

肥料研究報告

第17号

2024年

Research Report of Fertilizer

Vol. 17

2024



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

Saitama, Japan

はじめに

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

このうち、肥料及び土壌改良資材については、肥料の品質の確保等に関する法律(肥料法)に定められている肥料の登録及び仮登録の申請に関する業務、肥料事業者等への立入検査に関する業務、肥料公定規格の設定等に関する業務と、地力増進法に定められている土壌改良資材の立入検査業務等を行うことで、肥料等の品質の保全、公正な取引と安全な施用の確保に貢献しています。

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

令和5年度は、肥料法の改正により新たに保証及び表示が可能となった水溶性石灰の分析法や、保証できる肥料の種類が拡大された水溶性けい酸の分析法を開発・改良しました。また、ICP-OESを用いた保証成分及び有害成分の分析法を開発・改良しました。その他、継続的課題である肥料中の有害物質の土壌中での挙動や作物への吸収などの調査や、肥料分析事業者を対象とした外部精度管理のための技能試験の結果の解析を行いました。これらの成果は「肥料等試験法」に反映させるとともに、得られた知見をこの「肥料研究報告(第17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。

2024年9月

独立行政法人農林水産消費安全技術センター
理事長 木内 岳志

肥料研究報告 第 17 号

– 2024 –

目 次

< 試験法等の検討及び妥当性確認 >

- 1 固形肥料中の水溶性石灰の分析法の開発
ー 単一試験室による妥当性確認 ー
..... 沼寄佳奈子, 恵智正宏, 阿部進 1
- 2 肥料中の水溶性けい酸の分析法の改良
ー 単一試験室による妥当性確認 ー
..... 田中雄大, 松尾信吾, 八木啓二, 吉村英美 19
- 3 肥料中の鉄全量の測定方法の開発
ー 単一試験室による妥当性確認 ー
..... 松尾信吾 36
- 4 硫黄を含む肥料のひ素分析における前処理方法の改良
ー 単一試験室による妥当性確認 ー
..... 佐久間健太 50
- 5 ICP-OES を用いた肥料中の T-CaO, T-Cu, T-Zn, T-MgO, Cd, Ni, Cr 及び Pb の分析法の開発
ー 8 成分一斉分析法 ー
..... 青山恵介 60
- 6 苛酷試験法の実態調査及び試験法の開発
ー 単一試験室及び室間共同試験による妥当性確認 ー
..... 白澤優子, 奥西茉楠, 小野貢 75

< 調査・試験業務 >

- 7 汚泥肥料の連用によるカドミウム等の土壌への蓄積, 作物への吸収試験(継続)
ー 2022 年冬作・2023 年夏作 ー
..... 日比野洋, 小林涼斗, 阿部文浩, 増井亮太, 眞鍋典子 100

< 試験成績の信頼性確保関連 >

- 8 2023 年度 肥料の共通試料を用いた分析について
..... 大島舞弓, 白澤優子, 田村千晃, 天野忠雄, 増井亮太, 田中雄大,
秋元里乃, 白井裕治 125

9 2023 年度 肥料認証標準物質の開発 —高度化成肥料 FAMIC-A-17, 普通化成肥料 FAMIC-B-14, 汚泥発酵肥料 FAMIC-C-18-2 及び FAMIC-C-21 の長期安定性評価—神川孝文, 青山恵介, 川口伸司, 増井亮太, 大島舞弓, 秋元里乃	148	
<table border="1"><tr><td>他誌掲載論文</td></tr></table>	他誌掲載論文	171
他誌掲載論文		

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(2023)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 17

– 2024–

Index

<Development and Validation for Determination Methods>

- 1 Development of Determination Method of Water-soluble Calcium in Fertilizers by Atomic Absorption Spectrometer
– Single Laboratory Validation –
.....NUMAZAKI Kanako, ECHI Masahiro, ABE Shin 1
- 2 Improvement of Analytical Method for Water-soluble Silicic acid in Fertilizer
– Single Laboratory Validation –
.....TANAKA Yudai, MATSUO Shingo, YAGI Keiji, YOSHIMURA Hidemi 19
- 3 Development of a Method for Measuring the Total Iron in Fertilizer
– Single Laboratory Validation –
.....MATSUO Shingo 36
- 4 Improved Determination Preprocessing Method for the Arsenic in Fertilizers Containing Sulfur
– Single Laboratory Validation –
..... SAKUMA Kenta 50
- 5 Development of Determination Method of T-CaO, T-Cu, T-Zn, T-MgO, Cd, Ni, Cr and Pb in Fertilizers by ICP-OES
– 8 Component Simultaneous Analysis Method –
..... AOYAMA Keisuke 60
- 6 Fact-finding Survey and Development for the Preprocessing Method under Severe Condition
– Single Laboratory Validation and Collaborative Validation –
..... SHIRASAWA Yuko, OKUNISHI Manan, ONO Mitsugi 75

<Investigation and Research>

- 7 Effect of Continuous Application of Sludge Fertilizer on Cadmium Absorption of the Crop and Accumulation of Cadmium in the Soil (Continued Report)
- Winter 2022 and Summer 2023 -
.....HIBINO Hiroshi, KOBAYASHI Ryoto, ABE Fumihiro,
MASUI Ryota, MANABE Noriko 100

< Assurance Practices for Reliable Analytical Data >

8	Proficiency Test in Fiscal Year 2023OSHIMA Mayu, SHIRASAWA Yuko, TAMURA Chiaki, AMANO Tadao, MASUI Ryota, TANAKA Yudai, AKIMOTO Satono, SHIRAI Yuji	125
9	Long-term Stability Evaluation of Fertilizer Certified Reference Materials for Determination of Major Components and Harmful Elements: High-Analysis Compound Fertilizer (FAMIC-A-17) , Ordinary Compound Fertilizer (FAMIC-B-14) and Composted Sludge Fertilizer (FAMIC-C-18-2 and FAMIC-C-21)KAMIKAWA Takafumi, AOYAMA Keisuke, KAWAGUCHI Shinji, MASUI Ryota, OSHIMA Mayu, and AKIMOTO Satono.....	148
	<u>Paper accepted in other journals</u>	171

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 (2023)

1 固形肥料中の水溶性石灰の分析法の開発

— 単一試験室による妥当性確認 —

沼寄佳奈子¹, 恵智正宏², 阿部進³

キーワード 肥料, 水溶性石灰, フレーム原子吸光法

1. はじめに

カルシウムは植物の必須元素の一つであるが、旧肥料取締法では長らく土壌 pH を調整すること(以下、「酸度矯正」という。)を目的とした使用に主眼がおかれてきた。これは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、作物を生産するには酸度矯正のための石灰(肥料成分としてはアルカリ分が該当)施用が重要であり、石灰資材を適切に施用した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てきたことが背景にある¹⁾。

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。これを受けて酸度矯正目的以外のカルシウムも有効石灰として主成分に加えられ³⁾、水溶性石灰の保証及び表示が可能となった⁴⁾。

水溶性カルシウムの分析法としては、農産園芸局肥料機械課長通知に記載されている⁵⁾(以下、「課長通知分析法」という。)が、溶液栽培用又は葉面散布用の肥料における、保証票へ使用量を記載する必要のある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。)に使用されたカルシウムを対象としているため、易水溶性のカルシウム化合物を分析対象としており、多くの肥料原料に対する適用性は十分に検討されていない。今般、農林水産省からの要請を受け、固形肥料中の水溶性石灰分析法の単一試験室における妥当性確認を行ったので概要を報告する。

2. 材料及び方法

1) 分析用試料

(1) 流通肥料

公定規格⁶⁾で水溶性石灰の保証が可能とされている硫酸カルシウム 1 点、硝酸石灰 1 点、重過りん酸石灰 1 点、化成肥料(原料に過りん酸石灰を配合したもの) 1 点を用いた。これらを、肥料等試験法⁷⁾ 2.3.3 に基づき目開き 500 μm のふるいを通して遠心型粉碎機で粉碎したものを分析用試料とした。

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター仙台センター

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) 東北農政局

³ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター仙台センター (現) 肥飼料安全検査部

(2) 調製試料

Table 1 について、それぞれ目開き 500 μm のふるいを通すまで遠心型粉碎機で粉碎したものを分析用試料および調製肥料原料とした。肥料中の水溶性石灰の含有量は、酸化カルシウム(CaO)より算出することが定められていることから⁶⁾、各試薬の化学式から CaO 含有量の理論値を算出した。

これらの試薬を混合し、CaO 含有量が任意の濃度となるような調製肥料 1~4 を作製し予備検討用試料 (Table 2-1)、調製肥料 5~8 を作製し妥当性確認用試料 (Table 2-2) とした。

Table 1 Chemical reagents used to prepare analytical samples

Chemical reagents	Chemical formula	Theoretical value	
		of CaO (%) ^{a)}	Solubility in water (g/100 g) ¹⁰⁾
Calcium chloride	CaCl ₂	50.53	59.5 (0 °C), 347 (260 °C)
Calcium sulfate dihydrate	CaSO ₄ ·2H ₂ O	32.57	0.298 (20 °C), 0.1619 (100 °C)
Calcium acetate monohydrate	(CH ₃ COO) ₂ Ca·H ₂ O	31.83	34.73 (20 °C)
Calcium propionate	(C ₂ H ₅ COO) ₂ Ca	30.11	42.8 (0 °C), 39.85 (20 °C) 38.25 (50 °C), 39.85 (80 °C)
Calcium citrate tetrahydrate	Ca ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂ ·4H ₂ O	29.49	0.0849 (18 °C), 0.0959 (25 °C)
Calcium nitrate tetrahydrate	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	23.75	102 (0 °C), 376 (151 °C)
Calcium dihydrogen phosphate	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	22.25	1.8 (30 °C)
Ammonium sulfate	(NH ₄) ₂ SO ₄	-	-
Ammonium dihydrogenphosphate	NH ₄ H ₂ PO ₄	-	-
Potassium chloride	KCl	-	-
Sucrose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	-	-

a) Mass fraction

Table 2-1 Design component of prepared samples

Sample	The mixing ratio of the materials (%) ^{a)}				Design component concentration of prepared samples (%) ^{a)}
	Calcium chloride	Calcium sulfate dihydrate	Ammonium sulfate	Ammonium dihydrogenphosphate	CaO
1	50	-	50	-	25.27
2	50	-	-	50	25.27
3	-	50	50	-	16.29
4	-	50	-	50	16.29

a) Mass fraction

Table 2-2 Design component of prepared samples (Validation)

Sample	The mixing ratio of the materials (%) ^{a)}						Design component concentration of prepared sample (%) ^{a)}
	Calcium propionate	Calcium citrate tetrahydrate	Ammonium sulfate	Ammonium dihydrogenphosphate	Potassium chloride	Sucrose	CaO
5	33.21	-	15.00	15.00	15.00	21.79	10.00
6	3.32	-	30.00	16.20	30.00	20.48	1.00
7	0.66	-	30.00	16.20	30.00	23.14	0.20
8	-	3.39	30.00	16.20	30.00	20.41	1.00

a) Mass fraction

2) 試薬等の調製

- (1) 水:純水製造装置(メルク Elix Essential 5)を用いて精製した JIS K 0557 に規定する A3 の水
- (2) 塩化ストロンチウム六水和物:JIS K 8132 特級(関東化学)
- (3) 塩酸:JIS K 8180 特級試薬と同等以上の品質を有する金属分析用試薬(関東化学)
- (4) 干渉抑制剤溶液:塩化ストロンチウム六水和物 152.1 g を 2000 mL ビーカーにはかりとり, 少量の水を加え, 塩酸 420 mL を徐々に加えて溶かし, 更に水を加えて 1000 mL とした。
- (5) カルシウム標準液:JCSS カルシウム標準液(Ca:1000 mg/L) (関東化学)
- (6) 検量線用カルシウム標準液(Ca 1 µg/mL~30 µg/mL):カルシウム標準液(Ca 1000 mg/L)を必要に応じて水で希釈した後, 一定量を 200 mL 全量フラスコにとり, 干渉抑制剤溶液 20 mL を加え, 標線まで水を加えたものを段階的に 5 濃度調製した。
- (7) 検量線用空試験液:干渉抑制剤溶液 20 mL を 200 mL 全量フラスコにとり, 標線まで水を加えた。
- (8) 塩化カルシウム: JIS K 8123 試薬特級(富士フイルム和光純薬)
- (9) 硫酸カルシウム二水和物: JIS K 8963 特級(関東化学)
- (10) 酢酸カルシウム一水和物: JIS K 8364 試薬特級(富士フイルム和光純薬)
- (11) プロピオン酸カルシウム: 和光特級(富士フイルム和光純薬)
- (12) くえん酸カルシウム四水和物: 鹿1級(関東化学)
- (13) 硝酸カルシウム四水和物: JIS K 8549 特級(関東化学)
- (14) りん酸二水素カルシウム: 食品添加物(富士フイルム和光純薬)
- (15) 硫酸アンモニウム: JIS K 8960 特級(関東化学)
- (16) りん酸二水素アンモニウム: JIS K 9006 試薬特級(富士フイルム和光純薬)
- (17) 塩化カリウム: JIS K 8121 試薬特級(富士フイルム和光純薬)
- (18) スクロース: JIS K 8383 特級(関東化学)

3) 装置及び器具

- (1) 電子天びん:メトラートレド MS403S
- (2) 原子吸光分析装置:日立ハイテク Z-2310
- (3) 上下転倒式回転振り混ぜ機:いすゞ製作所
- (4) 垂直往復振り混ぜ機:TAITEC SR-2w
- (5) 遠心型粉碎機:Retsch ZM-100

4) 分析法

(1) 抽出方法

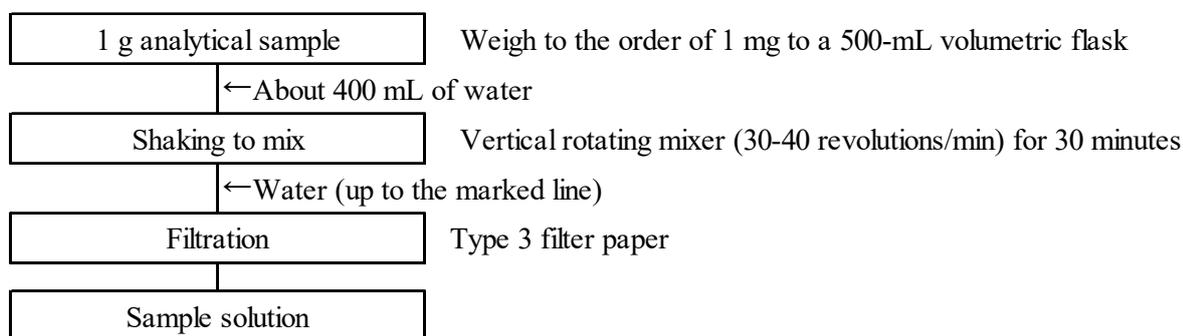
抽出操作において広範な機器を使用可能とするために、上下転倒式回転振り混ぜ機に加えて垂直往復振り混ぜ機による方法及び機器によっては 500 mL 全量フラスコを使用できないことも考慮して固液比を変えずに全量フラスコの容量を 250 mL にした方法の計 4 抽出方法を検討した。

a) 分析試料 1 g を 500 mL 全量フラスコにとり、水約 400 mL を加え 1 分間に 30~40 回転する上下転倒式回転振り混ぜ機で 30 分間振り混ぜた。標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とした(以下、「抽出操作-1」という。Scheme 1-1)。

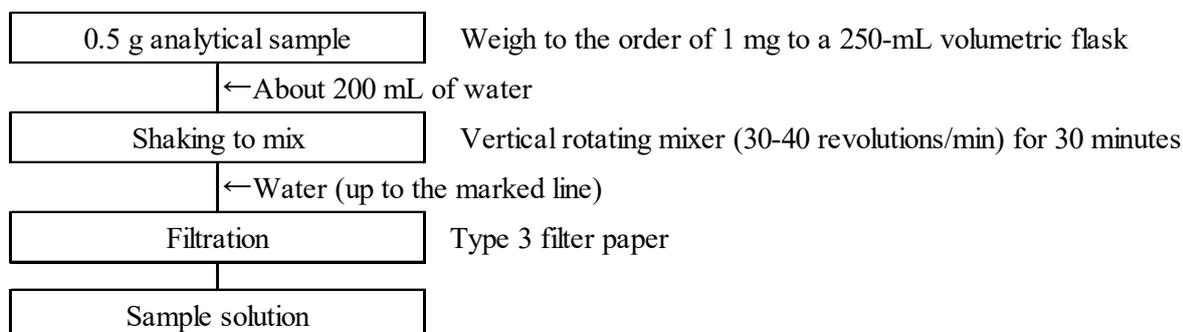
b) 分析試料 0.5 g を 250 mL 全量フラスコにとり、水約 200 mL を加え 1 分間に 30~40 回転する上下転倒式回転振り混ぜ機で 30 分間振り混ぜた。標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とした(以下、「抽出操作-2」という。Scheme 1-2)。

c) 分析試料 1 g を 500 mL 全量フラスコにとり、水約 400 mL を加え毎分 300 往復、振幅 40 mm に設定した垂直往復振り混ぜ機で 30 分間振り混ぜた。標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とした(以下、「抽出操作-3」という。Scheme 1-3)。

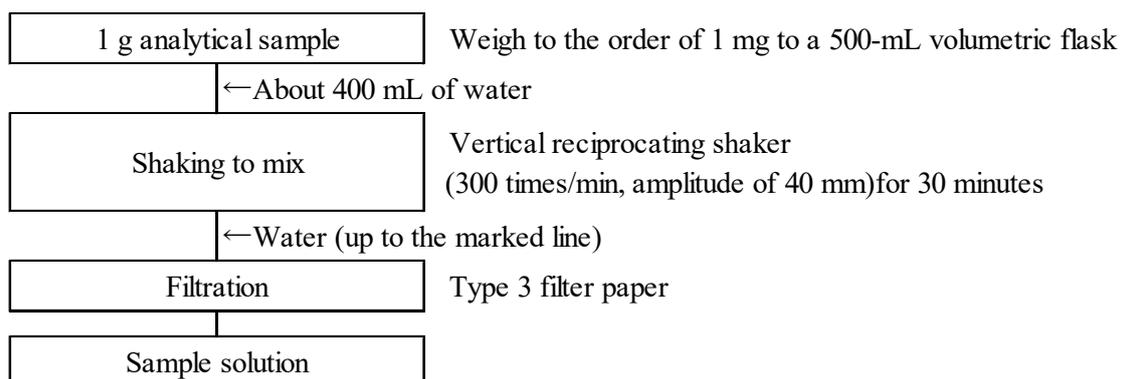
d) 分析試料 0.5 g を 250 mL 全量フラスコにとり、水約 200 mL を加え毎分 300 往復、振幅 40 mm に設定した垂直往復振り混ぜ機で 30 分間振り混ぜた。標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とした(以下、「抽出操作-4」という。Scheme 1-4)。



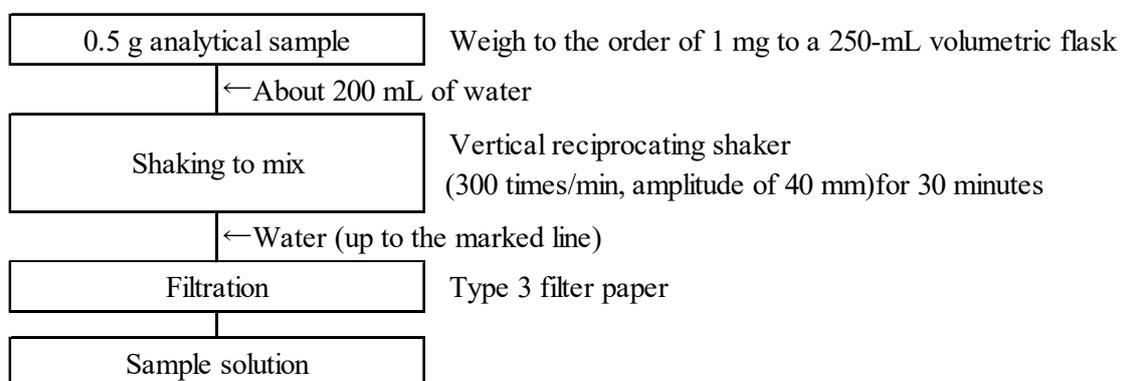
Scheme 1-1 The flow sheet for water-soluble calcium in fertilizers (Extraction-1)



Scheme 1-2 The flow sheet for water-soluble calcium in fertilizers (Extraction-2)



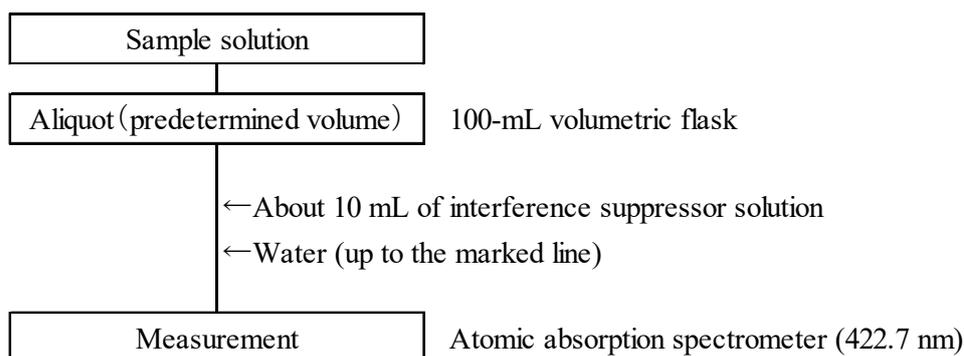
Scheme 1-3 The flow sheet for water-soluble calcium in fertilizers (Extraction-3)



Scheme 1-4 The flow sheet for water-soluble calcium in fertilizers (Extraction-4)

(2) 測定操作

使用した原子吸光分析装置に合わせ設定した検量線の範囲(Ca 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~30 $\mu\text{g}/\text{mL}$)で測定できるように、試料溶液の一定量を 100 mL 全量フラスコにとり、干渉抑制剤溶液約 10 mL を加え、標線まで水を加えて測定用溶液とした。測定用溶液を原子吸光分析装置のフレーム中に噴霧し、波長 422.7 nm の指示値を読み取った (Scheme 2)。



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

(3) 定量

分析試料中の水溶性石灰を算出するため、(2)で測定したカルシウム量を用いて以下式で算出した。
Ca から CaO を算出するにあたっては、換算係数 1.3992 を乗じた。

分析試料中の水溶性石灰の測定値 (%)

$$= A_1 \times 1.3992 \times f \times (V_3 / V_2) \times (V_1 / W) \times 10\,000$$

$$= A_1 \times 1.3992 \times f \times DR \times (V_1 / W) \times 10\,000$$

A₁: 検量線から求めた測定に供した試料溶液中のカルシウム濃度 (μg/mL)

f: 標準液のファクター

V₁: 定容した試料溶液の容量 (mL)

V₂: 試料溶液の希釈操作時に分取した溶液の容量 (mL)

V₃: 試料溶液の希釈操作時に定容した溶液の容量 (mL)

DR: 希釈率 (=V₃/V₂)

W: 採取した分析試料質量 (g)

5) 抽出方法の検討

水溶性成分の抽出は水での振り混ぜ抽出により行うが、例外的に水溶性苦土はキーゼライト (MgSO₄・H₂O) が常温での抽出に時間を要するため、正確な評価と分析時間の短縮を考慮して煮沸抽出を採用している⁹⁾。このことを鑑み、各試料からの水溶性石灰の抽出についても確認するため本検討を実施した。

課長通知分析法を開発した際の検討内容を参考に、Table 1 に示した固形肥料 4 種類及びカルシウム含有試薬 7 種類を用いて、振り混ぜ抽出 (抽出操作-1) と煮沸抽出 (分析試料 1 g を 500 mL トールビーカーにとり、水約 400 mL を加えて 30 分間煮沸したものを放冷後、500 mL 全量フラスコに移し入れ標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とした。) の 2 抽出方法による分析値を比較した。

6) 試料量の比較

多くの水溶性成分の抽出は試料 5 g-全量フラスコ 500 mL であるが、課長通知分析法を開発した際の検討で試料 1 g-全量フラスコ 500 mL より試料 5 g-全量フラスコ 500 mL で極端に回収率が低くなることを確認されており、今回改めて分析を行って同様の傾向となることを確認するため本検討を実施した。

Table 2-1 に示した調製肥料 4 種類を用い、振り混ぜ抽出 (抽出操作-1) で試料量を 1 g としていること

ろを 5 g に変えて分析値の比較を行った。

7) 抽出時間の検討

肥料等試験法⁷⁾において、現行の水溶性カルシウム分析法のフレイム原子吸光法では上下転倒式回転振り混ぜ機で 30 分間抽出する方法(抽出操作-1)が記載されているが、固形肥料全般を対象とする本法において抽出時間を変更した際の分析値への影響を確認するため、振り混ぜ抽出(抽出操作-1)で抽出時間を 30 分間としているところを、60 分間、120 分間に変更して分析値の比較を行った。

8) 真度評価

Table 1 に示したカルシウム含有試薬のうちプロピオン酸カルシウム、硝酸カルシウム四水和物の 2 種類、Table 2-2 に示した調製肥料 5 及び 6 を用いて、抽出操作-1～抽出操作-4 のそれぞれの方法について 3 点併行で分析し、真度を推定し評価した。すべての試料は試薬のみまたは試薬同士の混合により調製したが、流通肥料で同様のマトリックスのものは多数存在する。流通肥料を調査した結果、固形肥料の水溶性石灰保証値が 4.0 %～25.0 %であったため、この実態を参考に調製肥料の濃度設定を 1.0 %～30.11 %とした。

なお、真度評価に使用したカルシウム含有試薬の溶解度は Table 2 のとおりであるが、分析に供した試薬及び調製肥料に配合されたカルシウム含有試薬の配合量は、今回検討に使用した抽出液量では十分に溶解する量である。

9) 精度評価

本法の併行精度及び中間精度を推定し評価するため、水溶性石灰を含有している硫酸カルシウム 1 点、硝酸石灰 1 点、化成肥料(原料として過りん酸石灰を配合したもの)1 点及び CaO 濃度が 1 % (質量分率)相当量となるよう調製した Table 2-2 中の調製肥料 8 について、抽出操作-1～抽出操作-4 のそれぞれの方法で、各試料 2 点併行で日を変えて 5 回分析を行った。

10) 定量下限等の推定

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に調製した Table 2-2 中の調製肥料 7 を用いて、抽出操作-1～抽出操作-4 について各 10 点併行で分析した。肥料等試験法⁷⁾附属書 A の手順に従い、得られた分析値の併行標準偏差に 10 を乗じて定量下限を、 $2 \times t(n-1, 0.05)$ を乗じて検出下限を推定した。

3. 結果及び考察

1) 抽出方法の検討

2 抽出方法の分析値を比較した結果を Table 3 及び Table 4 に示す。流通肥料はあらかじめ肥料等試験法⁷⁾4.5.1.a により求めた石灰全量 ($n=1$) に対する分析値の割合を、試薬は CaO としての理論値に対する分析値の割合を回収率として示した。

結果、振り混ぜ抽出の分析値が煮沸抽出に比較して石灰全量または CaO 理論値に対する水溶性石灰の回収率が高かったことから、今回の分析法の開発においても抽出方法は振り混ぜ抽出とした。

Table 3 Comparison of the extraction method between using vertical rotating mixer and boiling (solid fertilizers)

Recovery ^{a)} (%)							
Calcium sulfate		Calcium nitrate		Triple superphosphate		Compound fertilizer	
Extractor	Boiling	Extractor	Boiling	Extractor	Boiling	Extractor	Boiling
96.7	90.2	101.7	101.1	79.0	76.6	97.2	96.4
93.5	82.4	100.9	99.6	79.4	75.8	97.9	95.4
94.8	91.1	103.0	101.8	80.8	77.7	97.7	98.1

a) Recovery of quantitative value of W-CaO to quantitative value of T-CaO (Total lime, Testing Methods for Fertilizers 4.5.1.a Flame atomic absorption spectrometry)

Table 4-1 Comparison of the extraction method between using vertical rotating mixer and boiling (chemical reagents)

Recovery ^{a)} (%)							
Calcium chloride		Calcium sulfate dihydrate		Calcium acetate monohydrate		Calcium propionate	
Extractor	Boiling	Extractor	Boiling	Extractor	Boiling	Extractor	Boiling
98.8	97.2	99.0	89.4	95.5	95.6	100.0	99.5
96.1	96.3	97.4	95.5	95.6	95.8	100.2	99.9
98.7	97.2	98.4	95.2	95.4	95.4	100.9	99.1

a) Recovery of quantitative value of W-CaO to theoretical value of CaO

Table 4-2 Comparison of the extraction method between using vertical rotating mixer and boiling (chemical reagents) continue

Recovery ^{a)} (%)					
Calcium citrate tetrahydrate		Calcium nitrate tetrahydrate		Calcium dihydrogenphosphate	
Extractor	Boiling	Extractor	Boiling	Extractor	Boiling
28.5	21.8	96.1	95.6	94.5	91.8
30.2	25.2	97.0	97.5	95.5	93.1
31.6	21.6	98.3	98.4	95.5	94.6

a) Recovery of quantitative value of W-CaO to theoretical value of CaO

2) 試料量の検討

振り混ぜ抽出における試料量の比較を行った結果を Table 5 に示す。

使用した試料は、カルシウム含有試薬である硫酸カルシウム四水和物及び塩化カルシウムと他試薬を 1:1 で混合し調製しているため、CaO としての理論値の 2 分の 1 の値に対する分析値の割合を回収率として示した。

結果、各試料で試料量 5 g に比較し、試料量 1 g の回収率が高かったことから、抽出時の試料量は

400 mL の水に対して 1 g とした。

Table 5 Comparison of quantity of the analytical sample

Recovery ^{a)} (%)							
Sample 1		Sample 2		Sample 3		Sample 4	
1 g	5 g	1 g	5 g	1 g	5 g	1 g	5 g
92.4	60.4	90.7	88.7	85.5	40.6	102.4	65.5
91.3	58.9	88.9	86.9	88.3	39.2	98.9	64.4
92.5	59.9	88.7	88.6	88.7	40.0	100.6	65.7

a) Recovery of quantitative value of W-CaO to theoretical value of CaO

3) 抽出時間の検討

各試料について抽出時間を 30 分間, 60 分間, 120 分間に変更して分析値を比較した結果を Table 6 及び Table 7 に示した。振り混ぜ時間 30 分間の分析値を 100 % とし, それぞれの振り混ぜ時間での回収率を求めた。結果, 固形肥料 4 種類全てについて, 抽出時間を延長することによる分析値への影響はみられなかった。

カルシウム含有試薬では, 4 種類のうち, くえん酸カルシウム四水和物を除く 3 種類では固形肥料各試料と同じく抽出時間を延長することによる分析値への影響は見られなかったが, くえん酸カルシウム四水和物では抽出時間を長くした際に分析値が高くなった。これは, 当該試薬の水への溶解度が 25 °C で 0.0959 g/100 g⁸⁾ と極端に低いことに起因すると考えられた。このような水への溶解度の低い試薬は単体で肥料化することは考えにくい。ため, この試薬を用いた Table 2-2 中の調製肥料 8 で精度評価をすることで本法への適用性を確認することとし, 他の試料の結果から本法の抽出時間は 30 分間とした。

Table 6 Comparison of the length of extraction (solid fertilizers)

Length of extraction (minutes)	Recovery ^{a)} (%)			
	Calcium sulfate	Calcium nitrate	Triple superphosphate	Compound fertilizer
30	100.0	100.0	100.0	100.0
60	99.1	100.0	98.5	102.0
120	102.0	99.9	98.7	99.7

a) Recovery of quantitative value to its value of 30 minutes

Table 7 Comparison of the length of extraction (chemical reagents)

Length of extraction (minutes)	Recovery ^{a)} (%)			
	Calcium chloide	Calcium citrate tetrahydrate	Calcium propionate	Calcium acetate monohydrate
30	100.0	100.0	100.0	100.0
60	102.1	118.4	101.3	100.0
120	102.2	122.9	99.5	99.8

a) Recovery of quantitative value to its value of 30 minutes

4) 真度評価

濃度の異なる 4 つの試料を抽出法の異なる 4 つの分析法で分析して得られた結果から真度を推定し評価した結果を Table 8 に示した。なお、真度評価に用いた試料に含まれるカルシウムは **2.8)**のとおり、溶解度を考慮してもいずれの抽出法において理論上すべて溶解することから、CaO 理論値に対する分析値の割合を回収率として真度を推定し評価を行った。

肥料等試験法⁷⁾附属書 A の試験法の妥当性確認の手順に従い 3 点併行で試験を実施し得られた分析値から回収率を求め真度を推定したところ、全ての試料で、いずれの抽出方法においても肥料等試験法附属書 A における真度の目標を満たした。

Table 8-2 Result of recovery test continue

Sample	Design component (%) ^{b)}	Recovery (%)	Mean value of recovery (%)	Criteria of the trueness (%)
1 g-500 mL Reciprocating (method-3) ^{a)}				
Calcium propionate	30.11	100.3	100.2	98-102
		100.2		
Calcium nitrate tetrahydrate	23.75	101.7	101.4	97-103
		101.6		
Sample 5	10	100.9	98.6	97-103
		98.6		
Sample 6	1	98.7	98.9	96-104
		98.4		
0.5 g-250 mL Reciprocating (method-4) ^{a)}				
Calcium propionate	30.11	99.3	98.7	98-102
		97.8		
Calcium nitrate tetrahydrate	23.75	98.6	100.4	97-103
		99.7		
Sample 5	10	100.5	98.8	97-103
		100.0		
Sample 6	1	100.8	98.9	96-104
		97.2		
		99.6		
		99.5		
		97.5		
		100.1		
		98.9		

a) Reciprocating: Vertical reciprocating shaker

b) Mass fraction

5) 精度評価

各試料 2 点併行で日を変えて 5 回分析を行った結果を Table 9 に示した。また、その結果を基に、一元配置分散分析を行って推定された併行精度及び中間精度の推定結果を Table 10 に示した。

その結果、併行相対標準偏差は硫酸カルシウムで 0.2 %～0.5 %、硝酸石灰で 0.1 %～0.8 %、化成肥料で 0.2 %～0.5 %、調製肥料 8 で 1.5 %～3.1 %、中間相対標準偏差は硫酸カルシウムで 0.7 %～1.1 %、硝酸石灰で 0.4 %～1.5 %、化成肥料で 0.3 %～1.0 %、調製肥料 8 で 3.0 %～3.8 %となり、全ての濃度レベル、抽出方法においていずれの相対標準偏差も肥料等試験法⁷⁾附属書 A に示されている目安の許容範囲内であったことから、本法は十分な精度を有していることが確認された。

なお、調製肥料 8 は、振り混ぜ抽出時間の比較検討において抽出時間が長いほど分析値が高くなつたくえん酸カルシウム四水和物の試薬を用いて、公定規格中で多くの肥料において水溶性石灰の含有すべき最小量であると定められている 1 % (質量分率) に合わせ調製したが、全ての抽出方法においていずれの相対標準偏差も肥料等試験法附属書 A に示されている精度の目安の許容範囲内であった。

Table 9 Individual result of repetition test of changing the date
for the precision confirmation (%(mass fraction))

Test day	Calcium sulfate	Calcium nitrate	Compound fertilizer	Sample 8				
1 g-500 mL Rotating (method-1) ^{a)}								
1	28.12	28.15	24.66	24.69	12.35	12.38	0.892	0.841
2	28.33	28.42	24.77	24.98	12.44	12.46	0.881	0.888
3	27.82	27.92	24.77	24.76	12.40	12.39	0.817	0.851
4	27.70	27.77	24.53	24.41	12.39	12.38	0.889	0.892
5	28.25	28.36	24.83	24.90	12.56	12.51	0.824	0.868
0.5 g-250 mL Rotating (method-2) ^{a)}								
1	28.46	28.21	24.78	24.81	12.36	12.32	0.821	0.898
2	28.34	28.48	24.90	24.69	12.33	12.34	0.842	0.828
3	27.83	27.66	24.35	24.30	12.33	12.26	0.868	0.889
4	28.34	28.63	24.55	24.47	12.25	12.29	0.879	0.886
5	28.52	28.39	24.72	24.59	12.35	12.34	0.919	0.894
1 g-500 mL Reciprocating (method-3) ^{a)}								
1	28.44	28.75	24.93	24.86	12.45	12.45	0.874	0.896
2	28.88	28.83	24.99	24.98	12.51	12.62	0.955	0.965
3	29.08	29.12	25.01	25.05	12.34	12.48	0.901	0.914
4	28.75	28.81	24.96	24.95	12.50	12.48	0.952	0.933
5	28.70	28.69	25.10	25.18	12.47	12.48	0.952	0.923
0.5 g-250 mL Reciprocating (method-4) ^{a)}								
1	28.13	28.49	24.31	24.21	12.31	12.33	0.914	0.882
2	28.68	28.74	25.17	25.16	12.47	12.48	0.873	0.874
3	28.47	28.39	24.91	24.62	12.36	12.32	0.893	0.882
4	28.93	28.83	25.20	24.97	12.49	12.60	0.948	0.905
5	28.79	28.96	24.66	25.13	12.56	12.63	0.934	0.918

a) Rotating: Vertical rotating mixer, Reciprocating: Vertical reciprocating shaker

Table 10 Statistical analysis of repetition of the test results for estimating precision

Sample	Quantitative value ^{b)} (%) ^{c)}	Repeatability			Intermediate precision		
		s_r ^{d)} (%) ^{c)}	RSD_r ^{e)} (%)	$CRSD_r$ ^{f)} (%)	$s_{I(T)}$ ^{g)} (%) ^{c)}	$RSD_{I(T)}$ ^{h)} (%)	$CRSD_{I(T)}$ ⁱ⁾ (%)
1 g-500 mL Rotating (method-1) ^{a)}							
Calcium sulfate	28.08	0.06	0.2	1	0.28	1.0	2
Calcium nitrate	24.73	0.08	0.3	1.5	0.17	0.7	2.5
Compound fertilizer	12.43	0.02	0.2	1.5	0.07	0.6	2.5
Sample 8	0.864	0.024	2.8	3	0.030	3.4	4.5
0.5 g-250 mL Rotating (method-2) ^{a)}							
Calcium sulfate	28.28	0.15	0.5	1	0.33	1.1	2
Calcium nitrate	24.62	0.09	0.4	1.5	0.21	0.9	2.5
Compound fertilizer	12.32	0.03	0.2	1.5	0.04	0.3	2.5
Sample 8	0.873	0.027	3.1	3	0.033	3.8	4.5
1 g-500 mL Reciprocating (method-3) ^{a)}							
Calcium sulfate	28.81	0.10	0.4	1	0.21	0.7	2
Calcium nitrate	25.00	0.04	0.1	1	0.10	0.4	2
Compound fertilizer	12.48	0.06	0.5	1.5	0.07	0.6	2.5
Sample 8	0.926	0.014	1.5	3	0.032	3.4	4.5
0.5 g-250 mL Reciprocating (method-4) ^{a)}							
Calcium sulfate	28.64	0.14	0.5	1	0.28	1.0	2
Calcium nitrate	24.83	0.19	0.8	1.5	0.38	1.5	2.5
Compound fertilizer	12.45	0.04	0.4	1.5	0.13	1.0	2.5
Sample 8	0.902	0.018	2.0	3	0.027	3.0	4.5

a) Rotating: Vertical rotating mixer, Reciprocating: Vertical reciprocating shaker

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

c) Mass fraction

d) Repeatability standard deviation

e) Repeatability relative standard deviation

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

g) Intermediate standard deviation

h) Intermediate relative standard deviation

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

6) 定量下限等の推定

推定された定量下限及び検出下限の結果を Table 11 に示す。抽出操作-1 の定量下限は 0.05 % (質量分率) 程度, 検出下限は 0.02 % (質量分率) 程度, 抽出操作-2 の定量下限は 0.06 % (質量分率) 程度, 検出下限は 0.02 % (質量分率) 程度, 抽出操作-3 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, 抽出操作-4 の定量下限は 0.06 % (質量分率) 程度, 検出下限は 0.02 % (質量分率) 程度と推定された。

肥料等試験法⁷⁾ 附属書 A では, 主成分の定量下限は含有すべき最小量及び流通肥料中の含有最小量の 1/5 以下であることが推奨されている。公定規格で定められている水溶性石灰の含有すべき最小量は多くの肥料で 1.0 % (質量分率) であり, このとき推奨される定量下限はその 1/5 である 0.2 % (質量分率) 以下となることから, 本法は流通する肥料の水溶性石灰の含有量を確認するための分析法として使

用可能であると判断した。ただし、家庭園芸用複合肥料では公定規格で定められている水溶性石灰の含有すべき最小量は 0.1 % (質量分率) であることから、今回推定された定量下限を下回る定量下限が推奨される保証成分量とする家庭園芸複合肥料の生産が可能であるため留意する必要がある。

Table 11 Estimation of *LOQ* and *LOD* values (%(mass fraction))

Extraction method	Design component	Mean ^{a)}	Standard deviation	<i>LOQ</i> ^{b)}	<i>LOD</i> ^{c)}
Vertical rotating mixer					
1 g-500 mL (method-1)	0.20	0.22	0.005	0.05	0.02
0.5 g-250 mL (method-2)	0.20	0.23	0.005	0.06	0.02
Vertical reciprocating shaker					
1 g-500 mL (method-3)	0.20	0.23	0.007	0.08	0.03
0.5 g-250 mL (method-4)	0.20	0.22	0.005	0.06	0.02

a) Mean value ($n = 10$)

b) Estimated lower limit of quantification(Standard deviation $\times 10$)

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

4. まとめ

固形肥料中の水溶性石灰分析法の単一試験室による妥当性確認を実施したところ、次の結果を得た。

(1) 過去に実施された水溶性カルシウム分析法の検討内容を踏まえ、抽出方法の検討、試料量の検討を行った。振り混ぜ抽出と煮沸抽出を比較したところ、振り混ぜ抽出の分析値の方が水溶性石灰の回収率が高かったことから、抽出方法は振り混ぜ抽出とした。また、試料量について 1 g 及び 5 g とした際の分析値の比較を行った結果、各試料で試料量 1 g の方が水溶性石灰の回収率が高かったことから、抽出時の試料量は 400 mL の水に対して 1 g とした。

(2) 抽出時間を 30 分間から 60 分間、120 分間に変更した際の分析値への影響を確認するため検討を行ったところ、水への溶解度が低いくえん酸カルシウム四水和物を除き、抽出時間を延長することによる分析値への影響はみられなかったことから、本法の振り混ぜ時間は 30 分間とした。

(3) 異なる 4 濃度の試料について、4 抽出方法で、それぞれ 3 点併行で分析し、測定値の平均値を用いて回収率を算出する方法で真度を推定して評価した結果、全ての濃度レベルで、いずれの抽出方法においても回収率が肥料等試験法⁷⁾附属書 A で定める真度の目標の範囲内であった。

(4) 水溶性石灰を含有している 4 種類の試料について、4 抽出方法で、各 2 点併行で日を変えて 5 回分析を行った結果、全ての濃度レベル、抽出方法において併行相対標準偏差及び中間相対標準偏差が肥料等試験法附属書 A に示されている精度の目安の許容範囲内であったことから、本法は十分な精度を有していることが確認された。

(5) 肥料等試験法附属書 A に示されている試験法の妥当性確認の手順に従って、併行試験により定量下限を推定した結果、本法の定量下限は、上下転倒式回転振り混ぜ機での抽出の場合、分析試料 1 g-全量フラスコ 500 mL の定量下限は 0.05 % (質量分率) 程度、分析試料 0.5 g-全量フラスコ 250 mL の定量下限は 0.06 % (質量分率) 程度、垂直往復振り混ぜ機での抽出の場合、分析試料 1 g-全量フラスコ 500 mL の定量下限は 0.08 % (質量分率) 程度、分析試料 0.5 g-全量フラスコ 250 mL の定量下限は 0.06 % (質

量分率)程度と推定された。

以上のことから、本法は固形肥料中の水溶性石灰を測定するために、十分な性能を有していることが確認された。

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:家畜ふん堆肥の連用によるカリ過剰とブロッコリーの花蕾黒変症について生態工学会誌, 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)
- 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 5 年 9 月 1 日, 農林水産省告示第 1053 号 (2023)
- 7) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC):肥料等試験法 (2023)
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenhoh/shikenhoh_2023.pdf >
- 8) 共立出版株式会社:化学大辞典 (1960)
- 9) 越野正義 1988. 第二改訂 詳解肥料分析法, p167. 養賢堂.

Development of Determination Method of Water-soluble Calcium in Fertilizers by Atomic Absorption Spectrometer — Single Laboratory Validation —

NUMAZAKI Kanako¹, ECHI Masahiro², ABE Shin³

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

² Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Sendai Regional Center
(Now) Tohoku Regional Agricultural Administration Office

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

Act on the Quality Control of Fertilizer was amended on December, 2021 and guarantee of water-soluble calcium (W-CaO) became possible. Testing method of W-CaO has not listed on Testing Methods for Fertilizers, so regarding the analysis method of W-CaO using Atomic Absorption Spectrometer, the performance of the analysis method by a single laboratory was confirmed.

We conducted preliminary examinations relating to extraction and decided its method. Extract the sample by adding water and shaking to mix using vertical rotary mixer or vertical reciprocating shaker for 30 minutes. Scale was set to 1 g of analytical sample-500 mL of volumetric flask or 0.5 g of analytical sample -250 mL of volumetric flask. Put a predetermined amount of the sample solution in a 100-mL volumetric flask and add about 10 mL of interference suppressor solution, then add water up to the marked line and analyzed sample solution by Atomic Absorption Spectrometer.

As a result of 3 replicate analysis of 4 preparation samples contains CaO (Calcium propionate 30.11 %, Calcium nitrate tetrahydrate 23.75 %, Sample contains Calcium propionate 10.00 %, Sample contains Calcium propionate 1.00 % (mass fraction)) on different 4 methods, the recovery range were 96.1 % - 101.4 %. Repeatability relative standard deviation of W-CaO were estimated 0.1 % - 3.1 % by analyzing 3 fertilizers and 1 preparation samples contains CaO (Calcium sulfate, Calcium nitrate, Compound fertilizer, Sample contains Calcium citrate tetrahydrate) on different 4 methods. Similarly, intermediate relative standard deviations of them were estimated 0.3 % - 3.8 %. The limits of quantification of preparation sample were estimates 0.05 % - 0.08 % and the limits of detection of them were estimated 0.02 % - 0.03 % on different 4 methods. Those results indicated that the developed method was valid for-the determination of W-CaO in fertilizers.

Key words Fertilizer, Water-soluble calcium, Flame atomic absorption spectrometry

(Research Report of Fertilizer, 17, 1-18, 2024)

2 肥料中の水溶性けい酸の分析法の改良

— 単一試験室による妥当性確認 —

田中雄大¹, 松尾信吾², 八木啓二¹, 吉村英美¹

キーワード 水溶性けい酸, 固形肥料, 液状肥料, 垂直往復振り混ぜ機

1. はじめに

けい酸は植物体の葉や茎の強度を向上させることから, 主にイネ科植物等で生育促進を目的として施肥されており, 肥料の品質の確保等に関する法律¹⁾(以下, 「肥料法」という.)の「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」²⁾(以下, 「公定規格」という.)では可溶性けい酸と水溶性けい酸の保証が可能となっている. 可溶性けい酸については, 肥料分析の公定法である肥料等試験法³⁾上で4種類の分析法が定められており, それぞれ肥料の種類によって適用範囲が定められている. 一方, 水溶性けい酸については, 肥料法改正前(令和3年12月まで)の旧公定規格上で保証可能な肥料の種類が液体けい酸加里肥料のみであったため, 肥料等試験法においても水溶性けい酸の分析法の適用範囲は液体けい酸加里肥料に限定されていた.

しかし, 令和3年12月の公定規格改正により, これまで使用できなかった原料の使用が大幅に緩和され, これまでとは異なる肥料同士の配合が可能となるとともに, 固形の肥料においても水溶性けい酸の保証が可能となったことから, 肥料等試験法において固形肥料中の水溶性けい酸の分析法を整備する必要が生じた. 今回, 農林水産省より, 固形肥料中の水溶性けい酸の分析法について試験法の開発・改良を実施するよう要請を受け, 抽出方法の検討及び試料溶液の分取量等の確認を行った上で, 単一試験室における妥当性確認を実施したので概要を報告する. また, 固形肥料に加えて, 肥料生産業者等より要望のある液体けい酸加里肥料以外の液状肥料においても適用範囲を拡大させるための妥当性確認を行ったので, 併せてその概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 分析用試料

(1) けい酸含有試薬

肥料法が改正される以前は, 固形肥料中の水溶性けい酸の保証に関する公定規格上での規定がなかったため, 現在流通している固形肥料で水溶性けい酸を保証している肥料の情報はない. そのため, 水溶性けい酸を保証する固形肥料にどういった原料が使用される可能性があるのか, その知見や業界の潜在的ニーズを得る目的で, 令和4年度共通試料による肥料分析(以下「手合わせ分析」という.)へ参加のあった, 肥料品質保全協議会へ参加している肥料生産業者等へ実態調査のアンケートを行ったところ, 手合わせ分析へ参加した肥料生産業者の中において, 現段階で水溶性けい酸を保証する固形肥料の生産を検討している肥料生産業者はごく一部であり, 検討していると回答のあった肥料生産業者においても, 具体的な使用原料についてはまだ検

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター福岡センター

² 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(現)仙台センター

討段階であった。また、参考として流通している肥料等について、液体けい酸加里肥料に適用されている肥料等試験法 4.4.2.a ふっ化カリウム法(以下、「現行のふっ化カリウム法」という。)で分析を行ったところ、いずれの肥料においても公定規格上の水溶性けい酸の最低保証成分量(被覆複合肥料は 1.0 %, それ以外の肥料は 5.0 %)以上の水溶性けい酸を含有している肥料はなかった。

そのため今回の検討では流通している肥料ではなく、Table 1 のけい酸含有試薬を分析用試料として使用した。使用した分析用試料について、けい酸カリウム溶液(50 %)以外の試薬については目開き 500 μm のふるいを通すまで遠心型粉碎機で粉碎したものを分析用試料とした。けい酸カリウム溶液(50 %)についてはそのまま使用した。これらの試薬は JIS 規格に規定されておらず、特級グレードに相当する試薬も販売されていないことから、使用にあたってなるべく純度の高い試薬や製品規格書から規格値の確認が可能な試薬を用いた。

Table 1 Silicic acid containing reagent

Chemical reagents	Chemical formula
Sodium orthosilicate n-hydrate	$\text{Na}_4\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Potassium silicate solution(abt.50 %)	$\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Magnesium trisilicate pentahydrate	$\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Sodium metasilicate nonahydrate	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

(2) 調製肥料

オルトけい酸ナトリウム n 水和物及びメタけい酸ナトリウム九水和物と一般的に肥料の原材料として使用されている試薬を乳鉢上で混合し、 SiO_2 含有量が任意の濃度となるよう、調製肥料 1-1~2-11 を作製し分析用試料とした。次にメタけい酸ナトリウム九水和物とけい酸カリウム溶液(50 %)について、混合により反応が起こらないことを確認した試薬(メタけい酸ナトリウム九水和物においては塩化カリウム、けい酸カリウム溶液(50 %)においては尿素及び水)と混合し、 SiO_2 含有量が任意の濃度となるよう、調製肥料 3-1~4-6 を作製し分析用試料とした。

けい酸含有試薬との混合に使用した試薬はすべて JIS 規格に規定されているものを用い、目開き 500 μm のスクリーンを通すまで遠心型粉碎機で粉碎したものをを用いた。Table 2 に各試薬の使用割合と SiO_2 の設計成分量を示した。なお、肥料中の水溶性けい酸の含有量は、二酸化ケイ素(SiO_2)により算出することが定められていることから(農林水産省告示第 96 号)⁴⁾、Table 1 の化学式から SiO_2 含有量の理論値を算出し調製肥料の設計に用いた。ただし、オルトけい酸ナトリウム n 水和物及びけい酸カリウム溶液(50 %)は製品規格書の規格値(SiO_2 として 25 %~30 %及び 27.5 %~29.5 %)は添付されていたが、正確な理論値は不明であったことから、分析値(26.48 %及び 28.75 %)を用いて設計を行った。

Table 2 The mixing ratio of reagents and component concentration of prepared sample
 (%(mass fraction))

Sample	Design component of W-SiO ₂	Ratio of Na ₄ SiO ₄ ·nH ₂ O	Ratio of Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	Rate of K ₂ SiO ₃ ·nH ₂ O(abt.50%)	The mixing ratio of other materials (The raw materials used)
1-1	13.24 ^{a)}	50			50(Potassium chloride)
1-2	13.24 ^{a)}	50			50(Potassium nitrate)
1-3	13.24 ^{a)}	50			50(Sucrose)
1-4	13.24 ^{a)}	50			50(Urea)
1-5	13.24 ^{a)}	50			50(Boric acid)
1-6	13.24 ^{a)}	50			50(Ammonium sulfate)
1-7	13.24 ^{a)}	50			50(Potassium sulfate)
1-8	13.24 ^{a)}	50			50(Magnesium sulfate heptahydrate)
1-9	13.24 ^{a)}	50			50(Manganese(II) sulfate pentahydrate)
1-10	13.24 ^{a)}	50			50(Diammonium hydrogen phosphate)
1-11	13.24 ^{a)}	50			50(Potassium dihydrogen phosphate)
2-1	10.57 ^{b)}		50		50(Potassium chloride)
2-2	10.57 ^{b)}		50		50(Potassium nitrate)
2-3	10.57 ^{b)}		50		50(Sucrose)
2-4	10.57 ^{b)}		50		50(Urea)
2-5	10.57 ^{b)}		50		50(Boric acid)
2-6	10.57 ^{b)}		50		50(Ammonium sulfate)
2-7	10.57 ^{b)}		50		50(Potassium sulfate)
2-8	10.57 ^{b)}		50		50(Magnesium sulfate heptahydrate)
2-9	10.57 ^{b)}		50		50(Manganese(II) sulfate pentahydrate)
2-10	10.57 ^{b)}		50		50(Diammonium hydrogen phosphate)
2-11	10.57 ^{b)}		50		50(Potassium dihydrogen phosphate)
3-1	13.00 ^{b)}		61.50		38.50(Potassium chloride)
3-2	5.00 ^{b)}		23.66		76.34(Potassium chloride)
3-3	1.00 ^{b)}		4.74		95.26(Potassium chloride)
3-4	0.50 ^{b)}		2.37		97.63(Potassium chloride)
3-5	0.20 ^{b)}		0.95		99.05(Potassium chloride)
4-1	20.00 ^{c)}			69.57	5.00(Urea),25.43(Water)
4-2	15.00 ^{c)}			52.18	5.00(Urea),42.82(Water)
4-3	10.00 ^{c)}			34.8	5.00(Urea),60.20(Water)
4-4	5.00 ^{c)}			17.4	5.00(Urea),77.60(Water)
4-5	1.00 ^{c)}			3.48	5.00(Urea),91.52(Water)
4-6	0.50 ^{c)}			1.74	5.00(Urea),93.26(Water)

a) Design component concentration of W-SiO₂ calculated based on the analysis value (26.48 %) of Na₄SiO₄·nH₂O

b) Design component concentration of W-SiO₂ calculated based on the theoretical value (21.14 %) of Na₂SiO₃·9H₂O

c) Design component concentration of W-SiO₂ calculated based on the analysis value (28.75 %) of K₂SiO₃·nH₂O

2) 試薬等の調製

(1) 水: 純水製造装置(メルク Milli-Q IX 7005)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 (富士フィルム和光純薬)
- (3) 塩酸:JIS K 8180 試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (4) 塩化カリウム:JIS K 8121 試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (5) エタノール(99.5):JIS K 8101 試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (6) メチルレッド:JIS K 8896 特級(関東化学)
- (7) エタノール(95):JIS K 8102 試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (8) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL):メチルレッド 0.10 g をエタノール(95)100 mL に溶かした.
- (9) 塩化カリウム溶液:エタノール(99.5)250 mL を水 750 mL に加えて混合し, 塩化カリウム 150 g を加えて溶かした. 指示薬としてメチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え, 溶液の色が赤色になるまで塩酸を滴下して酸性とし, 1 日間放置後 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で中和した.
- (10) ふっ化カリウム:JIS K 8815 試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (11) ふっ化カリウム溶液:ふっ化カリウム 58 g を水 1000 mL に溶かした.
- (12) フェノールフタレイン:JIS K 8799 特級(関東化学)
- (13) フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL):フェノールフタレイン 1 g をエタノール(95)100 mL に溶かした.

3) 器具及び装置

- (1) 電子天びん: A&D Company GH202
- (2) 垂直往復振り混ぜ機: タイテック SR-II(フラスコ用アダプターを用い 250 mL 全量フラスコを固定した.)
- (3) 上下転倒式回転振り混ぜ機: いすゞ製作所
- (4) 恒温浴槽: アズワン ウォーターバス WB-100SAM
- (5) ポリマー製ろ過器: 桐山製作所 ポリエチレン製桐山漏斗 PSB-21
- (6) 電動ビュレット: 京都電子工業 APB-620
- (7) 遠心型粉碎機: Retsch ZM-200
- (8) ポリマー製全量フラスコ: NALGENE メスフラスコ PP 製 250 mL
- (9) ほうけい酸ガラス製全量フラスコ: アズワン 全量フラスコ 250 mL JIS R 3505 クラス A
- (10) pH 計: HORIBA 卓上型 pH・電気伝導率メータ F-74

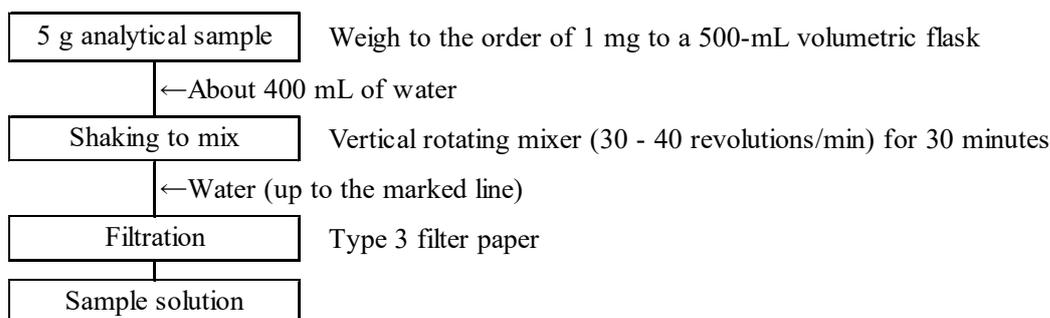
4) 水溶性けい酸の抽出方法について

現行のふっ化カリウム法の抽出方法は, 試料に水を加えてふり混ぜを行う抽出方法とされている. さらに, 旧公定法であった肥料分析法においても, 水溶性けい酸の抽出方法は, 水を加えて上下転倒式回転振り混ぜ機による抽出を行う方法⁵⁾が記載されていた. 今回, 水溶性けい酸の分析法の改良を行うに当たり, 農林水産省と協議を行った上で, 水溶性けい酸の成分量の定義を「水を加えて振り混ぜて抽出されるけい酸の含有量」とすることとし, 固形肥料中の水溶性けい酸の抽出方法について, 現在, 液体けい酸加里肥料にのみ適用されている現行のふっ化カリウム法の適用範囲を, 固形肥料にも拡大させる方向で検討を進めることとした. また, 固形肥料の検討と併せて, 肥料生産業者より試験法作成の要望があった液体けい酸加里肥料以外の液状肥料へも適用範囲を拡大させるため, 液状肥料についても固形肥料と同様の抽出方法での妥当性確認を実施した. なお, 現行のふっ化カリウム法では抽出方法が上下転倒式回転振り混ぜ機と水を加えて手で振り混ぜる簡易抽出法のみとなっているが, 今回妥当性確認を行うにあたり, 他の水溶性成分の抽出に使用される垂直往復振り混ぜ機を用いた抽出方法についても併せて検討を行った. また, 液状肥料へ適用範囲を拡大するにあたり, 液状肥料の水溶性りん酸等の水溶性成分の抽出方法として採用されている簡易抽出法についても併せて検討を行っ

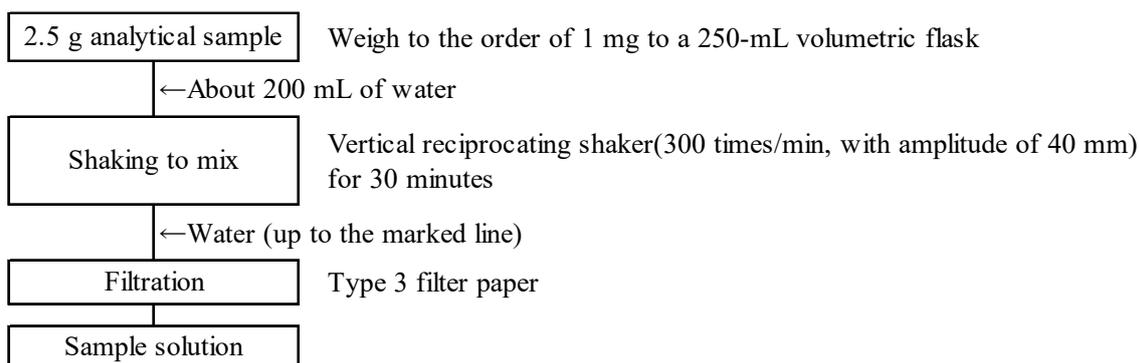
た.

5) 分析方法

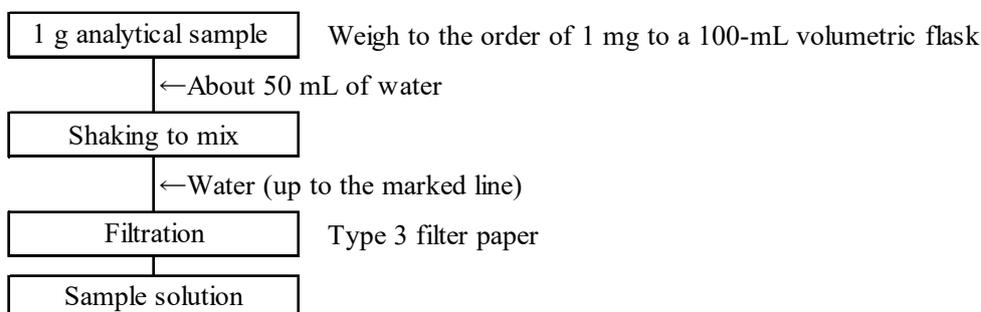
肥料等試験法 4.4.2 水溶性けい酸 4.4.2.a ふっ化カリウム法に基づき分析を行った. 上下転倒式回転振り混ぜ機による抽出の概要を Scheme 1-1, 垂直往復振り混ぜ機による抽出の概要を Scheme 1-2, 液状肥料における手振り混ぜによる簡易抽出法の概要を Scheme 1-3, 抽出操作後から測定操作までの概要を Scheme 2 に示した.



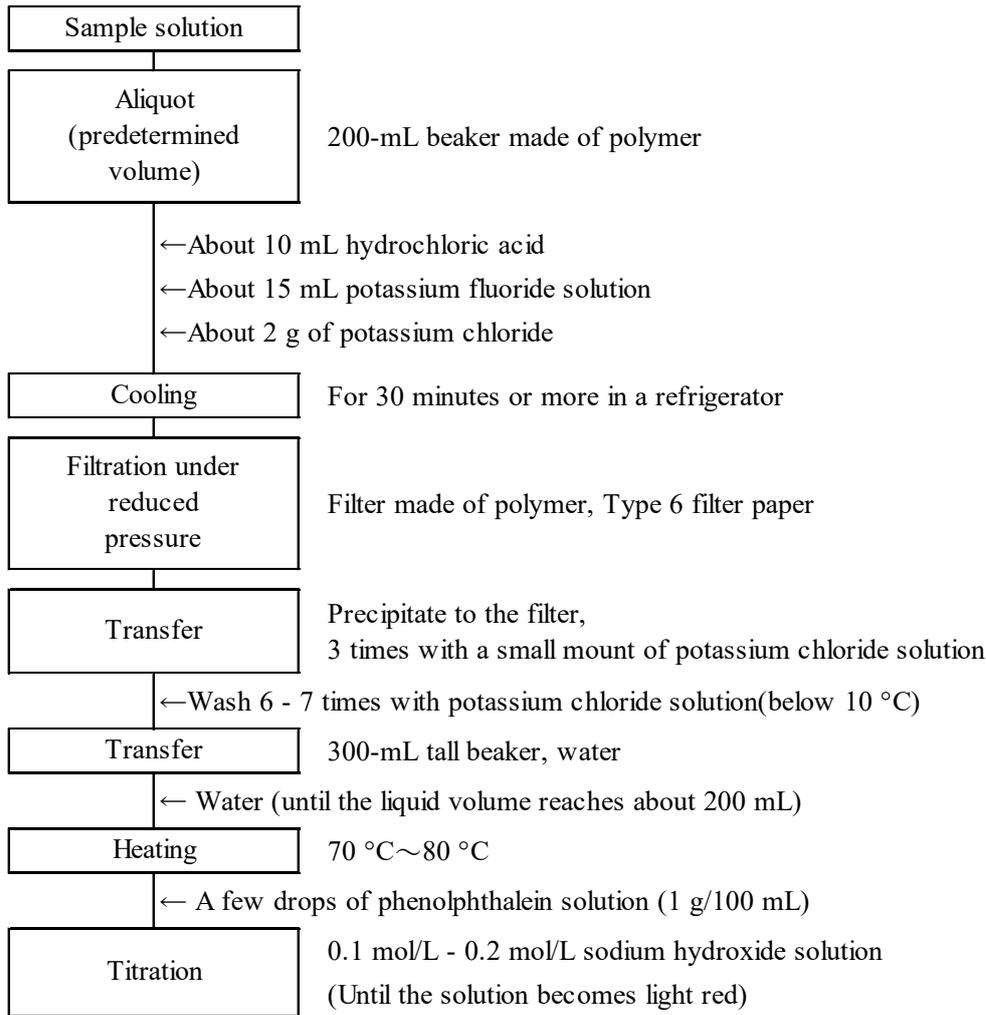
Scheme 1-1 Flow sheet for water-soluble silicic acid in fertilizers (Extraction-1)



Scheme 1-2 Flow sheet for water-soluble silicic acid in fertilizers (Extraction-2)



Scheme 1-3 Flow sheet for water-soluble silicic acid in fertilizers (Extraction-3)



Scheme 2 Flow sheet for water-soluble silicic acid in fertilizers (Measurement procedure)

6) 検討内容

(1) けい酸含有試薬の分析

Table 1 のけい酸含有試薬について、現行のふっ化カリウム法で分析を行った。なお、抽出には上下転倒式回転振り混ぜ機を使用した。

(2) 調製肥料の分析

Table 2 の調製肥料 1 及び 2 について、現行のふっ化カリウム法で分析を行った。なお、抽出には上下転倒式回転振り混ぜ機を使用した。

その際、ろ過後の試料溶液について、pH の測定を行った。

(3) 抽出の際の器具(ポリマー製とガラス製)の検討

メタけい酸ナトリウム九水和物の試薬の安全データシート上の化学的特性より「pH は強塩基性(水溶液)」であることがわかったので⁶⁾、抽出操作中の抽出器具(現行のふっ化カリウム法ではほうけい酸ガラス製全量フラスコ)からのけい酸分の溶出の影響を確認するため、ポリマー製の全量フラスコとほうけい酸ガラス製の全量フラスコの比較を行った。検討にはメタけい酸ナトリウム九水和物を用い、抽出にはポリマー製全量フラスコが使用可

能な垂直往復振り混ぜ機を使用した。

(4) 試料溶液分取量の検討

現行のふっ化カリウム法は、適用範囲が液体けい酸加里肥料に限られており、試料溶液の分取量は「試料溶液の一定量(SiO_2 として 20 mg～50 mg 相当量で、液量 25 mL 以下)をポリマー製ビーカーにとる。」と記載されている。また、液体けい酸加里肥料の最低保証成分量が水溶性けい酸として 12.0 %であるのに対し、新しく水溶性けい酸の保証が可能となった化成肥料等の多くの固形肥料の最低保証成分量は水溶性けい酸として 5.0 % (それらの固形肥料を被覆する被覆複合肥料においては最低保証成分量が 1.0 %) となっているため、試料溶液の分取量を 25 mL としても分取した試料溶液中の SiO_2 含有量を 20 mg とすることができず、滴定量が著しく少なくなる。そこで、試料溶液の分取量を 50 mL 及び 100 mL に増やした場合の真度について検討を行った。検討には調製肥料 3-3 を用い、抽出には上下転倒式回転振り混ぜ機を使用した。

(5) 洗浄溶液の量の検討

検討を行う中で、二酸化ケイ素の含有量が少ない調製肥料において水溶性けい酸の回収率が 100 % よりも高くなる傾向が見られた。これは二酸化ケイ素の含有量が少ない試料の場合、滴定の際の水酸化ナトリウム溶液の滴定量が少なくなるため、途中の作業(塩化カリウム溶液での洗浄)時に残ってしまった塩酸が影響しているのではないかと考えられた。そのため、洗浄溶液である塩化カリウム溶液の量を変えて回収率の確認を行った。検討に用いた分析用試料は調製肥料 3-4 で、試料溶液の分取量を 25 mL の場合と 50 mL の場合それぞれで洗浄溶液である塩化カリウム溶液の量を 10 mL, 50 mL, 100 mL 及び 200 mL とし、2 点併行で分析を行った。なお、抽出には上下転倒式回転振り混ぜ機を使用した。

(6) 真度の評価

上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出方法及び垂直往復振り混ぜ機を用いた抽出方法の真度の評価を行うため、それぞれの抽出方法において異なる 4 濃度となるように固形肥料においては試薬のメタけい酸ナトリウム九水和物、調製肥料 3-1, 3-2 及び 3-3、液体けい酸加里肥料以外の液状肥料においては調製肥料 4-2, 4-3, 4-4 及び 4-5 を用いて、各 3 点併行で分析を行った。

(7) 併行精度及び中間精度の評価

上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出方法及び垂直往復振り混ぜ機を用いた抽出方法の併行精度及び中間精度の評価を行うため、それぞれの抽出方法において公定規格上で保証可能な濃度範囲の中で高濃度と低濃度となるように固形肥料としてはメタけい酸ナトリウム九水和物及び調製肥料 3-2、液状肥料としては調製肥料 4-1 及び 4-4 を用いて、各 2 点併行で日を変えて 5 日間分析を行った。

(8) 定量下限等の推定

上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出方法、垂直往復振り混ぜ機を用いた抽出方法及び液状肥料における簡易抽出法の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固形肥料においては調製肥料 3-4、液状肥料においては調製肥料 4-6 を用いて、各 8 点併行で分析を行った。得られた分析値の併行標準偏差を 10 倍して定量下限を推定し、併行標準偏差を $2 \times t(n-1, 0.05)$ 倍として検出下限の推定を行った。

また、上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出方法において推定された定量下限付近の濃度における回収率を確認するため、調製肥料 3-5 を 3 点併行で分析した。推定された定量下限付近の濃度における回収率の確認は固形肥料のみを使用した。

(9) 手振り混ぜによる簡易抽出法との方法間比較

現行のふっ化カリウム法では、液体けい酸加里肥料において手振り混ぜによる簡易抽出法が認められている。今般、液体けい酸加里肥料以外の液状肥料へも適用範囲を拡大するにあたり、液体けい酸加里肥料以外の液状肥料においても同様の簡易抽出法により水溶性けい酸が十分に抽出されているかどうか確認するため、公定規格上で保証可能な濃度範囲の中で異なる 3 濃度となるように調製肥料 4-1, 4-3 及び 4-4 を用いて、手振り混ぜによる簡易抽出法と上下転倒式回転振り混ぜ機による抽出方法それぞれ 4 点併行で試験を実施し、*F* 検定により 2 群の成績の等分散性を確認した後、濃度毎に *t* 検定を実施して両側有意水準 5 % で有意な差があるかを確認した。

なお、現行のふっ化カリウム法の手振り混ぜによる簡易抽出法は 500 mL 全量フラスコに分析試料 5 g をはかりとり、水 400 mL を加え抽出することとなっているが、液状肥料の他の水溶性成分の抽出方法では、100 mL 全量フラスコに分析試料 1 g をはかりとり、水 50 mL を加え抽出を行う方法となっているため、他の水溶性成分と同様の試料溶液を使用して測定を行うことができるよう、今回の検討では 100 mL 全量フラスコで水 50 mL により抽出する方法とした。

3. 結果及び考察

1) けい酸含有試薬の分析結果

けい酸含有試薬の分析結果は Table 3 のとおりで、メタけい酸ナトリウム九水和物については分析値 21.13 %、回収率 100.0 % で肥料等試験法附属書 A⁷⁾における真度の目標を満たす回収率となった。また、オルトけい酸ナトリウム *n* 水和物及びけい酸カリウム溶液(50 %)については、試薬の製品規格書上の規格値(25 %~30 %及び 27.5 %~29.5 %)の範囲内で水溶性けい酸が分析(26.48 %及び 28.75 %)された。なお、けい酸マグネシウム五水和物については、試薬の安全データシート上の化学的性質として、「水、エタノール及びアセトンへほとんど溶けない」⁸⁾となっており、実際に水を加えて抽出操作を行った際も水へ溶けている様子はなく、分析値 1.26 %、回収率 7.3 % という低い回収率となった。そのため、今後の検討には、固形肥料の原料としては理論値から回収率の計算が可能なメタけい酸ナトリウム九水和物及び製品規格書上の規格値が分析されたオルトけい酸ナトリウム *n* 水和物、液状肥料の原料としては製品規格書上の規格値が分析されたけい酸カリウム溶液(50 %)を用いることとした。

Table 3 Analysis results of silicic acid containing reagents

Chemical reagents	Theoretical value of SiO ₂ (%) ^{a)}	Mean ^{c)} (%) ^{a)}	Recovery rate ^{c)} (%)
Sodium orthosilicate n-hydrate	25-30 ^{b)}	26.48	-
Potassium silicate solution(abt.50 %)	27.5-29.5 ^{b)}	28.75	-
Magnesium trisilicate pentahydrate	17.12	1.26	7.3
Sodium metasilicate nonahydrate	21.14	21.13	100.0

a) Mass fraction

b) Standard values of product specifications

c) *n*=3

2) 調製肥料の分析結果

調製肥料 1, 2 の分析結果及び pH の測定結果は Table 4 のとおりで、オルトけい酸ナトリウム n 水和物と各試薬を混合した調製肥料 1 では、りん酸水素二アンモニウムと混合した調製肥料 1-10 及びりん酸二水素カリウムと混合した調製肥料 1-11 を除き、ろ過後の試料溶液の pH が 12.0 より大きいものは回収率が 98.7 %～100.1 %で肥料等試験法附属書 A における真度の目標 (97 %～103 %) を満たす回収率となったが、pH が 12.0 より小さいものは回収率が 61.8 %～85.8 %という結果となった。メタけい酸ナトリウム九水和物と各試薬を混合した調製肥料 2 では pH と分析値の関係はより顕著であり、ろ過後の試料溶液の pH が 12.0 より大きいものは回収率が 100.1 %～100.6 %で肥料等試験法附属書 A における真度の目標 (97 %～103 %) を満たす回収率となったが、pH が 12.0 より小さいものは回収率が 1.0 %～52.6 %という結果となった。

また、調製肥料 1-6, 1-10 及び調製肥料 2-6, 2-10 については、乳鉢上で混合している段階から反応によるアンモニア臭の発生が見られた。これらの結果から、けい酸ナトリウムを用いた肥料を生産する際は、混合する原料との反応に注意しながら使用する必要があるとわかった。

Table 4 Recovery rate and pH of prepared sample

Sample	Sodium orthosilicate n -hydrate			Sample	Sodium metasilicate nonahydrate		
	Value ^{a)} (%) ^{b)}	Recovery rate ^{a)} (%)	pH ^{a)c)}		Value ^{a)} (%) ^{b)}	Recovery rate ^{a)} (%)	pH ^{a)c)}
1-1	13.06	98.7	12.4	2-1	10.58	100.1	12.0
1-2	13.11	99.0	12.4	2-2	10.61	100.4	12.1
1-3	13.25	100.1	12.3	2-3	10.63	100.5	12.0
1-4	13.11	99.1	12.4	2-4	10.61	100.4	12.1
1-5	11.35	85.8	9.9	2-5	5.56	52.6	9.0
1-6	9.88	74.6	9.9	2-6	1.21	11.4	8.4
1-7	13.23	99.9	12.4	2-7	10.63	100.6	12.1
1-8	8.18	61.8	11.7	2-8	0.17	1.6	9.5
1-9	9.20	69.5	10.9	2-9	0.10	1.0	7.0
1-10	12.93	97.7	9.9	2-10	1.31	12.4	9.2
1-11	13.14	99.2	11.0	2-11	1.94	18.4	8.2

a) $n=1$

b) Mass fraction

c) pH of sample solution after filtration

3) 抽出の際の器具(ポリマー製とガラス製)の検討結果

ポリマー製全量フラスコとほうけい酸ガラス製全量フラスコの抽出器具の検討を行った結果は Table 5 のとおりで、ポリマー製全量フラスコを用いて抽出を行った場合の分析値は 21.02 %, 回収率は 99.4 %, ほうけい酸ガラス製全量フラスコを用いて抽出を行った場合の分析値は 20.93 %, 回収率は 99.0 %であり、どちらの抽出器具においても肥料等試験法附属書 A における真度の目標 (97 %～103 %) を満たす回収率となった。また、両分析値について、 F 検定により等分散であることを確認したので、等分散を仮定した t -検定を行ったところ有意水準 5 %で有意差は認められなかった。ほうけい酸ガラスの耐アルカリ特性として高温のアルカリの場合ガラスを侵食する⁹⁾というデータがあるが、今回の検討では、試料溶液の pH は 12.3 程度であったものの、常温で 30 分間

の抽出であったためほうけい酸ガラスからのけい酸分の溶出はなかったものと思われる。

Table 5 Consideration of extraction equipment

	Mean ^{a)} (%) ^{b)}	Standard deviation(%) ^{b)}	Recovery rate ^{a)} (%)
Polymer volumetric flask	21.02	0.11	99.4
Borosilicate glass volumetric flask	20.93	0.14	99.0

a) $n=10$

b) Mass fraction

4) 試料溶液分取量の検討結果

試料溶液の分取量の検討を行った結果は Table 6 のとおりで、試料溶液の分取量が 50 mL の場合は分析値 1.01 %, 回収率 100.9 %, 試料溶液の分取量が 100 mL の場合は分析値 0.99 %, 回収率 99.2 % でいずれの場合も、回収率は肥料等試験法附属書 A における真度の目標 (96 % ~ 104 %) を満たす回収率となった。ただし、試料溶液の分取量が 100 mL の場合、吸引ろ過を行う際の液量が多くなり、ろ過に時間を要するため、水溶性けい酸の含有量の低い肥料においては、試料溶液の分取量の上限を 50 mL までとすることが妥当と考えられた。

Table 6 Consideration of aliquot volume of sample solution

Sample	Aliquot volume of sample solution (mL)	Mean ^{a)} (%) ^{b)}	Recovery rate ^{a)} (%)
3-3	50	1.01	100.9
	100	0.99	99.2

a) $n=3$

b) Mass fraction

5) 洗浄溶液の量による回収率への影響

洗浄溶液の量を変更して得られた回収率の結果を Table 7 に示した。洗浄溶液の量が 10 mL の場合、試料溶液の分取量が 25 mL, 50 mL いずれも肥料等試験法附属書 A で定める真度の目標 (94 % ~ 106 %) を超える回収率となったが、洗浄溶液の量を 50 mL とした場合は、試料溶液の分取量が 25 mL, 50 mL いずれも平均回収率は肥料等試験法附属書 A で定める真度の目標以内となった。洗浄溶液の量を 100 mL 及び 200 mL と増やした場合も同様に肥料等試験法附属書 A で定める真度の目標以内となった。

以上の結果より、洗浄溶液の量が少ない場合は塩酸が十分に洗浄されず回収率が高くなる可能性が示唆された。また、洗浄溶液の量が同じ場合、洗浄溶液の量が 200 mL の場合以外は試料溶液の分取量が 25 mL の場合よりも試料溶液の分取量が 50 mL の場合の方が 100 % に近い回収率が得られた。この結果から、試料溶液の分取量が多くなることで分取量中のけい酸含有量が多くなり滴定の際の誤差が小さくなった可能性が示された。そのため、以後の検討では洗浄溶液の量を 50 mL 以上とし、二酸化ケイ素の含有量の少ない試料の場合は水酸化ナトリウム溶液の滴定量が多くなるよう試料溶液の分取量を 50 mL とすることとした。

なお、洗浄溶液の量について肥料等試験法には「容器を塩化カリウム溶液で 3 回洗浄して沈殿を全てろ過器中に移し入れ、更に少量の塩化カリウム溶液で 6 ~ 7 回洗浄する。」と記載されており、今回の検討で平均

回収率が真度の目標以内となった洗浄溶液の量 50 mL は、概ね現状の洗浄方法の際に使用される洗浄溶液の量と一致するため、洗浄溶液の量は現行の量で問題ないことが確認された。

Table 7 Effect of cleaning solution volume on recovery rate

Sample	10 mL ^{a)} 50 mL ^{a)} 100 mL ^{a)} 200 mL ^{a)}			
	(%)			
3-4(Aliquot volume 25 mL)	115.7	106.6	105.6	102.6
	134.4	104.0	105.1	100.9
Mean	125.0	105.3	105.4	101.8
3-4(Aliquot volume 50 mL)	108.4	103.7	103.4	102.1
	112.3	103.6	101.8	102.4
Mean	110.3	103.7	102.6	102.2

a) Volume of cleaning solution (potassium chloride solution)

6) 真度の評価結果

上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出方法において真度を推定し評価を行った結果を Table 8-1、垂直往復振り混ぜ機を用いた抽出方法において真度を推定し評価を行った結果を Table 8-2 に示した。肥料等試験法附属書 A の試験法の妥当性確認の手順で示されている 3 点併行分析により得られた測定値の回収率を求めたところ、どちらの抽出方法でも、すべての試料で肥料等試験法附属書 A における各濃度レベルにおける真度の目標を満たした。

Table 8-1 Result of recovery test(Vertical rotating mixer)

Sample	Design component (%) ^{a)}	Recovery rate (%)	Mean value of recovery rate(%)	Criteria of the trueness(%)	Sample	Design component (%) ^{a)}	Recovery rate (%)	Mean value of recovery rate(%)	Criteria of the trueness(%)
Sodium metasilicate nonahydrate	21.14	99.6	100.0	97-103	4-2	15.00	98.2	99.4	97-103
		99.7					100.1		
		100.6					100.1		
		100.3					100.5		
3-1	13.00	101.2	100.7	96-104	4-3	10.00	100.5	100.6	96-104
		100.6					100.8		
		102.0					102.7		
3-2	5.00	101.0	101.6	96-104	4-4	5.00	100.3	101.1	96-104
		101.9					100.4		
		99.6					99.9		
3-3	1.00	97.2	99.2	96-104	4-5	1.00	100.6	100.0	96-104
		100.8					99.4		
		100.8					99.4		

a) Mass fraction

Table 8-2 Result of recovery test(Vertical reciprocating shaker)

Sample	Design component (%) ^{a)}	Recovery rate (%)	Mean value of recovery rate(%)	Criteria of the trueness(%)	Sample	Design component (%) ^{a)}	Recovery rate (%)	Mean value of recovery rate(%)	Criteria of the trueness(%)	
Sodium metasilicate nonahydrate	21.14	99.8	99.8	97-103	4-2	15.00	100.1	100.1	97-103	
		99.7					99.8			100.3
		100.0					100.3			100.9
3-1	13.00	100.1	100.4	96-104	4-3	10.00	100.4	100.5	96-104	
		100.3					100.3			100.4
		100.7					100.3			100.4
3-2	5.00	100.5	101.1	96-104	4-4	5.00	100.4	100.0	96-104	
		100.4					99.4			99.8
		102.3					98.8			99.8
3-3	1.00	98.8	98.1	96-104	4-5	1.00	98.5	97.9	96-104	
		98.5					98.1			95.5
		97.0					97.0			95.5

a) Mass fraction

7) 併行精度及び中間精度の評価結果

各試料について 2 点併行で日を変えて 5 日間分析した結果は Table 9 のとおりであり, その結果から, 一元配置分散分析を行って推定された併行精度及び中間精度の評価結果を Table 10 に示した. 上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出方法においては, メタけい酸ナトリウム九水和物及び調製肥料 3-2 で併行相対標準偏差 0.3 %及び 0.4 %, 中間相対標準偏差は 0.5 %及び 0.9 %, 調製肥料 4-1 及び 4-4 で併行相対標準偏差は 0.6 %及び 0.2 %, 中間相対標準偏差は 0.7 %及び 0.6 %であった. 垂直往復振り混ぜ機を用いた抽出方法においても同様に, メタけい酸ナトリウム九水和物及び調製肥料 3-2 で併行相対標準偏差は 0.6 %及び 0.3 %, 中間相対標準偏差は 0.7 %及び 1.2 %, 調製肥料 4-1 及び 4-4 で併行相対標準偏差は 0.2 %及び 0.2 %, 中間相対標準偏差は 0.7 %及び 0.6 %であった. いずれの相対標準偏差も肥料等試験法附属書 A に示される併行精度(併行相対標準偏差)及び中間精度(中間相対標準偏差)の精度の目安の許容範囲以内となった.

Table 9 Individual result of repetition test of changing the date for the precision confirmation

(% (Mass fraction))

Types of fertilizer	Sample	Test day									
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
(Vertical rotating mixer)											
Solid fertilizer	Sodium metasilicate nonahydrate	21.06	21.07	21.26	21.22	21.22	21.39	21.25	21.30	21.22	21.20
	3-2	5.10	5.05	5.04	5.04	4.98	4.99	5.03	5.04	5.09	5.11
Liquid fertilizer	4-1	19.84	19.71	19.93	20.08	20.06	20.05	19.94	20.09	19.89	20.15
	4-4	5.01	5.01	5.02	5.01	4.95	4.95	5.03	5.02	4.99	5.02
(Vertical reciprocating shaker)											
Solid fertilizer	Sodium metasilicate nonahydrate	20.98	21.03	21.07	20.66	20.84	20.82	21.01	21.12	20.92	20.86
	3-2	5.02	5.02	5.07	5.02	5.00	4.99	4.90	4.92	5.05	5.05
Liquid fertilizer	4-1	20.06	20.05	20.02	19.94	19.81	19.84	20.21	20.14	20.09	20.15
	4-4	5.00	5.02	5.00	4.98	4.96	4.97	5.03	5.03	5.03	5.03

Table 10 Statistical analysis of repetition test result for evaluating precision

Types of fertilizer	Sample	Mean ^{a)} (%) ^{b)}	Repeatability precision			Intermediate precision		
			s_r ^{c)} (%) ^{b)}	RSD_r ^{d)} (%)	$CRSD_r$ ^{e)} (%)	$s_{1(T)}$ ^{f)} (%) ^{b)}	$RSD_{1(T)}$ ^{g)} (%)	$CRSD_{1(T)}$ ^{h)} (%)
(Vertical rotating mixer)								
Solid fertilizer	Sodium metasilicate nonahydrate	21.22	0.06	0.3	1.5	0.10	0.5	2.5
	3-2	5.05	0.02	0.4	2	0.04	0.9	3.5
Liquid fertilizer	4-1	19.97	0.11	0.6	1.5	0.14	0.7	2.5
	4-4	5.00	0.01	0.2	2	0.03	0.6	3.5
(Vertical reciprocating shaker)								
Solid fertilizer	Sodium metasilicate nonahydrate	20.93	0.13	0.6	1.5	0.14	0.7	2.5
	3-2	5.00	0.02	0.3	2	0.06	1.2	3.5
Liquid fertilizer	4-1	20.03	0.04	0.2	1.5	0.14	0.7	2.5
	4-4	5.00	0.01	0.2	2	0.03	0.6	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)
- f) Intermediate standard deviation
- g) Intermediate relative standard deviation
- h) Criteria of intermediate precision (intermediate relative standard deviation)

8) 定量下限等の推定結果

推定された定量下限及び検出下限の結果を Table 11 に示した. 上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出方法においては固形肥料及び液状肥料それぞれで平均値は 0.49 %及び 0.47 %で定量下限は 0.2 %及び 0.2 %, 検出下限は 0.04 %及び 0.08 %と推定された. 垂直往復振り混ぜ機を用いた抽出方法においては固形肥料及び液状肥料それぞれで平均値は 0.50 %及び 0.48 %で定量下限は 0.2 %及び 0.1 %, 検出下限は 0.06 %及び 0.04 %と推定された. また, 液状肥料における簡易抽出法においては, 平均値は 0.48 %で定量下限は 0.2 %, 検出下限は 0.08 %と推定された.

推定された定量下限付近の濃度における回収率を確認するため, 調製肥料 3-5 を 3 点併行で分析した結果を Table 12 に示した. 結果は, どちらの抽出方法でも, 肥料等試験法附属書 A に示されている真度の目標を満たす回収率となった.

公定規格において, 水溶性けい酸の保証成分の最小量は, 被覆複合肥料において 1.0 %, その他の多くの肥料においては 5.0 %である. 従って, 推定された定量下限値は公定規格上の含有すべき最小量の 1/5 以下であり, 当該抽出方法は流通する肥料等の水溶性けい酸の含有量を確認するための分析法として使用可能であることが確認された.

Table 11 Calculated *LOQ* and *LOD* values

Extraction method	Types of fertilizer	Sample	Design component	Mean ^{a)}	Standard deviation	(% (Mass fraction))	
						<i>LOQ</i> ^{b)}	<i>LOD</i> ^{c)}
Vertical rotating mixer	Solid fertilizer	3-4	0.50	0.49	0.01	0.2	0.04
	Liquid fertilizer	4-6		0.47	0.02	0.2	0.08
Vertical reciprocating shaker	Solid fertilizer	3-4		0.50	0.02	0.2	0.06
	Liquid fertilizer	4-6		0.48	0.01	0.1	0.04
Simple extraction method	Liquid fertilizer	4-6		0.48	0.02	0.2	0.08

a) $n=8$ b) Standard deviation $\times 10$ c) Standard deviation $\times 2 \times t(n-1, 0.05)$ Table 12 Result of confirming the lower limit of quantification(*LOQ*) by recovery test

Sample	Extraction method	Design component (%) ^{a)}	Recovery rate (%)	Mean value of recovery rate(%)	Criteria of the trueness(%)
3-5	Vertical rotating mixer	0.20	101.9	97.3	94-106
			94.9		
			95.2		
	Vertical reciprocating shaker		104.2	104.2	
			104.6		
			103.7		

a) Mass fraction

9) 手振り混ぜによる簡易抽出法との方法間比較結果

手振り混ぜによる簡易抽出法と上下転倒式回転振り混ぜ機による抽出法の方法間比較の結果を Table 13 に示した。濃度ごとの分析値について *F* 検定を行ったところ、調製肥料 4-1 においては等分散であることを確認したので、等分散を仮定した 2 標本による *t* 検定を実施したところ、両側有意水準 5% で有意な差が認められなかった。調製肥料 4-3 及び 4-4 においては等分散でないことを確認したので、分散が等しくないと仮定した 2 標本による *t* 検定を実施したところ、両側有意水準 5% で有意な差が認められなかった。そのため、100 mL 全量フラスコで水 50 mL を添加し抽出を行う簡易抽出法においても液状肥料においては水溶性けい酸が十分に抽出されていることが確認された。

Table 13 Test result using samples of 3 different concentration for evaluating trueness

Sample	New test method (Simple) ^{a)}		Validated test method (Rotating) ^{b)}		<i>F</i> - test		<i>t</i> - test	
	Mean ^{c)} (%) ^{d)}	<i>s</i> ^{e)} (%) ^{d)}	Mean ^{c)} (%) ^{d)}	<i>s</i> ^{e)} (%) ^{d)}	Variance ratio	Critical value ^{f)}	<i>t</i> -value	Critical value ^{g)}
4-1	20.08	0.06	20.03	0.07	1.36	9.28	1.20	2.45
4-3	9.99	0.07	10.06	0.01	33.22	9.28	1.87	3.18
4-4	4.97	0.07	5.01	0.01	168.61	9.28	0.97	3.18

a) Simple : Simple extraction method

b) Rotating: Vertical rotating mixer

c) $n=4$

d) Mass fraction

e) Standard deviation

f) $F(3,3,0.05)$

g) $t(6,0.05)$

4. まとめ

固形肥料及び液体けい酸加里肥料以外の液状肥料の水溶性けい酸の分析法について単一試験室における妥当性確認を実施したところ、次のとおり、現行のフッ化カリウム法のうち試料溶液の分取量の上限を 50 mL とし、洗浄溶液の分取量を 50 mL とした上で分析法として十分な性能を有していることを確認した。

(1) 抽出の際の器具について、pH が 12.0 程度のメタけい酸ナトリウム九水和物溶液では、ほうけい酸ガラス製全量フラスコを用いた抽出でも分析値への影響はなかった。

(2) 試料溶液の分取量について、現行のふっ化カリウム法の 25 mL から 50 mL へ変更した場合、回収率が 100.9 % となり、肥料等試験法附属書 A における真度の目標を満たす回収率となった。

(3) 洗浄溶液の量が 50 mL 以上ある場合は、試料溶液の分取量が 25 mL 及び 50 mL いずれの場合も肥料等試験法附属書 A における真度の目標を満たす回収率となった。

(4) 真度を評価するため、上下転倒式回転振り混ぜ機及び垂直往復振り混ぜ機において、固形肥料及び液状肥料それぞれで異なる 4 濃度の調製肥料を用いて 3 点併行で分析したところ、いずれの抽出方法でも肥料等試験法附属書 A における真度の目標を満たす回収率となった。

(5) 中間精度及び併行精度を評価するため、上下転倒式回転振り混ぜ機及び垂直往復振り混ぜ機において、固形肥料及び液状肥料各 2 試料ずつを各 2 点併行で日を変えて 5 日間分析を行ったところ、いずれの相対標準偏差も肥料等試験法附属書 A に示される併行精度(併行相対標準偏差)及び中間精度(中間相対標準偏差)の目安の許容範囲以内であった。

(6) 定量下限及び検出下限を推定するため、上下転倒式回転振り混ぜ機、垂直往復振り混ぜ機及び簡易抽出法(液状肥料のみ)において、二酸化ケイ素として 0.50 % となるように作製した調製肥料を用いて、各 8 点併行で分析を実施したところ、固形肥料においては上下転倒式回転振り混ぜ機及び垂直往復振り混ぜ機それぞれで定量下限は 0.2 % 及び 0.2 %、検出下限は 0.04 % 及び 0.06 % 程度と推定され、液状肥料においては上下転倒式回転振り混ぜ機、垂直往復振り混ぜ機及び簡易抽出法それぞれで定量下限は 0.2 %、0.1 % 及び 0.2 %、検出下限は 0.08 %、0.04 % 及び 0.08 % 程度と推定された。

(7) 液体けい酸加里肥料以外の液状肥料において手振り混ぜによる簡易抽出法が使用可能か確認するた

め、手振り混ぜによる簡易抽出法で抽出を行ったものと上下転倒式回転振り混ぜ機により抽出を行ったものについて方法間比較を行ったところ、両側有意水準 5 %で有意な差が認められなかったことから、液体けい酸加里肥料以外の液状肥料においても簡易抽出法により水溶性けい酸が十分に抽出されていることが確認された。

文 献

- 1) 肥料の品質の確保等に関する法律, 昭和 25 年 5 月 1 日, 法律第 127 号, 最終改正令和 5 年 5 月 26 日, 法律 36 号
- 2) 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 5 年 9 月 1 日, 農林水産省告示第 1053 号
- 3) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法 (2023)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikengo/shikengo_2023.pdf>
- 4) 肥料の品質の確保等に関する法律第十七条第一項第三号の規定に基づき, 同法第四条第一項第三号並びに同条第二項第三号及び第四号に掲げる普通肥料の保証票にその含有量を記載する主要な成分を定める件, 平成 12 年 1 月 27 日, 農林水産省告示第 96 号, 最終改正令和 3 年 6 月 14 日, 農林水産省告示第 1011 号
- 5) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992 年版), 日本肥糧検定協会, 東京 (1992)
- 6) 安全データシート メタけい酸ナトリウム九水和物, 富士フイルム和光純薬株式会社
<<https://labchem-wako.fujifilm.com/sds/W01W0119-0244JGHEJP.pdf>>
- 7) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法 (2023)附属書 A
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikengo/shikengo_2023_fuzokusho_A.pdf>
- 8) 安全データシート けい酸マグネシウム五水和物, 富士フイルム和光純薬株式会社
<<https://labchem-wako.fujifilm.com/sds/W01W0113-0044JGHEJP.pdf>>
- 9) QVF®, SUPRA LINE, AGC テクノロジーソリューションズ株式会社
<https://www.agmc.co.jp/service/products_11/pdf/1.Technical_Infomation.pdf>

Improvement of Analytical Method for Water-soluble Silicic acid in Fertilizer — Single Laboratory Validation —

TANAKA Yudai¹, MATSUO Shingo², YAGI Keiji¹ and YOSHIMURA Hidemi¹

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

² FAMIC, Fukuoka Regional Center, (Now) FAMIC, Sendai Regional Center

With the revision of the official standards, it has become possible to guarantee water soluble silicic acid in fertilizers other than liquid potassium silicate fertilizers. However, in the conventional testing methods for fertilizers, the scope of application of water soluble silicic acid analysis methods has been limited to liquid potassium silicate fertilizers. Therefore, in order to expand the scope of application of the analytical method for water-soluble silicic acid, we conducted validation in a single laboratory.

Even when the aliquot volume of sample solution was 50 mL, the recovery rate was within the standards of testing methods for fertilizers. If the cleaning solution volume was 50 mL or more, the recovery rate was within the standards of testing methods for fertilizers.

In order to evaluate the trueness, a recovery test was conducted using four types of prepared samples for each of solid fertilizer and liquid fertilizer. Intermediate precision and reproducibility were analyzed by one-way analysis of variance using prepared fertilizers at two different concentrations. As a result, the trueness and precision were within the standards of testing methods for fertilizers. The lower limit of quantification (*LOQ*) and the lower limit of detection were estimated from eight replicate measurements using prepared samples. *LOQ* was estimated to be less than 1/5 of the minimum guaranteed component amount. These analytical methods are valid for the determination of the water soluble silicic acid in fertilizers.

Key words Water-soluble silicic acid, solid fertilizer, liquid fertilizer, Vertical reciprocating shaker

(Research Report of Fertilizer, **17**, 19-35, 2024)

3 肥料中の鉄全量の測定方法の開発

— 単一試験室による妥当性確認 —

松尾信吾¹

キーワード 鉄, 鉄全量, フレーム原子吸光法

1. はじめに

植物にとって鉄は、葉緑素の生成や銅・マンガンなどと拮抗作用があり重要な成分となっている。また、肥料中の鉄としては、「肥料取締法に基づく告示の一部改正に伴う措置等について(通知)(昭和60年1月21日60農蚕第54号農蚕園芸局長)¹⁾」(以下、「通知」という。)により特殊肥料の含鉄物が定められているほか、効果発現促進材等として酸化鉄や硫酸鉄が使用されている。さらに、鉍物、スラグ、動物性たん白質、汚泥等の原料由来も考慮すると、幅広い種類の肥料に鉄が含まれていることになる。

通知により含鉄物中の「鉄分」の定量方法は旧公定法の肥料分析法²⁾によると定められているが、含鉄物以外の肥料も含め、現公定法の肥料等試験法³⁾には「鉄全量」の定量方法の定めがない。この件に関して、事業者による肥料等試験法への収載の要望があり、また農林水産省からも分析法の開発の要請を受け、定量方法を開発し鉄全量(T-Fe)の単一試験室における妥当性の確認を行った。

2. 材料及び方法

1) 分析用試料

(1) 流通肥料, 肥料原料及び試薬類

肥料製造工場等で製造され市場に流通している肥料 11 点(含鉄物 2 種, 鉍さいけい酸質肥料, 熔成微量元素複合肥料, 熔成りん肥, 汚泥肥料 3 種, 特殊肥料等入り指定複合肥料, 魚かす粉末, 被覆加里肥料), 肥料の原料として使用されているもの 2 点(りん鉍石, 肉粉), 肥料の材料として使用されている試薬 3 点(酸化鉄(Ⅲ), 硫酸鉄(Ⅱ)7水和物, エチレンジアミン四酢酸鉄)を分析用試料とした。

分析用試料の粉碎は、熔融物が主原料の肥料及び鉍物(含鉄物, 鉍さいけい酸質肥料, 熔成微量元素複合肥料, 熔成りん肥, 特殊肥料等入り指定複合肥料, りん鉍石)は振動ミル型粉碎機で粉碎し目開き 212 μm のふるいを通させたものを用いた。それ以外の分析用試料は、目開き 500 μm のスクリーンを通過するまで遠心型粉碎機にて粉碎したものを用いたが、最初から粉末状のものは粉碎せずに使用した。

(2) 調製肥料

添加回収試験、マトリックスの影響の確認及び定量下限・検出下限の推定には、実際に登録申請されている肥料を参考にして Table 1 の材料を混合し、Table 2 の鉄含有設計量になるよう調製した試料を用いた。材料に使用した試薬は、試薬メーカーから販売されているもので、JIS 規格又は試薬純度 99.0 %以上の特級グレードのものを用いたが、これらに該当しないものは可能な限り純度が高いものを用いた。この際、添加回収試験用の調製肥料は、試薬の分子式から鉄の理論値を算出し濃度を設計した。またマトリックスの影響を確認するため使

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター福岡センター(現)仙台センター

用した流通肥料や肥料原料は、本法により鉄濃度を分析した上で、その値から調製肥料の鉄濃度を設計した。

Table 1 Properties of material				(% (mass))
Material	Iron content	Material	Iron content	
A Iron (III) Oxide	69.9 ^{a)}	K Copper(II) Sulfate Pentahydrate	-	
B Iron (II) Sulfate Heptahydrate	20.1 ^{a)}	L Calcium Carbonate	-	
C Fe (III) - EDTA	13.3 ^{a)}	M Soda Lime	-	
D Ammonium Sulfate	-	N Silicon Dioxide	-	
E Urea	-	O Silicate slag fertilizer	0.879 ^{b)}	
F Ammonium Dihydrogenphosphate	-	P Sludge fertilizer (Raw sewage sludge)	0.906 ^{b)}	
G Potassium Sulfate	-	Q Fish meal	0.132 ^{b)}	
H Magnesium Sulfate	-	R Phosphate ore	0.208 ^{b)}	
I Manganese(IV) Oxide	-	S Meat meal	0.0630 ^{b)}	
J Disodium Tetraborate Decahydrate	-	T Water	-	

a) Theoretical value

b) Analysis value ($n=3$)

2) 試薬

- (1) 水：純水製造装置(メルク Milli-Q IX 7005)を用いて精製した JIS K 0557 に規定する A3 の水
- (2) 硝酸：有害重金属測定用(富士フィルム和光純薬)
- (3) 塩酸：有害重金属測定用(富士フィルム和光純薬)
- (3) 酸化鉄(III)：和光一級(富士フィルム和光純薬)
- (4) 硫酸鉄(II)：試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (5) エチレンジアミン-N, N, N', N'-四酢酸鉄(III)ナトリウム塩三水和物：((株)同仁化学研究所)
- (6) 硫酸アンモニウム：試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (7) 尿素：試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (8) リン酸二水素アンモニウム：試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (9) 硫酸カリウム：試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (10) 硫酸マグネシウム：和光特級(富士フィルム和光純薬)
- (11) 酸化マンガン(IV)：(富士フィルム和光純薬)
- (12) 四ほう酸ナトリウム十水和物：試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (13) 硫酸銅(II)五水和物：試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (14) 炭酸カルシウム：試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (15) ソーダ石灰：二酸化炭素吸収用 1 号(富士フィルム和光純薬)
- (16) 二酸化けい素：試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (17) 鉄標準液(Fe 1000 µg/L)：JCSS 鉄標準液(Fe: 1000 µg/mL)(富士フィルム和光純薬)
- (18) 検量線用標準液(Fe 0.5 mg/L～5 mg/L)：Fe 1000 µg/mL を塩酸(1+23)で段階的に希釈し、1 mL 中に Fe として 0.5 µg～5 µg を含有する標準液を段階的に 5 濃度調製した。なお、検量線は、希釈溶媒(塩酸(1+23))の測定値を原点とした。
- (19) 塩酸(1+5)：水に塩酸を加え、塩酸 1, 水 5 の容量割合で混合し調製した。
- (20) 塩酸(1+23)：水に塩酸を加え、塩酸 1, 水 23 の容量割合で混合し調製した。

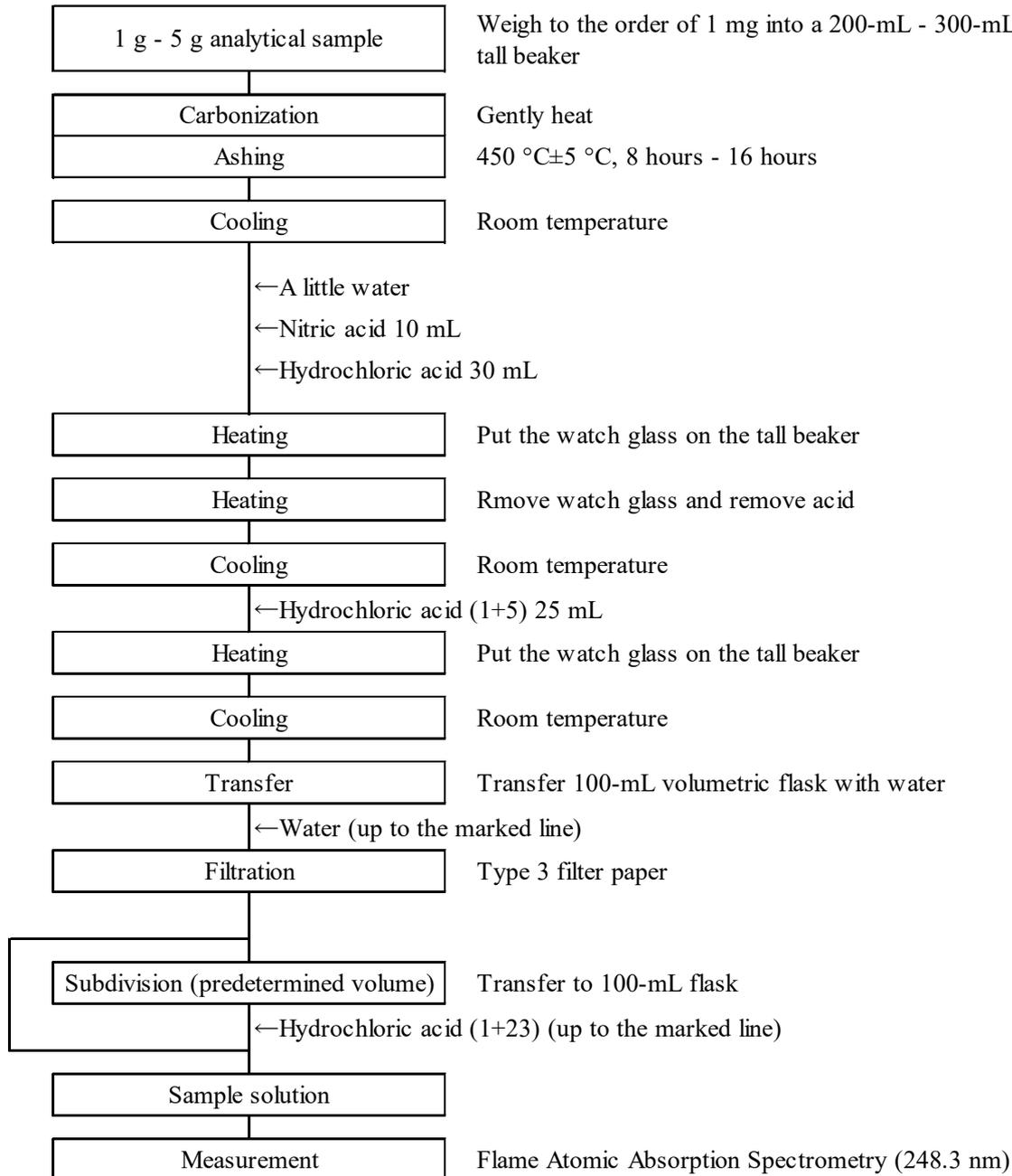
3) 装置及び器具

- (1) 原子吸光分析装置：日立ハイテクノロジーズ Z-3300(偏光ゼーマン補正法, バックグラウンド補正有)
- (2) 遠心型粉碎機：Retsch ZM-200
- (3) 振動ミル型粉碎機：HEIKO TI-100
- (4) 電子天びん：A&D Company GH202
- (5) 電気炉：光洋サーモシステム KBF828N1
- (6) ホットプレート：アズワン ND-3LA
- (7) 全量フラスコ：クラス A
- (8) 全量ピペット：クラス A
- (9) ろ紙 3 種

4) 分析方法

分析用試料 1 g～5 g を 1 mg の桁まで 200 mL～300 mL のトルビーカーにはかりとり、電気炉に入れ 250 °C で穏やかに加熱し炭化した後、更に 450 °C で 12 時間加熱して灰化した(有機物含有しない分析試料は炭化

灰化の工程を省略). トールビーカー内の残留物を放冷後, 少量の水で潤し, 硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加え, ホットプレート上で加熱して分解し, 更に加熱を続けて酸をほとんど蒸発させた. 放冷後, 塩酸(1+5)約 25 mL を分解物に加え, 加熱して溶解した. 放冷後, 溶解物を水で全量フラスコ 100 mL に移し, さらに標線まで水を加え, ろ紙でろ過して試料溶液とした. 原子吸光分析装置(分析線波長 248.3 nm)にて試料溶液中の鉄濃度を測定した. なお, 検量線の上限を超える場合は, 一定量を塩酸(1+23)で希釈した上で測定した. 本法のフローシートを以下の Scheme に示す.



Scheme Flow sheet for measuring total amount of iron in fertilizer

5) 検討方法

本法は旧公定法の肥料分析法を参考としたが, 肥料等試験法附属書 B⁴⁾の抽出操作(灰化－王水分解)に適

用させるため(1)及び(2)について検討を行い、妥当性確認のため(3)～(5)について評価を行った。

(1) 分析試料量の検討

肥料等試験法附属書 B に対応している各成分の分析方法は、分析試料量が 5 g に定められており、これに習い本法も分析試料量を 5 g に定めてしまうと、鉄が高濃度の場合は検量線の上限を超えてしまうため、原子吸光分析装置で測定する前に多量の塩酸(1+23)で段階希釈をする必要が生じた。一方、市場に流通している登録肥料の鉄含有設計量は 0.001 %～48 %と幅が広く、また肥料分析法は、無機質肥料が 1 g～2.5 g、有機質肥料が 2 g～5 g と分析試料量に幅をもたせていた。そこで、分析試料 5 g を秤量すれば肥料等試験法附属書 B に適用でき他の成分と抽出液を共用することができ、あるいは鉄が高濃度の場合は秤量 1 g に抑えることで希釈操作の煩雑さを軽減するなど、状況に応じて分析試料量を変更可能とするための検討を行った。

肥料分析法で無機質肥料は、分析試料量の上限が 2.5 g であったところ、本法では肥料等試験法附属書 B に対応するため 5 g まで増加した際の検討を行った。効果発現促進材としてよく用いられているエチレンジアミン四酢酸鉄(鉄含有理論値:13.26 %)について、分析試料量 5 g と 1 g で各 8 点併行分析を行い、その結果を比較した。また、肥料分析法で有機質肥料は、分析試料量の下限が 2 g であったところ、1 g まで減量した際の検討を行った。下水汚泥と工業汚泥が主原料の汚泥肥料について、分析試料量 5 g と 1 g で各 8 点併行分析を行い、その結果を比較した。

(2) 炭化・灰化の前処理

肥料分析法で、無機質肥料は王水(硝酸 1:塩酸 3)40 mL を加え加熱分解するところ、有機質肥料は王水 40 mL を 2 回に分けて繰り返す方法(20 mL を 2 回)となっていた。しかし、粒状化促進材にパルプ廃液や廃糖蜜などの有機物を使用している溶融物が主原料の肥料において、酸・加熱分解時の激しい泡立ちによりトルビーカーから分解液が溢れ出す事例が確認された。一方、肥料等試験法附属書 B に対応している成分・分析方法では、有機物を含有する肥料は電気炉による炭化・灰化を行う方法となっていることから、これに習い酸・加熱分解前に電気炉による炭化・灰化工程の追加を検討した。

(3) 添加回収試験による真度の評価及びマトリックスの影響の確認

本法の真度の評価及びマトリックスの影響を確認するため、Table 2 の調製肥料について各 3 点併行で分析を行った。分析は、調製肥料の材料に使用した鉄を含有する試薬原体も含め 14 種類とし、鉄含有量が質量分率 0.001 %～69.9 %相当となるよう設計した。

(4) 併行精度及び中間精度の評価

本法の併行精度及び中間精度を評価するため、含鉄物、熔成りん肥、汚泥肥料 2 種類(下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料)、りん鉱石及び被覆加里肥料を用いて、それぞれ各 2 点併行で日を変えて 5 回分析を行った。

(5) 定量下限等の推定

市場に流通している登録肥料で鉄含有設計量の最も低いものは、固形肥料が約 0.01 %、液状肥料が約 0.001 %であることを踏まえ、Table 2 に示した調製肥料 5(粉状、鉄含有設計量 約 0.01 %)及び調製肥料 6(液状、鉄含有設計量 約 0.001 %)を用いて定量下限等の推定を行った。

3. 結果及び考察

1) 検量線の濃度範囲

肥料分析法は検量線の濃度範囲が 0 mg/L～10 mg/L であったが、本法では肥料等試験法に記載されている水溶性鉄のフレイム原子吸光法⁵⁾と同じ標準液を併用することを考慮し、濃度範囲を 0 mg/L～5 mg/L に変更した。なお、肥料等試験法の方法を参考としたため、検量線の直線性の確認は省略した。

2) 分析試料量の検討

肥料の効果発現促進材としてよく利用されているエチレンジアミン四酢酸鉄について、分析試料量 5 g と 1 g の各 8 点併行で分析を行った。得られた分析値について比較したところ、*F* 検定により等分散であることが確認されたので、分散が等しいと仮定した *t*-検定を行った結果、両者の分析値に有意差は認められなかった。またエチレンジアミン四酢酸鉄の鉄含有理論値 (13.26 %) に対する回収率は、いずれの場合も肥料等試験法附属書 A⁶⁾ に示される真度の目標を満していた (Table 3-1)。

下水汚泥と工業汚泥を主原料とした汚泥肥料について、分析試料量 5 g と 1 g の各 8 点併行で分析を行った。得られた分析値について比較したところ、*F* 検定により等分散であることが確認されたので、分散が等しいと仮定した *t*-検定を行った結果、両者の分析値に有意差は認められなかった (Table 3-2)。

以上の結果から、肥料分析法では無機質肥料と有機質肥料で異なる分析試料量だったところ、本法では肥料の種類にかかわらず分析試料量は 1 g～5 g で分析可能と考えられた。

Table 3-1 Comparison of analysis values about of sample mass

Sample	Theoretical iron content (%) ^{a)}	Analysis sample mass	Analysis value (%)	Recovery (%)	RSD ^{b)} (%)	Criteria of the trueness ^{c)} (%)
Fe (III) - EDTA	13.26	5 g	13.5	101.6	1.4	97 - 103
			13.2	99.4		
			13.1	98.6		
			13.5	101.4		
			13.1	98.9		
			13.4	101.4		
			13.5	101.6		
			13.2	99.2		
		1 g	13.0	98.3	1.2	97 - 103
			13.1	98.7		
			13.0	98.0		
			13.1	98.7		
			13.2	99.4		
			13.2	99.5		
			13.3	100.2		
			13.5	101.7		

a) Mass fraction

b) Relative standard deviation

c) Criteria of the trueness (recovery) shown in Testing Method for Fertilizers

Table 3-2 Comparison of analysis values about
 of sample mass

Sample	Analysis sample mass	Analysis value (%) ^{a)}	RSD ^{b)} (%)
Sludge fertilizer (Raw sewage sludge and industrial sludge)	5 g	3.02	0.8
		3.01	
		2.96	
		3.00	
		2.96	
		3.02	
		2.99	
	1 g	3.01	0.9
		3.04	
		2.99	
		2.98	
		2.97	
		2.96	
		2.96	
2.99			
3.00			

a) Mass fraction

b) Relative standard deviation

3) 炭化・灰化の前処理

粒状化促進材にパルプ廃液や廃糖蜜などの有機物を使用している肥料 3 種(鉍さいけい酸質肥料, 含鉄物, 熔成微量元素複合肥料)及び原料に家畜ふんを使用している肥料 1 種(特殊肥料等入り指定混合肥料)について, 電気炉による炭化・灰化の前処理を行った場合と, 前処理を行わない場合の分析を比較した。酸・加熱分解時に最も激しい泡立ちの見られた鉍さいけい酸質肥料は 8 点併行で, それ以外の肥料は 4 点併行で分析を行い, 得られた分析値について比較したところ, *F* 検定により等分散であることが確認されたので, 分散が等しいと仮定した *t*-検定を行った結果, すべての肥料で電気炉による炭化・灰化の有無による有意差は認められなかった (Table 4-1, 4-2)。また電気炉による炭化・灰化を行ってから酸・加熱分解を行うことで泡立ちは解消され, 操作性を向上させることができた。

Table 4-1 Comparison ashing or not ashing

Sample	Analysis value (%) ^{a)}	Mean value (%) ^{a)}	RSD ^{b)} (%) ^{a)}
Slag silicate fertilizer (Ashing)	0.860	0.892	0.02
	0.884		
	0.903		
	0.889		
	0.897		
	0.910		
	0.898		
	0.898		
Slag silicate fertilizer (Not ashing)	0.864	0.892	0.01
	0.882		
	0.905		
	0.893		
	0.907		
	0.894		
	0.894		
	0.898		

a) Mass fraction

b) Relative standard deviation

Table 4-2 Comparison ashing or not ashing

Sample	Analysis value (%) ^{a)}	Mean value (%) ^{a)}
Iron-containing substances (Ashing)	4.04	3.99
	3.96	
	3.98	
	4.00	
Iron-containing substances (Not ashing)	3.96	3.97
	3.95	
	3.98	
	3.98	
Melted trace element compound fertilizer (Ashing)	7.05	7.04
	7.09	
	6.96	
	7.08	
Melted trace element compound fertilizer (Not ashing)	7.07	7.13
	7.06	
	7.19	
	7.22	
Designated mixed fertilizers containing special fertilizers (Ashing)	10.9	11.2
	11.3	
	11.5	
	11.3	
Designated mixed fertilizers containing special fertilizers (Not ashing)	10.9	11.0
	11.2	
	10.9	
	10.9	

a) Mass fraction

4) 添加回収試験による真度の評価及びマトリックスの影響の確認

本法の真度を推定し評価するため、試薬のみを混合した調製肥料 (Table 2 の Sample 1~9) について 3 点併行で分析を行った。その結果、回収率はいずれも肥料等試験法附属書 A が示す真度の目標を満たしていた (Table 5-1)。

またマトリックスが回収率に与える影響を確認するため、試薬と鉄を含有している流通肥料並びに肥料原料を混合した調製肥料 (Table 2 の Sample 10~14) について 3 点併行で分析を行った。その結果想定された鉄含有設計量に対し、一部の回収率について肥料等試験法附属書 A が示す真度の目標を上回っていたが、回収率の平均値はいずれも上記目標を満たしており、マトリックスの影響を受けないものと推察された (Table 5-2)。

Sample for recovery test	Spiked level (%) ^{a)}	Recovery (%)	Mean value of recovery (%)	Criteria of the trueness ^{b)} (%)
1	50.0	99.8	100.0	98 - 102
		100.2		
		100.1		
2	7.02	102.9	103.2	96 - 104
		103.5		
		103.3		
3	5.02	102.0	102.6	96 - 104
		103.6		
		102.0		
4	0.100	101.5	100.6	94 - 106
		98.7		
		101.6		
5	0.0102	106.3	101.2	92 - 108
		101.1		
		96.3		
6	0.00102	109.7	105.5	90 - 110
		103.3		
		103.5		
7	69.9	99.3	99.8	98 - 102
		99.9		
		100.2		
8	20.1	100.1	100.2	97 - 103
		99.7		
		100.9		
9	13.3	100.7	100.9	97 - 103
		100.7		
		101.2		

a) Mass fraction

b) Criteria of the trueness (recovery) shown in Testing Method for Fertilizers

Sample for recovery test	Spiked level (%) ^{a)}	Recovery (%)	Mean value of recovery (%)	Criteria of the trueness ^{b)} (%)
10	18.1	102.4	101.6	97 - 103
		100.7		
		101.7		
11	14.7	103.3	100.1	97 - 103
		98.6		
		98.5		
12	12.1	101.7	102.5	97 - 103
		101.8		
		103.9		
13	10.1	103.1	103.0	97 - 103
		103.6		
		102.4		
14	3.55	102.7	102.5	96 - 104
		102.5		
		102.1		

a) Mass fraction

b) Criteria of the trueness (recovery) shown in Testing Method for Fertilizers

5) 併行精度及び中間精度の評価

含鉄物、熔成りん肥、汚泥肥料 2 種類、りん鉱石及び被覆加里肥料を用いて 2 点併行で日を変えて 5 回繰り返し分析を行った (Table 6)。また得られた結果を基に一元配置分散分析を行ったところ、併行相対標準偏差及び中間相対標準偏差は、肥料等試験法付属書 A に示されている精度の目安の許容範囲内であったことから、本法は十分な精度を有していると評価された (Table 7)。

Table 6 Individual result of repetition test of changing the date (%(mass))

Sample	Test days				
	1	2	3	4	5
Iron-containing substances	18.4	18.5	18.8	18.5	18.4
	18.4	18.4	18.6	18.4	18.5
Fused magnesium phosphate	3.26	3.17	3.38	3.38	3.35
	3.35	3.17	3.35	3.42	3.34
Sludge fertilizer (Raw sewage sludge)	0.899	0.883	0.899	0.906	0.895
	0.903	0.880	0.884	0.887	0.905
Sludge fertilizer (Human waste)	0.349	0.340	0.363	0.364	0.359
	0.354	0.345	0.363	0.365	0.357
Phosphate ore	0.208	0.197	0.196	0.192	0.200
	0.199	0.199	0.200	0.191	0.204
Coated potassium fertilizer	0.0285	0.0275	0.0284	0.0279	0.0277
	0.0277	0.0282	0.0287	0.0279	0.0274

Table 7 Repeatability and intermediate precision

Sample	Quantitative value of iron ^{a)}	Repeatability			Intermediate precision		
		s_r ^{c)}	RSD_r ^{d)}	$CRSD_r$ ^{e)}	$s_{I(T)}$ ^{f)}	$RSD_{I(T)}$ ^{g)}	$CRSD_{I(T)}$ ^{h)}
		(%) ^{b)}	(%)	(%)	(%) ^{b)}	(%)	(%)
Iron-containing substances	18.5	0.09	0.5	1.5	0.13	0.7	2.5
Fused magnesium phosphate	3.32	0.03	0.9	2	0.09	2.8	3.5
Sludge fertilizer (Raw sewage sludge)	0.894	0.008	0.9	3	0.010	1.1	4.5
Sludge fertilizer (Human waste)	0.356	0.002	0.6	3	0.009	2.5	4.5
Phosphate ore	0.199	0.003	1.7	3	0.005	2.6	4.5
Coated potassium fertilizer	0.0280	0.0004	1.3	4	0.0004	1.6	6.5

a) $n=10$ (2 repetition×5 days)

b) Mass fraction

c) Repeatability standard deviation

d) Repeatability relative standard deviation

e) Acceptable range of repeatability (repeatability relative standard deviation) shown in Testing Methods for Fertilizers

f) Intermediate standard deviation

g) Intermediate relative standard deviation

h) Acceptable range of intermediate precision (intermediate relative standard deviation) shown in Testing Methods for Fertilizers

6) 定量下限等の推定

市場に流通している登録肥料で鉄含有設計量の最も低いものは、固形肥料において約 0.01 % (質量分率)、液状肥料において 0.001 % (質量分率) であることを踏まえ定量下限等の推定を行った。Table 2 に示した調製肥料 (Sample 5: 粉状, 鉄含有設計量 約 0.01 % (質量分率)) 及び調製肥料 (Sample 6: 液状, 鉄含有設計量 約 0.001 % (質量分率)) を本法により 7 点併行で分析を行い、得られた併行標準偏差から肥料等試験法に従い定

量下限等の推定を行った。その結果、固形肥料は定量下限 0.004 % (質量分率), 検出下限 0.002 % (質量分率), 液状肥料は定量下限 0.0002 % (質量分率), 検出下限 0.00007 % (質量分率)であると推定された (Table 8).

Table 8 Estimation of the lower limit of quantitation (*LOQ*)

Sample for recovery test	Spiked level (%) ^{a)}	Mean ^{b)} (%) ^{a)}	s_r ^{c)} (%) ^{a)}	<i>LOQ</i> ^{d) f)} (%) ^{a)}	<i>LOD</i> ^{e) f)} (%) ^{a)}
5	0.0102	0.0104	0.0004	0.004	0.002
6	0.00102	0.00105	0.00002	0.0002	0.00007

a) Mass fraction

b) Mean value ($n=7$)

c) Repeatability standard deviation

d) Estimation of the lower limit of quantitation of Iron content ($LOQ=s_r \times 10$)

e) Estimation of the lower limit of detection of Iron content ($LOD=s_r \times 2 \times t(n-1, 0.05)$)

f) Procedure(3.6.1) and (3.7.1) for validating the testing method in annex of Testing Methods for Fertilizers

4. まとめ

原子吸光分析装置による肥料中の鉄全量(T-Fe)の測定方法について検討したところ、以下の結果を得た。

なお本法は旧公定法の肥料分析法を参考としたが、分析試料量の変更及び電気炉での前処理の追加を行ったことで、肥料等試験法附属書 B に適用可能となった。

(1) 検量線は、肥料等試験法の水溶性鉄のフレイム原子吸光法⁵⁾と同じ濃度範囲(0 mg/L~5 mg/L)とした。

(2) 登録肥料の濃度範囲(鉄含有設計量 0.001 %~48 %)に対応するため、分析試料量は一定量に定めず 1 g~5 g をはかり取ることとした。

(3) あらかじめ電気炉で炭化・灰化することで、一部の有機物を含む肥料において酸・加熱分解時の泡立ちが解消され操作性が向上した。

(4) 本法の真度を推定し評価するため、調製肥料 9 種類(質量分率として鉄含有設計 0.001 %~69.9 %)による添加回収試験を行ったところ、3 点併行分析の回収率の平均値は肥料等試験法附属書 A に示す真度の目標を満たしていた。またマトリックスの影響を確認するため調製肥料 5 種類を本法により分析したところ、想定された鉄含有設計量に対し、肥料等試験法附属書 A が示す真度の目標を満たす回収率であった。

(5) 流通肥料又は肥料原料計 6 種類を用いて繰り返し分析を行い、併行精度及び中間精度を推定し評価を行ったところ、併行相対標準偏差は 0.5 %~1.7 %, 中間相対標準偏差は 0.7 %~2.8 %となり、肥料等試験法附属書 A が示す許容範囲内であり、十分な精度を有していると評価された。

(6) 本法は、固形肥料の定量下限 0.004 % (質量分率), 検出下限 0.002 % (質量分率), 液状肥料の定量下限 0.0002 % (質量分率), 検出下限 0.00007 % (質量分率)であると推定された。

以上のことから、本法は肥料中の鉄全量(T-Fe)を測定するのに十分な性能を有していることが確認された。

文 献

- 1) 農林水産省農蚕園芸局長通知:肥料取締法に基づく告示の一部改正に伴う措置等について, 昭和 60 年 1 月 21 日, 60 農蚕第 54 号, 最終改正令和 2 年 12 月 1 日 2 消安第 3846 号
- 2) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992 年版), 日本肥糧検定協会, 東京 (1992)
- 3) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法 (2023)
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2023.pdf >
- 4) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法 (2023)附属書 B
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2023_fuzokusho_B.pdf >
- 5) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法 (2023), 4.13.1 水溶性鉄,
4.13.1.a フレーム原子吸光法, 394~397
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2023_4_13.pdf >
- 6) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法 (2023)附属書 A
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2023_fuzokusho_A.pdf >

Development of a Method for Measuring the Total Iron in Fertilizer

MATSUO Shingo¹

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

The Testing Methods for Fertilizers (2023) does not describe a method for analyzing total iron in fertilizers. Therefore, we developed a method for analyzing total iron in fertilizers by atomic absorption. Heat decomposed 1 g to 5 g of the sample in 40 mL of aqua regia (1 part nitric acid: 3 parts hydrochloric acid), then measured the sample solution by atomic absorption after diluting the sample solution to a fixed volume with dilute hydrochloric acid (1 part hydrochloric acid: 23 parts water).

As a result of 3 replicate analysis of 90 fertilizer samples prepared to contain with iron (0.001 % - 69 % (mass fraction)), the average of recovery rate were 99.8 % - 105.5 %. Repeatability relative standard deviation of total iron were estimated 0.5 % - 1.7 % by analyzing 6 fertilizer and samples (Iron-containing substances, Fused magnesium phosphate, Sludge fertilizer (Raw sewage sludge), Sludge fertilizer (Human waste), Phosphate ore and Coated potassium fertilizer). Similarly, intermediate relative standard deviations of there were estimated 0.7 % - 2.8 %. The limits of quantification for solid fertilizers of there were estimated 0.004 %, and the limits of detection of there were estimated 0.002 %. The limits of quantification for liquid fertilizers of there were estimated 0.0002 %, and the limits of detection of there were estimated 0.00007 %. Those results indicated that the developed method was valid for the determination of total iron in fertilizers.

Key words iron, total iron, atomic absorption, flame atomic absorption,

(Research Report of Fertilizer, **17**, 36-49, 2024)

4 硫黄を含む肥料のひ素分析における前処理方法の改良

— 単一試験室における妥当性確認 —

佐久間健太¹

キーワード ひ素, 硫黄, 原子吸光, 水素化物

1. はじめに

肥料の公定規格¹⁾では含有を許される有害成分の最大量等が定められており、ひ素についても含有許容量が定められている。肥料の公定規格では「硫黄及びその化合物」という種類の肥料の定めがあり、単体の硫黄のみならず、硫酸鉄や亜炭に硫酸を反応させたもの等が原料として使用することができることとなっている。また、肥料を使用しやすくしたり、効能を上げたりする目的で肥料には様々な材料(副資材)を使用することが認められており、硫黄及びその化合物には主に凝灰岩やゼオライトのような鉱物や腐植酸由来の有機物質が副資材として使用されることがある。肥料中のひ素の分析に関しては、肥料等試験法²⁾に記載されているとおり、分析試料を硝酸-硫酸-過塩素酸で分解する前処理方法がとられているが、硫黄及びその化合物として登録された硫黄(以下、「硫黄資材」とする。)に対して同法を適用すると、特に高純度の硫黄製品については硫黄が加熱によって液状化し、分解容器内に固形分が無くなるため突沸しやすくなり、分解液が容器の外に飛散することがあるため、分析値及び精度の低下の要因となる。また、硫黄自体は酸では分解されないため、分解操作終了後も硫黄が単体のまま分解容器内に残留することから、「抽出が適切に行われているかどうか判断に迷う」「分析操作が困難である」といった意見があがっていた。

そのため、肥料等試験法のひ素分析の前処理方法である「湿式灰化-塩酸煮沸」と同等の抽出性能を有していると考えられる「強熱による乾式灰化-塩酸煮沸」による前処理を行う分析法³⁾を参考にし、分解・抽出した溶液について水素化物発生原子吸光法への適用を検討し、単一試験室における妥当性確認を行ったので概要を報告する。

2. 材料及び方法

1) 分析用試料

硫黄及びその化合物のうち、硫黄を原料として使用している以下の肥料及び一般に流通している以下の土壌改良資材を用いた。なお、入手出来た試料量が少なかったため、目開き 500 μm のふるいを通過するまで乳鉢で粉碎したものを分析用試料とした。また、ベントナイトについては粉状の製品であったため、500 μm のふるいを全通することを確認してから使用した。

- (1) 硫黄資材-1: 石油を精製する際に副産される硫黄に、副資材として主に緑色凝灰岩を使用している硫黄資材
- (2) 硫黄資材-2: 石油を精製する際に副産される硫黄に、副資材として主に凝灰岩及び腐植酸を使用している硫黄資材
- (3) 硫黄資材-3: 石油を精製する際に副産される硫黄に、副資材として粘土、凝灰岩及びニトロフミン酸を使用している硫黄資材

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

- (4) 硫黄資材-4 及び硫黄資材-5: 石油を精製する際に副産される硫黄のみを原料として使用した硫黄資材
- (5) ゼオライト
- (6) ベントナイト

2) 試薬等の調製

- (1) 硝酸: 有害金属測定用(富士フィルム和光純薬)
- (2) 硫酸: 有害金属測定用(富士フィルム和光純薬)
- (3) 過塩素酸: 有害金属測定用(富士フィルム和光純薬)
- (4) 塩酸: 有害金属測定用(富士フィルム和光純薬)
- (5) 塩酸(1+100): (4)の塩酸の体積1と水の体積100とを混合したもの。
- (6) ひ素標準原液(As 100 µg/mL): JCSS(富士フィルム和光純薬)。
- (7) ひ素標準液(As 1 µg/mL): (6)のひ素標準原液(As 100 µg/mL)の一定量を(5)の塩酸(1+100)で正確に希釈し、ひ素標準液(As 1 µg/mL)を調製した。
- (8) ひ素標準液(As 0.1 µg/mL): (7)のひ素標準液(As 1 µg/mL)の一定量を(5)の塩酸(1+100)で正確に希釈し、ひ素標準液(As 0.1 µg/mL)を調製した。
- (9) 硝酸マグネシウム六水和物: 試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (10) エタノール(95): 試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (11) 硝酸マグネシウム・エタノール溶液: (9)の硝酸マグネシウム六水和物 20 g を(10)のエタノール(95) 100 mL に溶かしたもの。
- (12) 亜硫酸水: SO₂として質量分率 5.0 %以上のもの 和光特級(富士フィルム和光純薬)。
- (13) アンモニア水: 試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (14) よう化カリウム: 試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (15) よう化カリウム溶液: (14)のよう化カリウム 20 g を水に溶かして 100 mL としたもの。
- (16) 水酸化ナトリウム: 試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (17) 水酸化ナトリウム溶液: (16)の水酸化ナトリウム 5 g を水に溶かして 1000 mL としたもの。
- (18) テトラヒドロほう酸ナトリウム: 原子吸光分析用(関東化学)
- (19) テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液: (18)のテトラヒドロほう酸ナトリウム 4 g を(17)の水酸化ナトリウム溶液に溶かして 1000 mL としたもの。
- (20) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。

3) 装置及び器具

- (1) 原子吸光光度計: 島津製作所 AA-7000F
- (2) 水素化物発生装置: HVG-1
- (3) ホットプレート: 柴田科学 NP-6
- (4) 砂浴: ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 360 °C 以上にできるようにしたもの
- (5) 電気炉: Yamato FO 810
- (6) 全量フラスコ
- (7) 全量ピペット
- (8) ろ紙 3 種

4) 検討方法

多様な試料に対応する分析法である必要があることから、前処理方法の異なる次の3つの分析方法について実施し、回収率を比較した。

(1) 分析法の比較

肥料等試験法²⁾(湿式分解法)、第9版食品添加物公定書³⁾におけるヒ素試験法を参考とした方法(乾式灰化法)及び JIS K 8088 で規定されているアンモニア水で抽出する方法⁴⁾(アンモニア水抽出法)のいずれが硫黄資材に対して適用可能か調べるため、分析用試料(硫黄資材 1, 2 及び 3)を用いて分析を行った。

① 湿式分解法(肥料等試験法のヒ素の分析法)

分析試料 2.00 g を 300 mL トールビーカーに入れ、少量の水と馴染ませた後硝酸約 10 mL 及び硫酸約 5 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い一夜放置した。170 °C ~ 220 °C のホットプレート又は砂浴上で穏やかに 30 分間以上加熱し、泡が生じなくなった後、ホットプレート又は砂浴の温度を 300 °C 以上にして窒素酸化物(黄褐色煙)の発生が収まるまで加熱した。放冷後、過塩素酸約 5 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、300 °C 以上のホットプレート又は砂浴上で 2~3 時間加熱して分解した。時計皿をずらし、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて液量が 2 mL 以下になるまで濃縮した。放冷後、塩酸(1+10)約 5 mL 及び水約 20 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、穏やかに加熱して溶かした。放冷後、水で 100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とした。

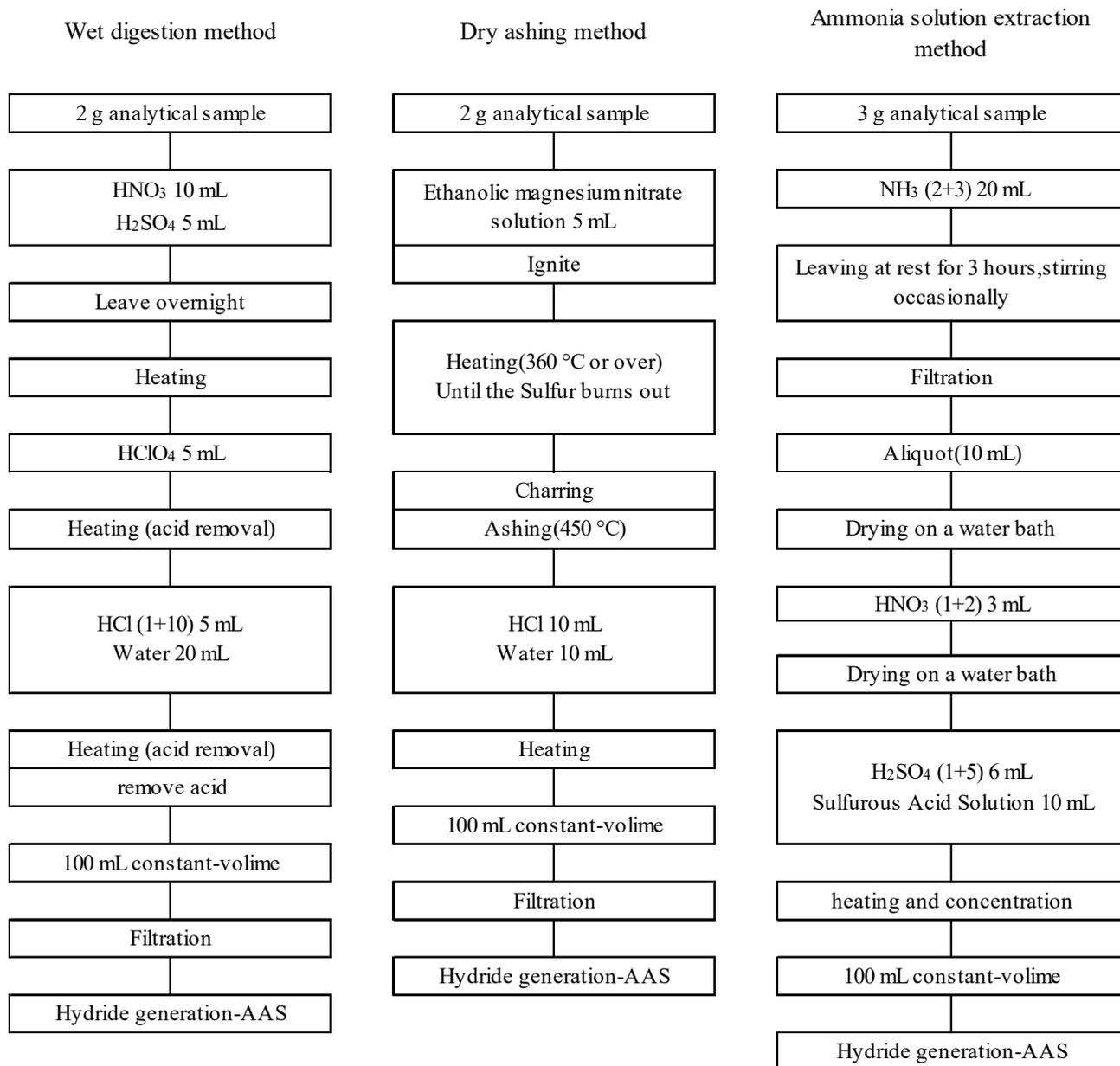
② 乾式灰化法

分析試料 2.00 g を 200 mL ビーカーに入れ、硝酸マグネシウム・エタノール溶液 5 mL を加えて軽く振り混ぜ、分析試料とよく馴染ませた後、点火棒等を用いて点火し、エタノールが無くなり火が消えるまで放置した。放冷後、砂浴又はホットプレートで硫黄が発火するまで(360 °C 以上)加熱した後、硫黄が全て分解されて硫黄酸化物(黄褐色煙)の発生が収まるまで加熱を続けた。放冷後、電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させた後、450 °C ± 5 °C で 8~16 時間強熱して灰化させた。放冷後、少量の水で試料を潤してから塩酸約 10 mL 及び水約 10 mL を加えて時計皿で覆い、加熱溶解した。放冷後、水で 100 mL 全量フラスコに移し、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過したものを試料溶液とした。なお、灰化時に添加する硝酸マグネシウム・エタノール溶液の濃度及び添加量については粉乳中のヒ素を測定する際の灰化時に添加する硝酸マグネシウムの添加量の最適量を検討した文献⁵⁾を参考にし、硝酸マグネシウムの濃度は 200 g/L、添加量は約 5 mL とした。

③ アンモニア水抽出法(JISK8088 で定められている抽出法を用いた方法)

分析試料 3.00 g を 200 mL ビーカーに入れ、アンモニア水(2+3) 20 mL を加えて 15 分に 1 回程度軽く振り混ぜる作業を行いながら、3 時間放置した。ろ紙(5 種 C)を用いてろ過し、ろ液 10 mL を蒸発皿にとり、水浴上で加熱して蒸発乾固した。硝酸(1+2) 3 mL を加えて水浴上で加熱して蒸発乾固し、更に硫酸(1+5) 6 mL 及び亜硫酸水 10 mL を加え、約 2 mL になるまで水浴上で加熱して濃縮した。放冷後、水で 100 mL 全量フラスコに移し、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過したものを試料溶液とした。

各分析方法のフローシートは Scheme のとおり。



Scheme Flow of the arsenic analysis method examined in this examination

(2) 真度評価

自然汚染試料を必要量確保することが困難だったため、真度を推定するためにひ素の含有量が定量下限未満であることを確認した硫黄資材 5 に試料中のひ素の濃度がそれぞれ 5 mg/kg, 25 mg/kg 及び硫黄資材のひ素の含有許容量である 50 mg/kg となるようにひ素標準液を添加し、水浴上で乾固させた試料を用いて、各濃度につき 3 点併行で添加回収試験を行った。

(3) 併行精度及び中間精度の評価

併行精度及び中間精度を推定するため、硫黄資材 5 に試料中のひ素の濃度がそれぞれ 5 mg/kg 及び 25 mg/kg となるよう標準液を添加し、水浴上で乾固させた試料を用いて、各濃度につきそれぞれ 2 点併行で日を変えて 5 日間分析を行った。

(4) 定量下限等の推定

硫黄資材 5 に試料中のひ素の濃度が 0.1 mg/kg になるようにひ素標準液を添加した硫黄資材について、7 点併行で試験を実施し、肥料等試験法附属書 A の妥当性確認の手順に従って定量下限及び検出下限を推定した。

3. 結果及び考察

1) 各分析法による分析結果の比較

JIS K 8088 で規定されているアンモニア水で抽出する方法が硫黄資材に対して適用可能か調べるため、肥料等試験法²⁾でひ素が定量された分析用試料(硫黄資材 1, 2 及び 3)に対して、湿式分解法とアンモニア水抽出法により試験を実施し、得られたひ素の測定値を比較した。結果は Table 1 のとおり、アンモニア水抽出法によるひ素の測定値が湿式分解法でのひ素の測定値に比べて低くなった。

Table 1 The comparison of arsenic values by Wet digestion method and Ammonia solution extraction method

Sample	Wet digestion method ^{a)}	Ammonia solution ^{a)} extraction method	Ammonia solution extraction method/Wet digestion method
	(mg/kg)	(mg/kg)	(%)
Sulfur fertilizer-1	2.1	0.3	14.3
Sulfur fertilizer-2	3.8	N.D.	-
Sulfur fertilizer-3	5.5	2.4	43.6

a)Single measurement value

次に、同様の硫黄資材に対して、硝酸マグネシウムを添加した後灰化・塩酸煮沸をする方法(以下、「本法」とする。)を用いて試験を実施し、得られたひ素の測定値を上述の湿式分解法で得られたひ素の測定値と比較した。結果は Table 2 のとおり、良好な結果が得られた。本法は湿式分解法と異なり、硫黄が加熱により完全に分解するため、硫黄中のひ素を確実に抽出することが出来る。さらに、酸による分解や濃縮の工程がないため、酸が突沸することによる分析値及び精度の低下を招くリスクが低くなる。これらのことから、本法は従来の湿式分解法での問題点を解消することが出来ると考えられたため、今後の検討では本法を採用することとした。

Table 2 The comparison of arsenic values by Wet digestion method and Dry ashing method

Sample	Wet digestion method ^{a)}	Dry ashing method ^{a)}	Dry ashing method/ Wet digestion method
	(mg/kg)	(mg/kg)	(%)
Sulfur fertilizer-1	2.1	2.2	104.8
Sulfur fertilizer-2	3.8	3.7	97.4
Sulfur fertilizer-3	5.5	5.8	105.5

a)Single measurement value

なお、湿式分解法でひ素の測定値が定量下限未満となった硫黄資材(硫黄資材 4 及び 5)に対しても本法を用いて試験を実施したところ、Table 3 のとおり、いずれの試料に関しても定量下限、又は定量下限付近の値となった。

Table 3 Result of quantitative value of arsenic in arsenic-free fertilizers

Sample	Wet digestion method ^{a)}	Dry ashing method ^{a)}
	(mg/kg)	(mg/kg)
Sulfur fertilizer-4	N.D.	0.1
Sulfur fertilizer-5	N.D.	N.D.

a)Single measurement value

肥料として利用される硫黄のほとんどは石油を精製する際に副産される硫黄である。一般的には石油中の硫黄化合物を取り除くための水素化脱硫によって生じた硫化水素を原料として単体の硫黄が生産されており、その製法から、高い純度の硫黄が得られることが知られている。本検討において使用した硫黄資材は全て石油から回収された硫黄であり、副資材を使用していない硫黄資材についてはひ素の含有がほとんど認められなかった。これらのことから、石油から回収された硫黄はひ素を含有する恐れはほぼないものと考えられた。そのため、硫黄資材 1, 2 及び 3 中のひ素に関しては副資材由来であると考え、副資材として利用されることのあるゼオライト及びベントナイト中のひ素についても試験を行った。

結果は Table 4 のとおり、一定量のひ素が検出される結果となった。以上のことから、肥料としての硫黄中に含まれているひ素の大部分は、硫黄以外の副資材由来であることが示唆された。

Table 4 Result of quantitative value of arsenic in subsidiary material for sulfur fertilizer

Sample	Wet digestion method ^{a)}	Dry ashing method ^{a)}	Dry ashing method/ Wet digestion method
	(mg/kg)	(mg/kg)	(%)
Zeolite	3.4	3.4	100.0
Bentonite	4.8	4.5	93.8

a)Single measurement value

2) 添加回収試験による真度の評価

自然汚染試料を必要量確保することが困難だったため、ひ素の濃度が定量下限未満であることを確認した硫黄資材 5 に 5 mg/kg, 25 mg/kg 及び 50 mg/kg 相当量のひ素標準液を添加し、水浴上で乾固させた試料を用いて、添加回収試験を行った。結果は Table 5 のとおり、回収率は 98.9 %~101.6 %であり、肥料等試験法²⁾付属書 A で示した真度(回収率)の目標の範囲内であった。

Table 5 Result of recovery test

Spiked level (mg/kg)	Recovery rate (%)	Criteria of the trueness ^{a)} (%)
5	98.9	85~115
	100.8	
	99.5	
25	99.0	90~110
	100.0	
	99.6	
50	101.6	90~110
	101.5	
	100.0	

a) Criteria of the trueness shown in Testing Method of Fertilizers

2) 中間精度及び併行精度の評価

併行精度及び中間精度を確認するため、異なる 2 濃度になるようにひ素標準液を添加した硫黄資材について、2 点併行で日を変えて 5 回試験を実施した。得られた結果を Table 6 に示した。また、この結果から一元配置分散分析を行って得られた併行精度及び中間精度を Table 7 に示した。ひ素濃度の平均値は 4.92 mg/kg 及び 24.8 mg/kg、併行相対標準偏差は 1.5 % 及び 1.4 %、中間相対標準偏差は 1.4 % 及び 1.9 % であった。

この濃度におけるいずれの相対標準偏差も肥料等試験法²⁾付属書 A に示されている併行精度(併行相対標準偏差)及び中間精度(中間相対標準偏差)の目安以内であった。

Table 6 Individual result of repetition test of changing the date

Sample	Spiked level (mg/kg)	Test day				
		1	2	3	4	5
Sulfur fertilizer	5	4.84	4.87	4.84	4.96	4.90
		4.87	4.90	5.02	4.94	5.04
	25	24.6	25.0	25.0	24.6	24.2
		24.6	25.8	25.2	24.3	24.9

Table 7 Statistical analysis of repetition test result for estimating precision

Sample	Spiked level (mg/kg)	Mean ^{a)} (mg/kg)	Repeatability			Intermediate precision		
			s_r ^{b)} (mg/kg)	RSD_r ^{c)} (%)	$CRSD_r$ ^{d)} (%)	$s_{I(T)}$ ^{e)} (mg/kg)	$RSD_{I(T)}$ ^{f)} (%)	$CRSD_{I(T)}$ ^{g)} (%)
Sulfur fertilizer	5	4.92	0.07	1.5	8	0.07	1.5	13
	25	24.8	0.34	1.4	6	0.48	1.9	9

- a) Mean value (n = sample number of parallel test (2) × number of test days (5))
 b) Repeatability standard deviation
 c) Repeatability relative standard deviation
 d) Criteria of repeatability (repeatability relative standard deviation) shown in Testing Methods for Fertilizers
 e) Intermediate standard deviation
 f) Intermediate relative standard deviation
 g) Criteria of intermediate precision (intermediate relative standard deviation) shown in Testing Methods for Fertilizers

8) 定量下限等の推定

本法の定量下限等を確認するため、ひ素の濃度が 0.1 mg/kg になるようにひ素標準液を添加した硫黄資材について、7点併行で試験を実施した結果を Table 8 に示した。平均値は 0.118 mg/kg であり、その標準偏差は 0.008 mg/kg であった。なお、定量下限は標準偏差×10、検出下限は標準偏差×2× $t(n-1, 0.05)$ を用いて算出したところ、本法の定量下限は 0.08 mg/kg 程度、検出下限は 0.031 mg/kg 程度と推定された。

肥料等試験法附属書 A では有害成分の定量下限は規制値の 1/5 以下であることが要求されており、硫黄及びその化合物におけるひ素の規制値は 50 mg/kg であるため、本法は十分な定量下限を有していることを確認した。

Table 8 Calculated LOQ and LOD values

Sample	Spiked level (mg/kg)	Mean ^{a)} (mg/kg)	Standard deviation (mg/kg)	LOQ ^{b)} (mg/kg)	LOD ^{c)} (mg/kg)
Sulfur fertilizer	0.1	0.103	0.0081	0.081	0.031

- a) Mean value ($n = 7$)
 b) Standard deviation×10
 c) Standard deviation×2× $t(n - 1, 0.05)$

4. まとめ

硫黄資材中のひ素の分析法を検討し、単一試験室における妥当性確認試験を実施したところ、次の結果を得た。

(1) 肥料として流通している硫黄(原油を精製する際に副産される)については、ひ素をほとんど含有していない可能性があることが分かった。

(2) 副資材を材料として使用した硫黄資材では、JIS K 8088 で規定されているアンモニア水のみによる抽出では硫黄資材のひ素を評価する方法として不十分であった。

(3) 第9版食品添加物公定書³⁾におけるヒ素試験法を参考にして新たに検討した乾式灰化法は、従来のひ素の分析法と同等の抽出能力があることを確認した。

(4) 真度を推定し評価するため、肥料として流通している硫黄を用いて添加回収試験を実施した。添加濃度 5 mg/kg～25 mg/kg に対して回収率は 98.9 %～101.6%であり、肥料等試験法附属書 A に示されている真度の目標範囲内であった。

(5) 中間精度及び併行精度を推定し評価するため、肥料として流通している硫黄に対して 5 mg/kg 及び 25 mg/kg になるように標準液を添加した試料を用い、2 点併行で日を変えて 5 日間試験を実施した。測定結果の平均値は 4.9 mg/kg 及び 24.8 mg/kg、併行相対標準偏差は 1.5 %及び 1.4 %、中間相対標準偏差は 1.4 %及び 1.9 %であった。この濃度におけるいずれの相対標準偏差も肥料等試験法附属書 A に示されている併行精度(併行相対標準偏差)及び中間精度(中間相対標準偏差)の目安範囲内であった。

(6) 本法の定量下限及び検出下限は 0.1 mg/kg 及び 0.03 mg/kg と推定され十分な性能を有していた。

以上の結果から、本法は硫黄資材中のひ素を測定するために、十分な性能を有していることが確認された。

文 献

- 1) 農林水産省告示:肥料の品質の確保等に関する法律に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件, 昭和 61 年 2 月 22 日・農林水産省告示第 284 号, 最終改正令和 5 年 9 月 1 日, 農林水産省告示第 1053 号 (2023)
- 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 (2023)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikengo/shikengo_2023.pdf>
- 3) 厚生労働省:第 9 版食品添加物公定書
<<https://www.mhlw.go.jp/content/11130500/000641285.pdf>>
- 4) JIS K 8088:2010 硫黄(試薬)
- 5) 見城尚義, 阿蘇谷洋子, 野田勝彦, 高橋強:原子吸光法による粉乳中の微量ヒ素の定量法について, 分析化学, 17(2), 204～208 (1976)

Improved Determination Preprocessing Method for the Arsenic in Fertilizers Containing Sulfur

— Single Laboratory Validation —

SAKUMA Kenta¹

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

The analytical methods for Arsenic described in Testing Methods for Fertilizers (2023) and the sample was digested with nitric acid, sulfuric acid and perchloric acid. However, for sulfur fertilizers, we confirmed that there is a risk of the sample solution was suddenly boils during digesting with an acid. Therefore, we improved the preprocessing method to dry ashing proces with $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

As a result of 3 replicate analysis in fertilizer samples added arsenic standard solution at 5 mg/kg, 25 mg/kg and 50 mg/kg of arsenic ion, the mean recoveries were 99.5 %~101.1 %. As a result of 5 tests on different days, repeatability as repeatability relative standard deviation (RSD_r) were 1.4 %~1.5 %, intermediate precision as intermediate relative standard deviation ($RSD_{I(T)}$) were 1.4 %~1.9 %. On the basis of 7 replicate measurements of a sulfur with 0.1 mg/kg of arsenic ion, the limit of quantitative value (LOQ) was estimated at 0.1 mg/kg. Those results, which had met condition of the criteria shown in Testing Methods for Fertilizers, indicated that the developed method was valid for the determination of arsenic in sulfur fertilizer.

Key words arsenic, sulfur, atomic absorption, hydride

(Research Report of Fertilizer, **17**, 50-59, 2024)

5 ICP-OES を用いた肥料中の T-CaO, T-Cu, T-Zn, T-MgO, Cd, Ni, Cr 及び Pb の分析法の開発

— 8 成分一斉分析法 —

青山恵介¹,

キーワード 肥料, 主成分, 有害成分, ICP-OES

1. はじめに

ICP-OES を用いた肥料中の主成分(石灰全量(T-CaO), 銅全量(T-Cu), 亜鉛全量(T-Zn)及び苦土全量(T-MgO))及び有害成分(カドミウム(Cd), ニッケル(Ni), クロム(Cr)及び鉛(Pb))の計 8 成分の分析法の開発を行った。

T-CaO, T-Cu 及び T-Zn は, 堆肥及び汚泥肥料等の製品中に法令で定められた濃度以上含有している場合は, 含有量を製品に表示しなければならない¹⁾²⁾。この表示内容を検証するための分析法としては, T-CaO については T-MgO とともにフレイム原子吸光法が肥料等試験法³⁾に掲載されているのみである。T-Cu, T-Zn, Cd, Ni, Cr 及び Pb についてはフレイム原子吸光法その他 ICP-OES 法が掲載されている。

ICP-OES 法について恵智らの報告⁴⁾によると, 肥料においてはマトリックスによる干渉が認められたため, マトリックスマッチング法及び内標準法を検討したが, 肥料等試験法とするための十分な精度が得られなかったため標準添加法が採用されている。しかし, 標準添加法は干渉への対策としては有効であるが, 測定溶液の調製が煩雑であるため, 本検討では内標準法を再度検討することとした。

既報では, 内標準としてインジウム(In)及びイットリウム(Y)を検討したが, 本検討では, これらの元素以外で測定元素の波長と比較的近い波長をもつ元素であること, さらに測定元素と内標準の波長の線種が同一であることを選択条件とし, これらの条件から測定元素の波長がイオン線の場合はイッテルビウム(Yb), 原子線の場合は金(Au)を用いて検討することとした。

8 成分について ICP-OES を用いた分析法(内標準法)を確立し, 単一試験室による分析法の妥当性確認を行ったので報告する。

2. 材料及び方法

1) 分析用試料の調製

汚泥肥料及び牛ふん堆肥は, 乾燥器を用いて 65 °C で 5 時間以上乾燥させた後, 500 µm のふるいを通過するまで粉砕したものを分析用試料とした。その他の試料については現物を 500 µm のふるいを通過するまで遠心粉砕機で粉砕したものを分析用試料とした。

本検討で使用した試料の種類は Table 1-1 のとおりであり, 化成肥料の原料を Table 1-2 に示した。

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター神戸センター

Table 1-1 Kind of the samples

Kind of samples	Number
Sludge fertilizer	15
Chemical fertilizer	4
Inorganic sample (Superphosphate lime, Siliceous fertilizer, Lime nitrogen, Fused phosphate, Gypsum)	5 (Each 1)
Organic sample (Cow dung compost, Fish meal, Crab shell, Poultry manure compost)	4 (Each 1)
Soil amendment (Baked diatomaceous earth, Vermiculite, Pearlite, Zeolite, Bentonite, Charcoal)	6 (Each 1)
Total	34

Table 1-2 Materials of the compound fertilizers

Inorganic raw material	Lime nitrogen, Urea, Ammonia, Ammonium sulfate, Ammonium phosphate, Fused phosphate, Double superphosphate, Processed phosphate fertilizer, Potassium sulfate, Potassium chloride, Magnesium sulphate, By-product fertilizer, Manganese sulphate, Borate fertilizer
Organic material	Dried bacterial fertilizer, Crustacean powder fertilizer, Steamed bone meal, Steamed feather powder

2) 試薬

- (1) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水.
- (2) 硝酸: 精密分析用(富士フィルム和光純薬)
- (3) 塩酸: 精密分析用(富士フィルム和光純薬)
- (4) 塩酸(1+5): (3)の塩酸の体積 1 と水の体積 5 とを混合したもの.
- (5) 塩酸(1+23): (3)の塩酸の体積 1 と水の体積 23 とを混合したもの.
- (6) カルシウム標準液(Ca 1000 mg/L): JCSS(富士フィルム和光純薬)
- (7) 銅標準液(Cu 1000 mg/L): JCSS(富士フィルム和光純薬)
- (8) 亜鉛標準液(Zn 1000 mg/L): JCSS(富士フィルム和光純薬)
- (9) マグネシウム標準液(Mg 1000 mg/L): JCSS(富士フィルム和光純薬)
- (10) カドミウム標準液(Cd 1000 mg/L): JCSS(富士フィルム和光純薬)
- (11) ニッケル標準液(Ni 1000 mg/L): JCSS(富士フィルム和光純薬)
- (12) クロム標準液(Cr 1000 mg/L): JCSS(富士フィルム和光純薬)
- (13) 鉛標準液(Pb 1000 mg/L): JCSS(富士フィルム和光純薬)
- (14) 混合標準液(Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Si, Ti, V 及び Zn 各 100 mg/L): XSTC-22(SPEX)
- (15) イットルビウム標準液(Yb 1000 mg/L): ICP 分析用(富士フィルム和光純薬)
- (16) 金標準液(Au 1000 mg/L): ICP 分析用(富士フィルム和光純薬)
- (17) 混合標準液(Ca, Cu, Zn, Mg, Cd, Ni, Cr 及び Pb 各 100 mg/L): 1000 mg/L の Ca, Cu, Zn, Mg, Cd, Ni, Cr 及び Pb 標準液各 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり, 水を標線まで加えて混合した.
- (18) 混合内標準液(Yb 及び Be 各 100 mg/L): 1000 mg/L の Yb 及び Au 標準液各 10 mL を 100 mL 全量

フラスコにとり、塩酸(1+5)25 mLを加え、標線まで水を加えて混合した。

(19) 検量線用混合標準液(Ca, Cu, Zn, Mg, Cd, Ni, Cr 及び Pb 各 1 mg/L~10 mg/L): 混合標準液(Ca, Cu, Zn, Mg, Cd, Ni, Cr 及び Pb 各 100 mg/L)の 1 mL~10 mLを 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、塩酸(1+5)25 mLを加え、標線まで水を加えて混合した。XSTC-22 を用いる場合も同様に希釈した。

(20) 検量線用混合標準液(Ca, Cu, Zn, Mg, Cd, Ni, Cr 及び Pb 各 0.05 mg/L~0.5 mg/L): 10 mg/L 検量線用標準液の 0.5 mL~5 mLを 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加えて混合した。

(21) 検量線用空試験液: 塩酸(1+23)。

3) 器具及び装置

(1) 誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES): 島津製作所 ICPE-8100(横方向観測方式, シーケンシャル形分光器)

(2) 原子吸光光度計: 日立ハイテクノロジーズ Z-2310

(3) 超遠心粉碎機: Retsch ZM-200

(4) 電気炉: ヤマト科学(株) FO610

4) 分析方法

200 mL トールビーカーに分析試料 5 g (石こうは 1 g) をはかりとり、電気炉に入れ穏やかに加熱して炭化し、450 °C±5 °C で 8 時間~16 時間強熱して灰化した。ただし、有機物を含有しない試料については灰化の工程は省略した。放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加えた。トールビーカーを時計皿で覆い、砂浴上で加熱して残留物を分解した後、時計皿をずらして砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮した。放冷後、塩酸(1+5) 50 mL を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、加熱して溶解した。放冷後、溶解液を水で 200 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過した溶液を試料溶液とした。試料溶液を希釈する場合は、塩酸(1+23)を用いて希釈した。検量線用空試験液、検量線用標準液及び試料溶液各 10 mL と混合内標準液 1 mL をそれぞれ別の 15 mL チューブに加えて混合し、ICP-OES で分析した。分析法のフローシートは Scheme 1 及び Scheme 2 のとおり。分析対象元素及び内標準元素の測定に用いる波長は Table 2 に示した。

5) 濃度の算出

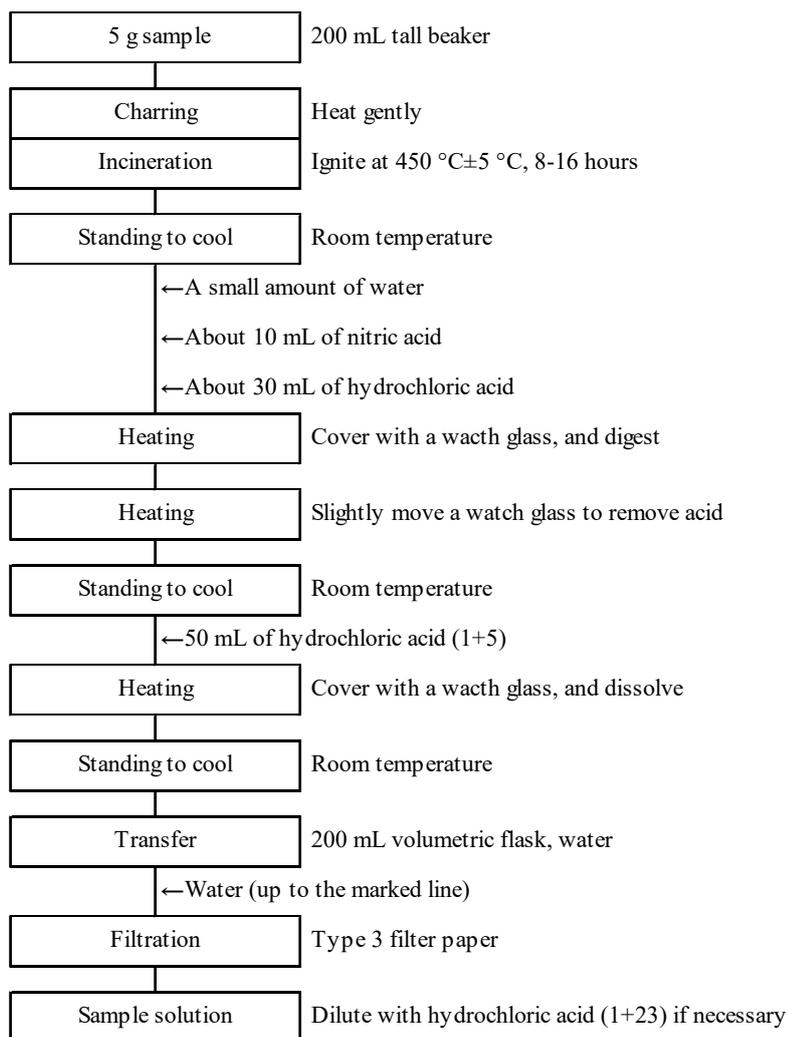
分析対象元素と内標準元素の発光強度の内標比(分析対象元素/内標準元素)を算出し、標準液の濃度と内標比による検量線を作成して試料溶液中の濃度を算出し、以下の式にしたがって試料中の濃度を算出した。

$$(\text{試料中の濃度 (mg/kg)}) = (\text{試料液中の濃度 (mg/L)}) \times 200 \text{ mL} \times (\text{試料液の希釈率}) / 5 \text{ g}$$

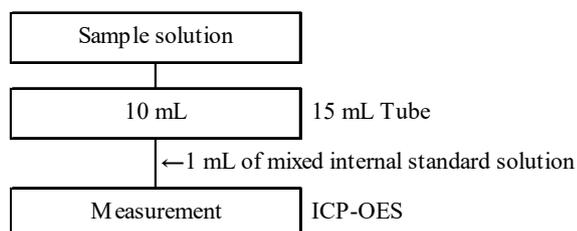
CaO 及び MgO についてはさらに以下に示した式によって酸化物の濃度を算出した。

$$(\text{試料中の CaO の濃度 (\% (質量分率))}) = (\text{試料中の Ca の濃度 (mg/kg)}) \times 1.3992 / 10000$$

$$(\text{試料中の MgO の濃度 (\% (質量分率))}) = (\text{試料中の Mg の濃度 (mg/kg)}) \times 1.6583 / 10000$$



Scheme 1 Flow sheet for measuring T-CaO, T-Cu, T-Zn, T-MgO, Cd, Ni, Cr and Pb in fertilizer by ICP-OES (preparation of sample solution)



Scheme 2 Flow sheet for measuring T-CaO, T-Cu, T-Zn, T-MgO, Cd, Ni, Cr and Pb in fertilizer by ICP-OES (measurement)

Table 2 Wavelength of measurement element

Measuring elements	Wavelength ^{a)} (nm)	Internal standard element	Wavelength ^{a)} (nm)
Ca	396.847(Ⅱ)	Yb	328.937(Ⅱ)
Cu	324.754(Ⅰ)	Au	242.795(Ⅰ)
Zn	213.856(Ⅰ)	Au	242.795(Ⅰ)
Mg	279.553(Ⅱ)	Yb	328.937(Ⅱ)
Cd	228.802(Ⅰ)	Au	242.795(Ⅰ)
Cd	226.502(Ⅱ)	Yb	328.937(Ⅱ)
Ni	231.604(Ⅱ)	Yb	328.937(Ⅱ)
Cr	205.552(Ⅱ)	Yb	328.937(Ⅱ)
Pb	220.351(Ⅱ)	Yb	328.937(Ⅱ)

a) (Ⅰ):Atomic beam, (Ⅱ):Ion beam

6) 検討方法

(1) 検量線の直線性

各元素の濃度が 0 mg/L, 0.05 mg/L, 0.1 mg/L, 0.5 mg/L, 1 mg/L, 2 mg/L, 4 mg/L, 6 mg/L, 8 mg/L および 10 mg/L の検量線用混合標準液を調製し、ランダムな順序で 2 回ずつ測定して検量線を作成した。

(2) マトリックスによる干渉

Table 1-1 の試料について試料溶液を調製した後、希釈せずに ICP-OES で分析した際の内標準の発光強度を Table 3 に示した。検量線用標準液中の Au 及び Yb の発光強度を 100 とした場合、試料溶液中の発光強度は Au が 79~106, Yb が 84~103 であった。約 8 割の試料の発光強度が 100±10 以内であったが、最も発光強度が低下した試料は石灰窒素であり、発光強度は Au が 79, Yb は 84 であった。次いでかに殻の発光強度が低く、Au は 84, Yb は 87 であった。汚泥肥料において最も低い値は、Au が 89, Yb が 91 であった。

発光強度が低い値を示した原因は、マトリックスの干渉によるものと考えられ、主成分である T-CaO, T-Cu, T-Zn 及び T-MgO については比較的含有量が多いため、試料溶液を希釈して分析することで干渉を軽減することが可能であると考えられる。しかし、有害成分である Cd, Ni, Cr 及び Pb については比較的濃度が低く、試料溶液を希釈せずに分析することが想定されるため、干渉が大きい試料を分析した場合の性能を評価する必要があることから、石灰窒素、かに殻及び汚泥肥料を用いて添加回収試験を実施した。

試料中の Cd, Ni, Cr 及び Pb の濃度が 40 mg/kg 相当量となるように混合標準液を添加した試料を用いて試料溶液を調製し、ICP-OES を用いて測定した。また、希釈による干渉への影響を確認するため、試料溶液を 2 倍, 5 倍及び 10 倍に希釈した溶液についても同様に測定した。

Table 3 Frequency table about the luminescent strength of internal standard element (Au, Yb) in sample solution

Emission intensity ^{a)}	Number of samples	
	Au	Yb
75 - 79	1	0
80 - 84	2	2
85 - 89	4	5
90 - 94	6	6
95 - 99	8	14
100 - 104	11	7
105 - 109	2	0
Total	34	34
Emission intensity (maximum)	106	103
Emission intensity (minimum)	79	84

a) The value in the standard solution for the calibration curve is set to 100.

(3) 肥料認証標準物質を用いた真度評価

肥料認証標準物質 FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-21 を用いて真度評価を行った。FAMIC-B-14 については Cd 及び Ni, FAMIC-C-21 については T-CaO, T-Cu, T-Zn, Cd, Ni, Cr 及び Pb を本法により 3 点併行で分析した。

(4) 妥当性が確認された分析法による真度評価

肥料等試験法に掲載されている妥当性が確認された分析法であるフレーム原子吸光法と本法により Table 1-1 に示した 34 点の試料を分析し、各試料の 2 方法の分析値の相関図を作成し、回帰直線の傾き (b)、切片 (a) 及び相関係数 (r) を算出し、更に予測区間を求めた。

(5) 併行精度及び中間精度の評価

汚泥肥料及び化成肥料を用いて、それぞれ 2 点併行で日を変えて 5 回分析を行った。併行精度及び中間精度を求め、精度の評価を行った。

(6) 定量下限及び検出下限の推定

各成分の含有量が低い汚泥肥料を用いて本法により 7 点併行試験を実施し、定量下限及び検出下限を推定した。なお、ICP-OES で分析する際は、Cd については希釈していない試料溶液、Ca は 100 倍希釈した試料溶液、その他の元素は 10 倍希釈した試料溶液を用いた。定量下限は(標準偏差)×10、検出下限は(標準偏差)×2× $t(n-1, 0.05)$ により算出した。

3. 結果及び考察

1) 検量線の直線性

2.6)(1)にしたがって作成した検量線を Fig. 1 に示す。いずれの元素についても作成した検量線の決定係数

(r^2)は0.999以上であった。Fig. 1の検量線は、市販の混合標準液XSTC-22を用いて検量線用混合標準液を調製したが、個別の標準液を混合して調製した混合標準液を用いても作成される検量線の決定係数は同程度であった。ただし、調製した混合標準液を数日間保管しておくことと沈殿が生じたことから、直ちに希釈して検量線用混合標準液を調製する必要があった。

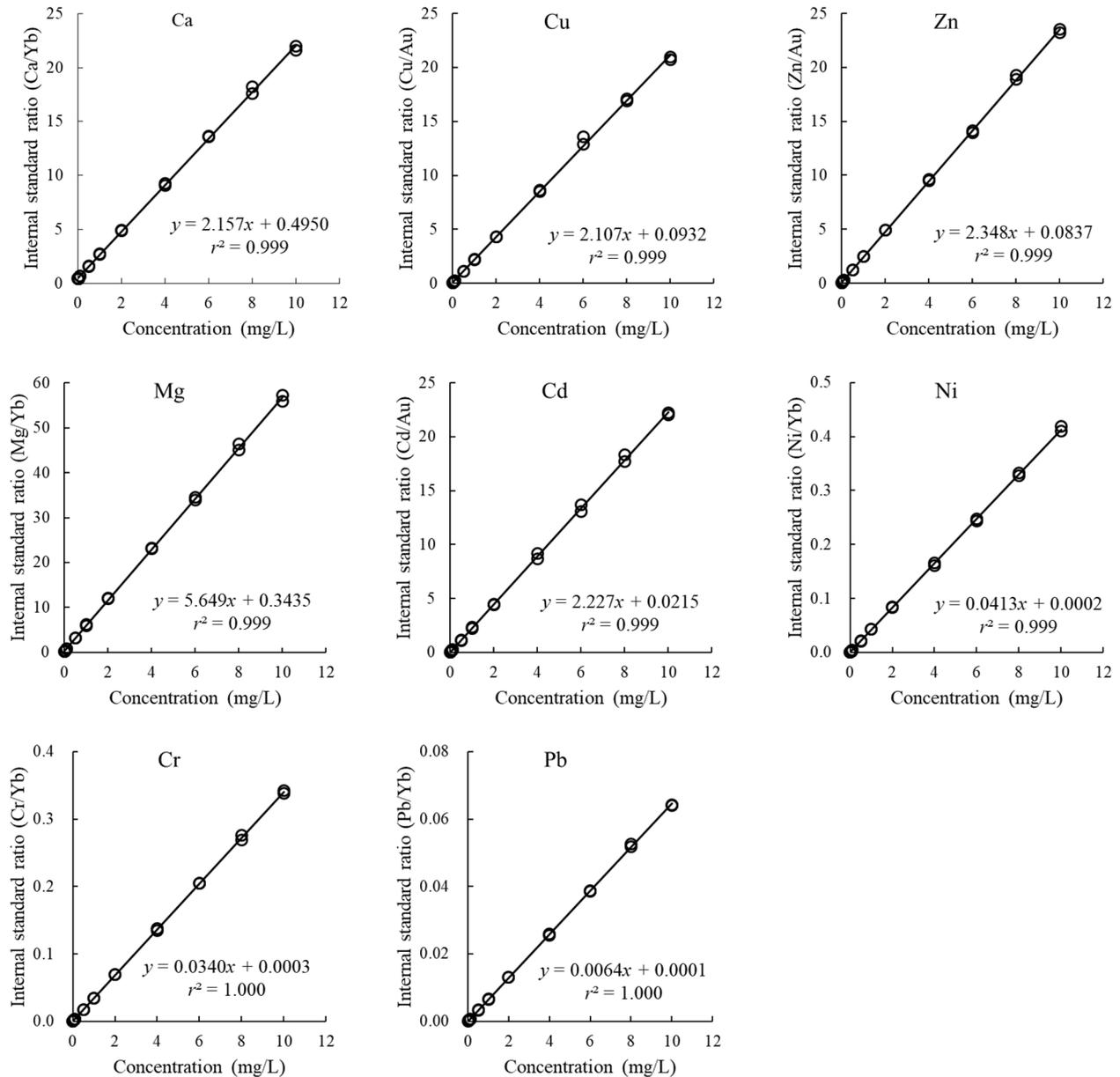


Fig.1 Calibration curves

2) マトリックスによる干渉

2.6)(2)にしたがって分析した結果を Table 4 に示す。

石灰窒素、かに殻及び汚泥肥料から調製した試料溶液を希釈せずに分析した場合、内標準の発光強度は Au が 79~89(検量線用標準液中の発光強度の平均($n=10$))を 100 とした場合)、Yb が 84~91 であったが、10 倍に希釈した場合の発光強度は Au が 93~96、Yb が 96~104 であり、干渉が軽減した。

Cd の回収率は試料溶液を希釈せずに分析した場合でも 97%~103% であり肥料等試験法附属書 A におい

で示されている真度の目標の範囲 (90 %~110 %) 内であった。2 倍以上希釈した場合の回収率も 97 %~102 % であり真度の目標の範囲内であった。

Ni の回収率は試料溶液を希釈しなかった場合は 77 %~89 % であり、真度の目標の範囲 (90 %~110 %) より低い値を示した。真度の目標の範囲を満たしたのは 5 倍以上希釈した場合であり、その際の回収率は 90 %~101 % であった。

Cr の回収率は試料溶液を希釈しなかった場合は 91 %~93 % であり、真度の目標の範囲 (90 %~110 %) 内であった。2 倍以上希釈した場合の回収率も 91 %~97 % であり真度の目標の範囲内であった。

Pb の回収率は試料溶液を希釈しなかった場合は 88 %~95 % であり、石灰窒素において真度の目標の範囲 (90 %~110 %) より低い値となったが、かに殻及び汚泥肥料は真度の目標の範囲内であった。5 倍以上希釈した場合の回収率は 95 %~101 % であり、真度の目標の範囲 (90 %~110 %) 内であった。

Cd 及び Cr については試料溶液を希釈しなかった場合でも回収率に問題はなく、10 倍まで希釈した場合でも同様に問題がなかったことから、Cd 及び Cr に対する干渉は内標準である Au 及び Yb に対する干渉と同程度であることがわかった。

Ni 及び Pb については、希釈しなかった場合の回収率が低いことから、Ni 及び Pb に対する干渉が、内標準である Yb よりも大きいことがわかった。しかし、希釈することにより回収率が改善したことから、希釈することによって、Ni 及び Pb に対する干渉が Yb と同程度まで軽減されることがわかった。

本法では、マトリックスの干渉により分析値が低値になることを防ぐために 10 倍以上希釈した試料溶液を用いて分析することとした。ただし、Cd については他の元素よりも基準値が低く、希釈すると基準値に対して十分な定量下限を確保する事が難しくなること、またマトリックスによる干渉が大きい試料であっても内標準として Au を用いる場合は回収率に問題がなかったことから、試料溶液を希釈しないで分析することも可能であると考えられた。

Table 4 Recovery test using the samples with large interference

Cd						
Dilution ratio	Lime		Crab shell		Sludge fertilizer	
	Emission intensity of Au ^{a)}	Recovery rate (%) ^{b)}	Emission intensity of Au ^{a)}	Recovery rate (%) ^{b)}	Emission intensity of Au ^{a)}	Recovery rate (%) ^{b)}
1	79	103	84	101	89	97
2	85	100	88	101	95	99
5	88	101	99	97	96	100
10	93	101	95	99	96	102
Ni						
Dilution ratio	Lime		Crab shell		Sludge fertilizer	
	Emission intensity of Yb ^{a)}	Recovery rate (%) ^{b)}	Emission intensity of Yb ^{a)}	Recovery rate (%) ^{b)}	Emission intensity of Yb ^{a)}	Recovery rate (%) ^{b)}
1	84	77	87	88	91	89
2	89	86	93	90	102	87
5	94	94	101	93	101	93
10	96	101	104	90	103	93
Cr						
Dilution ratio	Lime		Crab shell		Sludge fertilizer	
	Emission intensity of Yb ^{a)}	Recovery rate (%) ^{b)}	Emission intensity of Yb ^{a)}	Recovery rate (%) ^{b)}	Emission intensity of Yb ^{a)}	Recovery rate (%) ^{b)}
1	84	91	87	93	91	92
2	89	95	93	96	102	91
5	94	96	101	95	101	97
10	96	96	104	95	103	96
Pb						
Dilution ratio	Lime		Crab shell		Sludge fertilizer	
	Emission intensity of Yb ^{a)}	Recovery rate (%) ^{b)}	Emission intensity of Yb ^{a)}	Recovery rate (%) ^{b)}	Emission intensity of Yb ^{a)}	Recovery rate (%) ^{b)}
1	84	88	87	93	91	95
2	89	87	93	94	102	95
5	94	97	101	101	101	96
10	96	96	103	95	103	98

a)The Value in the standard solution for the calibration curve is set to 100.

b)A sample spiked with the equivalent of 40 mg/kg was used.

3) 肥料認証標準物質を用いた真度評価

2.6)(3)にしたがって、認証標準物質を分析した結果を Table 5 に示す。肥料等試験法(2023)附属書 A に示されている手順にしたがって真度を推定し評価した結果、FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-21 のいずれの成分についても肥料等試験法附属書 A に示されている真度の目標を満たしていた。

Table 5 Accuracy evaluation using fertilizer certified reference materials

FAMIC-B-14							
Component	Mean ^{a)}	s_r ^{b)}	Certified value	$U_{95\%}$ ^{c)}	Δm ^{d)}	$U_{\Delta m}$ ^{e)}	$\Delta m \leq U_{\Delta m}$ ^{f)}
Cd (mg/kg)	4.45	0.46	4.23	0.14	0.22	0.54	Conformity
Ni (mg/kg)	36.4	1.6	37.9	1.7	1.5	2.5	Conformity
FAMIC-C-21							
Component	Mean ^{a)}	s_r ^{b)}	Certified value	$U_{95\%}$ ^{c)}	Δm ^{d)}	$U_{\Delta m}$ ^{e)}	$\Delta m \leq U_{\Delta m}$ ^{f)}
T-CaO (%:Mass fraction)	4.16	0.03	4.16	0.08	0.002	0.090	Conformity
T-Cu (mg/kg)	454	3	447	8	7	8.7	Conformity
T-Zn (mg/kg)	1320	42	1340	14	20	51	Conformity
Cd (mg/kg)	1.90	0.03	2.0	0.1	0.10	0.11	Conformity
Ni (mg/kg)	27.6	0.4	27	2	0.6	2.1	Conformity
Cr (mg/kg)	29.2	0.01	31	2	1.79	2.0	Conformity
Pb (mg/kg)	24.0	1.7	23	1	1.0	2.2	Conformity

a) $n=3$

b) Repeatability standard deviation

c) Expanded uncertainty of the certified value

d) Absolute value of difference between analytical value and certified value

e) Expanded uncertainty of Δm

f) Judgment formula

4) 妥当性が確認された分析法による真度評価

2.6)(4) にしたがってフレーム原子吸光法(AAS)と本法による分析値の相関図及び回帰直線を Fig. 2 に示した。なお, Table 9 で示した定量限界未満の分析値については除外した。Fig. 2 に示したとおり, 本法とフレーム原子吸光法の分析値に強い正の相関が認められたことから, 本法はフレーム原子吸光法と同等の性能を有していることがわかった。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 6 に示した。肥料等試験法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。T-CaO, T-Cu, T-MgO 及び Cd においては, 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。

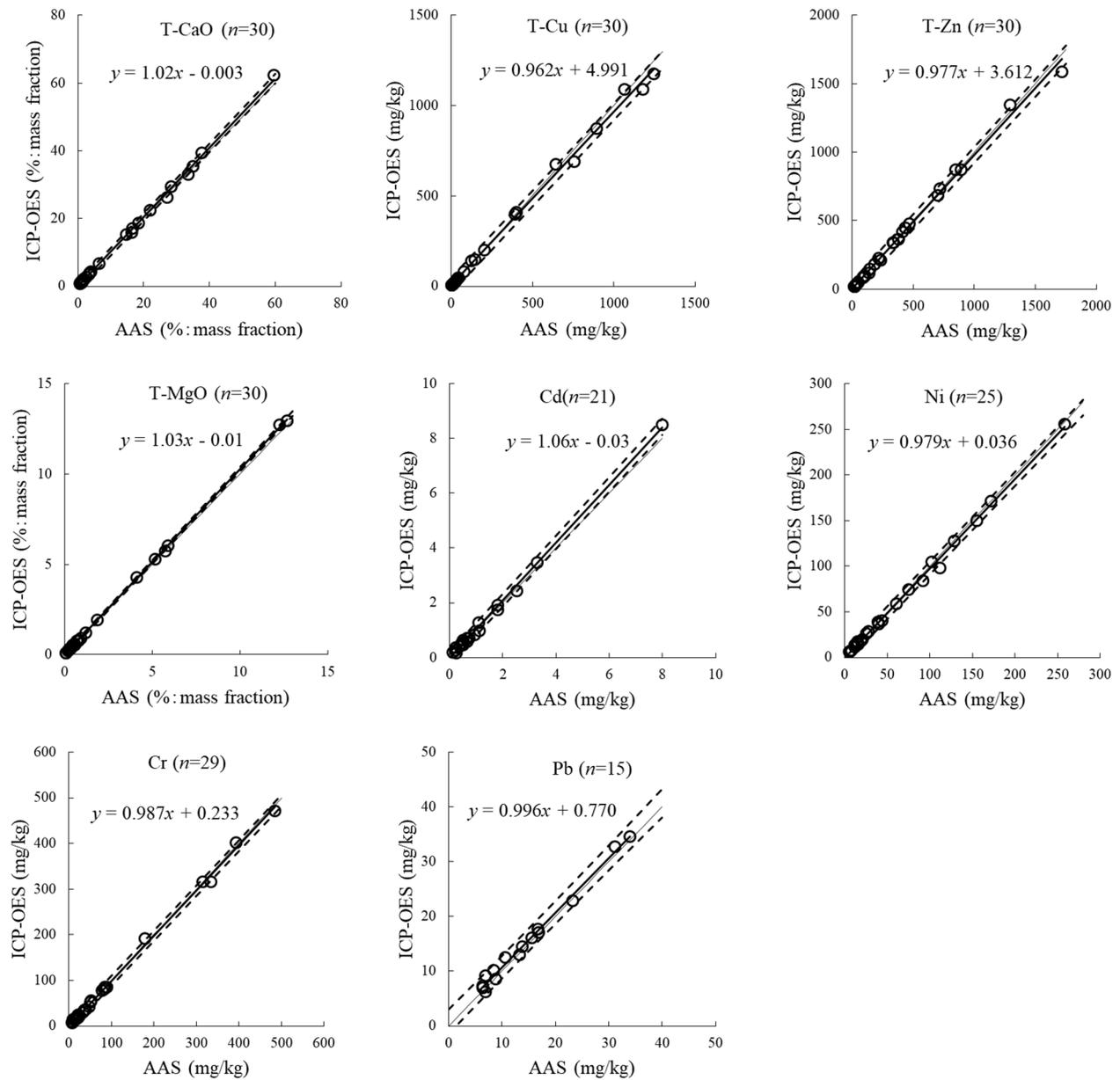


Fig. 2 Comparison of the measurements in between ICP-OES method and AAS method

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

Table 6 Correlation coefficient between 95 % confidence interval and regression line in Figure 3

Component	95 %confidence interval				Correlation coefficient (<i>r</i>)
	Inclinaton (<i>b</i>)		Intercept (<i>a</i>)		
T-CaO	1.009	- 1.036	-0.265	- 0.259	0.999
T-Cu	0.941	- 0.982	-4.259	- 14.240	0.999
T-Zn	0.952	- 1.001	-9.323	- 16.548	0.998
T-MgO	1.021	- 1.033	-0.032	- 0.011	1.000
Cd	1.027	- 1.084	-0.086	- 0.035	0.998
Ni	0.957	- 1.000	-1.857	- 1.928	0.999
Cr	0.972	- 1.003	-2.165	- 2.632	0.999
Pb	0.935	- 1.057	-0.256	- 1.796	0.995

5) 併行精度及び中間精度の評価

2.6)(5)にしたがって分析した結果を Table 7 に示した。また、その結果から推定した併行精度及び中間精度を Table 8 に示した。いずれの成分においても、肥料等試験法附属書 A に示されている併行精度及び中間精度の許容範囲内であった。

Table 7 Individual result of repetition test of changing the date

Test day	T-CaO (%: mass fraction)				T-Cu (mg/kg)				T-Zn (mg/kg)			
	Sludge fertilizer		Chemical fertilizer		Sludge fertilizer		Chemical fertilizer		Sludge fertilizer		Chemical fertilizer	
1	1.49	1.48	26.6	26.3	744	741	6.15	5.98	1689	1709	41.4	41.7
2	1.47	1.39	26.4	26.9	758	777	6.31	6.04	1677	1720	40.1	40.0
3	1.50	1.42	27.1	27.1	698	769	7.02	6.98	1798	1669	36.4	38.0
4	1.42	1.39	26.8	25.9	712	709	6.04	6.19	1724	1644	30.3	29.8
5	1.40	1.38	27.2	26.3	706	709	6.06	5.51	1635	1608	29.4	32.9

Test day	T-MgO (%: mass fraction)				Cd (mg/kg)				Ni (mg/kg)			
	Sludge fertilizer		Chemical fertilizer		Sludge fertilizer		Chemical fertilizer		Sludge fertilizer		Chemical fertilizer	
1	0.32	0.34	5.86	5.86	0.48	0.47	2.06	2.18	36.1	35.8	88.6	88.5
2	0.35	0.36	5.96	5.95	0.41	0.45	2.13	2.23	36.8	36.5	103	99.4
3	0.39	0.37	6.22	6.27	0.43	0.45	2.18	2.26	37.9	37.2	98.6	96.3
4	0.36	0.35	5.82	5.99	0.44	0.43	2.07	2.13	35.2	36.6	98.7	96.4
5	0.36	0.35	6.16	6.05	0.43	0.44	1.98	1.95	36.2	35.9	104	103

Test day	Cr (mg/kg)				Pb (mg/kg)			
	Sludge fertilizer		Chemical fertilizer		Sludge fertilizer		Chemical fertilizer	
1	69.3	70.3	261	259	39.4	38.2	28.8	25.0
2	72.7	72.6	280	271	41.0	40.6	24.9	24.4
3	75.1	73.4	280	274	43.0	42.3	23.2	24.7
4	67.9	71.2	269	265	40.3	41.8	24.4	26.6
5	70.9	70.2	273	270	41.2	40.5	27.6	25.6

Table 8 Statistical analysis of repetition test result for estimating precision

Component	Sample	Mean m^a	Repeatability			Intermediate precision		
			s_r^b	RSD_r^c (%)	$2 \times CRSD_r^d$ (%)	$s_{I(T)}^e$	$RSD_{I(T)}^f$ (%)	$2 \times CRSD_{I(T)}^g$ (%)
T-CaO	Sludge fertilizer	1.43	0.04	2.7	4	0.05	3.3	7
	Chemical fertilizer	26.7	0.5	1.7	2	0.5	1.7	4
T-Cu	Sludge fertilizer	732	23	3.2	8	30	4.1	13
	Chemical fertilizer	6.23	0.21	3.3	16	0.48	7.7	26
T-Zn	Sludge fertilizer	1687	51	3.0	6	55	3.2	9
	Chemical fertilizer	36.0	1.2	3.4	12	5.3	14.6	18
T-MgO	Sludge fertilizer	0.35	0.01	3.4	6	0.02	5.8	9
	Chemical fertilizer	6.01	0.07	1.1	4	0.17	2.8	7
Cd	Sludge fertilizer	0.44	0.02	4.0	22	0.02	5.0	36
	Chemical fertilizer	2.12	0.06	2.9	16	0.11	5.0	26
Ni	Sludge fertilizer	36.4	0.5	1.4	12	0.8	2.2	18
	Chemical fertilizer	97.6	1.6	1.6	12	5.8	5.9	18
Cr	Sludge fertilizer	71.4	1.2	1.7	12	2.2	3.1	18
	Chemical fertilizer	270	4	1.4	8	7	2.7	13
Pb	Sludge fertilizer	40.8	0.7	1.7	12	1.5	3.6	18
	Chemical fertilizer	25.5	1.6	6.2	12	1.7	6.6	18

a) $n=10$ (2×5 days), units for T-CaO and T-MgO are %(mass fraction), others are mg/kg

b) Repeatability standard deviation

c) Repeatability relative standard deviation

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

e) Intermediate standard deviation

f) Intermediate relative standard deviation

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

6) 定量下限及び検出下限の推定

2.6) (6) にしたがって分析して算出した定量下限及び検出下限を Table 9 に示したが、いずれの成分においても定量下限及び検出下限は Table 9 に示した、汚泥肥料の主成分の含有量の表示が必要となる濃度及び含有量が許される有害成分の最大量の 1/5 以下であり、肥料等試験法附属書 A が推奨している条件を満たしていた。

Table 9 Result of estimation of LOQ and LOD

Components	Mean ^{a)}	Standard deviation	LOQ	LOD	Reference value
T-CaO (%: mass fraction)	1.11	0.02	0.2	0.1	3 ^{b)}
T-Cu (mg/kg)	31.1	0.5	5	2	60 ^{b)}
T-Zn (mg/kg)	86.8	1.2	12	4	180 ^{b)}
T-MgO (%: mass fraction)	0.30	0.002	0.02	0.01	—
Cd (mg/kg)	0.49	0.01	0.1	0.04	1 ^{b)}
Ni (mg/kg)	17.5	0.6	6	3	60 ^{b)}
Cr (mg/kg)	18.0	0.5	5	2	100 ^{b)}
Pb (mg/kg)	30.5	0.6	6	2	20 ^{b)}

a) $n=7$

b) LOQ recommended by Testing Methods for Fertilizer

4. まとめ

ICP-OES を用いた肥料中の T-CaO, T-Cu, T-Zn, T-MgO, Cd, Ni, Cr 及び Pb の分析法を開発し, 単一試験において分析法の妥当性を確認した.

(1) 検量線用混合標準液を用いて検量線を作成した結果, いずれの元素においても 0.05 mg/L ~10 mg/L の範囲で直線性を示し決定係数 r^2 が 0.999 以上であった.

(2) マトリックスの干渉が大きい試料を用いて添加回収試験を実施した結果, Cd 及び Cr に対する干渉は, マトリックスの濃度が高い場合でも内標準である Au 及び Yb と同程度であり分析値に問題はなかった. Ni 及び Pb はマトリックスの濃度が高い場合は内標準である Yb よりも干渉を受けやすく, 分析値が低くなるが, 希釈することで干渉は軽減した.

(3) 肥料認証標準物質 FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-21 を分析した結果, 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.

(4) 本法と妥当性が確認された試験法であるフレイム原子吸光法の 2 方法で分析し, 回帰直線を作成した結果, それらの分析値に強い正の相関が認められたことから, 本法はフレイム原子吸光法と同等の性能を有していることがわかった.

(5) 併行精度及び中間精度を推定した結果, 肥料等試験法が定める併行精度及び中間精度の許容範囲内であり, 十分な精度を有していた.

(6) 定量下限及び検出下限は, T-CaO は 0.2 % (質量分率) 及び 0.1 % (質量分率), T-Cu は 5 mg/kg 及び 2 mg/kg, T-Zn は 12 mg/kg 及び 4 mg/kg, T-MgO は 0.02 % (質量分率) 及び 0.01 % (質量分率), Cd は 0.1 mg/kg 及び 0.04 mg/kg, Ni は 6 mg/kg 及び 3 mg/kg, Cr は 5 mg/kg 及び 2 mg/kg, Pb は 6 mg/kg 及び 2 mg/kg 程度と推定された.

以上のことから, 本法は肥料中の T-CaO, T-Cu, T-Zn, T-MgO, Cd, Ni, Cr 及び Pb を分析するための十分な性能を有していることが確認された.

文 献

- 1) 肥料の品質の確保等に関する法律第十七条第一項第三号の規定に基づき、同法第四条第一項第三号並びに同条第二項第三号及び第四号に掲げる普通肥料の保証票にその含有量を記載する主要な成分を定める件, 平成 12 年 1 月 27 日, 農林水産省告示第 96 号, 最終改正令和 3 年 6 月 14 日, 農林水産省告示第 1011 号
- 2) 特殊肥料の品質表示基準を定める件, 平成 12 年 8 月 31 日, 農林水産省告示第 1163 号, 最終改正令和 3 年 6 月 14 日農林水産省告示第 1012 号
- 3) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC) : 肥料等試験法 (2023)
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho/shikhenho_2023.pdf >
- 4) 恵智正宏, 井上智江, 田淵恵, 野村哲也: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル, クロム, 銅及び亜鉛の同時測定 - ICP 発光分光分析装置の適用 -, 肥料研究報告, 4, 30~35 (2011)

**Development of Determination Method of T-CaO, T-Cu, T-Zn, T-MgO, Cd, Ni,
Cr and Pb in Fertilizers by ICP-OES
— 8 component simultaneous analysis method —**

AOYAMA Keisuke¹

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

A single-laboratory validation study was conducted for the simultaneous determination of 8 components (main component: T-CaO, T-Cu, T-Zn, T-MgO, harmful component: Cd, Ni, Cr and Pb) in fertilizers by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES).

First, a samples was incinerated at 450 °C and then decomposed with aqua regia to prepare sample solution. The sample solution was appropriately diluted with HCl(1+23), a mixed internal standard solution of Au and Yb was added, and measurement was performed by ICP-OES. Even when a sample solution with large interference was analyzed, the analysis could be performed without problems by diluting the sample solution.

As a result of analyzing fertilizer certified reference materials, the accuracy of this method was sufficient. It was also confirmed that the analytical values obtained by this method and atomic absorption spectrometry were equivalent.

In addition, as a result of repeated two parallel analysis for 5 days for sludge fertilizer and chemical fertilizer, repeatability accuracy and intermediate accuracy met the conditions specified in the Fertilizer Testing Method.

The *LOQ* of this method were estimated to be approximately 0.2 % (mass fraction) for T-CaO, 5 mg/kg for T-Cu, 12 mg/kg for T-Zn, 0.02 % (mass fraction) for T-MgO, 0.1 mg/kg for Cd, 6 mg/kg for Ni, 5 mg/kg for Cr and 6 mg/kg for Pb.

As a result of confirming the performance of this method in a single laboratory, it was confirmed that this method has sufficient performance to analyze eight components in fertilizer.

Key words Fertilizer, Main component, Harmful component, ICP-OES

(Research Report of Fertilizer, 17, 60-74, 2024)

6 苛酷試験法の実態調査及び試験法の開発

— 単一試験室及び室間共同試験による妥当性確認 —

白澤優子¹, 奥西茉楠¹, 小野貢¹

キーワード 苛酷試験, 非水溶化, 水溶性りん酸, 肥料, 小規模共同試験

1. はじめに

肥料に含まれる水溶性成分は原料の組み合わせ, 成形行為や保管中の環境要因の影響を受け変化し, 製造時の成分値と比較し, 工場からの出荷後から使用時までには肥料の成分分析値が低下することがある(以下, 「非水溶化」とする). このため, 農林水産省告示¹⁾によって保証成分及び保証成分量の決定方法について特例が定められている.

これまで, 肥料生産業者は上記特例に従い保証成分量を決定するため, 原則として非水溶化を引き起こす原料の組み合わせ等の条件を独自に設定し, その条件に該当する肥料について肥料登録見本品の分析にあたって試料に対して非水溶化を生じさせる加熱処理等の前処理(以下, 「苛酷試験」とする)を行った上で分析し, 水溶性成分の保証成分量を決定している. 現在, 苛酷試験の方法については統一的な方法がないため, 苛酷試験の方法として整理し, 提示してほしいとの要望があるにも関わらず, 検討が行われず, 肥料等試験法に記載されていない. これらを踏まえ, 農林水産省からの要請を受け, 令和4年度より検討を開始した.

生産した肥料の品質低下の有無を確認するための苛酷試験の方法を確立することを目的として, 令和4年度は登録情報の収集, 生産業者に対してのアンケート及び聞き取り調査を実施し, 実態調査を行うことで試験条件の整理を行い, 得られた情報を元に最も非水溶化が発生しやすい水溶性りん酸を基本とした試験法を調査し苛酷試験方法を検討した. 続いて令和5年度は, 単一試験室において加熱処理の試験条件や頑健性等を確認し, 苛酷試験法として確定した. 更に複数試験室において小規模共同試験を実施し, 確定した試験法における室間再現精度等を評価したので, その概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 分析用試料

水溶性りん酸に対して起こる非水溶化を確認するために, 既報^{2, 3)}を参考にし, 使用する試料としてりん酸水素二アンモニウム, 酸化マグネシウム, 軽焼マグネシア(肥料原料, 微粉状), 鶏ふん燃焼灰(肥料原料, 微粉状)を選定した. 軽焼マグネシア及び鶏ふん燃焼灰は, 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. 上記4種類の水溶性りん酸分析値及び pH の分析値を Table 1 に示した. なお, 酸化マグネシウム, 軽焼マグネシア, 鶏ふん燃焼灰については, 水溶性りん酸の分析値が肥料等試験法(2023)4.2.4.a に記載されている定量下限 0.03 % (質量分率)より小さかった.

これら試料を混合し, 操作条件の検討に使用した試料の一部を Table 2 に示した. なお, 本検討では混合したまま放置すると分析を行う前に非水溶化が起こる可能性があることから, 分析に供する毎に必要な量を採取した.

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

Table 1 Content of Water-soluble phosphoric acid and pH in analytical reagents and samples

Sample	Analytical Value ^{a)}	
	Water-soluble phosphoric acid (%) ^{b)}	pH
Diammonium Hydrogenphosphate	54.2 ^{c)}	7.5
Magnesium Oxide	< LOQ ^{d)}	9.9
Calcined Magnesia	< LOQ ^{d)}	10.2
Calcined Poultry Manure	< LOQ ^{d)}	11.5

a) $n=3$ (The pH is a simple arithmetic mean.)

b) mass fraction

c) 53.74 % (Theoretical value as a JIS special grade)

d) under LOQ (0.03 %) in Testing Methods for Fertilizers (2023)

Table 2 Sample and mixing rate for Examinations

Sample	Mixing rate	
	Diammonium hydrogenphosphate ^{a)}	Magnesium oxide ^{b)}
1	9	1
2	8	2

a) As a raw material contained phosphoric acid

b) As alkaline material

2) 試薬

(1) 水: 純水製造装置(メルク Milli-Q IX 7005)を用いて精製した JIS K 0557 に規定する A3 相当の水を使用した。

(2) 硝酸: JIS K 8541 特級(関東化学, HNO₃ 60 % (質量分率))

(3) アンモニア水: JIS K 8085 特級(富士フイルム和光純薬, NH₃ 28 % (質量分率))

(4) バナジン(V)酸アンモニウム: JIS K 8747 特級(関東化学)

(5) セモリブデン酸六アンモニウム四水和物: JIS K 8905 特級(関東化学)

(6) フェノールフタレイン: JIS K 8799 特級(関東化学)

(7) エタノール(99.5): JIS K 8102 特級(富士フイルム和光純薬)

(8) りん酸二水素カリウム: JIS K 9007 特級(関東化学)

(9) 発色試薬溶液: バナジン(V)酸アンモニウム 1.12 g を水に溶かし, 硝酸 250 mL を加えた後, セモリブデン酸六アンモニウム四水和物 27 g を水に溶かして加え, 更に水を加えて 1000 mL とした。

(10) フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL): フェノールフタレイン 1 g をエタノール(99.5) 100 mL に溶かした。

(11) りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL): りん酸二水素カリウムを 105 °C ± 2 °C で約 2 時間加熱し, デシケーター中で放冷した後, 19.17 g をひょう量皿にはかりとった。少量の水で溶かし, 1000 mL 全量フラスコに移し入れ, 硝酸 2 mL ~ 3 mL を加え, 標線まで水を加えた。

(12) りん酸標準液(P₂O₅ 0.5 mg/mL): りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL) 50 mL を 1000 mL 全量フラスコにとり,

硝酸 2mL～3 mL を加え、標線まで水を加えた。

- (13)フタル酸塩 pH 標準液:JCSS フタル酸塩標準液 第2種(関東化学)
- (14)中性りん酸塩 pH 標準液:JCSS 中性りん塩標準液 第2種(関東化学)
- (15)ほう酸塩 pH 標準液:JCSS ほう酸塩標準液 第2種(関東化学)
- (16)炭酸塩 pH 標準液:JCSS 炭酸塩標準液 第2種(関東化学)
- (17)りん酸水素二アンモニウム: JIS K 9016 試薬特級(関東化学)
- (18)酸化マグネシウム: JIS K 8422 試薬特級(関東化学)

3) 器具及び装置

- (1)電子天びん:エー・アンド・デイ GR-202, メトラー・トレド MS303-S 及び ME403
- (2)乾燥器:東京理化工機 WFO-520
- (3)上下転倒式回転振り混ぜ機:池田理化 EFN00-KT
- (4)ホットプレート:柴田科学 NP-5
- (5)分光光度計:島津製作所 UV-1800
- (6)pH 計:堀場製作所 F-71
- (7)遠心型粉碎機:Retsch® ZM-200

4) 検討方法

(1)登録情報の確認

FAMIC が把握している過去 10 年程度の肥料登録情報のうち、苛酷試験を行った 531 銘柄について、その肥料の種類、苛酷試験を行った成分の情報を整理した (Table 3-1 及び 3-2)。また、上記の情報を元に検討を行う中でアルカリ資材の配合により製品中の pH が高くなることが想定されたので、アルカリ資材(特に副産苦土肥料)がその銘柄中で何割程度まで使用されているかを把握することで、分析用試料の配合割合の参考となり得ると考えた。このため、肥料登録申請情報中でアルカリ資材として主に副産苦土肥料を使用した銘柄及び同様に鶏ふん燃焼灰を使用した銘柄に該当する 337 銘柄を選定し、各銘柄における副産苦土肥料及び鶏ふん燃焼灰の配合割合を確認した。

Table 3-1 Types of fertilizers that have been subjected to preprocessing under severe condition

Types of Fertilizer	Numbers of applied Fertilizer brands
Compound fertilizer	386 ^{a)}
Mixed fertilizer	130
Solid compound fertilizer	6
Mixed phosphorus fertilizer	3
Mixed compost compound fertilizer	3
Mixed sludge compound fertilizer	2
Mixed microelement fertilizer	1

a) Number of fertilizers for each type of fertilizer in all 531 brands collected in this study

Table 3-2 Fertilizer components that have undergone preprocessing method under severe condition

Component	Numbers of applied Fertilizer brands
Water-soluble phosphoric acid	524 ^{a)}
Water-soluble potassium	4
Water-soluble magnesium	1
Water-soluble manganese	10
Water-soluble boron	2
Water-soluble iron	2

a) Number of applied fertilizer brands in all of 531 one in collecting for this study

(2)操作方法について

全国肥料品質保全協議会主催「令和4年度共通試料による肥料分析」(以下、「手合わせ分析」とする)に参加した153試験室に対して、苛酷試験実施の有無やその方法に係る調査を行った。更に「これまで苛酷試験の実施実績がある」と回答した31試験室に対する聞き取り調査(以下、「令和4年度調査」とする)を行っている。上記調査で得られた結果(Table 4)を参考にし、以下①～④について、条件の検討を行った。

Table 4 Combinations of heat treatment temperature and time in laboratory^{a)}

Temperature for heat treatment (°C)	Time for heat treatment (h)									Combination of several times	
	1	2	3	4	5	6	< 12	< 24	24 ≤		
Room temperature	0 ^{b)}	0	0	0	0	0	0	0	3 ^{c)}	0	0
0 - 30	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
31 - 40	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
41 - 50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
51 - 60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
61 - 70	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
71 - 80	0	6	0	2	0	0	0	0	0	1	1 ^{d)}
81 - 90	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
91 - 100	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0
101 - 110	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
111 - 120	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
121 - 130	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
131 - 140	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
141 - 150	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

a) Answers having records or heat treatment to this survey

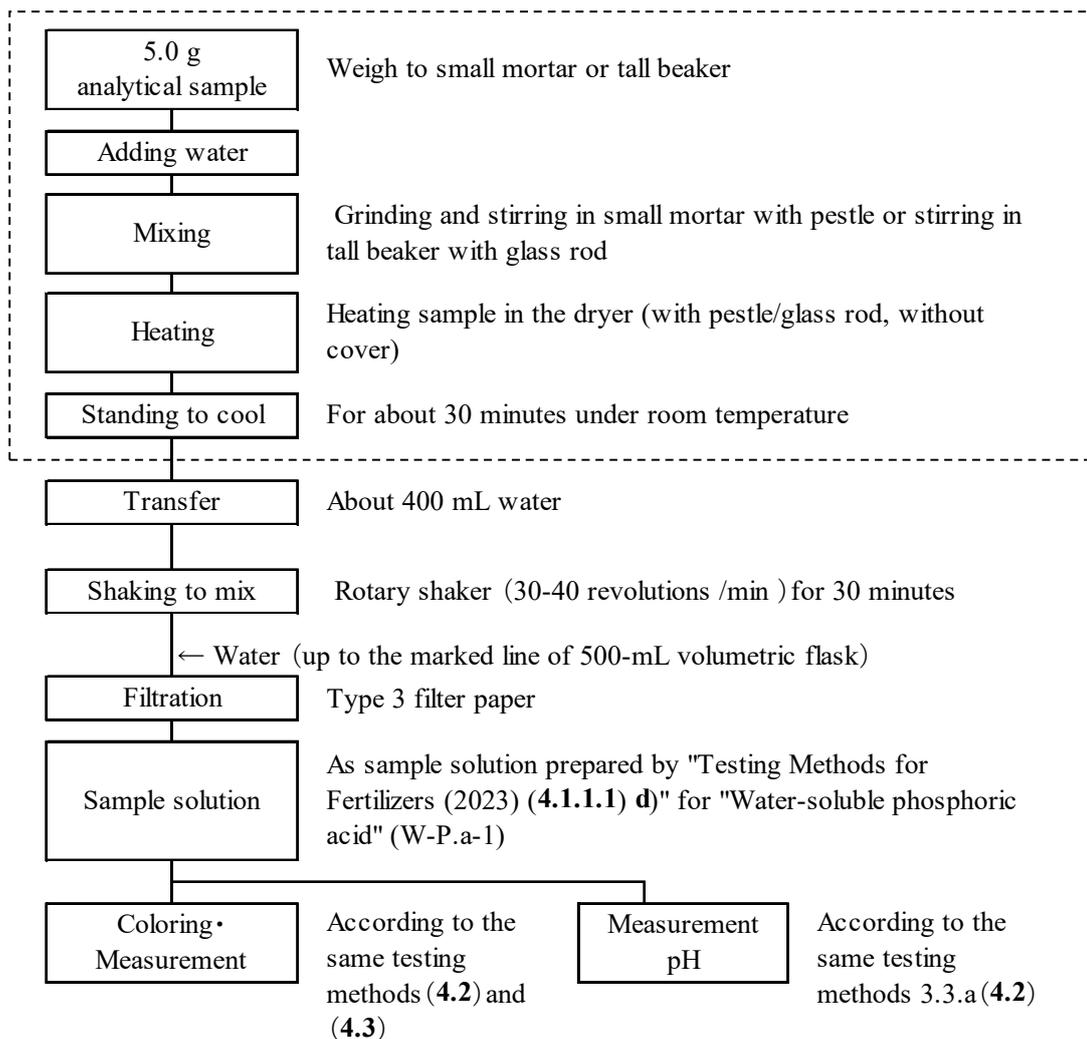
b) Number of laboratories

c) Indicate the position including 1 or more laboratory by a gray cell

d) By using the lowest value at setting multiple conditions(75 °C・1 h, 75 °C・2 h,75 °C・3 h) in preprocessing under severeconditions

① 混合方法

令和 4 年度調査結果において苛酷試験法としての条件のうち、加熱処理を行う温度及び時間以外にも水の添加量や分析試料に対する混合方法においても各試験室では様々な方法を採用していた。このことから、調査結果より非水溶化の影響を評価するために最適と考えられた操作及び処理条件を用い、操作概要(Scheme 1-1)に従い、操作条件(Table 5)について Sample 1 及び 2 を用いて検討した。なお、温度及び時間の条件については、令和 4 年度調査結果中の最頻値付近であった、80 °C・2 時間(以下、「h」とする)を暫定的な条件とした上で検討を行った。また、本検討内で行う全ての加熱処理操作において、試料間における処理時間の差から生じてしまう温度の誤差をできるだけ少なくし、放冷までの条件を揃えるために、加熱処理後の容器に水 10 mL 程度の添加を行った。



note) The process “Heat treatment” is showed in the dashed box

Scheme 1-1 The flow sheet for examination of heat treatment (Operation of heating treatment and preparing sample solutions)

Table 5 Operating condition for examination of mixing method and amount of water added

Operating condition	Temperature and time for heat treatment	
	80 °C·2 h	
Amount of water added	About 2.5 mL / About 5.0 mL	0 mL / About 2.5 mL / About 5.0 mL / About 200 mL
Container	Small mortar	Beaker
Mixing method	Grinding and stirring	Only stirring
	20 times / 100 times / 200 times	1 - 2 times / 20 times / 100 times / 200 times

② アルカリ資材の影響

分析試料として用いるアルカリ資材による影響を確認するため、アルカリ資材として、酸化マグネシウム、軽焼マグネシア及び鶏ふん燃焼灰を用い、それらとリン酸水素二アンモニウムとの配合割合を変えて、肥料等試験法(2023)4.2.4.a.に従い、苛酷試験を行わず試験を行った。併せてこれらの試料を用い、①の検討結果を参考に Scheme1-1 に従い、乳鉢を用いて 2.5 mL 水を添加し、100 回すり混ぜを行った上で、80 °C・2h で加熱処理を行った。

③ 温度及び時間について

上記①で検討して採用することとした操作条件(加熱処理温度及び時間を除く)を用い、加熱処理温度及び時間の条件を検討した。①同様に操作概要(Scheme 1-1)に従い、操作条件(Table 6)の検討を行った。

なお、令和 4 年度調査結果において、「苛酷試験の実施実績がある」と回答した 31 試験室のうち、加熱処理として温度を設定せずに室温で行っていたのは 3 試験室であり、残りの 28 試験室は室温付近から 150 °C までの温度を設定していた。このことから本課題においても、加熱処理の有無による影響を確認することが必要と考え、室温条件も行った。

Table 6 Operating condition and mixing rate for examination of heating temperature and time

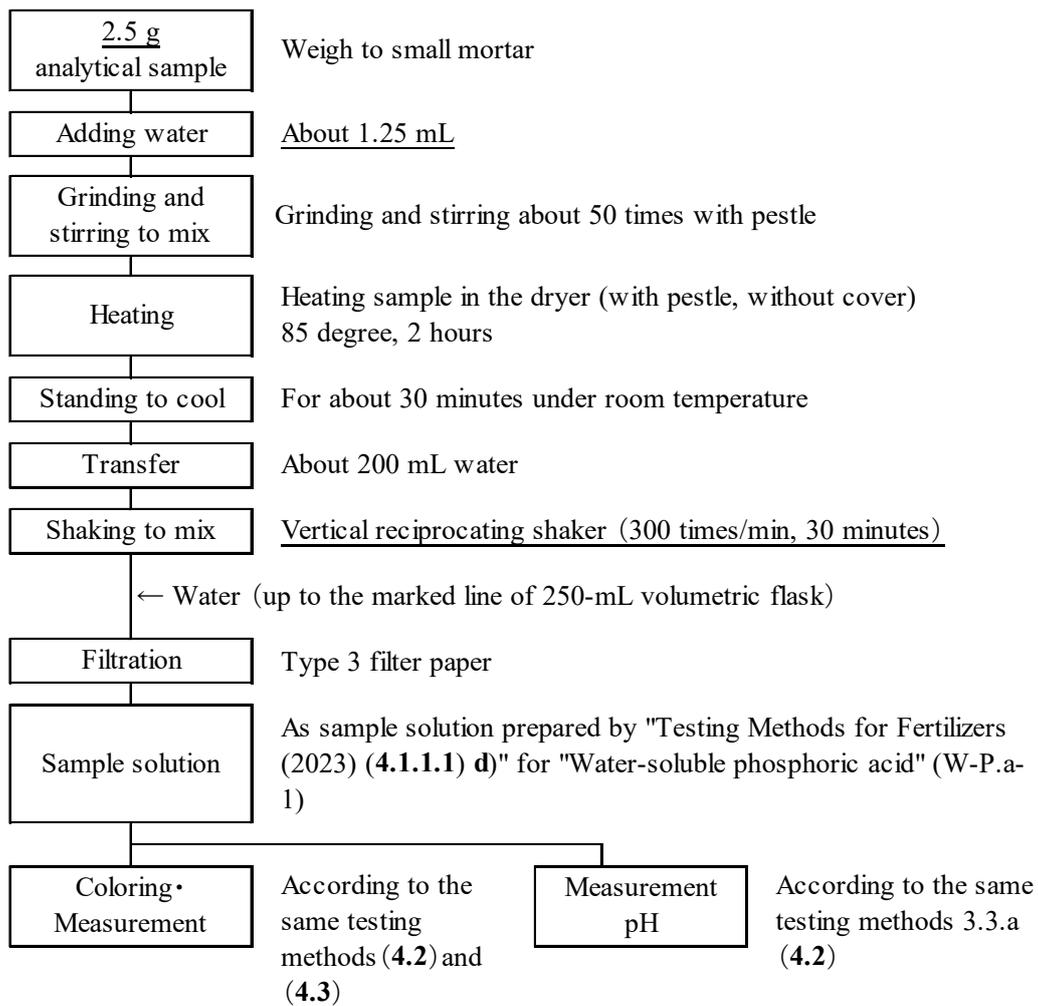
Temperature and time for heat treatment	
Operating condition	(2h fixed as experimental plots) RT ^{a)} / 50 °C / 70 °C / 75 °C / (85 °C fixed as experimental plots) 80 °C / 85 °C / 90 °C / 100 °C / 1 h / 2 h / 3 h / 4 h / 5 h 125 °C / 150 °C
Amount of water added	About 2.5 mL
Container	Small mortar
Mixing method	Grinding and stirring about 100 times with pestle

a) Room temperature

また、上記①～③においては、各条件で生じる非水溶化の実態をより効率的に把握するために、肥料等試験法(2023)3.3.a 備考 3 に基づき、4) (1)～(3) 操作中で調製した水溶性りん酸を測定するための試料溶液を用いて pH の測定を行った(Scheme1-1 に操作工程として記載)。なお、本検討では pH を測定した値について、複数点数の併行操作で得られた分析値を簡易的に算術平均し算出した。

④ 分析試料量及び使用する容器のスケールダウン

肥料等試験法では、使用する振り混ぜ機及びフラスコ等の器具を考慮し、水溶性成分等の抽出方法において試料量及び容器のスケールダウンを可能としていることから、本法においても Scheme 1-1 中で示した試料採取量及び振り混ぜに用いる全量フラスコの容量を半量にスケールダウン可能か検討を行った。試料採取量を少なくした場合、それぞれ量りとする試料原料の採取量が少量となり、試料計量時の誤差が大きくなると推察されたため、濃度既知の試料である手合わせ分析で供された化成肥料(りん酸アンモニウムと軽焼マグネシアを原料に含む。水溶性りん酸中央値, 6.38 % (質量分率))を使用した。操作概要(Scheme 1-2)、操作条件(Table 7)を次に示した。



note) The underlined part indicated the one changing in examination of possibility scaling down container

Scheme 1-2 The flow sheet for examination of possibility scaling down analytical sample and container (Operation of heating treatment and preparing sample solutions)

Table 7 Operating condition for examination of possibility scaling down container

Temperature and time for heat treatment	85 °C・2 h
Amount of water added	(In case of 2.5 g test portion) About 1.25 mL ^{a)}
	(In case of 5.0 g test portion) About 2.5 mL ^{a)}
Container	Small mortar
Mixing method	Grinding and stirring ^{b)}

a) About half the amount of water in test portion, the amount of water soaking in that

b) Setting 50 times as experimental plots

(3) 小規模共同試験

肥料等試験法の記載等において過不足がないか確認することを目的とし、本法について共同試験を FAMIC 5 試験室により行うこととした。また、試料配付後に各試験室で試料の配合作業を要求することから、試験用試料を 1 試験ずつに小分けせず、一定量を封入した試料を送付して行うこととした。

① 共同試験用試料の調製と均質性確認試験

本検討で用いた試薬 2 種類(りん酸水素二アンモニウム及び酸化マグネシウム)ならびに肥料原料 2 種類(軽焼マグネシア及び鶏ふん燃焼灰)を用いて、共同試験用試料を作製した。肥料原料は遠心型粉碎機を用いて目開き 500 μm の網ふるいを通過するまで粉碎・混合した。りん酸水素二アンモニウムについては約 50 g ずつ、酸化マグネシウムについては約 2 g ずつ、軽焼マグネシア及び鶏ふん燃焼灰については約 5 g ずつ、各々アルミ袋に充填、密封し、りん酸水素二アンモニウム及び酸化マグネシウムについては 26 個、軽焼マグネシア及び鶏ふん燃焼灰については 44 個の試料を作製した。

作製した試料 140 個(26 個×2 種類及び 44 個×2 種類)に乱数表を用いてランダムに番号を貼付し、試料を識別した。AOAC ガイドライン⁴⁾及び IUPAC の技能試験プロトコル⁵⁾を参考にし、識別した肥料原料 2 種類の試料(軽焼マグネシア及び鶏ふん燃焼灰)から乱数表を用いてランダムに 8 個ずつ抜き取り、16 個(2 種類×8 個)を均質性確認用試料とした。軽焼マグネシアはく溶性苦土を、鶏ふん燃焼灰はく溶性りん酸を 3 点併行で分析を行った。なお、試料として用いた試薬 2 種類(りん酸水素二アンモニウム及び酸化マグネシウム)については特級試薬の規格であることから十分に均質であると考え、均質性確認は行わなかった。

上記 4 種類の試料をランダムに抽出したものを共同試験用試料とし、参加試験室に配付した。また、本共同試験においてはりん酸を含有している試薬(りん酸水素二アンモニウム)並びにアルカリ資材(酸化マグネシウム、軽焼マグネシア及び鶏ふん燃焼灰のいずれか 1 種類)について、試料採取時に試験者が配合操作をする必要があったことから、以下のとおりに容器外側に識別ラベルを貼付した。これによって、りん酸を含有している試薬(識別記号 X)は明示試料及びアルカリ資材(識別記号 A, B 及び C)は非明示試料とした。

- ・識別記号 X:りん酸水素二アンモニウム
- ・同 A:酸化マグネシウム
- ・同 B:軽焼マグネシア
- ・同 C:鶏ふん燃焼灰

② 実施方法

本共同試験においては、試料調製時及び輸送時に非水溶化を生じさせる反応が起こらないようにするため、参加試験室においてりん酸原料を含有する試薬(りん酸水素二アンモニウム)及びアルカリ資材(酸化マグネシウム、軽焼マグネシア、鶏ふん燃焼灰)を混合する操作を行った。分析成分は、本検討で用いた成分である水溶性りん酸とし、試験者が実際に配合する試料の組み合わせ及び試料量については Table 8-1 により、分析操作は Scheme 2 により行った。また、試料液中で生じる反応を確認するため、pH の測定を各抽出液について実施した。りん酸水素二アンモニウムとアルカリ資材 3 種類の各々を対にして試験を行い、各々について日を変えて 3 点併行で分析を実施した。なお、参加試験室において用いた機器は Table 8-2 のとおりであった。

Table 8-1 Combination and amount of prepared samples for this collaborative study

	Reagent contained phosphoric acid ^{a)}	Alkaline materials ^{a)}		
	Diammonium hydrogenphosphate	Magnesium oxide	Calcined magnesia	Calcined poultry manure
Identification symbol ^{b)}	X	A	B	C
Sample amount	4.5	0.5	0.5	0.5
Blind or Non-Blind	Non-Blind	Blind	Blind	Blind

a) Mixing an alkaline material of 3 one to a reagent as contained phosphoric acid (Diammonium hydrogenphosphate)

b) A letter labeled as identification symbol on distributing containers

Table 8-2 Condition of participating laboratories
(Model of Dryer, Spectrometer and pH meter in this collaborative study)

Lab. ^{a)}	Dryer	Spectrometer	pH meter
A	FC-610, ADVANTEC TOYO Corporation	UV-1800, Shimadzu Corporation	D-51, HORIBA Corporation
B	LC-114, ESPEC Corporation	UV-1800, Shimadzu Corporation	D-54S, HORIBA Corporation
C	DN-44, Yamato Scientific Corporation	UV-1800, Shimadzu Corporation	D-53, HORIBA Corporation
D	DNK602, Yamato Scientific Corporation	UV mini-1240, Shimadzu Corporation	D-54, HORIBA Corporation
E	WFO-520, TOKYORIKAKIKAI Corporation	UV-1800, Shimadzu Corporation	D-55, HORIBA Corporation

a) Laboratory identification (random order)

③ 共同試験参加試験室(50 音順)

- ・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 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

④ 実施時期

令和 5 年 12 月 26 日から令和 6 年 1 月 31 日の期間で実施した。

3. 結果及び考察

(1) 登録申請情報

Figure 1 のとおり、副産苦土肥料を原料として使用している銘柄中では配合割合の幅は 0.5%~57.0%(平均値 7.6%)であり、最大で 6 割程度の使用量であった。同様に鶏ふん焼灰を原料として使用している銘柄中では配合割合の幅は 1.55%~22.2%(平均値 13.0%)であり、最大で 2 割程度の使用量であった。配合割合の幅や平均値を参考にし、検討において、アルカリ資材量の配合割合が全分析試料の 1~2 割程度とすることによって、より実際に流通している肥料を反映できると考えた。また、両者ともりん酸含有原料の配合割合とアルカリ資材の配合割合に関係性は認められないことがわかった。

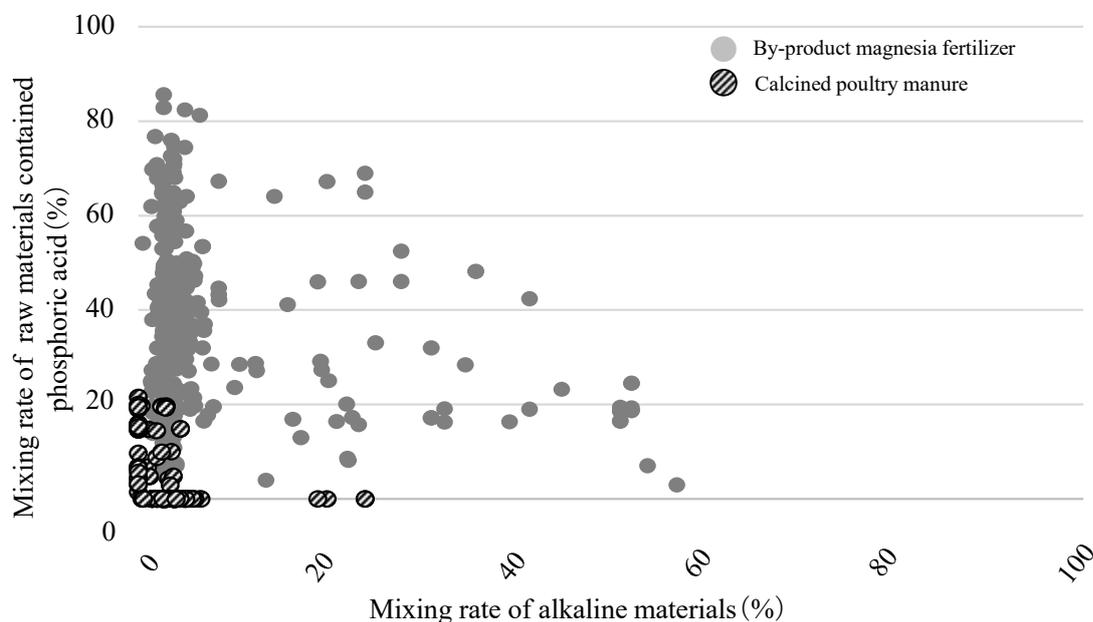


Figure 1 Mixing rate of alkaline materials and a raw material contained phosphoric acid in fertilizers being carried out the preprocessing under severe conditions

(2) 操作方法の検討について

非水溶化の評価指標として、以下の式を用いた。対象となる水溶性りん酸の分析値から「水溶性りん酸の低下

率(%、式 A)」を算出し、更に「水溶性りん酸の残存率(%、式 B)」とした数値を用い、残存率がより低下する操作条件を検討することとした。

$$\text{水溶性りん酸低下率(D:\%)} = (\alpha - \beta) / \alpha \times 100 \quad \dots(\text{式 A})$$

$$\text{水溶性りん酸残存率(R:\%)} = 100 - D \quad \dots(\text{式 B})$$

α : りん酸水素二アンモニウムの水溶性りん酸分析値 ($n=3$, 理論値に対する回収率は 100.1 %) に配合割合を乗じ換算した値(%、質量分率)

β : 苛酷試験を行った分析試料の水溶性りん酸の分析値(%、質量分率)

① 混合方法

加熱処理を行う条件を検討するために、りん酸水素二アンモニウムとアルカリ資材として酸化マグネシウムを分析試料として用い、水の添加量、使用する容器及び混合操作の方法を検討した。

結果、他条件の変動によらずに、りん酸水素二アンモニウムと酸化マグネシウムの配合割合を 9:1 から 8:2 に変えると W-P 残存率が低下した (Figure 2-1 及び 2-2)。

また、水の添加量については、添加しない場合及び 200 mL を添加した場合よりも、分析試料が浸る程度 (約 2.5 mL) もしくはその倍量程度 (約 5.0 mL) を添加した場合に W-P 残存率が低下するという結果が得られた (Figure 2-3) ことからすり混ぜる際の乳棒の操作性を考慮して分析試料と同量の約 5.0 mL ではなく、浸る程度である約 2.5 mL を採用した。

使用する容器と混合操作方法については、ビーカーでかき混ぜた Figure 2-2 の残存率に比べ、乳鉢ですり混ぜた Figure 2-1 の残存率が同一条件下では低かった。非水溶化を確実に起こすことができるのは、「すること、混ぜること、つぶすこと」の 3 動作を同時に加えることのできる容器 (乳鉢) であると考えられたことから、使用する容器は乳鉢を用い乳棒ですり混ぜることとした。本検討では「水の添加をしない場合」に対して使用したビーカー (200 mL 容) の最大目盛りまで水を添加した「約 200 mL」も試験区として設定した。この場合、液量が多いことからすり混ぜる行為は行えなかったため、W-P 残存率が低下しなかった。

混合回数は、混合操作は行わない 1~2 回から、水と分析試料をなじませる程度の 20 回程度、配合した 2 種類の試薬が完全に混合・分散してから更に結晶をつぶすことができる 100 回、その 2 倍である 200 回の 3 試験区を比較した結果、Figure 2-1 及び 2-2 におけるグラフの勾配と試験者にとっての利便性を考慮し、50~100 回程度すり混ぜることとした。本検討ではりん酸水素二アンモニウム及び酸化マグネシウムを最小限に混ぜて分散させたが、混合操作は行わない「1~2 回かき混ぜる」条件は、混合操作を行った「20 回かき混ぜる」試験区よりも W-P 残存率が高くなり、特に「配合割合 8:2」条件下の場合に顕著となった (Figure 2-2)。この結果から、混合操作は必須であり、特にアルカリ資材の配合割合を大きくした場合に W-P 残存率への影響が大きくなると考えられた。

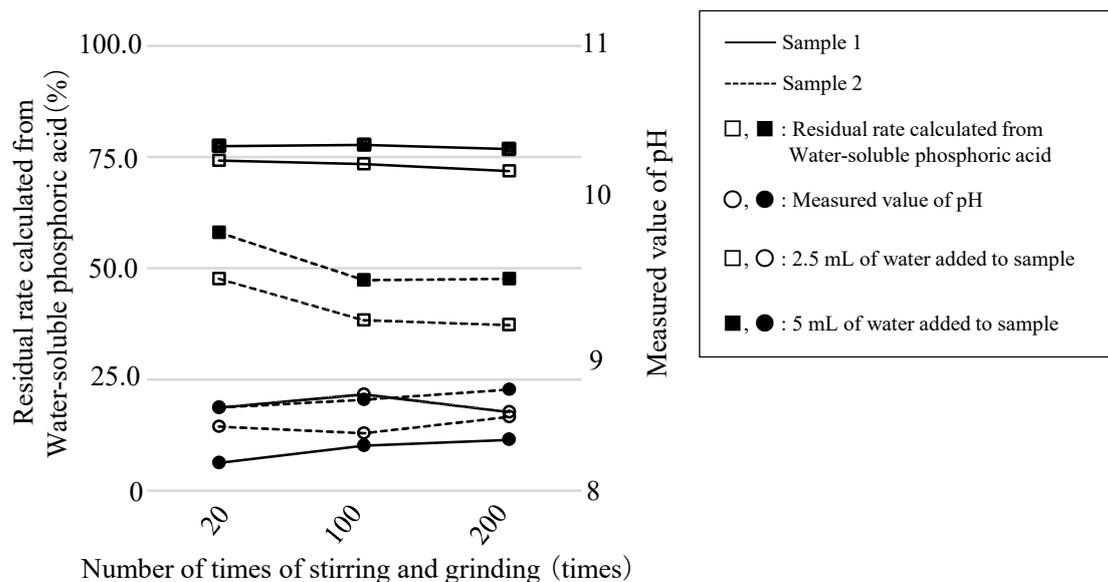


Figure 2-1 Examination of mixing method and amount of water added (using a small mortar)
 (note) Mixing rate of Diammonium Hydrogen Phosphate and Magnesium Oxide every sample =
 9:1(Sample 1), 8:2(Sample 2)

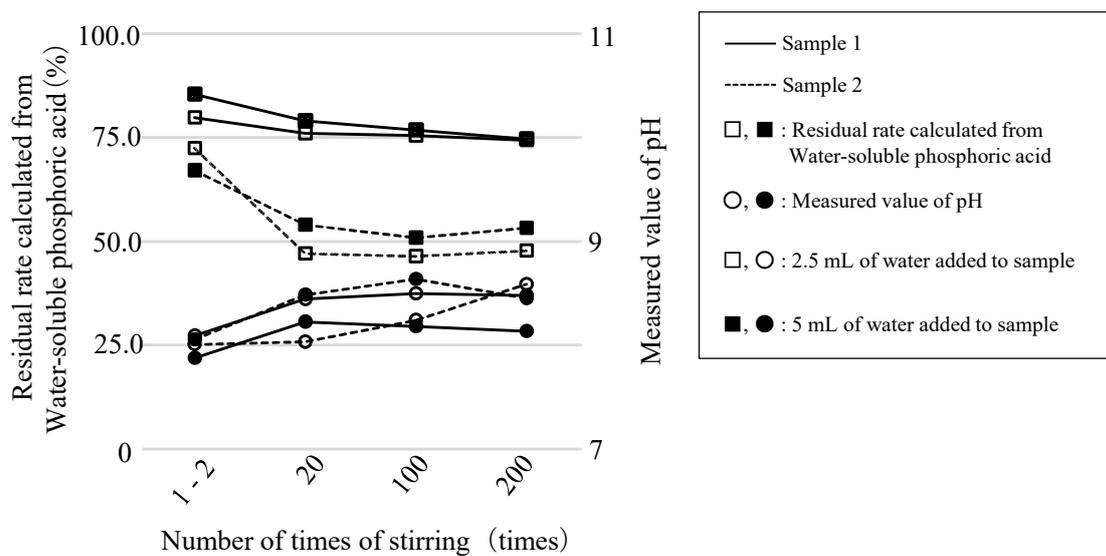


Figure 2-2 Examination of mixing methods and amount of water added (using a beaker)

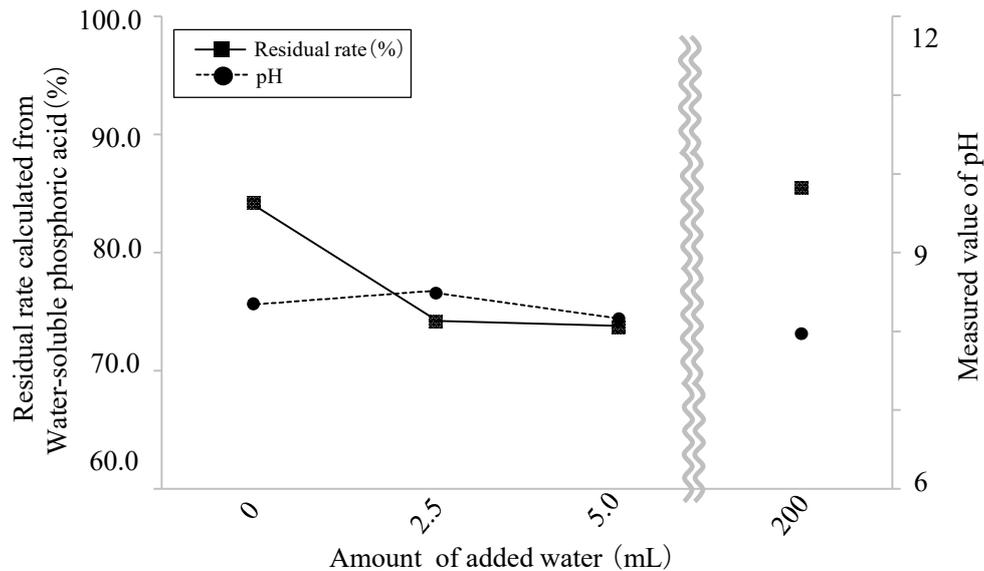


Figure 2-3 Examination added water (Sample 1)

Number of times of stirring using beaker as container with pestle: 100 times

② アルカリ資材による影響について

りん酸資材としてのりん酸水素二アンモニウムと、アルカリ資材として酸化マグネシウム、軽焼マグネシア及び鶏ふん燃焼灰を分析試料として用い、アルカリ資材の影響の確認を行った。結果、苛酷条件下におこなった場合においてもアルカリ資材の配合割合が増え、pHが高くなると水溶性りん酸の分析値も低くなったが(Figure 3-1)、苛酷条件下においた方が残存率が下がっており(Figure 3-2)、これら苛酷条件が非水溶化を促進していると推察された。また、苛酷条件下の有無にかかわらず酸化マグネシウム及び軽焼マグネシアを用いた場合には pH 8 付近から非水溶化が生じ pH 9~10 では水溶性りん酸の残存率は大幅に低下した(Figure 3-2)。

用いたアルカリ資材 3 種類のうち、酸化マグネシウムと軽焼マグネシアは W-P 残存率及び pH においてほぼ同様の結果を示したのに対し、鶏ふん燃焼灰を使用した場合は W-P 残存率において、他 2 種類とは異なった変化をした。これは、鶏ふん燃焼灰ではマトリックスが他 2 種類と比較して複雑であることが一因であると考えられた。

これらの結果から、さらに詳細に加熱処理条件を検討することとし、共同試験にはこれらアルカリ資材を用いることとした。

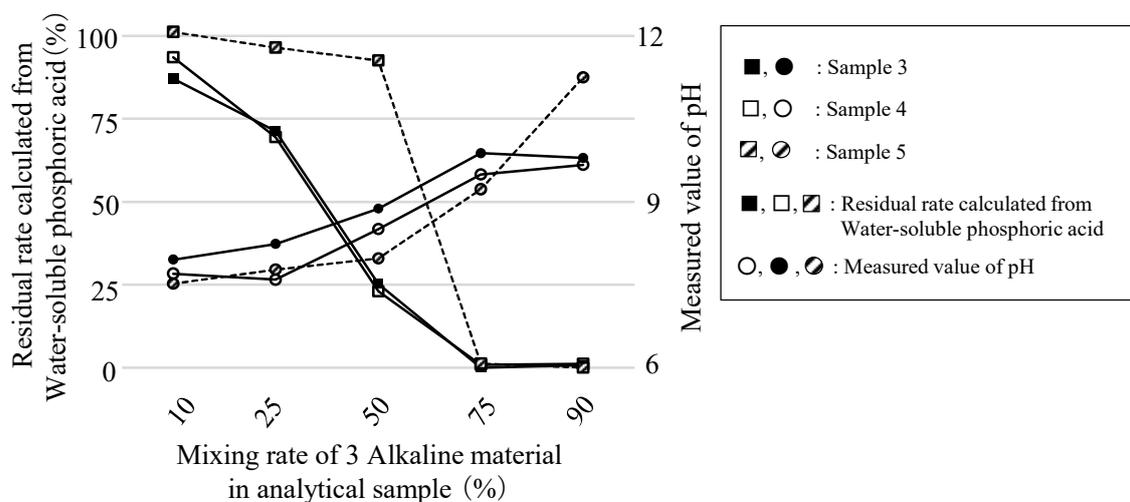


Figure 3-1 Confirming the difference depend on existence of heat treatment and 3 alkaline materials (non-heat treatment, $n=5$)

(note) Alkaline materials: Magnesium oxide (Sample 3), Calcined magnesia (Sample 4), Calcined pultly manure (Sample 5)

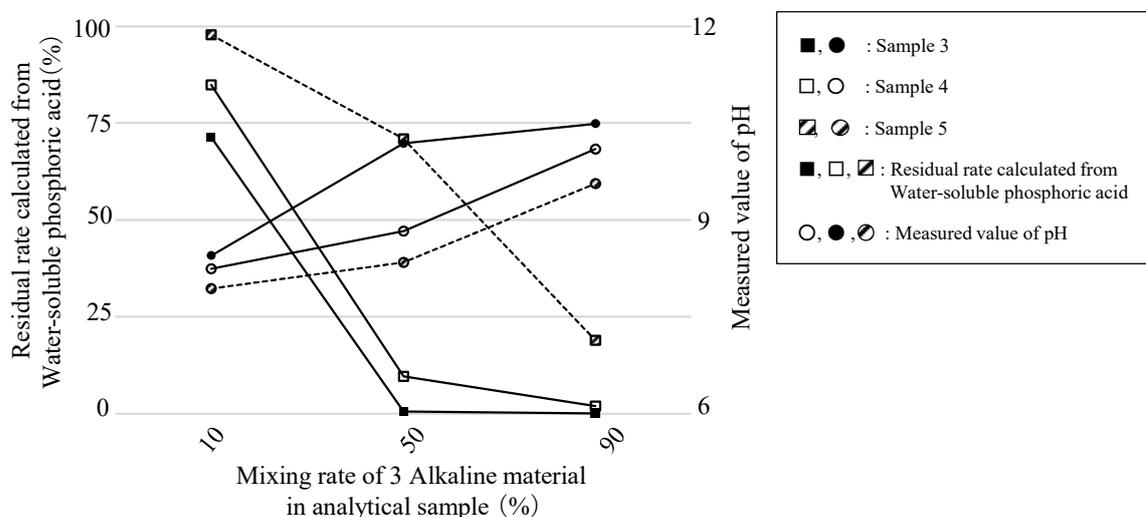


Figure 3-2 Confirming the difference depend on existence of heat treatment and 3 alkaline materials (with heat treatment, $n=3$)

(note) Alkaline materials of Sample 3-5 in the same as Figure 3-1

③ 温度及び時間について

りん酸水素二アンモニウムと酸化マグネシウムを分析試料として使い、温度及び時間条件の検討を行った。

③-1 温度条件

りん酸水素二アンモニウムと酸化マグネシウムの配合割合を 9:1, 水の添加量を約 2.5 mL, 乳鉢を容器とし, 100 回程度すり混ぜたうえで, 室温~150 °C の温度条件での検討を行った結果は Figure 4-1 のとおりで, W-P 残存率は試験区とした室温から 50 °C まではほぼ横ばいだったものの, 50 °C から 80 °C 付近まで低下した. 80 °C から 100 °C 付近までは低い残存率のままグラフの勾配がほぼ横ばいであり, その後 100 °C 付近から 150 °C にかけて上昇した. このことから加熱処理を行うことにより非水溶化が促進されたと考えられ, また 80 °C~100 °C と 100 °C~150 °C では加熱処理中に生じている反応が異なっていると考えられた. pH については, 90 °C 付近から 150 °C まで下がっていく結果が得られた. 90 °C~150 °C では分析試料中でアンモニアの揮散が生じたと考えられ, 加熱処理の温度を上げていった時にはこの揮散によって pH が下がったと考えられた.

関係告示¹⁾に基づいた「苛酷な条件」は, 製造・保管時に肥料成分が非水溶化する条件であり, 肥料成分であるアンモニア性窒素が揮散する条件は明らかに製品の管理として不適切な条件と考え, 本検討において採用すべき温度条件は含有成分の総量に変化しない範囲内であるとし, 加熱処理を行う温度は 80 °C~100 °C の間が適切であると考えた.

上記温度範囲において, 農林水産省が示すガイドライン⁶⁾を参考にしながら, 頑健性を担保することができる温度の条件を 85 °C とした. ガイドラインにおいては頑健性の幅としては設定条件の±10% を推奨しているが, 加熱処理を行う温度が 90 °C を超えた場合には試料溶液からのアンモニア揮散の影響を考慮する必要が生じてくるため, 頑健性の幅を±5% (算出した温度 80.8 °C~89.3 °C, 乾燥器の設定温度としては, 81 °C~89 °C) とした (Figure 4-2).

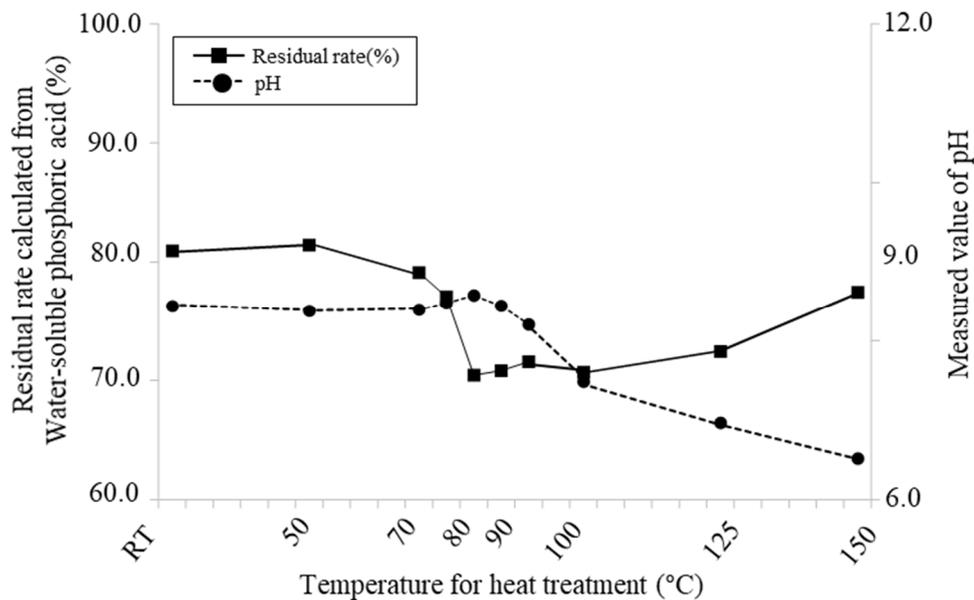


Figure 4-1 Examination of temperature for heat treatment

(note) $n=3$

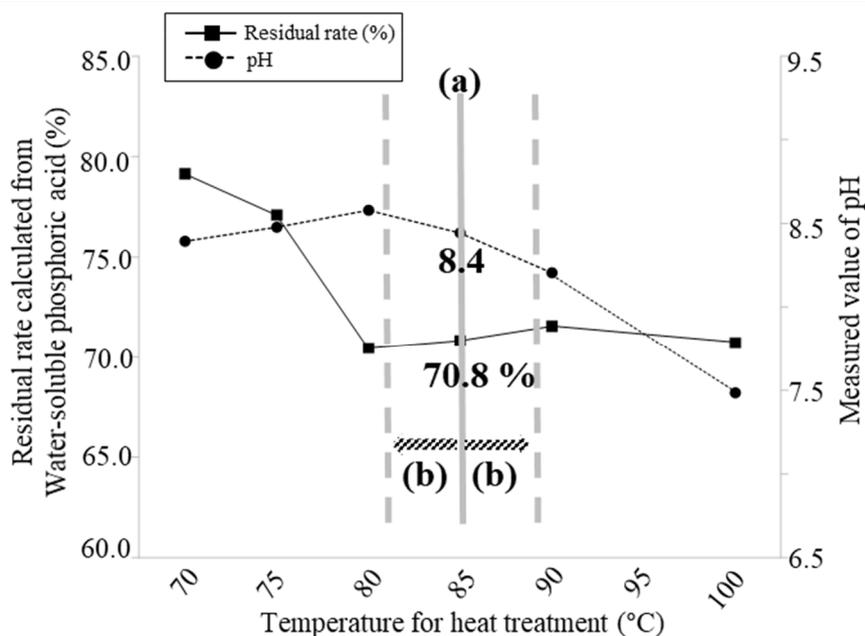


Figure 4-2 Examination of temperature for heat treatment (Checking robustness)

(a) Lined in case of setting 85 °C as the preset temperature for this study

(b) Width of $\pm 5\%$ from the line (a) as considered the robustness

③-2 加熱処理時間条件

上記検討を踏まえ、りん酸水素二アンモニウムと酸化マグネシウムの配合割合を 9:1、水の添加量を約 2.5 mL、乳鉢を容器とし、100 回程度すり混ぜ、85 °C で加熱処理を行った上で、1 h~5 h の加熱処理を行った。結果、W-P 残存率は、2 h~4 h において変動が少なかった。4 h 以降は加熱温度の検討時と同様に分析試料中でアンモニアの揮散が生じ始めていたと推察され、更に、そのことによって W-P 残存率が上がっていったと推察された (Figure 4-3)。このことから、試験者への時間的負担も加味した上で、加熱処理時間の条件は 2 h とした。検討により採用した条件を記載した分析操作フローを Scheme 2 に示す。

また、本検討においては、取り扱う試料数が多く、放冷操作終了後から、移し込み操作を開始するまでに長時間を有することが想定された。そこで、加熱処理後から放冷までの条件を揃えるために、加熱処理後の容器に水 10 mL 程度の添加を行ったが、加熱時間が 2 h~4 h において変動が少なかったことから、加熱処理後水を加えず放冷することも可能であると考えられた。ただし、試料間における処理時間の差から生じてしまう温度の誤差をできるだけ少なくするためには加熱処理後水を加え、室温で 30 分間行う放冷操作を確実にすることは有用と考えられた。

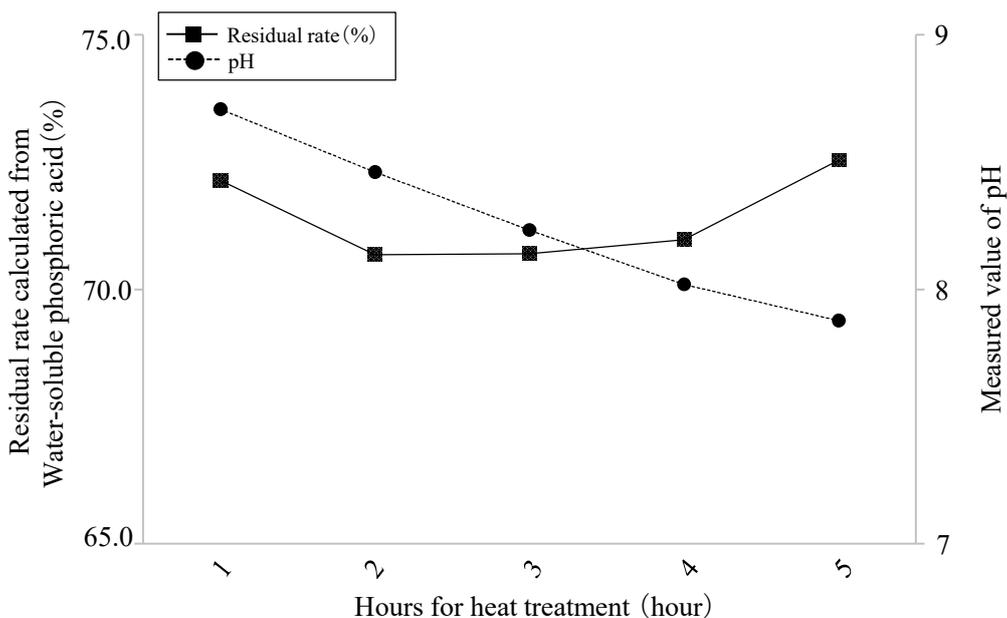
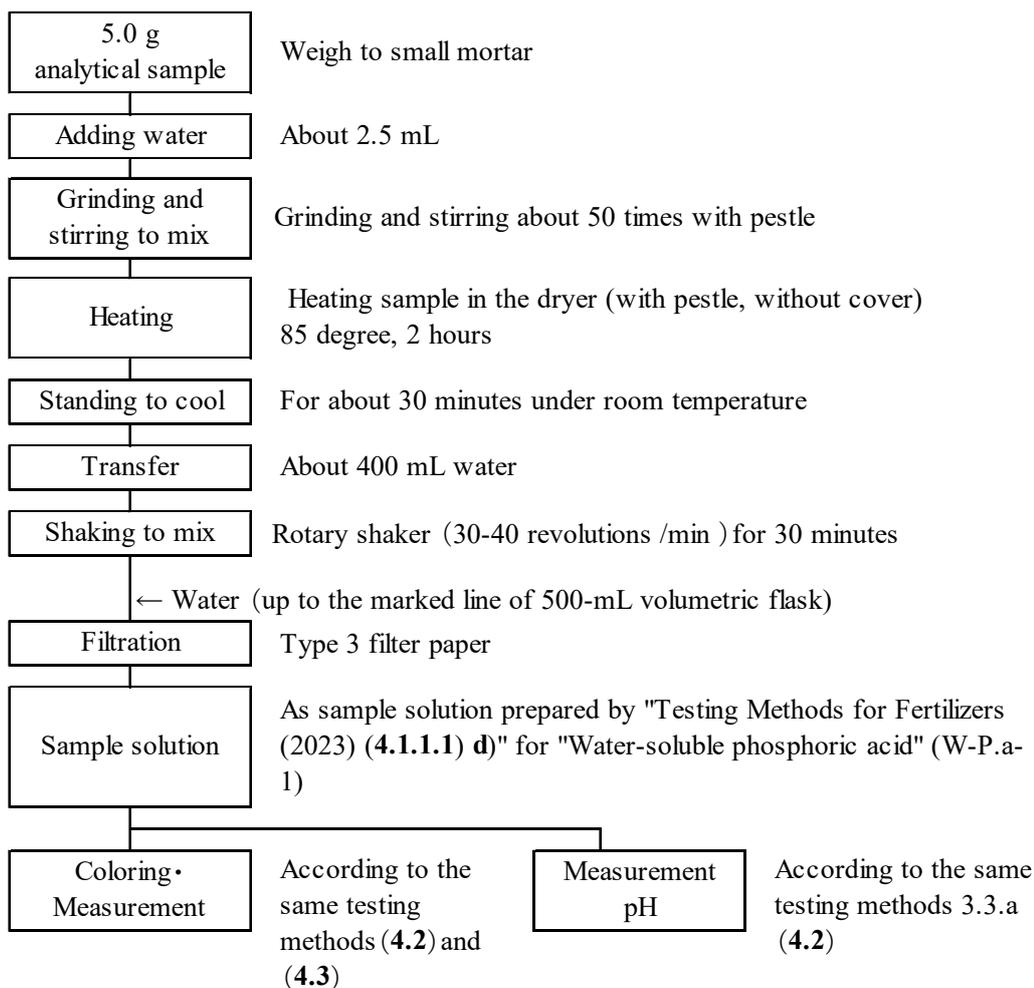


Figure 4-3 Examination of hours for heat treatment



Scheme 2 The flow sheet for the preprocessing under severe conditions adopted in this study (Operation of heating treatment and preparing sample solutions)

④ 分析試料量及び使用する容器のスケールダウン

濃度既知の試料である手合わせ分析で供された化成肥料(りん酸アンモニウム及び軽焼マグネシアを原料に含む)を使用して分析試料量及び使用する容器をスケールダウンさせた結果, 苛酷試験を行い得られた水溶性りん酸の分析値は元のスケールの分析値の平均値の 98.0 %~98.8 %であり, 肥料等試験法(2023)附属書 A の真度の目標である 96 %~104 %を満たしていることを確認した, また, pH においてもスケールダウン前後の両試験区において変動がみられなかった(Table 9). このことから, 本法において, 分析試料量は当初から設定した 5.0 g の半量である 2.5 g とすることも可能であることを確認した.

Table 9 Result for examination of possibility scaling down container

Condition of scaling down container ^{a)}	Water-soluble phosphoric acid ^{b)} (%) ^{c)}	Ratio of analytical value (%)	pH ^{d)}
5 g/500 mL	5.43	100	7.46
	5.42		
	5.48		
2.5 g/250 mL	5.33	98.2	7.32
	5.36	98.8	
	5.37	98.0	

a) Amount of analytical sample/Volume of volumetric flask

b) Analytical value

c) Mass fraction

d) $n=3$ (The pH is a simple arithmetic mean)

(3) 小規模共同試験による分析法の精度確認

① 均質性確認結果

均質性確認用の試料について, 軽焼マグネシアにおいてはく溶性苦土を, 鶏ふん燃焼灰においてはく溶性りん酸を一定量封入した 8 個の試料について各々 3 点併行で分析した. その分析値について一元配置分散分析から得られた統計量を用いて算出した併行標準偏差(s_r), 試料間標準偏差(s_{bb}), 併行精度を含む試料間標準偏差(s_{b+r})を Table 10 に示した. さらに, 肥料等試験法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)した目標室間再現標準偏差(σ_R)を Table 10 に示した.

均質性の確認は IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル^{5, 7)}の手順を参考に行った. まず, 等分散性を確認するため, Cochran の検定を行った. その結果, く溶性りん酸及びく溶性苦土の 2 成分において外れ値は認められなかったことから, これらの分析値について一元配置分散分析を行った. 次に, IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコルの判定式(式 2)を用いて均質性の確認を行った. その結果, 上記 2 成分において判定式(式 2)を満たしてしたことから, 準備した試料が共同試験用試料として妥当な均質性を有していることを確認した. なお, 参考のため, 式 3 によって併行精度を含む試料間標準偏差(s_{b+r})を算出したところ, いずれの試料も推定室間再現標準偏差(σ_R)と比較して小さい値であった.

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

$$s_{bb} < 0.3\sigma_p = 0.3\widehat{\sigma}_R \quad \dots (式 2)$$

$$s_{b+r} = \sqrt{s_r^2 + s_{bb}^2} \quad \dots (式 3)$$

$\widehat{\sigma}_R$: 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

s_{b+r} : 併行精度を含む試料間標準偏差

Table 10 Homogeneity test results

Sample	Component	No. of Sample	\bar{x} ^{a)}	$CRSD_R$ ^{c)}	$\widehat{\sigma}_R$ ^{d)}	s_{bb} ^{e)}	$0.3 \times \widehat{\sigma}_R$ ^{f)}	s_r ^{g)}	s_{b+r} ^{h)}
			(%) ^{b)}	(%)	(%) ^{b)}	(%) ^{b)}	(%) ^{b)}	(%) ^{b)}	(%) ^{b)}
Calcined magnesia	Citric acid-soluble magnesium	8	87.20	2.5	2.18	0.20	0.65	0.66	0.69
Calcined poultry manure	Citric acid-soluble phosphoric acid	8	14.53	3	0.44	0.05	0.13	0.06	0.07

a) Grand mean value (n =number of laboratories \times repetition(3))

b) Mass fraction

c) Criteria of precision for Reproducibility relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizers 2023

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

e) Sample deviation of sample-to-sample

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

g) Repeatability standard deviation

h) Standard deviation of sample-to-sample including repeatability : $s_{b+r} = \sqrt{s_r^2 + s_{bb}^2}$

② 共同試験結果

各試験室から報告された共同試験の報告値を Table 11-1 及び 11-2 で示した。各成分の報告値については ISO 5725-2 (JIS Z 8402-2)⁸⁾を参考に統計解析することとした。本共同試験では参加試験室が5試験室の小規模な共同試験であるため、各試験室からの報告値に対して外れ値の検定はおこなわず、そのまま三因子完全枝別れ分散分析を行った⁸⁾。なお、各試験室からの報告値から算出した分散の範囲は、アルカリ資材として酸化マグネシウムを用いた結果においては0.02%(質量分率)~0.14%(質量分率)、軽焼マグネシアを用いた結果においては0.01%(質量分率)~0.32%(質量分率)、鶏ふん燃焼灰を用いた結果においては0.01%(質量分率)~1.06%(質量分率)であった。

Table 11-1 Individual result of Water-soluble phosphoric acid Unit: % (Mass fraction)

Alkaline materials	Lab. ^{a)}	Day 1			Day 2		
		1	2	3	1	2	3
Magnesium Oxide ^{b)}	A	35.66	35.60	35.98	36.12	36.47	36.34
	B	35.30	35.54	35.65	35.38	35.35	35.64
	C	35.17	34.98	35.02	35.34	35.42	35.60
	D	36.21	36.16	36.08	36.06	35.89	36.53
	E	34.94	35.09	34.88	35.44	35.72	35.68
Calcined Magnesia ^{b)}	A	41.33	41.33	41.63	41.35	40.94	40.88
	B	41.07	41.06	40.97	41.17	41.20	41.08
	C	40.98	41.33	41.09	41.04	40.93	41.00
	D	41.02	41.15	41.37	41.72	40.45	42.06
	E	40.98	40.71	40.42	40.55	40.68	40.49
Calcined Poultry Manure ^{b)}	A	46.59	46.47	46.34	46.70	46.77	46.73
	B	47.09	46.99	46.94	46.94	47.03	47.12
	C	45.92	45.92	45.96	46.63	46.87	46.80
	D	46.87	46.75	46.96	44.92	44.83	46.87
	E	47.10	47.00	47.12	47.34	47.17	47.20

a) Laboratory identification (random order)

b) Mixing an alkaline material of 3 one to a reagent as contained phosphoric acid (Diammonium Hydrogenphosphate)

Table 11-2 Individual result of pH

Alkaline materials	Lab. ^{a)}	Day 1			Day 2		
		1	2	3	1	2	3
Magnesium Oxide ^{b)}	A	8.68	8.65	8.70	8.58	8.60	8.62
	B	8.35	8.37	8.34	8.29	8.31	8.24
	C	8.27	8.37	8.30	8.41	8.37	8.35
	D	8.38	8.45	8.37	8.41	8.50	8.39
	E	8.21	8.36	8.32	8.41	8.42	8.24
Calcined Magnesia ^{b)}	A	8.37	8.35	8.32	8.41	8.38	8.44
	B	8.24	8.23	8.22	8.19	8.25	8.17
	C	8.13	8.18	8.21	8.07	8.00	8.05
	D	8.27	8.20	8.17	8.20	8.21	8.19
	E	8.21	8.27	8.25	8.23	8.26	8.26
Calcined Poultry Manure ^{b)}	A	7.98	7.98	8.01	8.00	8.00	8.02
	B	7.96	7.95	7.91	7.91	7.91	7.94
	C	7.96	7.92	7.92	7.97	7.80	7.84
	D	7.94	7.94	7.93	7.90	7.88	7.94
	E	8.02	8.01	8.04	8.00	8.01	8.01

a) Laboratory identification (random order)

b) Mixing an alkaline material of 3 one to a reagent as contained phosphoric acid (Diammonium Hydrogenphosphate)

りん酸水素二アンモニウムの含有割合から算出した非水溶化しない場合の水溶性りん酸値は 48.8 % であるが、各試験室から報告された共同試験の全報告値により算出した水溶性りん酸の平均値はアルカリ性資材として酸化マグネシウムを用いた場合には 35.6 %、軽焼マグネシアを用いた場合には 41.1 %、鶏ふん燃焼灰を用いた場合には 46.7 % であった。平均値、中間標準偏差 (s_1 : 同一試験室で日を変えて試験を行っていることから日間変動も含む)、室間再現標準偏差 (s_R)、室間再現相対標準偏差 (RSD_R) 及び肥料等試験法における室間再現相対標準偏差の許容範囲 ($2*CRSD_R$) を Table 12-1 に示した。

りん酸水素二アンモニウムと 3 種類のアルカリ資材のいずれかを配合し試料として用いて試験を行った報告値を統計解析した結果、本法による水溶性りん酸の分析結果における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で示されている各濃度レベルにおける室間再現相対標準偏差の許容範囲 ($2*CRSD_R$) 内であり、中間再現相対標準偏差 ($RSD_{I(T)}$) においても中間再現相対標準偏差の許容範囲 ($2*CRSD_{I(T)}$) であった (Table 13-1)。また、試料液中で生じる反応を確認するために実施した pH については、どの試験室からも同様の結果が得られたため、各試験室において加熱処理操作の工程が問題なく行われたことが推察された (Table 12-2)。

Table 12-1 Statistical analysis of Collaborative study results (Water-soluble phosphoric acid)

Alkaline materials as sample	No. of laboratories ^{a)}	Mean ^{b)} (%) ^{l)}	s_r ^{c)} (%) ^{l)}	RSD_r ^{d)} (%)	$2 \times CRSD_r$ ^{e)} (%)	s_I ^{f)} (%) ^{l)}	$RSD_{I(T)}$ ^{g)} (%)	$2 \times CRSD_{I(T)}$ ^{h)} (%)	s_R ⁱ⁾ (%) ^{l)}	RSD_R ^{j)} (%)	$2 \times CRSD_R$ ^{k)} (%)
Magnesium Oxide	5	35.64	0.18	0.5	2	0.33	0.9	4	0.49	1.4	5
Calcined Magnesia	5	41.07	0.31	0.8	2	0.30	0.8	4	0.38	1.0	5
Calcined Poultry Manure	5	46.66	0.37	0.8	2	0.59	1.3	4	0.63	1.3	5

- a) Number of laboratories
- b) Grand mean value of the results of duplicate sample
(n =The number of laboratories(5)×The number of repetition(3)×The number of day(2))
- c) Standard deviation of repeatability
- d) Repeatability relative standard deviation
- e) Criteria of repeatability relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizer 2023 (twice the target)
- f) Standard deviation of intermediate precision
- g) Intermediate precision relative standard deviation
- h) Criteria of intermediate precision relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizer 2023 (twice the target)
- i) Standard deviation of reproducibility
- j) Reproducibility relative standard deviation
- k) Criteria of reproducibility relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizer 2023 (twice the target)
- l) Mass fraction

Table 12-2 pH range of collaborative study result

Alkaline materials as sample	No. of laboratories ^{a)}	Range from individual result ^{b)}
Magnesium oxide	5	8.2-8.7
Calcined magnesia	5	8.0-8.4
Calcined poultry manure	5	7.8-8.0

- a) Number of laboratories
- b) Minimum value and max value of all reported one
(n =The number of laboratories(5)×The number of repetition(3)×The number of day(2))

以上より、本法の精度は肥料等試験法 附属書 A の要求事項を満たした試験法に準拠し、試料の前処理の方法として十分な頑健性を持っていることを確認した。また、本法は肥料生産事業者等に対するアンケート結果を元に組み立て「統一的な操作方法」として決定したことから、肥料等試験法(最新版)に記載し一定期間経過後に、肥料生産事業者や肥料分析機関を始めとした試験者から本法を用いて試験を行った際の所感等を情報収集し、必要に応じて改良していくことが望ましいと考える。

3. まとめ

これまで、事業者間で異なっていた苛酷試験の方法について、令和 4 年度調査結果から得られた情報を元に、単一試験室において「最も苛酷な条件(水溶性りん酸の分析値から算出した残存率が最も低下する条件)」となるよう最適な条件を検討し、加熱処理における温度及び時間条件等の確認を行い次の(1)及び(2)に示す代表的な苛酷試験方法を決定した。また、更に国際的に標準とされる室間共同試験による妥当性確認の方法を参考にし、本法の性能を評価するために 5 試験室による共同試験を行った。

- (1) 分析操作条件及び用いる器具については小型乳鉢を用い、試料が浸る程度の水(約 2.5 mL)を添加

し、乳棒を用いてすり混ぜた後に加熱処理を行い、試料液を水で全量フラスコに移し込むこととした。

(2) 乾燥器を用いて加熱処理を行う温度及び時間条件については 85 °C・2 h とした。

(3) 小規模共同試験の報告値から精度を推定した結果、水溶性りん酸の平均値 35.6 % (質量分率) ~ 46.7 % (質量分率) の範囲において、室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 1.0 % ~ 1.4 % であり、中間再現相対標準偏差 ($RSD_{I(T)}$) は 0.8 % ~ 1.3 % であり、肥料等試験法の附属書 A に示されている精度の目安を満たした。このことから、複数試験室において許容される精度の範囲内で苛酷試験が実施可能であることを確認した。

今回の検討により、肥料等試験法における試料の前処理方法としての性能を確認し、苛酷試験法として適用できることを確認した。

謝 辞

アンケート回答及び電話での聞き取り調査にご協力をいただきました各肥料品質保全協議会の会員試験室の各位、ならびに分析試料の提供にご協力いただきましたソブエクレー株式会社及びみやざきバイオマスリサイクル株式会社の各位に謝意を表します。

文 献

- 1) 農林水産省告示:肥料の品質の確保等に関する法律施行規則第十一条第八項ただし書き及び同条第九項ただし書きの規定に基づき指定混合肥料の保証又は主要な成分の含有量の記載の方法の特例を定める件, 昭和 59 年 3 月 16 日農林水産省告示第 699 号, 最終改正令和 3 年 6 月 14 日, 農林水産省告示第 1008 号
- 2) 妹尾保夫, 大沢信夫, 中村英昭, 安村章, 笠信一, 近藤知紀:過りん酸石灰との混合による水溶性りん酸の変化について(第 1 報), 肥検回報, **23**, No. 4, pp. 39-48 (1970)
- 3) 妹尾保夫, 笠信一, 近藤知紀:りん酸アンモニアと各種肥料を混合した場合の水溶性成分量の変化について(第 2 報) 苦土肥料との混合による水溶性りん酸及び可溶性りん酸の変化について, 肥検回報, **25**, No. 1, pp. 19-42 (1972)
- 4) McClure, F. D.: Design and analysis of qualitative collaborative studies: minimum collaborative program. J. AOAC, **73**(6), 953-960 (1990)
- 5) Tomson, M., R.Elison, S.WOOD, R.:The international Harmonized Protocol for the Prociency Testing of Analytical Chemical Laboratories, *Pure & Appl.Chem.*, **78**(1), 145-196 (2006)
- 6) 農林水産省:分析法の妥当性確認に関するガイドライン(令和元年 10 月), pp. 31-34
- 7) 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)
- 8) Z 8402-3 : 1999 (ISO 5725-3 : 1994)「測定方法及び測定結果の精確さ(真度及び精度) - 第 3 部:標準測定方法の中間精度」

**Fact-finding Survey and Development
for The Preprocessing Method under Severe Condition
— Single Laboratory Validation and Collaborative Validation —**

SHIRASAWA Yuko ¹, OKUNISHI Manan ¹ and ONO Mitsugi ¹

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

Fertilizer manufactures are required guaranteeing of their registrational its brands, even if changing multiple factors, like as value of each component driving from water-insoluble and physical properties. However, it was different for each preprocessing method for water-insoluble by its business operators and analysis agencies.

In study, we aimed to develop a preprocessing under sever condition, more suitable and uniform one. After fact-finding survey conducted in 2022 and examination at single laboratory in 2023, we determined the typical test method shown below, by confirming the temperature and time conditions and robustness for heat treatment.

After heat treatment (using small mortar/adding water soaking analytical sample/grinding and stirring with pestle/setting 85 °C·2 h in dryer), sample solution transferred to volumetric flask

Furthermore, we conducted a compact collaborative study by 5 laboratories on testing method for the Water-soluble phosphoric acid with heat treatment due to evaluating performance of it. These results indicated that this test method is practicable within acceptable precision in multiple laboratories and identified “the preprocessing under severe condition of Testing Methods for Fertilizers 2023.

Key words Water-insolubilization, Preprocessing under severe condition, Water-soluble phosphoric acid, Fertilizer, Small scale collaborative study

(Research Report of Fertilizer, 17, 75-99, 2024)

7 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)

—2022年冬作・2023年夏作—

日比野洋¹, 小林涼斗², 阿部文浩¹, 増井亮太³, 眞鍋典子¹

キーワード 汚泥肥料, 連用試験, カドミウム

1. はじめに

肥料の公定規格¹⁾では汚泥肥料中の含有を許されるカドミウム(Cd)の最大量(以下、「含有許容値」という。)は0.0005%と定められており, 汚泥肥料はこの範囲内において流通, 施用されている. 仮に汚泥肥料中のカドミウム濃度が含有許容値に達しなくとも, 長期の汚泥肥料の連用により土壌に負荷されたカドミウムが蓄積し, 更に長期に施用すると土壌の保持力を超えて農作物へ移行し, 人畜に有害な農作物が生産されることが懸念されている. 2009年3月に農林水産省から発表された「汚泥肥料の規制のあり方に関する懇談会報告書」²⁾において, 「3 将来実施することが必要な調査研究課題」として, カドミウム含有許容値の科学的知見を集積するため, 「汚泥肥料の連用により通常に比べカドミウムの蓄積が進んでいる土壌を活用し, カドミウムを吸収しやすい農作物を栽培し, 植物への吸収の有無, 程度を調べる必要がある」と記載された. このことから, 肥料の有効性及び安全の確保に必要な課題に関する調査研究として, 汚泥肥料の連用施用試験を実施し, カドミウムの土壌への蓄積量及び作物体への吸収量を確認している.

1年目(2009年)夏作から14年目(2022年)夏作にかけては, 汚泥肥料を施用した区及び施用していない区の2試験区を設け, ニンジン, ホウレンソウ, ホウレンソウ, チンゲンサイ, カブ, ホウレンソウ, 以後ニンジン, ホウレンソウの繰返しの順で栽培し, 土壌中のカドミウム濃度の変化及び作物体のカドミウム吸収量を確認した. その結果は既に肥料研究報告第4号³⁾~16号⁴⁾で報告しているが, 引き続き, 14年目(2022年)冬作及び15年目(2023年)夏作においても栽培試験を実施したのでその結果を報告する.

また, 施用している汚泥肥料由来の土壌に理論上蓄積し得る全カドミウム濃度に対して, 実際に測定した跡地土壌の全カドミウム濃度に乖離があることから, 栽培期間中に除去された雑草や間引きされた作物体(以下「雑草等」という.)についてカドミウム量を確認し, 全カドミウム濃度の乖離に影響を与えているのかを調査したのでその結果も併せて報告する.

2. 材料及び方法

1) 肥料等

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

標準区に施肥する肥料及び汚泥肥料施用区で補正肥料として特級試薬の尿素, リン酸二水素アンモニウム

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)農薬検査部

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

及び塩化カリウムを使用した。汚泥肥料及び補正肥料の各成分の分析は肥料等試験法⁵⁾によった（補正肥料の成分量は Table 2 に示した）。この他，塩基バランスの改善のため水酸化マグネシウムを使用した。

Table 1 Properties of sludge fertilizer

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

a) Mass fraction

b) Content as P₂O₅

c) Content as K₂O

d) Content as CaO

e) Content of cadmium dissolved with aqua regia

f) 3.2 mg/kg in the dry matter

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

Table 2 Properties of reagent

Item	Unit	Urea	Ammonium dihydrogen phosphate	Potassium chloride
Total nitrogen	% ^{a)}	46.1	12	—
Total phosphorus ^{b)}	% ^{a)}	—	61	—
Total potassium ^{c)}	% ^{a)}	—	—	63.1

a) Mass fraction

b) Content as P₂O₅

c) Content as K₂O

2) 土壌の理化学性

本試験は当センター岩槻圃場（埼玉県さいたま市）で実施した。土壌の種類は黒ボク土であり，土性は軽しょく土である。1 年目夏作から 15 年目夏作までの収穫後の跡地土壌について，pH，電気伝導率（EC:Electrical Conductivity，以下 EC と記す），陽イオン交換容量（CEC:Cation Exchange Capacity，以下 CEC と記す），窒素全量（TN:Total Nitrogen，以下 TN と記す），炭素全量（TC:Total Carbon，以下 TC と記す），有効態りん酸，交換性加里，交換性石灰及び交換性苦土の測定結果を Fig.1 に示した。

pH は，土壌中のカドミウム蓄積量に与える影響が大きいため，pH6.5 付近となるように，試験開始から 3 年目，5 年目，6 年目及び 7 年目に消石灰を用いて pH 調整を行った。7 年目冬作から 11 年目夏作まで pH6.4 程度で安定して推移していたが，11 年目冬作，12 年目夏作では pH6.0 付近まで下がった。このため 13 年目及び 14 年目夏作の播種前に炭酸カルシウム肥料（苦土石灰）を用いて pH 調整を実施し，6.5 付近まで回復したが，15 年目夏作で塩基バランス調整のため水酸化マグネシウムの施用に変更したところ，汚泥肥料施用区の pH が再び 6.0 付近まで下がった。

EC は，試験開始以降，0.1 mS/cm～0.2 mS/cm の範囲で上昇傾向を示していたことから，6 年目の夏作以降，窒素肥料として使用していた硫酸アンモニウムを尿素に変更した結果，上昇傾向から転じて 0.1 前後で安定し

た推移を示した。

有効態りん酸は、地力増進基本指針において黒ボク土における含有量の目標値が乾土 100 g 当たり 10 mg 以上 100 mg 以下と定められているのに対して、試験開始時から 10 mg 以下で推移していたことから、りん酸肥料の施肥量を調整したところ、8 年目冬作から 14 年目夏作までは 10 mg 以上を維持していたが、14 年目冬作では再度 10 mg を下回ったため、15 年目夏作施肥時では汚泥肥料施用に窒素分として投入していた尿素をすべてりん酸二水素アンモニウムに換え、りん酸分の供給量を施肥基準の 1.4 倍とした。標準区のりん酸供給量は汚泥肥料施用区に合わせた。

11 年目夏作跡地土壌の理化学性を確認したところ、主要農作物施肥基準(埼玉県)⁶⁾に記された土壌管理目標値を参考として、土壌中の交換性塩基 3 成分(交換性加里, 交換性石灰, 交換性苦土)のうち、交換性苦土の成分が低い傾向が見られたため、12 年目夏作及び冬作播種前に硫酸マグネシウムを施肥することにより、交換性塩基のバランスの改善を図った。また、13 年目及び 14 年目夏作播種前に pH 調整も兼ねて炭酸カルシウム肥料(苦土石灰)を施用し、不足している苦土成分を補填したところ、交換性苦土は基準値下限付近まで回復した。しかしながら交換性石灰の成分が基準値上限を超える傾向が続いたため、15 年目夏作播種前に炭酸カルシウム肥料(苦土石灰)に変えて水酸化マグネシウムを施用したところ、超過傾向が若干改善された。

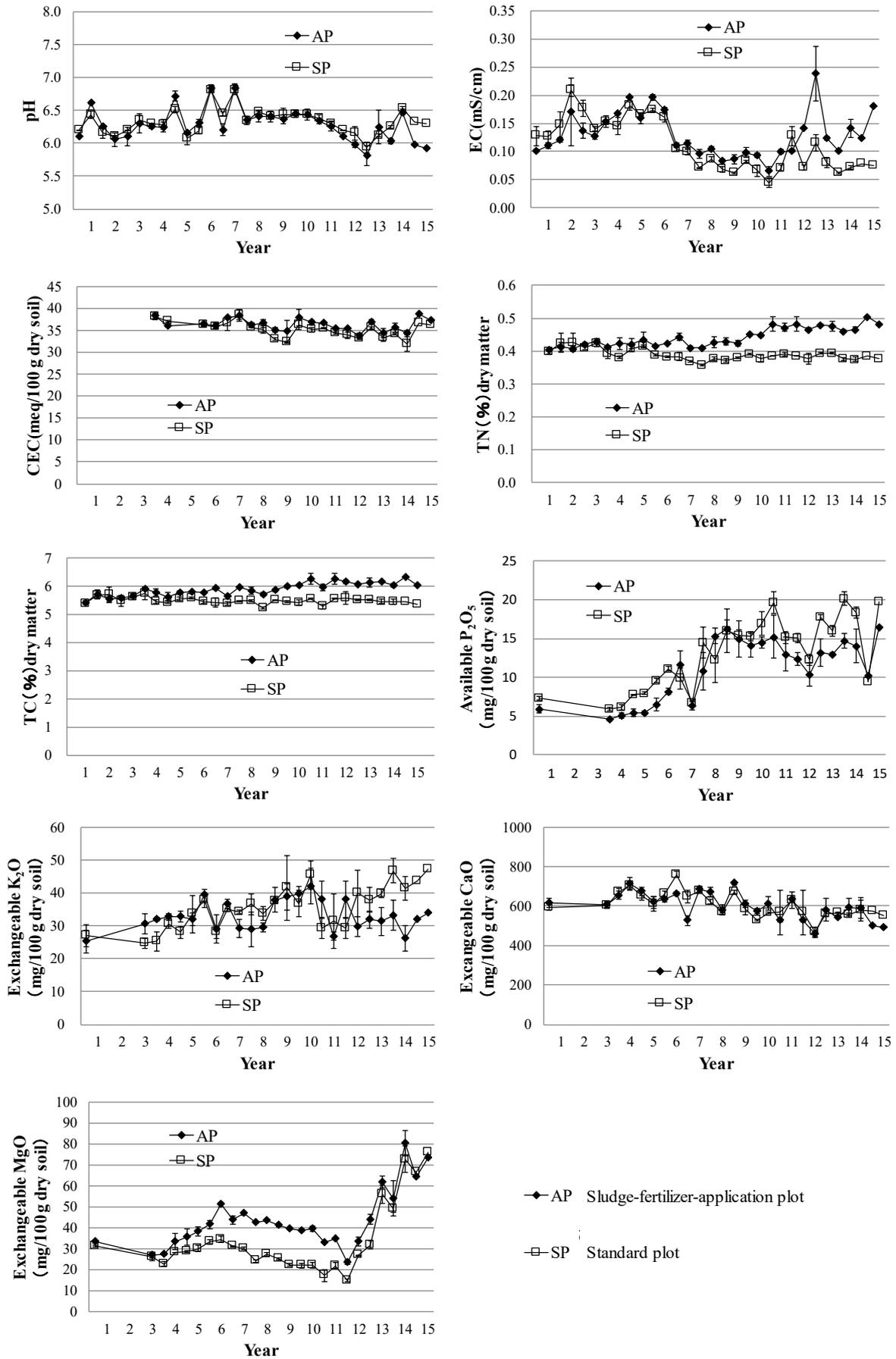


Fig.1 Transition of the characteristics of the soil

3) 試験区の構成

試験区は1試験区の面積を4 m²(縦2 m×横2 m)とし、汚泥肥料施用区及び標準区それぞれ2反復の計4試験区を配置した。

4) 施肥設計

14年目冬作ホウレンソウ及び15年目夏作ニンジン¹⁰の施肥設計をTable 3-1及びTable 3-2に示した。施肥設計は、主要農作物施肥基準(埼玉県)を参考に設計した。

汚泥肥料は、汚泥肥料中の重金属の農地への蓄積を抑制するために、施用量の上限の目安を年間500 kg/10 a～1000 kg/10 aとしている自治体があり^{7~8)}、一般的に1作当たり500 kg/10 a程度施用されている⁹⁾。また、高分子凝集剤を使用した汚泥肥料を連用した場合、土壌のpHが低下する¹⁰⁾。これらから、4年目夏作から11年目冬作までの試験において、1作あたりの汚泥肥料の施用量を500 kg/10 aとした。しかしながら本試験の目的の一つである、土壌への蓄積量を確認するためには供試汚泥肥料中のカドミウム濃度が低いため、本試験の12年目夏作以降における汚泥肥料の施用量は1作当たり750 kg/10 aとした。汚泥肥料の窒素の無機化率については、前作までの収量を考慮して決定しており、12年目夏作以降、冬作は20%、夏作は40%として窒素の成分量を算出し、不足分については尿素を用いて補正している。

りん酸については、地力増進基本指針¹¹⁾における有効態りん酸の改善目標下限値(10 mg/100 g 乾土)を満たすように設計した。なお、供試肥料である汚泥肥料は溶出率を考慮し、含有する可溶性りん酸の値を設計に用い、加里については、主要農作物施肥基準のとおり設計した。なお、これまでの試験における施肥履歴をTable 4に示した。

Table 3-1 The fertilization amount (spinach in winter 14th)

Types of fertilizer	Amounts (g/4 m ²)	Components (g/4 m ²)				Amounts (kg/10 a)	Components (kg/10 a)			
		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Cd		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Cd
<Sludge-fertilizer-application plot (AP)>										
Sludge fertilizer	3000	164	142	12	0.0085	750	41	36	3	0.0021
Urea	93	43	—	—	—	23	11	—	—	—
Ammonium dihydrogen phosphate	35	4	21	—	—	9	1	5	—	—
Potassium chloride	94	—	—	60	—	24	—	—	15	—
Total		211	164	72	0.0085		53	41	18	0.0021
<Standard plot (SP)>										
Urea	136	63	—	—	—	34	16	—	—	—
Ammonium dihydrogen phosphate	144	17	88	—	—	36	4	22	—	—
Potassium chloride	114	—	—	72	—	29	—	—	18	—
Total		80	88	72	—		20	22	18	—

Table 3-2 The fertilization amount (carrot in summer 15th)

Types of fertilizer	Amounts (g/4 m ²)	Components (g/4 m ²)					Amounts (kg/10 a)	Components (kg/10 a)				
		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	MgO	Cd		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	MgO	Cd
<Sludge-fertilizer-application plot (AP)>												
Sludge fertilizer	3000	164	142	12	—	0.0085	750	41	36	3	—	0.0021
Ammonium dihydrogen phosphate	87	11	53	—	—	—	22	3	13	—	—	—
Potassium chloride	82	—	—	52	—	—	21	—	—	13	—	—
Magnesium hydroxide	100	—	—	—	69	—	25	—	—	—	17	—
Total		174	196	64	69	0.0085		44	49	16	17	0.0021
<Standard plot (SP)>												
Urea	113	52	—	—	—	—	28	13	—	—	—	—
Ammonium dihydrogen phosphate	196	24	120	—	—	—	49	6	30	—	—	—
Potassium chloride	101	—	—	64	—	—	25	—	—	16	—	—
Magnesium hydroxide	100	—	—	—	69	—	25	—	—	—	17	—
Total		76	120	64	69	—		19	30	16	17	—

Table 4 The fertilizer application log of the test plots

Year	Season	Types of fertilizer	<Sludge-fertilizer-application plot (AP)>				<Standard plot (SP)>					
			Amounts (kg/10 a)	Components (kg/10 a)				Amounts (kg/10 a)	Components (kg/10 a)			
				N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Cd		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Cd
1st	Sludge fertilizer		332	11	17	1	0.0012	—	—	—	—	
Summer	Ammonium sulfate		52	11	—	—	—	104	22	—	—	
Carrot	Potassium dihydrogen phosphate		3	—	2	1	—	36	—	19	12	
	Potassium chloride		28	—	—	18	—	12	—	—	8	
	Total			22	19	20	0.0012		22	19	20	
1st	Sludge fertilizer		302	10	16	1	0.0011	—	—	—	—	
Winter	Ammonium sulfate		47	10	—	—	—	95	20	—	—	
Spinach	Potassium dihydrogen phosphate		—	—	—	—	—	30	—	16	10	
	Potassium chloride		27	—	—	17	—	12	—	—	8	
	Total			20	16	18	0.0011		20	16	18	
2nd	Sludge fertilizer		227	8	12	1	0.0008	—	—	—	—	
Summer	Ammonium sulfate		36	8	—	—	—	71	15	—	—	
Spinach	Potassium dihydrogen phosphate		—	—	—	—	—	23	—	12	8	
	Potassium chloride		15	—	—	9	—	3	—	—	2	
	Total			15	12	10	0.0008		15	12	10	
2nd	Sludge fertilizer		181	6	9	1	0.0007	—	—	—	—	
Winter	Ammonium sulfate		28	6	—	—	—	57	12	—	—	
Qing	Potassium dihydrogen phosphate		5	—	3	2	—	23	—	12	8	
	Potassium chloride		15	—	—	10	—	6	—	—	4	
	Total			12	12	12	0.0007		12	12	12	
3rd	Sludge fertilizer		227	8	12	1	0.0008	—	—	—	—	
Summer	Ammonium sulfate		33	7	—	—	—	57	12	—	—	
Turnip	Potassium dihydrogen phosphate		6	1	3	—	—	24	3	15	—	
	Potassium chloride		22	—	—	14	—	24	—	—	15	
	Total			15	15	15	0.0008		15	15	15	
3rd	Sludge fertilizer		483	16	25	2	0.0018	—	—	—	—	
Winter	Urea		22	10	—	—	—	43	20	—	—	
Spinach	Potassium dihydrogen phosphate		1	—	1	1	—	50	—	26	17	
	Potassium chloride		25	—	—	16	—	1	—	—	1	
	Slaked lime (pH adjustment)		176	—	—	—	—	216	—	—	—	
	Total			26	26	18	0.0018		20	26	18	
4th	Sludge fertilizer		500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	
Summer	Ammonium sulfate		65	14	—	—	—	80	17	—	—	
Carrot	Ammonium dihydrogenphosphate		—	—	—	—	—	42	5	26	—	
	Potassium chloride		29	—	—	18	—	32	—	—	20	
	Fused magnesium phosphate		50	—	10	—	—	50	—	10	—	
	Total			30	36	20	0.0018		22	36	20	
4th	Sludge fertilizer		500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	
Winter	Ammonium sulfate		71	15	—	—	—	71	15	—	—	
Spinach	Ammonium dihydrogenphosphate		—	—	—	—	—	42	5	26	—	
	Potassium chloride		26	—	—	16	—	29	—	—	18	
	Fused magnesium phosphate		50	—	10	—	—	50	—	10	—	
	Total			32	36	18	0.0018		20	36	18	
5th	Sludge fertilizer		500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	
Summer	Ammonium sulfate		81	17	—	—	—	80	17	—	—	
Carrot	Ammonium dihydrogenphosphate		—	—	—	—	—	42	5	26	—	
	Potassium chloride		29	—	—	18	—	32	—	—	20	
	Fused magnesium phosphate		50	—	10	—	—	50	—	10	—	
	Total			34	36	20	0.0018		22	36	20	
5th	Sludge fertilizer		500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	
Winter	Ammonium sulfate		87	18	—	—	—	71	15	—	—	
Spinach	Ammonium dihydrogenphosphate		—	—	—	—	—	42	5	26	—	
	Potassium chloride		26	—	—	16	—	29	—	—	18	
	Fused magnesium phosphate		250	—	25	—	—	250	—	25	—	
	Slaked lime (pH adjustment)		196	—	—	—	—	218 ^{a)}	—	—	—	
	Total			35	51	18	0.0018		20	51	18	

Year Season Crop	Types of fertilizer	<Sludge-fertilizer-application plot (AP)>					<Standard plot (SP)>				
		Amounts (kg/10 a)	Components (kg/10 a)				Amounts (kg/10 a)	Components (kg/10 a)			
			N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Cd		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Cd
6th Summer	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	—
	Urea	23	11	—	—	—	30	14	—	—	—
Carrot	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	42	5	26	—	—
	Potassium chloride	23	—	—	14	—	25	—	—	16	—
	Fused magnesium phosphate	291	—	58	—	—	33	—	7	—	—
	Slaked lime (pH adjustment)	—	—	—	—	—	196	—	—	—	—
	Total		27	84	16	0.0018		19	33	16	—
6th Winter	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	—
	Urea	25	11	—	—	—	34	16	—	—	—
Spinach	Ammonium dihydrogenphosphate	71	9	43	—	—	36	4	22	—	—
	Potassium chloride	26	—	—	16	—	29	—	—	18	—
	Total		37	70	18	0.0018		20	22	18	—
7th Summer	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	—
	Urea	23	11	—	—	—	30	14	—	—	—
Carrot	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	42	5	26	—	—
	Potassium chloride	23	—	—	14	—	25	—	—	16	—
	Slaked lime (pH adjustment)	196	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Total		27	26	16	0.0018		19	26	16	—
7th Winter	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	—
	Urea	21	10	—	—	—	15	7	—	—	—
Spinach	Ammonium dihydrogenphosphate	72	9	44	—	—	109	13	67	—	—
	Potassium chloride	26	—	—	16	—	29	—	—	18	—
	Total		35	70	18	0.0018		20	67	18	—
8th Summer	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	—
	Urea	—	—	—	—	—	30	14	—	—	—
Carrot	Ammonium dihydrogenphosphate	89	11	54	—	—	42	5	26	—	—
	Potassium chloride	23	—	—	14	—	25	—	—	16	—
	Total		27	80	16	0.0018		19	26	16	—
8th Winter	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	—
	Urea	36	17	—	—	—	32	15	—	—	—
Spinach	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	43	5	26	—	—
	Potassium chloride	26	—	—	16	—	29	—	—	18	—
	Total		33	26	18	0.0018		20	26	18	—
9th Summer	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	—
	Urea	23	11	—	—	—	30	14	—	—	—
Carrot	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	43	5	26	—	—
	Potassium chloride	23	—	—	14	—	25	—	—	16	—
	Total		27	26	16	0.0018		19	26	16	—
9th Winter	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	—
	Urea	36	17	—	—	—	32	15	—	—	—
Spinach	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	43	5	26	—	—
	Potassium chloride	26	—	—	16	—	29	—	—	18	—
	Total		33	26	18	0.0018		20	26	18	—
10th Summer	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	—
	Urea	23	11	—	—	—	30	14	—	—	—
Carrot	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	43	5	26	—	—
	Potassium chloride	23	—	—	14	—	25	—	—	16	—
	Total		27	26	16	0.0018		19	26	16	—
10th Winter	Sludge fertilizer	500	29	24	2	0.0014	—	—	—	—	—
	Urea	31	14	—	—	—	33	15	—	—	—
Spinach	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	39	5	24	—	—
	Potassium chloride	25	—	—	16	—	29	—	—	18	—
	Total		43	24	18	0.0014		20	24	18	—

Year	Season	Types of fertilizer	<Sludge-fertilizer-application plot (AP)>					<Standard plot (SP)>				
			Amounts (kg/10 a)	Components (kg/10 a)				Amounts (kg/10 a)	Components (kg/10 a)			
				N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Cd		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Cd
11th	Summer	Sludge fertilizer	500	29	24	2	0.0014	—	—	—	—	
		Urea	10	5	—	—	—	31	14	—	—	
	Carrot	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	39	5	24	—	
		Potassium chloride	22	—	—	14	—	25	—	—	16	
		Total		33	24	16	0.0014		19	24	16	
11th	Winter	Sludge fertilizer	500	29	24	2	0.0014	—	—	—	—	
		Urea	31	14	—	—	—	33	15	—	—	
	Spinach	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	39	5	24	—	
		Potassium chloride	25	—	—	16	—	29	—	—	18	
		Total		43	24	18	0.0014		20	24	18	
12th	Summer	Sludge fertilizer	750	41	36	3	0.0021	—	—	—	—	
		Urea	6	3	—	—	—	34	16	—	—	
	Carrot	Ammonium dihydrogen phosphate	—	—	—	—	—	27	3	17	—	
		Potassium chloride	20	—	—	13	—	25	—	—	16	
		Magneium sulfate	25	—	—	—	—	25	—	—	—	
		Total		44	36	16	0.0021		19	17	16	
12th	Winter	Sludge fertilizer	750	41	36	3	0.0021	—	—	—	—	
		Urea	23	11	—	—	—	34	16	—	—	
	Spinach	Ammonium dihydrogen phosphate	9	1	5	—	—	36	4	22	—	
		Potassium chloride	24	—	—	15	—	29	—	—	18	
		Magneium sulfate	25	—	—	—	—	25	—	—	—	
		Total		53	41	18	0.0021		20	22	18	
13th	Summer	Sludge fertilizer	750	41	36	3	0.0021	—	—	—	—	
		Urea	4	2	—	—	—	32	15	—	—	
	Carrot	Ammonium dihydrogen phosphate	7	1	4	—	—	34	4	21	—	
		Potassium chloride	20	—	—	13	—	25	—	—	16	
		Magnesium lime (pH adjustment)	200	—	—	—	0.0002	200	—	—	—	
		Total		44	40	16	0.0023		19	21	16	
13th	Winter	Sludge fertilizer	750	41	36	3	0.0021	—	—	—	—	
		Urea	23	11	—	—	—	34	16	—	—	
	Spinach	Ammonium dihydrogen phosphate	9	1	5	—	—	36	4	22	—	
		Potassium chloride	24	—	—	15	—	29	—	—	18	
		Total		53	41	18	0.0021		20	22	18	
14th	Summer	Sludge fertilizer	750	41	36	3	0.0021	—	—	—	—	
		Urea	4	2	—	—	—	32	15	—	—	
	Carrot	Ammonium dihydrogen phosphate	7	1	4	—	—	34	4	21	—	
		Potassium chloride	20	—	—	13	—	25	—	—	16	
		Magnesium lime (pH adjustment)	200	—	—	—	0.0002	200	—	—	—	
		Total		44	40	16	0.0023		19	21	16	
14th	Winter	Sludge fertilizer	750	41	36	3	0.0021	—	—	—	—	
		Urea	23	11	—	—	—	34	16	—	—	
	Spinach	Ammonium dihydrogen phosphate	9	1	5	—	—	36	4	22	—	
		Potassium chloride	24	—	—	15	—	29	—	—	18	
		Total		53	41	18	0.0021		20	22	18	
15th	Summer	Sludge fertilizer	750	41	36	3	0.0021	—	—	—	—	
		Urea	—	—	—	—	—	28	13	—	—	
	Carrot	Ammonium dihydrogen phosphate	22	3	13	—	—	49	6	30	—	
		Potassium chloride	21	—	—	13	—	25	—	—	16	
		Magnesium hydroxide (pH adjustment)	25	—	—	—	—	25	—	—	—	
		Total		44	49	16	0.0021		19	30	16	

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

5) 栽培方法

栽培の概要は Table 5 のとおり。施肥は，各試験区の表層土約 12 kg を袋に採り，Table 3-1, 3-2 の施肥設計にしたがって肥料を加えて混合し，各試験区表層に均等に散布した。なお，各試験区の周辺 1 m の部分(ガー

ドプランツ)には、標準区の施肥設計と同じ割合で施肥した。その後、耕耘機を用いて深さ約 15 cm まで耕耘した。

農薬は播種する前にヨトウガの幼虫等の害虫防除を目的としたダイアジノン粒剤を散布し、深さ約 15 cm まで耕耘して表面を平らにならした後、試験区内を 9 条(条間約 20 cm)間隔でシーダーテープ加工された種子を播種した。なお、ニンジン栽培時には黒葉枯病対策として殺菌剤のダコニール 1000 を使用した。

Table 5 Cultivation summary

	Spinach	Carrot
Species	Mirage	Koigokoro
Fertilization	2022.8.29	2023.4.13
Pesticide application	8.29	4.13
Fungicide application	-	6.21
Seeding	9.5	4.19
Thinning (first)	9.21	5.26
Thinning (scond)	9.30	6.7
Harvest	12.1	8.4
Cultivation period	91 days	107 days

6) 作物体の前処理

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

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

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

7) 作物体のカドミウム分析

分析試料 0.5 g に硝酸 4 mL 及び過酸化水素水 1 mL を加えマイクロ波分解装置(ETHOS EASY:マイルストーンゼネラル株式会社)で分解¹²⁾したもの(未分解残渣が生じる場合は、さらに硝酸 1 mL を加えて処理)を 50 mL に定容し、ICP 質量分析装置(iCAP RQ :Thermo Fisher Scientific)を用いて測定した。

8) 跡地土壌の分析

収穫後、跡地土壌を対角線採土法¹³⁾により採取した。各試験区の作物体を収穫した場所と同じ試験区中央 1 m² の四隅及び中央の計 5 か所より、採土器(内径 50 mm×長さ 250 mm)を用いて表層から約 15 cm まで採取、混合した。通風乾燥器を用いて 45 °C で一晩以上乾燥させ、目開き 2 mm のふるいを通過したものを分析用試料とした。

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

0.1 mol/L 塩酸可溶カドミウム (0.1 mol/L HCl-Cd) は、分析試料 10 g に対し 0.1 mol/L HCl 50 mL を加え、約 30 °C に保ちながら 1 時間振り混ぜて抽出した試料液について ICP 質量分析装置を用いて測定した¹⁴⁾。

9) 雑草等のカドミウム分析

15 年目夏作ニンジン栽培期間中に試験区内から除去された雑草及び間引きされた作物体(以下「雑草等」という。)について、土壌を水道水で洗い落とし、ガラス室に集積し自然乾燥した後、通風乾燥器にて 65 °C で一昼夜乾燥し、乾燥した試料を目開き 500 µm のふるいを通すまで粉砕機(ZM200:Retsch ローター回転数 6000 rpm)で粉砕し分析用試料とした。

全カドミウムは、分析試料 0.5 g に硝酸約 5 mL、過酸化水素水約 2 mL、及びフッ化水素酸約 1 mL を加え、マイクロ波分解装置により分解した後、硝酸 1 mL、過塩素酸 1 mL を加え再度マイクロ波分解装置により分解して試料溶液とし、ICP 質量分析装置により測定した。

3. 結果及び考察

1) 冬作ホウレンソウ

(1) 作物体の収量、カドミウム濃度

14 年目冬作ホウレンソウの結果を Table 6 に示した。

収量は、汚泥肥料施用区で 12.1 kg、標準区で 11.8 kg であり、標準区に対する汚泥肥料施用区の収量指数は 103 であった。1 年目から 14 年目の冬作の収量の推移を Fig.2 に示した。ホウレンソウ現物中のカドミウム濃度は、汚泥肥料施用区で 0.081 mg/kg、標準区で 0.054 mg/kg であった。1 年目から 13 年目のホウレンソウ現物中のカドミウム濃度の推移は Fig.3-1 に示すとおり、食品規格委員会(以下、「Codex 委員会」という。)が定める基準値¹⁵⁾ (0.2 mg/kg) に対して低い濃度で推移していた。

また、ホウレンソウ乾物中のカドミウム濃度について各区を比較したところ、汚泥肥料施用区で 0.57 mg/kg、標準区で 0.39 mg/kg であり、汚泥肥料施用区が有意に高い結果であった ($p=2.1 \times 10^{-6}$)。

汚泥肥料の連用によるホウレンソウ乾物中のカドミウム濃度の推移を Fig.3-2 に示した。1 年目から 14 年目までを回帰分析したところ、汚泥肥料施用区及び標準区共に増加傾向は認められなかった。

Table 6 Yield of spinach (edible portion) and Cadmium concentration (winter 14th)

	Unit	Test plot-1		Test plot-2		Average	Yield index ^{a)}	Significance test
<Sludge-fertilizer-application plot (AP)>								
Fresh weight	kg	9.0		11.8		10.4	127	-
Cadmium concentration (fresh matter)	mg/kg	0.057	0.058	0.060	0.060	0.059		-
Cadmium concentration (dry matter)	mg/kg	0.54	0.55	0.59	0.59	0.57		Significance ^{b)}
<Standard plot (SP)>								
Fresh weight	kg	8.1		8.3		8.2		
Cadmium concentration (fresh matter)	mg/kg	0.047	0.045	0.040	0.040	0.043		
Cadmium concentration (dry matter)	mg/kg	0.42	0.40	0.36	0.37	0.39		

a) Yield of Standard plot was indexed as 100

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

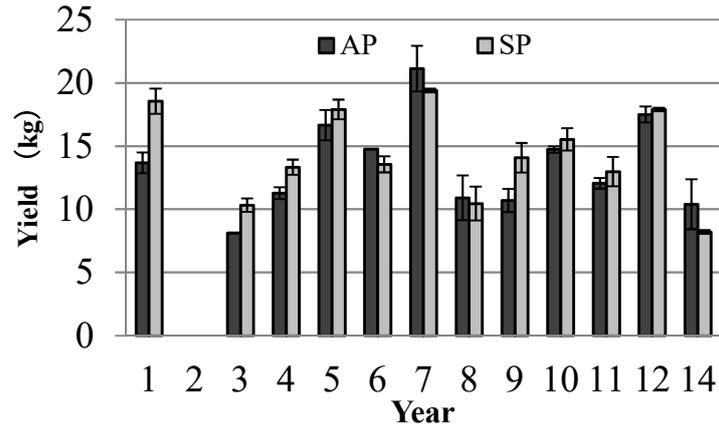


Fig.2 The yield of the spinach in winter (Note :2nd year (qinggengcai))

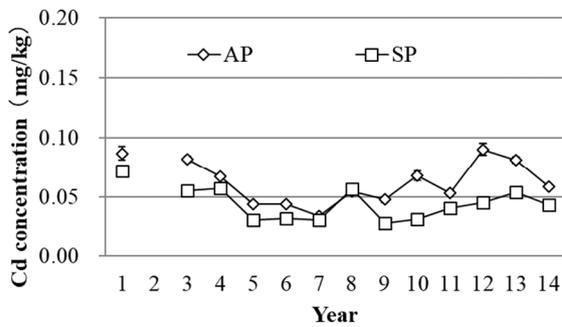


Fig.3-1 Cd concentration (content in the fresh matter) in spinach (Note: 2nd year (qinggengcai))

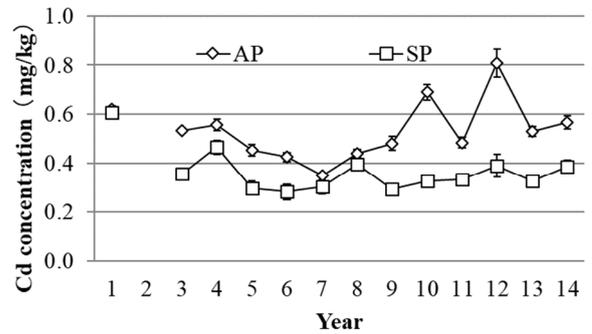


Fig.3-2 Cd concentration (content in the dry matter) in spinach (Note: 2nd year (qinggengcai))

(2) 跡地土壤のカドミウム

14年目冬作ホウレンソウ跡地土壤の0.1 mol/L HCl-Cd, pH(H₂O)及びECを分析した結果をTable 7に示した。0.1 mol/L HCl-Cdは、汚泥肥料施用区は0.25 mg/kg, 標準区は0.13 mg/kgであり、汚泥肥料施用区で有意に高かった($p=1.9 \times 10^{-6}$)。

Table 7 Characteristics of cultivated soil (winter 14th)

	Unit	Test prot-1		Test prot-2		Average	Significance test
<Sludge-fertilizer-application plot (AP)>							
0.1 mol /L HCl-Cd ^{a)}	mg/kg	0.24	0.25	0.26	0.25	0.25	Significance ^{d)}
pH (H ₂ O) ^{b)}		5.9		5.9			-
EC ^{c)}	mS/cm	0.13		0.12			-
<Standard plot(SP)>							
0.1 mol /L HCl-Cd	mg/kg	0.13	0.13	0.13	0.12	0.13	
pH (H ₂ O)		6.3		6.3			
EC	mS/cm	0.08		0.08			

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

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

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

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

2) 夏作ニンジン

(1) 作物体の収量，カドミウム濃度

15年目夏作ニンジンの結果を Table 8 に示した。

収量は，汚泥肥料施用区で 10.7 kg (根部 7.0 kg, 葉部 3.7 kg)，標準区で 10.2 kg (根部 7.2 kg, 葉部 3.0 kg) であり，標準区に対する汚泥肥料施用区の収量指数は 104 (根部 97, 葉部 122) であった。

1年目から 15年目における夏作の収量の推移を Fig.4-1 (葉部)，Fig.4-2 (根部) に示した。栽培期間中の天候不順の影響で全体の収量は例年より少ないものとなった。

ニンジン現物中のカドミウム濃度は，汚泥肥料施用区で根部 0.031 mg/kg，葉部 0.044 mg/kg であり，標準区で根部 0.015 mg/kg，葉部 0.022 mg/kg であった。

Codex 委員会によって根菜類の基準値¹⁵⁾ (0.1 mg/kg) は可食部の根部について定められている。ニンジン現物中のカドミウム濃度は Fig.5-1 に示したが，根部のカドミウム濃度は基準値に対し，低い濃度で推移していた。ニンジン乾物中のカドミウム濃度について各区を比較したところ，汚泥肥料施用区で根部 0.17 mg/kg，葉部 0.23 mg/kg，標準区で根部 0.09 mg/kg，葉部 0.12 mg/kg であり，根部 ($p=2.2 \times 10^{-6}$)，葉部 ($p=5.4 \times 10^{-6}$) の両部位で汚泥肥料区が有意に高い結果であった。

汚泥肥料の連用によるニンジン乾物中のカドミウム濃度の推移は Fig.5-2 に示した。

Table 8 Yield of carrot and Cadmium concentration (summer 15th)

	Part	Unit	Test plot-1		Test plot-2		Average	Yield index ^{a)}	Significance test
<Sludge-fertilizer-application plot (AP)>									
Fresh weight	Root	kg	6.9		7.0		7.0	97	-
	Leaf	kg	3.6		3.7		3.7	122	-
	Total	kg	10.5		10.7		10.6	104	-
Cadmium concentration (fresh matter)	Root	mg/kg	0.029	0.028	0.033	0.033	0.031		-
	Leaf	mg/kg	0.042	0.042	0.048	0.045	0.044		-
Cadmium concentration (dry matter)	Root	mg/kg	0.17	0.16	0.18	0.18	0.17		Significance ^{b)}
	Leaf	mg/kg	0.23	0.23	0.24	0.23	0.23		Significance
<Standard plot (SP)>									
Fresh weight	Root	kg	7.0		7.3		7.2		
	Leaf	kg	3.0		3.0		3.0		
	Total	kg	10.0		10.3		10.2		
Cadmium concentration (fresh matter)	Root	mg/kg	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015		
	Leaf	mg/kg	0.022	0.022	0.022	0.021	0.022		
Cadmium concentration (dry matter)	Root	mg/kg	0.09	0.09	0.10	0.10	0.09		
	Leaf	mg/kg	0.12	0.12	0.12	0.11	0.12		

a) Yield of Standard plot was indexed as 100

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

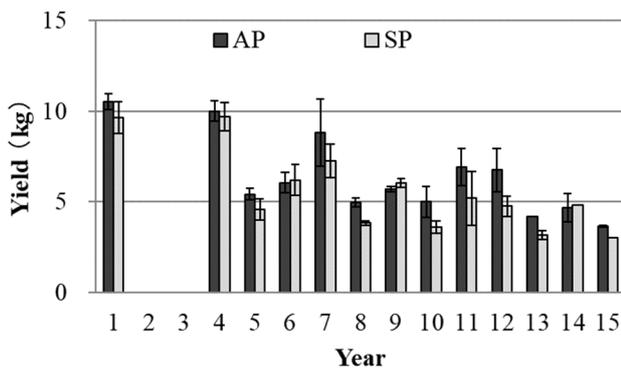


Fig.4-1 The yield of the carrot (leaf) in summer
(Note: 2nd year (spinach), 3rd year (trunip))

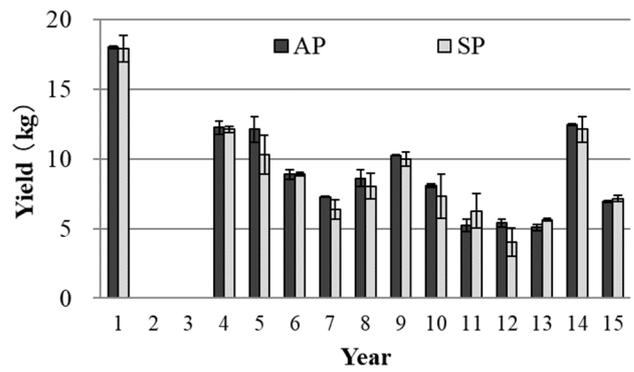


Fig.4-2 The yield of the carrot (root) in summer
(Note: 2nd year (spinach), 3rd year (trunip))

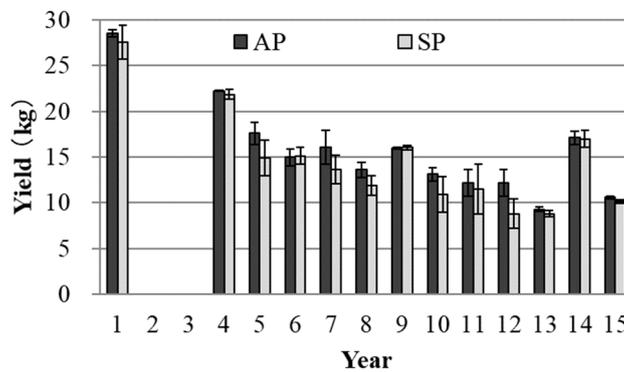


Fig.4-3 The yield of the carrot (total) in summer
(Note: 2nd year (spinach), 3rd year (trunip))

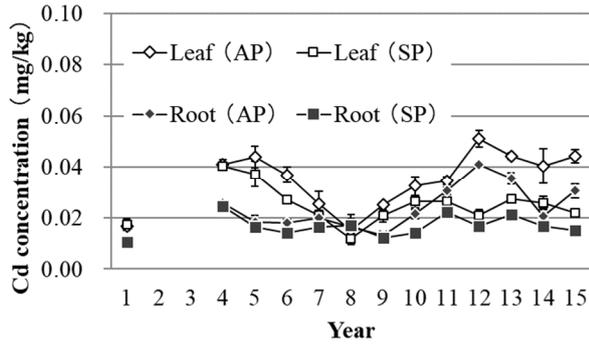


Fig.5-1 Cd concentration (content in the fresh matter) in carrot(Note:2nd year (spinach), 3rd year (trunip))

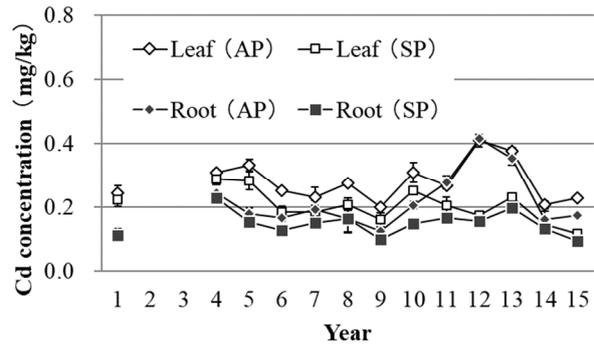


Fig.5-2 Cd concentration (content in the dry matter) in carrot(Note:2nd year (spinach), 3rd year (trunip))

(2) 跡地土壌のカドミウム

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

全カドミウム濃度は, 汚泥肥料施用区は 0.64 mg/kg, 標準区は 0.43 mg/kg で, 汚泥肥料施用区が有意に高かった ($p=2.7 \times 10^{-5}$).

0.1 mol/L HCl-Cd は, 汚泥肥料施用区は 0.28 mg/kg, 標準区は 0.16 mg/kg であり, 汚泥肥料施用区が有意に高かった ($p=8.3 \times 10^{-4}$).

Table 9 Characteristics of cultivated soil (summer 15th)

	Unit	Test prot-1		Test prot-2		Average	Significance test
<Sludge-fertilizer-application plot (AP)>							
Total-Cd ^{a)}	mg/kg	0.66	0.65	0.62	0.65	0.64	Significance ^{e)}
0.1 mol/L HCl-Cd ^{b)}	mg/kg	0.28	0.29	0.29	0.27	0.28	Significance ^{e)}
pH (H ₂ O) ^{c)}		6.0		5.8			-
EC ^{d)}	mS/cm	0.19		0.17			-
<Standard plot (SP)>							
Total-Cd ^{a)}	mg/kg	0.43	0.43	0.43	0.42	0.43	
0.1 mol/L HCl-Cd ^{b)}	mg/kg	0.14	0.19	0.15	0.15	0.16	
pH (H ₂ O) ^{c)}		6.2		6.4			
EC ^{d)}	mS/cm	0.08		0.07			

a) Content in the dry matter

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

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

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

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

3) 跡地土壌中のカドミウムの推移

(1) 跡地土壌の全カドミウム濃度

跡地土壌の全カドミウム濃度の推移を Table 10 に示した. また, 0.1 mol/L HCl-Cd 濃度の推移とともに Fig.6-1 (汚泥肥料施用区) Fig.6-2 (標準区) に示した.

汚泥肥料施用区及び標準区の全カドミウム濃度の推移について傾向を把握するため, それぞれの処理区における, 1 年目夏作からの経過月 (夏作から次の夏作までの間隔は 12 ヶ月とした) に対する全カドミウム濃度の

線形単回帰分析を行った(単回帰式の分散分析表の p 値により評価, 両側有意水準 5%) (Table 10). 15 年目夏作跡地までの汚泥肥料施用区は上昇傾向 ($p=4.2 \times 10^{-7}$) が認められ, 標準区は下降傾向 ($p=1.2 \times 10^{-3}$) が認められた.

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

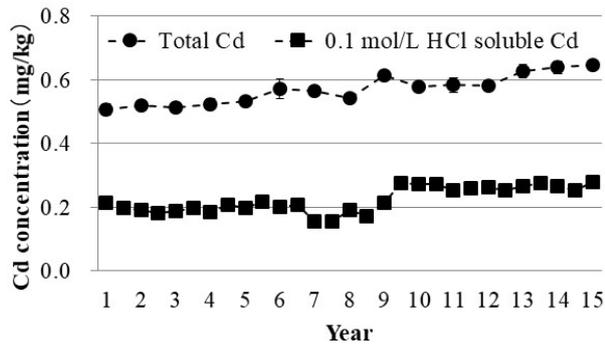


Fig.6-1 Cd concentration of cultivated soil
(AP: Sludge-fertilizer-application plot)

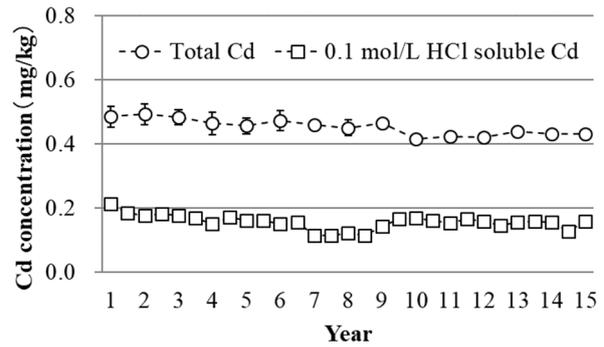


Fig.6-2 Cd concentration of cultivated soil
(SP: Standard plot)

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

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

a) Content in the drying soil

b) Sludge-fertilizer-application plot

c) Standard plot

d) The *p*-value which calculated from dispersion analysis for linear regression by examination start of each experimental plot

e) It was significantly different for processing examination section

(two-way ANOVA 5 % of both sides levels of significance, *n*=4 (2×2) (repetition × number of samples))f) It show that regression is significant in *p* < 0.05 (5 % of both sides levels of significance)g) It show that regression is significant in *p* < 0.01 (1 % of both sides levels of significance)

(2) 跡地土壌の 0.1 mol/L HCl-Cd の推移

跡地土壌の 0.1 mol/L HCl-Cd 濃度の推移を Table 11 に示した。また、全カドミウム濃度の推移とともに Fig.6-1 (汚泥肥料施用区), Fig.6-2 (標準区) に示した。

汚泥肥料施用区及び標準区の 0.1 mol/L HCl-Cd の推移について傾向を把握するため、それぞれの処理区における試験開始時からの経過月 (各試験の間隔は 6 ヶ月とした) に対する 0.1 mol/L HCl-Cd の線形単回帰分析を行った (単回帰式の分散分析表の *p* 値により評価, 両側有意水準 5 %) (Table 11)。15 年目夏作跡地までの汚泥肥料施用区の回帰は有意となり, 上昇傾向が認められた ($p=1.6 \times 10^{-5}$)。10 年目夏作までの各採取時期時点における汚泥肥料施用区回帰は有意でなく一定で推移している傾向であったが, 10 年目冬作以降上昇に転じた。その後は, 0.26 mg/kg の濃度付近において一定で推移している。汚泥肥料に含有するカドミウムは土壌中においては有機物等と結合¹⁶⁾することにより不溶化していると考えられているが, 跡地土壌中のカドミウム量が増え, 有機物と結合で処理しうる量を超過したことにより, 0.1 mol/L HCl に溶解する形態のカドミウム量も増加したと考えられた。

一方, 標準区では, 減少傾向が認められた ($p=1.3 \times 10^{-2}$)。減少傾向は 3 年目冬作以降継続している。

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

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

a) Content in drying soil

b) Sludge-fertilizer-application plot

c) Standard plot

d) The *p*-value which calculated from dispersion analysis for linear regression by examination start of each experimental plot

e) N.S. was not significantly different for processing examination section

(two-way ANOVA 5 % of both sides levels of significance, $n=4$ (2×2) (repetition × number of samples))

f) Significance was significantly different for processing examination section

(two-way ANOVA 5 % of both sides levels of significance, $n=4$ (2×2) (repetition × number of samples))

(3) カドミウムの負荷量, 持ち出し量及び蓄積量

1 年目夏作～15 年目年夏作の試験において, 施肥した汚泥肥料由来のカドミウム投入量である負荷量, 作物を栽培したことによるカドミウムの持ち出し量, 土壌への蓄積量及び乾土中のカドミウム蓄積濃度を Table 12 に示した. 表中, 試験区へのカドミウムの負荷量は, 汚泥肥料中のカドミウム含有量に試験区 (4 m²) への施用量

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

汚泥肥料施用区では，各試験において，カドミウム負荷量と比較して持ち出し量が少ないことから土壌のカドミウム収支がプラスとなるため，汚泥肥料の連用によるカドミウム負荷量の増加に伴って土壌蓄積するカドミウムが高まる傾向であることが考えられる。実測値においても跡地土壌の全カドミウム濃度の増加傾向が認められている。過去 29 作の試験における汚泥肥料施用区のカドミウム負荷量は 182.2 mg/試験区（455.5g/ha），カドミウム蓄積濃度（カドミウム蓄積量と試験区土壌量から算出した理論上の土壌中カドミウムの上昇濃度）は 0.434 mg/kg となった。

Table 12 Changes in the quantity of cadmium load by fertilizer, quantity of peculating due to the crops body, and quantity of cadmium accumulation to the soil from the 1st year to the 14th year

Year	Season	Test Crops	Sludge-fertilizer-application plot (AP)				Standard plot (SP)			
			Quantity of cadmium ^{a)}			Concentration of cadmium accumulation ^{e)}	Quantity of cadmium ^{a)}			Concentration of cadmium accumulation ^{e)}
			Load ^{b)}	Removal ^{c)}	Accumulation ^{d)}		Load ^{b)}	Removal ^{c)}	Accumulation ^{d)}	
(mg/plot)	(mg/plot)	(mg/plot)	(mg/kg)	(mg/plot)	(mg/plot)	(mg/plot)	(mg/kg)			
1st	Summer	Carrot	4.84	0.39	4.45	0.011	0	0.36	-0.36	-0.001
1st	Winter	Spinach	4.40	1.18	3.22	0.008	0	1.34	-1.34	-0.003
2nd	Summer	Spinach	3.30	0.72	2.58	0.006	0	0.96	-0.96	-0.002
2nd	Winter	Qing geng cai	2.64	0.21	2.43	0.006	0	0.21	-0.21	0.000
3rd	Summer	Turnip	3.30	0.17	3.13	0.007	0	0.20	-0.20	0.000
3rd	Winter	Spinach	7.04	0.66	6.37	0.015	0	0.56	-0.56	-0.001
4th	Summer	Carrot	7.28	0.73	6.55	0.016	0	0.68	-0.68	-0.002
4th	Winter	Spinach	7.28	0.75	6.53	0.016	0	0.75	-0.75	-0.002
5th	Summer	Carrot	7.28	0.46	6.82	0.016	0	0.34	-0.34	-0.001
5th	Winter	Spinach	7.28	0.73	6.55	0.016	0	0.53	-0.53	-0.001
6th	Summer	Carrot	7.28	0.38	6.90	0.016	0	0.29	-0.29	-0.001
6th	Winter	Spinach	7.28	0.65	6.63	0.016	0	0.42	-0.42	-0.001
7th	Summer	Carrot	7.28	0.36	6.92	0.016	0	0.26	-0.26	-0.001
7th	Winter	Spinach	7.28	0.71	6.57	0.016	0	0.59	-0.59	-0.001
8th	Summer	Carrot	7.28	0.21	7.07	0.017	0	0.18	-0.18	0.000
8th	Winter	Spinach	7.28	0.60	6.68	0.016	0	0.57	-0.57	-0.001
9th	Summer	Carrot	7.28	0.28	7.00	0.017	0	0.24	-0.24	-0.001
9th	Winter	Spinach	7.28	0.51	6.77	0.016	0	0.38	-0.38	-0.001
10th	Summer	Carrot	7.28	0.33	6.95	0.017	0	0.20	-0.20	0.000
10th	Winter	Spinach	5.68	1.00	4.68	0.011	0	0.51	-0.51	-0.001
11th	Summer	Carrot	5.68	0.40	5.28	0.013	0	0.28	-0.28	-0.001
11th	Winter	Spinach	5.68	0.64	5.04	0.012	0	0.51	-0.51	-0.001
12th	Summer	Carrot	8.53	0.57	7.97	0.019	0	0.17	-0.17	0.000
12th	Winter	Spinach	8.53	1.58	6.96	0.017	0	0.81	-0.81	-0.002
13th	Summer	Carrot	9.30	0.37	8.93	0.021	0.76	0.21	0.56	0.001
13th	Winter	Spinach	8.53	0.98	7.56	0.018	0	0.63	-0.63	-0.001
14th	Summer	Carrot	9.30	0.44	8.86	0.021	0.76	0.33	0.43	0.001
14th	Winter	Spinach	8.53	0.61	7.92	0.019	0	0.35	-0.35	-0.001
15th	Summer	Carrot	8.53	0.37	8.16	0.019	0	0.17	-0.17	0.000
Total			198.47	17.00	181.47	0.432	1.52	13.04	-11.51	-0.027

a) It show every test plot 4 m²

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

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

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

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

跡地土壤の全カドミウム濃度について、1年目夏作跡地からの実測値と理論値の推移を Table 13 及び Fig.7 に示した。汚泥肥料施用区及び標準区の全カドミウム濃度の理論値は、1年目夏作跡地土壤の実測値を起点として、Table 12 で算出したカドミウム蓄積濃度を累積し算出した。標準区は実測値と理論値がほぼ一致して推移していた。一方、汚泥肥料施用区は、理論値と比較して実測値の方が低い傾向で推移していた。

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

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

a) Total-Cd concentration in the drying soil

b) Sludge-fertilizer-application plot

c) Standard plot

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

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

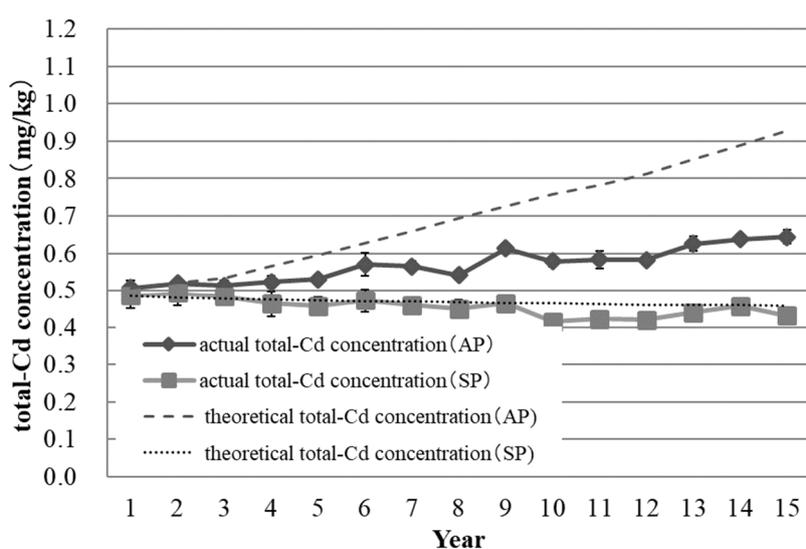


Fig.7 Changes in the actual total-Cd concentration and the theoretical total-Cd concentration of soil after harvest

4) 雑草等のカドミウム調査

3) (3) で示したとおり、汚泥肥料施用区の土壌に蓄積し得る全カドミウム濃度について実測値が理論値を下回る傾向があることから、本年度夏作栽培期間中に除去された雑草等についてカドミウム量を確認し、全カドミウム濃度の乖離への影響について調査した。

(1) 雑草等中の全カドミウム濃度

15 年目夏作栽培期間に収集した雑草等のカドミウムの結果を Table 14 に示した。

期間を通して収集した総量は、乾物として汚泥肥料施用区で 0.2 kg/試験区、標準区で 0.2 kg/試験区であった。

雑草等の乾物中カドミウム濃度について各区を比較したところ、汚泥肥料施用区は 0.59 mg/kg、標準区は 0.34 mg/kg であり、汚泥肥料施用区が有意に高い結果であった ($p=2.1 \times 10^{-6}$)。

雑草等のカドミウム吸収量は、各試験区あたりの雑草等の乾物収量に雑草等中のカドミウム濃度を乗じて算出し、汚泥肥料施用区で 0.11 mg/試験区、標準区で 0.07 mg/試験区であった。

Table 14 Dry matter yield and cadmium concentration of collected weeds, etc.

	Unit	Test plot-1		Test plot-2		Average
<Sludge-fertilizer-application plot (AP)>						
Weeds etc. yield (Dry matter)	kg/Test plot	0.2		0.2		0.2
Cadmium concentration (Dry matter)	mg/kg	0.64	0.63	0.55	0.55	0.59
Cadmium absorption per test plot	mg/Test plot	0.12	0.11	0.11	0.11	0.11
<Standard plot (SP)>						
Weeds etc. yield (Dry matter)	kg/Test plot	0.2		0.2		0.2
Cadmium concentration (Dry matter)	mg/kg	0.36	0.36	0.31	0.32	0.34
Cadmium absorption per test plot	mg/Test plot	0.08	0.08	0.05	0.05	0.07

(2) カドミウムの負荷量、持ち出し量及び蓄積量(雑草等による持ち出しの影響)

15 年目年夏作の試験において、3) (3) で算出したカドミウムの土壌への蓄積量及び土壌中のカドミウム蓄積濃度の理論値に加えて、雑草等を除いたことによるカドミウムの持ち出し量を勘案して算出した補正値を Table 15 に示した。表中、試験区へのカドミウムの負荷量、作物によるカドミウムの持ち出し量は、Table 12 と同様に算出した。

雑草等によるカドミウムの持ち出し量は各試験区あたりのカドミウム吸収量であり、土壌へのカドミウム蓄積量及び土壌へのカドミウムの蓄積濃度は、雑草等によるカドミウムの持ち出し量を更に差し引いて算出しており、汚泥肥料施用区ではカドミウム蓄積量が 8.05 mg/試験区(理論値 8.16 mg/試験区)、蓄積濃度は 0.019 mg/kg(理論値 0.019 mg/kg)、標準区ではカドミウム蓄積量が-0.24 mg/試験区(理論値-0.17 mg/試験区)、蓄積濃度は-0.001 mg/kg(理論値 0.000 mg/kg)であった。これらの結果から、今回雑草等によるカドミウムの持ち出しはある程度認められたものの、汚泥肥料施用区土壌でのカドミウム蓄積量における理論値と実測値の乖離が生じる大きな要因となる可能性は認められなかった。

Table 15 Amount of cadmium loaded by sludge fertilizer in the 15th year of summer cropping, amount carried out by crops, amount carried out by weeds, etc., and amount accumulated in soil

	Unit	Sludge-fertilizer-application plot		Standard plot	
		Corrected theoretical value	Theoretical value	Corrected theoretical value	Theoretical value
Cadmium loading amount ^{a)}	mg/Test plot	8.53	8.53	0.00	0.00
Amount of cadmium taken out (crop body) ^{b)}	mg/Test plot	0.37	0.37	0.17	0.17
Amount of cadmium taken out (Weeds etc.) ^{c)}	mg/Test plot	0.11		0.07	
Cadmium accumulation amount ^{d)}	mg/Test plot	8.05	8.16	-0.24	-0.17
Cadmium accumulation concentration in soil ^{e)}	mg/kg	0.019	0.019	-0.001	0.000

a) Cadmium concentration in fertilizer × Application amount

b) Cadmium concentration in crop bodies × Yield

c) Cadmium concentration in weeds etc. × Yield

d) Cadmium loading amount - Amount of cadmium taken out

e) Cadmium accumulation amount / Soil amount in test plot (420kg)

5. まとめ

肥料の有効性及び安全の確保に必要な課題に関する調査研究として，汚泥肥料の連用施用試験を2009年より行っており，汚泥肥料施用区及び汚泥肥料無施用の標準区の2試験区に，14年目冬作としてホウレンソウを，15年目夏作としてニンジン栽培し，土壌中のカドミウム濃度の変化及び作物体中のカドミウム濃度を確認した。

14年目冬作ホウレンソウ現物中のカドミウム濃度は，汚泥肥料区で0.059 mg/kg，標準区で0.043 mg/kgであり，Codex委員会が定める基準値(0.2 mg/kg)に対して低い結果であった。

15年目夏作ニンジン現物中のカドミウム濃度は，汚泥肥料施用区で葉部0.044 mg/kg，根部0.031 mg/kg，標準区で葉部0.022 mg/kg，根部0.015 mg/kgであった。可食部である根部のカドミウム濃度はCodex委員会が定める基準値(0.1 mg/kg)に対して低い結果であった。また，ホウレンソウ(葉部)及びニンジン(葉部・根部)ともに標準区に比べて汚泥肥料施用区が有意に高い結果であった。

15年目夏作ニンジンの跡地土壌の全カドミウム濃度は汚泥肥料施用区が標準区に比べて有意に高かった。

1年目から15年目の跡地土壌中の全カドミウム濃度及び0.1 mol/L HCl-Cd濃度の推移を解析したところ，汚泥肥料施用区の全カドミウム濃度は増加傾向を示しており，汚泥肥料に含有するカドミウムが土壌に蓄積していることが示された。一方で，汚泥肥料施用区の0.1 mol/L HCl-Cdについては10年目夏作までは一定に推移する傾向が示されていたが，10年目冬作以降は増加傾向を示した。汚泥肥料に含有するカドミウムは土壌中においては有機物等と結合¹⁶⁾することにより不溶化していると考えられているが，跡地土壌中のカドミウム量が増え，有機物と結合で処理しうる量を超過したことにより，0.1 mol/L HClに溶解する形態のカドミウム量も増加したと考えられた。近年は，0.26 mg/kgの濃度付近において一定で推移している。

標準区の全カドミウム濃度は減少傾向であり，0.1 mol/L HCl-Cdについても減少傾向を示した。標準区の全カドミウムは施肥によるカドミウムの供給がないため減少し，また，作物体が0.1 mol/L HCl-Cdを持ち出すため，土壌中の0.1 mol/L HCl-Cdも減少すると考えられた。

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

していた。このことについては、後藤ら¹⁷⁾や過去の調査結果¹⁸⁾などで土壤中のカドミウムの水平方向への移行が認められていることから、耕耘により一部のカドミウムが作土に留まらないことによる可能性が考えられた。

その他の要因調査として、本年度は栽培期間中に除去された雑草等について全カドミウム量を調査したところ、施用区において雑草等へのカドミウムの移行があることが確認されたものの、15年目夏作跡地土壤の全カドミウム濃度の理論値と比較したところ、雑草等によるカドミウム持ち出しについて、汚泥肥料施用区土壤でのカドミウム蓄積量における理論値と実測値の乖離が生じる大きな要因となる可能性は認められなかった。

文 献

- 1) 農林水産省告示:肥料の品質の確保等に関する法律に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件, 昭和61年2月22日, 農林水産省告示第284号, 最終改正令和4年2月15日, 農林水産省告示第302号(2022)
- 2) 農林水産省 消費・安全局 農産安全管理課 肥料企画班:汚泥肥料の規制のあり方に関する懇談会報告書 平成21年3月, (2009)
< https://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_hiryo/odei/attach/pdf/kondankai-13.pdf >
- 3) 舟津正人, 阿部文浩, 添田英雄:カドミウムの土壤蓄積及び作物吸収における汚泥肥料連用の影響, 肥料研究報告, **4**, 74~84, (2011)
- 4) 小林涼斗, 増井亮太, 日比野洋, 阿部文浩, 浅尾直紀:汚泥肥料の連用によるカドミウム等の土壤への蓄積, 作物への吸収試験(継続)ー2021年冬作・2022年夏作ー, 肥料研究報告, **16**, 24~48, (2023)
- 5) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法(2023)
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikengo/shikengo_2023.pdf >
- 6) 埼玉県ホームページ:主要農作物施肥基準 平成25年3月
< <http://www.pref.saitama.lg.jp/a0903/sehikijun.html> >
- 7) 千葉県 主要農作物等施肥基準 I 土づくりと適正な施肥 平成31年3月, 38, (2019)
< https://www.pref.chiba.lg.jp/annou/documents/3103sehikijun_3tsuchidukuri.pdf >
- 8) 群馬県 作物別施肥基準及び土壤診断基準 おでい肥料と土壤の重金属
< <http://www.aic.pref.gunma.jp/agricultural/management/technology/soil/01/index.html> >
- 9) 農林水産省 消費・安全局 農産安全管理課 肥料企画班:汚泥肥料の施用に係る指導実態等に関するアンケート結果(抜粋), 第1回懇談会における委員からの指摘事項, 11~13, (2008)
< https://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_hiryo/odei/attach/pdf/kondankai-19.pdf >
- 10) 有機性汚泥の緑農地利用委員会:有機性汚泥の緑農地利用, **183**, 博友社, 東京(1991)
- 11) 農林水産省:地力増進基本指針, 平成20年10月16日
< http://www.maff.go.jp/j/seisan/kankyo/hozen_type/h_dozyo/pdf/chi4.pdf >
- 12) マイルストーンゼネラル株式会社:マイクロ波分解装置取扱説明書, セグメンテッド高圧ローター SK-15ET 標準アプリケーションレポート
- 13) 財団法人日本土壤協会:土壤, 水質及び植物体分析法, 東京(2001)
- 14) 農林省省令:農用地土壤汚染対策地域の指定要件に係るカドミウムの量の検定の方法を定める省令, 昭和46年6月24日農林省令第47号, 最終改正平成24年8月6日環境省令第22号(2012)

- 15) 農林水産省ホームページ:コーデックス委員会が策定した国際基準値
< https://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_cd/04_kijyun/01_int.html >
- 16) 独立行政法人 農業環境技術研究所:農作物中のカドミウム低減対策技術集, 平成 23 年 3 月, 49,
(2011)
- 17) 後藤茂子, 林浩昭, 山岸順子, 米山忠克, 茅野充男:下水汚泥コンポストの長期連用に伴う重金属の土
壌への蓄積と水平方向への移行, 日本土壌肥料学雑誌, **73**(4), 391~396, (2002)
- 18) 阿部進, 鈴木時也, 田中雄大, 阿部文浩, 橋本良美, 廣井利明, 加島信一:カドミウムの土壌蓄積及び
作物吸収における汚泥肥料連用の影響(継続)ー2014年冬作・2015年夏作ー, 肥料研究報告, **8**, 77~108,
(2016)

Effect of Continuous Application of Sludge Fertilizer on Cadmium Absorption of the Crop and Accumulation of Cadmium in the Soil (Continued Report)
- Winter 2022 and Summer 2023 -

HIBINO Hiroshi¹, KOBAYASHI Ryoto², ABE Fumihiro¹,
MASUI Ryota³ and MANABE Noriko¹

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

² FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department, (Now) Agricultural Chemicals Inspection Station

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

We have been researching cadmium (Cd) absorption of the crop and accumulation in the soil used sludge fertilizer since 2009. The soil is composed of the Andosol. We cultivated spinach in winter 2022 and carrot in summer 2023. Those crops were cultivated in the standard plot (SP) and the sludge-fertilizer-application plot (AP). In the SP, we used only chemical reagents for the crops. In the AP, we used 750 kg/10 a (fresh weight) of the sludge fertilizer and chemical reagents for the crops. The amount of nitrogen, phosphorus and potassium applied to each plot was designed based on the fertilization standard shown on the web site of Saitama prefecture. The concentration of total Cd and acid-solubility-Cd in the soil and total Cd in the crop after each of the harvests were measured by the inductivity coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). As a result, the soil in the AP after the harvests has indicated a high concentration of the total-Cd compared with the soil in the SP since summer 2012 significantly. The concentration of total-Cd in the soil (from summer 2009 to summer 2023) showed significant increasing trend in the AP. Also, the accumulation of Cd in the soil was observed from the results of the total-Cd concentration in the former soil, and the amount of 0.1 mol/L HCl-Cd available to plants in the soil.

The concentrations of total-Cd in each crop harvested (from summer 2009 to summer 2023) in the SP and AP were less than that of the CODEX standard. We consider that it is necessary to be conducted further monitoring of the Cd-transition in the soil from now on.

Key words sludge fertilizer, continuous application, cadmium

(Research Report of Fertilizer, 17, 100-124, 2024)

8 2023年度 肥料の共通試料を用いた分析について

大島舞弓¹, 白澤優子², 田村千晃³, 天野忠雄⁴,
増井亮太⁵, 田中雄大⁶, 秋元里乃¹, 白井裕治⁷

キーワード 試験所間比較, 化成肥料, 堆肥, 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, 肥料検査機関の試験所等においても, 分析結果の妥当性の確保のために品質管理物質又は肥料認証標準物質²⁾が使用されている.

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

2023年度は化成肥料及び堆肥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 300 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

² 独立行政法人農林水産消費安全技術センター札幌センター

³ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター仙台センター

⁴ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター名古屋センター

⁵ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター神戸センター

⁶ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター福岡センター

⁷ 公益財団法人日本肥糧検定協会

堆肥も同様に試料 250 個の調製を行い、表 2 の混合操作表の組合せに従い混合した。

表1 化成肥料の混合操作表

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

表2 堆肥の混合操作表

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

2) 均質性確認

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル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りん酸(W-P₂O₅)及び水溶性加里(W-K₂O)、堆肥については窒素全量(T-N)及びりん酸全量(T-P₂O₅)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。2023 年度においては、化成肥料は 128 試験室、堆肥は 92 試験室が参加した。

4) 分析成分

化成肥料については、アンモニア性窒素(A-N)、可溶性りん酸(S-P₂O₅)、水溶性りん酸(W-P₂O₅)、水溶性加里(W-K₂O)、可溶性マンガン(C-MnO)、水溶性ほう素(W-B₂O₃)、ひ素(As)の 7 成分を分析成分とした。また、堆肥については、水分、窒素全量(T-N)、りん酸全量(T-P₂O₅)、加里全量(T-K₂O)、有機炭素(O-C)、石灰全量(T-CaO)、亜鉛全量(T-Zn)の 7 成分を分析成分とした。

5) 分析方法

参加試験室に対して肥料等試験法(2022)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。また、可溶性りん酸及び水溶性りん酸をバナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法により分析した場合は試料液の脱色の実施の有無について報告を求め、水溶性ほう素をアゾメチン H 法により分析した場合は試料液の着色の補正の実施の有無について報告を求めた。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 ¹⁾	
(化成肥料)		
アンモニア性窒素 (A-N)	4.1.2.a	蒸留法(試料液の調製方法(4.1.1))
	4.1.2.a	蒸留法(試料液の調製方法(4.1.3))
	4.1.2.b	ホルムアルデヒド法
可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)	4.2.2.a	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法
	4.2.2.c	ICP発光分光分析法
水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)	4.2.4.a	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法
	4.2.4.d	ICP発光分光分析法
水溶性加里 (W-K ₂ O)	4.3.3.a	フレイム原子吸光法又はフレイム光度法
	4.3.3.d	ICP発光分光分析法
く溶性マンガン (C-MnO)	4.7.2.a	フレイム原子吸光法
	4.7.2.b	ICP発光分光分析法
水溶性ほう素 (W-B ₂ O ₃)	4.8.2.a	アゾメチンH法
	4.8.2.b	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
(堆肥)		
水分	3.1.a	乾燥器による乾燥減量法
	3.1.b	水分計による乾燥減量法
窒素全量 (T-N)	4.1.1.a	ケルダール法
	4.1.1.b	燃焼法
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
加里全量 (T-K ₂ O)	4.3.1.a	フレイム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
有機炭素 (O-C)	4.11.1.a	ニクロム酸酸化法
	4.11.1.b	燃焼法
石灰全量 (T-CaO)	4.5.1.a	フレイム原子吸光法
亜鉛全量 (T-Zn)	4.9.1.a	フレイム原子吸光法

1) 肥料等試験法の試験項目番号

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。

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

(2) z スコアによる評価

データの解析手法として、ISO/IEC 17043 (JIS Q 17043)³⁾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。

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

- (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。

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

- (9) 肥料等試験法附属書 A で精度の目安として示されている室間再現相対標準偏差 ($CRSD_R$)。

肥料等試験法附属書 A において、精度の目安の 2 倍 ($2 * CRSD_R$) まで許容している。なお、乾燥器による乾燥減量法で分析される水分については、試験法の操作が測定的项目を定義する試験法 (Def-M) であるため、精度の目安は適用されない。

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), 試料間標準偏差(s_{bb}), 併行精度を含む試料間標準偏差(s_{b+r})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⁴⁾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, 堆肥の窒素全量において分析値が外れ値と判定され, 除外した. 外れ値除外後の分析結果について, 一元配置分散分析を実施し, 併行標準偏差(s_r)及び試料間標準偏差(s_{bb})を求め, (式2)により併行標準偏差(s_r)を評価した. 次に, IUPAC/ISO/AOACの技能試験プロトコルの判定式(式3)を用いて均質性の判定を行った. その結果, すべての成分において判定式(式3)を満たしていたことから, 分析用試料として妥当な均質性を有していることが確認された. なお, 参考のため, 式4によって併行精度を含む試料間標準偏差(s_{b+r})を算出したところ, $\hat{\sigma}_R$ と比較していずれの成分も十分に小さい値であった.

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

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

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

$$s_{b+r} = \sqrt{s_r^2 + s_{bb}^2} \quad \dots (式4)$$

$\hat{\sigma}_R$: 推定室間再現標準偏差

$CRSD_R$: 肥料等試験法⁵⁾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

s_{b+r} : 併行精度を含む試料間標準偏差

表 4 均質性確認の結果

肥料の種類	分析成分	試料数 ^{a)} $p(q)$	\bar{x} ^{b)} (%) ^{c)}	$CRSD_R$ ^{d)} (%)	$\hat{\sigma}_R$ ^{e)} (%) ^{c)}	s_{bb} ^{f)} (%) ^{c)}	$0.3\hat{\sigma}_R$ ^{g)} (%) ^{c)}	s_r ^{h)} (%) ^{c)}	s_{b+r} ⁱ⁾ (%) ^{c)}
化成肥料	W-P ₂ O ₅	10	7.05	4	0.28	0 ^{j)}	0.08	0.04	0.04
	W-K ₂ O	10	8.00	4	0.32	0 ^{j)}	0.10	0.05	0.05
堆肥	T-N	9(1)	4.42	8	0.35	0 ^{j)}	0.11	0.08	0.08
	T-P ₂ O ₅	10	5.71	4	0.23	0.04	0.07	0.04	0.05

- 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定量値(試料数 (p) ×2点併行分析 (n))
c) 質量分率
d) 肥料等試験法 附属書Aで示されている室間再現精度(室間再現相対標準偏差)の目安
e) 室間再現精度の目安から算出した推定室間再現標準偏差
f) 試料間標準偏差
g) 均質性の判定(s_{bb} の評価)のためのパラメータ
h) 併行標準偏差
i) 併行精度を含む試料間標準偏差
j) 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

2.7) (1) 及び(2)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、化成肥料中のアンモニア性窒素が 94 %と最も高く、堆肥中の有機炭素が 74 %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、堆肥中の有機炭素が 18 %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 60 %~100 %、「不満足」と評価された試験室の割合が 0 %~25 %であった。

2.7) (3)~(9)で求めた統計量を表 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。

また、本年度 8 試験室以上報告のあった分析方法別の Median, $NIQR$, RSD_{rob} 及び $CRSD_R$ 等を表 7 に示した。いずれの分析成分も肥料等試験法に示されている精度の許容範囲内であった。

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 (%)	試験室数	割合 (%)	試験室数	割合 (%)
化成肥料							
A-N	119	112	94	2	2	5	4
S-P ₂ O ₅	88	75	85	8	9	5	6
W-P ₂ O ₅	119	92	77	8	7	19	16
W-K ₂ O	118	94	80	12	10	12	10
C-MnO	104	91	88	5	5	8	8
W-B ₂ O ₃	97	78	80	11	11	8	8
As	36	30	83	2	6	4	11
堆肥							
水分	86	76	88	4	5	6	7
T-N	87	73	84	10	11	4	5
T-P ₂ O ₅	88	70	80	8	9	10	11
T-K ₂ O	84	69	82	8	10	7	8
O-C	39	29	74	3	8	7	18
T-CaO	65	53	82	7	11	5	8
T-Zn	52	47	90	2	4	3	6

表6 分析結果の統計量

分析成分	試験 室数	Mean ^{a)}	Median ^{b)}	$U_{95\%}$ ^{c)}	s ^{d)}	$NIQR$ ^{e)}	RSD_{rob} ^{f)}
		(% ^g),mg/kg ^{h)}	(%)				
(化成肥料)							
A-N	119	9.78	9.86	0.05	0.47	0.26	2.6
S-P ₂ O ₅	88	9.05	8.85	0.09	0.75	0.44	4.9
W-P ₂ O ₅	119	6.98	6.87	0.05	1.01	0.29	4.2
W-K ₂ O	118	8.14	8.15	0.03	0.50	0.19	2.3
C-MnO	104	0.550	0.556	0.006	0.052	0.032	5.7
W-B ₂ O ₃	97	0.491	0.497	0.005	0.058	0.024	4.8
As	36	5.85	5.95	0.14	1.06	0.42	7.0
(堆肥)							
水分	86	12.37	12.41	0.07	0.46	0.33	2.6
T-N	87	4.37	4.37	0.02	0.12	0.070	1.6
T-P ₂ O ₅	88	5.64	5.64	0.02	0.82	0.089	1.6
T-K ₂ O	84	5.47	5.51	0.04	0.34	0.18	3.3
O-C	39	31.90	32.17	0.39	3.04	1.22	3.8
T-CaO	65	5.76	5.81	0.05	0.63	0.21	3.7
T-Zn	52	739.6	753.6	9.5	105.0	34.1	4.5

a) 全体の平均値(報告桁数)

g) 質量分率(As,T-Zn以外)

b) 全体の中央値(報告桁数)

h) As,T-Zn

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($NIQR$ /メディアンを%表示したもの)

表7 分析方法別の共同試験結果の統計量

分析成分	分析方法	報告試験室数	Median ^{a)} (%,mg/kg ^{b)})	NIQR ^{b)} (%,mg/kg ^{b)})	RSD _{rob} ^{c)} (%)	2*CRSD _R ^{d)} (%)
(化成肥料)						
A-N	蒸留法(試料液の調製方法(4.1.1))	26	9.95	0.13	1.3	8
	蒸留法(試料液の調製方法(4.1.3))	80	9.78	0.24	2.4	8
S-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法(脱色あり)	16	8.84	0.28	3.1	8
	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法(脱色なし)	70	8.86	0.46	5.2	8
W-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法(脱色あり)	26	6.79	0.14	2.0	8
	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法(脱色なし)	90	6.92	0.32	4.7	8
W-K ₂ O	フレイム原子吸光法	91	8.16	0.19	2.3	8
	フレイム光度法	22	8.15	0.11	1.4	8
C-MnO	フレイム原子吸光法	91	0.56	0.03	5.9	12
	ICP 発光分光分析法	11	0.55	0.02	2.9	12
W-B ₂ O ₃	アゾメチンH法(補正あり)	27	0.485	0.012	2.4	12
	アゾメチンH法(補正なし)	56	0.503	0.021	4.1	12
	ICP 発光分光分析法	13	0.502	0.044	8.7	12
As	水素化物発生原子吸光法	17	6.17	0.36	5.9	32
	ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法	13	5.72	0.33	5.8	32
(堆肥)						
水分	乾燥器による乾燥減量法	73	12.39	0.27	2.2	- ^{g)}
	水分計による乾燥減量法	13	12.66	0.34	2.7	- ^{g)}
T-N	ケルダール法	63	4.36	0.09	2.0	8
	燃焼法	23	4.41	0.08	1.8	16
T-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法	87	5.64	0.09	1.5	8
T-K ₂ O	フレイム原子吸光法	67	5.51	0.23	4.1	8
	フレイム光度法	14	5.49	0.10	1.8	8
O-C	ニクロム酸酸化法	14	31.65	1.90	6.0	5
	燃焼法	24	32.16	0.76	2.4	16
T-CaO	フレイム原子吸光法	60	5.82	0.21	3.7	8
T-Zn	フレイム原子吸光法	48	751.8	34.7	4.6	16

a) 全体の中央値

b) 正規四分位数範囲

c) ロバスト相対標準偏差

d) 肥料等試験法附属書Aで示される室間再現相対標準偏差の許容範囲

e) 質量分率(As,T-Zn以外)

f) As,T-Zn

g) CRSD_Rを適用不可

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 W-P₂O₅ と W-K₂O 等)の z スコアの関係を図 1 に、異なる抽出方法で同一の測定方法の成分(化成肥料中の S-P₂O₅ と W-P₂O₅)の z スコアの関係を図 2 に示した。

さらに、z スコアが同じ値となる点線を書き加えた。この直線に平行方向にプロットの分布が認められた場合は抽出方法又は測定方法において系統的な偏りの要因があると考えられる。図で示した、いずれの成分においても系統的な偏りは認められず、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。なお、極端に外れたデータを表示すると、大多数のプロットの傾向を視認できなくなるため、表示範囲を z スコア 20 以内としたが、それを超えるデータにおいても系統的な偏りは認められなかった。

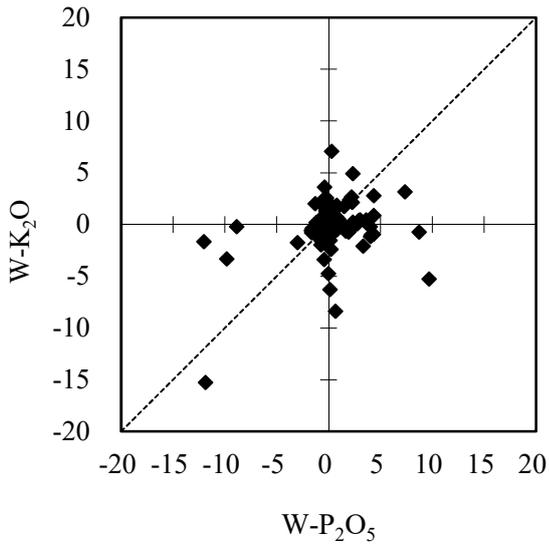


図1-1 化成肥料中のW-P₂O₅—
W-K₂Oのzスコアの関係

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

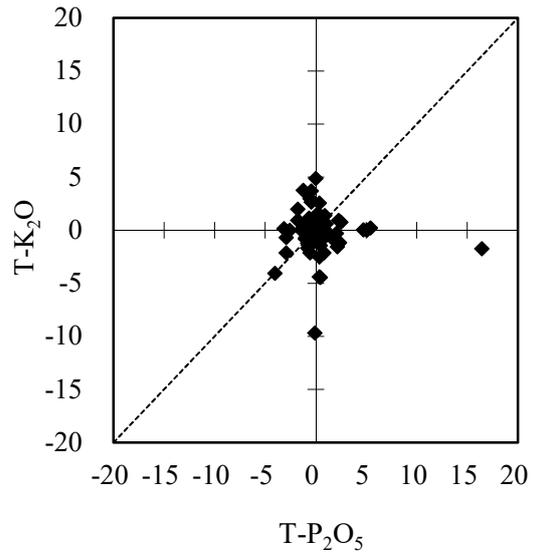


図1-2 堆肥中のT-P₂O₅—
T-K₂Oのzスコアの関係

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

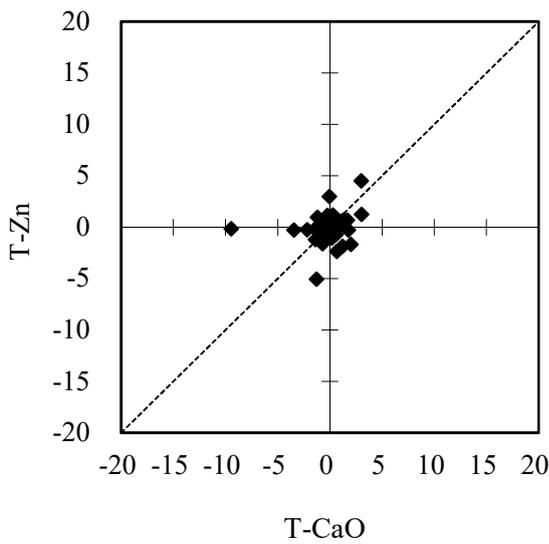


図1-3 堆肥中のT-CaO—
T-Znのzスコアの関係

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

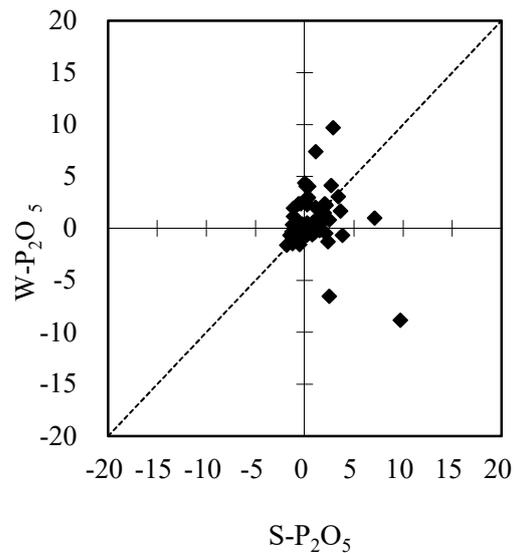


図2 化成肥料中のS-P₂O₅—
W-P₂O₅のzスコアの関係

◆ 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)

4) 分析成分別の分析結果の評価

(1) 化成肥料中のアンモニア性窒素

119 試験室が参加し、26 試験室が塩酸抽出液－蒸留法、80 試験室が直接蒸留法、5 試験室がホルムアルデヒド法、8 試験室がその他の方法(水抽出蒸留法、ケルダール法、インドフェノール法及びオートアナライザー)を用いた。報告された分析値の Median は 9.86 %、*NIQR* は 0.26 %、平均値は 9.78 %であった。112 試験室が「満足」であり、5 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、1 試験室が塩酸抽出液－蒸留法、2 試験室が直接蒸留法であった。

平成 28 年度及び平成 30 年度の手合わせ分析の結果から、有機物を含まない化成肥料において、直接蒸留法による分析値がホルムアルデヒド法による分析値に対して、有意な差をもって低くなる事例が報告された。直接蒸留法の操作では、アンモニア性窒素を十分に抽出できない肥料が存在する可能性が示唆されたことから、蒸留法は令和 2 年度に改良され、試料を蒸留フラスコに直接分取した後に水を加えて蒸留する方法のほか、塩酸で試料を抽出した溶液を蒸留する方法が追加された。今回、アンモニア性窒素の分析に参加した試験室のうち「不満足」な結果を除いて塩酸抽出液－蒸留法を用いた試験室は 25 試験室であり、平均値は 9.94 %、直接蒸留法を用いた試験室は 78 試験室であり、平均値は 9.82 %、ホルムアルデヒド法を用いた試験室は 6 試験室であり、平均値は 9.94 %であった。

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、直接蒸留法の分析成績が有意に低かった。また、図 3-1 のヒストグラムから直接蒸留法の分析値はバラツキが大きいことが判った。直接蒸留法は試料採取量が 0.5 g と少量であり、サンプリングによる誤差を生じやすいので注意が必要である。

蒸留法においては試料に有機物を含むか否かで使用できるアルカリ剤が異なるため、適切なアルカリ剤を使用するよう留意する必要がある。

また、蒸留法における蒸留操作の初期はアンモニアの流出が多いため、アルカリ剤を添加後は、蒸留フラスコを素早く蒸留装置に装着したほうがよい。

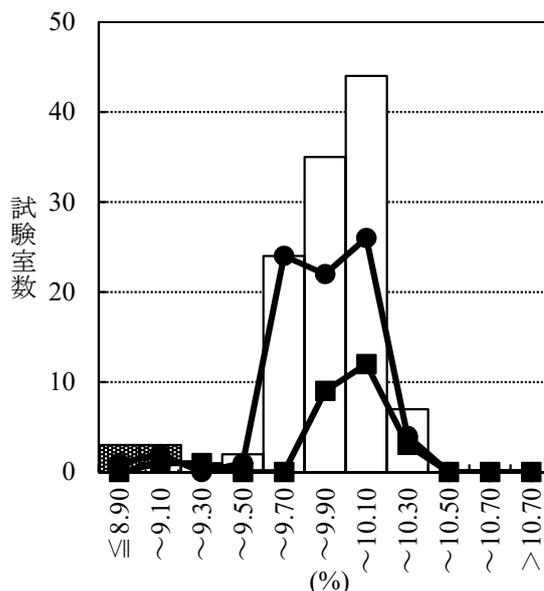


図3-1 化成肥料中のアンモニア性窒素

- 不満足
- 疑わしい
- 満足
- 塩酸抽出液－蒸留法
- 直接蒸留法

(2) 化成肥料中の可溶性りん酸(S-P₂O₅)

88 試験室が参加し, 86 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 発光分光分析 (ICP-OES) 法, 1 試験室がその他の方法 (クエン酸二アンモニウム法) を用いた. 報告された分析値の Median は 8.85 %, NIQR は 0.44 %, 平均値は 9.05 %であった. 75 試験室は「満足」であり, 5 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の評価のうち, すべての試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法であった.

また, バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法で試験した試験室のうち 16 試験室は脱色の作業を実施し, 70 試験室は脱色の作業を実施しなかったが, $|z| \geq 3$ の分析値を除外後に脱色の有無について分析値の平均値の差による検定 (t -検定) を行ったところ, 有意水準 5 % で有意な差は認められなかった.

可溶性りん酸の測定時には, 試料溶液中及び標準液中のペーテルマンくえん酸塩溶液が 2 mL となるよう調整し, 発色後は 30~120 分間に測定を終了させることに注意が必要である.

ICP-OES を用いて測定する場合には, 検量線法については, 検量線の直線性に留意し, 決定係数 (r^2) が 0.99 を下回る場合や明らかに標準液の調製を失敗したと考えられる場合は, 再度調製を行う必要がある. 試料溶液の測定はできる限り検量線の中心濃度付近で行ったほうがよい. 内標準補正を行う場合には, 内標準に用いる元素の試料中濃度が測定に影響を及ぼさない濃度であるかを確認するとともに, 測定成分の波長と内標準の波長について, イオン線と原子線の線種を合わせ, 測定成分の波長に対して内標準の波長に近いものを選ぶことが重要である.

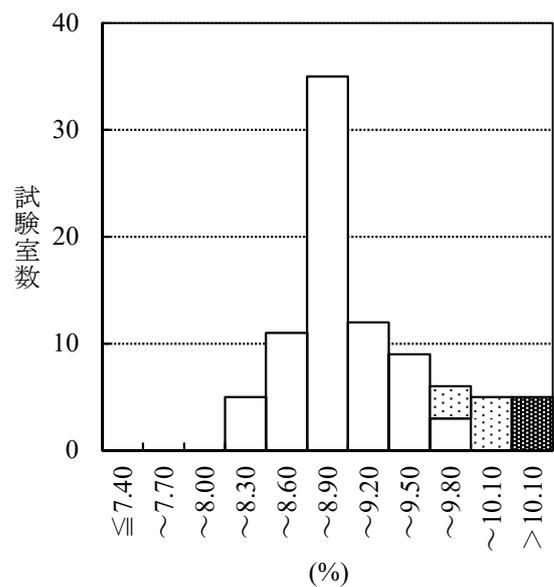


図3-2 化成肥料中の可溶性りん酸

□満足 □疑わしい ■不満足

(3) 化成肥料中の水溶性りん酸 (W-P₂O₅)

119 試験室が参加し、116 試験室はバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法、3 試験室が ICP-OES 法を用いた。報告された分析値の Median は 6.87 %, NIQR は 0.29 %, 平均値は 6.98 %であった。92 試験室が「満足」であり、19 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、18 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 法であった。

また、バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法で試験した試験室のうち 26 試験室は脱色の作業を実施し(以下「脱色実施方法」とする。), 90 試験室は脱色の作業を実施しなかった(以下「脱色未実施方法」とする。). |t| ≥ 3 の分析値を除外後の平均値は脱色実施方法が 6.80 %, 脱色未実施方法が 6.95 %であり、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、脱色実施方法の分析成績が有意に低かった。

吸光光度法を用いて可溶性りん酸と同時に測定する場合は、試料溶液中及び標準液中にペーテルマンくえん酸塩溶液 2 mL を加えて、可溶性りん酸で使用する発色試薬で発色後 30~120 分の間に測定を終了させることに注意が必要である。

(4) 化成肥料中の水溶性加里 (W-K₂O)

118 試験室が参加し、91 試験室がフレイム原子吸光法、22 試験室がフレイム光度法、5 試験室が ICP-OES 法を用いた。報告された分析値の Median は 8.15 %, NIQR は 0.19 %, 平均値は 8.14 %であった。94 試験室が「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、9 試験室がフレイム原子吸光法、2 試験室はフレイム光度法、1 試験室が ICP-OES 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。

原子吸光光度計で測定する際は、物理干渉による影響を一定にするために、試料溶液及び標準液に添加する干渉抑制剤溶液の添加量を同量とする必要がある。また、原子吸光光度計は肥料分析において多用する機器であるため、メーカーの説明書や JIS 等を参考に保守点検を行うこ

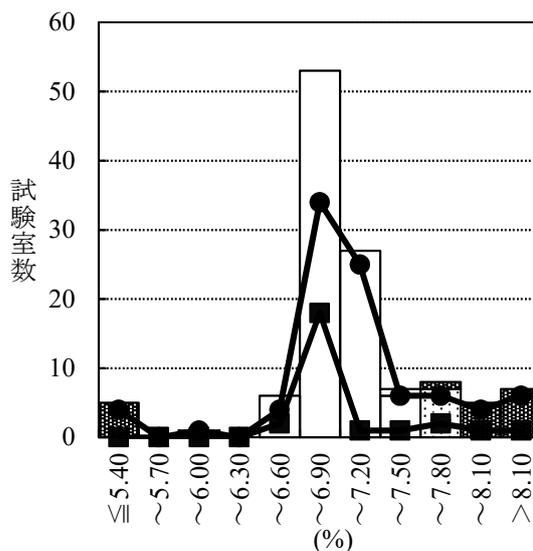


図3-3 化成肥料中の水溶性りん酸

- 不満足
- 疑わしい
- 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)

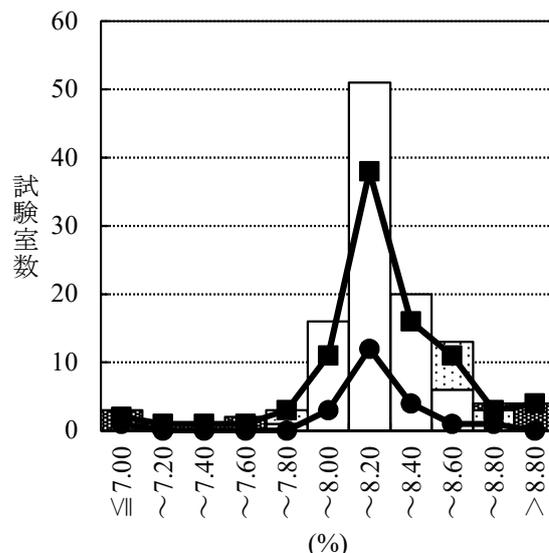


図3-4 化成肥料中の水溶性加里

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

とが望ましい。

(5) 化成肥料中のく溶性マンガン(C-MnO)

104 試験室が参加し, 91 試験室がフレイム原子吸光法, 11 試験室が ICP-OES 法, 2 試験室がその他の方法(過よう素酸カリウム法)を用いた。報告された分析値の Median は 0.556 %, NIQR は 0.032 %, 平均値は 0.550 % であった。91 試験室は「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, すべての試験室がフレイム原子吸光法であった。

$|z| \geq 3$ 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。

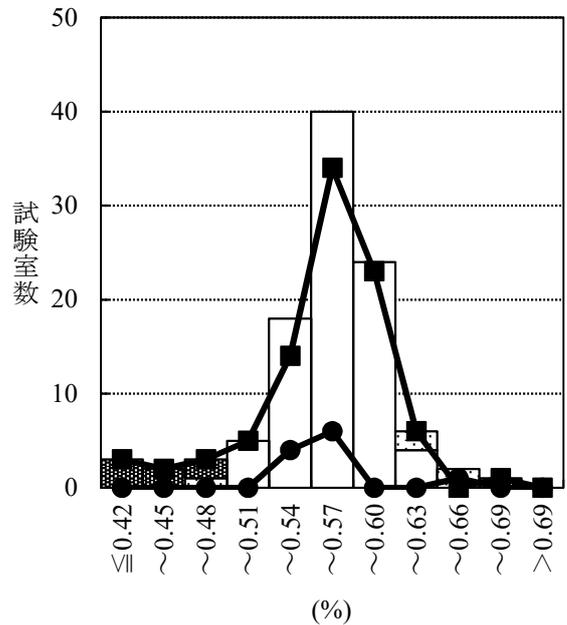


図3-5 化成肥料中のく溶性マンガン

不満足
 疑わしい
 満足
 フレイム原子吸光法
 ICP-OES法

(6) 化成肥料中の水溶性ほう素(W-B₂O₃)

97 試験室が参加し, 27 試験室がアゾメチン H 法(補正あり), 56 試験室がアゾメチン H 法(補正なし), 13 試験室が ICP-OES 法, 1 試験室がその他の方法(ICP 質量分析法)を用いた。報告された分析値の Median は 0.497 %, NIQR は 0.024 %, 平均値は 0.491 %であった。78 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, 1 試験室がアゾメチン H 法(補正あり), 2 試験室がアゾメチン H 法(補正なし), 4 試験室が ICP-OES 法, 1 試験室がその他の方法であった。 $|z| \geq 3$ の分析値を除外後の平均値は, 補正したアゾメチン H 法が 0.483 %で, 補正していないアゾメチン H が 0.502 %であり, 各々 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, アゾメチン H 法における補正の有無による検定において有意水準 5 %で有意に差が認められ, 補正したアゾメチン H 法の分析成績が有意に低かった。

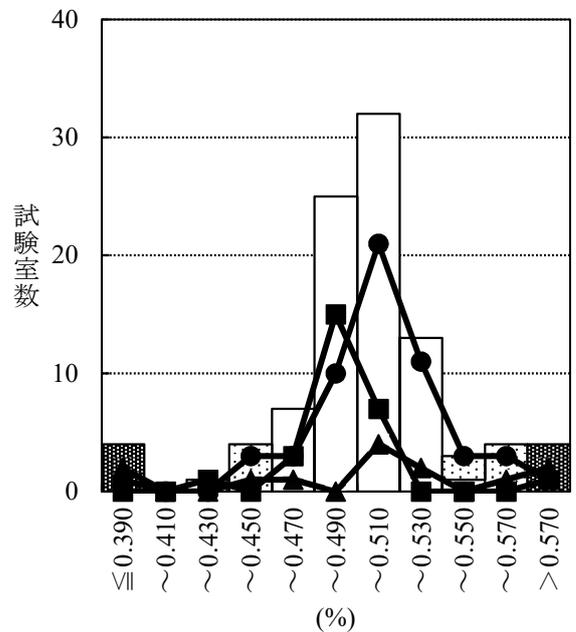


図3-6 化成肥料中の水溶性ほう素

不満足
 疑わしい
 満足
 アゾメチンH法 (補正あり)
 アゾメチンH法 (補正なし)
 ICP-OES法

アゾメチン H 法は平成 30 年度に改良され, 試料溶液の着色による吸光度の補正方法が新たに肥料等試験法に追加されている。これは ICP-OES 法による固形肥料中のく

溶性ほう素の測定方法を検討した際に、ICP-OES 法とアゾメチン H 法との方法間比較による真度の確認結果が肥料等試験法で示す基準を満たさなかったことによる。その原因として、有機物を原料に使用した肥料において、試料溶液が着色したことにより吸光光度法であるアゾメチン H 法による分析値が実際のほう素含有量よりも過大となって測定値に影響したものと考察された。また、この検討の際には有機物を含まない肥料においても着色の影響が確認されたことから、品質管理分析の成績等で試料溶液の着色が分析試料中のほう素の分析値に影響を与えないことが予め判明している場合を除いて、試料溶液の着色による吸光度の補正を行うことを肥料等試験法において推奨している。

水溶性ほう素の抽出操作における煮沸では、固結が生じないように一定時間ごとにガラス棒等でかき混ぜ、固結が生じていないことを確認する。アゾメチン H 法で測定する際には、添加するアゾメチン H 溶液はそれ自体が着色しており、添加量のばらつきが分析値のばらつきに繋がりがやすいため、測定溶液において一定の添加量となるように留意する必要がある。

(7) 化成肥料中のひ素(As)

36 試験室が参加し、17 試験室が水素化物発生原子吸光法、13 試験室がジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法、2 試験室が ICP-MS 法、4 試験室がその他の方法(水素化物発生 ICP-OES 法)を用いた。報告された分析値の Median は 5.95 mg/kg、NIQR は 0.42 mg/kg、平均値は 5.85 mg/kg であった。「不満足」の評価のうち、3 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。|t|≥3 の分析値を除外後の平均値は、水素化物発生原子吸光法が 6.11 mg/kg、ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法は 5.67 mg/kg であり、この 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、ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法の分析成績が有意に低かった。

水素化物発生原子吸光法で測定する際は、ランプ光が石英セル内を通るように、セルを設置する。また、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液は使用時ごとに調製する必要がある。

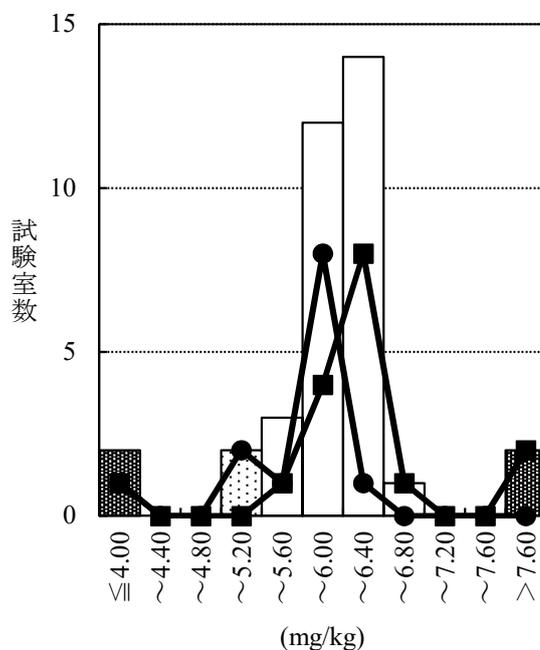


図3-7 化成肥料中のひ素

- (Dotted) 不満足
- (Dashed) 疑わしい
- (White) 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

(8) 堆肥中の水分

86 試験室が参加し、73 試験室が乾燥器による乾燥減量法、13 試験室が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 12.41 %、NIQR は 0.33 %、平均値は 12.37 %であった。76 試験室が「満足」であり、6 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、5 試験室が乾燥器による乾燥減量法、1 試験室は水分計による乾燥減量法であった。

$|t| \geq 3$ の分析値を除外後に、乾燥器による乾燥減量法及び水分計による乾燥減量法の 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。

肥料等試験法では、硫酸アンモニア、硝酸ソーダ及びカリウム塩類を含む肥料の乾燥器を用いた乾燥減量法による水分測定においては、乾燥温度 130 °C で恒量に達するまで乾燥するという条件が設定されている。水分測定の際は適切な方法及び条件を選択することに注意する必要がある。

また、水分測定に使用する乾燥器内の温度分布は一定ではなく、器内の位置によっては実際の温度が設定温度と異なることがあるため、強制循環式恒温乾燥器を使用することが望ましい。

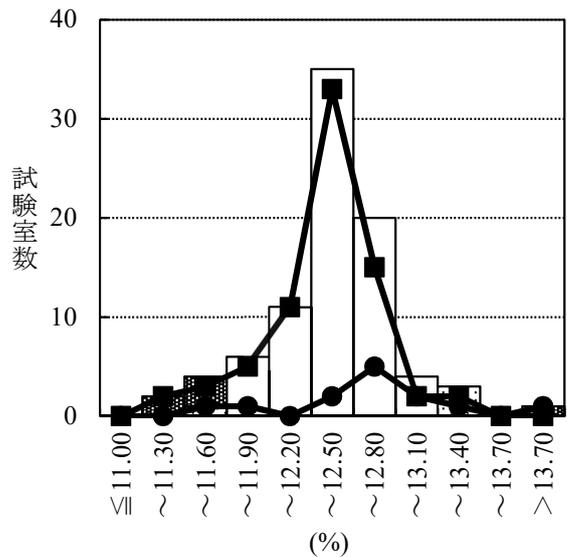


図3-8 堆肥中の水分

■ 乾燥器 ● 水分計
 ■ 不満足 □ 疑わしい □ 満足

(9) 堆肥中の窒素全量(T-N)

87 試験室が参加し、63 試験室がケルダール法、23 試験室が燃焼法、1 試験室がその他の方法(自動窒素分析装置によるケルダール法)を用いた。報告された分析値の Median は 4.37 %、NIQR は 0.07 %、平均値は 4.37 %であった。73 試験室が「満足」であり、4 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうちケルダール法が 1 試験室、燃焼法が 3 試験室であった。 $|t| \geq 3$ の分析値を除外後の平均値は、ケルダール法が 4.36 %、燃焼法が 4.42 %であり、この 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、ケルダール法の分析成績が有意に低かった。ケルダール法による分析において、硝酸塩を含有する試料の場合はその中の窒素が定量されず、さらに他の形態の窒素も損失するため低値となることが知られている。そのため、供試試料の硝酸性窒素を測定したところ定量下限以下であった。このことから、今回の試料については、硝酸性窒素の有無による影響はないものと推察された。他の要因として、ケルダール法は燃焼法に比べて分析操作時に窒素を流出しやすく、ケルダール法においては図 3-9 のヒストグラムからも低値に偏りが見られた。

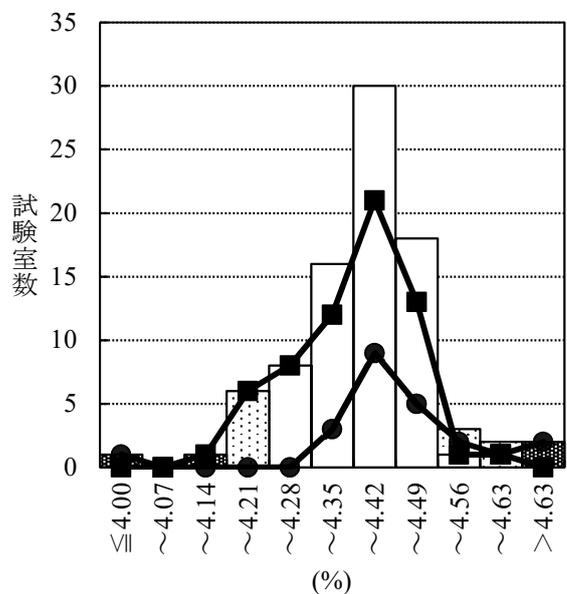


図3-9 堆肥中の窒素全量

■ ケルダール法 ● 燃焼法
 ■ 不満足 □ 疑わしい □ 満足

ケルダール法の注意点として、分解時に分解促進剤の量が足りない場合は分解が十分に行われなことがあ
る。また、高濃度の硫酸液に水酸化ナトリウム溶液を添加する際、アンモニア性窒素の流出が早いため、水酸
化ナトリウム溶液添加後は蒸留フラスコを素早く蒸留装置に装着すること、経路の詰まり・抜け等が無い使用
前に装置を確認すること、滴定液のファクター算出等に留意する必要がある。

(10) 堆肥中のりん酸全量(T-P₂O₅)

88 試験室が参加し、87 試験室は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。報告された分析成績の Median は 5.64 %、NIQR は 0.09 %、平均値は 5.64 %であった。70 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」のうちバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法が 9 試験室、ICP-OES 法が 1 試験室であった。

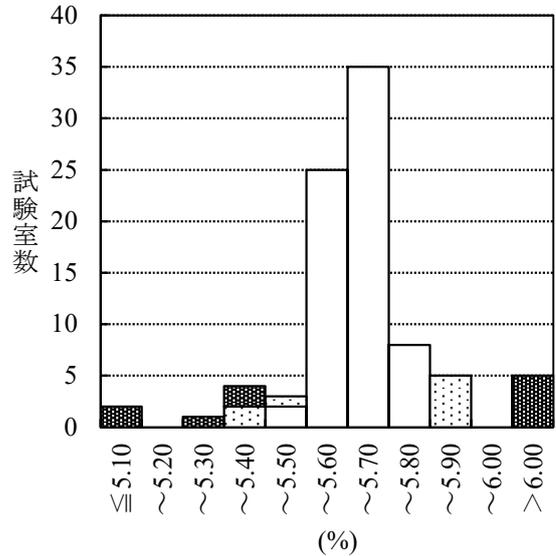


図3-10 堆肥中のりん酸全量

■不満足 □疑わしい □満足

(11) 堆肥中の加里全量(T-K₂O)

84 試験室が参加し、67 試験室がフレイム原子吸光法、14 試験室がフレイム光度法、3 試験室が ICP-OES 法を用いた。報告された分析成績の Median は 5.51 %、NIQR は 0.18 %、平均値は 5.47 %であった。69 試験室が「満足」であり、7 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、すべての試験室がフレイム原子吸光法であった。|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。

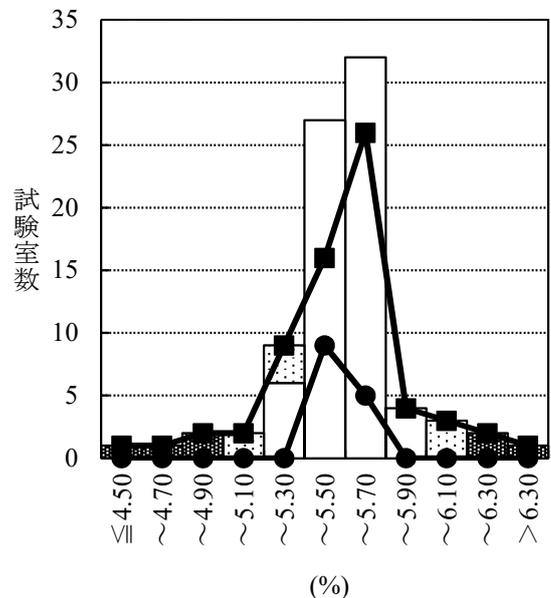


図3-11 堆肥中の加里全量

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

(12) 堆肥中の有機炭素(O-C)

39 試験室が参加し、14 試験室が二クロム酸酸化法、24 試験室が燃焼法、1 試験室がその他の方法(強熱損失法)を用いた。報告された分析値の Median は 32.17 %、NIQR は 1.22 %、平均値は 31.90 %であった。29 試験室が「満足」であり、7 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち二クロム酸酸化法が 5 試験室、燃焼法が 1 試験室、その他の方法が 1 試験室であった。

二クロム酸酸化法の試料採取量は 0.05 g と少量であり、サンプリングによる誤差を生じやすいため、サンプリングする前に予め試料をメノウ乳鉢等で微粉碎しておくことが重要である。また、試料を二クロム酸カリウム-硫酸溶液で加熱して分解する際に、加熱しすぎて液量が減らないようにする必要がある。

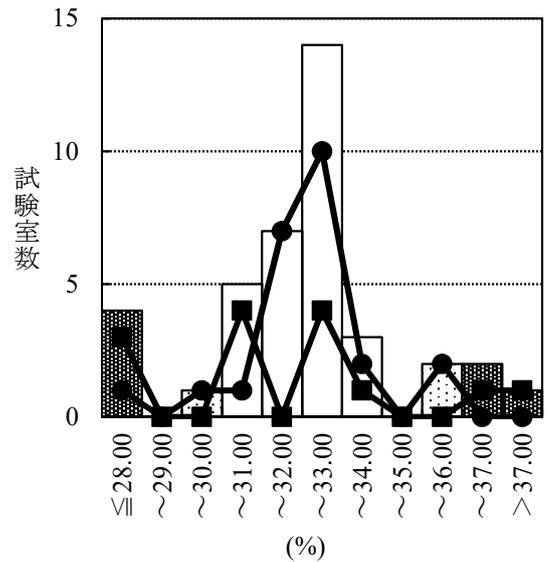


図3-12 堆肥中の有機炭素

■ 不満足 □ 疑わしい
 □ 満足 ■ ニクロム酸酸化法
 ● 燃焼法

(13) 堆肥中の石灰全量(T-CaO)

65 試験室が参加し、60 試験室はフレイム原子吸光法、5 試験室がその他の方法(ICP-OES 法)を用いた。報告された分析値の Median は 5.81 %、NIQR は 0.21 %、平均値は 5.76 %であった。53 試験室が「満足」であり、5 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、すべての試験室がフレイム原子吸光法であった。

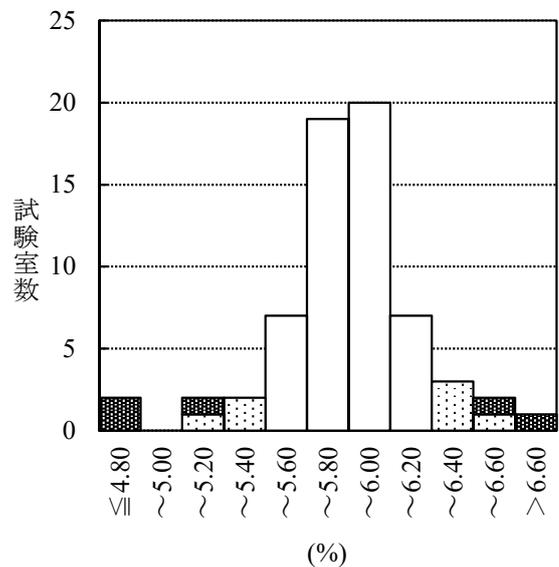


図3-13 堆肥中の石灰全量

■ 不満足 □ 疑わしい □ 満足

(14) 堆肥中の亜鉛全量(T-Zn)

52 試験室が参加し、48 試験室がフレイム原子吸光法、4 試験室がその他の方法(ICP-OES 法)を用いた。報告された分析値の Median は 753.6 mg/kg, *NIQR* は 34.1 mg/kg, 平均値は 739.6 mg/kg であった。47 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、すべての試験室がフレイム原子吸光法であった。

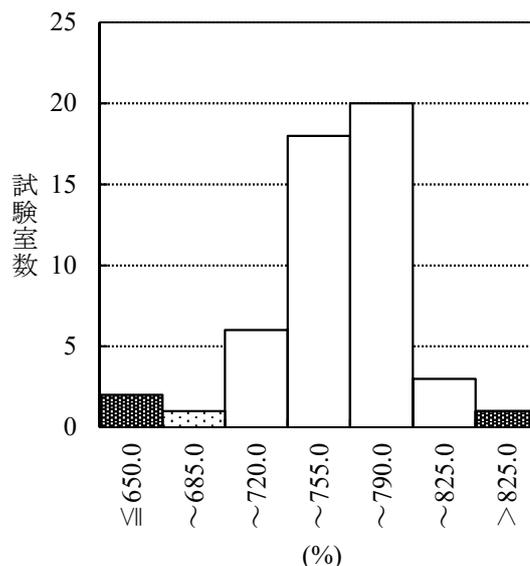


図3-14 堆肥中の亜鉛全量

□満足 □疑わしい ■不満足

5) 分析法の比較

8 試験室以上が採用した分析法ごとの $|t| \geq 3$ の分析値を除外後における Median, Median の信頼区間等について表 8 に示す。アンモニア性窒素の直接蒸留法と塩酸抽出液-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の脱色の有無、水溶性ほう素の試料溶液の着色による吸光度の補正の有無、ひ素の水素化物発生原子吸光法とジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法、窒素全量のケルダール法と燃焼法のそれぞれの分析値において平均値の差による検定(*t*-検定)を行ったところ、**3.4)**に記載したとおり、有意水準 5%で有意差が認められた。有意差が認められた分析法ごとの 95%信頼区間を比較すると、アンモニア性窒素の塩酸抽出液-蒸留法の 95%信頼区間は 9.92 ~ 10.02%に対し、直接蒸留法の 95%信頼区間は 9.74 ~ 9.84%となり、95%信頼区間に重なりが認められなかった。有意差が認められた水溶性りん酸、水溶性ほう素及びひ素においても同様の結果であった。また、分析法ごとの RSD_{rob} は水溶性りん酸の脱色操作や水溶性ほう素の補正等、肥料等試験法で推奨している方法で行ったほうが小さいことから、分析結果のバラツキは小さかった。

表8 各分析方法の統計解析結果(|z|≧3(不満足)を除く)

肥料の種類及び 分析成分	分析方法	参加試験 室数	分析方法採用 試験室数内訳	Mean	Median	Medianの 95%信頼区間		NIQR	RSD _{rob} ^{b)} (%)
						Mean	Median		
化成肥料									
アンモニウム性窒素	塩酸(1+23)で抽出し、蒸留 直接蒸留法	119	26 25	9.94	9.97	9.92	10.02	0.13	1.3
	バナドモリブデン酸アンモニウム法(脱色あり)		80 78	9.82	9.79	9.74	9.84	0.24	2.4
可溶性りん酸	バナドモリブデン酸アンモニウム法(脱色なし)	88	16 14	8.76	8.82	8.71	8.93	0.21	2.4
	バナドモリブデン酸アンモニウム法(脱色あり)		70 67	8.96	8.84	8.73	8.95	0.43	4.9
水溶性りん酸	バナドモリブデン酸アンモニウム法(脱色あり)	119	26 23	6.80	6.74	6.69	6.79	0.11	1.6
	バナドモリブデン酸アンモニウム法(脱色なし)		90 75	6.95	6.89	6.84	6.94	0.23	3.3
水溶性加里	フレーム原子吸光法	118	91 82	8.18	8.16	8.12	8.20	0.17	2.1
	フレーム光度法		22 20	8.14	8.15	8.11	8.19	0.09	1.1
可溶性マンガן	フレーム原子吸光法	104	91 83	0.559	0.561	0.55	0.57	0.03	5.0
	ICP-OES法		11 11	0.554	0.549	0.54	0.56	0.02	2.9
水溶性ほう素	アズメチンH法(補正あり)	97	27 26	0.483	0.485	0.481	0.489	0.01	2.2
	アズメチンH法(補正なし)		56 54	0.502	0.503	0.497	0.508	0.02	4.0
ひ素	ICP-OES法	36	13 9	0.499	0.502	0.492	0.512	0.01	3.0
	水素化物発生原子吸光法		17 14	6.11	6.16	5.99	6.32	0.31	5.1
堆肥	ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光度法		13 12	5.67	5.76	5.63	5.89	0.23	4.0
水分	乾燥器による乾燥減量法	86	73 68	12.39	12.41	12.36	12.45	0.20	1.6
	水分計による乾燥減量法		13 12	12.54	12.65	12.49	12.80	0.27	2.2
窒素全量	ケルダール法	87	63 62	4.36	4.37	4.35	4.38	0.08	1.8
	燃焼法		23 20	4.42	4.41	4.37	4.44	0.07	1.6
りん酸全量	バナドモリブデン酸アンモニウム法	88	87 78	5.63	5.64	5.62	5.66	0.07	1.3
	フレーム原子吸光法		67 60	5.50	5.52	5.47	5.57	0.19	3.5
加里全量	フレーム光度法	84	14 14	5.50	5.49	5.43	5.54	0.10	1.8
	ニクロム酸酸化法	39	14 9	31.83	32.30	31.57	33.03	1.09	3.4
有機炭素	燃焼法		24 23	32.26	32.17	31.87	32.47	0.71	2.2
	フレーム原子吸光法	65	60 55	5.82	5.82	5.77	5.87	0.18	3.1
亜鉛全量	フレーム原子吸光法	52	48 45	754.1	753.2	743.4	763.0	32.8	4.4

a) ひ素及び亜鉛はmg/kg, それら以外は質量分率%を示す

b) RSD_{rob}はNIQR/メダイアンを%表示したもの(ロバスト法による相対標準偏差)

6) 肥料等試験法に係るアンケート調査

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

〈アンケート概要〉

(1) 改良要望のあった分析操作

- 可溶性りん酸等の活性炭を用いた脱色操作の改良
- ほう素のアゾメチン H 法について、発色時間は 2 時間で十分かどうかの検討
- 尿素性窒素のウレアーゼ法について、肥料分析法に掲載されていたリン酸塩緩衝液で抽出する方法の追加
- 加里全量等の抽出方法である「灰化-塩酸煮沸」と「灰化-王水分解」について、灰化時間や温度を統一してほしい
- 可溶性りん酸の抽出操作の短縮・簡易化
- 亜鉛やカルシウム全量の灰化処理の省略または時間短縮
- アンモニア性窒素について、塩酸で抽出するのではなく、分析試料を蒸留フラスコに秤量してから塩酸で懸濁させて蒸留する方法への改良
- 水溶性りん酸単体で分析する際の発色試薬溶液も、く溶性りん酸や可溶性りん酸と同様に b 試薬液を使用できるようにしてほしい
- マグネチックスターラーでの抽出方法をすべての分析法で使用できるようにしてほしい
- 水銀について、硝酸-過塩素酸での抽出方法では原料によって抽出されないため、他の前処理方法も追加してほしい
- ビウレット性窒素の HPLC 法について、有機物等の妨害物質の除去方法

(2) 追加要望のあった分析法

水溶性石灰の分析法、水溶性モリブデンの分析法を固形肥料に適用拡大、ICP-OES 法を用いたカドミウム、ニッケル、クロム、鉛等の重金属の分析方法を汚泥肥料以外に適用拡大、可溶性硫黄分析法について、イオンクロマトグラフを用いた分析法以外の分析法の追加、く溶性の鉄・銅・亜鉛およびモリブデンの分析法の追加、ICP-OES 法以外のチタンの分析法の追加、石灰全量、苦土全量の ICP-OES 法の追加、鉄全量、マンガン全量の分析法、また肥料分析法に掲載されていた硝酸塩類を適用範囲とした紫外部吸光光度法の追加など

(3) 肥料等試験法の記載内容に関する要望

- 可溶性りん酸のペーテルマンくえん酸塩溶液の詳細な調製方法
- ビウレット性窒素の HPLC 法について、有機物を含む原料による妨害物質に関する注意喚起
- ほう素の試料溶液の着色による吸光度の補正方法について、検量線の作成方法がわかりにくい
- マグネシウムの原子吸光法で感度の低い波長 202.5 nm を使用した場合の留意点

(4) その他の肥料等試験法に関する要望

- 法改正により様々な肥料を混合できるようになったため、有機物の含有により分析法を区別する

のではなく、原料割合等に応じて分析法の採用に柔軟性を持たせてほしい

- 可溶性りん酸の分析法で不溶解物と残留物の文言が混在しているので修正してほしい
- 肥料等試験法の改正点がわかりにくい

4. まとめ

2023年度肥料の共通試料を用いた分析は、化成肥料7成分に128試験室、堆肥7成分に92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74%~94%、「不満足 ($|z| \geq 3$)」と評価された試験室の割合は4%~18%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、アンモニア性窒素の直接蒸留法と塩酸抽出液-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の脱色の有無、水溶性ほう素の試料溶液の着色による吸光度の補正の有無、ひ素の水素化物発生原子吸光法とジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法、窒素全量のケルダール法と燃焼法のそれぞれの分析値において有意水準5%で有意差が認められた。それ以外の成分においては2方法間で有意水準5%で有意差は認められなかった。

今年度は初めて堆肥を共同試験用試料とし、有機炭素や石灰全量、亜鉛全量を分析項目に追加した。法改正によりさまざまな肥料を混合できるようになったことから、今後もこのような共同試験を活用し、要望を的確に取り入れていくことが必要であると考えられた。

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

謝 辞

この共同試験を実施するにあたり、エムシー・ファーティコム株式会社神島工場には試料の準備、調製及び均質性確認等で多大なご協力を賜りました。関係者各位に深く謝意を表します。

文 献

- 1) ISO/IEC 17025 (2017): “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories” (JIS Q 17025 :2018, 「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」)
- 2) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料認証標準物質の配布申請手続き
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub6.html>>
- 3) ISO/IEC 17043 (2010): “Conformity assessment – General requirements for proficiency testing” (JIS Q 17043 : 2011, 「適合性評価 – 技能試験に対する一般要求事項」)
- 4) Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemical Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78** (1), 145~196 (2006)
- 5) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法 (2022)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/bunseki/sub9_shiken2022.html>

-
- 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 5 年 10 月 1 日, 農林水産省告示第 1053 号(2023)

Proficiency Test in Fiscal Year 2023

OSHIMA Mayu¹, SHIRASAWA Yuko², TAMURA Chiaki³, AMANO Tadao⁴,
MASUI Ryota⁵, TANAKA Yudai⁶, AKIMOTO Satono¹ and SHIRAI Yuji⁷

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

² FAMIC, Sapporo Regional Center

³ FAMIC, Sendai Regional Center

⁴ FAMIC, Nagoya Regional Center

⁵ FAMIC, Kobe Regional Center

⁶ FAMIC, Fukuoka Regional Center

⁷ Japan Fertilizer and Feed Inspection Association

A proficiency testing of analytical laboratories was conducted in fiscal year 2023, using compound fertilizer and compost based on ISO/IEC 17043, “Conformity assessment—General requirements for proficiency testing”.

Ammonium nitrogen (A-N), citric acid-soluble phosphorus (S-P₂O₅), water-soluble phosphorus (W-P₂O₅), water-soluble potassium (W-K₂O), citric acid-soluble manganese (C-MnO), water-soluble boron (W-B₂O₃) and arsenic (As) were analyzed using a compound fertilizer sample. Moisture (Mois), total nitrogen (T-N), total phosphoric acid (T-P₂O₅), total potassium (T-K₂O), organic carbon (O-C), total lime (T-CaO) and total zinc (T-Zn) were analyzed using compost sample.

Two homogenized samples were sent to the participants. From the 128 participants which received a compound fertilizer sample, 36-119 results were returned for each analytical component. From the 92 participants which received a compost sample, 39-88 results were returned for each analytical component.

Statistical analysis of results was conducted according to the harmonized protocol for proficiency testing, revised cooperatively by the international standardizing organizations IUPAC, ISO, and AOAC International (2006). The ratios of the number of z scores between -2 and +2 to that of all scores were 74 %-94 % and the results from the satisfactory participants were almost normally distributed.

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

(Research Report of Fertilizer, **17**, 125-147, 2024)

9 2023 年度 肥料認証標準物質の開発

— 高度化成肥料 FAMIC-A-17, 普通化成肥料 FAMIC-B-14,
汚泥発酵肥料 FAMIC-C-18-2, 汚泥発酵肥料 FAMIC-C-21 の長期安定性評価 —

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

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

1. はじめに

安全な肥料の流通を確保するために, FAMIC は肥料の品質の確保等に関する法律第 30 条の 2¹⁾に基づき立入検査を行っている. 立入検査において収去した肥料の分析結果については, 品質管理による信頼性の保証への取り組みを通じて, 結果の妥当性を確保することが求められている. 近年国際的に, 試験所に信頼性の高い試験結果を生み出す能力が求められる中, 肥料生産事業場の品質管理室, 生産事業場から分析依頼を受けた民間分析機関, 肥料検査機関等の試験所においても ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)²⁾の要求事項を参考にした分析結果の妥当性の確保が重要視されており, その具体的手順の一つとして「標準物質又は品質管理用物質の使用」があげられている.

そのような情勢の中, FAMIC では試験所における肥料の分析に関する品質保証への取り組みに貢献するため, 肥料認証標準物質 A (高度化成肥料 FAMIC-A-17), 同 B (普通化成肥料 FAMIC-B-14) 及び同 C (汚泥発酵肥料 FAMIC-C-18-2, FAMIC-C-21) (以下, それぞれ FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-18-2, FAMIC-C-21 という.) を調製^{3~7)}, 配付しており (表 1), これらの調製については国際的に必要とされる事項を満たすために ISO 17034 (JIS Q 17034)⁸⁾の「7 技術及び生産に関する要求事項」を参考に調製することとし, ISO Guide 35 (JIS Q 0035)⁹⁾を参考に解析を行った上で ISO Guide 31 (JIS Q 0031)¹⁰⁾を参考に認証書及びラベルを作成しているところである.

これら認証標準物質における成分の変動を把握するために認証値設定時からの安定性をモニタリングしている. 2023 年度は, FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-18-2 及び FAMIC-C-21 の在庫試料を用い, 認証成分について, 長期の安定性のモニタリングを実施したので, その概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 安定性のモニタリング

(1) 計画

ISO Guide 35 (JIS Q 0035) では, 認証標準物質の保管期間中, モニタリングを実施して安定性を確認することが望まれている. 安定性の検討については, 有効期限の終了時点でのデータを提供する同時期測定型安定性試験及び保存期間中にデータが得られる従来型安定性試験の二つの基本的実験方法がある. 同時に調製した認証標準物質の保存期間における認証成分の経時的なデータが必要なことから, 後者の方法を長期安定性

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター神戸センター

² 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

のモニタリングの方法として選択した。この従来型安定性試験を実施するため、次の a)～f)を FAMILC 神戸センターで計画した。

- a) 分析用試料・・・FAMILC-A-17, FAMILC-B-14, FAMILC-C-18-2 及び FAMILC-C-21 の認証書の【保存に関する注意事項】に記載された、常温(20 °C±10 °C)、直射日光及び高温多湿を避けて保存された在庫から、それぞれボトルに付された番号と乱数表を使ってランダムに 1 本を抜き取った試料。
- b) 試験成分・・・認証されたすべての成分(表 1)。
- c) 分析方法・・・認証値設定の共同試験で使用された肥料等試験法¹¹⁾(表 2)。
- d) モニタリング実施時期等・・・モニタリング実施時期及び認証値設定後の経過月数については表 3 に示した。認証値設定時の共同試験での神戸センターの分析結果を 1 回目(0 ヶ月経過)とした。これまでのモニタリングの実施回数として、FAMILC-A-17 は 13 回目、FAMILC-B-14 は 19 回目、FAMILC-C-18-2 は 10 回目、FAMILC-C-21 は 5 回目まで実施した。なお、FAMILC-C-21 における窒素全量(燃焼法)については、共同試験時に神戸センターで分析していないため、1 回目の分析結果は認証値を使用した。
- e) 試験室・・・FAMILC 神戸センター。
- f) 安定性の評価・・・表 1 に示した認証成分について認証値設定時(0 ヶ月経過)から、定期的な経過月数ごとに 2 点併行で分析を行い、その平均値の推移について ISO Guide 35 (JIS Q 0035) 附属書 B.3 を参考に解析した。

表 1 肥料認証標準物質の概要

名称	種類	原料組成	認証成分	有効期限
FAMILC-A-17	高度化成肥料	りん酸アンモニア, 硫酸アンモニア, 尿素, 塩化加里, 軽焼マグネシア, ほう酸塩肥料, 熔成微量要素複合肥料	窒素全量, アンモニア性窒素, く溶性りん酸, く溶性加里, く溶性苦土, く溶性マンガン, く溶性ほう素, 水溶性ほう素, 尿素性窒素(全9成分)	2027年 6月末
FAMILC-B-14	普通化成肥料	硫酸アンモニア, 過りん酸石灰, 塩化加里	アンモニア性窒素, 可溶性りん酸, 水溶性りん酸, 水溶性加里, ひ素, カドミウム, ニッケル(全7成分)	2026年 6月末
FAMILC-C-18-2	汚泥発酵肥料	し尿汚泥	窒素全量, りん酸全量, 加里全量, 石灰全量, 有機炭素, 銅全量, 亜鉛全量, ひ素, カドミウム, ニッケル, クロム, 鉛 (全12成分)	2023年 6月末
FAMILC-C-21	汚泥発酵肥料	し尿汚泥, 工業汚泥, 下水汚泥及び動植物原料(食品残渣)	窒素全量(燃焼法), 窒素全量(ケルダール法), りん酸全量, 加里全量, 石灰全量, 有機炭素, 銅全量, 亜鉛全量, ひ素, カドミウム, 水銀, ニッケル, クロム, 鉛 (全14成分)	2026年 6月末

表2A FAMIC-A-17の認証成分及び分析法

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

a) 肥料等試験法の項目番号

表2B FAMIC-B-14の認証成分及び分析法

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

脚注は表2Aを参照

表2C FAMIC-C-18-2の認証成分及び分析法

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

脚注は表2Aを参照

表2D FAMIC-C-21の認証成分及び分析法

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

脚注は表2Aを参照

表3 モニタリング実施時期

標準物質名	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	6回目	7回目	8回目	9回目	10回目
FAMIC-A-17	2017年 7~9月	2018年 4~5月		2019年 4~5月	10~11月	2020年 6~7月	10~11月	2021年 5~6月	10~12月	2022年 5~9月
経過月	0ヶ月	9ヶ月	15ヶ月	21ヶ月	27ヶ月	35ヶ月	39ヶ月	46ヶ月	51ヶ月	58ヶ月
FAMIC-B-14	2014年 12~1月	2015年 4~5月		2016年 4~5月	10~11月	2017年 4~5月	10~11月	2018年 4~5月	10~11月	2019年 4~5月
経過月	0ヶ月	4ヶ月	10ヶ月	16ヶ月	22ヶ月	28ヶ月	34ヶ月	40ヶ月	46ヶ月	52ヶ月
FAMIC-C-18-2	2018年 11~12月	2019年 4~5月		2020年 6~7月	10~11月	2021年 5~6月	10~12月	2022年 5~9月	10~12月	2023年 5~9月
経過月	0ヶ月	5ヶ月	11ヶ月	19ヶ月	23ヶ月	30ヶ月	35ヶ月	42ヶ月	47ヶ月	54ヶ月
FAMIC-C-21	2021年 10~11月	2022年 5~9月		2023年 5~9月	10~12月	-	-	-	-	-
経過月	0ヶ月	7ヶ月	12ヶ月	19ヶ月	24ヶ月	-	-	-	-	-

FAMIC-C-18-2は既に販売終了のため、10回目を最終分析測定とした。

表3(続き)

標準物質名	11回目	12回目	13回目	14回目	15回目	16回目	17回目	18回目	19回目
FAMIC-A-17		2023年		-	-	-	-	-	-
	10~12月	5~9月	10~12月	-	-	-	-	-	-
経過月	63ヶ月	70ヶ月	75ヶ月	-	-	-	-	-	-
FAMIC-B-14		2020年		2021年		2022年		2023年	
	10~11月	6~7月	10~11月	5~6月	10~12月	5~9月	10~12月	5~9月	10~12月
経過月	58ヶ月	66ヶ月	70ヶ月	77ヶ月	82ヶ月	89ヶ月	94ヶ月	101ヶ月	106ヶ月
FAMIC-C-18-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
経過月	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FAMIC-C-21	-	-	-	-	-	-	-	-	-
経過月	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(2) モニタリングの実施

モニタリングの実施ごとに未開封の FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-18-2 及び FAMIC-C-21 各 1 瓶を用いて、認証成分ごとに 2 点併行分析を行った。

FAMIC-A-17 及び FAMIC-B-14 の分析値の桁数は、有害成分(As, Cd, Ni), <溶性マンガ(C-MnO), <溶性ほう素(C-B₂O₃) 及び水溶性ほう素(W-B₂O₃) は有効数字 3 桁, それ以外の認証成分は, 小数第 2 位までの表記とした。FAMIC-C-18-2 及び FAMIC-C-21 の分析値の桁数は, 銅全量(T-Cu) 及び亜鉛全量(T-Zn) は整数, それ以外の認証成分は有効数字 3 桁までの表記とした。また, 認証値と同様に水分補正しない濃度(有姿濃度)とした。

3. 結果

1) 安定性のモニタリング

(1) モニタリング結果

FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-18-2 及び FAMIC-C-21 の各認証成分の分析結果を表 4A~表 4D に示した。ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025) では、「7.7 結果の妥当性の確保」において標準物質又は品質管理用物質の使用が示されており, FAMIC では立入検査で収去した肥料を分析する際に, 肥料認証標準物質を用いて併行分析を行い, 認証値設定時の分析値より算出した「単一試験室内で取得される分析値のばらつきに推定される範囲」に基づき設定された警戒限界及び処置限界を用いて分析結果の品質管理を行っている。

FAMIC-A-17 のモニタリング開始から 75 ヶ月後, FAMIC-B-14 のモニタリング開始から 106 ヶ月後, FAMIC-C-18-2 のモニタリング開始から 54 ヶ月後, FAMIC-C-21 のモニタリング開始から 24 ヶ月後までに実施した各経過月数及び各認証成分の 2 点併行分析の分析値の平均値を図 1A~図 1D に示し, 更に警戒限界及び処置限界を描いた。

FAMIC-C-18-2 については, 54 ヶ月目の有機炭素の分析結果が警戒限界を超えていた。FAMIC では分析

結果の信頼性を確保するため「内部品質管理手順書」を定めており、測定値が2回連続して警戒限界を超えた場合には、その分析結果を不適合と判断して是正措置を行っている。そのため、今回の分析結果は有効であると判断した。さらに、**3. 2** 肥料認証標準物質の長期安定性評価で後述しているとおり、回帰直線の傾きの変動に基づき評価した結果(表 5-1)、傾きは有意とは認められなかった。

なお、警戒限界及び処置限界については、各肥料認証標準物質の認証書の【不確かさの算出】を参考に認証値設定の際の共同試験に参加した試験室数(n)並びに認証値(μ)、室内標準偏差(s_W)及び室間再現標準偏差(s_R)を用いて(a)式、(b)式及び(c)式により求めた。

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

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

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

n : 共同試験における参加試験室数

s_R : 共同試験で得られた室間再現標準偏差

s_W : 共同試験で得られた室内標準偏差

μ : 認証値

表4A FAMIC-A-17の安定性モニタリング結果

(質量分率 %)

経過月数	窒素全量 (T-N)			アンモニア性窒素 (A-N)			〈溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)			〈溶性加里 (C-K ₂ O)		
	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	
0	13.92	14.03	13.98	11.62	11.64	11.63	13.20	13.32	13.26	13.76	13.91	13.84
9	13.99	14.03	14.01	11.70	11.74	11.72	13.39	13.44	13.42	13.38	14.32	13.85
15	14.01	14.02	14.01	11.94	12.11	12.03	13.24	13.36	13.30	13.95	13.99	13.97
21	13.98	14.00	13.99	11.59	11.61	11.60	13.19	13.22	13.20	13.63	13.70	13.67
27	13.99	14.00	14.00	11.72	11.82	11.77	13.32	13.47	13.40	13.55	13.57	13.56
35	13.94	14.00	13.97	11.99	12.03	12.01	13.17	13.30	13.23	13.70	13.75	13.73
39	13.98	13.99	13.98	12.03	11.75	11.89	13.36	13.28	13.32	14.17	14.34	14.26
46	13.96	13.97	13.97	11.70	12.02	11.86	13.19	13.21	13.20	13.81	13.66	13.74
51	13.98	13.99	13.98	11.72	11.72	11.72	13.20	13.19	13.20	13.95	13.94	13.95
58	13.71	13.90	13.81	11.78	12.06	11.92	13.14	13.29	13.22	13.58	13.72	13.65
63	14.21	14.26	14.23	11.89	12.00	11.95	13.28	13.39	13.34	14.13	13.81	13.97
70	13.87	14.30	14.08	11.90	11.72	11.81	13.30	13.23	13.26	14.26	13.97	14.12
75	13.95	14.06	14.00	12.04	12.03	12.04	13.16	13.18	13.17	13.94	13.94	13.94

表4A (続き)

(質量分率%)

経過月数	く溶性苦土 (C-MgO)			く溶性マンガン (C-MnO)			く溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)			水溶性ほう素 (W-B ₂ O ₃)			尿素性窒素 (U-N)		
	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	
0	3.44	3.47	3.46	0.298	0.318	0.308	0.568	0.583	0.575	0.444	0.462	0.453	2.14	2.24	2.19
9	3.42	3.44	3.43	0.289	0.303	0.296	0.561	0.567	0.564	0.452	0.464	0.458	2.28	2.31	2.30
15	3.52	3.54	3.53	0.309	0.318	0.313	0.561	0.578	0.569	0.445	0.453	0.449	2.29	2.33	2.31
21	3.41	3.49	3.45	0.294	0.311	0.302	0.527	0.572	0.549	0.460	0.470	0.465	2.12	2.35	2.23
27	3.52	3.54	3.53	0.311	0.319	0.315	0.555	0.563	0.559	0.446	0.452	0.449	2.35	2.36	2.35
35	3.47	3.50	3.48	0.304	0.309	0.306	0.569	0.549	0.559	0.427	0.444	0.436	2.48	2.48	2.48
39	3.50	3.61	3.56	0.319	0.319	0.319	0.575	0.575	0.575	0.447	0.443	0.445	2.33	2.36	2.35
46	3.54	3.47	3.51	0.317	0.320	0.319	0.554	0.556	0.555	0.460	0.450	0.455	2.22	2.21	2.21
51	3.49	3.48	3.49	0.314	0.322	0.318	0.545	0.550	0.548	0.460	0.450	0.455	2.24	2.26	2.25
58	3.48	3.54	3.51	0.315	0.316	0.315	0.555	0.593	0.574	0.438	0.466	0.452	2.50	2.49	2.50
63	3.50	3.49	3.50	0.324	0.327	0.325	0.594	0.595	0.594	0.480	0.449	0.464	2.28	2.26	2.27
70	3.55	3.48	3.52	0.312	0.309	0.310	0.546	0.549	0.547	0.450	0.452	0.451	2.20	2.16	2.18
75	3.58	3.55	3.57	0.313	0.316	0.315	0.570	0.580	0.575	0.457	0.452	0.454	2.19	2.21	2.20

表4B FAMIC-B-14の安定性モニタリング結果

(質量分率%)

経過月数	アンモニア性窒素 (A-N)			可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)			水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)			水溶性加里 (W-K ₂ O)		
	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	
0	7.94	8.09	8.02	9.13	9.14	9.13	6.66	6.74	6.70	8.18	8.23	8.20
4	7.98	7.98	7.98	9.18	9.23	9.20	6.77	6.79	6.78	8.15	8.16	8.16
10	7.96	8.01	7.98	9.12	9.13	9.12	6.65	6.67	6.66	8.28	8.29	8.29
16	8.01	8.05	8.03	9.19	9.26	9.23	6.65	6.66	6.66	8.23	8.27	8.25
22	8.02	8.06	8.04	9.25	9.33	9.29	6.72	6.77	6.75	8.17	8.47	8.32
28	7.98	8.00	7.99	9.10	9.13	9.12	6.69	6.71	6.70	8.17	8.28	8.23
34	7.93	8.03	7.98	9.10	9.11	9.11	6.69	6.73	6.71	8.27	8.54	8.41
40	7.89	8.02	7.96	9.21	9.23	9.22	6.66	6.67	6.67	8.07	8.30	8.18
46	7.93	7.95	7.94	9.27	9.28	9.27	6.74	6.76	6.75	8.17	8.18	8.17
52	7.93	8.01	7.97	9.17	9.26	9.22	6.77	6.78	6.77	8.35	8.44	8.39
58	7.96	8.01	7.99	9.25	9.26	9.25	6.82	6.82	6.82	8.07	8.19	8.13
66	8.08	8.03	8.06	9.19	9.17	9.18	6.71	6.76	6.74	8.15	8.20	8.18
70	8.13	8.12	8.13	9.15	9.15	9.15	6.66	6.66	6.66	8.21	8.19	8.20
77	7.96	7.95	7.96	9.19	9.18	9.19	6.72	6.78	6.75	8.25	8.23	8.24
82	8.09	8.06	8.08	9.11	9.10	9.10	6.78	6.80	6.79	8.13	8.19	8.16
89	7.95	7.92	7.94	9.07	9.14	9.11	6.62	6.61	6.61	8.26	8.17	8.22
94	7.94	8.06	8.00	9.28	9.28	9.28	6.69	6.72	6.71	8.28	8.40	8.34
101	8.01	8.02	8.01	9.17	9.18	9.18	6.72	6.78	6.75	8.34	8.21	8.28
106	8.09	7.93	8.01	9.05	9.11	9.08	6.75	6.76	6.76	8.23	8.28	8.26

表4B (続き)

(mg/kg)

経過月数	砒素 (As)		カドミウム (Cd)		ニッケル (Ni)				
	測定値	平均値	測定値	平均値	測定値	平均値			
0	3.01	3.23	3.12	3.92	4.11	4.01	36.7	38.3	37.49
4	2.96	3.07	3.02	4.26	4.27	4.26	37.7	37.7	37.70
10	2.93	2.96	2.94	4.15	4.19	4.17	36.9	37.8	37.37
16	2.88	2.97	2.93	4.17	4.19	4.18	36.9	37.1	37.00
22	2.91	2.98	2.94	3.95	3.99	3.97	38.1	39.0	38.55
28	3.01	3.08	3.05	3.70	3.78	3.74	36.3	36.6	36.44
34	3.06	3.10	3.08	4.43	4.44	4.43	38.3	39.1	38.74
40	2.94	2.99	2.96	4.29	4.38	4.34	37.2	37.2	37.20
46	2.94	2.98	2.96	4.04	4.14	4.09	37.4	38.1	37.75
52	2.85	2.90	2.88	4.34	4.37	4.35	37.2	38.7	37.91
58	2.82	2.96	2.89	4.35	4.48	4.42	36.0	36.5	36.26
66	2.96	2.93	2.94	4.22	4.30	4.26	39.0	39.0	39.01
70	3.19	3.34	3.27	4.44	4.40	4.42	36.6	36.7	36.66
77	2.88	2.88	2.88	4.23	4.22	4.23	38.4	38.3	38.35
82	2.95	3.03	2.99	4.38	4.40	4.39	37.6	37.6	37.62
89	2.77	2.95	2.86	4.47	4.37	4.42	37.6	37.6	37.59
94	2.97	3.00	2.99	4.49	4.41	4.45	36.1	35.8	35.93
101	2.87	2.96	2.92	4.47	4.45	4.46	36.6	36.1	36.36
106	2.75	2.77	2.76	4.43	4.43	4.43	37.5	37.4	37.44

表4C FAMIC-C-18-2の安定性モニタリング結果

(質量分率%)

経過月数	窒素全量 (T-N)		りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)		加里全量 (T-K ₂ O)		石灰全量 (T-CaO)		有機炭素 (O-C)						
	測定値	平均値	測定値	平均値	測定値	平均値	測定値	平均値	測定値	平均値					
0	4.70	4.71	4.70	4.61	4.67	4.64	0.107	0.118	0.113	1.62	1.68	1.65	36.6	36.7	36.7
5	4.78	4.79	4.79	4.60	4.60	4.60	0.117	0.120	0.119	1.61	1.65	1.63	37.6	37.8	37.7
11	4.81	4.85	4.83	4.60	4.65	4.62	0.117	0.118	0.118	1.68	1.68	1.68	37.8	38.0	37.9
19	4.82	4.84	4.83	4.43	4.72	4.57	0.116	0.116	0.116	1.62	1.65	1.63	38.0	37.8	37.9
23	4.84	4.80	4.82	4.49	4.40	4.44	0.111	0.111	0.111	1.64	1.69	1.67	37.8	37.8	37.8
30	4.40	4.80	4.60	4.54	4.61	4.58	0.117	0.114	0.116	1.71	1.73	1.72	37.8	37.7	37.8
35	4.82	4.81	4.82	4.67	4.68	4.67	0.118	0.112	0.115	1.74	1.73	1.74	37.9	37.6	37.8
42	4.75	4.78	4.77	4.66	4.69	4.68	0.128	0.123	0.125	1.64	1.63	1.63	36.3	37.0	36.7
47	4.85	4.89	4.87	4.71	4.79	4.75	0.126	0.127	0.127	1.64	1.63	1.64	37.3	37.8	37.5
54	4.67	4.61	4.64	4.64	4.64	4.64	0.110	0.110	0.110	1.69	1.67	1.68	38.2	38.5	38.3

表4C (続き)

(mg/kg)

経過月数	銅全量 (T-Cu)		亜鉛全量 (T-Zn)		砒素 (As)		カドミウム (Cd)					
	全量	平均値	全量	平均値	全量	平均値	全量	平均値				
0	919	922	920	1547	1553	1550	12.0	13.7	12.8	1.80	1.93	1.87
5	911	913	912	1533	1537	1535	14.0	14.3	14.2	1.86	1.93	1.89
11	951	954	952	1547	1547	1547	13.3	13.9	13.6	1.81	1.83	1.82
19	874	882	878	1512	1516	1514	13.6	13.9	13.7	1.85	1.85	1.85
23	926	920	923	1561	1557	1559	14.7	13.7	14.2	1.88	1.82	1.85
30	869	904	887	1536	1534	1535	14.4	14.8	14.6	1.83	1.82	1.83
35	920	925	923	1579	1556	1568	14.0	14.0	14.0	1.82	1.81	1.82
42	905	902	903	1515	1514	1514	12.4	12.3	12.3	1.81	1.87	1.84
47	946	965	956	1582	1591	1587	14.0	14.3	14.1	1.87	1.89	1.88
54	956	953	954	1536	1538	1537	14.4	14.7	14.6	1.88	1.87	1.88

表4C (続き)

(mg/kg)

経過月数	ニッケル (Ni)		クロム (Cr)		鉛 (Pb)				
	全量	平均値	全量	平均値	全量	平均値			
0	24.2	26.2	25.2	42.4	46.5	44.5	23.0	24.8	23.9
5	24.8	25.6	25.2	49.3	51.3	50.3	24.8	25.3	25.1
11	24.9	25.4	25.1	44.0	44.2	44.1	24.3	24.8	24.5
19	25.2	25.4	25.3	43.9	44.4	44.2	23.3	23.2	23.3
23	24.7	25.2	24.9	43.7	46.0	44.8	26.4	27.1	26.8
30	28.8	23.7	26.3	45.3	40.8	43.1	24.7	23.3	24.0
35	24.4	24.1	24.2	44.9	43.1	44.0	25.7	25.1	25.4
42	24.9	26.3	25.6	40.0	43.1	41.5	26.6	26.6	26.6
47	22.1	23.0	22.5	43.3	43.6	43.5	26.3	25.6	25.9
54	24.1	24.2	24.2	42.2	50.8	46.5	24.9	24.6	24.8

表4D FAMIC-C-21の安定性モニタリング結果

(質量分率 %)

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

a) 共同試験時の分析を実施せず

経過月数	表4D (続き)						(質量分率 %)		
	加里全量 (T-K ₂ O)		平均値	石灰全量 (T-CaO)		平均値	有機炭素 (O-C)		平均値
0	0.52	0.49	0.50	4.21	4.24	4.23	27.20	26.93	27.1
7	0.52	0.52	0.52	4.17	4.14	4.15	27.57	26.61	27.1
12	0.53	0.52	0.52	4.12	4.18	4.15	27.73	27.43	27.6
19	0.51	0.51	0.51	4.29	4.33	4.31	27.31	26.94	27.1
24	0.51	0.51	0.51	4.36	4.32	4.34	27.45	26.89	27.2

経過月数	表4D (続き)						(mg/kg)					
	銅全量 (T-Cu)		平均値	亜鉛全量 (T-Zn)		平均値	砒素 (As)		平均値	カドミウム (Cd)		平均値
0	449	438	443	1360	1323	1342	8.19	7.95	8.07	1.91	1.90	1.91
7	443	439	441	1324	1315	1320	7.75	6.53	7.14	1.90	1.92	1.91
12	459	443	451	1333	1332	1333	8.64	8.37	8.50	1.92	2.00	1.96
19	462	454	458	1360	1350	1355	7.76	7.71	7.74	1.96	2.00	1.98
24	453	449	451	1382	1382	1382	8.21	7.43	7.82	1.96	1.97	1.97

経過月数	表4D (続き)						(mg/kg)					
	水銀 (Hg)		平均値	ニッケル (Ni)		平均値	クロム (Cr)		平均値	鉛 (Pb)		平均値
0	0.66	0.58	0.62	27	29	28	30	31	31	22	21	21
7	0.56	0.53	0.55	29	28	29	30	27	28	23	24	23
12	0.67	0.68	0.68	26	26	26	31	30	30	22	21	22
19	0.66	0.63	0.65	28	28	28	31	29	30	23	21	22
24	0.65	0.64	0.64	29	30	29	30	31	31	23	23	23

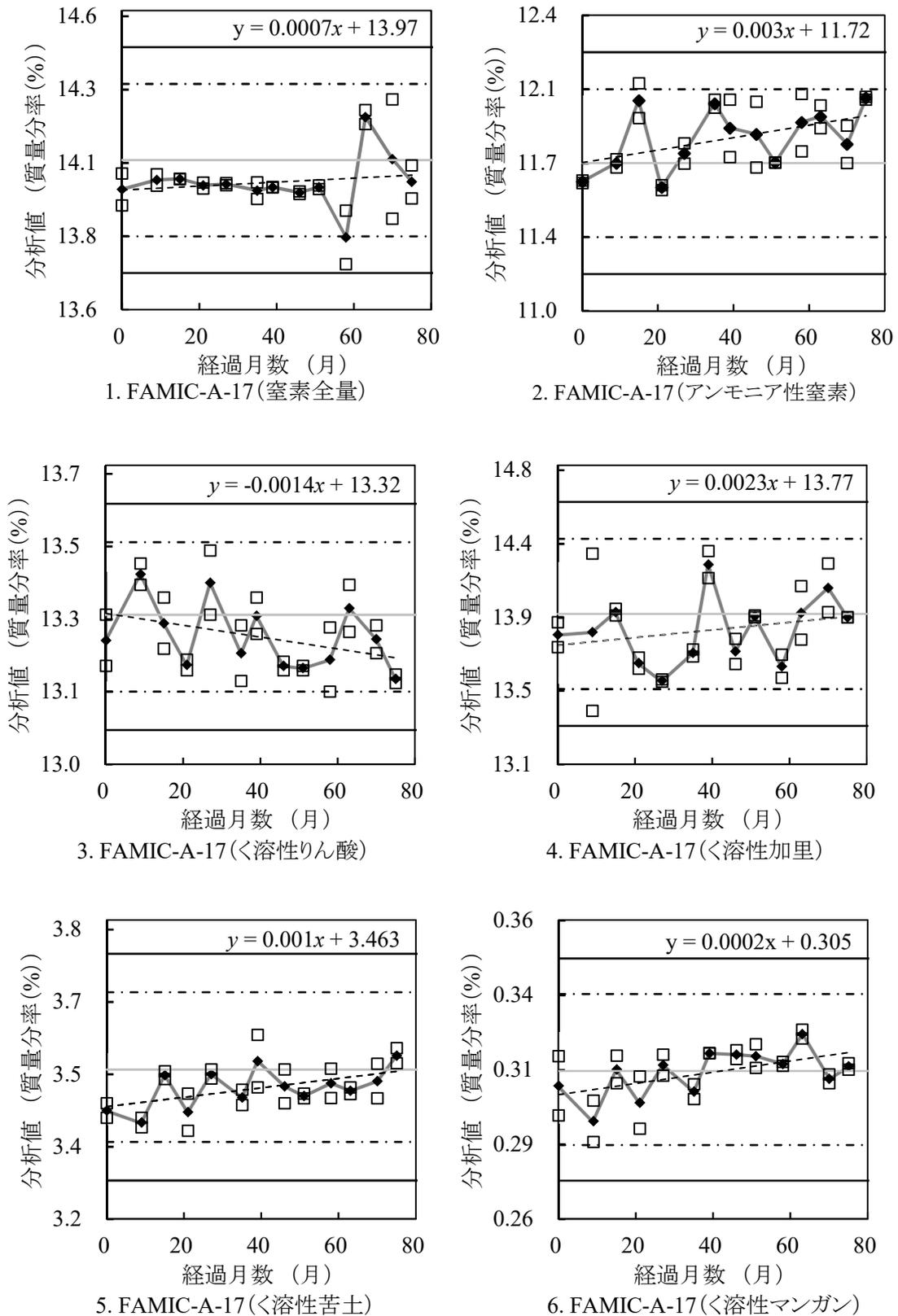


図 1A FOMIC-A-17 のモニタリング結果

◆: 平均値 □: 2点併行の分析値 破線: 回帰直線
 実線: 上下処置限界 一点鎖線: 上下警戒限界 灰色実線: 認証値

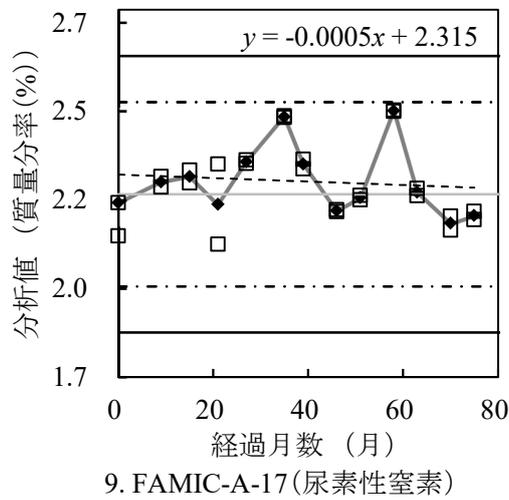
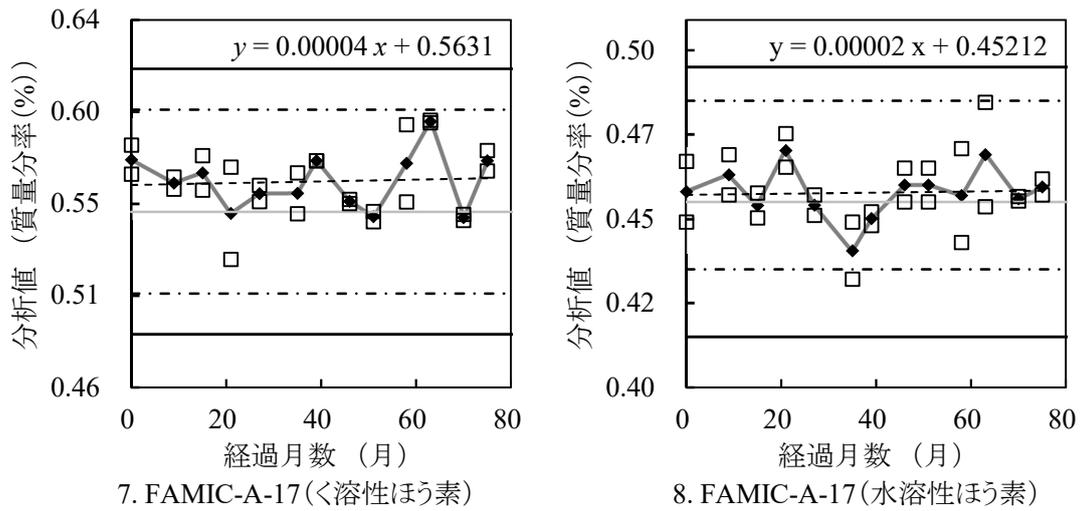


図 1A (続き)

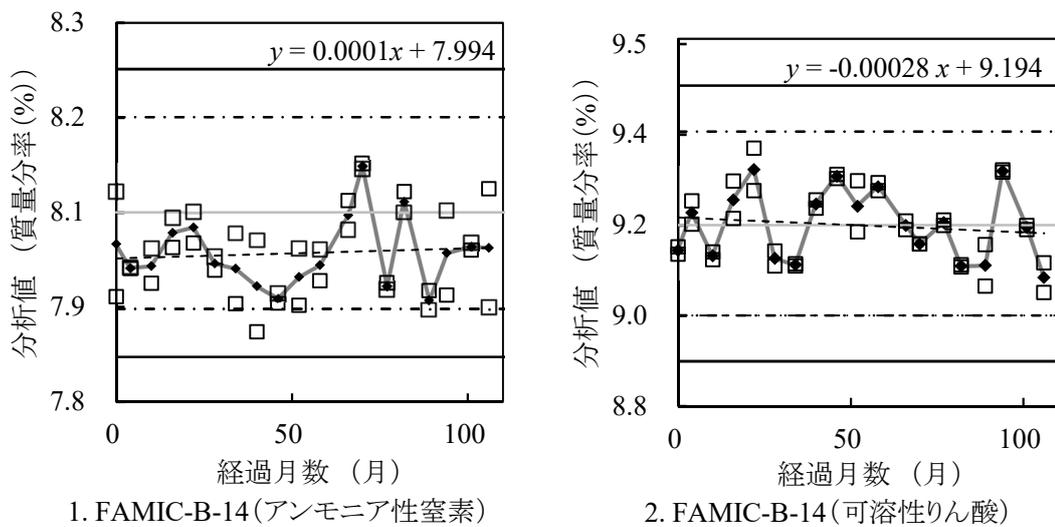
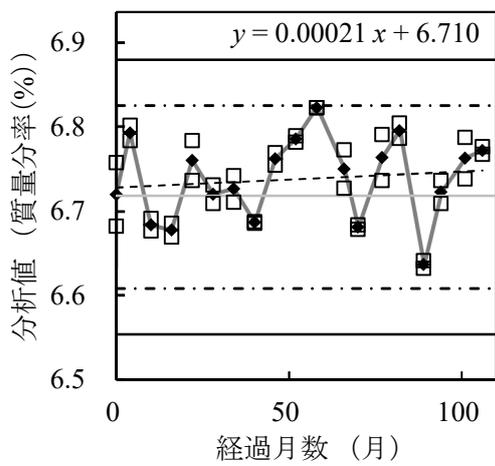
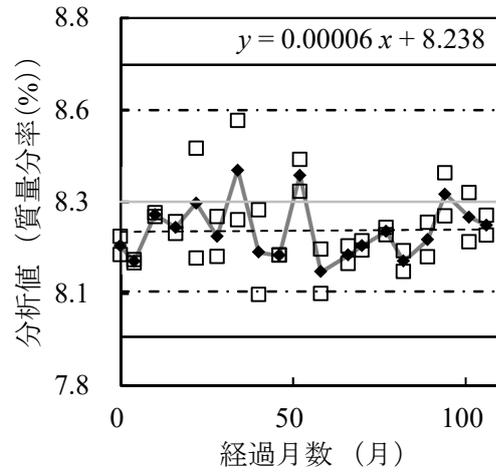


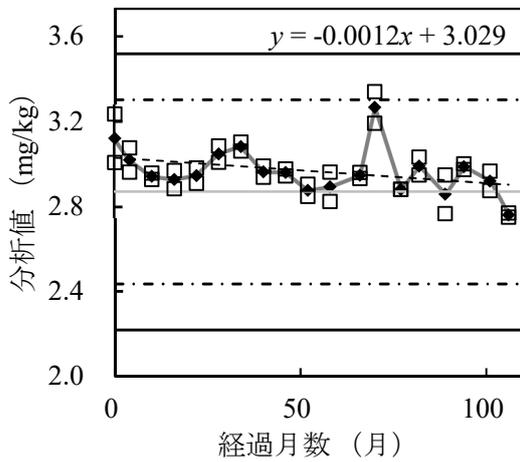
図 1B FOMIC-B-14 のモニタリング結果
(脚注は図 1A 参照)



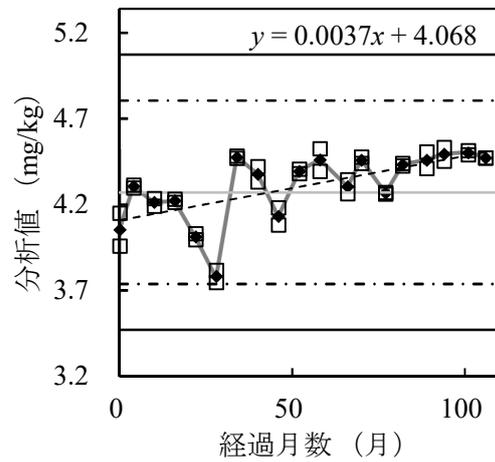
3. FAMIC-B-14(水溶性りん酸)



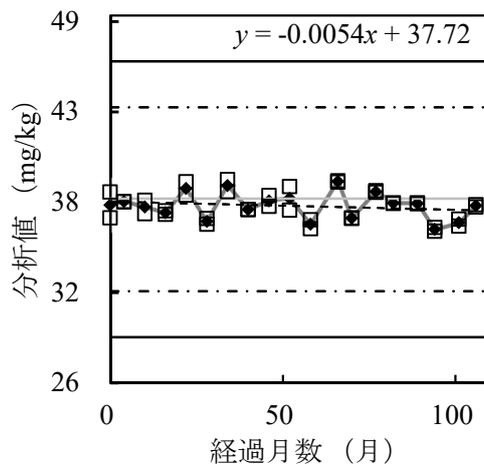
4. FAMIC-B-14(水溶性加里)



5. FAMIC-B-14(ひ素)

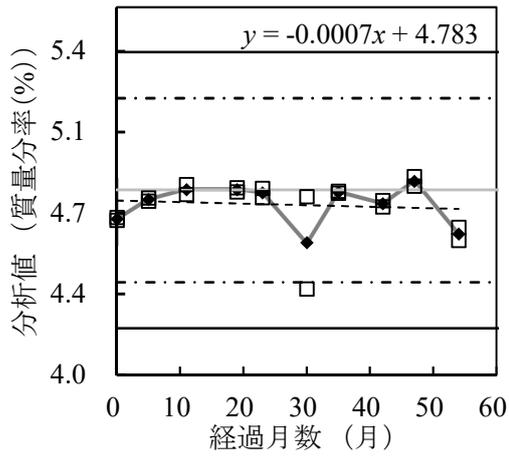


6. FAMIC-B-14(カドミウム)

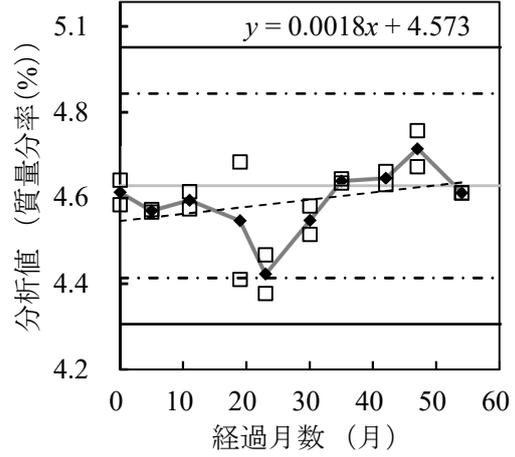


7. FAMIC-B-14(ニッケル)

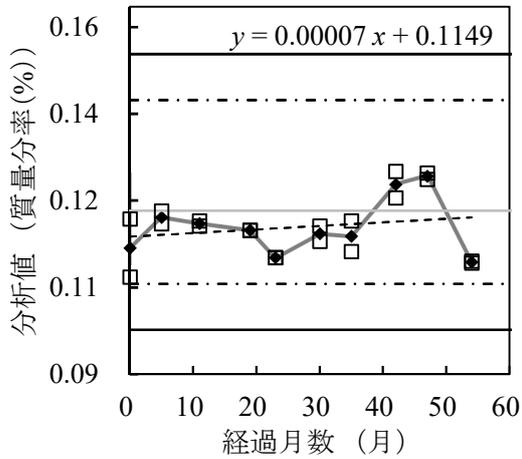
図 1B (続き)



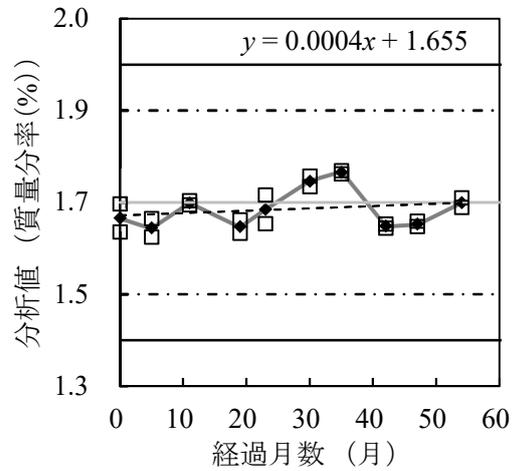
1. FOMIC-C-18-2(窒素全量)



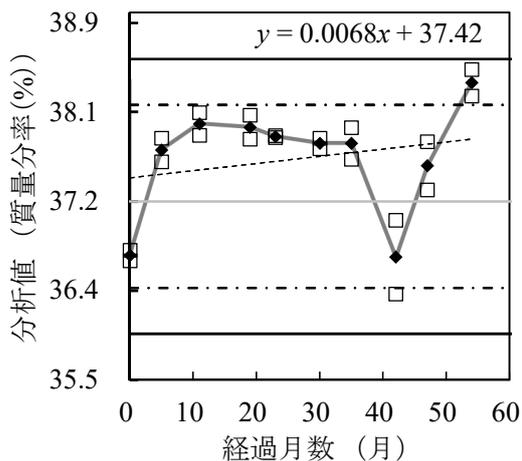
2. FOMIC-C-18-2(りん酸全量)



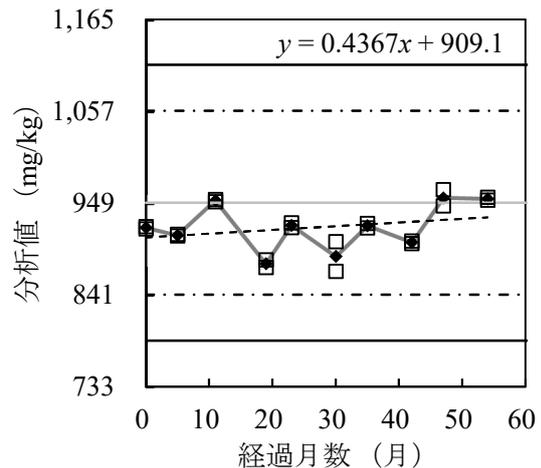
3. FOMIC-C-18-2(加里全量)



4. FOMIC-C-18-2(石灰全量)



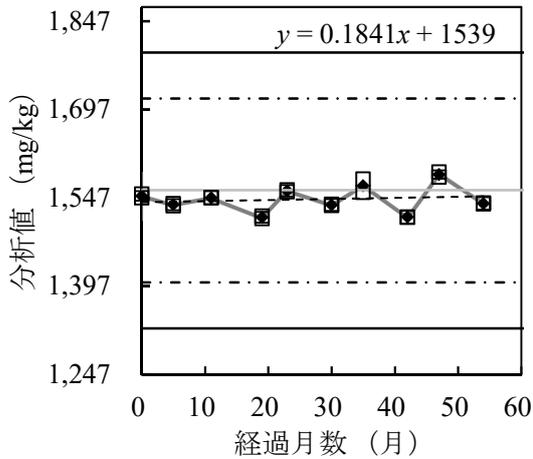
5. FOMIC-C-18-2(有機炭素)



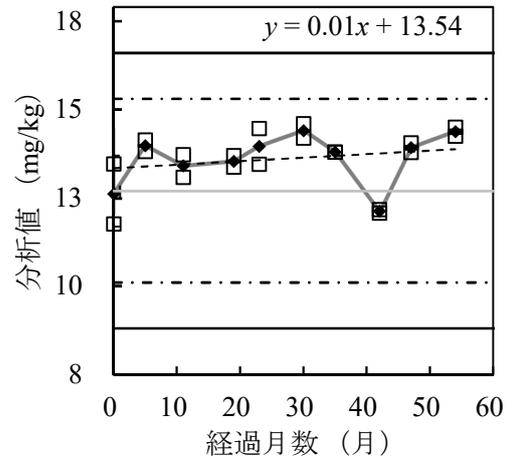
6. FOMIC-C-18-2(銅全量)

図 1C FOMIC-C-18-2 のモニタリング結果

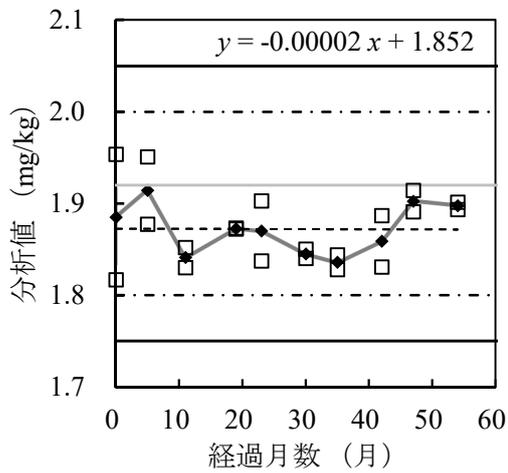
(脚注は図 1A 参照)



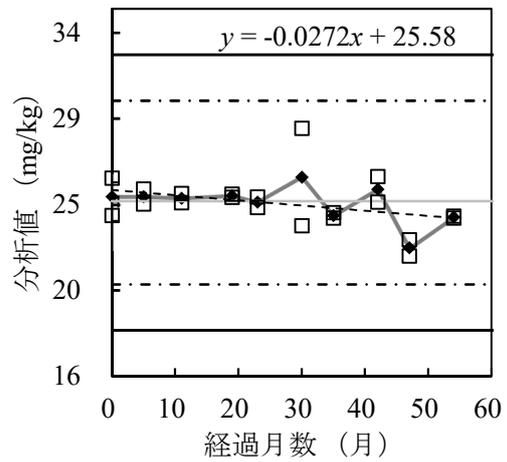
7. FAMIC-C-18-2(亜鉛全量)



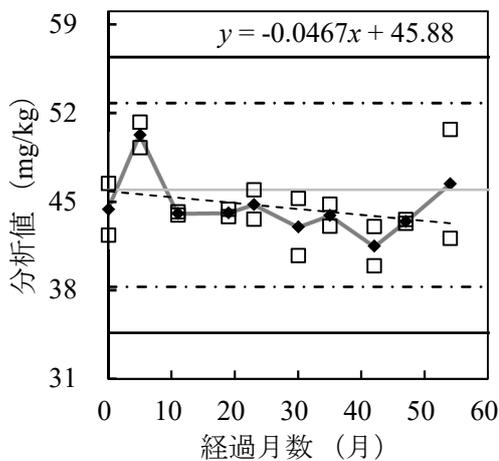
8. FAMIC-C-18-2(ひ素)



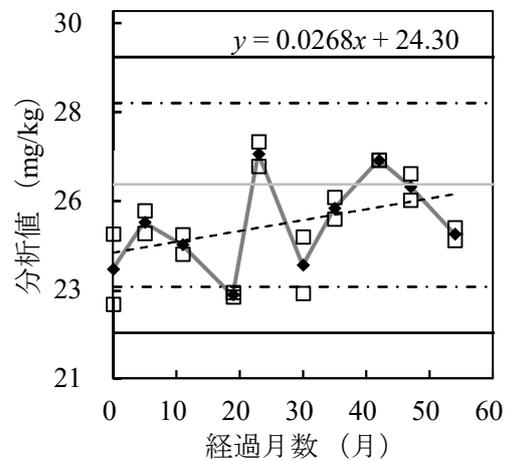
9. FAMIC-C-18-2(カドミウム)



10. FAMIC-C-18-2(ニッケル)

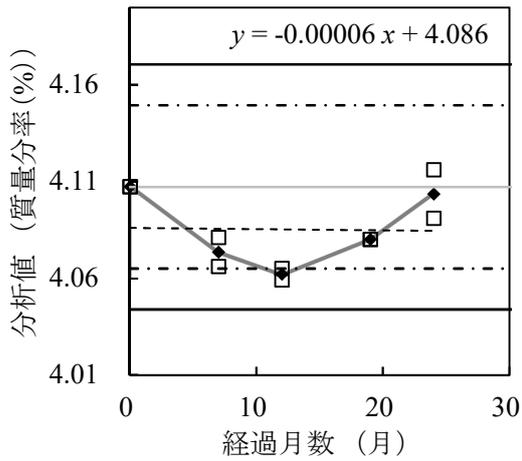


11. FAMIC-C-18-2(クロム)

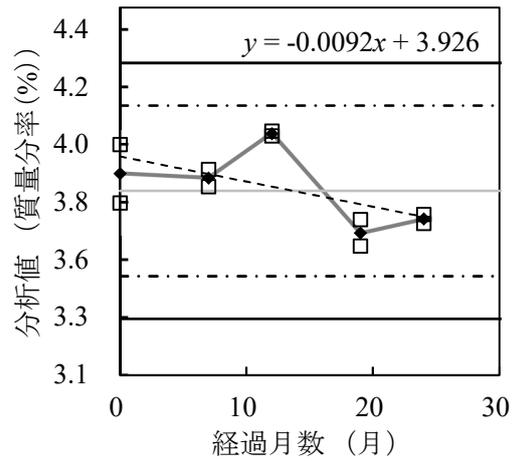


12. FAMIC-C-18-2(鉛)

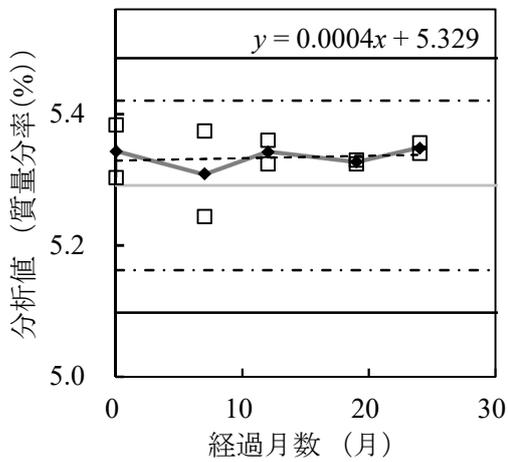
図 1C (続き)



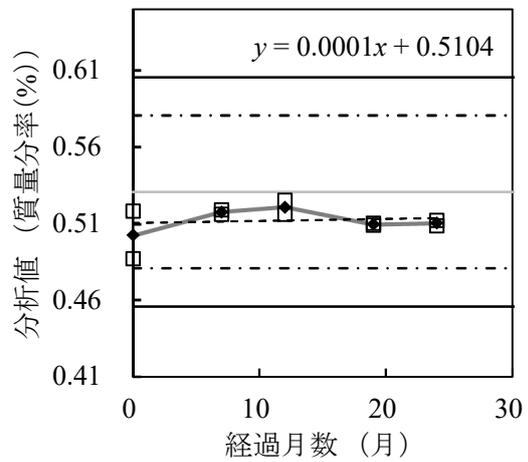
1. FAMIC-C-21 (窒素全量(燃烧法))



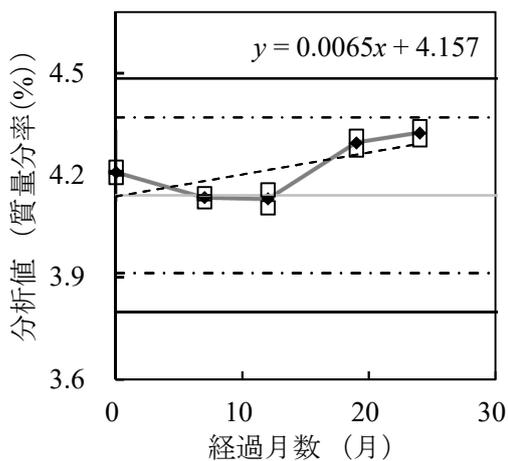
2. FAMIC-C-21 (窒素全量(ケルダール法))



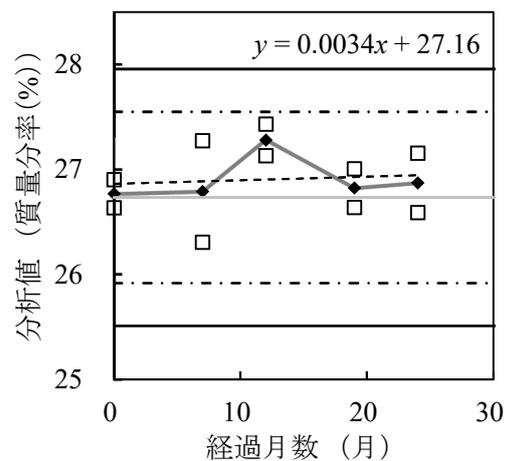
3. FAMIC-C-21 (りん酸全量)



4. FAMIC-C-21 (加里全量)

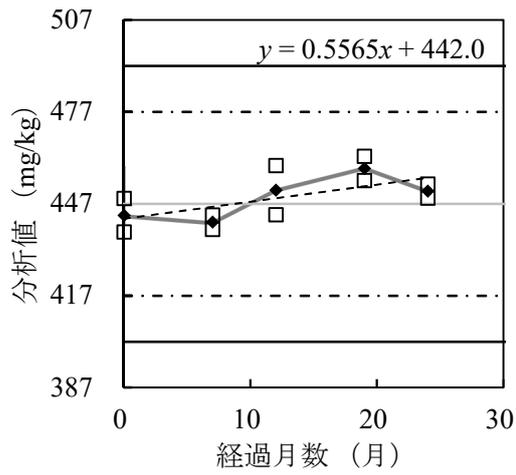


5. FAMIC-C-21 (石灰全量)

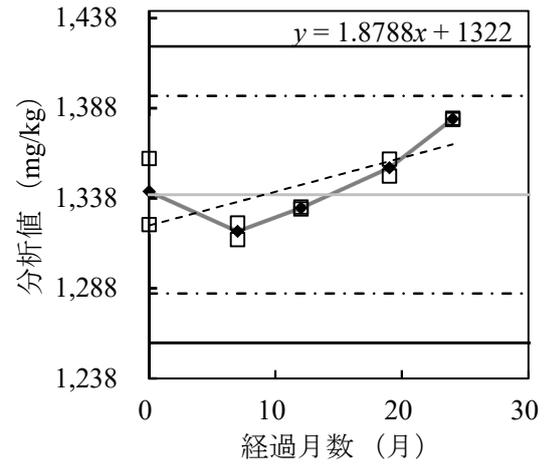


6. FAMIC-C-21 (有機炭素)

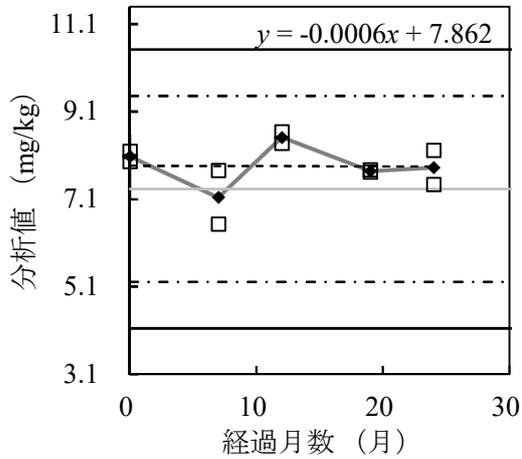
図 1D FAMIC-C-21 のモニタリング結果
(脚注は図 1A 参照)



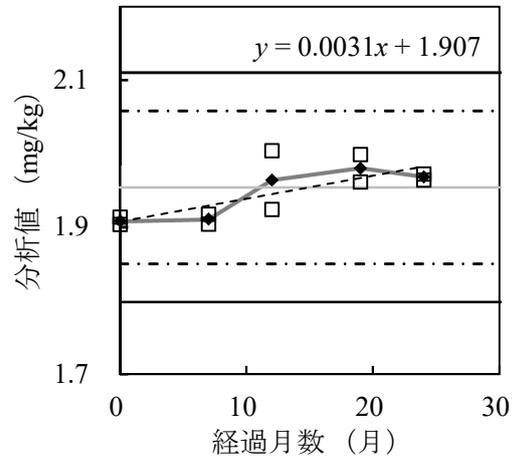
7. FOMIC-C-21 (銅全量)



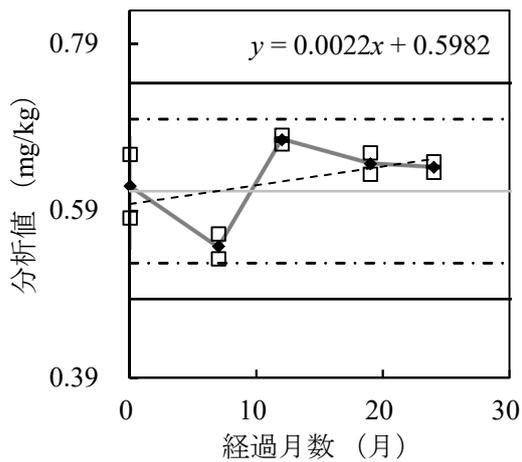
8. FOMIC-C-21 (亜鉛全量)



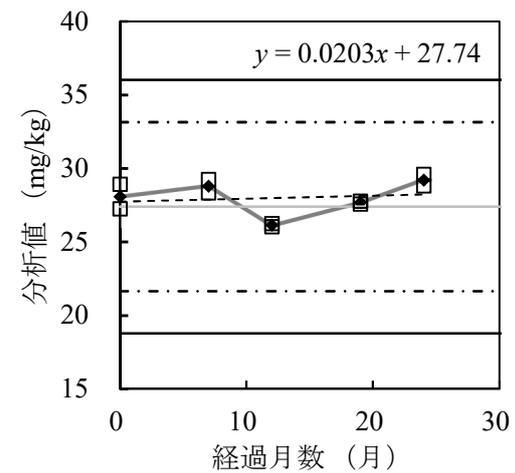
9. FOMIC-C-21 (ヒ素)



10. FOMIC-C-21 (カドミウム)



11. FOMIC-C-21 (水銀)



12. FOMIC-C-21 (ニッケル)

図 1D (続き)

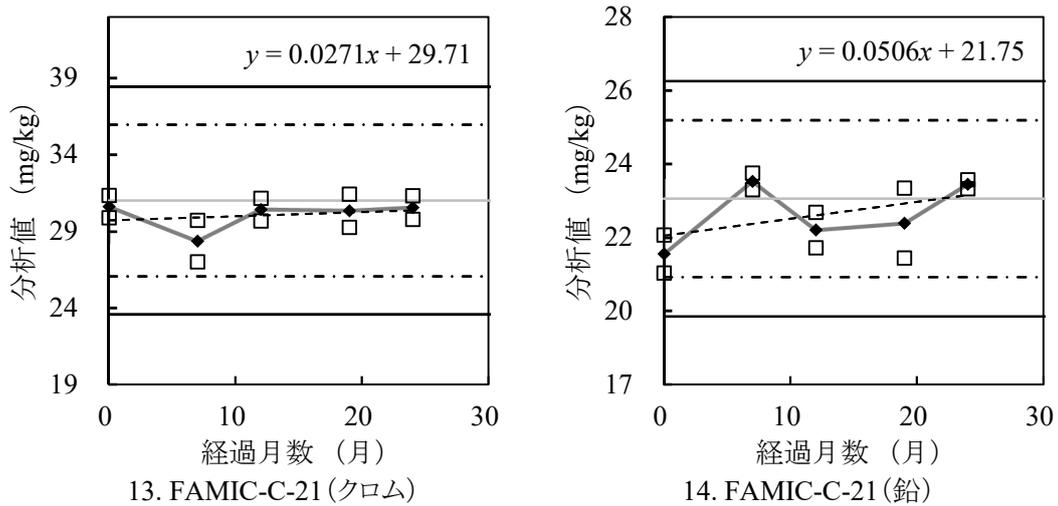


図 1D (続き)

2) 肥料認証標準物質の長期安定性評価

FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-18-2 及び FAMIC-C-21 の認証値設定時から現在までの経過月数、各回の分析値の平均値及び安定性の評価結果について濃度が% (質量分率) の成分を表 5-1 に、mg/kg のものを表 5-2 に示した。安定性の評価は、経過月数の平均値と各回の測定値の平均値を用いて ISO Guide 35 (JIS Q 0035) を参考に次の手順で行った。まず、(d) 式及び (e) 式より、経過月数及び分析値との回帰直線の傾き (b_1) 及び切片 (b_0) を求めた。次に、(f) 式及び (g) 式より、予測の標準誤差 (s) 及び回帰直線の傾きの標準誤差 (s_{b_1}) を求めた。回帰直線の傾きの標準誤差 (s_{b_1}) と t 値 ($t_{0.95, T-2}$) を乗じた値と傾きの絶対値 ($|b_1|$) を比較した。

その結果、FAMIC-A-17 (く溶性苦土及びく溶性マンガンを除く)、FAMIC-B-14 (カドミウムを除く)、FAMIC-C-18-2 の全ての認証成分において、 $|b_1| < s_{b_1} \times t_{0.95, T-2}$ となり、傾きは有意とは認められなかった。また、モニタリング分析の実施回数は 5 回と少ないが、FAMIC-C-21 についても同様の評価を実施したところ、いずれの認証成分も傾きは有意と認められなかった。

なお、FAMIC-A-17 のく溶性苦土及びく溶性マンガン並びに FAMIC-B-14 のカドミウムについては、傾きが有意であったが図 1A 5 .及び図 1A 6 .並びに図 1B 6 .において認証値周辺での変動であり、十分に警戒限界の範囲内であることから、次年度以降引き続き注視する。

これにより FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-18-2 及び FAMIC-C-21 の認証成分は、モニタリング実施開始時からそれぞれ 6 年 3 ヶ月、8 年 10 ヶ月、4 年 6 ヶ月間及び 2 年間安定であると判断した。なお、安定性が認められない場合には、新たに肥料認証標準物質を調整することとしている。

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

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

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

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

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

T : モニタリング実施回数

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

\bar{x} : x_i の平均値(月)

y_i : モニタリング実施日の測定値の平均値

\bar{y} : y_i の分析結果の総平均値

b_1 : 回帰直線の傾き

b_0 : 回帰直線の切片

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

\hat{y}_i : x_i に対する y_i の予測値

s_{b_1} : 回帰直線の傾きの標準誤差

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

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

認証成分	認証値 (%) ^{j)}	\bar{x} ^{b)} (mon.)	\bar{y} ^{c)} (%) ^{j)}	回帰分析結果			s_{b_1} ^{g)} ($\frac{\%}{\text{mon.}}$) ^{j)}	判定 基準 ^{h)} ($\frac{\%}{\text{mon.}}$) ^{j)}	判定 ⁱ⁾
				b_1 ^{d)} ($\frac{\%}{\text{mon.}}$) ^{j)}	b_0 ^{e)} (%) ^{j)}	s ^{f)} (%) ^{j)}			
(FAMIC-A-17)									
窒素全量 (T-N)	14.08	39.2	14.00	0.0007	13.97	0.095	0.0011	0.0025	○
アンモニア性窒素 (A-N)	11.72	39.2	11.84	0.0030	11.723	0.133	0.0016	0.0035	○
く溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)	13.32	39.2	13.27	-0.0014	13.323	0.074	0.0009	0.0020	○
く溶性加里 (C-K ₂ O)	13.96	39.2	13.86	0.0023	13.773	0.198	0.0024	0.0053	○
く溶性苦土 (C-MgO)	3.54	39.2	3.501	0.0010	3.463	0.035	0.0004	0.0009	×
く溶性マンガン (C-MnO)	0.313	39.2	0.312	0.0002	0.305	0.007	0.00008	0.00018	×
く溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)	0.55	39.2	0.565	0.00004	0.563	0.014	0.0002	0.0004	○
水溶性ほう素 (W-B ₂ O ₃)	0.45	39.2	0.453	0.00002	0.452	0.008	0.0001	0.0002	○
尿素性窒素 (U-N)	2.26	39.2	2.296	-0.0005	2.316	0.104	0.0012	0.0027	○
(FAMIC-B-14)									
アンモニア性窒素 (A-N)	8.06	52.4	8.00	0.0001	7.99	0.05	0.0003	0.0007	○
可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)	9.18	52.4	9.18	-0.00028	9.19	0.07	0.0005	0.0010	○
水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)	6.70	52.4	6.72	0.00021	6.71	0.06	0.0004	0.0008	○
水溶性加里 (W-K ₂ O)	8.32	52.4	8.24	0.00006	8.24	0.08	0.0006	0.0012	○
(FAMIC-C-18-2)									
窒素全量 (T-N)	4.83	26.6	4.77	-0.0007	4.78	0.09	0.0017	0.0040	○
りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)	4.66	26.6	4.62	0.0018	4.57	0.08	0.0015	0.0034	○
加里全量 (T-K ₂ O)	0.12	26.6	0.12	0.0001	0.11	0.006	0.0001	0.0002	○
石灰全量 (T-CaO)	1.68	26.6	1.67	0.0004	1.66	0.04	0.0007	0.0016	○
有機炭素 (O-C)	37.2	26.6	37.61	0.0068	37.42	0.55	0.0101	0.0232	○
(FAMIC-C-21)									
窒素全量 (T-N) ^{ケルダール法}	3.8	12.4	3.81	-0.0092	3.93	0.13	0.0070	0.0222	○
窒素全量 (T-N) ^{燃焼法}	4.11	12.4	4.09	-0.0001	4.09	0.02	0.0012	0.0038	○
りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)	5.29	12.4	5.33	0.0004	5.33	0.02	0.0009	0.0030	○
加里全量 (T-K ₂ O)	0.53	12.4	0.51	0.0001	0.51	0.01	0.0004	0.0013	○
石灰全量 (T-CaO)	4.16	12.4	4.24	0.0065	4.16	0.07	0.0039	0.0125	○
有機炭素 (O-C)	27.0	12.4	27.21	0.0034	27.16	0.24	0.0128	0.0407	○

- a) FAMIC-A-17は調製後のモニタリング実施日から起算して75ヶ月後までモニタリング
 FAMIC-B-14は調製後のモニタリング実施日から起算して106ヶ月後までモニタリング
 FAMIC-C-18-2は調製後のモニタリング実施日から起算して54ヶ月後までモニタリング
 FAMIC-C-21は調製後のモニタリング実施日から起算して24ヶ月後までモニタリング
- b) 調製後初回のモニタリング実施日からモニタリング実施日までの経過時間の平均値(月)
- c) FAMIC-A-17の分析結果の総平均値(データ数 = モニタリング実施回数(11) × 併行分析数(2))
 FAMIC-B-14の分析結果の総平均値(データ数 = モニタリング実施回数(17) × 併行分析数(2))
 FAMIC-C-18-2の分析結果の総平均値(データ数 = モニタリング実施回数(10) × 併行分析数(2))
 FAMIC-C-21の分析結果の総平均値(データ数 = モニタリング実施回数(5) × 併行分析数(2))
- d) 回帰直線の傾き
- e) 回帰直線の切片
- f) 予測の標準誤差
- g) 回帰直線の傾きの標準誤差
- h) $s_{b_1} \times t_{0.95, T-2}$
- i) ○は次式に適合して傾きは有意とは認められず、安定と評価した成分
 $|b_1| < s_{b_1} \times t_{0.95, T-2}$
- j) 表中の%は質量分率

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

成分	認証値 (mg/kg)	\bar{x} ^{b)} (mon.)	\bar{y} ^{c)} (mg/kg)	回帰分析結果			s_{b_1} ^{g)} ($\frac{\text{mg/kg}}{\text{mon.}}$)	判定 基準 ^{h)} ($\frac{\text{mg/kg}}{\text{mon.}}$)	判定 ⁱ⁾
				b_1 ^{d)} ($\frac{\text{mg/kg}}{\text{mon.}}$)	b_0 ^{e)} (mg/kg)	s ^{f)} (mg/kg)			
(FAMIC-B-14)									
ひ素 (As)	2.87	52.4	2.97	-0.0012	3.03	0.11	0.0007	0.0015	○
カドミウム (Cd)	4.23	52.4	4.26	0.0037	4.07	0.16	0.0011	0.0023	×
ニッケル (Ni)	37.9	52.4	37.4	-0.0054	37.7	0.87	0.0060	0.0127	○
(FAMIC-C-18-2)									
銅全量 (T-Cu)	950	26.6	921	0.4367	909	27.84	0.5105	1.1772	○
亜鉛全量 (T-Zn)	1560	26.6	1544	0.1841	1540	23.78	0.4361	1.0055	○
ひ素 (As)	12.9	26.6	13.8	0.0100	13.5	0.75	0.0138	0.0319	○
カドミウム (Cd)	1.9	26.6	1.85	-0.00002	1.85	0.03	0.0005	0.0012	○
ニッケル (Ni)	25	26.6	24.9	-0.0272	25.6	0.94	0.0172	0.0398	○
クロム (Cr)	46	26.6	44.6	-0.0467	45.9	2.34	0.0429	0.0989	○
鉛 (Pb)	26	26.6	25.0	0.0268	24.3	1.12	0.0205	0.0474	○
(FAMIC-C-21)									
銅全量 (T-Cu)	447	12.4	449	0.5565	442	5.36	0.2822	0.8981	○
亜鉛全量 (T-Zn)	1340	12.4	1346	1.8788	1323	18.27	0.9614	3.0597	○
ひ素 (As)	7.3	12.4	7.9	-0.0006	7.9	0.58	0.0303	0.0963	○
カドミウム (Cd)	2.0	12.4	1.95	0.0031	1.91	0.02	0.0010	0.0032	○
水銀 (Hg)	0.61	12.4	0.63	0.0022	0.60	0.050	0.0026	0.0084	○
ニッケル (Ni)	27	12.4	28.0	0.0203	27.7	1.35	0.0711	0.2262	○
クロム (Cr)	31	12.4	30.0	0.0271	29.7	1.06	0.0558	0.1774	○
鉛 (Pb)	23	12.4	22.4	0.0506	21.8	0.92	0.0484	0.1541	○

脚注は表5-1を参照

4. まとめ

肥料認証標準物質 FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-18-2 及び FAMIC-C-21 のモニタリングによる長期安定性を確認した結果, 各肥料認証標準物質の各認証成分における分析結果の平均値は, FAMIC-C-18-2 の有機炭素を除いて, 認証値設定時の共同試験において得られた不確かさから算出された警戒限界(単一試験室で取得される分析値のばらつきに対し推定された範囲)内であった。また, 分析結果を ISO Guide 35 (JIS Q 0035) を参考に統計解析し, 回帰直線の傾きの変動に基づき評価した結果, FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-18-2 及び FAMIC-C-21 についてモニタリング実施開始時から, 各々6年3ヶ月間, 8年10ヶ月間, 4年6ヶ月間及び2年間の認証成分は FAMIC-A-17 のく溶性苦土及びく溶性マンガン及び FAMIC-B-14 のカドミウムを除いて安定性が確認された。なお, FAMIC-C-18-2 の 54 ヶ月目の有機炭素の分析結果は警戒限界を超えていたが, 回帰直線の傾きの変動に基づき評価した結果, 傾きは有意とは認められなかった。

ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025) では, 分析結果の妥当性を監視するための手順として, 標準物質又は品質管理用物質の使用が示されている。FAMIC が調製・配付している肥料認証標準物質の認証成分の変動を確認す

ることは、安定した認証標準物質の提供につながり、利用者の分析結果の信頼性の向上に貢献するものと考えられる。

文 献

- 1) 肥料の品質の確保等に関する法律, 昭和 25 年 5 月 1 日, 法律 127 号, 最終改正令和 5 年 5 月 26 日, 法律 36 号
- 2) ISO/IEC 17025 (2017): “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories” (JIS Q 17025 :2018, 「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」)
- 3) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC): 肥料認証標準物質の配布申請手続き
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub6.html>>
- 4) 阿部進, 秋元里乃, 坂井田里子, 八木寿治, 伊藤浩平, 田中雄大, 加島信一, 廣井利明, 鈴木時也, 佐久間健太, 橋本良美, 白井裕治: 2014 年度 肥料認証標準物質の開発—普通化成肥料 FAMIC-B-14 の調製—, 肥料研究報告, **8**, 140~152 (2015)
- 5) 秋元里乃, 小塚健志, 坂井田里子, 伊藤浩平, 中村信仁, 橋本良美, 白井裕治: 2017 年度 肥料認証標準物質の開発—高度化成肥料 FAMIC-A-17 の調製—, 肥料研究報告, **11**, 159~172 (2018)
- 6) 清水昭, 坂井田里子, 加藤まどか, 大島舞弓, 中村信仁, 秋元里乃, 白井裕治: 2018 年度 肥料認証標準物質の開発—汚泥発酵肥料 FAMIC-C-18 の調製—, 肥料研究報告, **12**, 160~174 (2019)
- 7) 松尾信吾, 八木啓二, 田中雄大, 吉村英美, 秋元里乃: 肥料認証標準物質の開発 —汚泥発酵肥料 FAMIC-C-21 の新規調製—, 肥料研究報告, **15**, 155~168 (2022)
- 8) ISO 17034 (2016): “General requirements for the competence of reference material producers” ((JIS Q 17034:2018, 「標準物質生産者の能力に関する一般要求事項」)
- 9) ISO Guide 35 (2006): “Reference materials—General and statistical principles for certification” (JIS Q 0035 : 2008, 「標準物質—認証のための一般的及び統計学的な原則」)
- 10) ISO Guide 31 (2015): “Reference materials—Contents of certificates, labels and accompanying documentation” (JIS Q 0031: 2018, 「標準物質—証明書、ラベル及び附属文書の内容」)
- 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 (2023)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikengo/shikengo_2023.pdf>

**Long-term Stability Evaluation of Fertilizer Certified Reference Materials for Determination of Major Components and Harmful Elements:
High-Analysis Compound Fertilizer (FAMIC-A-17) , Ordinary Compound Fertilizer (FAMIC-B-14) and Composted Sludge Fertilizer (FAMIC-C-18-2 and FAMIC-C-21)**

KAMIKAWA Takafumi¹, AOYAMA Keisuke¹, KAWAGUCHI Shinji¹
MASUI Ryota¹, OSHIMA Mayu², and AKIMOTO Satono²

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

² FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department

FAMIC has performed long-term stability examinations to confirm shelf life of fertilizer certified reference materials (CRMs), high-analysis compound fertilizer (FAMIC-A-17), ordinary compound fertilizer (FAMIC-B-14) and composted sludge fertilizer (FAMIC-C-18-2 and FAMIC-C-21) for analysis of major components and harmful elements. We have given certified values total nitrogen (T-N), ammonium nitrogen (A-N), citric acid-soluble phosphorus (C-P₂O₅), citric acid-soluble potassium (C-K₂O), citric acid-soluble magnesium (C-MgO), citric acid-soluble manganese (C-MnO), citric acid-soluble boron (C-B₂O₃), water-soluble boron (W-B₂O₃) and urea nitrogen (U-N) for FAMIC-A-17, ammonium nitrogen (A-N), citrate-soluble phosphoric acid (S-P₂O₅), water-soluble phosphoric acid (W-P₂O₅), water-soluble potassium (W-K₂O), arsenic (As), cadmium (Cd), and nickel (Ni) for FAMIC-B-14, total nitrogen (T-N), total phosphoric acid (T-P₂O₅), total potassium (T-K₂O), total calcium (T-CaO), total copper (T-Cu), total zinc (T-Zn), organic carbon (O-C), arsenic (As), cadmium (Cd), nickel (Ni), chromium (Cr), and lead (Pb) for FAMIC-C-18-2, and total nitrogen (T-N), total phosphoric acid (T-P₂O₅), total potassium (T-K₂O), total calcium (T-CaO), total copper (T-Cu), total zinc (T-Zn), organic carbon (O-C), arsenic (As), cadmium (Cd), nickel (Ni), chromium (Cr), lead (Pb), and mercury (Hg) for FAMIC-C-21. We evaluated the monitoring long-term stability by a statistical analysis of the results of stability examination on the chemical analysis of the stock CRMs. The data was performed a statistical analysis in reference to ISO Guide 35: 2006. It shows evidence that there were no need to update the certified value and its uncertainty. From these results of the statistical analysis, the all certified values of the CRMs (FAMIC-A-17: 6 years 3 months after preparation, FAMIC-B-14: 8 years 10 months after preparation, FAMIC-C-18-2: 4 years 6 months after preparation, FAMIC-C-21: 2 year after preparation) were stable. The CRMs were expected to be useful for the quality assurance and the quality control in the analysis of major components and harmful elements in compound fertilizers.

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

(Research Report of Fertilizer, 17, 148-170, 2024)

他誌掲載論文

アンモニア性窒素分析のための蒸留法の改良と性能評価(試験室間共同試験による妥当性確認)

惠智 正宏

日本土壤肥科学雑誌, **94** (5), 399-403 (2023)

肥料研究報告編集委員

委員長 功刀 豊

副委員長 嶋崎 洋子

坂井田 里子

秋元 里乃

杉村 靖

阿部 進

阿部 文浩

日比野 洋

顯谷 久典

肥料研究報告 第 17 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 6 年 9 月

編集 肥料研究報告編集委員会

