

肥料研究報告

第19号

2026年

Research Report of Fertilizer

Vol. 19
2026



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・農業・農村基本計画」(閣議決定)では、家畜排せつ物・下水汚泥の国内資源の肥料利用拡大に向け、肥料製造事業者、農業者等の利用者の更なる連携や効率的に散布可能な形態の開発に取り組むこととしています。これら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 7 年度は、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)であり、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律で規制対象となっているペルフルオロヘキサンスルホン酸(PFHxS)及び食品分野で実態調査が行われているペルフルオロノナン酸(PFNA)について、汚泥肥料を用いた単一試験室による妥当性確認及び室間共同試験を行いました。加えて、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への既存の窒素及び加里の分析法の適用確認や、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 19 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。

2026 年 10 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 19 号

– 2026 –

目 次

<試験法等の検討及び妥当性確認>

- 1 アンモニア性窒素, 硝酸性窒素, く溶性加里及び水溶性加里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―
…………… 奥西茉楠, 義本将之, 八木寿治, 増井亮太, 相良麻由, 青山恵介 …… 1
- 2 汚泥肥料中の PFHxS 及び PFNA を含む PFAS 13 物質の分析法開発
―単一試験室による妥当性確認―
…………… 眞鍋典子, 橋本良美 …… 19
- 3 汚泥肥料中の PFHxS 及び PFNA の分析法の開発
―室間共同試験による妥当性確認―
…………… 眞鍋典子, 橋本良美 …… 41
- 4 固形肥料中の水溶性石灰の分析法の開発
―室間共同試験による妥当性確認―
…………… 佐久間健太, 松尾信吾 …… 56
- 5 PFAS の土壌中における動態調査
…………… 浅尾直紀, 眞鍋典子, 阿部文浩, 佐久間健太, 板橋 葵 …… 65

<試験成績の信頼性確保関連>

- 6 2025 年度 肥料の共通試料を用いた分析について
…………… 坂井田里子, 向後美野里, 奥西茉楠, 松尾信吾, 増井亮太, 松崎 学,
竹村浩一, 荒木誠士, 秋元里乃, 天野雅猛 …… 83

<ノート>

- 7 ICP-OES を用いた肥料中のく溶性加里及び水溶性加里の分析法の改良
…………… 青山恵介 …… 105
- 8 汚泥肥料中の水溶性加里の回収率低下に関する要因調査
―事例報告―
…………… 奥西茉楠, 義本将之, 青山恵介 …… 114

9 汚泥肥料連用圃場における PFAS の動態調査

..... 浅尾直紀, 眞鍋典子, 阿部文浩, 佐久間健太, 板橋 葵 123

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(2025)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.

Research Report of Fertilizer Volume 19

– 2026–

Index

<Development and Validation for Determination Methods>

- 1 Performance Evaluation of Analytical Methods for Ammoniacal Nitrogen, Nitrate Nitrogen, Citric Acid-soluble Potassium, Water-soluble Potassium Fertilizers Such as Microbe Phosphate Fertilizers
—Single Laboratory Validation—
..... OKUNISHI Manan, YOSHIMOTO Masayuki, YAGI Toshiharu, MASUI Ryota,
SAGARA Mayu and AOYAMA Keisuke 1
- 2 Development of Determination Method for PFAS 13 Compounds including PFHxS and PFNA in Sludge Fertilizer using Liquid Chromatograph/Tandem Mass Spectrometer (LC-MS/MS)
—Single Laboratory Validation—
..... MANABE Noriko and HASHIMOTO Yoshimi 19
- 3 Development of Determination Method for PFHxS and PFNA in Sludge Fertilizer by Liquid Chromatograph/Tandem Mass Spectrometer (LC-MS/MS)
—Harmonized Collaborative Validation—
..... MANABE Noriko and HASHIMOTO Yoshimi 41
- 4 Development of Determination Method for Measuring Water-soluble Lime (Calcium) in Fertilizers by Atomic Absorption Spectrometer
—Harmonized Collaborative Validation—
..... SAKUMA Kenta and MATSUO Shingo 56
- 5 Study on the Behavior of PFAS in Soil
..... ASAO Naoki, MANABE Noriko, ABE Fumihiro, SAKUMA Kenta and Itabashi Aoi 65

<Assurance Practices for Reliable Analytical Data>

- 6 Proficiency Test in Fiscal Year 2025
..... SAKAIDA Satoko, KOUGO Minori, OKUNISHI Manan, MATSUO Singo,
MASUI Ryota, MATSUZAKI Manabu, TAKEMURA Hhirokazu,
ARAKI Seishi, AKIMOTO Satono and AMANO Masatake 83

<Note>

7	Improvement of Determination Method for Citrate-Soluble Potassium and Water-Soluble Potassium in Fertilizers using ICP-OES AOYAMA Keisuke	105
8	Investigation into Factors Causing Reduced Recovery Rate of Water-Soluble Potassium in Sludge Fertilizer OKUNISHI Manan, YOSHIMOTO Masayuki and AOYAMA Keisuke	114
9	Study on the Behavior of PFAS in Fields with Continuous Use of Sludge Fertilizer ASAO Naoki, MANABE Noriko, Abe Fumihiro, SAKUMA Kenta and Itabashi Aoi	123

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 (2025)

1 アンモニア性窒素, 硝酸性窒素, く溶性加里及び水溶性加里の分析法の

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 —

奥西茉楠¹, 義本将之², 八木寿治³, 増井亮太³, 相良麻由³, 青山恵介⁴

キーワード 菌体りん酸肥料, 汚泥肥料, アンモニア性窒素, 硝酸性窒素, く溶性加里, 水溶性加里

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, し尿汚泥や工場の排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となった. 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, アンモニア性窒素(以下, 「A-N」という.)の蒸留法, 硝酸性窒素(以下, 「N-N」という.)のフェノール硫酸法, く溶性加里(以下, 「C-K₂O」という.)及び水溶性加里(以下, 「W-K₂O」という.)のフレイム原子吸光法について, 菌体りん酸肥料への適用性を確認するため単一試験室による妥当性確認を実施したので報告する.

加えて, 本課題の過程で, 一部の汚泥肥料と W-K₂O を含有するその他の肥料と混合したときに, W-K₂O の分析値が設計値よりも 20 %程度低くなる事例が認められた³⁾. そこで, 分析値の低下要因について検討をおこなった. また, 肥料等試験法に収載されている ICP 発光分光分析法(以下, 「ICP-OES 法」という.)に, 内標準を新たに使用した上で C-K₂O 及び W-K₂O の分析法の妥当性確認⁴⁾を行った. これらについては別途報告する.

2. 材料及び方法

1) 分析用試料

(1) 調製肥料の原料

汚泥肥料 10 点(Table 1-1), 試薬(Table 1-2)及び化成肥料(Table 1-3)を調製肥料の原料として使用した. 汚泥肥料は, 定温乾燥器を用いて 40 °C で 70 時間以上又は 65 °C で 5 時間以上乾燥した. その後, 目開き 500

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター札幌センター (現)農薬検査部

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名古屋センター

⁴ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター神戸センター

μm のふるいを通過するまで遠心型粉碎機で粉碎した後、ポリエチレン製の袋又はポリプロピレン製の容器に密封して常温保管した。

なお、検討時点では菌体りん酸肥料の流通が少なく、入手が困難であったことから、菌体りん酸肥料の代わりに原料として使用できる資源や生産方法が同等な汚泥肥料を用いた。

Table 1-1 List of selected sludge fertilizers

Abbreviation	Analysis value(%) ^{a)}				Type of the material
	A-N	N-N	C-K ₂ O	W-K ₂ O	
A1	0.08	< LOQ ^{b)}	0.36	-	Sewerage sludge
A2	-	-	0.38	-	
B1	< LOQ	< LOQ	0.25	-	Excrement sewage sludge
B2	< LOQ	< LOQ	0.20	-	
C1	< LOQ	< LOQ	0.07	0.06	Industrial sewage sludge
D1	-	-	0.37	-	Ashes of burning of sewage sludge
E1	0.12	0.30	0.52	-	Sewerage sludge, Excrement sewage sludge, Industrial sewage sludge, Raw materials of vegetable or animal
E2	1.28	0.02	0.09	< LOQ	
E3	0.37	< LOQ	0.13	-	Excrement sewage sludge, Raw materials of vegetable or animal
E4	-	-	0.98	-	

a) Mass fraction

b) under LOQ (Minimum Limit of Quantification)

A-N: 0.07 % (Testing Methods for Fertilizers(2025) 4.1.2.a)

N-N: 0.01 % (Testing Methods for Fertilizers(2025) 4.1.3.c)

C-K₂O: 0.05 % (Testing Methods for Fertilizers(2025) 4.3.2.a)

W-K₂O: 0.04 % (Testing Methods for Fertilizers(2025) 4.3.3.a)

Table 1-2 List of selected reagents

Chemical name	Formula	Grade	Type of fertilizer or subordinate material
Ammonium sulfate	(NH ₄) ₂ SO ₄	JIS K 8960	Ammonium sulfate
Sodium nitrate	NaNO ₃	JIS K 8562	Sodium nitrate
Urea	CO(NH ₂) ₂	JIS K 8731	Urea
Calcium hydrogenphosphate dihydrate	CaHPO ₄ ·2H ₂ O	Guaranteed reagent	Superphosphate
Potassium sulfate	K ₂ SO ₄	JIS K 8962	Potassium sulfate
Potassium chloride	KCl	JIS K 8121	Potassium chloride
Potassium dihydrogenphosphate	KH ₂ PO ₄	JIS K 9007	Potassium phosphate
Dipotassium hydrogenphosphate	K ₂ HPO ₄	JIS K 9017	Potassium phosphate
Calcium sulfate dihydrate	CaSO ₄ ·2H ₂ O	JIS K 8963	Composition uniformity promoting material

Table 1-3 List of selected complex fertilizers

Abbreviation	Materials
F1	Superphosphate, Ammonium phosphate, Urea, Potassium chloride
F2	Ammonium sulfate, Urea, Ammonium phosphate, Potassium chloride, Caustic calcined magnesite, Borate fertilizer, Fused microelement fertilizer
F3	Ammonia sulfate, Ammonium phosphate, Superphosphate, Potassium chloride, Humic acid
F4	Ammonium phosphate, Superphosphate, Potassium chloride

(2) 調製肥料

A-N (Table 2-1), C-K₂O (Table 2-3) 及び W-K₂O (Table 2-4) については, 設計成分量が 0.50 % (質量分率) ~10.00 % (質量分率), N-N (Table 2-2) については 0.50 % (質量分率) ~5.00 % (質量分率) となるように各配合設計に従って汚泥肥料に試薬を混合し, 4 濃度ずつ合計 16 点の試料を調製した. そのうち, 各成分の高濃度側の 3 試料については真度及び精度の評価, 最も濃度が低い試料は定量下限の推定に用いた. 設計成分量是用いた汚泥肥料の分析値 (Table 1-1), 試薬の分子式及び純度 (試薬ラベル又は分析証明書に記載) から算出した理論値を用いて濃度を設計した. ICP-OES 法とフレイム原子吸光法を用いた方法間比較には, Table 2-5 のとおり, 汚泥肥料 4 点, 化成肥料 4 点及びこれらを混合した調製肥料 12 点の計 20 点を用いた.

Table 2-1 Proportion of prepared fertilizers(A-N)

Sample	Preparation ratio(%) ^{a)}							Design concentration of A-N ^{b)} (%) ^{a)}
	Sludge fertilizer			Ammonium sulfate	Potassium sulfate	Potassium chloride	Calcium sulfate dihydrate	
A-N-1			36.00	47.40	2.00	2.00	2.60	10.00
A-N-2		40.00		23.70	2.00	2.00	12.30	5.00
A-N-3	50.00			4.74	2.00	2.00	21.26	1.00
A-N-4	50.00			2.36	2.00	2.00	23.64	0.50

a) Mass fraction

b) Calculation based on A-N analysis value of B1, B2 and C1 (< LOQ) and the theoretical value (21.20 %) of (NH₄)₂SO₄ (99.5 % as purity of reagent)

Table 2-2 Proportion of prepared fertilizers(N-N)

Sample	Preparation ratio(%) ^{a)}							Design concentration of N-N ^{b)} (%) ^{a)}
	Sludge fertilizer			Sodium nitrate	Potassium sulfate	Potassium chloride	Calcium sulfate dihydrate	
N-N-1	40.00			30.65	2.00	2.00	5.35	5.00
N-N-2			45.00	18.40	2.00	2.00	12.60	3.00
N-N-3		50.00		6.15	2.00	2.00	19.85	1.00
N-N-4		50.00		3.04	2.00	2.00	22.96	0.50

a) Mass fraction

b) Calculation based on N-N analysis value of A1, B1 and E3 (< LOQ) and the theoretical value (16.48 %) of NaNO₃ (99.0 % as purity of reagent)

Table 2-3 Proportion of prepared fertilizers(C-K₂O)

Sample	Preparation ratio(%) ^{a)}							Design concentration of C-K ₂ O ^{b)} (%) ^{a)}	
	Sludge fertilizer		Ammonium sulfate	Sodium nitrate	Urea	Calcium hydrogen-phosphate dihydrate	Potassium sulfate		Calcium sulfate dihydrate
	C1	E2							
C-K-1	26.00		20.00	10.00	5.00	10.00	18.50	10.50	10.00
C-K-2	35.00		20.00	10.00	5.00	10.00	9.35	10.65	5.05
C-K-3		30.00	20.00	10.00	5.00	10.00	1.80	23.20	1.00
C-K-4	21.00		20.00	10.00	5.00	10.00	0.90	33.10	0.50

a) Mass fraction

b) Calculation based on C-K₂O analysis value of C1 (0.07 %) and E2 (0.09 %) and the theoretical value (54.05 %) of K₂SO₄ (99.8 %(C-K-1,C-K-3 and C-K-4) or 99.5 %(C-K-2) as purity of reagent)

Table 2-4 Proportion of prepared fertilizers(W-K₂O)

Sample	Preparation ratio(%) ^{a)}							Design concentration of W-K ₂ O ^{b)} (%) ^{a)}	
	Sludge fertilizer		Ammonium sulfate	Sodium nitrate	Urea	Calcium hydrogen-phosphate dihydrate	Potassium sulfate		Calcium sulfate dihydrate
	C1	E2							
W-K-1	20.00		20.00	10.00	5.00	10.00	18.52	16.48	10.00
W-K-2	35.00		20.00	10.00	5.00	10.00	9.35	10.65	5.05
W-K-3		30.00	20.00	10.00	5.00	10.00	1.85	23.15	1.00
W-K-4	25.00		20.00	10.00	5.00	10.00	0.90	29.10	0.50

a) Mass fraction

b) Calculation based on W-K₂O analysis value of C1 (0.06 %) and E2 (< LOQ) and the theoretical value (54.05 %) of K₂SO₄ (99.8 %(W-K-1,W-K-3 and W-K-4) or 99.5 %(W-K-2) as purity of reagent)

Table 2-5 Proportion of prepared fertilizers for 2.5) (1)

No.	Sludge fertilizer	Preparation ratio(%) ^{a)}	Complex fertilizer	Preparation ratio(%) ^{a)}
1	D1	0	F1	100
2	D1	25	F1	75
3	D1	50	F2	50
4	D1	75	F3	25
5	D1	100	F4	0
6	A2	0	F2	100
7	A2	25	F2	75
8	A2	50	F2	50
9	A2	75	F2	25
10	A2	100	F2	0
11	E1	0	F3	100
12	E1	25	F3	75
13	E1	50	F3	50
14	E1	75	F3	25
15	E1	100	F3	0
16	E4	0	F4	100
17	E4	25	F4	75
18	E4	50	F4	50
19	E4	75	F4	25
20	E4	100	F4	0

a) Mass fraction

2) 試薬等の調製

- (1) 水: 純水精製装置(東洋製作所 RFD240NA 又は MILLIPORE Elix Advantage 5 若しくは Milli-Q IX7005(五十音順))を用いて精製した. JIS K 0557 に規定する A3 の水
- (2) 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液: 容量分析用(富士フイルム和光純薬)
- (3) 0.25 mol/L 硫酸: 容量分析用(富士フイルム和光純薬)
- (4) 塩酸: 金属分析用(関東化学)又は有害金属測定用(富士フイルム和光純薬)(五十音順)
- (5) 塩酸: 精密分析用(富士フイルム和光純薬)
- (6) 塩酸(1+5): (5)の塩酸の体積 1 と水の体積 5 とを混合したもの.
- (7) 塩酸(1+23): (5)の塩酸の体積 1 と水の体積 23 とを混合したもの.
- (8) 酸化マグネシウム: 特級(関東化学)
- (9) メチルレッド: 特級(関東化学)
- (10) メチレンブルー: 特級(関東化学)
- (11) エタノール(95): 特級(富士フイルム和光純薬)
- (12) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL): メチルレッド 0.1 g をエタノール(95) 100 mL に溶かした.
- (13) メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL): メチレンブルー 0.1 g をエタノール(95) 100 mL に溶かした.
- (14) メチルレッドーメチレンブルー混合溶液: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) 2 容量に対し, メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL) 1 容量を加えた.
- (15) 硝酸性窒素標準液($\text{NO}_3\text{-N}$ 1000 $\mu\text{g/mL}$): JCSS(富士フイルム和光純薬)
- (16) 硝酸塩標準液(N-N 0.01 mg/mL): 硝酸性窒素標準液($\text{NO}_3\text{-N}$ 1000 $\mu\text{g/mL}$)の一定量の水で希釈し, 硝酸塩標準液(N-N 0.01 mg/mL)を調製した.
- (17) 硫酸銅(II)五水和物: 特級(関東化学)
- (18) 硫酸銀(I): 特級(関東化学)
- (19) 硫酸銅ー硫酸銀溶液: 硫酸銅(II)五水和物 5 g を水 900 mL に溶かし, 硫酸銀(I) 4 g を加えて溶かした後, 1000 mL とした.
- (20) フェノール: 特級(関東化学)
- (21) 硫酸: 有害金属測定用(関東化学)
- (22) フェノール硫酸: フェノール 15 g を硫酸 100 mL に溶かし, 80 °C~100 °C の水浴中で 2 時間加熱し, 放冷した.
- (23) アンモニア水: 特級(NH_3 28 % (質量分率), 富士フイルム和光純薬)
- (24) 水酸化カルシウム: 特級(関東化学)
- (25) 塩基性炭酸マグネシウム: 鹿 1 級(関東化学)
- (26) カリウム標準液(K:1000 $\mu\text{g/mL}$): JCSS 化学分析用(関東化学)又は JCSS(富士フイルム和光純薬)(五十音順)
- (27) 検量線用カリウム標準液(K:4 $\mu\text{g/mL}$ ~40 $\mu\text{g/mL}$)(フレイム原子吸光法用): カリウム標準液(K:1000 $\mu\text{g/mL}$)を段階的に全量フラスコにとり, 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加えた. さらに, 標線まで水を加えて, 1 mL に K として 4 μg ~40 μg を含有する標準液を 5 濃度調製した. なお, 検量線用空試験液は, 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を全量フラスコにとり, 標線まで水を加えた.
- (28) 検量線用カリウム標準液(K:1 $\mu\text{g/mL}$ ~60 $\mu\text{g/mL}$)(ICP-OES 法用): カリウム標準液(K:1000 $\mu\text{g/mL}$)を段階的に全量フラスコにとり, 標線まで塩酸(1+23)を加えて, 1 mL に K として 1 μg ~60 μg を含有する標準

液を 6 濃度調製した. なお, 検量線用空試験液は塩酸(1+23)を用いた.

(29) くえん酸一水和物: 特級(関東化学)

(30) くえん酸溶液 (20 mg/mL): くえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1000 mL とした.

(31) 炭酸カルシウム: 特級(関東化学)

(32) 干渉抑制剤溶液: 炭酸カルシウム 12.5 g を 2000 mL ビーカーにはかりとり, 少量の水を加え, 塩酸 105 mL を徐々に加え, 少時加熱した. 冷却した後, 水を加えて 1000 mL とした.

3) 装置及び器具

(1) 遠心型粉碎機: Retsch ZM-200

(2) 水蒸気蒸留装置

(3) 電動ビュレット: 京都電子工業 APB-620

(4) 電位差滴定装置: 京都電子工業 CHA-600-12 AT-610

(5) 分光光度計: 島津製作所 UV mini-1240

(6) 水浴: ヤマト科学 BM100

(7) 上下転倒式回転振り混ぜ機: 池田理化 EFN00-KT

(8) 上下転倒式恒温回転振り混ぜ機: ADVANTEC THM062FA 若しくは THM062FB 又は三喜製作所 RS-12(五十音順)

(9) 原子吸光分析装置: 日立ハイテクノロジーズ Z-2310(偏光ゼーマン補正法)

(10) 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) 分析方法

A-N, N-N, C-K₂O 及び W-K₂O の抽出及び測定は, Table 3-1 及び Table 3-2 のとおり肥料等試験法の各分析法を用いた. ICP 発光分光分析装置(以下, 「ICP-OES」という.)の測定条件は Table 4 のとおり. なお, 参考のため, 各分析法のフローシートを Scheme 1~Scheme 5 に示した. C-K₂O 及び W-K₂O は, (4.2) で得られた測定値(K)に換算係数(1.205)を乗じて分析試料中の C-K₂O 及び W-K₂O 濃度を算出した.

Table 3-1 Methods^{a)} used for the evaluation

Component	Methods	Extraction procedure	Distillation or Coloring procedure	Measurement procedure
A-N	4.1.2.a Distillation method	(4.1.1)	(4.2)	(4.3)
N-N	4.1.3.c Phenol sulfuric acid method	(4.1.1.1)	(4.2)	(4.3)
C-K ₂ O	4.3.2.a Flame atomic absorption spectrometry or flame photometry	(4.1.1)	-	(4.2)
W-K ₂ O	4.3.3.a Flame atomic absorption spectrometry or flame photometry	(4.1.2.1)	-	(4.2)

a) Testing Methods for Fertilizers (2025)

Table 3-2 Methods^{a)} used for comparison as a validated method

Component	Methods	Extraction procedure	Measurement procedure
C-K ₂ O	4.3.2.d ICP Optical Emission Spectrometry	(4.1.1)	(4.2)
W-K ₂ O	4.3.3.d ICP Optical Emission Spectrometry	(4.1.2.1)	(4.2)

a) Testing Methods for Fertilizers (2025)

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

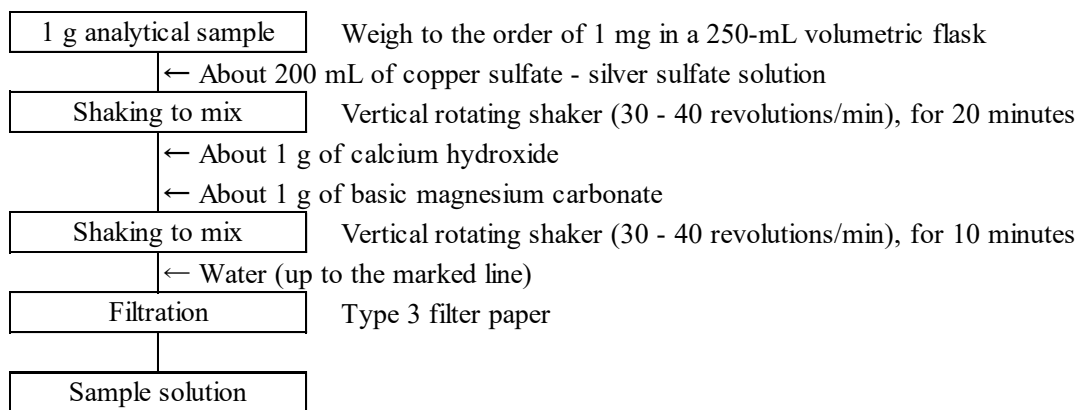
a) I: Atomic beam

2.5 g analytical sample	Weigh to the order of 1 mg and put in a 250-mL volumetric flask
	← About 150 mL of hydrochloric acid (1+23)
Shaking to mix	Vertical rotating shaker (30 - 40 revolutions/min), for 30 minutes
	← Water (up to the marked line)
Sample solution	

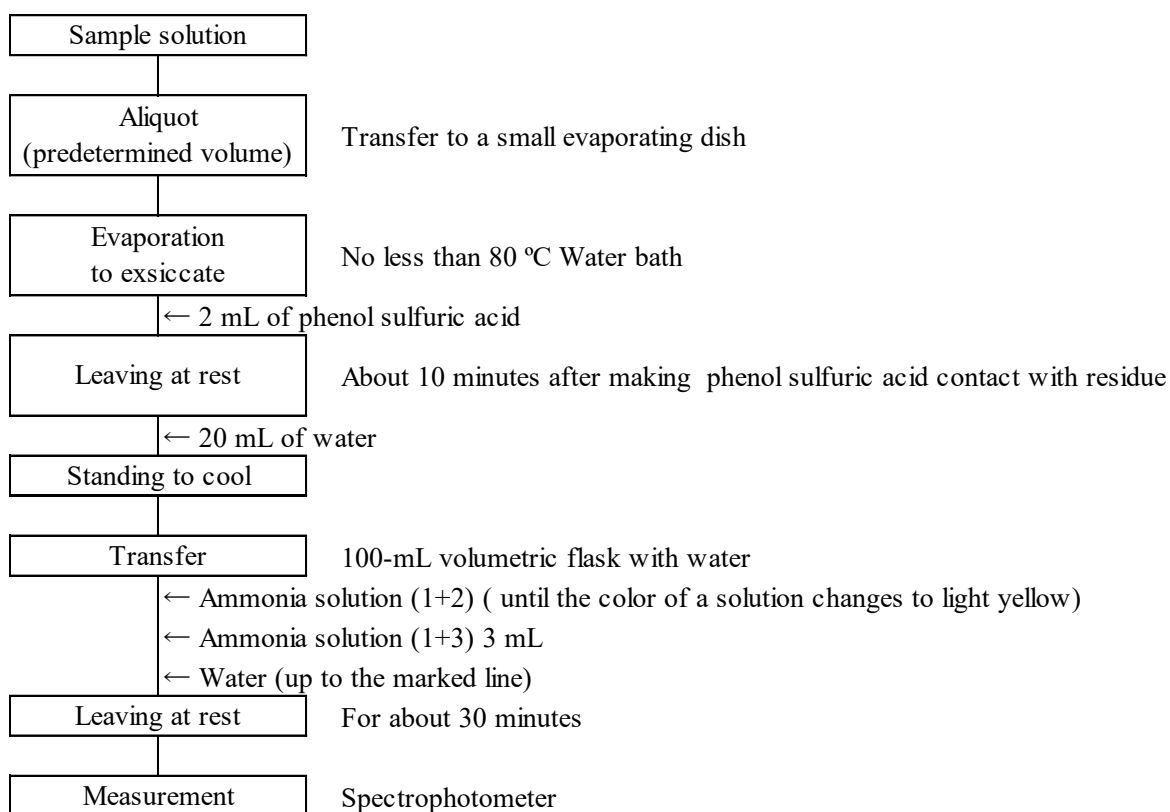
Scheme 1-1 Flow sheet for ammoniacal nitrogen in fertilizers by 4.1.2.a
(Extraction procedure (4.1.1))

Sample solution	
Aliquot	Equivalents of 20 mg - 100 mg as N, 300-mL distillation flask
	← No less than 5 g of magnesium oxide
Steam distillation apparatus	Receiver: 200-mL - 300-mL Erlenmeyer flask or beaker A predetermined amount of 0.25-mol/L sulfuric acid and a few drops of methyl red-methylene blue mixture solution
Steam distillation	Distillation rate: 5 mL/min~7 mL/min
Stop distilling	120 mL - 160 mL distillate
	← Water (wash the part of the distillation apparatus that came in contact with the solution in the receiver)
Titration	0.1-mol/L - 0.2-mol/L sodium hydroxide solution (until the solution becomes gray-green)

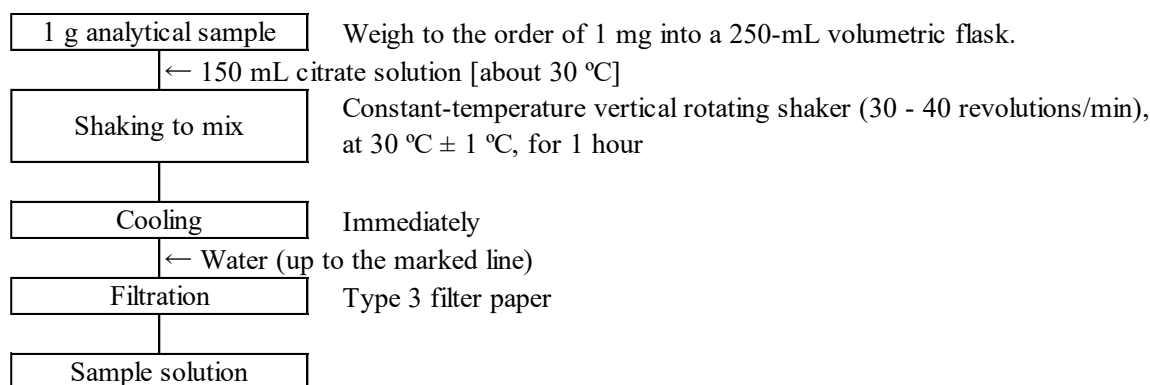
Scheme 1-2 Flow sheet for ammoniacal nitrogen in fertilizers by 4.1.2.a
(Distillation and measurement procedure (4.2,4.3))



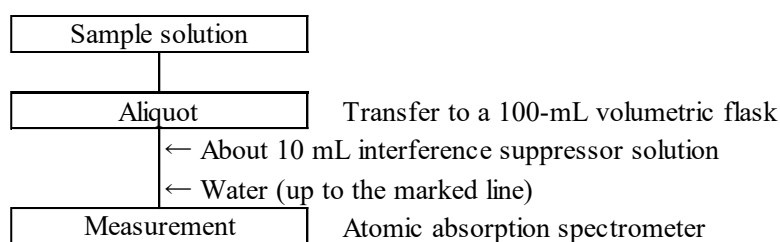
Scheme 2-1 Flow sheet for nitrate nitrogen in fertilizers by 4.1.3.c
 (Extraction procedure (4.1.1.1))



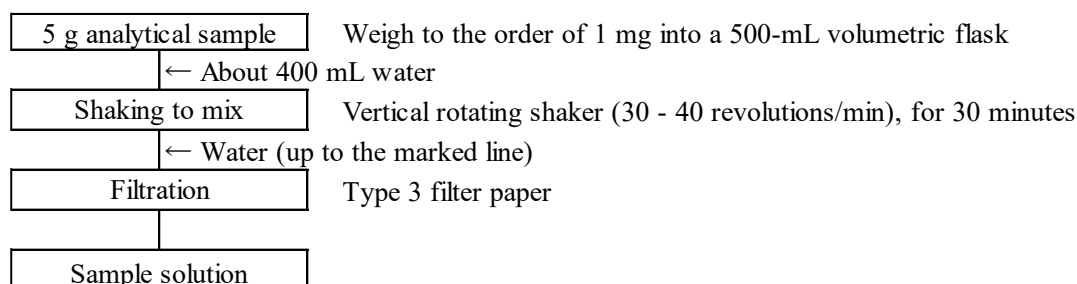
Scheme 2-2 Flow sheet for nitrate nitrogen in fertilizers by 4.1.3.c
 (Coloring and measurement procedure (4.2,4.3))



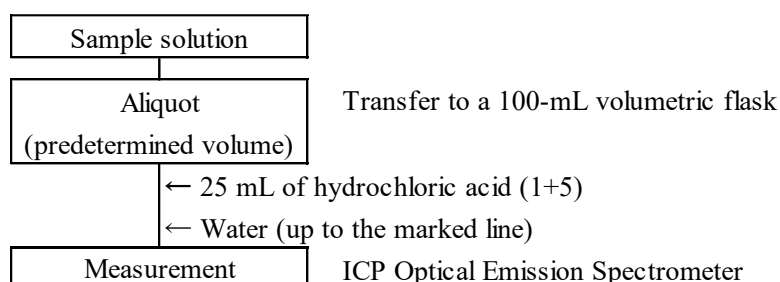
Scheme 3-1 Flow sheet for citric acid-soluble potassium in fertilizers by 4.3.2.a and 4.3.2.d
(Extract procedure (4.1.1))



Scheme 3-2 Flow sheet for citric acid-soluble potassium and water-soluble potassium in fertilizers by 4.3.2.a and 4.3.3.a (Measurement procedure (4.2))



Scheme 4 Flow sheet for water-soluble potassium in fertilizers by 4.3.3.a and 4.3.3.d
(Extraction procedure (4.1.2.1))



Scheme 5 Flow sheet for citric acid-soluble potassium and water-soluble potassium in fertilizers by 4.3.2.d and 4.3.3.d (Measurement procedure(4.2))

5) 検討方法

(1) 真度の評価 (妥当性確認された方法による分析値との比較)

C-K₂O 及び W-K₂O について, 肥料等試験法附属書 A⁵⁾ (3.4.2) の手順に従い真度を評価するため, 2. 1)(2) Table 2-5 に示した調製肥料等 20 点について, Table 3-1 に示したフレーム原子吸光法及び Table 3-2 に示した既に妥当性が確認されている ICP-OES 法により分析を行い, 2 方法による分析値の相関図を作成した. また, 回帰直線の傾き(b), 切片(a)及び相関係数(r)を算出し, 更に信頼区間を求めた.

(2) 真度の評価 (回収試験)

肥料等試験法附属書 A (3.4.3) の手順に従い真度を評価するため, 2. 1)(2) に示した調製肥料を用いて Table 3-1 に示した分析法により, 各試料 3 点併行で分析した.

(3) 精度の評価

肥料等試験法附属書 A (3.5.2) の手順に従い併行精度及び中間精度を評価するため, 2. 1)(2) に示した調製肥料を用いて Table 3-1 に示した分析法により, 各試料 2 点併行で日を変えて 5 回分析を行った.

(4) 定量下限等の推定

肥料等試験法附属書 A (3.6.1) 及び (3.7.1) の手順に従い定量下限及び検出下限の推定を行うため, 定量下限付近の濃度として 2. 1)(2) に示した調製肥料を用いて Table 3-1 に示した分析法により, 各試料 7 点併行で分析した.

3. 結果及び考察

1) 真度の評価(妥当性確認された方法による分析値との比較)

2. 5)(1) に従い, 調製肥料等 20 点を用いて, 妥当性が確認されている ICP-OES 法とフレーム原子吸光法による C-K₂O 及び W-K₂O の分析値の相関図及び回帰直線を Figure 1 に示した. C-K₂O 及び W-K₂O のいずれにおいても ICP-OES 法とフレーム原子吸光法との分析値に強い正の相関が認められた. なお, 回帰直線の傾き(b)及び切片(a)の 95 %信頼区間と相関係数(r)を Table 5 に示した. 肥料等試験法附属書 A では回帰直線の傾きの 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, 相関係数は 0.99 以上であることを推奨している. C-K₂O において, 回帰直線の傾きの 95 %信頼区間に 1 が含まれていないが, その他の条件は満たしていた.

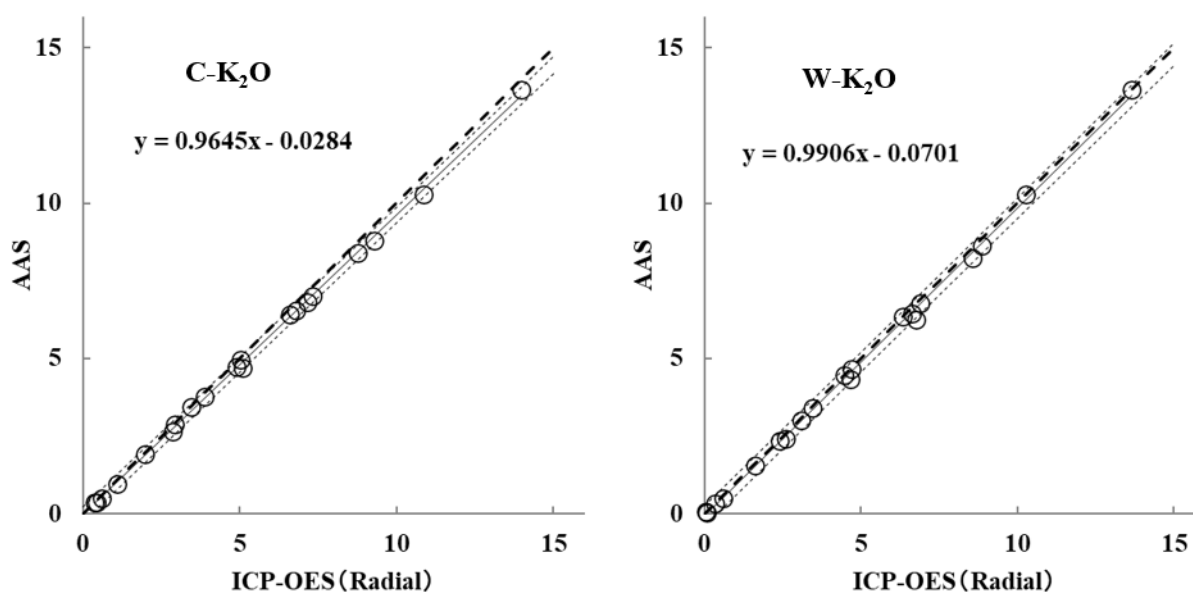


Figure 1 Comparison of analytical values between ICP-OES and AAS (% (mass fraction))

Thin line: Regression line, Dotted line: 95 % prediction interval, Dashed line: $y=x$

Table 5 95 % confidence interval and correlation coefficient of the regression line of Figure 1

Component	95 % confidence interval				Correlation coefficient(r)
	Inclination(b)		Intercept(a)		
C-K ₂ O	0.950	- 0.979	-0.117	- 0.060	1.000
W-K ₂ O	0.972	- 1.009	-0.182	- 0.042	0.999

2) 真度の評価(回収試験)

各成分につき濃度の異なる 3 つの試料を 3 点併行で分析した平均値を求め、試料の成分設計値に対する割合を求めて真度を評価した結果を Table 6 に示した。その結果、全ての試料で肥料等試験法附属書 A に示される各濃度レベルにおける真度の目標を満たした。

なお、一部の汚泥肥料で W-K₂O を含有する肥料と混合したときに W-K₂O の分析値が設計値よりも低くなる事例が認められたが、調査³⁾の結果、混合した肥料中の加里が試料の固体部分に何らの作用により残留しており、この事例は試料由来の要因と推察された。

Table 6 Result of spike-recovery test

Component	Sample	Design concentration of component (%) ^{a)}	Analysis value (%) ^{a)}	Mean of analysis value (%) ^{a)}	Recovery rate ^{b)} (%)	Recovery rate as target of the trueness ^{c)} (%)
A-N	A-N-1	10.00	9.82	9.87	98.7	97~103
			9.83			
			9.95			
	A-N-2	5.00	4.97	4.97	99.3	96~104
			4.95			
			4.98			
	A-N-3	1.00	1.00	1.00	99.6	96~104
			1.01			
			0.99			
N-N	N-N-1	5.00	5.15	5.09	101.9	96~104
			5.08			
			5.05			
	N-N-2	3.00	3.08	3.08	102.8	96~104
			3.08			
			3.09			
	N-N-3	1.00	1.01	1.00	100.1	96~104
			0.99			
			1.01			
C-K ₂ O	C-K-1	10.00	10.03	10.14	101.4	97~103
			10.26			
			10.12			
	C-K-2	5.05	5.05	5.08	100.5	96~104
			5.09			
			5.09			
	C-K-3	1.00	1.02	1.02	101.6	96~104
			1.01			
			1.01			
W-K ₂ O	W-K-1	10.00	10.16	10.27	102.7	97~103
			10.22			
			10.43			
	W-K-2	5.05	4.96	4.95	98.1	96~104
			4.95			
			4.94			
	W-K-3	1.00	0.96	0.96	96.4	96~104
			0.94			
			1.00			

a) Mass fraction

b) (Mean of analysis value) / (Design concentration of component) ×100

c) Shown in Testing Methods for Fertilizers (2025) Annex A

3) 併行精度及び中間精度の評価

異なる 2 濃度の試料を 2 点併行で日を変えて 5 回分析を行った結果を Table 7 に示した。また、得られた結果を基に、一元配置分散分析を行った結果を Table 8 に示した。いずれの成分及び試料においても、併行相対標準偏差及び中間相対標準偏差は、肥料等試験法附属書 A に示される精度の目安の許容範囲内であった。

Table 7 Individual result of repetition test of changing the date for the precision confirmation
(% (Mass fraction))

Component	Sample	Test day				
		1	2	3	4	5
A-N	A-N-2	4.97	4.89	4.94	4.81	4.95
		4.95	4.94	4.88	4.84	4.95
	A-N-3	1.01	1.01	1.01	1.02	1.00
		1.00	0.99	0.99	1.03	0.99
N-N	N-N-1	5.15	5.16	4.92	5.03	5.04
		5.08	5.18	4.97	5.00	5.02
	N-N-3	1.01	1.06	1.02	1.02	1.02
		0.99	1.05	1.03	1.02	1.03
C-K ₂ O	C-K-2	5.03	5.20	5.20	5.13	5.05
		5.22	5.19	5.40	5.10	5.09
	C-K-3	1.05	1.01	1.05	1.05	1.00
		1.03	1.00	1.05	1.06	0.98
W-K ₂ O	W-K-2	5.23	5.27	5.16	5.11	5.03
		5.15	5.12	5.12	5.12	5.13
	W-K-3	1.05	1.01	1.00	1.01	0.96
		1.05	1.00	0.97	1.03	1.00

Table 8 Statistical analysis of repetition of the test results for estimating precision

Component	Sample	Mean ^{a)} (%) ^{b)}	Repeatability precision			Intermediate precision		
			s_r ^{c)} (%) ^{b)}	RSD_r ^{d)} (%)	$CRSD_r$ ^{e)} (%)	$s_{I(T)}$ ^{f)} (%) ^{b)}	$RSD_{I(T)}$ ^{g)} (%)	$CRSD_{I(T)}$ ^{h)} (%)
A-N	A-N-2	4.91	0.028	0.6	2	0.057	1.2	3.5
	A-N-3	1.00	0.010	1.0	2	0.015	1.5	3.5
N-N	N-N-1	5.06	0.030	0.6	2	0.091	1.8	3.5
	N-N-3	1.03	0.0085	0.8	2	0.021	2.1	3.5
C-K ₂ O	C-K-2	5.16	0.090	1.7	2	0.11	2.1	3.5
	C-K-3	1.03	0.011	1.1	2	0.031	3.0	3.5
W-K ₂ O	W-K-2	5.14	0.062	1.2	2	0.065	1.3	3.5
	W-K-3	1.01	0.016	1.6	2	0.029	2.9	3.5

- a) Total average (test-days(5)×parallel analysis(2))
 b) Mass Fraction
 c) Repeatability standard deviation
 d) Repeatability relative standard deviation
 e) Criteria of repeatability precision(repeatability relative standard deviation)
 shown in testing Method for Fertilizers 2025 Annex A
 f) Intermediate standard deviation
 g) Intermediate relative standard deviation
 h) Criteria of intermediate precision(intermediate relative standard deviation)
 shown in testing Method for Fertilizers 2025 Annex A

4) 定量下限等の推定

A-N, N-N, C-K₂O 及び W-K₂O の各成分が 0.50 % (質量分率) となるよう混合した調製肥料を 7 点併行で分析し, 得られた併行相対標準偏差を用いて定量下限及び検出下限を推定した結果を Table 9 に示した. この結果, 菌体りん酸肥料を配合した肥料中の A-N の蒸留法の定量下限は 0.08 % (質量分率) 程度, 検出下限は 0.03 % (質量分率) 程度, N-N のフェノール硫酸法の定量下限は 0.07 % (質量分率) 程度, 検出下限は 0.03 % (質量分率) 程度, C-K₂O のフレイム原子吸光法の定量下限は 0.09 % (質量分率) 程度, 検出下限は 0.04 % (質量分率) 程度, W-K₂O のフレイム原子吸光法の定量下限は 0.08 % (質量分率) 程度, 検出下限は 0.03 % (質量分率) 程度と推定された. 菌体りん酸肥料を使用した肥料の多くは, 公定規格⁶⁾主成分別表第一で含有すべき主成分の最小量を示しており, いずれの成分も最小量は 1.0 % (質量分率) である. 肥料等試験法附属書 A において, 主成分の定量下限は含有すべき主成分の最小量の 1/5 以下であることを推奨しており, 推定された定量下限は各成分とも推奨値の 0.2 % (質量分率) 以下を満たしていた.

Table 9 Estimation of LOQ and LOD values

(% (Mass fraction))					
Component	Sample	Mean ^{a)}	Standard deviation	LOQ ^{b)}	LOD ^{c)}
A-N	A-N-4	0.51	0.0075	0.08	0.03
N-N	N-N-4	0.50	0.0064	0.07	0.03
C-K ₂ O	C-K-4	0.52	0.0084	0.09	0.04
W-K ₂ O	W-K-4	0.51	0.0075	0.08	0.03

a) Mean value ($n = 7$)b) Estimated minimum limit of quantification(Standard deviation $\times 10$)c) Estimated minimum limit of detection(Standard deviation $\times 2 \times t(n - 1, 0.05)$)

4. まとめ

分析法の適用範囲確認のため、菌体りん酸肥料を想定した汚泥肥料と試薬又は化成肥料を混合した調製肥料を用いて、A-N の蒸留法、N-N のフェノール硫酸法、C-K₂O 及び W-K₂O のフレイム原子吸光法における単一試験室の妥当性確認を実施したところ、次の結果を得た。

1) 真度評価のため、C-K₂O 及び W-K₂O の ICP-OES 法とフレイム原子吸光法の分析値の比較を行った。調製肥料等 20 点について、それぞれの分析法で得られた分析値の相関図及び回帰直線を作成したところ、強い相関が認められ、肥料等試験法附属書 A に示された真度の評価の推奨基準を概ね満たした。

2) 真度評価のため、異なる 3 濃度の調製肥料を 3 点併行分析した分析値の平均を求め、試料の成分設計値に対する割合を求めて評価したところ、いずれの成分においても肥料等試験法附属書 A に示される真度の目標を満たしていた。

3) 併行精度及び中間精度の評価のため、異なる 2 濃度の調製肥料を 2 点併行で日を変えて 5 回分析し評価したところ、いずれの成分においても肥料等試験法附属書 A に示される精度の目安の許容範囲内であった。

4) 定量下限及び検出下限の推定のため、含有成分量が 0.50 % (質量分率) となるように調製した調製肥料を用いて 7 点併行で分析したところ、菌体りん酸肥料を使用した肥料における A-N の蒸留法の定量下限は 0.08 % (質量分率) 程度、検出下限は 0.03 % (質量分率) 程度、N-N のフェノール硫酸法の定量下限は 0.07 % (質量分率) 程度、検出下限は 0.03 % (質量分率) 程度、C-K₂O のフレイム原子吸光法の定量下限は 0.09 % (質量分率) 程度、検出下限は 0.04 % (質量分率) 程度、W-K₂O のフレイム原子吸光法の定量下限は 0.08 % (質量分率) 程度、検出下限は 0.03 % (質量分率) 程度と推定された。

以上の結果から、A-N の蒸留法、N-N のフェノール硫酸法及び C-K₂O 並びに W-K₂O 分析法のフレイム原子吸光法は菌体りん酸肥料を使用した肥料へ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 (2025)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho/shikhenho_2025.pdf>

- 3) 奥西茉楠, 義本将之, 青山恵介: 汚泥肥料中の水溶性加里の回収率低下に関する要因調査ー事例報告ー, 肥料研究報告, **19**, 114~122 (2026)
- 4) 青山恵介: ICP-OES を用いた肥料中のく溶性加里及び水溶性加里の分析法の改良, 肥料研究報告, **19**, 105~113 (2026)
- 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 (2025) 附属書 A
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2025_fuzokusho_A.pdf>
- 6) 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 7 年 9 月 27 日, 農林水産省告示第 1299 号

**Performance Evaluation of Analytical Methods for Ammoniacal Nitrogen, Nitrate Nitrogen,
Citric Acid-soluble Potassium, Water-soluble Potassium Fertilizers
Such as Microbe Phosphate Fertilizers
- Single Laboratory Validation -**

OKUNISHI Manan¹, YOSHIMOTO Masayuki², YAGI Toshiharu³, MASUI Ryota³, SAGARA Mayu³ and
AOYAMA Keisuke⁴

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Sapporo Regional Center,
(Now) Agricultural Chemicals Inspection Center

² FAMIC, Sapporo Regional Center

³ FAMIC, Nagoya Regional Center

⁴ FAMIC, Kobe Regional Center

To verify whether the analytical methods for Ammoniacal nitrogen (A-N), Nitrate nitrogen (N-N), Citric acid-soluble potassium (C-K₂O), and Water-soluble potassium (W-K₂O) listed in the "Testing Methods for Fertilizers" are applicable to microbe phosphate fertilizers, we conducted a single-laboratory validation study using sludge fertilizer, which is similar to microbe phosphate fertilizer in terms of raw materials and production method.

To evaluate the trueness for C-K₂O and W-K₂O, we conduct comparison of measurement values by ICP-OES (validated method in Testing Methods for Fertilizers) and Flame atomic absorption spectrometry with 20 samples, it exhibited a strong correlation. We also prepared fertilizers at three concentration levels for each component and compared the designed component content with the average of analytical values obtained from three replicate analyses. The resulting ratios were 98.7 % - 99.6 % (A-N), 100.1 % - 102.8 % (N-N), 100.5 % - 101.6 % (C-K₂O), 96.4 % - 102.7 % (W-K₂O).

As a result of 5 tests on different days, repeatability as repeatability relative standard deviation (*RSD_r*) were 0.6 %-1.0 % (A-N), 0.6 %-0.8 % (N-N), 1.1 %-1.7 % (C-K₂O) and 1.2 %-1.6 % (W-K₂O), intermediate precision as intermediate relative standard deviation (*RSD_{I(T)}*) were 1.2 %-1.5 % (A-N), 1.8 %-2.1 % (N-N), 2.1 %-3.0 % (C-K₂O) and 1.3 %-2.9 % (W-K₂O).

On the basis of 7 replicate measurements of prepared fertilizers including 0.5 % of the target components, the limit of quantitative value (LOQ) was estimated at 0.08 % (A-N), 0.07 % (N-N), 0.09 % (C-K₂O) and 0.08 % (W-K₂O) as a mass fraction.

These results fell within the standards in Annex A (The procedure to validate characteristics of testing methods) of Testing Methods for Fertilizers. Therefore, these analytical methods are applicable to the determination of fertilizers containing microbe phosphate fertilizers.

Key words microbe phosphate fertilizers, sludge fertilizers, ammoniacal nitrogen, nitrate nitrogen,
citric acid-soluble potassium, water-soluble potassium

(Research Report of Fertilizer, 19, 1-18, 2026)

2 汚泥肥料中の PFHxS 及び PFNA を含む PFAS 13 物質の分析法開発

— 単一試験室による妥当性確認 —

眞鍋典子¹, 橋本良美²

キーワード 有機ふっ素化合物, PFHxS, PFNA, 汚泥肥料, 液体クロマトグラフタンデム質量分析法

1. はじめに

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(以下、「PFAS」という.)は1万種類以上の物質が存在するとされており、撥水・撥油性、熱・化学的安定性等の性質を示すことから、コーティング剤、泡消火剤など^{1, 2)}に幅広く利用されてきた。PFASの結合は強固で、環境中において難分解性、高蓄積性であり生体への有害性が懸念されているため^{3~5)}、現在は残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約(POPs条約)及び化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)でペルフルオロオクタンスルホン酸(以下、「PFOS」という.)、ペルフルオロオクタン酸(以下、「PFOA」という.)及びペルフルオロヘキサンスルホン酸(以下、「PFHxS」という.)の3物質が規制対象となっている^{6, 7)}。加えて、令和7年6月にPOPs条約において、新たに長鎖ペルフルオロカルボン酸(LC-PFCA、炭素数9~21)が廃絶対象となり、化審法においても第一種特定化学物質に指定する方針が示された⁸⁾。

汚泥肥料中のPFOS及びPFOAの分析法は、令和3年度に室間共同試験による妥当性確認を実施し、肥料等試験法(2025)⁹⁾に収載されている。食品分野ではPFASのうち、国際的に食品中の実態把握が必要な化合物として、PFOS及びPFOAの他にPFHxS及びペルフルオロノナン酸(以下、「PFNA」という.)を加えた4物質について調査が開始され¹⁰⁾、肥料分野においても4物質の分析法を開発する必要性が生じている。

このため、農林水産省消費・安全局農産安全管理課より、汚泥肥料中のPFHxS及びPFNAの分析法の開発を要請され、令和4年度にPFOS及びPFOAの分析法で測定が可能であることを確認したPFAS 16物質(Table 1-1, 1-2 参照)¹¹⁾のうち、PFOS及びPFOAを除く、PFAS 14物質について、肥料等試験法(2025)(8.7.a)有機ふっ素化合物-高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法を用いた単一試験室による妥当性を確認したので、その概要を報告する。

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部(現)名古屋センター肥料検査課

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

Table 1-1 List of PFAS included in the recent study (Sulfonic acid)

Compound	Abbreviation	Carbon ^{a)}	Chemical formula
Perfluorobutanesulfonic acid	PFBS	C4	CF ₃ (CF ₂) ₃ SO ₃ H
Perfluoropentanesulfonic acid	PFPeS	C5	CF ₃ (CF ₂) ₄ SO ₃ H
Perfluorohexanesulfonic acid	PFHxS	C6	CF ₃ (CF ₂) ₅ SO ₃ H
Perfluoroheptanesulfonic acid	PFHpS	C7	CF ₃ (CF ₂) ₆ SO ₃ H
Perfluorooctanesulfonic acid	PFOS	C8	CF ₃ (CF ₂) ₇ SO ₃ H
Perfluorononanesulfonic acid	PFNS	C9	CF ₃ (CF ₂) ₈ SO ₃ H
Perfluorodecanesulfonic acid	PFDS	C10	CF ₃ (CF ₂) ₉ SO ₃ H

a) Number of carbon

Table 1-2 List of PFAS included in the recent study (Carboxylic acid)

Compound	Abbreviation	Carbon ^{a)}	Chemical formula
Perfluorobutanoic acid	PFBA	C4	CF ₃ (CF ₂) ₂ COOH
Perfluoropentanoic acid	PFPeA	C5	CF ₃ (CF ₂) ₃ COOH
Perfluorohexanoic acid	PFHxA	C6	CF ₃ (CF ₂) ₄ COOH
Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	C7	CF ₃ (CF ₂) ₅ COOH
Perfluorooctanoic acid	PFOA	C8	CF ₃ (CF ₂) ₆ COOH
Perfluorononanoic acid	PFNA	C9	CF ₃ (CF ₂) ₇ COOH
Perfluorodecanoic acid	PFDA	C10	CF ₃ (CF ₂) ₈ COOH
Perfluoroundecanoic acid	PFUdA	C11	CF ₃ (CF ₂) ₉ COOH
Perfluorododecanoic acid	PFDoA	C12	CF ₃ (CF ₂) ₁₀ COOH

a) Number of carbon

2. 材料及び方法

1) 試料の収集及び調製

保有する汚泥肥料を分析し、対象の PFAS 14 物質、加えて PFOS 及び PFOA の濃度が検出下限¹¹⁾未満である汚泥肥料 4 点(主原料別に下水汚泥 1 点, し尿汚泥 2 点, 工業汚泥 1 点)を試料とした。それぞれ 40 °C で約 70 時間乾燥した後、超遠心粉碎機で目開き 500 μm のスクリーンを通過するまで粉碎し、混合して分析用試料を調製した。分析用試料は、ポリエチレン製袋に入れて輪ゴムで密閉し、直射日光を避け、常温で保存した。

2) 装置及び器具

- (1) 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計(LC-MS/MS): SHIMADZU LCMS-8045
分離用カラム: GL-Sciences InertSustain C18 HP(内径 2.1 mm, 長さ 150 mm, 粒径 3 μm)
ガードカラム: GL-Sciences Guard Column for UHPLC InertSustain C18
(内径 3.0 mm, 長さ 10 mm, 粒径 3 μm)
ディレイカラム: GL-Sciences Delay Column for PFAS(内径 3.0 mm, 長さ 10 mm)
- (2) 超音波発生器: Yamato 8510
- (3) 遠心分離機: KUBOTA テーブルトップ遠心機 4000
- (4) 超遠心分離機: AS ONE MCD-2000
- (5) 弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラム: GL-Sciences InertSep MA-2 500 mg/6 mL

- (6) グラファイトカーボンカートリッジカラム: GL-Sciences InertSep Slim GC 400 mg
- (7) マニホールド: GL-Sciences, WATERS (アルファベット順)
- (8) 濃縮器具: GL-Sciences 窒素吹き付け分岐ユニット
- (9) 試験管ミキサー: AS ONE 試験管ミキサー TRIO TM-2N
- (10) 目盛付きガラス試験管: GL-Sciences GL-SPE 濃縮管 0.5 mL&1.0 mL メス/7 mL
- (11) 標準液保存用ねじ口容器: Labcon ポリプロピレン製遠心管 15 mL メタルフリータイプ
- (12) LC 用バイアル: WATERS ポリプロピレン製バイアル (300 μ L), セプタムレスポリエチレン製ねじ口キャップ
- (13) ポリプロピレン製ねじ口遠心沈殿管, ポリプロピレン製ねじ口試験管: GL-Sciences DigiTUBEs 50 mL, GL-Sciences DigiTUBEs 15 mL
- (14) ポリプロピレン製共栓遠心沈殿管: トレフ 1.5 mL マイクロチューブスタンダード ナチュラル
- (15) パスツールピペット: Fisher Scientific ほうけい酸ガラス製パスツールピペット (146 mm)
- (16) 超遠心粉碎機: Retsch ZM 200

3) 試薬

- (1) 水: 超純水製造装置 (MILLIPORE Milli-Q Integral 5) を用いて精製した超純水 (比抵抗値 18 M Ω cm 以上) を使用した. JIS K 0557 に規定する A4 の水
- (2) メタノール: 残留農薬・PCB 試験用 (5000 倍濃縮) (富士フイルム和光純薬)
- (3) メタノール (器具洗浄用): 試薬特級 (富士フイルム和光純薬)
- (4) アセトニトリル (溶離液用): LC-MS 用 (富士フイルム和光純薬)
- (5) アンモニア水: 試薬特級 (濃度 (NH₃) 質量分率 28 %) (富士フイルム和光純薬)
- (6) ぎ酸: 試薬特級 (濃度 (HCOOH) 質量分率 98 % 以上) (富士フイルム和光純薬)
- (7) 酢酸アンモニウム溶液 (1 mol/L): 高速液体クロマトグラフ用 (富士フイルム和光純薬)
- (8) 酢酸アンモニウム溶液 (10 mmol/L): 酢酸アンモニウム溶液 (1 mol/L) を水で 100 倍に希釈した.
- (9) PFAS 標準液 (2000 ng/mL): PFAC-MXC (PFAS 21 物質, Native PFAS Stock Solution 1.2 mL) (WELLINGTON)
- (10) PFAS 標準液 (200 ng/mL): PFAS 標準液 (2000 ng/mL) 1 mL を 10 mL 全量フラスコにとり, 標線までメタノールを加えて PFAS 標準液 (200 ng/mL) を調製した.
- (11) PFAS 標準液 (100 ng/mL, 10 ng/mL 及び 1 ng/mL): PFAS 標準液 (200 ng/mL) 5 mL を 10 mL 全量フラスコにとり混合し, 標線まで水を加えて PFAS 標準液 (100 ng/mL) を調製した. PFAS 標準液 (100 ng/mL) 1 mL を 10 mL 全量フラスコにとり, 標線までメタノール-水 (1+1) を加えて PFAS 標準液 (10 ng/mL) を調製した. PFAS 標準液 (10 ng/mL) 1 mL を 10 mL 全量フラスコにとり, 標線までメタノール-水 (1+1) を加えて PFAS 標準液 (1 ng/mL) を調製した.
- (12) ¹³C₈-PFOS 内標準液 (50 μ g/mL): M8PFOS (Sodium perfluoro-1-[¹³C₈]-octanesulfonate 1.2 mL) (WELLINGTON)
- (13) ¹³C₈-PFOA 内標準液 (50 μ g/mL): M8PFOA (Perfluoro-n-[¹³C₈]-octanoic acid 1.2 mL) (WELLINGTON)
- (14) ¹³C₃-PFHxS 内標準液 (50 μ g/mL): M3PFHxS (Sodium perfluoro-1-[1,2,3-¹³C₃]-hexanesulfonate 1.2 mL) (WELLINGTON)
- (15) ¹³C₉-PFNA 内標準液 (50 μ g/mL): M9PFNA (Perfluoro-n-[¹³C₉]-nonanoic acid 1.2 mL)

(WELLINGTON)

(16) $^{13}\text{C}_8$ -PFOS 内標準液 (1 $\mu\text{g/mL}$), $^{13}\text{C}_8$ -PFOA 内標準液 (1 $\mu\text{g/mL}$), $^{13}\text{C}_3$ -PFHxS 内標準液 (1 $\mu\text{g/mL}$) 及び $^{13}\text{C}_9$ -PFNA 内標準液 (1 $\mu\text{g/mL}$): $^{13}\text{C}_8$ -PFOS 内標準液 (50 $\mu\text{g/mL}$), $^{13}\text{C}_8$ -PFOA 内標準液 (50 $\mu\text{g/mL}$), $^{13}\text{C}_3$ -PFHxS 内標準液 (50 $\mu\text{g/mL}$), $^{13}\text{C}_9$ -PFNA 内標準液 (50 $\mu\text{g/mL}$) 各 1 mL をそれぞれ 50 mL 全量フラスコにとり, 標線までメタノールを加えて $^{13}\text{C}_8$ -PFOS 内標準液 (1 $\mu\text{g/mL}$), $^{13}\text{C}_8$ -PFOA 内標準液 (1 $\mu\text{g/mL}$), $^{13}\text{C}_3$ -PFHxS 内標準液 (1 $\mu\text{g/mL}$) 及び $^{13}\text{C}_9$ -PFNA 内標準液 (1 $\mu\text{g/mL}$) を調製した.

(17) ^{13}C -混合内標準液 (200 ng/mL): $^{13}\text{C}_8$ -PFOS 内標準液 (1 $\mu\text{g/mL}$), $^{13}\text{C}_8$ -PFOA 内標準液 (1 $\mu\text{g/mL}$), $^{13}\text{C}_3$ -PFHxS 内標準液 (1 $\mu\text{g/mL}$) 及び $^{13}\text{C}_9$ -PFNA 内標準液 (1 $\mu\text{g/mL}$) 各 10 mL を 50 mL 全量フラスコにとり混合し, 標線までメタノールを加えて ^{13}C -混合内標準液 (200 ng/mL) を調製した.

(18) ^{13}C -混合内標準液 (20 ng/mL): ^{13}C -混合内標準液 (200 ng/mL) 2.5 mL を 25 mL 全量フラスコにとり, 標線までメタノール: 水 (1+1) を加えて ^{13}C -混合内標準液 (20 ng/mL) を調製した.

(19) 検量線用混合標準液 (0.1 ng/mL ~ 50 ng/mL): PFAS 標準液 (100 ng/mL) 1 mL, 2 mL 及び 5 mL を 10 mL 全量フラスコに段階的にとり, ^{13}C -混合内標準液 (20 ng/mL) 1 mL をそれぞれ添加し, 標線までメタノール: 水 (1+1) を加えた. PFAS 標準液 (10 ng/mL) 1 mL, 2 mL 及び 5 mL を 10 mL 全量フラスコに段階的にとり, ^{13}C -混合内標準液 (20 ng/mL) 1 mL を添加し, 標線までメタノール: 水 (1+1) を加えた. PFAS 標準液 (1 ng/mL) 1 mL, 2 mL 及び 5 mL を 10 mL 全量フラスコに段階的にとり, ^{13}C -混合内標準液 (20 ng/mL) 1 mL をそれぞれ添加し, 標線までメタノール: 水 (1+1) を加えた. 最終的に段階的に 9 濃度調製し, 分析に使用した.

(20) 分析試料添加用 ^{13}C -混合内標準液 (20 ng/mL): ^{13}C -混合内標準液 (200 ng/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり, 標線までメタノールを加えて分析試料添加用 ^{13}C -混合内標準液 (20 ng/mL) を調製した.

(21) 添加回収試験用 PFAS 標準液 (100 ng/mL), (10 ng/mL), (2 ng/mL), (1 ng/mL): PFAS 標準液 (2000 ng/mL) の一定量をメタノールで正確に 20 倍に希釈し, 添加回収試験用 PFAS 標準液 (100 ng/mL) を調製した. 添加回収試験用 PFAS 標準液 (100 ng/mL) の一定量をメタノールで正確に 10 倍及び 50 倍に希釈し, 添加回収試験用 PFAS 標準液 (10 ng/mL, 2 ng/mL) を調製した. 添加回収試験用 PFAS 標準液 (10 ng/mL) の一定量をメタノールで正確に 10 倍に希釈し, 添加回収用 PFAS 標準液 (1 ng/mL) を調製した.

4) 試験操作

汚泥肥料中の PFAS の分析は, 肥料等試験法 (2025) の 8.7.a) 有機ふっ素化合物-高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法に準じて実施した. 本分析法で測定が可能な 16 物質のうち, 妥当性が確認されていない 14 物質 (PFHxS, PFNA, PFBS, PFPeS, PFHpS, PFNS, PFDS, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFDA, PFUdA, PFDaA) について単一試験室による妥当性確認を実施した. なお, 令和 3 年度に妥当性を確認した PFOS 及び PFOA についても併せて分析を実施したことから, 上記 14 物質に加えて以降の結果に含めた (全 16 物質). 内標準物質として, $^{13}\text{C}_8$ -PFOS, $^{13}\text{C}_8$ -PFOA, $^{13}\text{C}_3$ -PFHxS 及び $^{13}\text{C}_9$ -PFNA の 4 物質を使用した.

(1) 抽出

分析試料 2 g を 1 mg の桁まではかりとり 50 mL ねじ口遠心沈殿管 (A) に入れ, 分析試料添加用 ^{13}C -混合内標準液 (20 ng/mL) 1 mL を加えた. (※) メタノール 15 mL 及びギ酸 0.1 mL を加え, 超音波発生器を用いて 20 分間超音波処理し, 遠心力 1700 $\times g$ で 5 分間遠心分離し, 上澄み液を 50 mL ねじ口試験管 (B) に移した. さ

に、(※)以下の操作を 2 回繰返し、上澄み液をねじ口試験管(B)に合わせた。ねじ口試験管(B)の目盛までメタノールを加え、抽出液とした。

(2) クリーンアップ

弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムを予めアンモニア水-メタノール(1+100)約 5 mL、メタノール約 5 mL 及びメタノール-水(1+1)約 5 mL で順次洗浄した。また、グラファイトカーボンカートリッジカラムを予めメタノール約 5 mL で洗浄した。

抽出液 5 mL を 15 mL ねじ口試験管にとり水 5 mL を加えて混合し、遠心力 $1700 \times g$ で 5 分間遠心分離した後、上澄み液を弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムに負荷し、液面が充てん剤の上端に達するまで流出させた。ねじ口試験管をメタノール-水(1+1)約 5 mL で洗浄し、洗液を同じカラムに負荷した。その後カラムをメタノール約 5 mL で 2 回洗浄し、液面が充てん剤の上端に達するまで流出させた。グラファイトカーボンカートリッジカラムを弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムの下に連結し、アンモニア水-メタノール(1+100)2 mL を加え、充てん剤の上端に達するまで流出させた。目盛付きガラス試験管をカートリッジカラムの下に置き、アンモニア水-メタノール(1+100)4 mL をカートリッジカラムに加えて PFAS 及び各内標準物質を溶出させた。

窒素ガスを溶出液に穏やかに吹き付けて 0.5 mL の目盛まで濃縮し、水約 0.4 mL を加えて試験管ミキサーで振り混ぜた後、更に 1 mL の目盛まで水を加えて試験管ミキサーで振り混ぜ、1.5 mL 共栓遠心沈殿管に入れた。遠心力 $10\,000 \times g$ で 5 分間遠心分離し、上澄み液を試料溶液とした。

(3) 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計による測定

検量線用混合標準液及び試料溶液を LC-MS/MS に注入し、Table 2-1 の測定条件に従って測定した。なお、分析した PFAS 16 物質(Table 2-2)のうち、PFOS, PFOA, PFHxS, PFNA は各内標準物質を使用し、PFOS, PFHxS 以外のスルホン酸系化合物は $^{13}\text{C}_8$ -PFOS を、PFOA, PFNA 以外のカルボン酸系化合物は $^{13}\text{C}_8$ -PFOA を内標準物質として使用した。選択反応検出(MRM)クロマトグラムを記録し、定量用イオンのピーク面積を求めた。各 PFAS と内標準物質のピーク面積比を算出し、検量線用混合標準液の濃度との重み付け($1/x^2$)検量線を作成して試料溶液中の各 PFAS の濃度(ng/mL)を求め、汚泥肥料中の各 PFAS の濃度($\mu\text{g/kg}$)を算出した。参考のため分析法の概要を Scheme 1-1 及び Scheme 1-2 に示した。

Table 2-1 Operating conditions of LC-MS/MS

[LC conditions] SHIMADZU Nexera Series

Delay Column: Delay Column for PFAS (3.0 mm I.D., 10 mm L)

Guard Column: InertSustain C18 (3.0 mm I.D., 10 mm L, 3 μ m)

Column: InertSustain C18 HP (2.1 mm I.D., 150 mm L, 3 μ m)

Mobile phase: A; 10 mmol/L ammonium acetate solution B; Acetonitrile

Gradient program: 0 min (20 %B) $\rightarrow$ 2 min (20 %B) $\rightarrow$ 15 min (100 %B) $\rightarrow$
15.1 min (20 %B) $\rightarrow$ 20 min (20 %B)

Flow rate: 0.3 mL/min

Column temperature: 40 °C

Injection volume: 5 μ L

[MS conditions] SHIMADZU LCMS-8045

Ionization: Electrospray ionization (ESI)

Mode: Negative

Probe voltage: -1 kV

DL temperature: 200 °C

Heat block temperature: 300 °C

Interface temperature: 300 °C

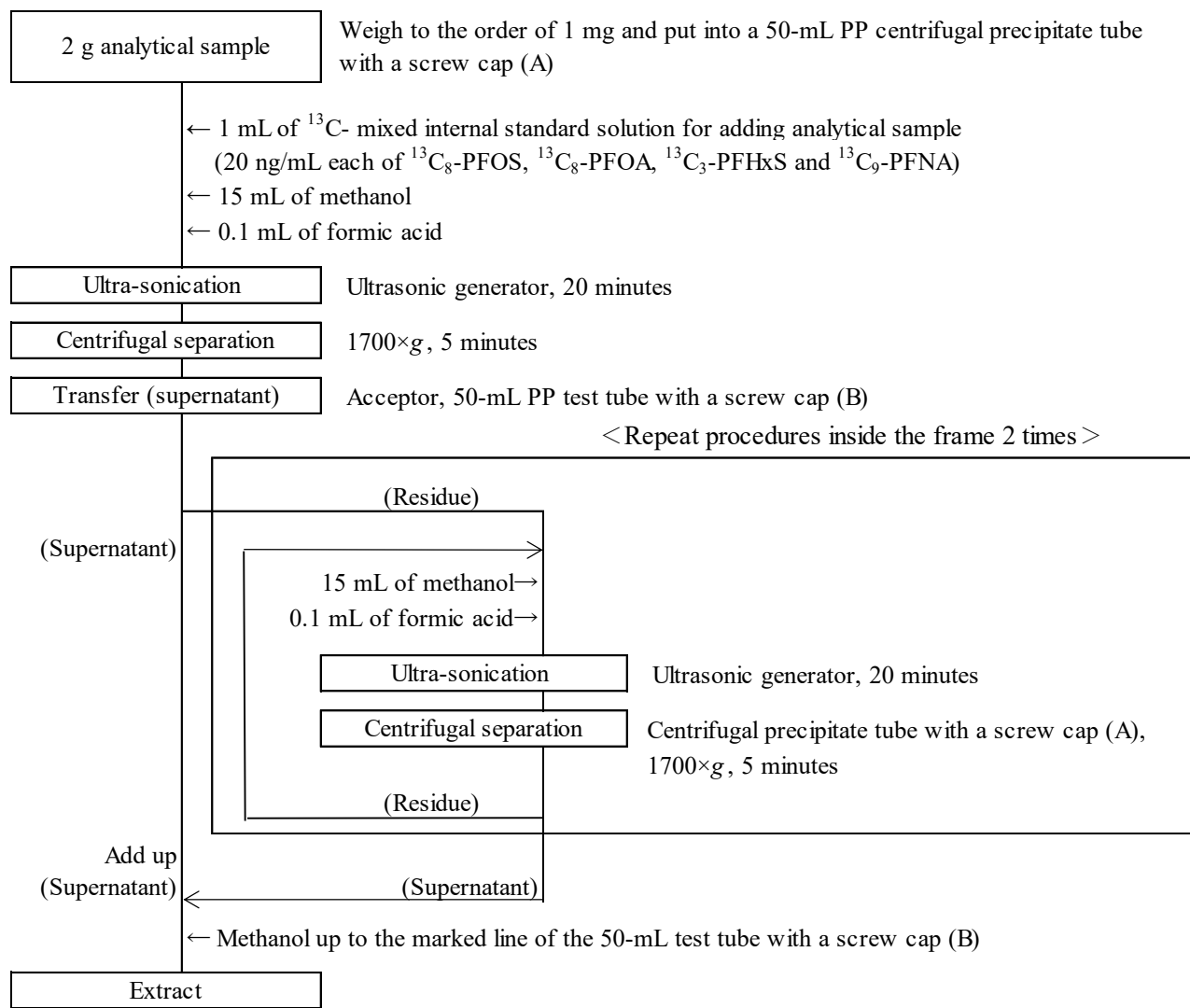
Nebulizing gas flow: 3.0 L/min

Drying gas flow: 5.0 L/min

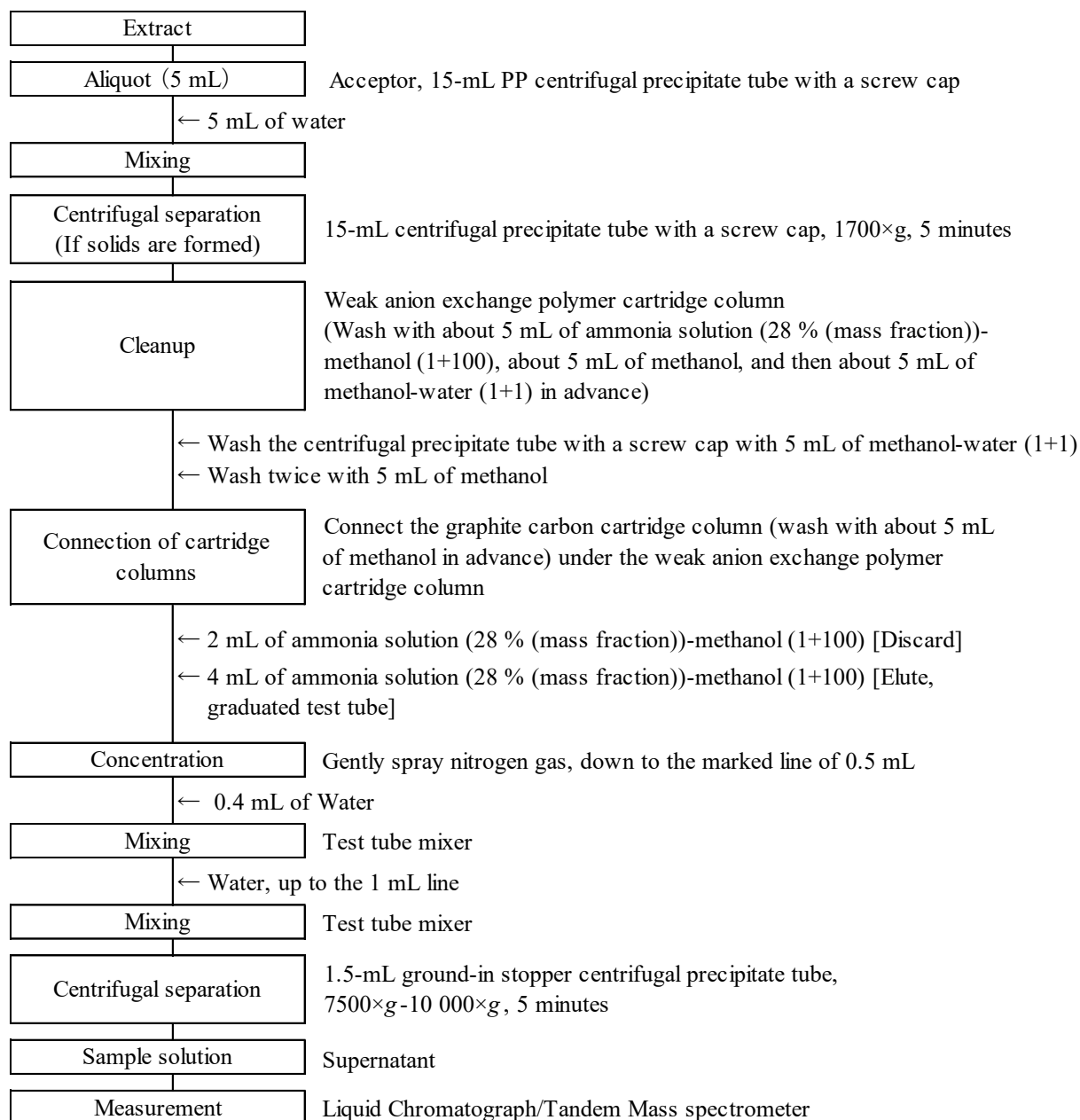
Heating gas flow: 15.0 L/min

Table 2-2 MRM parameters for detection of PFAS

Compound	For determination			For validation		
	Precursor ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>)	Collision Energy (eV)	Precursor ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>)	Collision Energy (eV)
¹³ C ₈ -PFOS	506.8	80.0	51.0	506.8	99.0	45.0
¹³ C ₈ -PFOA	420.9	172.0	17.0	421.1	376.0	11.0
¹³ C ₃ -PFHxS	402.0	80.0	40.0	402.0	99.0	34.0
¹³ C ₉ -PFNA	472.0	427.0	11.0	472.0	223.0	17.0
PFBS	299.0	80.0	39.0	299.0	99.0	30.0
PFPeS	349.0	80.0	38.0	349.0	99.0	31.0
PFHxS	399.0	80.0	48.0	399.0	99.0	35.0
PFHpS	448.9	80.0	52.0	448.9	98.9	40.0
PFOS	498.8	80.0	51.0	498.8	98.9	46.0
PFNS	549.0	80.0	62.0	549.0	99.0	45.0
PFDS	599.0	80.0	74.0	599.0	99.0	54.0
PFBA	213.0	169.0	10.0	—	—	—
PFPeA	263.0	219.0	8.0	—	—	—
PFHxA	313.0	269.0	8.0	313.0	119.0	19.0
PFHpA	363.0	319.0	10.0	363.0	169.0	17.0
PFOA	413.0	169.0	18.0	412.8	369.0	10.0
PFNA	463.0	419.0	11.0	463.0	219.0	16.0
PFDA	513.0	469.0	11.0	513.0	269.0	19.0
PFUdA	563.0	519.0	8.0	563.0	269.0	18.0
PFDoA	613.0	569.0	12.0	613.0	169.0	25.0



Scheme 1-1 Flow sheet for PFAS in sludge fertilizers (Extract procedure)



Scheme 1-2 Flow sheet for PFAS in sludge fertilizers (Cleanup and measurement procedures)

5) 検討内容

(1) LC-MS/MS の測定条件の検討

肥料等試験法(2025)の測定条件に従って分析し、内標準物質として新たに追加した $^{13}\text{C}_3\text{-PFHxS}$ 及び $^{13}\text{C}_9\text{-PFNA}$ については ^{13}C -混合内標準液(200 ng/mL)を用いてモニターイオンや測定条件の最適化を実施した。また、検量線用混合標準液(20 ng/mL)及び試料溶液(汚泥肥料)について、2. 4) (3)に従って測定して得られたクロマトグラムを確認した。

(2) 検量線の直線性の確認

検量線用混合標準液(分析対象の PFAS 16 物質を各 0.1 ng/mL～50 ng/mL 含有, $^{13}\text{C}_8\text{-PFOS}$, $^{13}\text{C}_8\text{-PFOA}$, $^{13}\text{C}_3\text{-PFHxS}$ 及び $^{13}\text{C}_9\text{-PFNA}$ を各 2 ng/mL 含有)について2回測定し、各 PFAS と内標準物質のピーク

ーク面積比を求め、各 PFAS の濃度及び求めたピーク面積比の重み付け($1/x^2$)検量線を作成し、その回帰式の係数、信頼区間及び決定係数を確認した。

(3) 真度の評価(添加回収試験)

真度を評価するため、汚泥肥料(主原料:し尿汚泥)にそれぞれ 1 $\mu\text{g/kg}$, 5 $\mu\text{g/kg}$, 50 $\mu\text{g/kg}$ 相当量の添加回収試験用 PFAS 標準液を添加した試料を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した。

(4) 精度の評価

併行精度及び中間精度を評価するため、汚泥肥料 2 点(主原料:下水汚泥, 工業汚泥)にそれぞれ 5 $\mu\text{g/kg}$, 50 $\mu\text{g/kg}$ 相当量の添加回収試験用 PFAS 標準液を添加した試料を用い、2 点併行で日を変えて 5 回添加回収試験を実施した。

(5) 定量下限等の推定

定量下限及び検出下限の推定を行った。各 PFAS の検量線用標準液の最小濃度は 0.1 ng/mL (分析試料中各 0.5 $\mu\text{g/kg}$ 相当量)であり、いずれの SN 比も 10 を超えていた。このことから、汚泥肥料(主原料:し尿汚泥)に 0.5 $\mu\text{g/kg}$ 相当量の添加回収試験用 PFAS 標準液を添加した試料を用いて 7 点併行で分析し、併行試験の結果及び試料溶液の SN 比を基にして、定量下限及び検出下限を推定した。

3. 結果及び考察

1) LC-MS/MS の測定条件の検討

最適化した測定条件を用いて、検量線用混合標準液(20 ng/mL)及び試料溶液(汚泥肥料)について、2. 4)(3)に従って測定して得られたクロマトグラムを Figure 1-1 及び Figure 1-2 に示した。PFHxS のピークの保持時間は約 10.2 分で、試料溶液に含まれていた PFHxS の分岐異性体のピークを分離できた。PFNA のピークの保持時間は約 10.5 分で、試料溶液に含まれていた PFNA の分岐異性体のピークを分離できた。また、PFHxS, PFNA 以外の PFAS 14 物質のうち、分岐異性体のピークを持つ 8 物質についても試料溶液中の分岐異性体のピークを分離できた(Figure 1-3)。

2) 検量線の直線性

検量線用混合標準液の測定結果から、各 PFAS 濃度及び各 PFAS と内標準物質とのピーク面積比の重み付け($1/x^2$)検量線を作成し、その回帰式の係数、信頼区間及び決定係数を Table 3 に示した。PFAS 16 物質の検量線のパラメータは、いずれも肥料等試験法附属書 A¹²⁾に示されている基準を満たしていた。参考として、PFHxS 又は PFNA の濃度とピーク面積比の検量線を Figure 2-1 及び Figure 2-2 にそれぞれ示した。

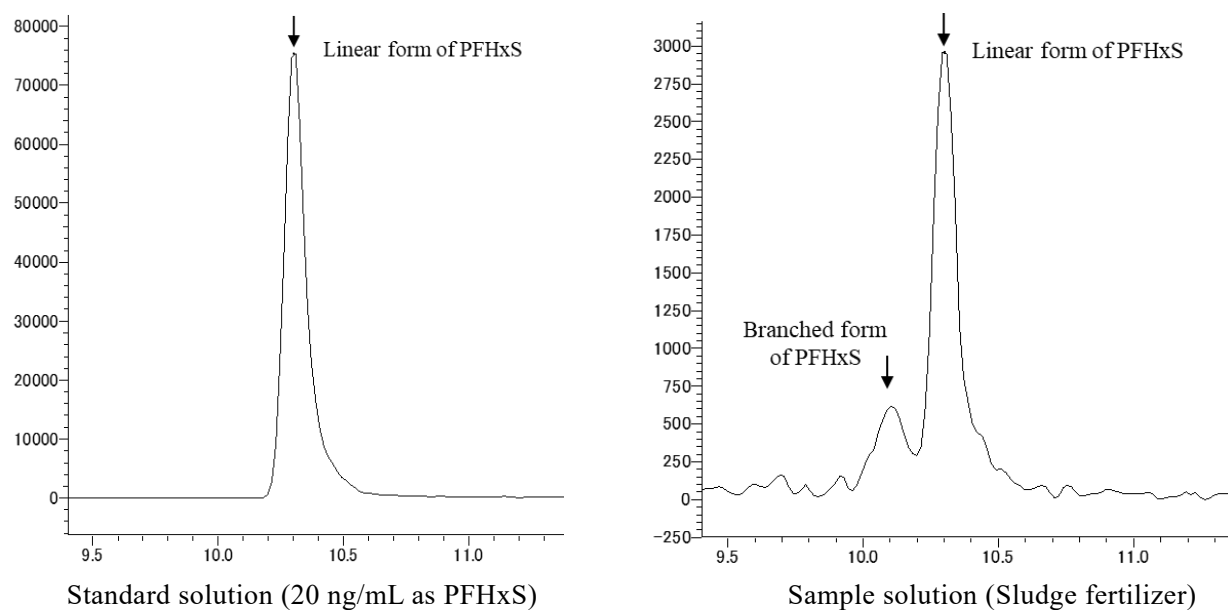


Figure 1-1 MRM chromatogram of PFHxS

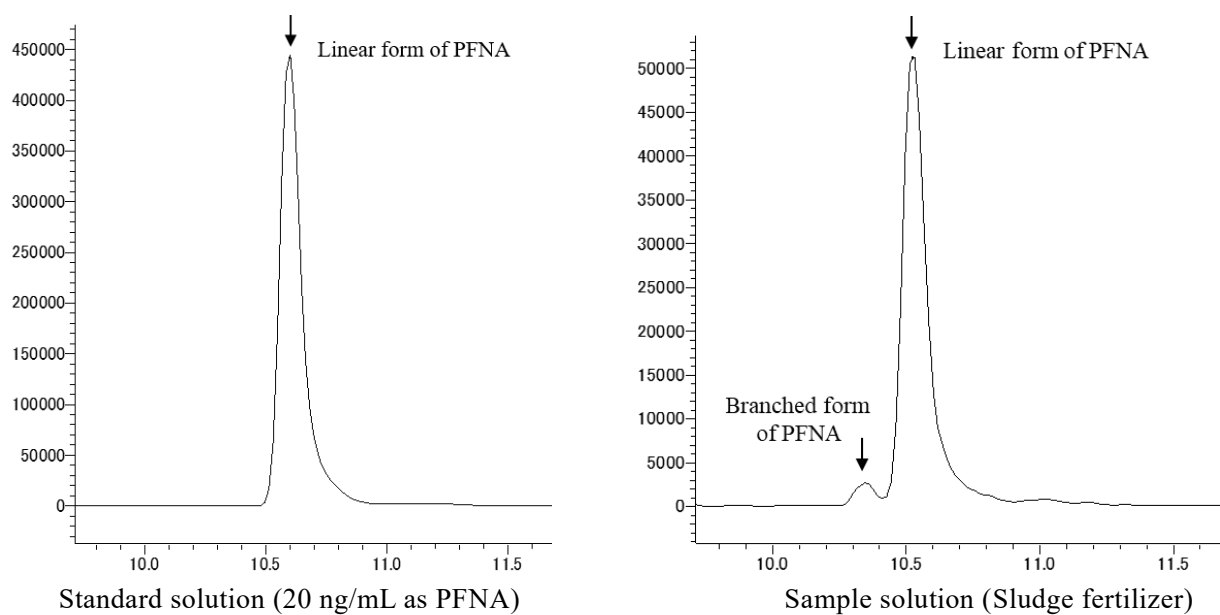


Figure 1-2 MRM chromatogram of PFNA

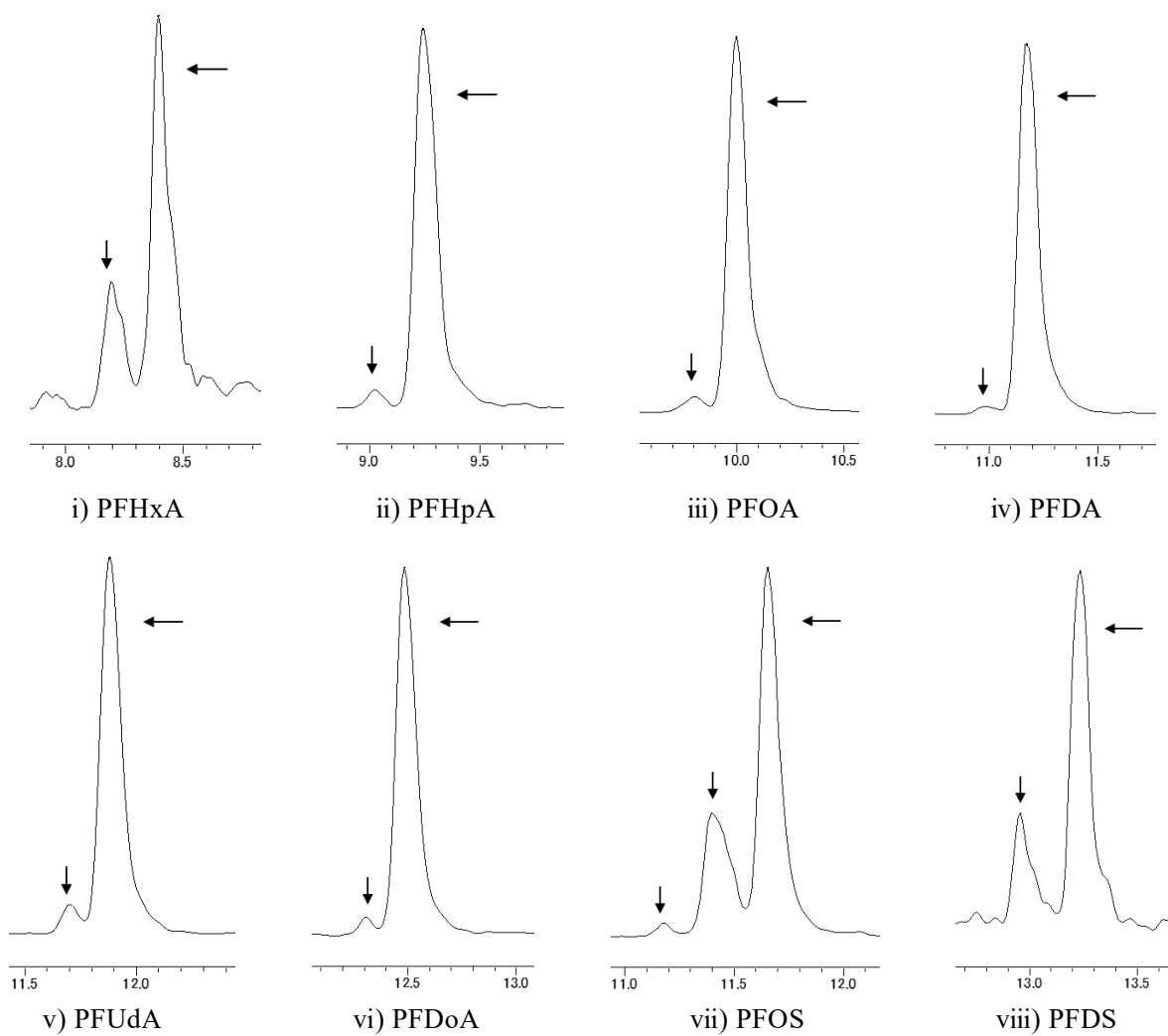


Figure 1-3 Example of MRM chromatogram of sample solution in which branched isomers are detected

← : Linear form of PFAS ↓ : Branched form of PFAS

Table 3 Calibration curve

Compound	Range (ng/mL)	Internal standard ^{a)}	Linear equation ^{b)}		Confidence interval of a ^{c)d)}		Coefficient of determination ^{e)} r^2
			Inclination b	Intercept a	Lower limit	Upper limit	
PFBS	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_8$ -PFOS	0.551	0.002	-0.012	0.016	0.997
PFPeS	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_8$ -PFOS	0.625	0.008	-0.011	0.027	0.995
PFHxS	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_3$ -PFHxS	0.426	-0.005	-0.024	0.014	0.990
PFHpS	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_8$ -PFOS	0.412	-0.003	-0.015	0.009	0.996
PFOS	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_8$ -PFOS	0.528	0.004	-0.010	0.017	0.997
PFNS	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_8$ -PFOS	0.573	-0.002	-0.017	0.013	0.997
PFDS	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_8$ -PFOS	0.561	-0.005	-0.021	0.010	0.996
PFBA	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_8$ -PFOA	0.442	-0.001	-0.011	0.009	0.997
PFPeA	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_8$ -PFOA	0.642	-0.004	-0.013	0.005	0.999
PFHxA	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_8$ -PFOA	1.057	0.000	-0.023	0.023	0.998
PFHpA	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_8$ -PFOA	0.932	-0.003	-0.021	0.015	0.998
PFOA	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_8$ -PFOA	0.739	0.002	-0.009	0.013	0.999
PFNA	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_9$ -PFNA	0.289	0.001	-0.004	0.006	0.999
PFDA	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_8$ -PFOA	0.449	-0.003	-0.010	0.004	0.999
PFUdA	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_8$ -PFOA	0.391	0.001	-0.011	0.013	0.995
PFDoA	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_8$ -PFOA	0.466	-0.004	-0.023	0.014	0.992

a) Calibration standard solution contains 2 ng/mL ^{13}C -labeled mixed internal standard (PFOS, PFOA, PFHxS and PFNA)

b) Linear equation $y=bx+a$

c) 95% confidence interval

d) Recommended criteria shown in Testing Methods for Fertilizers (2025) Annex A (lower limit $\leq 0 \leq$ upper limit)

e) Coefficient of determination usable as calibration curve shown in Testing Methods for Fertilizers (2025) Annex A ($r^2 \geq 0.99$)

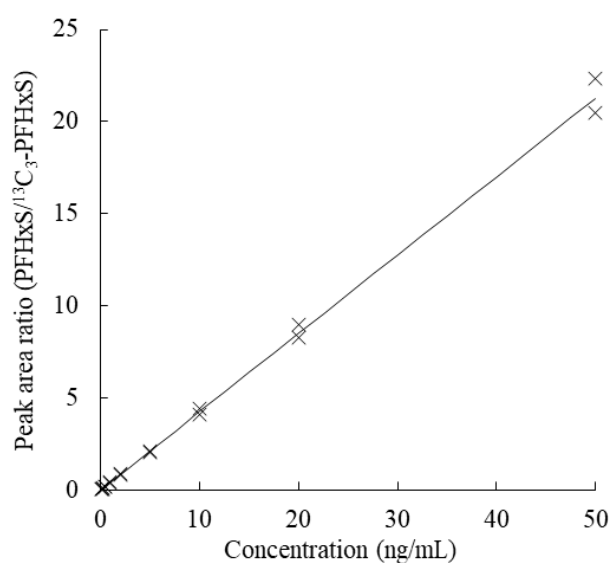


Figure 2-1 Calibration curve of PFHxS

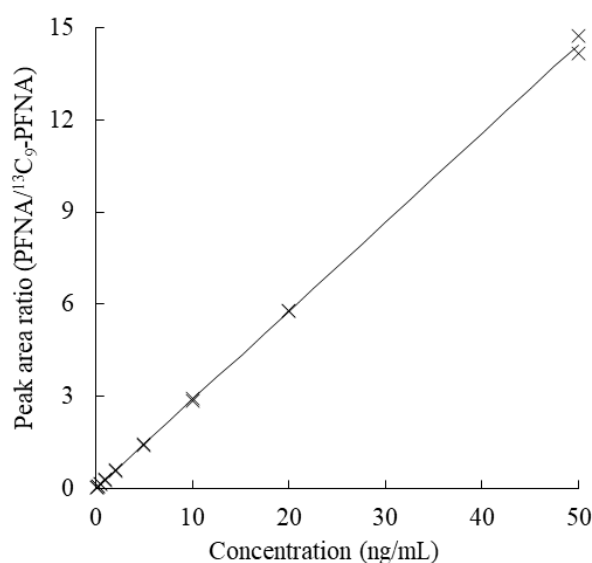


Figure 2-2 Calibration curve of PFNA

3) 添加回収試験による真度の評価

真度を評価するため、汚泥肥料(主原料:し尿汚泥)にそれぞれ 1 µg/kg, 5 µg/kg, 50 µg/kg 相当量の添加回収試験用 PFAS 標準液を添加した試料を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した。3 点併行分析の平均値を求め、その値の既定値に対する割合を求めて真度を評価し、その結果を Table 4-1 及び 4-2 に示した。PFAS 16 物質のうち、PFDoA を除く 15 物質について、試料中の添加濃度 1 µg/kg～50 µg/kg の範囲での回収率は 70.1 %～100.5 %と肥料等試験法附属書 A に真度の目標として示されている回収率の範囲内であった。しかし、PFDoA の試料中の添加濃度 1 µg/kg～50 µg/kg の範囲における回収率は 57.7 %～60.5 %であり、目標を満たさなかったため、以降の検討からは除外した。

Table 4-1 Result of recovery test (Sulfonic acid)

Compound	Concentration ^{a)} (µg/kg)	Mean ^{b)} (µg/kg)	Recovery rate ^{c)} (%)	Criteria ^{d)} (%)
PFBS	1	0.87	87.5	60-125
	5	4.20	83.9	60-125
	50	41.4	82.9	70-120
PFPeS	1	0.96	95.6	60-125
	5	4.54	90.8	60-125
	50	40.1	80.3	70-120
PFHxS	1	0.93	93.1	60-125
	5	4.59	91.9	60-125
	50	43.3	86.5	70-120
PFHpS	1	0.94	93.6	60-125
	5	4.50	90.1	60-125
	50	41.6	83.1	70-120
PFOS	1	0.89	88.8	60-125
	5	4.33	86.7	60-125
	50	41.2	82.4	70-120
PFNS	1	0.88	87.7	60-125
	5	4.51	90.2	60-125
	50	39.1	78.2	70-120
PFDS	1	0.72	71.8	60-125
	5	3.96	79.2	60-125
	50	35.1	70.1	70-120

a) The concentration of PFASs in the spiked sample

b) Mean value ($n=3$)

c) Recovery rate (%) = $b/a \times 100$

d) Tolerance range of recovery rate as the target of trueness shown in Testing Methods for Fertilizers (2025) Annex A

Table 4-2 Result of recovery test (Carboxylic acid)

Compound	Concentration ^{a)} (µg/kg)	Mean ^{b)} (µg/kg)	Recovery rate ^{c)} (%)	Criteria ^{d)} (%)
PFBA	1	0.97	97.3	60-125
	5	4.45	89.0	60-125
	50	42.3	84.6	70-120
PFPeA	1	0.90	90.1	60-125
	5	4.32	86.3	60-125
	50	42.0	84.1	70-120
PFHxA	1	0.98	97.7	60-125
	5	4.42	88.4	60-125
	50	42.9	85.7	70-120
PFHpA	1	1.01	100.5	60-125
	5	4.45	89.0	60-125
	50	42.7	85.4	70-120
PFOA	1	0.89	88.5	60-125
	5	4.48	89.7	60-125
	50	43.3	86.6	70-120
PFNA	1	0.99	99.3	60-125
	5	4.49	89.8	60-125
	50	42.5	85.0	70-120
PFDA	1	0.91	91.5	60-125
	5	4.07	81.4	60-125
	50	40.4	80.8	70-120
PFUdA	1	0.76	76.5	60-125
	5	3.69	73.8	60-125
	50	36.8	73.6	70-120
PFDoA	1	0.58	58.2	60-125
	5	2.88	57.7	60-125
	50	30.2	60.5	70-120

a) The concentration of PFASs in the spiked sample

b) Mean value ($n=3$)

c) Recovery rate (%) = $b/a \times 100$

d) Tolerance range of recovery rate as the target of trueness shown in Testing Methods for Fertilizers (2025) Annex A

4) 添加回収試験による中間精度及び併行精度の確認

併行精度及び中間精度を確認するため、汚泥肥料 2 点(主原料:下水汚泥, 工業汚泥)にそれぞれ 5 µg/kg, 50 µg/kg 相当量の添加回収試験用 PFAS 標準液を添加した試料を用い, 2 点併行で日を変えて 5 回, 添加回収試験を実施した. その結果を Table 5-1 及び 5-2 に, 一元配置分散分析によって得られた併行精度及び中間精度を Table 6 に示した. 汚泥肥料中の PFHxS の平均値は 4.99 µg/kg 及び 47.8 µg/kg,

併行精度 (RSD_r) は 5.0 % 及び 3.3 %, 中間精度 ($RSD_{I(T)}$) は 6.2 % 及び 3.6 % であった. PFNA の平均値は 5.20 $\mu\text{g/kg}$ 及び 50.0 $\mu\text{g/kg}$, 併行精度 (RSD_r) は 3.4 % 及び 0.8 %, 中間精度 ($RSD_{I(T)}$) は 3.4 % 及び 1.7 % であった. 分析した PFAS 15 物質すべてで, いずれの精度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以内であった. なお, 回収率から推定された真度はいずれの化合物も目標範囲内であった.

Table 5-1 Individual result of repeatability test on different days for precision evaluation (Sulfonic acid) ($\mu\text{g/kg}$)

Compound	Sludge fertilizer sample	Test days				
		1	2	3	4	5
PFBS	Sewage sludge	5.18	4.92	4.62	5.04	4.89
		4.90	4.76	4.11	4.70	4.44
	Industrial sludge	45.3	44.9	42.5	42.4	40.7
		43.0	46.7	43.7	41.9	42.3
PFPeS	Sewage sludge	5.50	5.53	4.78	5.08	4.93
		5.52	5.18	4.13	5.06	4.34
	Industrial sludge	47.4	45.6	43.6	44.3	43.1
		47.7	46.3	43.8	44.9	44.1
PFHxS	Sewage sludge	4.45	5.13	5.09	5.16	5.19
		4.79	4.89	5.36	5.29	4.57
	Industrial sludge	47.5	49.4	48.0	47.5	46.2
		43.9	49.0	49.2	48.2	49.3
PFHpS	Sewage sludge	5.16	5.31	5.11	5.28	4.71
		5.39	4.95	4.61	4.86	4.93
	Industrial sludge	48.6	46.2	44.5	47.3	46.0
		46.2	49.7	44.3	49.1	47.3
PFOS	Sewage sludge	5.36	4.96	5.22	5.15	4.82
		5.57	4.87	4.84	4.98	4.66
	Industrial sludge	47.7	46.1	45.5	46.0	44.4
		46.0	47.6	45.9	47.2	46.7
PFNS	Sewage sludge	4.80	4.52	4.54	4.77	4.60
		4.93	4.46	5.14	4.67	4.38
	Industrial sludge	44.6	43.1	42.6	45.2	42.2
		43.0	42.8	43.4	45.3	45.8
PFDS	Sewage sludge	3.95	3.89	4.39	4.16	4.24
		4.85	4.14	4.99	4.37	4.18
	Industrial sludge	42.5	35.7	42.3	41.5	37.7
		39.0	36.6	39.7	41.5	42.5

Table 5-2 Individual result of repeatability test on different days for precision evaluation (Calboxylic acid) (µg/kg)

Compound	Sludge fertilizer sample	Test days				
		1	2	3	4	5
PFBA	Sewage sludge	5.49	5.25	4.90	5.33	4.89
		5.61	5.17	4.59	5.00	5.14
	Industrial sludge	49.7	48.7	46.5	44.9	44.4
		46.5	48.3	43.9	46.6	45.1
PFPeA	Sewage sludge	5.31	5.37	5.00	5.36	4.95
		5.27	5.27	4.74	5.10	5.13
	Industrial sludge	47.6	49.0	45.9	44.9	45.2
		44.4	49.4	44.3	46.2	45.6
PFHxA	Sewage sludge	5.60	5.70	5.37	5.58	5.24
		5.67	5.48	5.01	5.28	5.45
	Industrial sludge	50.8	49.7	47.4	46.9	46.7
		47.5	50.3	44.8	48.4	46.6
PFHpA	Sewage sludge	5.52	5.32	5.07	5.29	4.96
		5.74	5.19	4.81	5.17	5.11
	Industrial sludge	51.8	49.9	47.7	47.3	47.3
		48.6	49.8	46.0	48.1	47.7
PFOA	Sewage sludge	5.37	5.47	5.02	5.38	5.13
		5.47	5.40	5.02	5.19	5.18
	Industrial sludge	50.7	50.2	49.2	48.5	48.1
		48.7	49.5	46.2	49.0	48.8
PFNA	Sewage sludge	5.04	5.06	5.34	5.33	5.28
		5.30	5.33	5.05	5.05	5.20
	Industrial sludge	51.6	50.0	49.5	50.2	49.8
		50.8	49.7	48.5	50.3	49.9
PFDA	Sewage sludge	4.71	4.32	4.76	4.71	4.72
		5.04	4.43	5.20	4.77	4.96
	Industrial sludge	45.9	43.4	46.8	44.5	44.8
		42.6	43.9	44.4	47.8	47.3
PFUdA	Sewage sludge	4.12	3.59	4.26	4.21	4.17
		4.47	3.94	5.26	4.17	4.54
	Industrial sludge	41.6	36.9	44.1	42.6	39.9
		39.2	37.1	38.6	43.3	43.8

Table 6 Statistical analysis of replicate test results for precision evaluation

Compound	Sludge fertilizer sample	Mean ^{a)} <i>m</i>	Repeatability precision			Intermediate precision		
			<i>s_r</i> ^{b)}	<i>RSD_r</i> ^{c)}	<i>CRSD_r</i> ^{d)}	<i>s_{I(T)}</i> ^{e)}	<i>RSD_{I(T)}</i> ^{f)}	<i>CRSD_{I(T)}</i> ^{g)}
		(μg/kg)	(μg/kg)	(%)	(%)	(μg/kg)	(%)	(%)
PFBS	Sewage sludge	4.76	0.26	5.5	11	0.32	6.7	18
	Industrial sludge	43.3	1.1	2.6	11	1.9	4.3	18
PFPeS	Sewage sludge	5.01	0.30	6.0	11	0.50	10.0	18
	Industrial sludge	45.1	0.43	0.9	11	1.7	3.8	18
PFHxS	Sewage sludge	4.99	0.25	5.0	11	0.31	6.2	18
	Industrial sludge	47.8	1.6	3.3	11	1.7	3.6	18
PFHpS	Sewage sludge	5.03	0.26	5.1	11	0.26	5.2	18
	Industrial sludge	46.9	1.5	3.2	11	1.9	4.0	18
PFOS	Sewage sludge	5.04	0.16	3.1	11	0.29	5.8	18
	Industrial sludge	46.3	1.1	2.4	11	1.1	2.4	18
PFNS	Sewage sludge	4.68	0.21	4.5	11	0.24	5.1	18
	Industrial sludge	43.8	1.3	3.0	11	1.3	3.0	18
PFDS	Sewage sludge	4.32	0.36	8.3	11	0.36	8.3	18
	Industrial sludge	39.9	2.1	5.2	11	2.6	6.5	18
PFBA	Sewage sludge	5.14	0.17	3.3	11	0.32	6.2	18
	Industrial sludge	46.5	1.5	3.1	11	2.0	4.3	18
PFPeA	Sewage sludge	5.15	0.13	2.6	11	0.21	4.1	18
	Industrial sludge	46.3	1.2	2.6	11	1.9	4.1	18
PFHxA	Sewage sludge	5.44	0.18	3.3	11	0.22	4.1	18
	Industrial sludge	47.9	1.4	3.0	11	1.9	4.0	18
PFHpA	Sewage sludge	5.22	0.13	2.5	11	0.28	5.4	18
	Industrial sludge	48.4	1.2	2.5	11	1.7	3.6	18
PFOA	Sewage sludge	5.26	0.075	1.4	11	0.18	3.5	18
	Industrial sludge	48.9	1.2	2.4	11	1.2	2.5	18
PFNA	Sewage sludge	5.20	0.18	3.4	11	0.18	3.4	18
	Industrial sludge	50.0	0.41	0.8	11	0.85	1.7	18
PFDA	Sewage sludge	4.76	0.19	4.1	11	0.27	5.7	18
	Industrial sludge	45.1	1.8	4.1	11	1.8	4.1	18
PFUdA	Sewage sludge	4.27	0.37	8.7	11	0.44	10.4	18
	Industrial sludge	40.7	2.3	5.5	11	2.8	6.8	18

a) Total mean value (number of test days (5) × number of replication (2))

b) Repeatability standard deviation

c) Repeatability relative standard deviation

d) The tolerance criteria* of the repeatability precision

e) Intermediate standard deviation

f) Intermediate relative standard deviation

g) The criteria* of the intermediate precision

* The criterias shown in Testing Methods for Fertilizers (2025) Annex A

5) 定量下限等の推定

PFAS 15 物質の検量線用標準液の最小濃度は 0.1 ng/mL (分析試料中各 0.5 µg/kg 相当量) であり、いずれの SN 比も 10 を超えていた。このことから、肥料等試験法附属書 A の手順に従って定量下限等を推定するために、汚泥肥料 (主原料: し尿汚泥) に 0.5 µg/kg 相当量の添加回収試験用 PFAS 標準液を添加して 7 点併行で分析し、併行試験の結果及び試料溶液の SN 比を基にして、PFAS 15 物質についてそれぞれ定量下限及び検出下限を推定した (Table 7)。その結果、Table 7 に示す PFAS 15 物質の定量下限は 0.2 µg/kg ~ 0.9 µg/kg と推定され、そのうち、PFHxS の定量下限は 0.6 µg/kg 程度、PFNA の定量下限は 0.3 µg/kg 程度と推定された。

Table 7 Result of estimation of the minimum limit of quantification

Compound	Replicate test ^{a)}						SN ratio ^{a)}		Estimation of LOQ
	Concentration ^{b)} (µg/kg)	Mean ^{c)} (µg/kg)	s_r ^{d)} (µg/kg)	Recovery (%)	LOQ ^{e)} (µg/kg)	LOD ^{f)} (µg/kg)	LOQ (µg/kg)	LOD (µg/kg)	
PFBS	0.5	0.47	0.020	93.8	0.3	0.08	0.5	0.2	0.5
PFPeS	0.5	0.54	0.036	107.7	0.4	0.2	0.9	0.3	0.9
PFHxS	0.5	0.61	0.053	122.2	0.6	0.3	0.4	0.2	0.6
PFHpS	0.5	0.51	0.036	102.1	0.4	0.2	0.5	0.2	0.5
PFOS	0.5	0.48	0.039	95.7	0.4	0.2	0.5	0.2	0.5 ^{g)}
PFNS	0.5	0.43	0.041	86.9	0.5	0.2	0.5	0.2	0.5
PFDS	0.5	0.43	0.070	85.5	0.7	0.3	0.5	0.2	0.7
PFBA	0.5	0.60	0.020	120.3	0.2	0.08	0.6	0.2	0.6
PFPeA	0.5	0.54	0.019	108.0	0.2	0.08	0.2	0.06	0.2
PFHxA	0.5	0.61	0.016	123.0	0.2	0.07	0.2	0.04	0.2
PFHpA	0.5	0.59	0.025	118.8	0.3	0.1	0.2	0.04	0.3
PFOA	0.5	0.58	0.034	116.9	0.4	0.2	0.2	0.04	0.4 ^{h)}
PFNA	0.5	0.55	0.024	110.6	0.3	0.1	0.2	0.05	0.3
PFDA	0.5	0.54	0.008	107.1	0.08	0.03	0.2	0.04	0.2
PFUdA	0.5	0.45	0.017	89.3	0.2	0.07	0.3	0.08	0.3

a) The Procedure shown in Testing Methods for Fertilizers (2025) Annex A

b) The concentration of PFAS in the spiked sample

c) Mean value ($n=7$)

d) Repeatability standard deviation

e) Minimum limit of quantitation

f) Minimum limit of detection

g) Estimated LOQ of PFOS in 2021 was 0.5 µg/kg

h) Estimated LOQ of PFOA in 2021 was 0.5 µg/kg

4. まとめ

肥料等試験法(2025)の 8.7.a) 有機ふっ素化合物-高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法で測定可能な PFAS 16 物質のうち、分析法の妥当性が確認されていない 14 物質(PFHxS, PFNA, PFBS, PFPeS, PFHpS, PFNS, PFDS, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFDA, PFUdA, PFDoA)について単一試験室による妥当性確認を実施したところ、PFDoA を除く 13 物質において、次のとおり分析法として十分な性能を有していることを確認した。また、令和 3 年度に妥当性を確認した PFOS 及び PFOA についても併せて分析を実施し、当該分析法が十分な妥当性を有していることを改めて確認した。

(1) 新たに追加した内標準物質($^{13}\text{C}_3$ -PFHxS 及び $^{13}\text{C}_9$ -PFNA)も含めて測定条件を最適化した。クロマトグラムを確認し、PFHxS, PFNA 及び他 14 物質のピークの分離、加えて分岐異性体を持つ化合物は分岐異性体のピークを分離できることを確認した。

(2) 検量線用混合標準液(分析対象の PFAS 16 物質を各 0.1 ng/mL~50 ng/mL 含有, $^{13}\text{C}_8$ -PFOS, $^{13}\text{C}_8$ -PFOA, $^{13}\text{C}_3$ -PFHxS 及び $^{13}\text{C}_9$ -PFNA を各 2 ng/mL 含有)について 2 回測定し、各 PFAS 濃度と内標準物質に対するピーク面積比について一次回帰分析を用いて検量線を作成した。回帰式の切片の 95 %信頼区間に原点(0)が含まれ、決定係数 r^2 は 0.990~0.999 であり、検量線の直線性を確認した。

(3) 汚泥肥料を用いて添加回収試験により真度を評価した結果、PFHxS, PFNA 及び他 13 物質(PFDoA を除く)において、試料中各 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ の濃度範囲で回収率は 70.1 %~100.5 %であり、いずれも肥料等試験法附属書 A に真度の目標として示されている回収率の範囲内であった。なお、PFDoA はこの目標を満たさなかったため(回収率 57.7 %~60.5 %), 以降の検討から除外した。

(4) 併行精度及び中間精度を評価するために、2 種類の汚泥肥料を用いて 2 濃度 2 点併行で日を変えて 5 回分析した結果、PFHxS, PFNA 及び他 13 物質の併行精度(RSD_r)は 0.8 %~8.7 %, 中間精度($RSD_{I(T)}$)は 1.7 %~10.4 %であり、いずれ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以内であった。

(5) 当該分析法において、PFHxS 及び PFNA の定量下限はそれぞれ 0.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 程度、0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 程度、そして他 13 物質の定量下限は 0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 程度と推定された。

文 献

- 1) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部：PFOS 含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項，1~2 (2011)
< <https://www.env.go.jp/recycle/misc/pfos/tptc.pdf> >
- 2) 独立行政法人製品評価技術基盤機構，経済産業省製造産業局化学物質課，厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課化学物質安全対策室：製品含有化学物質のリスク評価，ペルフルオロオクタン酸(PFOA)，7~9 (2020)
< https://www.nite.go.jp/chem/risk/products_risk-PFOA_jp_full.pdf >
- 3) 環境省：PFOS, PFOA に関する Q&A 集(2024 年 8 月時点)，1~5(2024)
- 4) 環境省環境保険部リスク評価室：化学物質の環境リスク評価 第 6 巻，[19]ペルフルオロオクタンスルホン酸及びその塩，2~3 (2008)
< <https://www.env.go.jp/chemi/report/h19-03/pdf/chpt1/1-2-2-19.pdf> >
- 5) 環境省環境保険部リスク評価室：化学物質の環境リスク評価 第 9 巻，[12]ペルフルオロオクタン酸

及びその塩, 2~3 (2011)

< <https://www.env.go.jp/chemi/report/h23-01/pdf/chpt1/1-2-2-12.pdf> >

6) 経済産業省: POPs 条約 < https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/int/pops.html >

7) 独立行政法人製品評価技術基盤機構: 化審法データベース(第 1 種特定化学物質)

< https://www.nite.go.jp/chem/jcheck/list6.action?category=211&request_locale=ja >

8) 環境省: 残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約(POPs 条約)対象物質を化審法第一種特定化学物質に指定することについて(令和 7 年度第 3 回薬事審議会化学物質安全対策部会化学物質調査会 資料 1)

< <https://www.env.go.jp/content/000323032.pdf> >

9) 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(2025), 771~783

< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2025.pdf >

10) 農林水産省: 令和6年度国産農畜水産物の PFAS 含有実態調査の結果について

< <https://www.maff.go.jp/j/syouan/seisaku/PFAS/attach/pdf/index-8.pdf> >

11) 白井裕治, 沼寄佳奈子, 秋元里乃: 有機ふっ素化合物の分析, 肥料研究報告, **15**, 87~107 (2022)

< <http://www.famic.go.jp/ffis/fert/rrf/obj/rrf15-07.pdf> >

12) 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(2025)附属書 A

< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2025_fuzokusho_A.pdf >

**Development of Determination Method for PFAS 13 Compounds including PFHxS and
PFNA in Sludge Fertilizer
using Liquid Chromatograph/Tandem Mass Spectrometer (LC-MS/MS)
– Single Laboratory Validation –**

MANABE Noriko¹ and HASHIMOTO Yoshimi²

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

² FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department

Using the analytical method for PFOS and PFOA in sludge fertilizer developed in 2021, we validated the determination of PFHxS, PFNA and 11 other PFAS compounds in sludge fertilizer.

We prepared 3 sludge fertilizer samples containing 1 µg/kg, 5 µg/kg, and 50 µg/kg of each PFAS compound, respectively. The results of triplicate analyses showed that the recovery rate as the target of trueness ranged from 70.1% - 100.5%. We conducted a five-day duplicate analysis using 2 sludge fertilizer samples prepared to contain 5 µg/kg and 50 µg/kg of PFAS compounds in spiked sample, respectively. The mean values, relative standard deviation of repeatability (RSD_r), and relative standard deviation of intermediate ($RSD_{I(T)}$) were 4.27 µg/kg - 50.0 µg/kg, 0.8 % - 8.7 %, 1.7 % - 10.4 %. The lower limits of quantification for these PFAS compounds were estimated 0.2 µg/kg – 0.9 µg/kg.

These results indicated that this analytical method was valid for the determination of PFHxS, PFNA, and other PFAS compounds in sludge fertilizer.

Key words PFAS, PFHxS, PFNA, sludge fertilizer, LC-MS/MS

(Research Report of Fertilizer, **19**, 19-40, 2026)

3 汚泥肥料中の PFHxS 及び PFNA の分析法の開発

－室間共同試験による妥当性確認－

眞鍋典子¹, 橋本良美²

キーワード 有機ふっ素化合物, PFHxS, PFNA, 汚泥肥料, 液体クロマトグラフタンデム質量分析法

1. はじめに

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(以下,「PFAS」という.)は1万種類以上の物質が存在するとされている. 撥水・撥油性, 熱・化学的安定性等の性質を示すことから, コーティング剤, 泡消火剤など^{1, 2)}に幅広く利用されてきたが, 環境中における難分解性, 高蓄積性から生体への有害性が懸念されているため^{3~5)}, 現在は残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約(POPs 条約)及び化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)でペルフルオロオクタンスルホン酸(以下,「PFOS」という.), ペルフルオロオクタン酸(以下,「PFOA」という.)及びペルフルオロヘキサンスルホン酸(以下,「PFHxS」という.)の3物質が国内外での製造等が規制対象となっている^{6, 7)}. 加えて令和7年6月に新たに長鎖ペルフルオロカルボン酸(LC-PFCA, 炭素鎖9~21)が規制対象として追加された⁸⁾.

汚泥肥料中のPFOS及びPFOAの分析法は, 令和3年度の室間共同試験により妥当性が確認され, 肥料等試験法(2025)⁹⁾にその方法が収載されている. 今回, 農林水産省消費・安全局農産安全管理課長より, 汚泥肥料中のPFHxS及びペルフルオロノナン酸(以下,「PFNA」という.)の分析法開発の要請を受けたことから, 本試験法を用いて単一試験室による妥当性の評価を行ったところ, その妥当性が確認された¹⁰⁾. そこで本報では, PFHxS及びPFNA分析における本試験法の性能評価のため, 国際的に標準と認められる室間共同試験を実施し, 妥当性の確認(Harmonized Collaborative Validation: HCV)を行ったので概要を報告する.

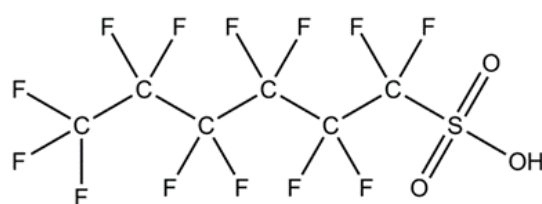


Figure 1-1 Structural formula of PFHxS

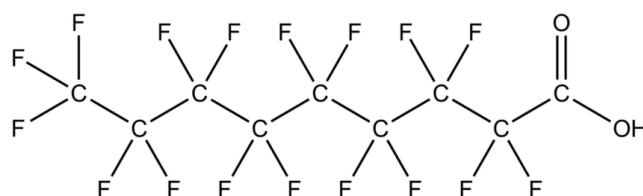


Figure 1-2 Structural formula of PFNA

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(現名古屋センター肥料検査課)

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

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

分析用試料として、PFHxS 及び PFNA 共に検出下限¹¹⁾未満の汚泥肥料 1～4, PFHxS は検出されなかったが PFNA は検出された汚泥肥料 5, PFHxS 及び PFNA 共に検出された汚泥肥料 6 の合計 6 種類を選定した. 各汚泥肥料を 40 °C で約 70 時間乾燥した後, 超遠心粉碎機で目開き 500 µm のスクリーンを通過するまで粉碎し, 均質となるよう混合した. 粉碎した汚泥肥料 6 種類について, アルミ袋に約 3.8 g 充填して密封したものを汚泥肥料 1 は 32 袋, 汚泥肥料 2, 3 は各 36 袋, 汚泥肥料 4 は 32 袋, 汚泥肥料 5, 6 は各 50 袋の合計 236 袋調製した. 汚泥肥料の種類別にアルファベット(A～L)及び試料番号を付して袋を識別し, 検出試料である汚泥肥料 5, 6 については, ランダムに 10 袋ずつ抜き取り均質性確認用試料とした. 各アルファベットの試料からランダムに 1 袋ずつ抽出したものを共同試験用試料とし, 以下の参加試験室に配付した. なお, 今回用いた汚泥肥料の PFHxS 及び PFNA の存在形態については Table 1 に示した.

(共同試験参加試験室)

- ・アジレント・テクノロジー株式会社 APAC テクニカルソリューション本部
 - ・一般財団法人東海技術センター
 - ・一般財団法人日本食品分析センター 多摩研究所
 - ・株式会社環境科学研究所
 - ・株式会社島津テクノリサーチ 環境事業部 分析研究センター
 - ・公益財団法人ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター
 - ・公益社団法人日本食品衛生協会 食品衛生研究所
 - ・ジーエルサイエンス株式会社 カスタマーサポートセンター
 - ・地方独立行政法人大阪府立環境農林水産総合研究所
 - ・中外テクノス株式会社 本部環境技術センター
 - ・独立行政法人農林水産消費安全技術センター 肥飼料安全検査部 肥料鑑定課
 - ・内藤環境管理株式会社
 - ・三浦工業株式会社 三浦環境科学研究所 科学分析センター
- (50 音順)

Table 1 Forms of PFHxS and PFNA in the samples

Sludge fertilizer (Sample ID)	PFHxS	PFNA
1 (B, F)	Linear chain compound ^{a)}	Linear chain compound
2 (D, K)	Linear chain compound	Linear chain compound
3 (G, I)	Linear chain compound	Linear chain compound
4 (H, L)	Linear chain compound	Linear chain compound
5 (A, J)	Linear chain compound	Linear chain compound + Branched chain isomer ^{b)}
6 (C, E)	Linear chain compound + Branched chain isomer	Linear chain compound + Branched chain isomer

a) Spiked the standard solution to the blank samples

b) Contained in the samples

2) 装置及び器具

各試験室が保有する液体クロマトグラムタンデム質量分析計(以下、「LC-MS/MS」という)、LC 用分離カラム、化学天びん、超音波発生器、遠心分離機、高速遠心分離機、マニホールド、濃縮装置、試験管ミキサーを使用した。

3) 標準液等

添加用標準液は次の手順で調製した。L-PFHxS 標準液(50 µg/mL, WELLINGTON)及び PFNA 標準液(50 µg/mL, WELLINGTON)をメタノール(残留農薬・PCB 試験用(5000 倍濃縮)、富士フィルム和光純薬)でそれぞれ希釈した。各標準液を一定量ずつ全量フラスコに採取して混合し、メタノールで定容して任意の濃度の添加用標準液とした。これら添加用標準液にアルファベット(a~l)を付して、1)で調製した共同試験用試料(A~L)と対になるように、1 本ずつ参加試験室に配付した。また、PFNA が検出された汚泥肥料 5 には PFHxS のみを含む添加用標準液、PFHxS 及び PFNA が検出された汚泥肥料 6 にはメタノールを添加用として配付し、同一の操作を行うよう条件を揃えた。

^{13}C -混合内標準液(20 ng/mL)は次の手順で調製した。 $^{13}\text{C}_3$ -PFHxS 内標準液(50 µg/mL, WELLINGTON)及び $^{13}\text{C}_9$ -PFNA 内標準液(50 µg/mL, WELLINGTON)をメタノールで希釈し、 $^{13}\text{C}_3$ -PFHxS 内標準液(1 µg/mL)及び $^{13}\text{C}_9$ -PFNA 内標準液(1 µg/mL)をそれぞれ調製した。これら内標準液を一定量ずつ全量フラスコに採取して混合し、メタノール：水(1+1)で定容して 20 ng/mL となるように調製した。

検量線用混合標準液は次の手順で調製した。L-PFHxS 標準液(50 µg/mL, WELLINGTON)及び PFNA 標準液(50 µg/mL, WELLINGTON)をメタノールで希釈し、L-PFHxS 標準液(1 µg/mL)及び PFNA 標準液(1 µg/mL)をそれぞれ調製した。これら標準液を一定量ずつ全量フラスコに採取して混合し、メタノール：水(1+1)で定容して混合標準液(200 ng/mL)を調製した。さらに混合標準液(200 ng/mL)を全量フラスコに段階的にとり、 ^{13}C -混合内標準液(20 ng/mL)を 2 ng/mL となるよう添加し、メタノール：水(1+1)で定容して、L-PFHxS 及び PFNA の濃度が 0.1 ng/mL~50 ng/mL の 9 濃度となるよう調製した。

上記のとおり調製した添加用標準液、 ^{13}C -混合内標準液及び検量線用混合標準液を参加試験室に配付した。なお、標準液中の PFHxS 及び PFNA の存在形態はいずれも直鎖体である。

4) 試験操作

汚泥肥料中の PFHxS 及び PFNA の分析は、肥料等試験法(2025)の 8.7.a) 有機ふっ素化合物-高速液体クロマトグラフトンデム質量分析法に準じて実施した。内標準物質には $^{13}\text{C}_3$ -PFHxS 及び $^{13}\text{C}_9$ -PFNA を使用し、試料溶液及び検量線用混合標準液中の直鎖 PFHxS 及び分岐鎖 PFHxS の異性体の含量(以下、「PFHxS 含量」という)、直鎖 PFNA 及び分岐鎖 PFNA の異性体の含量(以下、「PFNA 含量」という)を算出した。分析試料用添加溶液(添加用標準液又はメタノール)を採取した試料に添加し、その後は肥料等試験法に従って操作を行った。また、弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムは InertSep MA-2(充填剤 500 mg, リザーバー容量 6 cc)を使用した。

測定における LC-MS/MS の LC システム及びパラメータの一例を Table 2-1 に示した。なお、各試験室が保有しているカラムで直鎖 PFHxS 及び分岐鎖 PFHxS 並びに直鎖 PFNA 及び分岐鎖 PFNA を分離して測定できるように、それぞれの試験室において Table 2-1 を参考に各条件を設定した。また、Table 2-2 に示す質量分析計のパラメータ以外の項目については、各試験室が保有している機器に合わせて設定することとした。さらに、Table 2-3 に示したプレカーサーイオン及びプロダクトイオンは、質量分析計の最適化を実施し、微調整してよいこととした。

各イオンの選択反応検出 (MRM) クロマトグラムを記録し, それぞれのピーク面積を求め, PFHxS, PFNA 及びそれらの内標準物質の定量用イオンのピーク面積比を算出した. 検量線用混合標準液中の PFHxS 及び PFNA 濃度と算出したピーク面積比から検量線を作成し, 試料溶液中の濃度を求め, 分析試料中の PFHxS 及び PFNA の濃度を算出した.

参考として, 分析法のフローシートを Scheme 1 に, 標準液及び試料溶液の定量用プロダクトイオンの選択反応検出クロマトグラムの例を Figure 2 に示した.

Table 2-1 Example of parameter of LC system

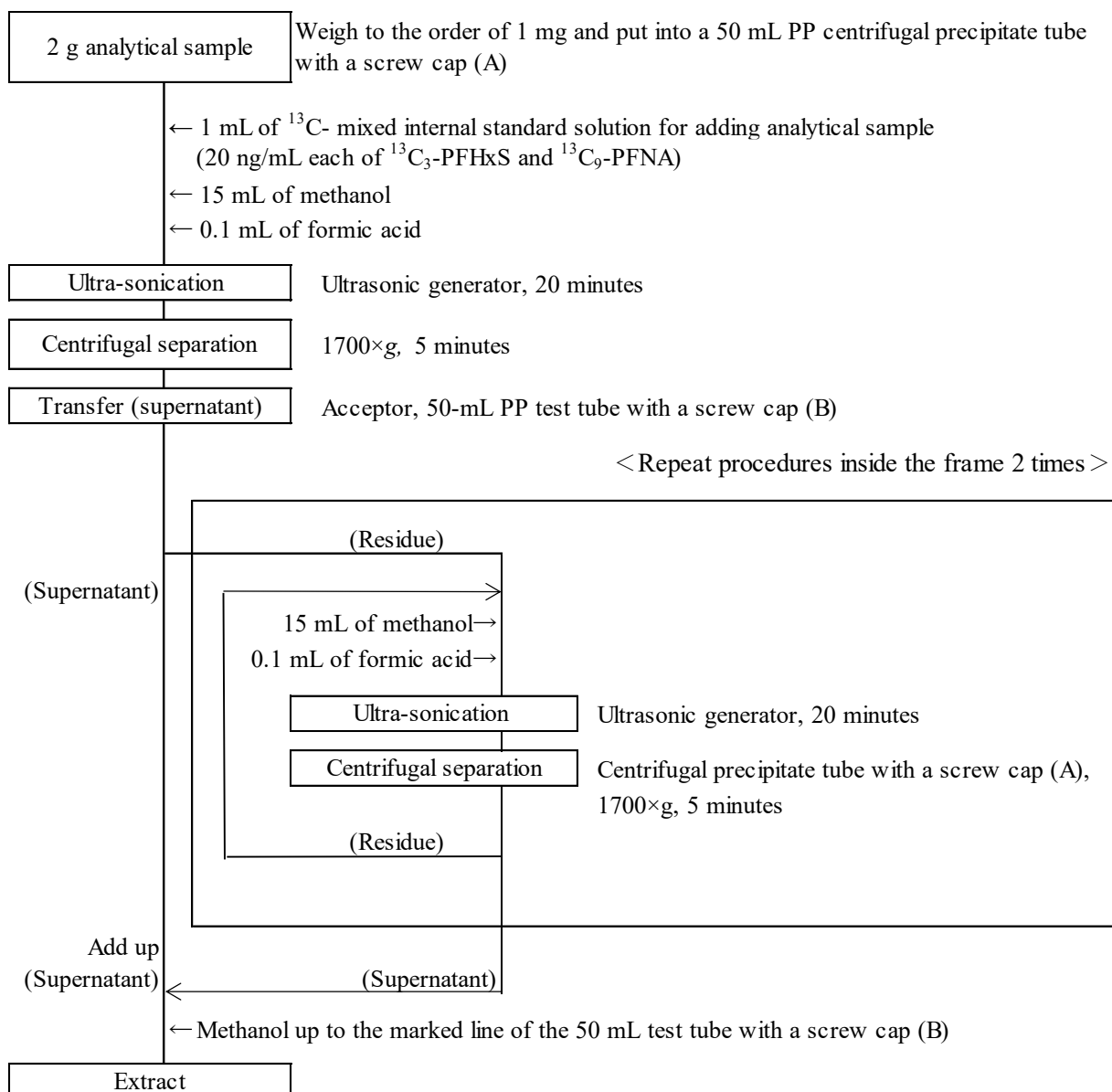
Column: Silica gel column (chemically bonded with octadecyl group)			
(2 mm - 3 mm I.D. , 50 mm - 150 mm L, 1.6 μ m - 3.0 μ m)			
Flow rate: 0.2 mL/min - 0.5 mL/min			
Mobile phase: A: 10 mmol/L ammonium acetate solution B: Acetonitrile			
Gradient program	0.0 ~ 2.0 min	A: 80	B: 20
	2.0 min ~ 15.0 min	A: 80→0	B: 20→100
	15.0 min ~ 15.1 min	A: 0→80	B: 100→20
	15.1 min ~ 20.0 min	A: 80	B: 20 (%)
Column temperature: 40 °C			
Injection volume: 5 μ L			

Table 2-2 Parameter of MS/MS

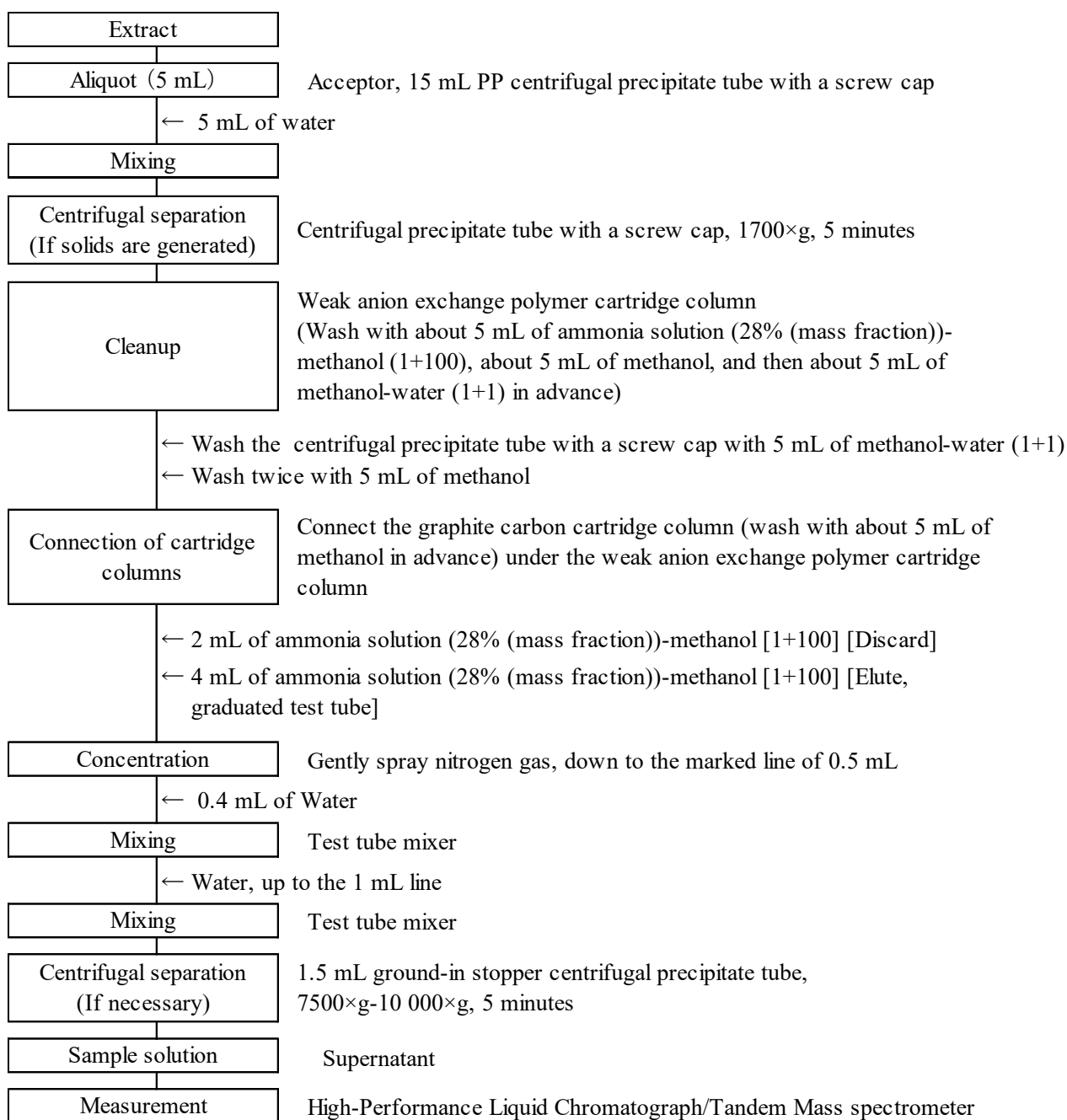
Ionization: Electrospray ionization (ESI)
Mode: Negative

Table 2-3 Monitor ion

Compound	MRM transition (m/z)		
	Precursor ion	Product ion (For determination)	Product ion (for validation)
PFHxS	399	80	99
¹³ C ₃ -PFHxS	402	80	99
PFNA	463	419	219
¹³ C ₉ -PFNA	472	427	223



Scheme 1-1 Flow sheet for PFAS in sludge fertilizers (Extract procedure)



Scheme 1-2 Flow sheet for PFAS in sludge fertilizers (Cleanup and measurement procedures)

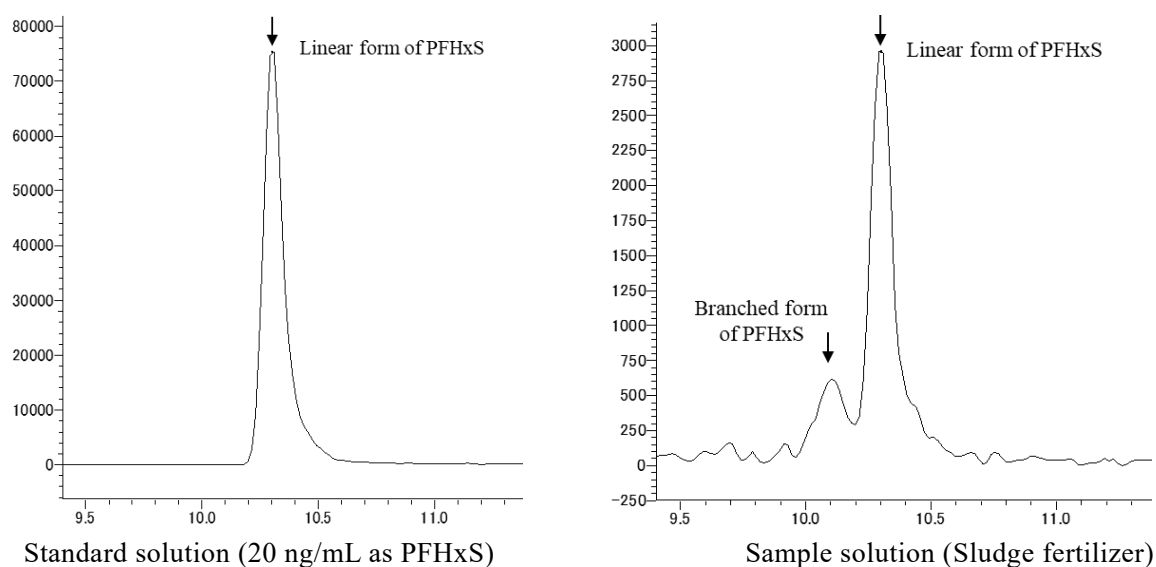


Figure 2-1 MRM chromatogram of PFHxS

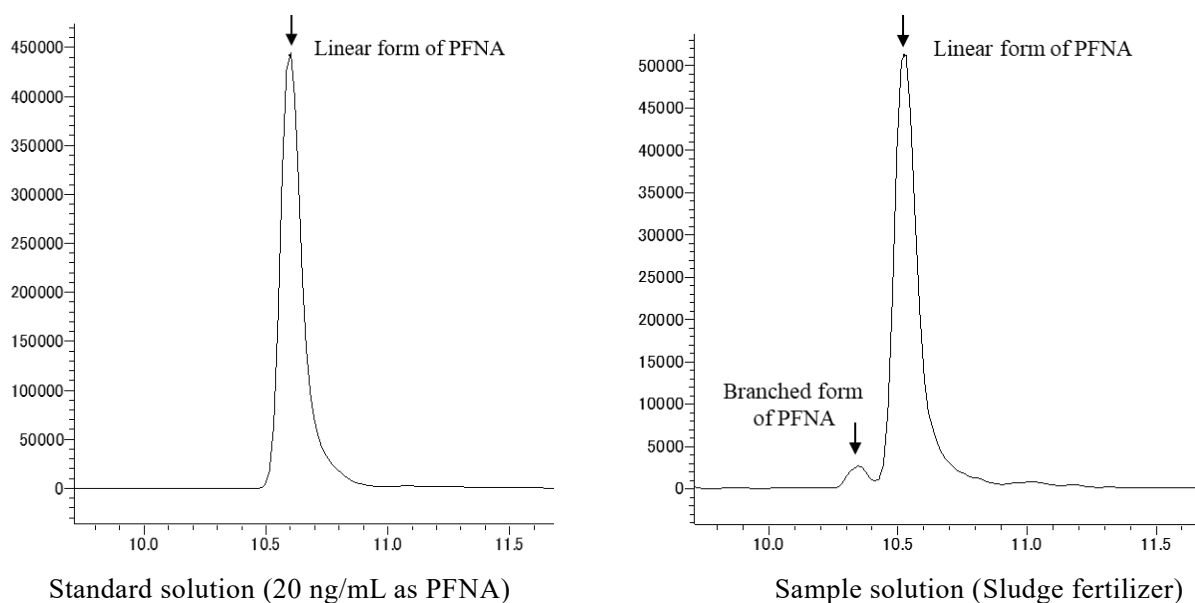


Figure 2-2 MRM chromatogram of PFNA

5) 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)¹²⁾の均質性試験に従い、汚泥肥料 5 及び 6 の共同試験用試料から 10 試料を抜き取り、各試料につき 2 点併行で 4) に従って分析した。なお、ねじ口遠心沈殿管にはかり入れる分析試料は 1.8 g とした。また、PFHxS 及び PFNA 濃度はそれぞれ PFHxS 含量、PFNA 含量として算出した。

6) 共同試験

共同試験に参加した 13 試験室が使用した機器及びカラムは Table 3、設定した LC 条件は Table 4 のとおりである。各試験室に配付した計 12 試料(6 種類、非明示 2 反復)について 4) に従い令和 7 年 12 月 23 日から令和 8 年 3 月 6 日まで分析し、報告するよう求めた。また、各試験室への指示事項として、分析は 1 回とし、再試験及び併行試験は禁止した。なお、分析値は $\mu\text{g/kg}$ で表し、有効数字 4 桁目を四捨五入して有効数字 3 桁での報告を求めた。

Table 3 Instruments used in the collaborative study

Labs ID ^{a)}	LC-MS/MS	LC column (i.d.×length, particle size)	guard column (i.d.×length)	delay column (i.d.×length)
A	LC: LC-40D XS, Shimadzu MS/MS: LCMS-8045, Shimadzu	InertSustain C18 HP, GL Sciences (2.1 mm×150 mm, 3 µm)	Guard Column for UHPLC InertSustain C18, GL Science (3.0 mm×10 mm)	Delay column for PFAS, GL Science (3.0 mm×30 mm)
B	LC: 1260 Infinity III HPLC, Agilent MS/MS: 6475 Triple Quad LC/MS, Agilent	ZORBAX Eclipse Plus C18 RRHD, Agilent (2.1 mm×100 mm, 1.8 µm)	-	InfinityLab PFC Delay Column, Agilent (4.6 mm×30 mm)
C	LC: Exion LC, AB SCIEX MS/MS: Triple Quad 4500, AB SCIEX	Betasil®C18, Thermo Fisher Scientific Inc. (2.1 mm×50 mm, 5 µm)	-	InfinityLab PFC Delay Column, Agilent (4.6 mm×30 mm)
D	LC: LC-30AD, Shimadzu MS/MS: Triple Quad 4500, AB SCIEX	ACQUITY UPLC BEH C18, Waters (2.1 mm×100 mm, 1.7 µm)	-	PFAS Delay Column, Restek (2.1 mm×50 mm, 5 µm)
E	LC: 1290 Infinity II, Agilent MS/MS: Triple Quad 5500+, AB SCIEX	ZORBAX Eclipse Plus C18 RRHD, Agilent (2.1 mm×100 mm, 1.8 µm)	Fast Guard Ecl. Plus C18, Agilent (2.1 mm×5 mm, 1.8 µm)	InfinityLab PFC Delay Column, Agilent (4.6 mm×30 mm)
F	LC: ACQUITY UPLC H-Class PLUS, Waters MS/MS: Xevo TQ-XS, Waters	ACQUITY UPLC BEH C18, Waters (2.1 mm×100 mm, 1.7 µm)	-	ACQUITY UPLC BEH C18, Waters (2.1 mm×50 mm, 1.7 µm)
G	LC: Exion LC, AB SCIEX MS/MS: Triple Quad 5500+, AB SCIEX	ZORBAX Eclipse Plus C18 RRHD, Agilent (2.1 mm×100 mm, 1.8 µm)	Fast Guard Ecl. Plus C18, Agilent (2.1 mm×5 mm, 1.8 µm)	InfinityLab PFC Delay Column, Agilent (4.6 mm×30 mm)
H	LC: Nexera X2, Shimadzu MS/MS: LCMS-8060, Shimadzu	InertSustain C18, GL Science (2.1 mm×50 mm, 2 µm)	-	Delay column for PFAS, GL Science (3.0 mm×30 mm)
I	LC: Exion LC, AB SCIEX MS/MS: Triple Quad 5500+, AB SCIEX	InertSustain AQ-C18, GL Science (2.1 mm×150 mm, 3 µm)	InertSustain AQ-C18, GL Science (2.1 mm×10 mm, 3 µm)	Delay column for PFAS, GL Science (3.0 mm×30 mm)
J	LC: Exion LC, AB SCIEX MS/MS: Triple Quad 6500+, AB SCIEX	InertSustain AQ-C18, GL Science (2.1 mm×150 mm, 3 µm)	-	Delay column for PFAS, GL Science (3.0 mm×30 mm)
K	LC: Exion LC, AB SCIEX MS/MS: QTRAP 5500, AB SCIEX	InertSustain C18, GL Science (2.1 mm×50 mm, 3 µm)	-	Delay column for PFAS, GL Science (3.0 mm×30 mm)
L	LC: LC-30AD, Shimadzu MS/MS: QTRAP 4000, AB SCIEX	InertSustain AQ-C18, GL Science (2.1 mm×150 mm, 3 µm)	-	Custom Column (Size unknown, Activated carbon)
M	LC: 1290 Infinity III HPLC, Agilent MS/MS: 6475 Triple Quad LC/MS, Agilent	ZORBAX Eclipse Plus C18 RRHD, Agilent (2.1 mm×100 mm, 1.8 µm)	-	InfinityLab PFC Delay Column, Agilent (4.6 mm×30 mm)

a) Laboratory identification (In no particular order)

Table 4 Conditions of LC system used in the collaborative study

Labs ID ^{a)}	Mobile phase		Flow rate (mL/min)	Column temperature (°C)	Gradient program		
	A	B			Time (min)	A:(%)	B:(%)
A	10 mmol/L ammonium acetate	Acetonitrile	0.3	40	0.0 ~ 2.0 min	A: 80	B: 20
					2.0 min ~ 15.0 min	A: 80→0	B: 20→100
					15.0 min ~ 15.1 min	A: 0→80	B: 100→20
					15.1 min ~ 20.0 min	A: 80	B: 20
B	2 mmol/L ammonium acetate	Acetonitrile	0.3~0.5	40	0.0 ~ 2.0 min	A: 98	B: 2.0
					2.0 min ~ 2.1 min	A: 98→80	B: 2.0→20
					2.1 min ~ 16.0 min	A: 80→20	B: 20→80
					16.0 min ~ 17.0 min	A: 20→0	B: 80→100
					17 min ~ 17.1 min	A: 0	B: 100
					17.1 min ~ 18.0 min	A: 0	B: 100
					18.0 min ~ 18.1 min	A: 0→98	B: 100→2.0
					18.1 min ~ 21.0 min	A: 98	B: 2.0
C	2 mmol/L ammonium acetate /Methanol (9:1)	Methanol	0.22	30	0.0 ~ 2.0 min	A: 90→50	B: 10→50
					2.0 min ~ 10.0 min	A: 50→0	B: 50→100
					10.0 min ~ 14.0 min	A: 0	B: 100
					14.0 min ~ 15.0 min	A: 0→90	B: 100→10
D	2 mmol/L ammonium acetate (2 % Mehtanol contained)	Acetonitrile	0.4	50	0.0 ~ 1.0 min	A: 90	B: 10
					1.0 min ~ 15.0 min	A: 90→5.0	B: 10→95
					15.0 min ~ 16.0 min	A: 5.0	B: 95
					16.0 min ~ 16.01 min	A: 5.0→90	B: 95→10
E	10 mmol/L ammonium acetate	Acetonitrile	0.4	40	0.0 ~ 1.0 min	A: 90	B: 10
					1.0 min ~ 8.5 min	A: 70→25	B: 25→75
					8.5 min ~ 8.6 min	A: 25→2.0	B: 75→98
					8.6 min ~ 11.5 min	A: 2.0	B: 98
F	2 mmol/L ammonium acetate	Methanol	0.2	40	11.5 min ~ 11.6 min	A: 2.0→70	B: 98→30
					11.6 min ~ 14.5 min	A: 70	B: 30
					0.0 ~ 6.0 min	A: 99→50	B: 1.0→50
					6.0 min ~ 16.0 min	A: 50→2.0	B: 50→98
G	2 mmol/L ammonium acetate (5 % Acetonitrile contained)	Acetonitrile	0.4	40	16.0 min ~ 25.0 min	A: 2.0	B: 98
					25.0 min ~ 25.1 min	A: 2.0→99	B: 98→1.0
					25.1 min ~ 35.0 min	A: 99	B: 1.0
					0.0 ~ 0.2 min	A: 98	B: 2.0
H	10 mmol/L ammonium acetate	Acetonitrile	0.3	40	0.2 min ~ 10.0 min	A: 98→5.0	B: 2.0→95
					10.0 min ~ 12.0 min	A: 5.0	B: 95
					12.0 min ~ 12.2 min	A: 5.0→98	B: 95→2.0
					0.0 ~ 2.0 min	A: 80	B: 20
I	10 mmol/L ammonium acetate	Acetonitrile	0.3	40	2.0 min ~ 15.0 min	A: 80→0	B: 20→100
					15.0 min ~ 18.0 min	A: 0	B: 100
					18.0 min ~ 18.01 min	A: 0→80	B: 100→20
					18.01 min ~ 22.0 min	A: 80	B: 20
J	10 mmol/L ammonium acetate	Acetonitrile	0.3	40	0.0 ~ 1.5 min	A: 60	B: 40
					1.5 min ~ 10.0 min	A: 60→0	B: 40→100
					10.0 min ~ 13.0 min	A: 0	B: 100
					13.0 min ~ 13.2 min	A: 0→60	B: 100→40
K	2 mmol/L ammonium acetate (5 % Acetonitrile contained)	Acetonitrile	0.4	40	13.2 min ~ 21 min	A: 60	B: 40
					0.0 ~ 1.0 min	A: 98→70	B: 2.0→30
					1.0 min ~ 5.0 min	A: 70→52.5	B: 30→47.5
					5.0 min ~ 5.1 min	A: 52.5→5.0	B: 47.5→95
L	10 mmol/L ammonium acetate	Acetonitrile	0.2	40	5.1 min ~ 7.0 min	A: 5.0	B: 95
					7.0 min ~ 7.1 min	A: 5.0→98	B: 95→2.0
					7.1 min ~ 9.3 min	A: 98	B: 2.0
					0.0 ~ 1.5 min	A: 60	B: 40
M	2 mmol/L ammonium acetate	Methanol	0.3	40	1.5 min ~ 10.0 min	A: 60→0	B: 40→100
					10.0 min ~ 12.0 min	A: 0→80	B: 100→20
					12.0 min ~ 12.2 min	A: 80	B: 20
					0.0 ~ 1.0 min	A: 99	B: 1.0
					1.0 min ~ 2.0 min	A: 99→50	B: 1.0→50
					2.0 min ~ 12.0 min	A: 50→30	B: 50→70
					12.0 min ~ 16.0 min	A: 30→5.0	B: 70→95
					16.0 min ~ 21.0 min	A: 5.0	B: 95
					21.0 min ~ 21.1 min	A: 5.0→99	B: 95→1.0
					21.1 min ~ 25.0 min	A: 99	B: 1.0

a) Laboratory identification (In no particular order)

3. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認

PFNA が検出された汚泥肥料 5, PFHxS 及び PFNA が検出された汚泥肥料 6 について, それぞれ 10 試料を 2 点併行で分析した総平均値 ($\bar{x}$), 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 5 に示した. さらに, 肥料等試験法附属書 A¹³⁾ 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 5 に示した.

均質性の判定は, IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル (2006) 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, 分析結果について 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, すべての試料で判定式 (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 (1993)¹⁴⁾ 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結果, すべての試料で判定式 (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 5 Homogeneity test results

Compound	Sample	sample ^{a)} $p(q)$	$\bar{x}$ ^{b)} ($\mu\text{g/kg}$)	$CRSD_R$ ^{c)} (%)	σ_R ^{d)} ($\mu\text{g/kg}$)	s_r ^{e)} ($\mu\text{g/kg}$)	$0.5 \times \sigma_R$ ^{f)} ($\mu\text{g/kg}$)	s_{bb} ^{g)} ($\mu\text{g/kg}$)	$0.3 \times \sigma_R$ ^{h)} ($\mu\text{g/kg}$)
PFHxS	Sludge fertilizer 6	10(0)	3.5	22	0.76	0.23	0.38	0 ⁱ⁾	0.23
PFNA	Sludge fertilizer 5	10(0)	1.9	22	0.43	0.12	0.21	0.03	0.13
	Sludge fertilizer 6	10(0)	10.5	22	2.3	0.26	1.15	0.13	0.69

a) p =Number of samples after excluding outliers, (q)=Number of samples of outliers

b) Total mean (Number of samples after excluding outliers $\times n=2$)

c) Criteria of precision for Reproducibility relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizers (2025) Annex A

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試験結果を Table 6 に示した。

試験室 J は、実施要領に従って空試験溶液中の濃度を分析したところ、PFNA が検量線濃度範囲の下限 (0.1 ng/mL) を上回る濃度で検出された。このことについて、試験室による操作手順には問題がなかったこと、また本共同試験は再試験を禁止していたことから、各試料中濃度 (μg/kg) より一律でブランク値を差し引いた値で報告を求め、統計処理を行った。

13 試験室の結果について IUPAC の共同試験プロトコル¹⁵⁾に従って統計処理をした。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、13 試験室のうち、PFHxS の汚泥肥料 2 で 1 試験室、汚泥肥料 5 で 1 試験室、汚泥肥料 6 で 1 試験室、PFNA の汚泥肥料 5 で 2 試験室、汚泥肥料 6 で 1 試験室が外れ値として判定された。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 $2/9^{16)}$ 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 6-1 Individual result of PFHxS (μg/kg) (PFHxS/¹³C₃-PFHxS)

Labs ID ^{a)}	Sludge fertilizer 1		Sludge fertilizer 2		Sludge fertilizer 3		Sludge fertilizer 4		Sludge fertilizer 5		Sludge fertilizer 6	
A	10.3	9.51	4.26	4.59	24.2	21.9	46.8	48.8	2.01	2.06	4.53	4.54
B	9.75	10.1	4.94	5.08	25.1	24.9	52.7	53.0	2.15	2.25	4.50	4.54
C	9.14	9.45	6.08	6.19	23.2	24.6	48.3	49.5	2.31	2.32	4.47	4.39
D	9.85	10.0	5.04	4.77	26.2	26.1	47.8	49.3	2.11	1.82	4.15	4.03
E	9.83	10.5	5.87	5.84	23.8	24.5	47.8	50.0	2.15	2.25	4.81	4.59
F	10.7	10.4	5.01	5.18	25.3	26.9	52.8	50.6	2.57 ^{b)}	1.91 ^{b)}	4.20	4.38
G	10.3	10.3	4.96	4.95	23.8	26.0	50.5	52.7	2.06	1.97	4.44	4.27
H	10.7	10.2	5.12	5.14	25.3	25.8	50.6	51.1	2.51	2.42	4.45	4.52
I	9.92	10.0	4.94	4.95	26.1	26.7	50.2	50.8	1.97	1.90	4.36	4.24
J	10.6	10.6	5.20	4.69	25.8	25.9	49.8	51.8	2.06	2.04	4.50	4.60
K	10.3	10.6	5.31	5.12	26.5	26.4	48.4	50.4	2.22	2.26	4.65	4.87
L	11.6	11.0	5.25	5.51	27.7	26.9	52.7	50.8	2.33	2.37	5.44 ^{c)}	5.47 ^{c)}
M	10.1	9.91	8.36 ^{c)}	8.39 ^{c)}	24.6	24.8	51.3	52.2	2.65	2.82	4.88	4.81

a) Laboratory identification (In no particular order)

b) Outlier of Cochran test

c) Outlier of Single Grubbs test

Table 6-2 Individual result of PFNA (μg/kg) (PFNA/¹³C₉-PFNA)

Labs ID ^{b)}	Sludge fertilizer 1		Sludge fertilizer 2		Sludge fertilizer 3		Sludge fertilizer 4		Sludge fertilizer 5		Sludge fertilizer 6	
A	10.3	10.2	5.07	5.10	25.3	24.9	49.4	50.4	2.46	2.45	14.2	13.6
B	10.3	10.5	5.21	5.14	25.8	25.9	49.7	52.1	2.42	2.42	13.1	12.9
C	10.3	10.4	4.57	4.44	27.1	26.0	49.5	53.1	1.62 ^{c)}	1.71 ^{c)}	12.3	11.6
D	10.4	11.0	5.45	5.04	27.9	25.0	50.3	50.6	2.54	2.28	11.9	11.0
E	9.94	11.0	5.06	4.86	25.0	23.9	49.4	50.0	2.55	2.61	13.5	12.6
F	10.7	10.9	5.29	4.89	26.5	27.6	54.6	52.0	1.94 ^{c)}	1.66 ^{c)}	12.7	12.3
G	9.83	10.6	5.17	5.06	24.4	24.6	51.6	49.6	2.16	2.35	13.1	12.8
H	10.6	10.1	4.95	4.66	23.7	23.2	49.7	47.5	2.62	2.38	13.2	12.7
I	10.6	10.6	5.32	5.30	24.2	23.5	47.0	47.0	2.64	2.58	13.0	12.9
J	9.35	10.3	5.27	5.23	23.3	23.3	48.4	49.6	2.58	2.41	11.3 ^{b)}	13.6 ^{b)}
K	11.1	9.64	5.56	5.19	26.6	26.4	50.7	50.2	2.43	2.44	14.2	14.3
L	10.2	10.1	4.92	4.99	24.4	24.3	53.4	56.9	2.56	2.33	13.4	13.4
M	10.0	9.71	5.09	5.07	24.4	25.8	52.1	50.6	2.52	2.44	13.3	13.5

a) Laboratory identification (In no particular order)

b) Outlier of Cochran test

c) 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^{15, 16)}した PFHxS 及び PFNA の平均値, 併行標準偏差 (s_r), 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 7 に示した。なお, 平均値は報告値を元に有効数字 3 桁で示し, 標準偏差は IUPAC の共同試験プロトコルを参考に有効数字が 2 桁となるように四捨五入し, 相対標準偏差は肥料等試験法附属書 A の精度の許容範囲と比較するため小数点一位まで表示した。

PFHxS の平均値は 2.21 $\mu\text{g/kg}$ ~50.4 $\mu\text{g/kg}$ であり, その併行標準偏差 (s_r) は 0.082 $\mu\text{g/kg}$ ~1.2 $\mu\text{g/kg}$, 併行相対標準偏差 (RSD_r) は 2.1 %~3.7 %, 室間再現標準偏差 (s_R) は 0.22 $\mu\text{g/kg}$ ~1.8 $\mu\text{g/kg}$, 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 3.5 %~10.9 %であった。

PFNA の平均値は 2.46 $\mu\text{g/kg}$ ~50.6 $\mu\text{g/kg}$ であり, その併行標準偏差 (s_r) は 0.11 $\mu\text{g/kg}$ ~1.4 $\mu\text{g/kg}$, 併行相対標準偏差 (RSD_r) は 2.8 %~4.5 %, 室間再現標準偏差 (s_R) は 0.12 $\mu\text{g/kg}$ ~2.3 $\mu\text{g/kg}$, 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 4.5 %~6.2 %であった。

本共同試験の結果, PFHxS 及び PFNA について, 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基準に適合していることを確認した。

Table 7 Statistical analysis of Collaborative study results for PFHxS and PFNA

Mesure compounds		Sample	Labs	Mean ^{b)}	s _r ^{c)}	RSD _r ^{d)}	CRSD _r ^{e)}	s _R ^{f)}	RSD _R ^{g)}	CRSD _R ^{h)}
			<i>p</i> (<i>q</i>) ^{a)}	(μg/kg)	(μg/kg)	(%)	(%)	(μg/kg)	(%)	(%)
¹³ C ₃ -PFHxS	Liner chain	Sludge fertilizer 1	13(0)	10.2	0.29	2.8	11	0.52	5.1	22
		Sludge fertilizer 2	12(1)	5.17	0.16	3.1	11	0.47	9.0	22
		Sludge fertilizer 3	13(0)	25.3	0.80	3.1	11	1.3	5.2	22
		Sludge fertilizer 4	13(0)	50.4	1.2	2.3	11	1.8	3.5	22
		Sludge fertilizer 5	12(1)	2.21	0.082	3.7	11	0.24	10.9	22
	Liner+Branched chain	Sludge fertilizer 6	12(1)	4.49	0.095	2.1	11	0.22	5.0	22
PFNA	Liner chain	Sludge fertilizer 1	13(0)	10.3	0.46	4.5	11	0.46	4.5	22
		Sludge fertilizer 2	13(0)	5.07	0.16	3.1	11	0.26	5.1	22
		Sludge fertilizer 3	13(0)	25.1	0.76	3.0	11	1.4	5.5	22
		Sludge fertilizer 4	13(0)	50.6	1.4	2.8	11	2.3	4.5	22
		Sludge fertilizer 5	11(2)	2.46	0.11	4.4	11	0.12	4.9	22
	Liner+Branched chain	Sludge fertilizer 6	12(1)	13.0	0.36	2.8	11	0.81	6.2	22

a) Number of laboratories, where p =number of laboratories retained after outlier removed and (q)=number of outliers
(n =The number of laboratories(p) $\times$ The number of repetition(2))

b) Grand mean value of the results of duplicate sample which were reported from laboratories retain after outlier

c) Standard deviation of repeatability

d) Repeatability relative standard deviation

e) Criteria of repeatability relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizer (2025) Annex A

f) Standard deviation of reproducibility

g) Reproducibility relative standard deviation

h) Criteria of reproducibility relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizer (2025) Annex A

4. まとめ

LC-MS/MS を用いた汚泥肥料中の PFHxS 及び PFNA の分析法について, 国際的に標準とされている室間共同試験 (参加試験室数; 13, 配付試料 12 点 (6 種類 $\times$ 2 点)) による妥当性確認 (HCV: Harmonized

Collaborative Validation)を実施した。なお、共同試験用試料中の PFHxS 及び PFNA はそれぞれ分岐鎖を含めた含量として算出し、PFHxS は $^{13}\text{C}_3$ -PFHxS を、PFNA は $^{13}\text{C}_9$ -PFNA を内標準物質として用いた。

その結果、PFHxS は、平均値 $2.21 \mu\text{g/kg}$ ～ $50.4 \mu\text{g/kg}$ の範囲でその室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 3.5% ～ 10.9% であった。PFNA は、平均値 $2.46 \mu\text{g/kg}$ ～ $50.6 \mu\text{g/kg}$ の範囲でその室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 4.5% ～ 6.2% であった。共同試験結果の併行相対標準偏差 (RSD_I) 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。

本共同試験に用いた分析法は、単一試験室での妥当性を確認しており (SLV: Single Laboratory Validation)¹⁰⁾、さらに本報により室間共同試験での妥当性確認 (HCV) がされたことから、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きました、アジレント・テクノロジー株式会社 APAC テクニカルソリューション本部、一般財団法人東海技術センター、一般財団法人日本食品分析センター 多摩研究所、株式会社環境科学研究所、株式会社島津テクノリサーチ 環境事業部 分析研究センター、公益財団法人ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター、公益社団法人日本食品衛生協会 食品衛生研究所、ジーエルサイエンス株式会社 カスタマーサポートセンター、地方独立行政法人大阪府立環境農林水産総合研究所、中外テクノス株式会社 本部環境技術センター、内藤環境管理株式会社、三浦工業株式会社 三浦環境科学研究所 科学分析センターの各位に謝意を表します。

文 献

- 1) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部：PFOS 含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項，1～2 (2011)
< <https://www.env.go.jp/recycle/misc/pfos/tptc.pdf> >
- 2) 独立行政法人製品評価技術基盤機構，経済産業省製造産業局化学物質管理課，厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課化学物質安全対策室：製品含有化学物質のリスク評価，ペルフルオロオクタン酸 (PFOA)，7～9 (2020)
< https://www.nite.go.jp/chem/risk/products_risk-PFOA_jp_full.pdf >
- 3) 環境省：PFOS, PFOA に関する Q&A 集 (2024 年 8 月時点)，1～5 (2024)
- 4) 環境省環境保険部リスク評価室：化学物質の環境リスク評価 第 6 巻，[19] ペルフルオロオクタンスルホン酸及びその塩，2～3 (2008)
< <https://www.env.go.jp/chemi/report/h19-03/pdf/chpt1/1-2-2-19.pdf> >
- 5) 環境省環境保険部リスク評価室：化学物質の環境リスク評価 第 9 巻，[12] ペルフルオロオクタン酸及びその塩，2～3 (2011)
< <https://www.env.go.jp/chemi/report/h23-01/pdf/chpt1/1-2-2-12.pdf> >
- 6) 経済産業省：POPs 条約 < https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/int/pops.html >
- 7) 独立行政法人製品評価技術基盤機構：化審法データベース (第 1 種特定化学物質)

< https://www.nite.go.jp/chem/jcheck/list6.action?category=211&request_locale=ja >

- 8) 環境省：残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約) 対象物質を化審法第一種特性化学物質に指定することについて (令和 7 年度第 3 回薬事審議会化学物質安全対策部会化学物質調査会 資料 1)

< <https://www.env.go.jp/content/000323032.pdf> >

- 9) 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 (2025), 771~783

< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/25_8.7.a.pdf >

- 10) 眞鍋典子, 橋本良美：汚泥肥料中の PFHxS 及び PFNA を含む PFAS 13 物質の分析法開発, 肥料研究報告, 19, 19~40 (2026)

- 11) 白井裕治, 沼寄佳奈子, 秋元里乃：有機ふっ素化合物の分析, 肥料研究報告, **15**, 87~107 (2022)

< <http://www.famic.go.jp/ffis/fert/rrf/obj/rrf15-07.pdf> >

- 12) Thompson, M., L. R. Ellison S., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78**(1), 145~196 (2006)

- 13) 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 (2025) 附属書 A

< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2025_fuzokusho_A.pdf >

- 14) Tomson, M., WOOD, R.: The International Harmonized Protocol for the Prociency Testing of (Chemical) Analytical Chemical Laboratories, *Pure & Appl.Chem.*, **65**(9), 2123~2144 (1993)

- 15) Horwitz, W., : Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67**(2), 331~343 (1995)

- 16) 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 PFHxS and PFNA in Sludge Fertilizer
by Liquid Chromatograph/Tandem Mass Spectrometer (LC-MS/MS)
- Harmonized Collaborative Validation -**

MANABE Noriko¹ and HASHIMOTO Yoshimi²

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

² FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department

Using an analytical method for PFOS and PFOA in sludge fertilizer developed in 2021, we conducted a collaborative study to evaluate the performance of the method for PFHxS and PFNA in sludge fertilizer. We sent six samples to each of the 13 collaborative testing laboratories, and they analyzed these samples as blind duplicate.

For PFHxS, the mean values and reproducibility relative standard deviation (RSD_R) were 2.21 µg/kg - 50.4 µg/kg and 3.5 % - 10.9 %, respectively. For PFNA, the mean values and RSD_R were 2.46 µg/kg - 50.6 µg/kg and 4.5% - 6.2%, respectively.

These results indicated that this method has an acceptable precision for the determination of PFHxS and PFNA in these concentration ranges. In conclusion, those results demonstrated the validity of the method for PFHxS and PFNA using LC-MS/MS.

Key words PFAS, PFHxS, PFNA, sludge fertilizer, LC-MS/MS

(Research Report of Fertilizer, **19**, 41-55, 2026)

4 固形肥料中の水溶性石灰の分析法の開発

— 室間共同試験による妥当性確認 —

佐久間健太¹, 松尾信吾²

キーワード 肥料, 水溶性石灰, フレーム原子吸光法, 共同試験

1. はじめに

カルシウムは植物の必須元素の 1 つであるが、我が国のように多雨条件下にある土壌では塩基類の溶脱量が多く、土壌が酸性化しやすいため植物を栽培するには土壌の酸度矯正を目的として石灰(肥料成分としてはアルカリ分が該当)施用を行ってきた。このことから、土壌にはカルシウムが十分に供給され、植物の栄養源としてのカルシウムが欠乏することはないと考えられ¹⁾、旧肥料取締法では肥料の主成分(有効成分)として指定されていなかった。

しかし近年、過剰施肥等により畑土壌を中心に塩基バランスが崩れ、これに起因した生理障害の発生が指摘されるようになり²⁾、生理障害の発生抑制を目的としたカルシウム施用に対する要望が高まった。これを受けて改正された肥料の品質の確保等に関する法律(肥料法)では、令和 3 年 12 月に植物の栄養に供することを目的とした肥料中のカルシウムについて、可溶性石灰、く溶性石灰及び水溶性石灰の保証及び表示が可能となった^{3)~5)}。

水溶性カルシウムの分析法は、通知⁶⁾に基づき、肥料効果の発現を促進する材料(以下、「効果発現促進材」という。)にカルシウムが認められた際に規定されていた。しかし、当該通知は主に養液栽培において作物の生育に応じて培養液の組成を管理するためにカルシウムの成分量の表示が求められていたことを受けて発出されたものであり、効果発現促進材として使用できるカルシウム化合物の用途が養液栽培用又は葉面散布用に限られていたことから、分析対象も易水溶性のカルシウム化合物のみとなっていた。そのため、多くの肥料原料に対する適用性を検討するため、令和 5 年度に沼寄ら⁷⁾が分析法の単一試験室における妥当性確認(SLV: Single Laboratory Validation)を実施し、肥料等試験法(2024)⁸⁾に適用範囲を拡大して収載した。

今回、本法について、国際的に標準とされる室間共同試験による妥当性確認(HCV: Harmonized Collaborative Validation)を実施したので、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

肥料として市場に流通している化成肥料 2 点、家庭園芸用複合肥料 1 点、過りん酸石灰 1 点、硫酸カルシウム 1 点の計 5 点を試料に選定した。各肥料の特徴は、化成肥料 1 は有機入り化成肥料、化成肥料 2 は有機物を含まない化成肥料、家庭園芸用複合肥料は原材料が 20 種類使用されている有機入りの肥料、過りん酸石灰はりん酸二水素カルシウムを主体とした肥料、硫酸カルシウムはりん酸を生産する際に副産された硫酸カルシウムである。これらの肥料の原料又は材料にはカルシウム化合物が使用されており、水溶性石灰含有量及び原料

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

² 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) 肥飼料安全検査部

の種類構成が偏らないように選定した。

試料は目開き 500 μm のスクリーンを通過するまで遠心型粉砕機(ZM100;Retsch 製)を用いて粉砕し、均質になるように混合した。粉砕した肥料は蓋付きのポリ容器に約 0.95 g を充填し、これを各肥料につき 44 個、合計で 220 個(5 種類 $\times$ 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 0.95 g)は、本法で規定する試料量(0.5 g)を 2 回採取できない量とした。

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た。これらの識別した 5 種類の肥料から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。さらに、硝酸石灰を粉砕、混合し、蓋付きポリ容器に約 5 g を充填し、当試験室において 3 点併行で実施した分析により得られた測定結果の平均値を明示(水溶性石灰として 24 %)したものを分析手順確認用試料として参加試験室に送付した。

共同試験用試料は均質性確認用試料で均質性を確認した後送付した。なお、共同試験参加試験室の募集にあたっては肥料の業界団体(肥料品質保全協議会)に所属している事業者の中から、同団体が主催する外部精度管理(肥料の共通試料による手合わせ分析)において過去の試験成績や保有する設備等を考慮して選定し、協力を仰いだ。

(共同試験参加試験室)

- ・ エムシー・ファーティコム株式会社 いわき工場
- ・ 片倉コープアグリ株式会社 宮古工場
- ・ くみあい肥料株式会社
- ・ ジェイカムアグリ株式会社 小名浜工場
- ・ デンカアゾミン株式会社
- ・ 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 本部 肥飼料安全検査部 肥料鑑定課
- ・ ミネックスHD株式会社

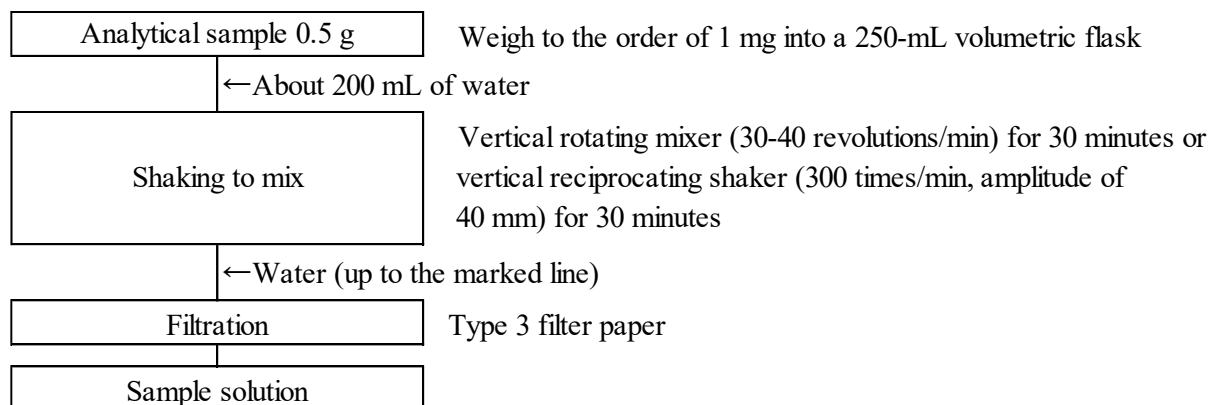
(50 音順)

2) 装置及び器具

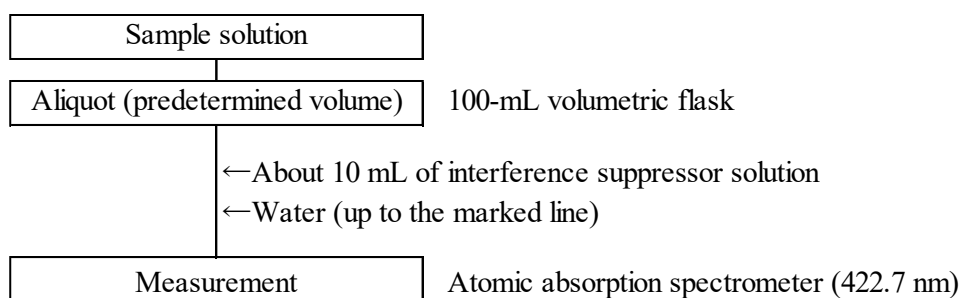
各試験室に設置している化学天秤、上下転倒式回転振り混ぜ機又は垂直往復振り混ぜ機及びフレイム原子吸光分析装置を使用した。

3) 分析方法

肥料等試験法(2025)⁹⁾ 4.5.4 水溶性石灰(カルシウム) 4.5.4.a フレイム原子吸光法により W-Ca(水溶性カルシウム)を測定して W-CaO(水溶性石灰)に換算した。なお、参考のため、本法のフローシート(Scheme 1(抽出操作)及び Scheme 2(測定操作))を示した。



Scheme 1 The flow sheet for water-soluble lime (calcium) in fertilizers (Extraction)



Scheme 2 The flow sheet for water-soluble lime (calcium) in fertilizers (Measurement)

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)¹⁰⁾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, 本法が規定する試料量を 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 0.45 g を採取した.

5) 共同試験

共同試験に参加した各試験室が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 2025 年 8 月 26 日~2025 年 11 月 17 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, 肥料の水溶性石灰に関する数値は%(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, 小数第 3 位を四捨五入して小数第 2 位までの報告を求めた(例:12.345 % → 12.35 %, 1.2345 % → 1.23 %).

Table 1 Equipment used

Lab ID ^{a)}	Model of atomic absorption spectrometer
A	SHIMADZU, AA-7800
B	Thermo Fisher Scientific, iCE 3300
C	Thermo Fisher Scientific, iCE 3300
D	HITACHI, Z-2310
E	SHIMADZU, AA-7000
F	SHIMADZU, AA-7000
G	SHIMADZU, AA-7000
H	HITACHI, Z-2310
I	SHIMADZU, AA-7000
J	HITACHI, Z-2310
K	SHIMADZU, SPCA-6210
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点併行で分析した水溶性石灰の総平均値($\bar{x}$), 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 A¹¹⁾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(2006)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. なお, 試料間の分散(s_{bb}^2)が負の値となった場合には JIS Z 8402-2¹²⁾で推奨されている手順に従い, その値を 0 として扱った. 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(1993)¹³⁾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 ^{a)}	$\bar{x}$ ^{b)}	$CRSD_R$ ^{d)}	$\hat{\sigma}_R$ ^{e)}	s_r ^{f)}	$0.5\hat{\sigma}_R$ ^{g)}	s_{bb} ^{h)}	$0.3\hat{\sigma}_R$ ⁱ⁾
	$p(q)$	(%) ^{c)}	(%)	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}
Compound fertilizer 1	10 (0)	2.20	4	0.09	0.02	0.04	0.02	0.03
Home garden-use mixed fertilizer	10 (0)	2.91	4	0.12	0.03	0.06	0.02	0.03
Compound fertilizer 2	10 (0)	12.49	3	0.37	0.19	0.19	0 ⁱ⁾	0.11
Superphosphate	10 (0)	14.90	3	0.45	0.13	0.22	0 ⁱ⁾	0.13
Calcium sulfate	10 (0)	28.27	2.5	0.71	0.33	0.35	0 ⁱ⁾	0.21

a) p =Number of samples after excluding outliers, (q)=Number of samples of outliers

b) Grand mean value ($n = 10 \times \text{number of repetition}(2)$)

c) Mass fraction

d) Criteria of precision for Reproducibility relative standard deviation
in Testing Methods for Fertilizers (2025) Annex A

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

f) Repeatability standard deviation

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

h) Standard deviation of sample-to-sample

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

j) 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 G は、測定時に指定した濃度範囲と異なる検量線を用いて定量を行っており、また、指定した順序で検量線用標準液と試料溶液の測定を行っていないかった。さらに、測定結果をワークステーションに保存しておらず、生データが確認出来なかったことから、実施要領と異なる手順により分析された結果であると判断し、有効でない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 K は、硫酸カルシウムについて検量線の上限を超えて定量したとの報告があり、指定した希釈操作で測定を実施していなかったことから、報告値を異常値として除外した。

有効でない試験室及び異常値を除外後、硫酸カルシウムは 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¹⁴⁾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、化成肥料 1 では 11 試験室のうち 1 試験室、家庭園芸用複合肥料では 11 試験室のうち 2 試験室、硫酸カルシウムでは 10 試験室のうち 1 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 $2/9$ ¹⁵⁾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 water-soluble lime (calcium)

(w/w %)

Lab ID ^{a)}	Compound fertilizer 1		Home garden-use mixed fertilizer		Compound fertilizer 2		Superphosphate		Calcium sulfate	
A	1.49 ^{e)}	1.54 ^{e)}	2.30 ^{e)}	2.30 ^{e)}	12.66	12.83	15.37	15.28	28.82	29.40
B	2.08	2.04	3.00	3.03	13.00	13.01	15.88	15.82	28.80	28.71
C	1.95	2.03	3.01	3.03	12.93	12.95	15.98	16.16	30.78	30.66
D	2.08	2.08	2.96	3.01	12.40	12.46	14.99	15.11	28.42	28.28
E	1.86	1.92	2.77 ^{d)}	2.56 ^{d)}	12.64	12.42	13.88	14.13	28.56 ^{d)}	26.89 ^{d)}
F	1.96	2.03	2.89	2.91	12.69	12.53	15.17	15.12	29.28	28.71
G ^{b)}	1.67	1.37	2.14	2.25	8.83	9.40	11.68	11.76	20.87	23.60
H	2.20	2.22	3.19	3.19	13.42	13.40	16.30	16.32	29.87	29.57
I	2.06	2.06	2.92	2.96	12.63	12.76	15.53	15.63	29.87	29.18
J	2.05	2.03	3.01	2.97	12.87	13.01	15.63	15.71	29.16	29.37
K	2.00	2.05	2.90	2.90	12.57	12.60	15.21	15.03	26.07 ^{c)}	26.10 ^{c)}
L	2.08	2.03	2.90	3.01	12.54	12.68	15.14	15.26	28.90	28.77

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

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^{14, 15)}した水溶性石灰の平均値, 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, 原則として標準偏差は IUPAC の共同試験プロトコルを参考に有効数字が 2 桁となるように四捨五入し, 平均値は保証票に掲載する保証成分量の表示桁数を鑑み小数第 2 位となるよう四捨五入して表示した.

水溶性石灰の平均値は 2.04 % (質量分率) ~ 29.25 % (質量分率) であり, その併行標準偏差 (s_r) は 0.033 % (質量分率) ~ 0.27 % (質量分率), 併行相対標準偏差 (RSD_r) は 0.6 % ~ 1.6 %, 室間再現標準偏差 (s_R) は 0.084 % (質量分率) ~ 0.71 % (質量分率), 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 2.2 % ~ 4.1 % であった.

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

試料名	Labs $p(q)^a$	Mean ^{b)} (%) ^{c)}	$s_r^d)$ (%) ^{e)}	$RSD_r^e)$ (%)	$2*CRSD_r^f)$ (%)	$s_R^g)$ (%) ^{c)}	$RSD_R^h)$ (%)	$2*CRSD_R^i)$ (%)
Compound fertilizer 1	10 (1)	2.04	0.033	1.6	4	0.084	4.1	8
Home garden-use mixed fertilizer	9 (2)	2.99	0.033	1.1	4	0.091	3.0	8
Compound fertilizer 2	11 (0)	12.77	0.086	0.7	3	0.29	2.2	6
Superphosphate	11 (0)	15.39	0.092	0.6	3	0.62	4.0	6
Calcium sulfate	9 (1)	29.25	0.27	0.9	2	0.71	2.4	5

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 (2025) Annex A

g) Standard deviation of reproducibility

h) Reproducibility relative standard deviation

i) Criteria of reproducibility relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizers (2025) Annex A

4. まとめ

国際的に標準とされている室間共同試験(参加試験室数;12, 配付試料 10 個(5 種類×2 個))の実施を通じて, 肥料等試験法に収載された水溶性石灰のフレイム原子吸光法の妥当性確認(HCV:Harmonized Collaborative Validation)を実施した。

その結果, 平均値 2.04 % (質量分率) ~ 29.25 % (質量分率) の範囲でその併行相対標準偏差 (RSD_r) は 0.6 % ~ 1.6 %, 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 2.2 % ~ 4.1 % 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エムシー・ファーターティコム株式会社 いわき工場, 片倉コープアグリ株式会社 宮古工場, くみあい肥料株式会社, ジェイカムアグリ株式会社 小名浜工場, デンカアヅミン株式会社及びミネックスHD株式会社の各位に謝意を表します。

文 献

- 1) 越野正義 1988. 第二改訂 詳解肥料分析法, p152. 養賢堂.
- 2) 鎌田淳, 江村薫: ブロッコリー花蕾黒変症の発生に及ぼすカリ増施の影響, 生態工学会誌, 20(2), p.53~

58(2008)

- 3) 農林水産省告示:肥料の品質の確保等に関する法律施行規則第十一条第八項第三号の規定に基づき農林水産大臣の指定する有効石灰等を指定する件, 令和3年12月1日, 農林水産省告示第1018号(2021)
- 4) 農林水産省告示:肥料の品質の確保等に関する法律施行規則第十一条の二第一項, 第二項, 第三項及び第四項の規定に基づき普通肥料の原料の種類等の保証票への記載に関する事項を定める件, 昭和59年3月16日, 農林水産省告示第700号, 最終改正令和5年9月1日, 農林水産省告示第1055号(2023)
- 5) 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8年2月26日, 農林水産省告示第243号(2026)
- 6) 農林水産省農産園芸局肥料機械課長通知:カルシウムを肥料の効果の発現を促進する材料として使用することについて, 平成9年9月30日, (1997)
- 7) 沼寄佳奈子, 恵智正宏, 阿部進:固形肥料中の水溶性石灰の分析法の開発, 肥料研究報告, **17**, 1~18(2024)
- 8) 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 >
- 9) 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 (2025)
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2025.pdf >
- 10) 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)
- 11) 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 (2025)附属書 A
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2025_fuzokusho_A.pdf >
- 12) 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
- 13) Tomson, M., WOOD, R.: The International Harmonized Protocol for the Prociency Testing of (Chemical) Analytical Chemical Laboratories, *Pure & Appl.Chem.*, **65** (9), 2123-2144(1993)
- 14) Horwitz, W., : Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67**(2), 331~343(1995)
- 15) 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 Water-soluble Lime (Calcium) in Fertilizers by Atomic Absorption Spectrometer — Harmonized Collaborative Validation —

SAKUMA Kenta¹ and MATSUO Shingo²

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

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

The performance of the determination of water-soluble lime (calcium) 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 water-soluble calcium 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 water-soluble lime (calcium) were reported 2.04 % - 29.25 % as a mass fraction and 2.2 % - 4.2 %, respectively. These results indicated that this method has an acceptable precision for determination of water-soluble lime (calcium) in these concentration ranges. In conclusion, those results demonstrated the validity of the methods for water-soluble lime (calcium) in fertilizers.

Key words fertilizers, water-soluble lime (calcium), flame atomic absorption spectrometry, harmonized collaborative validation

(Research Report of Fertilizer, **19**, 56-64, 2026)

5 PFAS の土壌中における動態調査

浅尾直紀¹, 眞鍋典子², 阿部文浩¹, 佐久間健太³, 板橋 葵¹

キーワード PFAS, PFOS, PFOA, PFHxS, PFNA, 汚泥肥料, 動態調査

1. はじめに

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(以下、「PFAS」という。)は1万種類以上の物質があるとされており、撥水・撥油性、熱・化学的安定性等の物性を示すものについてはその性質を利用し、撥水・撥油剤、界面活性剤、半導体用反射防止剤等の幅広い用途で使用されてきた。中でもペルフルオロオクタンスルホン酸(以下、「PFOS」という。Figure 1-1)はコーティング剤、泡消火剤、界面活性剤など¹⁾に、ペルフルオロオktan酸(以下、「PFOA」という。Figure 1-2)はふっ素樹脂の加工助剤、塗料、乳化剤など²⁾に、また、ペルフルオロヘキサンスルホン酸(以下、「PFHxS」という。Figure 1-3)は泡消火剤、金属めっき、織物、研磨剤、洗浄剤など³⁾に使用されていた有機ふっ素化合物であり、生分解をほとんど受けず環境中に長い間残存する^{4~6)}ことから、高蓄積性、長距離移動性及び人や生物への有害性を持つものとして PFOS は平成 22 年、PFOA は令和 3 年、PFHxS は令和 6 年に化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)第 2 条第 2 項に示される第一種特定化学物質として指定されており、その製造・輸入・使用が制限されている⁷⁾。加えて、令和 7 年 6 月に残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約(POPs 条約)において、新たにペルフルオロノナン酸(以下、「PFNA」という。Figure 1-4)等の長鎖ペルフルオロカルボン酸(LC-PFCA、炭素数 9~21)が廃絶対象となり、化審法においても第一種特定化学物質に指定する方針が示された⁷⁾。また、令和 2 年に厚生労働省は水道水中の⁸⁾、環境省は環境水中の⁹⁾PFOS 及び PFOA 含量の暫定基準値を 50 ng/L と設定した。下水処理場における流入水中の PFOS 及び PFOA はその工程において懸濁物や汚泥に移行することが報告^{10, 11)}されているため、汚泥肥料中には PFAS が含まれる可能性があり、汚泥肥料を施肥した場合、汚泥肥料由来の PFAS が土壌中に移行するおそれがあると考えられる。

模擬汚染水を用いた土壌中の PFAS の動態調査については報告例^{12, 13)}があるが、実際の肥料を用いた土壌中の PFAS の動態調査については報告例が少ない。そこで、PFAS が含まれている肥料を用いた土壌中の PFAS の動態調査について、プラント試験を実施したので、概要を報告する。なお、以下本報では、PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA の総称として「PFAS」とする。

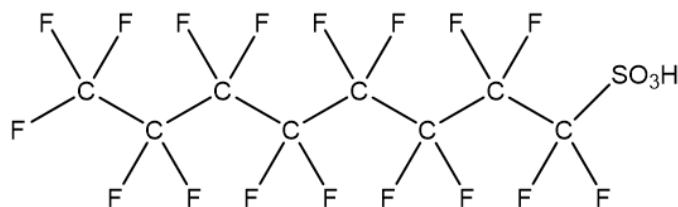


Figure 1-1 Structural formula of PFOS

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:名古屋センター)

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:仙台センター)

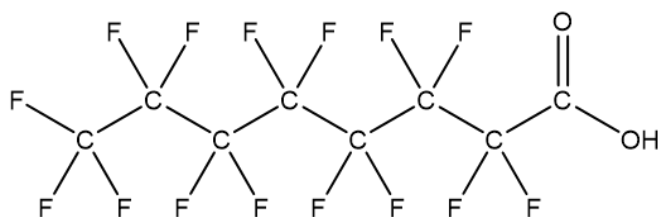


Figure 1-2 Structural formula of PFOA

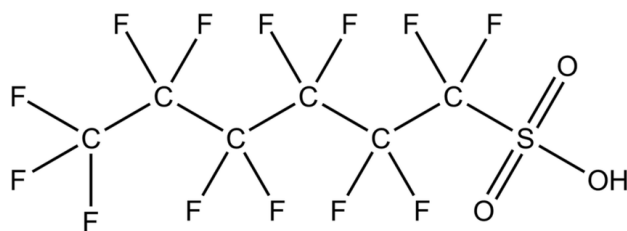


Figure 1-3 Structural formula of PFHxS

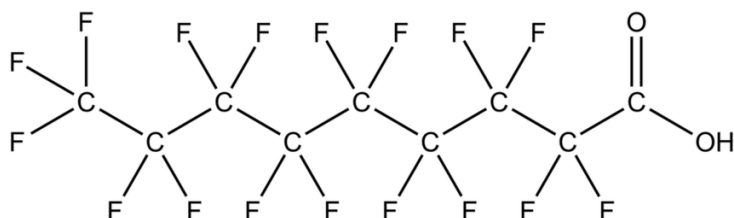


Figure 1-4 Structural formula of PFNA

2. 材料及び方法

1) 試料等

(1) 土壌

試験に使用する土壌は特に炭素量(OC)、有機物含有量の異なる 2 種類の土壌(黒ボク土、灰色低地土)を選定し、目開き 2 mm のふるいを通過したものを用いた。土壌の情報を Table 1 に示した。各土壌中の PFAS 濃度は白井らの方法¹⁴⁾に従い分析し、検出下限は PFOS:0.2 µg/kg, PFOA:0.2 µg/kg, PFHxS:0.3 µg/kg, PFNA:0.3 µg/kg とした。なお、PFHxS の内標準物質は、眞鍋らの報告¹⁵⁾を参考に ¹³C₃-PFHxS を用いた。

(2) 肥料

流通している汚泥肥料のうち事前の調査で PFOS 及び PFOA が試験に十分な濃度で検出された肥料 1 点を肥料等試験法¹⁶⁾に従い乾燥した後、粉砕機(Retsch ZM 200)で 500 µm の網ふるいを通過するまで粉砕し、混合したものを使用した。白井らの方法¹⁴⁾に従い PFAS 濃度を測定したところ、PFOS については 73.0 µg/kg, PFOA については 133.3 µg/kg, PFHxS については 0.64 µg/kg, PFNA については 15.1 µg/kg であった。

Table 1 Soil properties in the soil column

		Andosol	Gray lowland soil
Organic carbon	(%)	5.9	0.5
Organic matter	(%)	16.1	3.3
PFOS	(µg/kg)	0.6	0.2
PFOA	(µg/kg)	0.8	0.5
PFHxS	(µg/kg)	N.D. ^{a)}	N.D. ^{a)}
PFNA	(µg/kg)	N.D. ^{a)}	0.4
pH		5.7	7.1
Weight per column	(g)	95	133

a) Less than minimum limit of detection (< 0.3 µg/kg)

2) 装置及び器具

- (1) 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計(LC-MS/MS): SHIMADZU LCMS-8045

分離用カラム: GL-Sciences InertSustain C18 HP(内径 2.1 mm, 長さ 150 mm, 粒径 3 µm)

ガードカラム: GL-Sciences Guard Column for UHPLC InertSustain C18

(内径 3.0 mm, 長さ 10 mm, 粒径 3 µm)

ディレイカラム: GL-Sciences Delay Column for PFAS(内径 3.0 mm, 長さ 10 mm)

- (2) 超音波発生器: Yamato 8510

- (3) 遠心分離機: KUBOTA テーブルトップ遠心機 4000

- (4) 超遠心分離機: AS ONE MCD-2000

- (5) 弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラム: GL-Sciences InertSep MA-2 500 mg/6 mL

- (6) グラファイトカーボンカートリッジカラム: GL-Sciences InertSep Slim GC 400 mg

- (7) マニホールド: GL-Sciences, WATERS(アルファベット順)

- (8) 濃縮器具: GL-Sciences 窒素吹き付け分岐ユニット

- (9) 試験管ミキサー: AS ONE 試験管ミキサー TRIO TM-2N

- (10) 目盛付きガラス試験管: GL-Sciences GL-SPE 濃縮管 0.5 mL&1.0 mL メス/7 mL

- (11) 標準液保存用ねじ口容器: Labcon ポリプロピレン製遠沈管 15 mL メタルフリータイプ

- (12) LC 用バイアル: WATERS ポリプロピレン製バイアル(300 µL), セプタムレスポリエチレン製ねじ口キャップ

- (13) ポリプロピレン製ねじ口遠心沈殿管, ポリプロピレン製ねじ口試験管: GL-Sciences DigiTUBEs 50 mL, GL-Sciences DigiTUBEs 15 mL

- (14) ポリプロピレン製共栓遠心沈殿管: トレフ 1.5 mL マイクロチューブスタンダード ナチュラル

- (15) パスツールピペット: Fisher Scientific ほうけい酸ガラス製パスツールピペット(146 mm)

- (16) メンブレンフィルター: Agilent プレミアムシリンジフィルター(ナイロン, 直径 15 mm, 孔径 0.2 µm)

- (17) 超遠心粉碎機: Retsch ZM 200

- (18) 100 mL ステンレス製土壌採取用円筒(内径 50 mm×高さ 51 mm)(以下,「円筒」という)

- (19) PP ビフネルロート: アズワン AS ONE PP ビフネルロート φ70mm(目皿直径 70 mm, 穴径 2.0 mm)

- (20) ビフネルロート用目皿網: カルテル(直径 45 mm)

3) 試薬

- (1) 水: 超純水製造装置(MILLIPORE 製 Milli-Q Integral 5)を用いて精製した超純水(比抵抗値 18 MΩcm 以上)を使用した. JIS K 0557 に規定する A4 の水
- (2) メタノール: 残留農薬・PCB 試験用(5000 倍濃縮)(富士フイルム和光純薬)
- (3) メタノール(器具洗浄用): 試薬特級(富士フイルム和光純薬)
- (4) アセトニトリル(溶離液用): LC-MS 用(富士フイルム和光純薬)
- (5) アンモニア水: 試薬特級(濃度(NH₃) 質量分率 28 %)(富士フイルム和光純薬)
- (6) ぎ酸: 特級(濃度(HCOOH) 質量分率 98 %以上)(富士フイルム和光純薬)
- (7) 酢酸アンモニウム溶液(1 mol/L): 高速液体クロマトグラフ用(富士フイルム和光純薬)
- (8) 酢酸アンモニウム溶液(10 mmol/L): 酢酸アンモニウム溶液(1 mol/L)を水で 100 倍に希釈した.
- (9) PFAS 標準液(2000 ng/mL): PFAC-MXC (PFAS 21 物質, Native PFAS Stock Solution 1.2 mL)(WELLINGTON)
- (10) PFAS 標準液(200 ng/mL): PFAS 標準液(2000 ng/mL) 1 mL を 10 mL 全量フラスコにとり, 標線までメタノールを加えて PFAS 標準液(200 ng/mL)を調製した.
- (11) PFAS 標準液(100 ng/mL), (10 ng/mL) 及び(1 ng/mL): PFAS 標準液(200 ng/mL) 5 mL を 10 mL 全量フラスコにとり, 標線まで水を加えて PFAS 標準液(100 ng/mL)を調製した. PFAS 標準液(100 ng/mL) 1 mL を 10 mL 全量フラスコにとり, 標線までメタノール:水(1+1)を加えて PFAS 標準液(10 ng/mL)を調製した. PFAS 標準液(10 ng/mL) 1 mL を 10 mL 全量フラスコにとり, 標線までメタノール:水(1+1)を加えて PFAS 標準液(1 ng/mL)を調製した.
- (12) ¹³C₈-PFOS 内標準液(50 µg/mL): M8PFOS (Sodium perfluoro-1-[¹³C₈]-octanesulfonate 1.2 mL)(WELLINGTON)
- (13) ¹³C₈-PFOA 内標準液(50 µg/mL): M8PFOA (Perfluoro-1-[¹³C₈]-octanic acid 1.2 mL)(WELLINGTON)
- (14) ¹³C₃-PFHxS 内標準液(50 µg/mL): M3PFHxS (Sodium perfluoro-1-[1,2,3-¹³C₃]-hexanesulfonate 1.2 mL)(WELLINGTON)
- (15) ¹³C₈-PFOS 内標準液(1 µg/mL), ¹³C₈-PFOA 内標準液(1 µg/mL) 及び ¹³C₃-PFHxS 内標準液(1 µg/mL): ¹³C₈-PFOS 内標準液(50 µg/mL) 1 mL, ¹³C₈-PFOA 内標準液(50 µg/mL) 1 mL, 及び ¹³C₃-PFHxS 内標準液(50 µg/mL) 1 mL をそれぞれ 50 mL 全量フラスコにとり, 標線までメタノールを加えて ¹³C₈-PFOS 内標準液(1 µg/mL), ¹³C₈-PFOA 内標準液(1 µg/mL) 及び ¹³C₃-PFHxS 内標準液(1 µg/mL)を調製した.
- (16) ¹³C-混合内標準液(200 ng/mL): ¹³C₈-PFOS 内標準液(1 µg/mL) 10 mL, ¹³C₈-PFOA 内標準液(1 µg/mL) 10 mL 及び ¹³C₃-PFHxS 内標準液(1 µg/mL) 10 mL を 50 mL 全量フラスコにとり混合し, 標線までメタノールを加えて ¹³C-混合内標準液(200 ng/mL)を調製した.
- (17) ¹³C-混合内標準液(20 ng/mL): ¹³C-混合内標準液(200 ng/mL) 2.5 mL を 25 mL 全量フラスコにとり, 標線までメタノール:水(1+1)を加えて混合内標準液(20 ng/mL)を調製した.
- (18) 検量線用混合標準液(0.1 ng/mL~50 ng/mL): PFAS 標準液(100 ng/mL) 1 mL, 2 mL 及び 5 mL を 10 mL 全量フラスコに段階的にとり, ¹³C-混合内標準液(20 ng/mL) 1 mL をそれぞれ添加し, 標線までメタノール:水(1+1)を加えた. PFAS 標準液(10 ng/mL) 1 mL, 2 mL 及び 5 mL を 10 mL 全量フラスコに段階的にとり, ¹³C-混合内標準液(20 ng/mL) 1 mL を添加し, 標線までメタノール:水(1+1)を加えた. PFAS 標準液(1 ng/mL) 1 mL, 2 mL 及び 5 mL を 10 mL 全量フラスコに段階的にとり, ¹³C-混合内標準液(20 ng/mL) 1 mL をそれぞれ添加し, 標線までメタノール:水(1+1)を加えた. 最終的に段階的に 9 濃度調

製し、分析に使用した。

(19) 分析試料添加用 ^{13}C -混合内標準液 (20 ng/mL) : ^{13}C -混合内標準液 (200 ng/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線までメタノールを加えて分析試料添加用 ^{13}C -混合内標準液 (20 ng/mL) を調製した。

4) 試験方法

(1) 土壌プラント作製について

Figure 2 のようにビフネルロートにポリエチレン製目皿網を敷き、円筒を 2 つ重ね、それぞれの土壌を充填した。その上にさらに円筒を 3 つ重ね、それぞれの土壌 (黒ボク土 285 g, 灰色低地土 399 g) と肥料 4 g を混合し充填したもの (以下、「土壌カラム」という。) を肥料添加区として黒ボク土 8 本, 灰色低地土 10 本作製し、さらに肥料を混合しない無添加区の土壌カラムを同じ本数 (18 本) 作製した。

なお、肥料の添加量は 10 アール当たり約 2 t となる量 (4 g) とし、作土層を想定し表面から深さ約 15 cm まで肥料が混和されるよう設計した。

試験開始後、直ちに水を添加したカラムから水が滴下するように、予め各カラムの土壌に水を飽和状態となるまで添加した。給水により土壌カラムから滴下した水は試験期間中を通して、ポリスチレン製容器に受けた。なお、給水には 3) (1) の水を使用した。

全ての土壌カラムに対して最上部から毎日給水し、黒ボク土は施肥直後、5 週間、10 週間、15 週間経過後、灰色低地土は施肥直後、1 週間、5 週間、10 週間、15 週間経過後の各区 2 本をそれぞれの円筒を切り離し 5 分割した後、40 °C で乾燥し、土壌中の PFAS の濃度を測定した。



Figure 2 Image of a soil column

(2) 降雨条件 (長期: 平均降水量)

1 日当たりの給水量については、1991 年～2020 年の東京の平均降水量である 1598 mm から、1 日当たり 4.5 mm に相当する量である 1 カラム当たり 9 mL とした。また、4.5 mm という降水量は気象庁が表現する「弱い雨」(1 時間雨量 3 mm 未満の雨) と「やや強い雨」(1 時間雨量 10 mm 以上 20 mm 未満の雨) の間の範囲に入るため、給水時間は約 1 時間とし、水 1 mL を 6～7 分の間隔で給水した。作業中添加量に応じた量の水が土壌カラムから滴下し、ポリスチレン製容器に貯留されるのを目視にて確認した。

(3) 短期間の大雨の影響について

上記 (2) とは別に大雨の影響を確認するための調査を実施した。1 日当たりの給水量については、気象庁で強い雨とされる 1 時間雨量 25 mm に相当する量である 1 カラム当たり 50 mL とした。給水時間は約 1 時間として、水 1 mL を 72 秒の間隔で給水した。

本調査については上記 (1) と同様に土壌カラムを作製したが、土壌カラム 1 つに使用する円筒は合計 3 つとし、最上段の 1 つ目の円筒にのみ肥料を添加した。肥料の添加量は 10 アール当たり約 1 t となる量 (2 g) とし、当該円筒には黒ボク土 88 g と肥料 2 g を混合したものを充填した。土壌は黒ボク土のみを使用し、肥料添加区として 2 本作製し、さらに肥料を混合しない無添加区の土壌カラムを 2 本作製した。

給水を1週間継続し、終了後にそれぞれの円筒を切り離し3分割して、上記(1)と同様に乾燥し、PFASの濃度を測定した。

5) 測定方法

土壌中のPFAS濃度の測定について、環境省が公表している「土壌中のPFOS, PFOA及びPFHxSの暫定測定方法について¹⁷⁾」を参考にして、アンモニア水-メタノール(1+100)を用いた抽出方法を採用した。それ以外の操作については肥料等試験法¹⁶⁾に従いPFOS及びPFOAの分析を行った。また、PFHxS及びPFNAについても、同様の分析方法による測定が可能であることが報告¹⁴⁾されているため同様に分析し、各PFASの検出下限はPFOS:0.2 µg/kg, PFOA:0.2 µg/kg, PFHxS:0.3 µg/kg, PFNA:0.3 µg/kgとした。なお、PFHxSの内標準物質は、眞鍋らの報告¹⁵⁾を参考に¹³C₃-PFHxSを用いた。

(1) 抽出

50 mL ねじ口遠心沈殿管 (A) に分析試料 2 g を 1 mg の桁まではかりとり、分析試料添加用 ¹³C-混合内標準液 (20 ng/mL) 1 mL を加えた。(※) アンモニア水-メタノール (1+100) を 15 mL 加えて攪拌し、超音波発生器を用いて 20 分間超音波処理した。その後、遠心力約 1700×g で約 5 分間遠心分離し、上澄み液を 50 mL ねじ口試験管 (B) に移した。さらに、(※) 以下の操作を 2 回繰返し、上澄み液を 50 mL ねじ口試験管 (B) に合わせた。さらに、ギ酸 0.4 mL を加えた後、ねじ口試験管 (B) 50 mL の目盛までメタノールを加えて抽出液とした。

(2) クリーンアップ

弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムを予めアンモニア水-メタノール (1+100) 約 5 mL、メタノール約 5 mL 及びメタノール-水 (1+1) 約 5 mL で順次洗浄した。また、グラファイトカーボンカートリッジカラムを予めメタノール約 5 mL で洗浄した。

抽出液の一部をメンブレンフィルターでろ過し、得られたろ液 5 mL を 15 mL ねじ口試験管にとり、水 5 mL を加えて振り混ぜ、弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムに負荷し、液面が充填剤の上端に達するまで流出させた。15 mL ねじ口試験管をメタノール-水 (1+1) 約 5 mL で 1 回及びメタノール約 5 mL で 2 回洗浄し、順次洗液を同じカラムに負荷し、液面が充填剤の上端に達するまで流出させた。グラファイトカーボンカートリッジカラムを弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムの下に連結し、アンモニア水-メタノール (1+100) 2 mL を加え、充填剤の上端に達するまで流出させた。目盛付き試験管をカートリッジカラムの下に置き、アンモニア水-メタノール (1+100) 4 mL をカートリッジカラムに加えて PFOS, PFOA, PFHxS, PFNA 及びそれらの内標準物質を溶出させた。窒素ガスを溶出液に穏やかに吹き付け、0.5 mL の目盛まで濃縮し、水約 0.4 mL を加え、試験管ミキサーで振り混ぜ、さらに 1 mL の目盛まで水を加え、試験管ミキサーで振り混ぜ、ポリプロピレン製共栓遠心沈殿管 1.5 mL に入れた。遠心力 10 000×g で約 5 分間遠心分離し、上澄み液を試料溶液とした。

(3) 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計による測定

各検量線用混合標準液及び試料溶液を LC-MS/MS に注入し、Table 2-1 の測定条件に従って測定した。なお、分析した PFAS 4 物質 (Table 2-2) のうち、PFOS, PFOA, PFHxS は各内標準物質を、PFNA は ¹³C₈-PFOA を内標準物質として使用した。選択反応検出 (MRM) クロマトグラムを記録し、定量用イオンのピーク面積を求めた。各 PFAS と内標準物質のピーク面積比を算出し、検量線用混合標準液の濃度との重み付け (1/x²) 検量線を作成して試料溶液中の各 PFAS の濃度 (ng/mL) を求め、土壌中の各 PFAS の濃度 (µg/kg) を算出した。なお、

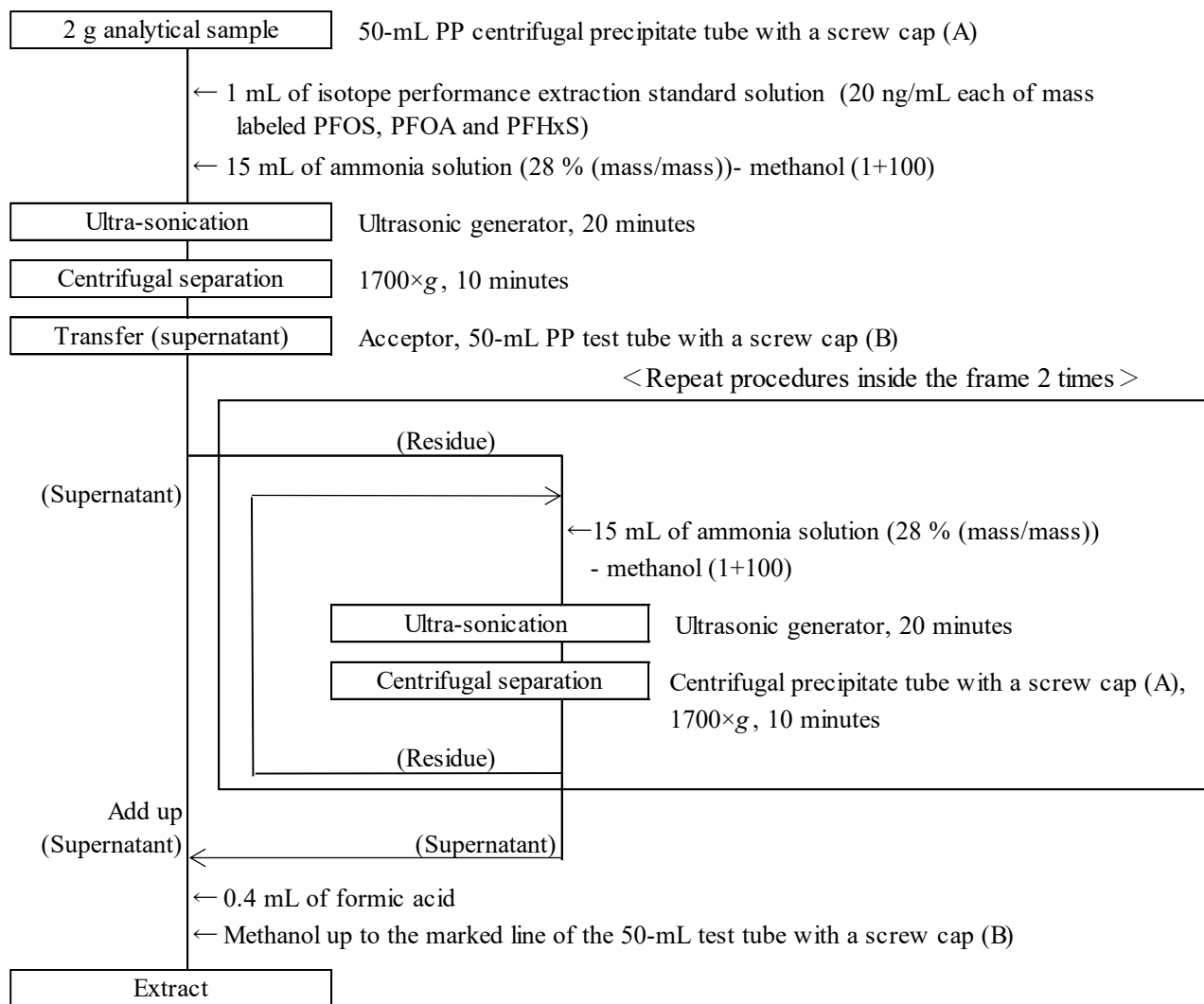
参考のため分析法の概要を Scheme 1-1 及び Scheme 1-2 に示した.

Table 2-1 Operating conditions of LC-MS/MS

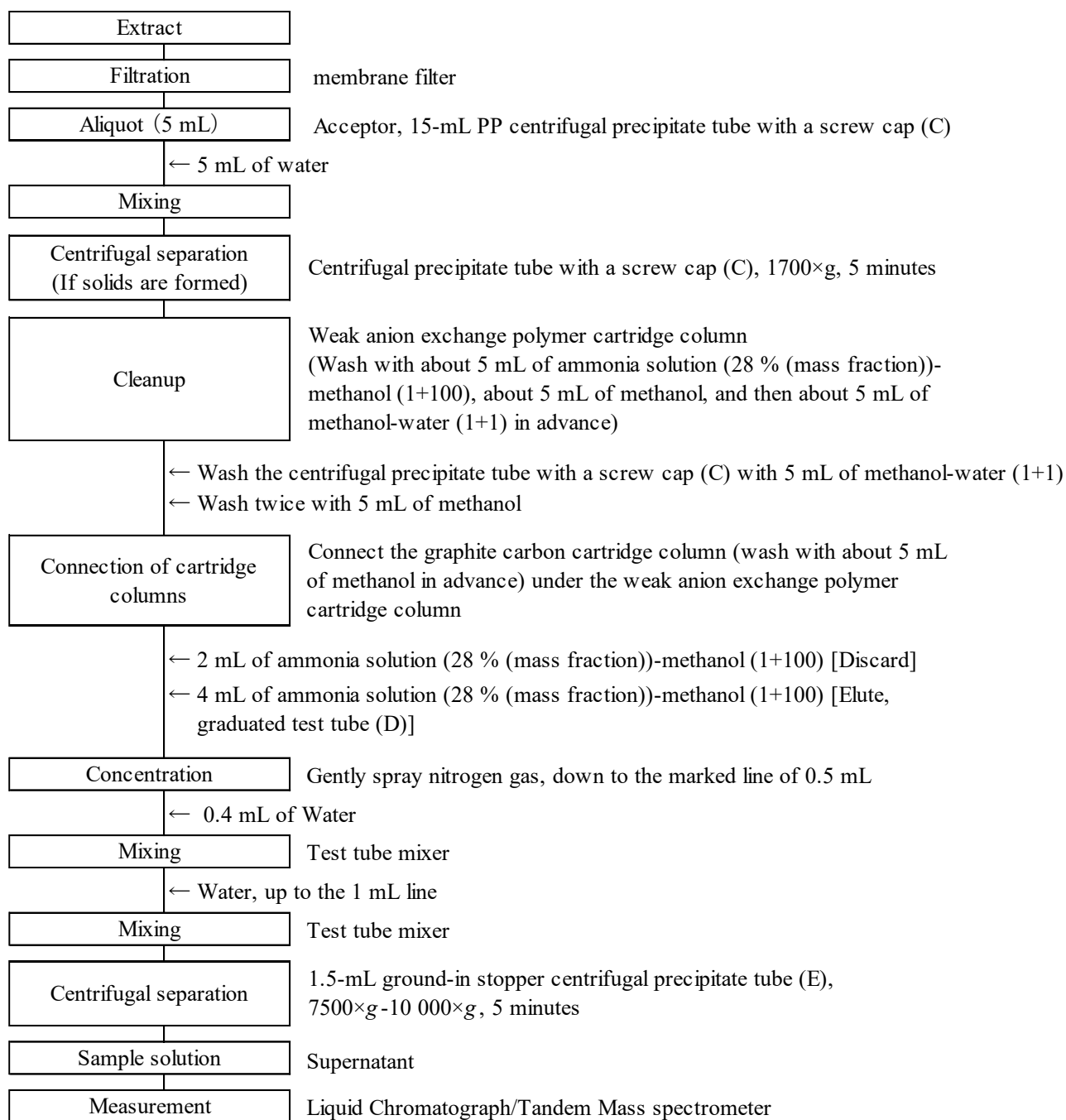
[LC conditions] SHIMADZU Nexera Series						
Delay Column: Delay Column for PFAS (3.0 mm I.D., 10 mm L)						
Guard Column: InertSustain C18 (3.0 mm I.D., 10 mm L, 3 µm)						
Column: InertSustain C18 HP (2.1 mm I.D., 150 mm L, 3 µm)						
Mobile phase: A; 10 mmol/L ammonium acetate solution B; Acetonitrile						
Gradient program: 0 min (20 %B) → 2 min (20 %B) → 15 min (100 %B) → 15.1 min (20 %B) → 20 min (20 %B)						
Flow rate: 0.3 mL/min						
Column temperature: 40 °C						
Injection volume: 5 µL						
[MS conditions] SHIMADZU LCMS-8045						
Ionization: Electrospray ionization (ESI)						
Mode: Negative						
Probe voltage: -1 kV						
DL temperature: 200 °C						
Heat block temperature: 300 °C						
Interface temperature: 300 °C						
Nebulizing gas flow: 3.0 L/min						
Drying gas flow: 5.0 L/min						
Heating gas flow: 15.0 L/min						

Table 2-2 MRM parameters for detection of PFAS

Abbreviation	For determination			For validation		
	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision Energy (eV)	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision Energy (eV)
PFHxS	399.0	80.0	48.0	399.0	99.0	35.0
¹³ C ₃ -PFHxS	402.0	80.0	40.0	402.0	99.0	34.0
PFOS	498.8	80.0	51.0	498.8	98.9	46.0
¹³ C ₈ -PFOS	506.8	80.0	51.0	506.8	99.0	45.0
PFOA	413.0	169.0	18.0	412.8	369.0	10.0
¹³ C ₈ -PFOA	420.9	172.0	17.0	421.1	376.0	11.0
PFNA	463.0	419.0	11.0	463.0	219.0	16.0



Scheme 1-1 Flow sheet for PFAS in soil (Extraction procedure)



Scheme 1-2 Flow sheet for PFAS in soil (Cleanup and measurement procedures)

3. 結果及び考察

肥料を用いた土壌カラム中の PFAS の動態調査の結果を Table 3～6 及び Figure 3-1～6-2 に示した。なお、PFHxS については、全ての期間において測定結果が、検出下限(0.3 µg/kg)未満であり、PFNA は、測定結果が検出下限(0.3 µg/kg)付近であったため、PFHxS 及び PFNA については、土壌中の移動等について傾向を見るができなかった。Figure 3-1, Figure 4-1, Figure 5-1 及び Figure 6-1 の PFOS 及び PFOA の濃度については、肥料添加区の土壌カラム中の測定値から無添加区の土壌中の測定値を差し引いた値を示した。Figure 3-2, Figure 4-2, Figure 5-2 及び Figure 6-2 は肥料添加区中の PFOS, PFOA 濃度から土壌中の含有量を算出した。

1) 平均的な降水量の影響

(1) 黒ボク土

PFOS については、試験期間内では肥料に含まれていた PFOS のほとんどが上部 1～3 段目に留まっていた。また、施肥直後から 15 週目まで各段における PFOS 濃度の変動が小さかったことから、試験期間内で黒ボク土においては、PFOS は降水量 4.5 mm 程度の雨によっては、ほとんど土壌中を移動しないことが分かった。

一方で PFOA は、開始直後には肥料を添加したうちの上部 2～3 段目の PFOA 濃度が高かったが、5 週間後に 2 段目の PFOA 濃度が減少し、3 段目、4 段目の PFOA 濃度が増加したことから、汚泥肥料中の PFOA については降水量 4.5 mm 程度の雨によって土壌中を移動することが確認された。その後、10 週後、15 週後と徐々に 4 段目、5 段目の PFOA 濃度が増加していたことから、長期間にわたる給水によって PFOA の移動が確認された。

(2) 灰色低地土

PFOS については、開始時には上部 1～3 段目の PFOS 濃度が高かったが、1 週間後～15 週間後にかけて、1～2 段目の PFOS 濃度が減少し、4 段目、5 段目の PFOS 濃度が徐々に増加したことから、PFOS については長期間にわたる給水によって土壌中を移動することが分かった。

PFOA の分布をみると、肥料を添加した上部 1～4 段目において、開始直後に 1～2 段目の PFOA 濃度は低くなり、3～4 段目の PFOA 濃度が高くなった。1 週間後を経て 5 週間後には 1～5 段目の全カラムで PFOA がごくわずかしき検出されなかったことから、灰色低地土においては、PFOA は降水量 4.5 mm 程度の雨によって土壌中を速やかに移動することが分かった。

2) 大雨の影響

1 回当たりの添加水量が少ないと PFAS の移動が抑えられることが考えられたため、黒ボク土において添加水量を増やした際の PFAS の移動を確認した。3 つの円筒(上部 1 段目のみ肥料添加)を用いて、土壌中の PFOS 及び PFOA の移動について大雨を想定し、1 日当たり 50 mL の水を添加し、1 週間後の結果を PFOS について Figure 7 及び PFOA について Figure 8 に示した。PFOS は水の添加量が増加しても 1 週間後に上部 1 段目に加えて 2 段目にわずかに確認されたのみで土壌中をほぼ移動しなかったが、PFOA は肥料を 1 段目に添加したが 1 週間後には 2 段目及び 3 段目にのみ確認されていることから、水により土壌中の PFOA が下段方向へ移動することがより明確になった。

Table 3 Changes in PFOS concentrations in soil columns (andosol)($\mu\text{g}/\text{kg}$)

	1st		2nd		3rd		4th		5th	
	Add	Control	Add	Control	Add	Control	Add	Control	Add	Control
Immediately after fertilizing	1.57	0.57	1.70	0.48	1.46	0.57	0.62	0.56	0.56	0.50
5 weeks later	1.50	0.62	1.76	0.55	1.73	0.51	0.82	0.53	0.61	0.60
10 weeks later	1.76	0.63	1.87	0.61	1.83	0.67	0.86	0.60	0.68	0.64
15 weeks later	1.54	0.55	1.81	0.60	1.80	0.57	0.75	0.60	0.59	0.57

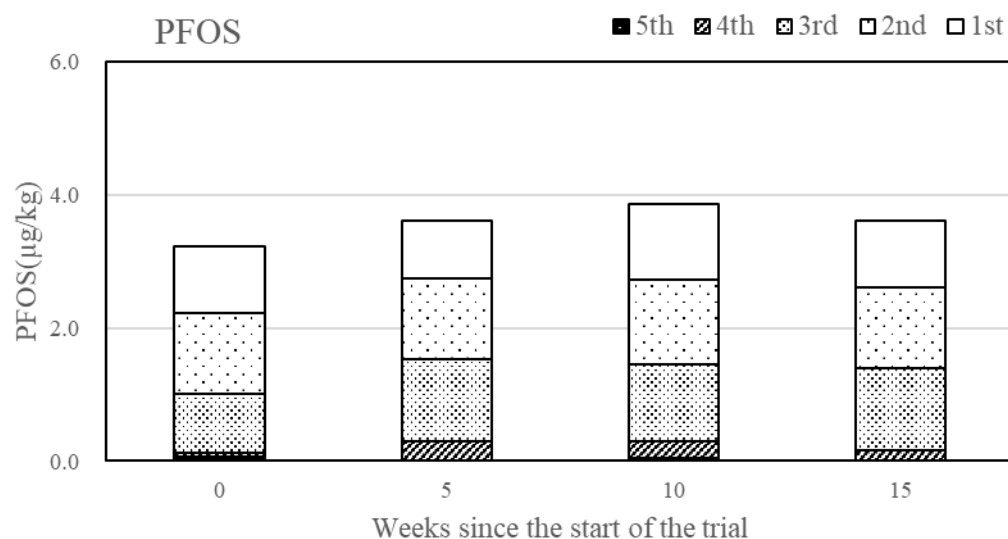


Figure 3-1 Changes in PFOS concentrations in soil columns (andosol)
(PFOS concentration: PFOS concentration in the plots minus that in the control plots)

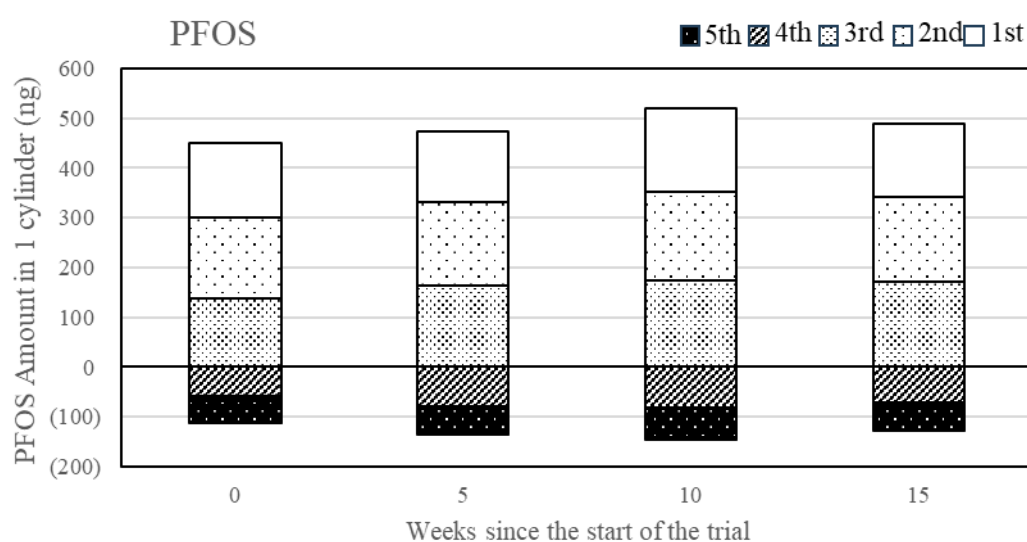


Figure 3-2 Changes in PFOS amount in soil columns (andosol)
(PFOS amount: Calculated based on PFOS concentrations and soil weight in the fertilizer-added plots, with the boundary between the third and fourth tiers set to 0)

Table 4 Changes in PFOA concentrations in soil columns (andosol)($\mu\text{g}/\text{kg}$)

	1st		2nd		3rd		4th		5th	
	Add	Control	Add	Control	Add	Control	Add	Control	Add	Control
Immediately after fertilizing	0.99	0.85	3.56	1.17	3.30	0.91	1.37	0.87	0.92	0.96
5 weeks later	0.53	0.78	2.81	1.01	3.95	0.94	3.15	0.97	1.07	0.95
10 weeks later	0.60	0.71	2.88	1.07	4.51	1.06	3.82	1.05	1.46	1.09
15 weeks later	0.66	0.72	3.26	1.10	3.89	1.17	4.55	1.12	1.71	1.11

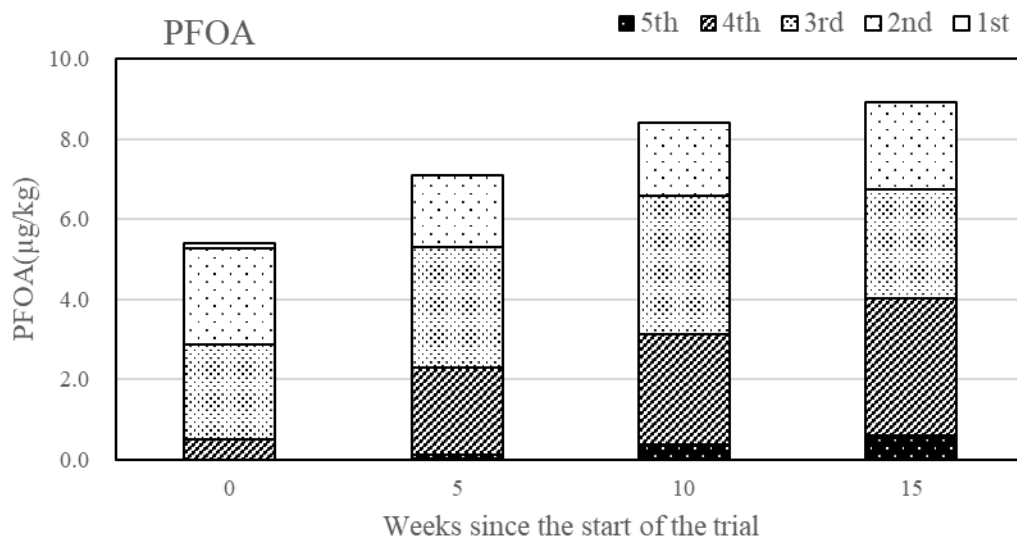


Figure 4-1 Changes in PFOA concentrations in soil columns (andosol)
(PFOA concentration: PFOA concentration in the plots minus that in the control plots)

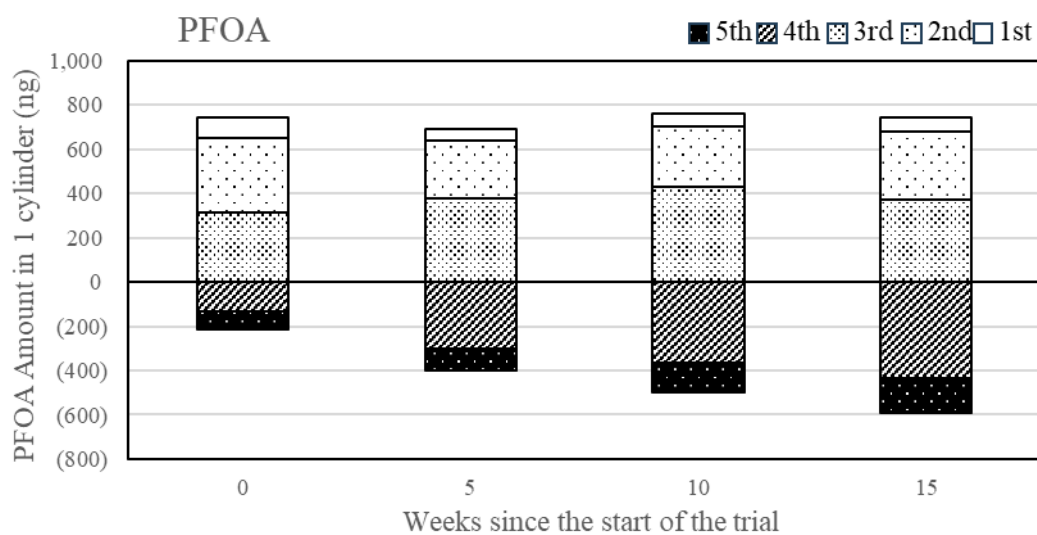


Figure 4-2 Changes in PFOA amount in soil columns (andosol)
(PFOA amount: Calculated based on PFOA concentrations and soil weight in the fertilizer-added plots, with the boundary between the third and fourth tiers set to 0)

Table 5 Changes in PFOS concentrations in soil columns (gray lowland soil) ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

	1st		2nd		3rd		4th		5th	
	Add	Control	Add	Control	Add	Control	Add	Control	Add	Control
Immediately after fertilizing	0.72	N.D. ^{a)}	1.19	N.D.	1.24	0.22	0.35	N.D.	0.27	N.D.
1 weeks later	0.43	N.D.	1.02	N.D.	0.94	0.20	0.32	N.D.	0.22	N.D.
5 weeks later	0.26	N.D.	0.93	N.D.	1.11	N.D.	0.44	0.23	0.28	N.D.
10 weeks later	0.26	N.D.	0.94	N.D.	1.10	N.D.	0.55	0.21	0.55	0.23
15 weeks later	0.21	0.21	0.62	0.29	0.95	0.23	0.55	0.22	0.60	0.20

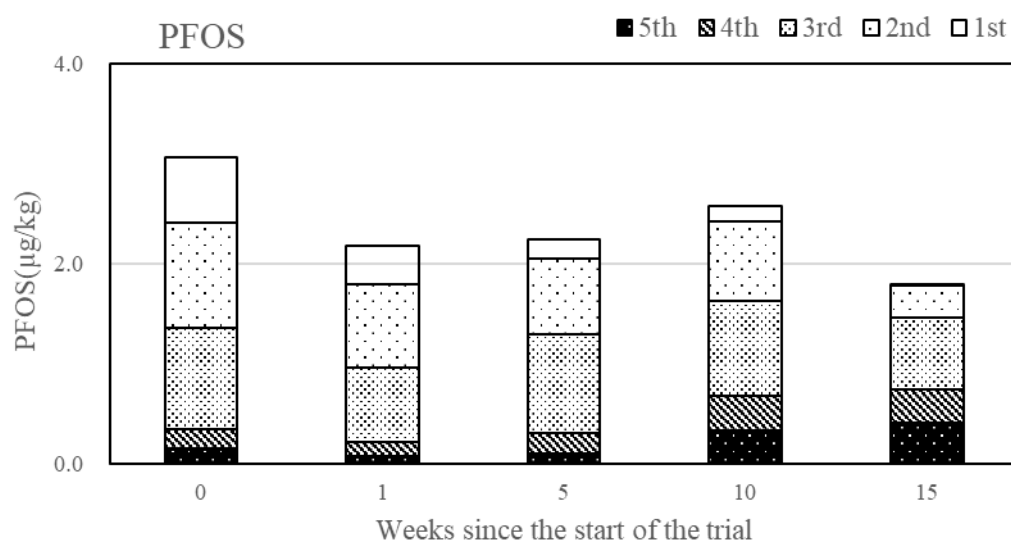
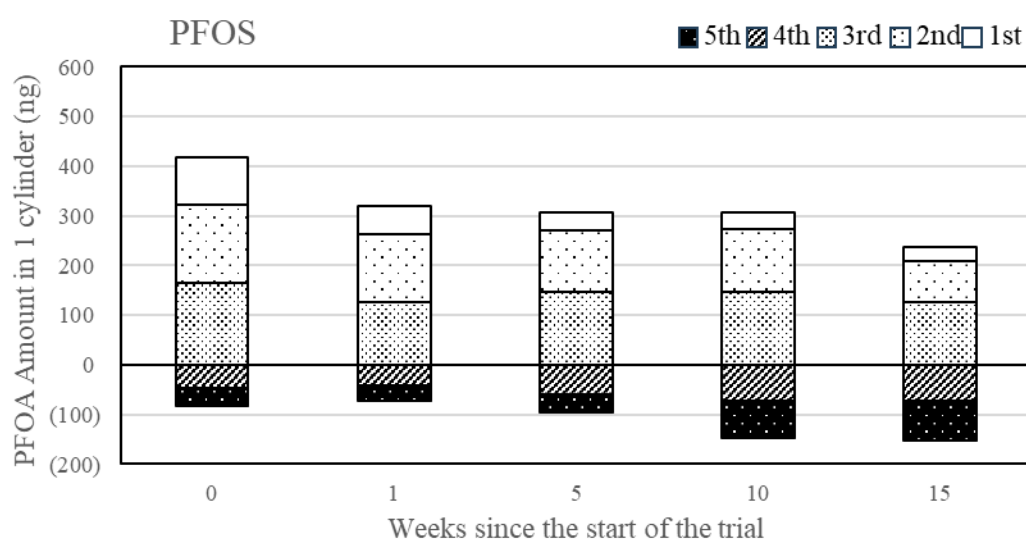
a) Less than minimum limit of detection ($< 0.2 \mu\text{g}/\text{kg}$)Figure 5-1 Changes in PFOS concentrations in soil columns (gray lowland soil)
(PFOS concentration: PFOS concentration in the plots minus that in the control plots)Figure 5-2 Changes in PFOS amount in soil columns (gray lowland soil)
(PFOS amount: Calculated based on PFOS concentrations and soil weight in the fertilizer-added plots, with the boundary between the third and fourth tiers set to 0)

Table 6 Changes in PFOA concentrations in soil columns (gray lowland soil) (μg/kg)

	1st		2nd		3rd		4th		5th	
	Add	Control	Add	Control	Add	Control	Add	Control	Add	Control
Immediately after fertilizing	0.54	0.28	0.53	0.31	1.77	0.39	4.15	1.39	0.72	0.80
1 weeks later	N.D. ^{a)}	N.D.	N.D.	N.D.	0.49	N.D.	1.80	0.48	2.61	0.96
5 weeks later	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.26	N.D.	N.D.	N.D.	0.23	N.D.
10 weeks later	0.26	N.D.	0.31	N.D.	N.D.	N.D.	0.20	N.D.	0.30	N.D.
15 weeks later	0.21	0.23	0.21	N.D.	0.23	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

a) Less than minimum limit of detection (< 0.2 μg/kg)

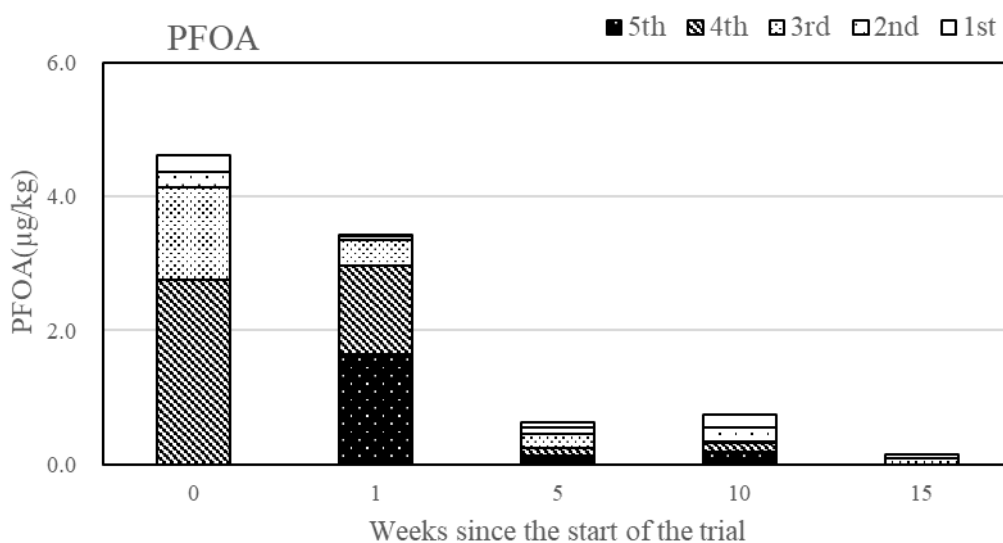


Figure 6-1 Changes in PFOA concentrations in soil columns (gray lowland soil)
(PFOA concentration: PFOA concentration in the plots minus that in the control plots)

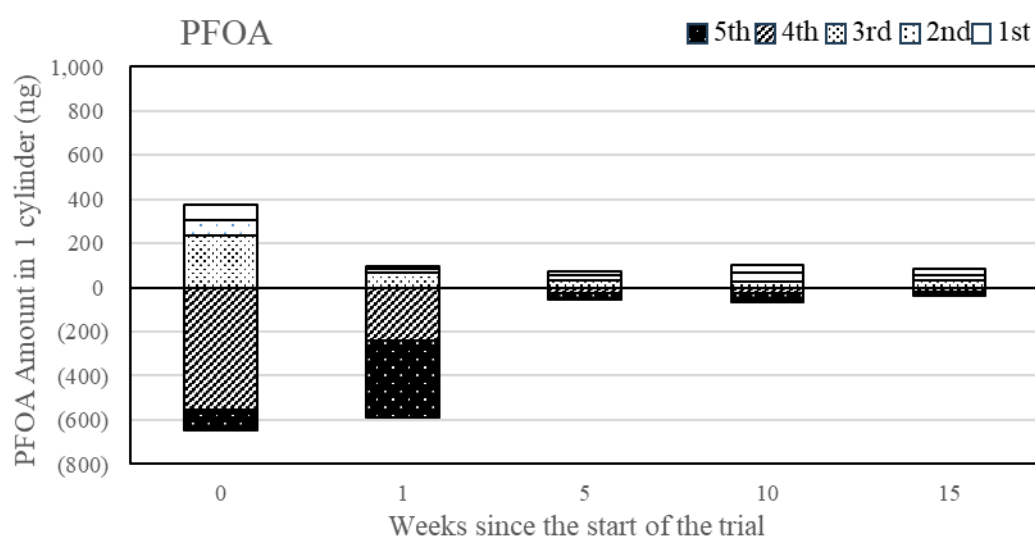


Figure 6-2 Changes in PFOA amount in soil columns (gray lowland soil)
(PFOA amount: Calculated based on PFOA concentrations and soil weight in the fertilizer-added plots, with the boundary between the third and fourth tiers set to 0)

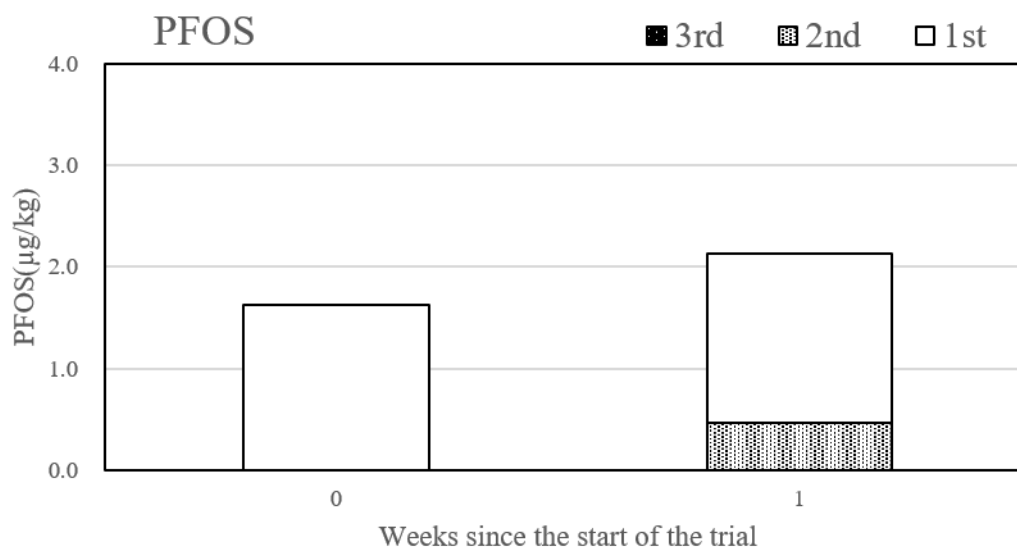


Figure 7 Changes in PFOS amount in soil columns (andosol : heavy rain)
 (PFOS concentration: PFOS concentration in the plots minus that in the control plots)
 (0 week: Calculated based on the amount of fertilizer added and the soil weight)

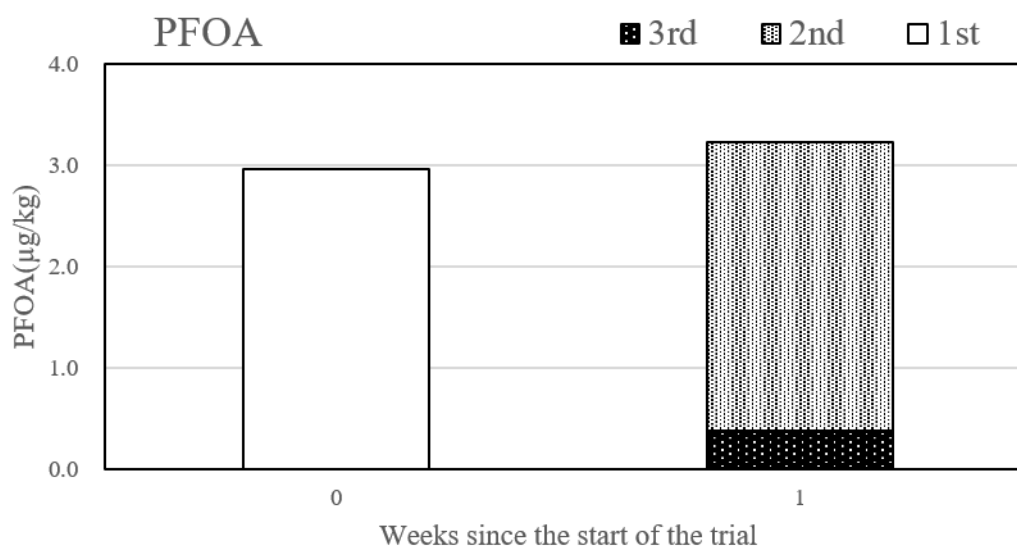


Figure 8 Changes in PFOA amount in soil columns (andosol : heavy rain)
 (PFOA concentration: PFOA concentration in the plots minus that in the control plots)
 (0 week: Calculated based on the amount of fertilizer added and the soil weight)

4. まとめ

PFOS 及び PFOA を含む肥料を用いた小規模プラントによる土壌中の PFAS の動態調査を行ったところ、降雨を想定した水の添加により、肥料中の PFOA は PFOS に比べ土壌中を移動しやすいことが分かった。また、黒

ボク土と比較し、OC 及び有機物含有量の低い土壌である灰色低地土においては、PFOS 及び PFOA の移動が容易になる傾向があることが分かった。

文 献

- 1) 環境省環境再生・資源循環局廃棄物規制課：PFOS 及び PFOA 含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項，令和 4 年 9 月，p.2 (2022)
< <https://www.env.go.jp/content/000078040.pdf> >
- 2) 独立行政法人製品評価技術基盤機構，経済産業省製造産業局化学物質課，厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課化学物質安全対策室：製品含有化学物質のリスク評価，ペルフルオロオクタン酸，平成元年 9 月，p.7~9 (1989)
< https://www.nite.go.jp/chem/risk/products_risk-PFOA_jp_full.pdf >
- 3) 製品含有化学物質のリスク評価ペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS) 及びその塩
< <https://www.mhlw.go.jp/content/11120000/001038302.pdf> >
- 4) 環境省環境保険部リスク評価室：化学物質の環境リスク評価 第 6 巻，[18]ペルフルオロオクタン酸及びその塩，平成 20 年 5 月 (2008)
< <https://www.env.go.jp/chemi/report/h19-03/pdf/chpt1/1-2-2-19.pdf> >
- 5) 環境省環境保険部リスク評価室：化学物質の環境リスク評価 第 6 巻，[19]ペルフルオロオクタンスルホン酸及びその塩，平成 20 年 5 月 (2008)
< <https://www.mhlw.go.jp/content/11120000/001038302.pdf> >
- 6) 令和 5 年度第 9 回薬事・食品衛生審議会薬事分科会化学物質安全対策部会化学物質調査会令和 5 年度化学物質審議会第 3 回安全対策部会第 241 回中央環境審議会環境保健部会化学物質審査小委員会【第一部】配付資料，【参考資料 1-1】PFOA 若しくはその異性体又はこれらの塩及び PFOA 関連物質等の有害性の概要
< <https://www.mhlw.go.jp/content/11120000/001190748.pdf> >
- 7) 経済産業省：第一種特定化学物質一覧
< https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/about/class1specified_chemicals_list_20250218r.pdf >
- 8) 厚生労働省：水質基準に関する省令の一部改正等について(施行通知)各都道府県，市，特別区 宛て
< <https://www.mhlw.go.jp/content/10900000/000615688.pdf> >
- 9) 環境省：水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行について(通知)
< <https://www.env.go.jp/press/files/jp/113982.pdf> >
- 10) 野添宗裕，藤井滋穂，田中周平，田中宏明，山下尚之：残留性有機フッ素化合物 PFOS，PFOA の下水処理場における挙動調査，環境工学研究論文集，43，p.105~110 (2006)
- 11) 広瀬知直，尾崎博明，谷口省吾，菅野悦治，中平亨：の下水処理過程における PFOS および PFOA の挙動について，土木学会第 63 回年次学術講演会要旨，p.3~4 (2008)
- 12) 農研機構：土壌中 PFAS(ペルフルオロアルキル化合物)の残留・浸透・移行の動態
< https://www.naro.go.jp/project/results/5th_laboratory/kiban/2022/naac_s04.html >
- 13) 西野貴裕，加藤みか，下間志正，北野大 東京都内地下水における有機フッ素化合物の汚染実態と土壌浸透実験における挙動の考察

< https://www.jstage.jst.go.jp/article/jec/25/3/25_149/_article/-char/ja/ >

14) 白井裕治, 沼寄佳奈子, 秋元里乃: 有機ふっ素化合物の分析, 肥料研究報告, 15, 87~107 (2022)

15) 眞鍋典子, 橋本良美: 汚泥肥料中の PFHxS 及び PFNA の分析法開発, 19, 19~40 (2026)

16) 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 (2025)

< https://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2025.pdf >

17) 環境省水・大気環境局環境管理課: 土壌中の PFOS, PFOA 及び PFHxS の暫定測定方法について (事務連絡)

< <https://www.env.go.jp/content/000272788.pdf> >

Study on the Behavior of PFAS in Soil

ASAO Naoki¹, MANABE Noriko², Abe Fumihiro¹, SAKUMA Kenta³ and Itabashi Aoi¹

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

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

³ FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department (Now) Sendai Regional Center

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) raise concerns regarding their impact on human health and the environment due to their high persistence and bioaccumulation. It has been reported that PFAS in wastewater transfer to sludge during the wastewater treatment process at sewage treatment plants. In this study, we investigated the behavior of PFAS in soil using a small-scale plant and fertilizer containing PFAS.

The results showed that in a study of PFAS behavior in soil using a small-scale plant, PFOA in fertilizer moves more easily through the soil than PFOS when water is added to simulate rainfall. Furthermore, compared to Andosol, it was found that PFOS and PFOA tend to move more easily in gray lowland soil, which has lower organic carbon (OC) and organic matter content.

Key words PFAS, PFOS, PFOA, PFHxS, PFNA, sludge fertilizer, behavior in soil

(Research Report of Fertilizer, **19**, 65-82, 2026)

6 2025 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, 向後美野里², 奥西茉楠³, 松尾信吾⁴, 増井亮太⁵,
松崎 学⁶, 竹村浩一⁶, 荒木誠士⁷, 秋元里乃², 天野雅猛⁸

キーワード 試験所間比較, 化成肥料, 混合堆肥複合肥料, 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.

2025 年度は化成肥料及び混合堆肥複合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

化成肥料は, 粉砕して目開き 500 μm の網ふるいを通過するまで粉砕した. その後, 試料をよく混合して 9 区分に等分し, 1~9 の区分番号を付して容器に移した. この中から表 1 の混合操作表の組み合わせに従い 4 区分を抽出し, よく混合したのち 4 区分に等分して元に戻し, この操作を 7 回繰り返した. 混合操作後, 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 200 g 入りの試料 250 個を調製し, ポリエチレン製袋に密封して配付まで常温保管した.

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) 関東農政局

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札幌センター (現) 農薬検査部

⁴ 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) 肥飼料安全検査部

⁵ 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

⁶ 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

⁷ 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

⁸ 公益財団法人日本肥糧検定協会

混合堆肥複合肥料も同様に表 2 の混合操作表の組合せに従い混合し、試料 220 個の調製を行った。

表1 化成肥料の混合操作表

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

表2 混合堆肥複合肥料の混合操作表

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

2) 均質性確認

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル(2006)⁴⁾に従い、**2.1)**で調製した試料からランダムに 10 試料ずつ抜き取り、均質性確認用試料とした。化成肥料については水溶性加里(W-K₂O)及びく溶性苦土(C-MgO)、混合堆肥複合肥料については水溶性りん酸(W-P₂O₅)及び加里全量(T-K₂O)を各均質性確認用試料につき2点併行で分析した。

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。2025 年度においては、化成肥料は 114 試験室、混合堆肥複合肥料は 110 試験室が参加した。

4) 分析成分

化成肥料については、く溶性りん酸(C-P₂O₅)、く溶性苦土(C-MgO)、く溶性マンガン(C-MnO)、く溶性ほう素(C-B₂O₃)、カドミウム(Cd)及びクロム(Cr)の 6 成分を分析成分とした。また、混合堆肥複合肥料については、水分、窒素全量(T-N)、アンモニア性窒素(A-N)、りん酸全量(T-P₂O₅)、水溶性りん酸(W-P₂O₅)、加里全量(T-K₂O)、水溶性加里(W-K₂O)及びひ素(As)の 8 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(2024)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 3 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3 肥料等試験法の項目番号等

分析成分	項目番号等 ^{a)}
(化成肥料)	
く溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)	4.2.3.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法 4.2.3.d ICP 発光分光分析法
く溶性苦土 (C-MgO)	4.6.3.a フレーン原子吸光法 4.6.3.b ICP 発光分光分析法
く溶性マンガン (C-MnO)	4.7.2.a フレーン原子吸光法 4.7.2.b ICP 発光分光分析法
く溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)	4.8.1.a アゾメチンH 法 4.8.1.b ICP発光分光分析法
カドミウム (Cd)	5.3.a フレーン原子吸光法 5.3.c ICP 質量分析法 5.3.e ICP 発光分光分析法 (内標準法)
クロム (Cr)	5.5.c フレーン原子吸光法 (有機物を含まない肥料)
(混合堆肥複合肥料)	
水分	3.1.a 乾燥器による乾燥減量法
窒素全量 (T-N)	4.1.1.a ケルダール法 4.1.1.b 燃焼法
アンモニア性窒素 (A-N)	4.1.2.a 蒸留法
りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)	4.2.1.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法 4.2.1.c ICP 発光分光分析法
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
加里全量 (T-K ₂ O)	4.3.1.a フレーン原子吸光法又はフレイム光度法 4.3.1.c ICP 発光分光分析法
水溶性加里 (W-K ₂ O)	4.3.3.a フレーン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 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 5.2.c ICP質量分析法

a) 肥料等試験法 (2024) 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 $\bar{x}$ 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。

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

なお、化成肥料のクロムについては、第 1 四分位数と第 3 四分位数の差がなかったことから、ISO 13528 (JIS Z 8405)⁶⁾を参考に 6) (1) のうち、Median は平均値を用い、NIQR は標準偏差を用いて z スコアを算出した。

(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_r) 及び試料間標準偏差 (s_{bb}) を表 4 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 4 に示した。

均質性の判定は、IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル(2006)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(1993)⁷⁾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、化成肥料及び混合堆肥複合肥料はどちらも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 4 均質性確認の結果

肥料の種類	分析成分	試料数 ^{a)}	$\bar{x}$ ^{b)}	$CRSD_R$ ^{d)}	$\hat{\sigma}_R$ ^{e)}	s_r ^{f)}	s_{bb} ^{g)}	$0.3\hat{\sigma}_R$ ^{h)}
		$p(q)$	(%) ^{c)}	(%)	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}
化成肥料	W-K ₂ O	10(0)	12.93	3	0.39	0.05	0.06	0.12
	C-MgO	10(0)	3.62	4	0.14	0.02	0 ⁱ⁾	0.04
混合堆肥複合肥料	W-P ₂ O ₅	10(0)	7.59	4	0.30	0.04	0.01	0.09
	T-K ₂ O	10(0)	8.87	4	0.35	0.10	0 ⁱ⁾	0.11

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) 併行標準偏差

g) 試料間標準偏差

h) 均質性の判定(s_{bb} の評価)のためのパラメータ

i) グループ間分散 < グループ内分散のため、 $s_{bb}^2=0$

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 5 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、化成肥料中のクロムが 92 %と最も高く、混合堆肥複合肥料中の水溶性加里が 75 %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、混合堆肥複合肥料中の水溶性加里が 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 72 %～92 %、「不満足」と評価された試験室の割合が 6 %～17 %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 6 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5 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 \leq 2$		$2 < z < 3$		$ z \geq 3$	
		試験室数	割合 ^{a)} (%)	試験室数	割合 ^{a)} (%)	試験室数	割合 ^{a)} (%)
(化成肥料)							
C-P ₂ O ₅	111	84	76	10	9	17	15
C-MgO	112	98	88	6	5	8	7
C-MnO	102	83	81	6	6	13	13
C-B ₂ O ₃	92	72	78	8	9	12	13
Cd	36	30	83	3	8	3	8
Cr	26	24	92	2	8	0	0
(混合堆肥複合肥料)							
水分	101	82	81	6	6	13	13
T-N	106	86	81	9	8	11	10
A-N	96	77	80	9	9	10	10
T-P ₂ O ₅	102	78	76	14	14	10	10
W-P ₂ O ₅	101	90	89	1	1	10	10
T-K ₂ O	96	80	83	5	5	11	11
W-K ₂ O	102	77	75	8	8	17	17
As	28	23	82	2	7	3	11

a) 試験室数／参加試験室数×100(小数第1位を四捨五入)

表6 分析結果の統計量

分析成分	参加 試験 室数	Mean ^{a)} (% ^{g)} ,mg/kg ^{h)}	Median ^{b)} (% ^{g)} ,mg/kg ^{h)}	$U_{95\%}$ ^{c)} (% ^{g)} ,mg/kg ^{h)}	s ^{d)} (% ^{g)} ,mg/kg ^{h)}	$NIQR$ ^{e)} (% ^{g)} ,mg/kg ^{h)}	RSD_{rob} ^{f)} (%)
(化成肥料)							
C-P ₂ O ₅	111	16.42	16.59	0.04	1.1	0.21	1.3
C-MgO	112	3.57	3.60	0.02	0.36	0.10	2.9
C-MnO	102	0.504	0.507	0.004	0.065	0.021	4.2
C-B ₂ O ₃	92	0.264	0.262	0.002	0.038	0.010	4.0
Cd	36	8.2	8.6	0.2	1.5	0.5	6.0
Cr	26	110	110	0	10	0	0.0
(混合堆肥複合肥料)							
水分	101	1.80	1.44	0.08	1.7	0.40	27.8
T-N	106	12.48	12.56	0.03	0.43	0.15	1.2
A-N	96	8.24	8.18	0.02	0.58	0.10	1.2
T-P ₂ O ₅	102	10.45	10.48	0.03	0.95	0.14	1.4
W-P ₂ O ₅	101	7.24	7.48	0.04	0.97	0.18	2.4
T-K ₂ O	96	8.56	8.49	0.04	0.58	0.21	2.5
W-K ₂ O	102	8.25	8.28	0.03	0.83	0.16	1.9
As	28	4.1	3.7	0.2	1.6	0.4	12.2

a) 全体の平均値(報告桁数)

b) 全体の中央値(報告桁数)

c) 全体の中央値の不確かさ

d) 全体の標準偏差

e) 正規四分位数範囲

f) ロバスト相対標準偏差($NIQR/Median$ を
%表示したもの)

g) 質量分率(Cd,Cr,Asをのぞく)

h) Cd,Cr,As

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(化成肥料中の C-P₂O₅ と C-MgO 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(混合堆肥複合肥料中の T-P₂O₅ と W-P₂O₅ 等)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。いずれの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 もしくは 10 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。

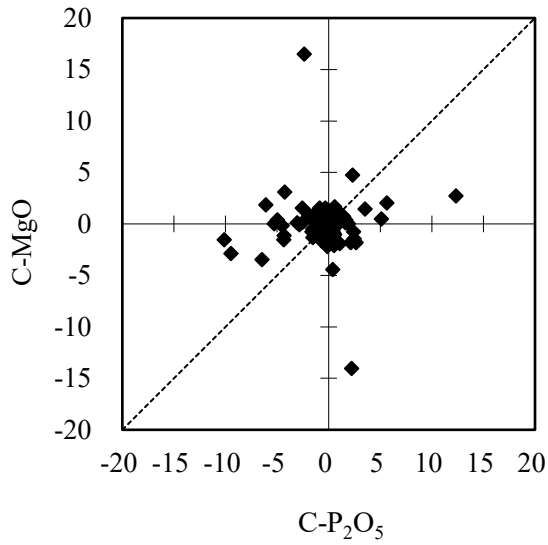


図1-1 化成肥料中のC-P₂O₅—
C-MgOのzスコアの関係

◆ 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)

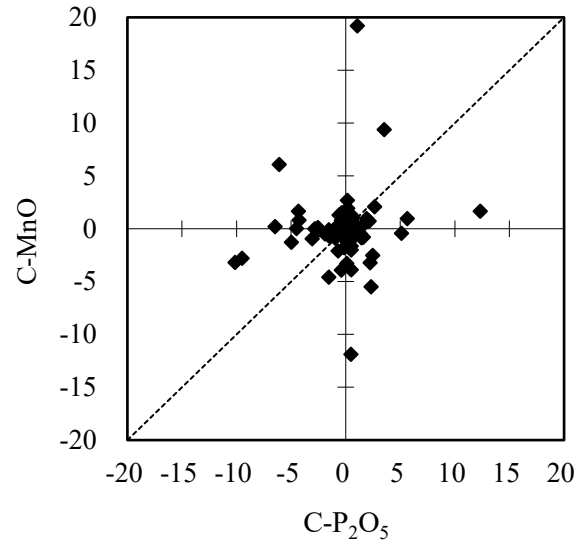


図1-2 化成肥料中のC-P₂O₅—
C-MnOのzスコアの関係

◆ 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)

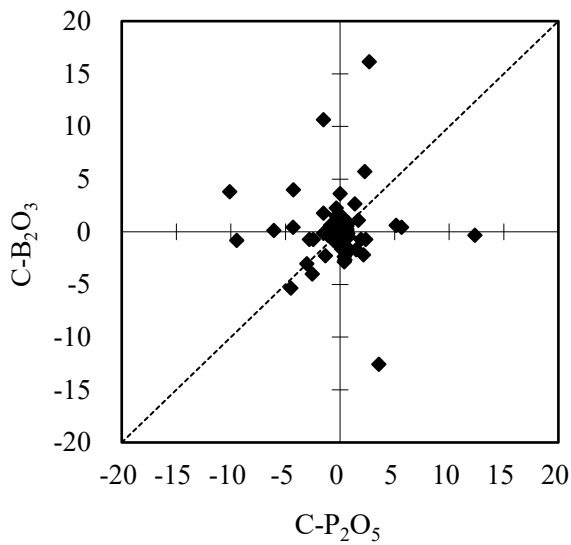


図1-3 化成肥料中のC-P₂O₅—
C-B₂O₃のzスコアの関係

◆ 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)

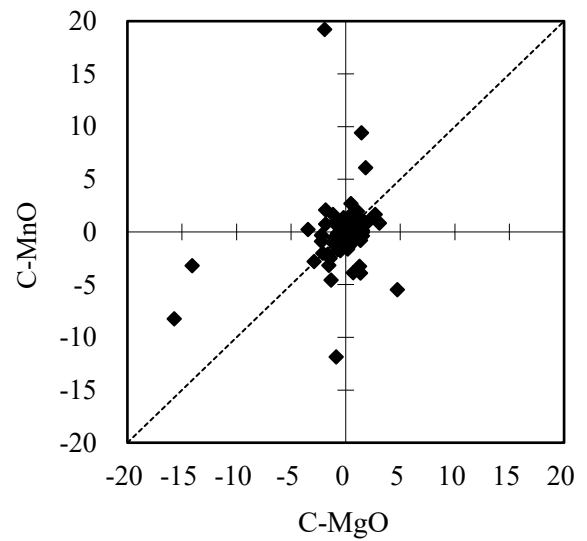


図1-4 化成肥料中のC-MgO—
C-MnOのzスコアの関係

◆ 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)

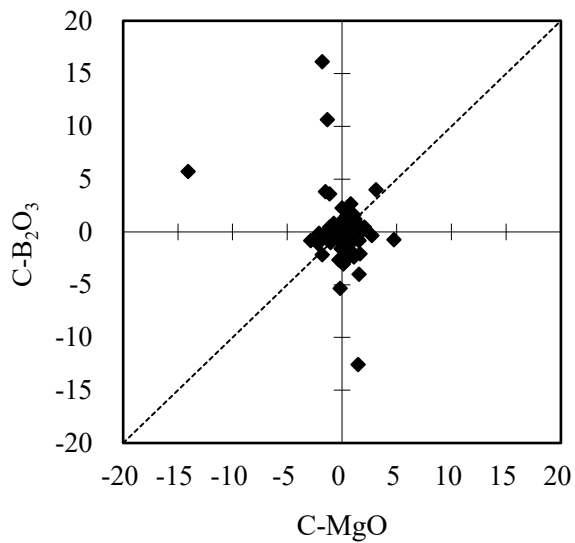


図1-5 化成肥料中のC-MgO—
C-B₂O₃のzスコアの関係

◆ 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)

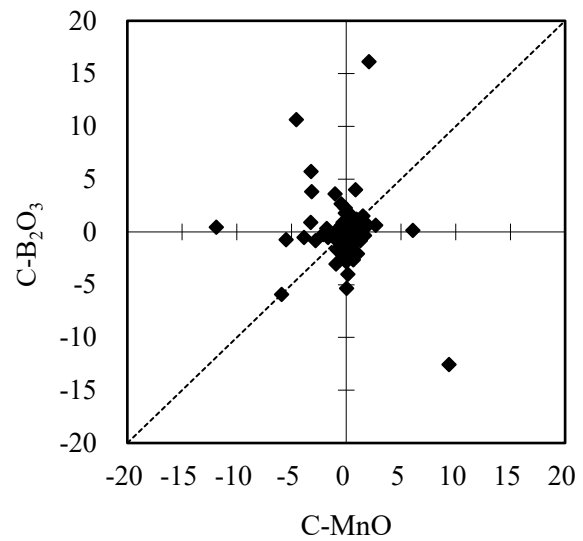


図1-6 化成肥料中のC-MnO—
C-B₂O₃のzスコアの関係

◆ 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)

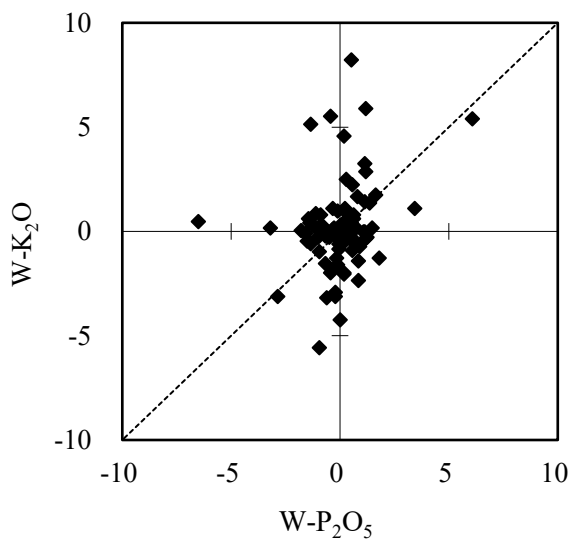


図1-7 混合堆肥複合肥料中の
W-P₂O₅—W-K₂Oのzスコアの関係

◆ 同一試験室におけるzスコアのプロット

----- 線形 (zスコアが同じ値を示す直線)

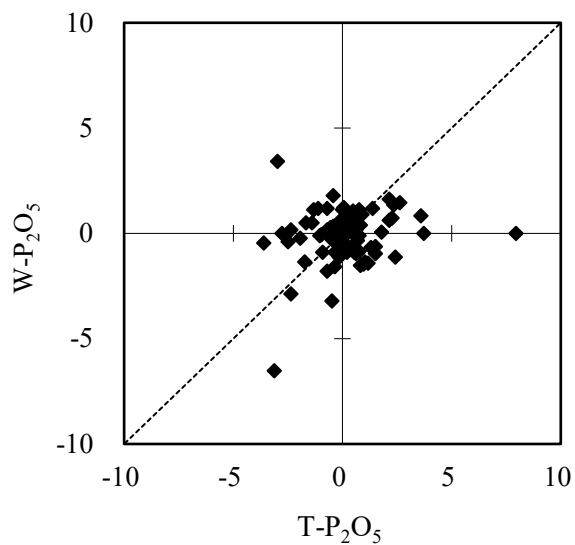


図2-1 混合堆肥複合肥料中の
T-P₂O₅－W-P₂O₅のzスコアの関係

◆ 同一試験室におけるzスコアのプロット

----- 線形 (zスコアが同じ値を示す直線)

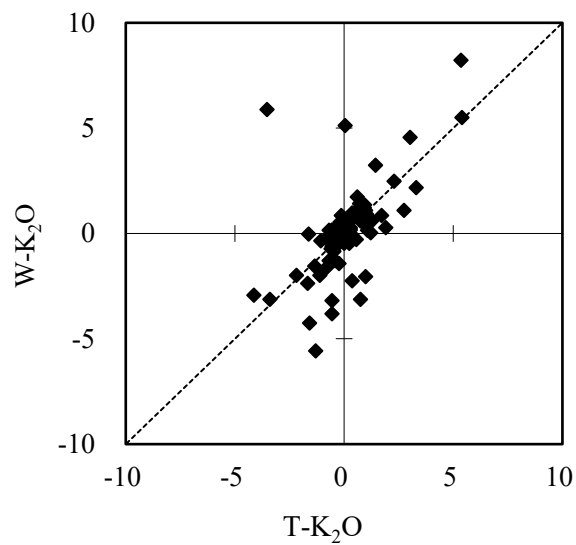


図2-2 混合堆肥複合肥料中の
T-K₂O－W-K₂Oのzスコアの関係

◆ 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)

4) 分析成分別の分析結果の評価

(1) 化成肥料中のく溶性りん酸(C-P₂O₅)

111 試験室が参加し, 105 試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法, 6 試験室が ICP 発光分光分析(以下, 「ICP-OES」という。)法を用いた. 報告された分析値の Median は 16.59 %, *NIQR* は 0.21 %, 平均値は 16.42 % であった. 84 試験室が「満足」であり, 17 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の評価のうちバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法が 14 試験室, ICP-OES 法が 3 試験室であった.

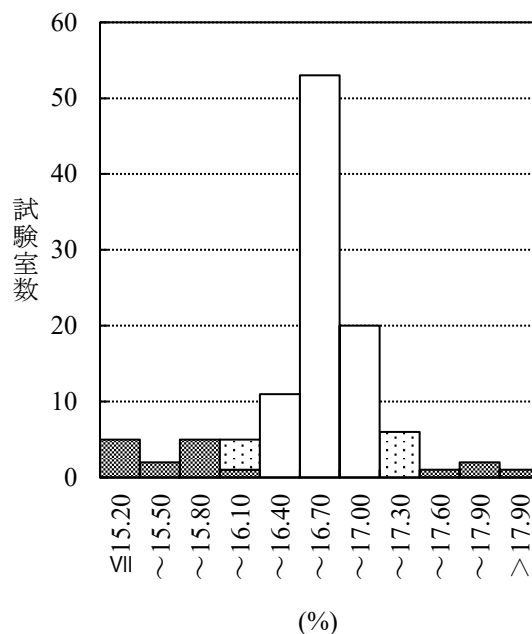


図3-1 化成肥料中のく溶性りん酸

□ 満足
 □ 疑わしい
 ■ 不満足

(2) 化成肥料中のく溶性苦土(C-MgO)

112 試験室が参加し, 100 試験室がフレイム原子吸光法, 10 試験室が ICP-OES 法, 2 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 3.60 %, *NIQR* は 0.10 %, 平均値は 3.57 % であった. 98 試験室が「満足」であり, 8 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, 1 試験室が EDTA 法であった.

|*t*| ≥ 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なかった.

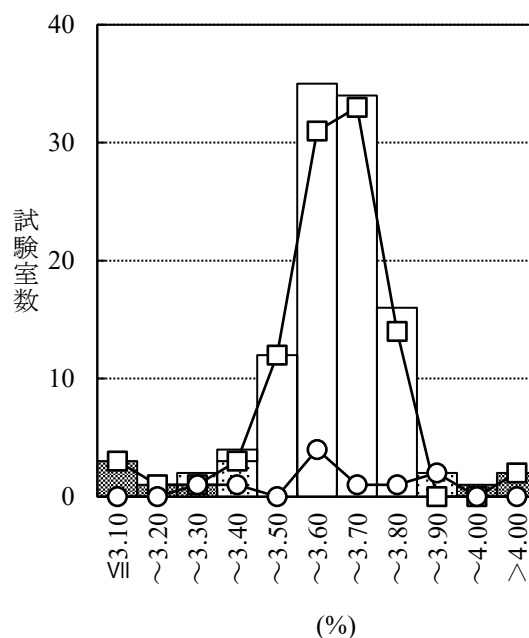


図3-2 化成肥料中のく溶性苦土

□ 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

(3) 化成肥料中のく溶性マンガン(C-MnO)

102 試験室が参加し, 90 試験室がフレイム原子吸光法, 10 試験室が ICP-OES 法, 2 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 0.507 %, *NIQR* は 0.021 %, 平均値は 0.504 %であった. 83 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」な結果となった試験室はフレイム原子吸光法が 12 試験室, ICP-OES 法が 1 試験室であった.

$|z| \geq 3$ 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.

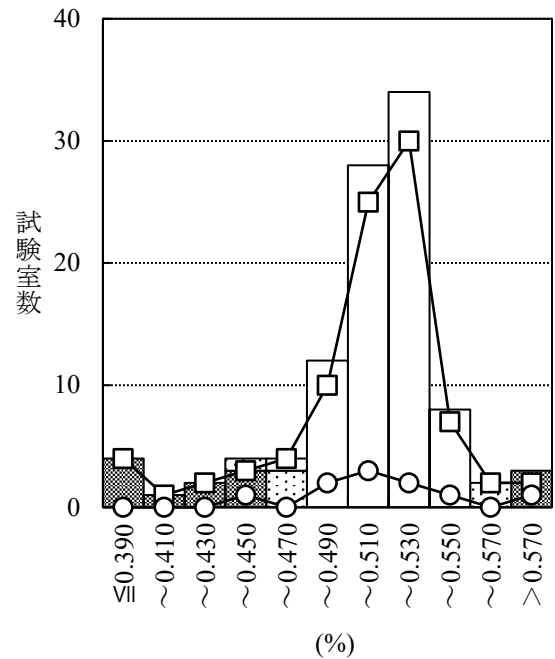


図3-3 化成肥料中のく溶性マンガン

(4) 化成肥料中のく溶性ほう素(C-B₂O₃)

92 試験室が参加し, 21 試験室がアゾメチン H 法 (補正あり), 61 試験室がアゾメチン H 法 (補正なし), 10 試験室が ICP-OES 法を用いた. 報告された分析値の Median は 0.262 %, *NIQR* は 0.010 %, 平均値は 0.264 %であった. 72 試験室は「満足」であり, 12 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の評価のうち, 7 試験室がアゾメチン H 法 (補正なし), 3 試験室が ICP-OES 法, 2 試験室がアゾメチン H 法 (補正あり)であった.

$|z| \geq 3$ の分析値を除外後に, アゾメチン H 法における補正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.

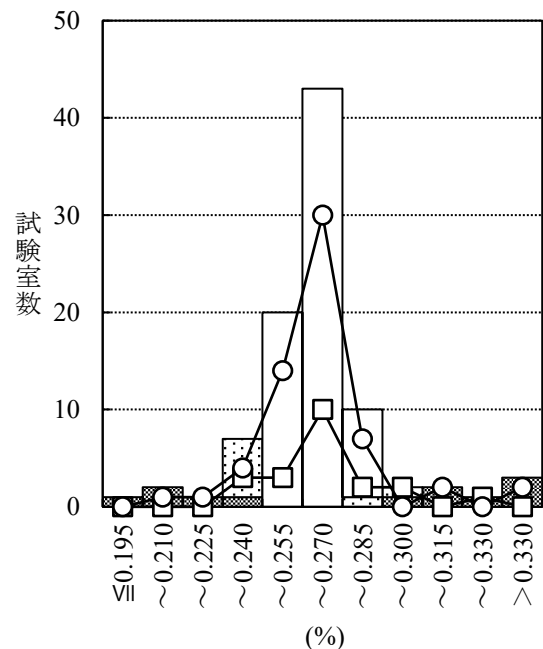


図3-4 化成肥料中のく溶性ほう素

(5) 化成肥料中のカドミウム(Cd)

36 試験室が参加し、32 試験室がフレイム原子吸光法、2 試験室が ICP 質量分析(以下「ICP-MS」という。)法、1 試験室が ICP-OES 法(内標準法)、1 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 8.6 mg/kg, *NIQR* は 0.5 mg/kg, 平均値は 8.2 mg/kg であった。30 試験室が「満足」であり、3 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、1 試験室がフレイム原子吸光法、1 試験室が ICP-OES 法(内標準法)、1 試験室はその他の方法であった。

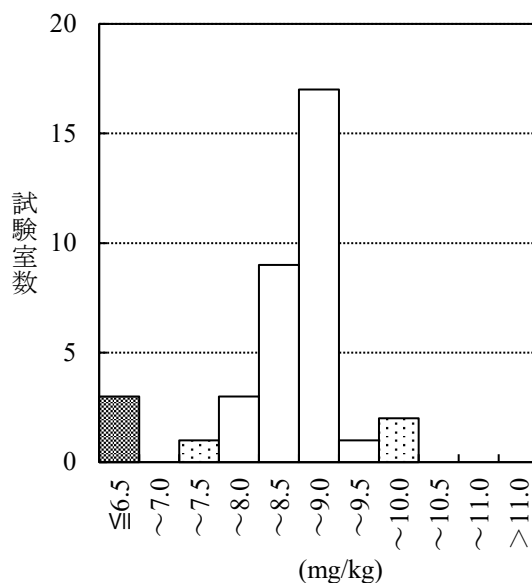


図3-5 化成肥料中のカドミウム

□ 満足
 □ 疑わしい
 ▨ 不満足

(6) 化成肥料中のクロム(Cr)

26 試験室が参加し、23 試験室がフレイム原子吸光法、2 試験室が ICP-OES 法、1 試験室が ICP-MS 法を用いた。報告された分析値の Median は 110 mg/kg, *NIQR* は 0 mg/kg, 標準偏差は 10 mg/kg, 平均値は 110 mg/kg であった。2. 6) (1) 及び(2)に従い *z* スコアを算出し評価したところ、24 試験室は「満足」であり、「不満足」となった試験室はなかった。なお、110 mg/kg と報告した試験室が 15 試験室あり、*NIQR* は 0 mg/kg となった。

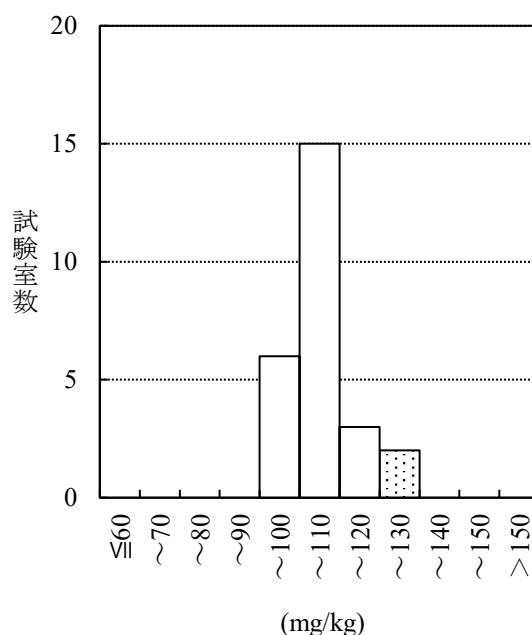


図3-6 化成肥料中のクロム

□ 満足
 □ 疑わしい
 ▨ 不満足

(7) 混合堆肥複合肥料中の水分

101 試験室が参加し、98 試験室が乾燥器による乾燥減量法、3 試験室は水分計による乾燥減量法を用いた。報告された分析値の Median は 1.44 %, *NIQR* は 0.40 %, 平均値は 1.80 %であった。82 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、すべての試験室が乾燥器による乾燥減量法であった。

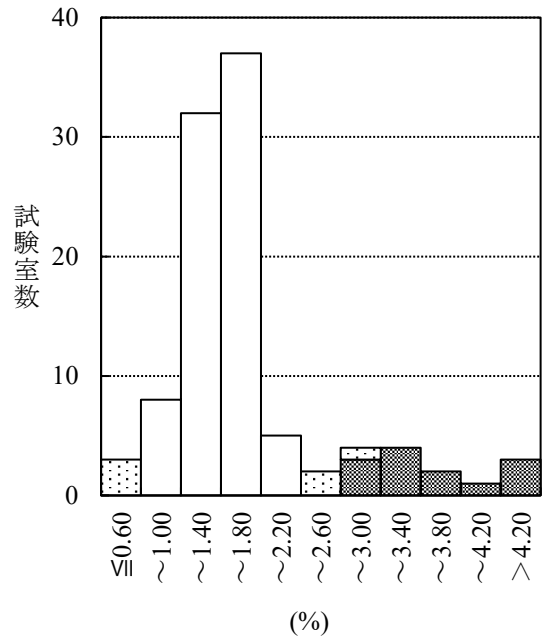


図3-7 混合堆肥複合肥料の水分

□ 満足
 □ 疑わしい
 ▨ 不満足

(8) 混合堆肥複合肥料中の窒素全量(T-N)

106 試験室が参加し、81 試験室がケルダール法、25 試験室が燃焼法を用いた。報告された分析値の Median は 12.56 %, *NIQR* は 0.15 %, 平均値は 12.48 %であった。86 試験室が「満足」であり、11 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち燃焼法が 8 試験室、ケルダール法が 3 試験室であった。

12.56 の分析値を除外後に、ケルダール法及び燃焼法の 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。

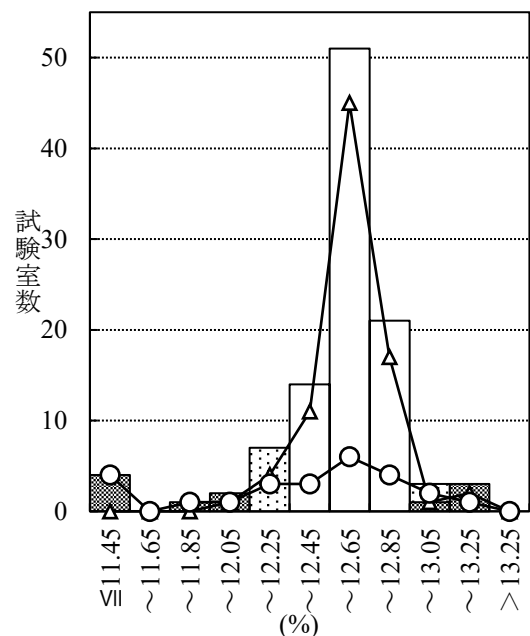


図3-8 混合堆肥複合肥料中の窒素全量

□ 満足
 □ 疑わしい
 ▨ 不満足
 ▲ ケルダール法
 ○ 燃焼法

(9) 混合堆肥複合肥料中のアンモニア性窒素(A-N)

96 試験室が参加し, 34 試験室が塩酸抽出液－蒸留法, 57 試験室が直接蒸留法, 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 8.18 %, *NIQR* は 0.10 %, 平均値は 8.24 %であった。77 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, 6 試験室が直接蒸留法, 3 試験室が塩酸抽出液－蒸留法, 1 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, Median は塩酸抽出液－蒸留法は 8.19 %, 直接蒸留法は 8.15 %であった。

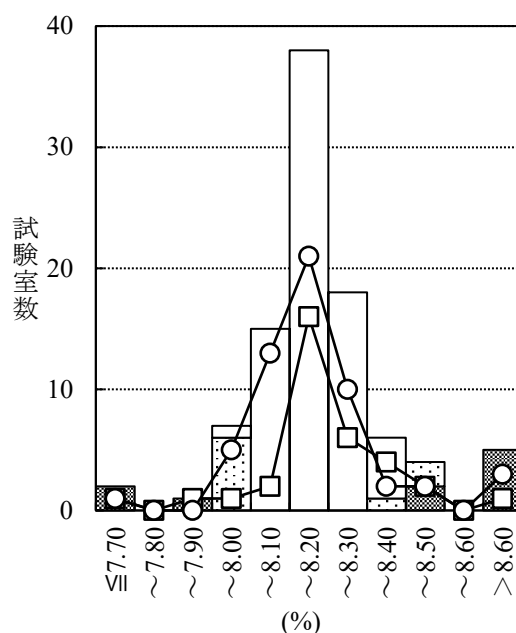


図3-9 混合堆肥複合肥料中のアンモニア性窒素

□ 満足
 □ 疑わしい
 ■ 不満足
 □ 塩酸抽出－蒸留法
 ○ 直接蒸留法

(10) 混合堆肥複合肥料中のりん酸全量(T- P_2O_5)

102 試験室が参加し, 101 試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法, 1 試験室が ICP-OES 法を用いた。報告された分析値の Median は 10.48 %, *NIQR* は 0.14 %, 平均値は 10.45 %であった。78 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」な結果となった試験室はすべてバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法であった。

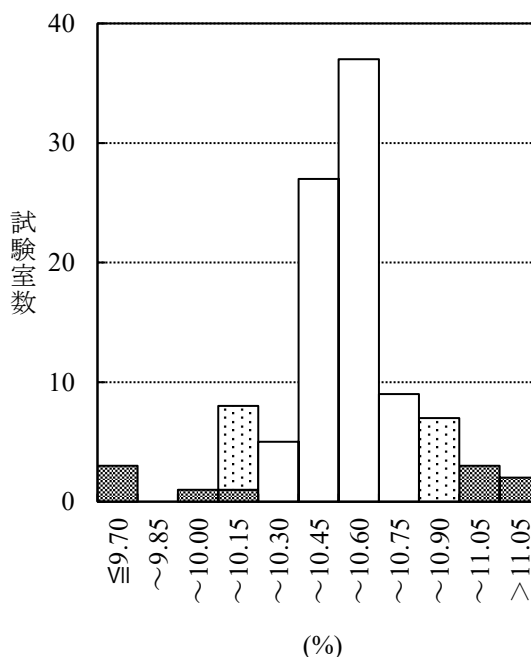


図3-10 混合堆肥複合肥料中のりん酸全量

□ 満足
 □ 疑わしい
 ■ 不満足

(11) 混合堆肥複合肥料中の水溶性りん酸(W- P_2O_5)

101 試験室が参加し, 71 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), 28 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 法を用いた. 報告された分析値の Median は 7.48 %, *NIQR* は 0.18 %, 平均値は 7.24 %であった. 90 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, 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(脱色なし), 1 試験室が ICP-OES 法であった.

≥3 の分析値を除外後に, 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 %で有意な差が認められ, Median は脱色を行った場合が 7.46 %, 脱色を行わなかった場合は 7.51 %であった.

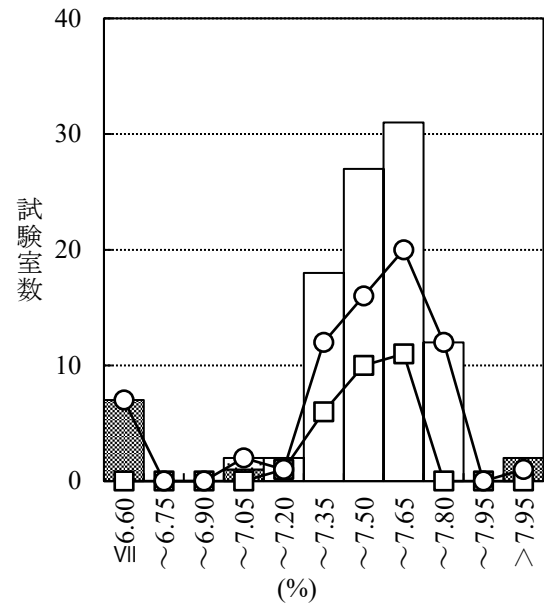


図3-11 混合堆肥複合肥料中の水溶性りん酸

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

(12) 混合堆肥複合肥料中の加里全量(T- K_2O)

96 試験室が参加し, 76 試験室がフレイム原子吸光法, 16 試験室がフレイム光度法, 3 試験室が ICP-OES 法, 1 試験室がテトラフェニルほう酸ナトリウム容量法を用いた. 報告された分析値の Median は 8.49 %, *NIQR* は 0.21 %, 平均値は 8.56 %であった. 80 試験室が「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, 9 試験室がフレイム原子吸光法, 2 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 %で有意な差が認められ, Median はフレイム原子吸光法が 8.50 %, フレイム光度法が 8.42 %であった.

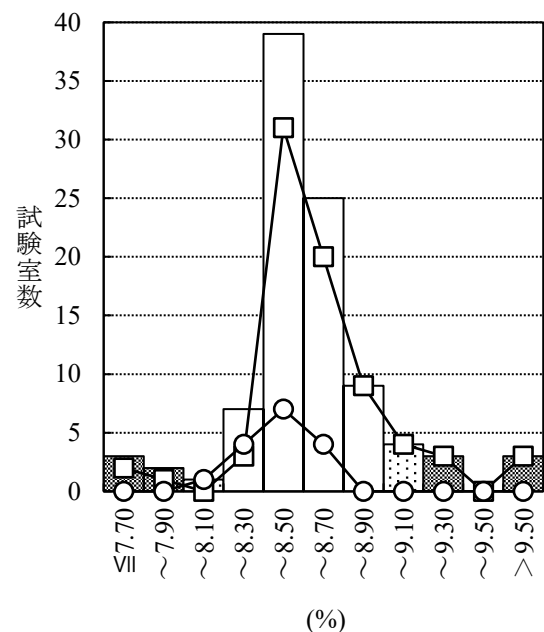


図3-12 混合堆肥複合肥料中の加里全量

□ 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

(13) 混合堆肥複合肥料中の水溶性加里 (W-K₂O)

102 試験室が参加し, 79 試験室がフレイム原子吸光法, 18 試験室がフレイム光度法, 4 試験室が ICP-OES 法, 1 試験室がテトラフェニルほう酸ナトリウム容量法を用いた. 報告された分析値の Median は 8.28 %, *NIQR* は 0.16 %, 平均値は 8.25 %であった. 77 試験室が「満足」であり, 17 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の評価のうち, 15 試験室がフレイム原子吸光法, 2 試験室が ICP-OES 法であった.

|*z*|≥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.

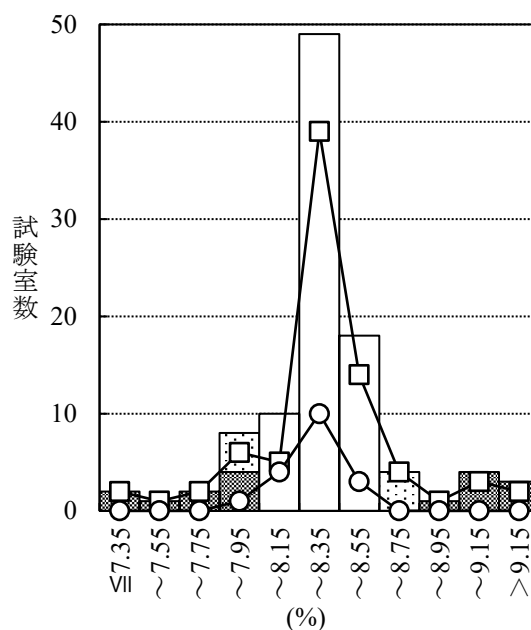


図3-13 混合堆肥複合肥料中の水溶性加里

□ 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

(14) 混合堆肥複合肥料中のひ素 (As)

28 試験室が参加し, 12 試験室が水素化物発生原子吸光法, 12 試験室がジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法, 3 試験室が ICP-MS 法, 1 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 3.7 mg/kg, *NIQR* は 0.4 mg/kg, 平均値は 4.1 mg/kg であった. 23 試験室は「満足」であり, 3 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の評価のうち, 2 試験室が水素化物発生原子吸光法, 1 試験室がジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法であった.

|*z*|≥3 の分析値を除外後に, 水素化物発生原子吸光法及びジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法の 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.

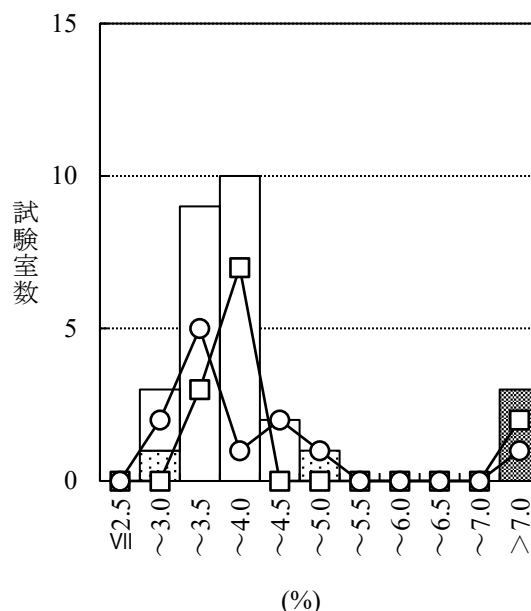


図3-14 混合堆肥複合肥料中のひ素

□ 満足
 □ 疑わしい
 ■ 不満足
 □ 水素化物発生原子吸光法
 ○ ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法

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 Mean, Median の信頼区間等について表 7 に示した. 8 試験室以上が採用した ($|z| \geq 3$ の分析値を除く) 分析法が 2 方法ある成分につ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, 化成肥料のアンモニア性窒素の塩酸抽出液-蒸留法と直接蒸留法, 水溶性りん酸の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, 混合堆肥複合肥料の加里全量におけるフレイム原子吸光法とフレイム光度法において, 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, 一部重なりが認められた. また, 分析法ごとの RSD_{rob} は水分の乾燥器による乾燥減量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7 各分析方法の統計解析結果(≧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	F ≧3を除く 試験室数	Mean	Median	Medianの 95%信頼区間		N(IQR)	RSD _{rob} ^{b)} 2*CRSD _R ^{c)} (%)		
												(%, mg/kg) ^{a)}
化成肥料												
＜溶性りん酸＞	バナドモリブデン酸アンモニウム法	111	105	91	16.61	16.61	16.58	16.64	0.14	0.9	6	
	フレーム原子吸光法	112	100	93	3.60	3.61	3.60	3.62	0.06	1.6	8	
	ICP-OES法		10	10	3.61	3.59	3.50	3.68	0.15	4.1	8	
＜溶性マンガン＞	フレーム原子吸光法	102	90	78	0.508	0.511	0.507	0.514	0.016	3.2	12	
	ICP-OES法		10	9	0.504	0.505	0.485	0.525	0.030	5.9	12	
	アノメチンH法(補正あり)	92	21	19	0.260	0.263	0.258	0.268	0.011	4.4	12	
＜溶性ほう素＞	アノメチンH法(補正なし)		61	54	0.260	0.261	0.258	0.263	0.009	3.6	12	
	フレーム原子吸光法	36	32	31	8.6	8.6	8.4	8.8	0.4	5.2	32	
	クロム	26	23	23	110	110	110	110	0	0.0	16	
混合堆肥複合肥料												
水分	乾燥器による乾燥減量法	101	98	85	1.38	1.41	1.34	1.48	0.32	22.6	8	
	ケルダール法	106	81	78	12.56	12.56	12.53	12.59	0.12	1.0	6	
	燃焼法		25	17	12.51	12.55	12.43	12.67	0.25	2.0	16	
アンモニウム性窒素	塩酸抽出液－蒸留法	96	34	31	8.21	8.19	8.16	8.22	0.09	1.1	8	
	直接蒸留法		57	51	8.14	8.15	8.13	8.17	0.09	1.1	8	
	りん酸全量	102	101	92	10.47	10.48	10.45	10.51	0.12	1.1	6	
水溶性りん酸	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法(脱色あり)	101	28	28	7.43	7.46	7.41	7.50	0.13	1.7	8	
	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法(脱色なし)		71	62	7.50	7.51	7.46	7.56	0.19	2.5	8	
	フレーム原子吸光法	96	76	67	8.55	8.50	8.45	8.55	0.21	2.5	8	
加里全量	フレーム光度法		16	16	8.37	8.42	8.32	8.51	0.19	2.3	8	
	フレーム原子吸光法	102	79	64	8.30	8.28	8.25	8.31	0.11	1.3	8	
	フレーム光度法		18	18	8.22	8.27	8.19	8.35	0.17	2.0	8	
ひ素	水素化物発生原子吸光法	28	12	10	3.6	3.7	3.6	3.8	0.2	5.1	32	
	ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光度法		12	11	3.6	3.4	3.1	3.7	0.4	13.1	32	

a) ひ素、カドミウム及びクロムはmg/kg, それら以外は質量分率%を示す

b) NIQR/Median×100(ロバ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、改良を要望する分析操作及び追加を要望する分析法等、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。

〈アンケート回答概要〉

(1) 改良要望のあった分析操作

- 水分の加熱減量法における乾燥時間の短縮
- 可溶性りん酸の抽出工程の簡素化
- バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法の発色時における最終液量の低減
- バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法のりん酸全量とく溶性りん酸の分析値逆転現象
- 加里全量と水溶性加里の分析値逆転現象
- ほう素のアゾメチン H 法における発色時間の検証
- キーゼライトを配合した肥料の水溶性苦土の苛酷試験法における高値現象
- く溶性りん酸、可溶性りん酸および水溶性りん酸の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

(2) 追加要望のあった分析法

- 被覆尿素と炭酸カルシウム肥料を含む窒素全量分析法
- フェノールを用いない硝酸性窒素分析法
- 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（ノンサプレッサー法）
- シリカゲル肥料中の可溶性けい酸における過塩素酸法
- アルカリ分における塩酸法
- ほう素及びマンガン全量分析法
- 鉄全量（フェナントロリン法）
- 鉄、銅、亜鉛、モリブデン及びコバルトの水溶性成分における固形肥料への適用拡大
- 鉄、銅、亜鉛及びモリブデンのく溶性成分分析法
- 可溶性硫黄における塩化バリウム法または ICP-OES 法
- スルファミン酸のイオンクロマトグラフ法において有機物を含まない液体肥料への適用拡大
- ひ素における水素化物発生 ICP-OES 法
- 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
- 遊離りん酸分析

(3) 肥料等試験法の記載内容に関する要望

- ひ素の抽出操作の具体的方法の記載
- 分析操作の写真の掲載

4. まとめ

2025 年度肥料の共通試料を用いた分析は、化成肥料 6 成分に 114 試験室、混合堆肥複合肥料 8 成分に 110 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 75 %～92 %、「不満足 ($|z| \geq 3$)」と評価された試験室の割合は 0 %～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、化成肥料のアンモニア性窒素の塩酸抽出液－蒸留法と直接蒸留法、水溶性りん酸のパ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、混合堆肥複合肥料の加里全量におけるフレイム原子吸光法とフレイム光度法において有意水準 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、水分の乾燥器による乾燥減量法以外の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、今回使用した共通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、片倉コープアグリ株式会社宮古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 (2024)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho/shikhenho_2024.pdf>
- 6) ISO 13528 (2015): “Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison” (JIS Z 8405: 2021, 「試験所間比較による技能試験に使用するための統計的方法」)
- 7) Tomson, M., WOOD, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of (Chemical) Analytical Chemical Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **65**(9), 2123-2144 (1993)

Proficiency Test in Fiscal Year 2025

SAKAIDA Satoko¹, KOUGO Minori², OKUNISHI Manan³, MATSUO Singo⁴, MASUI Ryota⁵,
MATSUZAKI Manabu⁶, TAKEMURA Hirokazu⁶, ARAKI Seishi⁷, AKIMOTO Satono² and AMANO Masatake⁸

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Fertilizer and Feed Inspection Department
(Now) Kanto Regional Agricultural Administration Office

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

³ FAMIC, Sapporo Regional Center (Now) FAMIC, Agricultural Chemicals Inspection Department

⁴ FAMIC, Sendai Regional Center (Now) FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department

⁵ FAMIC, Nagoya Regional Center

⁶ FAMIC, Kobe Regional Center

⁷ FAMIC, Fukuoka Regional Center

⁸ Japan Fertilizer and Feed Inspection Association

A proficiency testing of analytical laboratories was conducted in fiscal year 2025, using chemical fertilizer and mixed compost compound fertilizer on ISO/IEC 17043, “Conformity assessment—General requirements for proficiency testing”.

Citric acid -soluble phosphorus (C-P₂O₅), citric acid-soluble magnesium (C-MgO), citric acid-soluble manganese (C-MnO), citric acid-soluble boron (C-B₂O₃), cadmium (Cd) and chromium (Cr) were analyzed using a chemical fertilizer sample. Moisture (Mois), total nitrogen (T-N), ammonium nitrogen (A-N), Total phosphorus (T-P₂O₅), water-soluble phosphorus (W-P₂O₅), total potassium (T-K₂O), water-soluble potassium (W-K₂O) and arsenic (As) were analyzed using a mixed compost compound fertilizer sample.

Two homogenized samples were sent to the participants. From the 114 participants which received a chemical fertilizer sample, 26-112 results were returned for each analytical component. From the 110 participants which received a mixed compost compound fertilizer sample, 28-106 results were returned for each analytical component.

The ratios of the number of *z* scores between -2 and +2 to that of all scores were 75 %-92 % and the results from the satisfactory participants were almost normally distributed.

Key words proficiency test, chemical fertilizer, mixed compost compound fertilizer, ISO/IEC 17043, *z* score

(Research Report of Fertilizer, **19**, 83-104, 2026)

7 ICP-OES を用いた肥料中のく溶性加里及び水溶性加里の分析法の改良

青山恵介¹

キーワード 菌体りん酸肥料, 汚泥肥料, く溶性加里, 水溶性加里, ICP-OES

1. はじめに

肥料等試験法¹⁾に収載されているく溶性加里(以下,「C-K₂O」という.)及び水溶性加里(以下,「W-K₂O」という.)の ICP 発光分光分析法(以下,「ICP-OES 法」という.)の改良の検討を行った.

既報²⁾にて, 菌体りん酸肥料を使用した肥料におけるアンモニア性窒素分析法のうち蒸留法, 硝酸性窒素分析法のうちフェノール硫酸法, 加里分析法のうち C-K₂O 及び W-K₂O のフレイム原子吸光法について単一試験室による妥当性確認(SLV: Single Laboratory Validation)を実施し, 別に報告している.

本課題では, 既報で妥当性が確認された方法として真度の確認に用いた ICP-OES 法の測定条件の追加として, 光の観測方向及び肥料等試験法に収載されていない内標準を用いた方法(以下,「内標準法」という.)について検討を行ったので報告する.

2. 材料及び方法

1) 分析用試料

汚泥肥料 4 点(Table 1-1)及び化成肥料 4 点(Table 1-2)を調製肥料の原料として使用した. なお, 原料として汚泥肥料を用いたのは, 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)³⁾により化成肥料と混合できるようになった菌体りん酸肥料を想定したもので, 検討時点で菌体りん酸肥料の流通量が少なく入手困難であったため, 原料や生産方法が同様である汚泥肥料を用いた.

汚泥肥料は, 乾燥器を用いて 40 °C で 70 時間以上又は 65 °C で 5 時間以上乾燥した. その後, 目開き 500 µm のふるいを通すまで遠心型粉碎機で粉碎した.

化成肥料は乾燥せずに汚泥肥料と同様に粉碎した.

粉碎した原料はポリエチレン製の袋又はポリプロピレン製の容器に密封して常温保管した. Table 2 のとおり汚泥肥料 4 点, 化成肥料 4 点及びこれらを混合した調製肥料 12 点の計 20 点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神戸センター

Table 1-1 List of selected sludge fertilizers

Abbreviation	Types of the materials
SF-1	Ashes of burning of sewage sludge
SF-2	Sewerage sludge
SF-3	Sewerage sludge, Excrement sewage sludge, Industrial sewage sludge, Raw materials of vegetable or animal
SF-4	Sewerage sludge, Industrial sewage sludge, Raw materials of vegetable or animal

Table 1-2 List of selected complex fertilizers

Abbreviation	Materials
CF-1	Superphosphate, Ammonium phosphate, Urea, Potassium chloride
CF-2	Ammonium sulfate, Urea, Ammonium phosphate, Potassium chloride, Caustic calcined magnesite, Borate fertilizer, Fused microelement fertilizer
CF-3	Ammonia sulfate, Ammonium phosphate, Superphosphate, Potassium chloride, Humic acid
CF-4	Ammonium phosphate, Superphosphate, Potassium chloride

Table 2 Proportion of prepared fertilizers

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

2) 試薬

- (1) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水.
- (2) 塩酸: 精密分析用(富士フイルム和光純薬)
- (3) 塩酸(1+5): (2)の塩酸の体積 1 と水の体積 5 とを混合したもの
- (4) 塩酸(1+23): (2)の塩酸の体積 1 と水の体積 23 とを混合したもの
- (5) カリウム標準液(K 1000 $\mu\text{g/mL}$): JCSS(富士フイルム和光純薬)
- (6) 検量線用カリウム標準液(K:1 $\mu\text{g/mL}$ ~60 $\mu\text{g/mL}$): カリウム標準液(K:1000 $\mu\text{g/mL}$)を段階的に全量フラスコにとり, 標線まで塩酸(1+23)を加え, 1 mL に K として 1 μg ~60 μg を含有する標準液を 6 濃度調製した.
なお, 検量線用空試験液は塩酸(1+23)を用いた.
- (7) リチウム標準液(Li 1000 $\mu\text{g/mL}$): JCSS(富士フイルム和光純薬)
- (8) リチウム標準液(Li 50 $\mu\text{g/mL}$):リチウム標準液(Li 1000 $\mu\text{g/mL}$) 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.
- (9) くえん酸一水和物: 特級(関東化学)
- (10) くえん酸溶液(20 g/L): くえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1000 mL とした.
- (11) 炭酸カルシウム: 特級(関東化学)

3) 器具及び装置

- (1) ICP 発光分光分析装置(以下,「ICP-OES」という.): 島津製作所 ICPE-9820(縦横方向観測方式, マルチタイプ)
- (2) 遠心型粉碎機: Retsch ZM-200
- (3) 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機: ADVANTEC THM062FB

4) 分析方法

Table 3 のとおり肥料等試験法に従った. 参考のため, 各分析法のフロー図(Scheme 1~Scheme 2)を示す. ICP-OES の測定条件は Table 4 のとおり.

ICP-OES 法について, 肥料等試験法の内標準を用いない方法に加え, 内標準法で測定を行った. 内標準法は, 検量線用標準液又は試料溶液とリチウム標準液(Li 50 $\mu\text{g/mL}$)を 9:1 の割合で ICP-OES に導入し, 横方向及び軸方向からカリウム(以下,「K」という.)及びリチウム(以下,「Li」という.)のそれぞれの波長における指示値を測定し, K 濃度と指示値の比(K/Li)による検量線を作成した. 検量線から得られた試料溶液中の K 濃度に換算係数(1.205)を乗じて分析試料中のく溶性加里(C-K₂O)を算出した. W-K₂O についても, C-K₂O と同様に測定を行い, 水溶性加里(W-K₂O)を算出した.

Table 3 Methods^{a)}

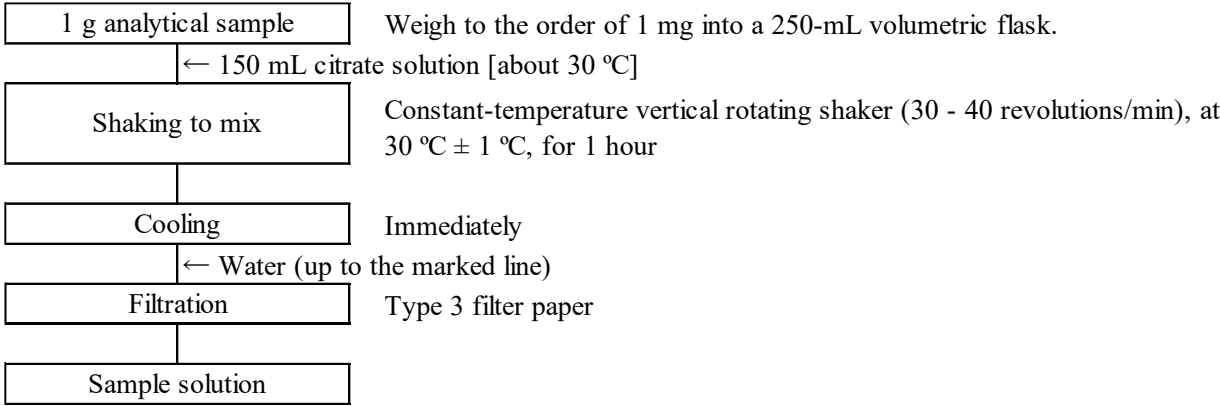
Component	Testing Methods	Extraction procedure	Measurement procedure
C-K ₂ O	4.3.2.d ICP Optical Emission Spectrometry	(4.1.1)	(4.2)
W-K ₂ O	4.3.3.d ICP Optical Emission Spectrometry	(4.1.2.1)	(4.2)

a) Testing Methods for Fertilizers (2025)

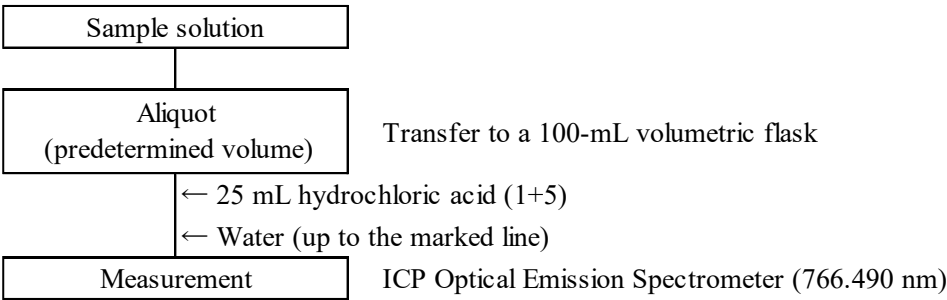
Table 4 Measuring condition of ICP-OES

Wavelength ^{a)} (nm)	K 766.490 (I) ^{a)} Li 670.784 (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

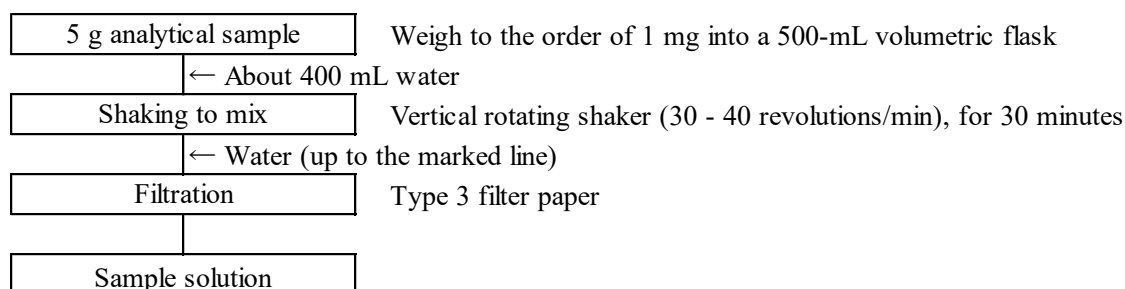
a) I : Atomic beam



Scheme 1-1 Flow sheet for citric acid-soluble potassium in fertilizers by 4.3.2.d
(Extract procedure (4.1.1))



Scheme 1-2 Flow sheet for citric acid-soluble potassium in fertilizers by 4.3.2.d and
water-soluble potassium in fertilizers by 4.3.3.d
(Measurement procedure (4.2))



Scheme 2 Flow sheet for water-soluble potassium in fertilizers by 4.3.3.d
(Extraction procedure (4.1.2.1))

5) 検討方法

(1) 妥当性が確認された方法による真度評価

(a) 光の観測方向の検討

肥料等試験法において、加里全量(以下、「T-K₂O」という。)の ICP-OES 法⁴⁾については、プラズマから発生する光の観測方向は横方向及び軸方向のどちらの条件でも測定可能であるが、マトリックスによるイオン化干渉が大きいことから干渉抑制剤溶液として塩化セシウム溶液を使用している。一方で、C-K₂O 及び W-K₂O の ICP-OES 法^{5~7)}については干渉抑制剤溶液を用いていないことから T-K₂O よりも干渉が小さいと考えられるが、観測方向は横方向のみしか妥当性が確認されていない。そこで、軸方向についても干渉抑制剤溶液を用いなくても測定が可能か検討した。

肥料等試験法附属書 A⁸⁾ (3.4.2) の手順に従い真度を評価するため、Table 2 で示した試料 20 点を用いて、妥当性が確認されている C-K₂O の横方向測定の分析値と新たに検討した軸方向測定の分析値との相関図を作成して、回帰直線の傾き(*b*)、切片(*a*)及び相関係数(*r*)を算出し、更に信頼区間を求めた。なお、W-K₂O についても同様に検討した。

(b) ICP-OES 法の内標準法の検討

T-K₂O の ICP-OES 法は内標準として K (波長: 766.490 nm) と同じ原子線で波長が比較的近い Li (波長: 670.784 nm) を使用することが必須である。C-K₂O 及び W-K₂O については T-K₂O よりもマトリックスによる干渉は少ないと考えられるが、イオン化干渉等があった場合に Li を用いた内標準補正が有効と考えられることから、Li を用いた内標準法を検討した。

(1) (a) と同様に真度を評価するため、Table 2 で示した試料 20 点について、妥当性が確認されている C-K₂O の内標準を用いない横方向測定の分析値と Li を用いた内標準法で得られた分析値(横方向測定又は軸方向測定)との相関図を作成して、回帰直線の傾き(*b*)、切片(*a*)及び相関係数(*r*)を算出し、更に信頼区間を求めた。なお、W-K₂O についても同様に検討した。

3. 結果及び考察

1) 妥当性が確認された方法による真度評価

(1) 光の観測方向の検討

2. 5) (1) (a) に従い、C-K₂O 及び W-K₂O の ICP-OES 法の妥当性が確認されている横方向測定の分析値と軸方向測定の分析値との相関図及び回帰直線を Figure 1 に示した。

C-K₂O については、軸方向測定は横方向測定よりも高い分析値を示す傾向が認められたが、W-K₂O についてはそのような傾向は認められなかった。また、回帰直線の傾き(b)及び切片(a)の 95 %信頼区間と相関係数(r)を Table 5 に示した。C-K₂O について傾きの 95 %信頼区間に 1 が含まれていないが、その他は肥料等試験法附属書 A に示す真度の評価の推奨条件を満たしていた。

なお、C-K₂O 及び W-K₂O の横方向測定及び軸方向測定のいずれの検量線も K 0 µg/mL～60 µg/mL の範囲で $r^2=0.999$ 以上であり、直線性を示した。

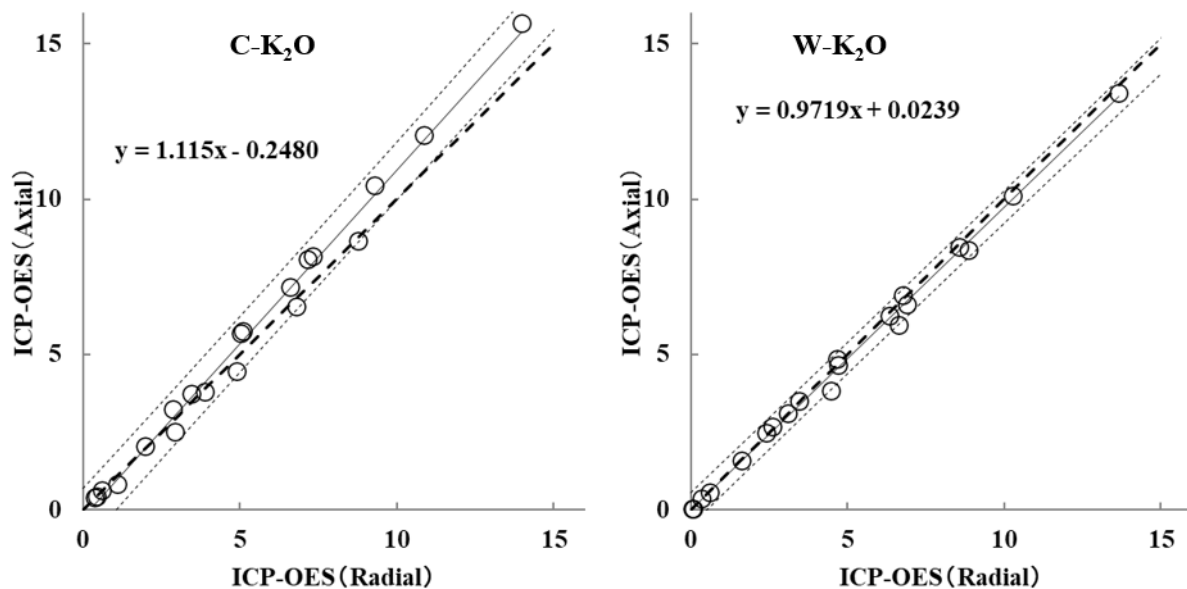


Figure 1 Comparison of analytical values by ICP-OES observation mode (radial and axial) (% (mass fraction))

Thin line: Regression line, Dotted line: 95 % prediction interval, Dashed line: $y=x$

Table 5 95 % confidence interval and correlation coefficient of the regression line of Figure 1

Component	95 % confidence interval						Correlation coefficient(r)
	Inclination(b)			Intercept(a)			
C-K ₂ O	1.061	–	1.170	-0.591	–	0.095	0.995
W-K ₂ O	0.942	–	1.002	-0.156	–	0.204	0.998

(2) ICP-OES 法の内標準法の検討

2. 5) (1) (b) に従い、C-K₂O 及び W-K₂O の妥当性が確認されている内標準を用いない横方向測定の分析値と Li を用いた内標準法の横方向測定又は軸方向測定の分析値の相関図及び回帰直線を Figure 2 に示した。C-K₂O 及び W-K₂O について、内標準を用いない横方向測定の分析値と、Li を用いた内標準法の横方向測定及び軸方向測定の分析値は、いずれも強い相関が認められた。特に C-K₂O の軸方向については、Figure 1 で示した内標準を用いない場合よりも Figure 2 で示した内標準を用いた方がより強い相関を示しており、Li による内標準の補正の効果を確認することができた。

また、回帰直線の傾き(b)及び切片(a)の 95 %信頼区間と相関係数(r)を Table 6 に示した。いずれも回帰直線の傾きの 95 %信頼区間については、W-K₂O の軸方向測定のみ 1 が含まれ、その他は肥料等試験法附属書 A の真度の評価の推奨条件を満たしていた。

なお, C-K₂O 及び W-K₂O の Li を用いた内標準法の横方向測定及び軸方向測定のいずれの検量線も K 0 µg/mL ~ 60 µg/mL の範囲で $r^2=0.999$ 以上であり, 直線性を示した.

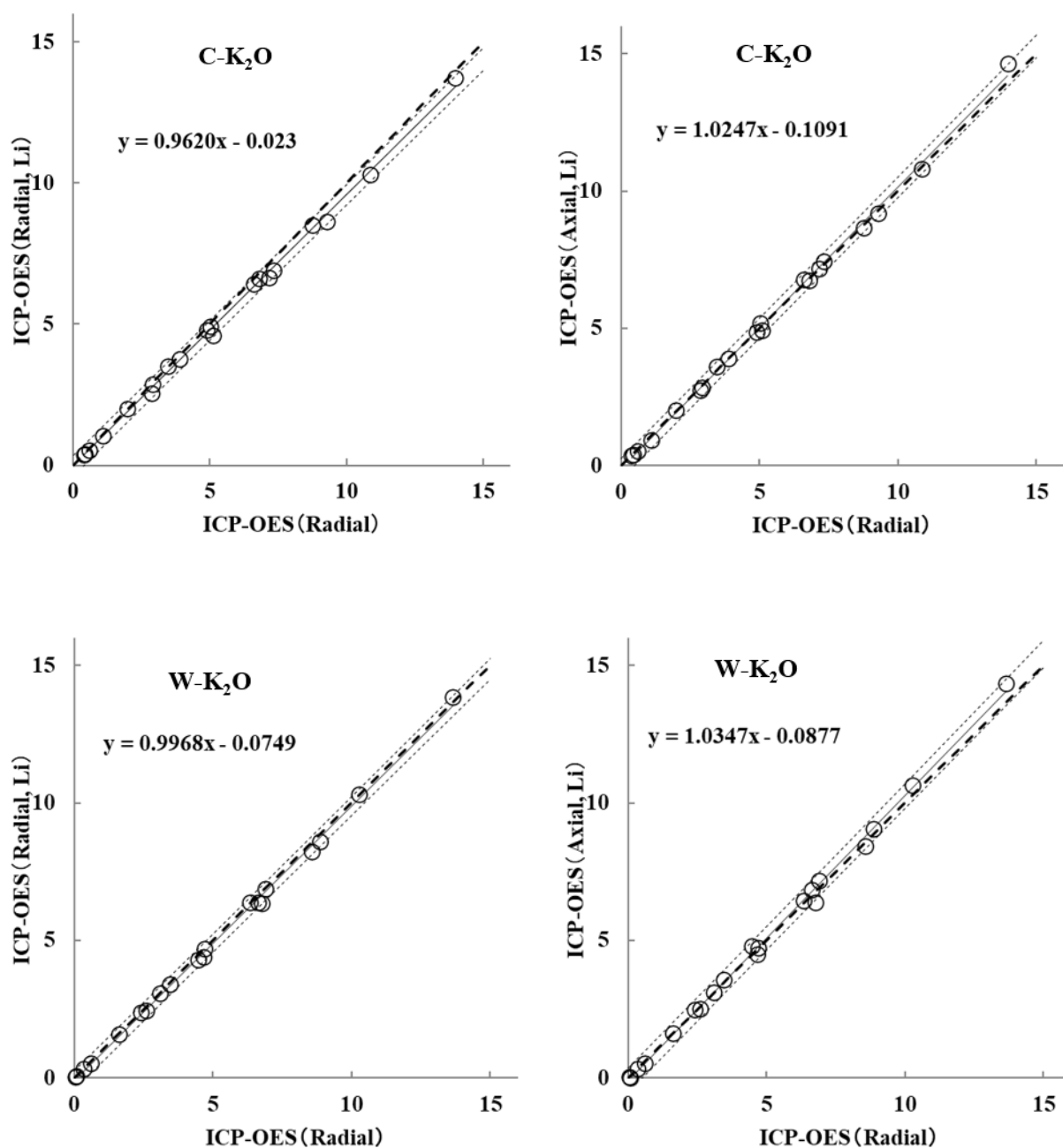


Figure 2 Investigation of internal standard for ICP-OES (% (mass fraction))

Thin line: Regression line, Dotted line: 95 % prediction interval, Dashed line: $y=x$

Table 6 95 % confidence interval and correlation coefficient of the regression line of Figure 2

Component	Observation direction	95 % confidence interval				Correlation coefficient(<i>r</i>)
		Inclination(<i>b</i>)		Intercept(<i>a</i>)		
C-K ₂ O	Radial	0.941	– 0.983	-0.158	– 0.112	0.999
	Axial	1.003	– 1.046	-0.246	– 0.027	0.999
W-K ₂ O	Radial	0.977	– 1.017	-0.195	– 0.045	0.999
	Axial	1.009	– 1.060	-0.241	– 0.065	0.999

4. まとめ

肥料等試験法に収載されている C-K₂O 及び W-K₂O の ICP-OES 法の測定条件の追加を目的に、菌体りん酸を想定した汚泥肥料、化成肥料及びそれらを混合した調製肥料を計 20 点用いて光の観測方向及び内標準法の検討を行ったところ、次の成果が得られた。

(1) 観測方向の検討を行った。妥当性が確認されている横方向測定と軸方向測定の分析値の相関図及び回帰式を作成したところ、C-K₂O の軸方向測定は、横方向測定よりも分析値が高くなる傾向が見られた。W-K₂O の軸方向測定は、肥料等試験法附属書 A に示された真度の評価の推奨基準を満たした。

(2) Li を用いた内標準法の検討を行った。C-K₂O について、妥当性が確認されている内標準を用いない横方向測定の分析値と内標準として Li を用いた分析値を比較したところ強い正の相関が認められ、肥料等試験法附属書 A に示された真度の評価の推奨基準を概ね満たした。軸方向測定について(1)の内標準を用いない方法よりも相関係数が向上したところから、内標準を用いることでマトリックスによる干渉を補正できることが確認された。W-K₂O についても同様に検討した結果、内標準を用いない横方向の分析値との間に強い正の相関が認められ、肥料等試験法附属書 A に示された真度の評価の推奨基準を概ね満たした。

以上のことから、当検討で用いた汚泥肥料、化成肥料及びこれらを混合した調製肥料に含まれる C-K₂O 及び W-K₂O の ICP-OES 法の測定条件追加の検討として C-K₂O については、軸方向測定で分析する場合は内標準法によって補正することが可能であることがわかった。W-K₂O については、軸方向測定及び内標準法の選択が可能であることがわかった。

文 献

- 1) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法(2025)
<https://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho/shikhenho_2025.pdf>
- 2) 奥西茉楠, 義本将之, 八木寿治, 増井亮太, 相良麻由:アンモニア性窒素, 硝酸性窒素, く溶性加里及び水溶性加里の分析法の適用範囲確認(菌体りん酸肥料等), 肥料研究報告, **19**, 1~18 (2026)
- 3) 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
- 4) 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)
- 5) 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)
- 6) 青山恵介: ICP 発光分光分析(ICP-OES)法による液状肥料中の水溶性主成分の測定, 肥料研究報告,

8, 1~9 (2015)

- 7) 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)
- 8) 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(2025)附属書 A
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2025_fuzokusho_A.pdf>

8 汚泥肥料中の水溶性加里の回収率低下に関する要因調査

— 事例報告 —

奥西茉楠¹, 義本将之², 青山恵介³

キーワード 菌体りん酸肥料, 汚泥肥料, 水溶性加里

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, 下水汚泥や工場の排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となった. 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. そのため, 菌体りん酸肥料を使用した肥料におけるアンモニア性窒素の蒸留法, 硝酸性窒素のフェノール硫酸法及び水溶性加里並びに水溶性加里(以下, 「W-K₂O」という.)のフレイム原子吸光法について, 単一試験室による妥当性確認(以下, 「SLV」という.)を実施し報告³⁾した.

上記の検討段階において, 一部の汚泥肥料を W-K₂O を含有する肥料と混合したときに, W-K₂O の分析値が設計値よりも低くなる事例が認められ, 当該方法における肥料等試験法附属書 A⁴⁾に定められた試験法の真度の目安を満たさなかったことから, その要因を調査したので報告する.

2. 材料及び方法

1) 分析用試料

W-K₂O の分析値が設計値よりも低くなる事例で使用されていた汚泥肥料 A 及びそれ以外の汚泥肥料 B 並びに汚泥肥料 C の計 3 点を定温乾燥器で 65 °C で 5 時間以上乾燥した後, 目開き 500 µm のふるいを通過するまで遠心型粉砕機で粉砕した. なお, 汚泥肥料 A はし尿を主とした集落排水汚泥であったことから, 他にし尿を原料とする汚泥肥料 B 及び汚泥肥料 C を使用することとした. それぞれ粉砕した汚泥肥料に硝酸ナトリウム, 尿素, りん酸水素二アンモニウム, りん酸水素カルシウム二水和物及び硫酸カリウム(いずれも試薬メーカーから販売されているもので, JIS 規格又は特級グレードのものを)を Table 1 に示した配合割合に従って混合し, W-K₂O を 1 % (質量分率) 含有する試料を調製した. 調製した試料のうち, W-K₂O の分析値が設計値よりも低くなる事例と同じ汚泥肥料 A を用いて調製した試料について, W-K₂O の設計値に対する分析値(3 点併行平均値)の割合は 81.8 %であった.

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター札幌センター (現)農薬検査部

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神戸センター

Table 1 Preparation ratio of prepared fertilizer and analysis value

Sludge fertilizer	Preparation ratio(%) ^{a)}						W- K ₂ O		
	Sludge fertilizer	Sodium nitrate	Urea	Diammonium hydrogen-phosphate	Calcium hydrogen-phosphate dihydrate	Potassium sulfate	Design preparation ^{b)} (%) ^{a)}	Analysis value ^{c)d)} (%) ^{a)}	Recovery rate ^{e)} (%)
A	63.13	10.00	10.00	10.00	5.00	1.87	1.00	0.82	81.8
B	63.13	10.00	10.00	10.00	5.00	1.87	1.09	1.05	96.3
C	63.13	10.00	10.00	10.00	5.00	1.87	1.08	1.09	100.5

a) Mass fraction

b) Calculation based on W-K₂O concentration of sludge fertilizer A (< LOQ), B (0.15 %), C (0.13 %) and the theoretical value (54.05 %) of K₂SO₄ (99.0 % as purity of reagent described in JIS)c) Mean value ($n = 3$)

d) Analysis by Testing Methods for fertilizers(2025) 4.3.3.a

e) (Analysis value) / (Design preparation) × 100

2) 試薬等の調製

(1) 水：純水精製装置(Milli-Q IX7005)を用いて精製した。JIS K 0557 に規定する A3 の水

(2) 塩酸：金属分析用(関東化学)

(3) 炭酸カルシウム：特級(関東化学)

(4) 干渉抑制剤溶液：炭酸カルシウム 12.5 g を 2000 mL ビーカーにはかりとり、少量の水を加え、塩酸 105 mL を徐々に加え、少時加熱した。冷却した後、水を加えて 1000 mL とした。

(5) カリウム標準液(K:1000 µg/mL)：JCSS 化学分析用(関東化学), JCSS(富士フイルム和光純薬)(五十音順)

(6) 検量線用カリウム標準液(K:4 µg/mL~40 µg/mL)：カリウム標準液(K:1000 µg/mL)を段階的に全量フラスコにとり、調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加えた。さらに、標線まで水を加えて、1 mL に K として 4 µg~40 µg を含有する標準液を段階的に 5 濃度調製した。なお、検量線用空試験液は、調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を全量フラスコにとり、標線まで水を加えた。

(7) 塩化カリウム：特級(関東化学)

(8) 硫酸カリウム：特級(関東化学)

(9) フタル酸塩 pH 標準液:JCSS 第 2 種(関東化学)

(10) 中性りん酸塩 pH 標準液:JCSS 第 2 種(関東化学)

(11) ほう酸塩 pH 標準液:JCSS 第 2 種(関東化学)

(12) 炭酸塩 pH 標準液:JCSS 第 2 種(関東化学)

3) 装置及び器具

(1) 遠心型粉碎機：Retsch ZM-200

(2) 上下転倒式回転振り混ぜ機：池田理化 EFN00-KT

(3) 垂直往復振り混ぜ機：タイテック SR-2w

(4) 原子吸光分析装置：日立ハイテクノロジーズ Z-2310(偏光ゼーマン補正法)

(5) pH 計：堀場アドバンステクノ F-71

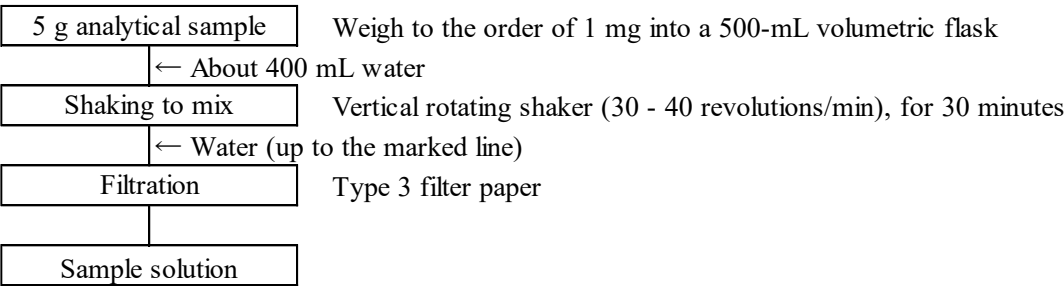
4) 分析方法

W-K₂O の抽出及び測定は肥料等試験法に従って実施した (Table 2). 参考のため, 各分析法のフローシートを Scheme 1 に示した. なお, 要因検討のため方法変更を行った内容については 5) に記載した.

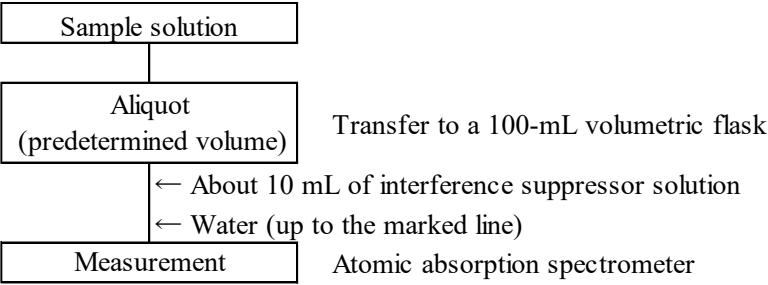
Table 2 Methods^{a)}

Component	Testing Methods	Extraction procedure	Measurement procedure
W-K ₂ O	4.3.3.a Flame atomic absorption spectrometry or flame photometry	(4.1.2.1)	(4.2)

a) Testing Methods for Fertilizers(2025)



Scheme 1-1 Flow sheet for water-soluble potassium in fertilizers (Extraction procedure (4.1.2.1))



Scheme 1-2 Flow sheet for water-soluble potassium in fertilizers (Measurement procedure(4.2))

5) W-K₂O の回収率が低くなった要因の調査方法

(1) 汚泥肥料を用いた調製試料の W-K₂O 分析値

汚泥肥料 B 及び汚泥肥料 C を用いて 2. 1) に従い試料を調製し W-K₂O を測定したところ, 当該事例のような設計値と分析値の差は認められなかった (Table 1). このことから, 調査対象を当該事例で使用した汚泥肥料 A に絞り, 添加回収試験及び苛酷試験を実施することによって, W-K₂O の分析値が設計値よりも低くなる要因を調査した.

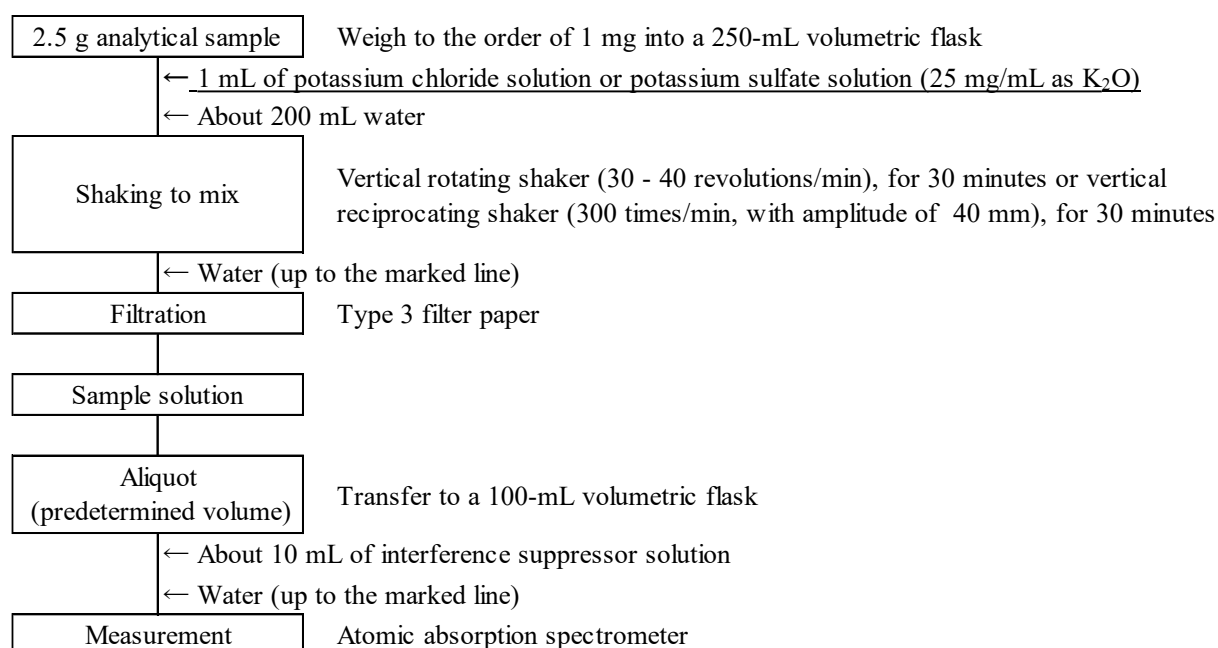
(2) 抽出操作前後での添加回収率の確認

W-K₂O の分析法の手順を大きく分けると, 抽出操作及び測定操作があり, W-K₂O の分析値が設計値よりも低くなる原因がどの操作にあるかを確認するため, それぞれの操作の前に W-K₂O を添加して添加回収試験を実施した. 抽出操作を確認する目的として, 汚泥肥料 A を抽出する前に W-K₂O 含有量として 1 % (質量分率)

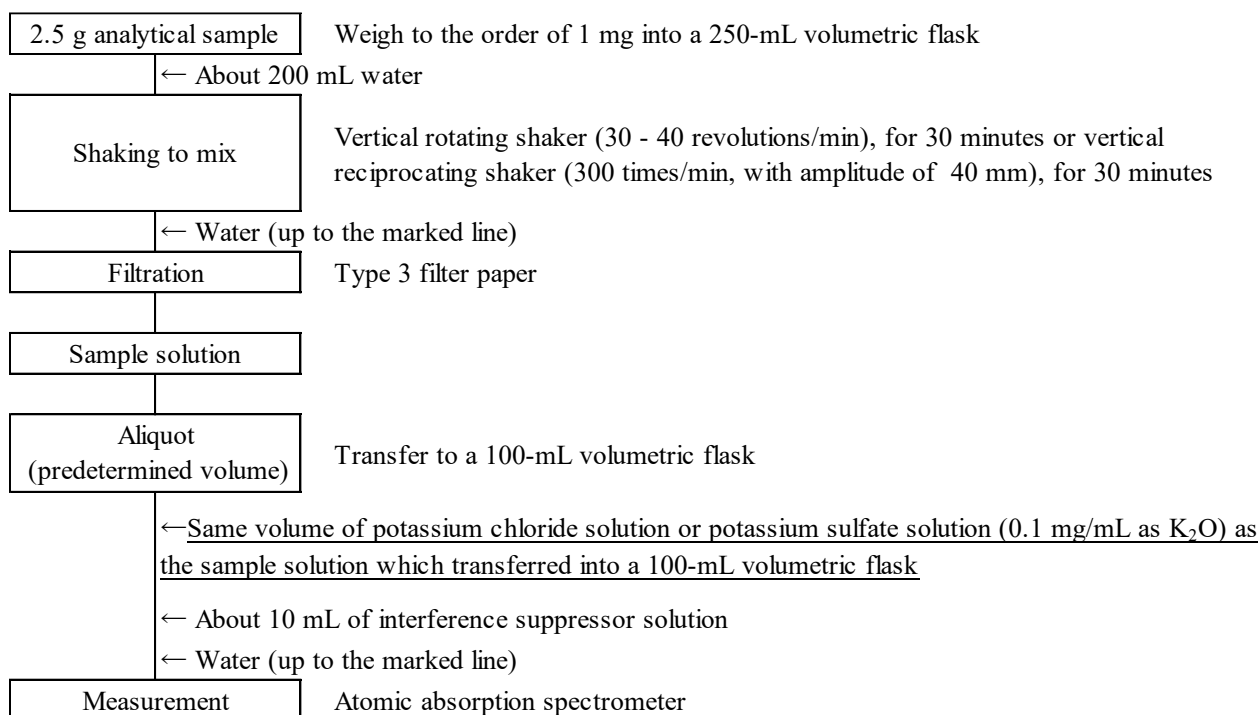
相当量を添加した試料を用いた。また、測定操作を確認する目的として、汚泥肥料 A を抽出した後、原子吸光で測定する試料液に試料中 W-K₂O 含有量として 1% (質量分率) 相当量を添加して添加回収試験を実施した。なお、W-K₂O の添加には、塩化カリウム又は硫酸カリウムを水で希釈した溶液を用いた。

抽出操作は上下転倒式回転振り混ぜ機及び垂直往復振り混ぜ機 2 種類の機器を用いて検討した。さらに、抽出液の pH を測定した。

参考のため、操作のフローシートを Scheme 2 に示した。



Scheme 2-1 Flow sheet for addition of W-K₂O before extraction procedure



Scheme 2-2 Flow sheet for addition of W-K₂O after extraction procedure

(3) 抽出溶媒の pH 低下による回収率の確認

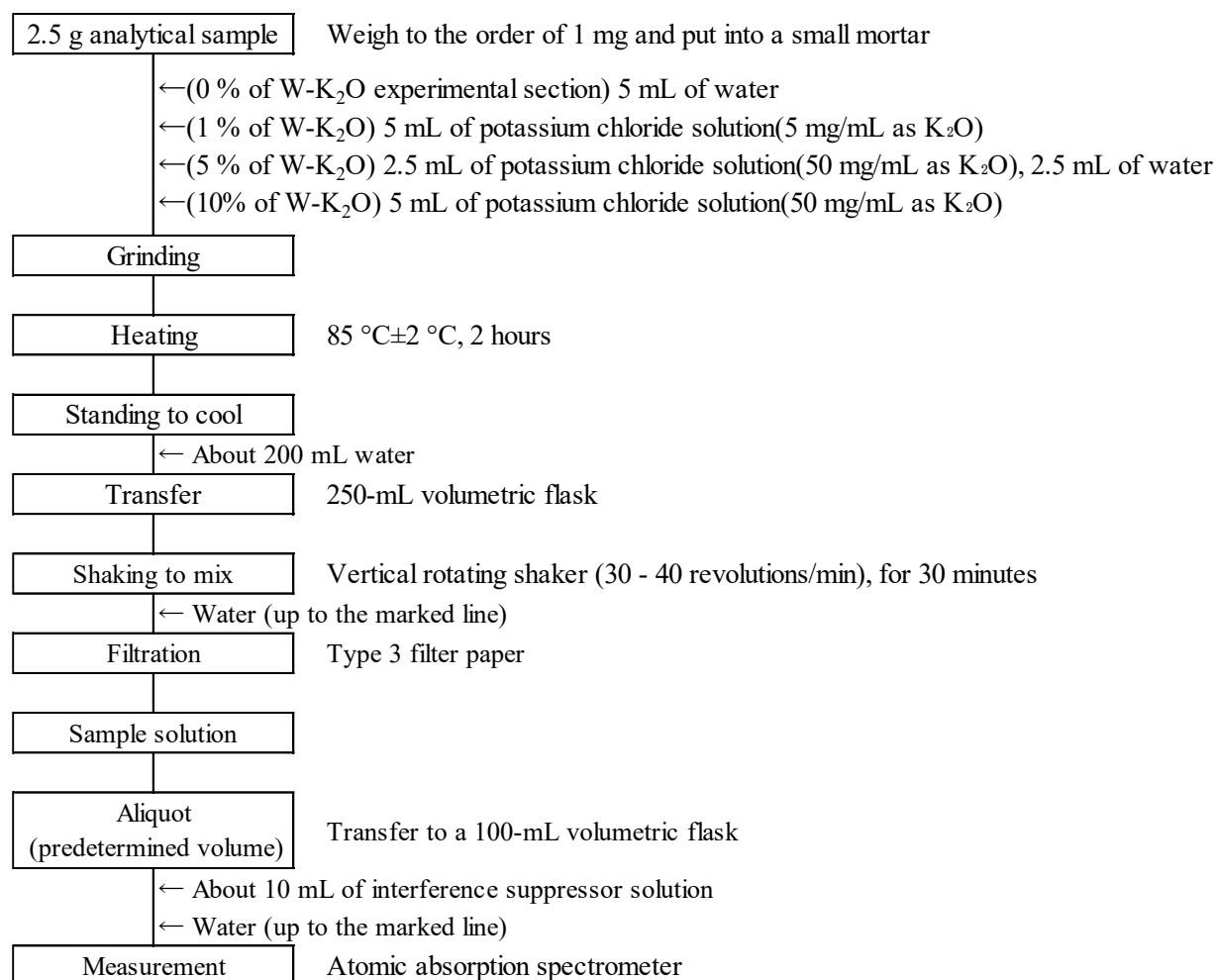
W-K₂O の回収率が低かった汚泥肥料 A について、W-K₂O は抽出溶媒が水であり、抽出操作後のろ液 pH が弱アルカリ性であった。抽出溶媒の pH を下げる(酸性にする)ことによる回収率への影響を確認するため、汚泥肥料 A に塩化カリウム溶液を W-K₂O 含有量 1 % (質量分率) となるよう添加した試料について、抽出溶媒として水又は水に塩酸を加え pH 2.5～pH 1.7 の 6 段階に調整した溶液を用い、Table 2 に従って分析した。

(4) 塩化カリウム添加量増加による汚泥肥料に残留する加里量の変化

汚泥肥料に添加した加里成分が残留しているのではないかと考え、塩化カリウムの添加量を増やすことによって、汚泥肥料に残留する加里量が飽和するのか確認するため、汚泥肥料 A に塩化カリウム溶液を W-K₂O 含有量 0 % (質量分率)～25 % (質量分率) の 7 段階の含有量となるよう添加した試料を用い、Table 2 に従って分析した。

(5) 苛酷試験

水溶性成分は製造後の様々な要因により非水溶化して使用時の分析値が製造時より低くなることもあり、その低下の程度は苛酷試験により確認することができる。実際の菌体りん酸肥料製品の流通を想定して、調製時の分析値と比較して苛酷試験により分析値が低下するか確認するため、汚泥肥料 A と塩化カリウムを混合した試料を調製し、肥料等試験法 8.8.a 苛酷試験法に従い試験を行った。濃度レベルによって調製時の分析値との差の程度が変わる可能性も考えられたことから、W-K₂O 含有量が 0 % (質量分率)～10 % (質量分率) の 4 段階の含有量となるよう汚泥肥料 A に塩化カリウムを混合して試料を調製した。なお、比較のため苛酷試験を行わず試料調製後直ちに Table 2 に従った試験も行った。前処理に苛酷試験を実施した試験操作のフローシートは Scheme 3 に示した。



Scheme 3 Flow sheet for severe test method

3. 結果及び考察

1) 汚泥肥料を用いた調製試料の W-K₂O 分析値

汚泥肥料 A, B 及び C を用いて 2. 1) の配合割合で調製した試料について W-K₂O を分析した。結果は Table 1 に示したとおり、汚泥肥料 B 又は C を用いた調製試料は設計値と分析値の差は認められなかった一方、汚泥肥料 A を用いた調製試料は、設計値に対して分析値が 2 割程度下回った。

2) 抽出操作前後での添加回収率の確認

汚泥肥料 A を用いて抽出操作前又は後(測定操作前)に W-K₂O を添加した添加回収試験について、2 種類の添加溶液及び 2 種類の抽出方法を組み合わせた 8 通りの試験を実施した。その結果は Table 3 に示したとおり W-K₂O の回収率は、抽出操作の前に W-K₂O を添加した場合は 55.7 %～60.1 %であったのに対して、抽出操作の後には 102.6 %～105.4 %であった。添加溶液の種類又は抽出に用いる機器が異なっても傾向は同じであった。このことから、W-K₂O の分析値が設計値よりも低くなる要因は測定操作ではなく、抽出操作にあると考えられた。また、抽出後のろ液について pH を測定したところ、添加溶液及び振り混ぜ方法の違いに関わらず、抽出操作の前に添加した場合の pH は 7.6、抽出操作の後に添加した場合の pH は 7.7 と弱アルカリ性であった。

Table 3 Results of additive recovery testing for W-K₂O

Additive solution	Shaker	Recovery rate ^{a)b)} (%)		pH of filtrate ^{b)}	
		Addition before extraction	Addition after extraction	Addition before extraction	Addition after extraction
Potassium chloride	Vertical rotating shaker	55.7	102.7	7.6	7.7
	Vertical reciprocating shaker	56.9	102.6	7.6	7.7
Potassium sulfate	Vertical rotating shaker	60.1	105.4	7.6	7.7
	Vertical reciprocating shaker	58.1	103.8	7.6	7.7

a) (W-K₂O analysis value) / (W-K₂O content which added to the sample) × 100b) $n=1$

3) 抽出溶媒の pH 低下による回収率の確認

汚泥肥料 A に塩化カリウム溶液を W-K₂O 含有量 1 % (質量分率) となるよう添加した試料に、水又は水に塩酸を加え pH 2.5～pH 1.7 の 6 段階に調製した抽出溶媒を用いて抽出を行い、W-K₂O を分析して得られた結果より、設計値を 100 として W-K₂O の回収率を求めた (Table 4)。抽出溶媒の pH が低くなるにつれて W-K₂O の回収率は増加し、pH 1.8 以下の場合、肥料等試験法附属書 A に示される各濃度レベルにおける真度の目標としての回収率を満たした。汚泥肥料 A に塩化カリウムを加えた場合、通常の抽出方法では抽出されず、pH を大幅に下げないと回収できないことが分かった。

Table 4 Results of additive recovery testing for W-K₂O

Solution for extraction	pH		Recovery rate ^{b)c)} (%)
	Solution for extraction	Filtrate ^{a)}	
Only water	6.1	7.5	54.2
HCl ^{d)} (1+4000) ^{e)}	2.5	6.1	68.3
HCl(1+2000)	2.3	4.8	83.5
HCl(1+1000)	1.9	3.3	94.4
HCl(1+667)	1.8	2.7	100.4
HCl(1+500)	1.7	2.4	101.2

a) Filtrate after extraction procedure

b) (W-K₂O analysis value) / (W-K₂O content which added to the sample) × 100c) $n=1$

d) Hydrochloric acid

e) Volume of (HCl+water)

4) 塩化カリウム添加量増加による汚泥肥料に残留する加里量の変化

汚泥肥料に残留する加里量を確認するため、汚泥肥料 A に塩化カリウム溶液を W-K₂O 含有量 0 % (質量分率)～25 % (質量分率) の 7 段階の含有量となるよう添加した試料について W-K₂O を分析した結果は Table 5 のとおりであった。添加量から分析値を差し引いた値を量に換算した汚泥肥料 A への加里残留量は、含有量 15 % (質量分率) で W-K₂O の抽出に用いた試料 2.5g あたり 44 mg まで上昇し、含有量 20 % (質量分率) 及び 25 % (質量分率) では低下する傾向が見られた。この結果から、今回の抽出に用いた汚泥肥料 A 2.5g あたり加里は 40 mg 程度を上限に、何らかの作用により試料の固体部分に残留すると考えられた。

Table 5 Changes in the volume of potassium left in sludge fertilizer due to increased potassium chloride addition

Additive content of potassium as K ₂ O (%) ^{a)}	Analysis value ^{a)} (W-K ₂ O)(%) ^{b)}	Recovery rate ^{c)} (%)	Residual potassium volume as K ₂ O (mg)
0	<LOQ ^{d)}	-	-
1	0.53	52.6	12
5	3.95	79.0	26
10	8.54	85.4	36
15	13.25	88.3	44
20	18.84	94.2	29
25	23.72	94.9	32

a) $n=1$

b) Mass fraction

c) (W-K₂O analysis value) / (K₂O content which added to the sample) ×100d) Under LOQ of W-K₂O: 0.08 % (Research Report of Fertilizer, **19**, 1-18 (2026))

5) 苛酷試験

汚泥肥料 A に塩化カリウムを 4 段階の含有量となるよう混合した試料について、苛酷試験を実施又は苛酷試験を実施せずに(以下、「通常試験」という)W-K₂O を分析して得られた結果は Table 6 のとおり、苛酷試験を行った試験の分析値が通常試験の分析値を下回るものはなかった。

苛酷試験は、肥料の保証成分量を決定するため、肥料製造後から使用時までの水溶性成分分析値の低下を生じさせる加熱処理等の前処理を行う方法である。今回、苛酷試験を実施しても通常試験の分析値を下回らなかったことから、W-K₂O の回収率低下は、加熱及び加圧等により分析値が低下して起きているのではなく、試料調製直後又は試験の抽出操作の際に起きていると考えられた。

Table 6 Results of severe test method

Additive content (%) ^{a)} (W-K ₂ O)	Mean value ^{b)} (%) ^{a)}	
	Severe test method	No Severe test method
0	<LOQ ^{c)}	<LOQ ^{c)}
1	0.61	0.58
5	3.88	3.82
10	8.73	8.43

a) Mass fraction

b) $n=2$ c) Under LOQ W-K₂O: 0.08 % (Research Report of Fertilizer, **19**, 1-18, (2026))

4. まとめ

一部の汚泥肥料を W-K₂O を含有する肥料と混合したときに W-K₂O の分析値が設計値よりも割合として 20 %程度低くなる事例が認められたことから、当該事例で用いた汚泥肥料に対し添加回収試験及び苛酷試験を実施することによって、W-K₂O の分析値が設計値よりも低くなる要因を確認した。

W-K₂O が低くなる要因は、苛酷試験を実施しても通常試験よりも分析値が下回らなかったことから、加熱及び

加工等による分析値低下ではないと考えられた。今回の事例では、添加回収試験において抽出操作前の添加で回収率が低かったことから、試料調製直後もしくは試験の抽出操作の際に引き起こされ、加里は汚泥肥料の固体部分に何らかの作用により一定程度を上限として残留していると考えられた。

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(2025)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2025.pdf>
- 3) 奥西茉楠, 義本将之, 八木寿治, 増井亮太, 相良麻由:アンモニア性窒素, 硝酸性窒素, <溶性加里及び水溶性加里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, 肥料研究報告, **19**, 1~18 (2026)
- 4) 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(2025)附属書 A
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2025_fuzokusho_A.pdf>

9 汚泥肥料連用圃場における PFAS の動態調査

浅尾直紀¹, 眞鍋典子², 阿部文浩¹, 佐久間健太³, 板橋 葵¹

キーワード PFAS, PFOS, PFOA, PFHxS, PFNA, 動態調査, 汚泥肥料, 試験圃場

1. はじめに

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(以下、「PFAS」という。)は1万種類以上の物質があるとされており、撥水・撥油性、熱・化学的安定性等の物性を示すものについてはその性質を利用し、撥水・撥油剤、界面活性剤、半導体用反射防止剤等の幅広い用途で使用されてきた。中でもペルフルオロオクタンスルホン酸(以下、「PFOS」という。Figure 1-1)はコーティング剤、泡消火剤、界面活性剤など¹⁾に、ペルフルオロオktan酸(以下、「PFOA」という。Figure 1-2)はふっ素樹脂の加工助剤、塗料、乳化剤など²⁾に、また、ペルフルオロヘキサンスルホン酸(以下、「PFHxS」という。Figure 1-3)は泡消火剤、金属めっき、織物、研磨剤、洗浄剤など³⁾に使用されていた有機ふっ素化合物であり、生分解をほとんど受けず環境中に長い間残存する^{4~6)}ことから、高蓄積性、長距離移動性及び人や生物への有害性を持つものとして PFOS は平成 22 年、PFOA は令和 3 年、PFHxS は令和 6 年に化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)第 2 条第 2 項に示される第一種特定化学物質として指定されており、その製造・輸入・使用が制限されている⁷⁾。加えて、令和 7 年 6 月に残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約(POPs 条約)において、新たにペルフルオロノナン酸(以下、「PFNA」という。Figure 1-4)等の長鎖ペルフルオロカルボン酸(LC-PFCA、炭素数 9~21)が廃絶対象となり、化審法においても第一種特定化学物質に指定する方針が示された⁷⁾。また、令和 2 年に厚生労働省は水道水中の⁸⁾、環境省は環境水中の⁹⁾PFOS 及び PFOA 含量の暫定基準値を 50 ng/L と設定した。下水処理場における流入水中の PFOS 及び PFOA はその工程において懸濁物や汚泥に移行することが報告^{10, 11)}されているため、汚泥肥料中には PFAS が含まれる可能性があり、汚泥肥料を施肥した場合、汚泥肥料由来の PFAS が土壌中に移行するおそれがあると考えられる。

そこで、これまで FAMIC で行ってきた「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(以下、「連用試験」という。)¹²⁾」で採取した試験土壌を分析し、経時的な変動について確認を行ったので、概要を報告する。なお、以下本報では、PFOS, PFOA, PFHxS 及び PFNA の総称として「PFAS」とする。

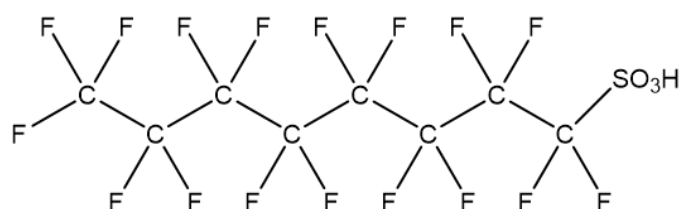


Figure 1-1 Structural formula of PFOS

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:名古屋センター)

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:仙台センター)

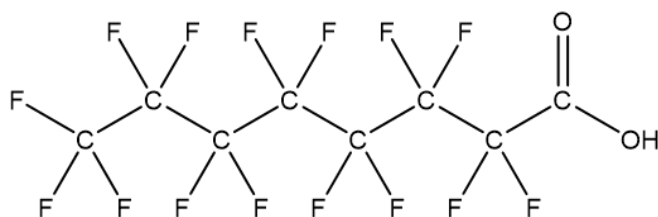


Figure 1-2 Structural formula of PFOA

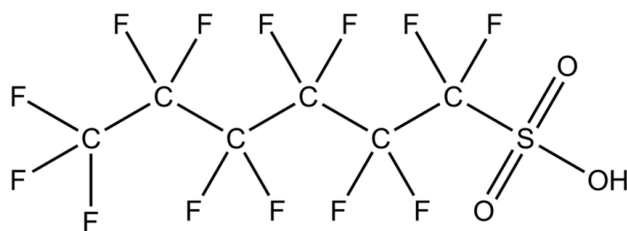


Figure 1-3 Structural formula of PFHxS

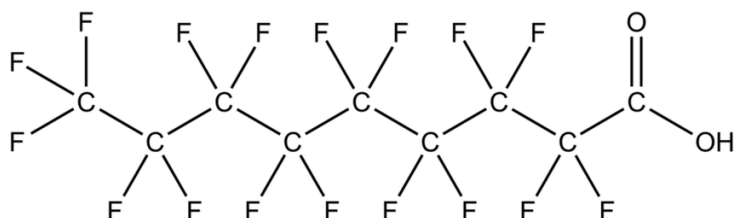


Figure 1-4 Structural formula of PFNA

2. 材料及び方法

1) 試料等

(1) 土壌

当センターが所有する岩槻圃場(埼玉県さいたま市)(以下、「当該圃場」という。)では、汚泥肥料の連用試験として平成 21 年夏から年 2 回、作付けを実施している。当該圃場における平成 21 年夏作～令和 5 年冬作(1 年目夏作～15 年目冬作)の各年 2 回の収穫後の土壌を試験に用いた。汚泥肥料を施用している試験区(以下、「汚泥区」という。)から採取した土壌を「汚泥区土壌」、汚泥肥料を施用していない試験区(以下、「対象区」という。)から採取した土壌を「対照区土壌」として目開き 2 mm のふるいを通過したものの一部を乳鉢で粉砕し、目開き 500 μm の網ふるいを通過したものを試料として使用した。なお、当該圃場の試験区土壌は黒ボク土である。また、当該試験区(汚泥区及び対象区)は、平成 21 年度の連用試験開始以前(平成 16 年及び平成 18 年)に汚泥肥料の施肥歴がある。

(2) 肥料

連用試験に使用した汚泥肥料は 2 種類あり、10 年目夏作までの肥料 1 と 10 年目冬作以降の肥料 2 である。肥料 1 は肥料 2 と比較し、PFOS 濃度及び PFOA 濃度が 10 倍程度、PFNA 濃度は 2.5 倍程度高かった。各肥料の PFAS 濃度を Table 1 に示した。

各肥料の PFAS 濃度は白井らの方法¹³⁾に従い分析した。検出下限は PFOS:0.2 $\mu\text{g/kg}$, PFOA:0.2 $\mu\text{g/kg}$,

PFHxS:0.3 µg/kg, PFNA:0.3 µg/kg とした。なお, PFHxS の内標準物質は, 眞鍋らの報告¹⁴⁾を参考に ¹³C₃-PFHxS を用いた。

Table 1 Concentration of PFAS in the sludge fertilizer used in the continuous application test

Abbreviation	Fertilizer 1	Fertilizer 2
PFOS (µg/kg)	18.52	1.71
PFOA (µg/kg)	26.13	2.65
PFHxS (µg/kg)	N.D. ^{a)}	N.D. ^{a)}
PFNA (µg/kg)	3.46	1.36

a) Less than minimum limit of detection (< 0.3 µg/kg)

2) 装置及び器具

- (1) 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計 (LC-MS/MS): SHIMADZU LCMS-8045
 分離用カラム: GL-Sciences InterSustainC18 HP (内径 2.1 mm, 長さ 150 mm, 粒径 3 µm)
 ガードカラム: GL-Sciences Guard Column for UHPLC InertSustain C18
 (内径 3.0 mm, 長さ 10 mm, 粒径 3 µm)
 ディレイカラム: GL-Sciences Delay Column for PFAS (内径 3.0 mm, 長さ 10 mm)
- (2) 超音波発生器: Yamato 8510
- (3) 遠心分離機: KUBOTA テーブルトップ遠心機 4000
- (4) 超遠心分離機: AS ONE MCD-2000
- (5) 弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラム: GL-Sciences InertSep MA-2 500 mg/6 mL
- (6) グラファイトカーボンカートリッジカラム: GL-Sciences InertSep Slim GC 400 mg
- (7) マニホールド: GL-Sciences, WATERS (アルファベット順)
- (8) 濃縮器具: GL-Sciences 窒素吹き付け分岐ユニット
- (9) 試験管ミキサー: AS ONE 試験管ミキサーTRIO TM-2N
- (10) 目盛付きガラス試験管: GL-Sciences GL-SPE 濃縮管 0.5 mL&1.0 mL メス/7 mL
- (11) 標準液保存用ねじ口容器: Labcon ポリプロピレン製遠沈管 15 mL メタルフリータイプ
- (12) LC 用バイアル: WATERS ポリプロピレン製バイアル (300 µL), セブタムレスポリエチレン製ねじ口キャップ
- (13) ポリプロピレン製ねじ口遠心沈殿管, ポリプロピレン製ねじ口試験管: GL-Sciences DigiTUBEs 50 mL, GL-Sciences DigiTUBEs 15 mL
- (14) ポリプロピレン製共栓遠心沈殿管: トレフ 1.5 mL マイクロチューブスタンダード ナチュラル
- (15) パスツールピペット: Fisher Scientific ほうけい酸ガラス製パスツールピペット (146 mm)
- (16) メンブレンフィルター: Agilent プレミアムシリンジフィルター (ナイロン, 直径 15 mm, 孔径 0.2 µm)
- (17) 超遠心粉碎機: Retsch ZM 200

3) 試薬

- (1) 水: 超純水製造装置 (MILLIPORE 製 Milli-Q Integral 5) を用いて精製した超純水 (比抵抗値 18 MΩcm 以上) を使用した。JIS K 0557 に規定する A4 の水

- (2) メタノール：残留農薬・PCB 試験用(5000 倍濃縮)(富士フイルム和光純薬)
- (3) メタノール(器具洗浄用)：試薬特級(富士フイルム和光純薬)
- (4) アセトニトリル(溶離液用)：LC-MS 用(富士フイルム和光純薬)
- (5) アンモニア水：試薬特級(濃度(NH₃)質量分率 28 %)(富士フイルム和光純薬)
- (6) ぎ酸：特級(濃度(HCOOH)質量分率 98 %以上)(富士フイルム和光純薬)
- (7) 酢酸アンモニウム溶液(1 mol/L)：高速液体クロマトグラフ用(富士フイルム和光純薬)
- (8) 酢酸アンモニウム溶液(10 mmol/L)：酢酸アンモニウム溶液(1 mol/L)を水で 100 倍に希釈した。
- (9) PFAS 標準液(2000 ng/mL)：PFAC-MXC (PFAS 21 物質, Native PFAS Stock Solution 1.2 mL)(WELLINGTON)
- (10) PFAS 標準液(200 ng/mL)：PFAS 標準液(2000 ng/mL)1 mL を 10 mL 全量フラスコにとり、標線までメタノールを加えて PFAS 標準液(200 ng/mL)を調製した。
- (11) PFAS 標準液(100 ng/mL), (10 ng/mL) 及び(1 ng/mL)：PFAS 標準液(200 ng/mL)5 mL を 10 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加えて PFAS 標準液(100 ng/mL)を調製した。PFAS 標準液(100 ng/mL)1 mL を 10 mL 全量フラスコにとり、標線までメタノール-水(1+1)を加えて PFAS 標準液(10 ng/mL)を調製した。PFAS 標準液(10 ng/mL)1 mL を 10 mL 全量フラスコにとり、標線までメタノール-水(1+1)を加えて PFAS 標準液(1 ng/mL)を調製した。
- (12) ¹³C₈-PFOS 内標準液(50 µg/mL)：M8PFOS (Sodium perfluoro-1-[¹³C₈]-octanesulfonate 1.2 mL)(WELLINGTON)
- (13) ¹³C₈-PFOA 内標準液(50 µg/mL)：M8PFOA (Perfluoro-1-[¹³C₈]-octanic acid 1.2 mL)(WELLINGTON)
- (14) ¹³C₃-PFHxS 内標準液(50 µg/mL)：M3PFHxS (Sodium perfluoro-1-[1,2,3-¹³C₃]-hexanesulfonate 1.2 mL)(WELLINGTON)
- (15) ¹³C₈-PFOS 内標準液(1 µg/mL), ¹³C₈-PFOA 内標準液(1 µg/mL) 及び ¹³C₃-PFHxS 内標準液(1 µg/mL)：¹³C₈-PFOS 内標準液(50 µg/mL)1 mL, ¹³C₈-PFOA 内標準液(50 µg/mL)1 mL, 及び ¹³C₃-PFHxS 内標準液(50 µg/mL)1 mL をそれぞれ 50 mL 全量フラスコにとり、標線までメタノールを加えて ¹³C₈-PFOS 内標準液(1 µg/mL), ¹³C₈-PFOA 内標準液(1 µg/mL) 及び ¹³C₃-PFHxS 内標準液(1 µg/mL)を調製した。
- (16) ¹³C-混合内標準液(200 ng/mL)：¹³C₈-PFOS 内標準液(1 µg/mL)10 mL, ¹³C₈-PFOA 内標準液(1 µg/mL)10 mL 及び ¹³C₃-PFHxS 内標準液(1 µg/mL)10 mL を 50 mL 全量フラスコにとり混合し、標線までメタノールを加えて ¹³C-混合内標準液(200 ng/mL)を調製した。
- (17) ¹³C-混合内標準液(20 ng/mL)：¹³C-混合内標準液(200 ng/mL)2.5 mL を 25 mL 全量フラスコにとり、標線までメタノール-水(1+1)を加えて混合内標準液(20 ng/mL)を調製した。
- (18) 検量線用混合標準液(0.1 ng/mL～50 ng/mL)：PFAS 標準液(100 ng/mL)1 mL, 2 mL 及び 5 mL を 10 mL 全量フラスコに段階的にとり、¹³C-混合内標準液(20 ng/mL)1 mL をそれぞれ添加し、標線までメタノール-水(1+1)を加えた。PFAS 標準液(10 ng/mL)1 mL, 2 mL 及び 5 mL を 10 mL 全量フラスコに段階的にとり、¹³C-混合内標準液(20 ng/mL)1 mL を添加し、標線までメタノール-水(1+1)を加えた。PFAS 標準液(1 ng/mL)1 mL, 2 mL 及び 5 mL を 10 mL 全量フラスコに段階的にとり、¹³C-混合内標準液(20 ng/mL)1 mL をそれぞれ添加し、標線までメタノール-水(1+1)を加えた。最終的に段階的に 9 濃度調製し、分析に使用した。
- (19) 分析試料添加用 ¹³C-混合内標準液(20 ng/mL)：¹³C-混合内標準液(200 ng/mL)10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線までメタノールを加えて分析試料添加用 ¹³C-混合内標準液(20 ng/mL)を調製

した。

4) 測定方法

汚泥区土壌及び対照区土壌について、環境省が公表している「土壌中の PFOS, PFOA 及び PFHxS の暫定測定方法について¹⁵⁾」を参考にして、アンモニア水-メタノール(1+100)を用いた抽出方法を採用した。それ以外の操作については肥料等試験法¹⁶⁾に従い PFOS 及び PFOA の分析を行った。また、PFHxS 及び PFNA についても、同様の分析方法による測定が可能であることが報告¹³⁾されているため、同様に分析した。なお、検出下限は PFOS:0.2 µg/kg, PFOA:0.2 µg/kg, PFHxS:0.3 µg/kg, PFNA:0.3 µg/kg とした。また、PFHxS の内標準物質は、眞鍋らの報告¹⁴⁾を参考に ¹³C₃-PFHxS を用いた。

(1) 抽出

50 mL ねじ口遠心沈殿管 (A) に分析試料 2 g を 1 mg の桁まではかりとり、分析試料添加用 ¹³C-混合内標準液 (20 ng/mL) 1 mL を加えた。(※) アンモニア水-メタノール (1+100) を 15 mL 加えて攪拌し、超音波発生器を用いて 20 分間超音波処理した。その後、遠心力約 1700×g で約 5 分間遠心分離し、上澄み液を 50 mL ねじ口試験管 (B) に移した。さらに、(※) 以下の操作を 2 回繰返し、上澄み液を 50 mL ねじ口試験管 (B) に合わせた。ぎ酸 0.4 mL を加えた後、ねじ口試験管 (B) 50 mL の目盛までメタノールを加えて抽出液とした。

(2) クリーンアップ

弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムを予めアンモニア水-メタノール (1+100) 約 5 mL、メタノール約 5 mL 及びメタノール-水 (1+1) 約 5 mL で順次洗浄した。また、グラファイトカーボンカートリッジカラムを予めメタノール約 5 mL で洗浄した。

抽出液の一部をメンブレンフィルターでろ過し、得られたろ液 5 mL を 15 mL ねじ口試験管にとり、水 5 mL を加えて振り混ぜ、弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムに負荷し、液面が充填剤の上端に達するまで流出させた。15 mL ねじ口試験管をメタノール-水 (1+1) 約 5 mL で 1 回及びメタノール約 5 mL で 2 回洗浄し、順次洗液を同じカラムに負荷し、液面が充填剤の上端に達するまで流出させた。グラファイトカーボンカートリッジカラムを弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムの下に連結し、アンモニア水-メタノール (1+100) 2 mL を加え、充填剤の上端に達するまで流出させた。目盛付き試験管をカートリッジカラムの下に置き、アンモニア水-メタノール (1+100) 4 mL をカートリッジカラムに加えて PFOS, PFOA, PFHxS, PFNA 及びそれらの内標準物質を溶出させた。窒素ガスを溶出液に穏やかに吹き付け、0.5 mL の目盛まで濃縮し、水約 0.4 mL を加え、試験管ミキサーで振り混ぜ、さらに 1 mL の目盛まで水を加え、試験管ミキサーで振り混ぜ、ポリプロピレン製共栓遠心沈殿管 1.5 mL に入れた。遠心力 10 000×g で約 5 分間遠心分離し、上澄み液を試料溶液とした。

(3) 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計による測定

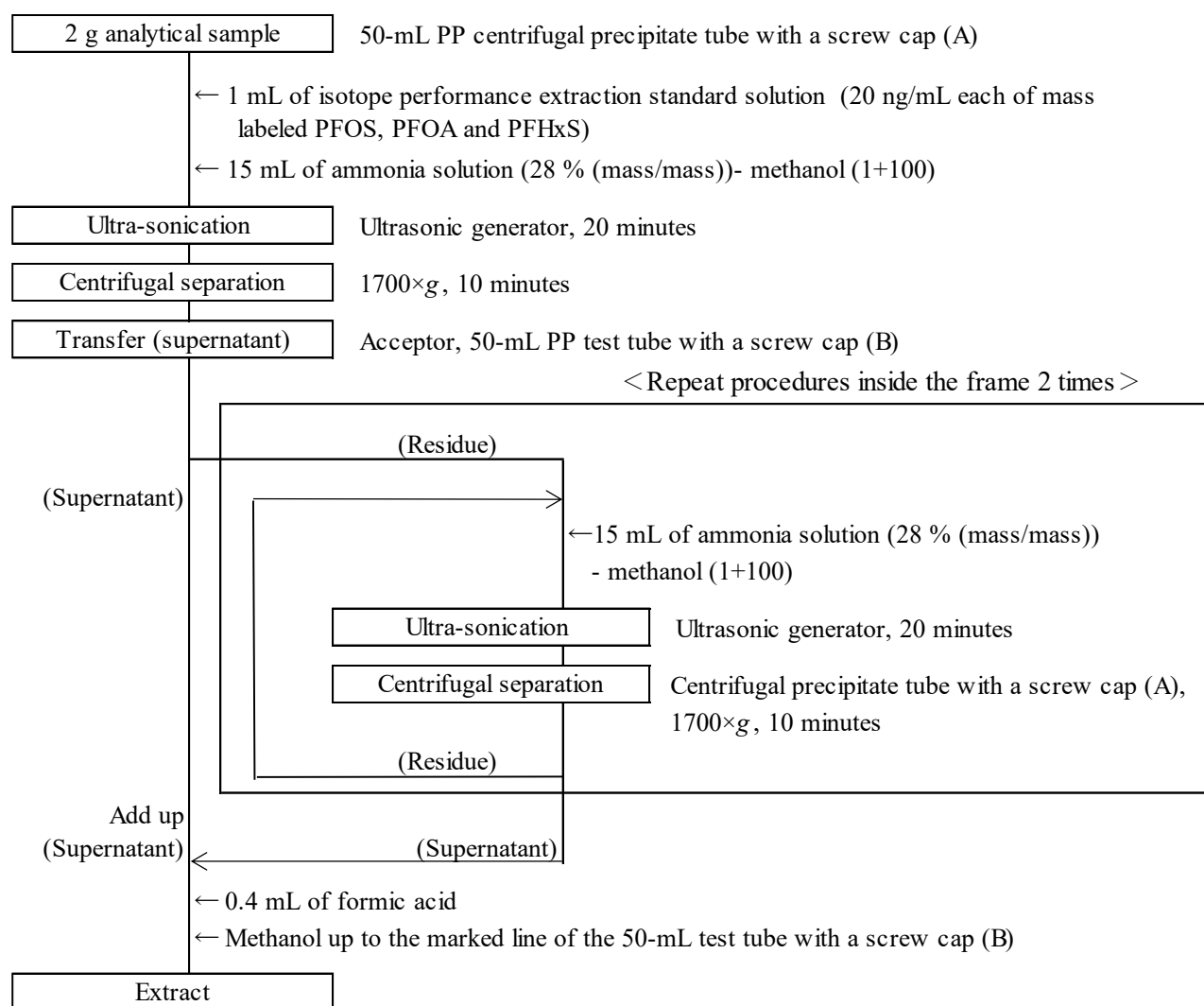
各検量線用混合標準液及び試料溶液を LC-MS/MS に注入し、Table 2-1 の測定条件に従って測定した。なお、分析した PFAS 4 物質 (Table 2-2) のうち、PFOS, PFOA, PFHxS は各内標準物質を、PFNA は ¹³C₈-PFOA を内標準物質として使用した。選択反応検出 (MRM) クロマトグラムを記録し、定量用イオンのピーク面積を求めた。各 PFAS と内標準物質のピーク面積比を算出し、検量線用混合標準液の濃度との重み付け (1/x²) 検量線を作成して試料溶液中の各 PFAS の濃度 (ng/mL) を求め、土壌中の各 PFAS の濃度 (µg/kg) を算出した。なお、参考のため分析法の概要を Scheme 1-1 及び Scheme 1-2 に示した。

Table 2-1 Operating conditions of LC-MS/MS

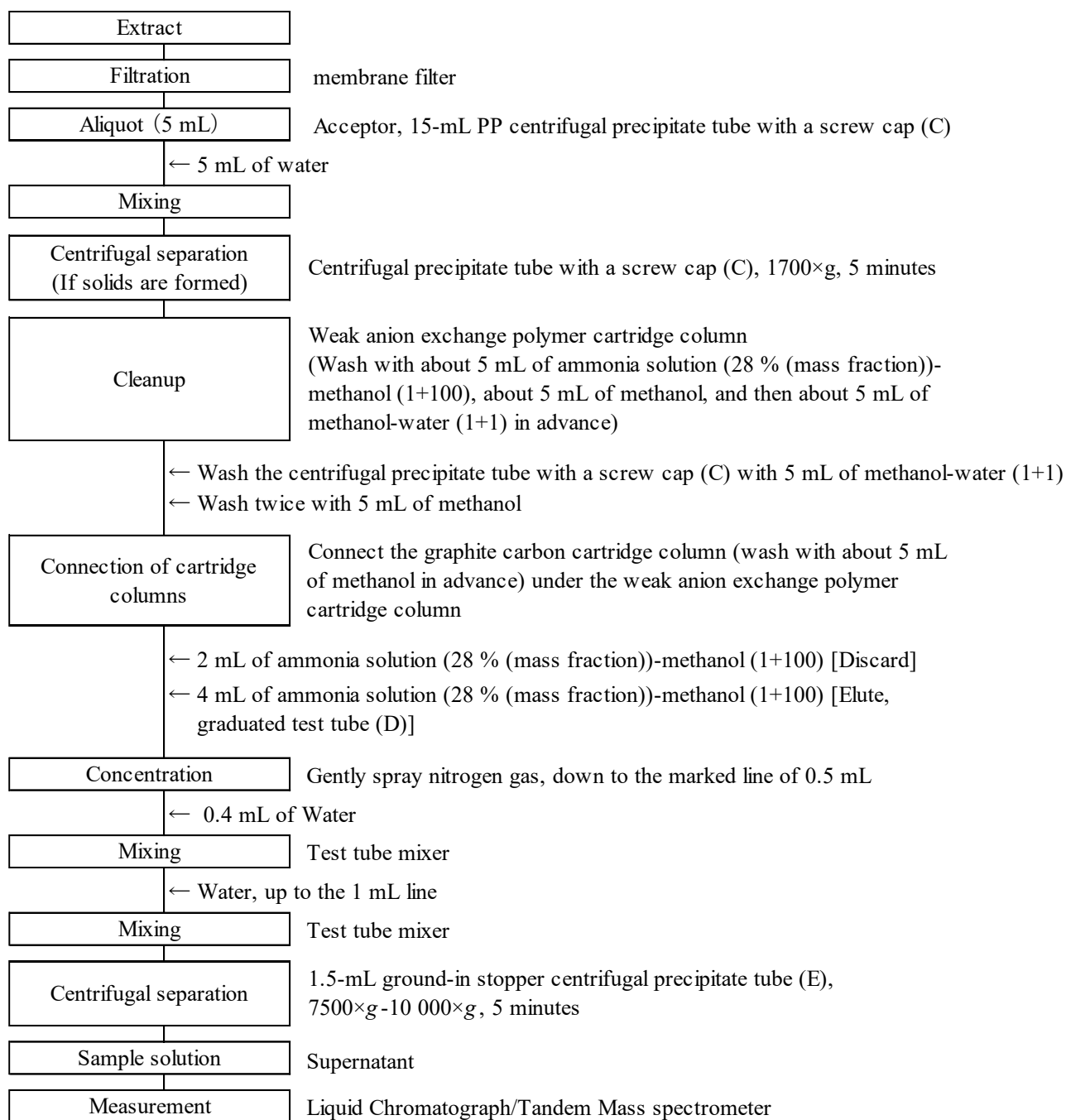
[LC conditions] SHIMADZU Nexera Series						
Delay Column: Delay Column for PFAS (3.0 mm I.D., 10 mm L)						
Guard Column: InertSustain C18 (3.0 mm I.D., 10 mm L, 3 µm)						
Column: InertSustain C18 HP (2.1 mm I.D., 150 mm L, 3 µm)						
Mobile phase: A; 10 mmol/L ammonium acetate solution B; Acetonitrile						
Gradient program: 0 min (20 %B) → 2 min (20 %B) → 15 min (100 %B) → 15.1 min (20 %B) → 20 min (20 %B)						
Flow rate: 0.3 mL/min						
Column temperature: 40 °C						
Injection volume: 5 µL						
[MS conditions] SHIMADZU LCMS-8045						
Ionization: Electrospray ionization (ESI)						
Mode: Negative						
Probe voltage: -1 kV						
DL temperature: 200 °C						
Heat block temperature: 300 °C						
Interface temperature: 300 °C						
Nebulizing gas flow: 3.0 L/min						
Drying gas flow: 5.0 L/min						
Heating gas flow: 15.0 L/min						

Table 2-2 MRM parameters for detection of PFAS

Abbreviation	For determination			For validation		
	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision Energy (eV)	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision Energy (eV)
PFHxS	399.0	80.0	48.0	399.0	99.0	35.0
¹³ C ₃ -PFHxS	402.0	80.0	40.0	402.0	99.0	34.0
PFOS	498.8	80.0	51.0	498.8	98.9	46.0
¹³ C ₈ -PFOS	506.8	80.0	51.0	506.8	99.0	45.0
PFOA	413.0	169.0	18.0	412.8	369.0	10.0
¹³ C ₈ -PFOA	420.9	172.0	17.0	421.1	376.0	11.0
PFNA	463.0	419.0	11.0	463.0	219.0	16.0



Scheme 1-1 Flow sheet for PFAS in soil (Extraction procedure)



Scheme 1-2 Flow sheet for PFAS in soil (Cleanup and measurement procedures)

3. 結果及び考察

1 年目夏作～15 年目冬作の試験土壌中の PFAS 濃度を Table 3 及び Figure 2-1～2-3 に、汚泥区における汚泥肥料の各作付け時の施肥量を Table 4 に示した。なお、当該試験土壌は汚泥区に対し、試験開始前に汚泥肥料を大量施肥した実績があり、初年度の土壌からも PFAS が検出された(周辺土壌はいずれの PFAS においても N.D.)。また、汚泥区において肥料 1 を施肥していた 1 年目夏作から 10 年目夏作までの経過月(次の作付けまでの間隔は 6 ヶ月とした)における各土壌中の PFAS 濃度及び肥料 2 を施肥していた 10 年目冬作から 15 年目冬作までの経過月における各土壌中の PFAS 濃度の線形単回帰分析を行った結果を Table 5 に示した。

Table 3 のとおり、PFOS、PFOA 及び PFNA は、汚泥区土壌の方が、対照区土壌よりも濃度が高い傾向が見られた。なお、今回測定した PFOA、PFOS、PFHxS、PFNA の 4 物質のうち、PFHxS については連用試験の供試肥料及び土壌ともに検出されなかった。

1 年目夏作の土壌中の濃度を 100 とした場合、連用試験開始以降、対照区土壌中の PFOS 濃度は 100～34、PFNA 濃度は 142～67 であったのに対し、PFOA 濃度は 100～16 と年間変動が大きかった。

PFOS、PFOA 及び PFNA を比較的高濃度含有する(測定した各土壌中の PFAS 濃度より高く、1 年目夏作の汚泥区土壌中の各 PFAS 濃度に対して PFOS:4.8 倍、PFOA:4.4 倍及び PFNA:2.1 倍)肥料 1 を施肥していた 10 年目夏作まで、汚泥区土壌中の PFOS 濃度及び PFNA 濃度は上昇傾向にあった(PFOS: $p=2.0 \times 10^{-5}$, PFNA: $p=1.2 \times 10^{-2}$) が、PFAS 濃度が比較的低い(測定した各土壌中の PFAS 濃度より低い)肥料 2 に切り替わった 10 年目冬作以降、汚泥区土壌中の PFOS 濃度及び PFOA 濃度は下降傾向を示した(PFOS: $p=1.9 \times 10^{-2}$, PFOA: $p=3.3 \times 10^{-2}$)。このことから、今回の試験条件下において、土壌中の PFAS 濃度は、PFAS を含有する汚泥肥料の施用の影響を受けること、汚泥肥料中の PFAS 濃度が比較的低い場合には、汚泥肥料の施用により、土壌中の PFAS 濃度は上昇しないことが示された。

Table 3 Changes in PFAS concentrations in soil during Long-term testing

		PFOS (µg/kg)		PFOA (µg/kg)		PFHxS (µg/kg)		PFNA (µg/kg)	
		SP ^{a)}	CP ^{b)}	SP	CP	SP	CP	SP	CP
1st	summer	3.87 (100) ^{c)}	4.62 (100)	5.99 (100)	5.45 (100)	N.D. ^{d)}	N.D.	1.67 (100)	1.39 (100)
1st	winter	2.47 (64)	2.26 (49)	3.34 (56)	3.83 (70)	N.D.	N.D.	1.37 (82)	1.45 (104)
2nd	summer	2.25 (58)	1.56 (34)	3.76 (63)	2.66 (49)	N.D.	N.D.	1.41 (84)	1.29 (93)
2nd	winter	2.35 (61)	2.13 (46)	2.99 (50)	2.57 (47)	N.D.	N.D.	1.20 (72)	0.93 (67)
3rd	summer	2.35 (61)	2.44 (53)	4.95 (83)	3.47 (64)	N.D.	N.D.	1.36 (82)	1.05 (76)
3rd	winter	2.60 (67)	2.02 (44)	4.07 (68)	4.48 (82)	N.D.	N.D.	1.21 (73)	1.38 (100)
4th	summer	3.49 (90)	2.44 (53)	4.12 (69)	3.75 (69)	N.D.	N.D.	1.74 (104)	1.48 (107)
4th	winter	3.52 (91)	2.89 (63)	4.49 (75)	3.66 (67)	N.D.	N.D.	1.80 (108)	1.59 (115)
5th	summer	3.49 (90)	2.51 (54)	3.61 (60)	4.61 (85)	N.D.	N.D.	1.65 (99)	1.97 (142)
5th	winter	3.47 (90)	2.43 (52)	4.24 (71)	3.01 (55)	N.D.	N.D.	1.55 (93)	1.38 (100)
6th	summer	4.35 (112)	2.67 (58)	8.57 (143)	4.80 (88)	N.D.	N.D.	2.26 (135)	1.55 (111)
6th	winter	3.38 (87)	2.52 (54)	3.14 (52)	2.81 (52)	N.D.	N.D.	1.43 (86)	1.33 (96)
7th	summer	4.11 (106)	2.37 (51)	3.97 (66)	2.50 (46)	N.D.	N.D.	2.05 (123)	1.54 (111)
7th	winter	3.72 (96)	2.22 (48)	3.18 (53)	2.08 (38)	N.D.	N.D.	1.39 (84)	1.24 (89)
8th	summer	4.88 (126)	2.41 (52)	3.95 (66)	2.15 (40)	N.D.	N.D.	1.85 (111)	1.29 (93)
8th	winter	4.84 (125)	2.25 (49)	3.61 (60)	2.23 (41)	N.D.	N.D.	1.59 (95)	1.20 (86)
9th	summer	7.04 (182)	2.84 (61)	9.22 (154)	2.42 (44)	N.D.	N.D.	2.62 (157)	1.39 (100)
9th	winter	5.12 (132)	2.68 (58)	3.15 (53)	1.87 (34)	N.D.	N.D.	1.55 (93)	1.22 (88)
10th	summer	7.81 (202)	2.40 (52)	6.85 (114)	2.33 (43)	N.D.	N.D.	2.37 (142)	1.22 (88)
10th	winter ^{e)}	6.92 (179)	2.57 (56)	5.23 (87)	1.61 (30)	N.D.	N.D.	2.55 (153)	1.25 (90)
11th	summer	6.80 (176)	2.65 (57)	7.08 (118)	2.05 (38)	N.D.	N.D.	2.58 (155)	1.36 (98)
11th	winter	7.11 (184)	2.42 (52)	3.83 (64)	2.16 (40)	N.D.	N.D.	2.88 (173)	1.26 (91)
12th	summer	6.11 (158)	2.25 (49)	6.22 (104)	2.06 (38)	N.D.	N.D.	2.21 (133)	1.34 (96)
12th	winter	7.04 (182)	2.14 (46)	5.24 (87)	1.49 (27)	N.D.	N.D.	2.70 (162)	1.29 (93)
13th	summer	6.64 (172)	2.18 (47)	4.96 (83)	1.57 (29)	N.D.	N.D.	2.53 (152)	1.26 (91)
13th	winter	6.65 (172)	2.44 (53)	4.69 (78)	1.47 (27)	N.D.	N.D.	2.39 (143)	1.30 (94)
14th	summer	6.77 (175)	2.34 (51)	4.11 (68)	1.62 (30)	N.D.	N.D.	2.46 (147)	1.43 (103)
14th	winter	5.41 (140)	1.69 (36)	3.30 (55)	0.84 (16)	N.D.	N.D.	1.87 (112)	0.94 (68)
15th	summer	6.29 (163)	2.10 (46)	4.35 (73)	1.14 (21)	N.D.	N.D.	2.56 (154)	1.12 (81)
15th	winter	5.37 (139)	2.32 (50)	3.97 (66)	1.00 (18)	N.D.	N.D.	2.21 (133)	0.98 (71)

a) Sludge fertilizer plot

b) Control plot

c) Percentage relative to the concentration of the first-year summer (set at 100)

d) Less than minimum limit of detection (< 0.3 µg/kg)

e) Change the test fertilizer from this point on

Table 4 Amount of sludge fertilizer applied to the sludge plot in Long-term testing

Year	Season	Types of fertilizer	Amounts (kg/10 a)	Year	Season	Types of fertilizer	Amounts (kg/10 a)
1st	Summer	Fertilizer 1	332	10th	Winter	Fertilizer 2	500
1st	Winter	Fertilizer 1	302	11th	Summer	Fertilizer 2	500
2nd	Summer	Fertilizer 1	227	11th	Winter	Fertilizer 2	500
2nd	Winter	Fertilizer 1	181	12th	Summer	Fertilizer 2	750
3rd	Summer	Fertilizer 1	227	12th	Winter	Fertilizer 2	750
3rd	Winter	Fertilizer 1	483	13th	Summer	Fertilizer 2	750
4th	Summer	Fertilizer 1	500	13th	Winter	Fertilizer 2	750
4th	Winter	Fertilizer 1	500	14th	Summer	Fertilizer 2	750
5th	Summer	Fertilizer 1	500	14th	Winter	Fertilizer 2	750
5th	Winter	Fertilizer 1	500	15th	Summer	Fertilizer 2	750
6th	Summer	Fertilizer 1	500	15th	Winter	Fertilizer 2	750
6th	Winter	Fertilizer 1	500				
7th	Summer	Fertilizer 1	500				
7th	Winter	Fertilizer 1	500				
8th	Summer	Fertilizer 1	500				
8th	Winter	Fertilizer 1	500				
9th	Summer	Fertilizer 1	500				
9th	Winter	Fertilizer 1	500				
10th	Summer	Fertilizer 1	500				

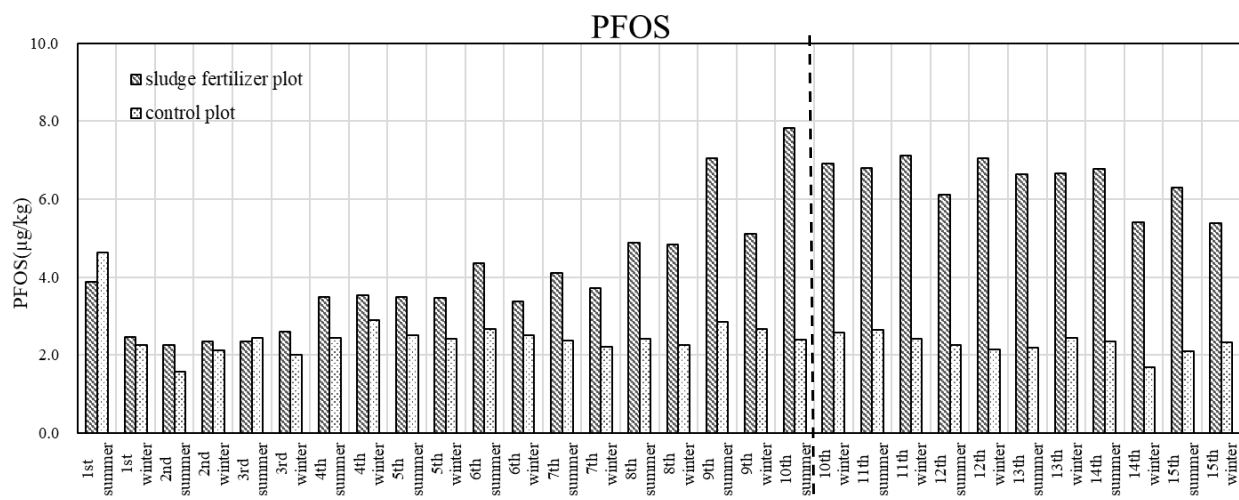


Figure 2-1 Changes in PFOS concentrations in test soil during Long-term testing

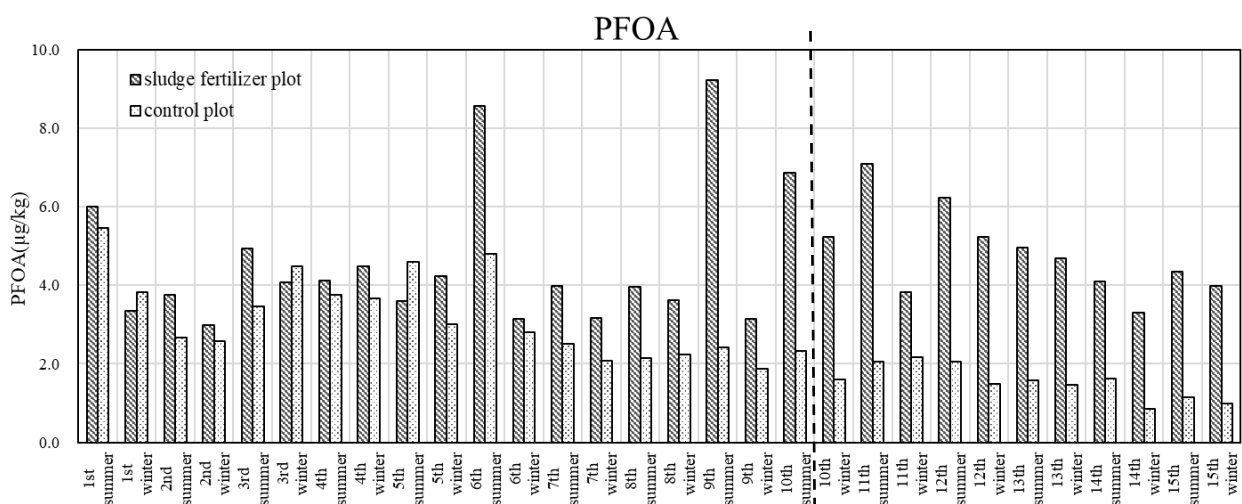


Figure 2-2 Changes in PFOA concentrations in test soil during Long-term testing

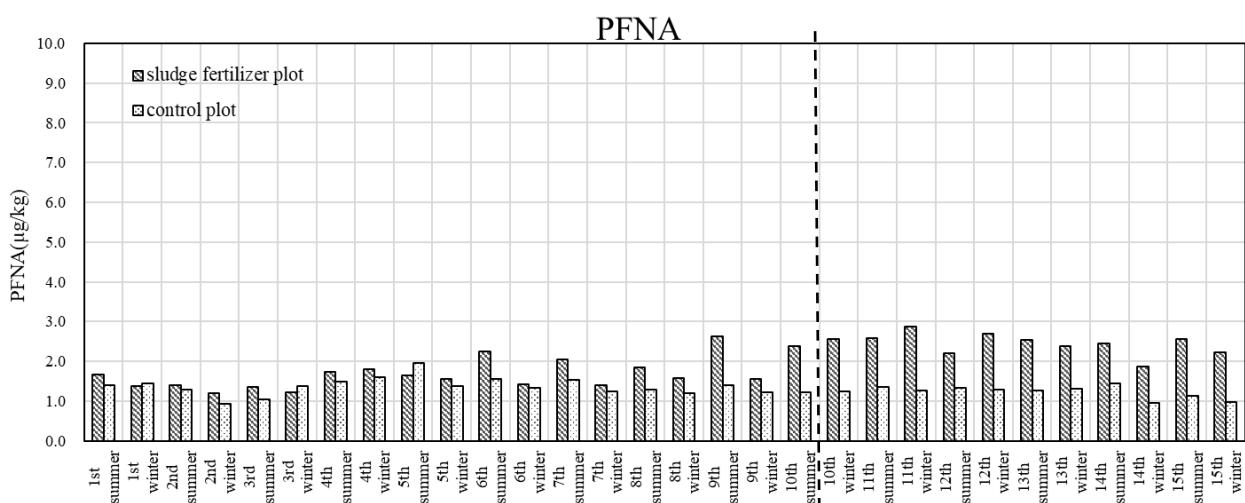


Figure 2-3 Changes in PFNA concentrations in test soil during Long-term testing

Table 5 Results of linear simple regression analysis of PFAS concentrations in soil from the sludge fertilizer plot during Long-term testing

Abbreviation	Period	Linear Simple Regression Analysis ^{a)}	
		Slope	P-value
PFOS	1st summer ~ 10th summer	0.0365 ^{b)}	2.0×10 ⁻⁵
	10th winter ~ 15th winter	-0.0211 ^{b)}	1.9×10 ⁻²
PFOA	1st summer ~ 10th summer	0.0121	3.5×10 ⁻¹
	10th winter ~ 15th winter	-0.0357 ^{b)}	3.3×10 ⁻²
PFNA	1st summer ~ 10th summer	0.0066 ^{b)}	1.2×10 ⁻²
	10th winter ~ 15th winter	-0.0070	1.1×10 ⁻¹

a) Calculated using one-way analysis of variance

b) Shows a significant upward or downward trend at the 5% two-sided significance level

4. まとめ

これまで FAMIC で行ってきた「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」を実施している圃場の試験土壌中の PFAS を測定した結果，PFAS を含有する汚泥肥料の施用により，汚泥肥料を施用していない土壌に比べて土壌中の PFAS 濃度が高くなる傾向があることが分かった．また，今回の試験条件下で測定した PFAS において，土壌中の PFAS 濃度は，PFAS を含有する汚泥肥料の施用の影響を受けること，汚泥肥料中の PFAS 濃度が比較的低い場合（本試験においては土壌中の PFAS 濃度よりも低いという条件）には，汚泥肥料の施用により，土壌中の PFAS 濃度は上昇（濃縮）しなかったことが示された．

文 献

- 1) 環境省環境再生・資源循環局廃棄物規制課：PFOS 及び PFOA 含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項，令和 4 年 9 月，p.2（2022）
< <https://www.env.go.jp/content/000078040.pdf> >
- 2) 独立行政法人製品評価技術基盤機構，経済産業省製造産業局化学物質課，厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課化学物質安全対策室：製品含有化学物質のリスク評価，ペルフルオロオクタン酸，平成元年 9 月，p.7~9（1989）
< https://www.nite.go.jp/chem/risk/products_risk-PFOA_jp_full.pdf >
- 3) 製品含有化学物質のリスク評価ペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS) 及びその塩
< <https://www.mhlw.go.jp/content/11120000/001038302.pdf> >
- 4) 環境省環境保険部リスク評価室：化学物質の環境リスク評価 第 6 巻，[18]ペルフルオロオクタン酸及びその塩，平成 20 年 5 月（2008）
< <https://www.env.go.jp/chemi/report/h19-03/pdf/chpt1/1-2-2-19.pdf> >
- 5) 環境省環境保険部リスク評価室：化学物質の環境リスク評価 第 6 巻，[19]ペルフルオロオクタンスルホン酸及びその塩，平成 20 年 5 月（2008）
< <https://www.mhlw.go.jp/content/11120000/001038302.pdf> >
- 6) 令和 5 年度第 9 回薬事・食品衛生審議会薬事分科会化学物質安全対策部会化学物質調査会令和 5 年

度化学物質審議会第 3 回安全対策部会第 241 回中央環境審議会環境保健部会化学物質審査小委員会【第一部】配付資料,【参考資料 1-1】PFOA 若しくはその異性体又はこれらの塩及び PFOA 関連物質等の有害性の概要

< <https://www.mhlw.go.jp/content/11120000/001190748.pdf> >

7) 経済産業省:第一種特定化学物質一覧

<https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/about/class1specified_chemicals_list_20250218r.pdf>

8) 厚生労働省:水質基準に関する省令の一部改正等について(施行通知)各都道府県,市,特別区 宛て
<<https://www.mhlw.go.jp/content/10900000/000615688.pdf>>

9) 環境省:水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行について(通知)

<<https://www.env.go.jp/press/files/jp/113982.pdf>>

10) 野添宗裕, 藤井滋穂, 田中周平, 田中宏明, 山下尚之: 残留性有機フッ素化合物 PFOS, PFOA の下水処理場における挙動調査, 環境工学研究論文集, **43**, p.105~110(2006)

11) 広瀬知直, 尾崎博明, 谷口省吾, 菅野悦治, 中平亨: 下水処理過程における PFOS および PFOA の挙動について, 土木学会第 63 回年次学術講演会要旨, p.3~4(2008)

12) 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: 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, 肥料研究報告, **18**, 28~52 (2025)

13) 白井裕治, 沼寄佳奈子, 秋元里乃: 有機フッ素化合物の分析, 肥料研究報告, **15**, 87~107 (2022)

14) 眞鍋典子, 橋本良美: 汚泥肥料中の PFHxS 及び PFNA の分析法開発, 肥料研究報告, **19**, 19~40 (2026)

15) 環境省水・大気環境局環境管理課: 土壌中の PFOS, PFOA 及び PFHxS の暫定測定方法について(事務連絡)

< <https://www.env.go.jp/content/000272788.pdf> >

16) 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(2025)

< https://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2025.pdf >

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

秋元 里乃

舟津 正人

松尾 信吾

加島 信一

阿部 文浩

野崎 友春

肥料研究報告 第 19 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 8 年 10 月

編 集 肥料研究報告編集委員会

