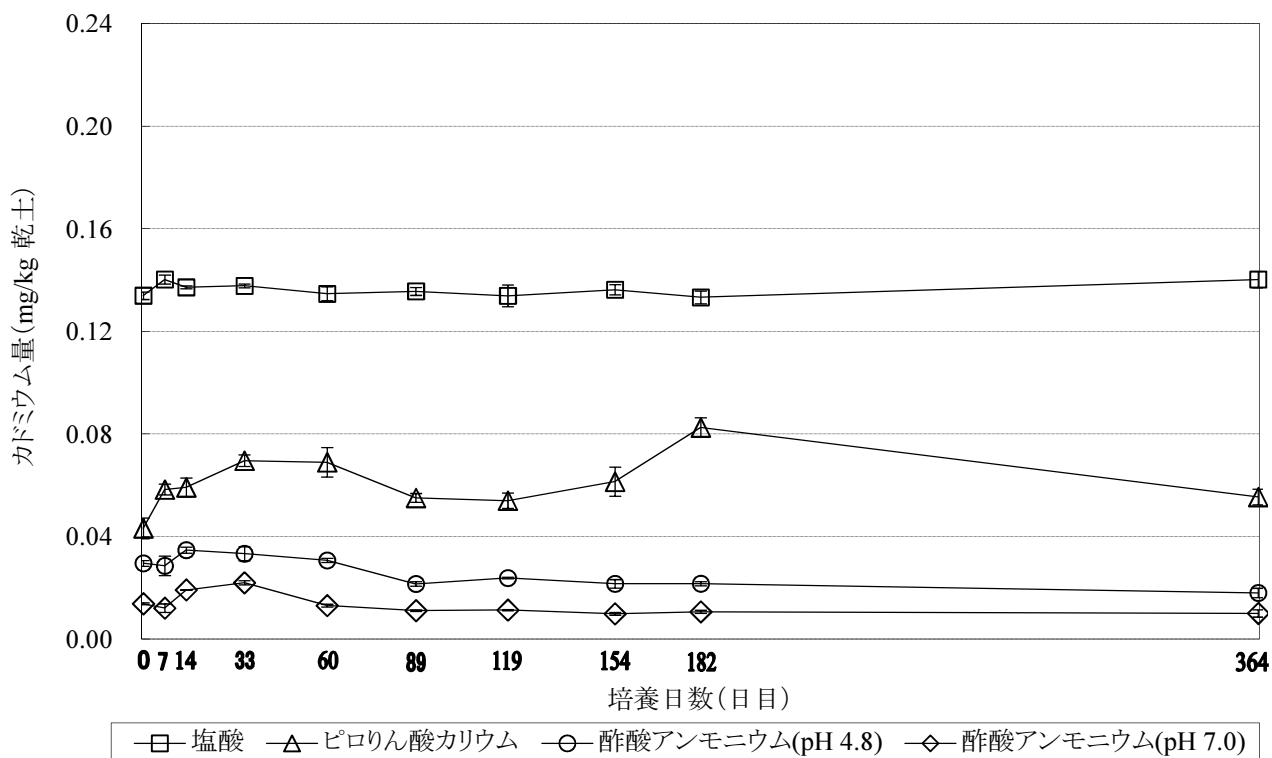


図9 焼成汚泥肥料由来カドミウムの抽出溶媒毎の推移

4. 考察

1) 塩酸可溶性カドミウム

井塚ら¹³⁾は、有機物の少ない壤質砂土の灰色低地土を使用して汚泥肥料添加直後の塩酸可溶性カドミウムを測定した結果、汚泥肥料単独から抽出した場合とカドミウム全量に対する割合がほぼ同じであったことから、施肥に伴う溶出量の変化はなかったとしている。本研究でも、同じ灰色低地土と汚泥肥料を使用してインキュベーション試験を実施した。その結果、培養期間を通じて、両汚泥肥料由来とも塩酸可溶性カドミウムはほとんど変化がなかったことから土壌への吸着固定による不溶化或いは汚泥肥料の分解による可溶化は小さいものと考えた。従って土壌1種類、肥料2種類の結果のみであるが、肥料単独から抽出した塩酸可溶性カドミウム量により、施肥後の同カドミウムの評価も可能と推察される。

2) 酢酸アンモニウム可溶性カドミウム

本研究で使用した灰色低地土は前報²⁾の黒ボク土と異なり吸着や緩衝能力が低いため、カドミウムの溶出形態の推移は汚泥肥料の施肥・分解に起因する土壌 pH の変化と関連することが考えられた。各試験区の土壌 pH (土:H₂O=1:5)¹²⁾の変化を図10に示した。し尿汚泥肥料添加区では0日目の7.6から33日目の5.6まで急に低下した後、ほぼ一定になった。焼成汚泥肥料添加区では0日目の7.0から7日目に7.5と上昇した後急に低下し、33日目の5.8以降ほぼ一定になった。

し尿汚泥肥料由来の酢酸アンモニウム (pH 7.0) 可溶性カドミウムは土壌 pH が最も低くなった33日目にピークを向かえた後、土壌への再吸着により徐々に減少し、89日目以降平衡状態になったと考えられる。酢酸

アンモニウム(pH 7.0)で抽出される形態のカドミウムは容易に植物に吸収されると考えられるので、添加後 89 日目までの間は植物体内に取り込まれる危険性がより高くなると推察される。

酢酸アンモニウム(pH 4.8)可溶性カドミウムには pH 7.0 で抽出されたカドミウムが含まれていると考えられる¹³⁾。溶出形態の推移を考察するため、酢酸アンモニウム(pH 4.8)可溶性カドミウムから酢酸アンモニウム(pH 7.0)可溶性カドミウムを差し引いた値(以下、「弱酸性可溶カドミウム」という)の推移を図 11 に示した。し尿汚泥肥料由来の弱酸性可溶カドミウムは 0 日目の 0.10 mg/kg 乾土から 154 日目の 0.06 g/kg 乾土まで漸減し続けた後、ほぼ一定になった。これは、酢酸アンモニウム(pH 7.0)可溶性カドミウムが増加する 33 日目までは弱酸性可溶カドミウムがおもに pH 7.0 で可溶性カドミウムに変化したため減少し、酢酸アンモニウム(pH 7.0)可溶性カドミウムが減少に転じる 33 日目以降はおもに土壌への吸着のため減少した後、平衡状態になったことによると推察される。

一般に焼成汚泥肥料は、焼成工程における有機物や水分の消失によって濃縮されるのでカドミウム全量は他の汚泥肥料よりも高い傾向にある¹⁾。一方、早川らは焼成による難溶化に起因して植物に吸収される重金属量は低減されると指摘している¹⁴⁾。本研究においては、焼成汚泥肥料由来の酢酸アンモニウム(pH 7.0)可溶性カドミウム及び酢酸アンモニウム(pH 4.8)可溶性カドミウムは 60 日目頃まで若干増加するが、し尿汚泥肥料に比べると極く少量である。また、60 日目以降はほとんど変化がないことから焼成汚泥肥料の分解はほとんどないと思われる。従って、カドミウムは焼成することによって難溶化し、一方、培養中も土壌 pH の変化や土壌への吸着等による溶出形態の変化はほとんどなかったと考えられる。少なくともカドミウム全量が同程度であるならば、焼成汚泥肥料の方が他の汚泥肥料より植物への移行割合は低いと考えられる。

両汚泥肥料ともに土壌添加 33 日目で土壌 pH が 5.7 前後まで低下していることから、汚泥肥料が分解していることが考えられる。その時、し尿汚泥肥料の場合にはカドミウムも可溶化したが、焼成汚泥肥料の場合にはカドミウムの可溶化がほとんど認められないことから、両汚泥肥料中のカドミウムの存在形態に大きな相違のあることが明らかになった。

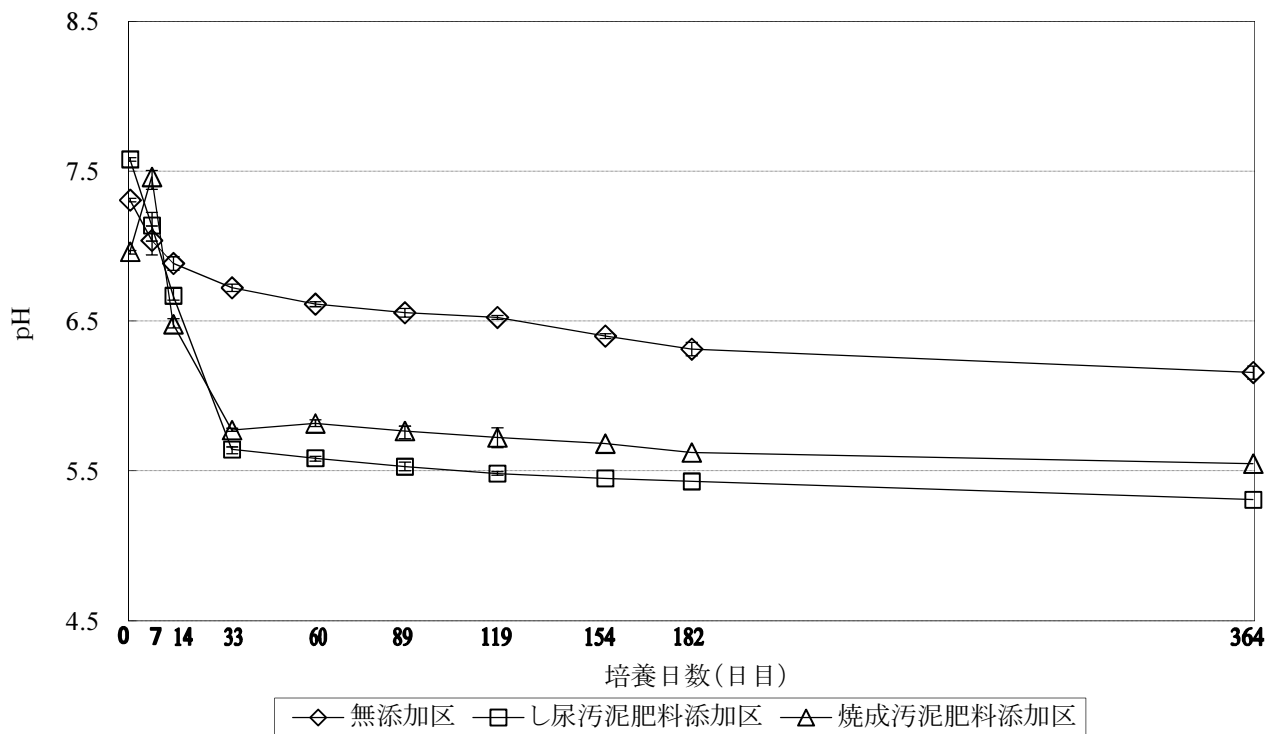


図10 土壌pH(土:H₂O=1:5)の変化

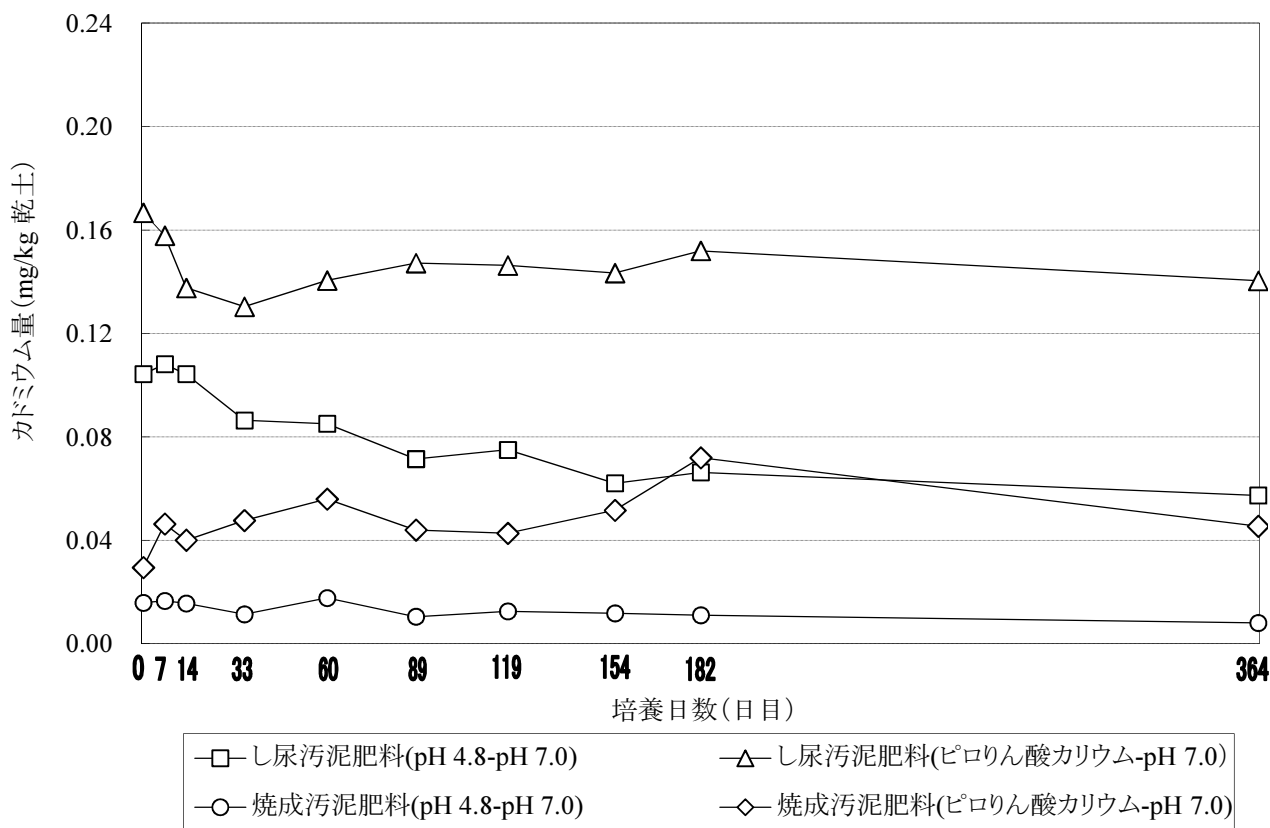


図11 汚泥肥料由来カドミウムの溶出形態の推移

3) ピロリン酸カリウム可溶性カドミウム

MCLAREN らの方法では、ピロリン酸カリウム可溶性カドミウムは交換態、無機結合態(Fe, Al 酸化物との配位結合)及び有機結合態カドミウムの和と考えている³⁾。前報²⁾の供試土壌である黒ボク土は有機物を 20 %程度含有していたので、ピロリン酸カリウム可溶性カドミウムを有機結合態の指標として用いた。一方、井塚ら¹³⁾の有機物が少ない灰色低地土を使用した抽出法の検討では、肥料添加直後にピロリン酸カリウム溶液で抽出されるカドミウムのカドミウム全量に対する割合は、肥料単独から抽出した時のそれより 20 %程度高くなかったが、有機物の少ない灰色低地土では肥料添加に伴う有機結合態の増加はあまりないはずなので、交換態あるいは無機結合態カドミウムの増加が主な原因と考えられると報告している。これらのことより、同じ灰色低地土を使用した本研究でも、ピロリン酸カリウム可溶性カドミウムを有機結合態のみの指標としては活用し難いと考えられる。

ピロリン酸カリウム可溶性カドミウムから酢酸アンモニウム(pH 7.0)可溶性カドミウムを差し引いた値を図 11 に示した。この値は、土壌中でイオン交換を受けて容易に溶出せず、無機又は有機結合態として存在するカドミウムの量を反映すると考えられる。し尿汚泥肥料由来では 0 日目の 0.17 mg/kg 乾土から 33 日目に 0.13 mg/kg 乾土まで減少した後若干増加して 0.14~0.15 mg/kg 乾土で一定になった。無機と有機結合態カドミウムの和は汚泥肥料添加直後最大であったが、分解により酢酸アンモニウム(pH 7.0)可溶性カドミウムが増加して徐々に減少して 33 日目に最小となり、その後土壌への吸着で若干増加してから平衡状態になったと推察される。焼成汚泥肥料は、し尿汚泥肥料に比べてピロリン酸カリウム可溶性カドミウム、酢酸アンモニウム(pH 7.0)可溶性カドミウム共に明らかに少ないことから、無機又は有機結合態カドミウムもし尿汚泥肥料より少ないと考えられた。また、培養期間における変動は、培養初期に若干増加する傾向が認められたが、全体的には小さく、し尿汚泥肥料に比べて土壌中での形態変化が起こりにくいことが推察された。

塩酸可溶性カドミウムは、両汚泥肥料由来とも培養期間中ほぼ一定であり、また他の 3 種類の溶媒によって抽出されるカドミウムを内包していると推察される。従って、塩酸可溶性カドミウムに占める他の溶出形態の割合は、後者のカドミウムへの移行割合を示すと考えられる。塩酸可溶性カドミウムに占めるピロリン酸カリウム可溶性カドミウムの割合は、し尿汚泥肥料由来では培養期間を通して 90 %程度と大半を占めたのに対して、焼成汚泥肥料由来では培養日数によってバラツキがあるものの平均 45 %程度と低く推移した。焼成汚泥肥料は元々有機結合態カドミウムをほとんど含まないことに加え、灰色低地土は有機物が少ないため培養期間中も有機結合態カドミウムへの移行があまりなかったを示す証左と考えられる。また、ピロリン酸カリウム可溶性カドミウムとこのカドミウムから酢酸アンモニウム(pH 7.0)可溶性カドミウムを減じたカドミウム量とがし尿汚泥肥料で多く、焼成汚泥肥料で少ないことから、し尿汚泥肥料中には有機結合態カドミウムの量が焼成汚泥肥料より多く、そのことが土壌中でのカドミウムの可溶化に影響していることが示唆された。

5. まとめ

有機物の少ない壤質砂土の灰色低地土に 2 種類の汚泥肥料をそれぞれ添加して約 1 年間インキュベーション試験を行った。培養後の土壌から 4 種類の溶媒を用いてカドミウムを抽出して ICP/MS で測定し、汚泥肥料由来カドミウムの溶出形態の推移を調査したところ、以下の知見が得られた。

(1) 塩酸可溶性カドミウムは、両汚泥肥料由来とも培養期間中ほぼ一定であり、肥料単独から抽出した場合とカドミウム全量に対する割合は同じであった。

(2) し尿汚泥肥料由来の酢酸アンモニウム(pH 7.0)可溶性カドミウムは、一度増加してから徐々に減少して一定になる傾向があった。また、弱酸性可溶カドミウムは漸減し続けた後一定になり、無機と有機結合態

カドミウムの和は減少した後若干増加して一定になったと推察される。施肥前半は土壌 pH の低下に伴ってカドミウムが一度可溶化し、中盤以降は土壌へのカドミウムの吸着等により難溶化して収束していく傾向を示したと考えられる。また、し尿汚泥肥料中には有機結合態カドミウムが焼成汚泥肥料より多く、カドミウムの可溶化の要因と考えられる。

(3) 焼成汚泥肥料由来の酢酸アンモニウム(pH 7.0)可溶性及び酢酸アンモニウム(pH 4.8)可溶性カドミウムは培養期間中若干の変化はあるものの、ほぼ一定量で推移した。また、塩酸可溶性カドミウムに占めるピロリン酸カリウム可溶性カドミウムの割合はし尿汚泥肥料由来に比べて低く、焼成汚泥肥料自体に有機結合態カドミウムがほとんど含まれていないことに加え、培養期間中も有機結合態カドミウムへの移行があまりなかったと推察される。カドミウムは焼成工程によって無機、難溶化して、培養中土壌 pH の変化や土壌への吸着等による溶出形態の変化はほとんどなかったと考えられる。

文 献

- 1) 農林水産省消費安全局:汚泥肥料の規制のあり方に関する懇談会 報告書, (2009)
<http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_hiryo/odei_hiryo/pdf/honnbun.pdf>
- 2) 藤田 卓, 井上智江, 松崎 学: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, 肥料研究報告, 2, 58~69 (2009)
- 3) 定本裕明, 飯村康二, 本名俊正, 山本定博:土壌中重金属の形態分別法の検討, 日本土壌肥料学雑誌, 65(6), 645~653 (1994)
- 4) 竹内 誠:土壌標準分析・測定法, p.196~202, 博友社, 東京 (1986)
- 5) 農用地土壌汚染対策地域の指定要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, 改正:平成 22 年 6 月 16 日環境省令第 11 号 (2010)
- 6) 伊藤純雄, 近藤始彦, 高橋 茂:畑作後の年数がダイズ子実のカドミウム濃度に及ぼす影響, 関東東海北陸農業研究成果情報, 2002(3), 236~237 (2003)
- 7) 砂川 匡, 袖垣一也, 安田雅晴, 沢野定憲:ハウレンソウのカドミウム吸収特性の解明と含有予測技術の開発, 岐阜県農業技術センター研究報告, 8, 26~33 (2008)
- 8) 栗原宏幸, 渡辺美生, 早川孝彦:カドミウム含有水田転換畑におけるケナフ(*Hibiscus cannadinus*)を用いたファイトレメディエーションの試み, 日本土壌肥料学雑誌, 76(1), 27~34 (2005)
- 9) 独立行政法人農業環境技術研究所:平成 21 年 8 月 21 日プレスリリース「カドミウム高吸収イネ品種によるカドミウム汚染水田の浄化技術(ファイトレメディエーション)を開発—新たな低コスト土壌浄化対策技術として期待—」, (2009)
<<http://www.niaes.affrc.go.jp/techdoc/press/090821/press090821.html>>
- 10) 八槇 敦:各種抽出法による土壌のカドミウム含量と野菜のカドミウム吸収との関係, 日本土壌肥料学会講演要旨集, 55, 283 (2009)
- 11) 鎌田春海:土壌標準分析・測定法, p.155~160, 博友社, 東京 (1986)
- 12) 西 貞夫監修:新編 野菜園芸ハンドブック, p.193~194, 養賢堂, 東京 (2001)
- 13) 井塚進次郎, 及川裕美, 白井裕治, 阿部文浩, 藤田 卓: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—, 肥料研究報告, 3, 60~72 (2010)
- 14) 早川 修, 渡辺紀元:下水汚泥の脱水ケーキと焼却灰における肥料的効果および重金属吸収の比較, 日本土壌肥料学雑誌, 61(2), 134~141 (1990)

Transition of Soluble Forms of Cadmium Derived from Sludge Fertilizer Applied Soil (The Second Report)

Taku FUJITA¹, Yoshimi TAKEBA², Shinjiro IZUKA³ and Fumihiro ABE⁴

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center

² Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center
(Now) Fukuoka Regional Center

³ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department
(Now) Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Food Safety and Consumer Affairs Bureau

⁴ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

In order to prove the relation of content and eluted quantity of heavy metal in sludge fertilizer, transition of the soluble forms of cadmium (Cd) derived from sludge fertilizer in incubated soil was investigated. The few organic matters loamy sand added human wastes fertilizers or calcined sludge fertilizer was incubated for one year. The Cd was extracted from incubated soil with the appropriate eluants and the content was measured by an inductively coupled plasma mass spectrometer. (1) Throughout the incubation period, the elution quantity of hydrochloric acid-soluble Cd derived from the both sludge fertilizers changed little. The rate of this elution quantity to the total Cd contents which was extracted from the examination soils was the same as that which was extracted from own sludge fertilizers. (2) *The neutral-solubility* Cd (pH 7.0 ammonium acetate solution-soluble Cd contents) derived human wastes sludge fertilizer increased at an early stage of the incubation period, and decreased gradually and stabilized at a later stage. It is assumed that *the slightly acidic-solubility* Cd (pH 4.8 ammonium acetate buffer-soluble Cd content expect pH 7.0 ammonium acetate solution-insoluble content) continued to decrease gradually and stabilized at a later stage, and the total contents of inorganic matter bound and organic matter bound decreased once, but increased a little and stabilized at a later stage. It is regarded the Cd derived human wastes sludge fertilizer showed a tendency to be soluble partially by changes of the soil pH at an early stage of the incubation, and to be soluble difficulty by adsorption in soil and stabilize at a later stage. It is regarded as a cause of the solubilized Cd that there was more organic matter bound Cd in human wastes sludge fertilizer. (3) Throughout the incubation period, derived calcined sludge fertilizer, both *the neutral-solubility* Cd and the pH 4.8 ammonium acetate buffer-soluble Cd were maintained approximately constant elution quantity. The rate of pyrophosphate-soluble Cd to hydrochloric acid-soluble Cd derived calcined sludge fertilizer was lower than that derived human wastes sludge fertilizer, it is assumed that the organic matter bound Cd was hardly included in the calcined sludge fertilizer, and did not increase very much throughout the incubation period. It is regarded the Cd became inorganic and was soluble difficulty by the calcinations process, and the soluble forms changed little by change of the soil pH, adsorption in soil, etc. throughout the incubation period.

Key words sludge fertilizer, soil, cadmium, incubation, inductively coupled plasma mass spectrometer

(Research Report of Fertilizer, 4, 58~73, 2011)

9 カドミウムの土壌蓄積及び作物吸収における汚泥肥料連用の影響

舟津正人¹, 阿部文浩¹, 添田英雄²

キーワード 汚泥肥料, 連用, カドミウム

1. はじめに

肥料の公定規格¹⁾では汚泥肥料中の含有を許されるカドミウムの最大量は0.0005%と定められており、汚泥肥料はこの範囲内において流通、施用されている。一方、汚泥肥料の施用により土壌に負荷された重金属が蓄積し、更に長期に施用すると土壌の保持力を超えて農作物へ移行し、人畜に有害な農作物が生産されることが懸念されている。このことから、公定規格の設定等に関する調査研究として、人畜に有害な農作物の生産を未然に防止する観点から、汚泥肥料の連用施用試験を実施することとした。

平成21年夏～平成22年冬、汚泥肥料施用区及び標準区の2試験区に栽培前に施肥し、ニンジン、ホウレンソウ、ホウレンソウ、チンゲンサイの順で栽培し、土壌中のカドミウム濃度の変化及び作物体へのカドミウム吸収量を確認した。なお、標準区は各作物の栽培に適した土壌中の窒素、りん酸及び加里量を試薬のみで施肥設計し、汚泥肥料施用区は汚泥肥料に加えて試薬で窒素、りん酸及び加里量を補うように施肥設計した。

2. 材料及び方法

1) 平成21年連用試験(夏:平成21年6月26日～平成21年9月24日)

(1) 試験圃場及び供試土壌

試験は、汚泥肥料の施用履歴がある土壌(汚泥肥料施用区)と施用履歴がない土壌(標準区)を供試土壌とし、独立行政法人農林水産消費安全技術センター岩槻圃場(埼玉県さいたま市)で行った。供試土壌のうち汚泥肥料の施用履歴がある土壌は平成16年及び18年に汚泥肥料(し尿汚泥肥料及び下水汚泥肥料)を施用した。この時の汚泥肥料由来のカドミウム負荷量は、試験区(4 m²)当たり約100 mgであった。分析用土壌の調製は、試験区毎に5カ所から採取し2 mmのふるいを通した後風乾した。供試土壌の理化学性は表1に示した。供試土壌のカドミウム量は0.1 mol/L 塩酸可溶カドミウムで0.20～0.22 mg/kgであり、昭和58年度の環境庁委託業務結果報告にある農用地中のカドミウム量の全国平均値(0.34 mg/kg)²⁾より低いレベルである。

(2) 供試肥料

施用する汚泥肥料はし尿汚泥肥料を使用し、補正肥料として硫酸アンモニウム、リン酸一カリウム及び塩化カリウムを使用した。汚泥肥料及び補正肥料の各成分の分析は肥料等試験法³⁾によった。0.1 mol/L 塩酸可溶カドミウムは汚泥肥料1 gを0.1 mol/L 塩酸50 mLで1時間振とうして抽出したカドミウムを原子吸光度法により測定した⁴⁾。汚泥肥料の分析結果は表2に、補正肥料の成分量は表3に示した。

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

² 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部 (現)福岡センター

表1 土壌の理化学性

試験区	土壌の種類	土性	pH	EC (mS/m)	0.1 mol/L塩酸可溶カドミウム (mg/kg)	陽イオン交換容量 (meq/乾土100 g)
汚泥肥料施用区1	黒ボク土	軽しよく土	6.1	9.98	0.180	31.4
汚泥肥料施用区2			6.1	10.31	0.190	31.4
標準区1	黒ボク土	軽しよく土	6.2	13.96	0.180	31.1
標準区2			6.2	11.56	0.210	31.4

注) 0.1 mol/L 塩酸可溶カドミウム及び陽イオン交換容量は乾物当たりの値である。

表2 汚泥肥料の分析結果(現物値)

窒素全量 (%)	りん酸全量 (%)	加里全量 (%)	石灰全量 (%)	水分 (%)	銅全量 (mg/kg)	亜鉛全量 (mg/kg)	Cd全量 (mg/kg)	0.1 mol/L塩酸可溶カドミウム (mg/kg)
3.31	5.22	0.36	2.14	26.09	546	1760	3.64	3.240

表3 補正肥料の成分量

	窒素 (%)	りん酸 (%)	加里 (%)
硫酸アンモニウム	21.10		
りん酸一カリウム		52.00	34.50
塩化カリウム			63.10

(3) 試験区の構成

試験区は汚泥肥料を施用した汚泥肥料施用区と汚泥肥料を施用しない標準区の2試験区2反復とした。汚泥肥料施用区は窒素全量の半分に当たる成分量を汚泥肥料で施用し、半分は補正肥料の硫酸アンモニウムで施用した。りん酸及び加里についても同様に補正肥料のりん酸一カリウム及び塩化カリウムで添加した。標準区については汚泥肥料施用区と同様の成分量になるように硫酸アンモニウム、りん酸一カリウム及び塩化カリウムで施用した。

また、供試土壌は可給態りん酸の含有量が10 mg/乾土100 gに満たないため不足分を考慮しりん酸一カリウムの施用量を決定した。各試験における試験区及び施肥の設計は表4に示した。なお、各試験に用いた供試作物、品種名及び参考とした施肥基準^{5~7)}は表5のとおりである。

表4 試験区及び施肥の設計

		汚泥肥料施用区				標準区			
		窒素 (g)	りん酸 (g)	加里 (g)	カドミウム (mg)	窒素 (g)	りん酸 (g)	加里 (g)	カドミウム (mg)
21年夏作	汚泥肥料	44.0	69.4	4.8	4.84				
	補正肥料	44.0	5.8	75.2		88.0	75.2	80.0	0
	合計	88.0	75.2	80.0	4.84	88.0	75.2	80.0	0
21年冬作	汚泥肥料	40.0	63.1	4.4	4.40				
	補正肥料	40.0		67.6		80.0	63.1	67.6	0
	合計	80.0	63.1	72.0	4.40	80.0	63.1	67.6	0
22年夏作	汚泥肥料	30.0	47.3	3.3	3.30				
	補正肥料	30.0		36.7		60.0	47.3	40.0	0
	合計	60.0	47.3	40.0		60.0	47.3	40.0	0
22年冬作	汚泥肥料	24.0	37.8	2.6	2.64				
	補正肥料	24.0	10.2	45.4		48.0	48.0	48.0	0
	合計	48.0	48.0	48.0	2.64	48.0	48.0	48.0	0

表5 供試作物、品種名及び参考とした施肥基準

	作物名	品種名	参考とした施肥基準
21年夏作	ニンジン	ベータリッチ	埼玉県
21年冬作	ホウレンソウ	サンライト	茨城県
22年夏作	ホウレンソウ	サンライト	茨城県
22年冬作	チンゲンサイ	青帝チンゲンサイ	群馬県

(4) 栽培方法

汚泥肥料施用区及び標準区の試験区(4 m²)はそれぞれ2区画とし、その周辺部にもガードプランツとして供試作物を栽培した。種子はシーダーテープ種子を使用し試験区内は11畝とし間引きを行い株間5~6 cmとした。施肥は播種1週間前に肥料と表層土約10 kgを予め混合し、試験区に均等に散布した後耕耘機で耕耘した。平成21年6月19日に施肥、6月26日に播種、7月16日及び7月24日に間引きを行い、約3ヶ月栽培し9月24日に収穫した。農薬散布は施肥時にダイアジノン、生育時にアセフェート・クロチアニジン粒剤を適宜散布し、雑草防除も適宜実施した。

(5) 作物体のカドミウム濃度分析

収穫したニンジン試験区毎に重量を測定し、試験区中央の3畝分を分析用作物とした。分析用作物は葉部と根部に切り分け、洗浄した後重量を測定し試験区当たりの収量を計算した。分析用作物の根部はニンジン表面に付着した土壌を取り除くためピーラーで表面を除いた後薄く切り、乾燥機で65℃で乾燥、粉砕機で粉砕しカドミウム分析用に供した。葉部は風乾後、65℃で乾燥機で乾燥し、根部と同様に処理しカドミウム分析用に供した。作物体の分析は灰化-王水分解し、カドミウムを電気加熱原子吸光分析装置で測定した。別に分析試料の水分を測定し乾物当たりのカドミウム濃度を算出した。カドミウムの吸収量はカドミウム濃度×乾物重×試験区当たりに戻す係数により推定した。試験区当たりに戻す係数は試験区的全収量÷分析用試料の生体重量で算出する値とした。

(6) 跡地土壌の分析

試験終了後の土壌は、試験区毎に5ヶ所から採取し2 mmのふるいを通過した後風乾し、分析用に供した。土壌のpH及びECは風乾土壌1に対して蒸留水5を加え、30分間振とう後ろ過し、pHはガラス電極法により、ECは電気伝導率計により測定した。土壌中の0.1 mol/L塩酸可溶カドミウムは供試土壌と同様に0.1 mol/L塩酸で1時間振とうして抽出したカドミウムを電気加熱原子吸光分析装置で測定した。

2) 平成21年連用試験(冬:平成21年10月19日～平成22年3月23日)

(1) 供試土壌及び供試肥料

供試土壌として2.1)の試験の汚泥肥料施用区及び標準区の跡地を引き続き使用した。なお、供試肥料は2.1)(2)と同様のものを用いた。

(2) 試験区の構成

試験区の構成は2.1)(3)と同様であり、施肥設計及び供試作物については表4及び表5のとおりである。

(3) 栽培方法

栽培方法は試験区の畝数を11畝から9畝に変更した以外は2.1)(4)と同様に栽培を実施した。なお、地上部を収穫物として切り分け、地下部はそのまま鋤き込んだ。

平成21年10月14日に施肥、10月19日に播種、11月9日に間引きを行い、約5ヶ月栽培し翌年3月23日に収穫した。農薬散布は施肥時にダイアジノン、生育時にピレトリン乳剤及びアセフェート・クロチアニジン粒剤を適宜散布し、雑草防除も適宜実施した。

(4) 作物体のカドミウム濃度分析

収穫したホウレンソウは試験区毎に重量を測定し、自然乾燥した後、乾燥機により65℃で、24時間乾燥したのち目開き1mmのふるいを通過するまで粉砕機で粉砕し収穫物全量をカドミウム分析用試料とした。作物体のカドミウム含有量の分析は、試料0.5gに硝酸5mL及び過酸化水素2mLを加えマイクロ波分解装置で分解し、ICP質量分析法により測定した。別に分析試料の水分を測定し乾物当たりのカドミウム濃度を算出した。また、試験区毎のカドミウム吸収量を収穫物の乾物重と乾物当たりのカドミウム濃度を乗じて算出した。

(5) 跡地土壌の分析

2.1)(6)と同様に土壌のpH及びEC並びに土壌中の0.1 mol/L塩酸可溶カドミウムを測定した。ただし、カドミウム測定にはICP質量分析計を用いた。

3) 平成22年連用試験(夏:平成22年5月19日～6月25日)

(1) 供試土壌及び供試肥料

供試土壌として2.2)の試験の汚泥肥料施用区及び標準区の跡地を引き続き使用した。なお、供試肥料は2.1)(2)と同様のものを用いた。

(2) 試験区の構成

試験区の構成は 2.1)(3)と同様であり、施肥設計及び供試作物については表 4 及び表 5 のとおりである。

(3) 栽培方法

2.2) (3)と同様に栽培を実施した。

平成 22 年 5 月 14 日に施肥, 5 月 19 日に播種, 5 月 31 日及び 6 月 10 日に間引きを行い, 38 日間栽培し 6 月 25 日に収穫した。農薬散布は施肥時にダイアジノン, 生育時にピレトリン乳剤及びアセフェート・クロチアニジン粒剤を適宜散布し, 雑草防除も適宜実施した。

(4) 作物体のカドミウム濃度分析

収穫したハウレンソウについて 2.2) (4)と同様にカドミウムの測定等を実施した。

(5) 跡地土壌の分析

2.2) (5)と同様に土壌の pH 及び EC 並びに土壌中の 0.1 mol/L 塩酸可溶カドミウムを測定した。

4) 平成 22 年連用試験(冬:平成 22 年 10 月 8 日~12 月 8 日)

(1) 供試土壌及び供試肥料

試験圃場として 2.3)の試験の汚泥肥料施用区及び標準区の跡地を引き続き使用した。なお, 供試肥料は 2.1) (2)と同様のものを用いた。

(2) 試験区の構成

試験区の構成は 2.1)(3)と同様であり、施肥設計及び供試作物については表 4 及び表 5 のとおりである。

(3) 栽培方法

2.2) (3)と同様に栽培を実施した。

平成 22 年 10 月 3 日に施肥, 10 月 8 日に播種, 10 月 20 日及び 10 月 25 日に間引きを行い, 2 ヶ月間栽培し 12 月 8 日に収穫した。農薬散布は施肥時にダイアジノン, 生育時にピレトリン乳剤及びアセフェート・クロチアニジン粒剤を適宜散布し, 雑草防除も適宜実施した。

(4) 作物体のカドミウム濃度分析

収穫したチンゲンサイについて 2.2) (4)と同様にカドミウムの測定等を実施した。

(5) 跡地土壌の分析

2.2) (5)と同様に土壌の pH 及び EC 並びに土壌中の 0.1 mol/L 塩酸可溶カドミウムを測定した。

3. 結 果

1) 平成 21 年連用試験(夏:平成 21 年 6 月 26 日~平成 21 年 9 月 24 日)

ニンジンの生体重, カドミウム濃度及びカドミウム吸収量は表 6 に, 跡地土壌の分析結果は表 7 に示した。播種から収穫までの試験期間は 3 ヶ月であり, その間に異常な症状等は現れなかったが, 試験後半は全体に生長が緩慢となり根部の肥大生長が鈍くなった。これは施肥を元肥のみとしたことと栽培後半の 9 月に極

端に降水量が少なかった(平年値 220 mm に対して 2009 年は 15 mm)⁸⁾ことによるものと考えられた。

汚泥肥料施用区と標準区の収量のうち根部のそれぞれの平均は、18.04 kg と 17.92 kg であり同等であった。同様に葉部を比較すると 10.51 kg と 9.64 kg であった。カドミウム濃度については試験区間の差はなく、乾物換算濃度で根部 0.02 mg/kg、葉部は 0.05 mg/kg であった。汚泥肥料施用区と標準区のカドミウム吸収量の平均は根部で 0.040mg と 0.037mg、葉部で 0.034mg と 0.033mg であり同様の値であった。試験区当たりのカドミウムの吸収量の合計は汚泥肥料施用区 0.074mg、標準区 0.070mg であり試験区の差は少なく、施用した汚泥肥料由来のカドミウム量の 4.84 mg と比較すると微量であり、汚泥肥料の施用によりカドミウムの吸収量が高まると言える量ではなかった。

土壌中の 0.1 mol/L 塩酸可溶カドミウム濃度は 0.20~0.22 mg/kg であり、汚泥肥料施用区と標準区の違いに差は認められなかった。

表6 収穫したニンジンの生育及びカドミウム吸収量

試験区	生体重		Cd濃度(乾物)		Cd吸収量		
	根部 (kg)	葉部 (kg)	根部 (mg/kg)	葉部 (mg/kg)	根部 (mg/試験区)	葉部 (mg/試験区)	合計 (mg/試験区)
汚泥肥料施用区1	17.98	10.82	0.020	0.050	0.042	0.035	0.077
汚泥肥料施用区2	18.10	10.19	0.020	0.050	0.037	0.033	0.070
標準区1	18.59	10.26	0.020	0.050	0.034	0.034	0.068
標準区2	17.24	9.01	0.020	0.040	0.040	0.031	0.071

表7 跡地土壌の分析値

試験区	pH	EC (mS/m)	0.1 mol/L塩酸可溶カドミウム (mg/kg)
汚泥肥料施用区1	6.6	10.76	0.210
汚泥肥料施用区2	6.6	11.46	0.220
標準区1	6.4	11.83	0.200
標準区2	6.5	13.38	0.220

2) 平成 21 年連用試験(冬:平成 21 年 10 月 19 日~平成 22 年 3 月 23 日)

ホウレンソウの生体重、乾物重、カドミウム濃度及びカドミウム吸収量は表 8 に、跡地土壌の分析結果は表 9 に示した。播種から収穫までの試験期間は 5 か月であり、その間に異常な症状等は現れなかった。

汚泥肥料施用区と標準区の収量は、それぞれの平均は、13.68 kg と 18.55 kg であり、差が認められた。カドミウム濃度については、乾物換算濃度で汚泥肥料施用区 0.620 mg/kg、標準区 0.606 mg/kg であった。汚泥肥料施用区と標準区のカドミウム吸収量の平均で 1.185 mg と 1.344 mg となった。

土壌中の 0.1 mol/L 塩酸可溶カドミウム濃度は 0.14~0.17 mg/kg であり、汚泥肥料施用区と標準区の違いに差は認められなかった。

表8 収穫したホウレンソウの生育及びカドミウム吸収量

試験区	生体重 (kg)	乾物重 (kg)	Cd濃度(乾物) (mg/kg)	Cd濃度(現物) (mg/kg)	Cd吸収量 (mg/試験区)
汚泥肥料施用区1	13.10	1.885	0.630	0.091	1.188
汚泥肥料施用区2	14.25	1.940	0.609	0.083	1.181
標準区1	17.85	2.151	0.617	0.074	1.327
標準区2	19.25	2.288	0.595	0.071	1.361

表9 跡地土壌の分析値

試験区	pH	EC (mS/m)	0.1 mol/L塩酸可溶カドミウム (mg/kg)
汚泥肥料施用区1	6.3	12.27	0.170
汚泥肥料施用区2	6.3	11.81	0.160
標準区1	6.1	16.42	0.140
標準区2	6.2	13.20	0.160

3) 平成 22 年連用試験(夏:平成 22 年 5 月 19 日~6 月 25 日)

ホウレンソウの生体重, 乾物重, カドミウム濃度及びカドミウム吸収量は表 10 に, 跡地土壌の分析結果は表 11 に示した. 試験期間中の天候は高温少雨となり、播種から収穫までの試験期間は冬期試験に比べ大幅に短縮し 38 日間であった. 試験期間中に異常な症状は認められなかった.

汚泥肥料施用区と標準区の収量は, それぞれの平均は, 4.48 kg と 5.83 kg であり, 若干の差が認められた. カドミウム濃度については, 乾物換算濃度で汚泥肥料施用区 1.40 mg/kg, 標準区 1.56 mg/kg であった. 汚泥肥料施用区と標準区のカドミウム吸収量の平均で 0.721 mg と 0.962 mg となった.

土壌中の 0.1 mol/L 塩酸可溶カドミウム濃度は 0.13~0.16 mg/kg であり, 汚泥肥料施用区と標準区の間に差は認められなかった.

表10 収穫したホウレンソウの生育及びカドミウム吸収量

試験区	生体重 (kg)	乾物重 (kg)	Cd濃度(乾物) (mg/kg)	Cd濃度(現物) (mg/kg)	Cd吸収量 (mg/試験区)
汚泥肥料施用区1	4.40	0.506	1.474	0.169	0.746
汚泥肥料施用区2	4.55	0.525	1.326	0.153	0.696
標準区1	5.40	0.592	1.613	0.177	0.955
標準区2	6.25	0.642	1.509	0.155	0.969

表11 跡地土壌の分析値

試験区	pH	EC (mS/m)	0.1 mol/L塩酸可溶カドミウム (mg/kg)
汚泥肥料施用区1	6.1	12.73	0.160
汚泥肥料施用区2	6.0	21.20	0.160
標準区1	6.1	21.60	0.130
標準区2	6.1	20.10	0.160

4) 平成 22 年連用試験(冬:平成 22 年 10 月 8 日~12 月 8 日)

チンゲンサイの生体重, 乾物重, カドミウム濃度及びカドミウム吸収量は表 12 に, 跡地土壌の分析結果は表 13 に示した. 播種から収穫までの試験期間は 2 ヶ月であり, その間に異常な症状等は現れなかった.

汚泥肥料施用区と標準区の収量は, それぞれの平均は, 22.43 kg と 26.90 kg であり, 若干の差が認められた. カドミウム濃度については, 乾物換算濃度で汚泥肥料施用区 0.198 mg/kg, 標準区 0.175 mg/kg であった. 汚泥肥料施用区と標準区のカドミウム吸収量の平均で 0.212 mg と 0.208 mg とほとんど差が認められなかった.

土壌中の 0.1 mol/L 塩酸可溶カドミウム濃度は 0.14~0.17 mg/kg であり, 汚泥肥料施用区と標準区の違いは認められなかった.

表12 収穫したチンゲンサイの生育及びカドミウム吸収量

試験区	生体重 (kg)	乾物重 (kg)	Cd濃度(乾物) (mg/kg)	Cd濃度(現物) (mg/kg)	Cd吸収量 (mg/試験区)
汚泥肥料施用区1	21.95	1.077	0.190	0.009	0.204
汚泥肥料施用区2	22.90	1.064	0.206	0.010	0.219
標準区1	27.50	1.223	0.177	0.008	0.216
標準区2	26.30	1.161	0.173	0.008	0.201

表13 跡地土壌の分析値

試験区	pH	EC (mS/m)	0.1 mol/L塩酸可溶カドミウム (mg/kg)
汚泥肥料施用区1	6.0	12.75	0.170
汚泥肥料施用区2	6.2	14.66	0.160
標準区1	6.2	16.66	0.140
標準区2	6.2	18.74	0.140

4. 考 察

土壌中のカドミウム濃度については表 14 のとおり, 汚泥肥料施用区と標準区はそれぞれほぼ一定の値で推移しており, カドミウムを含有する汚泥肥料を施用してもカドミウム濃度の変化を確認できなかった. これまで 4 回の汚泥肥料を施用し試験を実施したが, 今後も汚泥肥料を連用施用し土壌中のカドミウム濃度について変化を確認することが必要と考えられた. 供試作物はニンジン, ホウレンソウ及びチンゲンサイとし, 各々

の試験区の収穫物中のカドミウム濃度に収穫量を乗じて作物体のカドミウム吸収量を算出し、各試験でのカドミウム吸収量を確認した。各試験での吸収量の推移は表 15 のとおりであり、汚泥肥料施用区に施用されたカドミウム総量は 15.18 mg であり、収穫物として持ち出し量は 2.192 mg であった。一方、標準区の収穫物として持ち出し量は 2.584 mg であり汚泥肥料施用区より多かった。この理由として試験区当たりの収穫物の生体重の差が関係していると考えられた。

表14 跡地土壌のカドミウム濃度の推移

	21年夏 (mg/kg)	21年冬 (mg/kg)	22年夏 (mg/kg)	22年冬 (mg/kg)
汚泥肥料試験区	0.215	0.175	0.160	0.165
標準区	0.210	0.150	0.145	0.140

表15 各試験での作物のカドミウムの吸収量

	21年夏 (mg/試験区)	21年冬 (mg/試験区)	22年夏 (mg/試験区)	22年冬 (mg/試験区)	合計
汚泥肥料試験区	0.074	1.185	0.721	0.212	2.192
(Cd施用量)	(4.84)	(4.40)	(3.30)	(2.64)	(15.18)
標準区	0.070	1.344	0.962	0.208	2.584

5. まとめ

平成 21 年夏～平成 22 年冬に汚泥肥料施用区及び汚泥肥料を施用しない標準区の 2 試験区を設定し、ニンジン、ホウレンソウ、チンゲンサイを供試作物とし 4 回の栽培試験を実施し、土壌中のカドミウム濃度の変化及び作物体へのカドミウム吸収量を確認した。その結果、土壌中のカドミウム濃度については試験区間に差はなく一定であった。作物へのカドミウム吸収量については生育量が汚泥肥料施用区より標準区の方が多かったことからそれを反映した結果であった。

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件, 昭和 61 年 2 月 22 日, 農林水産省告示第 284 号, 改正平成 12 年 8 月 31 日, 農林水産省告示第 1161 号 (2000)
- 2) 昭和 58 年度環境庁委託業務結果報告, 土壌汚染環境基準設定調査-カドミウム等重金属自然賦存量調査解析-, (1984)
- 3) 農林水産消費安全技術センター (FAMIC): 肥料等試験法 (2011)
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub9.html>>
- 4) 環境省令: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, 改正:平成 22 年 6 月 11 日環境省令第 11 号 (2010)
- 5) 農林水産農林水産省生産局:都道府県施肥基準等, 埼玉県, 主要作物施肥基準, 2 野菜
<http://www.maff.go.jp/j/seisan/kankyo/hozen_type/h_sehi_kizyun/pdf/03110105chap2_2.pdf>
- 6) 農林水産農林水産省生産局:都道府県施肥基準等, 茨城県, 作物・野菜・果樹・花き栽培基準, II 葉

菜類

<http://www.maff.go.jp/j/seisan/kankyo/hozen_type/h_sehi_kizyun/pdf/101122yousai.pdf>

7) 農林水産農林水産省生産局:都道府県施肥基準等,群馬県,作物別施肥基準・土壌診断基準,3)

野菜

<http://www.maff.go.jp/j/seisan/kankyo/hozen_type/h_sehi_kizyun/pdf/gum5.pdf>

8) 気象庁:気象統計情報,過去の気象情報検索

<<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>>

Effect of Continuous Application of Sludge Fertilizer on Cadmium Absorption of the Crop and Accumulation of Cadmium in the Soil

Masato FUNATSU¹, Fumihiro ABE¹ and Hideo SOETA²

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

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

In the upland fields derived from Andosol, continuous application experiments of sludge fertilizer and chemical fertilizer perform in order to monitor the change of the 0.1 mo/L hydrochloric acid-solubility-cadmium in soil and investigate the absorption content of the crop. For two years, the crops whose sequence was carrot, spinach, spinach and qing geng cai were cultivated in standard plot (SP) and sludge-fertilizer-application plot (AP). The amount of nitrogen, phosphorus and potassium applied to each plot was designed on The Basis of Fertilization Standard showed MAFF web site. The SP used reagents only. The AP used the reagents and the sludge fertilizer controlled the half of nitrogen content deriving from the sludge fertilizer, and another deriving from reagents. Total cadmium amount in the crops and the 0.1 mo/L hydrochloric acid-solubility-cadmium amount (acid-solubility-Cd) in soil after harvest were measured by each crop. As a result, the cadmium content in soil of the AP was similar to that in the SP. Cadmium absorption of the crop changed by the difference of growing.

Key words sludge fertilizer, continuous application, cadmium

(Research Report of Fertilizer, 4, 74~84, 2011)

10 2010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¹, 白澤優子², 相澤真理子³, 清水 昭⁴,
福中理絵⁵, 八木啓二⁶, 白井裕治¹, 上沢正志⁷

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¹⁾による内部精度管理が日常的に行われている. 近年国際的な適合性評価の動きが進む中, 我が国においてもISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)²⁾の要求事項を参考にした試験成績の信頼性確保の考え方が重要視されている. その要求事項には, 他機関との試験成績の整合性の確認及び外部機関による試験成績の信頼性の確保が必須となっている. このため, 試験所は共通試料による試験室間の共同試験に参加して外部精度管理を実施する等, 試験の信頼性確保に努力している.

2006年度より, 肥料品質保全協議会等の試験所の参加のもと全国共通の試料を用いて共同試験を実施している. なお, 均質性試験及び共同試験成績についてISO/IEC Guide 43-1:1997 (JIS Q 0043-1:1998)³⁾を参考に解析した. 2010年度は, 高度化成肥料及び鉍さいけい酸質肥料について全国共通試料を調製し, 共同試験を実施したので, その結果を報告する.

¹ 独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 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

³ 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

⁴ 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

⁵ 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

⁶ 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

⁷ 財団法人日本肥糧検定協会

2. 材料及び方法

1) 共同試験用試料調製

高度化成肥料(以下、「化成肥料」という)は、粉碎して目開き500 μm の網ふるいを全通させた。品質の安定を図るため約3ヶ月間常温で保管した後、試料をよく混合し、のし餅状に広げて短冊状に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200g入りの試料約250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 μm の網ふるいを全通させたのち、試料をよく混合し、のし餅状に広げて短冊状に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180g入りの試料180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
	6	4	7	1	2	8	8
区分番号	5	3	2	9	1	2	4
	9	1	3	7	6	5	6
	4	8	5	4	3	7	9

2) 均質性確認試験

IUPAC/ISO/AOACの技能試験プロトコル⁴⁾の均質性試験に従い、1)で調製した共同試験用試料からそれぞれ10試料を抜き取って均質性確認試験用試料とし、化成肥料についてはく溶性りん酸(C-P₂O₅)及び水溶性ほう素(W-B₂O₃)を、また、鉍さいけい酸質肥料についてはく溶性苦土(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)、窒素全量(T-N)、アンモニア性窒素(A-N)、く溶性りん酸(C-P₂O₅)、水溶性りん酸(W-P₂O₅)、水溶性加里(W-K₂O)、く溶性苦土(C-MgO)、水溶性ほう素(W-B₂O₃)、ひ素全量(T-As)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-SiO₂)、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)⁵⁾を次のとおり例示した。なお、その他の試験方法を採用した試験室には、その方法の概要の報告を求めた。

(1) 水分(Mois)は、肥料分析法 3.1.1(加熱減量法).C.5)により定量する(注:当該肥料は尿素を含有している)。但し、揮発物の補正は行わないものとする。

(2) 窒素全量(T-N)は、肥料分析法 4.1.1.1(硫酸法).Cにより試料液を調製し、同項.Dにより定量する(注:当該肥料は硝酸性窒素を含有していない)。

(3) アンモニア性窒素(A-N)は、肥料分析法 4.1.2.3(ホルムアルデヒド法).C.4)により試料液を調製し、同項.Dにより定量する(注:当該肥料はベントナイト及び尿素を含有している)。

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

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

(6) 水溶性加里(W-K₂O)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) く溶性苦土(C-MgO)は、肥料分析法 4.2.1.C.dにより試料液を調製し、4.6.1(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(注:当該肥料はマンガンを含有していない)。

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

(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 D₂ランプ等で BG 補正すること。又は、同様の方法で試料液を調製し、5.19.1.E(溶媒抽出)により定量する。

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

(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(EDTA法).Dにより定量する(注:当該肥料はマンガンを含有していない)。

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) く溶性苦土(C-MgO)は、肥料分析法 4.2.1.C.dにより試料液を調製し、4.6.1(EDTA法).D.bにより定量する(注:当該肥料はマンガンを含有していない)。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)³⁾を用い、各試験室の試験成績の z スコアより次のように評価を行った。

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

2) 試験成績全体を評価する統計量

各成分の報告された試験成績全体を評価するため、次の統計量を求めた。

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

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

- (8) 全データの標準偏差(SD)を求めた.
- (9) 標準化された四分位範囲(NIQR)を(b)式により算出した. 正規分布の場合, NIQR は SD と一致する.
- (10) Horwitz 修正式^{6~8)}((e)~(g)式)より, 平均的な室間再現標準偏差(Horwitz' SD: HSD)を算出した. なお, C は各成分の含有量の割合で 1% の場合は 0.01 という値になる.

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

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

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

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

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

- (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, $0.5 \leq \text{HorRat 値} \leq 2$ 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 \times 10 試料の一元配置による分散分析から得られた統計量を表 2 に示した. いずれの試料においても, F 値が $F(9,10;0.05)$ を下回ったことから, 有意水準 5% において試料間に有意な差は認められなかった⁴⁾. また, 試料間の相対標準偏差は 0.3~2.8% 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 ¹⁾ (%)	SD ²⁾ (%)	RSD ³⁾ (%)	F値 ⁴⁾⁵⁾
化成肥料	C-P ₂ O ₅	14.73	0.05	0.3	1.13
	W-B ₂ O ₃	0.304	0.004	1.5	2.00
鉍さいけい酸質肥料	C-MgO	5.41	0.15	2.8	1.50

- 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、化成肥料中のく溶性苦土(C-MgO)が79%と最も低く、化成肥料中の水分(Mois)が92%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3～16%であり、鉍さいけい酸質肥料中のく溶性苦土(C-MgO)の16%が最も高く、化成肥料中のく溶性苦土(C-MgO)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。水分を除く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。水分を除いた各成分の試験成績の NIQR は HSD×2 を下回っていた⁸⁾。

2006～2010年に度実施した試験項目の Median, NIQR, RSD_{rob} 及び HorRat_{rob} 等を表5に示した。また、10試験室以上報告のあった試験方法別の Median, NIQR, RSD_{rob} 及び HorRat_{rob} 等を表6に示した。

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

表3 zスコアによる試験成績の評価

試験項目	参加 試験室数	$ z \leq 2$ ¹⁾		$2 < z < 3$ ²⁾		$3 \leq z $ ³⁾	
		試験室数	割合(%)	試験室数	割合(%)	試験室数	割合(%)
(化成肥料)							
Mois	143	132	92	3	2	8	6
T-N	140	114	81	12	9	14	10
A-N	128	110	86	6	5	12	9
C-P ₂ O ₅	141	117	83	8	6	16	11
W-P ₂ O ₅	144	130	90	9	6	5	4
W-K ₂ O	142	120	84	11	8	11	8
C-MgO	137	108	79	13	9	16	12
W-B ₂ O ₃	116	104	89	9	8	3	3
T-As	61	52	85	3	5	6	10
T-Cd	79	65	83	5	6	9	11
(鉍さいけい酸質肥料)							
S-SiO ₂	67	57	85	3	5	7	10
AL	85	74	87	4	5	7	8
S-CaO	60	53	88	3	5	4	7
S-MgO	60	47	78	6	10	7	12
C-MgO	88	72	82	2	2	14	16

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

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

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

表4 共同試験成績の統計量

試験項目	Mean ¹⁾ (%,mg/kg) ⁹⁾	Median ²⁾ (%,mg/kg)	$U_{95\%}$ ³⁾ (%,mg/kg)	SD ⁴⁾ (%,mg/kg)	NIQR ⁵⁾ (%,mg/kg)	HSD ⁶⁾ (%,mg/kg)	RSD _{rob} ⁷⁾ (%)	HorRat _{rob} ⁸⁾
(化成肥料)								
Mois	1.69	1.58	0.07	0.67	0.41	0.06	26.0	6.97
T-N	14.12	14.11	0.02	0.19	0.11	0.38	0.8	0.30
A-N	11.56	11.53	0.03	0.78	0.18	0.32	1.6	0.56
C-P ₂ O ₅	14.50	14.59	0.03	0.44	0.18	0.38	1.2	0.47
W-P ₂ O ₅	11.36	11.56	0.09	0.55	0.52	0.32	4.5	1.63
W-K ₂ O	14.68	14.72	0.03	0.50	0.17	0.38	1.2	0.44
C-MgO	3.10	3.11	0.01	0.22	0.07	0.10	2.4	0.71
W-B ₂ O ₃	0.290	0.291	0.00	0.02	0.010	0.01	3.4	0.70
T-As	3.59	3.62	0.09	0.74	0.36	0.48	9.8	0.75
T-Cd	1.23	1.22	0.02	0.18	0.08	0.19	6.7	0.43
(鉍さいけい酸質肥料)								
S-SiO ₂	33.04	33.52	0.14	2.05	0.57	0.58	1.7	0.98
AL	49.51	49.26	0.17	1.44	0.80	0.70	1.6	1.14
S-CaO	41.99	41.64	0.20	1.55	0.78	0.65	1.9	1.21
S-MgO	5.38	5.47	0.02	0.62	0.08	0.17	1.5	0.47
C-MgO	5.39	5.42	0.02	0.33	0.11	0.17	2.1	0.67

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%

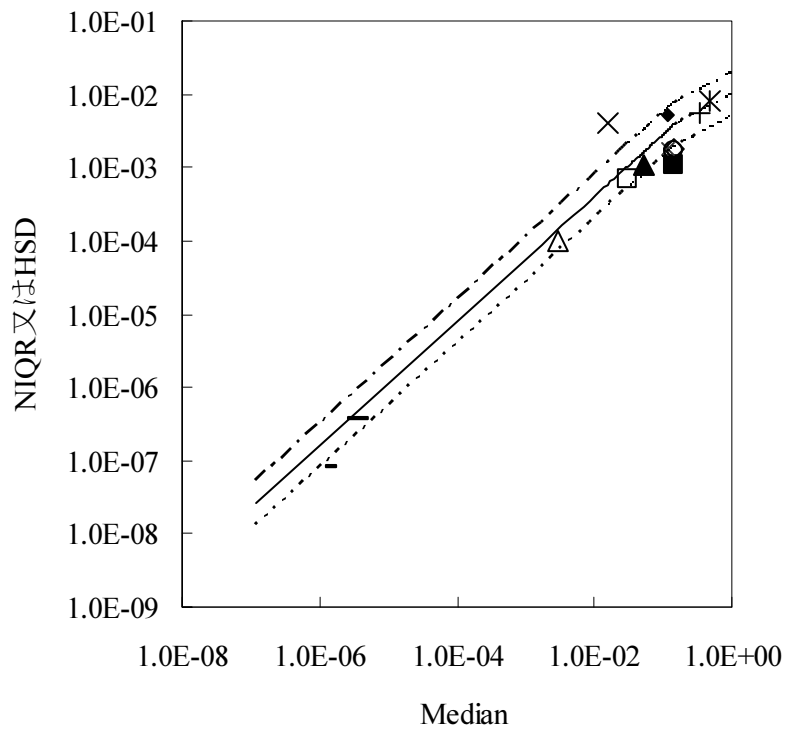


図1 共同試験のNIQRとHorwitz修正式との関係

- | | | | |
|---|--|-------|--|
| × | Mois (化成肥料) | ■ | T-N (化成肥料) |
| * | A-N (化成肥料) | ◇ | C-P ₂ O ₅ (化成肥料) |
| ◆ | W-P ₂ O ₅ (化成肥料) | ○ | W-K ₂ O (化成肥料) |
| □ | C-MgO (化成肥料) | △ | W-B ₂ O ₃ (化成肥料) |
| - | T-As (化成肥料) | - | T-Cd (化成肥料) |
| + | S-SiO ₂ (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 2006～2010年度の共同試験成績の統計量

試験項目	実施年	試験項目に由来する主な原料名	参加試験室数	Median ¹⁾ (%,mg/kg) ⁵⁾	NIQR ²⁾ (%,mg/kg)	RSD _{rob} ³⁾ (%)	Ho _{rob} ⁴⁾	HSD ⁶⁾ (%,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
	2010		143	1.58	0.41	26.0	6.97	0.06
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
	2010	尿素	140	14.11	0.11	0.8	0.30	0.38
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
	2010	硫酸アンモニア、りん酸アンモニア	128	11.53	0.18	1.6	0.56	0.32
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 ₂ O ₅	2007	有機質肥料	140	10.35	0.10	0.9	0.33	0.29
C-P ₂ O ₅	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
	2010	りん酸アンモニア	141	14.59	0.18	1.2	0.47	0.38
S-P ₂ O ₅	2006	過りん酸石灰、りん酸アンモニア	144	10.88	0.11	1.0	0.37	0.30
	2009	過りん酸石灰	125	6.37	0.12	1.9	0.62	0.19
W-P ₂ O ₅	2006	過りん酸石灰、りん酸アンモニア	157	9.02	0.12	1.3	0.46	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
	2010	りん酸アンモニア	144	11.56	0.52	4.5	1.63	0.32
W-K ₂ 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
	2010	塩化加里	142	14.72	0.17	1.2	0.44	0.38
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
	2010	副産苦土肥料	137	3.11	0.07	2.4	0.71	0.10
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 ₂ O ₃	2009	熔成微量元素複合肥料	120	0.281	0.016	5.6	1.16	0.01
W-B ₂ O ₃	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
	2010	ほう酸塩肥料	116	0.291	0.010	3.4	0.70	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
	2010		61	3.62	0.36	9.8	0.75	0.48
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
	2010		79	1.22	0.08	6.7	0.43	0.19
(鉍さいけい酸質肥料)								
S-SiO ₂	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
	2010		67	33.52	0.57	1.7	0.98	0.58
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
	2010		85	49.26	0.80	1.6	1.14	0.70
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
	2010		88	5.42	0.11	2.1	0.67	0.17

1) 全体の中央値

2) 標準化された四分位範囲

3) ロバスト法から求めた相対標準偏差

4) ロバスト法から求めたHorRat値

5) T-As及びT-Cdはmg/kg, その他の成分は%

6) Horwitz修正式より得られた平均的な空間再現標準偏差

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 試験室数	Median ¹⁾ (%,mg/kg) ⁵⁾	NIQR ²⁾ (%,mg/kg)	RSD _{rob} ³⁾ (%)	HorRat _{rob} ⁴⁾	HSD ⁶⁾ (%,mg/kg)
(化成肥料)							
T-N	硫酸法	132	14.11	0.11	0.8	0.30	0.38
A-N	ホルムアルデヒド法	107	11.51	0.17	1.5	0.53	0.32
	蒸留法	18	11.52	0.16	1.4	0.49	0.32
C-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム法	140	14.59	0.18	1.2	0.47	0.38
W-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム法	143	11.56	0.52	4.5	1.63	0.32
W-K ₂ O	炎光光度法	49	14.72	0.12	0.8	0.31	0.38
	原子吸光法	84	14.70	0.21	1.4	0.55	0.38
C-MgO	原子吸光法	123	3.11	0.07	2.2	0.64	0.10
W-B ₂ O ₃	アゾメチンH法	109	0.291	0.009	3.1	0.64	0.014
T-As	ジエチルカルバミン酸銀法	36	3.52	0.20	5.5	0.42	0.47
	原子吸光法	23	3.68	0.51	13.8	1.05	0.48
T-Cd	原子吸光法(溶媒抽出)	20	1.29	0.13	10.3	0.67	0.20
	原子吸光法(連続スペクトル光源補正)	27	1.23	0.08	6.7	0.43	0.19
	原子吸光法(ゼーマン分裂補正)	27	1.20	0.07	5.8	0.37	0.19
(鉍さいけい酸質肥料)							
S-SiO ₂	ふっ化カリウム法	52	33.50	0.59	1.8	1.01	0.58
	過塩素酸法	12	33.72	0.30	0.9	0.52	0.58
AL	原子吸光法	62	49.27	0.89	1.8	1.27	0.70
	EDTA法	20	49.16	0.65	1.3	0.93	0.70
S-CaO	原子吸光法	60	41.64	0.78	1.9	1.21	0.65
S-MgO	原子吸光法	60	5.47	0.08	1.4	0.45	0.17
C-MgO	原子吸光法	76	5.42	0.12	2.1	0.68	0.17

- 1) 全体の中央値
- 2) 標準化された四分位範囲
- 3) ロバスト法から求めた相対標準偏差
- 4) ロバスト法から求めたHorRat値
- 5) T-As及びT-Cdはmg/kg, その他の成分は%
- 6) Horwitz修正式より得られた平均的な室間再現標準偏差

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2-1~2-6に示した。更に、zスコアが同じ値となる直線を書き加えた。この直線に平行方向のプロットは同様の抽出方法又は同一の成分の測定方法において系統的な偏りの要因があると考えられる。このことから、化成肥料中—鉍さいけい酸質肥料中のく溶性苦土(C-MgO)及び鉍さいけい酸質肥料中のく溶性苦土(C-MgO) —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及び図2-6に記入した。

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

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

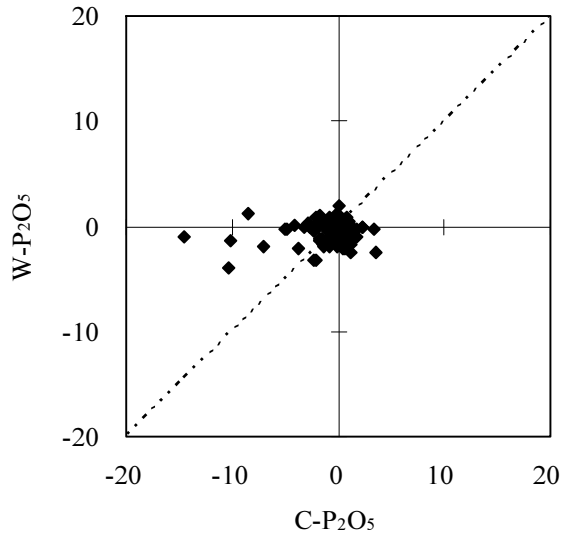


図2-1 化成肥料中のC-P₂O₅－W-P₂O₅のzスコアの関係

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

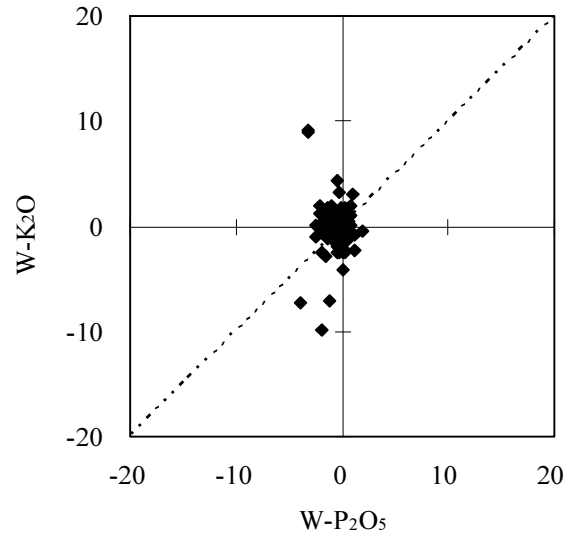


図2-2 化成肥料中のW-P₂O₅－W-K₂Oのzスコアの関係

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

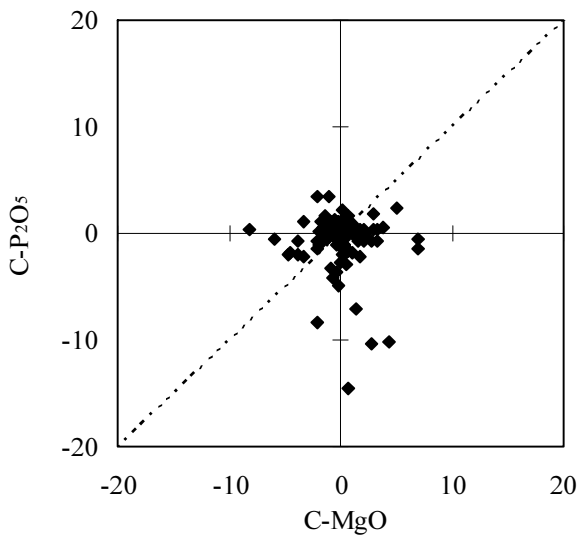


図2-3 化成肥料中のC-MgO－C-P₂O₅のzスコアの関係

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

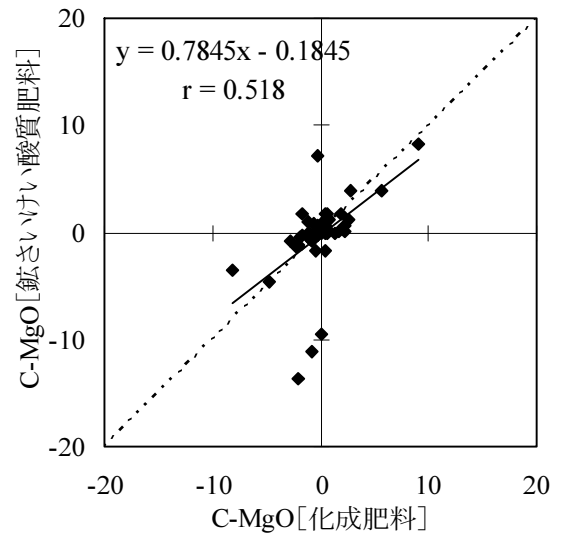


図2-4 化成肥料中－鉍さいけい酸質肥料中のC-MgOのzスコアの関係

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

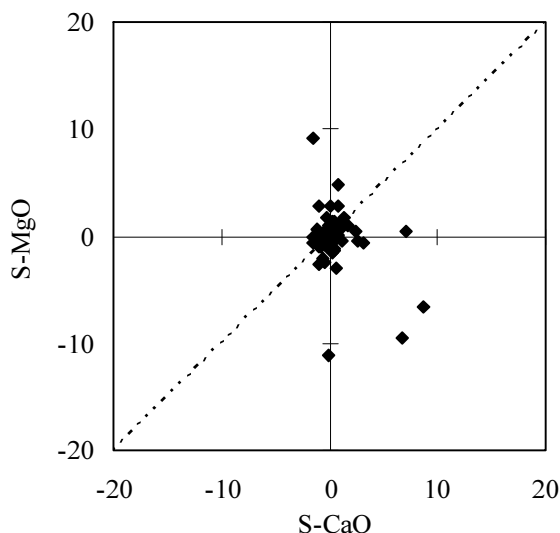


図2-5 鉍さいけい酸質肥料中のS-CaO—S-MgOのzスコアの関係

◆ 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)

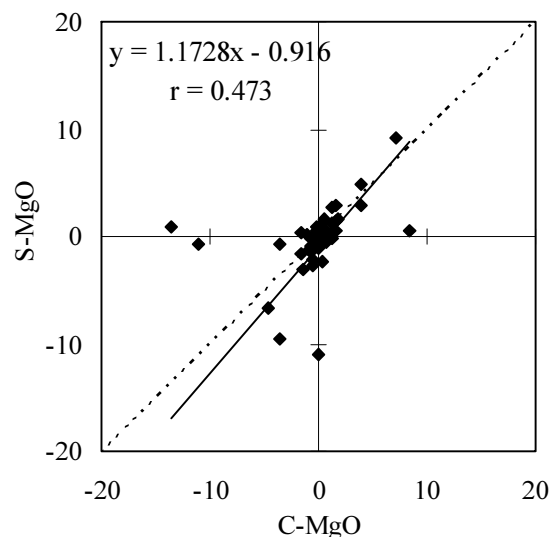


図2-6 鉍さいけい酸質肥料中のC-MgO—S-MgOのzスコアの関係

◆ 同一試験室におけるzスコアのプロット
 ——— 同一試験室の試験成績のzスコアによる回帰直線
 - - - - - 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 143 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 1.69 % と Median 1.58 % はやや乖離がみられ、ばらつきが大きい結果となった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 92 % であり、その分布はやや幅広であった。なお、「不満足」と評価された試験室は全体の 6 % であり、高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、乾燥機内温度が機器表示温度と一致しているか等を確認する必要がある。

なお、NIQR 0.41 % は、2006～2009 年度の NIQR 0.15～0.35 % と比較すると大きい値となり、同時に HSD 0.06 % よりも大きい値であった。2009 年度を除いて 2006～2010 年度の HorRat_{rob} は 2.21～6.97 といずれも 2.0 を超えていることから⁹⁾、肥料中の水分の共同試験成績は Horwitz 修正式^{6～8)}による評価から除外した。

(2) 化成肥料中の窒素全量 (T-N)

参加 140 試験室から報告があった窒素全量 (T-N) の試験成績の度数分布を図 3-2 に示した。平均値 14.12 % は Median 14.11 % とほぼ一致した。NIQR 0.11 % は、HSD 0.38 % より小さい値であり、2006～2007 年度の NIQR 0.07～0.13 % 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 81 % であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。なお、「不満足」と評価された試験室は全体の 10 % であり、高い値を報告した試験室がやや多かった。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。

7 試験室から自動分析装置を用いた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った。その他、1 試験室から燃焼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。

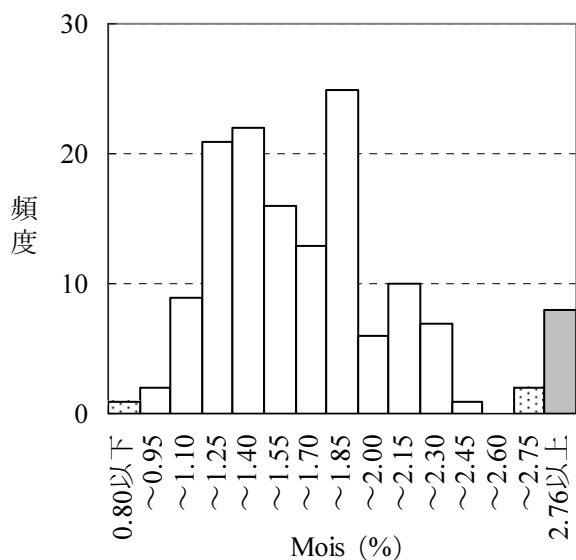


図3-1 化成肥料中のMoissの試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

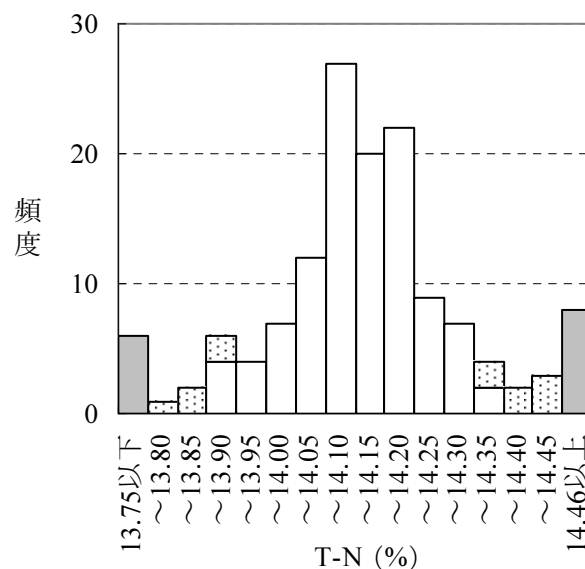


図3-2 化成肥料中のT-Nの試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

(3) 化成肥料中のアンモニア性窒素(A-N)

参加 128 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 3-3 に示した。平均値 11.56 % と Median 11.53 % はほぼ一致した。NIQR 0.18 % は、HSD 0.32 % より小さい値であり、2006~2009 年度の NIQR 0.07~0.16 % 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 9 % であり、高い値を報告した試験室がやや多かった。

ホルムアルデヒド法(107 試験室)及び今回の試料には分析法適用範囲外である蒸留法(18 試験室)による試験成績の Median は、11.51 % 及び 11.52 % であり、ほぼ一致した。また、それらの NIQR は 0.17 % 及び 0.16 % とほぼ変わらない値であった。また、2 試験室から自動分析装置を用いた試験成績の報告があり、1 試験室は「満足」と評価され、1 試験室は「不満足」と評価される試験成績(高い値)であった。その他、1 試験室からイオンクロマトグラフ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(高い値)であった。

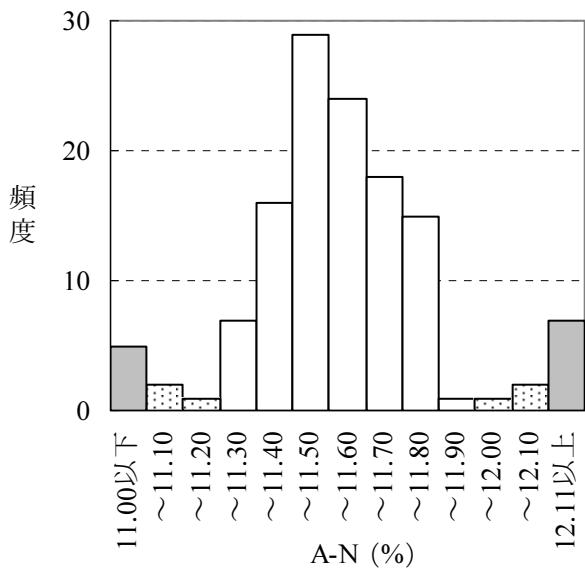


図3-3 化成肥料中のA-Nの試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

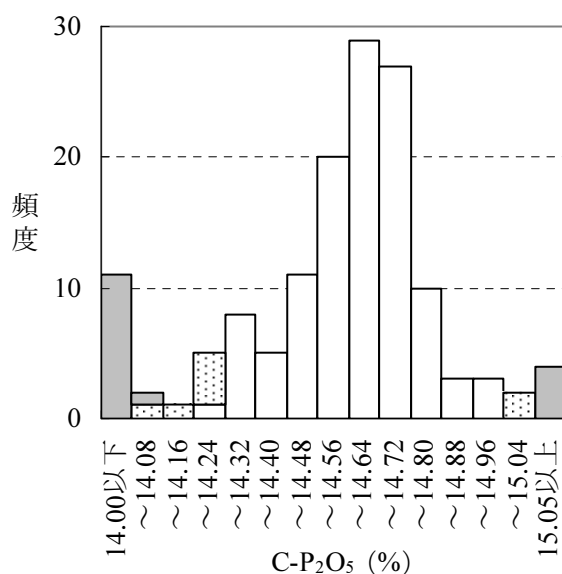


図3-4 化成肥料中のC-P₂O₅の試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

(4) 化成肥料中のく溶性りん酸(C-P₂O₅)

参加 141 試験室から報告があったく溶性りん酸(C-P₂O₅)の試験成績の度数分布を図 3-4 に示した. 平均値 14.50 % と Median 14.59 % はほぼ一致し, NIQR 0.18 % は, HSD 0.38 % より小さい値であり, 2007 及び 2008 年度の NIQR 0.13 % 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 83 % であり, その分布は概ね左右対称であった. 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. 「不満足」と評価された試験室は全体の 11 % であり, 低い値を報告した試験室が多かった.

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-P₂O₅)

参加 144 試験室から報告があった水溶性りん酸(W-P₂O₅)の試験成績の度数分布を図 3-5 に示した. 平均値 11.36 % と Median 11.56 % はやや乖離した. NIQR 0.52 % は, HSD 0.32 % より大きい値であり, 2006~2009 年度の NIQR 0.08~0.24 % よりも大きい値であった. また, 「満足」と評価された試験室は全体の 90 % であり, その分布は概ね左右対称であった. このことから, 参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる.

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

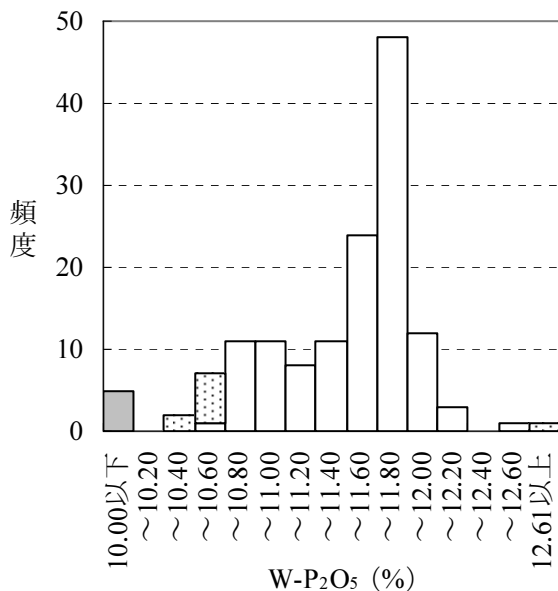
1 試験室から肥料分析法 4.2.1 キリン重量法による試験成績の報告があり, 「満足」と評価される試験成績であった.

(6) 化成肥料中の水溶性加里 (W-K₂O)

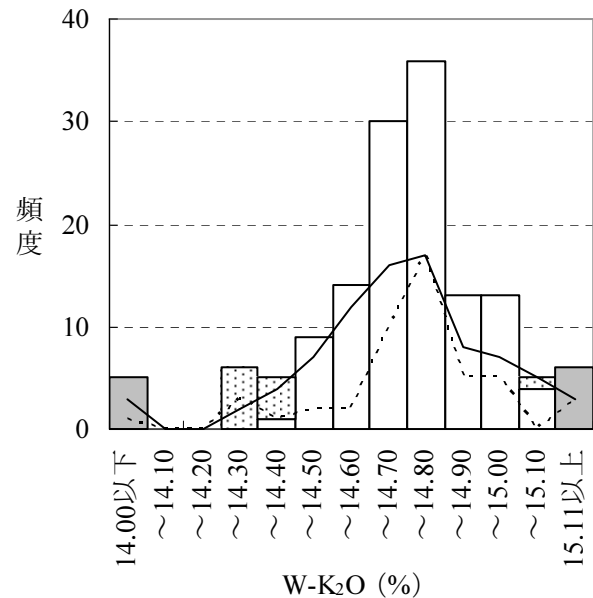
参加 142 試験室から報告があった水溶性加里 (W-K₂O) の試験成績の度数分布を図 3-6 に示した. 平均値 14.68 % と Median 14.72 % はほぼ一致した. NIQR 0.17 % は, HSD 0.38 % より小さい値であり, 2006 ~2009 年度の NIQR 0.13~0.22 % とほぼ変わらない値であった. また, 「満足」と評価された試験室は全体の 84 % であり, その分布はほぼ左右対称であった. このことから, 参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる. なお, 「不満足」と評価された試験室は全体の 8 % であった.

また, フレーム光度法 (炎光光度法: 49 試験室) の試験成績及び原子吸光法 (84 試験室) による試験成績の Median は, 14.72 % 及び 14.70 % とほぼ一致し, 方法間の平均値の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 0.12 % 及び 0.21 % であり, やや原子吸光法における NIQR が大きかった.

その他, 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り, 1 試験室は「不満足」と評価され, 低い値であった. 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, 4 試験室は「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-P₂O₅の試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

図3-6 化成肥料中のW-K₂Oの試験成績

□ 満足 □ 疑わしい
■ 不満足 — 原子吸光法 - - - 炎光光度法

(7) 化成肥料中のく溶性苦土 (C-MgO)

参加 137 試験室から報告があったく溶性苦土 (C-MgO) の試験成績の度数分布を図 3-7 に示した. 平均値 3.10 % と Median 3.11 % はほぼ一致し, NIQR 0.07 % は, HSD 0.10 % とほぼ一致した. また, 「満足」と評価された試験室は全体の 79 % であり, 化成肥料の分析項目の中で最も小さな割合であったが, 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, 低い値を報告した試験室が多かった.

図 2-3 に示すとおり, 化成肥料中のく溶性苦土 (C-MgO) - く溶性りん酸 (C-P₂O₅) の試験成績に相関は認められず, 抽出方法に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が, 図 2-4 のとおり, 化成

肥料中一鉍さいけい酸質肥料中のく溶性苦土 (C-MgO) の試験成績の z スコアには系統的な要因による弱い相関 ($r=0.518$) 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.

8 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, 1 試験室は「不満足」と評価され, 高い値であった.

(8) 化成肥料中の水溶性ほう素 (W-B₂O₃)

参加 116 試験室から報告があった水溶性ほう素 (W-B₂O₃) の試験成績の度数分布を図 3-8 に示した. 平均値 0.290 % と Median 0.291 % はほぼ一致し, NIQR 0.010 % は HSD 0.01 % と等しい値であった. また, 「満足」と評価された試験室は全体の 89 % 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 3 % であり, 高い値を報告した試験室がやや多かった.

6 試験室から ICP 発光法による試験成績の報告があり, 4 試験室は「満足」と評価される試験成績であった. 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.

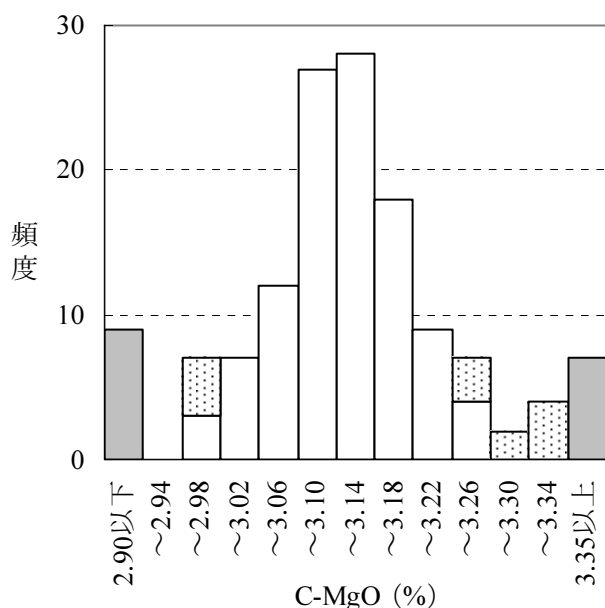


図3-7 化成肥料中のC-MgOの試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

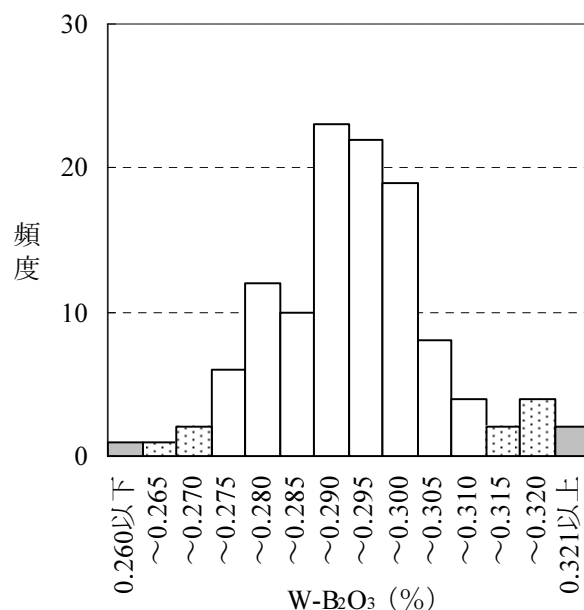


図3-8 化成肥料中のW-B₂O₃の試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

(9) 化成肥料中のひ素全量 (T-As)

参加 61 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 3.59 mg/kg と Median 3.62 mg/kg はほぼ一致した. NIQR 0.36 mg/kg は HSD 0.48 mg/kg よりやや小さい値であった. RSD_{rob} 9.8 % は, 2006~2009 年度の RSD_{rob} 9.8~13.9 % とほぼ変わらない値であった. また, 「満足」と評価された試験室は全体の 85 % であり, その分布はほぼ左右対称であった.

ジエチルジチオカルバミン酸銀法 (吸光光度法: 36 試験室) 及び原子吸光法 (23 試験室) による試験成

績の Median は、3.52 mg/kg 及び 3.68 mg/kg であったが、方法間の平均値の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 0.20 mg/kg 及び 0.51 mg/kg でありやや原子吸光法の NIQR が大きかった。2 試験室から ICP 発光法による試験成績の報告があり、2 試験室とも「不満足」と評価される試験成績(高い値及び低い値)であった。

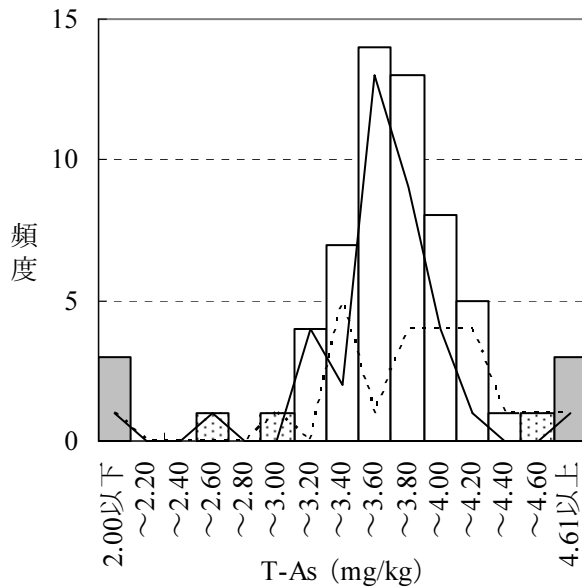


図3-9 化成肥料中のT-Asの試験成績

□ 満足
 ■ 不満足
 原子吸光法
 — 吸光度法
 □ (点線) 疑わしい

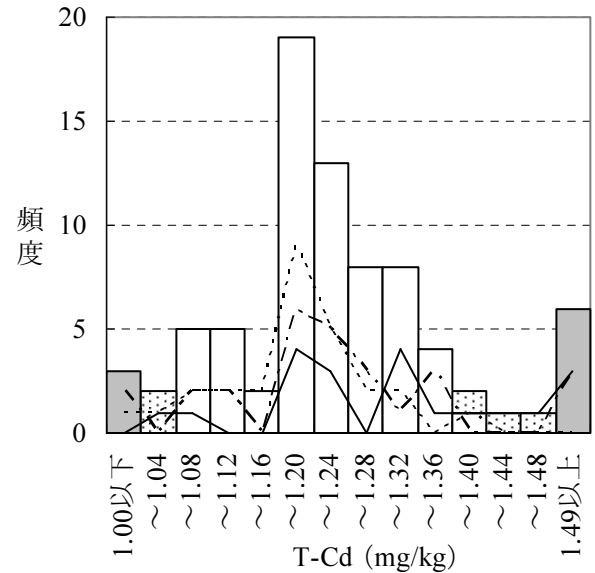


図3-10 化成肥料中のT-Cdの試験成績

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

(10) 化成肥料中のカドミウム全量(T-Cd)

参加 79 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 1.23 mg/kg と Median 1.22 mg/kg はほぼ一致し、NIQR 0.08 mg/kg は HSD 0.19 mg/kg より小さい値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 83% であり、その分布は概ね左右対称であった。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」と評価された試験室は全体の 11% であり高い値を報告した試験室が多かった。

MIBK による溶媒抽出(20 試験室)、連続スペクトル補正方式(27 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、1.29 mg/kg、1.23 mg/kg 及び 1.20 mg/kg とほぼ一致した。また、それらの NIQR は 0.13 mg/kg、0.08 mg/kg 及び 0.07 mg/kg とほぼ変わらない値であった。5 試験室から ICP 発光法による試験成績の報告があり、Median は、1.25 mg/kg、NIQR は 0.01 mg/kg であり、5 試験室とも「満足」と評価される試験成績であった。

(11) 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)

参加 67 試験室から報告があった可溶性けい酸(S-SiO₂)の試験成績の度数分布を図 4-1 に示した。平均値 33.04 と Median 33.54% はやや乖離した。NIQR 0.57% は、HSD 0.58% とほぼ一致し、2006~2009 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 85% であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟して

いると考えられる。また、「不満足」と評価された値はすべて低い値であった。

ふっ化カリウム法(52 試験室)及び肥料分析法 4.4.2 過塩素酸法(12 試験室)による試験成績の Median は, 33.50 mg/kg 及び 33.72 mg/kg であり, 方法間の平均値の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 0.59 mg/kg 及び 0.30 mg/kg であり, ややふっ化カリウム法の NIQR が大きかった。2 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, いずれも「不満足」と評価される試験成績(低い値)であった。1 試験室から ICP 発光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。

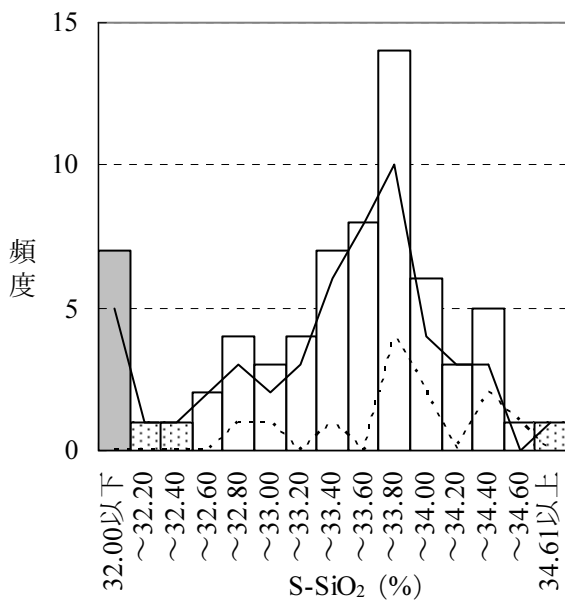


図4-1 鉍さいけい酸質肥料中のS-SiO₂の試験成績

満足
 不満足
 疑わしい
 ふっ化カリウム法
 過塩素酸法

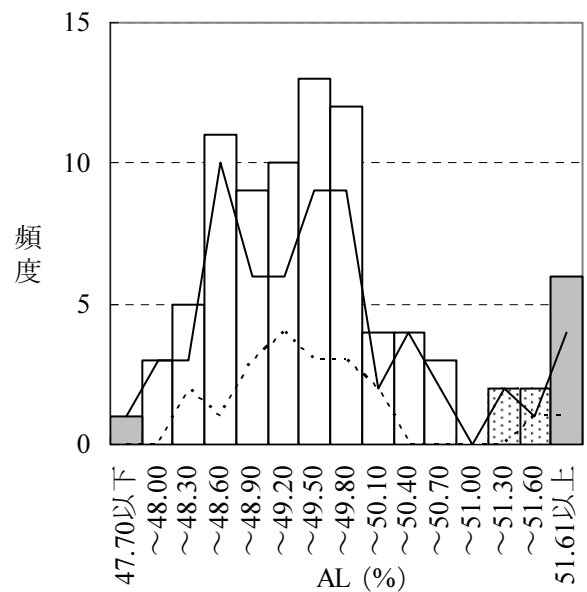


図4-2 鉍さいけい酸質肥料中のALの試験成績

満足
 不満足
 疑わしい
 原子吸光法
 EDTA法

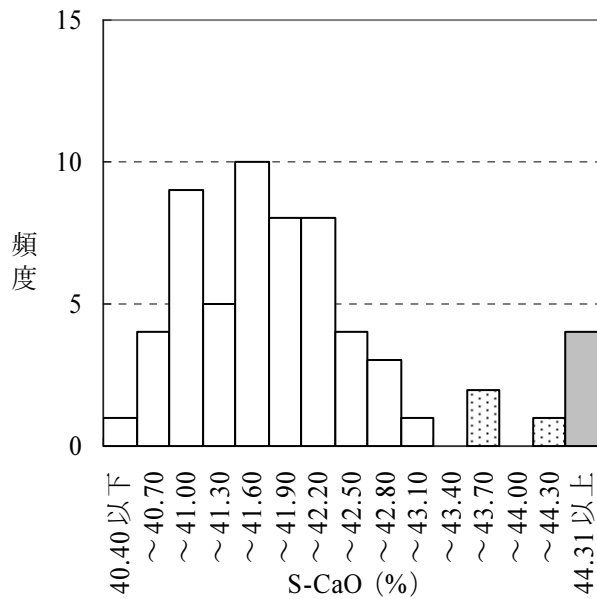


図4-3 鉍さいけい酸質肥料中のS-CaOの試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

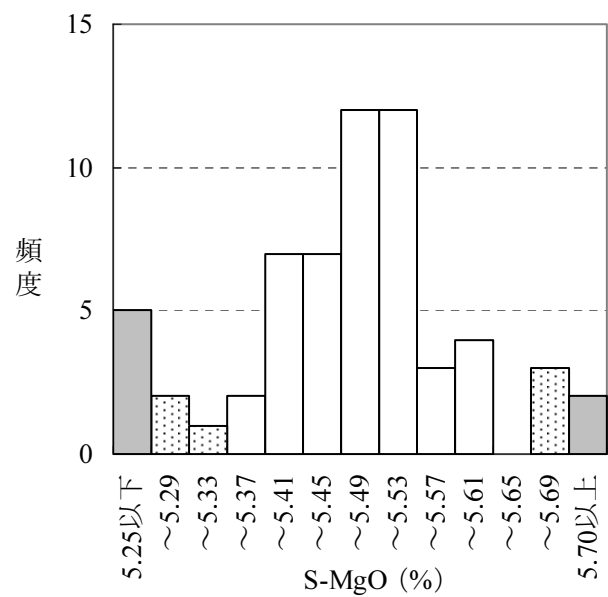


図4-4 鉍さいけい酸質肥料中のS-MgOの試験成績

□ 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 49.51 % と Median 49.26 % はほぼ一致した. NIQR 0.80 % は, HSD 0.70 % より大きい値であり, 2006~2009 年度の NIQR 0.64~0.92 % 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 87 % であり, その分布は概ね左右対称であった. 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(62 試験室)及びEDTA法(20 試験室)による試験成績 Median は, 49.27 % 及び 49.16 % とほぼ一致した. また, それらの NIQR は 0.89 % 及び 0.65 % とほぼ変わらない値であった. 3 試験室から ICP 発光法による試験成績の報告があり, 1 試験室が「不満足」と評価される試験成績(高い値)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 62 試験室の内, 2 試験室を除く 60 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 41.99 % と Median 41.64 % はほぼ一致し, NIQR は 0.78 % 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. 一方, 可溶性苦土の平均値 5.38 % と Median 5.47 % はほぼ一致し, NIQR は 0.08 % であった. また, 7 試験室が「不満足」(|z|≥3)という評価であった.

図 2-5 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 スコアには相関は認められなかったことから, 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. 図 2-6 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 スコアには系統的な要因による弱い相関(r=0.473)が認められた. このことは, 測定時における系統的な偏りと考えられるため, 標準液等の調製方法及び保存方法並びに測定条件等に留意する必要があると考えられる.

(13) 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性苦土(C-MgO)

参加 88 試験室から報告があったく溶性苦土(C-MgO)の試験成績の度数分布を図 4-5 に示した. 平均値 5.39 % と Median 5.42 % はほぼ一致した. NIQR 0.11 % は, HSD 0.17 % より小さい値であり, 2006~2009 年度の NIQR 0.13~0.21 % とほぼ変わらない値であった. また, 「満足」と評価された試験室は全体の 82 % であり, その分布は概ね左右対称であった. このことから, 参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられた. なお, 習熟していない試験室は低い値を示す傾向がみられた.

9 試験室から EDTA 法による試験成績の報告があり, 7 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, 高い値及び低い値であった. また, 3 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った.

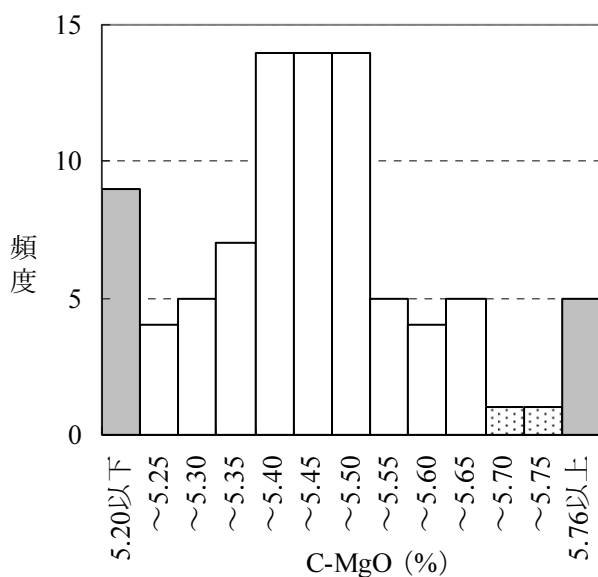


図4-5 鉍さいけい酸質肥料中のC-MgOの試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

6. まとめ

化成肥料 10 成分について 154 試験室が, また, 鉍さいけい酸質肥料 3 成分について 90 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 79~92 % であり, 「不満足」と評価された試験室の割合は 3~16 % であった. 「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った. 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. 一部成分を除き, 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, 水分を除き, Horwitz 修正式の近傍に分布していた.

また, 複数の試験法による報告(10 試験室以上)があった成分の試験成績について, 方法間の平均値の差の検定を実施したところ, 解析した全ての成分で方法間に有意な差は認められなかった. 水溶性加里(W-K₂O), く溶性苦土(C-MgO), 水溶性ほう素(W-B₂O₃), ひ素全量(T-As), カドミウム全量(T-Cd), 可溶

性けい酸(S-SiO₂), 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。

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、太陽肥料株式会社鹿島工場及び JA 東日本くみあい飼料株式会社大間々肥料工場並びに清水工業株式会社市橋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 2010

Toshiharu YAGI¹, Yuko SHIRASAWA², Mariko AIZAWA³, Akira SHIMIZU⁴,
Rie FUKUNAKA⁵, Keiji YAGI⁶, Yuji SHIRAI¹ and Masashi UWASAWA⁷

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

² Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sapporo Regional Center

³ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sendai Regional Center

⁴ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Nagoya Regional Center

⁵ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center

⁶ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fukuoka Regional Center

⁷ Japan Fertilizer and Feed Inspection Association

A proficiency testing of analytical laboratories was conducted in fiscal year 2010, using reference materials of ground compound fertilizer and silicate slug fertilizer based on ISO/IEC Guide 43-1, "Proficiency testing by interlaboratory comparisons". Moisture, total nitrogen (T-N), ammonium nitrogen (A-N), citric acid-soluble phosphorus (C-P₂O₅), water-soluble phosphorus (W-P₂O₅), water-soluble potassium (W-K₂O), citric acid-soluble magnesium (C-MgO), water-soluble boron (W-B₂O₃), total arsenic (T-As), and total cadmium (T-Cd) were analyzed using a compound fertilizer sample. Acid-soluble silicon (S-SiO₂), alkalinity (AL) and citric acid-soluble magnesium (C-MgO) were analyzed using a silicate slug fertilizer sample. Two homogenized samples were sent to the participants. From the 154 participants which received a compound fertilizer sample, 61~144 results were returned for each element. From the 90 participants which received a silicate slug fertilizer sample, 67~88 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 79~92 % and the results from the satisfactory participants were normally distributed. The mean and median of all data mostly agreed except an element. 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 moisture. Where more than ten results were returned, no significant distribution difference was observed between the different methods used.

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

(Research Report of Fertilizer, 4, 85~106, 2011)

11 2010年度 肥料認証標準物質の開発

— 高度化成肥料 FAMIC-A-10 及び普通化成肥料 FAMIC-B-10 —

高橋佐貴子¹, 廣井利明², 八木寿治², 井塚進次郎³, 山西正将²,
秋元里乃², 白井裕治², 柴田政人²

キーワード 認証標準物質, 化成肥料, 主要な成分, 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¹⁾による内部精度管理が日常的に行われ, 更に共通試料による試験室間の共同試験に参加し外部精度管理を実施している.

近年国際的な適合性評価の動きが進む中, 我が国においても ISO/IEC 17025:2005 (JIS Q 17025:2005)²⁾の要求事項を参考にした試験成績の信頼性確保の考え方が重要視されている. その要求事項には, 「認証標準物質の定期的な使用」及び「試験所間の比較又は技能試験プログラムへの参加」を実施することが推奨されている.

また, 現在 FAMIC においては, 肥料認証標準物質 A (高度化成肥料), B (普通化成肥料) 及び C (汚泥発酵肥料) を調製, 販売しており, これらの作成については, 国際的整合性を確保するため, ISO Guide 35:2006 (JIS Q 0035:2008)³⁾を参考に調製することとし, ISO Guide 31:2000 (JIS Q 0031:2002)⁴⁾を参考に認証書及びラベルを作成しているところである. 2010 年度は, 2008 年度に調製した FAMIC-A-08 及び FAMIC-B-08 を, より保存性の高い褐色ガラス瓶に詰め替えたものを高度化成肥料及び普通化成肥料の標準物質候補として再認証し, 前者は窒素全量, アンモニア性窒素, く溶性りん酸, 水溶性加里, く溶性苦土, く溶性マンガン及びく溶性ほう素について, 後者はアンモニア性窒素, 可溶性りん酸, 水溶性りん酸, 水溶性加里, ひ素, カドミウム, 水銀, ニッケル及び鉛について各 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.

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

² 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

³ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部
(現) 農林水産省消費・安全局

2. 材料及び方法

1) 共同試験用試料調製

本年度の認証標準物質調製としては、FAMIC-A-08 及び FAMIC-B-08 の在庫品をポリスチレン瓶から保存性の高い褐色ガラス瓶に詰替えたうえで共同試験を実施し、再認証を行うという形で行った。

なお、FAMIC-A-08 は、基材として、尿素、硫酸アンモニア、塩化加里、副産苦土肥料、熔成微量元素複合肥料、りん酸及びアンモニアを原料としてコープケミカル株式会社新潟工場で製造された市販の高度化成肥料を用い、FAMIC-B-08 は、基材として、硫酸アンモニア、過りん酸石灰及び塩化加里を原料として多木化学株式会社本社工場で製造された市販の普通化成肥料を用いたものである⁵⁾。

2) 試験項目

新しい認証標準物質 A 候補試料(以下「認証標準物質 A」という。)については、FAMIC-A-08 と同様に、窒素全量、アンモニア性窒素、く溶性りん酸、水溶性加里、く溶性苦土、く溶性マンガ、く溶性ほう素の 7 成分を試験項目とした。

新しい認証標準物質 B 候補試料(以下「認証標準物質 B」という。)については、FAMIC-B-08 の認証成分であるアンモニア性窒素、可溶性りん酸、水溶性りん酸、水溶性加里、ひ素、カドミウム、水銀、鉛に、新たにニッケルを加え、計 9 成分を試験項目とした。

3) 試験方法

試験方法として、均質性確認試験については肥料等試験法⁶⁾を用い、共同試験については、肥料分析法⁷⁾及び肥料等試験法のうち、各試験室の選択した方法を試験法として用いた。

使用した分析法を表 1A 及び表 1B に示す。

4) 均質性確認試験

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル⁸⁾の均質性試験に従い、認証標準物質 A (123 本) 及び B (130 本) からそれぞれランダムに 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 1A 認証標準物質 A の試験方法

分析項目	分析法	試料溶液の調製	測定
窒素全量 (T-N)	肥料分析法	4.1.1.1.C 硫酸法	4.1.1.1.D
	肥料等試験法	4.1.1.a ケルダール分解法	同左
	肥料等試験法	4.1.1.b 燃焼法	同左
アンモニア性窒素 (A-N)	肥料分析法	4.1.2.3.C.3) ホルムアルデヒド法	4.1.2.3.D
	肥料等試験法	4.1.2.b ホルムアルデヒド法 (4.1.2) 備考5	4.1.2.b ホルムアルデヒド法
可溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)	肥料分析法	4.2.1.C.d	4.2.3.E.c バナドモリブデン酸アンモニウム法
	肥料等試験法	4.2.3.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法	同左
水溶性加里 (W-K ₂ O)	肥料分析法	4.3.1.C.b.2) (付記)	4.3.3.E 原子吸光測光法
	肥料等試験法	4.3.3.a フレーム原子吸光法 又はフレーム光度法 (4.1.2)	4.3.3.a フレーム原子吸光法 又はフレーム光度法
可溶性苦土 (C-MgO)	肥料分析法	4.2.1.C.d	4.6.2.E 原子吸光測光法
	肥料等試験法	4.6.2.a フレーム原子吸光法	同左
可溶性マンガン (C-MnO)	肥料分析法	4.2.1.C.d	4.7.3.E 原子吸光測光法
	肥料等試験法	4.7.2.a フレーム原子吸光法	同左
可溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)	肥料分析法	4.2.1.C.d	4.8.3.E アゾメチンH法
	肥料等試験法	4.8.1.a アゾメチンH法	同左

表 1A 中の肥料分析法と肥料等試験法の内容については、窒素全量における燃焼法が大きく異なるのみであり、その他の分析法については大きな違いはない。

表 1B 認証標準物質 B の試験方法

分析項目	分析法	試料溶液の調製	測定
アンモニア性窒素 (A-N)	肥料分析法	4.1.2.1.C.2) 蒸留法	4.1.2.1.D
	肥料等試験法	4.1.2.a 蒸留法	同左
可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)	肥料分析法	4.2.1.C.c.1)	4.2.3.E.b バナドモリブデン酸アンモニウム法
	肥料等試験法	4.2.2.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法	同左
水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)	肥料分析法	4.2.1.C.b	4.2.3.E.a バナドモリブデン酸アンモニウム法
	肥料等試験法	4.2.4.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法	同左
水溶性加里 (W-K ₂ O)	肥料分析法	4.3.1.C.b.2) (付記)	4.3.3.E 原子吸光測光法
	肥料等試験法	4.3.3.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法 (4.1.2)	4.3.3.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法
ひ素 (As)	肥料分析法	5.24.1.D.a.1)	5.24.1.E ジエチルジチオカルバミン酸銀法
	肥料分析法	5.24.1.D.a.1)	5.24.2.E.2) 原子吸光測光法
	肥料等試験法	5.2.a 水素化物発生原子吸光法	同左
	肥料等試験法	5.2.b ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法	同左
カドミウム (Cd)	肥料分析法	5.6.1.D.a.1)	5.6.1.E.a 原子吸光測光法
	肥料等試験法	5.3.a フレーム原子吸光法 (4.1) 備考2	5.3.a フレーム原子吸光法
水銀 (Hg)	肥料分析法	5.12.1.D.a.1)(付記 i)	5.12.1.E 還元気化法
	肥料等試験法	5.1.a 還元気化原子吸光法	同左
ニッケル (Ni)	肥料分析法	5.1.1.D.a.1)	5.21.2.E 原子吸光測光法
	肥料等試験法	5.4.a フレーム原子吸光法 (4.1) 備考2	5.4.a フレーム原子吸光法
鉛 (Pb)	肥料分析法	5.1.1.D.a.1)	5.19.1.E 原子吸光測光法
	肥料等試験法	5.6.a フレーム原子吸光法 (4.1) 備考2	5.6.a フレーム原子吸光法

表 1B 中の肥料分析法と、肥料等試験法の内容については、ひ素、水銀、ニッケル及び鉛については、試料溶液の調製方法が異なるが、その他については、大きな違いはない。

5) 共同試験

認証標準物質 A 及び認証標準物質 B を以下の 13 試験室に送付した(認証標準物質 A のみ、認証標準物質 B のみを実施した試験所が各 1 試験室あったため、各 12 試験室により共同試験を実施)。各試験室においては、試験成分毎に 3 点併行試験を実施日及びボトルを変えて 2 回行い、合計 6 点の分析を行った。

報告値は、有害成分(As,Cd,Hg,Ni 及び Pd)については有効数字 3 桁で、C-MnO 及び C-B₂O₃ については小数点第 3 位まで、その他の成分については小数点第 2 位まで記入することとした。

株式会社 エコプロ・リサーチ
小野田化学工業株式会社 新潟工場
コープエンジニアリング株式会社 新潟分析センター
株式会社 那須環境技術センター
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
パリオ・サーヴェイ株式会社
(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 2 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⁸⁾。このことから、認証標準物質 A 及び認証標準物質 B は均質であることを確認した。

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認証標準物質 A 及び認証標準物質 B の共同試験成績を表 3A 及び表 3B 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)⁹⁾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、認証標準物質 A の試験項目ではく溶性りん酸(C-P₂O₅)及びく溶性ほう素(C-B₂O₃)でそれぞれ 1 試験室、並びに窒素全量(T-N)及びく溶性マンガン(C-MnO)で 2 試験室の試験成績が外れ値と判別された。また、認証標準物質 B の試験項目では、可溶性りん酸(S-P₂O₅)、水溶性加里(W-K₂O)及びカドミウム(Cd)でそれぞれ 1 試験室、並びに水溶性りん酸(W-P₂O₅)で 2 試験室の試験成績が外れ値と判別された。

表2 均質性確認試験の結果

試験項目	Mean ¹⁾ (%.mg/kg) ⁶⁾	SD ²⁾ (%.mg/kg)	RSD ³⁾ (%)	F値 ⁴⁾⁵⁾
(認証標準物質A)				
窒素全量 (T-N)	14.61	0.06	0.4	1.63
アンモニア性窒素 (A-N)	10.53	0.07	0.6	1.87
く溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)	10.16	0.07	0.7	2.10
水溶性加里 (W-K ₂ O)	13.50	0.12	0.9	0.34
く溶性苦土 (C-MgO)	3.28	0.07	2.2	1.92
く溶性マンガン (C-MnO)	0.39	0.01	1.6	1.10
く溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)	0.21	0.01	2.5	0.74
(認証標準物質B)				
アンモニア性窒素 (A-N)	8.18	0.11	1.4	0.47
可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)	8.15	0.04	0.5	0.29
水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)	7.01	0.01	0.2	0.82
水溶性加里 (W-K ₂ O)	8.67	0.07	0.9	1.09
ひ素 (As)	2.38	0.11	4.5	1.03
カドミウム (Cd)	6.11	0.05	0.8	2.54
水銀 (Hg)	0.883	0.01	1.5	2.25
ニッケル (Ni)	43.6	0.47	1.1	1.20
鉛 (Pb)	26.8	0.84	3.1	0.92

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) As, Cd, Hg, Ni及びPbはmg/kg, その他の成分は%

表3A 認証標準物質Aの共同試験結果(その1)

(%)

試験室 ¹⁾	窒素全量 (T-N)						アンモニア性窒素 (A-N)							
	A	14.48	14.44	14.61	14.46	14.14	14.18	3)	10.72	10.74	10.73	10.50	10.42	10.54
B	14.89	14.84	14.91	14.82	14.87	14.79		10.64	10.66	10.64	10.70	10.63	10.72	
C	14.67	14.57	14.68	14.68	14.75	14.64		10.49	10.52	10.54	10.66	10.58	10.64	
D	14.72	14.65	14.71	14.73	14.65	14.73		10.66	10.69	10.65	10.68	10.69	10.68	
E	14.96	15.06	14.82	14.83	14.95	15.02		10.56	10.56	10.58	10.62	10.59	10.60	
F	14.66	14.68	14.61	14.66	14.68	14.57		10.64	10.49	10.63	10.73	10.53	10.35	
G	14.64	14.70	14.75	14.67	14.69	14.73		10.39	10.40	10.68	10.36	10.40	10.63	
H	14.71	14.59	14.73	14.67	14.67	14.65		11.00	10.92	10.92	11.02	11.07	10.97	
I	14.84	14.68	14.56	14.42	14.55	14.64	3)	10.81	10.61	10.85	11.18	10.82	10.73	2)
J	14.51	14.53	14.51	14.54	14.56	14.55	2)	10.40	10.28	10.26	10.40	10.24	10.23	2)
K	14.58	14.55	14.62	14.67	14.68	14.64		10.59	10.60	10.63	10.65	10.70	10.67	
L	14.56	14.59	14.54	14.54	14.60	14.57		10.80	10.82	10.81	10.83	10.80	10.81	

試験室 ¹⁾	＜溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)						水溶性加里 (W-K ₂ O)							
	A	9.82	9.84	9.88	9.81	9.84	9.83		13.51	13.52	13.56	13.68	13.40	13.46
B	10.12	10.13	10.11	10.15	10.14	10.14		13.56	13.56	13.70	13.64	13.59	13.68	
C	10.10	10.12	10.10	10.14	10.18	10.16		13.56	13.54	13.65	13.30	13.54	13.40	
D	10.27	10.27	10.32	10.12	10.08	10.12		13.68	13.53	13.62	13.72	13.82	13.82	
E	10.15	10.11	10.11	10.14	10.09	10.11		13.37	13.28	13.25	13.18	13.56	13.34	
F	10.14	10.09	10.09	10.04	10.06	10.11		13.66	13.53	13.56	13.56	13.58	13.56	
G	10.00	10.02	10.06	10.02	10.03	10.04		13.69	13.70	13.73	13.77	13.79	13.81	
H	10.08	10.02	10.06	9.98	10.05	10.04		13.42	13.55	13.61	13.51	13.58	13.64	
I	9.94	9.82	9.77	9.72	9.76	9.92		13.87	13.73	13.94	13.91	13.84	13.85	
J	9.32	9.45	9.31	9.39	9.53	9.38	4)	14.02	14.00	13.99	14.01	13.76	13.88	2)
K	10.09	10.08	10.15	10.21	10.17	10.15		13.65	13.60	13.68	13.56	13.65	13.63	
L	10.04	10.02	10.06	10.06	10.05	10.04		13.50	13.50	13.47	13.43	13.50	13.45	

試験室 ¹⁾	＜溶性苦土 (C-MgO)						＜溶性マンガン (C-MnO)							
	A	3.33	3.42	3.26	3.23	3.13	3.09		0.414	0.410	0.423	0.412	0.407	0.416
B	3.12	3.25	3.18	3.22	3.24	3.24		0.420	0.412	0.409	0.410	0.407	0.408	
C	3.33	3.27	3.21	3.18	3.20	3.33		0.392	0.385	0.394	0.378	0.387	0.382	
D	3.42	3.20	3.24	3.49	3.45	3.47		0.410	0.417	0.414	0.406	0.407	0.400	
E	3.27	3.37	3.37	3.20	3.44	3.33		0.393	0.397	0.397	0.414	0.389	0.340	3)
F	3.34	3.31	3.32	3.27	3.29	3.34		0.430	0.435	0.440	0.396	0.416	0.402	3)
G	3.11	3.20	3.28	3.14	3.23	3.27		0.405	0.406	0.406	0.410	0.411	0.412	
H	3.39	3.49	3.33	3.40	3.32	3.29		0.393	0.400	0.407	0.394	0.402	0.401	
I	3.32	3.47	3.29	3.26	3.26	3.32		0.406	0.404	0.405	0.402	0.405	0.407	
J	3.15	3.20	3.35	3.45	3.23	3.32	2)	0.400	0.390	0.412	0.391	0.405	0.395	2)
K	3.11	3.08	3.04	3.11	3.15	3.15		0.405	0.401	0.399	0.389	0.395	0.401	
L	3.28	3.30	3.38	3.33	3.37	3.31		0.396	0.399	0.393	0.399	0.391	0.397	

1) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

2) 分析方法の逸脱による除外値

3) Cochran検定による外れ値

4) Grubbs検定による外れ値

表3A 認証標準物質Aの共同試験結果(その2)

(%)

試験室 ¹⁾	く溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)					
A	0.221	0.209	0.214	0.206	0.211	0.202
B	0.212	0.206	0.200	0.204	0.204	0.209
C	0.202	0.207	0.203	0.203	0.207	0.214
D	0.203	0.202	0.208	0.210	0.210	0.200
E	0.206	0.207	0.211	0.204	0.210	0.218
F	0.205	0.202	0.198	0.205	0.205	0.207
G	0.201	0.202	0.204	0.199	0.199	0.201
H	0.216	0.218	0.226	0.216	0.215	0.214
I	0.205	0.211	0.210	0.229	0.230	0.230 3)
J	0.216	0.218	0.221	0.216	0.212	0.208
K	0.211	0.212	0.218	0.205	0.212	0.209
L	0.213	0.209	0.217	0.217	0.211	0.210

1) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

2) 分析方法の逸脱による除外値

3) Cochran検定による外れ値

4) Grubbs検定による外れ値

表3B 認証標準物質Bの共同試験結果(その1)

(%)

試験室 ¹⁾	アンモニア性窒素 (A-N)						可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)					
	A	8.21	8.26	8.35	8.47	8.56	8.66	8.02	8.05	7.99	7.99	8.07
B	8.26	8.39	8.30	8.31	8.40	8.38	8.13	8.15	8.11	8.07	8.10	8.09
C	8.32	8.09	8.10	8.21	8.29	8.29	8.18	8.13	8.08	8.16	8.17	8.20
D	8.24	8.31	8.31	8.34	8.33	8.17	8.16	8.17	8.18	8.08	8.11	8.09
E	8.66	8.76	8.26	8.56	8.49	8.33	8.11	8.14	8.05	8.02	7.99	8.03
F	8.24	8.42	8.35	8.32	8.30	8.27	8.04	8.21	8.15	8.11	8.10	8.11
G	8.28	8.29	8.32	8.15	8.19	8.25	8.13	8.14	8.16	8.15	8.15	8.15
I	8.53	8.49	8.48	8.76	8.61	8.62	8.14	8.14	8.09	7.98	7.96	7.98
J	8.39	8.46	8.32	8.29	8.42	8.45	7.61	7.71	7.64	7.67	7.71	7.75 4)
K	8.50	8.48	8.55	8.48	8.50	8.48	8.09	8.14	8.13	8.11	8.16	8.16
L	8.34	8.38	8.36	8.34	8.32	8.32	8.10	8.03	8.11	8.16	8.10	8.05
M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

試験室 ¹⁾	水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)						水溶性加里 (W-K ₂ O)					
	A	7.02	6.98	7.02	6.92	6.93	6.94	8.85	8.83	8.94	8.84	8.88
B	6.98	6.99	6.97	6.96	6.98	6.97	8.89	8.89	8.89	9.00	9.03	8.98
C	7.00	7.00	7.00	7.04	7.06	7.05	8.64	8.80	8.69	8.54	8.59	8.55
D	7.09	7.12	7.08	7.07	7.07	7.07	8.93	8.91	8.97	8.92	8.97	8.87
E	6.97	7.04	6.67	6.86	6.88	6.94 3)	8.33	8.34	8.29	8.65	8.59	8.75 3)
F	7.10	7.10	7.10	7.03	7.05	7.02	8.91	8.90	8.90	8.74	8.76	8.75
G	6.89	6.89	6.90	6.90	6.91	6.93	8.74	8.75	8.76	8.76	8.77	8.78
I	6.82	6.90	6.85	7.01	7.04	6.95 3)	8.99	8.96	8.97	9.05	9.02	9.01
J	6.99	7.05	7.09	7.07	7.05	7.07	9.59	10.13	10.01	10.00	10.21	9.03 2)
K	7.00	7.00	6.97	6.98	7.00	7.01	8.80	8.75	8.86	8.78	8.8	8.84
L	6.91	6.94	6.95	6.90	6.91	6.94	8.88	8.84	8.85	8.84	8.85	8.85
M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

1) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

2) 分析方法の逸脱による除外値

3) Cochran検定による外れ値

4) Grubbs検定による外れ値

表3B 認証標準物質Bの共同試験結果(その2)

(mg/kg)

試験室 ¹⁾	砒素 (As)						カドミウム (Cd)						
A	2.25	2.25	1.98	2.23	2.19	2.13	6.10	5.94	5.67	6.07	6.17	6.10	
B	2.53	2.66	2.46	2.60	2.63	2.70	6.09	6.05	6.11	6.16	6.15	6.16	
C	2.31	2.56	2.41	2.34	2.36	2.05	6.10	6.14	6.06	6.07	5.93	6.00	
D	2.31	2.15	2.15	2.51	2.29	2.30	5.81	5.84	5.90	5.70	5.76	5.76	
E	2.51	2.56	2.53	2.60	2.63	2.60	5.88	5.94	5.93	5.84	5.83	5.84	
F	2.25	2.30	2.26	2.27	2.24	2.31	5.91	5.78	5.77	5.83	5.91	5.85	
G	2.36	2.39	2.39	2.26	2.34	2.40	6.24	6.27	6.29	6.36	6.36	6.42	
I	2.31	2.32	2.35	2.43	2.53	2.44	6.10	6.01	6.10	6.06	5.82	5.68	
J	1.06	1.36	0.97	0.94	1.16	1.02	2)	6.52	5.97	6.28	6.12	5.98	6.12
K	2.47	2.41	2.49	2.60	2.52	2.47	6.41	6.42	6.31	5.95	6.41	6.36	
L	2.07	2.01	2.04	2.04	2.07	2.07	6.03	6.03	6.08	6.12	6.03	5.96	
M	2.46	2.47	2.47	2.60	2.41	2.44	5.16	5.10	5.25	5.20	5.08	5.16	4)

試験室 ¹⁾	水銀 (Hg)						ニッケル (Ni)							
A	0.922	0.914	0.890	0.878	0.834	0.887	49.1	45.9	44.9	48.0	49.0	49.0		
B	0.828	0.858	0.810	0.887	0.872	0.865	44.5	46.6	44.2	49.2	49.0	48.0		
C	0.872	0.860	0.878	0.852	0.875	0.864	47.4	47.0	46.1	46.2	45.2	44.8		
D	0.821	0.840	0.819	0.838	0.820	0.823	46.8	45.8	45.4	46.9	47.1	47.6		
E	0.790	0.800	0.781	0.871	0.890	0.881	44.7	45.1	43.9	43.1	45.5	42.4		
F	0.833	0.806	0.894	0.822	0.858	0.839	47.3	46.9	47.4	47.7	47.3	47.9		
G	-	-	-	-	-	-	44.4	44.6	44.6	44.0	44.3	45.2		
I	0.883	0.823	0.876	0.839	0.861	0.880	46.3	47.3	48.5	47.3	44.1	44.6		
J	0.873	0.888	0.858	0.899	0.907	0.958	2)	34.1	32.3	33.6	32.7	31.2	30.5	2)
K	0.844	0.810	0.812	0.775	0.782	0.776	45.3	45.1	44.7	42.1	43.7	45.2		
L	0.926	0.956	0.977	0.946	0.920	0.931	44.2	43.8	43.9	43.9	44.4	43.6		
M	0.828	0.812	0.855	0.909	0.897	0.866	40.8	42.1	42.4	39.9	39.4	39.0		

試験室 ¹⁾	鉛 (Pb)					
A	26.2	27.6	25.3	27.1	25.6	26.7
B	26.3	26.6	25.9	25.4	26.1	25.4
C	26.0	26.8	26.0	26.0	29.9	26.8
D	25.3	25.7	23.9	24.5	24.1	23.7
E	27.0	26.2	25.3	23.5	23.7	23.7
F	25.5	27.7	25.9	27.5	26.7	26.3
G	24.2	24.3	24.9	23.4	23.7	23.8
I	27.2	23.3	25.7	24.5	25.6	27.1
J	24.5	23.9	23.9	25.5	25.8	24.0
K	29.7	30.0	28.9	29.7	29.0	29.6
L	31.7	32.2	33.1	32.6	33.1	31.7
M	23.5	23.4	23.8	23.1	22.5	23.9

1) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

2) 分析方法の逸脱による除外値

3) Cochran検定による外れ値

4) Grubbs検定による外れ値

(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4に示した. HorRat 値は食品分析分野において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¹⁰⁾. なお, $RSD_R(P)$ は平均定量値から Horwitz 式¹¹⁾により求めた. また, 主成分(窒素全量(T-N), アンモニア性窒素

(A-N), 可溶性りん酸 (C-P₂O₅), 可溶性りん酸 (S-P₂O₅), 水溶性りん酸 (W-P₂O₅), 水溶性加里 (W-K₂O), 可溶性苦土 (C-MgO), 可溶性マンガン (C-MnO) 及び可溶性ほう素 (C-B₂O₃) 及び有害成分 (砒素 (As), カドミウム (Cd), 水銀 (Hg), ニッケル (Ni) 及び鉛 (Pb)) の RSD_r (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^{12, 13)}. 外れ値を除外した主要な成分及び有害成分等の試験成績の RSD_r は 0.4~2.3 % 及び 2.0~3.7 % であり, それらの RSD_R は 0.8~3.3 % 及び 3.4~10.2 % であった. また, RSD_r 及び RSD_R の評価に用いる HorRat_r 及び HorRat_R は 0.26~1.40 及び 0.26~1.04 であり, いずれも 2 以下であった¹⁴⁾.

表4 共同試験成績の解析結果

試験項目	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%,mg/kg) ⁹⁾	SD _r ³⁾ (%,mg/kg)	RSD _r ⁴⁾ (%)	HorRat _r ⁵⁾	SD _R ⁶⁾ (%,mg/kg)	RSD _R ⁷⁾ (%)	HorRat _R ⁸⁾
(認証標準物質A)								
窒素全量 (T-N)	9	14.71	0.05	0.4	0.27	0.13	0.9	0.32
アンモニア性窒素 (A-N)	10	10.66	0.08	0.8	0.55	0.16	1.5	0.55
可溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)	11	10.05	0.05	0.5	0.34	0.13	1.3	0.46
水溶性加里 (W-K ₂ O)	11	13.59	0.08	0.6	0.46	0.16	1.2	0.44
可溶性苦土 (C-MgO)	11	3.28	0.08	2.3	1.40	0.11	3.3	0.99
可溶性マンガン (C-MnO)	9	0.403	0.005	1.2	0.52	0.010	2.4	0.53
可溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)	11	0.209	0.004	2.1	0.83	0.006	3.1	0.61
(認証標準物質B)								
アンモニア性窒素 (A-N)	11	8.38	0.10	1.2	0.82	0.15	1.8	0.61
可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)	10	8.10	0.05	0.6	0.40	0.06	0.8	0.26
水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)	9	7.00	0.03	0.4	0.26	0.07	1.0	0.32
水溶性加里 (W-K ₂ O)	9	8.85	0.06	0.6	0.44	0.12	1.4	0.47
砒素 (As)	11	2.36	0.09	3.7	0.53	0.19	7.8	0.56
カドミウム (Cd)	11	6.04	0.12	2.0	0.33	0.21	3.4	0.28
水銀 (Hg)	10	0.858	0.029	3.4	0.42	0.047	5.5	0.33
ニッケル (Ni)	11	45.3	1.3	2.8	0.63	2.4	5.2	0.58
鉛 (Pb)	12	26.2	1.0	3.7	0.75	2.7	10.2	1.04

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値 ($n = \text{試験室数} \times \text{試料数} (2) \times \text{併行試験} (3)$)

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) As, Cd, Hg, Ni及びPbはmg/kg,

その他の成分は%

3) 認証値及び不確かさ

ISO Guide 31:2000 (JIS Q 0031:2002)⁴⁾において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5に示した。また、ISO Guide 33:2000 (JIS Q 0033:2002)¹⁵⁾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5に示した。

表5 認証書に記載された項目

試験項目	認証する項目		参考データ		試験室数 ⁴⁾
	認証値 (%,mg/kg) ⁵⁾	不確かさ ¹⁾ (%,mg/kg)	SD _r ²⁾ (%,mg/kg)	SD _R ³⁾ (%,mg/kg)	
(認証標準物質A)					
窒素全量 (T-N)	14.71	0.08	0.05	0.13	9
アンモニア性窒素 (A-N)	10.66	0.09	0.08	0.16	10
く溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)	10.05	0.07	0.05	0.13	11
水溶性加里 (W-K ₂ O)	13.59	0.09	0.08	0.16	11
く溶性苦土 (C-MgO)	3.28	0.05	0.08	0.11	11
く溶性マンガン (C-MnO)	0.403	0.006	0.005	0.010	9
く溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)	0.209	0.003	0.004	0.006	11
(認証標準物質B)					
アンモニア性窒素 (A-N)	8.38	0.07	0.10	0.15	11
可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)	8.10	0.03	0.05	0.06	10
水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)	7.00	0.04	0.03	0.07	9
水溶性加里 (W-K ₂ O)	8.85	0.07	0.06	0.12	9
ヒ素 (As)	2.36	0.10	0.09	0.19	11
カドミウム (Cd)	6.04	0.11	0.12	0.21	11
水銀 (Hg)	0.86	0.02	0.03	0.05	10
ニッケル (Ni)	45.3	1.2	1.3	2.4	11
鉛 (Pb)	26.2	1.5	1.0	2.7	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) As, Cd, Hg, Ni及びPbはmg/kg

その他の成分は%。

(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)との関係を(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_r)、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¹⁶⁾。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。

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

$$s = \sqrt{\text{SD}_R^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) \text{SD}_r^2} \quad \dots (b)$$

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

(2) 認証値の決定

以上の結果を基に、全ての試験項目を認証することとし、2010年12月にFAMIC本部で開催された肥料分析標準試料調製委員会の審議を受け、認証値を決定した。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¹⁶⁾表示した。

4) 認証標準物質の使い方

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

内部品質管理のために実施した併行試験の繰返し数(n)並びに表5の認証値(μ)、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^{17, 18)}。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。

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

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

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

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

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

4. まとめ

FAMICは、肥料認証標準物質として高度化成肥料FAMIC-A-08及び普通化成肥料FAMIC-B-08を再認証し、高度化成肥料FAMIC-A-10及び普通化成肥料FAMIC-B-10を開発した。高度化成肥料FAMIC-A-10は7主成分を認証し、普通化成肥料FAMIC-B-10は4主成分及び5有害成分を認証した。認証方法は、共同試験を実施し、ISO Guide 35:2006 (JIS Q 0035:2008)³⁾を参考に解析した。ISO Guide 31:2000 (JIS Q 0031:2002)⁴⁾の要求事項に基づいて認証書及びラベルを作成した。肥料分析標準試料調製委員会(2010年12月)の審議を受け、2011年1月よりこの肥料認証標準物質の販売を開始した¹⁾。

肥料の標準物質は、国内には他に作成している例はなく、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。

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 エコプロ・リサーチ、小野田化学工業株式会社新潟工場、コープエンジニアリング株式会社新潟分析センター、株式会社那須環境技術センター、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及びパリオ・サーヴェイ株式会社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) 高橋雄一, 廣井利明, 秋元里乃, 添田英雄, 高橋佐貴子, 相澤真理子, 阿部文浩, 加藤公栄, 義本将之, 齊木雅一, 白澤優子, 白井裕治, 柴田政人:2008 年度 肥料認標準物質の開発—高度化成肥料 FAMIC-A-08 及び普通化成肥料 FAMIC-B-08—, 肥料研究報告, 2, 116~128, (2009)
- 6) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法 (2011)
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub9.html>>
- 7) 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)
- 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 Materials for Determination of Major Components and Harmful Elements: High-Analysis Compound Fertilizer (FAMIC-A-10) and Ordinary Compound Fertilizer (FAMIC-B-10)

Sakiko TAKAHASHI¹, Toshiaki HIROI², Toshiharu YAGI², Shinjiro IZUKA³, Masayuki YAMANISHI²,
Satono AKIMOTO², Yuji SHIRAI² and Masato SHIBATA²

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department
(Now) Planning and Coordination Department

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

³ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department
(Now) Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Food Safety and Consumer Affairs Bureau

Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC) has developed two certified reference materials (CRMs): high-analysis compound fertilizer (FAMIC-A-10) and ordinary compound fertilizer (FAMIC-B-10), for analysis of major components and harmful elements. FAMIC-A-10 was certified for the contents of total nitrogen (T-N), ammonium nitrogen (A-N), citric acid-soluble phosphorus (C-P₂O₅), water-soluble potassium (W-K₂O), citric acid-soluble magnesium (C-MgO), citric acid-soluble manganese (C-MnO) and citric acid-soluble boron (C-B₂O₃). FAMIC-B-10 was certified for the concentrations of ammonium nitrogen (A-N), neutral citrate-soluble phosphorus (S-P₂O₅), water-soluble phosphorus (W-P₂O₅), water-soluble potassium (W-K₂O), arsenic (As), cadmium (Cd), mercury (Hg), nickel (Ni) 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 materials 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 CRMs were expected to be useful for the quality assurance and the quality control in the analysis of inorganic pollutants in compound fertilizer.

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

(Research Report of Fertilizer, 4, 107~121 2011)

肥料研究報告編集委員

委員長 竹原 敏郎

副委員長 大橋 史郎

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

肥料研究報告 第4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23年12月

編集 肥料研究報告編集委員会

印刷 名取印刷工業有限会社

東京都新宿区新小川町7-11

TEL 03-3260-4767

