

肥料研究報告

第18号

2025年

Research Report of Fertilizer

Vol. 18
2025



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

Saitama, Japan

はじめに

独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC)は、農林水産行政と密接に連携しつつ、農業生産資材(肥料、農薬、飼料及び土壌改良資材)や食品を対象として科学的な検査・分析を行い、農業生産資材の安全の確保、食品等の品質の改善・表示の適正化等に技術で貢献することを使命に掲げ、検査業務に取り組んでいます。

このうち、肥料及び土壌改良資材については、肥料の品質の確保等に関する法律(肥料法)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うことで、肥料等の品質の保全、公正な取引と安全な施用の確保に貢献しています。

肥料等の品質を保全し、公正な取引と安全な施用を確保するためには、国際的に要求される性能を有する方法を用いて、精度を適切に管理して肥料等の分析を行い、信頼できる分析値を得ることが重要となります。「食料安全保障強化政策大綱(食料安定供給・農林水産業基盤強化本部)」では、2030 年までに家畜排せつ物由来堆肥・下水汚泥資源の肥料としての使用量を倍増し、肥料の使用量(リンベース)に占める国内資源の利用割合を 40%まで拡大することを目標に掲げています。これらの堆肥などの国内資源を利用した新しいタイプの肥料の主成分、有害物質等を適正に評価する分析法の開発・改良、性能評価がこれまでも増して必要とされています。このため、FAMIC では新たな原料の組み合わせに対応した分析法の改良や、最新の分析機器を活用した分析法の開発、分析法の性能評価などの調査研究に取り組んでおり、これらの成果を「肥料等試験法」に収載し、公表しています。

令和 6 年度は、先に発刊した臨時号に収載した汚泥肥料中のペルフルオロアルキル化合物及びポリフルオロアルキル化合物(総称して「PFAS」と呼ばれています)の低減方法の検討に加え、肥料法の改正により登録が可能になった菌体りん酸肥料について肥料等試験法のく溶性りん酸及び水溶性りん酸の分析法が適用できるか確認などを行いました。その他、継続的課題である肥料中の有害物質の土壌中での挙動や作物への吸収などの調査や、肥料分析事業者を対象とした外部精度管理のための技能試験の結果の解析を行いました。これらの成果は「肥料等試験法」に反映させるとともに、得られた知見をこの「肥料研究報告(第 18 号)」に取りまとめました。

最後に、本研究報告が肥料の品質の保全、公正な取引と安全な施用の確保の一助となることを期待するとともに、関係各位におかれましては、FAMIC の技術レベルの向上のために、引き続き御指導、御鞭撻を賜りますよう、お願い申し上げます。

2025 年 9 月

独立行政法人農林水産消費安全技術センター
理事長 木内 岳志

肥料研究報告 第 18 号

– 2025 –

目 次

<試験法等の検討及び妥当性確認>

- 1 肥料中の鉄全量の測定方法の開発
ー室間共同試験による妥当性確認ー
..... 廣井利明, 田中雄大, 吉村英美 1
- 2 く溶性りん酸及び水溶性りん酸の分析法の適用範囲確認(菌体りん酸肥料等)
ー単一試験室による妥当性確認ー
..... 田村千晃, 青山恵介 10

<調査・試験業務>

- 3 汚泥肥料の連用によるカドミウム等の土壌への蓄積, 作物への吸収試験(継続)
ー2023 年冬作・2024 年夏作ー
..... 日比野洋, 佐久間健太, 阿部文浩, 小林涼斗, 眞鍋典子, 池田瑞樹 28

<試験成績の信頼性確保関連>

- 4 2024 年度 肥料の共通試料を用いた分析について
..... 坂井田里子, 板橋 葵, 奥西茉楠, 沼寄佳奈子, 天野忠雄,
神川孝文, 田中雄大, 秋元里乃, 天野雅猛 53
- 5 肥料認証標準物質の開発
ーFAMIC-B(普通化成肥料)の調製ー
..... 大島舞弓, 阿部文浩, 佐久間健太, 板橋 葵, 眞鍋典子, 秋元里乃 74
- 6 2024 年度 肥料認証標準物質の開発
ー高度化成肥料 FAMIC-A-17, 普通化成肥料 FAMIC-B-14 及び汚泥発酵肥料 FAMIC-C-21 の
長期安定性評価ー
..... 増井亮太, 神川孝文, 青山恵介, 川口伸司, 大島舞弓, 秋元里乃 87

他誌掲載論文 107

注 : 本研究報告における操作方法及び用語等は, 肥料等試験法(2024)の「1.総則 1.1 共通事項
(2) 共通する一般事項、操作方法及び用語」に従い記載している表現に基づく。

Volume 18

– 2025 –

Index

<Development and Validation for Determination Methods>

- | | | |
|---|--|----|
| 1 | Development of Determination Method for Measuring Total Iron in Fertilizers
- Harmonized Collaborative Validation -
..... HIROI Toshiaki, TANAKA Yudai, YOSHIMURA Hidemi | 1 |
| 2 | Performance Evaluation of Analytical Methods for Citric Acid-soluble Phosphoric Acid and
Water-soluble Phosphoric Acid for Fertilizers Such as Microbe Phosphate Fertilizers
- Single Laboratory Validation -
..... TAMURA Chiaki, AOYAMA Keisuke | 10 |

<Investigation and Research>

- 3 Effect of Continuous Application of Sludge Fertilizer on Cadmium Absorption of the Crop and
Accumulation of Cadmium in the Soil (Continued Report) - Winter 2023 and Summer 2024 -
..... HIBINO Hiroshi, SAKUMA Kenta, ABE Fumihiro,
KOBAYASHI Ryoto, MANABE Noriko, IKEDA Mizuki 28

<Assurance Practices for Reliable Analytical Data>

- | | | |
|---|---|----|
| 4 | Proficiency Test in Fiscal Year 2024
..... SAKAIDA Satoko, ITABASHI Aoi, OKUNISHI Manan,
NUMAZAKI Kanako, AMANO Tadao, KAMIKAWA Takafumi,
TANAKA Yudai, AKIMOTO Satono, AMANO Masatake | 53 |
| 5 | Preparation of Certified Reference Material (CRM) for Determination of Major Components and Harmful Components: Low-analysis Compound Fertilizer (FAMIC-B-24)
..... OSHIMA Mayu, ABE Fumihiro, SAKUMA Kenta, ITABASHI Aoi,
MANABE Noriko, AKIMOTO Satono | 74 |
| 6 | Long-term Stability Evaluation of Fertilizer Certified Reference Materials for Determination of Major Components and Harmful Elements: High-Analysis Compound Fertilizer (FAMIC-A-17), Ordinary Compound Fertilizer (FAMIC-B-14) and Composted Sludge Fertilizer (FAMIC-C-21)
..... MASUI Ryota, KAMIKAWA Takafumi, AOYAMA Keisuke,
KAWAGUCHI Shinji, OSHIMA Mayu, AKIMOTO Satono | 87 |

Annotation: The operation methods and terms used in this research report are described in accordance with "1. General rule 1.1 Common items (2) General matters in common, procedures and terms" in Testing Methods for Fertilizers (2024)

1 肥料中の鉄全量の測定方法の開発

―室間共同試験による妥当性確認―

廣井利明¹, 田中雄大¹, 吉村英美¹

キーワード 鉄, 鉄全量, フレーム原子吸光法, 共同試験

1. はじめに

植物にとって鉄は、光合成に必要な葉緑素の生成を担い重要な成分となっている。また、肥料中の鉄は特殊肥料の含鉄物に含まれているほか、肥料の材料として酸化鉄や硫酸鉄等が使用されている。さらに、鉍物、鉍さい、動物性たん白質、汚泥等の原料由来も考慮すると、幅広い種類の肥料に鉄が含まれている。

農林水産省農蚕園芸局長通知¹⁾により含鉄物(特殊肥料)中の鉄全量の定量は、旧公定法の肥料分析法²⁾に従うこととされている。それ以外の肥料についても肥料生産業者による肥料中の鉄全量の品質管理のために肥料分析法が利用されているが、肥料等試験法(2023)³⁾には鉄全量の分析方法の定めがなかった。このため、令和6年度に、松尾⁴⁾が肥料分析法の前処理方法を改良した鉄全量のフレーム原子吸光法の開発及び単一試験室の妥当性確認(SLV:Single Laboratory Validation)を実施し、肥料等試験法(2024)⁵⁾に新たに収載された。

今回、本法について、国際的に標準とされる室間共同試験を実施し、その結果を肥料等試験法附属書A⁶⁾が示す性能規準の1つである精度で評価し、妥当性を確認(HCV:Harmonized Collaborative Validation)したので、その概要を報告する。

2. 材料及び方法

1) 均質性確認用試料及び共同試験用試料の調製

試料は、肥料として市場に流通している含鉄物、指定混合肥料、汚泥肥料、化成肥料、鉍さいけい酸質肥料各1点の計5点を選定した。各肥料の特徴は、含鉄物は褐鉄鉍を主体とした肥料、指定混合肥料は主要原料に含鉄物(製鋼鉍さい)及び家畜ふん堆肥を使用した肥料、汚泥肥料は主要原料に鉄系凝集促進材を使用した尿汚泥を使用した肥料、化成肥料は有機入り化成肥料、鉍さいけい酸質肥料は製鉍鉍さいを主体とした肥料である。これらの肥料は、肥料生産業者等が品質管理を目的として肥料分析法による鉄全量の分析実績のある肥料の種類であり、鉄全量含有量及び原料の種類構成が偏らないように選定した。

各肥料の粉碎方法は、肥料等試験法(2024)に従い、含鉄物、指定混合肥料及び鉍さいけい酸質肥料は振動ミル型粉碎機(TI-100;HEIKO)により粉碎し目開き 212 μm の網ふるいを通過させ、それ以外の肥料は遠心型粉碎機(ZM200;Retsch)により目開き 500 μm のスクリーンを通過するまで粉碎し、均質になるように混合した。粉碎した肥料はネジ式ポリ容器に約 1.9 g を充填し、これを各肥料につき 44 個、合計で 220 個(5種類×44個)を調製して分析用試料とした。なお、各分析用試料の充填量(約 1.9 g)は、本法で規定する採取量(1 g)を2回採取できない量とした。

これらの識別した5種類の肥料の分析用試料には、Microsoft Excel 2016で作成した乱数に基づき、1から220まで無作為に番号を付与し、さらに乱数を用いて無作為に各10個の分析用試料を抽出し、均質性確認用

¹ 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

試料とした。次に、5種類の肥料から無作為に各2個抽出し、非明示2反復の計10個の分析用試料を一試験室に送付する共同試験用試料とし、参加試験室数に必要な試料数を準備した。

均質性確認用試料の均質性を確認した後、共同試験用試料を共同試験参加試験室に送付した。

また、参加試験室において共同試験実施前に分析手順を確認するための試料(以下、「分析手順確認用試料」という。)として、共同試験用試料とは別銘柄の汚泥肥料(し尿汚泥を乾燥したもの)を選定し、上記と同様に粉砕、混合し、ネジ式ポリ容器に約5gを充填した。分析手順確認用試料は濃度を明示して共同試験参加試験室に送付した。

(共同試験参加試験室)

- ・ 株式会社兵庫分析センター
- ・ 株式会社古田産業
- ・ 公益財団法人日本肥糧検定協会 関西支部
- ・ 公益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 肥料検査課
- ・ 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 肥飼料検査課
- ・ 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 肥飼料検査課
- ・ 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 肥料検査課
- ・ 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 肥料検査課
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター 肥飼料安全検査部 肥料鑑定課
- ・ パリノ・サーヴェイ株式会社
- ・ 南九州化学工業株式会社

(50音順)

2) 装置及び器具

各試験室に設置している化学天秤、電気炉、ホットプレート等及びフレイム原子吸光分析装置を使用した。

3) 分析方法

肥料等試験法(2024) 4.13.1 鉄全量 4.13.1.a フレイム原子吸光法により測定した。なお、参考のため、本法のフローシート(Scheme)を示した。

1 g analytical sample	Weight to the order of 1 mg into a 200-mL - 300-mL volumetric tall beaker
Charring	Gently heat
Incineration	Ignite 450 °C±5 °C, 8 - 16 hours
Standing to cool	Room temperature
	←A small amount of water ←About 10 mL of nitric acid ←About 30 mL of hydrochloric acid
Heating	Cover with a watch glass, and digest
Heating	Slightly move a watch glass to remove acid
Standing to cool	Room temperature
	←Hydrochloric acid (1+5) 25 mL
Heating	Cover with a watch glass, and dissolve
Standing to cool	Room temperature
Transfer	A 100-mL volumetric flask with water
	←Water (up to the marked line)
Filtration	Type 3 filter paper
Aliquot (predetermined volume)	Transfer to a 100-mL volumetric flask
	←Hydrochloric acid (1+23) (up to the marked line)
Sample solution	
Measurement	Flame Atomic Absorption Spectrometry (248.3 nm)

Scheme Flow sheet for measuring total iron in fertilizer

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(2006)⁷⁾に従い, **1)**により抽出した均質性確認用試料 50 個(5 種類×10 個)について各試料につき 2 点併行で分析した. なお, 各試料は, 本法が規定する採取量を 2 回採取できない量が容器に充填されているため, 試験時には 0.9 g を採取した.

5) 共同試験

共同試験に参加した 12 試験室の各試験室で使用した原子吸光分析装置の型式等は Table 1 のとおりであり, それぞれの試験室に **1)**により調製された計 10 試料(5 種類, 非明示 2 反復), 分析手順確認用試料 1 点及び試験実施要領を配付し, 各試験室において 2024 年 8 月 13 日～2024 年 10 月 31 日の期間, **3)**の分析方法に従って分析した. 各試験室への指示事項として, 各分析用試料の分析は 1 回とし, 再試験及び併行試験は

禁止した。また、肥料の鉄全量に関する数値は% (質量分率) として表記されることから、分析値は% (質量分率) で報告することとし、1 % 以上の場合は小数第 3 位を四捨五入して小数第 2 位まで、1 % 未満の場合は小数第 4 位を四捨五入して小数第 3 位までの報告を求めた (例: 12.345 % $\rightarrow$ 12.35 %, 1.2345 % $\rightarrow$ 1.23 %, 0.1234 % $\rightarrow$ 0.123 %)。

Table 1 Equipment used

Lab ID ^{a)}	Model of atomic absorption spectrometer
A	Thermo Fisher Scientific, iCE 3300
B	Thermo Fisher Scientific, iCE 3300
C	HITACHI, Z-2310
D	SHIMADZU, AA-6200
E	SHIMADZU, AA-7000
F	Agilent, 240FS AA
G	HITACHI, Z-2310
H	SHIMADZU, AA-7000
I	HITACHI, Z-2310
J	HITACHI, ZA3000
K	HITACHI, ZA3300
L	HITACHI, ZA3300

a) Laboratory identification (random order)

3. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認

5 種類の分析用試料を 2 点併行で分析した鉄全量の総平均値 ($\bar{x}$)、一元配置分散分析の結果から算出した併行標準偏差 (s_r) 及び試料間標準偏差 (s_{bb}) を Table 2 に示した。さらに、肥料等試験法附属書 A に示されている室間再現精度の目安 ($CRSD_R$) 及びそれらから算出 (式 1) した推定室間再現標準偏差 ($\hat{\sigma}_R$) を同じく Table 2 に示した。なお、算出した各統計量は共同試験の報告値の表示桁となるように四捨五入して表示した。

均質性の判定は、IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコルの手順を参考に実施した。まず、分析結果の等分散性を確認するため、Cochran の検定を実施した。その結果、すべての試料において外れ値は認められなかったため、これらの分析結果について一元配置分散分析を実施し、併行標準偏差 (s_r) 及び試料間標準偏差 (s_{bb}) を求めた。併行標準偏差 (s_r) を評価したところ、全ての試料で判定式 (式 2) を満たしていたことから、均質性確認試験に用いた分析法の併行精度に問題はないことが確認された。次に、IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコルの十分に均質の判定式 (式 3) を用いて均質性の判定を行った。その結果、全ての試料で判定式 (式 3) を満たしていたことから、共同試験用試料として妥当な均質性を有していることが確認された。

$$\hat{\sigma}_R = CRSD_R \times \bar{x}/100 \quad \dots (式 1)$$

$$s_r < 0.5\sigma_p = 0.5\hat{\sigma}_R \quad \dots (式 2)$$

$$s_{bb} < 0.3\sigma_p = 0.3\hat{\sigma}_R \quad \dots (式 3)$$

$\hat{\sigma}_R$: 室間再現精度の目安 ($CRSD_R$) から算出した推定室間再現標準偏差

$CRSD_R$: 肥料等試験法に示されている室間再現精度 (室間再現相対標準偏差 (%)) の目安

$\bar{x}$: 総平均値

s_r : 併行標準偏差

σ_p : 妥当性確認を行う目的に適合した標準偏差

s_{bb} : 試料間標準偏差

Table 2 Homogeneity test results

Sample	No. of Sample	$\bar{x}$ ^{a)} (%) ^{b)}	$CRSD_R$ ^{c)} (%)	$\hat{\sigma}_R$ ^{d)} (%) ^{b)}	s_r ^{e)} (%) ^{b)}	$0.5\hat{\sigma}_R$ ^{f)} (%) ^{b)}	s_{bb} ^{g)} (%) ^{b)}	$0.3\hat{\sigma}_R$ ^{h)} (%) ^{b)}
Iron-containing substances	10	36.07	2.5	0.90	0.14	0.45	0 ⁱ⁾	0.27
Designated mixed fertilizer	10	11.59	3	0.35	0.12	0.17	0.05	0.10
Sludge fertilizer	10	6.13	4	0.25	0.07	0.12	0 ⁱ⁾	0.07
Compound fertilizer	10	0.306	6	0.018	0.002	0.009	0.001	0.006
Slag silicate fertilizer	10	0.856	6	0.051	0.010	0.026	0.010	0.015

a) Grand mean value ($n=10 \times$ number of repetition(2))

b) Mass fraction

c) Criteria of precision for Reproducibility relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizers 2024

d) The estimated standard deviation of reproducibility calculated based on $CRSD_R$

e) Repeatability standard deviation

f) Parameters for the determination of repeatability standard deviation (s_r)

g) Standard deviation of sample-to-sample

h) The value for the test : $s_{bb} < 0.3\sigma_p = 0.3\hat{\sigma}_R$

i) When the variance between groups < the variance within a group, s_{bb}^2 was considered as 0

2) 共同試験結果及び外れ値検定

各試験室から報告された共同試験結果を Table 3 に示した。試験室 F は、分析操作をトルビーカーで実施すべきところ、磁製蒸発皿で実施したとの報告があり、2. 3) の分析方法及び実施要領と異なる手順により分析された結果であることから、外れ試験室として以降の統計解析には用いないこととした。

試験室 D より含鉄物及び指定混合肥料について、分析操作の失敗 (分析試料を灰化、王水分解後、塩酸 (1+5) での加熱・溶解時に高温で加熱したため分解溶液が突沸し、トルビーカーから飛散) により測定ができなかった結果各 1 点が報告されたため、これと対になる試験結果と共に異常値として除外した。

外れ試験室及び異常値を除外後、含鉄物及び指定混合肥料は 10 試験室、その他の肥料は 11 試験室の結果について IUPAC の共同試験プロトコル⁸⁾ 及び AOAC の室間共同試験ガイドライン⁹⁾ に従って統計処理した。分析結果の外れ値を検出するために Cochran の検定及び Grubbs の検定 (Single Grubbs 検定及び Paired Grubbs 検定) を実施した。その結果、指定混合肥料では 10 試験室のうち 1 試験室、化成肥料では 11 試験室のうち 2 試験室、鉍さいけい酸質肥料では 11 試験室のうち 2 試験室が外れ値として判定された。なお、各検定での外れ値として除外する試験室数は検定開始時の試験室数の $2/9$ ⁹⁾ 以内であり、それ以上に外れ値と判定された試験室はなかった。

Table 3 Individual results of total iron

(w/w %)

Lab ID ^{a)}	Iron-containing substances		Designated mixed fertilizer		Sludge fertilizer		Compound fertilizer		Slag silicate fertilizer	
A	36.24	36.02	11.80	11.52	6.25	6.36	0.307	0.315	0.886	0.865
B	36.57	36.89	10.59	10.98	6.05	5.76	0.259 ^{f)}	0.250 ^{f)}	0.869 ^{d)}	0.790 ^{d)}
C	35.77	35.75	11.24	11.49	6.19	6.26	0.325	0.322	0.858	0.849
D	34.87 ^{c)}	— ^{c)}	— ^{c)}	11.86 ^{c)}	6.13	6.34	0.297	0.287	0.850	0.858
E	36.16	36.37	11.75	11.81	6.45	6.48	0.333	0.339	0.883	0.874
F ^{b)}	31.36	32.02	9.99	11.20	4.62	6.41	0.284	0.297	0.587	0.695
G	36.02	35.94	11.30	11.30	6.29	6.31	0.353	0.340	0.870	0.891
H	34.30	34.95	10.96	10.87	5.98	6.14	0.222 ^{f)}	0.226 ^{f)}	0.817 ^{e)}	0.783 ^{e)}
I	36.18	35.69	11.13 ^{d)}	10.30 ^{d)}	6.28	6.21	0.328	0.332	0.890	0.893
J	35.58	35.81	11.28	11.42	6.19	6.37	0.327	0.320	0.888	0.884
K	36.02	36.06	11.26	11.33	6.11	6.13	0.329	0.324	0.872	0.889
L	35.80	35.39	11.35	11.28	6.40	6.24	0.319	0.310	0.850	0.860

a) Laboratory identification (random order)

b) Not Adopted the result for flaw of analytical procedure

c) Invalid datas that were removed due to failure of the operation

d) Outlier of Cochran test

e) Outlier of Single grubbs test

f) Outlier of Paired grubbs test

3) 併行精度及び室間再現精度

外れ値を除外した分析値から算出^{8, 9)}した鉄全量の平均値, 併行標準偏差 (s_r) 及び併行相対標準偏差 (RSD_r) 並びに室間再現標準偏差 (s_R) 及び室間再現相対標準偏差 (RSD_R) を Table 4 に示した. なお, 標準偏差は平均値の表示桁, 相対標準偏差は小数第 1 位となるように四捨五入して表示した.

鉄全量の平均値は 0.323 % (質量分率) ~ 35.88 % (質量分率) であり, その併行標準偏差 (s_r) は 0.006 % (質量分率) ~ 0.23 % (質量分率), 併行相対標準偏差 (RSD_r) は 0.6 % ~ 1.7 %, 室間再現標準偏差 (s_R) は 0.016 % (質量分率) ~ 0.57 % (質量分率), 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 1.6 % ~ 5.0 % であった.

肥料等試験法附属書 A に, 濃度レベルごとに精度の目安が示されている. この精度の目安は, 肥料等試験法の性能評価結果より整理され, 肥料等試験法の有識者検討会において協議・承認されたものである. その許容範囲は, AOAC の室間共同試験ガイドライン⁹⁾を参考に, 目安の 2.0 倍までとしている.

本共同試験の結果, いずれの併行相対標準偏差 (RSD_r) 及び室間再現相対標準偏差 (RSD_R) も, 肥料等試験法 附属書 A の妥当性確認の手順に示されている各濃度レベルにおける精度の許容範囲内であることから, 本法の精度は肥料等試験法の性能規準に適合していることを確認した.

Table 4 Statistical analysis of Collaborative study results

Sample	Labs $p(q)^{a)}$	Mean ^{b)} (%) ^{c)}	$s_r^{d)}$ (%) ^{c)}	$RSD_r^{e)}$ (%)	$2*CRSD_r^{f)}$ (%)	$s_R^{g)}$ (%) ^{c)}	$RSD_R^{h)}$ (%)	$2*CRSD_R^{i)}$ (%)
Iron-containing substances	10 (0)	35.88	0.23	0.6	2	0.57	1.6	5
Designated mixed fertilizer	9 (1)	11.31	0.14	1.2	3	0.33	2.9	6
Sludge fertilizer	11 (0)	6.22	0.10	1.7	4	0.17	2.7	8
Compound fertilizer	9 (2)	0.323	0.006	1.7	6	0.016	5.0	12
Slag silicate fertilizer	9 (2)	0.873	0.009	1.1	6	0.016	1.8	12

a) Number of laboratories, where p =number of laboratories retained after outlier removed and (q) =number of outliers

b) Grand mean value of the results of duplicate sample which were reported from laboratories retained after outlier removed (n =The number of laboratories(p)×The number of repetition(2))

c) Mass fraction

d) Standard deviation of repeatability

e) Repeatability relative standard deviation

f) Criteria of repeatability relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizers 2024

g) Standard deviation of reproducibility

h) Reproducibility relative standard deviation

i) Criteria of reproducibility relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizers 2024

4. まとめ

肥料等試験法に収載された鉄全量のフレイム原子吸光法について、12 試験室で各 10 個 (5 種類×2 個) の試料を用い室間共同試験による妥当性確認 (HCV: Harmonized Collaborative Validation) を実施した。

その結果、平均値 0.323 % (質量分率) ~ 35.88 % (質量分率) の範囲でその室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 1.6 % ~ 5.0 % であった。共同試験結果の併行相対標準偏差 (RSD_r) 及び室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は、肥料等試験法附属書 A の妥当性確認の手順に示されている各濃度レベルにおける精度の許容範囲内であった。

本法は、既に単一試験室による妥当性確認 (SLV: Single Laboratory Validation) がされていることから、肥料等試験法における試験法分類 Type B (HCV 及び SLV の結果が肥料等試験法附属書 A の要求事項を満たした試験法) に適合していることを確認した。

謝 辞

共同試験にご協力いただいた株式会社兵庫分析センター、株式会社古田産業、公益財団法人日本肥糧検定協会 関西支部、公益財団法人日本肥糧検定協会 本部、パリオ・サーヴェイ株式会社及び南九州化学工業株式会社の各位に謝意を表します。

文 献

- 1) 農林水産省農蚕園芸局長通知: 肥料取締法に基づく告示の一部改正に伴う措置等について (通知): 昭和 60 年 1 月 21 日, 60 農蚕第 54 号, 最終改正令和 2 年 12 月 1 日, 2 消安第 3846 号 (2020)
< <http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/60n54.pdf> >
- 2) 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)

- 3) 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 (2023)
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2023.pdf >
- 4) 松尾信吾: 肥料中の鉄全量の測定方法の開発, 肥料研究報告, **17**, 36 ~49 (2024)
- 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 (2024)
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2024.pdf >
- 6) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC) : 肥料等試験法 (2024) 附属書 A
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2024_fuzokusho_A.pdf >
- 7) Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78**(1), 145~196 (2006)
- 8) Horwitz, W.: Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67**(2), 331~343 (1995)
- 9) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guidelines for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL (2005)

Development of Determination Method for Measuring Total Iron in Fertilizers - Harmonized Collaborative Validation -

HIROI Toshiaki¹, TANAKA Yudai¹ and YOSHIMURA Hidemi¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Fukuoka Regional Center

The performance of the determination of total iron in fertilizers using flame atomic absorption spectrometry as described in Testing Methods for Fertilizers 2024 has confirmed in a single laboratory. To evaluate performance of the total iron determination method in fertilizers, we conducted a collaborative study based on an internationally harmonized protocol. We sent 5 materials, respectively, to 12 collaborators. They analyzed these materials as blind duplicates. After identification of outliers with Cochran test and Grubbs test, the mean values and the reproducibility relative standard deviation (RSD_R) of determination of total iron were reported 0.323 % - 35.88 % as a mass fraction and 1.6 % - 5.0 %, respectively. These results indicated that this method has an acceptable precision for determination of the total iron in these concentration ranges. In conclusion, those results demonstrated the validity of the methods for the total iron in fertilizers.

Key words iron, total iron, flame atomic absorption spectrometry, harmonized collaborative validation

(Research Report of Fertilizer, **18**, 1-9, 2025)

2 く溶性りん酸及び水溶性りん酸の分析法の適用範囲確認 (菌体りん酸肥料等)

— 単一試験室による妥当性確認 —

田村千晃¹ 青山恵介²

キーワード 菌体りん酸肥料, く溶性りん酸, 水溶性りん酸, 吸光光度法, ICP-OES 法, 脱色

1. はじめに

肥料の品質の確保等に関する法律施行規則の一部改正(令和 5 年 10 月施行)¹⁾により, 資源の有効活用を目的として, 下水汚泥や工場の廃水処理汚泥を原料とし, これまで汚泥肥料として区分されていた肥料のうち, その生産工程及び品質が管理され, 一定の成分量を保証できる場合に「菌体りん酸肥料」として登録を取得し, 他の化成肥料等と混合して使用可能になった. この改正に伴い, 菌体りん酸肥料は汚泥肥料と異なり, 事業者が分析結果を基に保証成分を定めることが可能となった.

しかし, これまで汚泥肥料で管理が必要な肥料の主成分は全て全量として定義されるもののみであり, くえん酸可溶性成分や水溶性成分など, 全量以外の主成分について肥料等試験法²⁾の適用確認が十分になされていなかった.

そこで, 本課題では検討時点で菌体りん酸肥料の流通が少なく, 入手が難しかったことから, 菌体りん酸肥料及び性質が近似している汚泥肥料を用い, りん酸分析法のうち, くえん酸可溶性りん酸(以下, 「C-P」という.)及び水溶性りん酸(以下, 「W-P」という.)のバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法について分析上の課題等を検討し, 菌体りん酸肥料等にも適用できるよう分析法の改良を行い, 単一試験室の妥当性確認を実施した. 加えて, 肥料等試験法に記載されている C-P 及び W-P の ICP 発光分光分析法について内標準を用いた方法についても検討を行ったので併せて報告する.

2. 材料及び方法

1) 分析用試料

(1) 菌体りん酸肥料, 汚泥肥料及び化成肥料

肥料製造工場等で製造され市場に流通している肥料 16 点(菌体りん酸肥料 2 点, 汚泥肥料 10 点, 化成肥料 4 点)を使用した(Table 1). 水分量が多い肥料は, 肥料等試験法 2.3.1 に従い 65 °C で 5 時間以上の予備乾燥を行った. 肥料法試験法 2.3.3 に従い目開き 500 μm のふるいを通過するまで遠心型粉碎機で粉碎したものを分析用試料とした.

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 (現)福岡センター

² 独立行政法人農林水産消費安全技術センター 神戸センター

Table 1 List of selected fertilizers and abbreviations

Type of fertilizers	No.	Main materials		Abbreviation
Microbe phosphate fertilizer	1	Industrial sludge	—	MF-1
	2	Industrial sludge	—	MF-2
Sludge fertilizer	1	Industrial sludge	Animal and plant origin	SF-1
	2	Industrial sludge	Animal and plant origin	SF-2
	3	Sewage sludge	Plant origin	SF-3
	4	Sewage sludge	Animal and plant origin	SF-4
	5	Sewage sludge	Human waste sludge	SF-5
	6	Industrial sludge	Plant origin	SF-6
	7	Sewage sludge	—	SF-7
	8	Human waste sludge	—	SF-8
	9	Sewage sludge	—	SF-9
	10	Human waste sludge	Industrial sludge	SF-10
Chemical fertilizer	1	Single superphosphate ^{a)}	Ammonium phosphate ^{a)}	CF-1
	2	Ammonium phosphate ^{a)}	—	CF-2
	3	Ammonium phosphate ^{a)}	—	CF-3
	4	Single superphosphate ^{a)}	—	CF-4

a) Main material supplying phosphoric acid

(2) 調製肥料

真度の評価には、汚泥肥料と化成肥料を混合した調製肥料 20 点を用いた (Table 2)。精度の評価及び定量下限・検出下限の推定には、Table 1 中の試料のほか、菌体りん酸肥料 (MF-2) 及び化成肥料を模した試薬を混合した調製肥料を用いた (Table 3)。肥料及び試薬はすべて目開き 500 µm のふるいを通過するまで遠心型粉碎機で粉碎し、混合したものを分析用試料とした。

Table 2 Proportion of prepared fertilizers

Sample No.	Sludge fertilizer	Preparation ratio (%) ^{a)}	Chemical fertilizer	Preparation ratio (%) ^{a)}
1	SF-8	0	CF-1	100
2	SF-8	25	CF-1	75
3	SF-8	50	CF-1	50
4	SF-8	75	CF-1	25
5	SF-8	100	CF-1	0
6	SF-9	0	CF-3	100
7	SF-9	25	CF-3	75
8	SF-9	50	CF-3	50
9	SF-9	75	CF-3	25
10	SF-9	100	CF-3	0
11	SF-10	0	CF-2	100
12	SF-10	25	CF-2	75
13	SF-10	50	CF-2	50
14	SF-10	75	CF-2	25
15	SF-10	100	CF-2	0
16	SF-4	0	CF-4	100
17	SF-4	25	CF-4	75
18	SF-4	50	CF-4	50
19	SF-4	75	CF-4	25
20	SF-4	100	CF-4	0

a) Mass Fraction (%)

Table 3 Design of samples used to verification of precision, estimation of $LOQ^a)$ and $LOD^b)$

Sample No.	Preparation ratio (%) ^{c)}					Design concentration of W-P ^{d,e)} (%) ^{c)}
	MF-2	Ammonium sulfate (NH ₄) ₂ SO ₄	Potassium dihydrogenphosphate KH ₂ PO ₄	Potassium sulfate K ₂ SO ₄	Sucrose C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	
21	95.00	2.50	1.94	0.50	0.06	1.20
22	75.00	12.50	9.68	2.50	0.32	5.18

a) Estimated lower limit of quantification

b) Estimated lower limit of detection

c) Mass Fraction (%)

d) Water-soluble phosphoric acid

e) Calculation based on W-P concentration of MF-2 (0.20 %) and the theoretical value (51.90 %) of KH₂PO₄ (99.5 % as purity of reagent)

2) 試薬等

- (1) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水
- (2) バナジン(V)酸アンモニウム: JIS K 8747 特級試薬(関東化学)
- (3) セモリブデン酸六アンモニウム四水和物: JIS K 8905 特級試薬(林純薬・富士フイルム和光純薬(50 音順))
- (4) くえん酸一水和物: JIS K 8283 特級試薬(関東化学)
- (5) くえん酸溶液(2 %): (4)のくえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1000 mL とした。
- (6) 塩酸: 金属分析用(関東化学)
- (7) 塩酸: 精密分析用(富士フイルム和光純薬)
- (8) 塩酸(V_1+V_2): (7)の塩酸の体積 V_1 と水の体積 V_2 とを混合したもの
- (9) 硝酸: 金属分析用(関東化学)
- (10) 硝酸: JIS K 8541 特級試薬(HNO_3 60 % (質量分率), 関東化学・富士フイルム和光純薬(50 音順))
- (11) 硫酸アンモニウム: JIS K 8960 特級試薬(関東化学)
- (12) りん酸二水素カリウム: JIS K 9007 特級試薬(関東化学)
- (13) 硫酸カリウム: JIS K 8962 特級試薬(関東化学)
- (14) スクロース: JIS K 8383 特級試薬(関東化学)
- (15) 活性炭: ダルコ G-60 (富士フイルム和光純薬)
- (16) 活性炭: 活性炭素, 粉末(富士フイルム和光純薬)
- (17) アンモニア水: JIS K 8085 特級試薬(NH_3 28 % (質量分率), 富士フイルム和光純薬)
- (18) フェノールフタレイン: JIS K 8799 試薬特級(富士フイルム和光純薬)
- (19) りん標準液(P 1000 $\mu\text{g/mL}$): JCSS(富士フイルム和光純薬)
- (20) 金標準液(Au 1000 mg/L): JCSS(富士フイルム和光純薬)
- (21) 内標準用金標準液(Au 50 mg/L): (20)の金標準液 5 mL を 100 mL 全量フラスコにとり, 標線まで塩酸(1+23)を加えた。

3) 装置及び器具

- (1) 紫外可視分光光度計: 島津製作所 UV-1800
- (2) 超遠心粉碎機: Retsch ZM-200
- (3) ICP 発光分光分析装置: 島津製作所 ICPE-9820(縦横方向観測方式, マルチタイプ)
- (4) 上下転倒式回転振り混ぜ機: いすゞ製作所
- (5) 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機: ADVANTEC THM062FB・ADVANTEC 特注品

4) 分析方法

方法は肥料等試験法に従った。C-P の分析は肥料等試験法 4.2.3.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法(以下,「吸光光度法」という。)又は 4.2.3.d ICP 発光分光分析法(以下,「ICP-OES 法」という。)に従い, W-P の分析は肥料等試験法 4.2.4.a 吸光光度法又は 4.2.4.d ICP-OES 法に従った。各方法のフロー図を下に示す(Scheme 1~ Scheme 3)。なお, ICP-OES 法の抽出操作のフロー図は, 吸光光度法と同じであるため省略した。また, ICP-OES 法では試料溶液の脱色操作は実施せずに定量した。

吸光光度法における試料溶液の脱色操作に用いる活性炭の空試験は, 100 mL 全量フラスコに活性

炭を加えた後の放置時間を同時に脱色した試料溶液の最長の放置時間とし、後は試料溶液と同様に発色及び測定操作を行い、活性炭由来のりんが定量値に影響しないことを確認した。

ICP-OES 法について、肥料等試験法の 4.2.3.d 及び 4.2.4.d に収載されている方法（以下、「絶対検量線法」という）に加え、目的成分と内標準の指示値の比で定量する方法（以下、「内標準法」という）で測定を行った。内標準法は、測定溶液及び内標準液をそれぞれ 9:1 の割合で ICP 発光分光分析装置に導入し、Table 4 の波長の指示値を測定した。ICP 発光分光分析装置の測定条件は Table 4 のとおり。絶対検量線法又は内標準法により作成した検量線から分析試料中のりん(P)濃度を求め、以下の式により試料中のりん酸(P_2O_5)濃度を算出して C-P 及び W-P を求めた。

$$\text{分析試料中のりん酸}(P_2O_5)\text{濃度}(\%(\text{質量分率})) = \text{分析試料中のりん}(P)\text{濃度}(\%(\text{質量分率})) \times 2.292$$

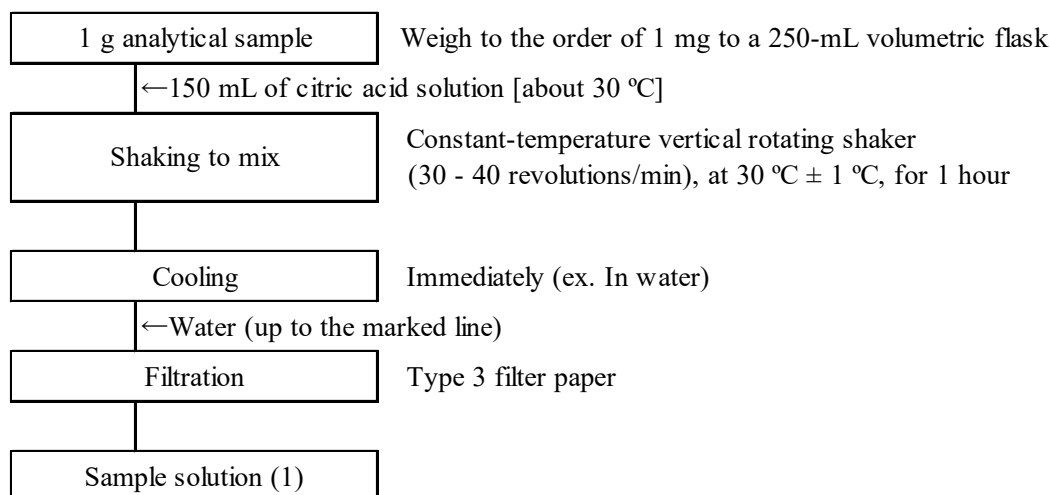
Note Short name used in the following schemes, tables and figures.

C-P: Citric acid-soluble phosphoric acid

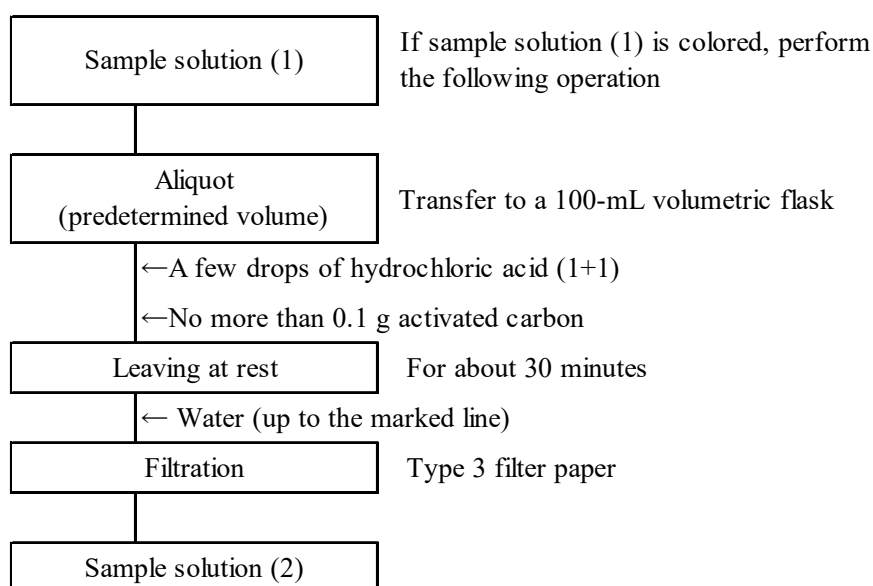
W-P: Water-soluble phosphoric acid

Absorptiometric analysis: Ammonium vanadomolybdate absorptiometric analysis

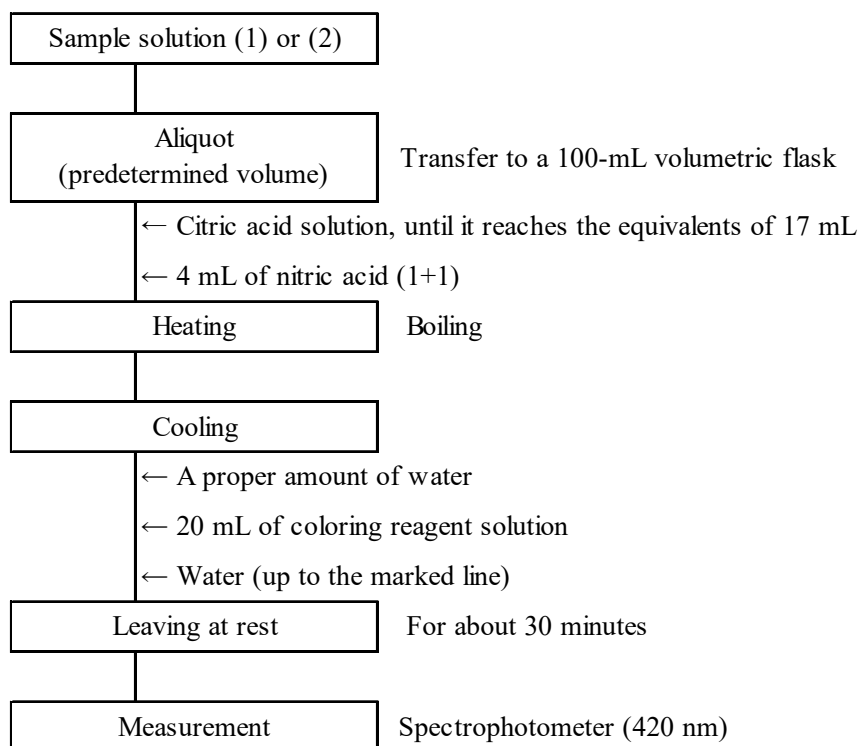
ICP-OES: ICP Optical Emission Spectrometry



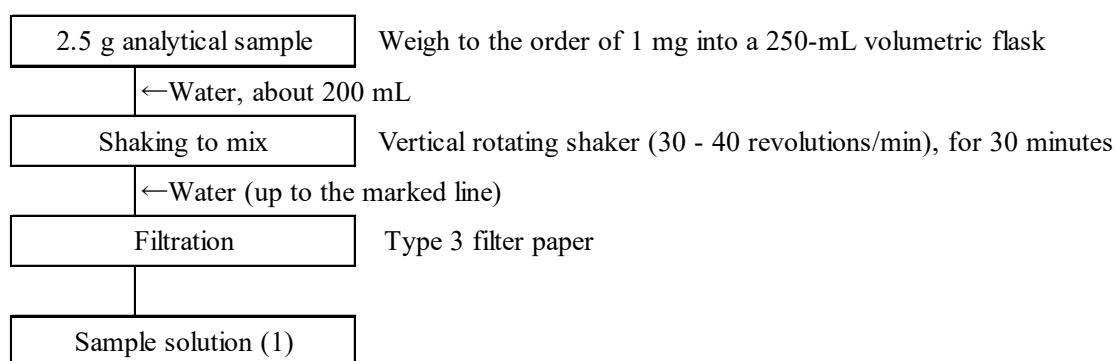
Scheme 1-1 Flow sheet for C-P in fertilizers by absorptiometric analysis and ICP-OES
(Extraction procedure)



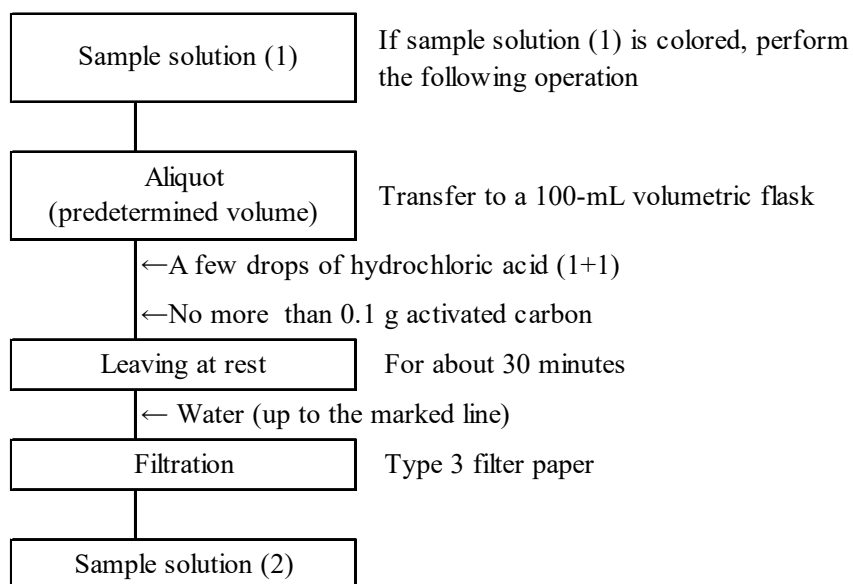
Scheme 1-2 Flow sheet for C-P in fertilizers by absorptiometric analysis
 (Decolorization procedure)



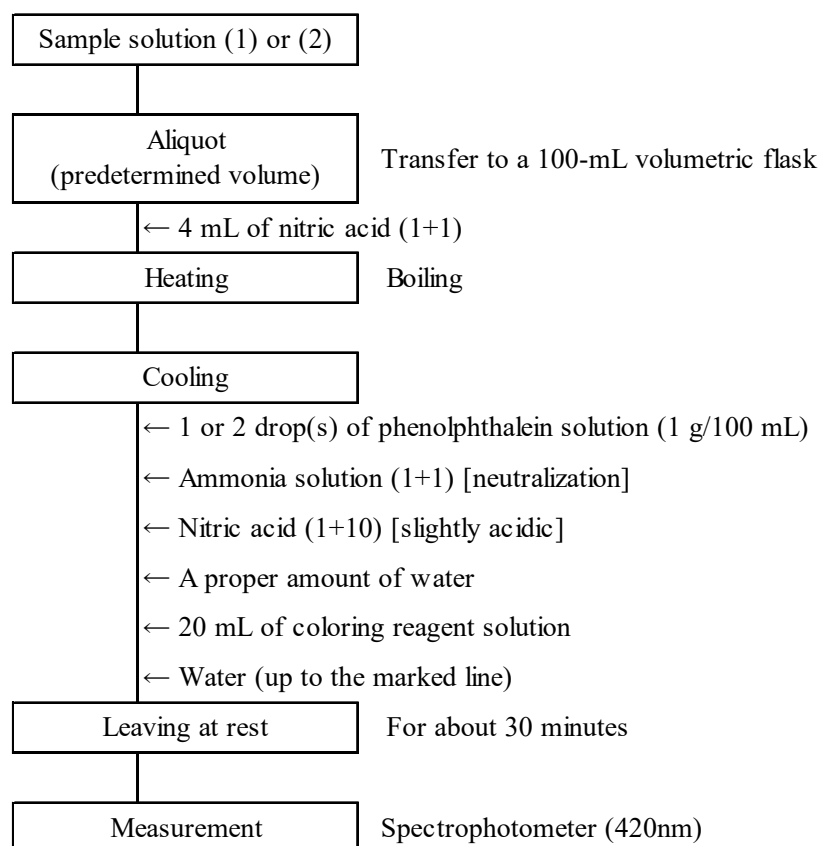
Scheme 1-3 Flow sheet for C-P in fertilizers by absorptiometric analysis
 (Coloring and measurement procedure)



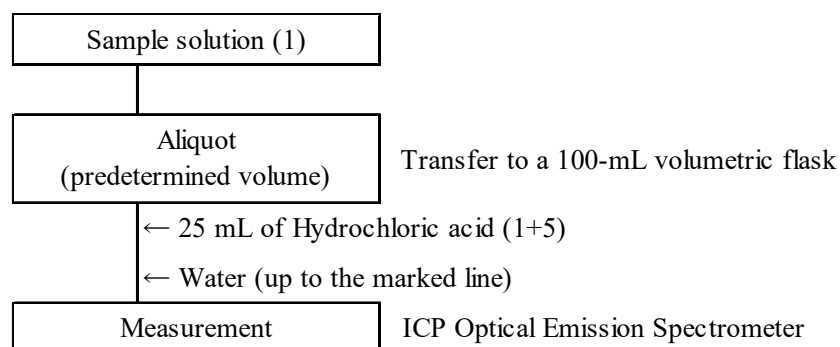
Scheme 2-1 Flow sheet for W-P in fertilizers by absorptiometric analysis and ICP-OES
(Extraction procedure)



Scheme 2-2 Flow sheet of W-P by absorptiometric analysis
(Decolorization procedure)



Scheme 2-3 Flow sheet for W-P in fertilizers by absorptiometric analysis
 (Coloring and measurement procedure)



Scheme 3 Flow sheet for C-P and W-P in fertilizers by ICP-OES
 (Measurement procedure)

Table 4 Measuring condition of ICP-OES

Wavelength ^{a)} (nm)	P 178.287 (I) ^{a)} Au 242.795 (I) ^{a)}
High frequency output (kW)	1.2
Plasma gas (L/min)	14
Auxiliary gas (L/min)	1.2
Carrier gas (L/min)	0.7
Observation direction	Axial and Radial
Observation height	Low position

a) I: Atomic beam

5) 検討内容

(1) 脱色方法・放置時間の検討

吸光光度法において試料溶液に着色がある場合は正の妨害を受けることがあるため、真値に近づけるためには脱色の必要がある。着色が定量に影響を及ぼす場合は、活性炭を用いて脱色する操作が肥料等試験法に記載されている。しかし、一部の汚泥肥料で抽出した試料溶液の着色が濃く、0.5 時間程度の放置時間では脱色が不十分な試料が確認された。0.5 時間の放置時間で脱色が不十分な試料溶液については、放置時間を一昼夜に延長すると、脱色が進み、透明に近づくことが確認された。

そこで、脱色に必要な放置時間を検討した。今回検討中の試料で最も着色の濃かった汚泥肥料 SF-2 の試料溶液 25 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、肥料等試験法により、塩酸(1+1)数滴を加えて酸性とし、活性炭 0.1 g を加えた後、放置時間のみ変更し、0 時間、0.5 時間、1 時間、2 時間、3 時間、4 時間、5 時間及び 20 時間とした。各脱色処理試料溶液をその後の試験操作によって発色、測定した。

各放置時間の脱色処理試料溶液の測定値について、同じ試料溶液(脱色前)を使用し、肥料等試験法に記載されている妥当性が確認された分析法である ICP-OES 法(絶対検量線法、横方向)^{3, 4)}での測定値と比較した。

(2) 真度の評価

妥当性が確認されている ICP-OES 法(絶対検量線法、横方向)と吸光光度法について、Table 2 に示した調製肥料 20 点の分析を実施し、各試料の 2 方法の分析値の相関図を作成した。回帰直線の傾き(*b*)、切片(*a*)及び相関係数(*r*)を算出し、更に予測区間を求めた。

(3) 併行精度及び中間精度の評価

菌体りん酸肥料等における吸光光度法の併行精度及び中間精度を評価するため、C-P については菌体りん酸肥料 MF-2 及び汚泥肥料 SF-5 を、W-P については調製肥料 No.21, No.22 及び汚泥肥料 SF-4 を、各試料 2 点併行で日を変えて 5 回分析を行った。

(4) 定量下限及び検出下限の推定

菌体りん酸肥料の公定規格では、C-P, W-P を保証成分とする場合、最小量として 1 % (質量分率) 以上と定められていることから、定量下限が 1 % (質量分率) 以下であることを確認する必要がある、それを基準に定量下

限及び検出下限の推定を行った。C-P は菌体りん酸肥料 MF-2 を、W-P は調製肥料 No.21 を、各 7 点併行で分析した。肥料等試験法附属書 A⁵⁾の手順に従い、得られた分析値の併行標準偏差に 10 を乗じて定量下限を、 $2 \times t(n-1, 0.05)$ を乗じて検出下限を算出した。

(5) ICP-OES 法の定量方法及び観測方向の検討

肥料等試験法に記載されている C-P 及び W-P の ICP-OES 法は絶対検量線法が採用されているが、2022 年に検討されたりん酸全量⁶⁾及び可溶性りん酸⁷⁾の ICP-OES 法では様々な干渉を補正する目的で内標準法が採用されている。従って、C-P 及び W-P についても内標準法を用いた定量方法を検討した。内標準の選定について、りん酸全量及び可溶性りん酸の ICP-OES 法では Be が用いられているが、Be の毒性を考慮し、本検討では Au を用いた。加えて、軸方向又は横方向から測定を行い、観測方向の影響を確認した。

(a) 検量線の直線性

P の濃度が 0 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L, 80 mg/L 及び 100 mg/L の検量線用標準液を測定した。内標準法の測定については 2.4) のとおり。絶対検量線法は P の濃度に対する P の指示値、内標準法は P の濃度に対する指示値の比 (P/Au) による検量線を作成した。

(b) 真度の評価

Table 2 の調製肥料 20 点を用いて、絶対検量線法(横方向)の分析値と、定量方法又は観測方向を変えた測定条件の各試料の分析値の相関図を作成し、2.5)(2)と同じ手順で真度を評価した。

3. 結果及び考察

1) 脱色方法・放置時間の検討

吸光光度法で菌体りん酸肥料及び汚泥肥料の W-P を分析したところ、試料溶液の脱色操作の放置時間を 0.5 時間として実施しただけでは、着色が残る試料があった。

そのうち汚泥肥料 SF-2 について ICP-OES 法と、活性炭投入後の放置時間を変更した吸光光度法の分析値を比較した結果を Table 5 に示す。ICP-OES 法での分析値を 100 % とし、吸光光度法の放置時間ごとの割合を求めた。その結果、W-P は放置時間が 5 時間までは ICP-OES 法の分析値よりも吸光光度法の分析値が高く、放置時間が 20 時間で吸光光度法と ICP-OES 法の分析値がほぼ同じとなった。C-P では放置時間 0 時間、0.5 時間の吸光光度法と ICP-OES 法との分析値に差はほとんどなく、着色の影響は少ないと考えられた。W-P 分析は C-P 分析に比べて試料溶液量に対する試料重量の割合が大きいため着色が濃く、放置時間が 5 時間未満の場合は脱色が不十分な試料もあると考えられた。

W-P について、菌体りん酸肥料及び汚泥肥料計 8 点を用いて、ICP-OES 法及び脱色 20 時間の吸光光度法で分析を行った (Table 6)。2 方法の分析値について、*t*-検定 (一対の標本による平均の検定、有意水準 5 %) を実施した結果、有意差は認められなかった ($t(8)=-0.40, p=0.70$)。従って、吸光光度法を汚泥肥料及び菌体りん酸肥料に適用する際、試料溶液の脱色に活性炭を使用する場合の放置時間は、0.5 時間で脱色が不十分な場合は 20 時間とすることとした。

Table 5 Measurement value by extension contact time using activated carbon with sample solution

Decolorization time (hours)	Absorptiometric analysis (A)								ICP-OES (B)
	0	0.5	1	2	3	4	5	20	
C-P (%) ^{a)}	2.42	2.38	2.39	2.38	2.40	2.39	2.38	2.35	2.28
(A)/(B) (%) ^{b)}	106	104	105	104	105	105	104	103	100
W-P (%) ^{a)}	0.72	0.63	0.63	0.60	0.61	0.60	0.60	0.54	0.53
(A)/(B) (%) ^{b)}	135	119	118	114	116	113	113	103	100

a) Mass Fraction

b) The percentage of absorptiometric analysis measurement value when the ICP-OES measurement value is set to 100

Table 6 Comparison between measurement value of absorptiometric analysis (with or without decolorization) and ICP-OES with W-P sample solution

Sample	Absorptiometric analysis (%) ^{a)}		ICP-OES (%) ^{a)}
	Without	With	
	decolourization	decolourization ^{b)}	
SF-1	0.59	0.40	0.38
SF-2	1.55	0.63	0.58
SF-3	2.14	1.85	1.81
SF-4	1.01	0.42	0.38
SF-6	-	1.39	1.43
SF-7	0.57	0.45	0.47
MF-1	1.75	0.18	0.24
MF-2	0.27	0.22	0.31

a) Mass Fraction

b) Decolourization time: 20 hours

2) 真度の評価

C-P 及び W-P において, x 軸に ICP-OES 法(絶対検量線法, 横方向)の分析値を, y 軸に吸光光度法の分析値をプロットした相関図及び回帰直線を Figure 1 に示した. また, 回帰直線の傾き及び切片の 95 %信頼区間と相関係数を Table 7 に示した. その結果, 肥料等試験法附属書 A の真度評価の推奨条件(回帰直線の傾きの 95 %信頼区間に 1 が含まれ, 切片の 95 %信頼区間に 0 が含まれ, 相関係数が 0.99 以上であること)を満たし, 2 方法間で有意差のない分析値が得られた.

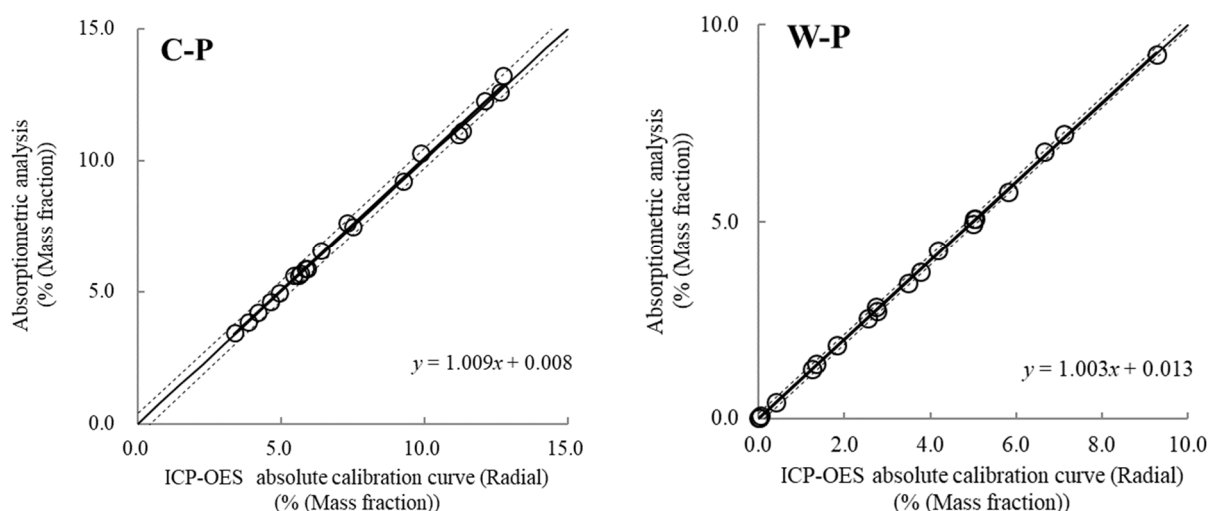


Figure 1 Comparison of measurement value of W-P and C-P by absorptiometric analysis and by ICP-OES
 Bold line: regression line, Dashed line: 95% confidence interval of regression line, thin line: $y=x$

Table 7 95 % confidence interval and correlation coefficient of the regression line of
 measurement value between absorptiometric analysis and ICP-OES

Component	95 % confidence interval						Correlation coefficient (r)
	Inclination (b)			Intercept (a)			
C-P	0.982	–	1.035	-0.207	–	0.224	0.999
W-P	0.993	–	1.013	-0.030	–	0.056	1.000

3) 併行精度及び中間精度の評価

吸光光度法で各試料を2点併行で日を変えて5回分析を行った結果を Table 8 に示した. また, その結果を基に一元配置分散分析を行って推定された併行精度及び中間精度を Table 9 に示した. いずれの成分及び試料においても, 肥料等試験法附属書 A に示されている精度の許容範囲内であった.

Table 8 Individual result of repetition test of changing the date for the precision confirmation
 (% (mass fraction))

Component	Sample (Abbreviation or sample No.)	Test day				
		1	2	3	4	5
C-P	Microbe phosphate fertilizer (MF-2)	1.90	1.94	1.98	1.83	1.94
		1.95	1.93	1.98	1.84	1.87
	Sludge fertilizer (SF-5)	8.28	8.31	8.52	8.09	8.05
		8.28	8.32	8.51	8.02	8.05
W-P	Prepared fertilizer (No.21)	1.13	1.18	1.22	1.19	1.20
		1.14	1.19	1.18	1.17	1.18
	Prepared fertilizer (No.22)	4.95	5.18	4.91	4.99	5.26
		4.95	5.20	4.84	4.99	5.27
	Sludge fertilizer (SF-4)	0.28	0.26	0.30	0.29	0.30
		0.25	0.27	0.30	0.29	0.31

Table 9 Statistical analysis of repetition of the test results for estimating precision

Component	Sample (Abbreviation or sample No.)	Mean ^{a)} (%) ^{b)}	Repeatability			Intermediate precision		
			s_r ^{c)} (%) ^{b)}	RSD_r ^{d)} (%)	$2 \times CRSD_r$ ^{e)} (%)	$s_{I(T)}$ ^{f)} (%) ^{b)}	$RSD_{I(T)}$ ^{g)} (%)	$2 \times CRSD_{I(T)}$ ^{h)} (%)
C-P	Microbe phosphate fertilizer (MF-2)	1.92	0.03	1.4	4	0.06	2.9	7
	Sludge fertilizer (SF-5)	8.24	0.02	0.3	4	0.20	2.4	7
W-P	Prepared fertilizer (No.21)	1.18	0.02	1.4	4	0.03	2.3	7
	Prepared fertilizer (No.22)	5.05	0.02	0.5	4	0.17	3.3	7
	Sludge fertilizer (SF-4)	0.29	0.01	3.7	6	0.02	7.2	9

a) Mean value (n = sample number of parallel test(2)×number of test days(5))

b) Mass fraction

c) Repeatability standard deviation

d) Repeatability relative standard deviation

e) Criteria of repeatability (repeatability relative standard deviation)
shown in Testing Methods for Fertilizers 2024

f) Intermediate standard deviation

g) Intermediate relative standard deviation

h) Criteria of intermediate precision (intermediate relative standard deviation)
shown in Testing Methods for Fertilizers 2024

4) 定量下限等の推定

吸光光度法で推定された定量下限及び検出下限の結果を Table 10 に示す. C-P の定量下限は 0.3 % (質量分率) 程度, 検出下限は 0.09 % (質量分率) 程度, W-P の定量下限は 0.1 % (質量分率) 程度, 検出下限は 0.04 % (質量分率) 程度と推定された. 菌体りん酸肥料の C-P 及び W-P の保証可能な最小値は 1.0 % であり, 肥料等試験法附属書 A において主成分の定量下限は公定規格上の含有すべき最小量の 1/5 以下を推奨している. この推奨値を C-P は上回ったが, W-P は満たしていた.

Table 10 Estimation of LOQ and LOD values (% (Mass fraction))

Component	Sample (Abbreviation or sample No.)	Mean ^{a)}	Standard deviation	LOQ ^{b)}	LOD ^{c)}
C-P	Microbe phosphate fertilizer (MF-2)	1.93	0.02	0.3	0.09
W-P	Prepared fertilizer (No.21)	1.13	0.01	0.1	0.04

a) Mean value ($n=7$)

b) Estimated lower limit of quantification (Standard deviation×10)

c) Estimated lower limit of detection (Standard deviation×2× $t(n-1, 0.05)$)

5) ICP-OES の定量方法及び観測方法の検討

(1) 検量線の直線性

作成した検量線を Figure 2 に示す.今回検討したいずれの定量方法及び観測方向でも, 決定係数(r^2)は 0.999 以上であり, 切片の 95 %信頼区間に原点が含まれていた. なお, 絶対検量線法(横方向)の直線性は青山による報告⁸⁾で示されている.

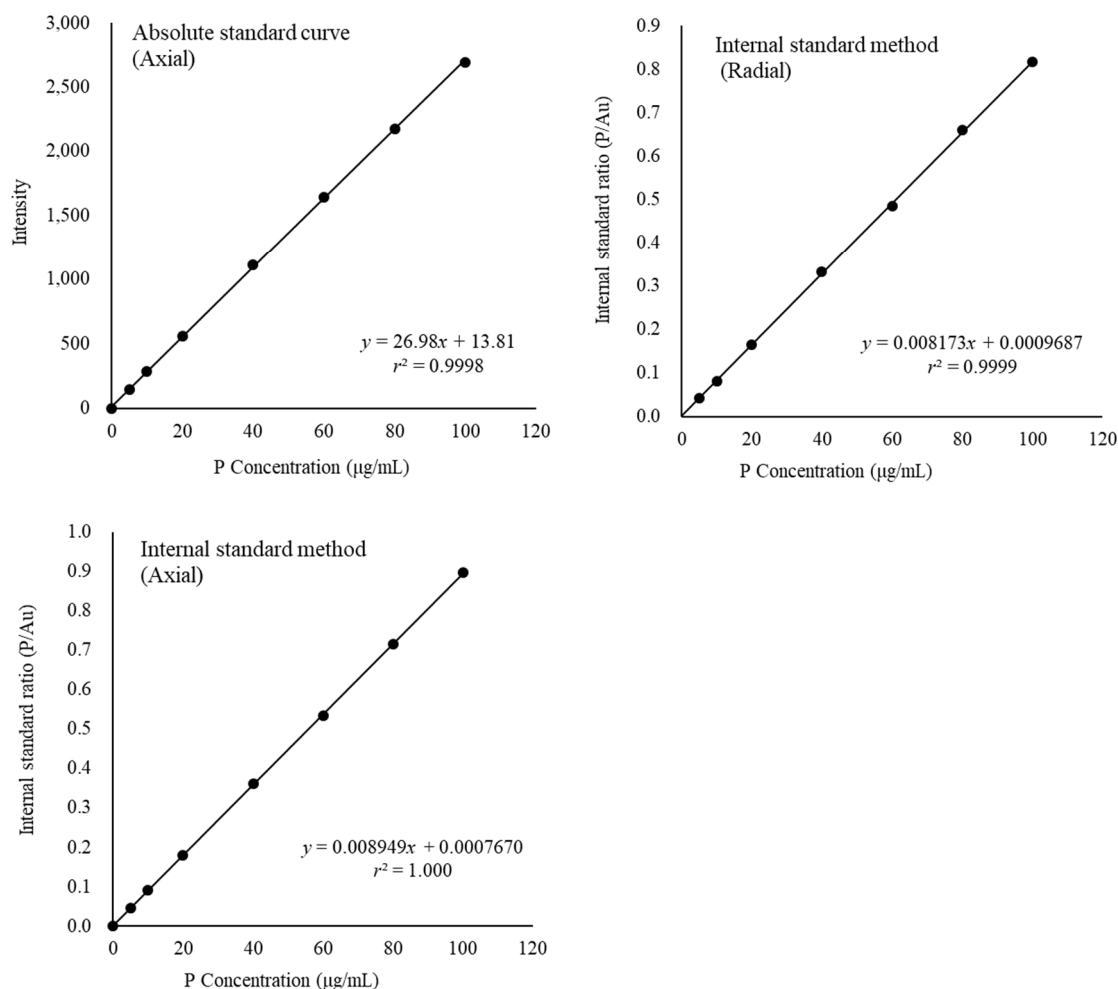


Figure 2 P Calibration curve by ICP-OES depending on the combination of quantitation method and observation direction

(2) 真度の評価

C-P 及び W-P について, x 軸に絶対検量線法(横方向)の分析値を, y 軸に絶対検量線法(軸方向), 内標準法(横方向)又は内標準法(軸方向)による分析値をプロットした相関図及び回帰直線を Figure 3 に示した. また, 回帰直線の傾き及び切片の 95 %信頼区間と相関係数を Table 11 に示した. 肥料等試験法附属書 A の手順において, 回帰直線の傾きの 95 %信頼区間に 1 が含まれ, 切片の 95 %信頼区間に 0 が含まれ, 相関係数が 0.99 以上であることを推奨している. 絶対検量線法(横方向)の分析値と比較して, C-P は絶対検量線法(軸方向)及び内標準法(横方向)の分析値, W-P は絶対検量線法(軸方向)の分析値との回帰直線について, 傾きの 95 %信頼区間に 1 が含まれていなかったが, その他の条件は満たしていた.

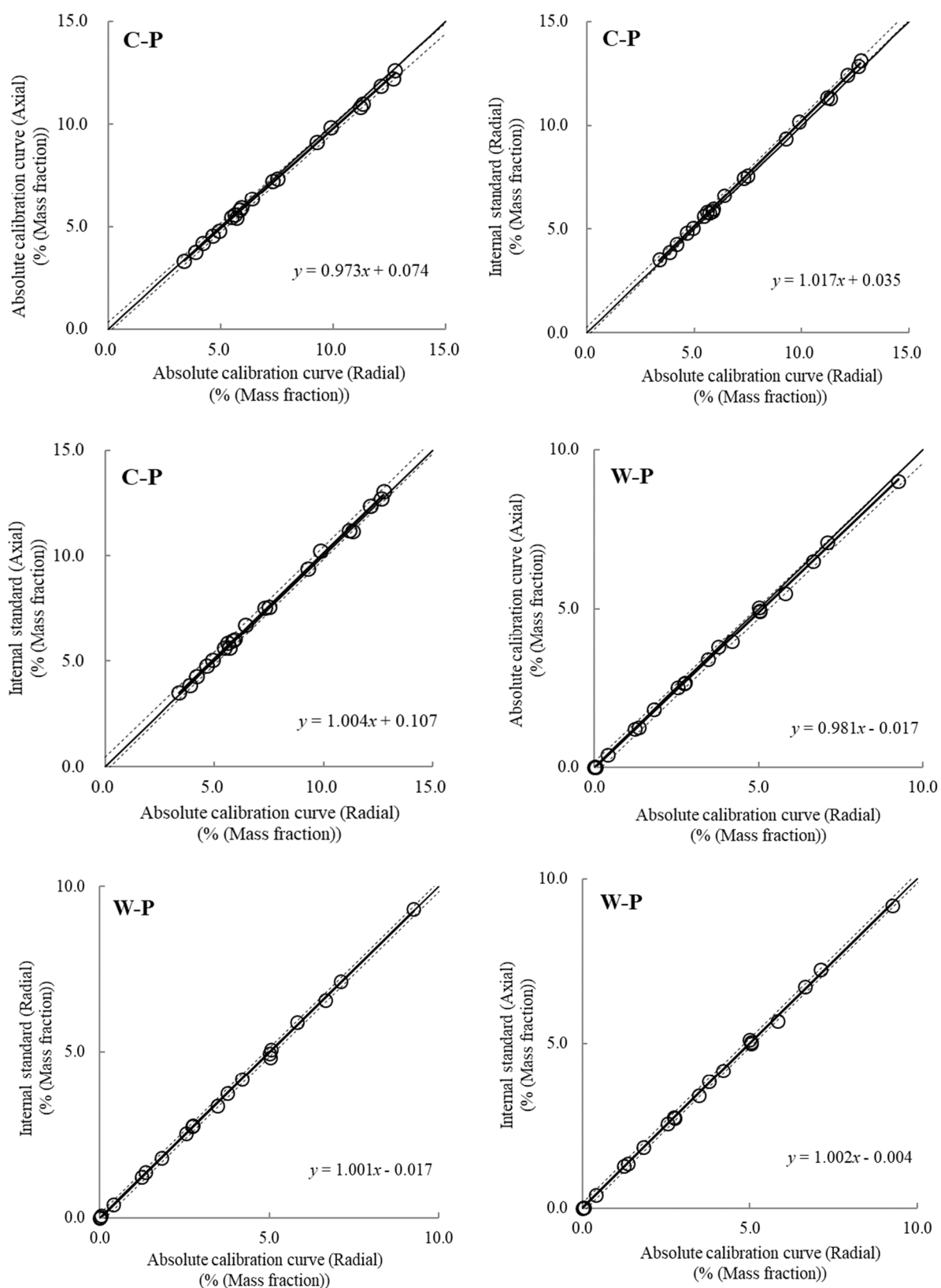


Figure 3 Comparison measurement value of C-P and W-P by ICP-OES depending on the combination of quantitation method and observation direction

Bold line: regression line, Dashed line: 95 % confidence interval of regression line, Thin line: $y=x$

Table 11 95 % confidence interval and correlation coefficient of the regression line compared with ICP-OES measurement value of absolute calibration curve (Radial)

Component	Quantitation method	Observation direction	95 % confidence interval						Correlation coefficient (r)
			Inclination (b)			Intercept (a)			
C-P	Absolute calibration curve	Axial	0.957	–	0.989	-0.057	–	0.204	0.999
	Internal standard	Radical	1.002	–	1.032	-0.086	–	0.156	1.000
	Internal standard	Axial	0.983	–	1.025	-0.062	–	0.277	0.999
W-P	Absolute calibration curve	Axial	0.965	–	0.996	-0.082	–	0.049	0.999
	Internal standard	Radical	0.990	–	1.012	-0.064	–	0.031	1.000
	Internal standard	Axial	0.990	–	1.014	-0.054	–	0.047	1.000

4. まとめ

菌体りん酸肥料及び性質が近似している汚泥肥料を用い、肥料等試験法に収載されている C-P 及び W-P の吸光光度法について試験法の適用範囲確認のため単一試験室の妥当性確認を実施したところ、次の成果を得られた。

(1) W-P 分析において、吸光光度法の現在の活性炭による脱色時間では脱色が不十分な試料が確認された。そこで、今回の検討で最も着色の濃かった試料溶液について脱色の放置時間を 20 時間に延長した吸光光度法と、妥当性が確認されている ICP-OES 法(絶対検量線法, 横方向)の 2 方法の分析値で *t*-検定を実施したところ、有意差は認められなかった。このことから、活性炭による脱色時間の延長は有効と考えられ、放置時間が 0.5 時間で脱色が不十分な場合は 20 時間とすることとした。なお、C-P では放置時間 0 時間、0.5 時間の吸光光度法と ICP-OES 法の分析値に差はほとんどなく、着色の影響は少ないと考えられた。

(2) 真度の評価のため、試料 20 点について ICP-OES 法(絶対検量線法, 横方向)と吸光光度法の 2 方法で分析し、回帰式を作成した結果、いずれの成分においても肥料等試験法附属書 A に示された推奨基準を満たしていた。

(3) 併行精度及び中間精度の評価のため、C-P は試料 2 種類、W-P は試料 3 種類について 2 点併行で日を変えて 5 回分析を行った。その結果、いずれの成分、濃度レベルにおいても肥料等試験法附属書 A に示されている精度の目安の許容範囲内であったことから、吸光光度法は菌体りん酸肥料等の測定にも十分な精度を有していることが確認された。

(4) 肥料等試験法附属書 A に示されている手順に従って 7 点併行試験を行い、定量下限等を推定した結果、C-P の定量下限は 0.3 %程度、検出下限は 0.09 %程度、W-P の定量下限は 0.1 %程度、検出限界は 0.04 %程度と推定された。

(5) 肥料等試験法に収載されている ICP-OES 法の測定条件の追加として内標準法及び観測方向の検討を行った。検量線は、いずれの定量方法及び観測方向においても P 濃度 0~100 mg/L の範囲で決定係数 $r^2=0.999$ 以上であり、直線性を示した。また、真度の評価のため、試料 20 点について ICP-OES 法(絶対検量線法, 横方向)とそれぞれの測定条件の分析値の回帰式を作成したところ、いずれの成分においても真度の推奨

基準を概ね満たしていた。

以上、吸光光度法の菌体りん酸肥料等への適用について、C-Pの測定は現在の方法で測定可能であり、W-Pの測定についても着色が濃い試料溶液は活性炭による脱色の放置時間を20時間に延長することで適用可能であることが確認された。

文 献

- 1) 農林水産省令:肥料の品質の確保等に関する法律施行規則の一部を改正する省令 令和5年9月1日, 農林水産省令第43号
- 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(2024)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2024.pdf>
- 3) 松尾信吾: ICP 発光分光分析(ICP-OES)法によるく溶性主成分の測定, 肥料研究報告, **11**, 14~28 (2018)
- 4) 船木紀夫: ICP-OES 法による固形肥料中の水溶性主成分の測定の開発, 肥料研究報告, **12**, 28~51 (2019)
- 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(2024)附属書 A
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2024_fuzokusho_A.pdf>
- 6) 山西正将, 橋本良美, 平田絵里香, 白井裕治: ICP-OES を用いた肥料中のりん酸全量及び加里全量の分析法の開発, 肥料研究報告, **15**, 1~23 (2022)
- 7) 青山恵介: ICP-OES を用いた肥料中の可溶性りん酸の分析法の開発, 肥料研究報告, **15**, 24~32 (2022)
- 8) 青山恵介: ICP 発光分光分析(ICP-OES)法による液状肥料中の効果発現促進材の測定, 肥料研究報告, **9**, 1-9 (2015)

Performance Evaluation of Analytical Methods for Citric Acid-soluble Phosphoric Acid and Water-soluble Phosphoric Acid for Fertilizers Such as Microbe Phosphate Fertilizers - Single Laboratory Validation -

TAMURA Chiaki¹, AOYAMA Keisuke²

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sendai Regional Center (FAMIC)

(Now) Fukuoka Regional Center

² FAMIC, Kobe Regional Center

A single laboratory validation was conducted to evaluate performance of analysis method for Citric acid-soluble phosphoric acid (C-P) and Water-soluble phosphoric acid (W-P) in microbe phosphate fertilizer and sludge fertilizer by absorptiometric analysis in Testing Methods for Fertilizers.

It was confirmed that the current absorptiometric analysis can be used for microbe phosphate fertilizer and sludge fertilizer, but some fertilizers need to extend the leaving time of decolorization processing to 20 hours for the in analysis of W-P.

To evaluate the trueness, comparison of measurement values by ICP-OES (validated method in Testing Methods for Fertilizers) and absorptiometric analysis was conduct in C-P and W-P with 20 samples, and the regression line was calculated. The trueness evaluated from these result was within the standards of Testing Methods for Fertilizers Annex A. In addition, comparison of measurement values by ICP-OES with absolute calibration curve and internal standard was conducted with 20 samples, and it exhibited a strong correlation.

To evaluate the precision, we conduct duplicate test in C-P and W-P for 5 days and analyze by one-way analysis of variance. The repeatability relative standard deviation and intermediate relative standard deviation calculated from these result were also within the standards of Testing Methods for Fertilizers Annex A.

The lower limit of quantification and the lower limit of detection by absorptiometric analysis were estimated to be approximately 0.3 % and 0.09 %, respectively, for C-P, and approximately 0.1 % and 0.04 %, respectively, for W-P.

These results show that for fertilizers such as microbe phosphate fertilizers the current absorptiometric analysis can be used to analyze C-P, but some of samples needs extending the leaving time of decolorization processing time to 20 hours to analyze W-P.

Key words microbe phosphate fertilizers, citric acid-soluble phosphoric acid, water-soluble phosphoric acid, absorptiometric analysis, ICP Optical Emission Spectrometry, decolourization

(Research Report of Fertilizer, **18**, 10-27, 2025)

3 汚泥肥料の連用によるカドミウム等の土壌への蓄積, 作物への吸収試験(継続)

—2023 年冬作・2024 年夏作—

日比野洋¹, 佐久間健太², 阿部文浩¹, 小林涼斗³, 眞鍋典子¹, 池田瑞樹¹

キーワード 汚泥肥料, 連用試験, 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(Cd)の最大量(以下,「含有許容値」という.)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. 仮に汚泥肥料中のカドミウム濃度が含有許容値に達しなくとも, 長期の汚泥肥料の連用により土壌に負荷されたカドミウムが蓄積し, 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. 2009 年 3 月に農林水産省から発表された「汚泥肥料の規制のあり方に関する懇談会報告書」²⁾において, 「3 将来実施することが必要な調査研究課題」として, カドミウム含有許容値の科学的知見を集積するため, 「汚泥肥料の連用により通常に比べカドミウムの蓄積が進んでいる土壌を活用し, カドミウムを吸収しやすい農作物を栽培し, 植物への吸収の有無, 程度を調べる必要がある」と記載された. このことから, 肥料の有効性及び安全の確保に必要な課題に関する調査研究として, 汚泥肥料の連用施用試験を実施し, カドミウムの土壌への蓄積量及び作物体への吸収量を確認している.

1 年目(2009 年)夏作から 15 年目(2023 年)夏作にかけては, 汚泥肥料を施用した区及び施用していない区の 2 試験区を設け, ニンジン, ホウレンソウ, ホウレンソウ, チンゲンサイ, カブ, ホウレンソウ, 以後ニンジン, ホウレンソウの繰返しの順で栽培し, 土壌中のカドミウム濃度の変化及び作物体のカドミウム吸収量を確認した. その結果は既に肥料研究報告第 4 号³⁾~17 号⁴⁾で報告しているが, 引き続き, 15 年目(2023 年)冬作及び 16 年目(2024 年)夏作においても栽培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肥飼料安全検査部 (現)仙台センター

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)農薬検査部

2. 材料及び方法

1) 肥料等

施肥する肥料は市販されているし尿汚泥肥料を使用した。成分分析結果は Table 1 のとおり。

標準区に施肥する肥料及び汚泥肥料施用区で補正肥料として特級試薬の尿素，りん酸二水素アンモニ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⁵⁾によった（補正肥料の成分量は Table 2 に示した）。この他，塩基バランスの改善のため炭酸カルシウム肥料（苦土石灰）を使用した。

Table 1 Properties of sludge fertilizer

Item	Unit	Content	Item	Unit	Content
Total nitrogen	% ^{a)}	5.5	Moisture	% ^{a)}	11.2
Total phosphoric acid ^{b)}	% ^{a)}	4.7	Total copper	mg /kg	329
Citric acid-soluble phosphoric acid ^{b)}	% ^{a)}	2.2	Total Zinc	mg /kg	1038
Total potassium ^{c)}	% ^{a)}	0.4	Carbon to nitrogen ratio	-	6.3
Total calcium ^{d)}	% ^{a)}	1.4	Total cadmium ^{e)}	mg /kg	2.8 ^{f)}
Organic carbon	% ^{a)}	36.0	Acid-solubility-cadmium ^{g)}	mg /kg	1.8

a) Mass fraction

b) Content as P₂O₅

c) Content as K₂O

d) Content as CaO

e) Content of cadmium dissolved with aqua regia

f) 3.2 mg/kg in the dry matter

g) Content of cadmium dissolved with 0.1 mol/L hydrochloric acid

Table 2 Properties of reagent

Item	Unit	Urea	Ammonium dihydrogen phosphate	Potassium chloride
Total nitrogen	% ^{a)}	46.2	12.1	—
Total phosphorus ^{b)}	% ^{a)}	—	61.1	—
Total potassium ^{c)}	% ^{a)}	—	—	62.9

a) Mass fraction

b) Content as P₂O₅

c) Content as K₂O

2) 土壌の理化学性

本試験は当センター岩槻圃場（埼玉県さいたま市）で実施した。土壌の種類は黒ボク土であり，土性は軽しよ土である。1 年目夏作から 16 年目夏作までの収穫後の跡地土壌について，pH，電気伝導率（EC:Electrical Conductivity，以下「EC」という），陽イオン交換容量（CEC:Cation Exchange Capacity，以下「CEC」という），窒素全量（TN:Total Nitrogen，以下「TN」という），炭素全量（TC:Total Carbon，以下「TC」という），有効態りん酸，交換性加里，交換性石灰及び交換性苦土の測定結果を Figure 1 に示す。

pH は，土壌中のカドミウム蓄積量に与える影響が大きいため，pH6.5 付近となるように，試験開始から 3 年目，5 年目，6 年目及び 7 年目に消石灰を用いて pH 調整を行った。

7 年目冬作から 11 年目夏作まで pH6.4 程度で安定して推移していたが，11 年目冬作，12 年目夏作では pH6.0 付近まで下がった。このため 13 年目及び 14 年目夏作の播種前に苦土石灰を用いて pH 調整を実施し，14 年目夏作では 6.5 付近まで回復した。

15 年目夏作で塩基バランス調整のため水酸化マグネシウムの施用に変更したところ，汚泥肥料施用区の pH が再び 6.0 付近まで下がったため，16 年目夏作では再び苦土石灰の施用に変更したが，pH については今回大きな変化は見られなかった。

EC は、試験開始以降、 $0.1 \text{ mS/cm} \sim 0.2 \text{ mS/cm}$ の範囲で上昇傾向を示していたことから、6 年目の夏作以降、窒素肥料として使用していた硫酸アンモニウムを尿素に変更した結果、上昇傾向から転じて 0.1 前後で安定した推移を示していたが、汚泥肥料施用区において 13 年目以降再び上昇傾向を示していた。

有効態りん酸は、地力増進基本指針において黒ボク土における含有量の目標値が乾土 100 g 当たり 10 mg 以上 100 mg 以下と定められているのに対して、試験開始時から 10 mg 以下で推移していたことから、りん酸肥料の施肥量を調整したところ、14 年目冬作を除いて 8 年目冬作以降はほぼ 10 mg 以上を推移していた。

14 年目冬作では 10 mg を下回ったため、15 年目夏作施肥時では汚泥肥料施用に窒素分として投入していた尿素をすべてりん酸二水素アンモニウムに換え、りん酸分の供給量を施肥基準の 1.4 倍としており、標準区のりん酸供給量は汚泥肥料施用区に合わせた。

11 年目夏作跡地土壌について理化学性を確認したところ、主要農作物施肥基準(埼玉県)⁶⁾に記された土壌管理目標値を参考として、土壌中の交換性塩基 3 成分(交換性加里、交換性石灰、交換性苦土)のうち、交換性苦土の成分が低い傾向が見られたため、12 年目夏作及び冬作播種前に硫酸マグネシウムを施肥することにより、交換性塩基のバランスの改善を図った。また、13 年目及び 14 年目夏作播種前に pH 調整も兼ねて苦土石灰を施用し、基準値に不足している苦土成分を補填したところ、交換性苦土は基準値下限付近まで回復した。

しかしながら交換性石灰の成分が基準値上限を大幅に超える傾向が続いていたため、15 年目夏作播種前に苦土石灰に変えて水酸化マグネシウムを施用したところ、超過傾向は若干改善された。

16 年目夏作播種前は上述のとおり pH 調整のため苦土石灰の施用に戻したところ、交換性苦土は引き続き改善傾向のまま、交換性石灰の超過傾向は若干上がった程度であった。

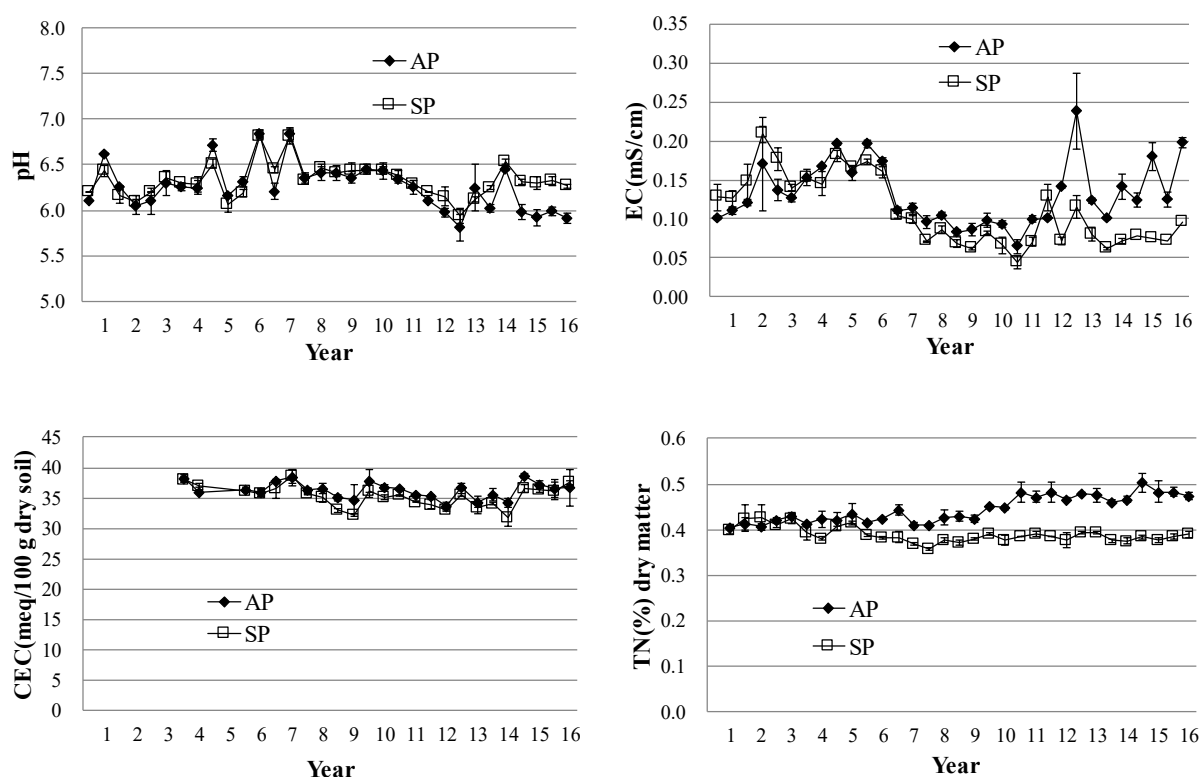


Figure 1 Transition of the characteristics of the soil

Error bar shows standard deviation (SD) ($n=4$ (2×2) (repetition of plot $\times$ number of samples))

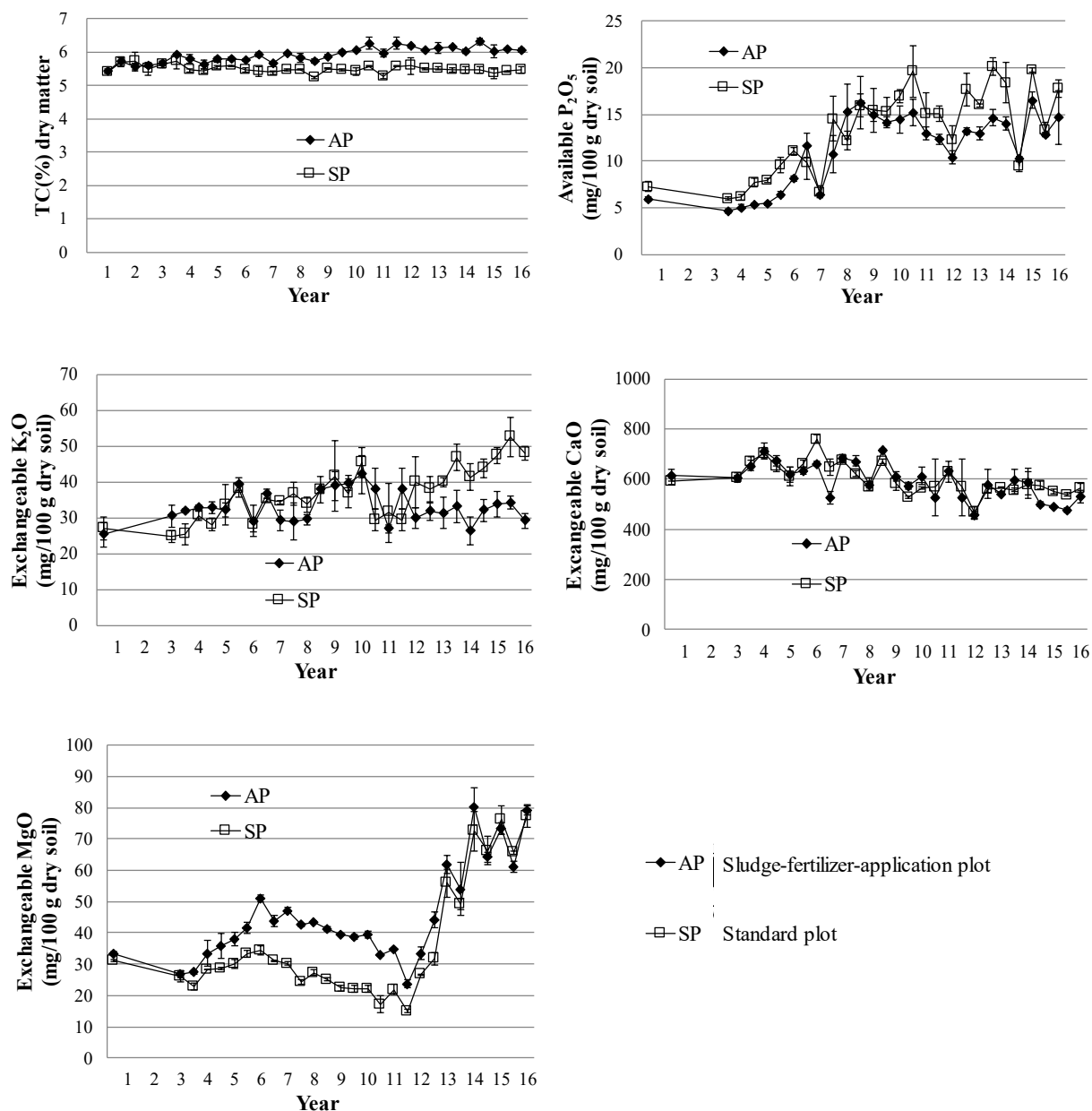


Figure 1 (Continue)

3) 試験区の構成

試験区の構成は、Figure 2 のとおり全体で 49 m²(縦 7 m×横 7 m)を設置し、その内側に汚泥肥料を施用する汚泥肥料施用区(AP)と、補正肥料を施用する標準区(SP)を配置した。また、1 試験区あたりの面積は 4 m²(縦 2 m×横 2 m)とし、2 試験区 2 反復の計 4 試験区とした。さらに、各試験区の周辺 1 m の部分はガードプランツとして、試験区の保護及び風雨や耕耘等による汚泥肥料の混入防止の目的で配置した。

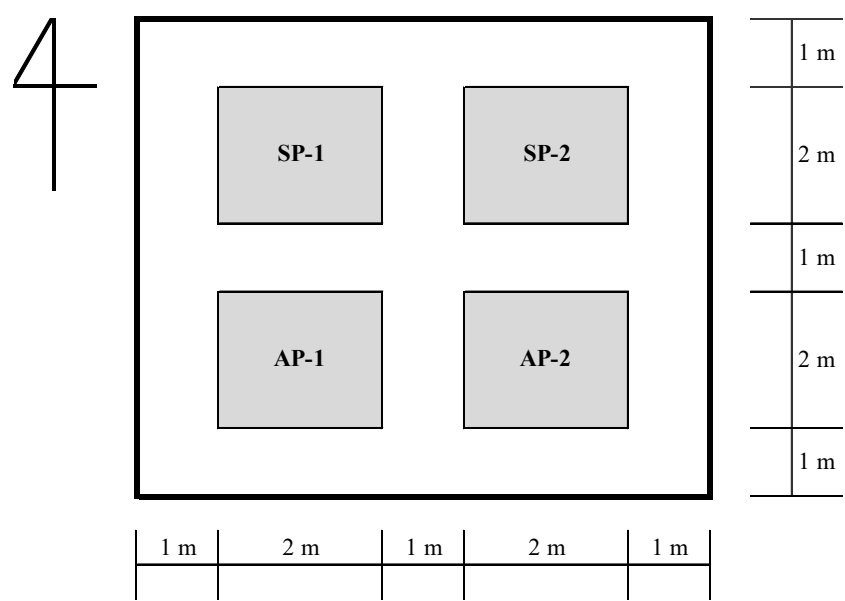


Figure 2 Plots plan of the test field

4) 施肥設計

15 年目冬作ホウレンソウ及び 16 年目夏作ニンジン⁶⁾の施肥設計を Table 3-1 及び Table 3-2 に示した。施肥設計については、主要農作物施肥基準(埼玉県)⁶⁾を参考に設計した。

汚泥肥料は、汚泥肥料中の重金属の農地への蓄積を抑制するために、施用量の上限の目安を年間 500 kg/10 a～1000 kg/10 aとしている自治体があり^{7～9)}、一般的に 1 作当たり 500 kg/10 a 程度施用されている¹⁰⁾。また、高分子凝集剤を使用した汚泥肥料を連用した場合、土壌の pH が低下する¹¹⁾。これらから、4 年目夏作から 11 年目冬作までの試験において、1 作あたりの汚泥肥料の施用量を 500 kg/10 a とした。しかしながら本試験の目的の一つである、土壌への蓄積量を確認するためには供試汚泥肥料中のカドミウム濃度が低いため、本試験の 12 年目夏作以降における汚泥肥料の施用量は 1 作当たり 750 kg/10 a としている。汚泥肥料の窒素の無機化率については、前作までの収量を考慮して決定しており、12 年目夏作以降、冬作は 20 %、夏作は 40 %として窒素の成分量を算出し、不足分については尿素を用いて補正した。

りん酸については、地力増進基本指針¹²⁾における有効態りん酸の改善目標下限値(10 mg/100 g 乾土)を満たすように設計した。なお、供試肥料である汚泥肥料は溶出率を考慮し、含有する可溶性りん酸の値を設計に用い、加里については、主要農作物施肥基準(埼玉県)⁶⁾のとおり設計した。なお、これまでの試験における施肥履歴を Table 4 に示した。

Table 3-1 The fertilization amount (spinach in winter 15th)

Types of fertilizer	Amounts (g/4 m ²)	Components (g/4 m ²)				Amounts (kg/10 a)	Components (kg/10 a)			
		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Cd		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Cd
<Sludge-fertilizer-application plot (AP)>										
Sludge fertilizer	3000	164	142	12	0.0085	750	41	36	3	0.0021
Urea	93	43	—	—	—	23	11	—	—	—
Ammonium dihydrogen phosphate	35	4	21	—	—	9	1	5	—	—
Potassium chloride	95	—	—	60	—	24	—	—	15	—
Total		211	164	72	0.0085		53	41	18	0.0021
<Standard plot (SP)>										
Urea	136	63	—	—	—	34	16	—	—	—
Ammonium dihydrogen phosphate	144	17	88	—	—	36	4	22	—	—
Potassium chloride	115	—	—	72	—	29	—	—	18	—
Total		80	88	72	—		20	22	18	—

Table 3-2 The fertilization amount (carrot in summer 16th)

Types of fertilizer	Amounts (g/4 m ²)	Components (g/4 m ²)					Amounts (kg/10 a)	Components (kg/10 a)				
		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	MgO	Cd		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	MgO	Cd
<Sludge-fertilizer-application plot (AP)>												
Sludge fertilizer	3000	164	142	12	—	0.0085	750	41	36	3	—	0.0021
Urea	15	7	—	—	—	—	4	2	—	—	—	—
Ammonium dihydrogen phosphate	29	3	17	—	—	—	7	1	4	—	—	—
Potassium chloride	82	—	—	52	—	—	20	—	—	13	—	—
Magnesium lime	800	—	—	—	136	0.0008	200	—	—	—	34	0.0002
Total		174	160	64	136	0.0093		44	40	16	34	0.0023
<Standard plot (SP)>												
Urea	129	59	—	—	—	—	32	15	—	—	—	—
Ammonium dihydrogen phosphate	138	17	84	—	—	—	34	4	21	—	—	—
Potassium chloride	101	—	—	64	—	—	25	—	—	16	—	—
Magnesium lime	800	—	—	—	136	0.0008	200	—	—	—	34	0.0002
Total		76	84	64	136	0.0008		19	21	16	34	0.0002

Table 4 The fertilizer application log of the test plots

Year Season Crop	Types of fertilizer	<Sludge-fertilizer-application plot (AP)>					<Standard plot (SP)>				
		Amounts (kg/10 a)	Components (kg/10 a)				Amounts (kg/10 a)	Components (kg/10 a)			
			N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Cd		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Cd
1st	Sludge fertilizer	332	11	17	1	0.0012	—	—	—	—	—
Summer	Ammonium sulfate	52	11	—	—	—	104	22	—	—	—
Carrot	Potassium dihydrogen phosphate	3	—	2	1	—	36	—	19	12	—
	Potassium chloride	28	—	—	18	—	12	—	—	8	—
	Total		22	19	20	0.0012		22	19	20	—
1st	Sludge fertilizer	302	10	16	1	0.0011	—	—	—	—	—
Winter	Ammonium sulfate	47	10	—	—	—	95	20	—	—	—
Spinach	Potassium dihydrogen phosphate	—	—	—	—	—	30	—	16	10	—
	Potassium chloride	27	—	—	17	—	12	—	—	8	—
	Total		20	16	18	0.0011		20	16	18	—
2nd	Sludge fertilizer	227	8	12	1	0.0008	—	—	—	—	—
Summer	Ammonium sulfate	36	8	—	—	—	71	15	—	—	—
Spinach	Potassium dihydrogen phosphate	—	—	—	—	—	23	—	12	8	—
	Potassium chloride	15	—	—	9	—	3	—	—	2	—
	Total		15	12	10	0.0008		15	12	10	—
2nd	Sludge fertilizer	181	6	9	1	0.0007	—	—	—	—	—
Winter	Ammonium sulfate	28	6	—	—	—	57	12	—	—	—
Qing	Potassium dihydrogen phosphate	5	—	3	2	—	23	—	12	8	—
	Potassium chloride	15	—	—	10	—	6	—	—	4	—
	Total		12	12	12	0.0007		12	12	12	—

Table 4 (Continue)

Year Season Crop	Types of fertilizer	<Sludge-fertilizer-application plot (AP)>					<Standard plot (SP)>				
		Amounts (kg/10 a)	Components (kg/10 a)				Amounts (kg/10 a)	Components (kg/10 a)			
			N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Cd		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Cd
3rd	Sludge fertilizer	227	8	12	1	0.0008	—	—	—	—	—
Summer	Ammonium sulfate	33	7	—	—	—	57	12	—	—	—
Turnip	Potassium dihydrogen phosphate	6	1	3	—	—	24	3	15	—	—
	Potassium chloride	22	—	—	14	—	24	—	—	15	—
	Total		15	15	15	0.0008		15	15	15	—
3rd	Sludge fertilizer	483	16	25	2	0.0018	—	—	—	—	—
Winter	Urea	22	10	—	—	—	43	20	—	—	—
Spinach	Potassium dihydrogen phosphate	1	—	1	1	—	50	—	26	17	—
	Potassium chloride	25	—	—	16	—	1	—	—	1	—
	Slaked lime (pH adjustment)	176	—	—	—	—	216	—	—	—	—
	Total		26	26	18	0.0018		20	26	18	—
4th	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	—
Summer	Ammonium sulfate	65	14	—	—	—	80	17	—	—	—
Carrot	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	42	5	26	—	—
	Potassium chloride	29	—	—	18	—	32	—	—	20	—
	Fused magnesium phosphate	50	—	10	—	—	50	—	10	—	—
	Total		30	36	20	0.0018		22	36	20	—
4th	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	—
Winter	Ammonium sulfate	71	15	—	—	—	71	15	—	—	—
Spinach	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	42	5	26	—	—
	Potassium chloride	26	—	—	16	—	29	—	—	18	—
	Fused magnesium phosphate	50	—	10	—	—	50	—	10	—	—
	Total		32	36	18	0.0018		20	36	18	—
5th	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	—
Summer	Ammonium sulfate	81	17	—	—	—	80	17	—	—	—
Carrot	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	42	5	26	—	—
	Potassium chloride	29	—	—	18	—	32	—	—	20	—
	Fused magnesium phosphate	50	—	10	—	—	50	—	10	—	—
	Total		34	36	20	0.0018		22	36	20	—
5th	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	—
Winter	Ammonium sulfate	87	18	—	—	—	71	15	—	—	—
Spinach	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	42	5	26	—	—
	Potassium chloride	26	—	—	16	—	29	—	—	18	—
	Fused magnesium phosphate	250	—	25	—	—	250	—	25	—	—
	Slaked lime (pH adjustment)	196	—	—	—	—	218 ^{a)}	—	—	—	—
	Total		35	51	18	0.0018		20	51	18	—
6th	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	—
Summer	Urea	23	11	—	—	—	30	14	—	—	—
Carrot	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	42	5	26	—	—
	Potassium chloride	23	—	—	14	—	25	—	—	16	—
	Fused magnesium phosphate	291	—	58	—	—	33	—	7	—	—
	Slaked lime (pH adjustment)	—	—	—	—	—	196	—	—	—	—
	Total		27	84	16	0.0018		19	33	16	—
6th	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	—
Winter	Urea	25	11	—	—	—	34	16	—	—	—
Spinach	Ammonium dihydrogenphosphate	71	9	43	—	—	36	4	22	—	—
	Potassium chloride	26	—	—	16	—	29	—	—	18	—
	Total		37	70	18	0.0018		20	22	18	—
7th	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	—
Summer	Urea	23	11	—	—	—	30	14	—	—	—
Carrot	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	42	5	26	—	—
	Potassium chloride	23	—	—	14	—	25	—	—	16	—
	Slaked lime (pH adjustment)	196	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Total		27	26	16	0.0018		19	26	16	—

Table 4 (Continue)

Year Season Crop	Types of fertilizer	<Sludge-fertilizer-application plot (AP)>					<Standard plot (SP)>				
		Amounts (kg/10 a)	Components (kg/10 a)				Amounts (kg/10 a)	Components (kg/10 a)			
			N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Cd		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Cd
7th	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	—
Winter	Urea	21	10	—	—	—	15	7	—	—	—
Spinach	Ammonium dihydrogenphosphate	72	9	44	—	—	109	13	67	—	—
	Potassium chloride	26	—	—	16	—	29	—	—	18	—
	Total		35	70	18	0.0018		20	67	18	—
8th	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	—
Summer	Urea	—	—	—	—	—	30	14	—	—	—
Carrot	Ammonium dihydrogenphosphate	89	11	54	—	—	42	5	26	—	—
	Potassium chloride	23	—	—	14	—	25	—	—	16	—
	Total		27	80	16	0.0018		19	26	16	—
8th	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	—
Winter	Urea	36	17	—	—	—	32	15	—	—	—
Spinach	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	43	5	26	—	—
	Potassium chloride	26	—	—	16	—	29	—	—	18	—
	Total		33	26	18	0.0018		20	26	18	—
9th	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	—
Summer	Urea	23	11	—	—	—	30	14	—	—	—
Carrot	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	43	5	26	—	—
	Potassium chloride	23	—	—	14	—	25	—	—	16	—
	Total		27	26	16	0.0018		19	26	16	—
9th	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	—
Winter	Urea	36	17	—	—	—	32	15	—	—	—
Spinach	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	43	5	26	—	—
	Potassium chloride	26	—	—	16	—	29	—	—	18	—
	Total		33	26	18	0.0018		20	26	18	—
10th	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	—
Summer	Urea	23	11	—	—	—	30	14	—	—	—
Carrot	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	43	5	26	—	—
	Potassium chloride	23	—	—	14	—	25	—	—	16	—
	Total		27	26	16	0.0018		19	26	16	—
10th	Sludge fertilizer	500	29	24	2	0.0014	—	—	—	—	—
Winter	Urea	31	14	—	—	—	33	15	—	—	—
Spinach	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	39	5	24	—	—
	Potassium chloride	25	—	—	16	—	29	—	—	18	—
	Total		43	24	18	0.0014		20	24	18	—
11th	Sludge fertilizer	500	29	24	2	0.0014	—	—	—	—	—
Summer	Urea	10	5	—	—	—	31	14	—	—	—
Carrot	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	39	5	24	—	—
	Potassium chloride	22	—	—	14	—	25	—	—	16	—
	Total		33	24	16	0.0014		19	24	16	—
11th	Sludge fertilizer	500	29	24	2	0.0014	—	—	—	—	—
Winter	Urea	31	14	—	—	—	33	15	—	—	—
Spinach	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	39	5	24	—	—
	Potassium chloride	25	—	—	16	—	29	—	—	18	—
	Total		43	24	18	0.0014		20	24	18	—
12th	Sludge fertilizer	750	41	36	3	0.0021	—	—	—	—	—
Summer	Urea	6	3	—	—	—	34	16	—	—	—
Carrot	Ammonium dihydrogen phosphate	—	—	—	—	—	27	3	17	—	—
	Potassium chloride	20	—	—	13	—	25	—	—	16	—
	Magneium sulfate	25	—	—	—	—	25	—	—	—	—
	Total		44	36	16	0.0021		19	17	16	—
12th	Sludge fertilizer	750	41	36	3	0.0021	—	—	—	—	—
Winter	Urea	23	11	—	—	—	34	16	—	—	—
Spinach	Ammonium dihydrogen phosphate	9	1	5	—	—	36	4	22	—	—
	Potassium chloride	24	—	—	15	—	29	—	—	18	—
	Magneium sulfate	25	—	—	—	—	25	—	—	—	—
	Total		53	41	18	0.0021		20	22	18	—

Table 4 (Continue)

Year Season Crop	Types of fertilizer	<Sludge-fertilizer-application plot (AP)>					<Standard plot (SP)>				
		Amounts (kg/10 a)	Components (kg/10 a)				Amounts (kg/10 a)	Components (kg/10 a)			
			N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Cd		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Cd
13th	Sludge fertilizer	750	41	36	3	0.0021	—	—	—	—	—
Summer	Urea	4	2	—	—	—	32	15	—	—	—
Carrot	Ammonium dihydrogen phosphate	7	1	4	—	—	34	4	21	—	—
	Potassium chloride	20	—	—	13	—	25	—	—	16	—
	Magnesium lime (pH adjustment)	200	—	—	—	0.0002	200	—	—	—	0.0002
	Total		44	40	16	0.0023		19	21	16	0.0002
13th	Sludge fertilizer	750	41	36	3	0.0021	—	—	—	—	—
Winter	Urea	23	11	—	—	—	34	16	—	—	—
Spinach	Ammonium dihydrogen phosphate	9	1	5	—	—	36	4	22	—	—
	Potassium chloride	24	—	—	15	—	29	—	—	18	—
	Total		53	41	18	0.0021		20	22	18	—
14th	Sludge fertilizer	750	41	36	3	0.0021	—	—	—	—	—
Summer	Urea	4	2	—	—	—	32	15	—	—	—
Carrot	Ammonium dihydrogen phosphate	7	1	4	—	—	34	4	21	—	—
	Potassium chloride	20	—	—	13	—	25	—	—	16	—
	Magnesium lime (pH adjustment)	200	—	—	—	0.0002	200	—	—	—	0.0002
	Total		44	40	16	0.0023		19	21	16	0.0002
14th	Sludge fertilizer	750	41	36	3	0.0021	—	—	—	—	—
Winter	Urea	23	11	—	—	—	34	16	—	—	—
Spinach	Ammonium dihydrogen phosphate	9	1	5	—	—	36	4	22	—	—
	Potassium chloride	24	—	—	15	—	29	—	—	18	—
	Total		53	41	18	0.0021		20	22	18	—
15th	Sludge fertilizer	750	41	36	3	0.0021	—	—	—	—	—
Summer	Urea	—	—	—	—	—	28	13	—	—	—
Carrot	Ammonium dihydrogen phosphate	22	3	13	—	—	49	6	30	—	—
	Potassium chloride	21	—	—	13	—	25	—	—	16	—
	Magnesium hydroxide (pH adjustment)	25	—	—	—	—	25	—	—	—	—
	Total		44	49	16	0.0021		19	30	16	—
15th	Sludge fertilizer	750	41	36	3	0.0021	—	—	—	—	—
Winter	Urea	23	11	—	—	—	34	16	—	—	—
Spinach	Ammonium dihydrogen phosphate	9	1	5	—	—	36	4	22	—	—
	Potassium chloride	24	—	—	15	—	29	—	—	18	—
	Total		53	41	18	0.0021		20	22	18	—
16th	Sludge fertilizer	750	41	36	3	0.0021	—	—	—	—	—
Summer	Urea	4	2	—	—	—	32	15	—	—	—
Carrot	Ammonium dihydrogen phosphate	7	1	4	—	—	34	4	21	—	—
	Potassium chloride	20	—	—	13	—	25	—	—	16	—
	Magnesium lime (pH adjustment)	200	—	—	—	0.0002	200	—	—	—	0.0002
	Total		44	49	16	0.0023		19	30	16	0.0002

a) The average value of the two district for changing the amount used by each of the experimental plot
(SP-1:240 kg, SP-2:196 kg)

5) 栽培方法

栽培の概要は Table 5 のとおり。施肥は、各試験区の表層土約 12 kg を袋に採り、表 3-1, 3-2 の施肥設計にしたがって肥料を加えて混合し、各試験区表層に均等に散布した。なお、各試験区の周辺 1 m の部分(ガードプランツ)には、標準区の施肥設計と同じ割合で施肥した。その後、耕耘機を用いて深さ約 15 cm まで耕耘した。農薬は播種する前にヨトウガの幼虫等の害虫防除を目的としたダイアジノン粒剤を散布し、深さ約 15 cm まで耕耘して表面を平らにならした後、試験区内を 9 条(条間約 20 cm)間隔でシーダーテープ加工された種子を播種した。

Table 5 Cultivation summary

	Spinach	Carrot
Species	Mirage	Koigokoro
Fertilization	2023.8.29	2024.4.11
Pesticide application	8.29	4.11
Seeding	9.11	4.18
Thinning (first)	9.22	5.16
Thinning (scond)	10.6	5.29
Harvest	12.13	8.2
Cultivation period	93 days	106 days

6) 作物体の前処理

ホウレンソウの葉部（可食部）を収穫した後，土壌を払い落とし，作物体の重量を試験区毎に測定した．さらに，試験区中央の 1 m² 分全てを，水道水，イオン交換水の順に洗浄し，ガラス室で自然乾燥した後に通風乾燥器にて 65 °C で一昼夜乾燥した．

ニンジンについては根についた土壌を水道水で洗い落とし，セラミック製包丁を用いて葉部と根部（可食部）に切断し，それぞれの重量を試験区毎に測定した．さらに，試験区中央の 1 m² 分全てを，水道水，イオン交換水の順に洗浄し，葉部はガラス室で自然乾燥した後に通風乾燥器にて 65 °C で一昼夜乾燥した．根部はセラミック製包丁を用いて細かく切断した後，通風乾燥器にて 65 °C で一昼夜乾燥した．

乾燥した試料を目開き 500 μm のふるいを通過するまで粉砕機 (ZM200:Retsch ローター回転数 6000 rpm) で粉砕し分析用試料とした．

7) 作物体のカドミウム分析

分析試料 0.5 g に硝酸 4 mL 及び過酸化水素水 1 mL を加えマイクロ波分解装置 (ETHOS EASY:マイルストーンゼネラル) で分解¹³⁾したもの（未分解残渣が生じる場合は，さらに硝酸 1 mL を加えて処理）を 50 mL に定容し，ICP 質量分析装置 (iCAP RQ :Thermo Fisher Scientific) を用いて測定した．

8) 跡地土壌の分析

収穫後，跡地土壌を対角線採土法¹⁴⁾により採取した．各試験区の作物体を収穫した場所と同じ試験区中央 1 m² の四隅及び中央の計 5 か所より，採土器（内径 50 mm×長さ 250 mm）を用いて表層から約 15 cm まで採取，混合した．通風乾燥器を用いて 45 °C で一晩以上乾燥させ，目開き 2 mm のふるいを通過したものを分析用試料とした．

土壌中の全カドミウムは，分析試料 0.5 g に，硝酸約 5 mL，過酸化水素水約 2 mL，及びフッ化水素酸約 1 mL を加え，マイクロ波分解装置により分解した後，硝酸 1 mL，過塩素酸 1 mL を加え再度マイクロ波分解装置により分解し，試料溶液とした．測定は ICP 質量分析装置により行った．

0.1 mol/L 塩酸可溶カドミウム（以下，「0.1 mol/L HCl-Cd」という．）は，分析試料 10 g に対し 0.1 mol/L HCl 50 mL を加え，約 30 °C に保ちながら 1 時間振り混ぜて抽出した試料液について ICP 質量分析装置を用いて測定した¹⁵⁾．

3. 結果及び考察

1) 冬作ホウレンソウ

(1) 作物体の収量, カドミウム濃度

15 年目冬作ホウレンソウの結果を Table 6 に示した.

収量は, 汚泥肥料施用区で 12.3 kg, 標準区で 9.7 kg であり, 標準区に対する汚泥肥料施用区の収量指数は 126 であった. 1 年目から 15 年目の冬作の収量の推移を Figure 3 に示す.

ホウレンソウ現物中のカドミウム濃度は, 汚泥肥料施用区で 0.064 mg/kg, 標準区で 0.050 mg/kg であった. 1 年目から 15 年目のホウレンソウ現物中のカドミウム濃度の推移は Figure 4-1 に示すとおり, 食品規格委員会(以下, 「Codex 委員会」という.)が定める基準値(0.2 mg/kg)に対して低い濃度で推移していた.

また, ホウレンソウ乾物中のカドミウム濃度について各区を比較したところ, 汚泥肥料施用区で 0.54 mg/kg, 標準区で 0.36 mg/kg であり, 汚泥肥料施用区が有意に高い結果であった($p=4.2 \times 10^{-6}$).

汚泥肥料の連用によるホウレンソウ乾物中のカドミウム濃度の推移を Figure 4-2 に示した. 1 年目から 15 年目までを回帰分析したところ, 汚泥肥料施用区及び標準区共に増加傾向は認められなかった.

Table 6 Yield of spinach (edible portion) and cadmium concentration (winter 15th)

	Unit	Test plot-1		Test plot-2		Average	Yield index ^{a)}	Significance test
<Sludge-fertilizer-application plot (AP)>								
Fresh weight	kg	12.9		11.6		12.3	126	-
Cadmium concentration (fresh matter)	mg/kg	0.061	0.061	0.066	0.068	0.064		-
Cadmium concentration (dry matter)	mg/kg	0.51	0.52	0.56	0.57	0.54		Significance ^{b)}
<Standard plot (SP)>								
Fresh weight	kg	10.9		8.5		9.7		
Cadmium concentration (fresh matter)	mg/kg	0.053	0.053	0.045	0.048	0.050		
Cadmium concentration (dry matter)	mg/kg	0.40	0.40	0.31	0.33	0.36		

a) Yield of Standard plot was indexed as 100

b) It was significantly different for standard plot (two-way ANOVA 5 % of both sides levels of significance, $n=4 (2 \times 2)$ (repetition of plot $\times$ number of samples))

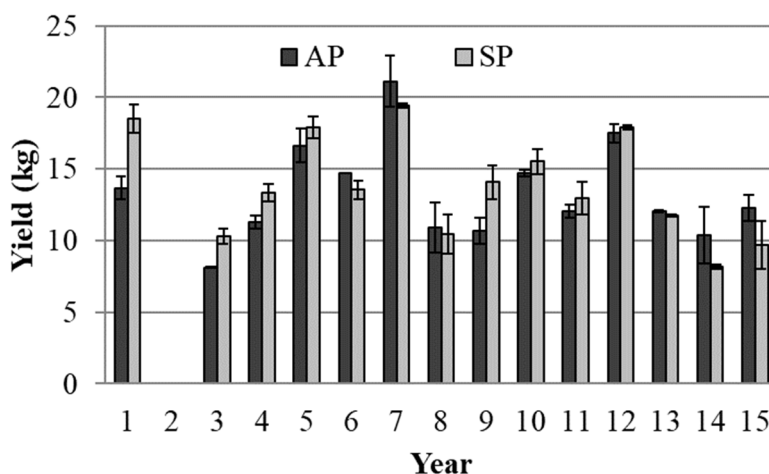


Figure 3 The yield of the spinach in winter (Note: 2nd year (qinggengcai))

Error bar shows SD ($n=4 (2 \times 2)$ (repetition of plot $\times$ number of samples))

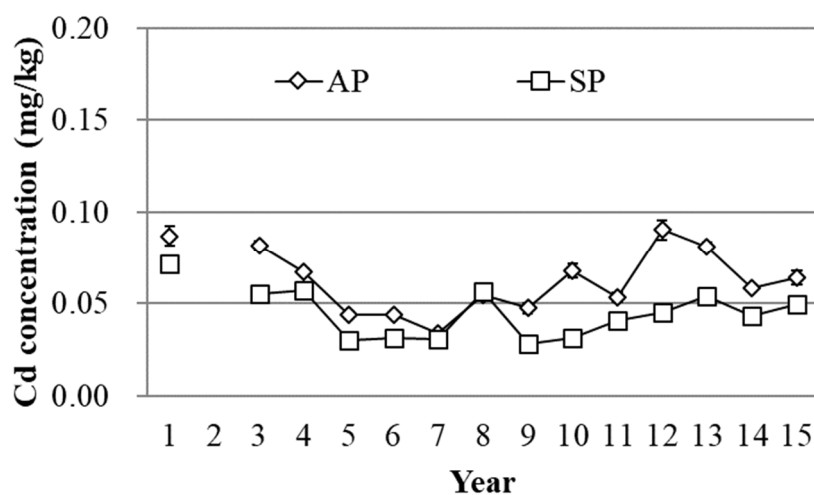


Figure 4-1 Cd concentration (content in the fresh matter) in spinach (Note: 2nd year (qinggengcai))
Error bar shows *SD* ($n=4$ (2×2) (repetition of plot $\times$ number of samples))

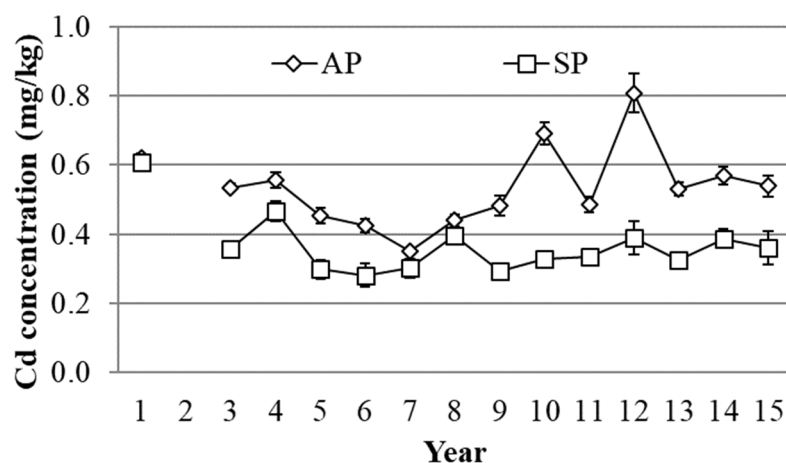


Figure 4-2 Cd concentration (content in the dry matter) in spinach (Note: 2nd year (qinggengcai))
Error bar shows *SD* ($n=4$ (2×2) (repetition of plot $\times$ number of samples))

(2) 跡地土壌のカドミウム

15 年目冬作ホウレンソウ跡地土壌の 0.1 mol/L HCl-Cd, pH (H₂O) 及び EC を分析した結果を Table 7 に示した。0.1 mol/L HCl-Cd 濃度は，汚泥肥料施用区は 0.26 mg/kg，標準区は 0.13 mg/kg であり，汚泥肥料施用区で有意に高かった ($p=5.1 \times 10^{-6}$)。

Table 7 Characteristics of cultivated soil (winter 15th)

	Unit	Test prot-1		Test prot-2		Average	Significance test
<Sludge-fertilizer-application plot (AP)>							
0.1 mol /L HCl-Cd ^{a)}	mg/kg	0.25	0.26	0.26	0.28	0.26	Significance ^{d)}
pH (H ₂ O) ^{b)}		5.9		5.9			-
EC ^{c)}	mS/cm	0.13		0.12			-
<Standard plot (SP)>							
0.1 mol /L HCl-Cd	mg/kg	0.13	0.13	0.13	0.14	0.13	
pH (H ₂ O)		6.3		6.3			
EC	mS/cm	0.07		0.08			

a) Content of cadmium dissolved with 0.1 mol/L hydrochloric acid in the drying soil

b) Soil pH determined on 1 : 5 (soil : water) suspensions with a glass electrode, $n=2$

c) Soil electrical conductivity determined on 1 : 5 (soil : water) suspensions with an electrical conductivity meter, $n=2$

d) It was significantly different for standard plot (two-way ANOVA 5 % of both sides levels of significance, $n=4$ (2×2) (repetition of plot × number of samples))

2) 夏作ニンジン

(1) 作物体の収量, カドミウム濃度

16 年目夏作ニンジンの結果を Table 8 に示した。

収量は, 汚泥肥料施用区で 17.4 kg (根部 9.5 kg, 葉部 7.9 kg), 標準区で 16.4 kg (根部 10.0 kg, 葉部 6.4 kg) であり, 標準区に対する汚泥肥料施用区の収量指数は 106 (根部 95, 葉部 123) であった。

1 年目から 16 年目における夏作の収量の推移を Figure 5-1 (葉部), Figure 5-2 (根部), Figure 5-3 (合計) に示した。

ニンジン現物中のカドミウム濃度は, 汚泥肥料施用区で根部 0.017 mg/kg, 葉部 0.033 mg/kg であり, 標準区で根部 0.012 mg/kg, 葉部 0.021 mg/kg であった。

Codex 委員会によって根菜類の基準値¹⁶⁾ (0.1 mg/kg) は可食部の根部について定められている。ニンジン現物中のカドミウム濃度は Figure 6-1 に示したが, 根部のカドミウム濃度は基準値に対し, 低い濃度で推移していた。

ニンジン乾物中のカドミウム濃度について各区を比較したところ, 汚泥肥料施用区で根部 0.21 mg/kg, 葉部 0.22 mg/kg, 標準区で根部 0.14 mg/kg, 葉部 0.12 mg/kg であり, 根部 ($p=1.6 \times 10^{-4}$), 葉部 ($p=1.5 \times 10^{-9}$) の両部位で汚泥肥料区が有意に高い結果であった。

汚泥肥料の連用によるニンジン乾物中のカドミウム濃度の推移は Figure 6-2 に示した。1 年目から 16 年目までを回帰分析したところ, 汚泥肥料施用区及び標準区共に増加傾向は認められなかった。

Table 8 Yield of carrot and cadmium concentration (summer 16th)

	Part	Unit	Test plot-1		Test plot-2		Average	Yield index ^{a)}	Significance test
<Sludge-fertilizer-application plot (AP)>									
Fresh weight	Root	kg	10.2		8.8		9.5	95	-
	Leaf	kg	8.1		7.7		7.9	123	-
	Total	kg	18.3		16.5		17.4	106	-
Cadmium concentration (fresh matter)	Root	mg/kg	0.018	0.017	0.017	0.016	0.017		-
	Leaf	mg/kg	0.033	0.033	0.032	0.033	0.033		-
Cadmium concentration (dry matter)	Root	mg/kg	0.21	0.20	0.21	0.21	0.21		Significance ^{b)}
	Leaf	mg/kg	0.24	0.24	0.20	0.20	0.22		Significance
<Standard plot (SP)>									
Fresh weight	Root	kg	11.5		8.5		10.0		
	Leaf	kg	7.9		4.9		6.4		
	Total	kg	19.4		13.4		16.4		
Cadmium concentration (fresh matter)	Root	mg/kg	0.013	0.013	0.011	0.012	0.012		
	Leaf	mg/kg	0.015	0.015	0.028	0.027	0.021		
Cadmium concentration (dry matter)	Root	mg/kg	0.14	0.13	0.13	0.14	0.14		
	Leaf	mg/kg	0.11	0.11	0.13	0.12	0.12		

a) Yield of Standard plot was indexed as 100

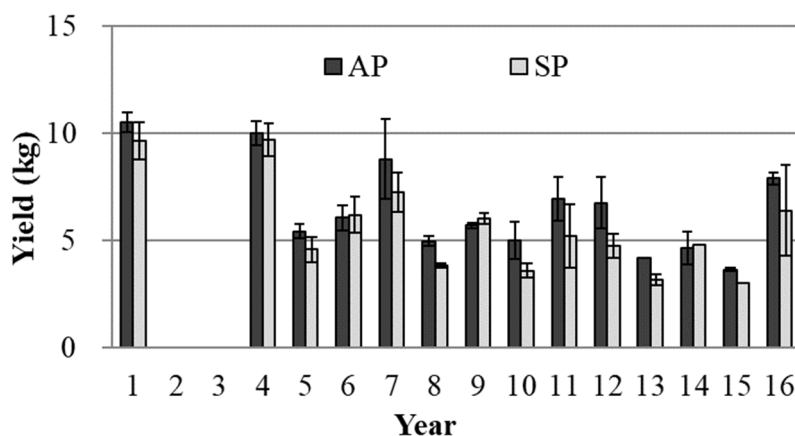
b) It was significantly different for standard plot (two-way ANOVA 5 % of both sides levels of significance, $n=4$ (2×2) (repetition of plot $\times$ number of samples))

Figure 5-1 The yield of the carrot (leaf) in summer (Note: 2nd year (spinach), 3rd year (trunip))
Error bar shows SD ($n=4$ (2×2) (repetition of plot $\times$ number of samples))

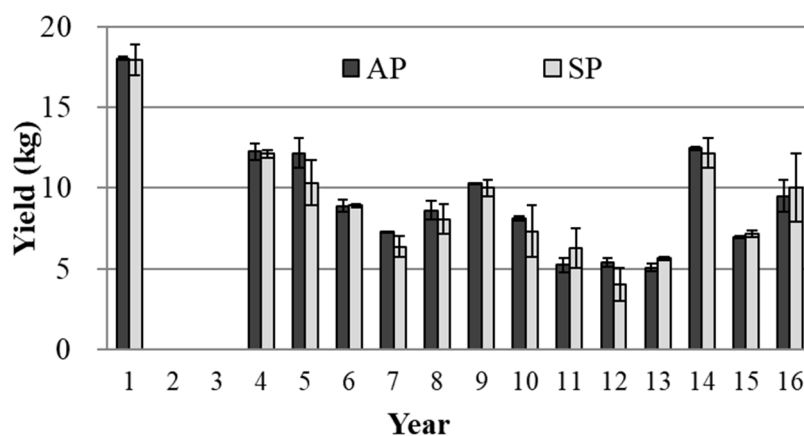


Figure 5-2 The yield of the carrot (root) in summer (Note: 2nd year (spinach), 3rd year (trunip))
Error bar shows SD ($n=4$ (2×2) (repetition of plot $\times$ number of samples))

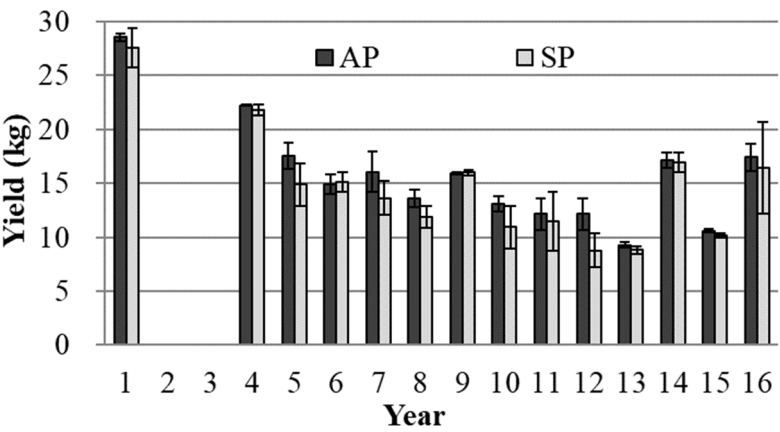


Figure 5-3 The yield of the carrot (total) in summer (Note: 2nd year (spinach), 3rd year (trunip))
Error bar shows *SD* ($n=4$ (2×2) (repetition of plot $\times$ number of samples))

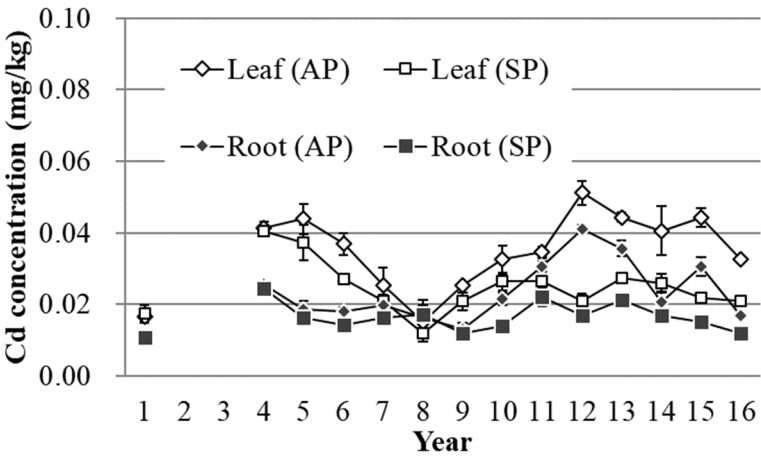


Figure 6-1 Cd concentration (content in the fresh matter) in carrot (Note: 2nd year (spinach), 3rd year (trunip))
Error bar shows *SD* ($n=4$ (2×2) (repetition of plot $\times$ number of samples))

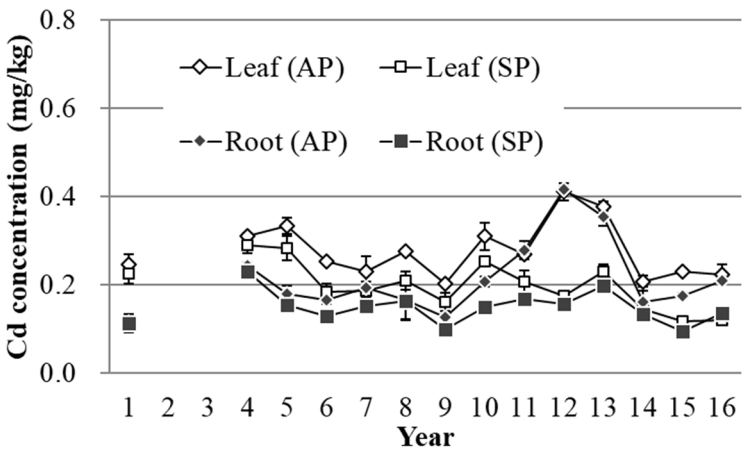


Figure 6-2 Cd concentration (content in the dry matter) in carrot (Note: 2nd year (spinach), 3rd year (trunip))
Error bar shows *SD* ($n=4$ (2×2) (repetition of plot $\times$ number of samples))

(2) 跡地土壌のカドミウム

跡地土壌の全カドミウム，0.1 mol/L HCl-Cd，pH (H₂O) 及び EC の分析結果を Table 9 に示した。

全カドミウム濃度は，汚泥肥料施用区は 0.62 mg/kg，標準区は 0.42 mg/kg で，汚泥肥料施用区が有意に高かった ($p=3.9 \times 10^{-8}$)。

0.1 mol/L HCl-Cd は，汚泥肥料施用区は 0.26 mg/kg，標準区は 0.16 mg/kg であり，汚泥肥料施用区が有意に高かった ($p=5.2 \times 10^{-7}$)。

Table 9 Characteristics of cultivated soil (summer 16th)

	Unit	Test prot-1		Test prot-2		Average	Significance test
<Sludge-fertilizer-application plot (AP)>							
Total-Cd ^{a)}	mg/kg	0.58	0.58	0.65	0.65	0.62	Significance ^{e)}
0.1 mol/L HCl-Cd ^{b)}	mg/kg	0.25	0.24	0.27	0.28	0.26	Significance ^{e)}
pH (H ₂ O) ^{c)}		6.0		5.9			-
EC ^{d)}	mS/cm	0.19		0.20			-
<Standard plot (SP)>							
Total-Cd ^{a)}	mg/kg	0.42	0.42	0.41	0.41	0.42	
0.1 mol/L HCl-Cd ^{b)}	mg/kg	0.15	0.15	0.16	0.16	0.16	
pH (H ₂ O) ^{c)}		6.3		6.3			
Ec ^{d)}	mS/cm	0.09		0.10			

a) Content in the dry matter

b) Content of cadmium dissolved with 0.1 mol/L hydrochloric acid in the drying soil

c) Soil pH determined on 1:5 (soil : water) suspensions with a glass electrode, $n=2$

d) Soil electrical conductivity determined on 1:5 (soil : water) suspensions with an electrical conductivity meter, $n=2$

e) It was significantly different for standard plot (two-way ANOVA 5 % of both sides levels of significance, $n=4$ (2×2) (repetition of plot × number of samples))

3) 跡地土壌中のカドミウムの推移

(1) 跡地土壌の全カドミウム濃度

跡地土壌の全カドミウム濃度の推移を Table 10 に示した。また，0.1 mol/L HCl-Cd 濃度の推移とともに Figure 7-1 (汚泥肥料施用区) Figure 7-2 (標準区) に示した。

汚泥肥料施用区及び標準区の全カドミウム濃度の推移について傾向を把握するため，それぞれの処理区における，1 年目夏作からの経過月（夏作から次の夏作までの間隔は 12 ヶ月とした）に対する全カドミウム濃度の線形単回帰分析を行った（単回帰式の分散分析表の p 値により評価，両側有意水準 5 %）（Table 10）。16 年目夏作跡地までの汚泥肥料施用区は上昇傾向 ($p=4.0 \times 10^{-7}$) が認められ，標準区は下降傾向 ($p=1.7 \times 10^{-4}$) が認められた。

汚泥肥料施用区及び標準区の全カドミウム濃度を比較したところ，調査した 1 年目夏作から汚泥肥料施用区が標準区より有意に高くなっており，その差は 4 年目夏作以降，顕著なものとなり以後同様の結果が続いている。これは，汚泥肥料施用区は汚泥肥料由来のカドミウムの供給量が，作物体の収穫による土壌中カドミウムの圃場外への持ち出し量よりも多いため，カドミウムが蓄積する傾向にあることを示している。

Table 10 Changes in the total-Cd concentration^{a)} of soil after harvest

Year	Season	Test Crops	AP ^{b)} (mg/kg)	SP ^{c)} (mg/kg)	Significance test (difference between the processing)	<i>p</i> -value of single regression analysis ^{d)}	
						AP ^{b)}	SP ^{c)}
1st	Summer	Carrot	0.51	0.48	Significance ^{e)}	—	—
2nd	Summer	Spinach	0.52	0.49	Significance	—	—
3rd	Summer	Turnip	0.51	0.48	Significance	—	—
4th	Summer	Carrot	0.52	0.46	Significance	—	—
5th	Summer	Carrot	0.53	0.46	Significance	<i>p</i> < 0.05 ^{f)}	—
6th	Summer	Carrot	0.57	0.47	Significance	<i>p</i> < 0.05	—
7th	Summer	Carrot	0.57	0.46	Significance	<i>p</i> < 0.01 ^{g)}	—
8th	Summer	Carrot	0.54	0.45	Significance	<i>p</i> < 0.05	<i>p</i> < 0.05
9th	Summer	Carrot	0.61	0.46	Significance	<i>p</i> < 0.01	<i>p</i> < 0.05
10th	Summer	Carrot	0.58	0.41	Significance	<i>p</i> < 0.01	<i>p</i> < 0.01
11th	Summer	Carrot	0.58	0.42	Significance	<i>p</i> < 0.01	<i>p</i> < 0.01
12th	Summer	Carrot	0.58	0.42	Significance	<i>p</i> < 0.01	<i>p</i> < 0.01
13th	Summer	Carrot	0.63	0.44	Significance	<i>p</i> < 0.01	<i>p</i> < 0.01
14th	Summer	Carrot	0.64	0.46	Significance	<i>p</i> < 0.01	<i>p</i> < 0.01
15th	Summer	Carrot	0.64	0.43	Significance	<i>p</i> < 0.01	<i>p</i> < 0.01
16th	Summer	Carrot	0.62	0.42	Significance	<i>p</i> < 0.01	<i>p</i> < 0.01

- a) Content in the drying soil b) Sludge-fertilizer-application plot c) Standard plot
- d) The *p*-value which calculated from dispersion analysis for linear regression by examination start of each experimental plot
- e) It was significantly different for processing examination section
(two-way ANOVA 5 % of both sides levels of significance, *n*=4 (2×2) (repetition of plot × number of samples))
- f) It show that regression is significant in *p* < 0.05 (5 % of both sides levels of significance)
- g) It show that regression is significant in *p* < 0.01 (1 % of both sides levels of significance)

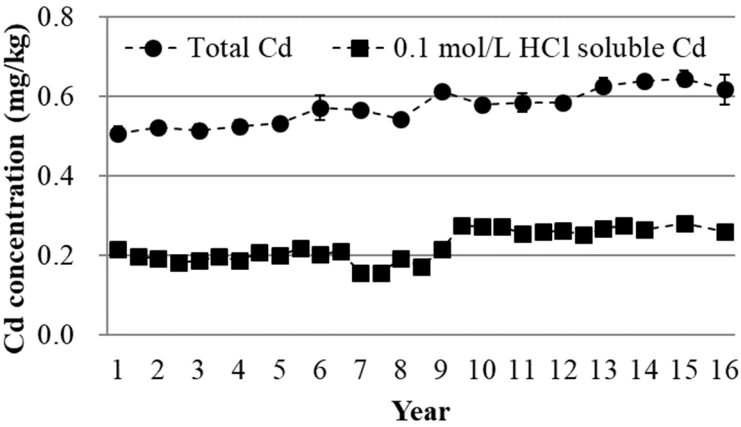


Figure 7-1 Cd concentration of cultivated soil (AP: Sludge-fertilizer-application plot)
Error bar shows *SD* (*n*=4 (2×2) (repetition of plot × number of samples))

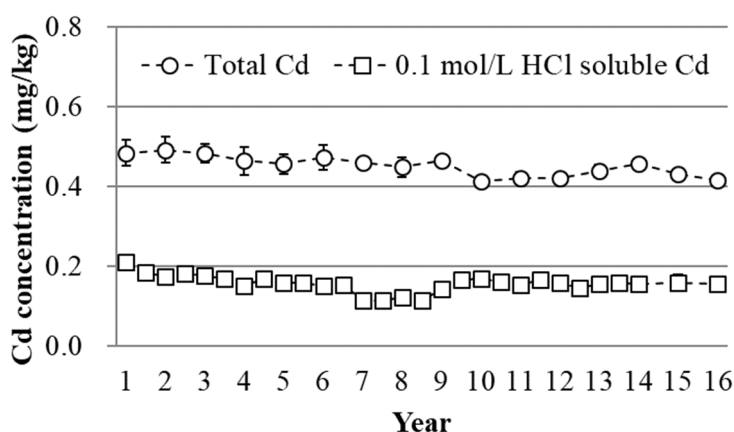


Figure 7-2 Cd concentration of cultivated soil (SP: Standard plot)

Error bar shows SD ($n=4$ (2×2) (repetition of plot $\times$ number of samples))

(2) 跡地土壌の 0.1 mol/L HCl-Cd の推移

跡地土壌の 0.1 mol/L HCl-Cd 濃度の推移を Table 11 に示した。また，全カドミウム濃度の推移とともに Figure 7-1 (汚泥肥料施用区)，Figure 7-2 (標準区) に示した。

汚泥肥料施用区及び標準区の 0.1 mol/L HCl-Cd 濃度の推移について傾向を把握するため，それぞれの処理区における試験開始時からの経過月（各試験の間隔は 6 ヶ月とした）に対する 0.1 mol/L HCl-Cd 濃度の線形単回帰分析を行った（単回帰式の分散分析表の p 値により評価，両側有意水準 5 %）（Table 11）。16 年目夏作跡地までの汚泥肥料施用区の回帰は有意となり，上昇傾向が認められた ($p=4.1 \times 10^{-7}$)。10 年目夏作までの各採取時期時点における汚泥肥料施用区の回帰は有意でなく一定で推移している傾向であったが，10 年目冬作以降上昇に転じた。その後は，0.26 mg/kg の濃度付近において一定で推移している。汚泥肥料に含有するカドミウムは土壌中においては有機物等と結合¹⁷⁾することにより不溶化していると考えられているが，跡地土壌中のカドミウム量が増え，有機物と結合して不溶化する量を超過したことにより，0.1 mol/L HCl に溶解する形態のカドミウム量も増加したと考えられた。

一方，標準区では，減少傾向が認められた ($p=5.5 \times 10^{-3}$)。減少傾向は 3 年目冬作以降継続している。標準区の全カドミウムは施肥によるカドミウムの供給がほぼないため減少し，また，作物体が 0.1 mol/L HCl-Cd を持ち出すため，土壌中の 0.1 mol/L HCl-Cd 濃度も減少すると考えられた。

Table 11 Changes in the 0.1 mol/L HCl-Cd concentration^{a)} of soil after harvest

Year	Season	Test Crops	AP ^{b)} (mg/kg)	SP ^{c)} (mg/kg)	Significance test (difference between the processing)	<i>p</i> -value of single regression analysis ^{d)}	
						AP ^{b)}	SP ^{c)}
—	Start	—	0.19	0.20	N.S. ^{e)}	—	—
1st	Summer	Carrot	0.21	0.21	N.S.	—	—
1st	Winter	Spinach	0.20	0.18	Significance ^{f)}	—	—
2nd	Summer	Spinach	0.19	0.17	Significance	—	—
2nd	Winter	Qing geng cai	0.18	0.18	N.S.	—	—
3rd	Summer	Turnip	0.19	0.18	Significance	—	—
3rd	Winter	Spinach	0.20	0.17	Significance	0.63	< 0.05
4th	Summer	Carrot	0.19	0.15	Significance	0.41	< 0.01
4th	Winter	Spinach	0.21	0.17	Significance	0.98	< 0.01
5th	Summer	Carrot	0.20	0.16	Significance	0.89	< 0.01
5th	Winter	Spinach	0.22	0.16	Significance	0.34	< 0.01
6th	Summer	Carrot	0.20	0.15	Significance	0.30	< 0.01
6th	Winter	Spinach	0.21	0.15	Significance	0.17	< 0.01
7th	Summer	Carrot	0.15	0.11	Significance	0.80	< 0.01
7th	Winter	Spinach	0.16	0.11	Significance	0.29	< 0.01
8th	Summer	Carrot	0.19	0.12	Significance	0.30	< 0.01
8th	Winter	Spinach	0.17	0.11	Significance	0.16	< 0.01
9th	Summer	Carrot	0.21	0.14	Significance	0.45	< 0.01
9th	Winter	Spinach	0.27	0.17	Significance	0.51	< 0.01
10th	Summer	Carrot	0.27	0.17	Significance	0.15	< 0.01
10th	Winter	Spinach	0.27	0.16	Significance	< 0.05	< 0.01
11th	Summer	Carrot	0.25	0.15	Significance	< 0.05	< 0.01
11th	Winter	Spinach	0.26	0.17	Significance	< 0.01	< 0.01
12th	Summer	Carrot	0.26	0.16	Significance	< 0.01	< 0.01
12th	Winter	Spinach	0.25	0.15	Significance	< 0.01	< 0.01
13th	Summer	Carrot	0.27	0.15	Significance	< 0.01	< 0.01
13th	Winter	Spinach	0.28	0.16	Significance	< 0.01	< 0.01
14th	Summer	Carrot	0.26	0.16	Significance	< 0.01	< 0.05
14th	Winter	Spinach	0.25	0.13	Significance	< 0.01	< 0.01
15th	Summer	Carrot	0.28	0.16	Significance	< 0.01	< 0.01
15th	Winter	Spinach	0.26	0.13	Significance	< 0.01	< 0.01
16th	Summer	Carrot	0.26	0.16	Significance	< 0.01	< 0.01

a) Content in drying soil b) Sludge-fertilizer - application plot c) Standard plot

d) The *p*-value which calculated from dispersion analysis for linear regression by examination start of each experimental plote) N.S. was not significantly different for processing examination section
(two-way ANOVA 5 % of both sides levels of significance, $n=4$ (2×2) (repetition of plot $\times$ number of samples))f) Significance was significantly different for processing examination section
(two-way ANOVA 5 % of both sides levels of significance, $n=4$ (2×2) (repetition of plot $\times$ number of samples))

(3) カドミウムの負荷量, 持ち出し量及び蓄積量

1 年目夏作～16 年目年夏作の試験において, 施肥した汚泥肥料由来のカドミウム投入量である負荷量, 栽培作物を収穫したことによるカドミウムの持ち出し量, 土壌への蓄積量及び乾土中のカドミウム蓄積濃度を Table 12 に示した. 表中, 試験区へのカドミウムの負荷量は, 汚泥肥料中のカドミウム含有量に試験区 (4 m²) への施

用量を乗じて算出した。作物によるカドミウムの持ち出し量は，試験区における収穫した作物のカドミウム吸収量のこと，作物の収量に作物中のカドミウム濃度を乗じて算出した。土壌へのカドミウム蓄積量は，汚泥肥料によるカドミウムの負荷量と作物によるカドミウムの持ち出し量の差により算出した。土壌へのカドミウムの蓄積濃度は，カドミウムの蓄積量に試験区当たりの土壌量（作土の深さ 15 cm，土壌の仮比重 0.7 とし，試験区（4 m²）当たりの土壌量を 420 kg とした）で除して算出した。

汚泥肥料施用区では，各試験において，カドミウム負荷量と比較して持出し量が少ないことから土壌のカドミウム収支がプラスとなるため，汚泥肥料の連用によるカドミウム負荷量の増加に伴って土壌蓄積するカドミウムが高まる傾向であることが考えられる。実測値においても跡地土壌の全カドミウム濃度の増加傾向が認められている。過去 31 作の試験における汚泥肥料施用区のカドミウム負荷量は 216.3 mg/試験区（540.8 g/ha），カドミウム蓄積濃度（カドミウム蓄積量と試験区土壌量から算出した理論上の土壌中カドミウムの上昇濃度）は 0.472 mg/kg となった。

Table 12 Changes in the quantity of cadmium load by fertilizer, quantity of peculating due to the crops body, and quantity of cadmium accumulation to the soil from the 1st year to the 16th year

Year	Season	Test Crops	Sludge-fertilizer-application plot (AP)				Standard plot (SP)			
			Quantity of cadmium ^{a)}			Concentration of cadmium accumulation ^{e)}	Quantity of cadmium ^{a)}			Concentration of cadmium accumulation ^{e)}
			Load ^{b)}	Removal ^{c)}	Accumula- tion ^{d)}		Load ^{b)}	Removal ^{c)}	Accumula- tion ^{d)}	
(mg/plot)	(mg/plot)	(mg/plot)	(mg/kg)	(mg/plot)	(mg/plot)	(mg/plot)	(mg/kg)			
1st	Summer	Carrot	4.84	0.39	4.45	0.011	0	0.36	-0.36	-0.001
1st	Winter	Spinach	4.40	1.18	3.22	0.008	0	1.34	-1.34	-0.003
2nd	Summer	Spinach	3.30	0.72	2.58	0.006	0	0.96	-0.96	-0.002
2nd	Winter	Qing geng cai	2.64	0.21	2.43	0.006	0	0.21	-0.21	0.000
3rd	Summer	Turnip	3.30	0.17	3.13	0.007	0	0.20	-0.20	0.000
3rd	Winter	Spinach	7.04	0.66	6.37	0.015	0	0.56	-0.56	-0.001
4th	Summer	Carrot	7.28	0.73	6.55	0.016	0	0.68	-0.68	-0.002
4th	Winter	Spinach	7.28	0.75	6.53	0.016	0	0.75	-0.75	-0.002
5th	Summer	Carrot	7.28	0.46	6.82	0.016	0	0.34	-0.34	-0.001
5th	Winter	Spinach	7.28	0.73	6.55	0.016	0	0.53	-0.53	-0.001
6th	Summer	Carrot	7.28	0.38	6.90	0.016	0	0.29	-0.29	-0.001
6th	Winter	Spinach	7.28	0.65	6.63	0.016	0	0.42	-0.42	-0.001
7th	Summer	Carrot	7.28	0.36	6.92	0.016	0	0.26	-0.26	-0.001
7th	Winter	Spinach	7.28	0.71	6.57	0.016	0	0.59	-0.59	-0.001
8th	Summer	Carrot	7.28	0.21	7.07	0.017	0	0.18	-0.18	0.000
8th	Winter	Spinach	7.28	0.60	6.68	0.016	0	0.57	-0.57	-0.001
9th	Summer	Carrot	7.28	0.28	7.00	0.017	0	0.24	-0.24	-0.001
9th	Winter	Spinach	7.28	0.51	6.77	0.016	0	0.38	-0.38	-0.001
10th	Summer	Carrot	7.28	0.33	6.95	0.017	0	0.20	-0.20	0.000
10th	Winter	Spinach	5.68	1.00	4.68	0.011	0	0.51	-0.51	-0.001
11th	Summer	Carrot	5.68	0.40	5.28	0.013	0	0.28	-0.28	-0.001
11th	Winter	Spinach	5.68	0.64	5.04	0.012	0	0.51	-0.51	-0.001
12th	Summer	Carrot	8.53	0.57	7.97	0.019	0	0.17	-0.17	0.000
12th	Winter	Spinach	8.53	1.58	6.96	0.017	0	0.81	-0.81	-0.002

Table 12 (Continue)

Year	Season	Test Crops	Sludge-fertilizer-application plot (AP)				Standard plot (SP)			
			Quantity of cadmium ^{a)}			Concentration of cadmium accumulation ^{e)}	Quantity of cadmium ^{a)}			Concentration of cadmium accumulation ^{e)}
			Load ^{b)}	Removal ^{c)}	Accumula tion ^{d)}		Load ^{b)}	Removal ^{c)}	Accumula tion ^{d)}	
(mg/plot)	(mg/plot)	(mg/plot)	(mg/kg)	(mg/plot)	(mg/plot)	(mg/plot)	(mg/kg)			
13th	Summer	Carrot	9.30	0.37	8.93	0.021	0.76	0.21	0.56	0.001
13th	Winter	Spinach	8.53	0.98	7.56	0.018	0	0.63	-0.63	-0.001
14th	Summer	Carrot	9.30	0.44	8.86	0.021	0.76	0.33	0.43	0.001
14th	Winter	Spinach	8.53	0.61	7.92	0.019	0	0.35	-0.35	-0.001
15th	Summer	Carrot	8.53	0.37	8.16	0.019	0	0.17	-0.17	0.000
15th	Winter	Spinach	8.53	0.78	7.75	0.018	0	0.45	-0.45	-0.001
16th	Summer	Carrot	9.30	0.42	8.88	0.021	0.76	0.25	0.51	0.001
		Total	216.31	18.20	198.11	0.472	2.28	13.74	-11.46	-0.027

a) It show every test plot 4 m²

b) Quantity of cadmium load by fertilizer = Total cadmium concentration of the fertilizer × Amount of the fertilizer application

c) Quantity of peculating due to the crops body = Yield (dry weight) × Cadmium concentration (dry matter)

d) Quantity of cadmium accumularion to the soil = b) - c)

e) Concentration of cadmium accumulation to the soil = d) / Amount of test plot soil (420 kg)

跡地土壌の全カドミウム濃度について、1年目夏作跡地からの実測値と理論値の推移を Table 13 及び Figure 8 に示した。汚泥肥料施用区及び標準区の全カドミウム濃度の実測値は Table 10 で示したとおりで、理論値については 1 年目夏作跡地土壌の実測値を起点として、Table 12 で算出したカドミウム蓄積濃度を累積し算出した。標準区は実測値と理論値がおおむね一致する傾向で推移していた。一方、汚泥肥料施用区は、理論値と比較して実測値が下回る傾向で推移していた。このことについては、後藤ら¹⁸⁾や過去の調査結果¹⁹⁾などで土壌中のカドミウムの水平方向への移行が認められていることから、耕耘により一部のカドミウムが作土に留まらないことによる可能性が考えられた。

Table 13 Changes in the actual total-Cd concentration and the theoretical total-Cd concentration^{a)} of soil after harvest

Year	Season	Test Crops	Actual measurement		Theoretical value	
			AP ^{b)} (mg/kg)	SP ^{c)} (mg/kg)	AP ^{b) d)} (mg/kg)	SP ^{c) e)} (mg/kg)
1st	Summer	Carrot	0.51	0.48	0.51	0.48
2nd	Summer	Spinach	0.52	0.49	0.52	0.48
3rd	Summer	Turnip	0.51	0.48	0.53	0.48
4th	Summer	Carrot	0.52	0.46	0.56	0.47
5th	Summer	Carrot	0.53	0.46	0.60	0.47
6th	Summer	Carrot	0.57	0.47	0.63	0.47
7th	Summer	Carrot	0.57	0.46	0.66	0.47
8th	Summer	Carrot	0.54	0.45	0.69	0.47
9th	Summer	Carrot	0.61	0.46	0.73	0.46
10th	Summer	Carrot	0.58	0.41	0.76	0.46
11th	Summer	Carrot	0.58	0.42	0.78	0.46
12th	Summer	Carrot	0.58	0.42	0.81	0.46
13th	Summer	Carrot	0.63	0.44	0.85	0.46
14th	Summer	Carrot	0.64	0.46	0.89	0.46
15th	Summer	Carrot	0.64	0.43	0.93	0.46
16th	Summer	Carrot	0.62	0.42	0.97	0.46

a) Total-Cd concentration in the drying soil

b) Sludge-fertilizer-application plot c) Standard plot

d) This value is the theoretical total-cadmium concentration of soil when assuming that there was accumulation of the whole quantity cadmium derived from fertilizer to the surface soil of the test plots in a starting point in summer 2009

e) This value is the theoretical total-cadmium concentration of soil when assuming that there was not accumulation of cadmium derived from fertilizer to the surface soil of the test plots in a starting point in summer 2009

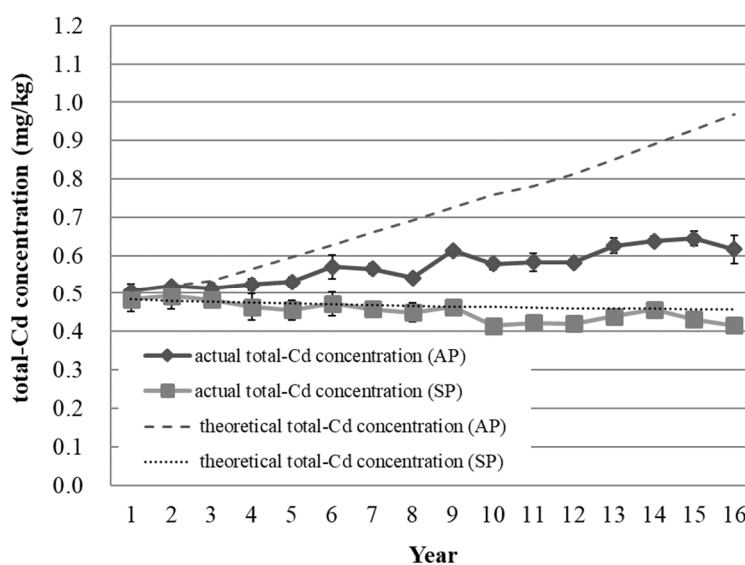


Figure 8 Changes in the actual total-Cd concentration and the theoretical total-Cd concentration of soil after harvest

Error bar shows *SD* ($n=4$ (2×2) (repetition of plot $\times$ number of samples))

4. まとめ

肥料の有効性及び安全の確保に必要な課題に関する調査研究として、汚泥肥料の連用施用試験を2009年より行っており、汚泥肥料施用区及び汚泥肥料無施用の標準区の2試験区に、15年目冬作としてホウレンソウを、16年目夏作としてニンジン栽培し、土壌中のカドミウム濃度の変化及び作物体中のカドミウム濃度を確認した。15年目冬作ホウレンソウ現物中のカドミウム濃度は、汚泥肥料区で0.064 mg/kg、標準区で0.050 mg/kgであり、Codex委員会が定める基準値(0.2 mg/kg)に対して低い結果であった。

16年目夏作ニンジン現物中のカドミウム濃度は、汚泥肥料施用区で葉部 0.033 mg/kg、根部 0.017 mg/kg、標準区で葉部 0.021 mg/kg、根部 0.012 mg/kgであった。可食部である根部のカドミウム濃度はCodex委員会が定める基準値(0.1 mg/kg)に対して低い結果であった。また、ホウレンソウ(葉部)及びニンジン(葉部・根部)ともに標準区に比べて汚泥肥料施用区が有意に高い結果であった。

16年目夏作ニンジンの跡地土壌の全カドミウム濃度は汚泥肥料施用区が標準区に比べて有意に高かった。

1年目から16年目の跡地土壌の全カドミウム濃度及び0.1 mol/L HCl-Cd濃度の推移を解析したところ、汚泥肥料施用区の全カドミウム濃度は増加傾向を示しており、汚泥肥料に含有するカドミウムが土壌に蓄積していることが示された。一方で、汚泥肥料施用区の0.1 mol/L HCl-Cdについては10年目夏作までは一定に推移する傾向が示されていたが、10年目冬作以降は増加傾向を示し、近年は0.26 mg/kgの濃度付近において一定で推移している。標準区の全カドミウム濃度は減少傾向であり、0.1 mol/L HCl-Cdについても減少傾向を示した。

試験で施肥した汚泥肥料由来のカドミウム投入量である負荷量及び作物を収穫したことによるカドミウムの持ち出し量を元に、本来土壌に蓄積されるはずのカドミウムの量(理論値)を算出したところ、標準区では実測値と理論値がほぼ一致して推移していた一方、汚泥肥料施用区では、理論値と比較して実測値が低い傾向で推移していた。

文 献

- 1) 農林水産省告示:肥料の品質の確保等に関する法律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,最終改正令和6年7月10日,農林水産省告示第1360号(2024)
- 2) 農林水産省 消費・安全局 農産安全管理課 肥料企画班:汚泥肥料の規制のあり方に関する懇談会報告書 平成21年3月(2009)
< https://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_hiryo/odei/attach/pdf/kondankai-13.pdf >
- 3) 舟津正人,阿部文浩,添田英雄: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,肥料研究報告,4,74~84(2011)
- 4) 日比野洋,小林涼斗,阿部文浩,増井亮太,眞鍋典子:汚泥肥料の連用によるカドミウム等の土壌への蓄積,作物への吸収試験(継続)ー2022年冬作・2023年夏作ー,肥料研究報告,17,100-124(2024)
- 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(2024)
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2024.pdf >
- 6) 埼玉県 主要農作物施肥基準 平成25年3月(令和7年1月一部改正)
< <https://www.pref.saitama.lg.jp/a0903/sehikijun.html> >
- 7) 千葉県 主要農作物等施肥基準 I土づくりと適正な施肥 平成31年3月,20

- < https://www.pref.chiba.lg.jp/annou/documents/3103sehikijun_3tsuchidukuri.pdf >
- 8) 栃木県 農作物施肥基準—環境と調和のとれた土づくり・施肥設計の手引き 平成 18 年 1 月, **110** (2006)
< <http://www.pref.tochigi.lg.jp/g04/work/nougyou/keiei-gijyutsu/sehikijun.html> >
- 9) 群馬県 作物別施肥基準及び土壌診断基準 おでい肥料と土壌の重金属
< <http://www.aic.pref.gunma.jp/agricultural/management/technology/soil/01/index.html> >
- 10) 農林水産省 消費・安全局 農産安全管理課 肥料企画班:汚泥肥料の施用に係る指導実態等に関するアンケート結果(抜粋), 第 1 回懇談会における委員からの指摘事項, 11~13 (2008)
< https://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_hiryo/odei/attach/pdf/kondankai-19.pdf >
- 11) 有機性汚泥の緑農地利用委員会:有機性汚泥の緑農地利用, **183**, 博友社, 東京 (1991)
- 12) 農林水産省:地力増進基本指針, 平成 20 年 10 月 16 日
< http://www.maff.go.jp/j/seisan/kankyo/hozen_type/h_dozyo/pdf/chi4.pdf >
- 13) マイルストーンゼネラル株式会社:マイクロ波分解装置取扱説明書, セグメント高圧ローター SK-15ET 標準アプリケーションレポート
- 14) 財団法人日本土壌協会:土壌, 水質及び植物体分析法, 東京 (2001)
- 15) 農林省省令: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, 最終改正令和 2 年 3 月 30 日環境省令第 9 号 (2020)
- 16) 農林水産省:コーデックス委員会が策定した国際基準値
< https://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_cd/04_kijyun/01_int.html >
- 17) 独立行政法人 農業環境技術研究所:農作物中のカドミウム低減対策技術集, 平成 23 年 3 月, 49 (2011)
- 18) 後藤茂子, 林浩昭, 山岸順子, 米山忠克, 茅野充男:下水汚泥コンポストの長期連用に伴う重金属の土壌への蓄積と水平方向への移行, 日本土壌肥科学雑誌, **73** (4), 391~396 (2002)
- 19) 八木寿治, 鈴木時也, 田中雄大, 阿部文浩, 橋本良美, 田丸直子, 阿部進: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(継続)—2015 年冬作・2016 年夏作—, 肥料研究報告, **10**, 101-140 (2017)

Effect of Continuous Application of Sludge Fertilizer on Cadmium Absorption of the Crop and Accumulation of Cadmium in the Soil (Continued Report)
- Winter 2023 and Summer 2024 -

HIBINO Hiroshi¹, SAKUMA Kenta², ABE Fumihiko¹, KOBAYASHI Ryoto³,
MANABE Noriko¹ and IKEDA Mizuki¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Fertilizer and Feed Inspection Department

² FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department, (Now) Sendai Regional Center

³ FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department, (Now) Agricultural Chemicals Inspection Station

We have been researching cadmium (Cd) absorption of the crop and accumulation in the soil used sludge fertilizer since 2009. The soil is composed of Andosol. We cultivated spinach in winter 2023 and carrot in summer 2024. Those crops were cultivated in the standard plot (SP) and the sludge-fertilizer-application plot (AP). In the SP, we used only chemical reagents for the crops. In the AP, we used 750 kg/10 a (fresh weight) of the sludge fertilizer and chemical reagents for the crops. The amount of nitrogen, phosphorus and potassium applied to each plot was designed based on the fertilization standard shown on the Saitama prefecture's web site. The concentration of total-Cd and acid-soluble-Cd in the soil and total Cd in the crop after each of the harvests were measured by the inductivity coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). As a result, the soil in the AP after the harvests has indicated a high concentration of the total-Cd compared with the soil in the SP since summer 2012 significantly. The concentration of total-Cd in the soil (from summer 2009 to summer 2024) showed significant increasing trend in the AP. Also, the accumulation of Cd in the soil was observed from the results of the total-Cd concentration in the former soil, and the amount of 0.1 mol/L HCl-Cd available to plants in the soil.

The concentrations of total-Cd in each crop harvested (from summer 2009 to summer 2024) in the SP and AP were less than that of the CODEX standard. We consider that it is necessary to be conducted further monitoring of the Cd-transition in the soil from now on.

Key words sludge fertilizer, continuous application, cadmium

(Research Report of Fertilizer, **18**, 28-52, 2025)

4 2024年度 肥料の共通試料を用いた分析について

坂井田里子¹, 板橋 葵¹, 奥西茉楠², 沼寄佳奈子³, 天野忠雄⁴,
神川孝文⁵, 田中雄大⁶, 秋元里乃¹, 天野雅猛⁷

キーワード 試験所間比較, 液状肥料, 鉍さいけい酸質肥料, ISO/IEC 17043, zスコア

1. はじめに

国際的な適合性評価の動きが進む中, わが国においても ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)¹⁾の要求事項を参考にして分析機関の運営の信頼性を高めることが重視されている. ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)には, 妥当な結果を出す能力があることを証明するために必要な要求事項が含まれており, 要求事項の一つである 7 プロセスに関する要求事項の 7.7 結果の妥当性の確保において品質管理物質の使用が示されており, 肥料生産事業場の品質管理室, 肥料分析機関の試験所等においても, 分析結果の妥当性の確保のために品質管理物質又は肥料認証標準物質²⁾が使用されている.

一方で, ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)の 7.2.2 方法の妥当性確認において試験所間比較による方法の妥当性確認が示されているが, 肥料を基材とした技能試験を開催している第三者機関は現在国内外にない. このような状況の中, 肥料品質保全協議会の要請を受けて, FAMIC では肥料品質保全協議会に所属する試験所を主な参加対象とした肥料の共通試料を用いた分析の試験所間比較の実施において, 試料調製への協力, 実施要領の作成, 報告された分析結果について ISO/IEC 17043 (JIS Q 17043)³⁾を参考とした統計解析を行っている.

2024年度は液状肥料及び鉍さいけい酸質肥料を用いて実施したので, その結果を報告する.

2. 材料及び方法

1) 試料調製

液状肥料は, 試料 60 L を容器に入れ, 品質の安定を図るため約 2 ヶ月間保管した. その後, 試料をよく混合してろ過し, ポリ容器に一定量ずつ採取し, 1 本当たり約 200 mL 入りの試料 250 本を調製して配付まで常温保管した.

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. ふるいを通した試料は, よく混合した後, のし餅状に抅げて短冊状に 9 等分し, 1~9 の区分番号を付して容器に移した. この中から表 1 の混合

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 (元)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 公益財団法人日本肥糧検定協会

操作表の組合せに従い 4 区分を抽出し、よく混合したのち 4 等分して元の容器に戻した。この操作を 7 回繰り返した後、1～9 の各区分の容器から一定量ずつ採取し、よく混合した後、1 袋当たり約 180 g 入りの試料 200 個を調製し、ポリエチレン製袋で密封して配付時まで常温保管した。

表1 鉍さいけい酸質肥料の混合操作表

混合回数	I	II	III	IV	V	VI	VII
	8	4	7	3	8	4	2
区分番号	6	3	1	9	7	8	5
	5	1	5	6	1	6	7
	2	9	4	2	3	9	1

2) 均質性確認

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル⁴⁾の均質性確認試験に従い、2.1) で調製した鉍さいけい酸質肥料共同試験用試料から 10 試料を抜き取り均質性確認用試料とし、く溶性苦土(C-MgO)を各均質性確認用試料につき 2 点併行で試験して均質性確認試験の成績とした。液状肥料については 2.1) の調製工程により均質性が保たれていると考えられることから、均質性確認試験を実施しなかった。

3) 配付

試料番号を付した試料、実施要領及び分析結果報告書(様式)を参加試験室に送付した。2024 年度においては、液状肥料は 115 試験室、鉍さいけい酸質肥料は 90 試験室が参加した。

4) 分析成分

液状肥料については、窒素全量(T-N)、アンモニア性窒素(A-N)、硝酸性窒素(N-N)、水溶性りん酸(W-P₂O₅)、水溶性加里(W-K₂O)、水溶性苦土(W-MgO)、水溶性マンガン(W-MnO)、水溶性亜鉛(W-Zn)、水溶性銅(W-Cu)、水溶性鉄(W-Fe)及び水溶性モリブデン(W-Mo)の 11 成分を分析成分とした。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。

5) 分析方法

参加試験室に対して肥料等試験法(2023)⁵⁾を例示した。分析成分ごとの肥料等試験法の項目番号及び分析法の概要は表 2 のとおりである。なお、その他の分析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。

表2 肥料等試験法の項目番号等

分析成分	項目番号等 ^{a)}
(液状肥料)	
窒素全量(T-N)	4.1.1.b 燃焼法
	4.1.1.c デバルダ合金ーケルダール法
	4.1.1.e アンモニア性窒素及び硝酸性窒素による算出
アンモニア性窒素(A-N)	4.1.2.a 蒸留法
	4.1.2.b ホルムアルデヒド法
硝酸性窒素(N-N)	4.1.3.a デバルダ合金ー蒸留法
	4.1.3.c フェノール硫酸法
水溶性りん酸(W-P ₂ O ₅)	4.2.4.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法
	4.2.4.d ICP 発光分光分析法
水溶性加里(W-K ₂ O)	4.3.3.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法
	4.3.3.d ICP 発光分光分析法
水溶性苦土(W-MgO)	4.6.4.a フレーム原子吸光法
	4.6.4.b ICP 発光分光分析法
水溶性マンガン(W-MnO)	4.7.3.a フレーム原子吸光法
	4.7.3.b ICP 発光分光分析法
水溶性亜鉛(W-Zn)	4.9.2.a フレーム原子吸光法
	4.9.2.b ICP 発光分光分析法
水溶性銅(W-Cu)	4.10.2.a フレーム原子吸光法
	4.10.2.b ICP 発光分光分析法
水溶性鉄(W-Fe)	4.13.1.a フレーム原子吸光法
	4.13.1.b ICP 発光分光分析法
水溶性モリブデン(W-Mo)	4.14.1.a チオシアン酸ナトリウム吸光光度法
	4.14.1.b ICP 発光分光分析法
(鉍さいけい酸質肥料)	
可溶性けい酸(S-SiO ₂)	4.4.1.a ふっ化カリウム法
	4.4.1.d 過塩素酸法
アルカリ分(AL)	4.5.5.a エチレンジアミン四酢酸塩法
	4.5.5.b 可溶性石灰及び可溶性苦土による算出
く溶性苦土(C-MgO)	4.6.3.a フレーム原子吸光法
	4.6.3.b ICP 発光分光分析法

a) 肥料等試験法(2023)の項目番号等

6) 報告された分析結果の評価

(1) ロバスト法による Σ スコアの求め方

まず、全体の値の中央値(Median)を求めた。次に、第1四分位数及び第3四分位数を求め、(a)式により四分位数範囲(IQR)を算出した。

$$IQR = \text{第3四分位数} - \text{第1四分位数} \quad \dots (a)$$

正規四分位数範囲(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。

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

z スコア (z) を (c) 式により算出した。 z スコアは、各試験室の分析結果 (x_i) の Median からの隔たり度合いを示す指標である。

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

(2) z スコアによる評価

データの解析手法として、ISO/IEC 17043 (JIS Q 17043) を用い、各試験室の分析結果の 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

7) 分析結果全体を評価する統計量

各成分の報告された分析結果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) .
- (2) z スコアによる評価が $|z| \leq 2$ (満足), $2 < |z| < 3$ (疑わしい) 及び $|z| \geq 3$ (不満足) となった試験室数及びその割合 (%) .
- (3) 外れ値を棄却しない全データの平均値 (Mean) .
- (4) 全体の値の中央値 (Median) .
- (5) $NIQR$ を標準偏差とみなした Median の拡張不確かさ ($U_{95\%}$) (包含係数: $k=2$) を (d) 式により算出。

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

- (6) 全データの標準偏差 (s) .
- (7) 正規四分位数範囲 ($NIQR$) を (b) 式により算出した。正規分布の場合、 $NIQR$ と s は一致する。
- (8) ロバスト法から求めた相対標準偏差を RSD_{rob} とし、(e) 式により算出した。

$$RSD_{\text{rob}} = NIQR / \text{Median} \times 100 \quad \cdots (e)$$

3. 結果及び考察

1) 試料の均質性確認

2.2)において10試料を2点併行で分析した分析値の総平均値 ($\bar{x}$) 及びその結果についての一元配置分散分析から得られた統計量を用いて算出した併行標準偏差 (s_f) 及び試料間標準偏差 (s_{bb}) を表3に示した。さらに、肥料等試験法附属書Aに示されている室間再現精度の目安 ($CRSD_R$) 及びそれらから算出(式1)した推定室間再現標準偏差 ($\hat{\sigma}_R$) を表3に示した。

均質性の判定は、IUPAC/ISO/AOACの技能試験プロトコルの手順を参考に実施した。まず、分析値の等分

散性を確認するため、分析値について Cochran の検定を実施した。その結果、外れ値は認められなかったため、これらの分析結果について一元配置分散分析を実施し、併行標準偏差 (s_r) 及び試料間標準偏差 (s_{bb}) を求め、(式 2) により併行標準偏差 (s_r) を評価した。次に、IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコルの判定式(式 3)を用いて均質性の判定を行った。その結果、判定式(式 3)を満たしていたことから、分析用試料として妥当な均質性を有していることが確認された。

$$\hat{\sigma}_R = CRSD_R \times \bar{x}/100 \quad \dots (式 1)$$

$$s_r < 0.5\sigma_p = 0.5\hat{\sigma}_R \quad \dots (式 2)$$

$$s_{bb} < 0.3\sigma_p = 0.3\hat{\sigma}_R \quad \dots (式 3)$$

$\hat{\sigma}_R$: 推定室間再現標準偏差

$CRSD_R$: 肥料等試験法に示されている室間再現精度(室間再現相対標準偏差(%))の目安

$\bar{x}$: 総平均値

s_r : 併行標準偏差

σ_p : 妥当性確認を行う目的に適合した標準偏差

s_{bb} : 試料間標準偏差

表 3 均質性確認の結果

肥料の種類	分析成分	試料数 ^{a)} $p(q)$	$\bar{x}$ ^{b)} (%) ^{c)}	$CRSD_R$ ^{d)} (%)	$\hat{\sigma}_R$ ^{e)} (%) ^{c)}	s_{bb} ^{f)} (%) ^{c)}	$0.3\hat{\sigma}_R$ ^{g)} (%) ^{c)}	s_r ^{h)} (%) ^{c)}
鉍さいけい酸質肥料	C-MgO	10(0)	6.00	4	0.24	0.03	0.07	0.04

a) p =外れ値を外した後の試料数、(q)=外れ値となった試料数

b) 外れ値を外した後の総平均値(試料数(p) $\times$ 2点併行分析(n))

c) 質量分率

d) 肥料等試験法附属書Aで示されている室間再現精度(室間再現相対標準偏差)の目安

e) 室間再現精度の目安から算出した推定室間再現標準偏差

f) 試料間標準偏差

g) 均質性の判定(s_{bb} の評価)のためのパラメータ

h) 併行標準偏差

2) 分析結果の解析

参加試験室数及び z スコアによる評価の割合を表 4 に示した。各分析成分の分析結果で「満足 ($|z| \leq 2$)」との評価を受けた試験室の割合は、鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ分が 92 %と最も高く、鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸が 72 %と最も低い割合を示した。また、「不満足 ($|z| \geq 3$)」と評価を受けた試験室の割合は、液状肥料中の水溶性りん酸が 17 %と最も高い結果であった。昨年度は、「満足」と評価された試験室の割合が 74 %～94 %、「不満足」と評価された試験室の割合が 4 %～18 %であった。

2.7) (3)～(8)で求めた分析結果全体を評価する統計量を表 5 に示した。多くの分析成分で平均値は Median とほぼ一致したが、一部の分析成分で差が認められた。一方で、すべての分析成分において、全体の標準偏差 s は $NIQR$ と比較して大きな値を示したが、外れ値の影響によるものと考えられた。

表4 分析成分ごとのzスコアの割合

肥料の種類及び 分析成分	参加試験 室数	z ≦2		2< z <3		z ≧3	
		試験室数	割合 ^{a)} (%)	試験室数	割合 ^{a)} (%)	試験室数	割合 ^{a)} (%)
(液状肥料)							
T-N	107	90	84	8	7	9	8
A-N	109	84	77	12	11	13	12
N-N	99	80	81	9	9	10	10
W-P ₂ O ₅	111	88	79	4	4	19	17
W-K ₂ O	112	90	80	8	7	14	13
W-MgO	107	90	84	6	6	11	10
W-MnO	97	79	81	8	8	10	10
W-Fe	64	57	89	3	5	4	6
W-Cu	70	54	77	9	13	7	10
W-Zn	70	59	84	5	7	6	9
W-Mo	44	40	91	0	0	4	9
(鉍さいけい酸質肥料)							
S-SiO ₂	65	47	72	10	15	8	12
AL	83	76	92	2	2	5	6
S-CaO	74	67	91	2	3	5	7
S-MgO	74	63	85	4	5	7	9
C-MgO	86	70	81	6	7	10	12

a) 試験室数／参加試験室数×100(小数点第1位を四捨五入)

表5 分析結果の統計量

分析成分	試験 室数	Mean ^{a)} (%) ^{g)}	Median ^{b)} (%) ^{g)}	$U_{95\%}$ ^{c)} (%) ^{g)}	s ^{d)} (%) ^{g)}	$NIQR$ ^{e)} (%) ^{g)}	RSD_{rob} ^{f)} (%)
(液状肥料)							
T-N	107	6.43	6.36	0.05	0.76	0.24	3.8
A-N	109	3.25	3.22	0.01	0.21	0.06	1.8
N-N	99	3.25	3.20	0.04	0.67	0.19	6.0
W-P ₂ O ₅	111	4.05	4.07	0.01	0.26	0.05	1.3
W-K ₂ O	112	3.21	3.20	0.02	0.28	0.08	2.6
W-MgO	107	1.17	1.16	0.01	0.14	0.04	3.2
W-MnO	97	0.316	0.320	0.002	0.032	0.012	3.7
W-Fe	64	0.185	0.188	0.003	0.017	0.011	5.6
W-Cu	70	0.0534	0.0530	0.0004	0.0058	0.0015	2.8
W-Zn	70	0.0718	0.0716	0.0005	0.0070	0.0019	2.6
W-Mo	44	0.201	0.198	0.003	0.027	0.011	5.3
(鉍さいけい酸質肥料)							
S-SiO ₂	65	33.52	33.57	0.13	1.43	0.53	1.6
AL	83	50.20	50.80	0.27	2.87	1.24	2.4
S-CaO	74	41.59	42.17	0.27	2.83	1.15	2.7
S-MgO	74	6.13	6.15	0.04	0.29	0.15	2.5
C-MgO	86	6.08	6.05	0.03	0.41	0.15	2.5

a) 全体の平均値(報告桁数)

e) 正規四分位数範囲

b) 全体の中央値(報告桁数)

f) ロバスト相対標準偏差($NIQR/Median$ を%表示したもの)

c) 全体の中央値の不確かさ

d) 全体の標準偏差

g) 質量分率

3) 分析結果の傾向

同一の試験室において報告された異なる成分の分析結果のうち、同一試料において同様の抽出方法で異なる成分(液状肥料中の W-P₂O₅ と W-K₂O 等)の z スコアの関係を図 1 に、異なる抽出方法で同一の測定方法の成分(鉍さいけい酸質肥料中の S-MgO と C-MgO)の z スコアの関係を図 2 に示した。

さらに、 z スコアが同じ値となる点線を書き加えた。この直線に平行方向にプロットの分布が認められた場合は抽出方法又は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。図 1-5 で示したとおり、鉍さいけい酸質肥料中の S-CaO と S-MgO において、一部の結果について、点線と併行にプロットの分布が認められた。その他は測定において単発的に偏りが生じている試験室があったものの、系統的な偏りは認められなかった。なお、極端に外れたデータを表示すると、大多数のプロットの傾向を視認できなくなるため、表示範囲を z スコア 20 以内としたが、それを超えるデータにおいても系統的な偏りは認められなかった。

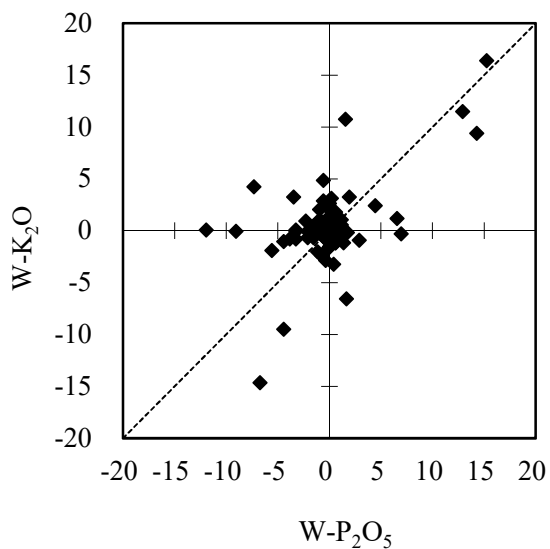


図1-1 液状肥料中のW-P₂O₅－
W-K₂Oのzスコアの関係

◆ 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)

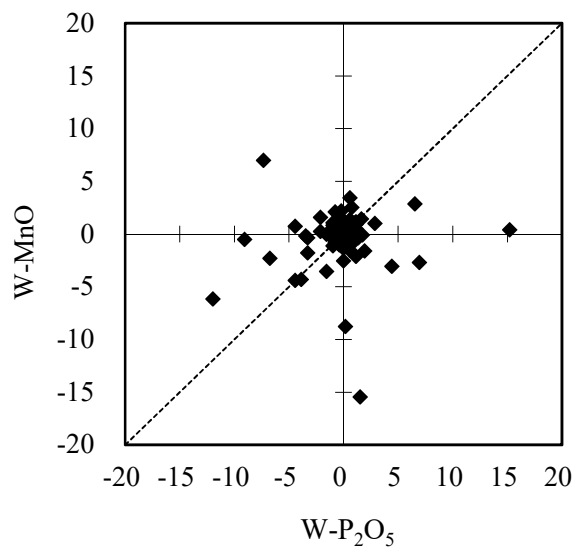


図1-2 液状肥料中のW-P₂O₅－
W-MnOのzスコアの関係

◆ 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)

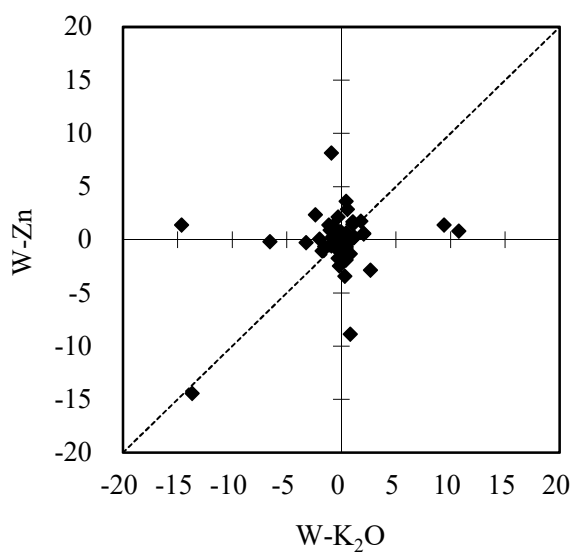


図1-3 液状肥料中のW-K₂O－
W-Znのzスコアの関係

◆ 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)

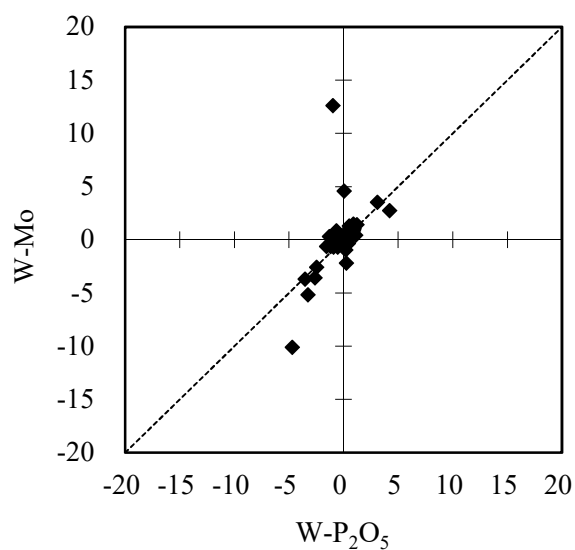


図1-4 液状肥料中のW-P₂O₅－
W-Moのzスコアの関係

◆ 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)

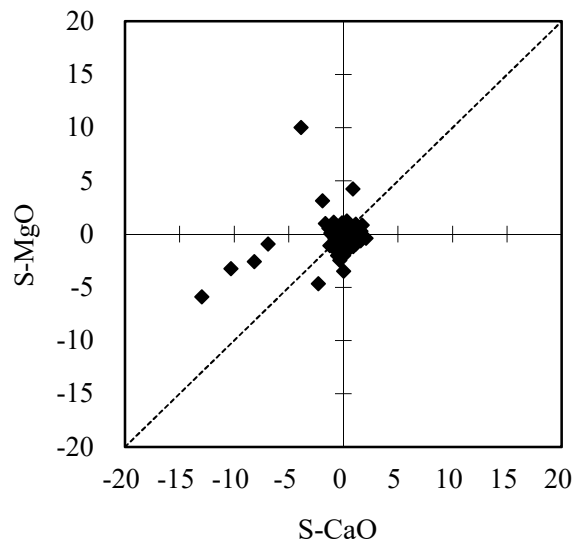


図1-5 鉍さいけい酸質肥料中の
S-CaO－S-MgOのzスコアの関係

◆ 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)

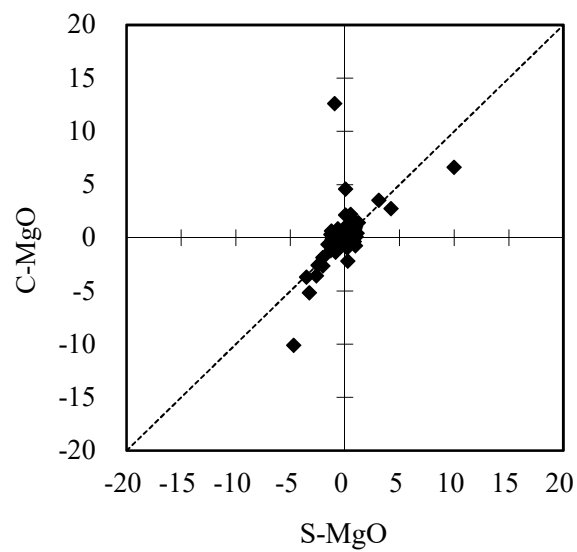


図2 鉍さいけい酸質肥料中の
S-MgO－C-MgOのzスコアの関係

◆ 同一試験室におけるzスコアのプロット

----- 線形 (zスコアが同じ値を示す直線)

4) 分析成分別の分析結果の評価

(1) 液状肥料中の窒素全量(T-N)

107 試験室が参加し、38 試験室がデバルダ合金－蒸留法(硝酸性窒素におけるデバルタ合金－蒸留法を用い、アンモニア性窒素の量を差し引かず算出)、27 試験室がデバルダ合金－ケルダール法、13 試験室が燃焼法、20 試験室がアンモニア性窒素と硝酸性窒素をそれぞれ異なる試験法によって測定した値を基にした算出、9 試験室がその他の方法を用いた。報告された分析値の Median は 6.36 %、*NIQR* は 0.24 %、平均値は 6.43 %であった。90 試験室が「満足」であり、9 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうちデバルダ合金－ケルダール法が 1 試験室、デバルダ合金－蒸留法が 4 試験室、その他の方法が 1 試験室、アンモニア性窒素と硝酸性窒素の算出が 1 試験室であった。

| $t| \geq 3$ の分析値を除外後に、デバルダ合金－蒸留法、デバルダ合金－ケルダール法及び燃焼法の 3 方法について、Steel-Dwass 法を用いた多重比較検定を行ったところ、いずれも有意水準 5 %で有意差は認められなかった。

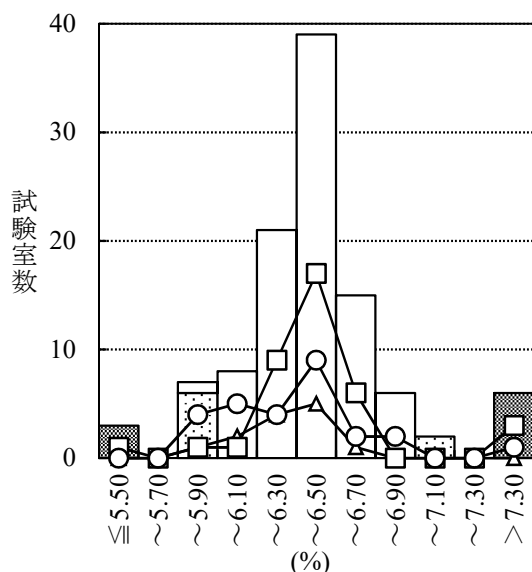


図3-1 液状肥料中の窒素全量

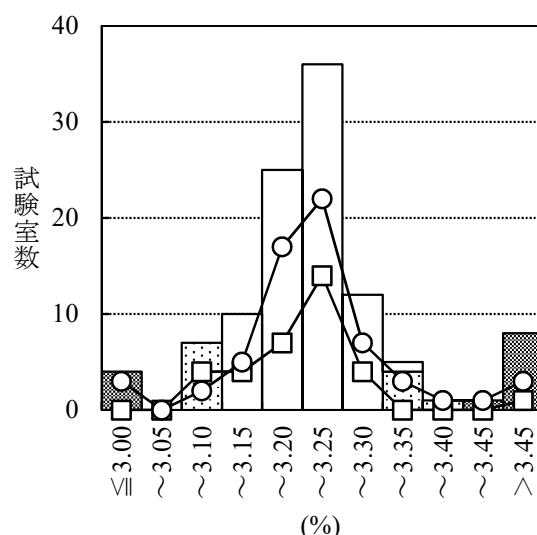
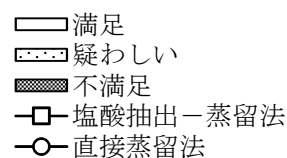


図3-2 液状肥料中のアンモニア性窒素

(2) 液状肥料中のアンモニア性窒素(A-N)

109 試験室が参加し、34 試験室が塩酸抽出液－蒸留法、64 試験室が直接蒸留法、6 試験室がホルムアルデヒド法、5 試験室がその他の方法を用いた。報告された分析値の Median は 3.22 %、*NIQR* は 0.06 %、平均値は 3.25 %であった。84 試験室が「満足」であり、13 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、1 試験室が塩酸抽出液－蒸留法、7 試験室が直接蒸留法、3 試験室がホルムアルデヒド法、2 試験室がその他の方法であった。

| $t| \geq 3$ の分析値を除外後に、塩酸抽出液－蒸留法及び直接蒸留法の 2 方法間について分析値の平均値の差による検定(*t*-検定)を行ったところ、有意水準 5 %で有意に差が認められなかった。



(3) 液状肥料中の硝酸性窒素(N-N)

99 試験室が参加し、49 試験室がデバルダ合金－蒸留法、12 試験室がデバルダ合金－ケルダール法(窒素全量におけるデバルタ合金－ケルダール法を用い、アンモニア性窒素を差し引いて算出)、25 試験室がフェノール硫酸法、6 試験室がその他の方法、7 試験室がデバルダ合金－ケルダール法以外の方法により窒素全量からアンモニア性窒素を差し引いた算出値を用いた。報告された分析成績の Median は 3.20 %, *NIQR* は 0.19 %, 平均値は 3.25 %であった。80 試験室が「満足」であり、10 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、5 試験室はデバルダ合金－蒸留法、4 試験室がデバルダ合金－ケルダール法、1 試験室が連続流れ分析法であった。

| ≥ 3 の分析値を除外後に、デバルダ合金－蒸留法、デバルダ合金－ケルダール法及びフェノール硫酸法の 3 方法について、Steel-Dwass 法を用いた多重比較検定を行ったところ、いずれも有意水準 5 %で有意差は認められなかった。

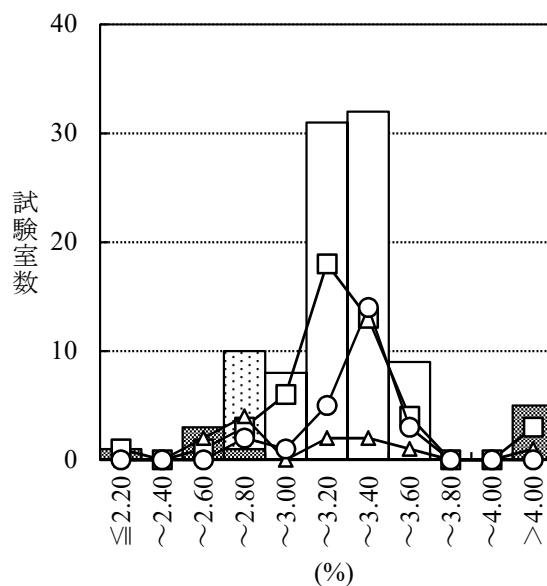


図3-3 液状肥料中の硝酸性窒素

□ 満足
 疑わしい
 ▨ 不満足
 □ デバルダ合金-蒸留法
 △ デバルダ合金-ケルダール法
 ○ フェノール硫酸法

(4) 液状肥料中の水溶性りん酸(W-P₂O₅)

111 試験室が参加し、98 試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法(脱色なし)、9 試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法(脱色あり)、4 試験室が ICP 発光分光分析法(ICP-OES 法)を用いた。報告された分析値の Median は 4.07 %, *NIQR* は 0.05 %, 平均値は 4.05 %であった。88 試験室は「満足」であり、19 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、13 試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法(脱色なし)、4 試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法(脱色あり)、2 試験室が ICP-OES 法であった。

また、バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法における脱色の有無について分析値の平均値の差による検定(*t*-検定)を行ったところ、有意水準 5 %で有意な差は認められなかった。

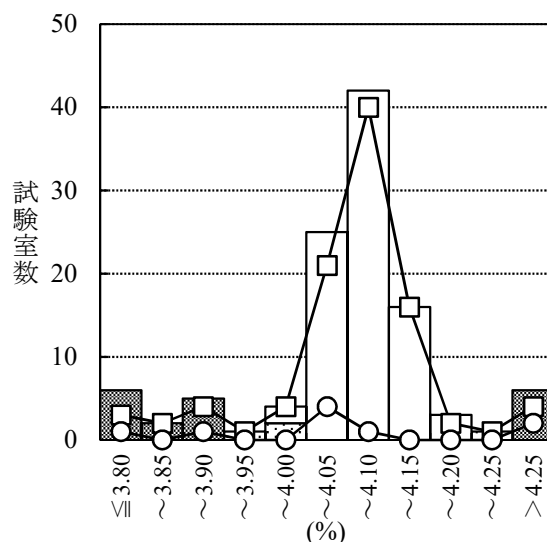


図3-4 液状肥料中の水溶性りん酸

□ 満足
 疑わしい
 ▨ 不満足
 □ バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法 (脱色なし)
 ○ バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法 (脱色あり)

(5) 液状肥料中の水溶性加里 (W-K₂O)

112 試験室が参加し, 84 試験室がフレイム原子吸光法, 21 試験室がフレイム光度法, 5 試験室が ICP-OES 法, 2 試験室がテトラフェニルホウ酸ナトリウム容量法を用いた. 報告された分析値の Median は 3.20 %, NIQR は 0.08 %, 平均値は 3.21 %であった. 90 試験室が「満足」であり, 14 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の評価のうち, 8 試験室がフレイム原子吸光法, 3 試験室はフレイム光度法, 3 試験室が ICP-OES 法であった.

| ≥ 3 の分析値を除外後に, フレイム原子吸光法及びフレイム光度法の 2 方法間について分析値の平均値の差による検定(*t*-検定)を行ったところ, 有意水準 5 %で有意な差は認められなかった.

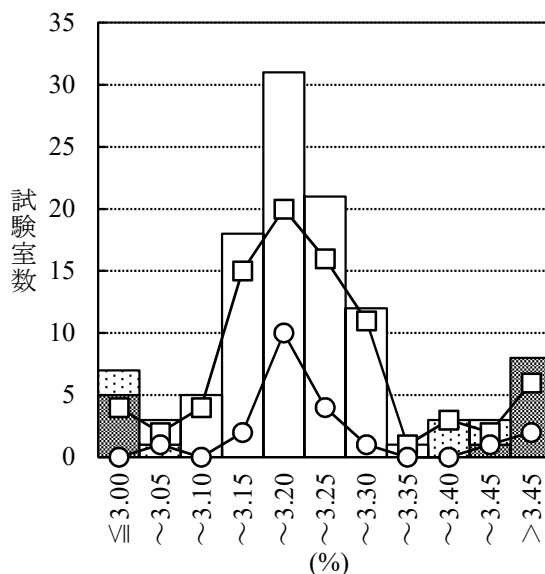


図3-5 液状肥料中の水溶性加里

□ 満足
 □ 疑わしい
 ▨ 不満足
 □ フレイム原子吸光法
 ○ フレイム光度法

(6) 液状肥料中の水溶性苦土 (W-MgO)

107 試験室が参加し, 97 試験室がフレイム原子吸光法, 8 試験室が ICP-OES 法, 2 試験室が EDTA 法を用いた. 報告された分析値の Median は 1.16 %, NIQR は 0.04 %, 平均値は 1.17 %であった. 90 試験室は「満足」であり, 11 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の評価のうち, 7 試験室がフレイム原子吸光法, 2 試験室が ICP-OES 法, 2 試験室が EDTA 法であった.

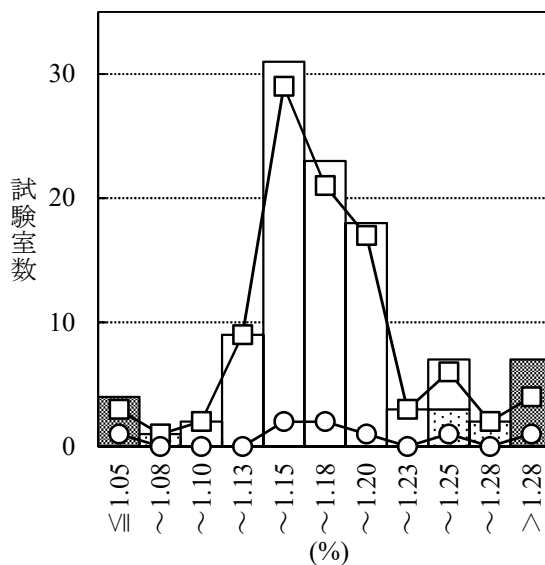


図3-6 液状肥料中の水溶性苦土

□ 満足
 □ 疑わしい
 ▨ 不満足
 □ フレイム原子吸光法
 ○ ICP発光分光分析法

(7) 液状肥料中の水溶性マンガン(W-MnO)

97 試験室が参加し, 82 試験室がフレイム原子吸光法, 13 試験室が ICP-OES 法, 2 試験室が過ヨウ素酸カリウム法を用いた. 報告された分析値の Median は 0.320%, *NIQR* は 0.012 %, 平均値は 0.316 %であった. 79 試験室は「満足」であり, 10 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の評価のうち, 7 試験室がフレイム原子吸光法, 3 試験室が ICP-OES 法であった.

| ≥ 3 の分析値を除外後に, フレイム原子吸光法及び ICP-OES 法の 2 方法間について分析値の平均値の差による検定(*t*-検定)を行ったところ, 有意水準 5 %で有意な差は認められなかった.

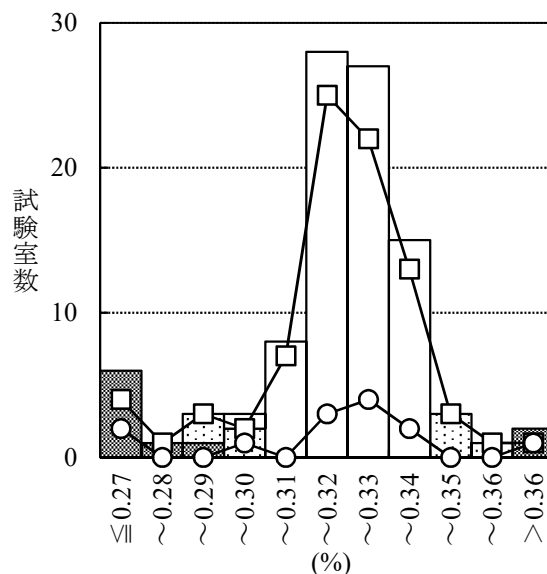


図3-7 液状肥料中の水溶性マンガン

□ 満足
 □ 疑わしい
 ▨ 不満足
 □ フレイム原子吸光法
 ○ ICP発光分光分析法

(8) 液状肥料中の水溶性鉄(W-Fe)

64 試験室が参加し, 51 試験室がフレイム原子吸光法, 13 試験室が ICP-OES 法を用いた. 報告された分析値の Median は 0.188%, *NIQR* は 0.011 %, 平均値は 0.185 %であった. 57 試験室は「満足」であり, 4 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の評価のうち, 3 試験室がフレイム原子吸光法, 1 試験室が ICP-OES 法であった.

| ≥ 3 の分析値を除外後に, フレイム原子吸光法及び ICP-OES 法の 2 方法間について分析値の平均値の差による検定(*t*-検定)を行ったところ, 有意水準 5 %で有意に差が認められ, ICP-OES 法の分析成績が有意に高かった.

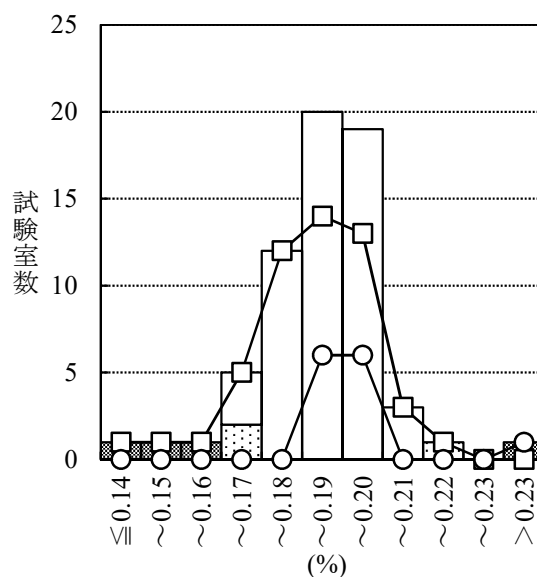


図3-8 液状肥料中の水溶性鉄

□ 満足
 □ 疑わしい
 ▨ 不満足
 □ フレイム原子吸光法
 ○ ICP発光分光分析法

(9) 液状肥料中の水溶性銅(W-Cu)

70 試験室が参加し, 57 試験室がフレイム原子吸光法, 13 試験室が ICP-OES 法を用いた. 報告された分析値の Median は 0.0530 %, *NIQR* は 0.0015 %, 平均値は 0.0534 % であった. 54 試験室は「満足」であり, 7 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の評価のうち, 4 試験室がフレイム原子吸光法, 3 試験室が ICP-OES 法であった.

$|t| \geq 3$ の分析値を除外後に, フレイム原子吸光法及び ICP-OES 法の 2 方法間について分析値の平均値の差による検定 (*t*-検定)を行ったところ, 有意水準 5 % で有意な差は認められなかった.

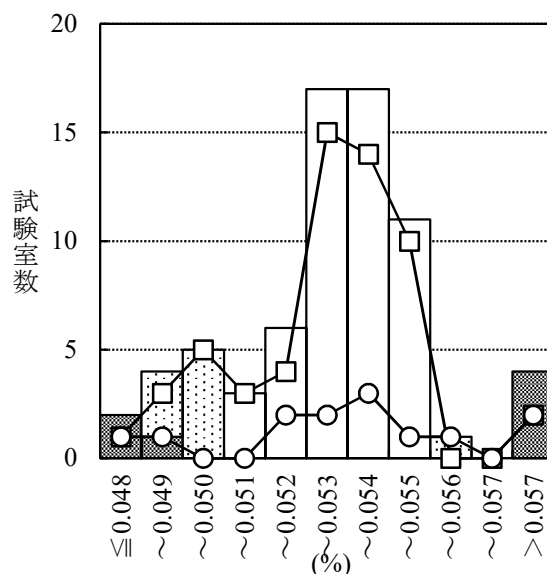


図3-9 液状肥料中の水溶性銅

□ 満足
 □ 疑わしい
 ■ 不満足
 □ フレイム原子吸光法
 ○ ICP発光分光分析法

(10) 液状肥料中の水溶性亜鉛(W-Zn)

70 試験室が参加し, 57 試験室がフレイム原子吸光法, 13 試験室が ICP-OES 法を用いた. 報告された分析値の Median は 0.0716 %, *NIQR* は 0.0019 %, 平均値は 0.0718 % であった. 59 試験室は「満足」であり, 6 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の評価のうち, 3 試験室がフレイム原子吸光法, 3 試験室が ICP-OES 法であった.

$|t| \geq 3$ の分析値を除外後に, フレイム原子吸光法及び ICP-OES 法の 2 方法間について分析値の平均値の差による検定 (*t*-検定)を行ったところ, 有意水準 5 % で有意な差は認められなかった.

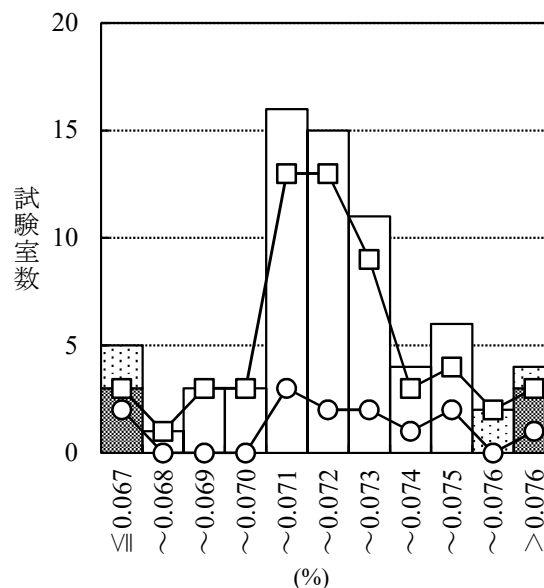


図3-10 液状肥料中の水溶性亜鉛

□ 満足
 □ 疑わしい
 ■ 不満足
 □ フレイム原子吸光法
 ○ ICP発光分光分析法

(11) 液状肥料中の水溶性モリブデン(W-Mo)

44 試験室が参加し、27 試験室がチオシアン酸ナトリウム吸光光度法、17 試験室が ICP-OES 法を用いた。報告された分析値の Median は 0.198 %, *NIQR* は 0.011 %, 平均値は 0.201 %であった。40 試験室は「満足」であり、4 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、1 試験室がチオシアン酸ナトリウム吸光光度法、3 試験室が ICP-OES 法であった。

$|t| \geq 3$ の分析値を除外後に、チオシアン酸ナトリウム吸光光度法及び ICP-OES 法の 2 方法間について分析値の平均値の差による検定 (*t*-検定)を行ったところ、有意水準 5 %で有意に差が認められ、チオシアン酸ナトリウム吸光光度法の分析成績が有意に高かった。

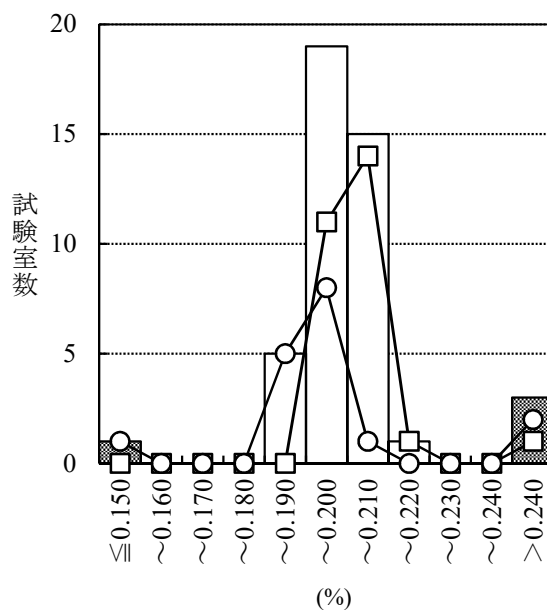


図3-11 液状肥料中の水溶性モリブデン

□ 満足
 □ 疑わしい
 ▨ 不満足
 □ チオシアン酸ナトリウム吸光光度法
 ○ ICP発光分光分析法

(12) 鉬さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)

65 試験室が参加し、46 試験室がふっ化カリウム法、18 試験室が過塩素酸法、1 試験室が ICP-OES 法を用いた。報告された分析成績の Median は 33.57 %, *NIQR* は 0.53 %, 平均値は 33.52 %であった。47 試験室は「満足」であり、8 試験室が「不満足」であった。「不満足」の評価のうち、3 試験室がふっ化カリウム法、5 試験室が過塩素酸法であった。

$|t| \geq 3$ の分析値を除外後に、ふっ化カリウム法及び過塩素酸法の 2 方法間について分析値の平均値の差による検定 (*t*-検定)を行ったところ、有意水準 5 %で有意に差が認められ、ふっ化カリウム法の分析成績が有意に高かった。

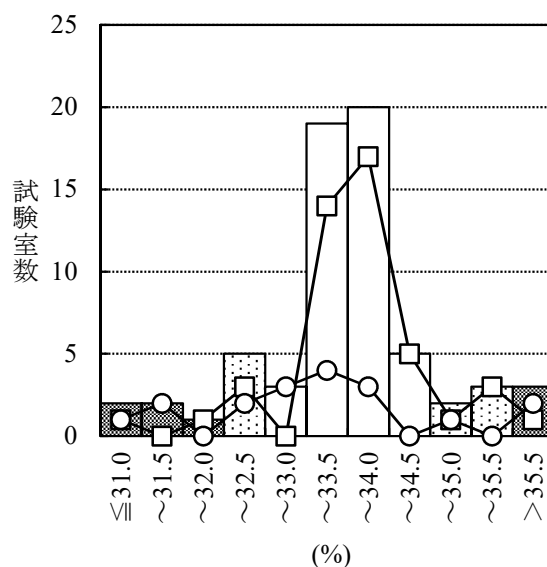


図3-12 鉬さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸

□ 満足
 □ 疑わしい
 ▨ 不満足
 □ ふっ化カリウム法
 ○ 過塩素酸法

(13) 鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ分(AL)

83 試験室が参加し, 10 試験室が EDTA 法, 68 試験室がフレイム原子吸光法, 5 試験室が ICP-OES 法を用いた. 報告された分析成績の Median は 50.80 %, *NIQR* は 1.24 %, 平均値は 50.20 %であった. 76 試験室が「満足」であり, 5 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の評価は, すべてがフレイム原子吸光法であった. EDTA 法及びフレイム原子吸光法による分析成績について平均値の差による検定(*t*-検定)を行ったところ, 有意水準 5 %で有意な差は認められなかった.

アルカリ分の分析成績の報告に際して, 可溶性石灰及び可溶性苦土を測定している試験室からは各成分の分析成績について報告を受けた. 可溶性石灰及び可溶性苦土は 74 試験室から報告があり, 68 試験室がフレイム原子吸光法, 5 試験室が ICP-OES 法を用いた. 可溶性石灰について報告された分析成績の Median は 42.17 %, *NIQR* は 1.15 %, 平均値は 41.59 %であった. 67 試験室が「満足」であり, 5 試験室が「不満足」な結果であった. 可溶性苦土について報告された分析成績の Median は 6.15 %, *NIQR* は 0.15 %, 平均値は 6.13 %であった. 63 試験室は「満足」であり, 7 試験室が「不満足」な結果であった.

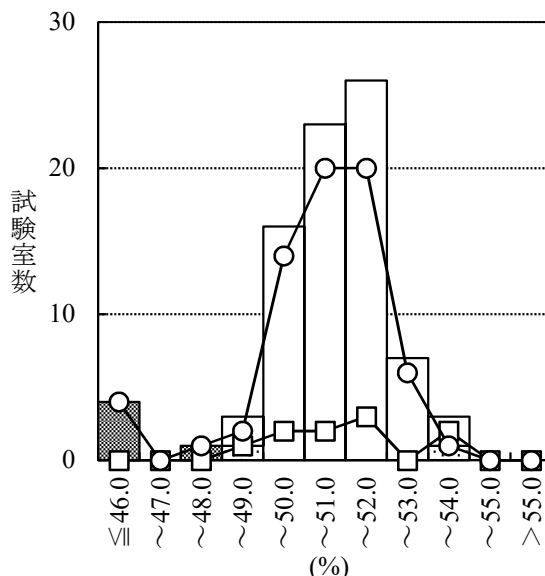


図3-13 鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ分

満足
疑わしい
不満足
エチレンジアミン四酢酸塩法
フレイム原子吸光法

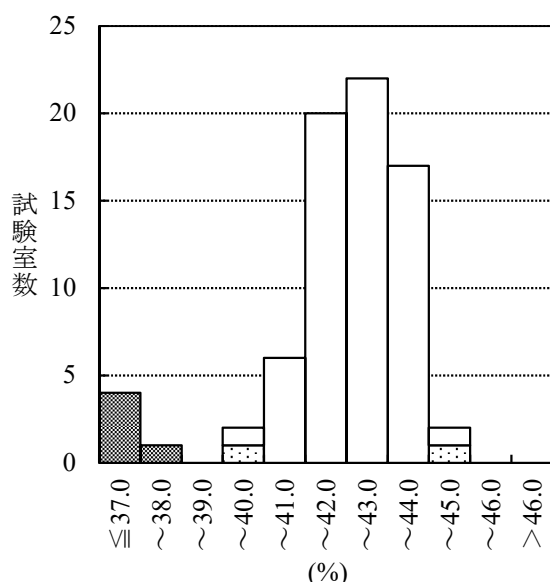


図3-14 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性石灰

満足
疑わしい
不満足

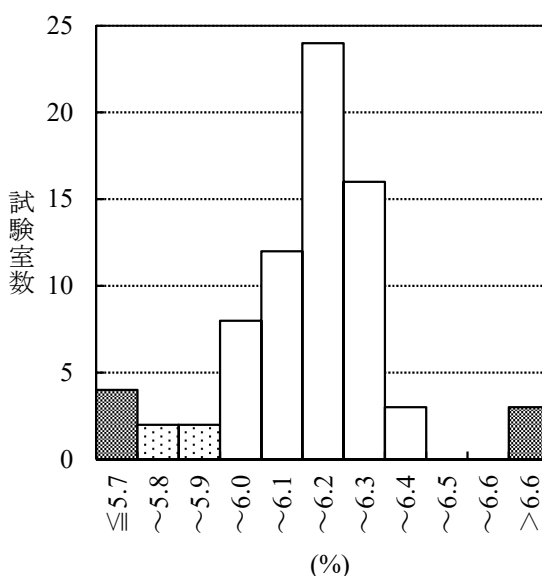


図3-15 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性苦土

満足
疑わしい
不満足

(14) 鉬さいけい酸質肥料中のく溶性苦土(C-MgO)

86 試験室が参加し, 78 試験室がフレイム原子吸光法, 6 試験室が ICP-OES 法, 2 試験室が EDTA 法を用いた. 報告された分析成績の Median は 6.05 %, NIQR は 0.15 %, 平均値は 6.08 %であった. 70 試験室は「満足」であり, 10 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の評価のうち, 8 試験室がフレイム原子吸光法, 1 試験室が ICP-OES 法, 1 試験室が EDTA 法であった.

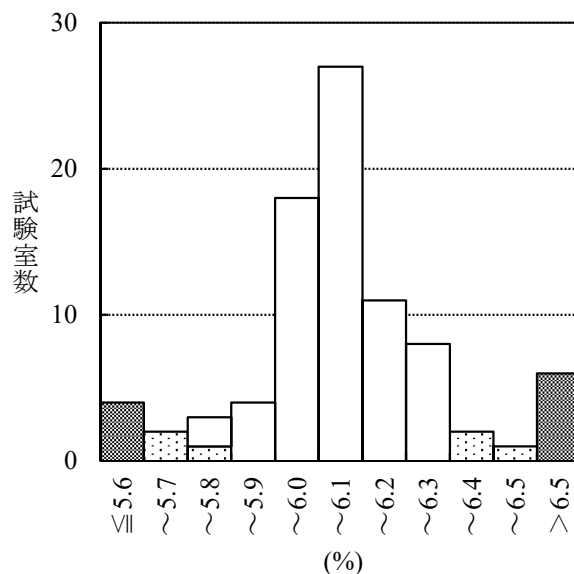


図3-16 鉬さいけい酸質肥料中のく溶性苦土

□ 満足
 □ 疑わしい
 ▨ 不満足

5) 分析法の比較

8 試験室以上が採用した ($|z| \geq 3$ の分析値を除く) 分析法ごとの Median, Median の信頼区間等について表 6 に示す. 水溶性鉄のフレイム原子吸光法と ICP-OES 法, 水溶性モリブデンのチアオシアン酸ナトリウム吸光光度法と ICP-OES 法, 可溶性けい酸のふっ化カリウム法と過塩素酸法のそれぞれの分析値において平均値の差による検定 (t -検定) を行ったところ, 3. 4) に記載したとおり, 有意水準 5 % で有意差が認められた. 有意差が認められた分析法ごとの 95 % 信頼区間を比較すると, 水溶性モリブデン及び可溶性けい酸の 95 % 信頼区間に重なりが認められなかったが, 水溶性鉄のフレイム原子吸光法と ICP-OES 法は重なりが認められた. また, 分析法ごとの RSD_{rob} は硝酸性窒素のデバルタ合金-ケルダール法を除いたいずれの分析成分も肥料等試験法附属書 A に示されている精度の許容範囲 ($2 \times CRSD_R$) 内であった.

表6 各分析方法の統計解析結果 (|t| ≥ 3 (不満足) を除く)

肥料の種類及び 分析成分	分析方法	参加試験 室数	分析方法採用 試験室数内訳	t ≥3を除く 試験室数	Mean			Median	Medianの 95%信頼区間		NIQR	RSD _{rob} ^{b)} 2*CRSD _R ^{a)}		
					試験室数				Mean	Median		95%信頼区間 (%) ^{a)}	RSD _{rob} ^{b)} (%)	2*CRSD _R ^{a)} (%)
液状肥料														
窒素全量	燃焼法		13	13	6.27	6.27	6.27	6.18	~	6.36	0.17	2.7	16	
	デバルダ合金-ケルダール法	107	27	26	6.23	6.31	6.31	6.20	~	6.42	0.28	4.4	8	
	デバルダ合金-蒸留法		38	34	6.35	6.34	6.34	6.29	~	6.39	0.15	2.4	8	
アンモニウム性窒素	塩酸抽出液-蒸留法	109	34	33	3.20	3.21	3.21	3.19	~	3.23	0.06	1.9	8	
	直接蒸留法		64	57	3.24	3.22	3.22	3.21	~	3.23	0.05	1.6	8	
	デバルダ合金-蒸留法		49	44	3.15	3.16	3.16	3.12	~	3.20	0.14	4.4	8	
硝酸性窒素	デバルダ合金-ケルダール法	99	12	8	3.08	3.13	3.13	2.85	~	3.41	0.40	12.8	8	
	フェノール硫酸法		25	25	3.22	3.25	3.25	3.17	~	3.33	0.19	5.8	8	
	バナドモリブデン酸アンモニウム法(脱色なし)	111	98	85	4.07	4.07	4.07	4.06	~	4.08	0.04	0.9	8	
水溶性りん酸	フレーム原子吸光法	112	84	76	3.20	3.20	3.20	3.18	~	3.21	0.08	2.4	8	
	フレーム光度法		21	18	3.19	3.19	3.19	3.18	~	3.20	0.03	1.0	8	
	フレーム原子吸光法	107	97	90	1.16	1.16	1.16	1.15	~	1.17	0.03	2.6	8	
水溶性マンガン	フレーム原子吸光法		82	75	0.322	0.321	0.321	0.319	~	0.323	0.010	3.0	12	
	ICP-OES法	97	13	10	0.321	0.322	0.322	0.318	~	0.326	0.007	2.1	12	
	フレーム原子吸光法		51	48	0.185	0.187	0.187	0.183	~	0.190	0.012	6.3	12	
水溶性鉄	ICP-OES法	64	13	12	0.191	0.191	0.190	0.188	~	0.190	0.002	1.3	12	
	フレーム原子吸光法		57	53	0.0526	0.0530	0.0530	0.0526	~	0.0534	0.0014	2.7	16	
	ICP-OES法	70	13	10	0.0529	0.0529	0.0529	0.0520	~	0.0537	0.0014	2.6	16	
水溶性銅	フレーム原子吸光法		57	54	0.0715	0.0715	0.0715	0.0710	~	0.0719	0.0017	2.3	16	
	ICP-OES法	70	13	10	0.0723	0.0722	0.0722	0.0712	~	0.0731	0.0015	2.1	16	
	チアオシアン酸ナトリウム吸光度法		27	26	0.201	0.203	0.203	0.199	~	0.206	0.008	4.1	12	
水溶性モリブデン	ICP-OES法	44	17	14	0.191	0.191	0.192	0.189	~	0.195	0.005	2.7	12	
錠さいけい酸質肥料														
可溶性けい酸	ふっ化カリウム法		46	43	33.7	33.6	33.6	33.5	~	33.8	0.4	1.1	5	
	過塩素酸法	65	18	13	33.2	33.1	33.1	32.8	~	33.5	0.7	2.0	5	
	EDTA法		10	10	51.0	51.0	51.0	50.2	~	51.7	1.1	2.2	5	
アルカリ分	可溶性石灰		68	63	42.2	42.2	42.2	41.9	~	42.4	1.1	2.6	5	
	可溶性苦土		68	62	6.13	6.16	6.16	6.12	~	6.19	0.14	2.3	8	
	可溶性苦土	86	78	70	6.04	6.03	6.03	5.99	~	6.06	0.13	2.2	8	

a) 質量分率

b) $N/QR/Median \times 100$ (ロバースト法による相対標準偏差)

c) 肥料等試験法附属書Aに示されている精度の許容範囲

6) 肥料等試験法に係るアンケート調査

肥料等試験法について、改良してほしい分析操作や、追加してほしい分析法等、また、共通試料による手合わせ分析についての意見要望等のアンケート調査を行った。各試験室より挙げられた内容については以下のとおりであった。

〈アンケート概要〉

(1) 改良要望のあった分析操作

- 水溶性加里、水溶性苦土の抽出操作の統一化
- 堆肥等の加里全量における炭化操作時間の短縮
- 2時間以上かかる加熱分解や抽出の時間短縮
- バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法における脱色方法の改良
- 可溶性りん酸における抽出工程の改良
- ほう素のアゾメチン H 法における発色時間の検証

(2) 追加要望のあった分析法

- 窒素全量における適用拡大
- フェノール硫酸法以外の硝酸性窒素における適用拡大
- アンモニア性窒素及び硝酸性窒素におけるイオンクロマトグラフ法の追加
- シリカゲル肥料中の可溶性けい酸における過塩素酸法の追加
- アルカリ分における塩酸法の追加
- マンガン全量分析法の追加
- 鉄、銅、亜鉛及びモリブデンにおける可溶性成分の分析法追加
- 可溶性硫黄における塩化バリウム法または ICP-OES 法の追加
- 水溶性コバルト及び水溶性モリブデンにおける固形肥料への適用拡大
- ひ素における水素化物発生 ICP-OES 法の追加
- 尿素性窒素におけるウレアーゼ法のリン酸塩緩衝液抽出方法の追加
- 肥料分析法における簡便な測定法の追加
- AD 可溶有機態窒素 (ADSON) 分析法の追加

(3) 肥料等試験法の記載内容に関する要望

- 色で判断する場合の色見本や画像の作成
- 試料液における分析項目の共有状況について本文に追加
- 使用機器の装置の型式、検量線点数、濃度等の具体的な記述
- 計算式について計算例の記載
- 「少時」「少量」「数滴」等の表現について、具体的記載への変更
- 可溶性けい酸の過塩素酸法における測定の際の加温及び洗浄の具体的時間と温度の記載の追加
- 窒素における滴定法の場合分けの記載の明確化
- 「煮沸」の具体的時間の記載

(4) その他の肥料等試験法に関する要望

- 法改正により様々な肥料を混合できるようになったため、有機物の含有により分析法を区別するのではなく、原料割合等に応じた柔軟性を持たせた分析法の採用
- 可溶性りん酸の分析法における不溶解物と残留物の文言の統一化
- よりわかりやすい肥料等試験法の改正点の記載

4. まとめ

2024 年度肥料の共通試料を用いた分析は、液状肥料 11 成分に 115 試験室、鉍さいけい酸質肥料 3 成分に 90 試験室が参加した。

成分ごとの分析結果をロバスト法による z スコアを用いて評価したところ、「満足 ($|z| \leq 2$)」と評価された試験室の割合は 72 %～92 %、「不満足 ($|z| \geq 3$)」と評価された試験室の割合は 6 %～17 % であった。複数の試験法による報告で、8 試験室以上が採用した方法間について、不満足であった報告値を棄却した後に平均値の差による検定 (t -検定) を行ったところ、水溶性鉄のフレイム原子吸光法と ICP-OES 法、水溶性モリブデンのチアオシアン酸ナトリウム吸光光度法と ICP-OES 法、可溶性けい酸のふっ化カリウム法と過塩素酸法のそれぞれの分析値において有意水準 5 % で有意差が認められた。それ以外の成分においては 2 方法間で有意水準 5 % で有意差は認められなかった。

分析法ごとの RSD_{rob} は、液状肥料の硝酸性窒素のデバルダ合金ーケルダール法を除いたいずれの分析法でも肥料等試験法の精度の許容範囲内であった。

分析を行う上で管理試料を用いた測定値の妥当性確認が重要となるが、肥料の成分は多岐にわたるため、FAMIC で調製している肥料認証標準物質により全ての成分を網羅することは困難な状況である。そのため、今回使用した共同試験用試料を分析実施時の内部品質管理試料として活用することが望まれる。

謝 辞

この共同試験を実施するにあたり、ジェイカムアグリ株式会社黒崎工場及び清水工業株式会社市橋工場には試料の準備、調製及び均質性確認等で多大なご協力を賜りました。関係者各位に深く謝意を表します。

文 献

- 1) ISO/IEC 17025 (2017): “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories” (JIS Q 17025: 2018, 「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」)
- 2) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC): 肥料認証標準物質の配布申請手続き
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub6.html>>
- 3) ISO/IEC 17043 (2010): “Conformity assessment – General requirements for proficiency testing” (JIS Q 17043: 2011, 「適合性評価－技能試験に対する一般要求事項」)
- 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) 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 (2023)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2023.pdf>

Proficiency Test in Fiscal Year 2024

SAKAIDA Satoko¹, ITABASHI Aoi¹, OKUNISHI Manan², NUMAZAKI Kanako³, AMANO Tadao⁴,
KAMIKAWA Takafumi⁵, TANAKA Yudai⁶, AKIMOTO Satono¹ and AMANO Masatake⁷

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Fertilizer and Feed Inspection Department

² FAMIC, Sapporo Regional Center

³ FAMIC, Sendai Regional Center

⁴ (Former) FAMIC, Nagoya Regional Center

⁵ FAMIC, Kobe Regional Center

⁶ FAMIC, Fukuoka Regional Center

⁷ Japan Fertilizer and Feed Inspection Association

A proficiency testing of analytical laboratories was conducted in fiscal year 2024, using liquid fertilizer and silicate slag fertilizer on ISO/IEC 17043, “Conformity assessment—General requirements for proficiency testing”.

Total nitrogen (T-N), ammonium nitrogen (A-N), nitrate nitrogen (N-N), water-soluble phosphorus (W-P₂O₅), water-soluble potassium (W-K₂O), water-soluble magnesia (W-MgO), water-soluble manganese (W-MnO), water-soluble zinc (W-Zn), water-soluble copper (W-Cu), water-soluble iron (W-Fe), and water-molybdenum (W-Mo), were analyzed using a liquid fertilizer sample. Acid-soluble silicon (S-SiO₂), alkalinity (AL) and citric acid-soluble magnesium (C-MgO) were analyzed using a silicate slag fertilizer sample.

Two homogenized samples were sent to the participants. From the 115 participants which received a liquid fertilizer sample, 44-112 results were returned for each analytical component. From the 90 participants which received a silicate slag fertilizer sample, 65-86 results were returned for each analytical component.

Statistical analysis of results was conducted according to the harmonized protocol for proficiency testing, revised cooperatively by the international standardizing organizations IUPAC, ISO and AOAC International (2006). The ratios of the number of *z* scores between -2 and +2 to that of all scores were 72 %-92 % and the results from the satisfactory participants were almost normally distributed.

Key words proficiency test, liquid fertilizer, silicate slag fertilizer, ISO/IEC 17043, *z* score

(Research Report of Fertilizer, **18**, 53-73, 2025)

5 肥料認証標準物質の開発

－FAMIC-B(普通化成肥料)の調製－

大島舞弓¹, 阿部文浩², 佐久間健太³

板橋 葵², 眞鍋典子², 秋元里乃²

キーワード 認証標準物質, 普通化成肥料, 主成分, 有害成分, ISO Guide 31, ISO Guide 35, 共同試験

1. はじめに

FAMIC では, 安全な肥料の流通を確保するために立入検査を実施し, その際に収去した肥料の主成分及び有害成分の分析を実施しているが, これらの分析結果の質の保証が求められている. 従前より, 肥料生産事業場の品質管理室, 生産事業場からの分析依頼を受けた分析機関, 肥料検査機関等の試験室では, 分析結果の質の保証のため, 管理試料又は肥料認証標準物質¹⁾による内部品質管理が日常的に行われ, 更に共通試料を用いた試験室間の技能試験に参加して客観性を担保している. 近年, 国際的な適合性評価の動きが進む中, わが国においても ISO/IEC 17025 (JIS Q17025)²⁾の要求事項を満たした分析結果の信頼性確保が重要視されている.

そこで, ISO/IEC 17025 (JIS Q17025)で推奨される「標準物質の使用」に資するため, 現在, FAMIC においては, 肥料認証標準物質 A(高度化成肥料), 肥料認証標準物質 B(普通化成肥料)及び肥料認証標準物質 C(汚泥発酵肥料)を調製・配付している. その際, 国際的に必要とされる事項を満たすため, 認証標準物質の調製は ISO 17034 (JIS Q 17034)³⁾の「7 技術及び生産に関する要求事項」を参考とし, 結果の解析は ISO Guide 35 (JIS Q 0035)⁴⁾, 認証書による値付け及びラベルの作成は ISO Guide 31 (JIS Q 0031)⁵⁾を参考としている.

2024 年度は新たに肥料認証標準物質 B(FAMIC-B-24)を調製し, その主成分及び有害成分について 15 試験室で共同試験を実施し, 認証値を付与したので, その概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 基材の選定

基材となる肥料には, 硝酸アンモニア石灰肥料, 硫酸アンモニア, リン酸アンモニア, 硫酸加里及び熔成微量要素複合肥料を原料として肥料製造工場で製造された市販の普通化成肥料を選定した.

なお, 基材となる肥料は, 普通肥料の公定規格に規定されている化成肥料であって, 窒素, リン酸及び加里をそれぞれ質量分率 7 %程度含有することを予め確認のうえ選定した. 加えて, 業界からの要望を受け, これまで FAMIC で作製した肥料認証標準物質では認証されていない硝酸性窒素の成分を含有しているものを選定した.

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 (現)有害物質等分析調査統括チーム

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)仙台センター

2) 肥料認証標準物質候補の調製

基材となる肥料は購入後、超遠心粉砕機で目開き 500 μm のふるいを通すまで粉砕した。粉砕後は、均質となるよう十分混合し、褐色ガラス瓶に約 150 g ずつ小分けし、密封した試料を 400 本調製した。

3) 分析成分

肥料の品質の確保等に関する法律⁶⁾により当該肥料の保証票に記載されている保証成分であるアンモニア性窒素 (A-N)、硝酸性窒素 (N-N)、可溶性りん酸 (S- P_2O_5)、水溶性りん酸 (W- P_2O_5)、水溶性加里 (W- K_2O) に加え、化成肥料の公定規格で許容基準が定められている有害成分の内、調製時に含有を確認したヒ素 (As)、カドミウム (Cd)、ニッケル (Ni)、クロム (Cr) の計 9 成分を分析成分とした。

肥料の品質の確保等に関する法律では、肥料の品質を確保するため、肥料の生産・販売にあたって成分含有濃度や原材料等、消費者が品質を判別するために必要な情報を保証票に記載することを義務付けている。保証票に記載すべき成分含有濃度は有姿濃度で記載することになっていることから FAMIC で作製する肥料認証標準物質の認証値は有姿濃度としている。一方で、認証値の変動を確認するためには水分濃度の変動も把握する必要があることから水分も分析成分に含めた。なお、水分は FAMIC 内の 6 試験室で共同試験を行った。

4) 分析法

各成分の分析法は、肥料等試験法⁷⁾により実施した (表 1)。

肥料等試験法では 1 成分に対し複数の分析法が定められており、共同試験を実施する際には、水分、アンモニア性窒素及びクロム以外は複数の分析法を採用した。

表 1 肥料認証標準物質候補 B の分析成分及び分析法

成分	項目番号 ^{a)}	分析法の概要	
		試料溶液調製方法等	測定法
水分	3.1.a	—	乾燥器による乾燥減量法 ^{b)}
アンモニア性窒素 (A-N)	4.1.2.a	—	蒸留法—中和滴定
硝酸性窒素 (N-N)	4.1.3.a	—	デバルダ合金蒸留法—中和滴定
	4.1.3.c		フェノール硫酸法
可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)	4.2.2.a	水抽出／ペーテルマンくえん 酸塩溶液抽出	バナドモリブデン酸アンモニウム 吸光光度法
	4.2.2.c		ICP発光分光分析法
水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)	4.2.4.a	水抽出	バナドモリブデン酸アンモニウム 吸光光度法
	4.2.4.d		ICP発光分光分析法
水溶性加里 (W-K ₂ O)	4.3.3.a	水抽出	フレイム原子吸光法 又は フレイム光度法
	4.3.3.d		ICP発光分光分析法
ひ素 (As)	5.2.a	硫酸-硝酸-過塩素酸分解	水素化物発生原子吸光法
	5.2.b		ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法
カドミウム (Cd)	5.3.a	灰化-王水分解	フレイム原子吸光法
	5.3.e		ICP発光分光分析法
ニッケル (Ni)	5.4.a	灰化-王水分解	フレイム原子吸光法
	5.4.e		ICP発光分光分析法
クロム (Cr)	5.5.c	硫酸-硝酸-過塩素酸分解	フレイム原子吸光法

a) 肥料等試験法 (2024) の試験項目番号
b) 乾燥温度: 130 °C±2 °C, 乾燥時間: 恒量に達するまで

5) 均質性確認

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル⁸⁾に従い, 肥料認証標準物質候補 B (400 本) から乱数によりランダムに 10 本を抜き取って均質性確認用の試料とし, 各試料について 2 点併行で分析を行った. また, 分析の順番についても乱数によりランダムにした.

6) 共同試験

国内における肥料製造事業場及び肥料分析機関から参加者を募集し, 過去に肥料認証標準物質の認証値付与の共同試験に参加した試験室及び肥料品質保全協議会主催の技能試験に参加した試験室のうち, 共同試験の参加に同意が得られた 9 試験室と FAMIC 6 試験室の計 15 試験室により, 令和 6 年 8 月 27 日から 11 月 1 日の期間で共同試験を実施した. 共同試験の試料は, 調製した肥料認証標準物質候補 B から乱数によりランダムに 2 本を抽出して配付し, それぞれについて日を変えて 3 点併行で分析を実施した. 試験結果は有効数字 4 桁目を四捨五入して有効数字 3 桁目までを報告値とした.

- ・共同試験参加試験室 (五十音順)
小野田化学工業株式会社 新潟工場
株式会社環境研究センター
株式会社北陸環境科学研究所

株式会社那須環境技術センター
 公益財団法人 日本肥糧検定協会 関西支部
 公益財団法人 日本肥糧検定協会 本部
 ジェイカムアグリ株式会社 富士工場
 日東エフシー株式会社 製造本部
 日東エフシー株式会社 千葉工場

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

3. 結果及び考察

1) 均質性確認

均質性確認用の試料について、全成分を 2 点併行で分析した総平均値($\bar{x}$)及びその分析値について一元配置分散分析から得られた統計量を用いて算出した併行標準偏差(s_r), 試料間標準偏差(s_{bb})を表 2 に示した。さらに、肥料等試験法附属書 A に示されている室間再現精度の目安($CRSD_R$)及びそれらから算出(式 1)した推定室間再現標準偏差($\hat{\sigma}_R$)を表 2 に示した。なお、算出した各統計量は共同試験の報告値の表示桁となるように四捨五入して表示した。

均質性の判定は、IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル⁸⁾の手順を参考に実施した。まず、分析結果の等分散性を確認するため、Cochran 検定(有意水準上側 5 %)を実施した。その結果、ニッケルの 1 試料の分析値が外れ値と判定され除外した。外れ値除外後の分析結果について、一元配置分散分析を実施し、併行標準偏差(s_r)及び試料間標準偏差(s_{bb})を求めた。併行標準偏差(s_r)を評価したところ、水分を除く全ての試料で判定式(式 2)を満たしていたことから、均質性確認試験に用いた分析法の併行精度に問題はないことが確認された。次に、IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコルの判定式(式 3)を用いて均質性の確認を行った。その結果、水分を除く全ての成分において判定式(式 3)を満たしていたことから、共同試験用試料として妥当な均質性を有していることを確認した。

肥料認証標準物質候補 B の基材として選定した肥料には原料に硫酸アンモニアが使用されていたことから、水分の分析は乾燥器による乾燥減量法によって実施した。乾燥器による乾燥減量法は肥料に含まれる原料によって分析操作が定義されている分析法であり、肥料等試験法の妥当性確認レベルを「試験法の操作が測定項目を定義する分析法で妥当性確認レベルと無関係」としていることから、肥料等試験法附属書 A で示す性能規準が定められていない。従って、性能規準の 1 つである室間再現精度の目安($CRSD_R$)が適用されないため、肥料等試験法における室間再現相対標準偏差の評価をしなかった。

$$\hat{\sigma}_R = CRSD_R \times \bar{x} / 100 \quad \dots (式 1)$$

$$s_r < 0.5\sigma_p = 0.5\hat{\sigma}_R \quad \dots (式 2)$$

$$s_{bb} < 0.3\sigma_p = 0.3\hat{\sigma}_R \quad \dots (式 3)$$

$\hat{\sigma}_R$: 室間再現精度の目安 ($CRSD_R$) から算出した推定室間再現標準偏差

$CRSD_R$: 肥料等試験法に示されている室間再現精度 (室間再現相対標準偏差(%)) の目安

$\bar{x}$: 総平均値

s_r : 併行標準偏差

σ_p : 妥当性確認を行う目的に適合した標準偏差

s_{bb} : 試料間標準偏差

表 2 均質性確認試験の結果

成分	試料数 ^{a)}	$\bar{x}$ ^{b)} (%) ^{c)}	$CRSD_R$ ^{d)} (%)	$\hat{\sigma}_R$ ^{e)} (%) ^{c)}	s_r ^{f)} (%) ^{c)}	$0.5\hat{\sigma}_R$ ^{g)} (%) ^{c)}	s_{bb} ^{h)} (%) ^{c)}	$0.3\hat{\sigma}_R$ ⁱ⁾ (%) ^{c)}
水分	10 (0)	1.38	—	—	0.03	—	0.02	—
アンモニア性窒素 (A-N)	10 (0)	9.81	4	0.39	0.07	0.20	0.04	0.12
硝酸性窒素 (N-N)	10 (0)	4.20	4	0.17	0.06	0.08	0.02	0.05
可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)	10 (0)	5.11	4	0.20	0.06	0.10	0 ^{j)}	0.06
水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)	10 (0)	3.95	4	0.16	0.02	0.08	0 ^{j)}	0.05
水溶性加里 (W-K ₂ O)	10 (0)	8.11	4	0.32	0.06	0.16	0.05	0.10

成分	試料数 ^{a)}	$\bar{x}$ ^{b)} (mg/kg)	$CRSD_R$ ^{d)} (%)	$\hat{\sigma}_R$ ^{e)} (mg/kg)	s_r ^{f)} (mg/kg)	$0.5\hat{\sigma}_R$ ^{g)} (mg/kg)	s_{bb} ^{h)} (mg/kg)	$0.3\hat{\sigma}_R$ ⁱ⁾ (mg/kg)
ひ素 (As)	10 (0)	4.48	16	0.72	0.05	0.36	0 ^{j)}	0.21
カドミウム (Cd)	10 (0)	3.37	16	0.54	0.02	0.27	0.03	0.16
ニッケル (Ni)	9 (1)	6.69	16	1.07	0.10	0.53	0.08	0.32
クロム (Cr)	10 (0)	34.4	11	3.8	1.5	1.9	0 ^{j)}	1.1

a) 外れ値除去後の試料数, () の値は Cochran 検定により外れ値となった試料数

b) 総平均値 (試料数×2点併行分析)

c) 質量分率

d) 肥料等試験法で示されている室間再現精度 (室間再現相対標準偏差) の目安

e) 室間再現精度の目安から算出した推定室間再現標準偏差

f) 併行標準偏差

g) 併行精度 (s_r の評価) のためのパラメータ

h) 試料間標準偏差

i) 均質性の判定 (s_{bb} の評価) のためのパラメータ

j) グループ間分散 < グループ内分散のため、 $s_{bb}^2=0$

2) 共同試験結果及び外れ値検定

各試験室から報告された共同試験の報告値を表 3-1 から 3-3 に示した。同一試験室でも異なる測定法で行った場合には 2 つの結果を記載した。

なお、各成分の報告値については ISO 5725-2 (JIS Z 8402-2)⁹⁾を参考に統計解析することとし、外れ値を検出するために、Cochran 検定及び Grubbs 検定 (Single Grubbs 検定及び Paired Grubbs 検定) を実施し、有意水準 1 % の外れ値を除外した。その結果、アンモニア性窒素では 15 試験室のうち 1 試験室、硝酸性窒素では 15 試験室のうち 1 試験室、可溶性りん酸では 14 試験室のうち 1 試験室、水溶性りん酸では 17 試験室のうち 2 試験室、水溶性加里では 17 試験室のうち 1 試験室、ひ素では 12 試験室のうち 2 試験室、カドミウムでは 14 試験室のうち 1 試験室、ニッケルでは 13 試験室のうち 1 試験室が Cochran 検定より外れ値として判定された。Grubbs 検定で外れ値と判定される試験室はなかった。なお、棄却数は参加試験室の合計 2/9¹⁰⁾までとした。

表 3-1 共同試験結果

試験室 ^{a)}	水分(%) ^{b)}						アンモニア性窒素 (%) ^{b)}					
A	-	-	-	-	-	-	9.97	9.90	9.91	9.90	9.89	9.89
B	1.31	1.36	1.39	1.37	1.28	1.28	9.89	9.93	9.91	9.88	9.91	9.86
C	-	-	-	-	-	-	9.89	9.91	9.93	9.90	9.87	9.86
D	1.56	1.44	1.42	1.35	1.38	1.42	9.75	9.74	9.74	9.80	9.77	9.71
E	-	-	-	-	-	-	9.98	9.99	10.30	9.96	10.20	9.97
F	-	-	-	-	-	-	9.83	9.84	9.86	9.92	9.92	9.88
G	1.13	1.26	1.18	1.21	1.10	1.08	9.66	9.60	9.65	9.72	9.75	9.72
H	-	-	-	-	-	-	9.97	9.94	9.97	9.83	9.88	9.86
I	1.59	1.49	1.58	1.70	1.71	1.70	10.10	10.10	10.10	10.10	10.00	10.10
J	1.61	1.63	1.64	1.64	1.55	1.62	9.71	9.75	9.68	9.77	9.69	9.78
K	-	-	-	-	-	-	9.98	9.85	10.00	9.86	9.52	9.59 ^{c)}
L	-	-	-	-	-	-	9.56	9.66	9.63	9.63	9.65	9.70
M	1.37	1.39	1.42	1.39	1.47	1.40	9.86	9.78	9.79	9.81	9.83	9.79
N	-	-	-	-	-	-	9.69	9.70	9.67	9.70	9.66	9.81
O	-	-	-	-	-	-	9.86	9.94	9.93	9.86	9.84	9.93

試験室 ^{a)}	硝酸性窒素 (%) ^{b)}						可溶性りん酸(%) ^{b)}					
A	4.22	4.28	4.26	4.26	4.28	4.27	5.08	5.06	5.06	5.11	5.09	5.08
B	4.47	4.51	4.44	4.34	4.28	4.30	5.05	5.03	5.00	5.04	5.00	5.03
C	4.11	4.08	4.09	4.15	4.12	4.06	5.03	4.98	5.04	5.04	4.97	4.98
D	4.04	4.15	3.97	3.86	4.01	3.94	4.92	4.91	4.97	5.08	5.06	5.09
E	3.44	3.47	3.40	3.32	3.01	3.28	-	-	-	-	-	-
F	4.17	4.12	4.21	4.12	4.10	4.20	-	-	-	-	-	-
G1 ^{d)}	4.19	4.40	4.47	4.29	3.81	4.87 ^{c)}	5.00	4.99	4.84	5.12	5.07	5.15 ^{c)}
G2 ^{d)}	-	-	-	-	-	-	5.18	5.24	5.10	5.25	5.24	5.25
H	4.12	4.11	4.09	4.20	4.19	4.20	5.11	5.07	5.11	5.11	5.13	5.15
I	4.49	4.50	4.52	4.57	4.56	4.58	4.97	4.95	4.97	5.04	5.01	5.02
J	4.22	4.03	4.03	4.35	4.27	4.30	5.06	5.10	5.07	5.08	5.18	4.99
K	4.01	4.10	4.05	4.00	4.02	3.80	4.97	4.97	4.97	5.02	5.04	5.06
L	3.95	4.05	3.91	3.89	4.00	3.96	4.98	4.99	4.91	4.98	5.01	4.97
M	4.08	4.16	4.17	4.17	4.26	4.20	5.04	5.10	5.05	5.03	5.03	5.00
N	4.02	3.99	4.16	4.29	3.84	4.23	4.95	4.93	4.92	4.94	4.93	4.95
O	4.14	4.13	4.25	4.09	4.20	4.17	4.98	5.00	5.03	4.99	5.03	5.05

a) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

b) 質量分率

c) Cochran検定による外れ値

d) 同一試験室において異なる測定法で実施した結果

表 3-2 共同試験結果

試験室 ^{a)}	水溶性りん酸 (%) ^{b)}						水溶性加里 (%) ^{b)}					
A	3.91	3.90	3.92	3.86	3.87	3.87	8.00	8.00	7.98	8.12	8.08	8.09
B	3.88	3.91	3.90	3.85	3.90	3.91	8.11	8.15	8.14	7.90	8.09	8.08
C	3.78	3.86	3.80	3.82	3.82	3.78	8.15	8.12	8.12	8.16	8.17	8.12
D	3.70	3.66	3.73	3.92	3.89	3.88	8.25	8.22	8.23	8.32	8.18	8.29
E	3.95	3.83	3.89	3.93	3.78	3.84	8.46	8.67	8.51	8.41	8.50	8.45
F	3.88	3.86	3.89	3.86	3.86	3.86	8.12	8.07	8.06	8.05	8.08	8.08
G1 ^{d)}	3.39	3.25	3.12	3.85	3.81	3.79 ^{c)}	7.76	7.80	7.77	7.89	7.98	7.84
G2 ^{d)}	3.70	3.71	3.73	3.74	3.69	3.71	8.21	8.31	8.08	8.05	7.95	7.81
H	3.93	3.93	3.91	3.94	3.90	3.94	8.40	8.07	8.12	8.17	8.06	8.11
I	3.86	3.89	3.84	3.83	3.80	3.82	8.32	8.06	8.19	8.13	8.20	8.21
J1 ^{d)}	3.92	3.92	3.91	3.91	3.89	3.89	8.12	8.15	7.92	8.10	8.31	8.32
J2 ^{d)}	4.03	3.90	4.00	3.47	3.71	3.63 ^{c)}	8.23	8.52	8.53	7.72	7.57	7.97 ^{c)}
K	3.94	3.97	3.94	3.87	3.93	3.87	7.89	7.89	7.96	7.54	7.59	7.53
L	3.83	3.84	3.82	3.79	3.81	3.79	8.16	8.09	8.06	8.06	8.19	8.08
M	3.96	3.95	3.97	3.85	3.93	3.91	7.85	7.89	7.85	8.02	8.11	8.19
N	3.88	3.85	3.91	3.88	3.84	3.84	7.94	7.98	7.99	8.02	8.11	7.95
O	3.86	3.86	3.81	3.85	3.85	3.83	8.07	8.02	8.07	8.06	8.01	8.01

脚注は表3-1を参照

表 3-3 共同試験結果

試験室 ^{a)}	ひ素 (mg/kg)						カドミウム (mg/kg)					
A	5.17	5.18	5.16	5.18	5.25	5.35	3.36	3.36	3.32	3.32	3.28	3.32
B	4.24	4.26	4.14	4.16	4.07	4.14	3.53	3.55	3.51	3.50	3.52	3.50
C	-	-	-	-	-	-	3.51	3.33	3.39	3.41	3.35	3.33
D	4.13	4.00	4.00	4.51	4.34	4.32	3.35	3.41	3.43	3.43	3.48	3.48
E	4.36	4.31	4.39	4.30	4.15	4.43	3.67	3.65	3.65	3.68	3.68	3.68
F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
G1 ^{d)}	4.51	4.54	4.42	4.01	4.18	3.59 ^{c)}	3.80	3.72	3.79	3.42	3.77	3.98
G2 ^{d)}	-	-	-	-	-	-	3.04	3.05	3.03	4.51	4.52	4.51 ^{c)}
H	4.55	4.37	4.46	4.15	4.48	4.24	2.99	2.86	2.79	3.02	3.09	3.07
I	4.86	3.60	4.01	3.47	4.24	3.93 ^{c)}	-	-	-	-	-	-
J	4.51	4.62	4.25	4.68	4.61	4.65	3.47	3.44	3.44	3.69	3.68	3.72
K	4.90	4.92	4.86	5.13	5.21	5.14	3.48	3.50	3.49	3.62	3.62	3.58
L	3.98	3.88	3.78	4.49	4.03	4.20	3.33	3.36	3.37	3.35	3.35	3.31
M	4.37	4.31	4.32	4.46	4.37	4.27	3.42	3.48	3.49	3.26	3.12	3.22
N	-	-	-	-	-	-	3.47	3.45	3.50	3.45	3.49	3.50
O	4.52	4.77	4.29	4.40	4.77	4.19	3.46	3.45	3.38	3.48	3.46	3.42

試験室 ^{a)}	ニッケル (mg/kg)						クロム (mg/kg)					
A	7.72	7.70	7.68	7.76	7.70	7.72	32.9	32.8	32.9	32.9	32.9	32.9
B	7.48	7.48	7.48	7.09	7.04	7.19	32.0	29.9	29.9	31.6	30.7	29.9
C	7.02	7.23	6.88	7.10	7.01	6.87	32.9	30.8	33.6	33.3	31.9	32.2
D	6.62	6.59	6.62	6.91	6.52	6.76	30.0	30.0	30.0	36.2	35.5	36.2
E	7.61	7.64	7.72	8.02	8.17	7.97	33.1	32.9	32.7	33.1	32.3	34.0
F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
G1 ^{d)}	6.62	6.71	6.93	6.81	6.50	6.73	28.8	28.8	27.8	27.9	26.1	24.3
G2 ^{d)}	8.38	8.36	8.19	7.98	7.77	7.93						
H	-	-	-	-	-	-	29.4	33.2	33.2	31.0	31.0	32.8
I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
J	7.17	7.17	7.17	7.59	7.24	7.46	34.0	34.0	34.0	32.5	32.5	31.0
K	6.70	6.59	7.30	6.97	6.63	7.03	29.5	29.2	28.5	31.0	30.5	31.3
L	7.06	7.63	6.55	7.55	6.61	6.30 ^{c)}	35.9	36.9	30.0	34.1	35.3	30.6
M	6.81	7.17	6.87	6.55	6.56	6.58	33.4	36.0	34.7	33.2	34.6	34.6
N	6.46	6.49	6.44	6.47	6.55	6.58	-	-	-	-	-	-
O	7.29	7.37	7.29	7.49	7.39	7.49	32.6	34.2	32.6	38.4	35.9	30.8

脚注は表3-1を参照

3) 共同試験結果の評価

外れ値を除外した共同試験の報告値により算出した平均値, 室内標準偏差(s_W :同一試験室で日を変えて試験を実施していることから日間変動を含む), 室間再現標準偏差(s_R), 室間再現相対標準偏差(RSD_R)及び肥料等試験法における室間再現相対標準偏差の許容範囲($2*CRSD_R$)を表4に示した。

室間再現相対標準偏差(RSD_R)は全ての成分について肥料等試験法における室間再現相対標準偏差の許容範囲($2*CRSD_R$)内であった。乾燥器による乾燥減量法での水分の分析は、**3. 1)**と同じく肥料等試験法における室間再現精度の目安($CRSD_R$)が適用されないことから、室間再現相対標準偏差の評価をしなかった。

表 4 共同試験結果の統計解析

成分	試験室数 ^{a)}	平均値 ^{b)}	s_W ^{c)}	s_R ^{d)}	RSD_R ^{e)}	$2*CRSD_R$ ^{f)}
	(p (q)) ^{g)}	(%) ^{h)}	(%) ^{h)}	(%) ^{h)}	(%)	(%)
水分	6 (0)	1.43	0.06	0.19	13.0	—
アンモニア性窒素 (A-N)	14 (1)	9.85	0.06	0.14	1.5	8
硝酸性窒素 (N-N)	14 (1)	4.11	0.09	0.29	7.0	8
可溶性りん酸 (S- P_2O_5)	13 (1)	5.04	0.04	0.08	1.6	8
水溶性りん酸 (W- P_2O_5)	15 (2)	3.86	0.04	0.07	1.8	8
水溶性加里 (W- K_2O)	16 (1)	8.08	0.11	0.19	2.4	8

成分	試験室数 ^{a)}	平均値 ^{b)}	s_W ^{c)}	s_R ^{d)}	RSD_R ^{e)}	$2*CRSD_R$ ^{f)}
	(p (q)) ^{g)}	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(%)	(%)
ひ素 (As)	10 (2)	4.48	0.16	0.40	8.9	32
カドミウム (Cd)	13 (1)	3.44	0.09	0.21	6.1	32
ニッケル (Ni)	12 (1)	7.18	0.18	0.54	7.5	32
クロム (Cr)	12 (0)	32.2	1.8	2.6	8.1	22

- a) 解析に用いた試験室数

b) 総平均値 (n =試験室数×併行試験数(3)
×試験日数(2))

c) 室内標準偏差(日間変動を含む)

d) 室間再現標準偏差
- e) 室間再現相対標準偏差

f) 肥料等試験法における室間再現相対標準偏差の許容範囲(目安の2倍)

g) p :有効な試験室数 q :棄却された試験室

h) 質量分率

4) 認証値及び不確かさ

ISO Guide 31 (JIS Q 0031)において肥料認証標準物質の認証書の必須内容として要求されている認証値及び不確かさを表 5 に示した。

(1) 拡張不確かさの算出方法

共同試験の総平均値の標準不確かさ(u)は ISO/TS 21748 (JIS Z 8404-1)¹¹⁾に従い、共同試験の室内標準偏差(s_W)、室間再現標準偏差(s_R)、試験室数(p =6~16)及び各試験室での繰返し試験数(n =6)から、(a)式により求めた。平均値の不確かさは、拡張不確かさとし、標準不確かさ(u)を有効数字 1 桁に丸め、それに包含係数(k)を乗じて求め((b)式)、肥料等試験法における定量下限の桁に丸めた。なお、包含係数(k)については正規分布の信頼水準約 95 %に相当する $k=2$ とした。

標準不確かさ(u) =
$$\sqrt{\frac{(s_R^2 - s_W^2) + \frac{s_W^2}{n}}{p}} \quad \cdots (a)$$

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

s_R : 室間再現標準偏差

s_W : 室内標準偏差

n : 共同試験の室内繰返し試験数($n = 6$)

p : 共同試験の試験室数

k : 包含係数($k = 2$)

(2) 認証値の決定方法

全ての成分において、室間再現相対標準偏差(RSD_R)が肥料等試験法における室間再現相対標準偏差の許容範囲($2 \cdot CRSD_R$)内であったことから、9 成分について認証することとし、統計解析により外れ値を除外した平均値を認証値とした(表 5)。また、認証値は肥料等試験法における定量下限の桁に丸めて¹²⁾表示することとした。また、水分については、参考情報(表 6)として提供することとし、認証値の乾物換算値等を表 7 に示した。

表 5 認証書に記載する項目

認証する項目		
成分	認証値 (%) ^{b)}	拡張不確かさ ^{a)} (%) ^{b)}
アンモニア性窒素(A-N)	9.85	0.08
硝酸性窒素(N-N)	4.11	0.14
可溶性りん酸(S-P ₂ O ₅)	5.04	0.04
水溶性りん酸(W-P ₂ O ₅)	3.86	0.04
水溶性加里(W-K ₂ O)	8.08	0.08
認証する項目		
成分	認証値 (mg/kg)	拡張不確かさ ^{a)} (mg/kg)
砒素(As)	4.5	0.2
カドミウム(Cd)	3.4	0.1
ニッケル(Ni)	7.2	0.2
クロム(Cr)	32	1

a) 包含係数($k=2$)

b) 質量分率

表 6 参考値

成分	参考値 (%) ^{b)}	拡張不確かさ ^{a)} (%) ^{b)}
水分	1.4	0.1

a) 包含係数($k=2$)

b) 質量分率

表 7 認証値の室間再現標準偏差、室内標準偏差及び乾物換算値(乾燥器による乾燥減量法)

成分	試験室数 ^{a)} (<i>p</i> (<i>q</i>)) ^{d)}	認証値 (%) ^{e)}	s_w ^{b)} (%) ^{e)}	s_R ^{c)} (%) ^{e)}	認証値の 乾物換算値 (%) ^{e)}
アンモニア性窒素 (A-N)	14 (1)	9.85	0.06	0.14	9.99
硝酸性窒素 (N-N)	14 (1)	4.11	0.09	0.29	4.17
可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)	13 (1)	5.04	0.04	0.08	5.11
水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)	15 (2)	3.86	0.04	0.07	3.91
水溶性加里 (W-K ₂ O)	16 (1)	8.08	0.11	0.19	8.20

成分	試験室数 ^{a)} (<i>p</i> (<i>q</i>)) ^{d)}	認証値 (mg/kg)	s_w ^{b)} (mg/kg)	s_R ^{c)} (mg/kg)	認証値の 乾物換算値 (mg/kg)
砒素 (As)	10 (2)	4.5	0.2	0.4	4.5
カドミウム (Cd)	13 (1)	3.4	0.09	0.2	3.5
ニッケル (Ni)	12 (1)	7.2	0.2	0.5	7.3
クロム (Cr)	12 (0)	32	2	3	33

a) 解析に用いた試験室数

b) 室内標準偏差(日間変動を含む)

c) 室間再現標準偏差

d) *p*:有効な試験室数 *q*:棄却された試験室数

e) 質量分率

5) 有効期間

認証書に記載された条件で保存された場合に限り、認証値は出荷日から2年間有効とした。なお、普通化成肥料を基材とした前ロットのFAMIC-B-14は、長期安定性の評価のための試験結果¹³⁾を踏まえ、認証値の付与から8年10ヶ月間の安定性を確認している。

また、ISO Guide 35 (JIS Q 0035)では、認証標準物質の保管期間中にモニタリングを実施することが望まれていることから、水分を含めた全成分について認証値付与後から5年間はおよそ半年に1度の割合で継続的にモニタリングを実施し、それ以降、安定性に問題のない成分については1年に1度の割合でモニタリングを実施する。また、安定性に問題があった成分については、認証値から参考値にするなどの処置を行うこととしている。

4. まとめ

本年度は肥料認証標準物質として普通化成肥料Bを調製し、その認証値の付与のための共同試験を行い、ISO Guide 35 (JIS Q 0035)を参考に解析し、ISO Guide 31 (JIS Q 0031)の要求事項に基づいて認証書及びラベルを作成した。これらのことについて、肥料等技術検討会肥料認証標準物質調製部会の審議を受け、2025年4月より肥料認証標準物質FAMIC-B-24として販売を開始している。

肥料についての認証標準物質は、国内には他に作製している例がない。また、国外で利用されている肥料認証標準物質はわが国特有の肥料成分及びその分析方法の要求に合致しておらず、輸入規制等により入手も困難である。このような観点から、FAMICが調製し配付している肥料認証標準物質は、わが国における肥料分析の質の保証に大きく貢献している。

文 献

- 1) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC): 肥料認証標準物質の配布申請手続き
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub6.html>>
- 2) ISO/IEC 17025 (2017): “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories” (JIS Q 17025: 2018, 「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」)
- 3) ISO 17034 (2016): “General requirements for the competence of reference material producers” (JIS Q 17034: 2018, 「標準物質生産者の能力に関する一般要求事項」)
- 4) ISO Guide 35 (2017): “Reference materials—Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability” (JIS Q 0035: 2022, 「標準物質—値付け並びに均質性及び安定性の評価に関する手引き」)
- 5) ISO Guide 31 (2015): “Reference materials—Contents of certificates, labels and accompanying documentation” (JIS Q 0031: 2018, 「標準物質—認証書及びラベルの内容」)
- 6) 肥料の品質の確保等に関する法律, 昭和 25 年 5 月 1 日, 法律 127 号, 最終改正令和 5 年 5 月 26 日, 法律第 36 号
- 7) 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 (2024)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikengo/shikengo_2024.pdf>
- 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的方法」)
- 10) Horwitz, W.: Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Collaborative Studies. *Pure & Appl. Chem.*, **60**(6), 855-864 (1988)
- 11) ISO/TS 21748 (2017): “Measurement uncertainty-Part 1: Guidance for the use of repeatability reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation” (JIS Z 8404-1 :2018, 「測定の不確かさ-第 1 部: 測定の不確かさの評価における併行精度, 再現精度及び真度の推定値の利用の指針」)
- 12) ISO 80000-1 (2009): “Quantities and units—Part 1: General” (JIS Z 8401 : 2019, 「数値の丸め方」)
- 13) 神川孝文, 青山恵介, 川口伸司, 増井亮太, 大島舞弓, 秋元里乃: 2023 年度 肥料認証標準物質の開発 — 高度化成肥料 FAMIC-A-17, 普通化成肥料 FAMIC-B-14, 汚泥発酵肥料 FAMIC-C-12-2 及び FAMIC-C-18 の長期安定性評価—, 肥料研究報告, **17**, 148~170 (2024)

**Preparation of Certified Reference Material (CRM) for Determination of Major
Components and Harmful Components :
Low-analysis Compound Fertilizer (FAMIC-B-24)**

OSHIMA Mayu¹, ABE Fumihiko², SAKUMA Kenta³,
ITABASHI Aoi², MANABE Noriko² and AKIMOTO Satono²

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Division of Food Contaminants Analysis

² FAMIC, Fertilizer Inspection Department

³ FAMIC, Sendai Regional Center

Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC) has developed the certified reference material (CRM): low-analysis compound fertilizer (FAMIC-B-24), for analysis of major components and harmful components. FAMIC-B-24 was certified for the contents of ammoniacal nitrogen (A-N), nitrate nitrogen (N-N), citrate-soluble phosphoric acid (S-P₂O₅), water-soluble phosphoric acid (W-P₂O₅), water-soluble potassium (W-K₂O), arsenic (As), cadmium (Cd), nickel (Ni) and chromium (Cr). In addition, it is stated as an information value of moisture content (H₂O).

The certified values and their expanded uncertainties ($k = 2$) were determined by the collaborative study of 15 laboratories. The mean of the quantitation value in the collaborative study was determined as the certified value. In the calculation of the mean, the Cochran test at the one-sided significance level of 1 % and the Grubbs test at the two-sided significance level of 1 % were conducted to exclude outliers.

The CRMs were expected to be useful for the quality assurance and the quality control of the analysis of major components and harmful components in low-analysis compound fertilizer.

Key words certified reference material (CRM), low-analysis compound fertilizer, major component, harmful component, ISO Guide 31, ISO Guide 35, collaborative study

(Research Report of Fertilizer, **18**, 74-86, 2025)

6 2024 年度 肥料認証標準物質の開発

－高度化成肥料 FAMIC-A-17, 普通化成肥料 FAMIC-B-14 及び
汚泥発酵肥料 FAMIC-C-21 の長期安定性評価－

増井亮太¹, 神川孝文², 青山恵介²,
川口伸司³, 大島舞弓⁴, 秋元里乃⁵

キーワード 認証標準物質, 肥料, 主成分, 有害成分, ISO Guide 35, 長期安定性

1. はじめに

安全な肥料の流通を確保するために, FAMIC は肥料の品質の確保等に関する法律第 30 条の 2¹⁾に基づき立入検査を行っている. 立入検査において収去した肥料の分析結果については, 品質管理による信頼性の保証への取り組みを通じて, 分析結果の妥当性を確認することが求められている. 近年国際的に, 適切な質の分析結果を得るために必要な能力が試験所に求められる中, 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においても ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)²⁾の要求事項を満たした分析結果の質の確保が重要視されており, その具体的手順の 1 つとして「標準物質又は品質管理用物質を使用した分析法の妥当性確認並びに内部品質管理」があげられている.

そのような情勢の中, FAMIC では試験所における肥料の分析に関する品質保証への取り組みに貢献するため, 肥料認証標準物質 A (高度化成肥料 FAMIC-A-17), 同 B (普通化成肥料 FAMIC-B-14) 及び同 C (汚泥発酵肥料 FAMIC-C-21) (以下, それぞれ FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-21 という.) を調製^{3~5)}, 配付⁶⁾しており (表 1), これらの調製については国際的に必要とされる事項を満たすために ISO 17034 (JIS Q 17034)⁷⁾の「7 技術及び生産に関する要求事項」を参考に調製することとし, ISO Guide 35 (JIS Q 0035)⁸⁾を参考に解析を行った上で ISO Guide 31 (JIS Q 0031)⁹⁾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.

また, これら FAMIC が調製した認証標準物質における成分の変動を把握するために, 調整時に付与した認証値からの安定性をモニタリングしている. 2024 年度は, FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-21 の在庫試料を用い, 認証成分について, 長期の安定性のモニタリングを実施したので, その概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 安定性のモニタリング

(1) 計画

ISO Guide 35 (JIS Q 0035) では, 認証標準物質の保管期間中, モニタリングを実施して安定性を確認することが認証標準物質生産者に要求されている. 安定性の検討については, 有効期限の終了時点でのデータを提供

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) 名古屋センター

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

³ (元) 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

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 (現) 有害物質等分析調査統括チーム

⁵ 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

する同時期測定型試験及び保存期間中にデータが得られる従来型安定性試験の 2 つの基本的実験方法がある。今回モニタリングを実施する肥料認証標準物質は同時に調製した認証標準物質の保存期間における認証成分の経時的なデータが必要なことから、後者の方法を長期安定性のモニタリングの方法として選択した。この従来型安定性試験を実施するため、次の a)～g)を実施方針として計画した。このうち d) 併行点数について、これまでは、すべての認証標準物質において全成分 2 点併行分析を年 2 回の頻度で行ってきた。しかし、併行点数 2 点では試料内標準偏差が十分に確認できない可能性があることから、2024 年度より併行点数を 5 点に増やした。また、実施回数は、2023 年度までの長期安定性評価結果を考慮して e) モニタリング実施回数・実施時期等に記載のとおりとした。

- a) 分析用試料・・・FAMIC-A-17, FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-21 の認証書の【保存に関する注意事項】に記載された、常温(20℃±10℃)、直射日光及び高温多湿を避けて保存された在庫から、それぞれボトルに付された番号と乱数表を使ってランダムに 1 本を抜き取った試料。
- b) 試験成分・・・認証されたすべての成分(表 1)。
- c) 分析方法・・・認証値付与の共同試験で使用された肥料等試験法¹⁰⁾(表 2A～表 2C)。
- d) 併行点数・・・5 点。
- e) モニタリング実施時期・実施回数等・・・モニタリング実施時期及び認証値付与後の経過月数について表 3 に示した。認証値付与時の共同試験での神戸センターの分析結果を 1 回目(0 ヶ月経過)とした。モニタリング実施回数については、FAMIC-C-21 は 2024 年 3 月までの期間で分析回数が 5 回と少ないため、2027 年 3 月までの期間はこれまでと同様に年 2 回分析を行うこととした。FAMIC-A-17 及び FAMIC-B-14 については年 1 回の分析とした。ただし、2023 年度の長期安定性評価において、FAMIC-A-17 のく溶性苦土及びく溶性マンガンを並びに FAMIC-B-14 のカドミウムについては回帰直線の傾きの変動が有意であると判定されたため、この 3 つの成分についてはこれまでと同様に年 2 回分析とした。なお、FAMIC-C-21 における窒素全量(燃焼法)については、共同試験時に神戸センターで分析していないため、1 回目の分析結果は認証値を使用した。
- f) 試験室・・・FAMIC 神戸センター。
- g) 安定性の評価・・・表 1 に示した認証成分について認証値付与時(0 ヶ月経過)から、定期的な経過月数ごとに 5 点併行(2023 年度までは 2 点併行)で分析を行い、その平均値の推移について ISO Guide 35 (JIS Q 0035)附属書 B.3 を参考に解析した。

表 1 肥料認証標準物質の概要

名称	種類	原料組成	認証成分	有効期限
FAMIC-A-17	高度化成肥料	りん酸アンモニア、硫酸アンモニア、尿素、塩化加里、軽焼マグネシア、ほう酸塩肥料、熔成微量要素複合肥料	窒素全量、アンモニア性窒素、く溶性りん酸、く溶性加里、く溶性苦土、く溶性マンガンを、く溶性ほう素、水溶性ほう素、尿素性窒素(全9成分)	2027年 6月末
FAMIC-B-14	普通化成肥料	硫酸アンモニア、過りん酸石灰、塩化加里	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、ニッケル(全7成分)	2026年 6月末
FAMIC-C-21	汚泥発酵肥料	し尿汚泥、工業汚泥、下水汚泥及び動植物原料(食品残渣)	窒素全量(燃焼法)、窒素全量(ケルダール法)、りん酸全量、加里全量、石灰全量、有機炭素、銅全量、亜鉛全量、ひ素、カドミウム、水銀、ニッケル、クロム、鉛(全14成分)	2026年 6月末

表 2A FAMIC-A-17 の認証成分及び分析法

認証成分	項目 番号 ^{a)}	分析法の概要	
		試料液調製方法	測定法
窒素全量 (T-N)	4.1.1.a	ケルダール分解－蒸留	中和滴定法
アンモニア性窒素 (A-N)	4.1.2.b	塩酸 (1+20) 抽出	ホルムアルデヒド添加／中和滴定法
く溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)	4.2.3.a	くえん酸 (20 mg/mL) 抽出	バナドモリブデン酸アンモニウム発色／ 吸光光度法
く溶性加里 (C-K ₂ O)	4.3.2.a	くえん酸 (20 mg/mL) 抽出	フレイム原子吸光法又はフレイム光度法
く溶性苦土 (C-MgO)	4.6.3.a	くえん酸 (20 mg/mL) 抽出	フレイム原子吸光法
く溶性マンガン (C-MnO)	4.7.2.a	くえん酸 (20 mg/mL) 抽出	フレイム原子吸光法
く溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)	4.8.1.a	くえん酸 (20 mg/mL) 抽出	アゾメチンH発色／ 吸光光度法 (補正無し)
水溶性ほう素 (W-B ₂ O ₃)	4.8.2.a	水煮沸抽出	アゾメチンH発色／ 吸光光度法 (補正無し)
尿素性窒素 (U-N)	6.3.b	水抽出	高速液体クロマトグラフ法

a) 肥料等試験法の項目番号

表 2B FAMIC-B-14 の認証成分及び分析法

認証成分	項目 番号 ^{a)}	分析法の概要	
		試料液調製方法	測定法
アンモニア性窒素 (A-N)	4.1.2.a	蒸留	中和滴定法
可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)	4.2.2.a	水抽出／ペーテルマンくえん 酸塩溶液抽出	バナドモリブデン酸アンモニウム発色／ 吸光光度法
水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)	4.2.4.a	水抽出	バナドモリブデン酸アンモニウム発色／ 吸光光度法
水溶性加里 (W-K ₂ O)	4.3.3.a	水抽出	フレイム原子吸光法又はフレイム光度法
ひ素 (As)	5.2.a	硫酸－硝酸－過塩素酸分解	水素化物発生原子吸光法
カドミウム (Cd)	5.3.a	王水分解	フレイム原子吸光法
ニッケル (Ni)	5.4.a	王水分解	フレイム原子吸光法

脚注は表2Aを参照

表 2C FAMIC-C-21 の認証成分及び分析法

認証成分	項目 番号 ^{a)}	分析法の概要	
		試料液調製方法	測定法
窒素全量 (T-N) 燃焼法	4.1.1.b	－	燃焼法
窒素全量 (T-N) ケルダール法	4.1.1.a	ケルダール分解－蒸留	中和滴定法
りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)	4.2.1.a	ケルダール硫酸分解	バナドモリブデン酸アンモニウム発色／ 吸光光度法
加里全量 (T-K ₂ O)	4.3.1.a	王水分解	フレイム原子吸光法
石灰全量 (T-CaO)	4.5.1.a	王水分解	フレイム原子吸光法
有機炭素 (O-C)	4.11.1.a	二クロム酸酸化	酸化還元滴定法
銅全量 (T-Cu)	4.10.1.a	王水分解	フレイム原子吸光法
亜鉛全量 (T-Zn)	4.9.1.a	王水分解	フレイム原子吸光法
ひ素 (As)	5.2.a	硫酸－硝酸－過塩素酸分解	水素化物発生原子吸光法
カドミウム (Cd)	5.3.a	王水分解	フレイム原子吸光法
水銀 (Hg)	5.1.a	硝酸－過塩素酸分解	還元気化原子吸光法
ニッケル (Ni)	5.4.a	王水分解	フレイム原子吸光法
クロム (Cr)	5.5.a	王水分解	フレイム原子吸光法
鉛 (Pb)	5.6.a	王水分解	フレイム原子吸光法

脚注は表2Aを参照

表 3 モニタリング実施時期

標準物質名	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	6回目	7回目	8回目	9回目	10回目
FAMIC-A-17	2017年 7～9月	2018年 4～5月	2018年 10～11月	2019年 4～5月	2019年 10～11月	2020年 6～7月	2020年 10～11月	2021年 5～6月	2021年 10～12月	2022年 5～9月
経過月	0ヶ月	9ヶ月	15ヶ月	21ヶ月	27ヶ月	35ヶ月	39ヶ月	46ヶ月	51ヶ月	58ヶ月
FAMIC-B-14	2014年 12～1月	2015年 4～5月	2015年 10～11月	2016年 4～5月	2016年 10～11月	2017年 4～5月	2017年 10～11月	2018年 4～5月	2018年 10～11月	2019年 4～5月
経過月	0ヶ月	4ヶ月	10ヶ月	16ヶ月	22ヶ月	28ヶ月	34ヶ月	40ヶ月	46ヶ月	52ヶ月
FAMIC-C-21	2021年 10～11月	2022年 5～9月	2022年 10～12月	2023年 5～9月	2023年 10～12月	2024年 5～7月	2024年 9～12月	-	-	-
経過月	0ヶ月	7ヶ月	12ヶ月	19ヶ月	24ヶ月	31ヶ月	35ヶ月	-	-	-

表 3 (続き)

標準物質名	11回目	12回目	13回目	14回目	15回目	16回目	17回目	18回目	19回目	20回目	21回目
FAMIC-A-17	2022年	2023年	2023年	2024年	2024年	-	-	-	-	-	-
(く溶性苦土、く溶性マンガン)	10～12月	5～9月	10～12月	5～8月	12月	-	-	-	-	-	-
経過月	63ヶ月	70ヶ月	75ヶ月	82ヶ月	89ヶ月	-	-	-	-	-	-
FAMIC-A-17	2022年	2023年	2023年	2024年	-	-	-	-	-	-	-
(尿素性窒素)	10～12月	5～9月	10～12月	10月	-	-	-	-	-	-	-
経過月	63ヶ月	70ヶ月	75ヶ月	87ヶ月	-	-	-	-	-	-	-
FAMIC-A-17	2022年	2023年	2023年	2024年	-	-	-	-	-	-	-
(上記以外)	10～12月	5～9月	10～12月	5～8月	-	-	-	-	-	-	-
経過月	63ヶ月	70ヶ月	75ヶ月	82ヶ月	-	-	-	-	-	-	-
FAMIC-B-14	2019年	2020年	2020年	2021年	2021年	2022年	2022年	2023年	2023年	2024年	2024年
(カドミウム)	10～11月	6～7月	10～11月	5～6月	10～12月	5～9月	10～12月	5～9月	10～12月	5～6月	12月
経過月	58ヶ月	66ヶ月	70ヶ月	77ヶ月	82ヶ月	89ヶ月	94ヶ月	101ヶ月	106ヶ月	113ヶ月	120ヶ月
FAMIC-B-14	2019年	2020年	2020年	2021年	2021年	2022年	2022年	2023年	2023年	2024年	-
(上記以外)	10～11月	6～7月	10～11月	5～6月	10～12月	5～9月	10～12月	5～9月	10～12月	5～6月	-
経過月	58ヶ月	66ヶ月	70ヶ月	77ヶ月	82ヶ月	89ヶ月	94ヶ月	101ヶ月	106ヶ月	113ヶ月	-

(2) モニタリングの実施

モニタリングの実施ごとに未開封の FAMIC-A-17, FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-21 各 1 瓶を用いて、認証成分ごとに 5 点併行分析を行った。

FAMIC-A-17 及び FAMIC-B-14 の分析値の桁数は、有害成分(As, Cd, Ni), く溶性マンガン(C-MnO), く溶性ほう素(C-B₂O₃)及び水溶性ほう素(W-B₂O₃)は有効数字 3 桁, それ以外の認証成分は小数第 2 位までの表記とした。FAMIC-C-21 の分析値の桁数は、銅全量(T-Cu)及び亜鉛全量(T-Zn)は整数, 加里全量(T-K₂O)及び石灰全量(T-CaO)は小数第 2 位, それ以外の認証成分は有効数字 3 桁までの表記とした。また、認証値と同様に水分補正しない濃度(有姿濃度)とした。

3. 結果

1) 安定性のモニタリング

(1) モニタリング結果

FAMIC-A-17, FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-21 の各認証成分の分析結果を表 4A～表 4C に示した。ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025) では、「7.7 結果の妥当性の確保」において標準物質又は品質管理用物質の使用が示されており、FAMIC では立入検査で収去した肥料を分析する際に、肥料認証標準物質を用いて 2 点併行分析を行い、認証値付与時の分析値より算出した「単一試験室内で取得される分析値のばらつきに推定される範囲」に基づき設定された警戒限界及び処置限界を用いて分析結果の質を管理している。

FAMIC-A-17 のモニタリング開始から 82 ヶ月後（く溶性苦土及びく溶性マンガンは 89 ヶ月後、尿素性窒素は 87 ヶ月後）、FAMIC-B-14 のモニタリング開始から 113 ヶ月後（カドミウムは 120 ヶ月後）、FAMIC-C-21 のモニタリング開始から 35 ヶ月後までに実施した各経過月数及び各認証成分の 5 点併行分析（2023 年度までは 2 点併行）の分析値の平均値を図 1A～図 1C に示し、更に参考として 2 点併行分析時の警戒限界及び処置限界を描いた。

なお、2 点併行分析時の警戒限界及び処置限界については、各肥料認証標準物質の「本認証標準物質の使い方」⁶⁾を参考に長期安定性試験の併行試験数 (n) 並びに認証値 (μ)、認証値を付与するために行った共同試験の結果より得られた室内標準偏差 (s_W) 及び室間再現標準偏差 (s_R) を用いて (a) 式、(b) 式及び (c) 式により求めた。

$$\text{警戒限界及び処置限界の算出に用いた標準偏差}(\sigma) = \sqrt{(s_R^2 - s_W^2) + \frac{s_W^2}{n}} \quad \cdots (a)$$

$$\text{平均値に対する警戒限界} = \mu \pm 2\sigma \quad \cdots (b)$$

$$\text{平均値に対する処置限界} = \mu \pm 3\sigma \quad \cdots (c)$$

n : 長期安定性試験の併行試験数

s_R : 共同試験で得られた室間再現標準偏差

s_W : 共同試験で得られた室内標準偏差

μ : 認証値

表 4A FAMIC-A-17 の安定性モニタリング結果 (質量分率 %)

経過月数	窒素全量(T-N)					アンモニア性窒素 (A-N)					＜溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)							
	分析値			平均値		分析値			平均値		分析値			平均値				
0	13.92	14.03			13.98	11.62	11.64			11.63	13.20	13.32			13.26			
9	13.99	14.03			14.01	11.70	11.74			11.72	13.39	13.44			13.42			
15	14.01	14.02			14.01	11.94	12.11			12.03	13.24	13.36			13.30			
21	13.98	14.00			13.99	11.59	11.61			11.60	13.19	13.22			13.20			
27	13.99	14.00			14.00	11.72	11.82			11.77	13.32	13.47			13.40			
35	13.94	14.00			13.97	11.99	12.03			12.01	13.17	13.30			13.23			
39	13.98	13.99			13.98	12.03	11.75			11.89	13.36	13.28			13.32			
46	13.96	13.97			13.97	11.70	12.02			11.86	13.19	13.21			13.20			
51	13.98	13.99			13.98	11.72	11.72			11.72	13.20	13.19			13.20			
58	13.71	13.90			13.81	11.78	12.06			11.92	13.14	13.29			13.22			
63	14.21	14.26			14.23	11.89	12.00			11.95	13.28	13.39			13.34			
70	13.87	14.30			14.08	11.90	11.72			11.81	13.30	13.23			13.26			
75	13.95	14.06			14.00	12.04	12.03			12.04	13.16	13.18			13.17			
82	13.77	13.78	13.81	13.90	13.90	13.83	12.04	11.89	11.86	11.75	11.79	11.87	13.23	13.32	13.32	13.33	13.40	13.32

表 4A (続き) (質量分率 %)

経過月数	＜溶性加里 (C-K ₂ O)					＜溶性苦土 (C-MgO)					＜溶性マンガン (C-MnO)							
	分析値			平均値		分析値			平均値		分析値			平均値				
0	13.76	13.91		13.84	3.44	3.47			3.46	0.298	0.318			0.308				
9	13.38	14.32		13.85	3.42	3.44			3.43	0.289	0.303			0.296				
15	13.95	13.99		13.97	3.52	3.54			3.53	0.309	0.318			0.313				
21	13.63	13.70		13.67	3.41	3.49			3.45	0.294	0.311			0.302				
27	13.55	13.57		13.56	3.52	3.54			3.53	0.311	0.319			0.315				
35	13.70	13.75		13.73	3.47	3.50			3.48	0.304	0.309			0.306				
39	14.17	14.34		14.26	3.50	3.61			3.56	0.319	0.319			0.319				
46	13.81	13.66		13.74	3.54	3.47			3.51	0.317	0.320			0.319				
51	13.95	13.94		13.95	3.49	3.48			3.49	0.314	0.322			0.318				
58	13.58	13.72		13.65	3.48	3.54			3.51	0.315	0.316			0.315				
63	14.13	13.81		13.97	3.50	3.49			3.50	0.324	0.327			0.325				
70	14.26	13.97		14.12	3.55	3.48			3.52	0.312	0.309			0.310				
75	13.94	13.94		13.94	3.58	3.55			3.57	0.313	0.316			0.315				
82	13.57	13.58	13.71	13.72	13.78	13.67	3.47	3.48	3.48	3.50	3.56	3.50	0.319	0.320	0.327	0.335	0.338	0.328
89	-	-	-	-	-	-	3.55	3.56	3.61	3.62	3.67	3.60	0.325	0.329	0.329	0.331	0.332	0.329

表 4A (続き) (質量分率 %)

経過月数	＜溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)					水溶性ほう素 (W-B ₂ O ₃)					尿素性窒素 (U-N)							
	分析値			平均値		分析値			平均値		分析値			平均値				
0	0.568	0.583		0.575	0.444	0.462			0.453	2.14	2.24			2.19				
9	0.561	0.567		0.564	0.452	0.464			0.458	2.28	2.31			2.30				
15	0.561	0.578		0.569	0.445	0.453			0.449	2.29	2.33			2.31				
21	0.527	0.572		0.549	0.460	0.470			0.465	2.12	2.35			2.23				
27	0.555	0.563		0.559	0.446	0.452			0.449	2.35	2.36			2.35				
35	0.569	0.549		0.559	0.427	0.444			0.436	2.48	2.48			2.48				
39	0.575	0.575		0.575	0.447	0.443			0.445	2.33	2.36			2.35				
46	0.554	0.556		0.555	0.460	0.450			0.455	2.22	2.21			2.21				
51	0.545	0.550		0.548	0.460	0.450			0.455	2.24	2.26			2.25				
58	0.555	0.593		0.574	0.438	0.466			0.452	2.50	2.49			2.50				
63	0.594	0.595		0.594	0.480	0.449			0.464	2.28	2.26			2.27				
70	0.546	0.549		0.547	0.450	0.452			0.451	2.20	2.16			2.18				
75	0.570	0.580		0.575	0.457	0.452			0.454	2.19	2.21			2.20				
82	0.568	0.572	0.580	0.598	0.610	0.585	0.448	0.450	0.453	0.454	0.468	0.455	-	-	-	-	-	-
87	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.25	2.26	2.27	2.27	2.28	2.27

表 4B FAMIC-B-14 の安定性モニタリング結果 (質量分率 %)

経過月数	アンモニア性窒素 (A-N)					可溶性りん酸(S-P ₂ O ₅)						
	分析値			平均値	分析値			平均値				
0	7.94	8.09		8.02	9.13	9.14		9.13				
4	7.98	7.98		7.98	9.18	9.23		9.20				
10	7.96	8.01		7.98	9.12	9.13		9.12				
16	8.01	8.05		8.03	9.19	9.26		9.23				
22	8.02	8.06		8.04	9.25	9.33		9.29				
28	7.98	8.00		7.99	9.10	9.13		9.12				
34	7.93	8.03		7.98	9.10	9.11		9.11				
40	7.89	8.02		7.96	9.21	9.23		9.22				
46	7.93	7.95		7.94	9.27	9.28		9.27				
52	7.93	8.01		7.97	9.17	9.26		9.22				
58	7.96	8.01		7.99	9.25	9.26		9.25				
66	8.08	8.03		8.06	9.19	9.17		9.18				
70	8.13	8.12		8.13	9.15	9.15		9.15				
77	7.96	7.95		7.96	9.19	9.18		9.19				
82	8.09	8.06		8.08	9.11	9.10		9.10				
89	7.95	7.92		7.94	9.07	9.14		9.11				
94	7.94	8.06		8.00	9.28	9.28		9.28				
101	8.01	8.02		8.01	9.17	9.18		9.18				
106	8.09	7.93		8.01	9.05	9.11		9.08				
113	7.91	7.93	7.94	7.96	7.98	7.94	8.98	9.05	9.05	9.07	9.14	9.06

表 4B FAMIC-B-14 の安定性モニタリング結果 (質量分率 %)

経過月数	水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)					水溶性加里 (W-K ₂ O)						
	分析値			平均値	分析値			平均値				
0	6.66	6.74		6.70	8.18	8.23			8.20			
4	6.77	6.79		6.78	8.15	8.16			8.16			
10	6.65	6.67		6.66	8.28	8.29			8.29			
16	6.65	6.66		6.66	8.23	8.27			8.25			
22	6.72	6.77		6.75	8.17	8.47			8.32			
28	6.69	6.71		6.70	8.17	8.28			8.23			
34	6.69	6.73		6.71	8.27	8.54			8.41			
40	6.66	6.67		6.67	8.07	8.30			8.18			
46	6.74	6.76		6.75	8.17	8.18			8.17			
52	6.77	6.78		6.77	8.35	8.44			8.39			
58	6.82	6.82		6.82	8.07	8.19			8.13			
66	6.71	6.76		6.74	8.15	8.20			8.18			
70	6.66	6.66		6.66	8.21	8.19			8.20			
77	6.72	6.78		6.75	8.25	8.23			8.24			
82	6.78	6.80		6.79	8.13	8.19			8.16			
89	6.62	6.61		6.61	8.26	8.17			8.22			
94	6.69	6.72		6.71	8.28	8.40			8.34			
101	6.72	6.78		6.75	8.34	8.21			8.28			
106	6.75	6.76		6.76	8.23	8.28			8.26			
113	6.72	6.76	6.78	6.79	6.81	6.77	8.22	8.22	8.28	8.36	8.38	8.29

表 4B (続き) (mg/kg)

経過月数	ひ素 (As)					カドミウム (Cd)						ニッケル (Ni)						
	分析値			平均値		分析値			平均値			分析値			平均値			
0	3.01	3.23			3.12	3.92	4.11			4.01	36.7	38.3			37.5			
4	2.96	3.07			3.02	4.26	4.27			4.26	37.7	37.7			37.7			
10	2.93	2.96			2.94	4.15	4.19			4.17	36.9	37.8			37.4			
16	2.88	2.97			2.93	4.17	4.19			4.18	36.9	37.1			37.0			
22	2.91	2.98			2.94	3.95	3.99			3.97	38.1	39.0			38.6			
28	3.01	3.08			3.05	3.70	3.78			3.74	36.3	36.6			36.4			
34	3.06	3.10			3.08	4.43	4.44			4.43	38.3	39.1			38.7			
40	2.94	2.99			2.96	4.29	4.38			4.34	37.2	37.2			37.2			
46	2.94	2.98			2.96	4.04	4.14			4.09	37.4	38.1			37.8			
52	2.85	2.90			2.88	4.34	4.37			4.35	37.2	38.7			37.9			
58	2.82	2.96			2.89	4.35	4.48			4.42	36.0	36.5			36.3			
66	2.96	2.93			2.94	4.22	4.30			4.26	39.0	39.0			39.0			
70	3.19	3.34			3.27	4.44	4.40			4.42	36.6	36.7			36.7			
77	2.88	2.88			2.88	4.23	4.22			4.23	38.4	38.3			38.4			
82	2.95	3.03			2.99	4.38	4.40			4.39	37.6	37.6			37.6			
89	2.77	2.95			2.86	4.47	4.37			4.42	37.6	37.6			37.6			
94	2.97	3.00			2.99	4.49	4.41			4.45	36.1	35.8			35.9			
101	2.87	2.96			2.92	4.47	4.45			4.46	36.6	36.1			36.4			
106	2.75	2.77			2.76	4.43	4.43			4.43	37.5	37.4			37.4			
113	2.91	2.92	2.99	3.05	3.07	2.99	4.20	4.39	4.48	4.50	4.52	4.42	39.9	40.3	40.3	40.4	40.8	40.3
120	-	-	-	-	-	-	4.10	4.18	4.22	4.24	4.26	4.20	-	-	-	-	-	-

表 4C FAMIC-C-21 の安定性モニタリング結果 (質量分率 %)

経過月数	窒素全量 燃焼法 (T-N)					窒素全量 ケルダール法 (T-N)							りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)							
	分析値			平均値		分析値			平均値				分析値			平均値				
0	— ^{a)}		— ^{a)}		— ^{a)}	3.76	3.97					3.86	5.38	5.30					5.34	
7	4.07	4.08				4.07	3.82	3.88					3.85	5.24	5.37					5.31
12	4.07	4.06				4.06	4.00	4.02					4.01	5.32	5.36					5.34
19	4.08	4.08				4.08	3.60	3.70					3.65	5.33	5.32					5.33
24	4.12	4.09				4.10	3.68	3.71					3.70	5.34	5.36					5.35
31	4.06	4.06	4.06	4.07	4.08	4.07	3.78	3.83	3.85	3.86	3.90	3.84	5.30	5.30	5.32	5.32	5.34	5.32		
35	4.08	4.08	4.08	4.09	4.09	4.08	3.80	3.81	3.88	3.93	3.95	3.87	5.29	5.30	5.31	5.31	5.32	5.31		

a) 共同試験時の分析を実施せず

表 4C (続き) (質量分率 %)

經過月数	加里全量(T-K ₂ O)					石灰全量(T-CaO)							有機炭素(O-C)					
	分析値			平均値		分析値			平均値				分析値			平均値		
0	0.52	0.49			0.50	4.21	4.24				4.23	27.2	26.9			27.1		
7	0.52	0.52			0.52	4.17	4.14				4.15	27.6	26.6			27.1		
12	0.53	0.52			0.52	4.12	4.18				4.15	27.7	27.4			27.6		
19	0.51	0.51			0.51	4.29	4.33				4.31	27.3	26.9			27.1		
24	0.51	0.51			0.51	4.36	4.32				4.34	27.5	26.9			27.2		
31	0.51	0.52	0.52	0.52	0.52	4.13	4.13	4.14	4.16	4.17	4.15	26.9	27.3	27.4	27.4	27.6	27.3	
35	0.52	0.52	0.52	0.52	0.53	0.52	4.23	4.23	4.24	4.26	4.27	4.25	26.7	26.9	27.0	27.1	27.3	27.0

表 4C (続き) (mg/kg)

経過月数	銅全量 (T-Cu)					亜鉛全量 (T-Zn)					砒素 (As)							
	分析値			平均値		分析値			平均値		分析値			平均値				
0	449	438			443	1360	1323			1342	8.19	7.95			8.07			
7	443	439			441	1324	1315			1320	7.75	6.53			7.14			
12	459	443			451	1333	1332			1333	8.64	8.37			8.50			
19	462	454			458	1360	1350			1355	7.76	7.71			7.74			
24	453	449			451	1382	1382			1382	8.21	7.43			7.82			
31	444	445	447	447	448	446	1317	1319	1325	1331	1334	1325	6.08	6.55	7.24	7.42	7.55	6.97
35	437	439	441	449	451	443	1310	1310	1312	1312	1324	1313	7.82	7.85	7.97	8.00	8.04	7.94

表 4C （続き） （mg/kg）																		
経過月数	カドミウム(Cd)						水銀(Hg)						ニッケル(Ni)					
	分析値			平均値			分析値			平均値			分析値			平均値		
0	1.91	1.90				1.91	0.657	0.581				0.619	27.3	28.9				28.1
7	1.90	1.92				1.91	0.562	0.532				0.547	29.3	28.3				28.8
12	1.92	2.00				1.96	0.670	0.680				0.675	26.3	26.1				26.2
19	1.96	2.00				1.98	0.659	0.634				0.646	27.8	27.6				27.7
24	1.96	1.97				1.97	0.649	0.636				0.642	28.8	29.6				29.2
31	1.97	2.00	2.05	2.05	2.07	2.03	0.639	0.662	0.662	0.656	0.669	0.658	28.4	28.6	28.7	28.9	31.7	29.3
35	1.94	1.95	1.96	2.00	2.02	1.98	0.608	0.651	0.652	0.660	0.669	0.648	27.8	27.9	28.0	28.3	28.3	28.1

表 4C （続き） （mg/kg）												
経過月数	クロム (Cr)						鉛 (Pb)					
	分析値			平均値			分析値			平均値		
0	29.9	31.3		30.6	21.8	20.6				21.2		
7	29.7	27.0		28.4	23.1	23.6				23.4		
12	31.1	29.7		30.4	22.4	21.4				21.9		
19	31.4	29.2		30.3	23.2	21.1				22.1		
24	29.8	31.3		30.5	23.2	23.4				23.3		
31	29.5	29.8	29.8	29.8	32.9	30.3	21.9	22.1	22.6	22.6	23.7	22.6
35	29.4	30.1	30.1	31.5	32.2	30.6	22.3	22.6	22.8	22.8	23.0	22.7

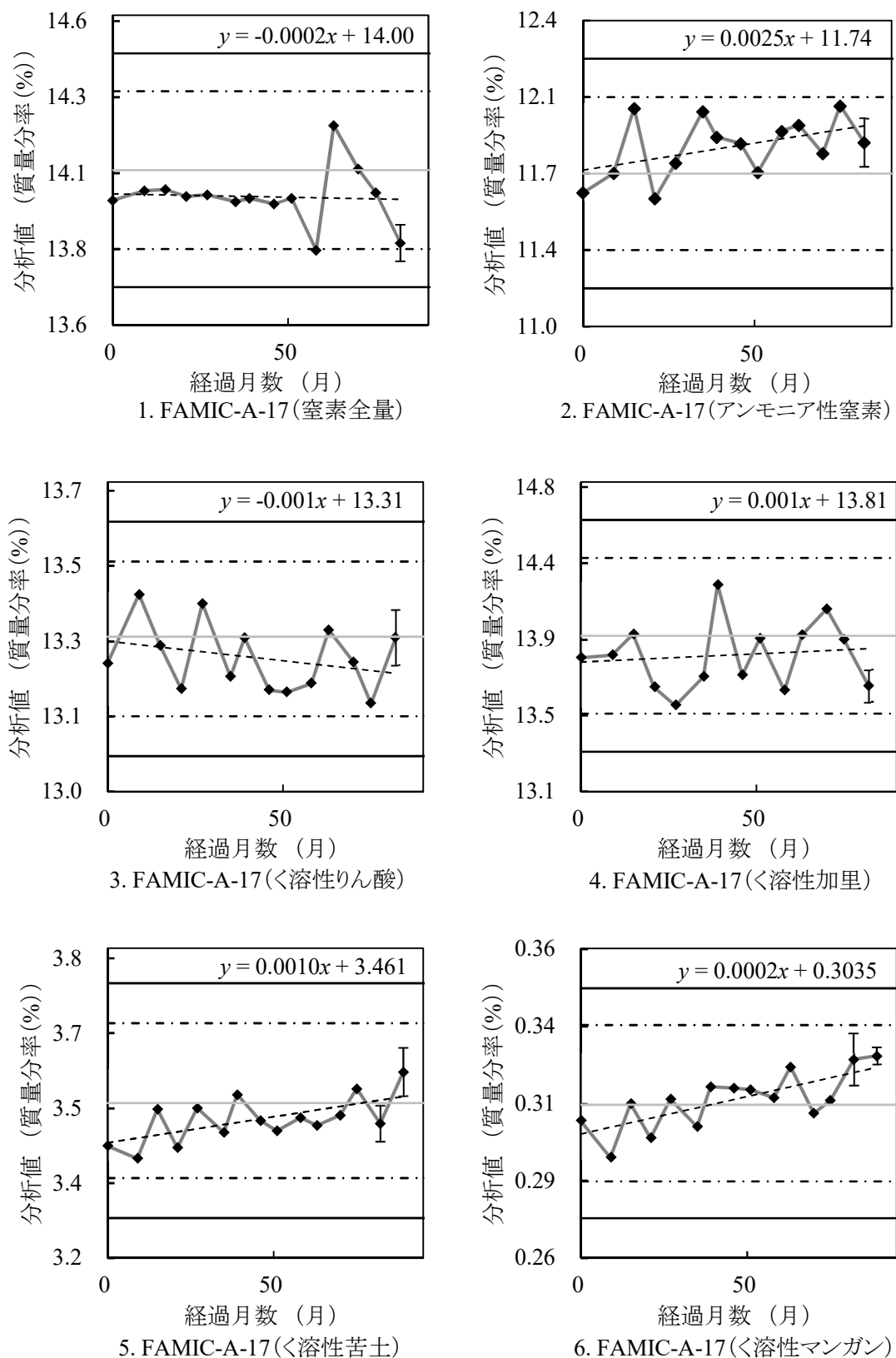


図 1A FAMIC-A-17 のモニタリング結果

◆: 平均値 破線: 回帰直線 実線: 上下処置限界(2点併行)
 一点鎖線: 上下警戒限界(2点併行) 灰色実線: 認証値

エラーバー: 土標準偏差(5点併行分析時に記載. 記載がないものは2点併行分析(2023年度以前))

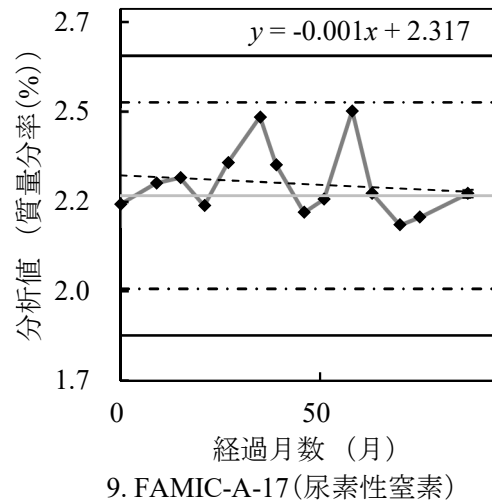
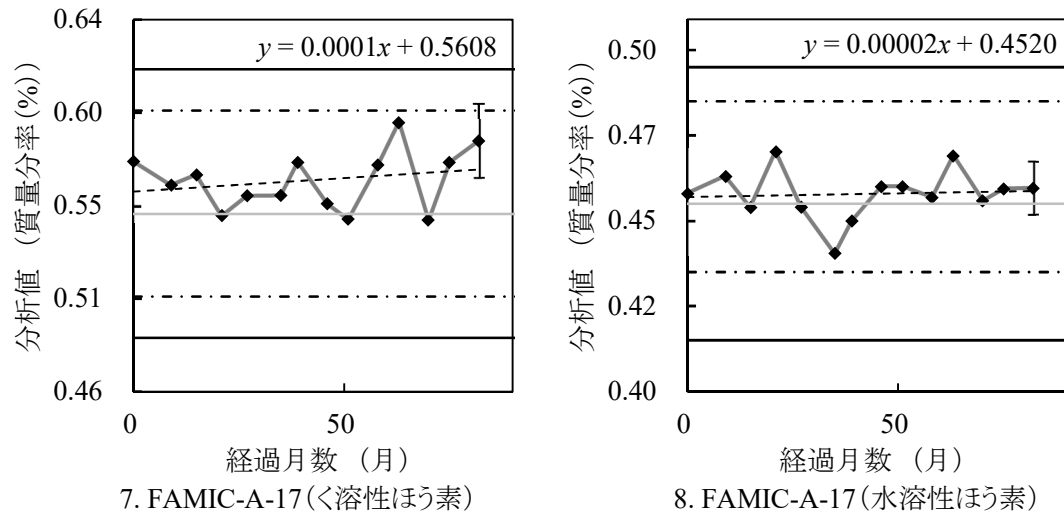
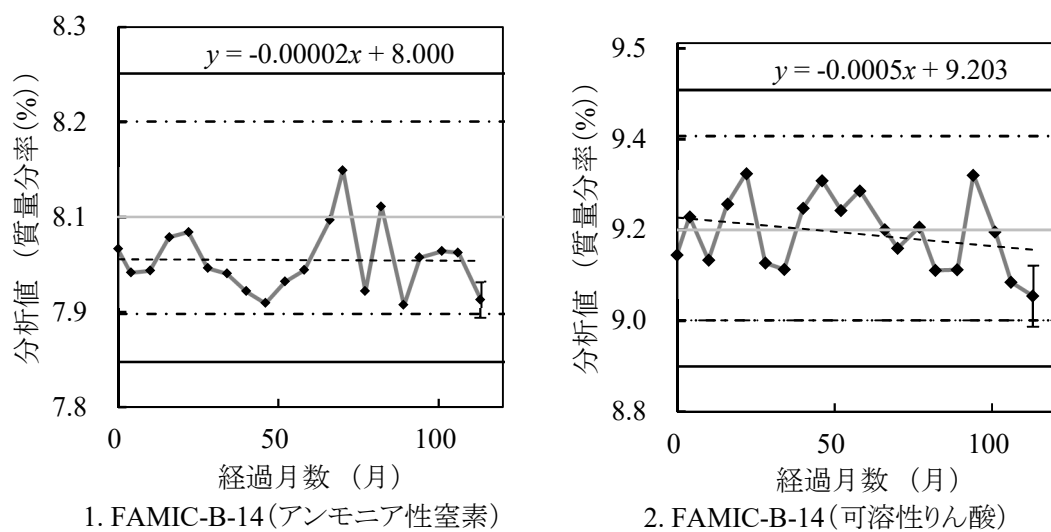
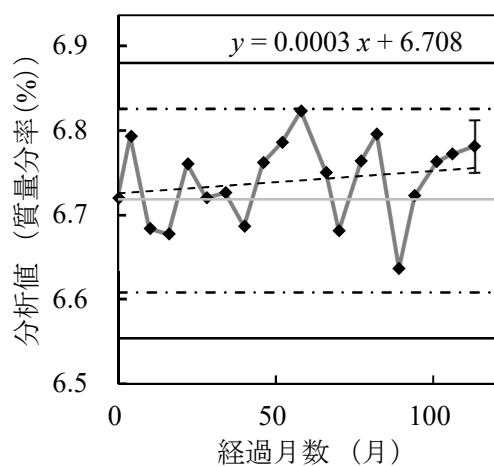
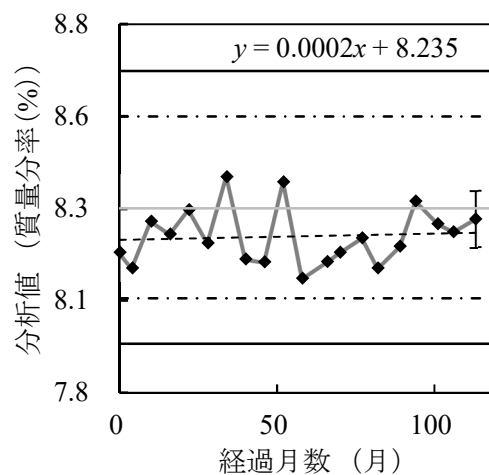


図 1A (続き)

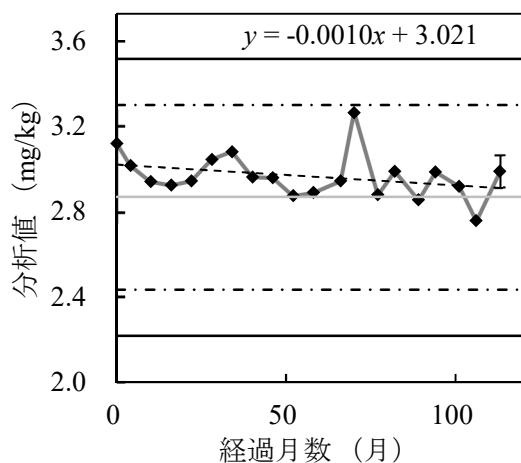
図 1B FAMIC-B-14 のモニタリング結果
(脚注は図 1A 参照)



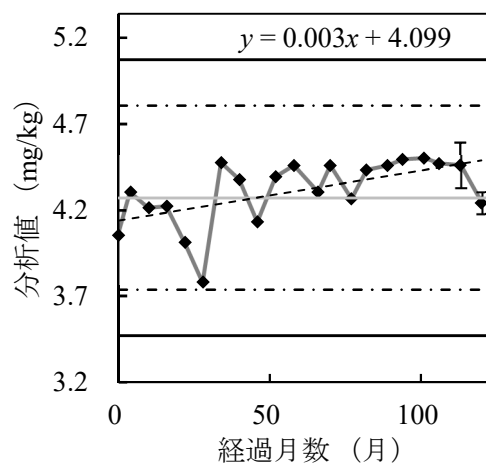
3. FOMIC-B-14(水溶性りん酸)



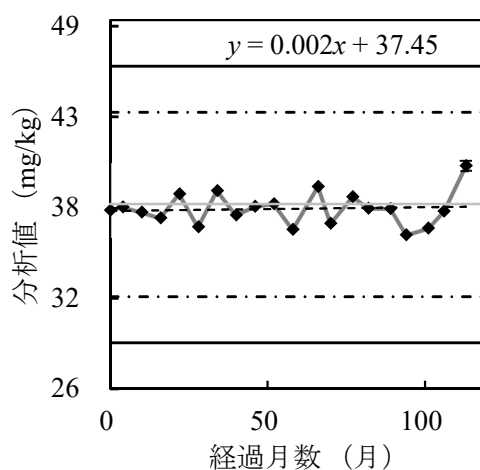
4. FOMIC-B-14(水溶性加里)



5. FOMIC-B-14(ヒ素)



6. FOMIC-B-14(カドミウム)



7. FOMIC-B-14(ニッケル)

図 1B (続き)

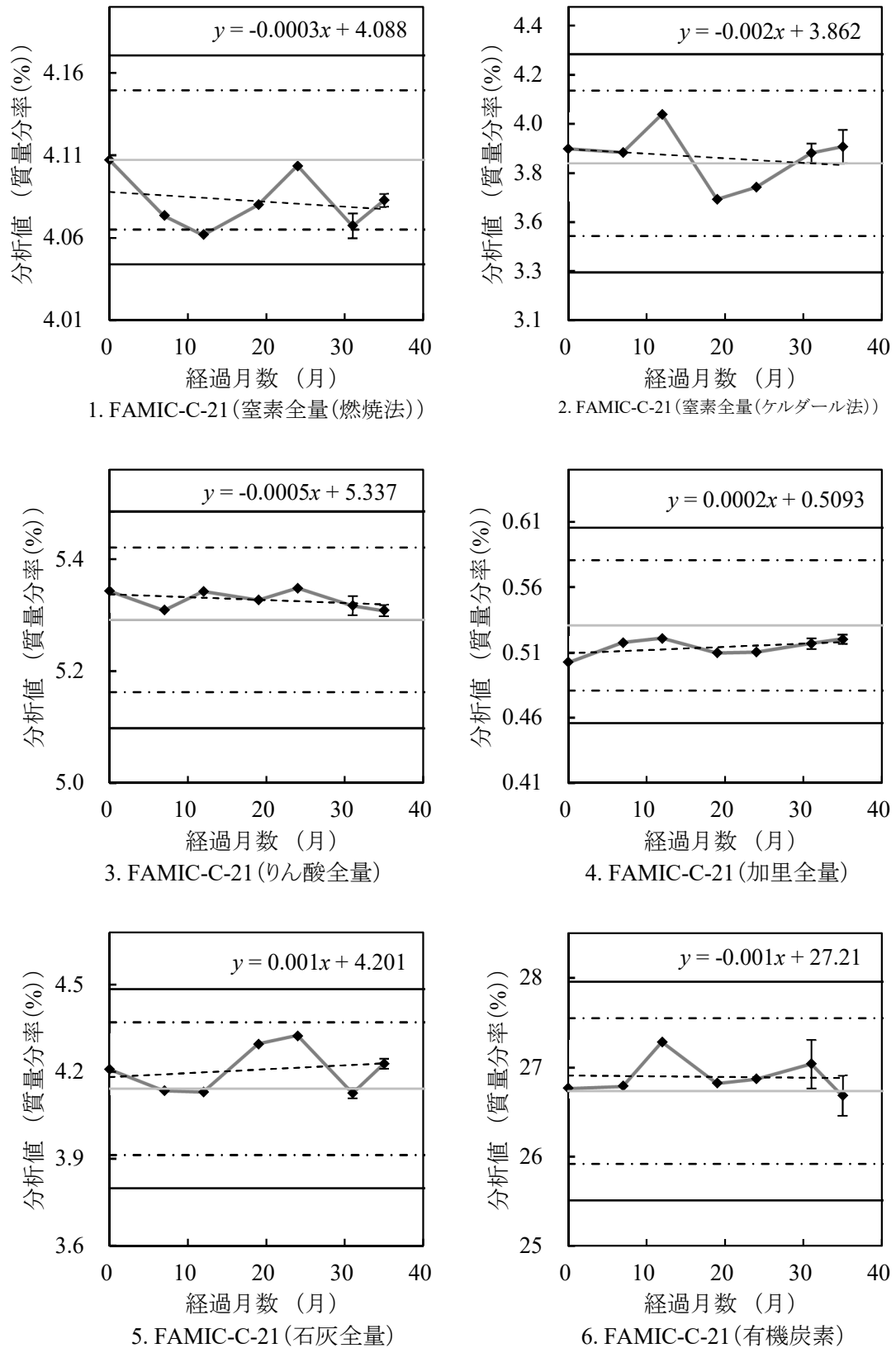


図 1C FAMIC-C-21 のモニタリング結果

(脚注は図 1A 参照)

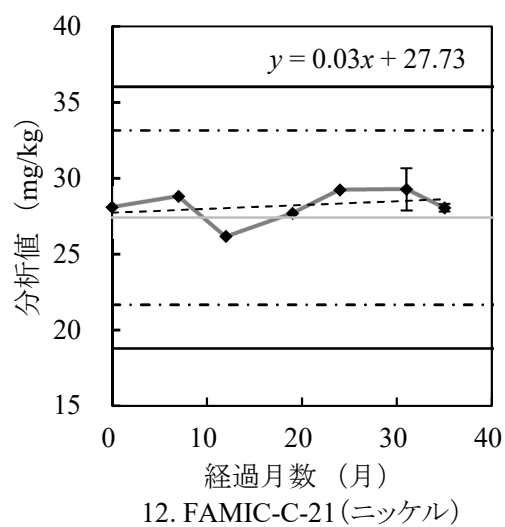
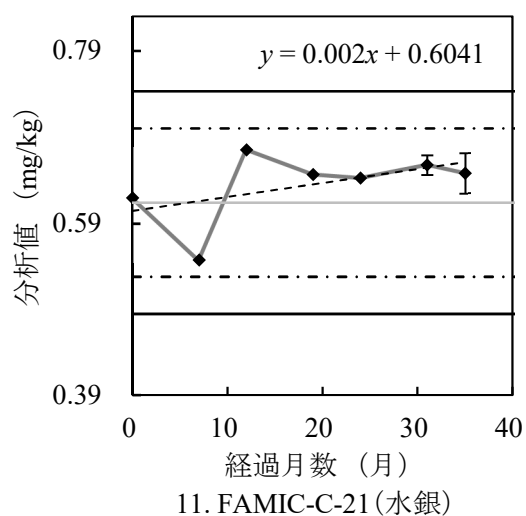
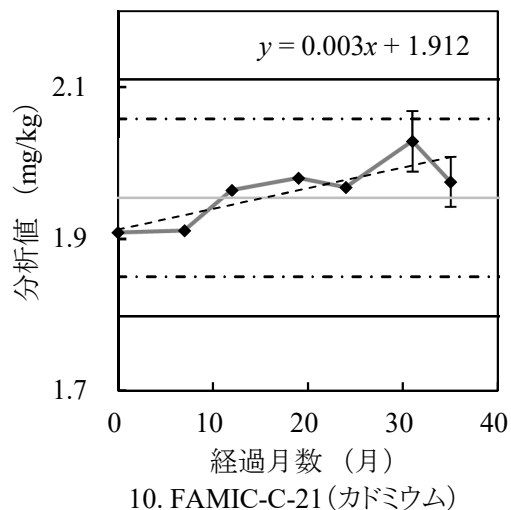
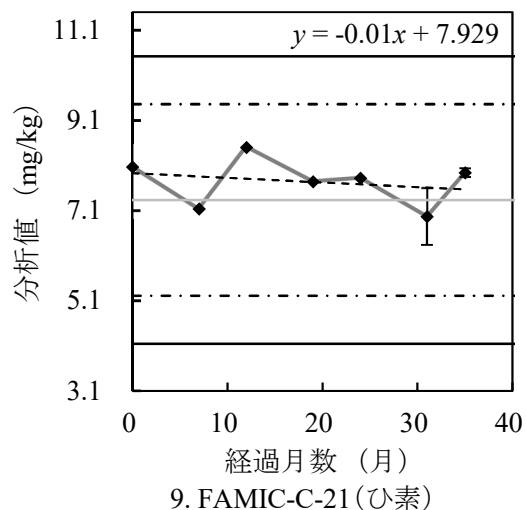
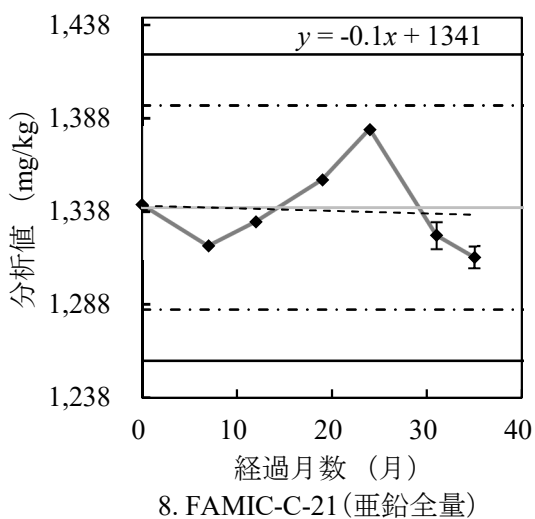
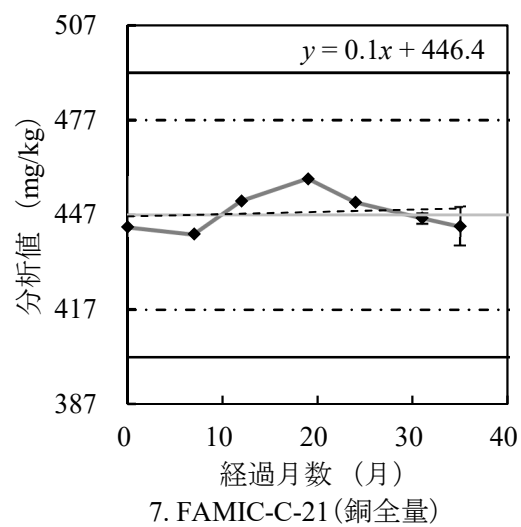


図 1C (続き)

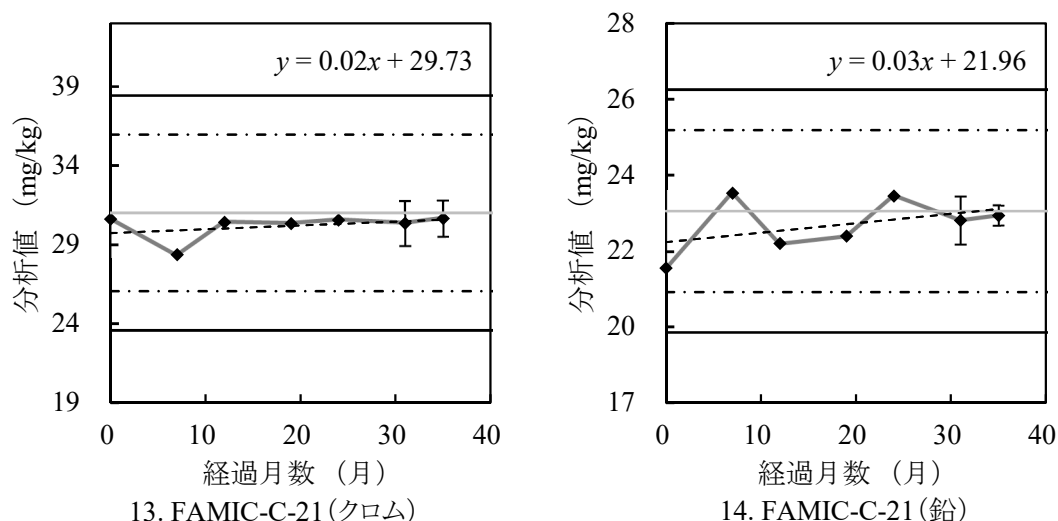


図 1C (続き)

2) 肥料認証標準物質の長期安定性評価

FAMIC-A-17, FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-21 の安定性の評価結果について濃度の単位が% (質量分率) の成分を表 5-1 に, mg/kg の成分を表 5-2 に示した. 安定性の評価は, 経過月数の平均値と各回の測定の平均値を用いて ISO Guide 35 (JIS Q 0035) を参考に次の手順で行った. まず, (d) 式及び (e) 式より, 経過月数及び分析値との回帰直線の傾き (b_1) 及び切片 (b_0) を求めた. 次に, (f) 式及び (g) 式より, 予測の標準誤差 (s) 及び回帰直線の傾きの標準誤差 (s_{b_1}) を求めた. 回帰直線の傾きの標準誤差 (s_{b_1}) と t 値 ($t_{0.95, T-2}$) を乗じた値と傾きの絶対値 ($|b_1|$) を比較した. 分析値の総平均値である $\bar{y}$ の桁数は, 1) 安定性のモニタリングの (2) モニタリングの実施に記載したものと同様に表記した.

その結果, FAMIC-A-17 (く溶性苦土及びく溶性マンガンを除く), FAMIC-B-14 (カドミウムを除く), FAMIC-C-21 (カドミウムを除く) の全ての認証成分において, $|b_1| < s_{b_1} \times t_{0.95, T-2}$ となり, 傾きは有意とは認められなかった.

なお, FAMIC-A-17 のく溶性苦土及びく溶性マンガンを, FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-21 のカドミウムについては, 傾きが有意であったが, 図 1A 5., 図 1A 6., 図 1B 6. 及び図 1C 10. において, 認証値周辺での変動であり, 次年度以降引き続き注視する.

これにより FAMIC-A-17, FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-21 の認証成分は, モニタリング実施開始時からそれぞれ 6 年 10 ヶ月 (尿素性窒素は, 7 年 3 ヶ月), 9 年 5 ヶ月, 2 年 11 ヶ月間安定であると判断した. なお, 安定性が認められない場合には, 新たに肥料認証標準物質を調製することとしている.

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^T (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^T (x_i - \bar{x})^2} \quad \cdots (d)$$

$$b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{x} \quad \cdots (e)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{T-2} \sum_{i=1}^T (y_i - \hat{y}_i)^2} = \sqrt{\frac{1}{T-2} \sum_{i=1}^T (y_i - b_0 - b_1 x_i)^2} \quad \cdots (f)$$

$$s_{b_1} = s / \sqrt{\sum_{i=1}^T (x_i - \bar{x})^2} \quad \cdots (g)$$

判定基準: $|b_1| < s_{b_1} \times t_{0.95, T-2}$ $\cdots$ 有意でない(安定)
 $|b_1| \geq s_{b_1} \times t_{0.95, T-2}$ $\cdots$ 有意である(不安定)

T : モニタリング実施回数

x_i : 調製後初回のモニタリング実施日からモニタリング実施日までの経過時間(月)

$\bar{x}$: x_i の平均値(月)

y_i : モニタリング実施日の測定値の平均値

$\bar{y}$: y_i の分析結果の総平均値

b_1 : 回帰直線の傾き

b_0 : 回帰直線の切片

s : 予測の標準誤差(推定残差($y_i - \hat{y}_i$)の標準偏差)

$\hat{y}_i$: x_i に対する y_i の予測値

s_{b_1} : 回帰直線の傾きの標準誤差

$t_{0.95, T-2}$: t 値(両側有意水準 $\alpha = 0.05$, 自由度 $T - 2$)

表 5-1 肥料認証標準物質の安定性^{a)}の評価結果
(濃度の単位が%(質量分率)である認証成分)

認証成分	認証値	$\bar{x}$ ^{b)}	$\bar{y}$ ^{c)}	回帰分析結果			s_{b_1} ^{g)}	判定基準 ^{h)}	判定 ⁱ⁾
				b_1 ^{d)}	b_0 ^{e)}	s ^{f)}			
				$\left(\frac{\%}{\text{mon.}}\right)^j$	$(\%)^j$	$(\%)^j$			
	$(\%)^j$	(mon.)	$(\%)^j$	$\left(\frac{\%}{\text{mon.}}\right)^j$	$(\%)^j$	$(\%)^j$	$\left(\frac{\%}{\text{mon.}}\right)^j$	$\left(\frac{\%}{\text{mon.}}\right)^j$	
(FAMIC-A-17)									
窒素全量 (T-N)	14.08	42.2	13.99	-0.0002	14.00	0.104	0.001	0.002	○
アンモニア性窒素 (A-N)	11.72	42.2	11.84	0.0025	11.74	0.130	0.001	0.0031	○
く溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)	13.32	42.2	13.27	-0.001	13.31	0.076	0.001	0.002	○
く溶性加里 (C-K ₂ O)	13.96	42.2	13.85	0.001	13.81	0.203	0.002	0.005	○
く溶性苦土 (C-MgO)	3.54	45.3	3.51	0.0010	3.461	0.037	0.0004	0.0008	×
く溶性マンガン (C-MnO)	0.313	45.3	0.315	0.0002	0.3035	0.006	0.0001	0.0001	×
く溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)	0.55	42.2	0.566	0.0001	0.5608	0.015	0.0002	0.0003	○
水溶性ほう素 (W-B ₂ O ₃)	0.45	42.2	0.453	0.00002	0.4520	0.008	0.0001	0.0002	○
尿素性窒素 (U-N)	2.26	42.6	2.29	-0.001	2.317	0.099	0.001	0.002	○
(FAMIC-B-14)									
アンモニア性窒素 (A-N)	8.06	55.4	8.00	-0.00002	8.000	0.05	0.0003	0.001	○
可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)	9.18	55.4	9.17	-0.0005	9.203	0.07	0.0004	0.0009	○
水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)	6.70	55.4	6.72	0.0003	6.708	0.05	0.0003	0.001	○
水溶性加里 (W-K ₂ O)	8.32	55.4	8.24	0.0002	8.235	0.08	0.0005	0.001	○
(FAMIC-C-21)									
窒素全量 (T-N) ^{ケルダール法}	3.8	18.3	3.83	-0.002	3.862	0.13	0.004	0.01	○
窒素全量 (T-N)燃焼法	4.11	18.3	4.08	-0.0003	4.088	0.02	0.001	0.002	○
りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)	5.29	18.3	5.33	-0.0005	5.337	0.02	0.001	0.0014	○
加里全量 (T-K ₂ O)	0.53	18.3	0.51	0.0002	0.5093	0.01	0.0002	0.001	○
石灰全量 (T-CaO)	4.16	18.3	4.23	0.001	4.201	0.09	0.003	0.01	○
有機炭素 (O-C)	27.0	18.3	27.2	-0.001	27.21	0.22	0.01	0.02	○

a) FAMIC-A-17は調製後のモニタリング実施日から起算して82ヶ月後、87ヶ月後または89ヶ月後までモニタリング
FAMIC-B-14は調製後のモニタリング実施日から起算して113ヶ月後または120ヶ月後までモニタリング
FAMIC-C-21は調製後のモニタリング実施日から起算して35ヶ月後までモニタリング

b) 調製後初回のモニタリング実施日からモニタリング実施日までの経過時間の平均値(月)

c) FAMIC-A-17(く溶性苦土及びく溶性マンガン以外)の分析結果の総平均値

(データ数 = モニタリング実施回数(13) × 併行分析数(2) + モニタリング実施回数(1) × 併行分析数(5))

FAMIC-A-17(く溶性苦土及びく溶性マンガン)の分析結果の総平均値

(データ数 = モニタリング実施回数(13) × 併行分析数(2) + モニタリング実施回数(2) × 併行分析数(5))

FAMIC-B-14(カドミウム以外)の分析結果の総平均値

(データ数 = モニタリング実施回数(19) × 併行分析数(2) + モニタリング実施回数(1) × 併行分析数(5))

FAMIC-B-14(カドミウム)の分析結果の総平均値

(データ数 = モニタリング実施回数(19) × 併行分析数(2) + モニタリング実施回数(2) × 併行分析数(5))

FAMIC-C-21の分析結果の総平均値

(データ数 = モニタリング実施回数(5) × 併行分析数(2) + モニタリング実施回数(2) × 併行分析数(5))

d) 回帰直線の傾き

e) 回帰直線の切片

f) 予測の標準誤差

g) 回帰直線の傾きの標準誤差

h) $s_{b_1} \times t_{0.95, T-2}$

i) ○は次式に適合して傾きは有意とは認められず、安定と評価した成分

$$|b_1| < s_{b_1} \times t_{0.95, T-2}$$

j) 表中の%は質量分率

表 5-2 肥料認証標準物質の安定性 ^{a)} の評価結果
(濃度の単位が mg/kg である認証成分)

成分	認証値	$\bar{x}$ ^{b)}	$\bar{y}$ ^{c)}	回帰分析結果			s_{b_1} ^{g)}	判定基準 ^{h)}	判定 ⁱ⁾
				b_1 ^{d)}	b_0 ^{e)}	s ^{f)}			
				$\left(\frac{\text{mg/kg}}{\text{mon.}}\right)$	(mg/kg)	(mg/kg)			
(FAMIC-B-14)									
ひ素 (As)	2.87	55.4	2.97	-0.0010	3.021	0.10	0.001	0.0014	○
カドミウム (Cd)	4.23	58.5	4.27	0.003	4.099	0.16	0.001	0.002	×
ニッケル (Ni)	37.9	55.4	37.6	0.002	37.45	1.09	0.01	0.01	○
(FAMIC-C-21)									
銅全量 (T-Cu)	447	18.3	448	0.1	446.4	6.67	0.2	1	○
亜鉛全量 (T-Zn)	1340	18.3	1338	-0.1	1341	25.91	0.8	2	○
ひ素 (As)	7.3	18.3	7.74	-0.01	7.929	0.56	0.02	0.05	○
カドミウム (Cd)	2.0	18.3	1.96	0.003	1.912	0.03	0.001	0.002	×
水銀 (Hg)	0.61	18.3	0.634	0.002	0.6041	0.04	0.001	0.003	○
ニッケル (Ni)	27	18.3	28.2	0.03	27.73	1.13	0.04	0.1	○
クロム (Cr)	31	18.3	30.2	0.02	29.73	0.82	0.03	0.1	○
鉛 (Pb)	23	18.3	22.5	0.03	21.96	0.76	0.02	0.1	○

脚注は表5-1を参照

4. まとめ

肥料認証標準物質 FAMIC-A-17, FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-21 のモニタリングによる長期安定性の分析結果を ISO Guide 35 (JIS Q 0035) を参考に統計解析し, 回帰直線の傾きの変動に基づき評価した結果, FAMIC-A-17, FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-21 の認証成分は, FAMIC-A-17 のく溶性苦土及びく溶性マンガン, FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-21 のカドミウムを除いてモニタリング実施開始時から, 各々6年10ヶ月(尿素性窒素は7年3ヶ月), 9年5ヶ月, 2年11ヶ月間安定性が確認された。

ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025) では, 分析結果の妥当性を監視するための手順として, 標準物質又は品質管理用物質の使用が示されている。FAMIC が調製・配付している肥料認証標準物質の認証成分の変動を確認することは, 安定した認証標準物質の提供につながり, 利用者の分析結果の信頼性の向上に貢献するものと考えられる。

文 献

- 1) 肥料の品質の確保等に関する法律, 昭和 25 年 5 月 1 日, 法律 127 号, 最終改正令和 5 年 5 月 26 日, 法律第 36 号
- 2) ISO/IEC 17025 (2017): “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories” (JIS Q 17025 :2018, 「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」)
- 3) 阿部進, 秋元里乃, 坂井田里子, 八木寿治, 伊藤浩平, 田中雄大, 加島信一, 廣井利明, 鈴木時也, 佐久間健太, 橋本良美, 白井裕治:2014 年度 肥料認証標準物質の開発－普通化成肥料 FAMIC-B-14 の調製－, 肥料研究報告, **8**, 140～152 (2015)
- 4) 秋元里乃, 小塚健志, 坂井田里子, 伊藤浩平, 中村信仁, 橋本良美, 白井裕治:2017 年度 肥料認証標準物質の開発－高度化成肥料 FAMIC-A-17 の調製－, 肥料研究報告, **11**, 159～172 (2018)
- 5) 松尾信吾, 八木啓二, 田中雄大, 吉村英美, 秋元里乃:肥料認証標準物質の開発－汚泥発酵肥料 FAMIC-C-21 の新規調製－, 肥料研究報告, **15**, 155～168 (2022)
- 6) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC):肥料認証標準物質の配布申請手続き
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub6.html>>
- 7) ISO 17034 (2016): “General requirements for the competence of reference material producers” (JIS Q 17034: 2018, 「標準物質生産者の能力に関する一般要求事項」)
- 8) ISO Guide 35 (2017): “Reference materials－Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability” (JIS Q 0035: 2022, 「標準物質－値付け並びに均質性及び安定性の評価に関する手引き」)
- 9) ISO Guide 31 (2015): “Reference materials-Contents of certificates, labels and accompanying documentation” (JIS Q 0031: 2018, 「標準物質－証明書, ラベル及び附属文書の内容」)
- 10) 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 (2024)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2024.pdf>

**Long-term Stability Evaluation of Fertilizer Certified Reference Materials for Determination of Major Components and Harmful Elements:
High-Analysis Compound Fertilizer (FAMIC-A-17), Ordinary Compound Fertilizer (FAMIC-B-14) and Composted Sludge Fertilizer (FAMIC-C-21)**

MASUI Ryota¹, KAMIKAWA Takafumi², AOYAMA Keisuke²
KAWAGUCHI Shinji³, OSHIMA Mayu⁴, and AKIMOTO Satono⁵

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Nagoya Regional Center

² FAMIC, Kobe Regional Center

³ (Former) FAMIC, Kobe Regional Center

⁴ FAMIC, Division of Food Contaminants Analysis

⁵ FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department

FAMIC has performed long-term stability examinations to confirm shelf life of fertilizer certified reference materials (CRMs), high-analysis compound fertilizer (FAMIC-A-17), ordinary compound fertilizer (FAMIC-B-14) and composted sludge fertilizer (FAMIC-C-21) for analysis of major components and harmful elements. We have given certified values total nitrogen (T-N), ammonium nitrogen (A-N), citric acid-soluble phosphorus (C-P₂O₅), citric acid-soluble potassium (C-K₂O), citric acid-soluble magnesium (C-MgO), citric acid-soluble manganese (C-MnO), citric acid-soluble boron (C-B₂O₃), water-soluble boron (W-B₂O₃) and urea nitrogen (U-N) for FAMIC-A-17, ammonium nitrogen (A-N), citrate-soluble phosphoric acid (S-P₂O₅), water-soluble phosphoric acid (W-P₂O₅), water-soluble potassium (W-K₂O), arsenic (As), cadmium (Cd), and nickel (Ni) for FAMIC-B-14, total nitrogen (T-N), total phosphoric acid (T-P₂O₅), total potassium (T-K₂O), total calcium (T-CaO), total copper (T-Cu), total zinc (T-Zn), organic carbon (O-C), arsenic (As), cadmium (Cd), nickel (Ni), chromium (Cr), lead (Pb) and mercury (Hg) for FAMIC-C-21. We evaluated the monitoring long-term stability by a statistical analysis of the results of stability examination on the chemical analysis of the stock CRMs. The data was performed a statistical analysis in reference to ISO Guide 35: 2017. It shows evidence that there were no need to update the certified value and its uncertainty. From these results of the statistical analysis, the CRMs (FAMIC-A-17: 6 years 10 months or 7 years 3 months after preparation, FAMIC-B-14: 9 years 5 months after preparation, FAMIC-C-21: 2 year 11 months after preparation) were stable expect for some components. The CRMs were expected to be useful for the quality assurance and the quality control in the analysis of major components and harmful elements in compound fertilizers.

Key words certified reference material (CRM), fertilizer, major component, harmful elements, ISO Guide 35, long-term stability

(Research Report of Fertilizer, **18**, 87-106, 2025)

他誌掲載論文

フレイム原子吸光法(波長 202.5 nm)による肥料中のマグネシウム全量および可溶性マグネシウム測定方法の性能評価(試験室間共同試験による妥当性確認)

八木寿治, 天野忠雄

日本土壤肥料学雑誌, **96**(2), 149-153 (2025)

肥料研究報告編集委員

委員長 橋本 陽子

副委員長 古川 明

加藤 まどか

坂井田 里子

秋元 里乃

舟津 正人

阿部 文浩

日比野 洋

顯谷 久典

浅尾 直紀

肥料研究報告 第 18 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/>

令和 7 年 9 月

編集 肥料研究報告編集委員会

