

1-2 汚泥肥料中の水分測定

—共同試験成績—

内山 丈¹, 白井裕治²

キーワード 汚泥肥料, 水分, 加熱乾燥式水分計, 共同試験

1. はじめに

汚水処理には流入汚水の水質と量により各種の処理方法があり, 我が国においてはし尿, 下水, 食品工場等の排水処理施設で用いられている. 発生する余剰汚泥中には有機物のほか, 各種の無機成分が含まれている¹⁾. このため, 農業への利用が試みられ, 汚泥肥料の生産量が増加し続けている^{2, 3)}. 平成 11 年 7 月の肥料取締法⁴⁾の改正により, 汚泥肥料等有害物質を含むおそれのある一部の肥料が特殊肥料から普通肥料へ移行し, 公定規格⁵⁾において含有の許される有害成分の最大量を定め, 品質保全の強化措置がとられることとなった. この有害成分含有量は 100°C における乾燥試料に対する割合と規定されていることから, 有害成分の測定において水分の測定は重要な要因となっている.

汚泥肥料中の水分測定の迅速化のため, 加熱乾燥式水分計(以下, 「水分計」という.)を用いた試験法について試験室内の妥当性確認の試験を実施し, 満足する成績が得られた⁶⁾. 加熱乾燥式の水分計の熱源にはハロゲンランプ, 赤外線ランプ及びセラミックヒーターの 3 種類があることから, これらの水分計による測定値に差がないことを確かめる必要がある. このため, 汚泥肥料中の水分試験法について機種間も含む試験室間の再現精度を調査するため, IUPAC のプロトコル⁷⁾を参考に共同試験を実施したので, その概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 試料の採取, 調製等

流通している下水汚泥肥料, し尿汚泥肥料, 工業汚泥肥料, 焼成汚泥肥料及び汚泥発酵肥料各 2~3 kg を採取し, ビニール袋に入れて密封し, 試験品として冷蔵庫に保管した. ペレット及び塊のある試験品はラボミキサーを用いて粉碎し, よく混合し, それぞれ約 10 g をスクリュウキャップ付きガラスびんに入れて密封し, 更にキャップの接合部分をビニールテープでシールして分析用試料とした. 一対のブラインド試料を提供するため, それぞれの分析用試料の容器に 2 系列の番号のラベルを付けた. 分析用試料(10 点)を参加試験室に送付した.

2) 装置

水分計は各試験室に設置している加熱乾燥式水分計を使用した.

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肥飼料安全検査部

3) 水分の測定

分析試料約 5 g をひょう量皿にとり、厚さが 10 mm 以下になるように拡げ、1 mg の桁まで質量を測定した。100℃で加熱し、恒量になるまで乾燥した。乾燥終了後、1 mg の桁まで質量を測定した。(図 1)

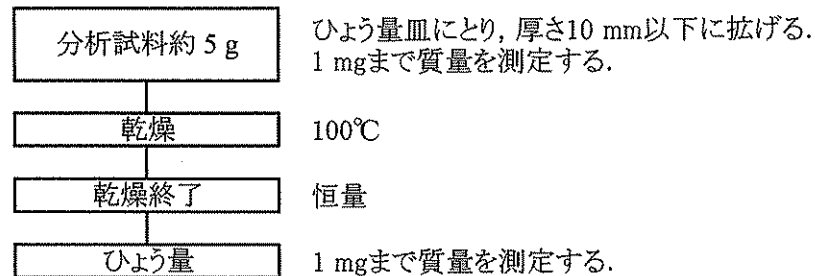


図1 汚泥肥料中の水分試験法フローシート

4) 均質性の確認

各銘柄の分析用試料の均質性試験は IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル⁸⁾に基づいて実施した。小分けした各銘柄の分析用試料から、それぞれ 10 試料をランダムに抜き取り、各試料につき 2 点併行で 3) に従って測定した。

5) 共同試験

試験に参加した 9 試験室と使用した水分計の型式及び熱源は以下のとおりであり、それぞれの試験室において送付した 10 試料について 3) に従って試験を実施した。

- ・ 株式会社エーアンドデイ 設計開発本部第一開発グループ (MS-70, ハロゲンランプ) 及び営業本部販売促進部 (MX-50, ハロゲンランプ)
 - ・ 株式会社ケット科学研究所 技術部基礎研究室 (FD-720, 赤外線ランプ) 及びテクニカルセンター (FD-240, 赤外線ランプ)
 - ・ ザルトリウス株式会社 (MA150C, セラミックヒーター)
 - ・ 株式会社シービーシー (MB-30C, 赤外線ランプ)
 - ・ 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 (MOC-120H, 赤外線ランプ) 及び福岡センター (HG63, ハロゲンランプ)
 - ・ メトラー・トレド株式会社 (HR83P, ハロゲンランプ)
- (50 音順)

3. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認

均質性試験の成績及び繰り返し 2 回×10 試料の一元配置による分散分析から得られた統計量を表 1 に示した。いずれの試料においても、F 値が $F(9,10;0.05)$ を下回ったことから、有意水準 5% において試料間に有意な差は認められなかった⁸⁾。また、試料間の相対標準偏差は 0.5~1.1% であり、全ての分析用試料が共同試験に用いることができる均質性を有していることを確認した。

表1 水分の均質性確認試験の結果

試料名	平均定量値 ^{a)} (%)	標準偏差 ^{b)} (%)	相対標準偏差 ^{c)} (%)	F値 ^{d)}	F値限界 ^{e)}
下水汚泥肥料	22.31	0.19	0.8	0.20	3.02
し尿汚泥肥料	13.21	0.19	1.1	0.11	3.02
工業汚泥肥料	34.28	0.15	0.5	0.48	3.02
焼成汚泥肥料	38.86	0.31	0.8	0.67	3.02
汚泥発酵肥料	26.90	0.18	0.7	0.41	3.02

a) 10試料2点併行分析の総平均定量値 ($n=20$)

b) 試料間の標準偏差

c) 試料間の相対標準偏差

d) 一元分散分析により算出された分散比

e) $F(9,10;0.05)$

2) 共同試験成績及び外れ値検定

各試験室から報告された共同試験成績を表 2 に示した。各系列の分析試料の試験成績を AOAC INTERNATIONAL のガイドライン⁹⁾に従って統計処理した。試験成績の外れ値を検出するために Cochran の検定及び Grubbs の検定を実施したところ、9 試験室の試験成績のうちし尿汚泥肥料で 1 試験室の試験成績が外れ値と判別された。

3) 併行精度及び室間再現精度

外れ値を除外した試験成績より算出した平均値、室内繰り返しの標準偏差 (SD_r)、相対標準偏差 (RSD_r) 及び HorRat 値 (Ho_r) 並びに室間再現の標準偏差 (SD_R)、相対標準偏差 (RSD_R) 及び HorRat 値 (Ho_R) を表 3 に示した。HorRat 値は分析方法の精度の評価をするために用いられており、 Ho_r は $RSD_r/RSD_r(P)$ 及び Ho_R は $RSD_R/RSD_R(P)$ により求められる。なお、 $RSD_R(P)$ は平均定量値から Horwitz 修正式¹⁰⁾により求め、 $RSD_r(P)$ は Horwitz 式に係数 (1/2) を乗じて求めた^{11, 12)}。外れ値を除外した試験成績の平均値は 13.36~38.75% であり、その SD_r 及び SD_R は 0.14~0.59% 及び 0.37~0.60% であり、 RSD_r 及び RSD_R は 0.6~1.5% 及び 1.5~2.8% であった。また、 RSD_r 及び RSD_R の評価に用いる Ho_r 及び Ho_R は 0.53~1.33 及び 0.86~1.15 であり、いずれも 2 以下であった¹³⁾。

4. まとめ

9 試験室において 5 種類 (各 2 点) の汚泥肥料を用いて水分の共同試験を実施し、本分析法の評価を行った。その結果、室間再現精度 (相対標準偏差) は 1.5~2.8% であった。また、参考としてその評価に用いる HorRat 値は 0.86~1.15 であり、2 を下回っていた。このことから、試験所間の比較による本分析法の室間再現精度は満足する成績であった。

既報により測定範囲、公定法との整合性等が検討されており、本試験法は汚泥肥料中の水分の測定に用いることができる十分な性能を有することが確認された。このことから、2007 年度肥料等技術検討会の審議を受け、本試験法は肥料等試験法 (2008) に記載された¹⁴⁾。

表2 汚泥肥料中の水分の共同試験成績 (%)

試験室 ^{a)}	下水汚泥肥料		し尿汚泥肥料		工業汚泥肥料	
A	21.09	21.84	13.53	13.15	34.44	34.77
B	22.37	21.99	13.65	13.57	34.31	34.69
C	21.58	21.60	13.18	12.88	33.85	34.29
D	21.70	21.01	11.49 ^{b)}	11.12 ^{b)}	33.57	33.04
E	22.22	22.40	13.33	13.44	34.66	34.80
F	21.74	22.24	13.61	13.41	34.34	34.34
G	22.58	22.19	13.93	13.98	34.84	34.91
H	21.61	21.75	12.80	12.74	33.96	33.96
I	22.59	22.19	13.33	13.15	34.30	34.03
試験室	焼成汚泥肥料		汚泥発酵肥料			
A	37.57	39.06	27.45	27.56		
B	38.19	38.30	27.69	27.48		
C	39.29	38.66	27.02	26.53		
D	38.57	38.58	25.93	25.87		
E	39.09	39.17	27.35	27.18		
F	39.59	38.22	27.78	26.90		
G	38.81	38.31	27.85	27.70		
H	39.76	38.51	26.94	26.69		
I	38.87	38.91	26.95	26.89		

a) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

b) Grubbsテストによる外れ値

表3 共同試験成績の解析結果

試料名	試験室数 ^{a)}	平均値 ^{b)} (%)	SD _r ^{c)} (%)	RSD _r ^{d)} (%)	Ho _r ^{e)}	SD _R ^{f)} (%)	RSD _R ^{g)} (%)	Ho _R ^{h)}
下水汚泥肥料	9	21.93	0.32	1.4	1.15	0.47	2.1	1.00
し尿汚泥肥料	8	13.36	0.14	1.1	0.80	0.37	2.8	1.04
工業汚泥肥料	9	34.28	0.21	0.6	0.53	0.50	1.5	0.86
焼成汚泥肥料	9	38.75	0.59	1.5	1.33	0.59	1.5	0.95
汚泥発酵肥料	9	27.10	0.26	0.9	0.78	0.60	2.2	1.15

a) 解析に用いた試験室数

b) 平均値 (n=試験室数×試料数(2))

c) 室内標準偏差

d) 室内相対標準偏差

e) 室内繰り返しHorRat値

f) 室間標準偏差

g) 室間相対標準偏差

h) 室間再現HorRat値

謝 辞

共同試験にご協力頂いた株式会社エーアンドデイ設計開発本部第一開発グループ及び営業本部販売促進部, 株式会社ケット科学研究所技術部基礎研究室及びテクニカルセンター, ザルトリウス株式会社, 株式会社シービーシー並びにメラー・トレド株式会社の各位に謝意を表します。

文 献

- 1) 橋元秀教, 松崎敏秀: 土づくり講座Ⅴ 有機物の利用, p.174~182, 農山漁村文化協会, 東京 (1976)
- 2) 農林水産省消費・安全局農産安全管理課: ポケット肥料要覧-2007-, p.7~9, 農林統計協会, 東京 (2008)
- 3) 農林水産省消費・安全局農産安全管理課: ポケット肥料要覧-2004-, p.7~9, 農林統計協会, 東京 (2005)
- 4) 肥料取締法: 改正平成 11 年 7 月 28 日法律第 111 号 (1999)
- 5) 農林水産省告示: 肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件: 改正平成 12 年 8 月 31 日, 農林水産省告示第 1161 号 (2000)
- 6) 内山 丈, 酒瀬川智代: 汚泥肥料中の水分測定 —加熱乾燥式水分計の適用—, 肥料研究報告, **1**, 1~5 (2008)
- 7) Horwitz, W.: Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67** (2), 331~343 (1995)
- 8) Thompson, M., R.Ellison, S., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemical Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78** (1), 145~196 (2006)
- 9) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guideline for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)
- 10) Thompson, M.: Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing, *Analyst*, **125**, 385~386 (2000)
- 11) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix E: Laboratory Quality Assurance, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)
- 12) Horwitz, W., Kamps, L.R., Boyer, K.W.: Quality control. Quality assurance in the analysis of foods for trace constituents, *J. AOAC Int.*, **63** (6), 1344~1354 (1980)
- 13) Codex Alimentarius: "Recommendation for a checklist of information required to evaluate method of analysis and submitted to the Codex Committee on Method of Analysis and Sampling for endorsement", Vol.13, p.129 (1994)
- 14) 農林水産消費安全技術センター (FAMIC): 肥料等試験法 (2008)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/bunseki/sub9_shiken2008.html>

Determination of Moisture Content in Sludge Fertilizer by a Heating Method Using a Moisture Analyzer: A Collaborative Study

Takeshi UCHIYAMA¹ and Yuji SHIRAI²

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fukuoka Regional Center

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

A collaborative study was performed to evaluate a heating method using a moisture analyzer for determining moisture content in fertilizer. Samples were placed in a pan of a moisture analyzer, and heated at 100°C on a built-in electric balance. The samples before and after the heating were weighed to determine the moisture loss. Ten samples of 5 kinds of sludge fertilizer were analyzed as blind duplicates by 9 laboratories. After removing the outlying data with Cochran and Grubbs outlier test, the mean values reported ranged from 13.36 to 38.75% for each kind of sludge fertilizer. The standard deviations of repeatability (SD_r) and reproducibility (SD_R) ranged from 0.14 to 0.59% and from 0.37 to 0.60%, respectively. The relative standard deviations of repeatability (RSD_r) and reproducibility (RSD_R) ranged from 0.6 to 1.5% and from 1.5 to 2.8%, respectively. The HorRat values ($RSD_R/\text{predicted } RSD_R$) ranged from 0.86 to 1.15. These results indicated that this method has acceptable precision.

Key words sludge fertilizer, moisture, moisture analyzer, collaborative study

(Research Report of Fertilizer, 1, 6~11, 2008)