

肥料研究報告

第13号

2020年

Research Report of Fertilizer

Vol. 13
2020



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、肥料公定規格の設定等に関する調査、肥料の登録及び仮登録の申請に関する調査、肥料の立入検査、土壌改良資材の立入検査等を行うことで、肥料等の品質の保全、公正な取引の確保に貢献しています。肥料等の科学的な検査・分析は、所定の性能を有する試験法により、精度を適切に管理し、信頼できる分析値を得ることが重要となります。

このため、FAMICでは日進月歩する分析機器を導入した迅速・効率的な分析法の開発と妥当性の確認、肥料認証標準物質の設定・安定性に関する試験、全国肥料品質保全協議会と共同での外部精度管理試験などの調査研究に取り組んでいます。

「肥料研究報告」は、新たな試験法の妥当性確認や試験成績の信頼性確保に関する調査研究など、日頃の業務の中から見いだされた課題に検討を加え、得られた知見を取りまとめたものです。今号では、石灰の測定法の開発・既存の試験法の性能評価等を収載しています。

なお、本年4月よりFAMICが定める「肥料等試験法」が、公定規格の分析法に採用されました。「肥料等試験法」は、調査研究で得られた新たな知見を踏まえ、今後も順次、見直しを行って参ります。

最後に、本研究報告が肥料の品質の保全、公正な取引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。

2020年10月

独立行政法人農林水産消費安全技術センター
理事長 木内 岳志

肥料研究報告 第13号

- 2020 -

目次

<試験法等の検討及び妥当性確認>

- 1 ICP-OES法による肥料中の可溶性石灰及び可溶性苦土の測定法の開発
..... 船木紀夫 1
- 2 肥料中の石灰の測定法の開発
..... 加藤まどか, 山西正将, 白井裕治 36
- 3 イオンクロマトグラフィーによる硫酸イオンの測定法の開発
..... 坂井田里子, 小塚健志, 白井裕治 50
- 4 可溶性けい酸及び水溶性けい酸の測定法の性能評価 一室間共同試験成績一
..... 佐久間健太, 元木太郎, 八木寿治 65
- 5 石灰全量及び可溶性石灰の測定法の性能評価 一室間共同試験成績一
..... 顯谷久典, 加藤公栄 76
- 6 苦土全量、可溶性苦土、く溶性苦土及び水溶性苦土の測定法の性能評価
一室間共同試験成績一
..... 八木啓二, 小堀拓也, 添田英雄, 吉村英美 87
- 7 く溶性マンガン及び水溶性マンガンの測定法の性能評価 一室間共同試験成績一
..... 平原稔夫, 恵智正宏, 小林涼斗 102
- 8 く溶性ほう素及び水溶性ほう素の測定法の性能評価 一室間共同試験成績一
..... 青山恵介 112
- 9 ICP-OES法による液状肥料中の有効成分の測定法の性能評価 一室間共同試験成績一
..... 山西正将, 加藤まどか, 白井裕治 123

<調査・試験業務>

- 10 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)
-2018年冬作・2019年夏作-
..... 松尾信吾, 浅尾直紀, 村山和晃, 青山恵介, 小塚健志, 阿部文浩 146

<試験成績の信頼性確保関連>

11 2019年度 全国共通試料を用いた肥料の外部精度管理試験成績の解析
..... 秋元里乃, 白澤優子, 恵智正宏, 白井小枝, 井上直, 小堀拓也,
加藤まどか, 引地典雄 168

12 2019年度 肥料認証標準物質の開発 -高度化成肥料 FAMIC-A-17, 普通化成肥料
FAMIC-B-14, 汚泥発酵肥料 FAMIC-C-12-2 及び FAMIC-C-18 の長期安定性評価-
..... 稲葉茂幸, 川口伸司, 青山恵介, 船木紀夫, 井上直, 白井裕治 188

<ノート>

13 汚泥肥料と堆肥の鑑定 -顕微鏡観察及び FT-IR による同定-
..... 平田絵理香, 小堀拓也, 吉村英美, 八木啓二, 白井裕治 210

14 フレーム原子吸光法による苦土全量の測定 -適用範囲拡大-
..... 小堀拓也, 吉村英美, 八木啓二 225

他誌掲載論文 232
--------	-----------

Research Report of Fertilizer Volume 13

– 2020–

Index

<Development and Validation for Determination Methods>

1	Simultaneous Determination of Hydrochloric acid-soluble Ingredients (S-CaO and S-MgO) in Fertilizer using Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)	FUNAKI Norio	1
2	Determination of Citric Acid-Soluble CaO in Fertilizer by AAS and ICP-OES	KATO Madoka, YAMANISHI Masayuki, SHIRAI Yuji	36
3	Determination of Sulfate ion by Ion Chromatography	SAKAIDA Satoko, KOZUKA Kenji, SHIRAI Yuji	50
4	Performance Evaluation of Determination Methods for Soluble silicic acid and Water-soluble silicic acid in Fertilizer : Harmonized Collaborative Validation	SAKUMA Kenta, MOTOKI Tarou, YAGI Toshiharu	65
5	Performance Evaluation of Determination Method for Total Lime and Soluble Lime in Fertilizer : Harmonized Collaborative Validation	ARAYA Hisanori , KATO Kimie	76
6	Performance Evaluation of Determination Method for Magnesium in Fertilizer : Harmonized Collaborative Validation	YAGI Keiji, KOBORI Takuya, SOETA Hideo, YOSHIMURA Hidemi	87
7	Performance Evaluation of Determination Method for Manganese in Fertilizer : Harmonized Collaborative Validation	HIRABARA Toshio, ECHI Masahiro, KOBAYASHI Ryouto	102
8	Performance Evaluation of Determination Method for Boron in fertilizer : Harmonized Collaborative Validation	AOYAMA Keisuke	112
9	Performance Evaluation of Determination Method for effective ingredients by ICP-OES in liquid fertilizer : Harmonized Collaborative Validation	YAMANISHI Masayuki, KATOU Madoka, SHIRAI Yuji	123

<Investigation and Research>

- 10 Effect of Continuous Application of Sludge Fertilizer on Cadmium Absorption of the Crop and Accumulation of Cadmium in the Soil (Continued Report)-Winter 2018 and Summer 2019-
..... MATSUO Shingo, ASAO Naoki, MURAYAMA Kazuaki, AOYAMA Keisuke,
KOZUKA Kenji, ABE Fumihiro 146

<Assurance Practices for Reliable Analytical Data>

- 11 Results of Proficiency Testing for Fertilizer Using National Samples in Fiscal Year 2019
..... AKIMOTO Satono, SHIRASAWA Yuko, ECHI Masahiro, SHIRAI Sae,
INOUE Tadashi, KOBORI Takuya, KATO Madoka, HIKICHI Norio 168
- 12 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-12-2 and FAMIC-C-18)
..... INABA Shigeyuki, KAWAGUCHI Shinji, AOYAMA Keisuke,
FUNAKI Norio, INOUE Tadashi, SHIRAI Yuji 188

<Note>

- 13 Identification for Sludge Fertilizers and Composts
; Observation by Stereomicroscopy and Fourier Transform Infrared Spectroscopy
..... HIRATA Erika, KOBORI Takuya, YOSHIMURA Hidemi,
YAGI Keiji , SHIRAI Yuji 210
- 14 Determination of Total Magnesium by Atomic Absorption Spectrometry
; Expansion of Application Range
..... KOBORI Takuya, YOSHIMURA Hidemi, YAGI Keiji 225
- Paper accepted in other journals 232

1 ICP-OES 法による肥料中の可溶性石灰及び可溶性苦土の測定法の開発

船木紀夫¹

キーワード 可溶性石灰, 可溶性苦土, ICP-OES, 肥料

1. はじめに

従来、肥料の主成分の分析法には、成分別にフレイム原子吸光法、吸光光度法及び容量法等の異なる測定方法が、肥料分析法¹⁾及び肥料等試験法²⁾として用いられてきた。近年、分析の簡便化及び迅速化などの観点から誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES)を用いた一斉分析法の開発及び妥当性の確認が望まれてきた。肥料の品質を保証する主成分は政令³⁾で成分全量、有効成分及びアルカリ分等が規定されており、そのうち有効成分は農林水産省告示⁴⁾で可溶性成分、く溶性成分及び水溶性成分で示されている。

ICP-OES 法を用いた肥料の分析法については、2011 年に汚泥肥料中の有害重金属の分析法⁵⁾、2015 年に液状肥料中の水溶性主成分の分析法⁶⁾、2016 年に液状肥料中の効果発現促進材の分析法⁷⁾、2017 年にチタンの分析法⁸⁾、2018 年に固形肥料中のく溶性主成分の分析法⁹⁾及び 2019 年に固形肥料中の水溶性主成分の分析法¹⁰⁾が、それぞれ FAMIC から報告され、肥料等試験法に記載されている。

そこで今回は、肥料中の 0.5 mol/L 塩酸可溶性主成分のうち可溶性石灰(以下「S-CaO」という。)及び可溶性苦土(以下「S-MgO」という。)を対象として ICP-OES 法への適用を検討したので、その結果を報告する。

2. 材料及び方法

1) 分析用試料

(1) 流通肥料

流通している固形肥料等について、可溶性石灰または可溶性苦土を含有する 19 種類合計 38 点(硝酸アンモニウム石灰肥料 1 点, 石灰窒素 2 点, 過りん酸石灰 1 点, 重過りん酸石灰 1 点, 熔成りん肥 1 点, 混合りん酸肥料 3 点, けい酸加里肥料 1 点, 甲殻類質肥料粉末 1 点, 化成肥料 10 点, 混合堆肥複合肥料 1 点, 家庭園芸用肥料 1 点, 炭酸カルシウム肥料 1 点, 鉍さいけい酸質肥料 6 点, 軽量気泡コンクリート粉末肥料 1 点, 水酸化苦土肥料 1 点, 加工苦土肥料 1 点, 硫酸苦土肥料 1 点, 副産苦土肥料 3 点及び指定複合肥料 1 点)を用いた。試料については、目開き 500 μm のふるいを通すまで(熔成りん肥及び鉍さいけい酸質肥料については 212 μm)粉砕したものを使用した。

(2) 調製肥料

主に添加回収試験用及び定量下限推定用として、Table 1 に示した試薬(すべて、JIS 規格に規定されている試薬特級)から、S-CaO 及び S-MgO の各成分が Table 2 に示した任意の濃度になるように調製した。試料番号 2 については、方法間比較にも使用した。これらの材料は配合の際に、目開き 500 μm のふるいを通すまで粉砕し、ポリエチレン袋に入れてよく混合したのちポリ容器に密封し、分析に供するまでデシケーター内で保管した。

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター神戸センター

Table 1 Properties of material

Materials	Component ^{a)}	
	S-CaO	S-MgO
A Calcium Carbonate (CaCO ₃)	56.03	
B Magnesium Oxide (MgO)		100.00
C Potassium dihydrogen phosphate		
D Ammonium sulfate		
E Sucrose		

a) Hydrochloric acid-soluble components (CaO and MgO), theoretical value, mass fraction (%)

Table 2 The preparation of analytical samples

No. of sample ^{a)}	The mixing ratio of the materials ^{b)}					Component ^{c)}	
	A	B	C	D	E	S-CaO	S-MgO
1	100.00					56.03	
2		100.00					100.00
3	66.67	33.33				37.35	33.33
4	33.33	16.67	33.33	8.33	8.33	18.68	16.67
5	11.67	6.67	31.67	25.00	25.00	6.54	6.67
6	3.33	1.67	31.67	31.67	31.67	1.87	1.67
7	0.38	0.25	33.13	33.13	33.13	0.210	0.250

a) Number of prepared sample

b) Materials shown in Table 1

c) Designed value, mass fraction (%)

2) 試薬等の調製

(1) カルシウム標準液: カルシウム標準液 (Ca: 1000 µg/mL) (富士フィルム和光純薬; JCSS) またはカルシウム標準液 (Ca: 10000 µg/mL) (Sigma Aldrich)

(2) マグネシウム標準液: マグネシウム標準液 (Mg: 1000 µg/mL) (富士フィルム和光純薬; JCSS) またはマグネシウム標準液 (Mg: 10000 µg/mL) (Sigma Aldrich)

(3) コバルト標準液: コバルト標準液 (Co: 1000 µg/mL) (富士フィルム和光純薬; JCSS)

(4) インジウム標準液: インジウム標準液 (In: 1000 µg/mL) (富士フィルム和光純薬; JCSS)

(5) 混合標準液 (ICP-OES 法用): (1)~(2)の標準液を標準原液とし、各標準原液を混合し、水で希釈して混合標準液 (Ca 500 µg/mL 及び Mg 500 µg/mL) を調製した。また、この混合標準液を希釈し、塩酸濃度が (1+23), (1+35) または (1+47) となるよう適宜塩酸 (1+5) を加えながら希釈し、検量線用混合標準液を調製した。

(6) 混合内部標準液 (ICP-OES 法用): (3)~(4)の標準液を内部標準原液とし、各内部標準原液を混合し、水で希釈して混合内部標準液 (Co 200 µg/mL 及び In 200 µg/mL) を調製した。この混合内部標準液は、試料溶液調製時に 100 mL あたり 0.5 mL 添加することで、試料溶液中の濃度がそれぞれ 1 µg/mL となる。

(7) 水: 超純水製造装置 (MILLIPORE 製 Milli-Q Element A10) を用いて精製した超純水 (比抵抗値 18 MΩcm 以上)。

(8) 塩酸: JIS K 8180 に規定する試薬 (富士フィルム和光純薬; 精密分析用)。

(9) 干渉抑制剤溶液 (石灰・苦土測定用) JIS K 8132 に規定する塩化ストロンチウム六水和物 152.1 g をビー

カー2000 mL にはかりとり、少量の水を加えた後、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。

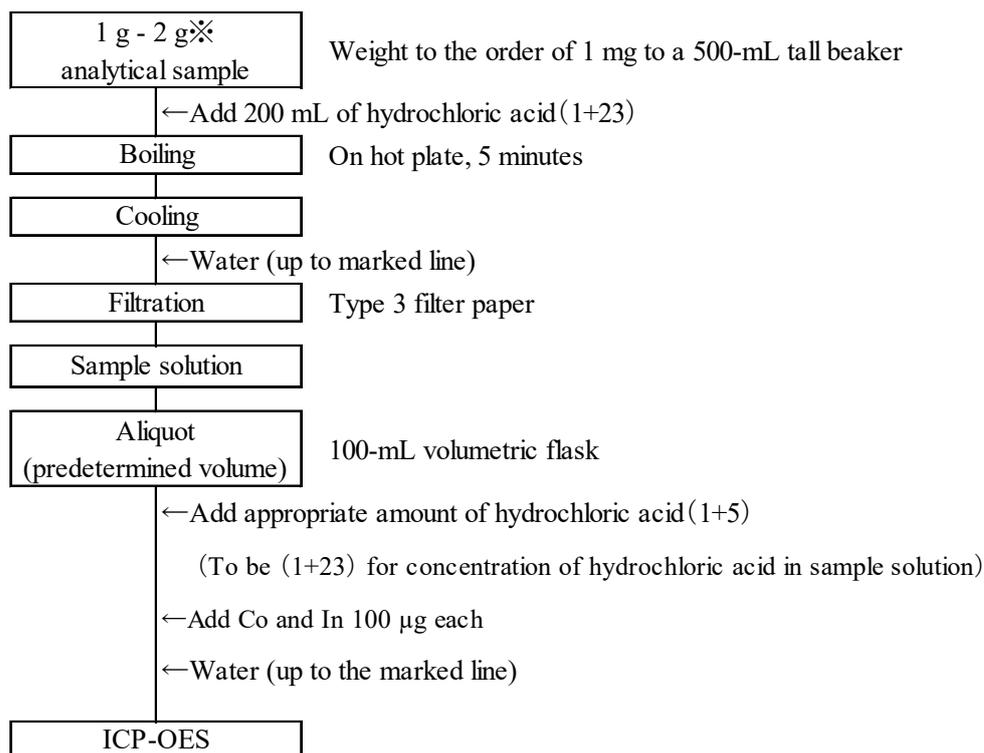
- (10) 炭酸カルシウム: JIS K 8617 に規定する試薬(キシダ化学;特級)
- (11) 酸化マグネシウム: JIS K 8432 に規定する試薬(富士フイルム和光純薬;特級)
- (12) りん酸二水素カリウム: JIS K 9007 に規定する試薬(富士フイルム和光純薬;特級)
- (13) 硫酸アンモニウム: JIS K 8960 に規定する試薬(富士フイルム和光純薬;特級)
- (14) スクロース: JIS K 8383 に規定する試薬(富士フイルム和光純薬;特級)

3) 装置及び器具

- (1) ICP 発光分光分析装置(ICP-OES): 島津製作所 ICPS-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: Thermo Fisher Scientific iCE 3300
- (3) 超純水製造装置: MILLIPORE Milli-Q Element A10
- (4) ホットプレート: SIBATA NP-6 及びアサヒ理化製作所 AHS-500
- (5) 超遠心粉砕機: Retsch ZM-200
- (6) 全量フラスコ: グラス A
- (7) 全量ピペット: グラス A
- (8) ろ紙 3 種

4) 分析方法

分析試料 1 g ~ 2 g を 1 mg の桁まではかりとり、500 mL トールビーカーに入れ、塩酸(1+23) 200 mL を加え、5 分間煮沸した。冷却後、水で 250 mL 全量フラスコに移しこみ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過した。ろ液の一定量を全量フラスコ 100 mL にとり、内部標準として Co 及び In を各 100 µg 相当量添加し、さらに塩酸(1+5) を全量フラスコ内の塩酸濃度が(1+23)となるように加えて水で定容したものを試料溶液とし、ICP-OES を用いて定量した。分析フローシートは Scheme 1 の通りである。また、各成分の測定した波長及び測定条件を、Table 3 及び 4 に示す。



※By-product mould fertilizer, the pH of boiling solution ≥ 5 if 2 g sampling
(The amount of S-MgO in fertilizer $\geq 70\%$): 1 g

Scheme 1 Flow sheet of measurement procedure using ICP-OES for S-CaO and S-MgO in fertilizer

Table 3 Measurement wavelength of each element in ICP-OES

Element		Wavelength ^{a)} (nm)
Ca	II	396.847
	II	279.553
Mg	II	280.270
	II	228.616
Co	II	238.892
	II	237.862
In	I	325.609
	I	303.936

a) I : Atomic beam
II : Ion beam

Table 4 Measuring condition of ICP-OES

Type	Sequential
High frequency output	1.2 kW
Torch observation height	11.0 mm
Coolant gas	14.0 L/min
Plasma gas	1.20 L/min
Carrier gas	0.70 L/min
Metering direction	Lateral direction

3. 結果

1) 検量線の直線性の確認

肥料等試験法²⁾では、検量線の決定係数(r^2)が 0.99 以上であれば使用可能としているが、精密な分析には 0.999 以上であることを推奨している。

Ca の測定波長 396.847 nm については 0.1 $\mu\text{g/mL}$ ~50 $\mu\text{g/mL}$ (Ca として、以下同様)の範囲において、Mg の測定波長 279.553 nm については 0.1 $\mu\text{g/mL}$ ~20 $\mu\text{g/mL}$ (Mg として、以下同様)の範囲において、及び Mg の測定波長 280.270 nm については 0.1 $\mu\text{g/mL}$ ~50 $\mu\text{g/mL}$ の範囲において、それぞれ検量線は良好な直線性を示した。検量線の一例を Figure 1 に示す。その他、本検討で用いた各測定波長、塩酸濃度及び内部標準の組み合わせ (Table 5) については、検量線が直線性を示す濃度範囲を確認した上で検討に用いた。

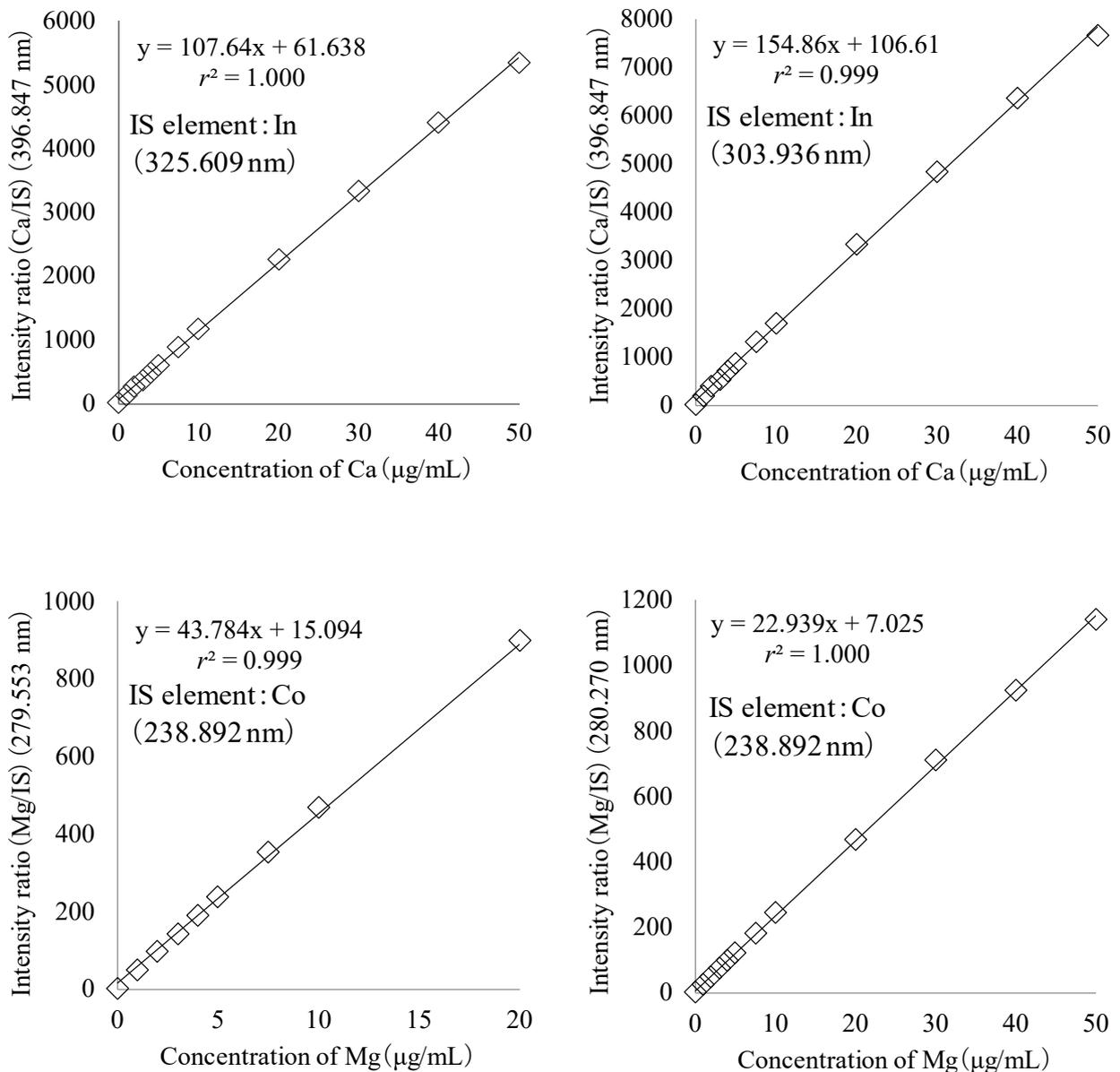


Figure 1 Example of calibration curve for S-CaO and S-MgO at ICP-OES

Table 5 All measurement wavelength and elements using for ICP-OES at this study

Element	Measurement wavelength ^{a)} (nm)	Manufacturer recommended qualitative ranking	Linearity of calibration curve ^{c,d)} (5 µg/mL - 50 µg/mL)	Linearity of calibration curve ^{c,d)} (1 µg/mL - 5 µg/mL)
Ca	II 393.366 ^{b)}	1	△	○
	II 396.847	2	○	○
	II 317.933		○	○
	I 422.673	3	○	○
Mg	II 279.553 ^{b)}	1	△	○
	II 280.270	2	○	○
	I 285.213		○	○
	II 279.806		○	○
	I 202.079		○	×
	II 279.079		○	○
	I 383.826		○	○
	I 383.231	3	○	○
	I 277.983		○	○
	II 293.654		○	○
Co	II 228.616	1	-	-
	II 238.892	2	-	-
	II 237.862	3	-	-
In	II 230.606	1	-	-
	I 325.609	2	-	-
	I 303.936	3	-	-

a) I : Atomic beam, II : Ion beam

b) Reported measurement wavelength using ICP-OES

c) Not using IS, and using IS (Co or In)

d) ○ : $0.999 \leq r^2$ (Coefficient of determination) , △ : $0.995 \leq r^2 < 0.999$, × : $0.990 \leq r^2 < 0.995$

2) 既報の分析条件を用いた測定法の検討

肥料等試験法ではすでに液状肥料中の水溶性主成分や効果発現促進材を対象とした ICP-OES 法が掲載されている²⁾⁶⁾⁷⁾。そこで、まずは肥料 17 点(化成肥料 5 点, 鉍さいけい酸質肥料 6 点, 熔成りん肥 1 点, 混合りん酸 3 点, 石灰窒素 1 点及び指定配合肥料 1 点)について、抽出・ろ過した同一の液を用いてこれらの試験法(既報)の測定溶液調製方法及び測定条件を参考に測定した ICP-OES 法と、Table 6 に示すフレイム原子吸光法(以下「従来法」という。)との間で定量値を比較した。

ICP-OES 法の測定溶液調製方法及び測定条件については、測定に供する試料溶液中の塩酸濃度は (1+23), 検量線範囲は Ca, Mg ともに 0.1 µg/mL~1 µg/mL または 1 µg/mL~10 µg/mL, 測定波長は Ca が 393.366 nm, Mg が 279.553 nm とし、また、内標準法は採用しなかった。

成分ごとに ICP-OES 法によるそれぞれの測定結果と、従来法の測定結果とを比較し、それぞれ相関図(回帰直線)を作成した。各成分の相関図及び回帰直線の 95 % 予測区間を Figure 2 に、各成分の傾き (b), 切片 (a) の 95 % 信頼区間及び回帰直線の相関係数 (r) を Table 7 に、それぞれ示す。

肥料等試験法における妥当性確認方法の基準では、傾き (b) の 95 % 信頼区間に 1 が含まれ、切片 (a) は同区間に原点 (0) が含まれ、かつ相関係数 (r) は 0.99 以上を推奨している。この結果、S-CaO は約 1 % (質量分

率)~70%(質量分率)の範囲において、S-MgO は約 0.1%(質量分率)~15%(質量分率)の範囲において、それぞれ傾き(b)の95%信頼区間に1が含まれず、肥料等試験法に定める推奨基準を満たさなかった。

Table 6 The measuring condition of Testing methods for Fertilizers (2020)

Component	Testing methods for Fertilizers	Wavelength (nm)	Measuring instrument
S-CaO	4.5.2.a Flame atomic absorption spectrometry	422.7	Atomic absorption spectrophotometer (AAS)
S-MgO	4.6.2.a Flame atomic absorption spectrometry	285.2	Atomic absorption spectrophotometer (AAS)

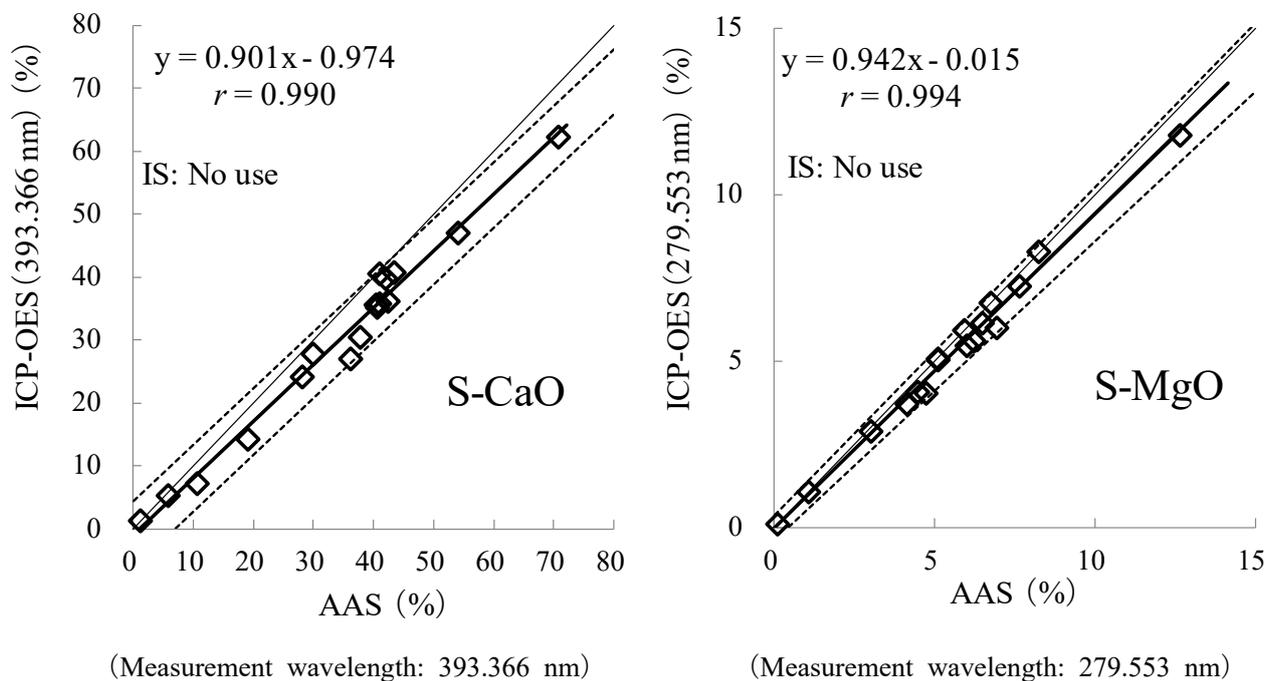


Figure 2 The comparison of value about S-CaO and S-MgO using ICP-OES as reported measurement conditions and Absorptiometry

Number of samples : 17, Hydrochloric acid concentration at measurement : (1+23),

Quantification with 0.1 µg/mL to 1 µg/mL calibration curves or 1 µg/mL to 10 µg/mL one

Heavy line :Regression line

Dotted lines:Upper and lower of limit 95 % prediction interval

Thin Line:y=x

Table 7 The 95 % confidence interval and correlation coefficient of the regression line in between ICP-OES and AAS (Measuring condition of ICP-OES as reported measurement conditions)

Component	Measurement wavelength (nm)	Confidence interval (95 % confidence level)				Correlation coefficient (<i>r</i>)
		Inclination (<i>b</i>)		Intercept (<i>a</i>)		
S-CaO	393.366	0.831	- 0.9707	-3.646	- 1.698	0.990
S-MgO	279.553	0.886	- 0.9967	-0.357	- 0.328	0.994

Shaded: Not cleared criteria to validate characteristics of testing methods which will be listed in Testing Methods for Fertilizers.

3) 試料溶液中の塩酸濃度の検討

ICP-OES 法について、既報の測定溶液調製方法及び測定条件では従来法との同等性が確認できなかったことから、試料溶液中の塩酸濃度について検討することとした。

S-CaO 及び S-MgO 測定の従来法では、試料溶液中の塩酸濃度が(1+23) (約 1.8 w/w%)になるように設定されている。一方、食品中の Ca 及び Mg の定量においては、1 w/w%の塩酸で容易に抽出可能であるとの報告があり¹¹⁾、また ICP-OES 法または原子吸光法では塩酸または硝酸等の酸濃度が低いほど、Ca 及び Mg のシグナル値が高くなるという報告¹²⁾があることから、ICP-OES 測定溶液中の塩酸濃度を(1+23)、(1+35)及び(1+47)の3通り設定し、比較することとした。なお、塩酸(1+47)は、重量パーセント表記では約 0.9 w/w%であり、食品における報告での抽出溶液及び測定試料溶液中の濃度とほぼ同じである。

Ca は鉍さいけい酸質肥料及び石灰窒素を各 1 点ずつ、Mg は鉍さいけい酸質肥料及び指定配合肥料を各 1 点ずつについての、塩酸濃度別の定量値を Table 8-1~2 に示す。試料溶液中の塩酸濃度を(1+23)から(1+35)及び(1+47)に変えたことで、定量値に大きな変動は見られなかったため、この後の検討では、試料溶液中の塩酸濃度は(1+23)で行うこととした。

Table 8-1 The effect of changes in concentration of hydrochloric acid in sample solution on S-CaO quantitative value

Measurement wavelength of S-CaO (nm)	Mineral acid fertilizer			Lime nitrogen		
	Concentration of hydrochloric acid			Concentration of hydrochloric acid		
	(1+23)	(1+35)	(1+47)	(1+23)	(1+35)	(1+47)
393.366	39.7	38.9	38.8	62.3	63.7	62.6

(Quantification with 1 µg/mL to 10 µg/mL calibration curves, quantitative value : mass fraction(%))

Table 8-2 The effect of changes in concentration of hydrochloric acid in sample solution on S-MgO quantitative value

Measurement wavelength of S-MgO (nm)	Mineral acid fertilizer			Designated compound fertilizer		
	Concentration of hydrochloric acid			Concentration of hydrochloric acid		
	(1+23)	(1+35)	(1+47)	(1+23)	(1+35)	(1+47)
279.553	6.74	6.93	6.84	8.27	8.19	8.33

(Quantification with 0.1 µg/mL to 1 µg/mL calibration curves, quantitative value : mass fraction(%))

4) 希釈倍率の違いによる影響の検討

次に、2)と同じ肥料 17 点を用いて、検量線の範囲について検討した。

ICP-OES 法の既報(測定波長は Ca:393.366 nm, Mg:279.553 nm)において、用いた検量線の範囲は両成分ともに 0.1 µg/mL~1 µg/mL または 1 µg/mL~20 µg/mL としている⁶⁾⁷⁾。一方、肥料等試験法の AAS 法で記載されている検量線範囲は、Ca は 5 µg/mL~50 µg/mL(測定波長は 422.7 nm), Mg が 1 µg/mL~5 µg/mL 程度(測定波長は 285.2 nm)であり²⁾、検量線範囲を既報と同範囲に設定すると、試料によっては AAS 法と希釈倍率を変える必要がある。この希釈倍率の差による影響を避けるべく、ICP-OES 法における検量線の範囲を AAS 法とほぼ合わせることを検討した。結果を Figure 3-1~2 に示す。

Ca については、測定波長 393.366 nm を用い 5 µg/mL~50 µg/mL の定量値が、検量線に変更すると 1 µg/mL~10 µg/mL のときより従来法との相関性が高かったことから、従来法と同様の検量線濃度で測定することとした。しかしながら、測定波長 393.366 nm を用いて 5 µg/mL~50 µg/mL の検量線を作成すると $r^2 = 0.997$ となり、直線性の低下がみられた(Table 5)。

Mg については、1 µg/mL~5 µg/mL での定量値が、1 µg/mL~10 µg/mL のときより従来法との相関性が高かったことから、従来法と同様の検量線濃度で測定することとした。

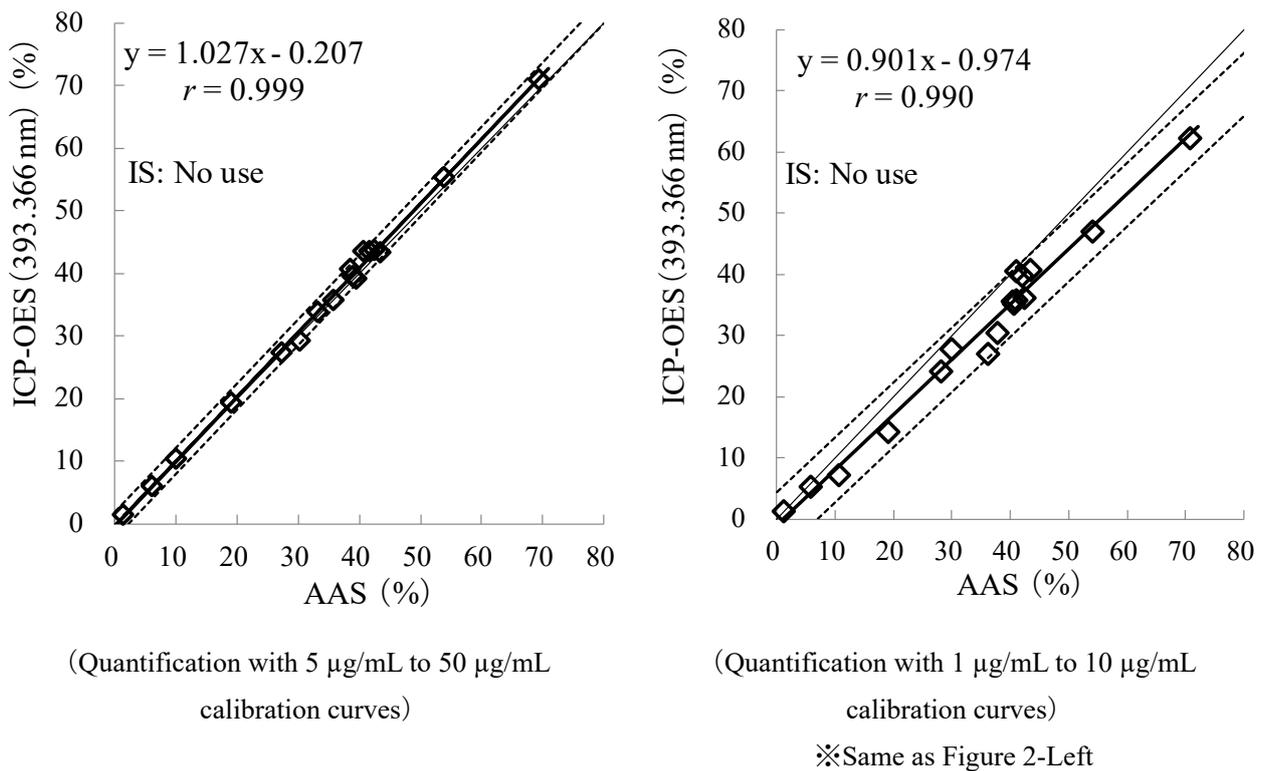


Figure 3-1 The comparison of correlation diagrams on quantitative values about S-CaO due to changes in the calibration curve range

Number of samples : 17, Hydrochloric acid concentration at measurement : (1+23)

Heavy line : Regression line

Dotted lines : Upper and lower of limit 95 % prediction interval

Thin Line : $y=x$

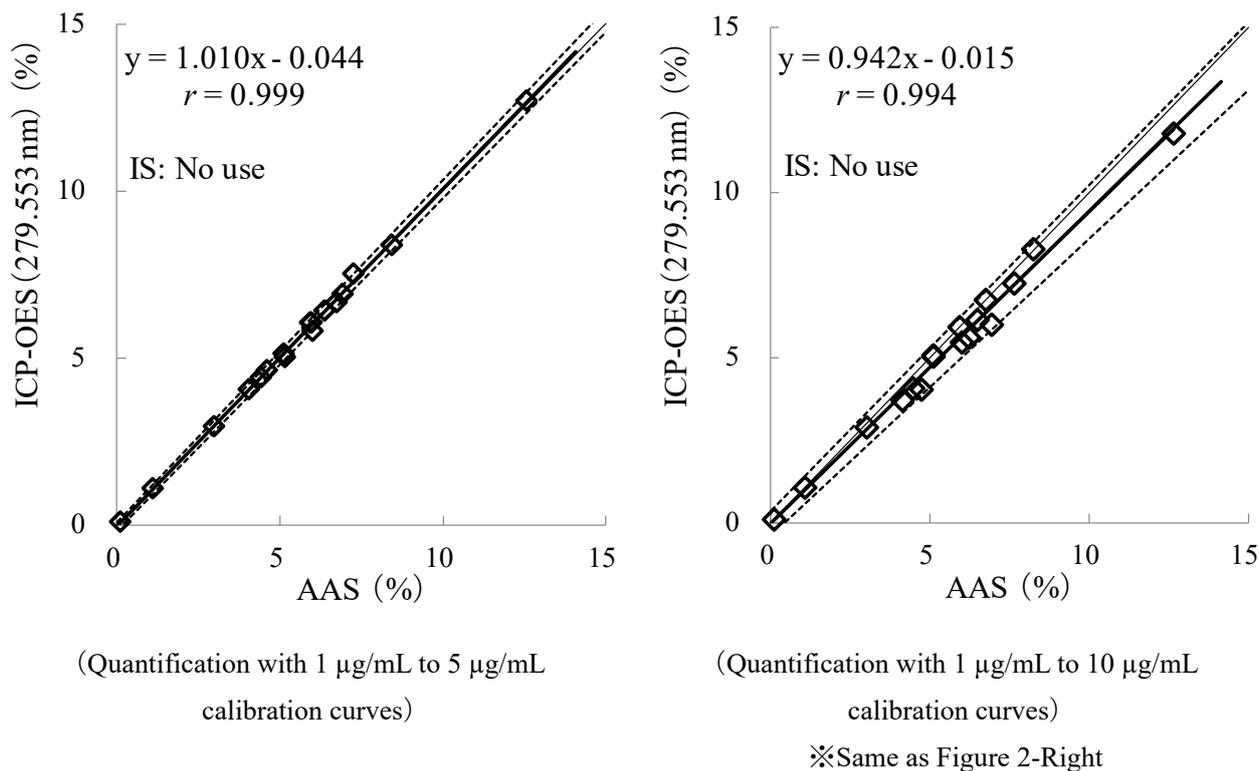


Figure 3-2 The comparison of correlation diagrams on quantitative values about S-MgO due to changes in the calibration curve range

Number of samples : 17, Hydrochloric acid concentration at measurement : (1+23)

Heavy line : Regression line

Dotted lines : Upper and lower of limit 95 % prediction interval

Thin Line : $y=x$

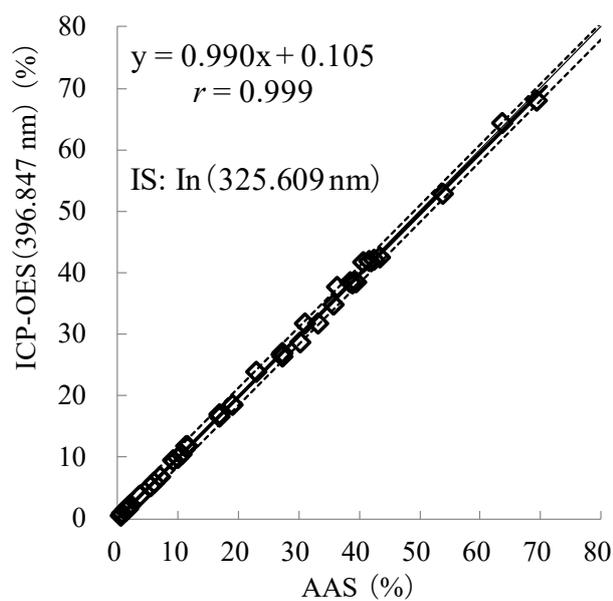
5) 方法間比較による測定波長及び内標準法の検討並びに真度の評価

ICP-OES 測定における、マトリックスによる各種干渉を低減させる方法として測定波長の選択や内標準法があげられることから、これらについても検討を行うこととした。

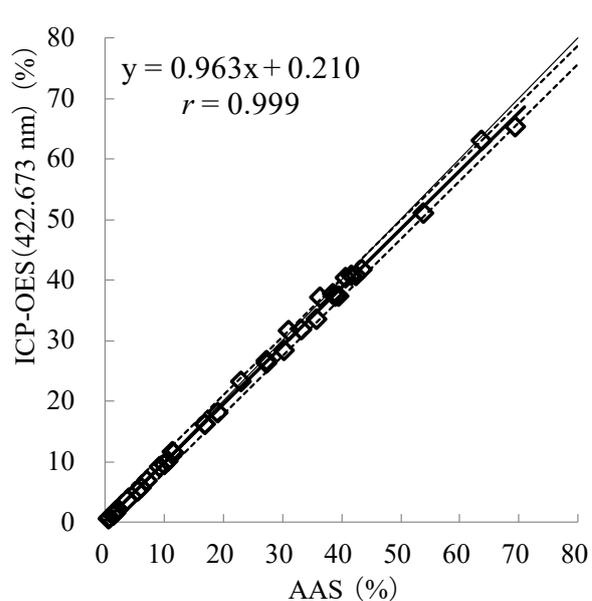
測定波長は、Ca については 393.366 nm の他に、本検討で使用した ICP-OES で測定可能な他の 3 波長、Mg については 279.553 nm の他に、同様に測定可能な他の 9 波長のうち 8 波長(1 µg/mL~5 µg/mL 検量線が直線性を示さない 202.582 nm を除く)を使用することとした。

内標準法については金属材料等、肥料以外のマトリックスを対象とした報告¹³⁾¹⁴⁾を参考に検討することとし、Co 及び In の混合溶液を、それぞれ試料溶液中で 100 µg 相当添加した。ここでは、Co 及び In についてはメーカーが推奨する定性順位の高い方から 3 波長 (Table 5)を測定することとした。

試料の種類を 20 種類、試料数を 39 点(S-CaO については、酸化マグネシウム試薬(特級)を除く 19 種類 38 点)を用いて方法間比較を行った。結果を Figure 4-1~2(一例)及び Table 9~Table 10 に示す。S-CaO については、Table 9 の判定欄に○が入っている 4 つの測定条件(ただし検量線の直線性が良好でない測定波長 393.366 nm による定量値は除く)において、肥料等試験法に定められた推奨基準をすべて満たす結果となった。S-MgO については、Table 10 の判定欄に○が入っている 24 の測定条件において、同様に推奨基準をすべて満たす結果となった。



(Example of meeting the recommended criteria)



(Example of not meeting the recommended criteria)

Figure 4-1 Example of comparison of quantitative value about S-CaO due to changes in measurement wavelength and calibration curve range

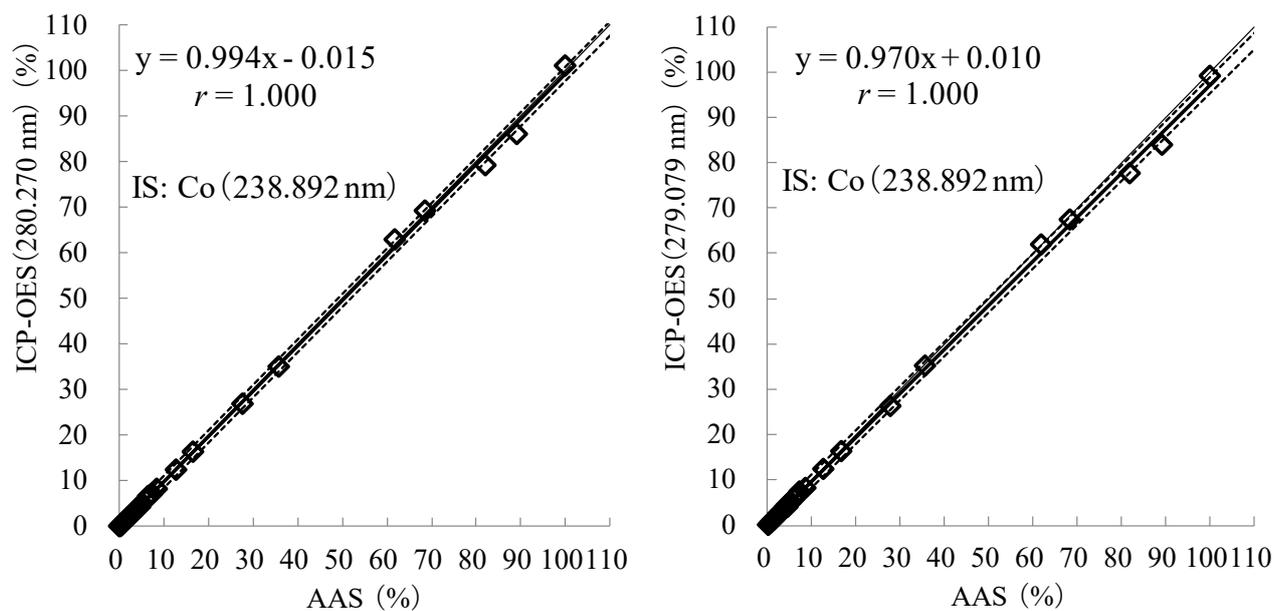
Number of samples : 38, Hydrochloric acid concentration at measurement : (1+23),

Quantification with 5 $\mu\text{g/mL}$ to 50 $\mu\text{g/mL}$ calibration curves

Heavy line : Regression line

Dotted lines : Upper and lower of limit 95 % prediction interval

Thin Line : $y=x$



(Example of meeting the recommended criteria)

(Example of not meeting the recommended criteria)

Figure 4-2 Example of comparison of quantitative value about S-MgO due to changes in measurement wavelength and calibration curve range

Number of samples : 39, Hydrochloric acid concentration at measurement : (1+23),

Quantification with 1 $\mu\text{g/mL}$ to 5 $\mu\text{g/mL}$ calibration curves

Heavy line : Regression line

Dotted lines : Upper and lower of limit 95 % prediction interval

Thin Line : $y=x$

Table 9 Continue

Component and its measurement wavelength (nm)	IS and its measurement wavelength (nm)	Confidence interval (95 % confidence level)				Correlation coefficient (r)	Judgment
		Inclination (b)		Intercept (a)			
S-CaO 422.673	No use	0.964	- 0.988	-0.224	- 0.477	0.999	×
	Co 228.616	0.942	- 0.968	-0.124	- 0.630	0.999	×
	Co 238.892	0.940	- 0.965	-0.143	- 0.616	0.999	×
	Co 237.862	0.947	- 0.970	-0.151	- 0.523	0.999	×
	In 230.606	0.954	- 0.985	-0.248	- 0.662	0.999	×
	In 325.609	0.950	- 0.976	-0.170	- 0.589	0.999	×
	In 303.936	0.948	- 0.976	-0.154	- 0.654	0.999	×

Table 10 The inclination, intercept and correlation coefficient of correlation diagrams on comparison of quantitative values of S-MgO (Number of samples : 39, Hydrochloric acid concentration at measurement : (1+23), Quantification with 1 µg/mL to 5 µg/mL calibration curves)

Component and its measurement wavelength (nm)	IS and its measurement wavelength (nm)	Confidence interval (95 % confidence level)		Correlation coefficient (r)	Judgment
		Inclination (b)	Intercept (a)		
S-MgO 279.553	No use	0.979 - 0.993	-0.210 - 0.227	1.000	△
	Co 228.616	0.994 - 1.004	-0.207 - 0.103	1.000	○
	Co 238.892	0.992 - 1.007	-0.248 - 0.204	1.000	○
	Co 237.862	0.997 - 1.004	-0.149 - 0.061	1.000	○
	In 230.606	0.998 - 1.008	-0.202 - 0.111	1.000	○
	In 325.609	0.997 - 1.010	-0.288 - 0.105	1.000	○
	In 303.936	0.991 - 1.009	-0.365 - 0.198	1.000	○
S-MgO 280.270	No use	0.972 - 0.989	-0.233 - 0.264	1.000	×
	Co 228.616	0.988 - 0.9996	-0.217 - 0.129	1.000	△
	Co 238.892	0.986 - 1.003	-0.276 - 0.247	1.000	○
	Co 237.862	0.991 - 0.999	-0.151 - 0.079	1.000	△
	In 230.606	0.992 - 1.003	-0.209 - 0.133	1.000	○
	In 325.609	0.990 - 1.005	-0.309 - 0.142	1.000	○
	In 303.936	0.984 - 1.005	-0.390 - 0.237	1.000	○
S-MgO 285.213	No use	0.963 - 0.976	-0.180 - 0.196	1.000	×
	Co 228.616	0.979 - 0.988	-0.185 - 0.081	1.000	×
	Co 238.892	0.976 - 0.991	-0.258 - 0.214	1.000	△
	Co 237.862	0.982 - 0.988	-0.134 - 0.044	1.000	×
	In 230.606	0.981 - 0.993	-0.224 - 0.129	1.000	△
	In 325.609	0.982 - 0.992	-0.252 - 0.066	1.000	△
	In 303.936	0.976 - 0.992	-0.335 - 0.164	1.000	△
S-MgO 279.806	No use	0.970 - 0.984	-0.144 - 0.273	1.000	×
	Co 228.616	0.986 - 0.999	-0.199 - 0.195	1.000	△
	Co 238.892	0.982 - 1.004	-0.301 - 0.369	0.999	×
	Co 237.862	0.987 - 0.9996	-0.178 - 0.192	1.000	△
	In 230.606	0.987 - 1.006	-0.289 - 0.293	1.000	○
	In 325.609	0.991 - 1.002	-0.208 - 0.117	1.000	○
	In 303.936	0.984 - 1.002	-0.303 - 0.229	1.000	○

Shaded: Not cleared criteria to validate characteristics of testing methods which will be listed in Testing Methods for Fertilizers.

○△× Refer to the footnote of Table 9

Table 10 Continue

Component and its measurement wavelength (nm)	IS and its measurement wavelength (nm)	Confidence interval (95 % confidence level)		Correlation coefficient (r)	Judgment
		Inclination (b)	Intercept (a)		
S-MgO 279.079	No use	0.944 - 0.964	-0.177 - 0.439	0.999	×
	Co 228.616	0.964 - 0.978	-0.148 - 0.267	1.000	×
	Co 238.892	0.961 - 0.980	-0.189 - 0.388	1.000	×
	Co 237.862	0.968 - 0.977	-0.073 - 0.209	1.000	×
	In 230.606	0.969 - 0.980	-0.105 - 0.236	1.000	×
	In 325.609	0.966 - 0.984	-0.264 - 0.291	1.000	×
	In 303.936	0.959 - 0.983	-0.340 - 0.385	0.999	×
S-MgO 383.826	No use	0.962 - 0.982	-0.314 - 0.300	1.000	×
	Co 228.616	0.984 - 0.999	-0.321 - 0.147	1.000	△
	Co 238.892	0.979 - 1.003	-0.405 - 0.322	0.999	○
	Co 237.862	0.988 - 0.998	-0.226 - 0.076	1.000	△
	In 230.606	0.988 - 1.004	-0.331 - 0.162	1.000	○
	In 325.609	0.987 - 1.005	-0.419 - 0.136	1.000	○
	In 303.936	0.979 - 1.005	-0.531 - 0.270	0.999	○
S-MgO 383.231	No use	0.957 - 0.974	-0.253 - 0.264	1.000	×
	Co 228.616	0.981 - 0.998	-0.356 - 0.177	1.000	△
	Co 238.892	0.975 - 1.001	-0.437 - 0.373	0.999	○
	Co 237.862	0.984 - 0.997	-0.281 - 0.128	1.000	△
	In 230.606	0.983 - 1.006	-0.433 - 0.250	0.999	○
	In 325.609	0.987 - 1.002	-0.376 - 0.068	1.000	○
	In 303.936	0.977 - 1.002	-0.517 - 0.237	0.999	○
S-MgO 277.983	No use	0.981 - 0.996	-0.185 - 0.266	1.000	△
	Co 228.616	0.9997 - 1.015	-0.266 - 0.192	1.000	○
	Co 238.892	0.998 - 1.016	-0.282 - 0.293	1.000	○
	Co 237.862	0.999 - 1.017	-0.294 - 0.244	1.000	○
	In 230.606	1.001 - 1.022	-0.361 - 0.287	1.000	△
	In 325.609	1.006 - 1.018	-0.270 - 0.090	1.000	△
	In 303.936	1.001 - 1.015	-0.292 - 0.134	1.000	△
S-MgO 293.654	No use	0.953 - 0.970	-0.243 - 0.298	1.000	×
	Co 228.616	0.976 - 0.991	-0.289 - 0.168	1.000	△
	Co 238.892	0.970 - 0.995	-0.394 - 0.379	0.999	△
	Co 237.862	0.980 - 0.990	-0.205 - 0.108	1.000	△
	In 230.606	0.979 - 0.997	-0.348 - 0.226	1.000	△
	In 325.609	0.981 - 0.996	-0.351 - 0.107	1.000	△
	In 303.936	0.971 - 0.996	-0.482 - 0.265	0.999	△

6) 添加回収試験による真度の評価

5)において肥料等試験法に定められた基準を満たした各条件について、ICP-OES 法の真度を確認するため、Table 2 に示した調製肥料をそれぞれ 3 点併行で分析した。結果を Table 11 及び Table 12-1~6 に示す。

S-CaO については、測定波長を 396.847 nm とし、かつ内部標準として In (測定波長は 230.606 nm, 325.609 nm 及び 303.936 nm) を使用する 3 つの測定条件において、調製肥料 6 点の平均回収率は 96.3 %~106 % であり、肥料等試験法における各濃度レベルの回収率の許容範囲を満たした。他の条件では、一部の濃度レベルにおいて回収率の許容範囲を満たさなかった。

一方、S-MgO については、測定波長を 279.553 nm とし、かつ内部標準として Co (測定波長は 228.616 nm, 238.892 nm 及び 237.862 nm) を使用した 3 つの測定条件、測定波長を 280.270 nm かつ内部標準として Co (測定波長は 238.892 nm) 及び In (測定波長は 230.606 nm) を使用した 2 つの測定条件、並びに測定波長を 277.983 nm かつ内部標準として Co (測定波長は 237.862 nm) を使用した 1 つの測定条件、計 6 つの測定条件において、調製肥料 6 点の平均回収率は 96.1 %~105 % であり、肥料等試験法における各濃度レベルの回収率の許容範囲を満たした。他の条件では、一部の濃度レベルにおいて回収率の許容範囲を満たさなかった。また、調製肥料 7 の真度確認結果から、0.25 % 程度の濃度レベルでは、279.553 nm, 280.270 nm 及び 277.983 nm 以外の測定波長では回収率の許容範囲を満たさなかった。このことから、適切な内部標準を使用したとしても、流通する肥料の濃度レベルを網羅し、精確な定量ができる可能性のある測定波長は、これら 3 波長だけであることが示唆された。

なお、参考までに、Ca を測定可能な 4 波長 (393.366 nm も含む) での真度確認結果、及び Mg を測定可能な 9 波長 (202.079 nm を除く) での真度確認結果について、それらの概要を Table 13-1~2 に示す。

Table 11 Result of recovery test (S-CaO, Measurement wavelength: 396.847 nm)

No. of sample ^{a)}	Content ^{b)(c)} (%)	IS and its measurement wavelength (nm)	Mean ^{c)(d)} (%)	Recovery rate (%)	Criteria of the trueness ^{e)} (%)
1	56.03	No use	55.45	99.0	98 - 102
		In 230.606	54.98	98.1	
		In 325.609	56.09	100.1	
		In 303.936	55.90	99.8	
3	37.35	No use	37.08	99.2	98 - 102
		In 230.606	36.80	98.5	
		In 325.609	37.61	100.7	
		In 303.936	37.27	99.8	
4	18.68	No use	18.91	101.2	97 - 103
		In 230.606	18.48	99.0	
		In 325.609	19.02	101.8	
		In 303.936	18.86	101.0	
5	6.54	No use	6.65	101.6	96 - 104
		In 230.606	6.60	100.7	
		In 325.609	6.69	102.2	
		In 303.936	6.74	102.8	
6	1.87	No use	1.79	95.7	96 - 104
		In 230.606	1.80	96.3	
		In 325.609	1.82	97.3	
		In 303.936	1.83	97.7	
7	0.210	No use	0.206	98.0	94 - 106
		In 230.606	0.208	98.9	
		In 325.609	0.219	104.3	
		In 303.936	0.219	104.3	

Shaded: Not cleared criteria to validate characteristics of testing methods which will be listed in Testing Methods for Fertilizers.

a) Number of prepared sample

b) Designed value (%)

c) Mass fraction (%)

d) Mean value of the parallel test ($n = 3$)

e) Criteria of trueness (recovery rate) shown in Testing Methods for Fertilizers

Table 12-1 Result of recovery test (S-MgO, Measurement wavelength:279.553 nm)

No. of sample ^{a)}	Content ^{b)c)} (%)	IS and its measurement wavelength (nm)	Mean ^{c)d)} (%)	Recovery rate (%)	Criteria of the trueness ^{e)} (%)
2	100.00	Co 228.616	100.68	100.7	98 - 102
		Co 238.892	99.35	99.4	
		Co 237.862	100.38	100.4	
		In 230.606	101.32	101.3	
		In 325.609	100.32	100.3	
		In 303.936	100.16	100.2	
3	33.33	Co 228.616	33.16	99.5	98 - 102
		Co 238.892	32.76	98.3	
		Co 237.862	33.23	99.7	
		In 230.606	33.94	101.8	
		In 325.609	33.24	99.7	
		In 303.936	33.06	99.2	
4	16.67	Co 228.616	17.04	102.3	97 - 103
		Co 238.892	16.93	101.6	
		Co 237.862	17.05	102.3	
		In 230.606	16.84	101.1	
		In 325.609	17.06	102.4	
		In 303.936	16.99	102.0	
5	6.67	Co 228.616	6.47	96.9	96 - 104
		Co 238.892	6.43	96.3	
		Co 237.862	6.47	96.8	
		In 230.606	6.62	99.1	
		In 325.609	6.56	98.2	
		In 303.936	6.55	98.0	
6	1.67	Co 228.616	1.73	103.2	96 - 104
		Co 238.892	1.73	103.2	
		Co 237.862	1.71	102.0	
		In 230.606	1.76	104.8	
		In 325.609	1.73	102.9	
		In 303.936	1.71	101.9	
7	0.250	Co 228.616	0.257	102.7	94 ~ 106
		Co 238.892	0.259	103.7	
		Co 237.862	0.262	104.9	
		In 230.606	0.264	105.7	
		In 325.609	0.267	106.8	
		In 303.936	0.268	107.1	

Shaded: Not cleared criteria to validate characteristics of testing methods which will be listed in Testing Methods for Fertilizers.

a)~ e) Refer to the footnote of Table 11

Table 12-2 Result of recovery test (S-MgO, Measurement wavelength: 280.270 nm)

No. of sample ^{a)}	Content ^{b)c)} (%)	IS and its measurement wavelength (nm)	Mean ^{c)d)} (%)	Recovery rate (%)	Criteria of the trueness ^{e)} (%)
2	100.00	Co 238.892	99.71	99.7	98 - 102
		In 230.606	101.70	101.7	
		In 325.609	100.69	100.7	
		In 303.936	100.53	100.5	
3	33.33	Co 238.892	32.73	98.2	98 - 102
		In 230.606	33.92	101.8	
		In 325.609	33.21	99.6	
		In 303.936	33.03	99.1	
4	16.67	Co 238.892	16.80	100.8	97 - 103
		In 230.606	16.72	100.3	
		In 325.609	16.93	101.6	
		In 303.936	16.86	101.2	
5	6.67	Co 238.892	6.42	96.1	96 - 104
		In 230.606	6.60	98.9	
		In 325.609	6.54	97.9	
		In 303.936	6.53	97.8	
6	1.67	Co 238.892	1.72	102.2	96 - 104
		In 230.606	1.74	103.8	
		In 325.609	1.71	102.0	
		In 303.936	1.70	100.9	
7	0.250	Co 238.892	0.259	103.4	94 - 106
		In 230.606	0.264	105.5	
		In 325.609	0.266	106.5	
		In 303.936	0.267	106.9	

Shaded: Not cleared criteria to validate characteristics of testing methods which will be listed in Testing Methods for Fertilizers.

a)~ e) Refer to the footnote of Table 11

Table 12-3 Result of recovery test (S-MgO, Measurement wavelength: 279.806 nm)

No. of sample ^{a)}	Content ^{b)c)} (%)	IS and its measurement wavelength (nm)	Mean ^{c)d)} (%)	Recovery rate (%)	Criteria of the trueness ^{e)} (%)
2	100.00	Co 238.892	99.74	99.7	98 - 102
		In 230.606	101.97	102.0	
		In 325.609	100.79	100.8	
		In 303.936	100.40	100.4	
3	33.33	Co 238.892	32.91	98.8	98 - 102
		In 230.606	34.33	103.0	
		In 325.609	33.45	100.4	
		In 303.936	33.54	100.6	
4	16.67	Co 238.892	16.85	101.2	97 - 103
		In 230.606	16.76	100.6	
		In 325.609	17.01	102.1	
		In 303.936	16.93	101.6	
5	6.67	Co 238.892	6.39	95.6	96 - 104
		In 230.606	6.59	98.6	
		In 325.609	6.52	97.6	
		In 303.936	6.51	97.5	
6	1.67	Co 238.892	1.72	102.1	96 - 104
		In 230.606	1.75	103.9	
		In 325.609	1.71	101.8	
		In 303.936	1.69	100.6	
7	0.250	Co 238.892	0.261	104.5	94 - 106
		In 230.606	0.268	107.1	
		In 325.609	0.271	108.2	
		In 303.936	0.272	108.7	

Shaded: Not cleared criteria to validate characteristics of testing methods which will be listed in Testing Methods for Fertilizers.

a)~ e) Refer to the footnote of Table 11

Table 12-4 Result of recovery test (S-MgO, Measurement wavelength : 383.826 nm)

No. of sample ^{a)}	Content ^{b)c)} (%)	IS and its measurement wavelength (nm)	Mean ^{e)d)} (%)	Recovery rate (%)	Criteria of the trueness ^{e)} (%)
2	100.00	Co 238.892	98.69	98.7	98 - 102
		In 230.606	101.20	101.2	
		In 325.609	99.80	99.8	
		In 303.936	99.54	99.5	
3	33.33	Co 238.892	32.36	97.1	98 - 102
		In 230.606	34.08	102.3	
		In 325.609	32.96	98.9	
		In 303.936	32.72	98.2	
4	16.67	Co 238.892	16.71	100.3	97 - 103
		In 230.606	16.60	99.6	
		In 325.609	16.90	101.5	
		In 303.936	16.79	100.8	
5	6.67	Co 238.892	6.37	95.3	96 - 104
		In 230.606	6.59	98.7	
		In 325.609	6.52	97.6	
		In 303.936	6.51	97.4	
6	1.67	Co 238.892	1.71	101.5	96 - 104
		In 230.606	1.74	103.6	
		In 325.609	1.70	101.1	
		In 303.936	1.68	99.8	
7	0.250	Co 238.892	0.260	104.1	94 - 106
		In 230.606	0.269	107.4	
		In 325.609	0.271	108.6	
		In 303.936	0.273	109.2	

Shaded: Not cleared criteria to validate characteristics of testing methods which will be listed in Testing Methods for Fertilizers.

a)~ e) Refer to the footnote of Table 11

Table 12-5 Result of recovery test (S-MgO, Measurement wavelength: 383.231 nm)

No. of sample ^{a)}	Content ^{b)(c)} (%)	IS and its measurement wavelength (nm)	Mean ^{e)(d)} (%)	Recovery rate (%)	Criteria of the trueness ^{e)} (%)
2	100.00	Co 238.892	98.64	98.6	98 - 102
		In 230.606	101.57	101.6	
		In 325.609	99.87	99.9	
		In 303.936	99.53	99.5	
3	33.33	Co 238.892	32.28	96.8	98 - 102
		In 230.606	34.41	103.2	
		In 325.609	32.97	98.9	
		In 303.936	32.68	98.1	
4	16.67	Co 238.892	16.88	101.3	97 - 103
		In 230.606	16.75	100.5	
		In 325.609	17.11	102.7	
		In 303.936	16.97	101.9	
5	6.67	Co 238.892	6.37	95.4	96 - 104
		In 230.606	6.63	99.2	
		In 325.609	6.55	98.0	
		In 303.936	6.53	97.8	
6	1.67	Co 238.892	1.74	103.4	96 - 104
		In 230.606	1.78	105.9	
		In 325.609	1.73	102.9	
		In 303.936	1.70	101.3	
7	0.250	Co 238.892	0.260	103.9	94 - 106
		In 230.606	0.270	108.0	
		In 325.609	0.273	109.3	
		In 303.936	0.275	110.0	

Shaded: Not cleared criteria to validate characteristics of testing methods which will be listed in Testing Methods for Fertilizers.

a)~ e) Refer to the footnote of Table 11

Table 12-6 Result of recovery test (S-MgO, Measurement wavelength:277.983 nm)

No. of sample ^{a)}	Content ^{b)c)} (%)	IS and its measurement wavelength (nm)	Mean ^{c)d)} (%)	Recovery rate (%)	Criteria of the trueness ^{e)} (%)
2	100.00	Co 228.616	98.16	98.2	98 - 102
		Co 238.892	97.09	97.1	
		Co 237.862	98.22	98.2	
3	33.33	Co 228.616	33.04	99.1	98 - 102-
		Co 238.892	32.50	97.5	
		Co 237.862	33.08	99.2	
4	16.67	Co 228.616	17.16	103.0	97 - 103
		Co 238.892	17.01	102.1	
		Co 237.862	17.16	103.0	
5	6.67	Co 228.616	6.43	96.3	96 - 104
		Co 238.892	6.39	95.6	
		Co 237.862	6.43	96.3	
6	1.67	Co 228.616	1.76	104.8	96 - 104
		Co 238.892	1.76	104.8	
		Co 237.862	1.73	103.2	
7	0.250	Co 228.616	0.252	100.7	94 - 106
		Co 238.892	0.255	102.2	
		Co 237.862	0.260	104.1	

Shaded: Not cleared criteria to validate characteristics of testing methods which will be listed in Testing Methods for Fertilizers.

a)~ e) Refer to the footnote of Table 11

Table 13-1 The list of result of recovery test (S-CaO, All measurement wavelength: Reference)

IS and its measurement wavelength (nm)	The measurement wavelength of Ca (nm)							
	393.366 (Reference)				396.847			
	The range of average at recovery test using 5 samples (%)		Judgment	The range of average at recovery test using 5 samples (%)		Judgment		
No use	88.8	-	105	×	95.7	-	102	△
Co 228.616	97.1	-	104	△	95.3	-	107	△
Co 238.892	94.3	-	104	×	94.3	-	103	×
Co 237.862	94.7	-	104	×	95.4	-	103	×
In 230.606	90.0	-	104	×	96.3	-	101	○※
In 325.609	95.7	-	105	○※	97.3	-	104	○※
In 303.936	95.7	-	106	○※	97.7	-	104	○※

Addition concentration : 0.210 %~56.03 %

According to the coefficient of determination of curve <0.999, the quantitative value of 393.366 nm wavelength are regarded as reference.

- Cleared criteria to validate the accuracy for all samples of testing methods which will be listed in Testing Methods for Fertilizers.
- ※Criteria to validate the comparison of quantitative values, too
- △ There were samples what had the gap account for less than 1 % of the upper limit or lower limit of accuracy.
- ×
- There were samples what had the gap over account for 1 % of the upper limit or lower limit o.f accuracy

Table 13-1 Continue

IS and its measurement wavelength (nm)	The measurement wavelength of Ca (nm)							
	317.933				422.673			
	The range of average at recovery test using 5 samples (%)		Judgment	The range of average at recovery test using 5 samples (%)		Judgment		
No use	93.2	-	105	×	93.7	-	105	×
Co 228.616	92.9	-	114	×	93.4	-	114	×
Co 238.892	91.9	-	110	×	92.4	-	110	×
Co 237.862	92.9	-	110	×	93.5	-	111	×
In 230.606	93.8	-	106	×	94.3	-	106	×
In 325.609	94.7	-	111	×	95.2	-	112	×
In 303.936	95.1	-	111	×	95.6	-	112	×

Table 13-2 The list of result of recovery test (S-MgO, All measurement wavelength: Reference)

IS and its measurement wavelength (nm)	The measurement wavelength of Mg (nm)								
	279.553		Judgment	280.270		Judgment	285.213		
	The range of average at recovery test using 6 samples (%)			The range of average at recovery test using 6 samples (%)			The range of average at recovery test using 6 samples (%)		
No use	97.5	- 102	○	97.3	- 101	○	97.6	- 101	○
Co 228.616	96.9	- 103	○※	96.7	- 102	○	96.9	- 103	○
Co 238.892	96.3	- 104	○※	96.1	- 103	○※	96.3	- 104	○
Co 237.862	96.8	- 105	○※	96.6	- 105	○	96.9	- 105	○
In 230.606	99.1	- 106	△	98.9	- 106	○※	99.2	- 106	○
In 325.609	98.2	- 107	△	97.9	- 107	△	98.2	- 107	△
In 303.936	98.0	- 107	△	97.8	- 107	△	98.1	- 107	△

Addition concentration : 0.250 %~100.00 %

○△× Refer to the footnote of Table 13

Table 13-2 Continue

IS and its measurement wavelength (nm)	The measurement wavelength of Mg (nm)								
	279.806		Judgment	279.079		Judgment	383.826		
	The range of average at recovery test using 6 samples (%)			The range of average at recovery test using 6 samples (%)			The range of average at recovery test using 6 samples (%)		
No use	96.9	- 102	○	97.9	- 102	○	96.8	- 101	○
Co 228.616	96.3	- 103	○	97.2	- 103	○	96.1	- 103	○
Co 238.892	95.6	- 105	△	96.5	- 105	○	95.3	- 104	△
Co 237.862	96.2	- 106	○	97.1	- 106	○	96.0	- 106	○
In 230.606	98.6	- 107	△	99.7	- 108	×	98.7	- 107	△
In 325.609	97.6	- 108	×	98.6	- 109	×	97.6	- 109	×
In 303.936	97.5	- 109	×	98.5	- 109	×	97.4	- 109	×

Table 13-2 Continue

IS and its measurement wavelength (nm)	The measurement wavelength of Mg (nm)								
	383.231		Judgment	277.983		Judgment	293.654		
	The range of average at recovery test using 6 samples (%)			The range of average at recovery test using 6 samples (%)			The range of average at recovery test using 6 samples (%)		
No use	97.1	- 102	○	97.0	- 103	△	96.6	- 101	△
Co 228.616	96.3	- 104	○	96.3	- 105	△	95.8	- 103	○
Co 238.892	95.4	- 104	×	95.6	- 105	△	95.0	- 103	×
Co 237.862	96.3	- 106	○	96.3	- 104	○※	95.8	- 106	○
In 230.606	99.2	- 108	×	98.9	- 107	×	98.6	- 107	△
In 325.609	98.0	- 109	×	97.8	- 107	△	97.4	- 108	×
In 303.936	97.8	- 110	×	97.6	- 107	△	97.3	- 109	×

7) 併行精度及び中間精度の評価

5) 及び 6) において肥料等試験法に定められた基準を満たした各測定条件について、本法の併行精度及び中間精度を確認するために、S-CaO 及び S-MgO をともに含む混合りん酸肥料及び水酸化苦土肥料各 1 点について、各成分 2 濃度 2 点併行で 7 日間の反復試験を行った結果を Table 14-1~4 に、それらを基に一元配置分散分析を行って得られた統計解析結果を Table 15-1~4 に、それぞれ示す。

S-CaO では測定波長を 396.847 nm とし、かつ内部標準として In (測定波長は 325.609 nm 及び 303.936 nm) を使用した 2 つの測定条件について、S-MgO では測定波長を 279.553 nm かつ内部標準として Co (測定波長は 228.616 nm, 238.892 nm 及び 237.862 nm) を使用した 3 つの測定条件、並びに測定波長を 280.270 nm かつ内部標準として Co (測定波長は 238.892 nm) を使用した 1 つの条件、計 4 つの測定条件について、いずれの相対標準偏差も肥料等試験法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) の目安の 2.0 倍以内であったことから、これらの測定条件下で本法は十分な精度を有していることが確認された。

なお、参考までに、Ca を測定可能な 4 波長 (393.366 nm も含む) での併行精度及び中間精度の確認結果、並びに Mg を測定可能な 9 波長 (202.079 nm を除く) での併行精度及び中間精度の確認結果について、それらの概要を Table 16-1~2 に示す。

Table 14-1 Individual result of repetition test of changing the date for the precision confirmation (S-CaO)
: Mixed phosphate fertilizer (% (mass fraction))

Measurement wavelength (nm)	IS and its measurement wavelength (nm)	Test day						
		1	2	3	4	5	6	7
396.847	In 230.606	2.07	1.95	2.16	2.01	1.93	2.08	2.09
		2.01	1.90	2.01	1.95	1.96	2.00	1.99
	In 325.609	2.02	2.03	2.00	2.02	2.00	2.06	1.98
		2.02	2.02	2.01	1.99	2.00	2.02	2.00
	In 303.936	1.98	2.00	1.98	1.99	1.97	2.01	1.95
		1.96	2.00	1.98	1.98	1.96	1.98	1.98

Table 14-2 Individual result of repetition test of changing the date for the precision confirmation (S-CaO)
: Hydroxidized magnesia fertilizer (% (mass fraction))

Measurement wavelength (nm)	IS and its measurement wavelength (nm)	Test day						
		1	2	3	4	5	6	7
396.847	In 230.606	54.3	51.2	52.2	52.5	52.2	53.8	51.4
		52.1	52.2	53.4	52.6	56.1	52.7	52.3
	In 325.609	51.6	52.3	52.7	52.5	51.7	52.6	52.0
		51.7	52.8	52.8	53.2	53.4	52.8	51.8
	In 303.936	51.4	52.4	52.5	52.2	51.1	52.3	52.8
		51.1	52.7	52.7	53.2	53.7	52.8	51.0

Table 14-3 Individual result of repetition test of changing the date for the precision confirmation (S-MgO)
:Hydroxidized magnesia fertilizer (%(mass fraction))

Measurement wavelength (nm)	IS and its measurement wavelength (nm)	Test day						
		1	2	3	4	5	6	7
279.553	Co 228.616	62.3	63.5	62.4	62.6	63.1	63.1	63.5
		63.2	62.7	61.8	65.1	62.4	62.4	63.0
	Co 238.892	63.6	63.9	64.5	63.7	63.1	63.5	61.0
		64.0	62.2	62.7	63.1	61.9	61.0	62.1
	Co 237.862	61.9	63.4	63.1	65.3	62.7	64.3	62.9
		63.5	61.6	62.7	64.4	62.2	63.8	62.1
280.270	Co 238.892	63.4	63.4	64.2	63.7	62.6	63.3	60.8
		63.7	62.3	63.2	62.3	61.5	61.1	61.6
	In 230.606	62.1	63.0	61.0	62.4	62.9	62.6	62.2
		61.3	64.4	63.2	63.2	66.8	61.1	65.5
277.983	Co 237.862	59.3	61.9	64.5	63.8	63.5	62.5	61.0
		61.8	61.6	63.9	64.6	61.4	61.5	62.2

Table 14-4 Individual result of repetition test of changing the date for the precision confirmation (S-MgO)
:Mixed phosphate fertilizer (%(mass fraction))

Measurement wavelength (nm)	IS and its measurement wavelength (nm)	Test day						
		1	2	3	4	5	6	7
279.553	Co 228.616	3.08	3.21	3.05	3.19	3.03	3.06	3.00
		3.19	3.03	3.07	3.16	3.11	3.05	3.17
	Co 238.892	3.19	3.24	3.24	3.23	3.06	3.07	2.94
		3.23	3.09	3.13	3.14	3.14	3.14	3.17
	Co 237.862	3.08	3.18	3.15	3.21	3.03	3.09	2.94
		3.19	2.98	3.08	3.14	3.07	3.12	3.10
280.270	Co 238.892	3.19	3.24	3.27	3.20	3.00	3.08	2.89
		3.23	3.11	3.12	3.15	3.10	3.15	3.09
	In 230.606	3.22	3.18	2.93	3.14	2.98	3.11	2.93
		3.15	3.07	2.97	3.10	3.17	3.04	3.13
277.983	Co 237.862	3.09	3.31	3.41	3.39	3.00	3.05	2.80
		3.28	2.98	3.14	3.34	3.02	3.15	3.02

Table 15-1 Statistical analysis of repetition test result for evaluating precision (S-CaO)
:Mixed phosphate fertilizer

Measurement wavelength (nm)	IS and its measurement wavelength (nm)	Mean ^{a)} (%) ^{b)}	Repeatability			Intermediate precision		
			s_r ^{c)} (%) ^{b)}	RSD_r ^{d)} (%)	$CRSD_r$ ^{e)} (%)	$s_{I(T)}$ ^{f)} (%) ^{b)}	$RSD_{I(T)}$ ^{g)} (%)	$CRSD_{I(T)}$ ^{h)} (%)
	In 230.606	52.8	1.3	2.5	1	1.3	2.5	2
396.847	In 325.609	52.4	0.5	1.0	1	0.6	1.1	2
	In 303.936	52.3	0.9	1.7	1	0.9	1.7	2

Shaded: Not cleared criteria to validate characteristics of testing methods which will be listed in Testing Methods for Fertilizers.

- a) Mean value (n = sample number of parallel test (2) × number of test days (5))
 b) Mass fraction (%)
 c) Repeatability standard deviation
 d) Repeatability relative standard deviation
 e) Criteria of repeatability (repeatability relative standard deviation) shown in Testing Methods for Fertilizers
 f) Intermediate standard deviation
 g) Intermediate relative standard deviation
 h) Criteria of intermediate precision (intermediate relative standard deviation) shown in Testing Methods for Fertilizers
 i) Extraction procedure for potassium salt fertilizer

Table 15-2 Statistical analysis of repetition test result for evaluating precision (S-CaO)
:Hydroxidized magnesia fertilizer

Measurement wavelength (nm)	IS and its measurement wavelength (nm)	Mean ^{a)} (%) ^{b)}	Repeatability			Intermediate precision		
			s_r ^{c)} (%) ^{b)}	RSD_r ^{d)} (%)	$CRSD_r$ ^{e)} (%)	$s_{I(T)}$ ^{f)} (%) ^{b)}	$RSD_{I(T)}$ ^{g)} (%)	$CRSD_{I(T)}$ ^{h)} (%)
	In 230.606	2.01	0.06	2.9	2	0.07	3.6	3.5
396.847	In 325.609	2.01	0.01	0.7	2	0.02	1.0	3.5
	In 303.936	1.98	0.01	0.6	2	0.02	0.9	3.5

a)~ h) Refer to the footnote of Table 15-1

Table 15-3 Statistical analysis of repetition test result for evaluating precision (S-MgO)
:Hydroxidized magnesia fertilizer

Measurement wavelength (nm)	IS and its measurement wavelength (nm)	Mean ^{a)} (%) ^{b)}	Repeatability			Intermediate precision		
			s_r ^{c)} (%) ^{b)}	RSD_r ^{d)} (%)	$CRSD_r$ ^{e)} (%)	$s_{I(T)}$ ^{f)} (%) ^{b)}	$RSD_{I(T)}$ ^{g)} (%)	$CRSD_{I(T)}$ ^{h)} (%)
279.553	Co 228.616	62.9	0.8	1.3	1	0.8	1.3	2
	Co 238.892	62.9	1.1	1.7	1	1.1	1.8	2
	Co 237.862	63.1	0.8	1.2	1	1.1	1.7	2
280.270	Co 238.892	62.6	0.9	1.4	1	1.1	1.7	2
	In 230.606	63.0	1.6	2.5	1	1.6	2.6	2
277.983	Co 237.862	62.4	1.0	1.6	1	1.5	2.5	2

Shaded: Not cleared criteria to validate characteristics of testing methods which will be listed
in Testing Methods for Fertilizers.

a)~ h) Refer to the footnote of Table 15-1

Table 15-4 Statistical analysis of repetition test result for evaluating precision (S-MgO)
:Mixed phosphate fertilizer

Measurement wavelength (nm)	IS and its measurement wavelength (nm)	Mean ^{a)} (%) ^{b)}	Repeatability			Intermediate precision		
			s_r ^{c)} (%) ^{b)}	RSD_r ^{d)} (%)	$CRSD_r$ ^{e)} (%)	$s_{I(T)}$ ^{f)} (%) ^{b)}	$RSD_{I(T)}$ ^{g)} (%)	$CRSD_{I(T)}$ ^{h)} (%)
279.553	No use	3.08	0.06	1.8	2	0.06	1.8	3.5
	Co 228.616	3.10	0.08	2.4	2	0.08	2.4	3.5
	Co 238.892	3.14	0.09	2.8	2	0.09	2.8	3.5
	Co 237.862	3.10	0.08	2.6	2	0.08	2.6	3.5
280.270	Co 238.892	3.13	0.08	2.6	2	0.10	3.3	3.5
	In 230.606	3.08	0.08	2.7	2	0.10	3.1	3.5
277.983	Co 237.862	3.14	0.14	4.5	2	0.18	5.9	3.5

Shaded: Not cleared criteria to validate characteristics of testing methods which will be listed
in Testing Methods for Fertilizers.

a)~ h) Refer to the footnote of Table 15-1

Table 16 Result of recovery test (S-CaO and S-MgO, all measurement wavelength : Reference)

IS and its measurement wavelength (nm)	Measurement wavelength of Ca (nm)			
	393.366 (Reference)	396.847	317.933	422.673
No use	○	○	○	○
Co 228.616	○	○	○	○
Co 238.892	○	○	○	○
Co 237.862	○	○	○	○
In 230.606	×	×	×	×
In 325.609	○	○※	○	○
In 303.936	○	○※	○	○

According to the coefficient determination curve <0.999, the quantitative value of 393.366 nm wavelength are regarded as reference.

- Cleared criteria to validate repeatability and intermediate precision for all concentration levels of testing methods which will be listed in Testing Methods for Fertilizers
- ※Cleared criteria to validate the comparison of quantitative values and accuracies, too
- △ Repeatability or intermediate precision are over 2.0 times of indication, but under 2.1 times of it
- × Repeatability or intermediate precision are more than 2.1 times of indication

Table 16 Continue

IS and its measurement wavelength (nm)	Measurement wavelength of Mg (nm)								
	279.553	280.270	285.213	279.806	279.079	383.826	383.231	277.983	293.654
No use	○	○	○	○	×	○	○	×	○
Co 228.616	○※	○	○	○	×	○	○	×	○
Co 238.892	○※	○※	○	○	×	×	×	×	×
Co 237.862	○※	○	○	○	×	○	△	×	○
In 230.606	○	○	○	○	×	×	×	×	×
In 325.609	○	○	○	○	×	○	○	×	○
In 303.936	○	○	○	○	×	○	○	×	○

8) 定量下限等の確認

肥料の公定規格¹⁵⁾において、肥料中に含有すべき主成分の最小量が定められており、S-MgO の最小量については副産苦土肥料等、計 5 種類の肥料でそれぞれに 4.5 %~40.0 %の範囲の値が定められているが、S-

CaO についてはどの肥料でも定められていない。一方で、水溶性苦土または可溶性苦土については、最小量として 1.0 %以上の含有量が設定されており、また、肥料等試験法において、定量下限は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。これらを踏まえたうえで定量下限の推定を行うこととし、S-MgO 及び S-CaO について含有最小量を 1.0 %と仮定し、Table 2 に示した調製肥料のうち、S-CaO 及び S-MgO は試験品 7 を用いて、4)~6)の各検討において肥料等試験法に定められた基準を満たした各測定条件により、7 点併行で試験を実施し、得られた標準偏差から定量下限等の推定を行った。結果を Table 17-1~2 に示す。

以上の結果から、S-CaO(測定波長 396.847 nm, 内部標準として In を使用)の定量下限は 0.08 %~0.10 % 程度、S-MgO の定量下限は 0.07 %~0.08 % 程度と推定された。

Table 17-1 Estimation of the lower limit of quantitation (LOQ): S-CaO

Content (%) ^{a)}	Measurement wavelength (nm)	IS and its measurement wavelength (nm)	Mean ^{b)} (%) ^{a)}	Recovery rate (%)	s_r ^{c)} (%) ^{a)}	LOQ ^{d)} (%) ^{a)}	LOD ^{e)} (%) ^{a)}	Criteria of the trueness ^{f)} (%)
0.210	396.847	In 325.609	0.222	105.9	0.008	0.08	0.03	94 - 106
		In 303.936	0.222	105.9	0.010	0.10	0.04	

a) Mass fraction (%)

b) Mean value of the parallel test ($n = 7$)

c) Repeatability standard deviation

d) Estimated lower limit of quantification ($LOQ = s_r \times 10$)

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

f) Criteria of the trueness (recovery) shown in Testing Methods for Fertilizers

Table 17-2 Estimation of the lower limit of quantitation (LOQ): S-MgO

Content (%) ^{a)}	Measurement wavelength (nm)	IS and its measurement wavelength (nm)	Mean ^{b)} (%) ^{a)}	Recovery (%)	s_r ^{c)} (%) ^{a)}	LOQ ^{d)} (%) ^{a)}	LOD ^{e)} (%) ^{a)}	Criteria of the trueness ^{f)} (%)
0.250	279.553	Co 228.616	0.256	102.6	0.007	0.07	0.03	94 - 106
		Co 238.892	0.257	102.8	0.008	0.08	0.03	
		Co 237.862	0.262	104.6	0.008	0.08	0.03	
0.250	280.270	Co 238.892	0.256	102.6	0.007	0.07	0.03	94 - 106

a)~ f) Refer to the footnote of Table 17-1

4. まとめ

ICP-OES による肥料中の可溶性主成分(S-CaO 及び S-MgO)の測定について検討したところ、次の結果を得た。

(1) 効果発現促進材等における分析法についての既報と同じ測定条件による ICP-OES 法と、肥料等試験法に記載されている原子吸光法(従来法)により、流通肥料各 17 点の S-CaO 及び S-MgO をそれぞれ分析し、得られた測定値から 2 方法間の相関図を作成し比較した。その結果、両成分ともに同法に定める推奨基準を満たさない結果となった。

(2) 既報の条件から、試料溶液中の塩酸濃度の見直し、希釈倍率の違いによる影響の除去(検量線の濃度範囲を従来法と同様にすること)を検討後に、試料数 38~39 点について測定波長及び内標準法を用いて従来法との相関を確認した。その結果、両成分ともに肥料等試験法に定める推奨基準を満たす結果が得られる測定条件が判明し、ICP-OES 法と従来法との同等性が確認できた。

(3) 各成分が任意の濃度になるよう調製した肥料による添加回収試験の結果、S-CaO については(2)で得られた各測定条件のうち 3 つの測定条件において、全濃度について回収率は 96.3 %~106 %であり、肥料等試験法における各濃度レベルの真度目標を満たしていた。S-MgO についても同様に、6 つの測定条件において、全濃度についての回収率は 96.1 %~106 %であり、肥料等試験法における真度目標を満たしていた。

(4) 各成分についてそれぞれ 2 種類の流通肥料を用意し、方法間比較及び添加回収試験で肥料等試験法に示されている推奨基準等を満たした各測定条件によって、2 濃度 2 点併行、日を変えて 7 回 ICP-OES 法にて分析を行った。その結果、S-CaO では測定波長を 396.847 nm、内部標準として In(測定波長は 325.609 nm 及び 303.936 nm)を使用した 2 つの測定条件において、それぞれ得られた測定値の中間相対標準偏差及び併行相対標準偏差はすべて肥料等試験法に示されている許容値を満たしていた。同様に、S-MgO では測定波長を 279.553 nm、内部標準として Co(測定波長は 228.616 nm、238.892 nm 及び 237.862 nm)を使用した 3 つの測定条件、並びに測定波長を 280.270 nm、内部標準として Co(測定波長は 238.892 nm)を使用した 1 つの測定条件、計 4 つの測定条件において、それぞれ得られた測定値の中間相対標準偏差及び併行相対標準偏差は、すべて肥料等試験法に示されている許容範囲内であった。

(5) 検量線の直線性、方法間比較、添加回収試験、併行精度及び中間精度の確認試験で肥料等試験法に示されている推奨基準等をすべて満たした各測定条件によって、各成分の測定における定量下限の推定を行った結果、S-CaO は 0.08 %~0.10 %程度、S-MgO は 0.07 %~0.08 %程度であった。

(6) 今回の検討の結果、ICP-OES 法による肥料中の可溶性石灰及び可溶性苦土の測定法について、最適な測定条件を検討し、単一試験室による妥当性を確認した。

文 献

- 1) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992年版),日本肥糧検定協会,東京(1992)
- 2) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法(2019)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho_2019.pdf>
- 3) 肥料取締法施行令:昭和 25 年 6 月 20 日,政令第 198 号,最終改正平成 28 年 3 月 24 日,政令第 73 号(2016)
- 4) 農林水産省告示:肥料取締法施行令第一条の二の規定に基づき農林水産大臣の指定する有効石灰等を指定する件,昭和 59 年 3 月 16 日,農林水産省告示第 695 号,最終改正平成 11 年 5 月 13 日,農林水産省告示第 704 号(1999)
- 5) 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)
- 6) 青山恵介:ICP 発光分光分析(ICP-OES)法による液状肥料中の水溶性主成分の測定,肥料研究報告, **8**, 1~8(2015)
- 7) 青山恵介:ICP 発光分光分析(ICP-OES)法による液状肥料中の効果発現促進材の測定,肥料研究報告, **9**, 1~9(2016)
- 8) 青山恵介:ICP 発光分光分析法によるチタンの測定,肥料研究報告, **10**, 29~40(2017)

- 9) 松尾信吾:ICP 発光分光分析(ICP-OES)法による固形肥料中のく溶性主成分の測定, 肥料研究報告, **11**, 14~28(2018)
- 10) 船木紀夫:ICP 発光分光分析(ICP-OES)法による固形肥料中の水溶性主成分の測定, 肥料研究報告, **12**, 28~51(2019)
- 11) 鈴木忠直, 安井明美, 小泉英夫, 堤忠一:動物性食品中の無機元素測定のための塩酸抽出法, 日本食品科学工学会誌, **37**(7), 547~553 (1990)
- 12) Tamas KEKESI, 三村耕司, 打越雅仁, 一色実:ICP 発光分光分析における遷移金属元素の発光スペクトル強度に対する酸濃度の影響, 東北大学素材工学研究所彙報, **56**(1/2), 9~16 (2001)
- 13) 佐藤誠一:ICP 発光分光分析装置を使用した高マトリックス溶液最適測定条件の検討(Ⅱ), 徳島県立工業技術センター研究報告, **22**, 21~24 (2013)
- 14) 村本穰司, 後藤逸男, 蜷木翠:融合結合プラズマ(ICP)発光分光分析法における土壌の交換性陽イオンの定量, 日本土壌肥科学雑誌, **58**(3), 358~361 (1987)
- 15) 農林水産省告示:肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件, 昭和 61 年 2 月 22 日, 農林水産省告示第 284 号, 最終改正令和 2 年 2 月 28 日, 農林水産省告示第 401 号(2020)

Simultaneous Determination of Hydrochloric acid-soluble Ingredients (S-CaO and S-MgO) in Fertilizer using Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)

FUNAKI Norio¹

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

A single-laboratory validation study was conducted for the simultaneous determination of hydrochloric acid-soluble principal ingredients (S-CaO and S-MgO) in fertilizer products by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). The fertilizer was extracted with hydrochloric acid. Hydrochloric acid and internal standard (IS, using In and Co) was added to the extract, diluted with water, and analyzed with ICP-OES. As a result of 3 replicate analysis in 6 fertilizer samples prepared to contain with S-CaO and S-MgO at 0.210 % - 100.00 % (mass fraction), 0.210 % - 56.03 % (mass fraction) (S-CaO) and 0.250 % - 100.00 % (mass fraction) (S-MgO), the mean recoveries were 96.3 % - 104.3 % (S-CaO, under 3 measurement conditions using In for IS) and 96.1 % - 104.9 % (S-MgO, under 6 measurement condition using Co for IS), respectively. Repeatability relative standard deviation of S-CaO and S-MgO (RSD_r) were 0.6 % - 1.7 % (mass fraction) (S-CaO, under 2 measurement conditions using In for IS) and 1.2 % - 2.8 % (mass fraction) (S-MgO, under 4 measurement condition using Co for IS), respectively. Intermediate relative standard deviation of S-CaO and S-MgO ($RSD_{I(T)}$) were 0.9 % - 1.7 % (S-CaO, under the above 2 measurement conditions) and 1.3 % - 3.3 % (S-MgO, under the above 4 measurement condition), respectively. The limit of quantitative value (LOQ) of S-CaO and S-MgO, under measurement conditions cleared criteria to validate all characteristics of testing methods which will be listed in Testing Methods for Fertilizers, were 0.08 % - 0.10 % (mass fraction) and 0.07 % - 0.08 % (mass fraction), respectively. Those results indicated that the developed method was valid for the analysis of hydrochloric acid-soluble principal ingredients in a fertilizer.

Key words Acid-soluble CaO, Hydrochloric acid-soluble MgO, ICP-OES, Fertilizer

(Research Report of Fertilizer, **13**, 1-35, 2020)

2 肥料中の石灰の測定法の開発

加藤まどか¹, 山西正将¹, 白井裕治¹

キーワード く溶性石灰, フレーム原子吸光法, ICP-OES, くえん酸

1. はじめに

平成 30 年度から平成 31 年度にかけて農林水産省で開催された肥料取締制度に係る意見交換会¹⁾において、土壌中のカリウム、カルシウム(石灰)及びマグネシウム(苦土)等の栄養バランスの悪化による作物の栄養欠乏症が報告された。現在の普通肥料の公定規格では、土壌に化学的変化をもたらすアルカリ分(可溶性石灰+1.3914×可溶性苦土)が規定されているが、肥料中に含まれる石灰量に関する規定はない。また、汚泥肥料等中の石灰全量、鉍さいけい酸質肥料等中の可溶性石灰及び効果発現促進材として添加されたカルシウムの試験法は肥料等試験法に記載されているが、化成肥料等中の石灰に関する試験法は記載されていない。

このことから、肥料中の石灰の測定方法について、石灰と同じ第二族元素の苦土の試料溶液の調製方法を参考に、フレーム原子吸光法(AAS法)での検討を行った。また、近年普及しているICP発光分光分析法(ICP-OES法)も加えて、単一試験室での妥当性確認を行ったので、その概要を報告する。

2. 材料及び方法

1) 分析用試料の調製

(1) 流通肥料

流通している肥料について、目開き 1 mm の網ふるいを通過するまで粉砕した(鉍さいけい酸質肥料, 混合りん酸肥料, 熔成りん肥, 熔成けい酸りん肥及び熔成けい酸加里肥料については, 目開き 212 μm の網ふるいを通過するまで振動ミルで粉砕した)ものを分析用試料とし, 使用時までポリ袋又はポリ容器に密封して常温保管した。

(2) 調製肥料

添加回収試験用試料の材料として, Table 1 に示した試薬(すべて, JIS 規格に規定されている試薬特級)を目開き 500 μm の網ふるいを通過するまで振動ミルで粉砕した。同表に示す配合設計により各材料を混合し, 各試験品のく溶性石灰(C-CaO)濃度を任意の濃度に調製した。

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

Table 1 The preparation of analytical samples

Sample for recovery test	The mixing ratio of the materials (%) ^{a)}					Design component (%) ^{a)}
	Calcium carbonate (CaCO ₃)	Ammonium sulfate ((NH ₄) ₂ SO ₄)	Ammonium dihydrogen phosphate (NH ₄ H ₂ PO ₄)	Potassium Chloride (KCl)	Sucrose (C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁)	C-CaO ^{b)}
1	53.54	12.00	12.00	12.00	-	30.0
2	26.77	20.00	20.00	20.00	27.55	15.0
3	1.78	27.05	27.05	27.05	27.55	1.0
4	-	27.55	27.55	27.55	17.35	0.0

a) Mass fraction

b) Citric acid soluble CaO

2) 装置及び器具

- (1) 原子吸光分析装置: 島津製作所 AA-6800
- (2) 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機
- (3) ICP-OES: 島津製作所 ICP E-9820 (観測方式: 軸方向及び横方向, 分光器: エシエル型)

3) 試薬

3. 1) の検量線として(6)及び(7), 3. 3) ~ 6) の検量線として(8) ~ (11)を用いた.

(1) 水: 純水製造装置(MILLIPORE Elix Advantage 5)を用いて精製した, JIS K 0557 に規定する A3 の水を使用した. なお, ICP-OES の洗浄用には超純水製造装置(MILLIPORE Direct-Q 5 UV)を用いて精製した A4 の水を使用した.

(2) 塩酸: 有害金属測定用(富士フイルム和光純薬)

(3) くえん酸溶液: JIS K 8283 特級試薬 くえん酸一水和物(富士フイルム和光純薬)20 g を水に溶かして 1000 mL とした.

(4) 干渉抑制剤溶液: JIS K 8132 規定特級試薬 塩化ストロンチウム六水和物(関東化学)152.1 g をビーカー2000 mL にはかりとり, 少量の水を加えた後, 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) (富士フイルム和光純薬).

(6) 検量線用カルシウム標準液 (CaO 5 µg/mL ~ 50 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 100 mL 全量フラスコにとり, 干渉抑制剤溶液 10 mL を加え, 標線まで水を加えた.

(7) 検量線用空試験液: 干渉抑制剤溶液 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり, 標線まで水を加えた.

(8) AAS 法用検量線用カルシウム標準液 (CaO 0.7 µg/mL ~ 7 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 100 mL 全量フラスコにとり, くえん酸溶液 6 mL 及び干渉抑制剤溶液 10 mL を加え, 標線まで水を加えた.

(9) AAS 法用検量線用空試験液: くえん酸溶液 6 mL 及び干渉抑制剤溶液 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり, 標線まで水を加えた.

(10) ICP-OES 法用検量線用カルシウム標準液 (CaO 0.14 $\mu\text{g/mL}$ ~7 $\mu\text{g/mL}$):カルシウム標準液 (CaO 1000 mg/L)を必要に応じて水で希釈した後、一定量を全量フラスコ 100 mL にとり、塩酸 (1+5) 25 mL を加え、標線まで水を加えた。

(11) ICP-OES 法用検量線用空試験液:塩酸 (1+5) 25 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加えた。

(12) 定量下限添加回収用カルシウム標準液 (Ca 1 mg/mL):JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウムを 110 $^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、2.498 g をひょう量皿にはかりとった。少量の水で全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、塩酸 (1+3) 20 mL を加えて溶かし、標線まで水を加えた。

4) 分析方法

3. 1) について、肥料等試験法²⁾に記載されている可溶性苦土 (S-MgO)、く溶性苦土 (C-MgO) 及び水溶性苦土 (W-MgO) の方法を用いて 3 種類の試料溶液を調製し、AAS 法でそれぞれの石灰を測定した (Table 2 及び Scheme 1~4)。

3. 3)~6) については、上記の C-MgO の方法により試料液を調製した (Scheme 2)。AAS 法については、試料溶液の一定量を 100 mL 全量フラスコにとり、くえん酸溶液が 6 mL 相当量になるように不足分のくえん酸溶液及び干渉抑制剤溶液約 10 mL を順次加え、更に標線まで水を加えたものを測定用試料溶液とした。原子吸光分析装置にて波長 422.7 nm の指示値を読み取り、同じく標準液を測定して得られた検量線を用いて分析試料中の C-CaO 濃度を求めた (Scheme 5)。ICP-OES 法については、試料溶液の一定量を 100 mL 全量フラスコにとり、塩酸 (1+5) 25 mL を加え、標線まで水を加えたものを測定用試料溶液とした。ICP 発光分光分析装置にて波長 393.366 nm の指示値を読み取り、同じく標準液を測定して得られた検量線を用いて分析試料中の C-CaO 濃度を求めた (Scheme 6)。なお、ICP-OES 法の分析条件は Table 3 に示した。

Table 2 Test method used to study the extraction method

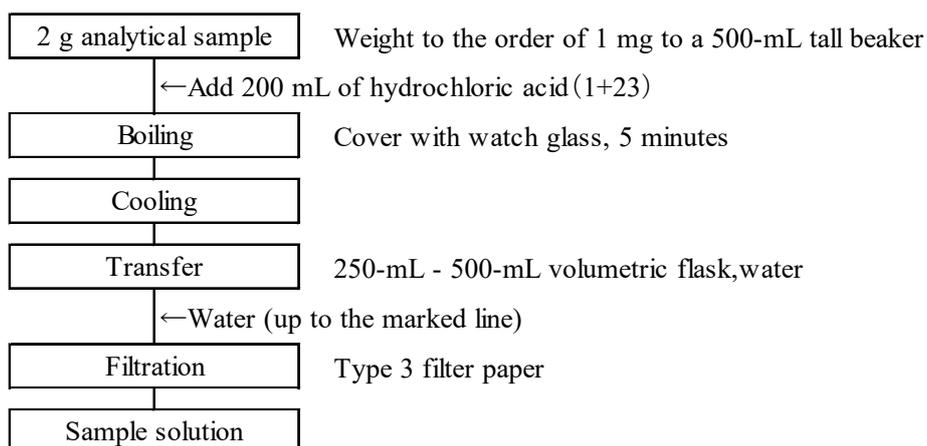
Component	The extraction method ^{a)}	Measuring method ^{a)}
S ^{b)} - CaO	S- MgO 4.6.2.a (4.1)	S- CaO
C ^{c)} - CaO	C- MgO 4.6.3.a (4.1.1)	4.5.2.a (4.2)
W ^{d)} - CaO	W- MgO 4.6.4.a (4.1.1)	

a) Testing methods for Fertilizers

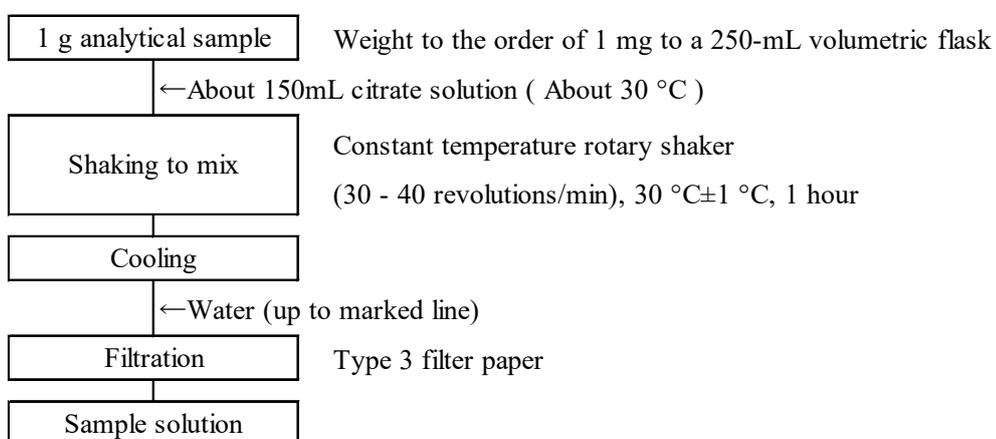
b) HCl (1+23)soluble

c) Citric acid soluble

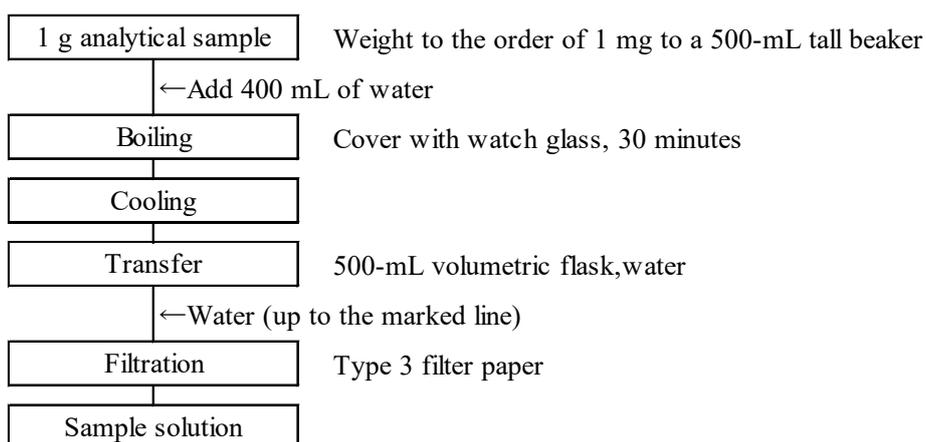
d) Water soluble



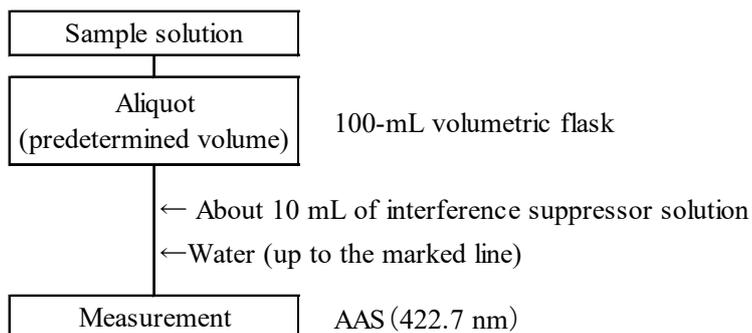
Scheme 1 Flow sheet of test for S-MgO in fertilizer(Extraction)



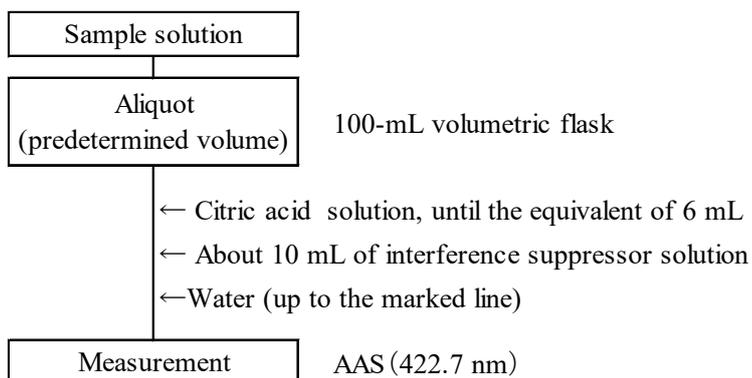
Scheme 2 Flow sheet of test for C-MgO and C-CaO in fertilizer (Extraction)



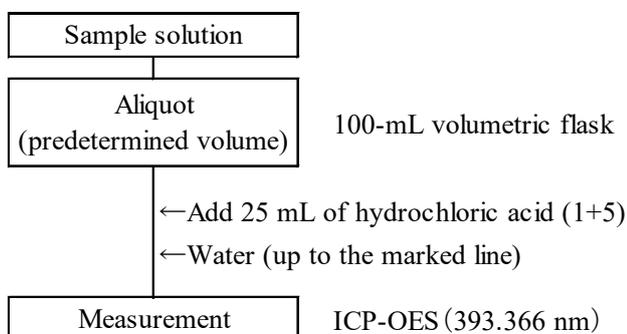
Scheme 3 Flow sheet of test for W-MgO in fertilizer (Extraction)



Scheme 4 Flow sheet of test for S-CaO in fertilizer(Measurement)



Scheme 5 Flow sheet of test for C-CaO in fertilizer (Measurement (AAS))



Scheme 6 Flow sheet of test for C-CaO in fertilizer (Measurement (ICP-OES))

Table 3 Measuring condition of ICP

Wavelength ^{a)} (nm)	II 393.366
High frequency output (kW)	1.2
Plasma gas (L/min)	14.0
Auxiliary gas (L/min)	1.2
Carrier gas (L/min)	0.7
Metering direction	Radial
Metering height	High position

a) II : Ion beam

3. 結果及び考察

1) 試料溶液の調製方法の検討

Table 4 に示した流通肥料等 35 点について、3 種類の石灰を測定した結果の代表的なものを Table 5 に示す。S-CaO 及び C-CaO は近似した数値を示す傾向があり、W-CaO は今回分析を行った有機質由来の肥料、炭酸カルシウム肥料、熔融工程を経た肥料及びけい酸質肥料等においてほとんど抽出されなかった。これらの結果に加え、根酸と抽出液であるくえん酸溶液の pH が近く、植物に利用されやすい成分であると考えられている可溶性成分のうち、C-CaO の測定法がこれまで検討されていなかったことから、C-CaO の分析法を検討することとした。

Table 4 Ordinary fertilizers and others

1) Ordinary fertilizer			
Ammonium nitrate limestone	Calcium nitrate	Calcium cyanamide	Triple superphosphate
Fused magnesium phosphate	Fused silicate phosphate	Processed phosphate fertilizer	Phosphate fertilizer mixture
Superphosphate	Fused potassium silicates	Lime mixture	Byproduct liming material
Calcium carbonate	Silicate slag fertilizer	Ground aerated light-weight concrete	Borax
Steamed Bone Meal	Ground crustacean fertilizer	Processed poultry manure	Flesh-bone meal
Fish meal	Soybean meal	Nitrogenous guano	Compound fertilizer
Composted sludge fertilizer			
2) Special fertilizer			
Compost	Bone black	Ashes of burned poultry waste	Guano
Bone ashes			
3) Materials			
Tak	Clay	Plaster	Zeolite
Bentonite			

Table 5 Analysis value for each extraction method

Materials	Analysis value for each extraction method ^{a)}		
	S-CaO	C-CaO	W-CaO
Fish meal	25.7	25.2	0.2
Calcium carbonate	46.4	43.9	1.2
Fused potassium silicates	21.0	20.9	0.7
Silicate slag fertilizer	41.7	41.6	1.7
Superphosphate	28.4	25.7	23.1
Compound fertilizer	10.7	9.6	7.4
Composted sludge fertilizer	5.9	5.8	0.4

a) Mass fraction

2) 測定溶液の調製方法の検討

C-CaO の測定について検討を始めたところ、AAS 法の添加回収試験において試料溶液採取量が多いほど低回収率となる傾向があったため、試料溶液に含まれるくえん酸の吸光度への影響について確認を行った。具体的には、カルシウム標準液 (CaO として 21 µg/mL 相当量) を 100 mL 全量フラスコにとり、試料溶液採取量 0 mL ~ 50 mL に相当するよう、くえん酸溶液をそれぞれ 0 mL ~ 30 mL 加えた (試料溶液中のくえん酸濃度として 0 mg/L ~ 5.49 mg/L)。更に干渉抑制剤溶液 10 mL を加え、標線まで水を加えた測定用

試料溶液について 422.7 nm における吸光度を測定した (Figure 1). その結果, 試料溶液採取量が多くなる, つまりくえん酸濃度が高くなるほど吸光度が低下することが認められた. このことから, くえん酸による影響を相殺するために, 検量線及び測定溶液のくえん酸濃度を統一することとした. くえん酸による影響を抑えるために, 試料溶液採取量は 10 mL (くえん酸溶液 6 mL 相当量) までとし, 検量線は定量下限等を考慮し, 現在肥料等試験法に記載されている石灰の試験法とは検量線の濃度範囲を変え, 上限を CaO として 7 $\mu\text{g}/\text{mL}$ までとすることとした.

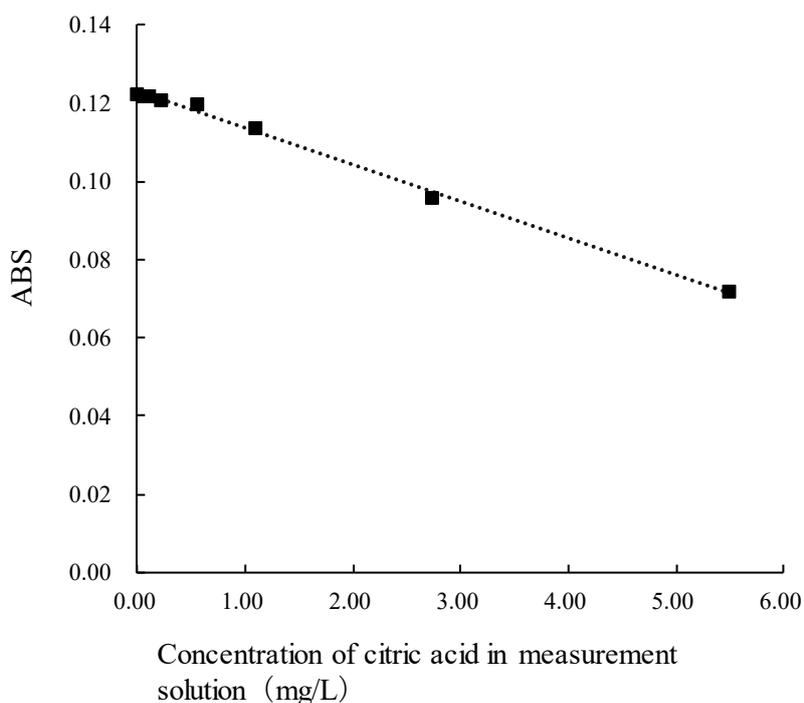


Figure 1 Effect of citric acid monohydrate on absorbance

3) 検量線の直線性

検量線用カルシウム標準液 (CaO として 0.7 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~ 7 $\mu\text{g}/\text{mL}$) の吸光度から検量線を作成した. Figure 2 に AAS 法の検量線を示す. 決定係数 (r^2) は 0.999 以上で, 肥料等試験法に示されている推奨基準を満たした. なお, ICP-OES 法の検量線については, 青山による報告³⁾で直線性が示されている.

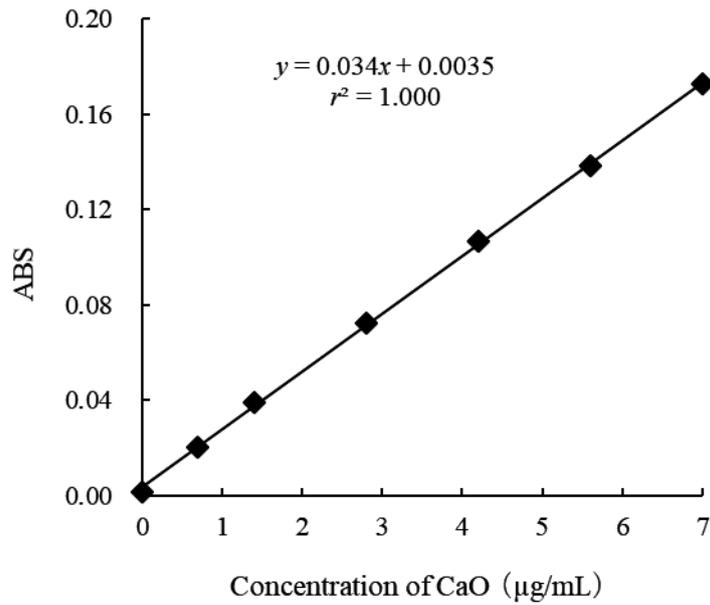


Figure 2 Example of calibration curve for C-CaO at AAS

4) 真度の確認

(1) 方法間比較

Table 6 に示す流通肥料等 20 点について、本法の AAS 法及び ICP-OES 法で C-CaO を測定し、測定値の相関並びに 95 % 予測区間を回帰直線の周囲に描き、Figure 3 で示した。その結果、肥料等試験法等の推奨基準(傾き (b) の 95 % 信頼区間に 1, 切片 (a) の 95 % 信頼区間に 0 が含まれ、相関係数 (r) が 0.99 以上)を満たしており、2 方法間の同等性が確認された。

Table 6 Ordinary fertilizers and others used for comparison of method

1) Ordinary fertilizer			
Calcium cyanamide	Triple superphosphate	Fused magnesium phosphate	Superphosphate
Lime mixture	Byproduct liming material	Silicate slag fertilizer	Ground aerated light-weight concrete
Fish meal	Mixed compost compound fertilizer	Processed phosphate fertilizer	Compound fertilizer (4 samples)
Composted sludge fertilizer			
2) Special fertilizer, materials and reagent			
Compost	Ashes of burned poultry waste	Plaster	Calcium carbonate (reagent)

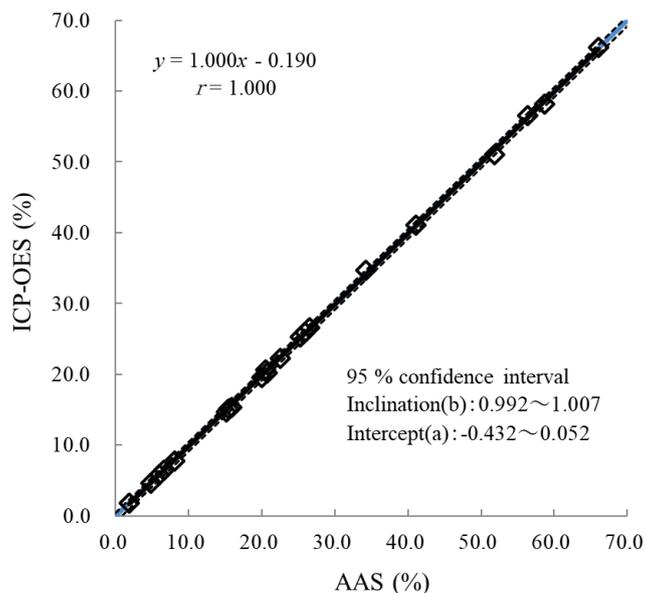


Figure 3 The comparison of analytical value by AAS and ICP-OES

Heavy line :Regression line

Dotted lines :Upper and lower of limit 95 % prediction interval

Thin Line : $y=x$

(2) 添加回収試験

本法の真度を確認するため、Table 1 の試験品 1～3 について、C-CaO の分析を 3 点併行で行い、その結果を Table 7 に示した。

試験の結果、C-CaO 1 %～30 % (質量分率) の設計において、AAS 法では回収率 98.1 %～101.2 %，併行相対標準偏差は 0.3 %～1.7 %，ICP-OES 法では回収率 98.1 %～103.0 %，併行相対標準偏差は 2.2 %～2.8 %であり、全ての濃度レベルにおいて肥料等試験法が示す回収率の目安を満たした。

Table 7 Result of recovery test

Measuring method	Sample for recovery test	Design component ^{a)} (%) ^{e)}	Recovery rate ^{b)} (%)	RSD_r ^{c)} (%)	Criteria of the trueness ^{d)} (%)
AAS	1	30	99.0	1.7	98～102
	2	15	98.1	0.9	97～103
	3	1	101.2	0.3	96～104
ICP-OES	1	30	98.1	2.8	98～102
	2	15	100.5	2.4	97～103
	3	1	103.0	2.2	96～104

a) Concentration of C-CaO in samples

b) Mean value ($n=3$)

c) Repeatability relative standard deviation

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

e) Mass fraction

5) 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確認するため、指定配合肥料 1 点及び炭酸カルシウム(試薬特級)1 点の計 2 点を用いて、C-CaO の試験を 2 点併行で日を変えて 5 回実施して得られた結果を Table 8 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 9 に示した。

Table 9 より、AAS 法において炭酸カルシウムの平均値は 55.77 % (質量分率)、併行相対標準偏差は 0.8 %、中間相対標準偏差は 0.8 %、指定配合肥料の平均値は 4.76 % (質量分率)、併行相対標準偏差は 1.9 %、中間相対標準偏差は 2.4 % であった。ICP-OES 法においては、炭酸カルシウムの平均値は 56.60 % (質量分率)、併行相対標準偏差は 0.8 %、中間相対標準偏差は 1.5 %、指定配合肥料の平均値は 4.82 % (質量分率)、併行相対標準偏差は 2.7 %、中間相対標準偏差は 3.3 % であった。

これらの濃度におけるいずれの相対標準偏差も肥料等試験法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)の目安の 2 倍以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。

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

Measuring method	Sample	Test day				
		1	2	3	4	5
AAS	Calcium carbonate (reagent)	55.96	55.94	55.78	55.33	55.49
		55.65	56.36	54.94	55.74	56.52
	Designated blended fertilizer	4.81	4.80	4.74	4.68	4.68
		4.82	4.96	4.55	4.82	4.70
ICP-OES	Calcium carbonate (reagent)	57.30	57.63	56.66	56.42	55.71
		56.09	58.01	56.27	56.48	55.42
	Designated blended fertilizer	4.88	4.66	4.88	4.77	4.94
		5.13	4.65	4.88	4.82	4.62

Table 9 Statistical analysis result of repeatability test

Measuring method	Sample	Mean ^{a)} (%) ^{b)}	Repeatability precision			Intermediate precision		
			s_r ^{c)} (%) ^{b)}	RSD_r ^{d)} (%)	$CRSD_r$ ^{e)} (%)	$s_{I(T)}$ ^{f)} (%) ^{b)}	$RSD_{I(T)}$ ^{g)} (%)	$CRSD_{I(T)}$ ^{h)} (%)
AAS	Calcium carbonate (reagent)	55.77	0.47	0.8	1	0.47	0.8	2
	Designated blended fertilizer	4.76	0.09	1.9	2	0.11	2.4	4
ICP-OES	Calcium carbonate (reagent)	56.60	0.43	0.8	1	0.86	1.5	2
	Designated blended fertilizer	4.82	0.13	2.7	2	0.16	3.3	4

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)

6) 定量下限等の推定と確認

本法の定量下限を推定するため、Table 1 に示した試験品 3(設計値 C-CaO 1%(質量分率))を用いて C-CaO の試験を 8 点併行で実施した結果を Table 10 に示した。

その結果、AAS 法の平均値は 0.991%(質量分率)、標準偏差は 0.021%(質量分率)、ICP-OES 法の平均値は 0.998%(質量分率)、標準偏差は 0.031%(質量分率)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、AAS 法の定量下限は 0.2%(質量分率)程度、検出下限は 0.08%(質量分率)程度、ICP-OES 法の定量下限は 0.3%(質量分率)程度、検出下限は 0.1%(質量分率)程度と推定された。

また、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、Table 1 に示した試験品 4 に C-CaO が 0.2%相当量になるよう定量下限添加回収用カルシウム標準液を添加し、本法に従って 3 点併行で添加回収試験を行い、結果を Table 11 に示した。

その結果、AAS 法の回収率は 95.8%、ICP-OES 法の回収率は 103.6%で、肥料等試験法に示されている添加濃度における真度(回収率)の目安を満たしていた。

Table 10 Estimation of *LOQ* and *LOD* values

Sample	Design component ^{a)} (%) ^{e)}	Measuring method	Mean ^{b)} (%) ^{e)}	Standard deviation (%) ^{e)}	<i>LOQ</i> ^{c)} (%) ^{e)}	<i>LOD</i> ^{d)} (%) ^{e)}
3	1.0	AAS	0.991	0.021	0.2	0.08
		ICP-OES	0.998	0.031	0.3	0.1

a) Citric acid soluble CaO in samples

b) Mean value ($n=7$)

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

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

e) Mass fraction

Table 11 Recovery test at the lower limit of quantification

Sample	Spiked level ^{a)} (%) ^{e)}	Measuring method	Recovery rate ^{b)} (%)	<i>RSD_r</i> ^{c)} (%)	Criteria of the trueness ^{d)} (%)
4	0.2	AAS	95.8	4.3	94-106
		ICP-OES	103.6	5.3	

a) Citric acid soluble CaO

b) Mean value ($n=3$)

c) Repeatability relative standard deviation

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

e) Mass fraction

4. まとめ

肥料中の石灰(CaO)の測定法について、試料溶液の調製方法を検討し、AAS法及びICP-OES法を用いた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) 試料溶液の調製方法の検討として、流通肥料等35点をS-MgO、C-MgO及びW-MgOの抽出方法で抽出した3種類の試料溶液の石灰を測定した。その結果、C-CaOの分析方法の妥当性確認を行うこととした。

(2) 測定溶液調製方法の検討を行い、AAS法についてはくえん酸による吸光度への影響を相殺するため、検量線及び測定溶液中のくえん酸濃度を一定に揃える調製方法とした。検量線の濃度範囲は、定量下限等を考慮し、CaOとして7 $\mu\text{g/mL}$ までとした。

(3) AAS法の検量線は決定係数(r^2)0.999以上で、肥料等試験法に示されている推奨基準を満たしていた。

(4) 真度確認のため、方法間比較として、本法のAAS法及びICP-OES法で流通試料等20点を分析し、測定値の回帰分析を行った。その結果、肥料等試験法に示されている推奨基準を満たしており、2方法間の同等性が確認された。また添加回収試験として、C-CaOを1%~30%(質量分率)を含有する試料を調製し、添加回

収試験を行った。その結果、設計値に対する回収率は AAS 法で 98.1 %～101.2 %、ICP-OES 法で 98.1 %～103.0 %であった。この結果は、肥料等試験法に示されている回収率の目標を満たしていた。

(5) 中間精度及び併行精度を確認するため、2 種類の試料を用い、2 点併行で日を変えて 5 回試験を行った結果、AAS 法及び ICP-OES 法の両法で肥料等試験法に示されている併行精度及び中間精度の目安の許容内であった。

(6) C-CaO を低濃度含有する肥料を用いた 8 点併行試験により定量下限を推定し、標準液添加により推定定量下限濃度の添加回収試験を行った結果、AAS 法の定量下限は 0.2 % (質量分率) 程度、検出下限は 0.08 % (質量分率) 程度、ICP-OES 法の定量下限は 0.3 % (質量分率) 程度、検出下限は 0.1 % (質量分率) 程度であった。当濃度レベルの添加回収率は AAS 法で 95.8 %、ICP-OES 法で 103.6 %であり、肥料等試験法の真度の目安を満たしていた。

文 献

- 1) 農林水産省:肥料取締制度に係る意見交換会資料 農地土壌環境の変化
<https://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_hiryo/attach/pdf/kokankai-9.pdf>
- 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 (2019)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho_2019.pdf>
- 3) 青山恵介:ICP 発光分光分析 (ICP-OES) 法による液状肥料中の効果発現促進材の測定, 肥料研究報告, 9, 1-9, (2016)

Determination of Citric Acid-Soluble CaO in Fertilizer by AAS and ICP-OES

KATO Madoka¹, YAMANISHI Masayuki¹ and SHIRAI Yuji¹

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

As for the method of measuring CaO in fertilizer, the preparation method of the sample solution was examined, and the validity test was performed in a single laboratory using AAS and ICP-OES, and the following results were obtained. In order to examine the preparation method of the sample solution, the CaO of three kinds of sample solutions extracted by hydrochloric acid(1+23)-soluble MgO (S-MgO), citric acid-soluble MgO (C-MgO) and water-soluble MgO (W-MgO) extraction method was measured using 35 fertilizers. The validity of the method for measuring citric acid-soluble CaO (C-CaO) was determined based on a comparison of the results obtained. By AAS, the effect of citric acid on the absorbance was confirmed. Therefore, the concentration of citric acid in the standard solution for the calibration curve and the measurement solution was set to the same concentration. The concentration range of the calibration curve was CaO 0.7 $\mu\text{g/mL}$ to 7 $\mu\text{g/mL}$, taking into account the lower limit of quantification. The calibration curve of AAS had a coefficient of determination (r^2) of 0.999 or more. In order to confirm the accuracy, 20 samples were analyzed by AAS and ICP-OES, and the measured values were compared. As a result, the equivalence between the two methods was confirmed. As a recovery test, samples containing 1 % to 30 % (mass fraction) of C-CaO were measured. As a result, the recovery rate was 98.1 % to 101.2 % by AAS and 98.1 % to 103.0 % by ICP-OES. To confirm the intermediate accuracy and repeatability, C-CaO in two concentrations of the sample was measured by AAS and ICP-OES five times on two different days and on different days. As a result, Repeatability relative standard deviations (RSD_r) were 0.8 % - 1.9 % by AAS and 0.8 % - 2.7 % by ICP-OES, intermediate relative standard deviations ($RSD_{I(T)}$) were 0.8 % - 2.4 % by AAS and 1.5 % - 3.3 % by ICP-OES. The limit of quantitative value (LOQ) was 0.2 % (mass fraction) by AAS and 0.3 % (mass fraction) by ICP-OES. Those results indicated that the developed method was valid for the determination of C-CaO in fertilizer.

Key words C-CaO, AAS, ICP-OES, Citric acid

(Research Report of Fertilizer, **13**, 36-49, 2020)

3 イオンクロマトグラフィーによる硫酸イオンの測定法の開発

坂井田里子¹, 小塚健志², 白井裕治¹

キーワード イオンクロマトグラフィー (IC 法), 硫酸イオン, サプレッサー法

1. はじめに

硫黄はシステインやメチオニンなど含硫アミノ酸に含まれタンパク質の必須成分であるほか、脂肪酸代謝に必須な成分に含まれるなど、生物には必須元素であり、植物では硫酸イオンの形態で吸収される¹⁾。火山国である日本は、火山性土壌が多くを占めており硫黄分が豊富に含まれていること、水稻においては昔から硫酸アンモニウムなど硫酸塩を含む肥料が施肥されていたことから、硫黄欠乏しにくいと考えられ、むしろ硫化水素を原因としたいわゆる「秋落ち」が、問題視されていた。しかし、近年水稻では一発肥料の施肥による省力化や、施肥量低減を目的として、ペースト肥料が多く使われるようになった結果、硫酸塩を含む肥料の使用量が減少しており、その結果国内各地で水稻の硫黄欠乏の事例が報告されるようになった^{2,3)}。一方で、火山性泥流地帯などでは依然として硫黄過剰による「秋落ち」が報告されており⁴⁾、硫黄の欠乏、過剰いずれの事例においても投入される肥料中の硫酸塩を評価することは重要である。

肥料中の硫酸塩の評価方法については、肥料等試験法において塩化バリウム法が掲載されている⁵⁾。しかし重量法であり測定に時間がかかる上、操作に熟練を要する。これらをふまえ、無機陰イオン測定法として広く使われているイオンクロマトグラフィー (IC 法) を用いて硫酸塩を硫酸イオンとして測定する方法を検討し、測定法の単一試験室によ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) 試料の調製

(1) 流通肥料等

流通している肥料等について、普通肥料 29 種類 38 点、特殊肥料 6 種類 7 点、材料 4 種類 5 点、計 50 点を用いた。詳細を Table 1 に示した。液状肥料はそのまま分析用試料とし、液状肥料以外については汚泥発酵肥料及び堆肥についてのみ 40 °C で 60~70 時間乾燥し、その後すべて目開き 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。

(2) 調製肥料

添加回収試験用試料の原料配合割合及び成分設計を Table 2 に示した。これらの原料は JIS 規格に規定されている特級の試薬を使用し、目開き 500 μm のふるいを通過するまで粉砕したものを使用した。

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)神戸センター

Table 1 Commercial fertilizers and others

1) Ordinary fertilizer		
Ammonium sulfate	Annomium humate fertilizer	Guanyl urea sulfate
Superphosphate	Triple superphosphate	Phosphate fumate fertilizer
Mixed phosphate fertilizer	Potassium sulfate	Potassium magnesium sulfate
Potassium humate fertilizer	Fish meal	Dried fish meal
Crustacean meal	Flesh-bone meal	Steamed Bone Meal
Soybean cake (meal)	Nitrogenous guano	Complex fertilizer
Mixed fertilizer	Liquid compound fertilizer	Magnesium sulfate fertilizer
Magnesium humate fertilizer	Manganese sulfate fertilizer	Boric acid fertilizer
Raw sewage sludge fertilizer	Industrial sewage sludge fertilizer	Composted sludge fertilizer
Sulfur and sulfur compound	Designated mixed fertilizer	
2) Special fertilizer		
Bone black	Bone ashes	Ashes of burned poultry waste
Manure	Manure(fermented poultry waste)	Guano
Calcium sulfate dehydrate		
3) Materials		
Bentonite	Clay	Zeolite
Talc		

Table 2 The preparation of analytical samples

Sample for recovery test	The mixing ratio of the materials (%) ^{a)}			Design component (%) ^{a)}			
	Ammonium Dihydrogenphosphate (NH ₄ H ₂ PO ₄)	Potassium Chloride (KCl)	Ammonium Sulfate ((NH ₄) ₂ SO ₄)	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	SO ₄ ²⁻
1	-	-	100	21.2	-	-	72.7
2	22.5	22.5	55.0	14.4	13.9	14.2	40.0
3	36.2	36.2	27.5	10.2	22.4	22.9	20.0
4	18.1	68.1	13.8	5.1	11.2	43.0	10.0
5	46.6	46.6	6.9	7.1	28.7	29.4	5.0
6	1.8	96.8	1.4	0.5	1.1	61.2	1.0

a) Mass fraction

2) 試薬等の調製(1) 硫酸イオン標準液(SO₄²⁻ 1 mg/mL): JCSS 硫酸イオン標準液(SO₄²⁻ 1000 mg/L) (関東化学)

(2) 検量線用硫酸イオン標準液(0.2 mg/L ~ 5 mg/L): 硫酸イオン標準液の一定量を水で希釈して調製した。

(3) 炭酸緩衝溶液 pH=10 (溶離液): JIS K 8625 に規定する特級の炭酸ナトリウム(関東化学)0.191 g 及び JIS K 8622 に規定する特級の炭酸水素ナトリウム(富士フィルム和光純薬)0.143 g を水に溶かして 1000 mL とした。

(4) 塩酸: 富士フィルム和光純薬;有害金属測定用

(5) 塩酸(1+35): 塩酸の体積 1 と水の体積 35 とを混合したもの。

(6) 硫酸: 富士フィルム和光純薬;有害金属測定用

- (7) 硫酸アンモニウム: JIS K 8960 に規定する試薬(関東化学;特級)
 (8) リン酸二水素アンモニウム: JIS K 9006 に規定する試薬(関東化学;特級)
 (9) 塩化カリウム: JIS K 8121 に規定する試薬(富士フイルム和光純薬;特級)
 (10) 硫酸カルシウム二水和物: 富士フイルム和光純薬;和光一級(純度 98 %以上)
 (11) 水: 超純水製造装置(MILLIPORE Direct-Q 5 UV)で精製した JIS K 0557 に規定する A4 の水を用いた.

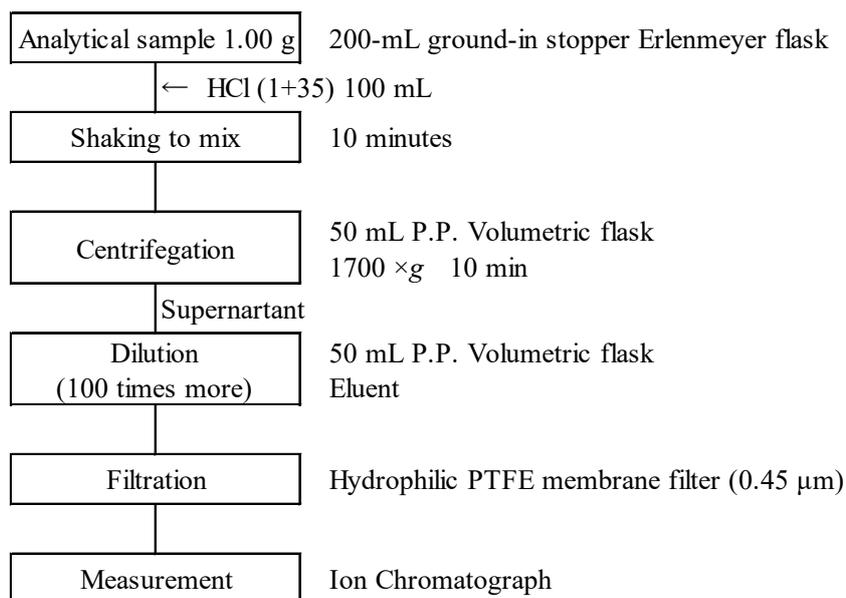
3) 器具及び装置

- (1) 振とう機: TAITEC SR-2DW
 (2) 遠心分離機: KUBOTA テーブルトップ遠心機 4000
 (3) イオンクロマトグラフ(IC): メトローム 850 Professional IC ケミカルサプレッサー方式
 (4) カラム: Shodex IC SI-90 4E(内径 4.0 mm, 長さ 250 mm, 粒径 9 μm , 充填剤 ポリビニルアルコール基材に第 4 級アンモニウム基を化学結合した陰イオン交換体)
 (5) メンブレンフィルター: ADVANTEC 製 DISMIC-13HP(孔径 0.45 μm)
 (6) ポリプロピレン製ねじ口容器: ジーエルサイエンス DigiTUBEs 50 mL
 (7) pH メーター: HORIBA pH メーター F-54

4) 試験操作

(1) 試料溶液の調製

分析試料 1.00 g を共栓三角フラスコ 200 mL にはかりとり, 塩酸(1+35) 100 mL を加え, 振とう機を用いて約 300 往復/分(振幅 40 mm)で 10 分間振とう後, ポリプロピレン製ねじ口容器 50 mL に内容量を移し, 1700 \times g で 10 分間遠心し, 上澄み液を抽出液とした. ポリプロピレン製ねじ口容器 50 mL を用い, 抽出液を溶離液で 100 倍以上に希釈し, メンブレンフィルター(孔径 0.45 μm)でろ過し, 試料溶液とした(Scheme 1). なお, 抽出液の塩酸(1+35)の検討については後述する.



Scheme 1 Flow sheet for sulfate ion

(2) 試料溶液の測定

各検量線用標準液 20 μL を IC に注入し、得られたピーク面積またはピーク高さから検量線を作成した。試料溶液 20 μL を IC に注入し、ピーク面積またはピーク高さから検量線により試料溶液中の硫酸イオン濃度を求め、分析試料中の濃度を算出した。

なお、IC の測定条件を Table 3 に示した。

Table 3 Analytical condition

Detection	Conductivity detector
Suppressor	Chemical suppressor (Column type), CO_2 suppressor
Column	Shodex IC SI-90 4E (4.0 mm i.d., 250 mm L, 9 μm particle size)
Eluent	1.8 mmol/L Sodium carbonate + 1.7 mmol/L Sodium bicarbonate
Flow rate	1.0 mL/min
Injection volume	20 μL
Column temp.	25 $^\circ\text{C}$

3. 結果及び考察

1) 機器測定条件の検討

リン酸水素二アンモニウム及び硫酸アンモニウムを用いて水溶性りん酸 30.6 %, 硫酸イオン 31.3 % に調製した試料を水で抽出及び希釈して試料溶液を作成し、Shodex のカラムのテクニカルレポート⁶⁾を参考に測定条件を設定し測定したクロマトグラムを Figure 1 に示した。当該カラムでは硫酸イオンのピークの前にリン酸イオンのピークが生じるが、両ピークの分離度は 2.842 となり、硫酸イオンピーク形状も良好で、1 試料につき 20 分程度で測定できた。

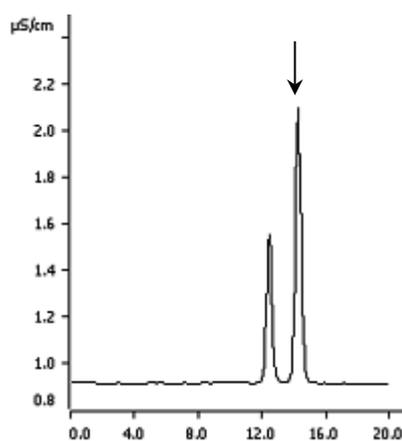


Figure 1 Chromatogram
(Arrow: sulfate ion peak)

また、0.05 mg/L ~ 10 mg/L 相当量の検量線用標準液を調製し、2. 4) (2) の条件で測定して得られた面積を用いて検量線を作成したところ、濃度が高くなるに従い応答値の上昇が大きくなる検量線となった (Figure 2)。サブレッサー法で炭酸系溶離液を使用した場合、今回のように直線性が得られない場合があることが知られている⁷⁾。

そのため、本法の検量線は二次式を用いることとした。

標準液の範囲によっては高濃度の影響を受け、低濃度では実際の濃度と検量線で算出した濃度に乖離する場合があったので、検量線の濃度範囲について検討した。標準液の濃度範囲を変えて検量線を作成し、再度低濃度の標準液を測定し、調製濃度と測定値を比較した (Table 4)。その結果、0.2 mg/L～5 mg/L で検量線を作成した場合、標準液濃度に対する測定値の割合が最も 100% に近かったことから、検量線作成の標準液濃度を 0.2 mg/L～5 mg/L とした。

0.2 mg/L～5 mg/L の範囲で作成した検量線の決定係数 (r^2) はピーク面積及びピーク高さいずれの検量線においても 0.999 以上を示した (Figure 3)。

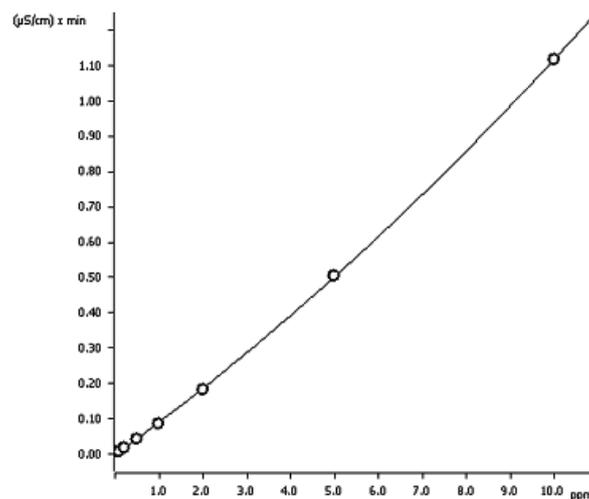


Figure 2 Calibration curve (concentration range 0.05 mg/L～10 mg/L)

Table 4 Relationship between the calibration curve concentration range and the measured value

Calibration curve concentration range (mg/L)	Measuring standard solution (mg/L)									
	0.05		0.1		0.2		0.5		1	
	Measured value ^{a)} (mg/L)	Ratio ^{b)} (%)								
0.05 ~ 10	0.077	(153)	0.119	(119)	0.212	(106)	0.494	(99)	0.96	(96)
0.1 ~ 10	-	-	0.129	(129)	0.221	(111)	0.502	(100)	0.96	(96)
0.2 ~ 10	-	-	-	-	0.232	(116)	0.511	(102)	0.97	(97)
0.5 ~ 10	-	-	-	-	-	-	0.532	(106)	0.99	(99)
0.1 ~ 5	-	-	0.106	(106)	0.204	(102)	0.502	(100)	0.99	(99)
0.2 ~ 5	-	-	-	-	0.206	(103)	0.503	(101)	0.99	(99)

a) $n=4$

b) Ratio of measured standard solution

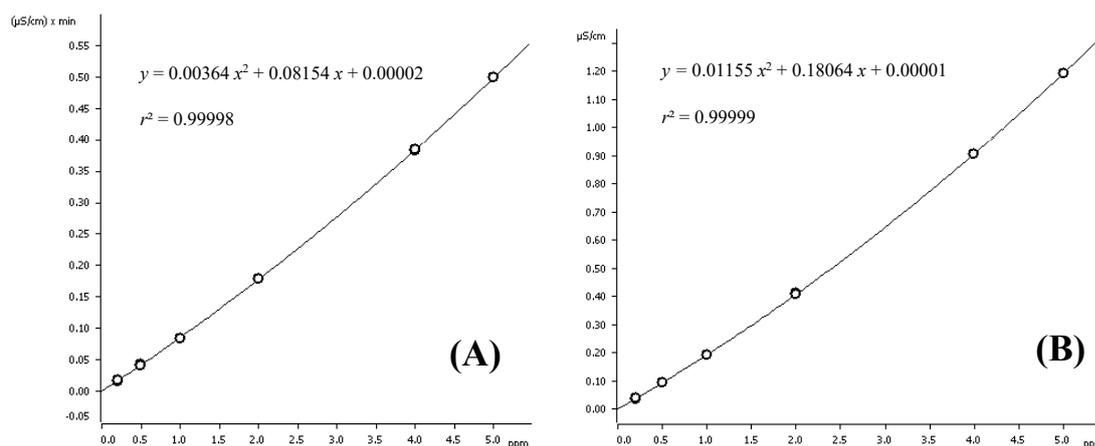


Figure 3 Calibration curve (concentration range 0.2 mg/L~5 mg/L)

(A): Calculated from peak area (B): Calculated from peak height

2) 抽出方法の検討

硫酸イオンは多くの金属元素と安定な塩をつくる。大部分は水溶性だが、アルカリ土類金属塩、鉛塩、銀塩などは難溶であることが知られている⁸⁾。肥料中に含まれる硫酸塩のうち、硫酸アンモニアや硫酸苦土肥料などに含まれる硫酸塩は水溶性であるが、過りん酸石灰、重過りん酸石灰や石こう等に含まれる硫酸カルシウムは水に難溶で酸に溶解する。そこで、硫酸カルシウム二水和物を用い、抽出方法の検討を行った。抽出液として、土壌中の可給態硫黄を測定する方法を参考に^{9, 10)} 0.01 mol/L リン酸二水素カルシウム、肥料等試験法の可溶性成分抽出に用いられている塩酸(1+23)及び水を用いて予備検討を行った。硫酸カルシウム二水和物 1 g に各液 100 mL 加え、10 分間スターラーで抽出したところ、水及び 0.01 mol/L リン酸二水素カルシウムを用いた場合には溶解残りが認められたが、塩酸(1+23)を用いたところすべて溶解した。今回使用したカラムでは硫酸イオンのピークの直前にりん酸イオンのピークがあり、りん酸二水素カルシウムの濃度を高めるとピークが重なる恐れがあったことから、希塩酸で抽出を検討することとした。

硫酸カルシウム二水和物並びに流通肥料の過りん酸石灰、重過りん酸石灰及び石こう各 1 g に塩酸濃度を段階的に変えた抽出液を各 100 mL 加え 10 分間振とうし、水で適宜希釈したものをイオンクロマトグラフィーで測定した。Table 5 に示すとおり、塩酸(1+35)まではほぼ同じ定量値を示したが、より薄い濃度では定量値の低下が認められたことから、塩酸(1+35)で抽出を行うこととした。なお、塩酸(1+35)は約 0.3 mol/L に相当する。

Table 5 Relationship between hydrochloric acid concentration and measured value

Extraction solution	Calcium sulfate dihydrate ^{a)}		Superphosphate		Triple superphosphate		Calcium sulfate dehydrate	
	Analytical value (%) ^{b)}	Ratio (%) ^{c)}	Analytical value (%) ^{b)}	Ratio (%) ^{c)}	Analytical value (%) ^{b)}	Ratio (%) ^{c)}	Analytical value (%) ^{b)}	Ratio (%) ^{c)}
HCl(1+11)	55.4	(100)	41.1	(100)	4.7	(100)	49.7	(100)
HCl(1+23)	55.6	(100)	41.3	(101)	4.6	(98)	49.5	(99)
HCl(1+35)	54.7	(99)	41.3	(101)	4.7	(99)	48.7	(98)
HCl(1+47)	50.7	(92)	40.4	(98)	4.7	(99)	47.3	(95)
HCl(1+71)	39.8	(72)	—	—	—	—	—	—
HCl(1+95)	33.5	(60)	—	—	—	—	—	—
Water	12.4	(22)	—	—	—	—	—	—

a) Theoretical concentration of sulfate ions in calcium sulfate dihydrate:55.8 %

b) Mass fraction

c) Ratio of analytical value extracted with HCl(1+11)

3) 希釈方法の検討

抽出に使用する塩酸(1+35)の pH は約 0.5 である一方、今回使用しているカラムの適用 pH は 3~12 であることから、測定液を適切な pH に調製する必要がある。水を使用して希釈した場合、pH を 3 以上に調整するには理論的には 300 倍程度希釈する必要がある。希釈倍率が高くなると定量下限が高くなるため、希釈倍率をより低く検討する必要がある。カートリッジカラムを使用する方法もあるが、コストや手間がかかる。そこで、機器測定の前液が pH 10 の緩衝溶液であることに着目し、前液を用いて希釈し測定することを検討した。

硫酸カルシウム二水和物を使用し、水または前液を用いて希釈した場合の pH を Table 6 に示した。その結果、水で希釈した場合、250 倍希釈では pH が 3 未満となるが、前液では 100 倍希釈でも pH は 3 以上であった。そこで、水で 625 倍に希釈した試料溶液と前液で 100 倍に希釈した試料溶液の濃度が同程度になるように硫酸カルシウム二水和物を添加し、調製した試料溶液を測定した (Figure 4)。その結果、保持時間及びピーク形状に大きな差はなく、測定値にも差は認められなかった。重過りん酸石灰、化成肥料、硫酸苦土肥料、指定配合肥料及び石こうを分析したところ、前液で希釈しても沈殿物は認められず、Table 7 に示したとおり定量値に差が認められなかったことから、本法では前液を用いて 100 倍以上で希釈することとした。

Table 6 Relationship between diluent and pH (pH)

Diluent	Dilution ratio				Eluent
	50	100	250	625	
Water	-	2.448	2.860	3.288	10.176
Eluent	2.805	6.875	9.438	10.018	

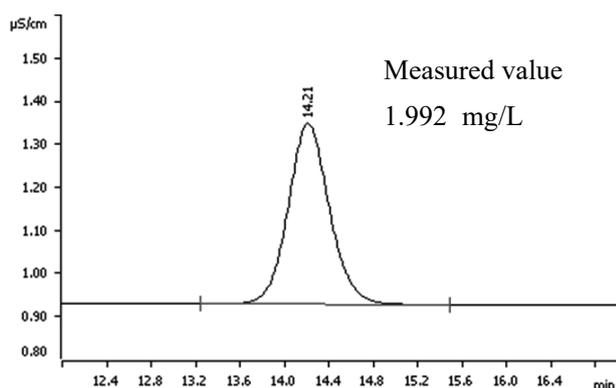


Figure 4-1 Chromatogram
(Diluent: water, Dilution ratio:625)
Peak top number : retention time

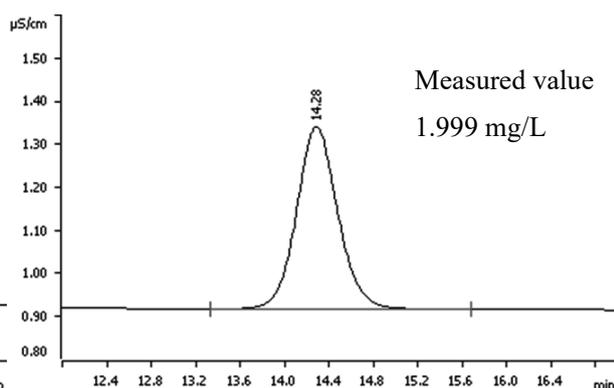


Figure 4-2 Chromatogram
(Diluent: eluent, Dilution ratio:100)
Peak top number : retention time

Table 7 Analytical value for each diluent

Sample	Analytical value (%) ^{a)}	
	Water	Eluent
Triple superphosphate	3.45	3.63
Complex fertilizer	9.11	9.13
Magnesium sulfate fertilizer	56.6	57.8
Designated mixed fertilizer	27.7	27.1
Calcium sulfate dehydrate	48.7	47.4

a) Mass fraction

4) マトリックスイオンによる影響の確認

IC を用いてマトリックスイオンが多量に含まれる試料を測定する場合、測定に影響をおよぼす場合がある。そこで本法における影響の有無を確認した。

(1) 保持時間に対する影響

マトリックスイオンが一定以上存在すると、カラム内で炭酸イオンの代わりにマトリックスイオンが対象イオンを溶出させるため、保持時間が通常よりも長くなる場合がある¹¹⁾。この影響を確認するために、硫酸アンモニウム及びリン酸二水素アンモニウムを使用し、硫酸イオン直前のピークであるリン酸濃度を変え、硫酸イオンの保持時間を確認した (Table 8)。その結果、リン酸二水素アンモニウムを分析試料量である 1 g 相当量供試した場合のリン酸イオン濃度においても、保持時間は大きく影響されなかった。

Table 8 Effect of phosphate ions on the retention time of sulfate ions

Amount of ammonium dihydrogen phosphate (g)	Concentration of sulfate ion (%) ^{a)}	Retention time (min)	Analytical value (%) ^{a)}
0	5.0	14.16	4.81
0.3	5.0	14.20	4.76
0.5	5.0	14.19	4.78
0.8	5.0	14.21	4.74
1	5.0	14.23	4.75

a) Mass fraction

(2) ミクログラジエント溶出作用

マトリックスイオンが一定以上存在すると、測定対象イオンのピークの収束性が低下しピークの幅が広がる「ミクログラジエント溶出作用」という特殊な分離条件をカラム内で作り出すことが知られている¹¹⁾。そのため、(1)で測定したリン酸二水素アンモニウムの添加量が異なるクロマトグラムを比較した (Figure 5)。その結果、いずれのリン酸イオン濃度においても硫酸イオンのピーク形状に差は認められなかった。

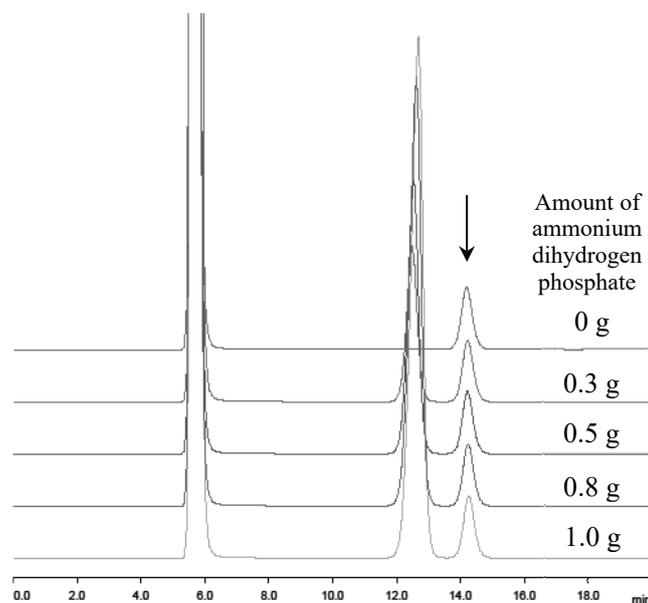


Figure 5 Effect of phosphate ions on peak shape of sulfate ions (Arrow: sulfate ions)

(3) サプレッサー誤差

サプレッサーによりマトリックス中の陽イオンは水素イオンに置き換わるため、水素イオン濃度が極めて高い環境下で陰イオンが検出される。この時硫酸イオンのように水素イオンと結合する性質を持つイオン種の場合、硫酸イオンの電気伝導度が著しく低下する可能性があることが知られている¹¹⁾。この場合、同じ抽出液であっても希釈倍率が低い試料溶液は希釈倍率が高い試料溶液に比べ低く定量される。そのため、本法における影響の有無について確認した。

Table 8 においてリン酸二水素アンモニウムを 1 g 供試した試料について、抽出後 100 倍及び 500 倍に希釈

してそれぞれ測定した (Table 9). その結果, 定量値に大きな差は認められなかった.

Table 9 Effect of dilution ratio on analytical values

Amount of ammonium dihydrogen phosphate (g)	Dilution ratio	Analytical values (%) ^{a)}
1	100	4.75
1	500	4.70

a) Mass fraction

5) 選択性及び頑健性

流通肥料等 50 点について 2. 4) の条件で測定し, ピークの形状及び妨害ピークの有無を確認した. 代表的なクロマトグラムを Figure 6-1~6-6 に示す. 種類により硫酸イオンのピークの前後に他成分のピークが認められたが, 49 点について妨害ピークは認められなかった. ただし, 腐植酸加里肥料を測定したクロマトグラムに Figure 6-2 及び Figure 6-3 のような硫酸イオンのピーク形状があったので, ピーク高さで定量する必要が認められた.

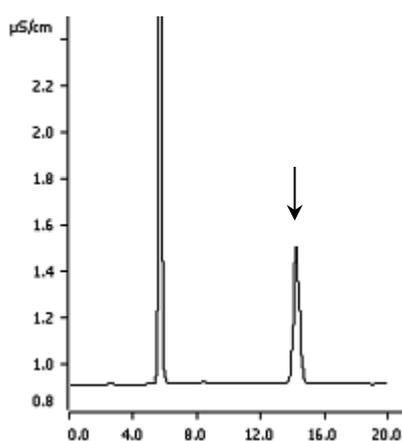


Figure 6-1 Chromatogram
(Sample: ammonium sulfate)
(Arrow: sulfate ion)

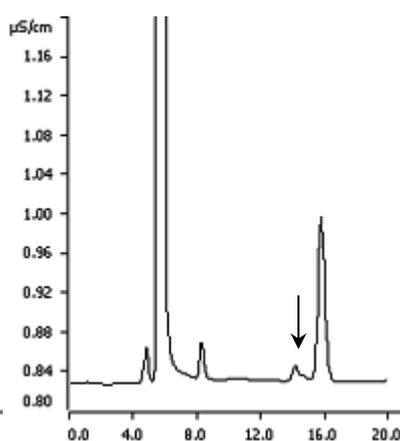


Figure 6-2 Chromatogram
(Sample: potassium humate
fertilizer)
(Arrow: sulfate ion)

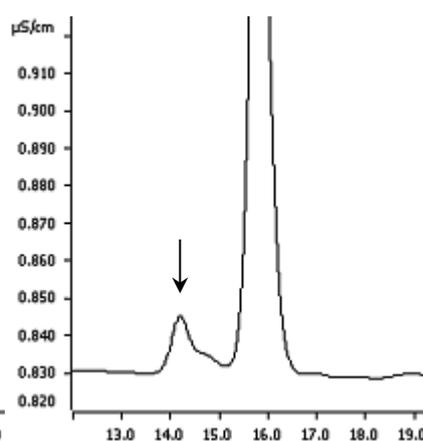


Figure 6-3 Chromatogram
(magnify)
(Sample: potassium humate
fertilizer)
(Arrow: sulfate ion)

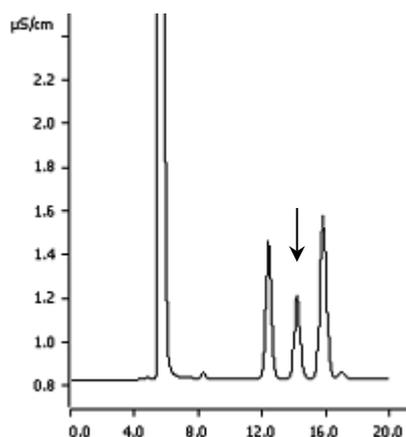


Figure 6-4 Chromatogram
(Sample: nitrogenous guano)
(Arrow:sulfate ion)

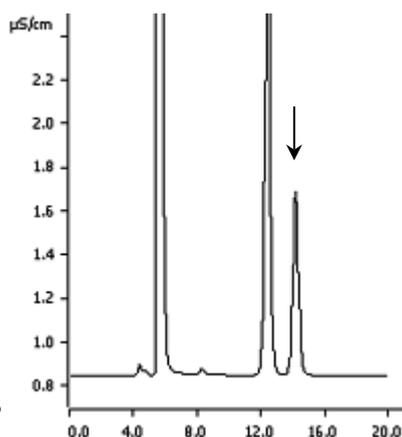


Figure 6-5 Chromatogram
(Sample: complex fertilizer)
(Arrow:sulfate ion)

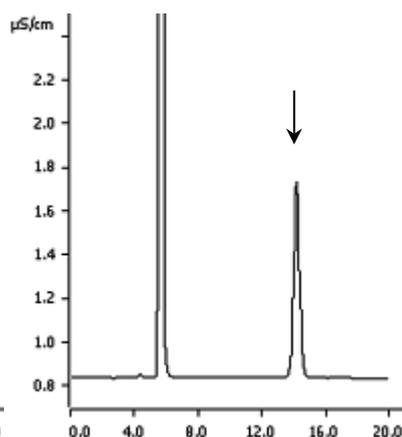


Figure 6-6 Chromatogram
(Sample: Calcium sulfate
dehydrate)
(Arrow:sulfate ion)

6) 真度の評価

真度を評価するため、Table 2 の添加回収試験用試料 1～6 を用いて、3 点併行で添加回収試験を実施した (Table 10)。その結果、いずれも肥料等試験法に示されている真度回収率の目標範囲以内であったことから、十分な真度を有していることが確認された。

Table 10 Result of recovery test

Sample for recovery test	Spiked level (%) ^{a)}	Mean ^{b)} (%) ^{a)}	Recovery rate (%)	RSD_r ^{c)} (%)	Criteria of the trueness ^{d)} (%)
1	72.7	71.8	98.7	0.4	90 ~ 108
2	40.0	39.3	98.2	0.4	90 ~ 108
3	20.0	19.5	97.5	1.7	90 ~ 108
4	10.0	10.1	100.5	2.0	90 ~ 108
5	5.00	4.74	94.9	1.5	85 ~ 110
6	1.00	1.04	103.5	2.1	85 ~ 110

a) Mass fraction

b) Mean value ($n=3$)

c) Repeatability relative standard deviation

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

7) 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確認するため、重過りん酸石灰、化成肥料、硫酸苦土肥料、指定配合肥料及び石膏を用い、それぞれ 2 点併行で日を変えて 5 回分析を行った。測定結果を Table 11 に示した。その結果を基に、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 12 に示した。いずれの相対標準偏差も肥料等試験法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

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。

Table 11 Individual result of repetition test of changing the date for the precision confirmation (%)

Test day	Triple superphosphate		Complex fertilizer		Designated mixed fertilizer		Calcium sulfate dehydrate		Magnesium sulfate fertilizer	
	1	3.63	3.66	9.13	9.06	27.1	27.0	47.4	47.0	57.8
2	3.62	3.63	9.13	9.10	26.7	27.0	46.2	47.0	56.3	56.3
3	3.73	3.73	9.23	9.27	27.9	28.0	47.3	46.6	57.4	57.3
4	3.54	3.50	8.98	9.03	27.5	27.7	46.8	47.0	56.5	57.4
5	3.59	3.62	9.00	8.99	27.0	27.5	48.6	48.6	56.6	55.5

Table 12 Statistical analysis result of repeatability test

Sample	Mean ^{a)} (%) ^{b)}	Repeatability precision			Intermediate precision		
		s_r ^{c)} (%) ^{b)}	RSD_r ^{d)} (%)	$CRSD_r$ ^{e)} (%)	$s_{I(T)}$ ^{f)} (%) ^{b)}	$RSD_{I(T)}$ ^{g)} (%)	$CRSD_{I(T)}$ ^{h)} (%)
		Triple superphosphate	3.62	0.02	0.5	4.0	0.08
Complex fertilizer	9.09	0.03	0.3	4.0	0.10	1.2	6.5
Designated mixed fertilizer	27.3	0.2	0.8	4.0	0.5	1.7	6.5
Calcium sulfate dehydrate	47.2	0.4	0.8	4.0	0.8	1.8	6.5
Magnesium sulfate fertilizer	56.8	0.5	0.8	4.0	0.7	1.3	6.5

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

定量下限及び検出下限の推定を行うために、塩化カリウムに硫酸イオン 0.2%相当となるように塩酸(1+35)で溶解させた硫酸アンモニウム溶液を添加し、本法に従って7点併行試験を実施した。0.2%は、最も低希釈倍率である100倍で希釈し試料溶液を作成した場合、最も低濃度の検量線用標準液である0.2 mg/L相当になる濃度である。得られた分析値の標準偏差を10倍して定量下限を推定し、また、標準偏差を $2 \times t(n-1, 0.05)$ 倍として検出下限を推定した結果をTable 13に示した。その結果、定量下限は0.07%、検出下限は0.02%であった。しかし、0.07%の試料を100倍希釈した試料溶液は0.07 mg/L相当にあたり、検量線範囲を外れ十分な真度を

得られない。そのため、添加回収試験を実施して確認したところ、回収率は 97.4 %であり、肥料等試験法に示されている真度評価の目標を満たしていた。これらより、定量下限は 0.2 %とした。また、検出下限は 0.02 %と推定された。

Table 13 Calculated *LOQ* and *LOD* values

Sample	Mean ^{a)} (%) ^{d)}	Estimated <i>LOQ</i> and <i>LOD</i> values			Recovery test			
		Standard deviation (%) ^{d)}	<i>LOQ</i> ^{b)} (%) ^{d)}	<i>LOD</i> ^{c)} (%) ^{d)}	Spiked level (%) ^{d)}	Recovery rate (%)	Relative standard deviation (%)	Criteria of the trueness ^{e)} (%)
KCl+ (NH ₄) ₂ SO ₄	0.195	0.007	0.07	0.02	0.2	97.4	2.7	85 ~ 110

a) Mean value ($n=7$)

b) Standard deviation $\times 10$

c) Standard deviation $\times 2 \times t(n-1, 0.05)$

d) Mass fraction

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

4. まとめ

イオンクロマトグラフィー (IC 法) による硫酸イオンの試験法について単一試験室による妥当性確認を実施したところ、次の結果を得た。

(1) カラムメーカーのテクニカルレポートを参考に測定条件を設定したところ、約 20 分程度で測定が可能であった。検量線を検討したところ、0.2 mg/L~5 mg/L の範囲で作成することとし、検量線は二次式で算出することとした。この濃度範囲でピーク面積、ピーク高さともに決定係数(r^2)は 0.999 以上を示した。

(2) 抽出方法を検討した結果、塩酸(1+35)で抽出することとし、抽出後溶離液を用いて 100 倍以上で希釈することとした。

(3) マトリックスイオンによる影響を確認したところ、本法では影響は認められなかった。

(4) 流通肥料等 50 点を測定したところ、49 点については定量を妨害する夾雑ピークは認められなかったが、腐植酸加里肥料はピーク形状が他と異なったため、ピーク高さで定量する必要性が認められた。

(5) 真度評価のため添加回収試験用試料 6 点を用いて 3 点併行分析を行った結果、平均添加回収率は 94.9 %~103.5 %であり、肥料等試験法に示されている真度の目標を満たしていた。

(6) 肥料 5 種類を用いて、併行精度及び中間精度の確認を行った結果、併行相対標準偏差は 0.3 %~0.8 %、中間相対標準偏差は 1.2 %~2.1 %であり、肥料等試験法に示されている精度の許容範囲を満たしていた。

(7) 定量下限等の確認を行った結果、本法における定量下限は 0.2 %とし、検出下限は 0.02 %程度と推定された。

以上のことから、本法は肥料中の硫酸イオンを測定するために、十分な性能を有していることが確認された。

文 献

- 1) 山崎 耕宇, 杉山 達夫, 高橋 英一, 茅野 充男, 但野 利秋, 麻生 昇平: 植物栄養・肥科学, p.83~84, 株式会社朝倉書店, 東京(2002)
- 2) 辻 藤吾: ペースト肥料による水稻の初期生育抑制障害と障害に対する資材の施用効果, 日本土壤肥料学雑誌, 71(4), 454-463(2000)
- 3) 中川進平, 田村美樹, 伊藤千春, 渡辺恭平, 伊藤正志: 水稻の硫黄欠乏に対する石膏施用の効果, 日本土壤肥料学会 2019 年静岡大会講演要旨集(2019)
< https://www.jstage.jst.go.jp/article/dohikouen/65/0/65_109_3/_article/-char/ja/>
- 4) 水野直治, 丸岡孔一, 後藤英次, 稲津脩: 十勝岳火山泥流(1926)による酸性硫酸塩土壌の問題と対策, 農業及び園芸, 91(3), 325-336(2016)
- 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(2019)
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenhoho_2019.pdf>
- 6) Shodex: テクニカルレポート 陰イオン(19)(SI-90 4E)
< <http://www.shodex.com/ja/dc/07/05/01.html>>
- 7) 田中一彦: 役にたつイオンクロマト分析, p.92~93, 株式会社みみずく舎, 東京(2009)
- 8) 理化学辞典 第5版, p.170, 岩波書店, 東京(2004)
- 9) 波多野隆介: イオンクロマトグラフ分析法の理論と実際(2)ー土壌・植物への応用例ー, 日本土壤肥料学雑誌, 57(5), 518-520(1986)
- 10) 菅野均志, 葉上恒寿, 清水健太郎, 牧野知之: 定点調査試料からみた水田土壌の可給態硫黄の変化ー岩手県と広島県における測定事例ー, 日本土壤肥料学会 2019 年静岡大会講演要旨集(2019)
< https://www.jstage.jst.go.jp/article/dohikouen/65/0/65_82_1/_article/-char/ja/>
- 11) 古月文志: イオンクロマトグラフィーマトリックスイオンによる妨害とその対策ー, ぶんせき, No.3, p.153~155(2004)
- 12) 農林水産省告示: 肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件, 昭和61年2月22日, 農林水産省告示第284号, 最終改正令和2年5月11日, 農林水産省告示第939号(2020)

Determination of Sulfate ion by Ion Chromatography

SAKAIDA Satoko ¹, KOZUKA Kenji ² and SHIRAI Yuji ¹

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

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

We examined the measurement method of sulfate ion in fertilizer by ion chromatography. After setting the measurement conditions, it was possible to measure in about 20 minutes. As a result of examining the calibration curve, the calibration curve was calculated by the quadratic equation in the range of 0.2 mg/L to 5 mg/L. The coefficient of determination (r^2) was 0.999 or higher in this concentration range. We decided to extract with hydrochloric acid (1+35) and dilute more than 100 times with eluent after extraction. As a result of confirming the influence of matrix ions, the influence was not detected in this method. As a result of measuring 50 points such as distribution fertilizers, 49 samples did not show interference peak, but the peak shape of the potassium humate fertilizer was different from the other. Therefore, we thought that there was a necessity to quantify at the peak height. As the estimation method of trueness, for 6 test samples of different concentration, conducted respective repeatability tests using 3 analytical samples and evaluate by obtaining the recovery using the mean of the observed values. As a result, the mean recoveries ranged from 94.9 % - 103.5 %, they were within the criteria of trueness of the Testing Methods for Fertilizers. Intermediate precision and repeatability were estimated by duplicate test per 5 tests on different days using two analytical samples of different concentration. As a result, Repeatability relative standard deviations were 0.3 % - 0.8 %, intermediate relative standard deviations were 1.2 % - 2.1 %. They were within the criteria of repeatability and intermediate precision of the Testing Methods for Fertilizers. The limit of quantitative value (LOQ) was 0.2 % (mass fraction). Those results indicated that the developed method was valid for the determination of sulfate ion in fertilizer.

Key words ion chromatography (IC method), sulfate ion, suppressor method

(Research Report of Fertilizer, **13**, 50-64, 2020)

4 可溶性けい酸及び水溶性けい酸の測定法の性能評価

— 室間共同試験成績 —

佐久間健太¹, 元木太郎², 八木寿治²

キーワード 可溶性けい酸, 水溶性けい酸, ふっ化カリウム法, 共同試験

1. はじめに

国際的な適合性評価の動きが進む中, 我が国においても ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)¹⁾ の要求事項を参考にした試験成績の信頼性確保の考え方が重要視されている. ISO/IEC 17025 では, 国際・国家規格等又は妥当性が確認された方法を選定することを要求している. FAMIC では, 肥料取締法令で定められた肥料の主要な成分^{2~4)}に係る定量及び量の算出方法^{4~6)}について, その性能を調査しつつ, 整合性に配慮しながら検討し, 肥料等試験法⁷⁾に記載している. 肥料の品質又は表示方法を規定している農林水産省告示改正により, 令和 2 年 4 月 1 日付けで, FAMIC が定める「肥料等試験法」が有効成分, 有害成分等の分析法として採用されたところである.

肥料等試験法⁷⁾に記載された可溶性けい酸については宮下が, 水溶性けい酸の試験法については川口が, 単一試験室における妥当性 (SLV: Single Laboratory Validation) を確認^{8, 9)}している. このうち可溶性けい酸の試験法の室間再現精度の性能調査は, 既報の外部精度管理試験等の結果により暫定的に評価していたが, 水溶性けい酸の試験法については, 室間再現精度の性能調査を行ってはいなかった. 今回, 国際的に標準とされる室間共同試験による妥当性確認 (HCV: Harmonized Collaborative Validation) 方法による評価を行うため, 両試験法の共同試験を実施したので, その概要を報告する.

なお, 本共同試験において調製した共同試験用試料の均質性試験は, 農林水産省の「令和元年度肥料中の主成分の均質性確認調査委託事業 (肥料中のけい酸及びほう素成分の分析)」(以下「委託事業」という)¹⁰⁾ で実施された.

2. 材料及び方法

1) 均質性試験用試料及び共同試験用試料の調製

可溶性けい酸の試料は, 肥料として流通している鉍さいけい酸質肥料, 混合りん酸肥料, 加工鉍さいりん酸肥料, 混合加里肥料及び軽量気泡コンクリート粉末肥料を目開き 212 μm の網ふるいを通過するまで粉碎・混合した. また, 水溶性けい酸の試料は, 液体けい酸加里肥料 (5 種類) を用いた. このうち, 可溶性けい酸試験用試料は各約 1.9 g, 水溶性けい酸試験用試料は各約 9.8 g をそれぞれねじ式ポリ容器に肥料の種類ごと 44 個充填して密封した.

同じ試験項目に使用する試料 220 個 (44 個 \times 5 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. 可溶性けい酸については, これらの識別した各種類の試料から乱数表を用いて無作為に 10 個ずつ抜き取った 50 個 (10 個 \times 5 種類) を均質性試験用試料とし, 水溶性けい酸については均質性試験を省略した. 次

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター名古屋センター (現) 農林水産省東海農政局消費・安全部

² 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

に、試験項目ごとに5種類の肥料から無作為にそれぞれ2個ずつ抽出し、1試験室に送付する共同試験用試料とし、共同試験参加試験室数に必要な試料を準備した。

均質性試験用試料は委託事業の受託分析機関に送付した。均質性試験により、試料の均質性が確認された後、共同試験用試料を共同試験参加試験室に送付した。

2) 装置及び器具

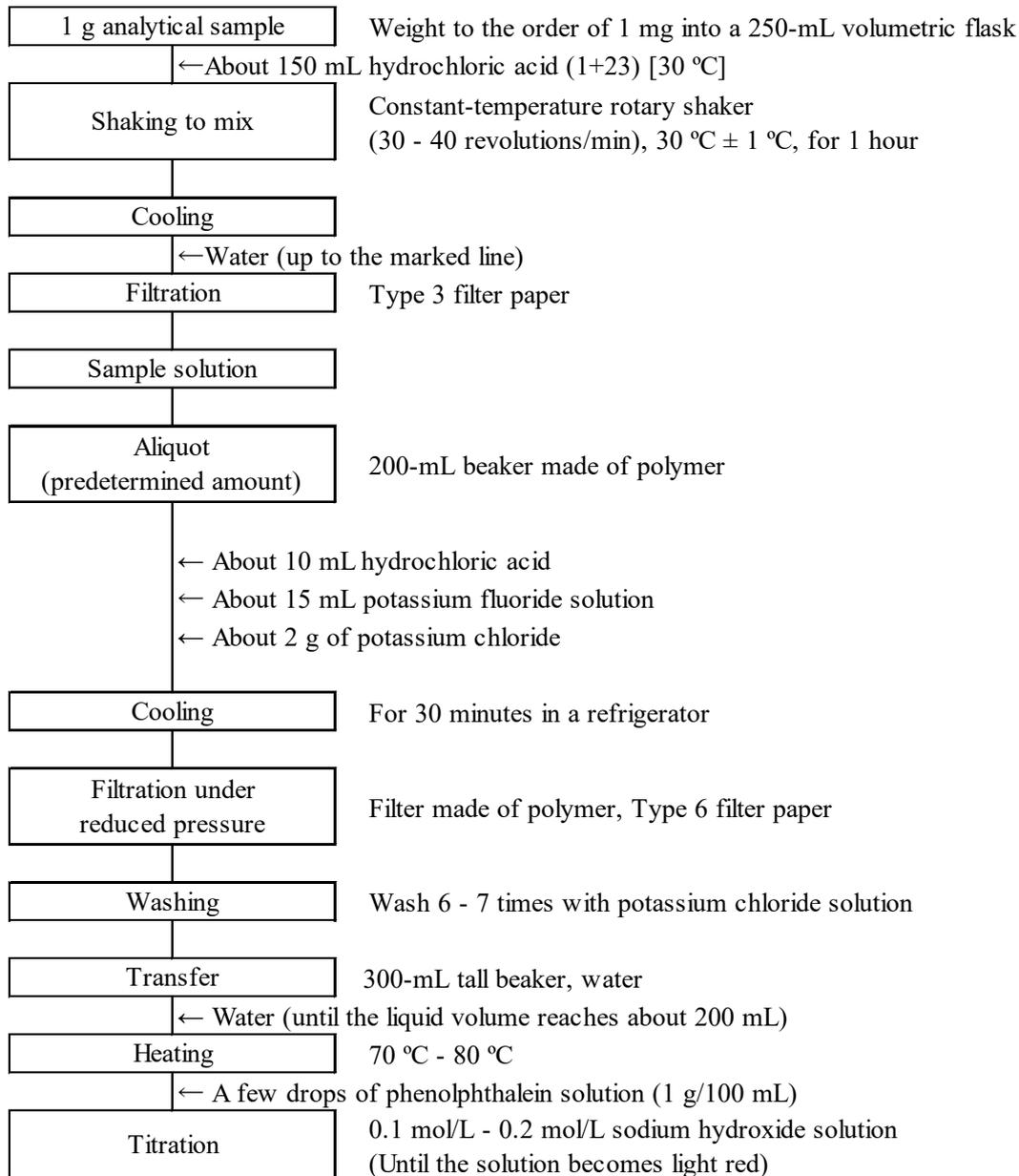
各試験室に設置しているホットプレート、ポリマー製ビーカー、ポリマー製ろ過器、恒温上下転倒式回転振り混ぜ機及び上下転倒式回転振り混ぜ機を使用した。

3) 試験方法

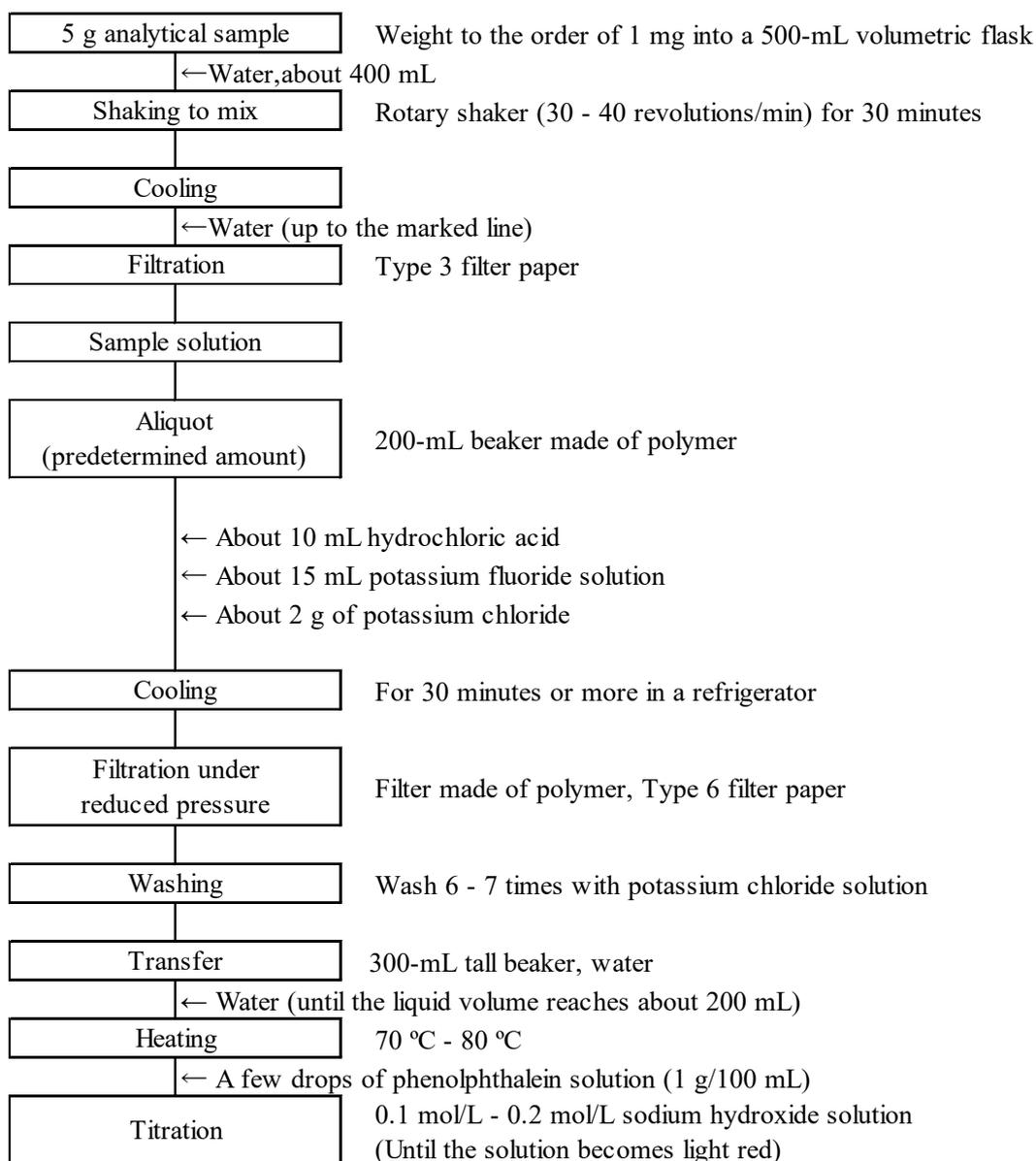
可溶性けい酸及び水溶性けい酸の試験法及び測定方法は、Table 1 に示す肥料等試験法の各試験方法を用いた。なお、参考のため、各試験方法のフローシート(Scheme 1 及び Scheme 2)を示した。

Table 1 Component and Measurement

Component	Testing Methods for Fertilizers (2019)	
	Measurement	
Soluble silicic acid (S-SiO ₂)	4.4.1.a	Potassium fluoride method
	(4.1.1)	Extraction procedure using constant-temperature rotary shaker
Water-soluble silicic acid (W-SiO ₂)	4.4.2.a	Potassium fluoride method
	(4.1.1)	Extraction procedure using rotary shaker



Scheme 1 Flow sheet for soluble silicic acid in fertilizers



Scheme 2 Flow sheet for water-soluble silicic acid in fertilizers

4) 共同試験用試料の均質性試験

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル^{11, 12)}の均質性試験に従い、1)により配付された合計 50 試料について、委託事業の受託分析機関において、各試料につき 2 点併行で、可溶性けい酸に対応する肥料等試験法により分析を行った。

5) 共同試験

試験に参加した 11 試験室は以下のとおりである。試料到着日から令和元年 12 月 18 日までに、それぞれの試験室において 1)により配付した合計 20 試料(可溶性けい酸のみの試験室には 10 試料)を、各試料に対応する 3)の試験方法に従って分析した。

- ・ 小野田化学工業株式会社 新潟工場
 - ・ 公益財団法人日本肥糧検定協会 本部
 - ・ 産業振興株式会社 事業部肥料製造部名古屋肥料工場(可溶性けい酸のみ)
 - ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター神戸センター 肥料検査課
 - ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター札幌センター 肥飼料検査課
 - ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター仙台センター 肥飼料検査課
 - ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター名古屋センター 飼料検査課
 - ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター名古屋センター 肥料検査課
 - ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター福岡センター 肥料検査課
 - ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター本部 肥料鑑定課
 - ・ 日東エフシー株式会社 千葉工場
- (50 音順)

3. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認

委託事業の受託分析機関から報告された 10 試料を 2 点併行で分析した均質性試験の成績の総平均値(\bar{x})及びその成績について一元配置分散分析から得られた統計量を用いて算出した併行標準偏差(s_r), 試料間標準偏差(s_{bb})を Table 2 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)した推定室間再現標準偏差($\hat{\sigma}_R$)を Table 2 に示した.

均質性の判定は, IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコルの手順を参考に試験成績の分散性を確認するため, 試験成績について Cochran の検定を実施した. その結果, すべての成分において外れ値は認められなかったため, これらの成績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十分に均質の判定式(式 3)を用いて均質性の判定を行った. その結果, 加工鉍さいりん酸肥料を除く, 全ての試料で判定式(式 3)を満たしていた. そこで, 加工鉍さいりん酸肥料については, 併行標準偏差(s_r)が十分に小さい($s_r < 0.5\hat{\sigma}_R$)ことから, 判定式(式 3)を緩和した判定式(式 4)を用いて均質性の判定を行った結果, 判定式(式 4)を満たしていた. このことから, 全ての共同試験用試料は均質であることを確認した. なお, 参考のため, (式 5)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, いずれの成分も推定室間再現標準偏差($\hat{\sigma}_R$)と比較して十分に小さい値であった.

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

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

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

$$s_{bb}^2 \leq F1(0.3\sigma_p)^2 + F2s_r^2 \quad \dots (式 4)$$

$$s_{b+r} = \sqrt{s_r^2 + s_{bb}^2} \quad \dots (式 5)$$

$\hat{\sigma}_R$: 推定室間再現標準偏差

$CRSD_R$: 肥料等試験法⁷⁾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

σ_p : 妥当性確認を行う目的に適合した標準偏差

s_r : 併行標準偏差

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

$F1$: 均質性判定のためのパラメータ (試料数 10, 2 点併行の場合, $F1=1.88$)

$F2$: 均質性判定のパラメータ (試料数 10, 2 点併行の場合, $F2=1.01$)

Table 2 Harmogeneity test results of soluble silicic acid

Component	Sample	No. of sample	\bar{x} ^{a)} (%) ^{b)}	$CRSD_R$ ^{c)} (%)	$\hat{\sigma}_R$ ^{d)} (%) ^{b)}	s_r ^{e)} (%) ^{b)}	$0.5\hat{\sigma}_R$ (%) ^{b)}	s_{bb} ^{f)} (%) ^{b)}	$0.3\hat{\sigma}_R$ (%) ^{b)}	s_{bb}^2 ^{g)}	Critical value ^{h)}	s_{b+r} ⁱ⁾ (%) ^{b)}
	Slag silicate fertilizer	10	34.44	2.5	0.86	0.35	0.43	0 ^{j)}	0.26	0 ^{j)}	0.25	0.46
	Mixed phosphate fertilizer	10	21.52	3.0	0.65	0.20	0.32	0.17	0.19	0.03	0.11	0.38
Soluble silicic acid (S-SiO ₂)	Processed slug phosphate fertilizer	10	28.60	2.5	0.72	0.29	0.36	0.31	0.21	0.10	0.17	0.60
	Mixed potassium fertilizer	10	16.41	3.0	0.49	0.19	0.25	0 ^{j)}	0.15	0 ^{j)}	0.08	0.22
	Ground aerated light-weight concrete fertilizer	10	24.83	3.0	0.75	0.24	0.37	0.14	0.22	0.02	0.15	0.39

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

b) Mass fraction

c) The aim of Relative standard deviation of reproducibility in Testing Methods for Fertilizers 2019

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

e) Standard deviation of repeatability

f) Standard deviation of sample-to-sample

g) Parameters for the determination of homogeneity (determination of s_{bb}^2)

h) The value for the test : $F1(0.3\hat{\sigma}_R)^2 + F2s_r^2$

$F1=1.88$, $F2=1.01$ (The number of samples (10), The number of repetition (2))

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

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

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 Table 3-1 及び Table 3-2 に示した. 各系列の分析試料の結果を IUPAC の共同試験プロトコル^{13, 14)}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. 可溶性けい酸については 11 試験室で試験を実施した結果, 1 種類の試料において 1 試験室での報告値が外れ値として判定された. 水溶性けい酸については 9 試験室で試験を実施した結果, 外れ値として判定された報告値はなかった.

Table3-1 Individual result of soluble silicic acid

(%)^{a)}

Lab ID ^{b)}	Slag silicate fertilizer		Mixed phosphate fertilizer		Processed slug phosphate fertilizer	
	A	34.50	34.09	21.51	21.39	28.51
B	35.65	35.48	22.03	22.20	30.04	30.04
C	34.36	34.46	21.20	21.22	28.42	28.88
D	35.15	35.76	21.93	22.06	29.79	30.07
E	35.19	35.30	21.59	21.27	29.31	29.42
F	34.36	34.69	21.07	21.15	28.75	28.87
G	34.18	34.21	21.13	21.20	28.30	28.72
H	34.29	34.07	20.51	21.17	28.35	28.50
I	34.29	34.34	21.25	20.82	28.29	28.10
J	34.70	34.54	21.65	21.25	28.94	28.62
K	34.35	34.55	21.02	21.01	28.64 ^{c)}	29.79 ^{c)}

Lab ID ^{b)}	Mixed potassium fertilizer		Ground aerated light-weight concrete fertilizer	
	A	16.32	16.41	24.98
B	16.85	16.88	25.59	26.12
C	15.95	15.74	24.89	24.56
D	16.65	16.69	25.61	25.65
E	16.59	16.47	25.44	25.13
F	16.00	16.18	25.11	25.14
G	15.79	15.94	24.51	24.36
H	15.31	15.46	24.62	24.84
I	16.22	15.75	24.42	24.55
J	15.84	15.99	24.96	24.87
K	16.00	16.22	24.94	24.71

a) Mass fraction

b) Laboratory identification

c) Outlier of Cochran test

Table 3-2 Individual result of water-soluble silicic acid

(%)^{a)}

Lab ID ^{b)}	Liquid potassium silicate fertilizer A		Liquid potassium silicate fertilizer B		Liquid potassium silicate fertilizer C	
	A	16.11	16.02	22.01	22.07	20.43
B	16.78	16.53	22.64	22.63	20.96	20.81
C	15.90	15.95	21.94	21.88	20.26	20.38
D	16.22	16.27	22.37	22.36	20.79	20.80
E	16.53	16.51	22.56	22.49	20.99	20.90
F	16.10	16.56	22.43	22.40	20.35	20.74
G	15.86	15.94	21.80	21.67	20.37	20.33
H	15.94	15.65	21.31	21.51	20.20	20.03
I	15.79	15.94	21.93	22.03	20.24	20.36

Lab ID ^{b)}	Liquid potassium silicate fertilizer D		Liquid potassium silicate fertilizer E	
	A	15.43	15.28	29.17
B	15.91	15.83	30.19	30.30
C	15.38	15.28	29.39	29.34
D	15.92	15.72	30.11	29.92
E	15.84	15.72	30.16	30.13
F	15.43	15.80	29.95	29.55
G	15.26	15.26	29.08	29.34
H	15.24	15.13	28.96	29.43
I	15.32	15.33	29.44	29.41

a) Mass fraction

b) Laboratory identification

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により算出した平均値, 併行標準偏差(s_f)及び併行相対標準偏差(RSD_f), 並びに室間再現標準偏差(s_R)及び室間再現相対標準偏差(RSD_R)を Table 4 に示した.

可溶性けい酸の平均値は 16.15 % (質量分率) ~ 34.66 % (質量分率) であり, その併行標準偏差(s_f)は 0.14 % (質量分率) ~ 0.21 % (質量分率), 併行相対標準偏差(RSD_f)は 0.6 % ~ 1.0 %, 室間再現標準偏差(s_R)は 0.44 % (質量分率) ~ 0.65 % (質量分率), 室間再現相対標準偏差(RSD_R)は 1.5 % ~ 2.7 % であった.

水溶性けい酸の平均値は 15.50 % (質量分率) ~ 29.62 % (質量分率) であり, その併行標準偏差(s_f)は 0.07 % (質量分率) ~ 0.17 % (質量分率), 併行相対標準偏差(RSD_f)は 0.3 % ~ 0.9 %, 室間再現標準偏差(s_R)は 0.28 % (質量分率) ~ 0.44 % (質量分率), 室間再現相対標準偏差(RSD_R)は 1.5 % ~ 2.0 % であった.

この結果は, 肥料等試験法の妥当性確認の手順に示されている各濃度レベルにおける精度の目安の許容範囲内であることから, これらの試験法の精度は肥料等試験法の性能基準に適合していることを確認した.

Table 4 Statistical analysis of Collaborative study results for Soluble silicic acid and Water-soluble silicic acid

Component	Sample	Labs	Mean ^{b)}	s_r ^{d)}	RSD_r ^{e)}	$CRSD_r$ ^{f)}	s_R ^{g)}	RSD_R ^{h)}	$CRSD_R$ ⁱ⁾
		$p(q)$ ^{a)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%)	(%)	(%) ^{c)}	(%)	(%)
Soluble silicic acid (S-SiO ₂)	Slag silicate fertilizer	11	34.66	0.19	0.6	1	0.53	1.5	2.5
	Mixed phosphate fertilizer	11	21.35	0.21	1.0	1.5	0.45	2.1	3
	Processed slug phosphate fertilizer	10(1)	28.92	0.18	0.6	1	0.65	2.3	2.5
	Mixed potassium fertilizer	11	16.15	0.14	0.9	1.5	0.44	2.7	3
	Ground aerated light-weight concrete fertilizer	11	25.00	0.17	0.7	1	0.46	1.9	2.5
Water-soluble silicic acid (W-SiO ₂)	Liquid potassium silicate fertilizer A	9	16.14	0.15	0.9	1.5	0.33	2.0	3
	Liquid potassium silicate fertilizer B	9	22.11	0.07	0.3	1.5	0.41	1.8	3
	Liquid potassium silicate fertilizer C	9	20.52	0.12	0.6	1.5	0.30	1.5	3
	Liquid potassium silicate fertilizer D	9	15.50	0.12	0.7	1.5	0.28	1.8	3
	Liquid potassium silicate fertilizer E	9	29.62	0.17	0.6	1	0.44	1.5	2.5

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

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

c) Mass fraction

d) Repeatability standard deviation

e) Repeatability relative standard deviation

f) Criteria of repeatability relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizer 2019

g) Reproducibility relative standard deviation

h) Reproducibility relative standard deviation

i) Criteria of reproducibility relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizer 2019

4. まとめ

肥料等試験法⁷⁾に記載された可溶性けい酸(ふっ化カリウム法)及び水溶性けい酸(ふっ化カリウム法)の試験法について、可溶性けい酸については11試験室で5種類(10点)の試料を、水溶性けい酸については9試験室で5種類(10点)の試料を用い共同試験を実施し、併行精度及び試験室間再現精度を調査した。

その結果、ふっ化カリウム法による可溶性けい酸の平均値16.15%(質量分率)~34.66%(質量分率)の範囲において、室間再現相対標準偏差(RSD_R)は1.5%~2.7%、ふっ化カリウム法による水溶性けい酸の平均値15.50%(質量分率)~29.62%(質量分率)の範囲において、室間再現相対標準偏差(RSD_R)は1.5%~2.0%であった。

この結果は、肥料等試験法の妥当性確認の手順に示されている各濃度レベルにおける精度の目安の範囲内であることから、本法の精度は肥料等試験法の性能規準(Type B)に適合していることを確認した。

謝 辞

共同試験にご協力頂きました小野田化学工業株式会社 新潟工場, 公益財団法人日本肥糧検定協会 本部, 産業振興株式会社 事業部肥料製造部 名古屋肥料工場及び日東エフシー株式会社 千葉工場の各位, 試料の収集にご協力頂きました晃栄化学工業株式会社, 玉名化学株式会社の各位に謝意を表します。

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) 肥料取締法施行令, 昭和 25 年 6 月 20 日, 政令第 198 号, 最終改正平成 28 年 3 月 24 日, 政令第 73 号(2016)
- 3) 農林水産省告示:肥料取締法施行令第一条の二の規定に基づき農林水産大臣の指定する有効石灰等を指定する件, 昭和 59 年 3 月 16 日, 農林水産省告示第 695 号, 最終改正平成 11 年 5 月 13 日, 農林水産省告示第 704 号(1999)
- 4) 農林水産省告示:肥料取締法第十七条第一項第三号の規定に基づき, 肥料取締法第四条第一項第三号に掲げる普通肥料の保証票にその含有量を記載する主要な成分を定める件, 平成 12 年 1 月 27 日, 農林水産省告示第 96 号, 最終改正令和 2 年 2 月 28 日, 農林水産省告示第 402 号(2020)
- 5) 農林水産省告示:特殊肥料の品質表示基準, 平成 12 年 8 月 31 日農林水産省告示第 1163 号, 最終改正令和 2 年 2 月 28 日, 農林水産省告示第 397 号(2020)
- 6) 農林水産省告示:肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件, 昭和 61 年 2 月 22 日, 農林水産省告示第 284 号, 最終改正令和 2 年 5 月 11 日, 農林水産省告示第 939 号(2020)
- 7) 農林水産消費安全技術センター (FAMIC) :肥料等試験法 (2019)
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho_2019.pdf>
- 8) 宮下靖司: 可溶性けい酸試験法の性能調査 -ふっ化カリウム法-, 肥料研究報告, **7**, 123-130(2014)
- 9) 川口伸司: 水溶性けい酸試験法の性能調査 -ふっ化カリウム法-, 肥料研究報告, **8**, 174-181(2015)
- 10) 農林水産省:令和元年度肥料中の主成分の均質性確認調査委託事業(肥料中のけい酸及びほう素成分の分析)(2019)
- 11) Thompson, Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of (Chemical) Analytical Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **65**(9), 2123~2144 (1993)
- 12) Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78**(1), 145~196 (2006)
- 13) Horwitz, W., : Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67**(2), 331~343 (1995)
- 14) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guidelines for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL (2005))

**Performance Evaluation of Determination Methods for
Soluble silicic acid and Water-soluble silicic acid in Fertilizer:
Harmonized Collaborative Validation**

SAKUMA Kenta ¹, MOTOKI Tarou ² and YAGI Toshiharu ²

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

(Now) Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Tokai Regional Agricultural Administration Office, Plant Products Safety Division

² FAMIC, Nagoya Regional Center

It has been verified performance that determination of soluble silicic acid and water-soluble silicic acid by potassium fluoride method in Testing Methods for Fertilizers. We conducted a collaborative study by means of international harmonized protocol to evaluate for determination of soluble silicic acid and water-soluble silicic acid in fertilizer by potassium fluoride method. Five samples passed the test for homogeneity, respectively, were sent to 11 collaborators. These samples were analyzed as blind duplicated. After identification of outliers with Cochran test and Grubbs test, the mean values and the reproducibility relative standard deviation (RSD_R) of determination of soluble silicic acid were reported 16.15 % - 34.66 % as a mass fraction and 1.5 % - 2.7 %, respectively. Those of determination of water-soluble silicic acid were reported 15.50 % - 29.62 % as a mass fraction and 1.5 % - 2.0 %, respectively. These results indicated that each method has acceptable precision for determination of soluble silicic acid or water-soluble silicic acid in these concentration ranges. In conclusion, those results demonstrated these methods were validated for the determination of soluble silicic acid and water-soluble silicic acid.

Key words soluble silicic acid, water-soluble silicic acid, potassium fluoride method
 harmonized collaborative validation

(Research Report of Fertilizer, **13**, 65-75, 2020)

5 石灰全量及び可溶性石灰の測定法の性能評価

— 室間共同試験成績 —

顯谷久典¹, 加藤公栄¹

キーワード 石灰全量, 可溶性石灰, アルカリ分, フレーム原子吸光法, 共同試験

1. はじめに

国際的な適合性評価の動きが進む中, 我が国においても ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)¹⁾の要求事項を参考にした試験成績の信頼性確保の考え方が重要視されている. ISO/IEC 17025 では, 国際・国家規格等又は妥当性が確認された方法を選定することを要求している. FAMIC では, 肥料取締法令で定められた肥料の主要な成分^{2~4)}に係る定量及び量の算出方法^{4~6)}について, その性能を調査しつつ, 整合性に配慮しながら検討し, 肥料等試験法⁷⁾に記載している. 肥料の品質又は表示方法を規定している農林水産省告示改正により, 令和2年4月1日付けで, FAMIC が定める「肥料等試験法」が有効成分, 有害成分等の分析法として採用されたところである.

肥料等試験法⁷⁾に記載された石灰試験法について, 加藤らは公定法(原子吸光光度法)を含めた方法間の比較(単一試験室による試験法の妥当性確認(SLV: Single Laboratory Validation)を実施⁸⁾し, 五十嵐らはその真度及び室間再現精度の性能調査(複数試験室による試験法の妥当性確認(MLV: Multi Laboratory Validation))を実施⁹⁾している. このうち室間再現精度の性能調査は, 既報の外部精度管理試験等の結果により暫定的に評価していたが, 今回, 国際的に標準とされる室間共同試験による妥当性確認(HCV: Harmonized Collaborative Validation)方法による評価を行うため, 主要な成分の石灰(CaO)として規定されている石灰全量及び可溶性石灰の共同試験を実施したので, その概要を報告する.

なお, 本共同試験において調製した共同試験用試料の均質性試験は, 農林水産省の「令和元年度肥料中の主成分の均質性確認調査委託事業(肥料中の石灰, 苦土及びマンガン成分の分析)」(以下, 「委託事業」という.)¹⁰⁾で実施された.

2. 材料および方法

1) 均質性試験用試料及び共同試験用試料の調製

肥料として流通している汚泥発酵肥料, 化成肥料, 工業汚泥肥料, 鉬さいけい酸質肥料, 消石灰, 堆肥, 配合肥料及び熔成りん肥(計9種類)を, 汚泥発酵肥料, 化成肥料, 工業汚泥肥料, 堆肥及び配合肥料(6種類)については目開き500 μm の網ふるいを通過するまで, 鉬さいけい酸質肥料, 消石灰及び熔成りん肥(3種類)については目開き212 μm の網ふるいを通過するまで粉碎・混合した. また, 可溶性石灰について, 五十嵐らが実施した石灰試験法の性能調査から, 流通している肥料の配合割合を参考に Table 1 のとおり試薬を配合・混合し, 目開き500 μm の網ふるいを通過させ, 低濃度肥料(1種類)を調製した. これらのうち, 試験項目ごとに5種類の肥料を選択し, 石灰全量は各約9.5 g, 可溶性石灰は各約3.8 gをそれぞれねじ式ポリ容器に肥料の種類ごと54個充填して密封した.

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

同じ試験項目に使用する試料 270 個 (54×5) 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。これらの識別した各種類の試料から乱数表を用いて無作為に 10 個ずつ抜き取り、均質性試験用試料とした。次に、試験項目ごとに 5 種類の肥料から無作為にそれぞれ 2 個ずつ抽出し、1 試験室に送付する共同試験用試料とし、参加試験室数に必要な試料を準備した。

均質性試験用試料は、委託事業の受託分析機関に送付した。均質性試験により試料の均質性が確認された後、共同試験用試料を共同試験参加試験室に送付した。

Table 1 The preparation of simulated fertilizer

Material(Reagent)	Grade	The mixing ratio of the materials
		(%)
Calcium carbonate	JIS K8617	1.7
Maganese(II) sulfate penthydrate	JIS K8997	3.0
Magnesium sulfate heptahydrate	JIS K8995	3.0
Magnesium Phosphate Octahydrate	>95 %	10.0
Sodium sulfate	JIS K8987	40.0
Boric acid	JIS K8863	3.0
D(+)-Glucose	JIS K8824	39.3

2) 装置及び器具

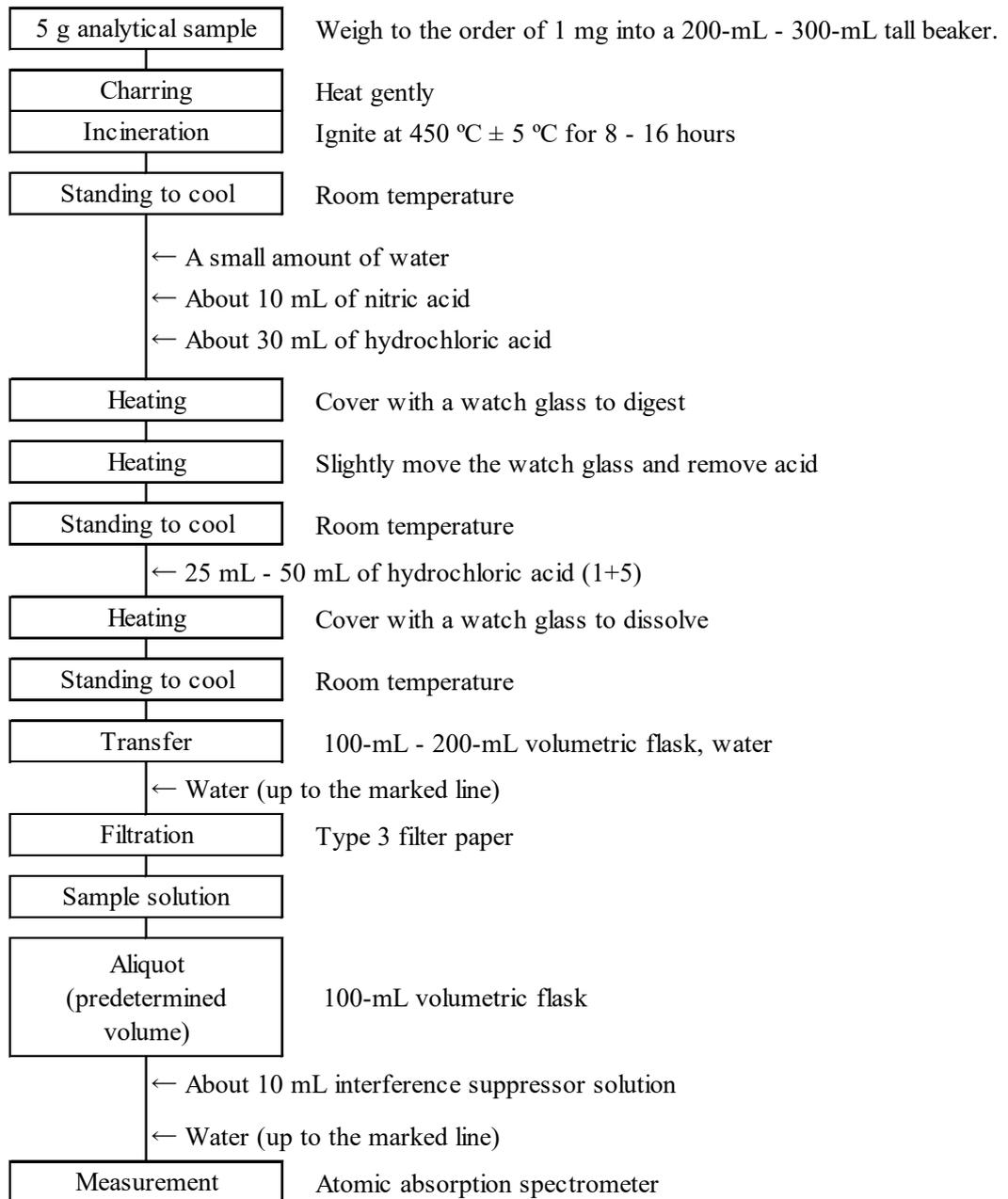
各試験室に設置しているホットプレート(又は砂浴)、マッフル及び原子吸光分析装置を使用した。

3) 試験方法

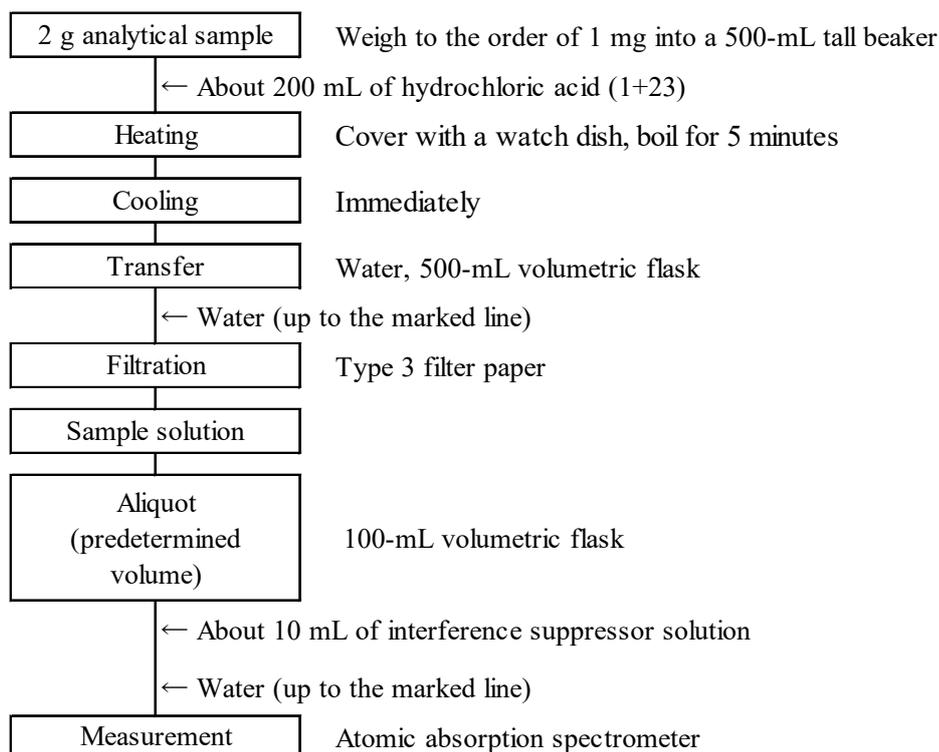
石灰全量及び可溶性石灰の抽出及び測定は、Table 2 のとおり肥料等試験法の各試験方法を用いた。なお、参考のため、各試験方法のフローシート(Scheme 1 及び Scheme 2)を示した。

Table 2 Component and Measurement

Test item number	Component	Testing Methods for Fertilizers (2019)	
		Measurement	
1	Total lime(T-CaO)	4.5.1.a	Flame atomic absorption spectrometry
		(4.1.2)	Incineration-aqua regia digestion
2	Soluble lime(S-CaO)	4.5.2.a	Flame atomic absorption spectrometry
		(4.1)	Heat on a hot plate to boil with hydrochloric acid (1+23)



Scheme 1 Flow sheet for total lime in fertilizers



Scheme 2 Flow sheet for soluble lime in fertilizers

4) 共同試験用試料の均質性試験

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル^{11, 12)}の均質性試験に従い、**1)**により抽出された合計 100 試料について、委託事業の受託分析機関において、各試料につき2点併行で、各試験項目に対応する肥料等試験法により分析された。

5) 共同試験

試験に参加した 11 試験室及び各試験室で使用した原子吸光分析装置は以下のとおりである。試料到着日から令和元年 12 月 18 日までに、それぞれの試験室において **1)**により配付された合計 20 試料(石灰全量又は可溶性石灰のみ参加の試験室には 10 試料)を、各試料に対応する **3)**の試験方法に従って分析した。

- ・ サンアグロ株式会社 砂川工場(島津製作所 AA-6300)
- ・ 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(Thermo Fisher iCE3000)
- ・ 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(Thermo Fisher iCE3000)
- ・ 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(日立 Z-2310)
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター名古屋センター(日立 Z-2310)
- ・ 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(Thermo Fisher SOLAAR M5)
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター本部(島津製作所 AA-6800)
- ・ ホクレン肥料株式会社 帯広工場(島津製作所 AA-7000)

- ・ ホクレン肥料株式会社 空知工場(島津製作所 AA-7000)
- ・ ホクレン肥料株式会社 釧路工場(島津製作所 AA-7000)
- ・ 北海道肥料株式会社 室蘭工場(島津製作所 AA-7000)

(50 音順)

3. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認

委託事業の受託分析機関から報告された 10 試料を 2 点併行で分析した均質性試験の成績の総平均値(\bar{x})及びその成績について一元配置分散分析から得られた統計量を用いて算出した併行標準偏差(s_r), 試料間標準偏差(s_{bb})を Table 3 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)した推定室間再現標準偏差($\hat{\sigma}_R$)を Table 3 に示した.

均質性の判定は, IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコルの手順を参考に試験成績の分散性を確認するため, 試験成績について Cochran の検定を実施した. その結果, すべての成分において外れ値は認められなかったため, これらの成績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, 判定式(式 2)により併行標準偏差(s_r)を評価した. その結果, 可溶性石灰の低濃度肥料を除き, すべての試料で判定式(式 2)を満たしていた. 次に, IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル(1993)¹¹⁾の判定式(式 3)を用いて均質性の判定を行った結果, すべての分析用試料において判定式(式 3)を満たしていたことから, 分析用試料は均質であることを確認した. 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, いずれの成分も推定室間再現標準偏差($\hat{\sigma}_R$)と比較して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_{bb} : 試料間標準偏差

σ_p : 妥当性確認を行う目的に適合した標準偏差

s_r : 併行標準偏差

s_{b+r} : 併行精度を含む試料間標準偏差

Table 3 Harmogeneity test results of total lime and soluble lime

Component	Sample	No. of sample	\bar{x} ^{a)} (%) ^{b)}	$CRSD_R$ ^{c)} (%)	$\hat{\sigma}_R$ ^{d)} (%) ^{b)}	S_r ^{e)} (%) ^{b)}	$0.5\hat{\sigma}_R$ ^{f)} (%) ^{b)}	s_{bb} ^{g)} (%) ^{b)}	$0.3\hat{\sigma}_R$ ^{h)} (%) ^{b)}	s_{b+r} ⁱ⁾ (%) ^{b)}
Total lime (T-CaO)	Industrial sludge fertilizer	10	36.11	2.5	0.90	0.28	0.45	0 ^{j)}	0.21	0.28
	Compost	10	13.78	3	0.41	0.06	0.21	0.121	0.124	0.13
	Compound fertilizer	10	10.69	3	0.32	0.06	0.16	0.03	0.11	0.07
	Composted sludge fertilizer 1	10	1.98	4	0.08	0.01	0.04	0.01	0.03	0.02
	Composted sludge fertilizer 2	10	1.58	4	0.06	0.02	0.03	0 ^{j)}	0.02	0.02
Soluble lime (S-CaO)	Slaked lime	10	61.39	2.5	1.53	0.39	0.77	0.29	0.28	0.49
	Fused magnesium phosphate	10	27.47	2.5	0.69	0.16	0.34	0.13	0.18	0.21
	Slag silicate fertilizer	10	29.61	2.5	0.74	0.13	0.37	0.091	0.092	0.16
	Mixed fertilizer	10	7.79	4	0.31	0.09	0.16	0 ^{j)}	0.06	0.09
	Simulated fertilizer	10	0.91	6	0.05	0.04	0.03	0 ^{j)}	0.02	0.04

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

b) Mass fraction

c) The aim of Relative standard deviation of reproducibility in Testing Methods for Fertilizers 2019

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

e) Repeatability standard deviation

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

g) Standard deviation of sample-to-sample

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

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

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

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 Table 4-1 及び 4-2 に示した。各系列の分析試料の結果を IUPAC の共同試験プロトコル^{13, 14}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。なお、試験に参加した 11 試験室のうち、石灰全量又は可溶性石灰のみ試験に参加した試験室がそれぞれ 1 試験室あったため、各試験項目の分析試験室数は 10 試験室である。また、石灰全量は、前処理操作失敗により併行試験不成立となった 1 試験室の 1 試料を除き検定を実施した。その結果、10 試験室の試験成績で、石灰全量については 5 種類の試料のうち 1 種類の試料で 2 試験室の報告値が外れ値として報告された。また、可溶性石灰については 5 種類の試料のうち、1 種類の試料で 2 試験室及び 1 種類の試料で 1 試験室の報告値が外れ値として判定された。

Table 4-1 Individual result of total lime

(%)^{a)}

Lab ID ^{b)}	Industrial sludge fertilizer		Compost		Compound fertilizer		Composted sludge fertilizer 1		Composted sludge fertilizer 2	
	B	37.74	37.25	13.94	14.00	10.76	10.78	2.01	2.02	1.51
C	36.23	36.30	13.85	13.66	10.56	10.39	2.03	2.01	1.57	1.58
D	36.63	36.20	13.88	13.77	10.62	10.40	2.02	2.02	1.58	1.53
E	36.89	38.34	13.79 ^{e)}	- ^{e)}	10.74	10.63	2.02	2.04	1.63	1.58
F	35.73	35.99	13.88	13.72	10.62	10.64	1.95	2.00	1.53	1.54
G	36.39	37.25	14.31	13.56	10.91	11.03	2.12	2.15	1.70	1.63
H	35.94	36.33	13.47	13.73	10.26	10.37	1.70 ^{d)}	1.70 ^{d)}	1.59	1.49
I	36.06	36.03	13.48	13.59	10.34	10.32	1.96	1.96	1.56	1.54
J	34.45	35.53	12.83	13.29	10.09	10.15	1.98	1.96	1.44	1.43
K	36.16	35.64	13.81	13.70	10.56	10.39	1.99 ^{c)}	1.88 ^{c)}	1.55	1.48

a) Mass fraction

b) Laboratory identification

c) Outlier of Cochran test

d) Outlier of Grubbs test

e) Outlier of test failure

Table 4-2 Individual result of soluble lime

(%)^{a)}

Lab ID ^{b)}	Slaked lime		Fused magnesium phosphate		Slag silicate fertilizer		Mixed fertilizer		Simulated fertilizer	
	A	64.33	64.78	28.51	29.50	28.92	27.66	7.71	7.58	1.20 ^{d)}
B	65.10	65.29	30.29	31.17	28.74	28.99	7.77	7.84	0.572 ^{d)}	0.593 ^{d)}
C	68.21	68.63	30.91	31.33	30.91	30.69	7.90	7.82	0.837	0.856
D	65.17	65.31	30.09	29.89	29.04	29.02	7.30	7.32	0.840	0.893
E	68.40	69.11	30.98	30.03	30.07	29.94	7.87	7.98	0.701	0.821
G	68.51	67.26	31.11	31.39	29.99	30.98	8.16	8.06	0.794	0.834
H	65.95	66.04	29.33	29.96	29.21	29.24	7.27 ^{c)}	7.82 ^{c)}	0.779	0.779
I	67.02	67.69	30.68	30.43	29.78	29.82	8.17	8.07	0.854	0.835
J	62.95	60.86	30.51	30.90	29.71	30.09	7.54	7.72	0.889	0.896
K	63.41	64.97	29.99	29.23	28.56	28.51	7.48	7.58	0.753	0.808

a) ~e) Refer to the footnote of Table 4-1

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により算出した平均値, 併行標準偏差(s_r)及び併行相対標準偏差(RSD_r), 並びに室間再現標準偏差(s_R)及び室間再現相対標準偏差(RSD_R)を Table 5 に示した.

石灰全量の平均値は 1.55 %~36.35 % (質量分率)であり, その併行標準偏差(s_r)は 0.02 %~0.50 % (質量分率), 併行相対標準偏差(RSD_r)は 0.8 %~2.3 %, 室間再現標準偏差(s_R)は 0.05 %~0.86 % (質量分率), 室間再現相対標準偏差(RSD_R)は 2.3 %~4.3 %であった. 可溶性石灰の平均値は 0.823 % ~65.95 % (質量分率)であり, その併行標準偏差(s_r)は 0.04 %~0.70 % (質量分率), 併行相対標準偏差(RSD_r)は 1.0 %~4.6 %, 室間再現標準偏差(s_R)は 0.05 %~2.22 % (質量分率), 室間再現相対標準偏差(RSD_R)は 2.6 %~

6.6%であった。

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

Table 5 Statistical analysis of Collaborative study results for total lime and soluble lime

Component	Sample	Labs	Mean ^{b)}	s_r ^{d)}	RSD_r ^{e)}	$2*CRSD_r$ ^{f)}	s_R ^{g)}	RSD_R ^{h)}	$2*CRSD_R$ ⁱ⁾
		$p(q)$ ^{a)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%)	(%)	(%) ^{c)}	(%)	(%)
Total lime (T-CaO)	Industrial sludge fertilizer	10	36.35	0.50	1.4	2	0.86	2.4	5
	Compost	9 (1)	13.69	0.23	1.7	3	0.32	2.3	6
	Compound fertilizer	10	10.53	0.09	0.8	3	0.25	2.4	6
	Composted sludge fertilizer 1	8 (2)	2.02	0.02	0.9	4	0.05	2.6	8
	Composted sludge fertilizer 2	10	1.55	0.04	2.3	4	0.07	4.3	8
Soluble lime (S-CaO)	Slaked lime	10	65.95	0.70	1.1	2	2.22	3.4	5
	Fused magnesium phosphate	10	30.31	0.46	1.5	2	0.79	2.6	5
	Slag silicate fertilizer	10	29.49	0.38	1.3	2	0.88	3.0	5
	Mixed fertilizer	9 (1)	7.77	0.08	1.0	4	0.27	3.5	8
	Simulated fertilizer	8 (2)	0.823	0.04	4.6	6	0.05	6.6	12

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

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

c) Mass fraction

d) Standard deviation of repeatability

e) Repeatability relative standard deviation

f) Criteria of repeatability relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizer 2019

g) Reproducibility relative standard deviation

h) Reproducibility relative standard deviation

i) Criteria of reproducibility relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizer 2019 (As for precision, the permissible level may exceed them by a factor of 2.0)

4. まとめ

肥料等試験法に収載された石灰全量及び可溶性石灰試験法について、11 試験室で各 5 種類(10 点)の試料を用い共同試験を実施し、試験室間の再現精度を調査した。

その結果、石灰全量の平均値 1.55%~36.35%(質量分率)の範囲において、室間再現相対標準偏差(RSD_R)は 2.3%~4.3%、可溶性石灰の平均値 0.823%~65.95%(質量分率)の範囲において、室間再現相対標準偏差(RSD_R)は 2.6%~6.6%であった。これらの室間再現相対標準偏差(RSD_R)は、肥料等試験法の妥当性確認の手順に示されている各濃度レベルにおける精度の目安の許容範囲内であった。

今回検討した試験項目の性能は、既に単一試験室による試験法の妥当性等の確認(MLV, SLV)がされており、肥料等試験法の性能規準の Type C(MLV 及び SLV)又は Type D(SLV)として評価されていたが、以上の結果より、国際的に標準とされる共同試験により妥当性確認(HCV)された方法として、肥料等試験法の性能規準の Type B(SLV 及び HCV)として評価することが可能となった。

謝 辞

共同試験の実施にご協力頂きました北海道肥料分析協議会及び共同試験へ参加いただきましたサンアグロ株式会社 砂川工場、ホクレン肥料株式会社 帯広工場、ホクレン肥料 釧路工場、ホクレン肥料 空知工場並びに北海道肥料株式会社の各位に謝意を表します。

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) 肥料取締法施行令, 昭和 25 年 6 月 20 日, 政令第 198 号, 最終改正平成 28 年 3 月 24 日, 政令第 73 号(2016)
- 3) 農林水産省告示:肥料取締法施行令第一条の二の規定に基づき農林水産大臣の指定する有効石灰等を指定する件, 昭和 59 年 3 月 16 日, 農林水産省告示第 695 号, 最終改正平成 11 年 5 月 13 日, 農林水産省告示第 704 号(1999)
- 4) 農林水産省告示:肥料取締法第十七条第一項第三号の規定に基づき, 肥料取締法第四条第一項第三号に掲げる普通肥料の保証票にその含有量を記載する主要な成分を定める件, 平成 12 年 1 月 27 日, 農林水産省告示第 96 号, 最終改正令和 2 年 2 月 28 日, 農林水産省告示第 402 号(2020)
- 5) 農林水産省告示:特殊肥料の品質表示基準, 平成 12 年 8 月 31 日農林水産省告示第 1163 号, 最終改正令和 2 年 2 月 28 日, 農林水産省告示第 397 号(2020)
- 6) 農林水産省告示:肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件, 昭和 61 年 2 月 22 日, 農林水産省告示第 284 号, 最終改正令和 2 年 5 月 11 日, 農林水産省告示第 939 号(2020)
- 7) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法 (2019)
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho 2019.pdf>>
- 8) 加藤公栄, 義本将之, 白井裕治:汚泥肥料, たい肥及び有機質肥料中の主要な成分等の試験法の系統化, 肥料研究報告, **3**, 107~116
- 9) 五十嵐総一, 木村康晴:石灰及びカルシウム試験法の性能調査 —フレーム原子吸光法—, 肥料研究報告, **6**, 183~192
- 10) 農林水産省:令和元年度肥料中の主成分の均質性確認調査委託事業(肥料中の石灰, 苦土及びマンガン成分の分析)(2019)
- 11) Thompson, Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of (Chemical)

Analytical Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **65**(9), 2123~2144 (1993)

- 12) Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78**(1), 145~196 (2006)
- 13) Horwitz, W., : Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67**(2), 331~343 (1995)
- 14) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guidelines for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL (2005)

Performance Evaluation of Determination Method for Total Lime and Soluble Lime in Fertilizer: Harmonized Collaborative Validation

ARAYA Hisanori¹ and KATO Kimie¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sapporo Regional Center

It has been verified performance that determination of total lime (T-CaO) and soluble lime (S-CaO) by atomic absorption spectrometry described in Testing Methods for Fertilizers. We conducted a collaborative study by means of international harmonized protocol to evaluate for determination of total lime and soluble lime in fertilizer by atomic absorption spectrometry. Five samples passed the test for homogeneity, respectively, were sent to 10 collaborators every method. These samples were analyzed as blind duplicated. After identification of outliers with Cochran test and Grubbs test, the mean values and the reproducibility relative standard deviation (RSD_R) of determination of total lime were reported 1.55 % - 36.35 % as a mass fraction and 2.3 % - 4.3 %, respectively. Those of determination of soluble lime were reported 0.823 % - 65.95 % as a mass fraction and 2.6 % - 6.6 %, respectively. These results indicated that each method has acceptable precision for determination of total lime or soluble lime in these concentration ranges. In conclusion, those results demonstrated these methods were validated for the determination of total soluble lime.

Key words total lime, soluble lime, Testing Methods for Fertilizers, harmonized collaborative validation

(Research Report of Fertilizer, **13**, 76-86, 2020)

苦土全量, 可溶性苦土, く溶性苦土及び水溶性苦土の測定法の性能評価

— 室間共同試験成績 —

八木啓二¹, 小堀拓也¹, 添田英雄², 吉村英美¹,

キーワード 苦土全量, 可溶性苦土, く溶性苦土, 水溶性苦土, フレーム原子吸光法

1. はじめに

国際的な適合性評価の動きが進む中, 我が国においても ISO/IEC 17025 (JIS Q 1702)¹⁾の要求事項を参考にした試験成績の信頼性確保の考え方が重要視されている. ISO/IEC 17025 では, 国際・国家規格等又は妥当性が確認された方法を選定することを要求している. FAMIC では, 肥料取締法令で定められた肥料の主要な成分^{2~4)}に係る定量及び量の算出方法^{4~6)}について, その性能を調査しつつ, 整合性に配慮しながら検討し, 肥料等試験法⁷⁾に記載している. 肥料の品質又は表示方法を規定している農林水産省告示改正により, 令和2年4月1日付けで, FAMIC が定める「肥料等試験法」が有効成分, 有害成分等の分析法として採用されたところである.

肥料等試験法に記載された苦土全量, 可溶性苦土, く溶性苦土及び水溶性苦土の試験法について, 五十嵐らはその真度及び室間再現精度の性能調査を実施^{8, 9)}している. このうち室間再現精度の性能調査は, 既報の外部精度管理試験等の結果により暫定的に評価していたが, 今回, 国際的に標準とされる室間共同試験による妥当性確認(HCV: Harmonized Collaborative Validation)方法による評価を行うため, 苦土全量並びに主要な成分の苦土(MgO)として規定²⁾されている可溶性苦土, く溶性苦土及び水溶性苦土の共同試験を実施したので, その概要を報告する.

なお, 本共同試験において調製した共同試験用試料の均質性試験は, 農林水産省の「令和元年度肥料中の主成分の均質性確認調査委託事業(肥料中の苦土成分の分析)」(以下, 「委託事業」という)¹⁰⁾で実施された.

2. 材料および方法

1) 均質性試験用試料及び共同試験用試料の調製

肥料として流通している家畜及び家きんふん, たい肥, 汚泥発酵肥料, バーク堆肥, 消石灰, 炭酸カルシウム肥料, 混合りん酸肥料, 鉍さいけい酸質肥料, 水酸化苦土肥料, 腐植酸苦土肥料, 硫酸苦土肥料, 混合微量元素肥料, 加工苦土肥料及び化成肥料(4種類)を目開き 500 µm の網ふるいを通過するまで粉碎・混合した. このうち, 試験項目ごとに5種類の肥料を選択し, 苦土全量の共同試験用試料として各約 9.5 g, 可溶性苦土は各約 3.9 g, く溶性苦土は各約 1.9 g, 水溶性苦土は各約 1.9 g をそれぞれねじ式ポリ容器に肥料の種類ごとに44個充填して密封した.

同じ試験項目に使用する試料 220 個(44 個×5 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. これらの識別した各種類の試料から別の乱数表を用いて無作為に 10 個ずつ抜き取り, 試験項目ごとに

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) 肥飼料安全検査部

50 個 (10 個×5 種類)を均質性試験用試料とした。次に、試験項目ごとに 5 種類の肥料グループから無作為にそれぞれ 2 個ずつ抽出したものを一試験室に送付する共同試験用試料とし、参加試験室数に必要な試料を準備した。

均質性試験用試料は委託事業の受託分析機関に送付した。均質性試験により、試料の均質性が確認された後、共同試験用試料を共同試験参加試験室に送付した。

2) 装置及び器具

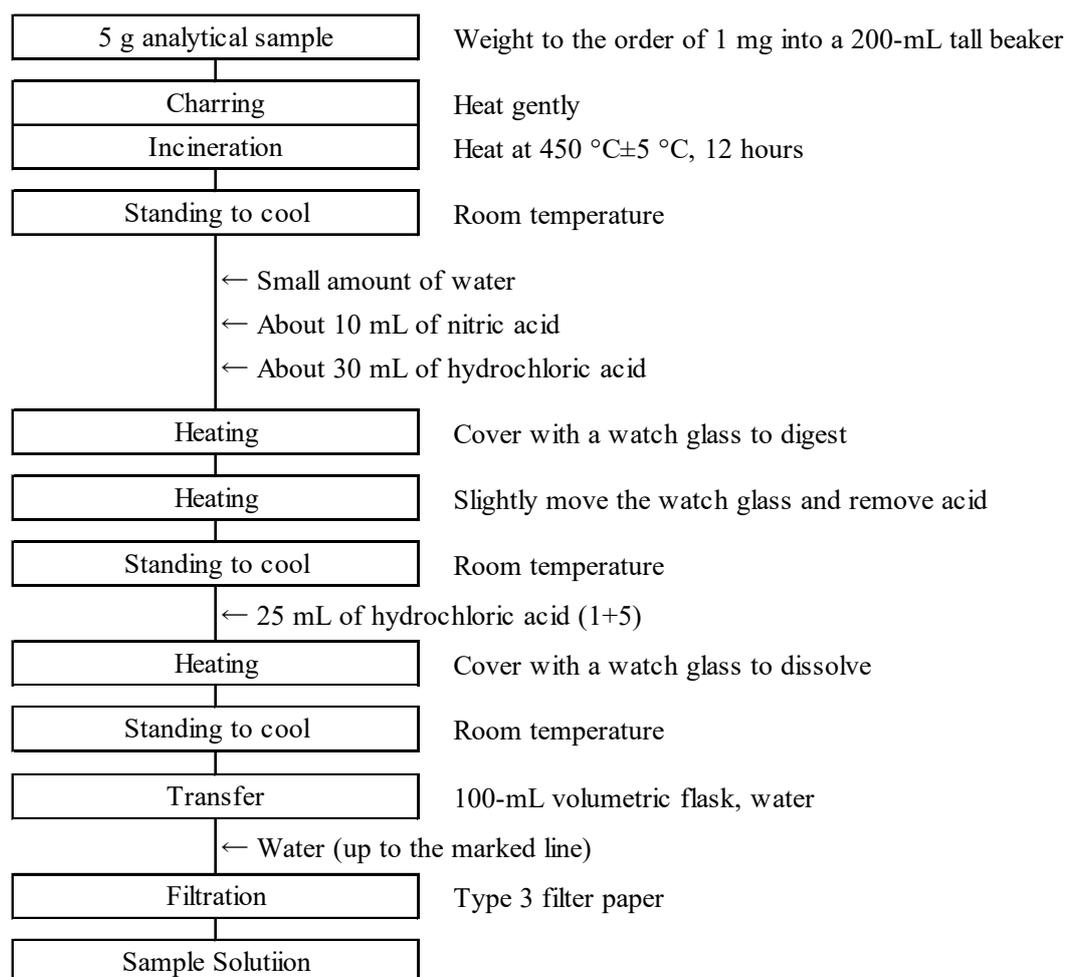
各試験室に設置している化学天秤、ホットプレート等、電気炉及び原子吸光分析装置を使用した。

3) 試験方法

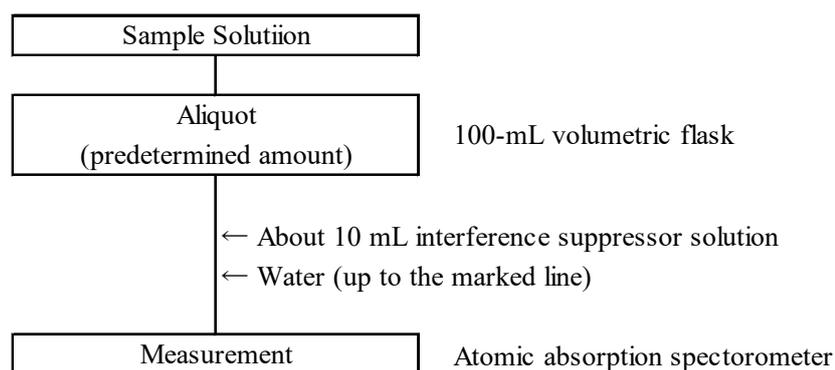
苦土全量、可溶性苦土、く溶性苦土及び水溶性苦土の試験法及び測定方法は、Table 1 のとおり肥料等試験法の各試験方法を用いた。なお、参考のため、各試験方法のフローシート(Scheme 1～Scheme 4)を示した。

Table 1 Component and Measurement

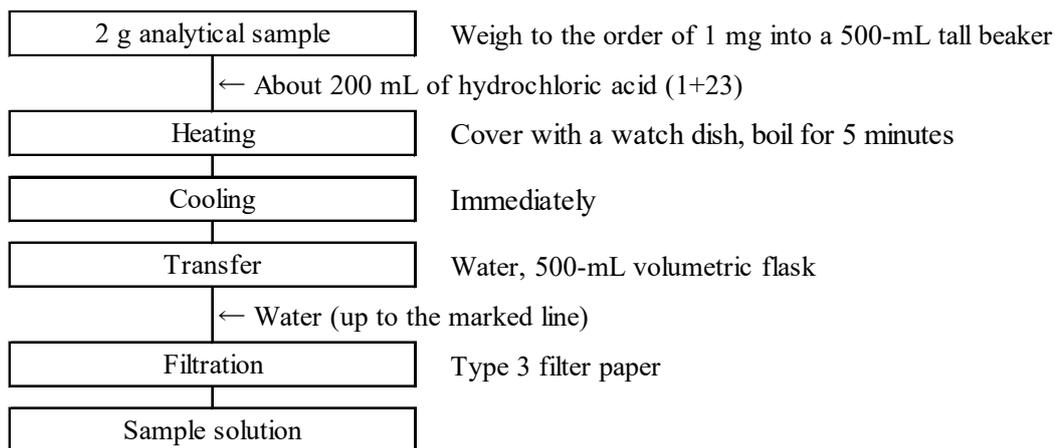
Test item number	Component	Testing Methods for Fertilizers (2019) Measurement
1	Total magnesium (T-MgO)	4.6.1.a Flame atomic absorption spectrometry (4.1.2) Incineration-aqua regia digestion (4.2) Measurement
2	Soluble magnesium (S-MgO)	4.6.2.a Flame atomic absorption spectrometry (4.2) Measurement
3	Citric acid-soluble magnesium (C-MgO)	4.6.3.a Flame atomic absorption spectrometry (4.2) Measurement
4	Water-soluble magnesium (W-MgO)	4.6.4.a Flame atomic absorption spectrometry (4.2) Measurement



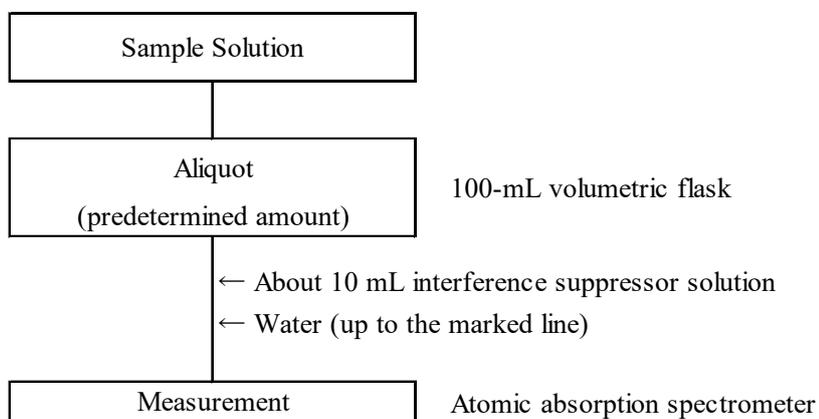
Scheme 1-1 The flow sheet for total magnesium in fertilizers
(Preparation of sample solution by incineration-aqua regia digestion)



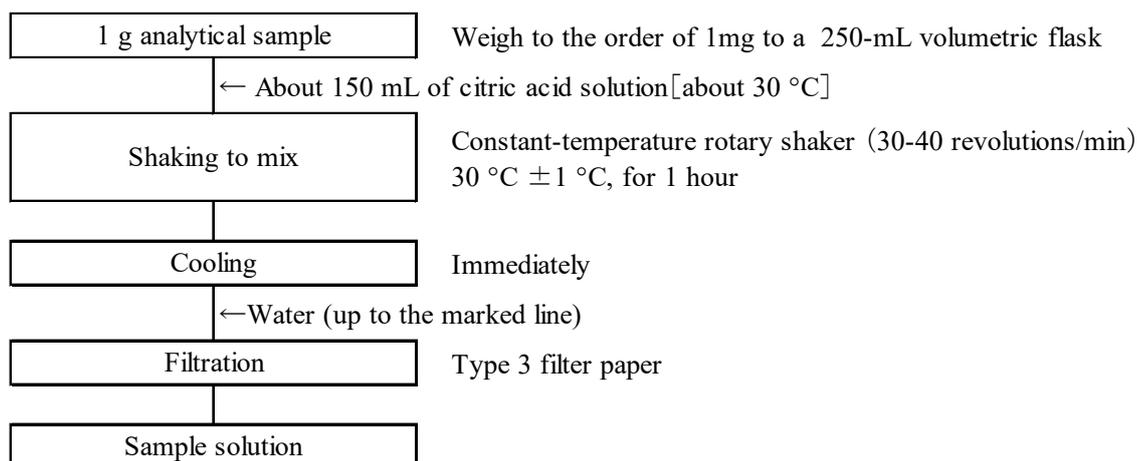
Scheme 1-2 The flow sheet for total magnesium in fertilizers
(Measurement)



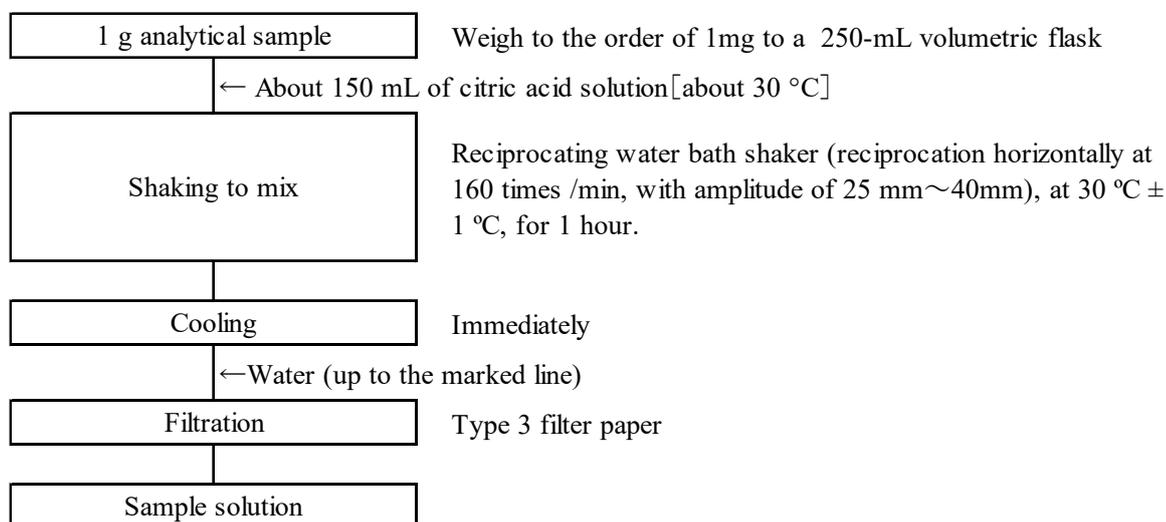
Scheme 2-1 The flow sheet for soluble magnesium in fertilizers (Extraction)



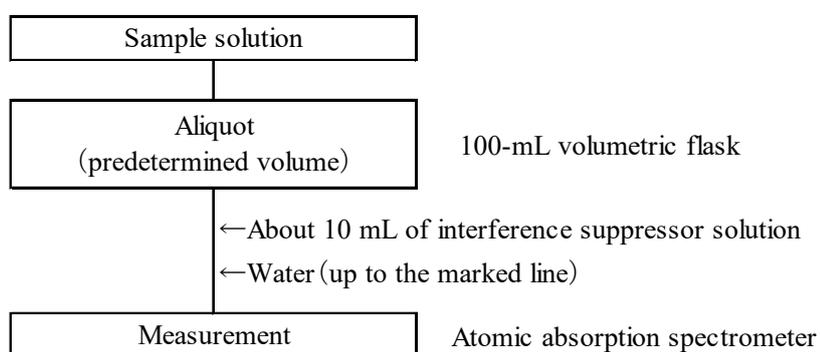
Scheme 2-2 The flow sheet for soluble magnesium in fertilizers (Measurement)



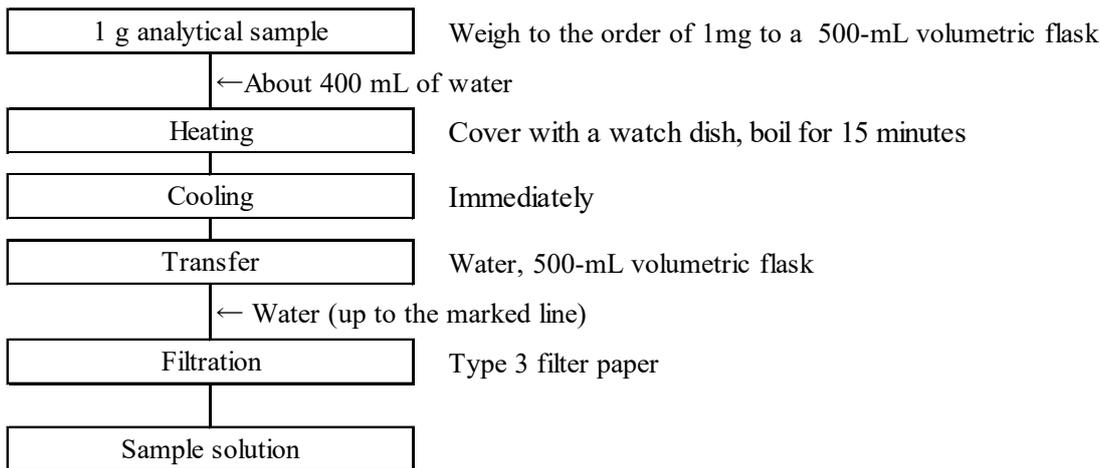
Scheme 3-1 The flow sheet for citric acid-soluble magnesium in fertilizers
(Extraction)



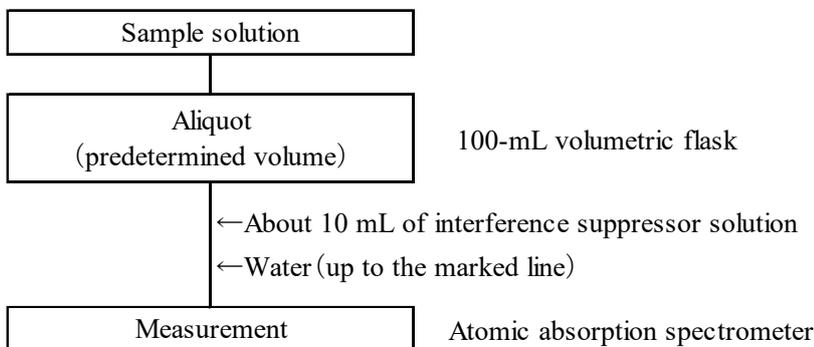
Scheme 3-2 The flow sheet for citric acid-soluble magnesium in fertilizers
(Extraction)



Scheme 3-2 The flow sheet for citric acid-soluble magnesium in fertilizers
(Measurement)



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



Scheme 4-2 Analytical procedure for water-soluble magnesium in fertilizers
(Measurement)

4) 共同試験用試料の均質性試験

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル¹¹⁾の均質性試験に従い, 1)により配付された合計 200 試料について, 委託事業¹⁰⁾の受託分析機関において, 各試料につき 2 点併行で, 各試験項目に対応する肥料等試験法⁷⁾により分析した.

5) 共同試験

試験に参加した 11 試験室及び各試験室で使用した原子吸光分析装置は以下のとおりである. それぞれの試験室に 1)により調製された合計 40 試料(分析項目ごとの 10 試料)及び試験実施要領を配付し, 各試験室において 2019 年 10 月 18 日~2019 年 12 月 18 日各試料に対応する 3)の試験方法に従って分析した.

- ・ エムシー・ファーティコム株式会社 宇部工場(島津製作所 AA-7000)
- ・ 小野田化学工業株式会社 小野田工場(日立 ZA3300)
- ・ 片倉コープアグリ株式会社 日出工場(日立 ZA3300)
- ・ ジェイカムアグリ株式会社 黒崎工場(日立 ZA3300)
- ・ ジェイカムアグリ株式会社 水俣工場(analytic jena contrAA300)
- ・ 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(日立 Z-2310)

- ・ 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(日立 Z-2310)
- ・ 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(日立 Z-2310)
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター名古屋センター(日立 Z-2310)
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター本部(島津製作所 AA-6800)
- ・ 菱東肥料株式会社 本社工場(島津製作所 AA-7000)

(50 音順)

3. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認

委託事業の受託分析機関から報告された 10 試料を 2 点併行で分析した均質性試験の成績の総平均値(\bar{x})及びその成績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 2 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)した推定室間再現標準偏差($\hat{\sigma}_R$)を Table 2 に示した.

均質性の判定は, IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル¹¹⁾の手順を参考に実施した. まず, 試験成績の等分散性を確認するため, 試験成績について Cochran の検定を実施した. その結果, すべての成分において外れ値は認められなかったため, これらの成績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十分に均質の判定式(式 3)を用いて均質性の判定を行った. その結果, バーク堆肥及び消石灰を除く, 全ての試料で判定式(式 3)を満たしていた. そこで, バーク堆肥及び消石灰については, 併行標準偏差(s_r)が十分に小さい($s_r < 0.5\hat{\sigma}_R$)ことから, 式 3 を緩和した判定式(式 4)を用いて均質性の判定を行った. その結果, これらの肥料は判定式(式 4)を満たしていた. このことから, 全ての共同試験用試料は均質であることを確認した. なお, 参考のため, 式 5 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, いずれの成分も $\hat{\sigma}_R$ と比較して十分に小さい値であった.

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

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

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

$$s_{bb}^2 \leq F1(0.3\sigma_p)^2 + F2 s_r^2 \quad \dots (式 4)$$

$$s_{b+r} = \sqrt{s_r^2 + s_{bb}^2} \quad \dots (式 5)$$

$\hat{\sigma}_R$: 推定室間再現標準偏差

$CRSD_R$: 肥料等試験法⁷⁾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

$F1$: 均質性判定のためのパラメータ (試料数 10, 2 点併行の場合, $F1=1.88$)

$F2$: 均質性判定のためのパラメータ (試料数 10, 2 点併行の場合, $F2=1.01$)

Table 2 Homogeneity test results of phosphorus

Component	Sample	No. of sample	\bar{x} ^{a)}	$CRSD_R$ ^{c)}	$\hat{\sigma}_R$ ^{d)}	s_r ^{e)}	$0.5\hat{\sigma}_R$ ^{f)}	s_{bb} ^{g)}	$0.3\hat{\sigma}_R$ ^{h)}	s_{bb}^2 ^{g)}	Critical value ⁱ⁾	s_{b+r} ^{j)}
			(%) ^{b)}	(%)	(%) ^{b)}	(%) ^{b)}	(%) ^{b)}	(%) ^{b)}	(%) ^{b)}	(%) ^{b)}		(%) ^{b)}
Total magnesium (T-MgO)	Compound fertilizer A	10	3.53	4	0.14	0.02	0.07	0.02	0.04	0.000	0.004	0.03
	Cattle and poultry droppings	10	2.58	4	0.10	0.01	0.05	0.01	0.03	0.000	0.002	0.02
	Compost (Cow dung)	10	1.57	4	0.06	0.04	0.03	0.018	0.019	0.000	0.002	0.04
	Composted sludge fertilizer	10	0.638	6	0.04	0.01	0.02	0.00	0.01	0.0000	0.0003	0.01
	Bark compost	10	0.288	6	0.02	0.005	0.009	0.006	0.005	0.0000	0.0001	0.01
Soluble magnesium (S-MgO)	slaked lime	10	29.46	2.5	0.74	0.23	0.37	0.24	0.22	0.06	0.14	0.33
	Calcium carbonate fertilizer	10	21.96	3	0.66	0.27	0.33	0 ^{k)}	0.20	0 ^{k)}	0.15	0.27
	Phosphate fertilizer mixture A	10	11.75	3	0.35	0.13	0.18	0.07	0.11	0.00	0.04	0.15
	Mineral silicic acid fertilizer A	10	7.16	4	0.29	0.06	0.14	0.03	0.09	0.00	0.02	0.07
	Mineral silicic acid fertilizer B	10	4.44	4	0.18	0.07	0.09	0 ^{k)}	0.05	0 ^{k)}	0.01	0.07
Citric acid-soluble magnesium (C-MgO)	Magnesium hydroxide fertilizer	10	39.04	2.5	0.98	0.31	0.49	0.25	0.29	0.06	0.26	0.40
	Compound fertilizer B	10	20.70	3	0.62	0.27	0.31	0.09	0.19	0.01	0.14	0.29
	Magnesium humate fertilizer A	10	10.42	3	0.31	0.160	0.156	0 ^{k)}	0.09	0 ^{k)}	0.04	0.16
	Compound fertilizer C	10	4.68	4	0.19	0.04	0.09	0 ^{k)}	0.06	0 ^{k)}	0.01	0.04
	Compound fertilizer D	10	2.26	4	0.09	0.07	0.05	0.02	0.03	0.00	0.01	0.08

a) Total mean(Number of samples after excluding outliers×n=2)

b) Mass fraction

c) Criteria of precision for Reproducibility relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizers 2019

d) Estimated standard deviation of reproducibility calculated from rough standard of relative standard deviation of reproducibility

e) Repeatability standard deviation

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

g) Standard deviation sample-to-sample

h) Parameters for the determination of homogeneity (determination of s_{bb})

i) The value for the test: $F1(0.3\hat{\sigma}_R)^2 + F2s_r^2$

F1=1.88, F2=1.01 (The number of samples (10), The number of repetition (2))

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

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

Table 2 Continue

Component	Sample	No. of sample	\bar{x} a)	$CRSD_R$ c)	$\hat{\sigma}_R$ d)	s_r e)	$0.5\hat{\sigma}_R$ f)	s_{bb} g)	$0.3\hat{\sigma}_R$ h)	s_{bb}^{2g}	Critical value i)	s_{b+r} j)
			(%) b)	(%)	(%) b)	(%) b)	(%) b)	(%) b)	(%) b)	(%) b)		(%) b)
Water-soluble magnesium (W-MgO)	Magnesium sulfate fertilizer	10	26.07	2.5	0.65	0.13	0.33	0.13	0.20	0.02	0.09	0.19
	Mixed micro element fertilizers	10	15.48	3	0.46	0.09	0.23	0.08	0.14	0.01	0.05	0.12
	Phosphate fertilizer mixture B	10	5.47	4	0.22	0.08	0.11	0.01	0.07	0.00	0.01	0.08
	Processed magnesium fertilizer	10	3.50	4	0.14	0.02	0.07	0.036	0.042	0.001	0.004	0.04
	Magnesium humate fertilizer A	10	2.35	4	0.09	0.04	0.05	0 ^{k)}	0.03	0 ^{k)}	0.003	0.04

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 Table 3-1, 3-2, 3-3 及び 3-4 に示した. 各系列の分析試料の結果を IUPAC の共同試験プロトコル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. その結果, 各試験項目について 10~11 試験室の試験成績のうち, 苦土全量については 5 種類の試料のうち, 3 種類の試料で 5 試験室の報告値が外れ値として判定された. 可溶性苦土については 5 種類の試料のうち, 3 種類の試料で 4 試験室の報告値が外れ値として判定された. く溶性苦土については 5 種類の試料で報告値の外れ値はなかった. また, 水溶性苦土については 5 種類の肥料のうち, 3 種類の試料で 5 試験室の報告値が外れ値として判定された.

Table 3-1 Individual result of total magnesium (T-MgO)

(%) a)

Lab ID ^{b)}	Compound fertilizer A		Cattle and poultry droppings		Compost (Cow dung)		Composted sludge fertilizer		Bark compost	
A	3.63	3.58	2.66	2.65	1.66	1.65	0.671	0.670	0.329	0.325
B	3.51	3.49	2.54	2.53	1.55	1.50	0.639	0.638	0.304	0.289
C	3.51	3.50	2.57	2.54	1.57	1.53	0.643	0.637	0.302	0.300
D	3.55	3.52	2.55	2.55	1.55	1.53	0.645	0.639	0.307	0.301
E	3.58	3.56	2.59	2.59	1.58	1.56	0.660	0.647	0.306	0.302
F	3.85 ^{c)}	3.70 ^{c)}	2.87	2.74	1.84	1.83	0.732 ^{d)}	0.710 ^{d)}	0.354	0.323
G	3.69	3.67	2.73	2.63	1.74	1.69	0.645	0.632	0.320	0.314
H	3.69	3.64	2.70	2.65	1.67	1.65	0.663	0.655	0.327	0.314
I	3.56	3.54	2.62	2.61	1.64	1.61	0.653	0.649	0.305	0.300
J	3.96 ^{d)}	3.93 ^{d)}	2.95	2.95	1.89 ^{c)}	1.73 ^{c)}	0.714 ^{d)}	0.714 ^{d)}	0.346	0.343
K	— ^{e)}	—	—	—	—	—	— ^{e)}	—	—	—

a) Mass fraction

b) Laboratory identification (random order)

c) Outlier of Cochran test

d) Outlier of Grubbs test

e) Not tested

Table 3-2 Individual result of soluble magnesium (S-MgO)

(%)^{a)}

Lab ID ^{b)}	slaked lime		Calcium carbonate fertilizer		Phosphate fertilizer mixture A		Mineral silicic acid fertilizer A		Mineral silicic acid fertilizer B	
	A	29.39	29.35	21.12	21.10	12.36	12.34	7.36	7.33	4.64
B	29.44	29.35	20.81	20.66	11.38	11.17	7.17	7.13	4.22	4.22
C	29.32	29.20	22.97	22.36	11.98	11.94	7.26	7.25	4.54	4.46
D	28.99	28.96	20.52	20.27	11.83	11.80	7.06	7.00	4.26	4.24
E	30.17	29.62	23.22	23.17	12.09	11.90	7.33	7.25	4.51	4.50
F	28.78	28.77	22.95	22.29	12.91	12.72	7.85 ^{c)}	7.46 ^{c)}	4.83	4.83
G	27.98	27.45	21.28	20.96	12.32 ^{c)}	11.39 ^{c)}	7.18	7.04	4.70	4.60
H	30.46	30.22	23.21	22.75	12.56	12.50	7.59	7.55	4.78	4.77
I	29.27	29.06	22.71	22.45	12.12	12.03	7.31	7.22	4.56	4.49
J	32.17	31.93	24.35	23.67	13.94	13.72	7.65	7.64	4.92	4.90
K	28.87	28.52	21.38	21.26	11.70	11.67	9.77 ^{c)}	7.16 ^{c)}	4.57 ^{c)}	3.53 ^{c)}

a) ~d) Refer to the footnote of Table 3-1

Table 3-3 Individual result of citric acid-soluble magnesium (C-MgO)

(%)^{a)}

Lab ID ^{b)}	Magnesium hydroxide fertilizer		Compound fertilizer B		Magnesium humate fertilizer A		Compound fertilizer C		Compound fertilizer D	
	A	40.25	39.79	21.30	21.22	11.09	10.93	5.05	4.82	2.45
B	37.94	37.92	20.25	20.11	10.62	10.62	4.74	4.73	2.36	2.28
C	37.70	37.19	19.94	19.83	10.47	10.45	4.70	4.67	2.43	2.28
D	37.96	37.50	20.04	19.92	10.79	10.66	4.60	4.58	2.26	2.18
E	38.03	37.51	20.06	19.95	10.75	10.74	4.61	4.61	2.42	2.38
F	39.09	37.58	21.45	20.84	10.82	10.69	5.08	4.74	2.75	2.53
G	35.28	35.06	20.17	20.07	10.19	9.89	4.73	4.67	2.45	2.38
H	39.79	39.08	21.34	21.00	11.10	11.01	5.04	4.89	2.61	2.50
I	38.80	38.74	20.60	20.59	10.76	10.75	4.86	4.76	2.36	2.31
J	41.83	41.83	22.11	22.06	11.74	11.57	5.00	4.99	2.54	2.50
K	36.19	36.15	20.10	19.77	10.50	10.20	4.90	4.69	2.46	2.31

a) ~d) Refer to the footnote of Table 3-1

Table 3-4 Individual result of water-soluble magnesium (W-MgO)

(%)^{a)}

Lab ID ^{b)}	Magnesium sulfate fertilizer		Mixed micro element fertilizers		Phosphate fertilizer mixture B		Processed magnesium fertilizer		Magnesium humate fertilizer A	
	A	26.10	26.05	15.34	15.29	5.80	5.70	3.63	3.55	2.42
B	26.07	26.06	15.04	14.96	5.52	5.48	3.44	3.42	2.38	2.35
C	25.63	25.59	15.09	14.98	5.45	5.37	3.47	3.39	2.42	2.37
D	26.41	26.37	15.53	15.49	5.75	5.69	3.57	3.54	2.52 ^{d)}	2.51 ^{d)}
E	25.27	25.25	15.34	15.34	5.43	5.40	3.35	3.35	2.36	2.34
F	26.49 ^{c)}	24.67 ^{c)}	15.24	14.68	5.98 ^{e)}	5.22 ^{e)}	3.63	3.51	2.33 ^{c)}	2.10 ^{e)}
G	25.33	25.28	15.18	14.94	5.77	5.65	3.32	3.28	2.36	2.30
H	25.50 ^{c)}	25.25 ^{c)}	15.67	15.08	5.37	5.34	3.42	3.41	2.41	2.33
I	25.68	25.67	15.36	15.26	5.57	5.56	3.53	3.50	2.42	2.39
J	— ^{e)}	—	—	—	—	—	— ^{e)}	—	—	—
K	25.21	25.21	15.27	14.19	5.62	5.55	3.52	3.36	2.39	2.35

a) ~e) Refer to the footnote of Table 3-1

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により算出^{12, 13)}した平均値, 併行標準偏差 (s_r) 及び併行相対標準偏差 (RSD_r), 並びに室間再現標準偏差 (s_R) 及び室間再現相対標準偏差 (RSD_R) を Table 4 に示した.

苦土全量の平均値は 0.316 % ~ 3.58 % (質量分率) であり, その併行標準偏差 (s_r) は 0.01 % ~ 0.04 % (質量分率), 併行相対標準偏差 (RSD_r) は 0.6 % ~ 2.7 %, 室間再現標準偏差 (s_R) は 0.01 % ~ 0.13 % (質量分率), 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 1.9 % ~ 6.2 % であった.

可溶性苦土の平均値は 4.58 % ~ 29.42 % (質量分率) であり, その併行標準偏差 (s_r) は 0.03 % ~ 0.28 % (質量分率), 併行相対標準偏差 (RSD_r) は 0.7 % ~ 1.3 %, 室間再現標準偏差 (s_R) は 0.21 % ~ 1.19 % (質量分率), 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 2.8 % ~ 5.8 % であった.

可溶性苦土の平均値は 2.42 % ~ 38.24 % (質量分率) であり, その併行標準偏差 (s_r) は 0.08 % ~ 0.42 % (質量分率), 併行相対標準偏差 (RSD_r) は 0.9 % ~ 3.2 %, 室間再現標準偏差 (s_R) は 0.13 % ~ 1.83 % (質量分率), 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 3.4 % ~ 5.4 % であった.

水溶性苦土の平均値は 2.38 % ~ 25.70 % (質量分率) であり, その併行標準偏差 (s_r) は 0.02 % ~ 0.31 % (質量分率), 併行相対標準偏差 (RSD_r) は 0.1 % ~ 2.0 %, 室間再現標準偏差 (s_R) は 0.04 % ~ 0.44 % (質量分率), 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 1.5 % ~ 3.0 % であった.

いずれの併行相対標準偏差 (RSD_r) 及び室間再現相対標準偏差 (RSD_R) も肥料等試験法で妥当性確認の手順に示されている各濃度レベルにおける精度の目安の許容範囲内であることから, これらの試験法の精度は肥料等試験法の性能規準に適合していることを確認した.

Table 4 Statistical analysis of Collaborative study results for total magnesium, soluble magnesium, citric acid-soluble magnesium and water-soluble magnesium

Component	Sample	Labs	Mean ^{b)}	s_r ^{c)}	RSD_r ^{d)}	$2*CRSD_r$ ^{e)}	s_R ^{f)}	RSD_R ^{g)}	$2*CRSD_R$ ^{h)}
		$p(q)$ ^{a)}	(%) ⁱ⁾	(%) ⁱ⁾	(%)	(%)	(%) ⁱ⁾	(%)	(%)
Total magnesium (T-MgO)	Compound fertilizer A	8(2)	3.58	0.02	0.6	4	0.07	2.0	8
	Cattle and poultry droppings	10	2.66	0.04	1.5	4	0.13	5.0	8
	Compost (Cow dung)	9(1)	1.63	0.02	1.4	4	0.10	6.2	8
	Composted sludge fertilizer	8(2)	0.649	0.01	0.9	6	0.01	1.9	12
	Bark compost	10	0.316	0.01	2.7	6	0.02	5.7	12
Soluble magnesium (S-MgO)	slaked lime	11	29.42	0.20	0.7	2	1.11	3.8	5
	Calcium carbonate fertilizer	11	22.07	0.28	1.3	3	1.19	5.4	6
	Phosphate fertilizer mixture A	10(1)	12.23	0.09	0.8	3	0.71	5.8	6
	Mineral silicic acid fertilizer A	9(2)	7.30	0.05	0.7	4	0.21	2.8	8
	Mineral silicic acid fertilizer B	10(1)	4.58	0.03	0.7	4	0.23	5.0	8
Citric acid-soluble magnesium (C-MgO)	Magnesium hydroxide fertilizer	11	38.24	0.42	1.1	2	1.83	4.8	5
	Compound fertilizer B	11	20.58	0.18	0.9	3	0.74	3.6	6
	Magnesium humate fertilizer A	11	10.74	0.11	1.0	3	0.43	4.0	6
	Compound fertilizer C	11	4.79	0.11	2.2	4	0.16	3.4	8
	Compound fertilizer D	11	2.42	0.08	3.2	4	0.13	5.4	8

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

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

c) Repeatability standard deviation

d) Repeatability relative standard deviation

e) Criteria of repeatability relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizer 2019

f) Reproducibility relative standard deviation

g) Reproducibility relative standard deviation

h) Criteria of reproducibility relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizer 2019

(As for precision, the permissible level may exceed them by a factor of 2.0)

i) Mass fraction

Table 4 Continue

Component	Sample	Labs	Mean ^{b)}	s_r ^{c)}	RSD_r ^{d)}	$2*CRSD_r$ ^{e)}	s_R ^{f)}	RSD_R ^{g)}	$2*CRSD_R$ ^{h)}
		$p(q)$ ^{a)}	(%) ⁱ⁾	(%) ⁱ⁾	(%)	(%)	(%) ⁱ⁾	(%)	(%)
Water-soluble magnesium (W-MgO)	Magnesium sulfate fertilizer	8 (2)	25.70	0.02	0.1	2	0.44	1.7	5
	Mixed micro element fertilizers	10	15.16	0.31	2.0	3	0.33	2.1	6
	Phosphate fertilizer mixtureB	9 (1)	5.56	0.05	0.9	4	0.15	2.7	8
	Processed magnesium fertilizer	10	3.46	0.05	1.5	4	0.10	3.0	8
	Magnesium humate fertilizer A	8 (2)	2.38	0.03	1.3	4	0.04	1.5	8

4. まとめ

肥料等試験法に記載された苦土全量, 可溶性苦土, 可溶性苦土及び水溶性苦土(フレイム原子吸光法)の試験法について, 試験法ごとに 10~11 試験室で各 5 種類(10 点)の試料を用いて共同試験を実施し, 併行精度及び試験室間の再現精度を調査した。

その結果, フレイム原子吸光法による苦土全量の平均値 0.316 %~3.58 % (質量分率) の範囲において, 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 1.9 %~6.2 %, 可溶性苦土の平均値 4.58 %~29.42 % (質量分率) の範囲において, 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 2.8 %~5.8 %, 可溶性苦土の平均値 2.42 %~38.24 % (質量分率) の範囲において, 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 3.4 %~5.4 %, 水溶性苦土の平均値 2.38 %~25.70 % (質量分率) の範囲において, 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 1.5 %~3.0 % であった。また, これらの室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は肥料等試験法の妥当性確認の手順に示されている各濃度レベルにおける精度の目安の許容範囲内であり, 満足する再現精度であった。

今回検討した試験法は, すでに単一試験室による試験法の妥当性確認 (SLV: Single Laboratory validation) がされており, さらに今回の検討で国際的に標準とされる室間共同試験による妥当性確認 (HCV) が評価されたことから, これらの試験法の性能は肥料等試験法における性能規準の Type B (SLV 及び HCV による評価) に適合していることを確認した。

謝 辞

共同試験にご協力いただきましたエムシー・ファークォム株式会社, 小野田化学工業株式会社, 片倉コープアグリ株式会社, ジェイカムアグリ株式会社及び菱東肥料株式会社の各位に謝意を表します。

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) 肥料取締法施行令, 昭和 25 年 6 月 20 日, 政令第 198 号, 最終改正平成 28 年 3 月 24 日, 政令第 73 号(2016)

- 3) 農林水産省告示:肥料取締法施行令第一条の二の規定に基づき農林水産大臣の指定する有効石灰等を指定する件, 昭和 59 年 3 月 16 日, 農林水産省告示第 695 号, 最終改正平成 11 年 5 月 13 日, 農林水産省告示第 704 号(1999)
- 4) 農林水産省告示:肥料取締法第十七条第一項第三号の規定に基づき, 肥料取締法第四条第一項第三号に掲げる普通肥料の保証票にその含有量を記載する主要な成分を定める件, 平成 12 年 1 月 27 日, 農林水産省告示第 96 号, 最終改正令和 2 年 2 月 28 日, 農林水産省告示第 402 号(2020)
- 5) 農林水産省告示:特殊肥料の品質表示基準, 平成 12 年 8 月 31 日農林水産省告示第 1163 号, 最終改正令和 2 年 2 月 28 日, 農林水産省告示第 397 号(2020)
- 6) 農林水産省告示:肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件, 昭和 61 年 2 月 22 日, 農林水産省告示第 284 号, 最終改正令和 2 年 5 月 11 日, 農林水産省告示第 939 号(2020)
- 7) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法 (2019)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikengo_2019.pdf>
- 8) 五十嵐総一, 木村康晴: 苦土試験法の性能調査—フレーム原子吸光法—, 肥料研究報告, 6, 193-202 (2013)
- 9) 平田絵理香, 添田英雄, 吉村英美, 八木啓二: 堆肥及び汚泥肥料等に含まれる苦土全量の測定—フレーム原子吸光法—, 肥料研究報告, 11, 29-38(2018)
- 10) 農林水産省: 令和元年度肥料中の主成分の均質性確認調査委託事業(肥料中の苦土の分析) (2019)
- 11) Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78**(1), 145~196 (2006)
- 12) Horwitz, W., : Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67**(2), 331~343 (1995)
- 13) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guidelines for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL (2005)

Performance Evaluation of Determination Method for Magnesium in fertilizer: Harmonized Collaborative Validation

YAGI Keiji¹, KOBORI Takuya¹, SOETA Hideo² and YOSHIMURA Hidemi¹

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

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

The performance has been confirmed for the measurement of total magnesium (T-MgO), soluble magnesium (S-MgO), citric acid-soluble magnesium (C-MgO) and water-soluble magnesium (W-MgO) by flame atomic absorption spectrometry described in Testing Methods for Fertilizers. However, these methods only were verified by single laboratory validation or multi laboratory validation, were not evaluated by harmonized collaborative validation. Therefore, we conducted a collaborative study by means of international harmonized protocol to evaluate for determination of T-MgO, S-MgO, C-MgO and W-MgO by flame atomic absorption spectrometry in fertilizer. Five samples passed the test for homogeneity, respectively, were sent to 11 collaborators. These samples were analyzed as blind duplicated. After identification of outliers with Cochran test and Grubbs test, the mean values and the reproducibility relative standard deviation (RSD_R) of determination of T-MgO were reported 0.316 % - 3.58 % as a mass fraction and 1.9 % - 6.2 %, respectively. Those of determination of S-MgO were reported 4.58 % - 29.42 % as a mass fraction and 2.8 % - 5.8 %, respectively. Those of determination of C-MgO were reported 2.42 % - 38.24 % as a mass fraction and 3.4 % - 5.4 %, respectively. Those of determination of W-MgO were reported 2.38 % - 25.70 % as a mass fraction and 1.5 % - 3.0 %, respectively. In conclusion, these results indicated that each method has acceptable precision for determination of T-MgO, S-MgO, C-MgO and W-MgO in these concentration ranges.

Key words total magnesium, soluble magnesium, citric acid-soluble magnesium, water-soluble magnesium, flame atomic absorption spectrometry, harmonized collaborative validation

(Research Report of Fertilizer, **13**, 87-101, 2020)

7 <溶性マンガンを及び水溶性マンガンの測定法の性能評価

—室間共同試験成績—

平原稔夫¹, 恵智正宏¹, 小林涼斗¹

キーワード <溶性マンガンを, 水溶性マンガンを, フレーム原子吸光法, 共同試験

1. はじめに

国際的な適合性評価の動きが進む中, 我が国においても ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)¹⁾の要求事項を参考にした試験成績の信頼性確保の考え方が重要視されている. ISO/IEC 17025 では, 国際・国家規格等又は妥当性が確認された方法を選定することを要求している. FAMIC では, 肥料取締法令で定められた肥料の主要な成分^{2~4)}に係る定量及び量の算出方法^{4~6)}について, その性能を調査しつつ, 整合性に配慮しながら検討し, 肥料等試験法⁷⁾に記載している. 肥料の品質又は表示方法を規定している農林水産省告示改正により, 令和2年4月1日付けで, FAMIC が定める「肥料等試験法」が有効成分, 有害成分等の分析法として採用されたところである.

肥料等試験法に記載されたフレーム原子吸光法による<溶性マンガンを及び水溶性マンガンの試験方法(以下, 「マンガンの試験法」という)については, 八木らが単一試験室における妥当性 (SLV: Single Laboratory Validation)を確認⁸⁾し, 室間再現精度は, 既報の外部精度管理試験等の結果により暫定的に評価していた.

今回, 国際的に標準とされる試験法の室間共同試験による妥当性確認 (HCV: Harmonized Collaborative Validation)方法による評価を行うため, マンガンの試験法の共同試験を実施したので, その概要を報告する.

なお, 可溶性マンガンをについては, 現在輸入肥料原料の炭酸マンガスが入手困難であり, 分析試料となる可溶性マンガンを保証した流通肥料が入手できないことから, 性能評価の対象成分から除外した. 本共同試験において調製した共同試験用試料の均質性試験は, 農林水産省の「令和元年度肥料中の主成分の均質性確認調査委託事業(肥料中の石灰, 苦土及びマンガ成分の分析)」(以下, 「委託事業」という)⁹⁾で実施された.

2. 材料及び方法

1) 均質性試験用試料及び共同試験用試料の調製

肥料として流通している混合りん酸肥料, マンガンを含む化成肥料(3種類), 硫酸苦土肥料, 硫酸マンガ肥料, 鋳さいマンガ肥料, 熔成微量元素複合肥料, 混合微量元素肥料及びマンガを含む指定配合肥料を, 目開き 500 μm (混合りん酸肥料1点については 212 μm)の網ふるいを通過するまで粉碎・混合した. このうち, 試験項目ごとに5種類の肥料を選択し, <溶性マンガは各約 1.9 g, 水溶性マンガは各約 9.5 gをそれぞれねじ式ポリ容器に肥料の種類ごと44個充填して密封した.

試験項目に使用する試料 220 個(44 \times 5)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. これらの識別した各種類の試料から乱数表を用いてランダムに10個ずつ抜き取り, 均質性試験用試料とした. 次に, 試験項目ごとに5種類の肥料からランダムにそれぞれ2個ずつ抽出し, 一試験室に送付する共同試験用試料とし, 参加試験室数に必要な試料を準備した.

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

均質性試験用試料は委託事業の受託分析機関に送付した。均質性試験により、試料の均質性が確認された後、共同試験用試料を共同試験参加試験室に送付した。

2) 装置及び器具

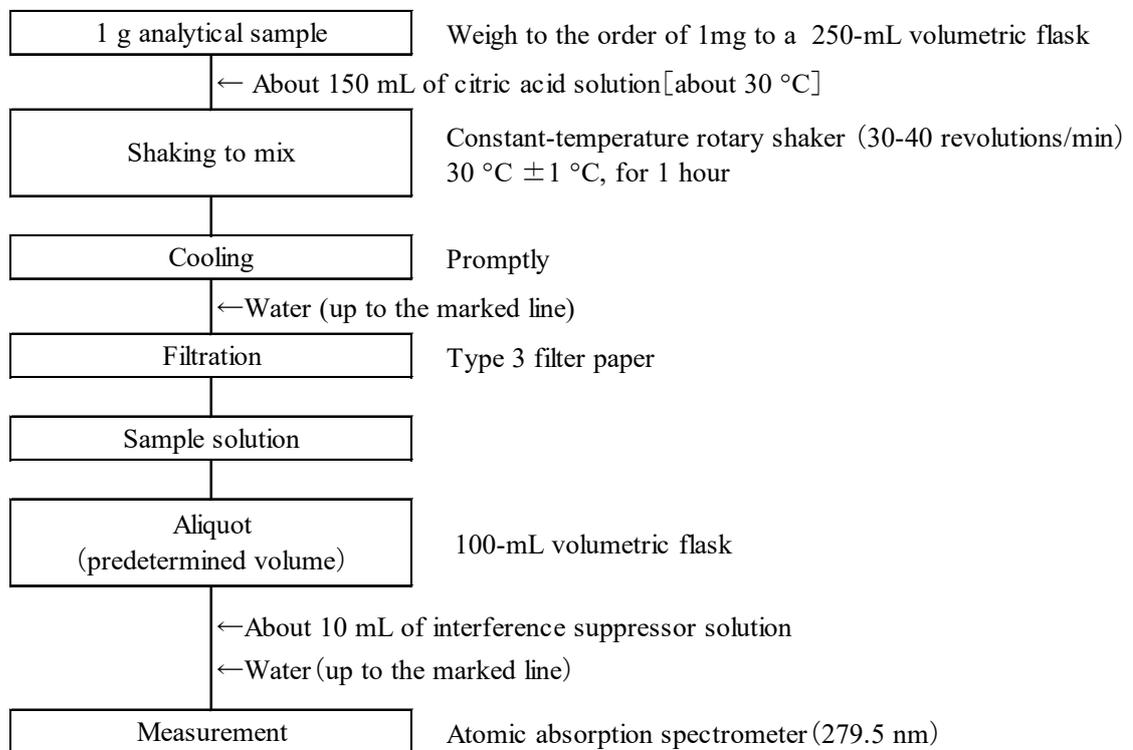
各試験室に設置しているホットプレート等、恒温上下転倒式回転振り混ぜ機、上下転倒式回転振り混ぜ機及び原子吸光分析装置を使用した。

3) 試験方法

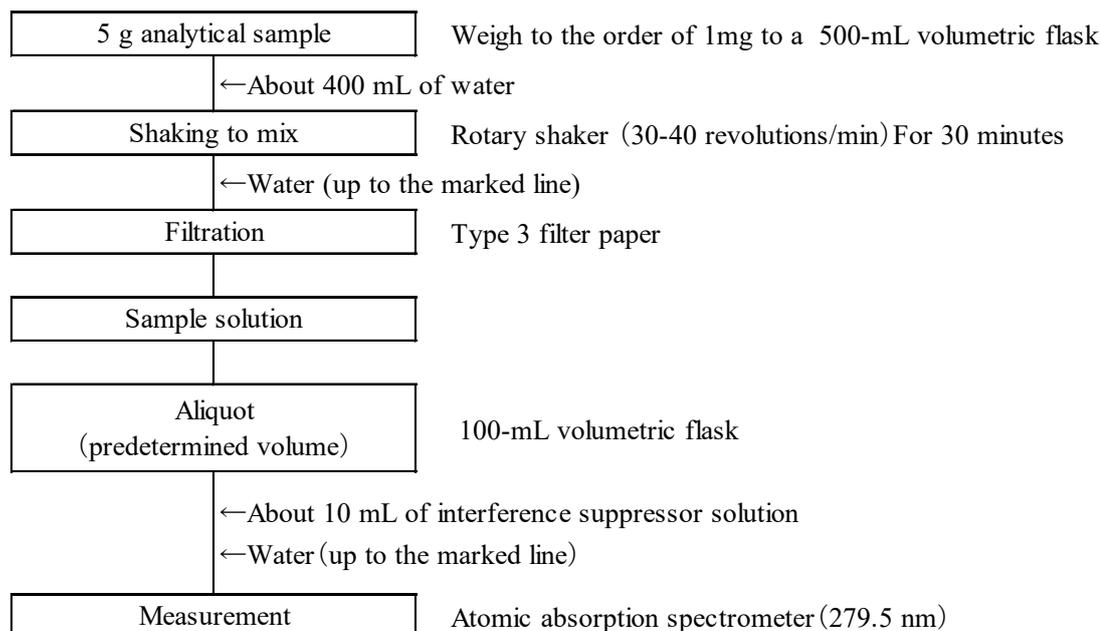
く溶性マンガン及び水溶性マンガンの抽出及び測定は、Table 1 のとおり肥料等試験法の各試験方法を用いた。なお、参考のため、各試験方法のフローシート(Scheme 1 及び Scheme 2)を示した。

Table 1 Component and Measurement

Component	Testing Methods for Fertilizers (2019)	
	Measurement	
Citric acid-soluble manganese (C-MnO)	4.7.2.a	Flame atomic absorption spectrometry
	(4.1.1)	Citric acid solution – Rotational shaking (30 °C)
Water-soluble manganese (W-MnO)	4.7.3.a	Flame atomic absorption spectrometry
	(4.1.1.1)	Water – Rotational shaking



Scheme 1 Analytical procedure for citric acid-soluble manganese in fertilizers (C-MnO)



Scheme 2 Analytical procedure for water-soluble manganese in fertilizers (W-MnO)

4) 共同試験用試料の均質性試験

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル¹⁰⁾に従い, 1)により抽出した合計 100 試料を委託事業の受託分析機関において, 各試料につき 2 点併行で, 対応する肥料等試験法により分析された。

5) 共同試験

試験に参加した 12 試験室及び各試験室で使用した原子吸光分析装置は以下のとおりである。それぞれの試験室に 1)により調製された計 20 試料(分析項目ごとの 10 試料), 分析手順確認用試料分析項目ごと各 1 点及び試験実施要領を配付し, 各試験室において 2019 年 10 月 10 日～2019 年 12 月 20 日各試料に対応する 3)の試験方法に従って分析した。

- ・ エムシー・ファーティコム株式会社 いわき工場(島津製作所 AA-7000)
- ・ 片倉コープアグリ株式会社 秋田工場(Thermo Fisher iCE3300)
- ・ 片倉コープアグリ株式会社 宮古工場(Thermo Fisher iCE3300)
- ・ ジェイカムアグリ株式会社 小名浜工場(島津製作所 AA-7000)
- ・ デンカアヅミン株式会社(島津製作所 AA-7000F)
- ・ 東罐マテリアル・テクノロジー株式会社 研究開発農場(アジレント・テクノロジー AA240FS)
- ・ 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(Thermo Fisher iCE3000 Series /iCE3300)
- ・ 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(Thermo Fisher iCE3000)
- ・ 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(日立 Z-2310)
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター名古屋センター(日立 Z-2310)
- ・ 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(Thermo Fisher SOLAAR M5)
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター本部(島津製作所 AA-6800)

(50 音順)

3. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認

委託事業の受託分析機関から報告された 10 試料を 2 点併行で分析した均質性試験の成績の総平均値 (\bar{x}) 及びその成績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 2 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) した推定室間再現標準偏差 ($\hat{\sigma}_R$) を Table 2 に示した.

均質性の判定は, IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコルの手順を参考に実施した. まず, 試験成績の等分散性を確認するため, 試験成績について Cochran の検定を実施した. その結果, く溶性マンガンの 1 試料の分析値が外れ値と判定され除外した. 外れ値除外後の成績について, 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十分に均質の判定式 (式 3) を用いて均質性の判定を行った. その結果, く溶性マンガンの混合りん酸肥料を除く試料で判定式 (式 3) を満たしていた. そこで, 判定式 (式 3) を満たしていない試料の併行標準偏差 (s_r) が十分に小さい ($s_r < 0.5\hat{\sigma}_R$) ことから, (式 3) を緩和した判定式 (式 4) を用いて均質性の判定を行った. その結果, 混合りん酸肥料において判定式 (式 4) を満たしていた. このことから, 全ての分析用試料は均質であることを確認した. なお, 参考のため, (式 5) 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, いずれの成分も推定室間再現標準偏差 ($\hat{\sigma}_R$) と比較して十分に小さい値であった.

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

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

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

$$s_{bb}^2 \leq F1(0.3\sigma_p)^2 + F2 s_r^2 \quad \dots (式 4)$$

$$s_{b+r} = \sqrt{s_r^2 + s_{bb}^2} \quad \dots (式 5)$$

$\hat{\sigma}_R$: 推定室間再現標準偏差

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

\bar{x} : 総平均値

s_r : 併行標準偏差

σ_p : 妥当性確認を行う目的に適合した標準偏差

s_{bb} : 試料間標準偏差

s_{b+r} : 併行精度を含む試料間標準偏差

$F1$: 均質性判定のためのパラメータ

(試料数 10, 2 点併行の場合, $F1=1.88$ 試料数 9, 2 点併行の場合, $F1=1.94$)

$F2$: 均質性判定のパラメータ

(試料数 10, 2 点併行の場合, $F2=1.01$ 試料数 9, 2 点併行の場合, $F2=1.11$)

Table 2 Homogeneity test results of phosphorus

Ingredient	Sample	No. of sample ^{a)}	\bar{x} ^{b)}	$CRSD_R$ ^{d)}	$\hat{\sigma}_R$ ^{e)}	s_r ^{f)}	$0.5\hat{\sigma}_R$ ^{g)}	s_{bb} ^{h)}	$0.3\hat{\sigma}_R$ ⁱ⁾	s_{bb}^2 ^{h)}	Critical value ^{j)}	s_{b+r} ^{k)}
			(%) ^{c)}	(%)	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}		(%) ^{c)}
Citric acid-soluble manganese (C-MnO)	Processed ferromanganese slag	10	33.04	2.5	0.83	0.14	0.41	0.23	0.25	0.053	0.14	0.27
	Molten microelement mixed fertilizers	10	22.50	3	0.68	0.14	0.34	0.11	0.20	0.013	0.10	0.18
	Phosphate fertilizer mixture	9 (1)	1.85	4	0.07	0.01	0.04	0.0225	0.0222	0.0005	0.001	0.03
	Compound fertilizer 1	10	0.827	6	0.050	0.01	0.02	0 ^{l)}	0.01	0 ^{l)}	0.0005	0.01
	Compound fertilizer 2	10	0.272	6	0.016	0.005	0.008	0 ^{l)}	0.005	0 ^{l)}	0.0001	0.005
Water-soluble manganese (W-MnO)	Manganese sulfate fertilizer	10	11.61	3	0.35	0.14	0.17	0.03	0.10	0.001	0.042	0.15
	Mixed micro element fertilizers	10	5.17	4	0.21	0.04	0.10	0.02	0.06	0.001	0.009	0.05
	Designated combined fertilizer	10	0.461	6	0.028	0.004	0.01	0.003	0.008	0.0000	0.0001	0.005
	Compound fertilizer 3	10	0.422	6	0.025	0.004	0.01	0.005	0.008	0.0000	0.0001	0.006
	Magnesium sulphate fertilizer	10	0.099	8	0.008	0.002	0.004	0.002	0.002	0.00000	0.00001	0.003

a) The number of samples after exclusion ; (): The number of outliers from Cochran test

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

c) Mass fraction

d) Criteria of precision for Reproducibility relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizers 2019

e) Estimated standard deviation of reproducibility calculated from rough standard of relative standard deviation of reproducibility

f) Repeatability standard deviation

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

h) Standard deviation of sample-to-sample

i) Parameters for the determination of homogeneity (determination of s_{bb})

j) The value for the test : $F1(0.3\hat{\sigma}_R)^2 + F2s_r^2$

$F1=1.88$, $F2=1.01$ (The number of samples (10), The number of repetition (2))

$F1=1.94$, $F2=1.11$ (The number of samples (9), The number of repetition (2))

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

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

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 Table 3-1 及び Table 3-2 に示した。各系列の分析試料の結果を IUPAC の共同試験プロトコル^{11, 12)}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。

試験室の試験成績のうち、く溶性マンガンでは、5 試料のうち 2 試料で 2 試験室、2 試料で 1 試験室の報告値が外れ値として判定された。水溶性マンガンでは、5 試料のうち 2 試料で 1 試験室の報告値が外れ値として判定された。

Table 3-1 Individual result of citric acid-soluble manganese (C-MnO)

(%)^{a)}

Lab ID ^{b)}	Processed ferromanganese slag		Molten microelement mixed fertilizers		Phosphate fertilizer mixture		Compound fertilizer 1		Compound fertilizer 2	
A	32.59	32.31	22.27	22.23	1.77	1.77	0.829	0.832	0.290	0.288
B	31.56	31.66	21.98	22.10	1.86	1.91	0.891 ^{c)}	0.937 ^{c)}	0.372 ^{c)}	0.347 ^{c)}
C	36.00 ^{d)}	36.44 ^{d)}	21.53	21.78	2.46 ^{d)}	2.42 ^{d)}	0.744 ^{c)}	0.810 ^{c)}	0.246	0.251
D	34.73 ^{d)}	33.96 ^{d)}	23.54	23.00	1.86	1.86	0.856	0.856	0.282	0.274
E	32.89	32.22	23.49	23.35	1.81	1.82	0.863	0.844	0.317	0.322
F	31.64	32.41	22.10	21.73	1.87	1.89	0.794	0.798	0.295	0.291
G	30.44	30.51	20.86	20.54	1.69	1.75	0.763	0.753	0.250	0.255
H	32.50	32.53	22.23	22.46	1.83	1.83	0.835	0.837	0.278	0.288
I	32.03	32.08	21.57	21.81	1.84	1.83	0.798	0.805	0.265	0.262
J	31.90	31.95	22.20	22.03	1.89	1.89	0.837	0.840	0.288	0.288
K	32.18	32.19	22.12	22.28	1.86	1.87	0.843	0.845	0.293	0.298
L	31.89	33.11	22.57	22.19	1.79	1.74	0.770	0.768	0.275	0.270

a) Mass fraction

b) Laboratory identification (random order)

c) Outlier of Cochran test

d) Outlier of Grubbs test

Table 3-2 Individual result of water-soluble manganese (W-MnO)

(%)^{a)}

Lab ID ^{b)}	Manganese sulfate fertilizer		Mixed micro element fertilizers		Designated combined fertilizer		Compound fertilizer 3		Magnesium sulphate fertilizer	
A	11.49	11.08	5.10	5.10	0.463	0.457	0.428	0.430	0.105	0.106
B	11.11	11.01	5.00	5.00	0.471	0.480	0.435	0.436	0.115 ^{c)}	0.127 ^{c)}
C	10.33	10.77	5.10	4.93	0.454	0.456	0.421	0.429	0.099	0.102
D	12.02	12.08	5.36	5.36	0.483	0.481	0.455	0.449	0.106	0.107
E	11.24	11.17	5.23	5.22	0.477	0.474	0.443	0.436	0.112	0.109
F	10.64	10.59	5.01	4.99	0.450	0.464	0.419 ^{c)}	0.439 ^{c)}	0.107	0.107
G	10.74	11.16	5.09	5.10	0.451	0.452	0.420	0.418	0.115	0.111
H	11.14	11.16	5.23	5.15	0.473	0.474	0.438	0.437	0.108	0.108
I	10.99	10.93	4.94	4.92	0.466	0.470	0.429	0.434	0.101	0.104
J	10.93	10.83	5.25	5.15	0.464	0.473	0.433	0.432	0.108	0.109
K	10.55	10.76	5.14	5.03	0.458	0.457	0.421	0.430	0.107	0.107
L	11.65	11.38	5.15	5.09	0.477	0.468	0.428	0.430	0.110	0.108

a) ~c) Refer to the footnote of Table 3-1

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により算出した平均値, 併行標準偏差(s_r)及び併行相対標準偏差(RSD_r), 並びに室間再現標準偏差(s_R)及び室間再現相対標準偏差(RSD_R)を Table 4 に示した.

く溶性マンガンの平均値は 0.280 % ~32.03 % (質量分率)であり, その併行標準偏差(s_r)は 0.004 % ~0.36 % (質量分率), 併行相対標準偏差(RSD_r)は 0.6 % ~1.4 %, 室間再現標準偏差(s_R)は 0.021 % ~0.73 % (質量分率), 室間再現相対標準偏差(RSD_R)は 2.1 % ~7.4 %であった. 水溶性マンガンの平均値は 0.107 % ~11.07 % (質量分率)であり, その併行標準偏差(s_r)は 0.002 % ~0.17 % (質量分率), 併行相対標準偏差(RSD_r)は 0.8 % ~1.5 %, 室間再現標準偏差(s_R)は 0.004 % ~0.44 % (質量分率), 室間再現相対標準偏差(RSD_R)は 2.1 % ~3.9 %であった.

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

Table 4 Statistical analysis of Collaborative study results

Ingredient	Sample	Labs	Mean ^{b)}	s_r ^{d)}	RSD_r ^{e)}	$2*CRSD_r$ ^{f)}	s_R ^{g)}	RSD_R ^{h)}	$2*CRSD_R$ ⁱ⁾
		$p(q)$ ^{a)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%)	(%)	(%) ^{c)}	(%)	(%)
Citric acid-soluble manganese (C-MnO)	Processed ferromanganese slag	10(2)	32.03	0.36	1.1	2	0.68	2.1	5
	Molten microelement mixed fertilizers	12	22.17	0.20	0.9	3.0	0.73	3.3	6
	Phosphate fertilizer mixture	11(1)	1.83	0.02	1.1	4	0.06	3.2	8
	Compound fertilizer 1	10(2)	0.818	0.005	0.6	6	0.035	4.3	12
	Compound fertilizer 2	11(1)	0.280	0.004	1.4	6	0.021	7.4	12
Water-soluble manganese (W-MnO)	Manganese sulfate fertilizer	12	11.07	0.17	1.5	3.0	0.44	3.9	6
	Mixed micro element fertilizers	12	5.11	0.05	1.0	4	0.12	2.4	8
	Designated combined fertilizer	12	0.466	0.005	1.0	6	0.010	2.2	12
	Compound fertilizer 3	11(1)	0.432	0.004	0.8	6	0.009	2.1	12
	Magnesium sulphate fertilizer	11(1)	0.107	0.002	1.4	3	0.004	3.4	6

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

b) Average value after excluding outliers(n =The number of laboratories(p)×The number of samples(2))

c) Mass fraction

d) Repeatability standard deviation

e) Repeatability relative standard deviation

f) Criteria of precision for Repeatability relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizers 2019

g) Reproducibility standard deviation

h) Reproducibility relative standard deviation

i) Criteria of precision for Reproducibility relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizers 2019

(As for precision, the permissible level may exceed them by a factor of 2.0)

4. まとめ

肥料等試験法に記載されたフレイム原子吸光法によるく溶性マンガン及び水溶性マンガンの試験方法について、12 試験室で各 10 個(5 種類×2 個)の試料を用い共同試験を実施し、試験室間の再現精度を調査した。

その結果、く溶性マンガンは平均値 0.280 % ~32.03 % (質量分率) の範囲でその室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 2.1 % ~7.4 %、水溶性マンガンは平均値 0.107 % ~11.07 % (質量分率) の範囲でその室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 2.1 % ~3.9 % であった。共同試験結果の併行相対標準偏差 (RSD_c) 及び室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は、肥料等試験法の妥当性確認の手順に示されている各濃度レベルにおける精度の目安の許容範囲以内であり、満足する再現精度であった。

今回検討した試験法は、既に単一試験室による試験法の妥当性確認 (SLV) がされており、更にこの検討において国際的に標準とされる複数試験室による妥当性確認 (HCV) により評価されたことから、これらの試験法の性能は肥料等試験法の性能規準の Type B (SLV 及び HLV による評価) に適合していることを確認した。

謝 辞

共同試験にご協力いただいたエムシー・ファーティコム株式会社、片倉コープアグリ株式会社、ジェイカムアグリ株式会社、デンカアヅミン株式会社及び東罐マテリアル・テクノロジー株式会社の各位に謝意を表します。

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) 肥料取締法施行令, 昭和 25 年 6 月 20 日, 政令第 198 号, 最終改正平成 28 年 3 月 24 日, 政令第 73 号(2016)
- 3) 農林水産省告示: 肥料取締法施行令第一条の二の規定に基づき農林水産大臣の指定する有効石灰等を指定する件, 昭和 59 年 3 月 16 日, 農林水産省告示第 695 号, 最終改正平成 11 年 5 月 13 日, 農林水産省告示第 704 号(1999)
- 4) 農林水産省告示: 肥料取締法第十七条第一項第三号の規定に基づき, 肥料取締法第四条第一項第三号に掲げる普通肥料の保証票にその含有量を記載する主要な成分を定める件, 平成 12 年 1 月 27 日, 農林水産省告示第 96 号, 最終改正令和 2 年 2 月 28 日, 農林水産省告示第 402 号(2020)
- 5) 農林水産省告示: 特殊肥料の品質表示基準, 平成 12 年 8 月 31 日農林水産省告示第 1163 号, 最終改正令和 2 年 2 月 28 日, 農林水産省告示第 397 号(2020)
- 6) 農林水産省告示: 肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件, 昭和 61 年 2 月 22 日, 農林水産省告示第 284 号, 最終改正令和 2 年 5 月 11 日, 農林水産省告示第 939 号(2020)
- 7) 農林水産消費安全技術センター (FAMIC): 肥料等試験法 (2019)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenhoh_2019.pdf>
- 8) 八木啓二, 豊留夏紀, 鈴木時也, 添田英雄: マンガン試験法の性能調査—フレイム原子吸光法—, 肥料研究報告, **6**, 203~212
- 9) 農林水産省: 令和元年度肥料中の主成分の均質性確認調査委託事業(肥料中の石灰, 苦土及びマンガ

ン成分の分析) (2019)

- 10) Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78**(1), 145-196 (2006)
- 11) Horwitz, W., : Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67**(2), 331-343 (1995)
- 12) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guidelines for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL (2005)

Performance Evaluation of Determination Method for Manganese in Fertilizer: Harmonized Collaborative Validation

HIRABARA Toshio ¹, ECHI Masahiro ¹, KOBAYASHI Ryouto ¹

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

A collaborative study was conducted to evaluate absorption spectrometry for determination of citric acid-soluble manganese and water-soluble manganese in fertilizer. These components in fertilizer was extracted and analyzed by Testing Methods for Fertilizers 2019 test procedures⁷⁾, respectively. We sent 5 materials to 12 collaborators as blind duplicates. After identification outliers with Cochran test and Grubbs test, the mean values of determination of citric acid-soluble manganese and water-soluble manganese were reported 0.280 % - 32.03 % and 0.107 % - 11.07 % as a mass fraction, respectively. In addition, the reproducibility relative standard deviation (RSD_R) of determination of citric acid-soluble manganese and water-soluble manganese were reported 2.1 % - 7.4 % and 2.1 % - 3.9 %, respectively. Those results indicated that each method has acceptable precision for the analysis of the components in these concentration ranges.

Key words citric acid-soluble manganese, water-soluble manganese, flame atomic absorption spectrometry, harmonized collaborative validation

(Research Report of Fertilizer, **13**, 102-111, 2020)

8 く溶性ほう素及び水溶性ほう素の測定法の性能評価

—室間共同試験成績—

青山恵介¹

キーワード ほう素, アゾメチン H 法, 室間共同試験

1. はじめに

国際的な適合性評価の動きが進む中, 我が国においても ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)¹⁾の要求事項を参考にした試験成績の信頼性確保の考え方が重要視されている. ISO/IEC 17025 では, 国際・国家規格等又は妥当性が確認された方法を選定することを要求している. FAMIC では, 肥料取締法令で定められた肥料の主要な成分^{2~4)}に係る定量及び量の算出方法を定めた試験方法(以下, 「公定法」という.)^{4~6)}について, その性能を調査しつつ, 公定法との整合性に配慮しながら肥料等試験法⁷⁾に収載し, ホームページに掲載している. 肥料の品質又は表示方法を規定している農林水産省告示改正により, 令和2年4月1日付けで, FAMIC が定める「肥料等試験法」が有効成分, 有害成分等の分析法として採用されたところである.

肥料等試験法に収載されたアゾメチン H 法によるく溶性ほう素及び水溶性ほう素の試験方法(以下, 「ほう素の試験法」という)については, 清水らが単一試験室における妥当性(SLV: Single Laboratory Validation)を確認⁸⁾し, 室間再現精度は, 既報の外部精度管理試験等の結果により暫定的に評価していた.

今回, 国際的に標準とされる試験法の室間共同試験による妥当性確認(HCV: Harmonized Collaborative Validation)方法による評価を行うため, IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル⁹⁾にしたがってほう素の試験法の共同試験を実施したので, その概要を報告する.

なお, 本共同試験において調製した共同試験用試料の均質性確認調査は, 農林水産省の「令和元年度肥料中の主成分の均質性確認調査委託事業(肥料中のけい酸及びほう素成分の分析)」(以下, 「委託事業」という)¹⁰⁾で実施された.

2. 材料及び方法

1) 共同試験用試料の調製

共同試験用試料として, く溶性ほう素については, 化成肥料2点, 混合堆肥複合肥料1点, 熔成微量元素複合肥料1点及び混合微量元素肥料1点の計5点の試料を用いた. また, 水溶性ほう素については, 化成肥料2点, 混合堆肥複合肥料1点及び混合微量元素肥料2点の計5点の肥料を用いた. いずれの肥料も流通品を用いた.

試料を目開き500 µmの網ふるいを通過するまで粉碎・混合し, く溶性ほう素を分析する試料は約1.9 g, 水溶性ほう素を分析する試料は約4.2 gをねじ式ポリ容器に充填して密封した. これをそれぞれの肥料について44個作成した.

各成分について, 220個(5種類×44個)の容器に, 乱数表を用いてランダムに1~220の番号を容器に貼付して試料を識別し, 共同試験用試料とした.

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター神戸センター

共同試験用試料の均質性を調査するために、試料の種類毎に 44 個の容器から乱数表を用いてランダムに 10 個を抽出し、均質性確認調査用試料とした。残りの容器から試料の種類毎に 2 個ずつ抽出し、一試験室あたり 10 個 (5 種類×2 個) の試料を分析することとした。

2) 装置及び器具

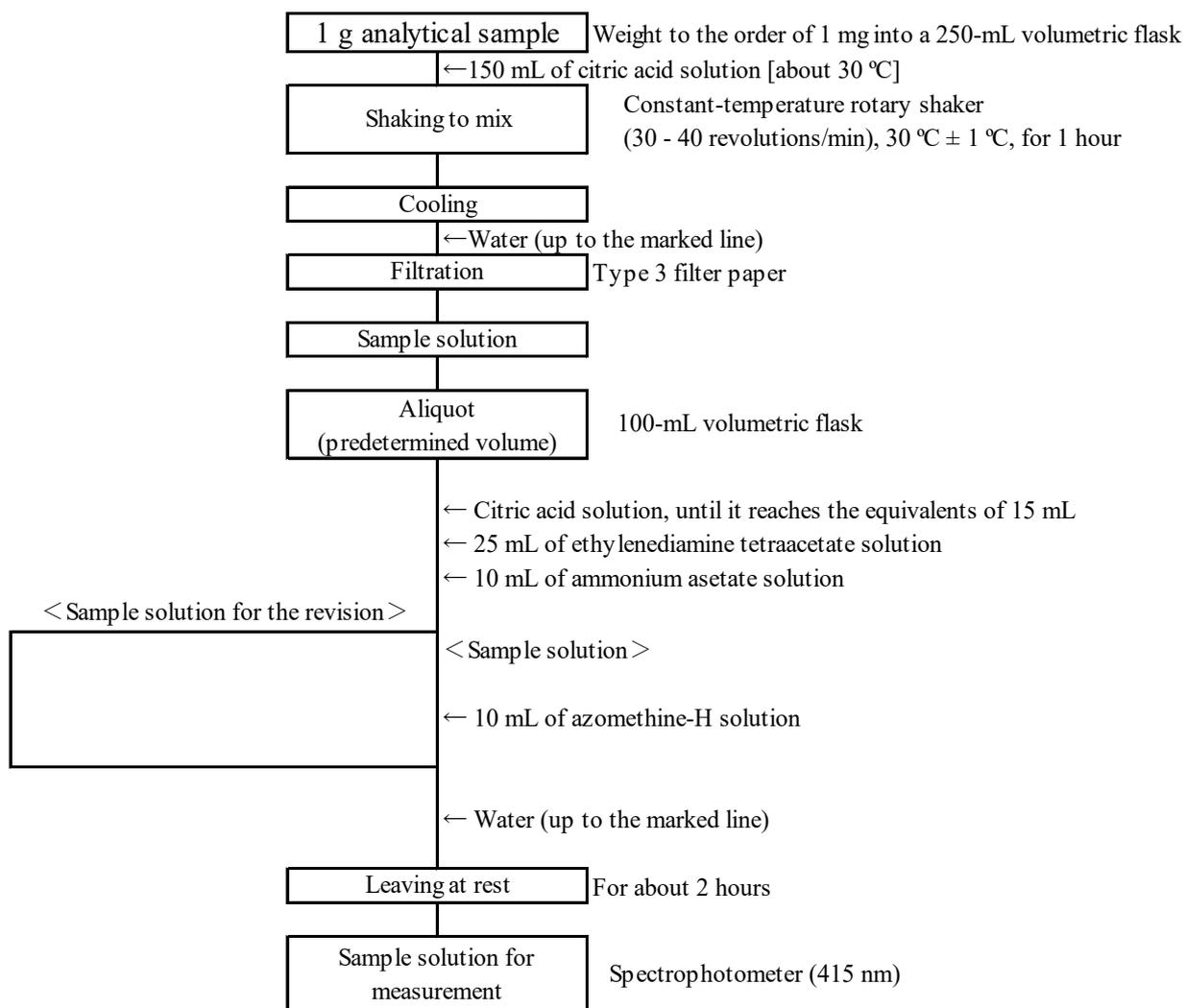
各試験室に設置している化学天秤, ホットプレート(又は砂浴), 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機及び分光光度計を使用した。

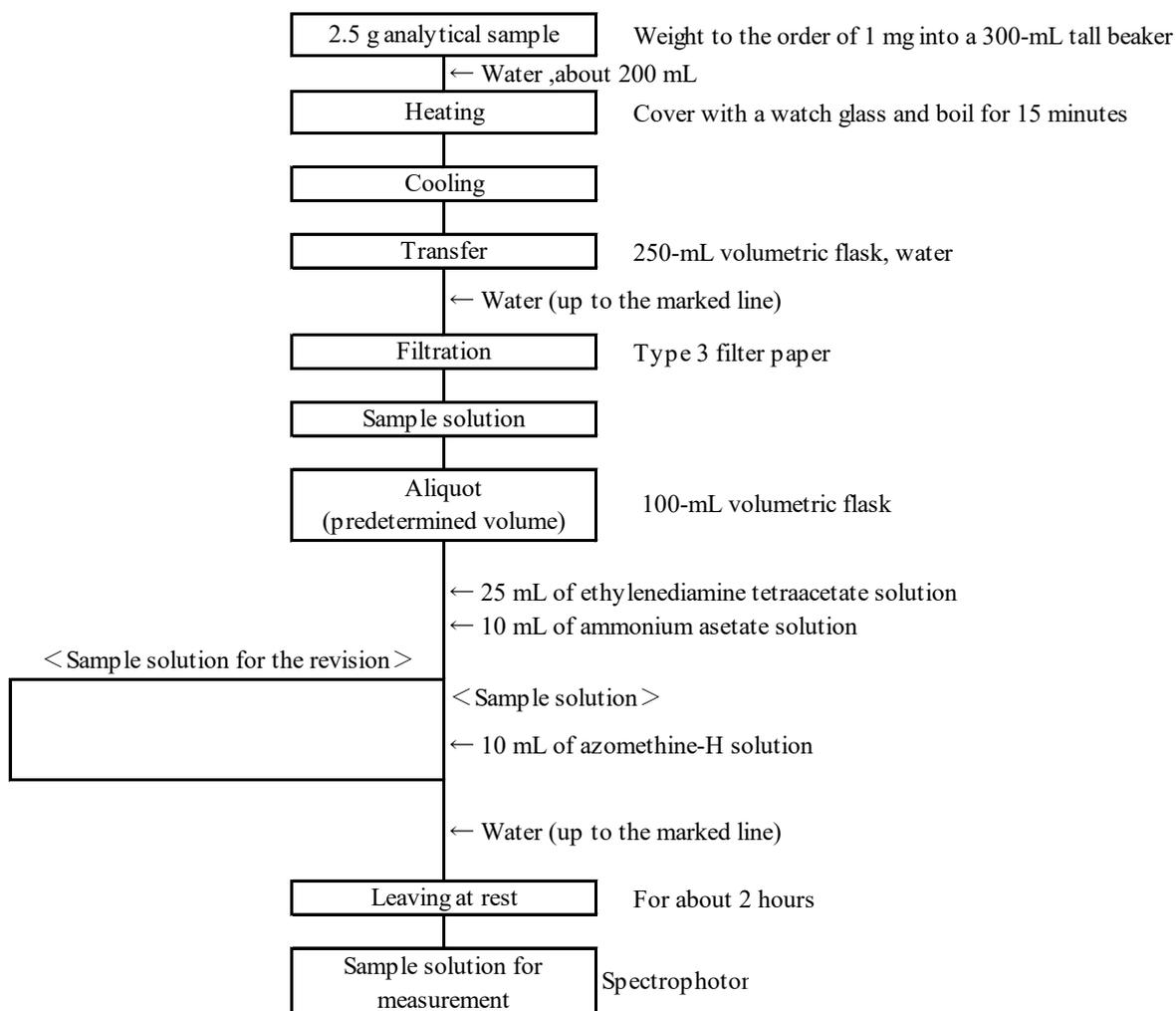
3) 試験方法

く溶性ほう素及び水溶性ほう素の抽出及び測定は、Table 1 のとおり肥料等試験法の各試験方法を用いた。なお、参考のため、各試験方法のフローシート(Scheme 1 及び Scheme 2)を示した。

Table 1 Component and Measurement

Component		Testing Methods for Fertilizers (2019) Measurement
Citrate soluble boron (C-B ₂ O ₃)	4.8.1.a	Azomethine-H method
	(4.1.1)	Citric acid solution—Rotational shaking(30 °C)
Water-soluble boron (W-B ₂ O ₃)	4.8.2.a	Azomethine-H method
	(4.1.1)	Boiling water

Scheme 1 Flow sheet for citrate soluble boron in fertilizer (C-B₂O₃)



Scheme 2 Flow sheet for water soluble boron in fertilizer (W-B₂O₃)

4) 共同試験用試料の均質性確認調査

1)により調製及び抽出した均質性確認調査用試料の分析を委託事業¹⁰⁾にて実施した。なお、分析は、各容器につき2点併行で実施した。

5) 共同試験

試験に参加した10試験室は以下のとおりである。試料到着日から令和元年12月18日までに、それぞれの試験室において1)により配布した合計20試料を、各試料に対応する3)の試験方法に従って分析した。

- ・片倉コープアグリ株式会社 姫路工場(日本分光 V-630)
- ・株式会社兵庫分析センター(島津製作所 UV-1800)
- ・サンアグロ株式会社 大阪工場(日立 U-5100)
- ・清和肥料工業株式会社 和歌山工場(日立 U-2900)
- ・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(島津製作所 UV-1800)
- ・独立行政法人農林水産消費安全技術センター札幌センター(島津製作所 UV-1800)
- ・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(島津製作所 UV-1800)
- ・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(島津製作所 UVmini-1240)

- ・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(島津製作所 UVmini-1240)
 - ・独立行政法人農林水産消費安全技術センター本部(島津製作所 UV-1800)
- (50音順)

3. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認調査

委託事業の受託分析機関から報告された 10 試料を 2 点併行で分析した均質性確認試験の成績の総平均値(\bar{x})及びその成績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 2 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)した推定室間再現標準偏差($\hat{\sigma}_R$)を Table 2 に示した.

均質性の判定は, IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコルの手順を参考に試験成績の分散性を確認するため, 試験成績について Cochran の検定を実施した. その結果, すべての成分において外れ値は認められなかったため, これらの成績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十分に均質の判定式(式 3)を用いて均質性の判定を行った. その結果, く溶性ほう素用試料の混合微量元素肥料 A 及び化成肥料 B の 2 試料を除いて判定式(式 3)を満たしていた. 2 試料については, 併行標準偏差(s_r)が十分に小さい($s_r < 0.5\hat{\sigma}_R$)ことから, 判定式(式 3)を緩和した判定式(式 4)を用いて均質性の判定を行った結果, 判定式(式 4)を満たしていた. このことから, 全ての共同試験用試料は均質であることを確認した. なお, 参考のため, 式 5 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 $\hat{\sigma}_R$ と比較して十分に小さい値であった.

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

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

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

$$s_{bb}^2 \leq F1(0.3\sigma_p)^2 + F2s_r^2 \quad \dots (式 4)$$

$$s_{b+r} = \sqrt{s_r^2 + s_{bb}^2} \quad \dots (式 5)$$

σ_p : 妥当性確認を行う目的に適合した標準偏差 s_r : 併行標準偏差

s_{bb} : 試料間標準偏差

$F1$: 均質性判定のためのパラメータ (試料数 10, 2 点併行の場合, $F1=1.88$)

$F2$: 均質性判定のパラメータ (試料数 10, 2 点併行の場合, $F2=1.01$)

Table 2 Harmogeneity test results of C-B₂O₃ and W-B₂O₃

Component	Sample	No. of sample	\bar{x} ^{a)} (%) ^{b)}	$CRSD_R$ ^{c)} (%)	$\hat{\sigma}_R$ ^{d)} (%) ^{b)}	s_r ^{e)} (%) ^{b)}	$0.5\hat{\sigma}_R$ (%) ^{b)}	s_{bb} ^{f)} (%) ^{b)}	$0.3\hat{\sigma}_R$ (%) ^{b)}	s_{bb}^2 ^{g)}	Critical value ^{h)}	s_{b+r} ⁱ⁾ (%) ^{b)}
Citrate soluble boron (C-B ₂ O ₃)	Fritted trace elements fertilizer	10	10.81	3.0	0.32	0.13	0.16	0.0970	0.0973	0.01	0.03	0.158
	Mixed microelement fertilizer A	10	1.89	4.0	0.08	0.03	0.04	0.05	0.02	0.0020	0.0021	0.056
	Compound fertilizer A	10	0.519	6.0	0.031	0.010	0.016	0.0090	0.0093	0.0001	0.0003	0.013
	Mixed compost mixed fertilizer A	10	0.310	6.0	0.019	0.0090	0.0093	0.005	0.006	0.00003	0.0001	0.010
	Compound fertilizer B	10	0.117	6.0	0.007	0.003	0.004	0.004	0.002	0.000016	0.000017	0.005
Water soluble boron (W-B ₂ O ₃)	Mixed microelement fertilizer B	10	11.69	3.0	0.35	0.12	0.18	0.09	0.11	0.01	0.04	0.15
	Mixed microelement fertilizer C	10	1.89	4.0	0.08	0.02	0.04	0.022	0.023	0.000	0.001	0.03
	Compound fertilizer C	10	0.543	6.0	0.033	0.008	0.016	0.006	0.010	0.0000	0.0002	0.010
	Compound fertilizer D	10	0.320	6.0	0.019	0.005	0.010	0.005	0.006	0.0000	0.0001	0.007
	Mixed compost mixed fertilizer B	10	0.104	6.0	0.006	0.0030	0.0031	0.001	0.002	0.00000	0.00002	0.003

- a) Grand mean value ($n = 10 \times$ number of repetition(2))
- b) Mass fraction
- c) Criteria of repeatability relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizers 2019
- d) The estimated standard deviation of reproducibility calculated based on $CRSD_R$
- e) Repeatability standard deviation
- f) Standard deviation of sample-to-sample
- g) Parameters for the determination of homogeneity (determination of s_{bb}^2)
- h) The value for the test : $F1(0.3\hat{\sigma}_R)^2 + F2s_r^2$
 $F1=1.88, F2=1.01$ (The number of samples (10), The number of repetition (2))
- i) Standard deviation of sample-to-sample including repeatability $s_{b+r} = \sqrt{s_{bb}^2 + s_r^2}$

2) 共同試験結果及び外れ値検定

10 試験室による共同試験を実施した結果、各試験室から報告されたく溶性ほう素及び水溶性ほう素の分析値を Table 3-1 及び Table 3-2 に示した。得られた分析値について外れ値を検出するために Cochran¹¹⁾,¹²⁾の検定及び Grubbs¹²⁾の検定を実施した。

く溶性ほう素については、熔成微量元素複合肥料で 1 件及び混合堆肥複合肥料 A で 2 件の外れ値が検出された。水溶性ほう素については、混合微量元素肥料 B で 2 件、混合微量元素肥料 C で 1 件及び化成肥料 C で 1 件の外れ値が検出された。

Table 3-1 Individual result of C-B₂O₃ (%: Mass fraction)

Lab ID ^{a)}	Fritted trace elements fertilizer		Mixed microelement fertilizer A		Compound fertilizer A		Mixed compost mixed fertilizer A		Compound fertilizer B	
A	10.72	10.99	1.97	2.00	0.535	0.524	0.327	0.318	0.129	0.112
B	11.31	11.61	1.80	1.82	0.554	0.548	0.330	0.330	0.117	0.116
C	11.44	11.79	1.83	1.85	0.549	0.554	0.321	0.326	0.107	0.116
D	11.05 ^{b)}	12.89 ^{b)}	1.91	2.06	0.503	0.491	0.250 ^{c)}	0.293 ^{c)}	0.096	0.112
E	10.81	10.78	1.85	1.88	0.506	0.508	0.160 ^{b)}	0.297 ^{b)}	0.109	0.114
F	11.25	10.93	1.89	1.89	0.539	0.548	0.328	0.336	0.118	0.124
G	11.46	11.57	1.84	1.86	0.547	0.556	0.338	0.310	0.125	0.120
H	10.96	10.52	1.74	1.87	0.539	0.551	0.332	0.318	0.122	0.123
I	11.10	11.36	1.89	1.87	0.549	0.554	0.295	0.288	0.115	0.114
J	12.06	12.06	1.78	1.87	0.610	0.594	0.328	0.329	0.108	0.121

a) Laboratory identification

b) Outlier of Cochran test

c) Outlier of Grubbs test

Table 3-2 Individual result of W-B₂O₃ (%: Mass fraction)

Lab ID ^{a)}	Mixed microelement fertilize B		Mixed microelement fertilize C		Compound fertilizer C		Compound fertilizer D		Mixed compost mixed fertilizer B	
A	11.02	11.12	1.84	1.85	0.500	0.503	0.306	0.305	0.104	0.111
B	11.29	11.73	1.85	1.80	0.501	0.507	0.306	0.307	0.113	0.111
C	12.68	12.80	1.75	1.99	0.522	0.517	0.359	0.339	0.111	0.110
D	12.30 ^{b)}	9.74 ^{b)}	1.60 ^{b)}	1.04 ^{b)}	0.561	0.570	0.340	0.353	0.113	0.113
E	11.41	11.47	1.74	1.82	0.529	0.519	0.317	0.314	0.113	0.113
F	11.35	11.47	1.72	1.71	0.507	0.501	0.300	0.299	0.103	0.108
G	11.87	11.54	1.82	1.82	0.499	0.509	0.311	0.317	0.111	0.111
H	11.97	11.91	1.63	1.84	0.517	0.541	0.318	0.307	0.128	0.116
I	11.74	11.73	1.84	1.81	0.523	0.530	0.319	0.326	0.101	0.107
J	13.62 ^{c)}	13.43 ^{c)}	2.03	1.98	0.597 ^{c)}	0.615 ^{c)}	0.383	0.362	0.130	0.131

a) Laboratory identification

b) Outlier of Cochran test

c) Outlier of Grubbs test

3) 併行精度及び室間再現精度

外れ値を除外した後の分析値を用いて、平均値、併行標準偏差 (s_r)、併行相対標準偏差 (RSD_r)、室間再現標準偏差 (s_R) 及び室間再現相対標準偏差 (RSD_R) を算出した結果を Table 4 に示した。

く溶性ほう素の平均値は 0.120 % (質量分率) ~ 11.26 % (質量分率) であり, その併行標準偏差 (s_r) は 0.01 % (質量分率) ~ 0.19 % (質量分率), 併行相対標準偏差 (RSD_r) は 1.3 % ~ 5.7 %, 室間再現標準偏差 (s_R) は 0.01 % (質量分率) ~ 0.46 % (質量分率), 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 4.0 % ~ 6.5 % であった.

水溶性ほう素の平均値は 0.113 % (質量分率) ~ 11.69 % (質量分率) であり, その併行標準偏差 (s_r) は 0.004 % (質量分率) ~ 0.15 % (質量分率), 併行相対標準偏差 (RSD_r) は 1.3 % ~ 4.4 %, 室間再現標準偏差 (s_R) は 0.008 % ~ 0.51 %, 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 4.0 % ~ 7.5 % であった.

く溶性ほう素は, 全ての試料について併行相対標準偏差 (RSD_r) 及び室間再現相対標準偏差 (RSD_R) が肥料等試験法の妥当性確認の手順に示されている各濃度レベルにおける精度の許容範囲内であった.

水溶性ほう素は, 混合微量要素肥料 C の併行相対標準偏差 (RSD_r) が 4.4 であり, 精度の許容範囲である 4 を上回ったが, 許容範囲を超えたのはこの 1 点のみであった. 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) については全ての試料について精度の許容範囲内であった.

混合微量要素肥料 C については, 試料溶液を 20 倍希釈し, 検量線の低濃度側で測定した結果, 分析値のバラツキが大きくなったと考えられる.

Table 4 Statistical analysis of collaborative study results for C-B₂O₃ and W-B₂O₃

Component	Sample	Labs	Mean ^{b)}	s_r ^{d)}	RSD_r ^{e)}	$2*CRSD_r$ ^{f)}	s_R ^{g)}	RSD_R ^{h)}	$2*CRSD_R$ ⁱ⁾
		$p(q)$ ^{a)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%)	(%)	(%) ^{c)}	(%)	(%)
Citrate soluble boron (C-B ₂ O ₃)	Fritted trace elements fertilizer	9 (1)	11.26	0.19	1.7	3.0	0.46	4.1	6
	Mixed microelement fertilizer A	10 (0)	1.87	0.05	2.7	4	0.07	4.0	8
	Compound fertilizer A	10 (0)	0.540	0.010	1.3	6	0.030	5.3	12
	Mixed compost mixed fertilizer A	8 (2)	0.320	0.010	2.7	6	0.010	4.4	12
	Compound fertilizer B	10 (0)	0.120	0.010	5.7	6	0.010	6.5	12
Water-soluble boron (W-B ₂ O ₃)	Mixed microelement fertilizer B	8 (2)	11.69	0.15	1.3	3.0	0.51	4.3	6
	Mixed microelement fertilizer C	9 (1)	1.82	0.08	4.4	4	0.10	5.6	8
	Compound fertilizer C	9 (1)	0.520	0.007	1.4	6	0.021	4.0	12
	Compound fertilizer D	10 (0)	0.324	0.008	2.4	6	0.024	7.5	12
	Mixed compost mixed fertilizer B	10 (0)	0.113	0.004	3.2	6	0.008	7.4	12

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

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

c) Mass fraction

d) Repeatability standard deviation

e) Repeatability relative standard deviation

f) Criteria of repeatability relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizer 2019

g) Reproducibility relative standard deviation

h) Reproducibility relative standard deviation

i) Criteria of reproducibility relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizer 2019

(As for precision, the permissible level may exceed them by a factor of 2.0)

4. まとめ

肥料等試験法に記載されたアゾメチン H 法によるく溶性ほう素及び水溶性ほう素の試験法について、IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコルにしたがって共同試験を実施した。参加試験室は 10 試験室であり、く溶性ほう素及び水溶性ほう素のそれぞれについて 1 試験室あたり 10 個(5 種類の試料×2 個)の試料を分析した。

その結果、く溶性ほう素の平均値は 0.12 % (質量分率)～11.26 % (質量分率)であり、その併行標準偏差 (s_r) は 0.01 % (質量分率)～0.19 % (質量分率)、併行相対標準偏差 (RSD_r) は 1.3 %～5.7 %、室間再現標準偏差 (s_R) は 0.01 % (質量分率)～0.46 % (質量分率)、室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 4.0 %～6.5 %であった。

水溶性ほう素の平均値は 0.113 % (質量分率)～11.69 % (質量分率)であり、その併行標準偏差 (s_r) は 0.004 % (質量分率)～0.15 % (質量分率)、併行相対標準偏差 (RSD_r) は 1.3 %～4.4 %、室間再現標準偏差 (s_R) は 0.008 %～0.51 %、室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 4.0 %～7.5 %であった。

く溶性ほう素は、全ての試料について併行相対標準偏差 (RSD_r) 及び室間再現相対標準偏差 (RSD_R) が肥料等試験法の妥当性確認の手順で定める精度の許容範囲内であった。

水溶性ほう素は、併行相対標準偏差 (RSD_r) が精度の許容範囲を上回ったのは 1 点であり、室間再現相対標準偏差 (RSD_R) については全ての試料で精度の許容範囲内であった。なお、併行相対標準偏差 (RSD_r) が許容範囲を超えたのは希釈率が高い溶液を検量線の低濃度側で分析したことが要因と考えられた。

今回検討した試験法は、既に単一試験室による試験法の妥当性確認 (SLV) がされているものだが、さらに、本検討において国際的に標準とされる共同試験による妥当性確認 (HCV) により評価されたことから、アゾメチン H 法によるく溶性ほう素及び水溶性ほう素の試験法の性能は、肥料等試験法の性能規準である Type B (SLV 及び HCV による評価) に適合することを確認した。

謝 辞

共同試験にご協力いただきました片倉コープアグリ株式会社、株式会社兵庫分析センター、サンアグロ株式会社及び清和肥料工業株式会社の各位に謝意を表します。

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) 肥料取締法施行令, 昭和 25 年 6 月 20 日, 政令第 198 号, 最終改正平成 28 年 3 月 24 日, 政令第 73 号(2016)
- 3) 農林水産省告示:肥料取締法施行令第一条の二の規定に基づき農林水産大臣の指定する有効石灰等を指定する件, 昭和 59 年 3 月 16 日, 農林水産省告示第 695 号, 最終改正平成 11 年 5 月 13 日, 農林水産省告示第 704 号(1999)
- 4) 農林水産省告示:肥料取締法第十七条第一項第三号の規定に基づき, 肥料取締法第四条第一項第三号に掲げる普通肥料の保証票にその含有量を記載する主要な成分を定める件, 平成 12 年 1 月 27 日, 農林水産省告示第 96 号, 最終改正令和 2 年 2 月 28 日, 農林水産省告示第 402 号(2020)
- 5) 農林水産省告示:特殊肥料の品質表示基準, 平成 12 年 8 月 31 日農林水産省告示第 1163 号, 最終改

正令和 2 年 2 月 28 日, 農林水産省告示第 397 号(2020)

- 6) 農林水産省告示:肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件, 昭和 61 年 2 月 22 日, 農林水産省告示第 284 号, 最終改正令和 2 年 5 月 11 日, 農林水産省告示第 939 号(2020)
- 7) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法 (2019)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho_2019.pdf>
- 8) 清水昭:ほう素試験法の性能調査ーアゾメチン H 法ー, 肥料研究報告, **6**, 174~182
- 9) Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78**(1), 145~196 (2006)
- 10) 農林水産省:令和元年度肥料中の主成分の均質性確認調査委託事業(肥料中のけい酸及びほう素成分の分析)(2019)
- 11) Horwitz, W., : Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67**(2), 331~343 (1995)
- 12) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guidelines for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL (2005)

Performance Evaluation of Determination Method for Boron in fertilizer: Harmonized Collaborative Validation

AOYAMA Keisuke¹

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

I performed Harmonized collaborative validation⁹⁾ performed in 10 laboratories to validate the determination methods for citrate soluble boron (C-B₂O₃) and water-soluble boron (W-B₂O₃) in fertilizers. These components in fertilizer was extracted and analyzed by Testing Methods for Fertilizers⁷⁾, respectively. The five samples mean ranged 0.120 % - 11.26 % for C-B₂O₃ and 0.113 % -11.69 % for W-B₂O₃ as a mass fraction. The relative standard deviations for repeatability (*RSD_r*) and reproducibility (*RSD_R*) of C-B₂O₃ were in the ranges 1.3 % - 5.7 % and 4.0 % - 6.5%, respectively. For W-B₂O₃, the *RSD_r* and *RSD_R* were 1.3 % - 4.4 % and 4.0 % - 7.5 %, respectively. Those results indicated that each method has acceptable precision for the analysis of the components in these concentration ranges.

Key words citric acid-soluble boron, water-soluble boron, azomethine H method, harmonized collaborative study

(Research Report of Fertilizer, **13**, 112-122, 2020)

9 ICP-OES 法による液状肥料中の有効成分の測定法の性能評価

—室間共同試験成績—

山西正将¹, 加藤まどか¹, 白井 裕治¹

キーワード 肥料, 液状, ICP-OES, 共同試験

1. はじめに

クライテリアアプローチの導入に必要な肥料の試験法の性能評価基準を調査するため, 平成 26 年度に誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES) を用いた液状肥料中の水溶性主成分 (W-P₂O₅, W-K₂O, W-MgO, W-MnO 及び W-B₂O₃) の測定について単一試験室における妥当性 (SLV: Single Laboratory Validation) を確認した¹⁾. また, 平成 27 年度には, ICP-OES 法による液状肥料中の効果発現促進材 (Fe, Cu, Zn, Ca, Mo 及び Co, 以下, 水溶性主成分と併せて「有効成分」という) の測定について単一試験室における妥当性 (SLV) を確認した²⁾.

そこで, 令和元年度は ICP-OES 法による液状肥料中の有効成分の測定について, 併行精度及び室間再現精度の評価を目的とし, 国際的に標準と認められる試験法の室間共同試験による妥当性確認 (HCV: Harmonized Collaborative Validation) 方法により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) 共同試験用試料の調製

低濃度～高濃度の目的成分を含有する流通肥料を必要数収集することができなかったため, 共同試験用試料を調製することとした. 共同試験用試料の材料は流通肥料の原材料として使用されているものを使用した (Table 1). 材料のうち, 固体については目開き 500 μm の網ふるいを通るまでそれぞれ粉砕機で粉砕した. Table 2 に示す配合設計により各材料を混合・溶解し, 各試料の各成分濃度を Table 3 に示す濃度となるよう調製し, 品質の安定を図るため約 2 ヶ月間常温で保管後, 各試料を約 1.5 g をそれぞれねじ口ポリ容器に 30 個充填し, 密封した.

同じ試験項目に使用する試料 150 個 (30×5) 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. 試験項目ごとに 5 種類の肥料グループから無作為にそれぞれ 2 個ずつ抽出し, 一試験室に送付する共同試験用試料とした.

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

Table 1 Materials

	W-P ₂ O ₅ ^{a)}	W-K ₂ O ^{a)}	W-MnO ^{a)}	W-B ₂ O ₃ ^{a)}	W-Fe ^{a)}	W-Cu ^{a)}	W-Zn ^{a)}	W-Co ^{a)}	W-MgO ^{a)}	W-Ca ^{a)}	W-Mo ^{a)}
A	72.42										
B	52.15	34.61									
C	40.75	54.08									
D		54.05									
E		63.18									
F			29.42								
G			56.30								
H					14.24						Theoretic al value
I						25.450					
J							22.73				
K								20.96		19.42	
L											
M										27.26	
N											54.34
O	12.23	6.09	0.060	0.134							
P	6.24	6.35	0.577	0.035							
Q	3.49	3.49	2.326	1.150	0.793	0.087	0.092		2.57	0.011	0.233
R	10.98	5.53	0.008	0.040					0.09		
S	3.72	5.48	0.029	0.073					1.46	0.004	Measured value by ICP-OES
T	11.17	6.99	0.011	0.029					6.009	0.007	
U											
V											
W											
X											

a) Mass fraction(%)

Table 2. The preparation of analytical samples

No. of sample	The mixing ratio of the materials ^{a)}																							
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	
1	8.10				1.65	0.82								34.00						2.00				53.43
2				12.60	2.90	1.80									33.00					2.00	20.00			27.70
3		3.70		0.90	5.90	3.60									50.00					2.00				33.90
4	0.35		1.75			0.05										2.20				2.00				93.65
5	0.17		0.90			0.01										0.48				2.00				96.44
6							13.60	7.90	4.46	2.40						10.00				2.00	20.00			39.64
7							3.00	1.95	8.85	4.85						10.00				2.00	20.00			49.35
8							6.65	4.00	2.17	9.70						10.00				2.00	20.00			45.48
9							0.75	0.42	0.45	0.50								25.00		2.00	20.00			50.88
10							0.36	0.20	0.22	0.24								25.00		2.00	20.00			51.98
11											23.20	0.90	1.90					35.00						37.00
12											10.50		0.92						33.60					52.98
13											1.30	3.75	3.60				30.00							59.35
14											0.33	0.19	0.09					30.00						67.39
15											0.00	0.19	0.09				2.00							95.72

a) Mass fraction(%)

Table 3 Design Component

No. of sample	Component ^{a) b)}										
	W-P ₂ O ₅	W-K ₂ O	W-MnO	W-B ₂ O ₃	W-Fe	W-Cu	W-Zn	W-Co	W-MgO	W-Ca	W-Mo
1	10.02	2.07	0.51	0.51							
2	2.06	10.06	1.04	1.02							
3	5.05	5.02	2.02	2.04							
4	1.04	1.02	0.051	0.053	0.017	0.002	0.002		0.056	0.000	0.005
5	0.51	0.50	0.011	0.011	0.004	0.000	0.000		0.012	0.000	0.001
6					2.02	2.02	1.02	0.50			
7					0.51	0.50	2.02	1.02			
8					1.03	1.03	0.50	2.03			
9	2.75	1.38	0.002	0.010	0.11	0.11	0.10	0.10	0.022		
10	2.75	1.38	0.002	0.010	0.051	0.051	0.051	0.050	0.022		
11	1.30	1.92	0.010	0.025					5.02	0.25	1.03
12	3.75	2.35	0.004	0.010					2.04	2.02	0.50
13	3.29	1.66	0.002	0.012					1.02	1.03	2.03
14	1.12	1.64	0.009	0.022					0.50	0.053	0.051
15	0.070	0.070	0.047	0.000	0.016	0.002	0.002	0.000	0.051	0.052	0.054

a) Mass fraction(%)

b) Designed value

2) 装置及び器具

ICP-OES は検量線の直線性の確認及び波長間での真度確認試験では島津製作所製 ICPE-9820(観測方式:軸方向及び横方向,分光器:エシエル形)を使用し,共同試験では各試験室に設置している ICP-OES を使用した。

3) 試薬

- (1) りん標準液(P 10 mg/mL): TraceCERT® ICP 用りん標準液(P:10 mg/mL) (SIGMA-ALDRICH)
- (2) カリウム標準液(K 10 mg/mL): TraceCERT® ICP 用カリウム標準液(K:10 mg/mL) (SIGMA-ALDRICH)
- (3) マグネシウム標準液(Mg 1 mg/mL): JCSS マグネシウム標準液(Mg:1000 µg/mL) (富士フィルム和光純薬)
- (4) マンガン標準液(Mn 1 mg/mL): JCSS マンガン標準液(Mn:1000 µg/mL) (富士フィルム和光純薬)
- (5) ほう素標準液(B 1 mg/mL): JCSS ほう素標準液(B:1000 µg/mL) (富士フィルム和光純薬)
- (6) 鉄標準液(Fe 1 mg/mL): JCSS 鉄標準液(Fe:1000 µg/mL) (富士フィルム和光純薬)
- (7) 銅標準液(Cu 1 mg/mL): JCSS 銅標準液(Cu:1000 µg/mL) (富士フィルム和光純薬)
- (8) 亜鉛標準液(Zn 1 mg/mL): JCSS 亜鉛標準液(Zn:1000 µg/mL) (富士フィルム和光純薬)
- (9) モリブデン標準液(Mo 1 mg/mL): JCSS モリブデン標準液(Mo:1000 µg/mL) (富士フィルム和光純薬)
- (10) コバルト標準液(Co 1 mg/mL): JCSS コバルト標準液(Co:1000 µg/mL) (富士フィルム和光純薬)

(11) カルシウム標準液(Ca 1 mg/mL): JCSS カルシウム標準液(Ca: 1000 µg/mL) (富士フィルム和光純薬)

(12) 混合標準液: (1)～(11)の標準液を標準原液とし, 各標準原液を水で混合・希釈して混合標準液(P 500 µg/mL, K 500 µg/mL, Mg 100 µg/mL, Mn 50 µg/mL, B 25 µg/mL, Fe 50 µg/mL, Cu 50 µg/mL, Zn 50 µg/mL, Mo 50 µg/mL, Co 50 µg/mL 及び Ca 50 µg/mL)を調製した. また, この混合標準液を希釈し, 塩酸濃度が(1+23)となるように適宜塩酸(1+5)を加えて検量線用混合標準液を調製した.

(13) 検量線用混合標準液: (12)の混合標準液を希釈し, 塩酸濃度が(1+23)となるように適宜塩酸(1+5)を加えて検量線用混合標準液(P 及び K 1 µg/mL～100 µg/mL, Mg 0.2 µg/mL～20 µg/mL, Mn 0.1 µg/mL～10 µg/mL, B 0.05µg/mL～5 µg/mL, Fe, Cu, Zn, Mo, Co, Ca 0.1 µg/mL～10 µg/mL)を調製した.

(14) 検量線用空試験液: 塩酸(1+5)を塩酸濃度が(1+23)となるよう希釈し, 検量線用空試験液とした.

(15) 水: 超純水製造装置(MILLIPORE 製 Milli-Q Element A10)を用いて精製した超純水(比抵抗値 18 MΩcm 以上)を使用した.

(16) 塩酸: JIS K 8180 精密分析用試薬(富士フィルム和光純薬)

(17) リン酸: JIS K 9005 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(18) リン酸二水素カリウム: JIS K 9007 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(19) リン酸水素二カリウム: JIS K 9017 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(20) 硫酸カリウム: JIS K 8962 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(21) 塩化カリウム: JIS K 8121 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(22) 硫酸マンガン(II)五水和物: JIS K 8997 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(23) ほう酸: JIS K 8863 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(24) 硫酸アンモニウム鉄(II)六水和物: JIS K 8979 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(25) 硫酸銅(II)五水和物: JIS K 8983 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(26) 硫酸亜鉛七水和物: JIS K 8953 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(27) 硫酸コバルト七水和物: 鹿特級(関東化学)

(28) 塩化マグネシウム六水和物: JIS K 8159 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(29) 塩化カルシウム 2 水和物: JIS K 8122 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(30) セモリブデン酸アンモニウム四水和物: JIS K 8905 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(31) エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物: JIS K 8107 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(32) くえん酸一水和物: JIS K 8283 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

3) 試験方法

ICP-OES 法による液状肥料中の有効成分の試験方法について, 試料液及び測定溶液の調製は肥料等試験法³⁾の 4.2.4.d により行った. 測定は ICP-OES により行い, 各成分における分析線波長は Table 4 のとおりとした.

ICP-OES は機器によって同一濃度であっても任意の分析線波長における発光強度が大きく異なり, **2. 3)** (13)に示した検量線用標準液の濃度範囲において検量線を作成できず報告不可の試験室が複数生じることにより, 国際的に標準と認められる共同試験の成立要件である 8 以上の報告試験室数を確保できないことが考えられたため, P, Co 以外の元素については複数の測定波長により共同試験を実施した.

なお、P, Co については、**2. 3)**(13)に示した検量線用標準液の濃度範囲において、Table 4 に示した波長以外に十分な強度が得られる波長が認められなかったため、単一波長で共同試験を実施することとした。参考のため、試験方法のフローシート(Scheme 1)を示した。

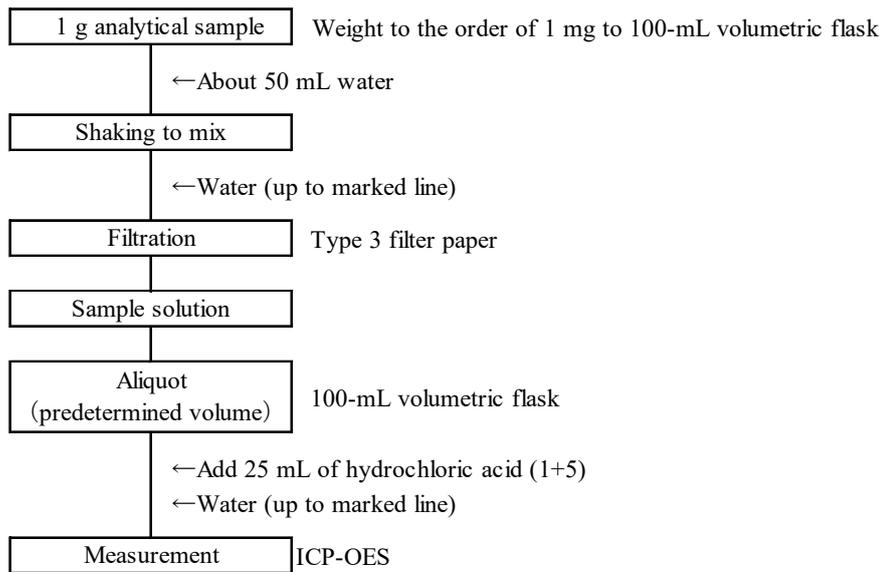
Table 4 Analysis wavelength

Component	wavelength (nm)	
	Status	
P ₂ O ₅	I ^{a)b)}	178.287
K ₂ O	I ^{a)b)}	766.491
	I ^{b)}	769.896
MgO	II ^{a)c)}	279.553
	II ^{c)}	280.270
MnO	II ^{a)c)}	257.610
	II ^{c)}	260.569
B ₂ O ₃	I ^{a)b)}	249.773
	I ^{b)}	249.678
Fe	II ^{a)c)}	259.940
	II ^{c)}	238.204
Cu	I ^{a)b)}	327.396
	II ^{c)}	224.700
	II ^{c)}	324.754
Zn	I ^{a)b)}	213.856
	II ^{c)}	206.200
Co	II ^{a)c)}	228.616
Ca	II ^{a)c)}	393.366
	II ^{c)}	317.933
Mo	II ^{a)c)}	202.030
	II ^{c)}	277.540

a) Wavelengths listed in Testing methods for Fertilizers

b) Neutral atomic beam

c) Ion beam



Scheme1 Flow sheet of measurement procedure using ICP-OES for effective ingredients in liquid fertilizer

5) 共同試験

共同試験実施期間、配布物及び参加した 12 試験室で使用した ICP-OES は以下のとおりであり、それぞれの試験室において 1)により調製された分析項目ごとの 30 試料について、3)の試験方法に従って試験を行った。

(1) 共同試験実施期間

令和元年 9 月 27 日から令和元年 11 月 18 日

(2) 配布物

- ・2.1)により調製した共同試験用試料 30 点(ポリエチレン製容器 約 1.5 g 入り)
- ・2.3)(12)により調製した混合標準液 1 本(PFA 製ボトル 約 100 mL 入り)

(3) 参加試験室及び使用した ICP-OES

- ・一般財団法人岐阜県公衆衛生検査センター(Agilent 5100 ICP-OES)
- ・一般財団法人新潟県環境分析センター(Thermo Fisher iCAP6200DuO)
- ・一般社団法人新潟県環境衛生中央研究所(Thermo Fisher iCAP7400Duo)
- ・株式会社島津製作所(島津製作所 ICPE-9820)
- ・株式会社那須環境技術センター(Agilent 720-ES ICP-OES)
- ・株式会社北陸環境科学研究所(パーキンエルマー Avio500)
- ・公益財団法人日本食品衛生協会(島津製作所 ICPE-9820)
- ・公益財団法人日本肥糧検定協会(Agilent 5110 ICP-OES)
- ・サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社(Thermo Fisher iCAP7400RP)
- ・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(島津製作所 ICPS-8100)
- ・内藤環境管理株式会社(Agilent 5100 ICP-OES)
- ・平成理研株式会社環境科学センター(SPECTRO SPECTROBLUE TI)

(50 音順)

3. 結果及び考察

1) 検量線の直線性の確認

Table 4 中の 2 及び 3 に示した波長において、対応する各成分の標準液の発光強度から検量線を作成したところ、結果は Figure 1 のとおりであり、いずれにおいても直線性を示し、その決定係数 (r^2) は 0.999 以上で肥料等試験法に示されている推奨基準を満たした。

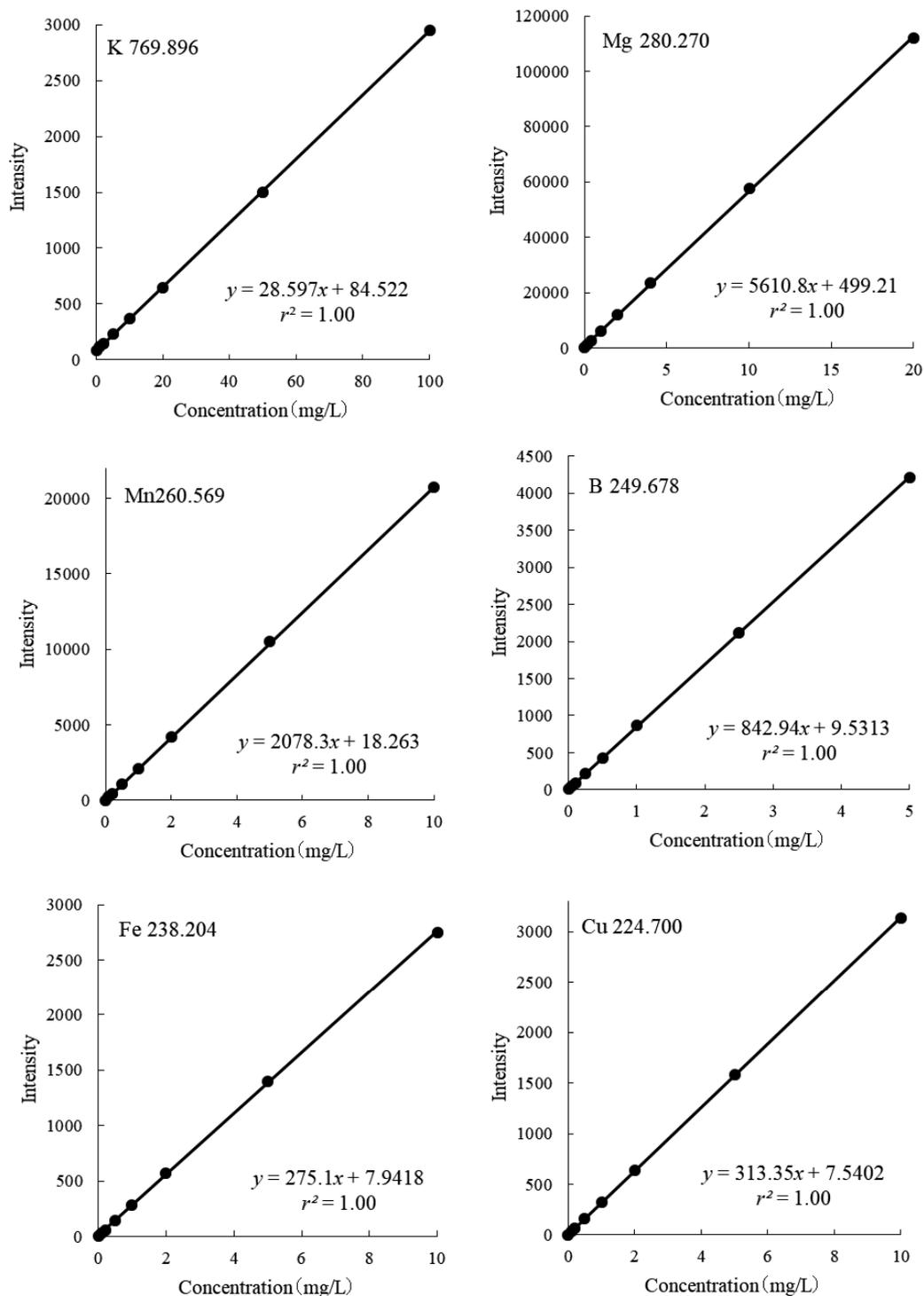


Figure 1 Calibration curves

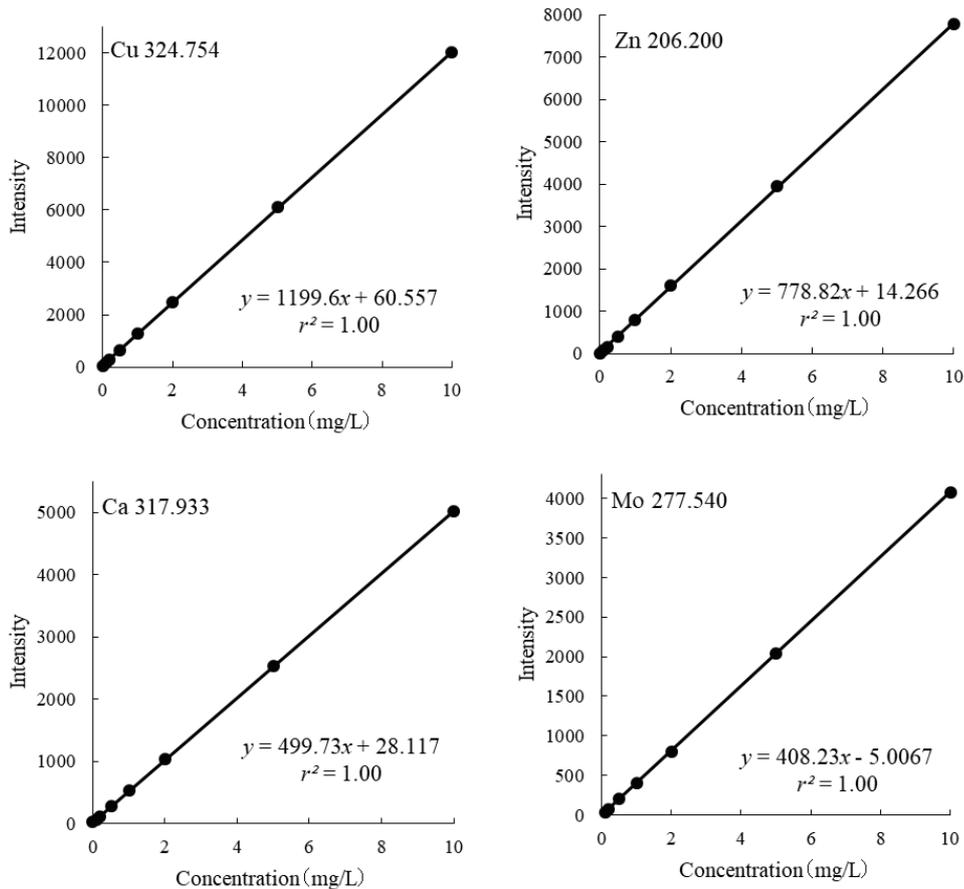


Figure 1 Calibration curves(continued)

2) 異なる波長間での真度の比較

W-P₂O₅, W-Coを除く9成分について、肥料等試験法に未収載波長における測定値の真度を確認するために、W-K₂O, W-MgO, W-MnO及びW-B₂O₃については、各成分12点以上(W-K₂Oは15点(液状複合肥料10点, 家庭園芸用複合肥料1点, 自家調製試料4点), W-MgOは14点(液状複合肥料9点, 家庭園芸用複合肥料1点, 自家調製試料4点), W-MnOは13点(液状複合肥料9点, 自家調製試料4点), W-B₂O₃は15点(液状複合肥料10点, 家庭園芸用複合肥料1点, 自家調製試料4点))の試料を用いて既収載波長と未収載波長の測定値を比較した。波長間の回帰直線及び95%予測区間をFigure 2に示した。また、95%信頼区間の傾き(b), 切片(a), 及び回帰直線の相関係数(r)をTable 5に示した。

肥料等試験法の妥当性確認方法の基準では、傾き(b)の95%信頼区間に1が含まれ、切片(a)の95%信頼区間に0が含まれ、相関係数(r)が0.99以上であることを推奨しており、本法はこの基準を満たしていた。

また、W-Fe, W-Cu, W-Zn, W-Mo及びW-Caについては、試料数が少なかったため、調製試料3点について、既収載波長と未収載波長による4点併行試験の測定値を比較した。

その結果はTable 6のとおりであり、2群の成績の等分散性を確認し、試験品毎にt検定を実施した結果、両側有意水準5%で有意な差は認められなかった。

この結果から、Table 4に示した波長で得られた測定値は波長間で同等の真度を有していると考えられた。

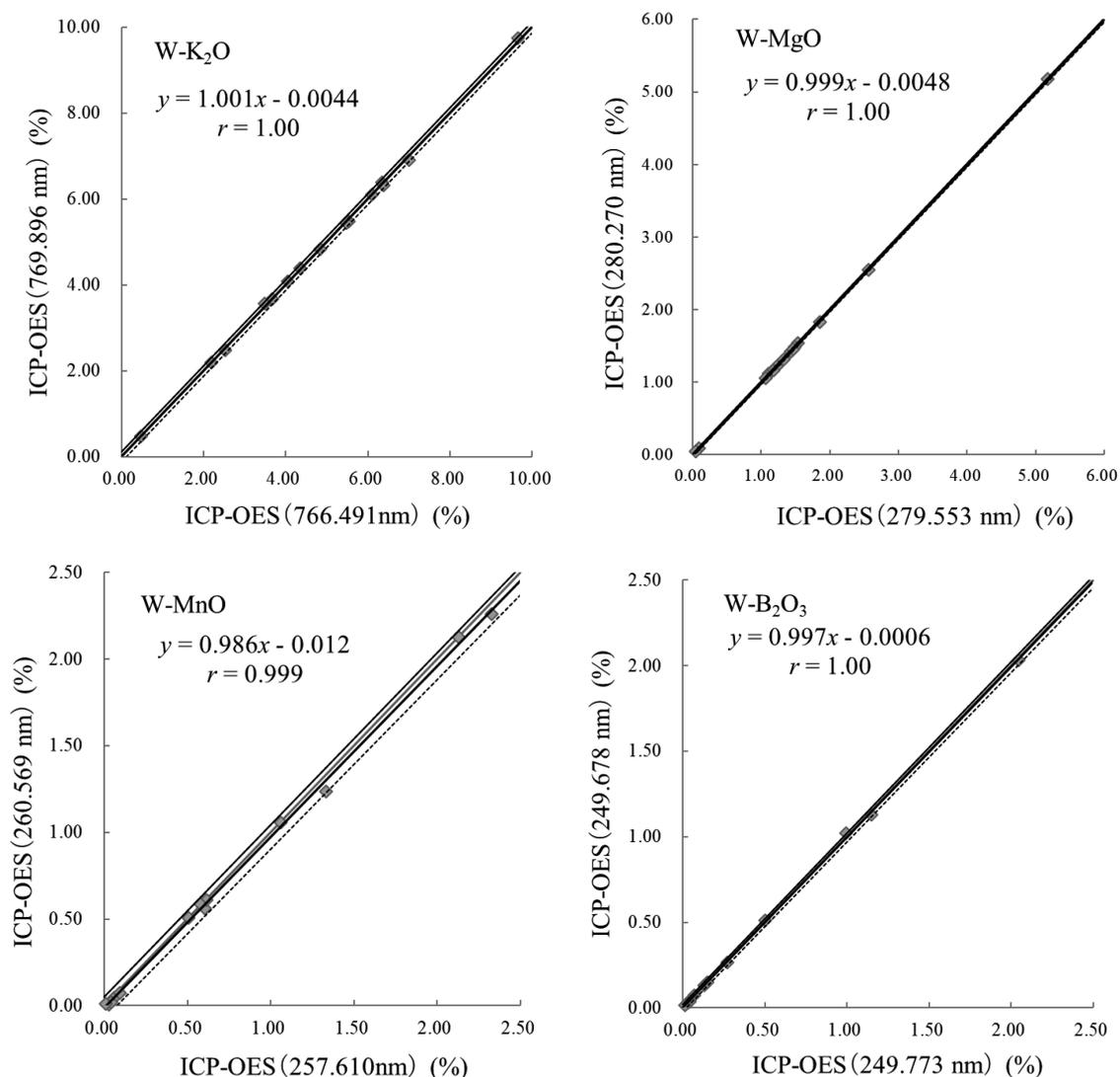


Figure 2 Comparison between different analysis wavelength of each component

Table 5 The 95 % confidence interval and correlation coefficient of the regression line in between different wavelength

Component	Wavelength compared (nm)	95 % confidence interval				correlation coefficient (r)
		Inclination (b)		Intercept (a)		
W-K ₂ O	766.491, 769.896	0.988	~ 1.014	-0.074	~ 0.065	1.000
W-MgO	279.553, 280.270	0.995	~ 1.004	-0.014	~ 0.004	1.000
W-MnO	257.610, 260.569	0.963	~ 1.010	-0.037	~ 0.013	0.999
W-B ₂ O ₃	249.773, 249.678	0.987	~ 1.008	-0.008	~ 0.007	1.000

Table 6 Test result using samples of 3 different concentration for evaluating trueness

Component	No. of sample	Analysis wavelength (nm)	Mean ^{a)} (%) ^{b)}	s^c (%)	F test		t test	
					Variance ratio	Critical value ^{d)}	t -value	Critical value ^{e)}
W-Fe	6	259.940	2.581	0.01	4.58	9.28	1.46	2.45
		238.204	2.572	0.005				
	3	259.940	1.308	0.005	8.09	9.28	1.27	2.45
		238.204	1.299	0.01				
	5	259.940	0.06534	0.0001	2.76	9.28	0.10	2.45
		238.204	0.06535	0.00009				
W-Cu	1	327.396	2.108	0.02	1.05	9.28	0.82	2.45
		224.700	2.122	0.02				
	3	327.396	1.068	0.008	4.37	9.28	1.36	2.45
		224.700	1.062	0.004				
	5	327.396	0.05270	0.0004	1.96	9.28	1.80	2.45
		224.700	0.05209	0.0005				
	1	327.396	2.108	0.02	4.31	9.28	0.42	2.45
		324.754	2.114	0.01				
	3	327.396	1.068	0.008	2.04	9.28	0.87	2.45
		324.754	1.074	0.01				
	5	327.396	0.05270	0.0004	1.39	9.28	0.46	2.45
		324.754	0.05258	0.0003				
W-Zn	2	213.856	2.068	0.05	3.42	9.28	0.47	2.45
		206.200	2.080	0.02				
	1	213.856	1.054	0.03	1.41	9.28	0.58	2.45
		206.200	1.065	0.02				
	5	213.856	0.05186	0.0009	2.68	9.28	2.41	2.45
		206.200	0.05056	0.0006				
W-Mo	2	202.030	0.5023	0.004	3.57	9.28	0.10	2.45
		277.540	0.5021	0.002				
	3	202.030	1.921	0.006	1.61	9.28	1.09	2.45
		277.540	1.925	0.005				
	5	202.030	0.05259	0.0002	4.83	9.28	1.53	2.45
		277.540	0.05274	0.00008				
W-Ca	2	393.366	1.777	0.03	1.17	9.28	0.19	2.45
		317.933	1.781	0.03				
	3	393.366	1.079	0.02	1.05	9.28	0.08	2.45
		317.933	1.080	0.02				
	5	393.366	0.05194	0.0009	2.05	9.28	0.36	2.45
		317.933	0.05173	0.0007				

a) Mean value($n=4$)

b) Mass fraction(%)

c) Standard deviation

d) $F(3,3;0.05)$ e) $t(6;0.05)$

3) 共同試験成績及び外れ値検定

各試験室から報告された各系列の分析試料の結果を IUPAC の共同試験プロトコル⁴⁾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、その結果を Table 7 に示した。

なお、コクラン検定及びグラブズ検定での棄却数は参加試験室の 2/9 までとした。

今回、成分によっては報告不可の試験室があったが、ICP-OES により得られる任意の波長における発光線の強度が各機器で大きく異なり、**2. 3)** (13) に示した検量線用標準液の濃度範囲での検量線を作成できなかったことが原因であった。

		Table 7 Individual result								Massfraction(%)	
Component	Lab ID ^{a)}	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
W-P ₂ O ₅ (178.287 nm)	A	9.40	9.83	2.08	2.08	5.16	5.22	1.07	1.06	0.53	0.53
	B	9.36	9.32	1.97	1.97	5.03	4.97	1.03	1.02	0.51	0.51
	C	9.94	9.90	2.24	2.20	5.52	5.60	1.08	1.08	0.54	0.54
	D	11.22 ^{c)}	11.53 ^{c)}	2.58 ^{c)}	2.51 ^{c)}	6.17 ^{b)}	5.72 ^{b)}	1.20 ^{b)}	1.37 ^{b)}	0.66 ^{c)}	0.67 ^{c)}
	E	9.32	9.36	2.01	2.01	5.03	5.01	1.01	0.99	0.50	0.50
	F	9.79	9.80	1.98	2.00	5.02	5.20	1.08	1.08	0.53	0.53
	G	9.16	9.31	2.02	2.04	5.10	5.10	1.04	1.04	0.51	0.51
	H	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	I	9.29	9.32	1.97	1.98	4.99	4.99	1.03	1.03	0.51	0.51
	J	9.35	9.18	2.01	2.07	5.07	5.18	1.05 ^{b)}	0.99 ^{b)}	0.53	0.52
	K	9.54	9.59	2.05	2.05	5.17	5.17	1.07	1.08	0.52	0.53
	L	8.85	9.38	2.04	1.96	4.91	4.98	0.99	0.97	0.51	0.51
	W-K ₂ O (766.491 nm)	A	2.24	2.28	10.14	10.12	5.00	4.94	1.03	1.02	0.51
B		2.23	2.24	10.21	10.13	5.01	4.96	1.03	1.01	0.51	0.51
C		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
D		2.10	2.10	10.47 ^{b)}	9.86 ^{b)}	4.91 ^{b)}	4.43 ^{b)}	0.90 ^{b)}	1.03 ^{b)}	0.47	0.47
E		2.79	2.52	10.53	10.70	5.47	5.39	1.06	1.04	0.55	0.54
F		2.26	2.25	10.39	10.39	5.09	5.05	1.04	1.04	0.52	0.51
G		2.18	2.17	9.96	10.20	4.94	4.95	1.02	1.02	0.50	0.50
H		2.61	2.82	10.77	10.85	5.58	5.47	1.12	1.14	0.58	0.56
I		2.26	2.26	10.11	10.12	5.07	5.12	1.03	1.03	0.52	0.52
J		2.22	2.17	9.87	10.17	4.78	5.04	1.03	0.99	0.51	0.50
K		2.26	2.23	9.81	9.93	5.14	5.18	1.01	1.01	0.50	0.49
L		1.98	2.08	8.76 ^{c)}	8.78 ^{c)}	4.19	4.27	0.86	0.89	0.41	0.41
W-K ₂ O (769.896 nm)		A	2.23	2.30	10.18	10.19	4.99	5.02	1.03	1.03	0.52
	B	2.22	2.23	10.17	10.12	4.95	4.95	1.02	1.00	0.51	0.51
	C	2.39	2.39	10.99	10.99	5.58	5.53	1.16	1.15	0.57	0.56
	D	2.06	2.07	9.98	9.37	4.59 ^{b)}	4.15 ^{b)}	0.86 ^{b)}	0.99 ^{b)}	0.44	0.44
	E	2.88 ^{b)}	2.52 ^{b)}	10.43	10.63	5.50	5.38	1.06	1.04	0.55	0.54
	F	2.25	2.24	10.07	10.11	4.98	4.92	1.01	1.01	0.50	0.50
	G	2.16	2.20	10.01	10.30	4.89	5.02	1.03	1.03	0.50	0.50
	H	2.34 ^{b)}	2.18 ^{b)}	11.47	11.65	5.68	5.65	1.20	1.22	0.60	0.59
	I	1.99	1.94	10.80	10.80	4.83	4.92	1.10	1.09	0.47	0.48
	J	2.12	2.09	9.82	10.12	4.68	4.84	1.03	0.98	0.49	0.48
	K	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	L	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	W-MnO (257.610 nm)	A	0.5150	0.5279	1.065	1.065	2.128	2.109	0.05212	0.05214	0.01137
B		0.5242	0.5213	1.080	1.082	2.145	2.103	0.05136	0.05077	0.01068	0.01095
C		0.5041	0.5042	1.007	1.013	1.960	1.959	0.05016	0.04995	0.01111	0.01098
D		0.5247	0.5261	1.101 ^{b)}	1.035 ^{b)}	2.144 ^{b)}	1.946 ^{b)}	0.04530 ^{b)}	0.05190 ^{b)}	0.01050	0.01060
E		0.5292	0.5296	1.086	1.084	2.160	2.169	0.05060	0.04940	0.01050	0.01040
F		0.5243	0.5286	1.080	1.087	2.149	2.160	0.05215	0.05222	0.01079	0.01071
G		0.5011	0.4960	1.044	1.054	2.123	2.077	0.05100	0.05050	0.01080	0.01110
H		0.5493 ^{b)}	0.6103 ^{b)}	1.142 ^{c)}	1.170 ^{c)}	2.252	2.237	0.05950	0.05860	0.01420 ^{b)}	0.01280 ^{b)}
I		0.5266	0.5319	1.079	1.069	2.156	2.162	0.05171	0.05208	0.01082	0.01086
J		0.5267	0.5201	1.045	1.072	—	—	0.05186	0.04982	0.01082	0.01083
K		0.5064 ^{b)}	0.5502 ^{b)}	1.051	1.065	2.071	2.098	0.05052 ^{b)}	0.05452 ^{b)}	0.01087	0.01085
L		0.4958	0.4999	1.034	1.046	1.994	2.041	0.05061	0.04973	0.01092	0.01071

a) Laboratory identification

b) Outlier of Cochran test

c) Outlier of Grubbs test

Table 7 Individual result

Massfraction(%)

Component	Lab ID ^{a)}	1		2		3		4		5	
W-MnO (260.569 nm)	A	0.5127	0.5276	1.068	1.067	2.109	2.102	0.05213	0.05200	0.01129	0.01140
	B	0.5209	0.5147	1.070	1.084	2.142	2.116	0.05129	0.05109	0.01082	0.01085
	C	0.5056	0.4998	1.019	1.019	2.012	1.989	0.05014	0.04980	0.01101	0.01098
	D	0.5183	0.5204	1.092 ^{b)}	1.026 ^{b)}	2.141 ^{b)}	1.942 ^{b)}	0.04500 ^{b)}	0.05120 ^{b)}	0.01070	0.01070
	E	0.5280	0.5281	1.085	1.084	2.159	2.172	0.05050	0.04930	0.01070	0.01060
	F	0.5192	0.5225	1.085	1.092	2.190	2.186	0.05158	0.05186	0.01082	0.01069
	G	0.4995	0.4978	1.042	1.064	2.107	2.102	0.05170	0.05110	0.01100	0.01120
	H	0.5545 ^{b)}	0.6090 ^{b)}	1.141 ^{c)}	1.176 ^{c)}	2.306	2.243	0.05980 ^{c)}	0.05860 ^{c)}	0.01450 ^{b)}	0.01280 ^{b)}
	I	0.5243	0.5274	1.081	1.079	2.146	2.158	0.05132	0.05152	0.01082	0.01086
	J	0.5319	0.5252	1.066	1.092	2.172	2.205	0.05236	0.05007	0.01038	0.01037
	K	0.5439	0.5437	1.051	1.069	2.079	2.119	0.05407	0.05360	0.01108	0.01092
	L	0.4912	0.4953	1.031	1.038	1.968	2.044	0.04925	0.04936	0.01073	0.01054
W-B ₂ O ₃ (249.773 nm)	A	0.5021	0.5174	1.026	1.024	2.040	2.030	0.05225	0.05178	0.01204	0.01186
	B	0.5143	0.5146	1.039	1.035	2.087	2.067	0.05297	0.05137	0.01185	0.01174
	C	0.5150	0.5127	1.025	1.038	2.060	2.043	0.05269	0.05232	0.01254	0.01233
	D	0.5295	0.5221	1.036	0.980	1.982 ^{b)}	1.829 ^{b)}	0.04450 ^{b)}	0.05130 ^{b)}	0.01280	0.01280
	E	0.5183	0.5192	1.047	1.055	2.070	2.079	0.05190	0.05020	0.01190	0.01170
	F	0.5248	0.5277	1.061	1.065	2.053	2.048	0.05272	0.05297	0.01240	0.01134
	G	0.5075	0.5056	1.014	1.029	2.057	2.048	0.05110	0.05080	0.01170	0.01170
	H	0.5213 ^{b)}	0.5862 ^{b)}	1.050	1.100	2.163	2.109	0.05830 ^{c)}	0.05730 ^{c)}	0.01420	0.01270
	I	0.5128	0.5156	1.033	1.029	2.062	2.066	0.05105	0.05110	0.01119	0.01150
	J	0.5067	0.5004	1.002	1.038	2.041	2.093	0.05217	0.04963	0.01214	0.01174
	K	0.5186	0.5143	1.025	1.031	2.063	2.099	0.05139	0.05081	0.01287	0.01236
	L	0.5145	0.5114	1.030	1.020	2.017	2.027	0.05023	0.05001	0.01068	0.01124
W-B ₂ O ₃ (249.678 nm)	A	0.5023	0.5193	1.032	1.029	2.053	2.033	0.05227	0.05139	0.01210	0.01176
	B	0.5133	0.5039	1.019	1.056	2.110	1.983	0.05326	0.05114	0.01170	0.01183
	C	0.5155	0.5153	1.020	1.037	2.075	2.069	0.05308	0.05250	0.01269	0.01245
	D	0.5283	0.5198	1.045	0.983	2.015	1.845	0.04430 ^{b)}	0.05130 ^{b)}	0.01270	0.01230
	E	0.5175	0.5182	1.044	1.052	2.098	2.107	0.05150	0.04990	0.01170	0.01150
	F	0.5028	0.5078	1.030	1.037	2.118	2.121	0.05023	0.05060	0.01110	0.01014
	G	0.5064	0.5099	1.017	1.044	2.049	2.077	0.05250	0.05170	0.01190	0.01180
	H	0.5409 ^{b)}	0.6046 ^{b)}	1.075 ^{c)}	1.114 ^{c)}	2.197	2.136	0.05910 ^{c)}	0.05810 ^{c)}	0.01480 ^{c)}	0.01310 ^{c)}
	I	0.5143	0.5161	1.020	1.014	2.054	2.062	0.05098	0.05087	0.01138	0.01141
	J	0.5175	0.5182	1.044	1.052	2.098	2.107	0.05148	0.04992	0.01169	0.01153
	K	0.5203	0.5195	1.040	1.041	2.078	2.105	0.05167	0.05129	0.01237	0.01200
	L	0.5211	0.5176	1.040	1.018	2.016	2.034	0.04965	0.05023	0.01242	0.01156

		Table 7 Individual result								Massfraction(%)	
Component	Lab ID ^{a)}	6	7	8	9	10	9	10	9	10	
W-Fe (259.940 nm)	A	2.034	2.053	0.4971	0.5078	1.073	1.052	0.1097	0.1075	0.05112	0.05253
	B	2.085	2.085	0.5047	0.5072	1.045	1.050	0.1126	0.1103	0.05300	0.05213
	C	2.092	2.099	0.5046	0.5051	1.043	1.045	0.1091	0.1086	0.05250	0.05265
	D	2.053	2.140	0.5187	0.5089	1.058	1.064	0.1084	0.1095	0.05300	0.05360
	E	2.119	2.118	0.5218	0.5249	1.060	1.068	0.1109	0.1106	0.05296	0.05277
	F	2.107	2.081	0.5202	0.5218	1.061	1.046	0.1105	0.1103	0.05230	0.05338
	G	2.059	2.046	0.5104	0.5088	1.041	1.042	0.1113	0.1105	0.05360	0.05330
	H	2.235 ^{c)}	2.195 ^{c)}	0.5691 ^{c)}	0.5903 ^{c)}	1.048 ^{b)}	1.093 ^{b)}	0.1243 ^{c)}	0.1239 ^{c)}	0.06270 ^{b)}	0.05970 ^{b)}
	I	2.105	2.097	0.5168	0.5184	1.060	1.064	0.1102	0.1103	0.05326	0.05326
	J	2.059	2.108	0.5108	0.5024	1.065	1.071	0.1123	0.1136	0.05392	0.05421
	K	2.113	2.133	0.5125	0.5030	1.076	1.061	0.1165	0.1158	0.05501	0.05398
	L	2.019	2.073	0.5084	0.5116	1.024	1.034	0.1070	0.1078	0.05219	0.05236
W-Fe (238.204 nm)	A	2.031	2.050	0.4863	0.4991	1.041	1.028	0.1082	0.1067	0.05049	0.05216
	B	2.060	2.068	0.5035	0.5070	1.044	1.048	0.1122	0.1103	0.05300	0.05207
	C	2.069	2.078	0.5105	0.5114	1.055	1.055	0.1087	0.1083	0.05225	0.05247
	D	2.050	2.138	0.5177	0.5079	1.052	1.061	0.1084	0.1096	0.05300	0.05350
	E	2.110	2.109	0.5173	0.5199	1.053	1.057	0.1099	0.1097	0.05272	0.05238
	F	2.122	2.101	0.5245	0.5258	1.067	1.051	0.1116 ^{b)}	0.1173 ^{b)}	0.05271	0.05361
	G	2.081	2.091	0.5154	0.5153	1.050	1.055	0.1127	0.1125	0.05410	0.05380
	H	2.243 ^{c)}	2.172 ^{c)}	0.5620 ^{c)}	0.5777 ^{c)}	1.029 ^{b)}	1.093 ^{b)}	0.1241 ^{c)}	0.1236 ^{c)}	0.06200 ^{c)}	0.05900 ^{c)}
	I	2.108	2.105	0.5138	0.5147	1.065	1.069	0.1104	0.1107	0.05354	0.05349
	J	2.051	2.100	0.5184	0.5063	1.061	1.067	0.1125	0.1138	0.05412	0.05421
	K	2.035	2.055	0.4913	0.4817	1.016	0.995	0.1098	0.1089	0.05248	0.05110
	L	2.037	2.069	0.5062	0.5098	1.020	1.024	0.1077	0.1081	0.05267	0.05214
W-Cu (327. 396 nm)	A	2.088	2.106	0.5230	0.5314	1.097	1.086	0.1099	0.1092	0.05101	0.05289
	B	2.091	2.104	0.5188	0.5250	1.082	1.070	0.1125	0.1115	0.05292	0.05224
	C	2.079	2.083	0.5290	0.5258	1.067	1.072	0.1059	0.1060	0.05117	0.05117
	D	2.065	2.157	0.5278	0.5175	1.073	1.080	0.1061 ^{b)}	0.1095 ^{b)}	0.05260	0.05320
	E	2.170	2.170	0.5372	0.5377	1.101	1.108	0.1129	0.1136	0.05381	0.05428
	F	2.150	2.145	0.5406	0.5397	1.092	1.092	0.1113	0.1122	0.05266	0.05273
	G	2.098	2.092	0.5334	0.5318	1.071	1.073	0.1124	0.1116	0.05360	0.05340
	H	2.259	2.193	0.5814 ^{c)}	0.6021 ^{c)}	1.068 ^{b)}	1.135 ^{b)}	0.1242	0.1238	0.06200 ^{c)}	0.05980 ^{c)}
	I	2.130	2.126	0.5355	0.5360	1.090	1.095	0.1107	0.1108	0.05324	0.05325
	J	2.055	2.104	0.5373	0.5182	1.077	1.087	0.1129	0.1142	0.05373	0.05401
	K	2.234	2.232	0.5557	0.5460	1.139	1.117	0.1169	0.1167	0.05496	0.05401
	L	2.176	2.159	0.5411	0.5370	1.097	1.097	0.1102	0.1104	0.05222	0.05289
W-Cu (224.700 nm)	A	2.101	2.115	0.5298	0.5346	1.093	1.089	0.1098	0.1101	0.05149	0.05341
	B	2.095	2.135	0.5330	0.5267	1.087	1.081	0.1127	0.1116	0.05264	0.05187
	C	2.130	2.131	0.5379	0.5371	1.098	1.097	0.1093	0.1095	0.05267	0.05269
	D	2.103 ^{b)}	2.194 ^{b)}	0.5381	0.5287	1.092	1.095	0.1060 ^{b)}	0.1093 ^{b)}	0.05270	0.05300
	E	2.161	2.165	0.5327	0.5360	1.095	1.099	0.1111	0.1116	0.05290	0.05311
	F	2.104	2.083	0.5517	0.5518	1.158 ^{c)}	1.155 ^{c)}	0.1095	0.1093	0.05600 ^{c)}	0.05691 ^{c)}
	G	2.085	2.090	0.5303	0.5312	1.066	1.067	0.1119	0.1117	0.05330	0.05300
	H	2.251 ^{c)}	2.206 ^{c)}	0.5747 ^{c)}	0.5890 ^{c)}	1.059 ^{b)}	1.095 ^{b)}	0.1211 ^{c)}	0.1215 ^{c)}	0.06210 ^{b)}	0.05810 ^{b)}
	I	2.145	2.141	0.5354	0.5411	1.098	1.101	0.1116	0.1116	0.05348	0.05353
	J	2.109	2.149	0.5373	0.5182	1.092	1.103	0.1127	0.1138	0.05353	0.05343
	K	2.135	2.147	0.5688 ^{c)}	0.5625 ^{c)}	1.094	1.075	0.1102	0.1095	0.05217	0.05091
	L	2.132	2.124	0.5336	0.5346	1.072	1.088	0.1075	0.1086	0.05161	0.05193

		Table 7 Individual result								Massfraction(%)	
Component	Lab ID ^{a)}	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
W-Cu (324.754 nm)	A	2.097	2.121	0.5220	0.5322	1.106	1.084	0.1111	0.1088	0.05165	0.05289
	B	2.097	2.099	0.5204	0.5261	1.071	1.062	0.1113	0.1118	0.05303	0.05219
	C	2.089	2.108	0.5276	0.5245	1.079	1.080	0.1081	0.1083	0.05178	0.05181
	D	2.073	2.156	0.5288	0.5189	1.076	1.083	0.1063	0.1095	0.05280	0.05330
	E	2.161	2.157	0.5425	0.5444	1.097	1.105	0.1120	0.1119	0.05335	0.05360
	F	2.159	2.157	0.5344	0.5328	1.102	1.105	0.1117	0.1127	0.05340	0.05332
	G	2.095	2.098	0.5341	0.5333	1.069	1.074	0.1125	0.1121	0.05370	0.05350
	H	2.240	2.177	0.5805 ^{c)}	0.5983 ^{c)}	1.057 ^{b)}	1.123 ^{b)}	0.1234 ^{c)}	0.1229 ^{c)}	0.06160 ^{b)}	0.05900 ^{b)}
	I	2.127	2.125	0.5354	0.5353	1.089	1.094	0.1108	0.1108	0.05329	0.05331
	J	2.063	2.122	0.5335	0.5222	1.084	1.095	0.1133	0.1144	0.05392	0.05421
	K	2.246	2.243	0.5516	0.5442	1.137	1.121	0.1127	0.1102	0.05560	0.05461
	L	2.161	2.155	0.5526	0.5566	1.106	1.098	0.1098	0.1101	0.05243	0.05293
W-Zn (213.856 nm)	A	1.054	1.064	2.093	2.118	0.5270	0.5283	0.1047	0.1055	0.05088	0.05268
	B	1.073	1.073	2.151	2.167	0.5284	0.5249	0.1079	0.1070	0.05166	0.05186
	C	1.029	1.034	2.042	2.025	0.5096	0.5111	0.1000	0.1001	0.04983	0.04998
	D	1.069	1.122	2.159	2.123	0.5383	0.5394	0.1035 ^{b)}	0.1066 ^{b)}	0.05340	0.05350
	E	1.078	1.075	2.153	2.155	0.5263	0.5282	0.1058	0.1060	0.05220	0.05247
	F	1.094	1.086	2.210	2.203	0.5306	0.5248	0.1094	0.1092	0.05265	0.05352
	G	1.059	1.065	2.128	2.123	0.5199	0.5208	0.1071	0.1067	0.05260	0.05230
	H	1.150	1.114	2.218	2.243	0.5144 ^{b)}	0.5439 ^{b)}	0.1206 ^{c)}	0.1188 ^{c)}	0.06711 ^{b)}	0.05910 ^{b)}
	I	1.054	1.054	2.097	2.098	0.5164	0.5196	0.1046	0.1047	0.05192	0.05203
	J	1.080	1.097	2.229	2.172	0.5305	0.5355	0.1083	0.1100	0.05412	0.05421
	K	1.032	1.042	2.063	2.044	0.5087	0.5070	0.1057	0.1052	0.05178	0.05082
	L	1.088	1.093	2.199	2.200	0.5416	0.5396	0.1062	0.1062	0.05165	0.05239
W-Zn (206.200 nm)	A	1.058	1.073	2.115	2.140	0.5306	0.5346	0.1059	0.1062	0.05094	0.05288
	B	1.077	1.074	2.155	2.145	0.5244	0.5202	0.1071	0.1065	0.05158	0.05108
	C	1.044	1.045	2.032	2.016	0.5195	0.5218	0.0979	0.0980	0.04960	0.04975
	D	1.065	1.114	2.170	2.130	0.5327	0.5350	0.1040 ^{b)}	0.1067 ^{b)}	0.05310	0.05320
	E	1.096	1.097	2.168	2.177	0.5290	0.5290	0.1054	0.1054	0.05277	0.05275
	F	1.021	1.009	2.089	2.087	0.5595	0.5563	0.1041	0.1039	0.04935	0.05015
	G	1.062	1.071	2.142	2.140	0.5206	0.5211	0.1077	0.1073	0.05260	0.05240
	H	1.185	1.134	2.304	2.254	0.5157 ^{b)}	0.5615 ^{b)}	0.1219 ^{c)}	0.1214 ^{c)}	0.06896 ^{b)}	0.06137 ^{b)}
	I	1.076	1.075	2.146	2.147	0.5251	0.5267	0.1069	0.1069	0.05304	0.05287
	J	1.060	1.082	2.195	2.140	0.5227	0.5275	0.1074	0.1085	0.05353	0.05323
	K	1.018	1.036	2.055	2.040	0.4912 ^{c)}	0.4930 ^{c)}	0.1046	0.1037	0.05088	0.04984
	L	1.072	1.075	2.158	2.156	0.5306	0.5251	0.1045	0.1046	0.05071	0.05149
W-Co (228.616 nm)	A	0.5177	0.5235	1.054	1.067	2.161	2.153	0.1074	0.1075	0.05024	0.05212
	B	0.5223	0.5148	1.063	1.069	2.144	2.146	0.1097	0.1092	0.05185	0.05124
	C	0.5266	0.5281	1.074	1.068	2.134	2.142	0.1055	0.1057	0.05098	0.05092
	D	0.5192	0.5416	1.082	1.063	2.137	2.146	0.1040 ^{b)}	0.1071 ^{b)}	0.05230	0.05250
	E	0.5289	0.5298	1.099	1.104	2.171	2.174	0.1079	0.1077	0.05235	0.05238
	F	0.5326	0.5332	1.117	1.114	2.165 ^{b)}	2.137 ^{b)}	0.1087	0.1086	0.05358	0.05433
	G	0.5186	0.5205	1.067	1.067	2.114	2.115	0.1097	0.1094	0.05220	0.05190
	H	0.6010 ^{c)}	0.5740 ^{c)}	1.213 ^{b)}	1.161 ^{b)}	2.177 ^{b)}	2.298 ^{b)}	0.1229 ^{c)}	0.1234 ^{c)}	0.06350 ^{b)}	0.05925 ^{b)}
	I	0.5303	0.5290	1.086	1.083	2.170	2.177	0.1086	0.1088	0.05212	0.05202
	J	0.5128	0.5242	1.097	1.080	2.180	2.190	0.1104	0.1116	0.05530	0.05430
	K	0.5037	0.5091	1.050	1.037	2.109	2.107	0.1071	0.1065	0.05053	0.04963
	L	0.5308	0.5223	1.080	1.081	2.117	2.123	0.1074	0.1076	0.05182	0.05227

		Table 7 Individual result									
Component	Lab ID ^{a)}	11		12		13		14		Massfraction(%)	
		11	12	13	14	15					
W-MgO (279.553 nm)	A	5.343	5.291	2.179	2.158	1.050	1.019	0.516	0.513	0.052	0.052
	B	5.227	5.283	2.130	2.116	1.001	1.004	0.528	0.525	0.054	0.053
	C	—	—	1.880	1.864	0.975	0.972	—	—	0.047	0.048
	D	5.068	5.209	2.139	2.138	1.022	1.039	0.512	0.503	0.052	0.052
	E	—	—	—	—	1.011	1.002	—	—	0.049	0.049
	F	5.421	5.416	2.239	2.223	1.025	1.041	0.529	0.526	0.051	0.051
	G	5.285	5.381	2.219 ^{b)}	2.158 ^{b)}	1.050	1.072	0.507	0.518	0.052	0.053
	H	5.598	5.403	2.476	2.467	1.156	1.155	0.559 ^{c)}	0.573 ^{c)}	0.069 ^{c)}	0.071 ^{c)}
	I	5.168	5.208	2.148	2.155	1.074	1.075	0.505	0.511	0.054	0.054
	J	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	K	5.422	5.301	2.093	2.086	1.022	0.991	0.512	0.502	0.049	0.048
	L	4.712 ^{c)}	4.713 ^{c)}	1.956	1.950	0.936	0.945	0.518	0.542	0.047	0.048
W-MgO (280.270 nm)	A	5.420	5.392	2.194	2.178	1.050	1.023	0.530	0.524	0.052	0.051
	B	5.205	5.109	2.086	2.078	0.996	1.012	0.524	0.526	0.054	0.053
	C	—	—	1.988	1.974	0.995	0.993	—	—	0.047	0.049
	D	5.399	5.545	2.243	2.230	1.039	1.059	0.509	0.491	0.053	0.053
	E	—	—	2.093	2.082	1.018	1.008	—	—	0.049	0.049
	F	5.610	5.600	2.172	2.158	0.986	1.003	0.520	0.518	0.049	0.049
	G	5.178	5.240	2.147	2.101	1.017	1.036	0.507	0.514	0.051	0.051
	H	5.579	5.431	2.460	2.446	1.142 ^{c)}	1.156 ^{c)}	0.559	0.577	0.069 ^{c)}	0.069 ^{c)}
	I	5.074	5.024	2.069	2.071	1.008	1.011	0.488	0.492	0.051	0.050
	J	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	K	5.525	5.389	2.127	2.110	0.986	0.955	0.509	0.499	0.047	0.046
	L	4.711	4.694	1.942	1.921	0.942	0.927	0.483	0.498	0.046	0.046
W-Ca (393.366 nm)	A	0.2547	0.2535	1.792	1.759	1.054	1.030	0.05546	0.05516	0.05194	0.05137
	B	0.2725	0.2658	1.781	1.811	1.065	1.063	0.06827 ^{c)}	0.06720 ^{c)}	0.06504 ^{b)}	0.06141 ^{b)}
	C	0.2401	0.2413	1.748	1.744	1.030	1.030	0.05126	0.05130	0.04952	0.04993
	D	0.2483	0.2584	1.742	1.736	1.023	1.040	0.05470	0.05350	0.05120	0.05220
	E	0.2475	0.2491	—	—	—	—	—	—	—	—
	F	0.2297	0.2260	1.717	1.708	0.989	0.996	0.05060	0.05026	0.04864	0.04797
	G	0.2451	0.2484	1.768	1.699	1.015	1.030	0.05300	0.05380	0.05020	0.04950
	H	0.3115 ^{c)}	0.3018 ^{c)}	2.034 ^{c)}	2.086 ^{c)}	1.180 ^{c)}	1.192 ^{c)}	0.07875 ^{c)}	0.07536 ^{c)}	0.07368 ^{c)}	0.07079 ^{c)}
	I	0.2333	0.2377	1.700	1.704	1.007	1.021	0.05385	0.05406	0.05242	0.05208
	J	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	K	0.2182 ^{b)}	0.2398 ^{b)}	1.764	1.743	1.091 ^{b)}	1.015 ^{b)}	0.05243	0.05142	0.05126	0.05029
	L	0.2531	0.2529	1.703	1.703	1.003	0.990	0.06240	0.06031	0.05252	0.05166
W-Ca (317.933 nm)	A	0.2466	0.2438	1.769	1.754	1.024	1.001	0.05373	0.05312	0.05037	0.04988
	B	0.2734	0.2664	1.764	1.778	1.046	1.048	0.06662	0.06580	0.06353	0.06026
	C	0.2450	0.2464	—	—	—	—	—	—	—	—
	D	0.2376	0.2464	1.772	1.765	1.026	1.045	0.05510	0.05390	0.05140	0.05240
	E	0.2446	0.2454	1.818	1.812	1.064	1.064	0.05306	0.05286	0.05120	0.05117
	F	0.2363	0.2334	1.760	1.744	1.027	1.035	0.05272	0.05207	0.04983	0.04938
	G	0.2445	0.2488	1.784	1.744	1.028	1.045	0.05290	0.05350	0.05020	0.05100
	H	0.3110 ^{c)}	0.2981 ^{c)}	2.033 ^{c)}	2.082 ^{c)}	1.181 ^{c)}	1.192 ^{c)}	0.07867 ^{b)}	0.07531 ^{b)}	0.07387	0.07093
	I	0.2309	0.2343	1.702	1.706	1.001	1.017	0.05348	0.05359	0.05224	0.05181
	J	0.2567	0.2619	1.765	1.748	1.055	1.037	0.06714 ^{c)}	0.06647 ^{c)}	0.06489	0.06412
	K	0.2158 ^{b)}	0.2416 ^{b)}	1.771	1.762	1.056	1.002	0.05225	0.05064	0.05106	0.04975
	L	0.2439	0.2413	1.695	1.681	0.981	0.977	0.05972	0.05953	0.05129	0.05187

		Table 7 Individual result									
		Massfraction(%)									
Component	Lab ID ^{a)}	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
W-Mo (202.030 nm)	A	1.035	1.041	0.4965	0.4962	1.933	1.896	0.04802	0.04740	0.05470	0.05376
	B	1.028	1.020	0.4919	0.4959	1.972	1.975	0.04752	0.04765	0.05437	0.05470
	C	1.034	1.037	0.5027	0.5041	1.964	1.958	0.04753	0.04737	0.05486	0.05506
	D	0.992	1.025	0.4860	0.4930	1.914	1.943	0.04700	0.04500	0.05200 ^{b)}	0.05400 ^{b)}
	E	1.023	1.016	0.4941	0.4932	1.948	1.950	0.04602	0.04574	0.05370	0.05348
	F	1.068	1.065	0.5041	0.5010	2.065	2.050	0.04903	0.04909	0.05540	0.05524
	G	1.032	1.041	0.5084	0.4949	1.971	2.002	0.04690	0.04750	0.05520	0.05480
	H	1.040	1.097	0.6113 ^{c)}	0.5933 ^{c)}	2.110 ^{b)}	2.219 ^{b)}	0.05604 ^{c)}	0.05348 ^{c)}	0.06285 ^{c)}	0.06190 ^{c)}
	I	1.036	1.042	0.5062	0.5129	1.980	1.995	0.04771	0.04775	0.05508	0.05503
	J	0.9859	0.9902	0.4777	0.4736	1.903	1.891	0.04781	0.04714	0.05500	0.05459
	K	1.047	1.015	0.5151	0.5173	1.987	1.942	0.04545	0.04419	0.05256	0.05276
	L	1.061	1.067	0.5161	0.4972	2.008	1.968	0.04691	0.04771	0.05351	0.05383
	W-Mo (277.540 nm)	A	1.038	1.026	0.4997	0.4960	1.943	1.878	0.04783	0.04724	0.05410
B		1.041	1.026	0.5004	0.4989	1.969	1.975	0.04792	0.04736	0.05382	0.05510
C		1.039	1.043	0.5046	0.5051	1.974	1.977	0.04744	0.04741	0.05450	0.05506
D		0.9830	1.019	0.4830	0.4890	1.900	1.922	0.04700 ^{b)}	0.04500 ^{b)}	0.05200	0.05300
E		1.048	1.043	0.5041	0.5027	1.996	1.999	0.04718	0.04705	0.05459	0.05460
F		1.031	1.034	0.4970	0.5032	1.963	1.953	0.04758	0.04740	0.05353	0.05341
G		1.050	1.064	0.5226	0.5086	1.948	1.976	0.04760	0.04810	0.05200	0.05350
H		1.051	1.097	0.6006 ^{c)}	0.5809 ^{c)}	2.104 ^{c)}	2.206 ^{c)}	0.05621 ^{c)}	0.05415 ^{c)}	0.06242 ^{c)}	0.06209 ^{c)}
I		1.036	1.046	0.5062	0.5120	1.977	1.988	0.04790	0.04783	0.05506	0.05484
J		1.005	1.006	0.4817	0.4776	1.873	1.860	0.05016	0.04931	0.05500	0.05459
K		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
L		1.070	1.069	0.5203	0.5154	1.989	1.958	0.04755	0.04784	0.05340	0.05326

4) 併行精度及び室間再現精度

外れ値を除外した試験成績により算出^{5, 6)}した平均値, 併行標準偏差 (s_f) 及び併行相対標準偏差 (RSD_f), 並びに室間再現標準偏差 (s_R) 及び室間再現相対標準偏差 (RSD_R) を Table 8 に示した.

いずれの併行相対標準偏差 (RSD_f) 及び室間再現相対標準偏差 (RSD_R) も肥料等試験法⁷⁾で妥当性確認の手順に示されている各濃度レベルにおける精度の目安の許容範囲内であることから, これらの試験法の精度は肥料等試験法の性能規準に適合していることを確認した.

Table 8 Statistical analysis of Collaborative results

Component	No. of sample	Labs $p(q)^a$	Mean ^{b)}	s_r^d	RSD_r^e	$CRSD_r^f$	s_R^g	RSD_R^h	$CRSD_R^i$
			(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%)	(%)	(%) ^{c)}	(%)	(%)
W-P ₂ O ₅	1	10(1)	9.45	0.16	1.7	2	0.29	3.0	4
	2	10(1)	2.02	0.02	1.2	2	0.04	2.0	4
	3	10(1)	5.07	0.06	1.1	2	0.09	1.9	4
	4	9(2)	1.04	0.01	0.8	2	0.04	3.5	4
	5	10(1)	0.519	0.003	0.6	3	0.013	2.5	6
W-K ₂ O (766.491 nm)	1	11	2.20	0.03	1.3	2	0.08	3.8	4
	2	9(2)	10.2	0.1	1.0	1.5	0.3	3.0	3
	3	10(1)	5.03	0.07	1.4	2	0.35	7.0	4
	4	10(1)	1.04	0.01	1.2	2	0.04	3.7	4
	5	11	0.505	0.006	1.2	3	0.041	8.1	6
W-K ₂ O (769.896 nm)	1	8(2)	2.18	0.03	1.2	2	0.13	6.1	4
	2	10	10.4	0.2	1.7	1.5	0.6	5.5	3
	3	9(1)	5.13	0.06	1.2	2	0.33	6.5	4
	4	9(1)	1.07	0.01	1.4	2	0.07	6.9	4
	5	10	0.514	0.005	1.0	3	0.045	8.8	6
W-MnO (257.610 nm)	1	10(2)	0.518	0.004	0.8	3	0.013	2.5	6
	2	10(2)	1.06	0.01	0.8	2	0.02	2.3	4
	3	10(1)	2.11	0.02	0.9	2	0.08	3.8	4
	4	10(2)	0.0518	0.0006	1.2	4	0.0027	5.2	8
	5	11(1)	0.0108	0.0001	1.0	4	0.0002	2.3	8
W-MnO (260.569 nm)	1	11(1)	0.518	0.004	0.8	3	0.015	2.9	6
	2	10(2)	1.06	0.01	0.9	2	0.02	2.2	4
	3	11(1)	2.13	0.03	1.2	2	0.08	3.8	4
	4	10(2)	0.0512	0.0006	1.2	4	0.0014	2.6	8
	5	11(1)	0.0108	0.0001	0.7	4	0.0003	2.5	8
W-B ₂ O ₃ (249.773 nm)	1	11(1)	0.515	0.004	0.8	3	0.008	1.5	6
	2	12	1.03	0.02	1.7	2	0.02	2.2	4
	3	11(1)	2.06	0.02	0.9	2	0.03	1.6	4
	4	10(2)	0.0515	0.0008	1.6	4	0.0010	2.0	8
	5	12	0.0121	0.0004	3.5	4	0.0007	6.1	8
W-B ₂ O ₃ (249.678 nm)	1	11(1)	0.515	0.005	0.9	3	0.007	1.3	6
	2	11(1)	1.03	0.02	1.7	2	0.01	1.4	4
	3	12	2.07	0.05	2.2	2	0.07	3.2	4
	4	10(2)	0.0513	0.0008	1.5	4	0.0011	2.1	8
	5	11(1)	0.0118	0.0003	2.7	4	0.0006	4.9	8

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

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

c) Mass fraction

d) Repeatability standard deviation

e) Repeatability relative standard deviation

f) Criteria of precision for Repeatability relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizers 2019

g) Reproducibility standard deviation

h) Reproducibility relative standard deviation

i) Criteria of precision for Reproducibility relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizers 2019

Table 8 Statistical analysis of Collaborative results

Component	No. of sample	Labs $p(q)^a$	Mean ^{b)} (%) ⁱ⁾	s_r^c (%) ⁱ⁾	RSD_r^d (%)	$CRSD_r^e$ (%)	s_R^f (%) ⁱ⁾	RSD_R^g (%)	$CRSD_R^h$ (%)
W-Fe (259.940 nm)	6	11(1)	2.09	0.03	1.2	2	0.03	1.6	4
	7	11(1)	0.511	0.004	0.8	3	0.008	1.5	6
	8	11(1)	1.05	0.01	0.7	2	0.01	1.3	4
	9	11(1)	0.111	0.001	0.8	3	0.002	2.2	6
	10	11(1)	0.0530	0.0005	1.0	4	0.0009	1.6	8
W-Fe (238.204 nm)	6	11(1)	2.08	0.02	1.2	2	0.03	1.5	4
	7	11(1)	0.509	0.005	1.0	3	0.012	2.3	6
	8	11(1)	1.05	0.01	0.7	2	0.02	1.9	4
	9	10(2)	0.110	0.001	0.7	3	0.002	1.7	6
	10	11(1)	0.0528	0.0006	1.1	4	0.0010	1.8	8
W-Cu (327.396 nm)	6	12	2.14	0.03	1.2	2	0.06	2.6	4
	7	11(1)	0.533	0.006	1.1	3	0.010	1.8	6
	8	11(1)	1.09	0.01	0.6	2	0.02	1.6	4
	9	11(1)	0.113	0.0005	0.4	3	0.0046	4.1	6
	10	11(1)	0.0530	0.0005	1.0	4	0.0010	1.9	8
W-Cu (224.700 nm)	6	10(2)	2.12	0.01	0.7	2	0.03	1.2	4
	7	10(2)	0.535	0.005	1.0	3	0.008	1.4	6
	8	10(2)	1.09	0.01	0.6	2	0.01	1.0	4
	9	10(2)	0.111	0.0005	0.4	3	0.0016	1.5	6
	10	10(2)	0.0527	0.0006	1.1	4	0.0008	1.5	8
W-Cu (324.754 nm)	6	12	2.14	0.03	1.2	2	0.05	2.4	4
	7	11(1)	0.534	0.005	0.8	3	0.011	2.0	6
	8	11(1)	1.09	0.01	0.7	2	0.02	1.7	4
	9	11(1)	0.111	0.001	1.0	3	0.002	1.8	6
	10	11(1)	0.0532	0.0004	0.8	4	0.0009	1.8	8
W-Zn (213.856 nm)	6	12	1.07	0.01	1.3	2	0.03	2.8	4
	7	12	2.14	0.02	0.8	2	0.06	2.9	4
	8	11(1)	0.525	0.002	0.4	3	0.011	2.0	6
	9	10(2)	0.106	0.0005	0.5	3	0.0027	2.5	6
	10	11(1)	0.0522	0.0005	1.0	4	0.0012	2.3	8
W-Zn (206.200 nm)	6	12	1.07	0.02	1.5	2	0.04	3.6	4
	7	12	2.14	0.02	0.9	2	0.07	3.1	4
	8	10(2)	0.530	0.002	0.4	3	0.011	2.1	6
	9	10(2)	0.105	0.0004	0.3	3	0.0029	2.8	6
	10	11(1)	0.0517	0.0005	1.1	4	0.0014	2.7	8
W-Co (228.616 nm)	6	11(1)	0.524	0.006	1.2	3	0.009	1.7	6
	7	11(1)	1.08	0.01	0.7	2	0.02	1.9	4
	8	10(2)	2.15	0.005	0.2	2	0.025	1.2	4
	9	10(2)	0.108	0.0003	0.3	3	0.0016	1.4	6
	10	11(1)	0.0521	0.0005	1.1	4	0.0014	2.6	8

Table 8 Staistical analysis of Collaborative results

Component	No. of sample	Labs $p(q)^a$	Mean ^{b)}	$s_r^{c)}$	$RSD_r^{d)}$	$CRSD_r^{e)}$	$s_R^f)$	$RSD_R^{g)}$	$CRSD_R^{h)}$
			(%) ⁱ⁾	(%) ⁱ⁾	(%)	(%)	(%) ⁱ⁾	(%)	(%)
W-MgO (279.553 nm)	11	8(1)	5.31	0.07	1.4	2	0.13	2.4	4
	12	9(1)	2.13	0.01	0.4	2	0.17	7.9	4
	13	11	1.03	0.01	1.2	2	0.06	5.5	4
	14	8(1)	0.517	0.008	1.5	3	0.011	2.2	6
	15	10(1)	0.0508	0.0005	1.0	4	0.0025	4.9	8
W-MgO (280.270 nm)	11	9	5.28	0.07	1.2	2	0.29	5.5	4
	12	11	2.13	0.01	0.6	2	0.14	6.5	4
	13	10(1)	1.00	0.01	1.3	2	0.03	3.4	4
	14	9	0.515	0.008	1.5	3	0.025	4.8	6
	15	10(1)	0.0498	0.0006	1.3	4	0.0026	5.2	8
W-Ca (393.366 nm)	11	9(2)	0.248	0.003	1.3	3	0.012	4.9	6
	12	9(1)	1.74	0.02	1.2	2	0.04	2.0	4
	13	8(2)	1.02	0.01	0.9	2	0.02	2.4	4
	14	8(2)	0.0540	0.0007	1.3	4	0.0034	6.4	8
	15	8(2)	0.0508	0.0005	1.0	4	0.0014	2.8	8
W-Ca (317.933 nm)	11	10(2)	0.246	0.003	1.3	3	0.011	4.5	6
	12	10(1)	1.75	0.01	0.7	2	0.04	2.1	4
	13	10(1)	1.03	0.02	1.5	2	0.03	2.5	4
	14	9(2)	0.0553	0.0006	1.0	4	0.0047	8.6	8
	15	11	0.0551	0.0010	1.9	4	0.0076	13.9	8
W-Mo (202.030 nm)	11	12	1.03	0.02	1.5	2	0.03	2.5	4
	12	11(1)	0.499	0.006	1.1	3	0.01	2.3	6
	13	11(1)	1.96	0.02	0.9	2	0.05	2.3	4
	14	11(1)	0.0471	0.0006	1.2	4	0.001	2.6	8
	15	10(2)	0.0544	0.0003	0.5	4	0.0009	1.6	8
W-Mo (277.540 nm)	11	11	1.04	0.01	1.3	2	0.02	2.4	4
	12	10(1)	0.501	0.004	0.8	3	0.012	2.4	6
	13	10(1)	1.95	0.02	1.0	2	0.04	2.2	4
	14	9(2)	0.0478	0.0003	0.7	4	0.0008	1.6	8
	15	10(1)	0.0540	0.0005	1.0	4	0.0010	1.8	8

4. まとめ

ICP-OES法による液状肥料中の有効成分測定法について、12試験室で15種類(30点)の試料を用いて共同試験を実施し、併行精度及び試験室間の再現精度を調査した。また、P, Co以外の元素については複数波長により共同試験を実施するため、検量線の直線性及び波長間での真度の比較を行った。

その結果、検量線の直線性は良好であり、各波長で得られた測定値は波長間で同等の真度を有していると考えられた。また、室間再現相対標準偏差(RSD_R)は肥料等試験法の妥当性確認の手順に示されている基準内であったことから、肥料等試験法における性能規準のType B(SLV及びHCVによる評価)に適合していることを確認した。

謝 辞

共同試験にご協力いただきました一般社団法人岐阜県公衆衛生検査センター、一般社団法人新潟県

環境分析センター, 一般社団法人新潟県環境衛生中央研究所, 株式会社島津製作所, 株式会社那須環境技術センター, 株式会社北陸環境科学研究所, 公益財団法人日本食品衛生協会, 公益財団法人日本肥糧検定協会, サーマフィッシャーサイエンティフィック株式会社, 内藤環境管理株式会社及び平成理研株式会社環境科学センターの各位に謝意を表します。

文 献

- 1) 青山恵介:ICP 発光分光分析(ICP-OES)法による液状肥料中の水溶性主成分の測定, 肥料研究報告, 8, 1~8, (2015)
- 2) 青山恵介:ICP 発光分光分析(ICP-OES)法による液状肥料中の効果発現促進材の測定, 肥料研究報告, 9, 1~8, (2016)
- 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(2019)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho_2019.pdf>
- 4) Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78**(1), 145~196(2006)
- 5) Horwitz, W., : Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67**(2), 331~343(1995)
- 6) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guidelines for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL (2005)

**Performance Evaluation of Determination Method for effective ingredients by ICP-OES
in liquid fertilizer:
Harmonized Collaborative Validation**

YAMANISHI Masayuki¹, KATOU Madoka¹ and SHIRAI Yuji¹

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

It had been verified performance of single laboratory that determination of effective ingredients by ICP-OES in liquid fertilizer described in Testing Methods for Fertilizers. However, these methods were not evaluated by harmonized collaborative validation. Therefore, we conducted a collaborative analysis by means of international harmonized protocol to evaluate for determination of effective ingredients by ICP-OES in liquid fertilizers. Fifteen samples were sent to 12 collaborators. These samples were analyzed as blind duplicated. After identification of outliers with Cochran test and Grubbs test, the mean values and the reproducibility relative standard deviation (RSD_R) of determination of W-P₂O₅, W-K₂O, W-MgO, W-MnO, W-B₂O₃, W-Fe, W-Cu, W-Zn, W-Co, W-Ca, W-Mo were reported 0.52 % - 9.45 %, 0.50 % - 10.41 %, 0.050 % - 5.314 %, 0.01084 % - 2.128 %, 0.01182 % - 2.068 %, 0.05282 % - 2.085 %, 0.05267 % - 2.139 %, 0.05172 % - 2.142 %, 0.05213 % - 2.146 %, 0.05079 % - 1.755 % and 0.04711 % - 1.964 %, as a mass fraction and 1.9 % - 3.5 %, 3.0 % - 8.8 %, 2.2 % - 7.9 %, 2.2 % - 5.2 %, 1.3 % - 6.1 %, 1.3 % - 2.3 %, 1.0 % - 4.1 %, 2.0 % - 3.6 %, 1.2 % - 2.6 %, 2.0 % - 13.9 %, 1.6 % - 2.6 %, respectively. These results indicated that each method has acceptable precision for determination of effective ingredients by ICP-OES in liquid fertilizer at these concentration ranges. In conclusion, those results demonstrated these methods were validated for the determination of effective ingredients in liquid fertilizer by harmonized collaborative validation.

Key words fertilizer, liquid, ICP-OES, harmonized collaborative validation

(Research Report of Fertilizer, **13**, 123-145, 2020)

10 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)

—2018年冬作・2019年夏作—

松尾信吾¹, 浅尾直紀², 村山和晃², 青山恵介³, 小塚健志³, 阿部文浩⁴

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.一方,汚泥肥料の施用により土壌に負荷された重金属が蓄積し,更に長期に施用すると土壌の保持力を超えて農作物へ移行し,人畜に有害な農作物が生産されることが懸念されている.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,「第2章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,「連用試験で用いた土壌で,通常に比べカドミウムの蓄積が進んでいる場合には,この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.」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,汚泥肥料の連用試験を実施し,カドミウムの土壌への蓄積及び作物体の吸収量を確認する.

2009年夏作から2018年夏作にかけ,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,年間,夏作と冬作の二毛作を基本として連用試験を行ってきた.農作物については,試験を開始した2年目(2010年)の夏にホウレンソウ,同年冬にチンゲンサイ,3年目(2011年)の夏にカブを作付けした以外は,夏作にニンジン,冬作にホウレンソウを基本として栽培を行ってきた.また,これまでの結果は,肥料研究報告第4号³⁾~12号⁴⁾に収載されているとおり,現在まで土壌中の全カドミウム濃度は上昇傾向を示しているが,作物体のカドミウム濃度は上昇傾向を示していないと報告している.このことから,汚泥肥料中のカドミウムは主に0.1 mol/L 塩酸可溶の形態(以下,「塩酸可溶カドミウム」)で存在しているが,土壌に施肥した後は不溶化されることにより,作物体が吸収しにくい状態で存在しているとの仮説が立てられた.これを受け,肥料研究報告第12号では,カドミウムの不溶化の限界(以下,「臨界点」)を調査するための試験を行い,その結果が報告されている.

2018年冬作及び2019年夏作についても引き続き圃場での汚泥肥料の連用試験を行い,また,実験室レベルで臨界点の調査を行ったので,その概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 試験圃場及び供試土壌

本試験は,独立行政法人農林水産消費安全技術センター岩槻圃場(埼玉県さいたま市)にて実施した.

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部(現)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 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

⁴ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部(現)名古屋センター

供試土壌の種類は黒ボク土，土性は軽しよく土である。また，供試土壌は，汚泥肥料の施用履歴がある土壌（汚泥肥料施用区）と，施用履歴がない土壌（標準区）とした。供試土壌のうち施用履歴がある土壌は 2004 年及び 2006 年に汚泥肥料（し尿汚泥肥料及び下水汚泥肥料）を施用しており，この時の汚泥肥料由来のカドミウム負荷量は，試験区（4 m²）当たり約 100 mg であった。

2) 試験区の構成

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

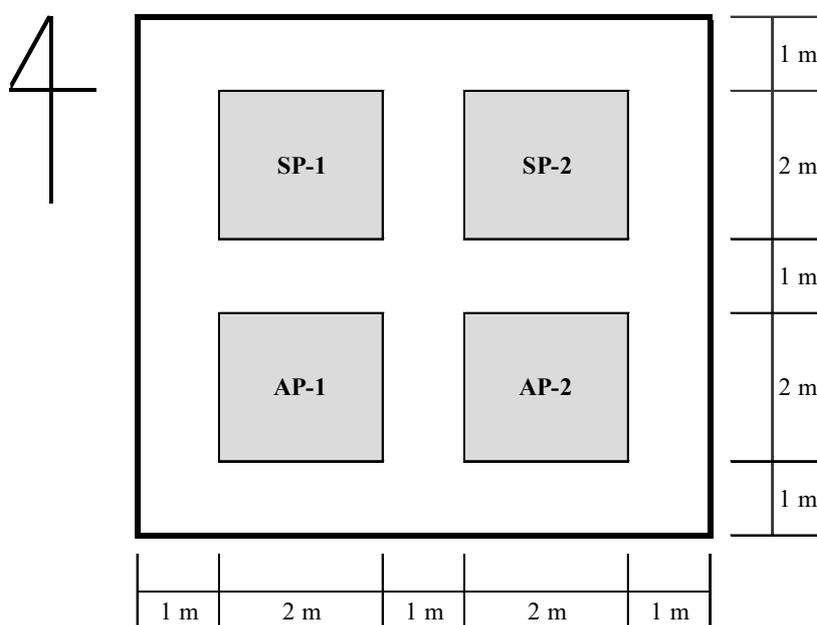


Figure 1 Plot plant of the test field

(AP: Sludge-fertilizer-application plot, SP: Standard plot)

3) 供試肥料等

本試験に用いた汚泥肥料は，市場に流通している市販肥料であり，一般家庭から排出されるし尿汚泥及び浄化槽汚泥を脱水し，高分子凝集剤（カチオン系）を加え乾燥させた黒色，粒径約 3 mm のし尿汚泥肥料である。また，補正肥料には，JIS 規格に規定されている試薬特級の尿素，りん酸二水素アンモニウム及び塩化カリウムを使用した。し尿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。ただし，し尿汚泥肥料中の塩酸可溶カドミウムは肥料等試験法に定めがないため，粉碎した試料 1 g を 0.1 mol/L 塩酸 50 mL で 60 分間振とう抽出し，その液の一定量を 105 °C で加熱し，放冷後，適宜希釈（塩酸 1+23）したものを原子吸光分析装置（Z-2310: HITACHI, 波長 228.8 nm）により測定した⁶⁾。また，前回（2012 年夏作から 2018 年夏作）まで使用していたし尿汚泥肥料の在庫がなくなったことから，新たにし尿汚泥肥料を入手し，今回の試験から施用した。なお，新しく入手したし尿汚泥肥料の成分分析結果を Table 1 に，補正肥料の分量を Table 2 に示す。

Table 1 Properties of sludge fertilizer

Components	Unit	Content	Components	Unit	Content
Total nitrogen	% ^{a)}	5.8	Total copper	mg/kg	329
Total phosphorus (P ₂ O ₅)	%	4.7	Total Zinc	mg/kg	1038
Total potassium (K ₂ O)	%	0.4	Carbon to nitrogen ratio	-	6.3
Total calcium (CaO)	%	1.4	Total cadmium	mg/kg	2.7 ^{b)}
Organic carbon	%	36.0	Acid-solubility-cadmium ^{c)}	mg/kg	1.8
Moisture	%	11.2			

a) Mass fraction

b) 2.84 mg/kg in the dry matter

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

Table 2 Properties of reagent

Components	Unit	Urea	Ammonium dihydrogen phosphate	Potassium chloride
Total nitrogen	% ^{a)}	46.1	12.0	—
Total phosphorus ^{b)}	%	—	61.0	—
Total potassium ^{c)}	%	—	—	63.1

a) Mass fraction

b) Content as P₂O₅c) Content as K₂O

4) 施肥設計及び施肥履歴

し尿汚泥肥料及び補正肥料の施用量は、埼玉県の主要農作物施肥基準⁷⁾を参考として、1 試験区あたりに必要となる窒素、りん酸、加里の各肥料成分量を算出することで設計した。ただし、し尿汚泥肥料の施用量については、農林水産省の実施したアンケート調査によると1 作あたり 500 kg/10 a 程度が最も一般的との回答であったこと⁸⁾。また、いくつかの自治体によると、汚泥肥料中の重金属が農地へ蓄積するのを抑制するために、汚泥肥料の施肥量の上限は 500 kg/10 a~1000 kg/10 a 程度が目安として示されていること^{9)~11)}。さらに、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 が低下することが知られていること¹²⁾等の知見を考慮し、1 試験区 (4 m²) あたりのし尿汚泥肥料の施肥量は、500 kg/10 a (1000 m²) の 250 分の 1 量となる 2 kg とした。

汚泥肥料施用区の窒素の施用量を設計するため、Table 1 のし尿汚泥肥料について無機化試験を実施し、窒素効率を求めた。すなわち、黒ボク土 (乾土 50 g 相当) とし尿汚泥肥料 (窒素 25 mg 相当) を混合し、30 °C のインキュベーターで、7, 14, 21, 28, 35, 42, 70 及び 98 日間培養後、蒸留法にて無機態窒素を測定し、無機化率を算出した。その結果、培養期間 42 日以降からほぼ一定となり、無機化率は 33 % となった。前回までのし尿汚泥肥料は無機化率が 30 % のところ、窒素効率を冬作 20 %、夏作 50 % として施肥設計を行っており、今回のし尿汚泥肥料についても無機化率がほぼ同等であったことから、窒素効率も同等と見積もり、その際の窒素の不足分を補正肥料で補った。一方、汚泥肥料施用区のりん酸の施用量については、し尿汚泥肥料中のりん酸量で作物の栽培に必要な主要農作物施肥基準を満たしていた。前作 (2018 年夏作後) の跡地土壌を分析したところ、汚泥肥料施用区の有効態りん酸が 14.5 mg/100 g 乾土であり、地力増進基本指針¹³⁾における有効態りん酸改善目標値 (10 mg/100 g 乾土) を満たしていたことから、補正肥料によるりん酸の追肥は行わなかった。また、加里の施用量については、主要農作物施肥基準と比較して、し尿汚泥肥料の加里量の不足を補正肥料で補った。

標準区については、補正肥料のみを用いて汚泥肥料施用区と同等の窒素、りん酸、加里量となるよう調整した。また、標準区の前作跡地土壌 (2018 年夏作後) の有効態りん酸は 17.0 mg/100 g 乾土であり、地力増進基本

指針の改善目標を満たしていたことから，汚泥肥料施用区のりん酸と同量までとして，追加の補正は行わなかった。

なお，2018年冬作ホウレンソウの施肥設計を Table 3-1, 2019年夏作ニンジン施肥設計を Table 3-2 に，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 2018)

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	2000	115	95	9	5.7	500	28.8	23.7	2.2	1.4
Urea	123	57	—	—	—	31	14.3	—	—	—
Potassium chloride	100	—	—	63	—	25	0.0	0.0	15.8	—
Total		172	95	72	5.7		43.0	23.7	18.0	1.4
<Standard plot (SP)>										
Urea	133	61	—	—	—	33	15.3	—	—	—
Ammonium dihydrogen phosphate	155	19	95	—	—	39	4.7	23.7	—	—
Potassium chloride	114	—	—	72	—	29	—	—	18.0	—
Total		80	95	72	—		20.0	23.7	18.0	—

Table 3-2 The fertilization amount (carrot in summer 2019)

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	2000	115	95	9	5.7	500	28.8	23.7	2.2	1.4
Urea	40	18	—	—	—	10	4.6	—	—	—
Potassium chloride	88	—	—	55	—	22	—	—	13.8	—
Total		134	95	64	5.7		33.4	23.7	16.0	1.4
<Standard plot (SP)>										
Urea	124	57	—	—	—	31	14.3	—	—	—
Ammonium dihydrogen phosphate	155	19	95	—	—	39	4.7	23.7	—	—
Potassium chloride	101	—	—	64	—	25	—	—	16.0	—
Total		76	95	64	—		19.0	23.7	16.0	—

Table 4 The fertilizer application log of the test plots

Year	Season	Crop	Types of fertilizer	<Sludge-fertilizer-application plot (AP)>				<Standard plot (SP)>				
				Amounts (kg/10 a)	Components (kg/10 a)				Amounts (kg/10 a)	Components (kg/10 a)		
				N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Cd		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Cd
2009	Summer	Carrot	Sludge fertilizer	332	11	17	1	1.2	—	—	—	—
			Ammonium sulfate	52	11	—	—	—	104	22	—	—
			Potassium dihydrogen phosphate	3	—	2	1	—	36	—	19	12
			Potassium chloride	28	—	—	18	—	12	—	—	8
			Total		22	19	20	1.2		22	19	20
2009	Winter	Spinach	Sludge fertilizer	302	10	16	1	1.1	—	—	—	—
			Ammonium sulfate	47	10	—	—	—	95	20	—	—
			Potassium dihydrogen phosphate	—	—	—	—	—	30	—	16	10
			Potassium chloride	27	—	—	17	—	12	—	—	8
			Total		20	16	18	1.1		20	16	18
2010	Summer	Spinach	Sludge fertilizer	227	8	12	1	0.8	—	—	—	—
			Ammonium sulfate	36	8	—	—	—	71	15	—	—
			Potassium dihydrogen phosphate	—	—	—	—	—	23	—	12	8
			Potassium chloride	15	—	—	9	—	3	—	—	2
			Total		15	12	10	0.8		15	12	10
2010	Winter	Qing	Sludge fertilizer	181	6	9	1	0.7	—	—	—	—
			Ammonium sulfate	28	6	—	—	—	57	12	—	—
			Potassium dihydrogen phosphate	5	—	3	2	—	23	—	12	8
			Potassium chloride	15	—	—	10	—	6	—	—	4
			Total		12	12	12	0.7		12	12	12
2011	Summer	Turnip	Sludge fertilizer	227	8	12	1	0.8	—	—	—	—
			Ammonium sulfate	33	7	—	—	—	57	12	—	—
			Potassium dihydrogen phosphate	6	1	3	—	—	24	3	15	—
			Potassium chloride	22	—	—	14	—	24	—	—	15
			Magnesia lime (pH adjustment)	—	—	—	—	—	35	—	—	—
			Total		15	15	15	0.8		15	15	15
2011	Winter	Spinach	Sludge fertilizer	483	16	25	2	1.8	—	—	—	—
			Urea	22	10	—	—	—	43	20	—	—
			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	1.8		20	26	18
2012	Summer	Carrot	Sludge fertilizer	500	17	26	2	1.8	—	—	—	—
			Ammonium sulfate	65	14	—	—	—	80	17	—	—
			Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	42	5	26	—
			Potassium chloride	29	—	—	18	—	32	—	—	20
			Fused magnesium phosphate	50	—	10	—	—	50	—	10	—
			Total		30	36	20	1.8		22	36	20
2012	Winter	Spinach	Sludge fertilizer	500	17	26	2	1.8	—	—	—	—
			Ammonium sulfate	71	15	—	—	—	71	15	—	—
			Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	42	5	26	—
			Potassium chloride	26	—	—	16	—	29	—	—	18
			Fused magnesium phosphate	50	—	10	—	—	50	—	10	—
			Total		32	36	18	1.8		20	36	18
2013	Summer	Carrot	Sludge fertilizer	500	17	26	2	1.8	—	—	—	—
			Ammonium sulfate	81	17	—	—	—	80	17	—	—
			Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	42	5	26	—
			Potassium chloride	29	—	—	18	—	32	—	—	20
			Fused magnesium phosphate	50	—	10	—	—	50	—	10	—
			Total		34	36	20	1.8		22	36	20
2013	Winter	Spinach	Sludge fertilizer	500	17	26	2	1.8	—	—	—	—
			Ammonium sulfate	87	18	—	—	—	71	15	—	—
			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	1.8		20	51	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
2014	Summer	Sludge fertilizer	500	17	26	2	1.8	—	—	—	—	—
		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	1.8		19	33	16	—
2014	Winter	Sludge fertilizer	500	17	26	2	1.8	—	—	—	—	—
		Urea	25	11	—	—	—	34	16	—	—	—
	Spinach	Ammonium dihydrogenphosphate	71	9	43	—	—	36	4	22	—	—
		Potassium chloride	26	—	—	16	—	29	—	—	18	—
		Total		37	70	18	1.8		20	22	18	—
2015	Summer	Sludge fertilizer	500	17	26	2	1.8	—	—	—	—	—
		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	1.8		19	26	16	—
2015	Winter	Sludge fertilizer	500	17	26	2	1.8	—	—	—	—	—
		Urea	21	10	—	—	—	15	7	—	—	—
	Spinach	Ammonium dihydrogenphosphate	72	9	44	—	—	109	13	67	—	—
		Potassium chloride	26	—	—	16	—	29	—	—	18	—
		Total		35	70	18	1.8		20	67	18	—
2016	Summer	Sludge fertilizer	500	17	26	2	1.8	—	—	—	—	—
		Urea	—	—	—	—	—	30	14	—	—	—
	Carrot	Ammonium dihydrogenphosphate	89	11	54	—	—	42	5	26	—	—
		Potassium chloride	23	—	—	14	—	25	—	—	16	—
		Total		27	80	16	1.8		19	26	16	—
2016	Winter	Sludge fertilizer	500	17	26	2	1.8	—	—	—	—	—
		Urea	36	17	—	—	—	32	15	—	—	—
	Spinach	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	43	5	26	—	—
		Potassium chloride	26	—	—	16	—	29	—	—	18	—
		Total		33	26	18	1.8		20	26	18	—
2017	Summer	Sludge fertilizer	500	17	26	2	1.8	—	—	—	—	—
		Urea	23	11	—	—	—	30	14	—	—	—
	Carrot	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	43	5	26	—	—
		Potassium chloride	23	—	—	14	—	25	—	—	16	—
		Total		27	26	16	1.8		19	26	16	—
2017	Winter	Sludge fertilizer	500	17	26	2	1.8	—	—	—	—	—
		Urea	36	17	—	—	—	32	15	—	—	—
	Spinach	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	43	5	26	—	—
		Potassium chloride	26	—	—	16	—	29	—	—	18	—
		Total		34	26	18	1.8		20	26	18	—
2018	Summer	Sludge fertilizer	500	17	26	2	1.8	—	—	—	—	—
		Urea	23	11	—	—	—	30	14	—	—	—
	Carrot	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	43	5	26	—	—
		Potassium chloride	23	—	—	14	—	25	—	—	16	—
		Total		28	26	16	1.8		19	26	16	—
2018	Winter	Sludge fertilizer	500	29	24	2	1.4	—	—	—	—	—
		Urea	31	14	—	—	—	33	15	—	—	—
	Spinach	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	39	5	24	—	—
		Potassium chloride	25	—	—	16	—	29	—	—	18	—
		Total		43	24	18	1.4		20	24	18	—
2019	Summer	Sludge fertilizer	500	29	24	2	1.4	—	—	—	—	—
		Urea	10	5	—	—	—	31	14	—	—	—
	Carrot	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	39	5	24	—	—
		Potassium chloride	22	—	—	14	—	25	—	—	16	—
		Total		34	24	16	1.4		19	24	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) 施肥及び栽培方法

施肥及び栽培方法については、冬作ホウレンソウ及び夏作ニンジンともに、ほぼ同様な作業を行った。

施肥は各試験区(4 m²)の表層土約 12 kg を袋に入れ、Table 3-1 及び Table 3-2 の施肥設計にしたがって各肥料を加えて混合し、元の試験区表層に均等になるよう散布した。その後、耕耘機を用いて深さ約 15cm まで耕耘し、1 週間程度の期間を空けた。播種前にはヨトウムシ等の害虫防除の目的としてダイアジノン粒剤を散布し、深さ約 15 cm まで耕耘し、表層をレーキで平らにならした後、試験区内を 9 条(条間 20 cm)間隔でシーダーテープ種子を用いて播種した。作物は発芽後、2 回に分けて間引きを行い株間 5 cm~8 cm とした。また、栽培期間中、試験区及びガードプランツ内に雑草が繁殖した場合や作物を食害する害虫が発生した場合はできる限り速やかに排除し、意図しないカドミウムの流出を防ぐよう努めた。ただし、農作業は天候等により予定を変更することがあった。

ホウレンソウの品種は 2012 年冬作に「オーライ」、2013 年冬作に「強力オーライ」、2014 年以降は「ニューアンナ R4」を栽培している。ニンジンの品種は 2014 年以降「恋ごころ」を栽培している。なお、今回の試験のホウレンソウ及びニンジンの品種、栽培期間の概要を Table 5 に示した。

Table 5 Cultivation summary

	Spinach	Carrot
Species	New Anna R4	Koigokoro
Fertilization	2018.11.13	2019.6.6
Pesticide application	11.16	6.18
Seeding	11.16	6.18
Thinning (first)	12.7	8.9
Thinning (second)	12.19	8.16
Harvest	2019.3.18	10.10
Cultivation period	122 days	144 days

6) 収量調査及び作物体の前処理

収量は、各試験区(4 m²)から収穫された作物を計量した。カドミウム分析用の試料は、各試験区のさらに内側中央部分(1 m² = 5 条分)から収穫されたものについて前処理を行った。

(1) 冬作ホウレンソウ

ホウレンソウの収穫は地際をハサミで切断して地上部を収穫した。ホウレンソウの収量は、試験区ごとに収穫後、直ちに作物体の全株重量を計量した。また、分析用の試料は、水道水、イオン交換水の順で洗浄し、ガラス室で数日間自然乾燥した後、さらに通風乾燥器(45 °C)にて十分に乾燥させた。乾燥後、目開き 500 µm の網ふるいを通すまで粉砕機(ZM200:Retsch ローター回転数 6000 rpm)で粉砕したものを分析試料とした。

作物体カドミウムの測定は、マイクロ波分解装置(Multiwave 3000:Perkin Elmar)で分解¹⁴⁾したものを、ICP 質量分析装置(UltiMate 3000:Thermo Fisher Scientific)により行った。

(2) 夏作ニンジン

ニンジンの収穫は根部を傷つけないように掘り起こし、葉部も含め全株を収穫した。ニンジンの収量は、試験区ごとに収穫後、水道水で根部を洗浄し全株重量を計量した。さらに、分析用の試料は、セラミック包丁で葉部と根部に切断し、部位別に重量を測定した。その後、葉部はイオン交換水で洗浄し、ガラス室で数日間自然乾燥後、目開き 500 µm の網ふるいを通すまで粉砕機で粉砕したものを分析試料とした。根部についてもイオン交換水で洗浄し、その後セラミック包丁で薄く切り分け、通風乾燥器(65 °C)にて十分に乾燥させ、目開き 500

μm の網ふるいを通すまで粉砕機で粉砕したものを分析試料とした。カドミウムの測定は根部及び葉部ともに冬作ホウレンソウと同じ方法とした。

7) 跡地土壌の分析

分析用の跡地土壌は，収穫後に対角線採土法¹⁵⁾により採取した。各試験区の中央部分(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。採取した土壌は通風乾燥器(35℃)で12時間乾燥後，目開き2 mmのナイロン製ふるいを通させたもの(以下，「風乾土」とし，水分，pH，電気伝導率(以下，「EC」)，陽イオン交換容量(以下，「CEC」)，有効態りん酸，交換性塩基(石灰，苦土，加里)及び塩酸可溶カドミウムの分析に供した。風乾土をさらに乳鉢ですりつぶしたものを全窒素(以下「TN」)及び全炭素(以下「TC」)用の分析試料とした。また，風乾土をさらに粉砕機で粉砕したものを全カドミウム用の分析試料とした。

なお，各測定方法は以下のとおりである。

(1) 水分

水分は，ハロゲン水分計(HG:メラー・ドレド)を用いて測定した。

(2) pH 及び EC

pH 及び EC は，風乾土 1 に対して水 5(重量比)を加え 60 分間振とうした後，pH はガラス電極(F-23: HORIBA)，EC は電気伝導率計(F-54: HORIBA)を用いて測定した。

(3) CEC 及び交換性塩基(石灰，苦土，加里)

CEC 及び交換性塩基(石灰，苦土，加里)は，土壌抽出装置を用いてショーレンベルガー法¹⁶⁾により抽出を行った。分析試料は，1N 酢酸アンモニウム溶液(2N アンモニア水+2N 酢酸=1+1，pH 7)で抽出し，その後10%塩化ナトリウム溶液で抽出した。抽出液のうち，1N 酢酸アンモニウム溶液は原子吸光分析装置(AA-6800: SHIMADZU)により交換性塩基(石灰，苦土，加里)を定量し，10%塩化カリウム溶液はホルムアルデヒド法⁵⁾により滴定し，CEC を定量した。

(4) 有効態りん酸

有効態りん酸は，Truog 法¹⁷⁾及び Murphy and Riley 法¹⁷⁾により定量した。分析試料 1.00 g を 0.002N 硫酸で抽出，ろ過し，発色試薬溶液(5N 硫酸 500 mL，4.8%モリブデン酸アンモニウム溶液 125 mL 及び酒石酸アンチモニルカリウム溶液(酒石酸アンチモニルカリウム 0.1454 g を水 50 mL に溶解) 50 mL を混合し水で 1000 mL に定容した溶液 200 mL と，L(+)-アスコルビン酸 1.06 g を混合した溶液)を加え，分光光度計(UV-1800: SHIMADZU，波長:880nm)により測定した。

(5) TN 及び TC

TN 及び TC は，燃焼法全窒素測定装置(NC-220F: SUMIGRAPH)による燃焼法⁵⁾で測定した。

(6) 塩酸可溶カドミウム

塩酸可溶カドミウムは，土壌 10 g に対し 0.1 mol/L 塩酸 50 mL を加え，約 30℃ に保った状態で 60 分間振とう抽出した試料液をろ過し，加熱濃縮後，1%硝酸で定容し，ICP 質量分析装置により測定した¹⁸⁾。

(7) 全カドミウム

土壌中の全カドミウムは，作物体カドミウムと同じ方法とした。分析試料 0.5 g に，硝酸 10 mL，過酸化水素水 3 mL，及びフッ化水素酸 5 mL を加え，マイクロ波分解装置により分解し，加熱濃縮後，1%硝酸で定容し，ICP 質量分析装置により測定した。

8) 近似直線によるカドミウム塩酸不溶化の臨界点の推定

試験圃場での汚泥肥料の連用試験を開始してから 11 年が経過し、ある程度データを蓄積してきたことにより、全カドミウムは増加傾向を示すが、塩酸可溶カドミウムは一定で推移するとの知見を得るに至った。また、汚泥肥料由来のカドミウムは土壌中の有機物と結合し不溶化することが知られており²³⁾、FAMIC での結果⁴⁾からも、汚泥肥料中の塩酸可溶カドミウムは土壌においては不溶化していることが考えられた。

汚泥肥料を施用していない区の土壌中の塩酸不溶カドミウムをゼロと仮定し、以下の実験により供試土壌中の塩酸不溶カドミウム飽和量を求めた。求めた数値を、圃場試験から得られている試験結果の全カドミウムから塩酸可溶カドミウムを差し引いた塩酸不溶カドミウムの散布図から求めた近似直線に代入し、臨界点までの年数として推定した。分析は 3 点併行で行い、前項 2. 7) (6) の塩酸可溶カドミウムと同じ方法で測定した。そして供試土壌の塩酸不溶カドミウム飽和量を、B 及び C の分析値の和から A の分析値を差し引くことで求めた。

A: 土壌に保持されなかった塩酸可溶カドミウム(添加量－土壌吸着塩酸不溶カドミウム)

高純度ポリプロピレン製分解チューブ (DigiTUBEs: GL.Sciences) にカドミウム標準液 (Cd: 100 µg/mL) (富士フィルム和光純薬株式会社; JCSS) 25 µg 相当を加え 105 °C で乾固させた。そこへ汚泥肥料を施用していない試験区内の供試土壌 10 g 及び水 50 mL を加え 60 分間水平振とうした。その後、塩酸 (JIS 試薬特級) を濃度 0.1 mol/L になるよう加え、さらに 60 分間水平振とうし、前項 2. 7) (6) の塩酸可溶カドミウムと同じ方法で測定し、土壌に保持されなかったカドミウムを塩酸可溶カドミウム量とした。

B: 供試土壌ブランク(土壌に含まれる塩酸可溶カドミウム)

カドミウム標準液を添加せず、供試土壌について A と同様の操作をした。

C: 添加標準液の塩酸可溶カドミウム(塩酸抽出)

A と同様にカドミウム標準液 25 µg 相当を分解チューブに加え乾固し、土壌は加えず A と同様の操作をした。

9) 培養によるカドミウム塩酸不溶化の臨界点の推定

標準区から採土、風乾し、目開き 2 mm のふるいを通過した土壌 50 g と、風乾後 0.5 mm スクリーンを通過するまで粉碎した 2. 3) のし尿汚泥肥料を混合し、ポリ製袋に入れ、最大容水量の 60 % 相当量の水を加えてインキュベーターで 5.0 °C、77 日間培養した。し尿汚泥肥料の混合割合は段階的に 1 g から 50 g (1 g は 3 年分の施肥量に相当) とした。培養期間中は、2, 3 日おきにポリ袋内の土壌と肥料の混合物を混和し、また、水分が減少した場合は適宜水を加えて最大容水量の 60 % 相当を維持した。培養終了後、風乾し、目開き 2 mm のふるいを通過した試料を塩酸可溶カドミウムの分析に、ふるい後乳鉢ですりつぶした試料を全カドミウムの分析に供した。なお、塩酸不溶カドミウム濃度は、全カドミウム濃度から塩酸可溶カドミウム濃度を差し引き算出した。

3. 結果及び考察

1) 作物体の収量、カドミウム濃度及びカドミウム吸収量

(1) 冬作ホウレンソウ

2018 年の冬作ホウレンソウの収量、カドミウム濃度及びカドミウムの吸収量を Table 6 に示した。また、本試験開始から現在まで (2009 年から 2018 年) までの冬作の収量を Figure 2 に、カドミウム濃度 (現物) 及び吸収量の推移を Figure 3 に示した。

2018 年冬作ホウレンソウの播種から収穫までの栽培期間は約 4 ヶ月であり、期間中に異常な症状等は観察されなかった。ホウレンソウの汚泥肥料施用区及び標準区の収量は、生体重平均値でそれぞれ 14.73 kg と 15.53

kg であり，標準区の収量を 100 とした場合の収量指数は 95 であった．また，埼玉県的主要農作物施肥基準に記載されている目標収量(6.4 kg/試験区面積)を満たしており，作物の成長も順調であった．

カドミウム濃度(乾物)については，汚泥肥料施用区は 0.69 mg/kg，標準区は 0.33 mg/kg であった．一元配置分散分析による有意差 ($p < 0.05$)を確認したところ，汚泥肥料施用区が有意に高い結果であった ($p = 0.0052$)．現物濃度については，汚泥肥料施用区は 0.068 mg/kg，標準区は 0.031 mg/kg であり，両試験区ともに Codex 基準値¹⁹⁾(葉菜類 0.2 mg/kg)未満であった．ホウレンソウの乾物重にカドミウム濃度(乾物)を乗じて算出したカドミウム吸収量は，汚泥肥料施用区が 1.00 mg，標準区が 0.51 mg であり，汚泥肥料区が有意に高かった ($p = 0.028$)．なお，ホウレンソウ中のカドミウム濃度(現物)及びカドミウム吸収量は 3 年目(2011 年)以降，汚泥肥料施肥区が標準区より高い傾向が続いている．

Table 6 Cadmium uptake and yield of spinach in the test

	Unit	Test plot-1	Test plot-2	Average	Yield index ^{b)}
<Sludge-fertilizer-application plot (AP)>					
Fresh weight	kg	14.90	14.55	14.73	95
Dry weight	kg	1.48	1.41	1.45	93
Cadmium concentration (fresh matter)	mg/kg	0.72	0.66	0.69	-
Cadmium concentration (dry matter)	mg/kg	0.071	0.064	0.068	-
Quantity of cadmium uptake ^{a)}	mg/plot	1.06	0.94	1.00	-
<Standard plot (SP)>					
Fresh weight	kg	14.90	16.15	15.53	100
Dry weight	kg	1.73	1.38	1.55	100
Cadmium concentration (dry matter)	mg/kg	0.33	0.33	0.33	-
Cadmium concentration (fresh matter)	mg/kg	0.031	0.031	0.031	-
Quantity of cadmium uptake ^{a)}	mg/plot	0.56	0.45	0.51	-

a) Quantity of cadmium uptake = Yield (dry weight) × Cadmium concentration (dry matter)

b) Yield of Standard plot was indexed as 100

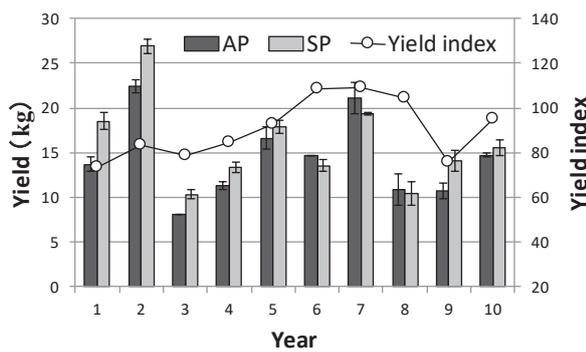


Figure 2 The yield of the spinach in winter
(Note: 2nd year (Qinggengcai))

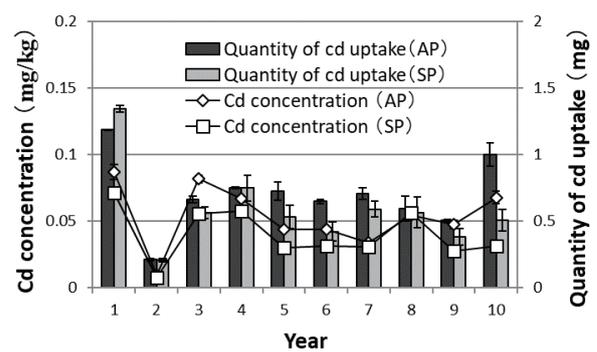


Figure 3 Cd concentration and quantity of Cd uptake
(Note: 2nd year (Qinggengcai))

(2) 夏作ニンジン

2019 年の夏作ニンジンの収量，カドミウム濃度及びカドミウムの吸収量を Table 7 に示した．また，本試験開始から現在まで(2009 年から 2019 年)までの夏作の収量を Figure 4 に，カドミウム濃度(現物)及び吸収量の推移を Figure 5 に示した．

2019年夏作ニンジンの播種から収穫までの栽培期間は約4ヶ月であり、期間中に異常な症状等は観察されなかった。ニンジンの汚泥肥料施用区及び標準区の収量は、生体重平均値で全株重量12.15kgと11.48kgであり、標準区の収量を100とした場合の収量指数は106であった。しかし、埼玉県の主要農作物施肥基準に記載されている目標収量(14kg/試験区面積)を満たしておらず、今期のニンジンの生育は、葉が生い茂り、代わりに可食部の根が細めなのが特徴的であった。通常、ニンジンの栽培は根の肥大化を促進するため基肥を緩慢性肥料として施肥し、加えて追肥を行うこととなっているが、本試験では追肥が行えないことが一因と考えられる。

カドミウム濃度(乾物)については、汚泥肥料施用区の根部0.28mg/kg、葉部0.27mg/kg、標準区の根部0.17mg/kg、葉部0.21mg/kgであった。一元配置分散分析による有意差($p<0.05$)を確認したところ、汚泥肥料施用区の根部は有意に高く($p=0.032$)、葉部は両試験区の間には有意差は認められなかった($p=0.10$)。根菜類のCodex基準値¹⁹⁾(根菜類0.1mg/kg)は、現物値として可食部の根について定められており、汚泥肥料施用区の根部0.031mg/kg、標準区の根部0.022mg/kgと、いずれも基準値未満であった。試験区当たりのカドミウムの吸収量は、汚泥肥料施用区が0.40mg(根部0.16mg、葉部0.24mg)、標準区が0.28mg(根部0.14mg、葉部0.14mg)であった。吸収量について、根部は有意差が認められなかった($p=0.088$)が、葉部及び合計については有意差が認められた(葉部 $p=0.036$ 、合計 $p=0.043$)。なお、ニンジン中のカドミウム濃度(現物)及びカドミウム吸収量は4年目(2012年)以降、汚泥肥料施肥区が標準区より高い傾向が続いている。

Table 7 Cadmium uptake and yield of carrot in the test

	Part	Unit	Test plot-1	Test plot-2	Average	Yield index ^{b)}
<Sludge-fertilizer-application plot (AP)>						
Fresh weight	Root	kg	4.90	5.55	5.23	83
	Leaf	kg	6.20	7.65	6.93	133
	Total	kg	11.10	13.20	12.15	106
Dry weight	Root	kg	0.53	0.63	0.58	70
	Leaf	kg	0.84	0.94	0.89	127
	Total	kg	1.36	1.57	1.46	96
Cadmium concentration (dry matter)	Root	mg/kg	0.29	0.26	0.28	-
	Leaf	mg/kg	0.27	0.27	0.27	-
Cadmium concentration (fresh matter)	Root	mg/kg	0.032	0.029	0.031	-
	Leaf	mg/kg	0.036	0.033	0.035	-
Quantity of cadmium uptake ^{a)}	Root	mg/plot	0.16	0.16	0.16	-
	Leaf	mg/plot	0.22	0.25	0.24	-
	Total	mg/plot	0.38	0.42	0.40	-
<Standard plot (SP)>						
Fresh weight	Root	kg	5.40	7.15	6.28	100
	Leaf	kg	4.15	6.25	5.20	100
	Total	kg	9.55	13.40	11.48	100
Dry weight	Root	kg	0.73	0.92	0.83	100
	Leaf	kg	0.58	0.82	0.70	100
	Total	kg	1.32	1.74	1.53	100
Cadmium concentration (dry matter)	Root	mg/kg	0.18	0.16	0.17	-
	Leaf	mg/kg	0.23	0.19	0.21	-
Cadmium concentration (fresh matter)	Root	mg/kg	0.024	0.020	0.022	-
	Leaf	mg/kg	0.032	0.021	0.026	-
Quantity of cadmium uptake ^{a)}	Root	mg/plot	0.13	0.14	0.14	-
	Leaf	mg/plot	0.13	0.15	0.14	-
	Total	mg/plot	0.26	0.29	0.28	-

a) Quantity of cadmium uptake = Yield (dry weight) × Cadmium concentration (dry matter)

b) Yield of Standard plot was indexed as 100

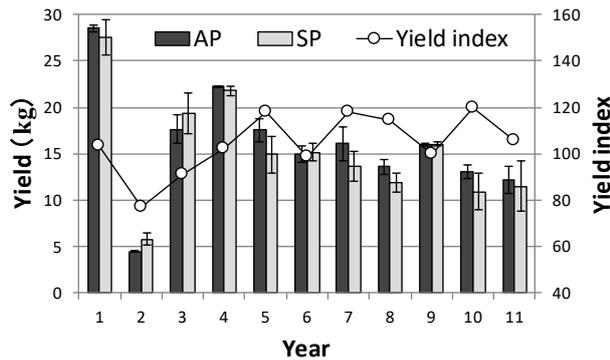


Figure 4 The yield of the carrot (Total) in summer
(Note:2nd year (spinach), 3rd year (turnip))

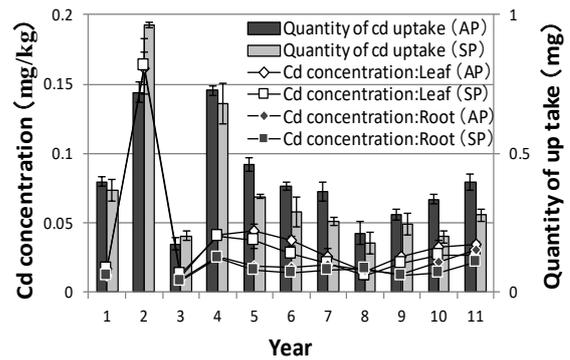


Figure 5 Cd concentration and quantity of Cd uptake
in carrot (Note:2nd year (spinach), 3rd year (turnip))

2) 跡地土壌の理化学性

試験開始時と現在(2019年夏作後)の土壌の理化学性(pH, EC, CEC, TN, TC, 有効態りん酸, 交換性石灰, 交換性苦土, 交換性加里)を Table 8 に示した. また, これまでの土壌の理化学性の推移を Figure 6 に示した.

土壌の pH は, Cd 蓄積量に与える影響が大きいので, 供試土壌は pH6~pH7 になるように, 試験開始から3年目(2011年), 5年目(2013年), 6年目(2014年)及び7年目(2015年)に炭酸苦土石灰及び消石灰を用いて調整を行っている. 7年目の冬作以降は pH 6.4 程度で安定しているため, その後の pH 調整は行っていない. また, これまでの試験期間中, pH が作物栽培の好適範囲(ハウレンソウ pH 6.0~pH 7.5, ニンジン及びカブ pH 5.5~pH 7.0, チンゲンサイ pH 5.5~pH 7.2)を逸脱する事例はなかった. また, この間, 汚泥肥料施用区と標準区の試験区間で跡地土壌の pH はほぼ同程度で推移してきたことから, カドミウムの動態の処理間差に pH の影響はほぼないと考えた.

試験開始当初は TN 及び TC ともに試験区間差はなかったが, 2011年冬作跡地以降, 汚泥肥料施用区が標準区より高い傾向にあり, その差は徐々に大きくなっている. また, 汚泥肥料施用区は増加傾向にあるが, 標準区は減少傾向にあることから, 汚泥肥料中に含まれる有機物が由来のものと考えられる.

EC は, 試験開始以降6年目の冬作まで, 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ところ, 上昇傾向から転じて0.1前後で安定した推移を示している.

有効態りん酸は地力増進基本指針において, 黒ボク土中の目標値が乾土 100 g 当たり 10 mg 以上 100 mg 以下と定められている. 一方試験区は, 試験開始時から 10 mg 以下で推移していたため, 2012年夏作から2014年夏作にかけて溶成りん肥を施用してきた. 近年では, 有効態りん酸の目標値を目処に, 補助肥料としてりん酸二水素アンモニウムにより調整を行っており, 8年目(2016年)の冬作以降は 10 mg 以上で推移している.

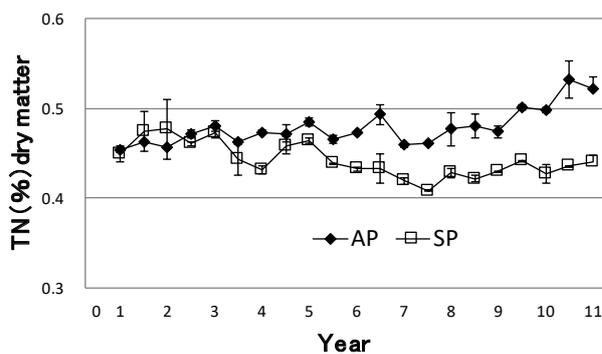
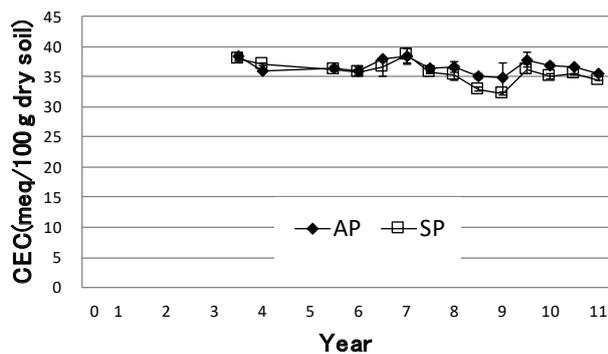
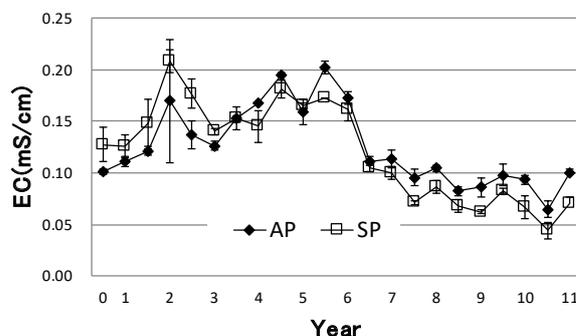
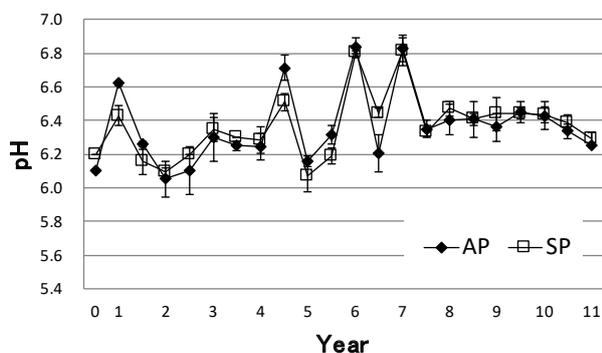
交換性塩基のうち, 交換性石灰は試験開始当初に, 試験区間の差は特に見られなかったが, 2014年夏作に標準区のみ消石灰を施用したことで増加が確認された. この差は 2015年夏作で汚泥肥料施用区にのみ消石灰を施用することで解消している. また, 試験期間中は常に高めで推移している. 交換性苦土は, マグネシウムが溶成りん肥に含まれており, 有効態りん酸増加の目的で同資材を施用していた期間に増加している. 特に2014年夏作時に汚泥肥料施用区で多めに施用したことから, 試験区間に差が生じている. 2014年冬作以降は溶成りん肥の施用を行っておらず, 交換性苦土の減少が確認されるが, 試験区間の差は解消されていない. なお, 交換性加里は, ほぼ一定で推移している. 土壌中の交換性塩基3成分の塩基バランスを考慮すると交換性

石灰が高めで、他 2 成分は低めのため、今後改善の必要があると考える。

Table 8 Characteristics of soil

	Unit	Year	AP-1	AP-2	SP-1	SP-2
pH (H ₂ O) ^{a)}		2009 ^{e)}	6.1	6.1	6.2	6.2
		2019 ^{f)}	6.3	6.2	6.3	6.3
EC ^{b)}	mS/cm	2009	0.10	0.10	0.14	0.12
		2019	0.10	0.10	0.08	0.07
CEC ^{c)}	meq/100 g dry soil	2019	35.4	35.5	34.3	34.4
Total nitrogen ^{c)}	% ^{d)}	2019	0.48	0.46	0.39	0.40
Total carbon ^{c)}	% ^{d)}	2019	6.0	5.9	5.2	5.3
Available phosphate ^{c)}	mg/100 g dry soil	2009	5.8	6.1	7.7	6.9
		2019	13.5	12.5	16.6	13.6
Exchangeable CaO ^{c)}	mg/100 g dry soil	2009	597.5	631.5	582.2	606.6
		2019	630.8	633.7	602.0	659.2
Exchangeable MgO ^{c)}	mg/100 g dry soil	2009	32.9	33.8	30.8	31.4
		2019	34.8	34.7	20.8	23.0
Exchangeable K ² O ^{c)}	mg/100 g dry soil	2009	22.8	27.6	24.7	29.3
		2019	26.0	27.6	37.2	25.6
Kind of soil	Andosol					
Soil texture	Light clay					

- a) pH 1 : 5 (soil : water), n=2
- b) Soil electrical conductivity determined on 1:5 (soil:water)
- c) Content in the dry matter, average (n=2)
- d) Mass fraction
- e) At the start of research (Per-summer 2009)
- f) Latest results (After-summer 2019)



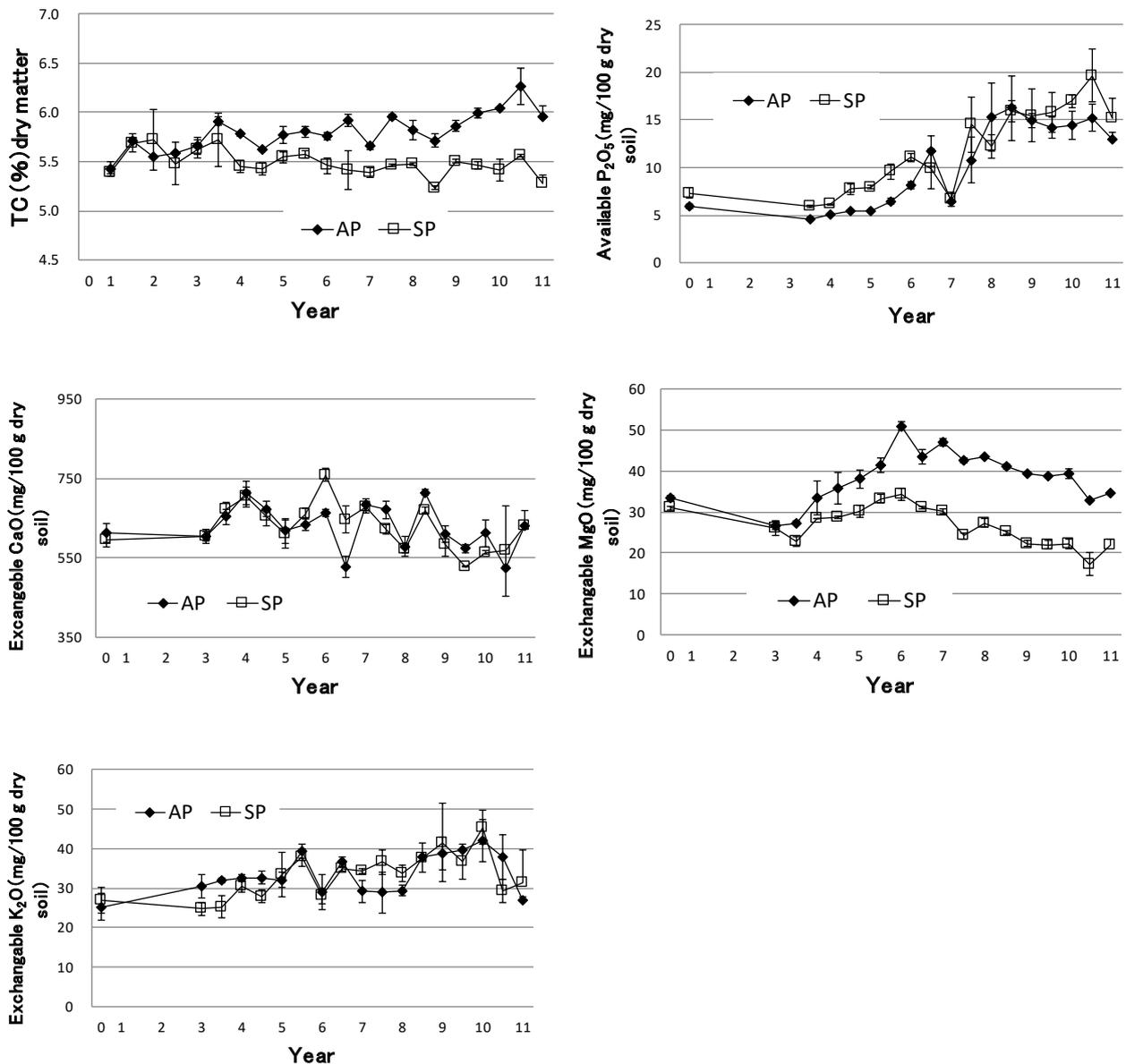


Figure 6 Transition of the characteristics of the soil

3) 跡地土壌のカドミウム濃度

(1) 跡地土壌のカドミウム濃度の推移

跡地土壌の全カドミウム濃度及び塩酸可溶カドミウム濃度の推移を Table 9 に示した。表中、塩酸不溶カドミウムとしたのは、全カドミウムの値から塩酸可溶カドミウムを差し引いた値とした。

2018 年冬作の跡地土壌を分析した結果、塩酸可溶カドミウムの濃度は、汚泥肥料施用区が 0.27 mg/kg、標準区が 0.16 mg/kg となった一元配置分散分析による有意差 ($p < 0.05$) を確認したところ、汚泥肥料施用区が標準区より有意に高い結果となった ($p = 0.0012$)。

2019 年夏作の跡地土壌を分析した結果、全カドミウムの濃度は、汚泥肥料施用区が 0.58 mg/kg、標準区が 0.42 mg/kg となり、汚泥肥料施用区が標準区より有意に高かった ($p = 0.0084$)。また、2019 年夏作の跡地土壌の塩酸可溶カドミウムの濃度は、汚泥肥料施用区が 0.25 mg/kg、標準区が 0.15 mg/kg であり、汚泥肥料施用区が標準区より有意に高かった ($p = 0.0006$)。

本試験を開始した 2009 年夏作から、汚泥肥料施用区の全カドミウム濃度は増加傾向 ($p=0.0006$) を示しているが、塩酸可溶カドミウムは一定に推移する傾向 ($p=0.103$) を示しており、土壌中では塩酸可溶カドミウムの状態では存在しにくいことが考えられた。また、標準区の全カドミウムも減少傾向 ($p=0.0009$) であり、塩酸可溶カドミウムは一定に推移する ($p=0.062$) 傾向を示した。

Table 9 Changes in cadmium concentration^{a)} of soil after harvest (mg/kg)

Year	Season	Test crops	Sludge-fertilizer-application plot (AP)			Standard plot (SP)		
			Total Cd ^{b)}	Hydrochloric acid soluble Cd ^{c)}	Hydrochloric acid insoluble Cd ^{d)}	Total Cd ^{b)}	Hydrochloric acid soluble Cd ^{c)}	Hydrochloric acid insoluble Cd ^{d)}
2009	Start	-	-	0.19 (0.007)	-	-	0.20 (0.021)	-
2009	Summer	Carrot	0.51 (0.002) ^{e)}	0.21 (0.012) ^{e)}	0.29	0.48 (0.039)	0.21 (0.015)	0.27
	Winter	Spinach	-	0.20 (0.002)	-	-	0.18 (0.015)	-
2010	Summer	Spinach	0.52 (0.009)	0.19 (0.004)	0.33	0.49 (0.038)	0.17 (0.019)	0.32
	Winter	Qinggengcai	-	0.18 (0.008)	-	-	0.18 (0.004)	-
2011	Summer	Turnip	0.51 (0.018)	0.19 (0.004)	0.33	0.48 (0.022)	0.18 (0.013)	0.31
	Winter	Spinach	-	0.20 (0.008)	-	-	0.17 (0.013)	-
2012	Summer	Carrot	0.52 (0.019)	0.19 (0.005)	0.34	0.46 (0.037)	0.15 (0.007)	0.31
	Winter	Spinach	-	0.21 (0.008)	-	-	0.17 (0.010)	-
2013	Summer	Carrot	0.53 (0.003)	0.20 (0.003)	0.33	0.46 (0.029)	0.16 (0.012)	0.30
	Winter	Spinach	-	0.22 (0.006)	-	-	0.16 (0.004)	-
2014	Summer	Carrot	0.57 (0.038)	0.20 (0.007)	0.37	0.47 (0.031)	0.15 (0.006)	0.32
	Winter	Spinach	-	0.21 (0.010)	-	-	0.15 (0.002)	-
2015	Summer	Carrot	0.57 (0.015)	0.15 (0.009)	0.41	0.46 (0.014)	0.11 (0.002)	0.35
	Winter	Spinach	-	0.16 (0.007)	-	-	0.11 (0.001)	-
2016	Summer	Carrot	0.54 (0.004)	0.19 (0.018)	0.35	0.45 (0.018)	0.12 (0.005)	0.33
	Winter	Spinach	-	0.17 (0.004)	-	-	0.11 (0.002)	-
2017	Summer	Carrot	0.61 (0.007)	0.21 (0.002)	0.40	0.46 (0.014)	0.14 (0.005)	0.32
	Winter	Spinach	-	0.27 (0.004)	-	-	0.17 (0.004)	-
2018	Summer	Carrot	0.58 (0.016)	0.27 (0.008)	0.31	0.41 (0.005)	0.17 (0.003)	0.25
	Winter	Spinach	-	0.27 (0.005)	-	-	0.16 (0.002)	-
2019	Summer	Carrot	0.58 (0.018)	0.25 (0.003)	0.33	0.42 (0.011)	0.15 (0.001)	0.27

a) Content in the drying soil

b) Cadmium total concentration

c) Concent of cadmium dissolved with 0.1 mol/L by hydrochloric acid in the drying soil

d) (Total Cd) - (Hydrochlorid acid soluble cd)

e) Standard deviation ($n = 4(2 \times 2)$ (repetition \times number of samples))

(2) カドミウムの負荷量, 持出し量及び蓄積量

各試験での汚泥肥料由来のカドミウムの負荷量, 作物を栽培したことによる持出し量, 土壌への蓄積量及びカドミウム蓄積濃度の推移を Table 10 に示した。表中, 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出し量は, 収穫した作物のカドミウム吸収量のこと, 作物の収量 (乾物) に作物中のカドミウム濃度 (乾物) 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 1.0 とし, 試験区当たりの土壌量を 600 kg とした。) で除して算出した。ただし, 作土の深さ及び仮比重が常に一定で, かつ汚泥肥料中のカドミウムがすべて作土に蓄積したと仮定した。

Table 10 Changes of 2009-2019 years of the quantity of cadmium load by fertilizer, quantity of peculating due to the crops body, and quantity of cadmium accumulation to the soil

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)			
2009	Summer	Carrot	4.84	0.54	4.30	0.007	0	0.50	-0.50	-0.001
2009	Winter	Spinach	4.40	1.18	3.22	0.005	0	1.34	-1.34	-0.002
2010	Summer	Spinach	3.30	0.72	2.58	0.004	0	0.96	-0.96	-0.002
2010	Winter	Quinggengcai	2.64	0.21	2.43	0.004	0	0.21	-0.21	-0.0003
2011	Summer	Turnip	3.30	0.15	3.15	0.005	0	0.16	-0.16	-0.0003
2011	Winter	Spinach	7.04	0.68	6.35	0.011	0	0.58	-0.58	-0.001
2012	Summer	Carrot	7.28	0.73	6.55	0.011	0	0.68	-0.68	-0.001
2012	Winter	Spinach	7.28	0.75	6.53	0.011	0	0.75	-0.75	-0.001
2013	Summer	Carrot	7.28	0.46	6.82	0.011	0	0.34	-0.34	-0.001
2013	Winter	Spinach	7.28	0.73	6.55	0.011	0	0.53	-0.53	-0.001
2014	Summer	Carrot	7.28	0.38	6.90	0.011	0	0.29	-0.29	-0.0005
2014	Winter	Spinach	7.28	0.65	6.63	0.011	0	0.42	-0.42	-0.001
2015	Summer	Carrot	7.28	0.36	6.92	0.012	0	0.26	-0.26	-0.0004
2015	Winter	Spinach	7.28	0.71	6.57	0.011	0	0.59	-0.59	-0.001
2016	Summer	Carrot	7.28	0.23	7.05	0.012	0	0.19	-0.19	-0.0003
2016	Winter	Spinach	7.28	0.60	6.68	0.011	0	0.57	-0.57	-0.0009
2017	Summer	Carrot	7.28	0.28	7.00	0.012	0	0.24	-0.24	-0.0004
2017	Winter	Spinach	7.28	0.51	6.77	0.011	0	0.38	-0.38	-0.0006
2018	Summer	Carrot	7.28	0.33	6.95	0.012	0	0.20	-0.20	-0.0003
2018	Winter	Spinach	5.38	1.00	4.68	0.008	0	0.51	-0.51	-0.0008
2019	Summer	Carrot	5.38	0.40	5.28	0.009	0	0.28	-0.28	-0.0005
Total			131.52	11.60	119.92	0.200	0.00	9.99	-9.99	-0.0166

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 (600 kg)

Table 9 の結果によると 2009 年夏作後の標準区の全カドミウムは 0.48 mg/kg であった。この値に 1 試験区あたりの供試土壌量の 600 kg を乗ずると、試験開始時は 1 試験区当たり 288 mg ほどの全カドミウムが存在していたと推定される。試験開始時の全カドミウム 288 mg と、Table 10 の結果から求められた汚泥肥料施用区の全カドミウム蓄積量 119.92mg を加えると、現在は 1 試験区あたり 407.92 mg の全カドミウムが理論的に残存しているとされる。よって現在は、汚泥肥料施用区の跡地土壌には全カドミウムとして 0.68 mg/kg が理論的に含有されていることになる。一方、全カドミウムの実際の分析結果は Table 9 によると、2019 年夏作後は 0.58 mg/kg であり、理論的に算出された量より低い値であった。同様に標準区は理論的に 0.46 mg/kg が含有されているところ、分析値は 0.42 mg/kg であった。肥料研究報告第 8, 10 号²⁰⁾²¹⁾やその他の既報²²⁾によると、作土中の全カドミウムは垂直方向への移動は認められず、水平方向への移動は認められるとの報告がある。全カドミウムの分析値が理論的に算出された量より低いのは、長年繰り返されてきた作付け時の耕耘による土壌の水平移動のほか、風雨による試験区場外への流出、夏場は特に顕著となる雑草や害虫の発生により意図せざる流出があった等、これらが複合的に重なったものと考えた。

4) 近似直線によるカドミウム塩酸不溶化の臨界点の推定

これまでの 11 年間の試験圃場での汚泥肥料連用試験において、全カドミウムは増加傾向を示すが、塩酸可溶カドミウムは一定で推移する傾向が示された。また、汚泥肥料由来のカドミウムは土壤中の有機物と結合して不溶化することが知られている²³⁾ことから、試験圃場においても一定量まで不溶化が進み、これ以上不溶化できなくなることで塩酸可溶カドミウムが増加する時(臨界点)が来るのではないかと考えられていた⁴⁾。

土壤中の全カドミウム、塩酸可溶カドミウム及び全カドミウムから塩酸可溶カドミウムを差し引いた塩酸不溶カドミウムについて、これまでの推移を Figure 7 に示した。また、この図から汚泥肥料施用区における塩酸不溶カドミウムの線形近似直線(回帰直線: $y=0.0039x+0.3208$, y =塩酸不溶カドミウム濃度(mg/kg), x =年)を求めた。

2. 8)の試験で求めたカドミウム量を、供試土壤中の塩酸不溶カドミウム飽和量として Table 11 に示した。塩酸不溶カドミウム飽和量は 0.47 mg/kg と算出されたので、Figure 7 で求められた式に代入したところ、供試土壌におけるカドミウム塩酸不溶化の臨界点までは 38.3 年と推定された。

試験圃場のように開放された気象条件での試験と、実験室での結果は単純に比較できないが、この結果をひとつの目安と考えた。

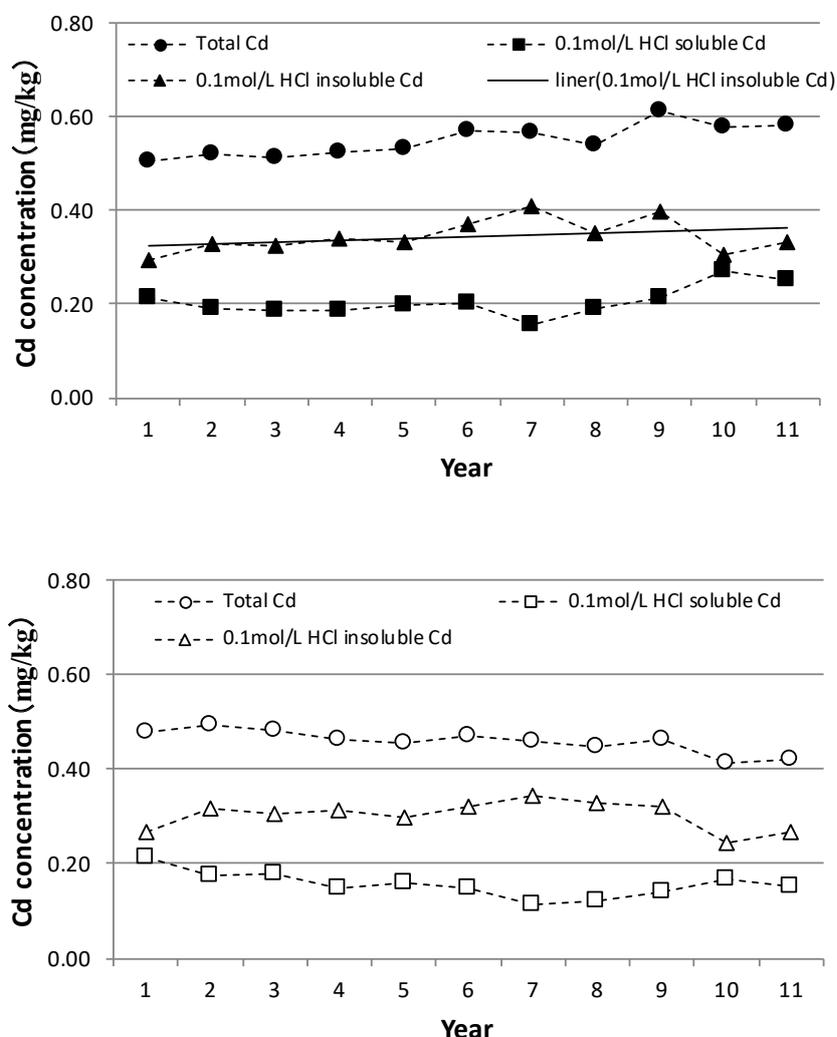


Figure 7 Cadmium concentration of cultivated soil
(up : Sludge-fertilizer-application plot, down : Standard plot)

Table 11 Saturation of cadmium in the soil

	0.1mol/L HCl soluble Cd (mg/kg)	
Cadmium saturated soil ^{a)}	1.93	(0.044) ^{e)}
Sample of soil ^{b)}	0.11	(0.003)
Cadmium standard solution ^{c)}	2.29	(0.078)
Amount of cadmium saturation (0.1mol/L HCL insoluble Cd) ^{d)}	0.47	-

a) Soil saturated with cadmium

b) No cadmium added to the soil

c) As a result of seeping out a known concentration of cadmium with 0.1mol/L HCl

d) b) + c) - a)

e) Standard deviation ($n=3$)

5) 培養によるカドミウム塩酸不溶化の臨界点の推定

肥料調査研究報告 12 号⁴⁾では 30 °C, 77 日間の培養で試験を行っていた. その結果, 培養した土壌の pH は, 実際の試験圃場の pH より低く 4.9~5.8 の範囲であったことから, 汚泥肥料中のカドミウムは不溶化が進みにくいとの報告があった. また結果の考察では, 培養の温度が 30 °C の場合, 土壌と混和した汚泥肥料の分解がより進行しやすく, 発生した硝酸態窒素が閉鎖した容器の中にとどまり, さらに pH の低下が進行しやすいと推察されていた.

そこで今回は, 培養時の温度を冬のさいたま市の平均気温(4.8 °C)を想定し, 5.0 °C で 77 日間の培養を行った. その結果, pH は 6.4~8.6 の範囲となり, し尿汚泥肥料の割合が高くなるほど pH も高くなる傾向であった. また, 塩酸可溶カドミウムと塩酸不溶カドミウムは, し尿汚泥肥料が 25 g (圃場での試験 75 年目を想定)まで混合割合が高くなるほど増加していたが, それ以降塩酸可溶カドミウムは一定に推移し, 逆に塩酸不溶カドミウムはさらに増加傾向を示した. これは, 前項 3. 4) の試験得られた結果からは想定外となった. 前項及び本項の臨界点の推定試験は実験室レベルの閉鎖された環境で行っており, 圃場の露地栽培の試験結果と単純に比較することはできないが, 実験室の試験で臨界点を推定することは困難であると考えた. よって, 今後も圃場での試験を継続し, 土壌へのカドミウムの蓄積と, それに伴う作物への吸収量を実地にて調査していく必要があると考えた. なお, 今回の低温培養の結果を Figure 8 に, 肥料調査研究報告 12 号の高温培養の結果を Figure 9 に示した.

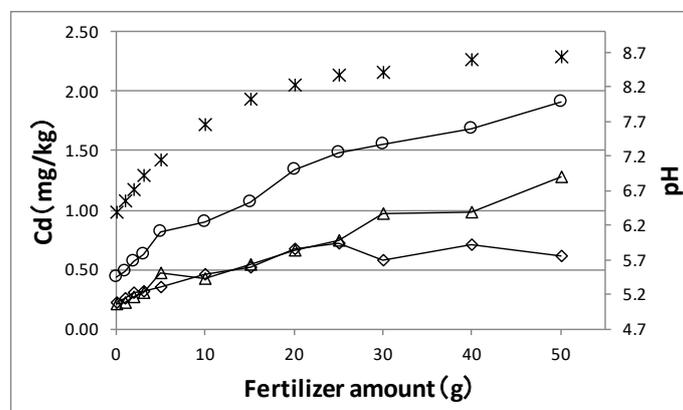


Figure 8 Culture of cadmium-containing soil (5 °C, 77 days)

* : pH, ○ : Total cadmium, ◇ : 0.1mo/L HCl soluble Cd, △ : 0.1mol/L HCl insoluble Cd

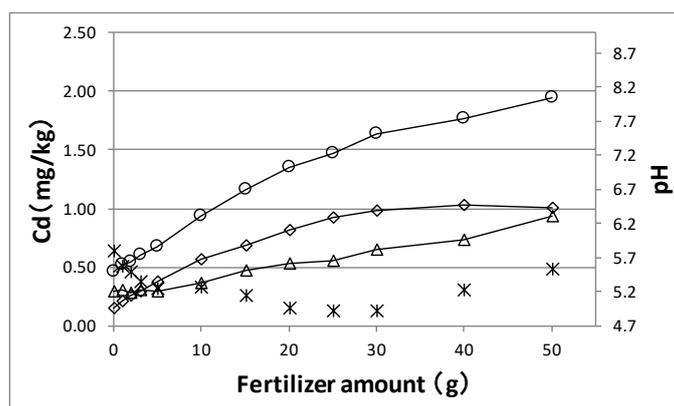


Figure 9 Culture of cadmium-containing soil (30 °C, 77 days)

* : pH, ○ : Total cadmium, ◇ : 0.1mo/L HCl soluble Cd, △ : 0.1mol/L HCl insoluble Cd

4. まとめ

2018 年冬作ホウレンソウのカドミウムを分析した結果, 乾物値で汚泥肥料施用区 0.69 mg/kg, 標準区 0.33 mg/kg であった. 汚泥肥料施用区が有意に高い($p=0.0052$) 値を示した. 現物濃度は, 汚泥肥料施用区 0.068 mg/kg, 標準区 0.031 mg/kg となり Codex 基準値¹⁹⁾ (0.2 mg/kg) 未満であった.

2019 年夏作ニンジンのカドミウムを分析した結果, 乾物値で汚泥肥料施用区の根部 0.28 mg/kg, 葉部 0.27 mg/kg, 標準区の根部 0.17 mg/kg, 葉部 0.21 mg/kg であった. 汚泥肥料施用区の根部は有意に高く($p=0.032$), 葉部は両試験区に有意差は認められなかった($p=0.10$). 現物濃度は, 汚泥肥料施用区の根部 0.031 mg/kg, 標準区の根部 0.022 mg/kg となり Codex 基準値¹⁹⁾ (根菜類 0.1 mg/kg) 未満であった.

ホウレンソウの跡地土壌の塩酸可溶カドミウムを分析した結果, 汚泥肥料施用区 0.27 mg/kg, 標準区 0.16 mg/kg であった. 汚泥肥料施用区が有意に高い($p=0.0012$) 値を示した.

ニンジンの跡地土壌の塩酸可溶カドミウムを分析した結果, 汚泥肥料施用区 0.25 mg/kg, 標準区 0.15 mg/kg であった. 汚泥肥料施用区が有意に高い($p=0.0084$) 値を示した. また, 全カドミウムについては, 汚泥肥料区 0.58 mg/kg, 標準区 0.42 mg/kg であった. 全カドミウムも汚泥肥料施用区が有意に高い($p=0.0006$) を示した.

2009 年夏作から 2019 年夏作までの土壌中のカドミウムを解析したところ, 汚泥肥料施用区的全カドミウムは増加傾向($p=0.0006$) を示し, 土壌にカドミウムが蓄積していることが確認された. しかし, 塩酸可溶カドミウムについては一定に推移する傾向($p=0.103$) を示していることから, 汚泥肥料中の塩酸可溶カドミウムは土壌においては不溶化していることが考えられる. また, 標準区についても全カドミウム濃度は減少傾向($p=0.0009$) であるが, 塩酸可溶カドミウムは一定で推移する傾向($p=0.062$) を示した.

供試土壌の全カドミウムの分析値が, 試験区に蓄積された全カドミウムの理論値より低いのは, 長年の試験で土壌の水平移動があった等, 意図せざる流出によるものと考えた.

11 年間の連用試験で得られた全カドミウム及び塩酸可溶カドミウムの分析結果から, 塩酸不溶カドミウムを算出し, 散布図の回帰直線式を求めた. また実験室で供試土壌の塩酸不溶カドミウム飽和量を求めた. 塩酸不溶カドミウム飽和量を回帰直線式に代入し, 供試土壌にカドミウムが吸着できなくなるまでの年数を算出したところ約 38 年と推定され, この連用試験を同条件で継続した場合, 約 27 年後から塩酸可溶カドミウムの量が増加すると見積もられた. 一方, インキュベーターの培養試験(5.0 °C, 77 日間)では, 全カドミウムの蓄積にともなって

塩酸不溶カドミウムは増加傾向を示したが，塩酸可溶カドミウムは供試土壌とし尿汚泥肥料を同量混合（連用試験 75 年目を想定）したあたりから一定に推移する傾向を示した．以上の結果から，実験室レベルでの塩酸不溶カドミウムの臨界点の推定は困難であり，今後も圃場での試験が必要であると考えた．

文 献

- 1) 農林水産省告示:肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件, 昭和 61 年 2 月 22 日, 農林水産省告示第 284 号, 最終改正令和 2 年 2 月 28 日, 農林水産省告示第 401 号(2020)
- 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)
< http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_hiryo/odei_hiryo/pdf/honnbun.pdf >
- 3) 舟津正人, 阿部文浩, 添田英雄:カドミウムの土壌蓄積及び作物吸収における汚泥肥料連用の影響, 肥料研究報告, 4, 74~84, (2011)
- 4) 青山恵介, 松尾信吾, 小塚健志, 村山和晃, 八木寿治, 齋藤晴文, 佐久間健太, 阿部文浩: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(続報), 肥料研究報告, 12, 123~135, (2019)
- 5) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法(2019)
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho_2019.pdf >
- 6) 井塚進次郎, 及川裕美, 白井裕治, 阿部文浩, 藤田卓:汚泥肥料施用土壌におけるカドミウムの溶出形態の推移, 肥料研究報告, 3, 60~72, (2010)
- 7) 埼玉県ホームページ:主要農作物施肥基準 平成 25 年 3 月
< <https://www.pref.saitama.lg.jp/a0903/sehikijun.html> >
- 8) 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), (2008)
- 9) 千葉県 農林水産技術推進会議農林部会:肥料価格高騰に伴う土壌管理・施肥適正化指導指針 平成 20 年 9 月, 20, (2008)
- 10) 栃木県 農作物施肥基準—環境と調和のとれた土づくり・施肥設計の手引き 平成 18 年 1 月, 110, (2006) < <http://www.pref.tochigi.lg.jp/g04/work/nougyou/keiei-gijyutsu/sehikijun.html> >
- 11) 群馬県 作物別施肥基準及び土壌診断基準 おでい肥料と土壌の重金属
< <http://www.aic.pref.gunma.jp/agricultural/management/technology/soil/01/index.html> >
- 12) 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)
< http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_hiryo/odei_hiryo/pdf/03_data1.pdf >
- 13) 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 >
- 14) Perkin Elmer 社:マイクロ波分解装置取扱説明書, 分解メソッド集, ホウレンソウ
- 15) 財団法人日本土壌協会:土壌, 水質及び植物体分析法, 東京(2001)
- 16) 土壌標準分析・測定委員会:土壌標準分析・測定法, p150~154, 博友社, 東京(1986)
- 17) 財団法人日本土壌協会:土壌機能モニタリング調査のための土壌, 水質及び植物体分析法, p79~81, 大雄社, 東京(2001)
- 18) 農林省省令:農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係るカドミウムの量の検定の方法を定める省令, 昭和 46 年 6 月 24 日農林省令第 47 号, 最終改正平成 24 年 8 月 6 日環境省令第 22 号(2012)

- 19) 農林水産省ホームページ:食品中のカドミウムに関する基準値,コーデックス委員会が策定した国際基準値(CXS 193-1955)
< https://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_cd/04_kijyun/01_int.html >
- 20) 廣井利明,五十嵐総一,鈴木時也,橋本良美,田中雄大,阿部文浩,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(続報),肥料研究報告, 8, 79~113, (2015)
- 21) 八木寿治,鈴木時也,田中雄大,阿部文浩,橋本良美,田丸直子,阿部進:カドミウムの土壌蓄積及び作物吸収における汚泥肥料連用の影響(続報),肥料研究報告, 10, 101~140, (2017)
- 22) 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,日本土壌肥料学会雑誌, 73(4), 391~396, (2002)
- 23) 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, p49, (2011)

**Effect of Continuous Application of Sludge Fertilizer on Cadmium Absorption of the Crop
and Accumulation of Cadmium in the Soil (Continued Report)
-Winter 2018 and Summer 2019-**

MATSUO Shingo¹, ASAO Naoki², MURAYAMA Kazuaki², AOYAMA Keisuke³,
KOZUKA Kenji³ and ABE Fumihiko⁴

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

² FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department

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

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

We have been researching 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 2018 and carrot in summer 2019. 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 500 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 on the basis of the fertilization standard shown on the Saitama prefecture's web site. The concentration of total cadmium in the crop, 0.1 mol/L HCl soluble-Cd in the soil 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 winter 2011. The concentration of total-Cd in the soil (from summer 2009 to summer 2019) showed significant increasing trend in the AP. However the concentration of 0.1mol/L HCl soluble-Cd in the soil (from summer 2009 to summer 2019) did not increase. We thought that it was because cadmium was changed into the 0.1 mol/L HCl insoluble-Cd in the soil. Therefore, the critical point of 0.1 mol/L HCl insoluble Cd in soil was tested in the laboratory, but no estimation was possible. The change in cadmium concentration in the soil should be tested in the field, we thought. The concentrations of cadmium in spinach (winter in 2018) and carrot (summer in 2019) were less than that of the CODEX standard.

Key words sludge fertilizer, continuous application, cadmium

(Research Report of Fertilizer, **13**, 146-167, 2020)

11 2019 年度 全国共通試料を用いた肥料の

外部精度管理試験成績の解析

秋元里乃¹, 白澤優子², 恵智正宏³, 白井小枝⁴,
井上直⁵, 小堀拓也⁶, 加藤まどか¹, 引地典雄⁷

キーワード 外部精度管理, 化成肥料, 鉍さいけい酸質肥料, 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, 我が国においても ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)¹⁾の要求事項を参考にした試験成績の信頼性確保についての考え方が重視されている. その要求事項には, 他機関との試験成績の整合性確認及び外部機関による試験成績の信頼性の確保が必須となっており, 試験所は共通試料による試験室間の共同試験に参加して外部精度管理を実施する等, 試験の信頼性確保に努めている.

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, 試験成績の信頼性維持及び分析技術の向上のために管理用試料又は肥料認証標準物質²⁾による内部精度管理が日常的になりつつある. 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC) においても立入検査で収去した肥料の主成分及び有害成分の調査分析は不可欠であり, その試験法には信頼性の確保が求められる.

外部精度管理としての共通試料による肥料の共同試験は, 2005 年度まで全国 6 か所の肥料品質保全協議会が個々に試料調製及び解析を行っていた. また, 2006 年度より肥料品質保全協議会等の試験所を中心に全国共通の試料を用いた共同試験を実施している. 均質性試験及び共同試験成績については ISO/IEC 17043 (JIS Q 17043)³⁾を参考に解析し, 2019 年度は化成肥料及び鉍さいけい酸質肥料について全国共通試料を調製し, 共同試験を実施したのでその結果を報告する.

2. 材料及び方法

1) 共同試験用試料調製

化成肥料は, 粉碎して目開き 500 μm の網ふるいを全通させ, 品質の安定を図るため約 4 ヶ月間常温で保管した. その後, 試料をよく混合し, のし餅状に広げて短冊状に 9 等分し, 1~9 の区分番号を付して容器に移した. この中から表 1 の混合操作表の組合せに従い 4 区分を抽出し, よく混合したのち 4 等分して元の容器に戻

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

した。この操作を7回繰り返した後、1～9の各区分の容器から一定量ずつ採取し、よく混合した後、1袋当たり約200g入りの試料250個を調製し、ポリエチレン製袋で密封して配付時まで常温保管した。

鉍さいけい酸質肥料は、粉碎して目開き212 μm の網ふるいを全通させた。ふるいを通した試料は、よく混合した後、のし餅状に広げて短冊状に9等分し、1～9の区分番号を付して容器に移した。この中から表1の混合操作表の組合せに従い4区分を抽出し、よく混合したのち4等分して元の容器に戻した。この操作を7回繰り返した後、1～9の各区分の容器から一定量ずつ採取し、よく混合した後、1袋当たり約180g入りの試料160個を調製し、ポリエチレン製袋で密封して配付時まで常温保管した。

表1 混合操作表

混合回数	1	2	3	4	5	6	7
	3	9	7	5	7	3	8
区分番号	6	1	1	8	6	8	2
	2	5	8	3	9	4	5
	4	7	2	4	1	6	6

2) 均質性確認試験

IUPAC/ISO/AOACの技能試験プロトコル⁴⁾の均質性確認試験に従い、**2.1)**で調製した共同試験用試料から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)、鉍さいけい酸質肥料については可溶性苦土(C-MgO)を各均質性確認用試料につき2点併行で試験して均質性確認試験の成績とした。

3) 配付

試料番号を付した試料、実施要領及び分析成績報告書を参加試験室に送付した。2019年度においては、化成肥料は136試験室、鉍さいけい酸質肥料は76試験室が参加した。

3. 共同試験成績の試験項目及び試験方法

1) 試験項目

化成肥料については、水分(Mois)、窒素全量(T-N)、アンモニア性窒素(A-N)、りん酸全量(T-P₂O₅)、可溶性りん酸(S-P₂O₅)、水溶性りん酸(W-P₂O₅)、加里全量(T-K₂O)、水溶性加里(W-K₂O)、水溶性ほう素(W-B₂O₃)、ひ素(As)及びカドミウム(Cd)の11項目を試験項目とした。また、鉍さいけい酸質肥料については、可溶性けい酸(S-SiO₂)、アルカリ分(AL)及び可溶性苦土(C-MgO)の3項目を試験項目とした。

2) 試験方法

肥料等試験法(2019)⁵⁾を次のとおり例示した。なお、その他の試験方法を採用した試験室には、その方法の概要の報告を求めた。

(1) 水分は、肥料等試験法3.1.a(乾燥器による乾燥減量法)の(3)により定量し、備考4.の揮発物の補正を行う。

(2) 窒素全量は、肥料等試験法4.1.1a(ケルダール法)の(4.1)により試料溶液を調製し、同項(4.2)(4.3)に

より定量. 又は, 4.1.1.b(燃焼法)により定量.

(3) アンモニア性窒素(A-N)は, 肥料等試験法 4.1.2.a(蒸留法)の(4.1)により試料溶液を調製し, 同項(4.2)(4.3)により定量.

(4)りん酸全量(T-P₂O₅)は, 肥料等試験法 4.2.1.a.(バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法)の(4.1)により試料溶液を調製し, 同項(4.2)(4.3)により定量.

(5)可溶性りん酸(S-P₂O₅)は, 肥料等試験法 4.2.2.a.(バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法)の(4.1)により試料溶液を調製し, 同項(4.2)(4.3)により定量.

(6)水溶性りん酸(W-P₂O₅)は, 肥料等試験法 4.2.4.a.(バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法)の(4.1)により試料溶液を調製し, 同項(4.2)(4.3)により定量.

(7)加里全量(T-K₂O)は, 肥料等試験法 4.3.1.a(フレイム原子吸光法又はフレイム光度法)の(4.1)により試料溶液を調製し, 同項(4.2)により定量.

(8)水溶性加里(W-K₂O)は, 肥料等試験法 4.3.3.a(フレイム原子吸光法又はフレイム光度法)の(4.1)により試料溶液を調製し, 同項(4.2)により定量.

(9)水溶性ほう素(W- B₂O₃)は, 肥料等試験法 4.8.2.a.(アゾメチン H 法)の(4.1)により試料溶液を調製し, 同項(4.2)(4.3)により定量.

(10)ひ素(As)は, 肥料等試験法 5.2.a(水素化物発生原子吸光法)の(4.1)により試料溶液を調製し, 同項(4.2)により定量. 又は, 5.2.b(ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法)の(4.1)により試料溶液を調製し, 同項(4.2)(4.3)により定量.

(11)カドミウム(Cd)は, 肥料等試験法 5.3.a(フレイム原子吸光法)の(4.1)により試料溶液を調製し, 同項(4.2)により定量.

(12)可溶性けい酸(S-SiO₂)は, 肥料等試験法 4.4.1.a(ふっ化カリウム法)の(4.1)により試料溶液を調製し, 同項(4.2)により定量.

(13)アルカリ分(AL)は, 肥料等試験法 4.5.4.a(エチレンジアミン四酢酸塩法(以下「EDTA 法」という)の(4.1)により試料溶液を調製し, 同項(4.2)により定量. 又は, 同様の方法で試料溶液を調製, 可溶性石灰(S-CaO)(肥料等試験法 4.5.2.a)及び可溶性苦土(S-MgO)(肥料等試験法 4.6.1.a)を測定し, 肥料等試験法 4.5.4.b(可溶性石灰及び可溶性苦土よりの算出)の(2)により算出.

(14)可溶性苦土(C-MgO)は, 肥料等試験法 4.6.3.a(フレイム原子吸光法)の(4.1)により試料溶液を調製し, 同項(4.2)により定量.

4. 統計解析方法及び試験成績の評価方法

1) 報告された試験成績の評価

(1) ロバスト法によるzスコアの求め方

まず, 全体の値の中央値(Median)を求めた. 次に, 上四分位数及び下四分位数を求め, (a)式により四分位範囲(IQR)を算出した.

$$IQR = \text{下四分位数} - \text{上四分位数} \quad \dots (a)$$

標準化されたロバスト標準偏差(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、各試験室の試験成績 (x_i) の Median からの隔たり度合いを示す指標である。

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

(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) を用い、各試験室の試験成績の z スコアより次のように評価を行った。

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

2) 試験成績全体を評価する統計量

各成分の報告された試験成績全体を評価するため、次の統計量を求めた。

- (1) 参加試験室数 (データ数: N) .
- (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) 標準化されたロバスト標準偏差 ($NIQR$) を (b) 式により算出した。正規分布の場合、 $NIQR$ は s と一致する.
- (8) ロバスト法から求めた相対標準偏差 (RSD_{rob}) を、(e) 式により算出した.

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

- (9) 肥料等試験法で共同試験の精度の目安として示されている室間再現相対標準偏差 ($CRSD_R$) .

肥料等試験法において、共同試験の精度は、 $CRSD_R$ の値以内であることが推奨されており、これらの 2 倍まで許容している。この精度の目安は、水分等の経験的分析法には適用されない。

5. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認

2.2)において10試料を2点併行で分析した均質性試験の成績の総平均値(\bar{x})及びその成績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})を表2に示した. 更に, 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)した推定室間再現標準偏差($\hat{\sigma}_R$)を表2に示した.

均質性の判定は, IUPAC/ISO/AOACの技能試験プロトコルの手順を参考に実施した. まず, 試験成績の等分散性を確認するため, 試験成績について Cochran の検定を実施した. その結果, すべての成分において外れ値は認められなかったため, これらの成績について一元配置分散分析を実施した. 次に, IUPAC/ISO/AOACの技能試験プロトコルの判定式(式2)を用いて均質性の判定を行った. その結果, すべての成分において判定式(式2)を満たしていたことから, 分析用試料は均質であることを確認した. 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, いずれの成分も $\hat{\sigma}_R$ と比較して十分に小さい値であった.

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

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

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

$\hat{\sigma}_R$: 推定室間再現標準偏差

$CRSD_R$: 肥料等試験法(2017)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2 均質性確認試験の結果

肥料の種類	分析成分	試料数	\bar{x} a)	s_r c)	s_{bb} d)	s_{b+r} e)	$CRSD_R$ f)	$\hat{\sigma}_R$ g)	$0.3\hat{\sigma}_R$ h)
			(%) ^{b)}	(%) ^{b)}	(%) ^{b)}	(%) ^{b)}	(%)	(%) ^{b)}	(%) ^{b)}
化成肥料	W-P ₂ O ₅	10	5.96	0.05	0.02	0.06	4	0.24	0.07
	W-K ₂ O	10	11.46	0.07	0.07	0.10	3	0.34	0.10
鉍さいけい酸質肥料	C-MgO	10	6.73	0.01	0.03	0.03	4	0.27	0.08

a) 総平均定量値(試料数×2点併行分析)

b) 質量分率

c) 併行標準偏差

d) 試料間標準偏差

e) 併行精度を含む試料間標準偏差

f) 肥料等試験法で示されている室間再現精度(室間再現相対標準偏差)の目安

g) 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

h) 均質性の判定(s_{bb} の評価)のためのパラメータ

2) 試験成績の解析結果

4.2) (1)～(2)の試験室数及び z スコアで評価された各試験室数及びその割合を表3に示した。各成分の試験成績で「満足」との評価を受けた試験室の割合は、化成肥料中の水分(揮発物補正を実施していない結果を含む)が98%と最も高く、化成肥料中のりん酸全量が77%と最も低い割合を示した。また、「不満足」と評価を受けた試験室の割合は、化成肥料のりん酸全量が15%と最も高い結果であった。昨年度は、「満足($|z| \leq 2$)」と評価された試験室の割合は昨年度が78%～98%、「不満足($|z| \geq 3$)」と評価された試験室の割合は昨年度が2%～10%であった。

4.2) (3)～(9)で求めた統計量を表4に示した。多くの成分で全体のMeanはMedianとほぼ一致したが、外れ値の影響を受け、一部の試験項目でMeanとMedianの差が認められ、全体の標準偏差 s は、NIQRと比較してほとんどが大きな値を示した。 RSD_{rob} と各試験成分の濃度レベルにおける $CRSD_R$ 及び $CRSD_R$ の2倍の値との関係を図1に示した。カドミウムについてのみ $CRSD_R$ を超えたが、肥料等試験法で精度として許容されている範囲内であった。その他の試験成分はいずれも、 RSD_{rob} は $CRSD_R$ の範囲内であった。

また、本年度8試験室以上報告のあった試験方法別のMedian, NIQR, RSD_{rob} 及び $CRSD_R$ 等を表5に示した。

表3 z スコアによる試験成績の評価

試験項目	参加 試験 室数	$ z \leq 2$ ^{a)}		$2 < z < 3$ ^{b)}		$3 \leq z $ ^{c)}	
		試験 室数	割合 (%)	試験 室数	割合 (%)	試験 室数	割合 (%)
(化成肥料)							
Mois	81	78	96	1	1	2	2
Mois ^{d)}	120	117	98	1	1	2	2
T-N	130	109	84	12	9	9	7
A-N	117	97	83	16	14	4	3
T-P ₂ O ₅	124	96	77	10	8	18	15
S-P ₂ O ₅	95	85	89	7	7	3	3
W-P ₂ O ₅	121	107	88	9	7	5	4
T-K ₂ O	114	98	86	8	7	8	7
W-K ₂ O	123	106	86	7	6	10	8
W-B ₂ O ₃	95	82	86	8	8	5	5
As	40	33	83	4	10	3	8
Cd	49	40	82	4	8	5	10
(鉱さいけい酸質肥料)							
S-SiO ₂	56	48	86	2	4	6	11
AL	73	65	89	0	0	8	11
S-CaO	63	56	89	3	5	4	6
S-MgO	63	59	94	3	5	1	2
C-MgO	72	56	78	6	8	10	14

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

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

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

d) 揮発物補正を実施していない結果を含む

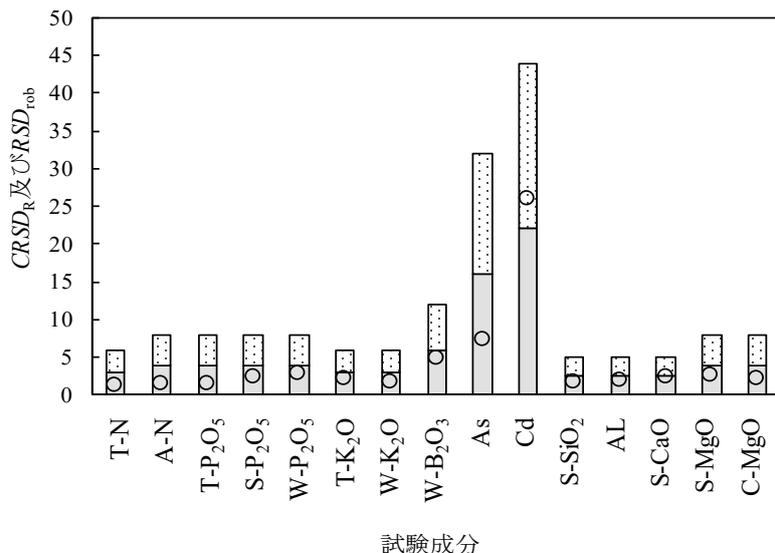


図1 各試験成績のCRSD_RとRSD_{rob}の関係

□2×CRSD-R □CRSD-R ○RSD-rob

表4 共同試験成績の統計量

試験項目	試験室数	Mean ^{a)} (%, mg/kg) ⁱ⁾	Median ^{b)} (%, mg/kg) ⁱ⁾	U _{95%} ^{c)} (%, mg/kg) ⁱ⁾	s ^{d)} (%, mg/kg) ⁱ⁾	NIQR ^{e)} (%, mg/kg) ⁱ⁾	RSD _{rob} ^{f)} (%)	CRSD _R ^{g)} (%)	2×CRSD _R ^{h)} (%)
(化成肥料)									
Mois	81	2.74	2.66	0.08	0.38	0.35	13.1	- ^{k)}	- ^{k)}
Mois ⁱ⁾	120	2.92	2.88	0.09	0.47	0.49	17.1	- ^{k)}	- ^{k)}
T-N	130	10.86	10.87	0.02	0.24	0.12	1.1	3	6
A-N	117	8.69	8.71	0.02	0.18	0.13	1.4	4	8
T-P ₂ O ₅	124	7.70	7.73	0.02	0.29	0.11	1.5	4	8
S-P ₂ O ₅	95	7.23	7.24	0.04	0.21	0.17	2.4	4	8
W-P ₂ O ₅	121	5.98	5.99	0.03	0.43	0.17	2.8	4	8
T-K ₂ O	114	11.95	11.89	0.05	0.47	0.24	2.0	3	6
W-K ₂ O	123	11.68	11.73	0.04	0.71	0.20	1.7	3	6
W-B ₂ O ₃	95	0.530	0.524	0.005	0.050	0.026	4.9	6	12
As	40	3.81	3.93	0.09	0.46	0.28	7.2	16	32
Cd	49	0.32	0.29	0.02	0.12	0.07	25.9	22	44
(鉍さいけい酸質肥料)									
S-SiO ₂	56	35.15	35.20	0.16	1.11	0.58	1.6	2.5	5
AL	73	51.92	51.66	0.23	2.40	0.96	1.9	2.5	5
S-CaO	63	41.17	41.13	0.25	1.31	0.98	2.4	2.5	5
S-MgO	63	7.55	7.43	0.05	1.02	0.20	2.6	4	8
C-MgO	72	7.32	7.37	0.03	0.31	0.15	2.0	4	8

a) 全体の平均値

b) 全体の中央値

c) 全体の中央値の不確かさ

d) 全体の標準偏差

e) ロバスト標準偏差

f) ロバスト相対標準偏差

g) 肥料等試験法で精度の目安として推奨されている室間再現相対標準偏差

h) 肥料等試験法で精度として許容されている室間再現相対標準偏差

i) As, Cdはmg/kg, その他の成分は%(質量分率)

j) 揮発物補正を実施していないものを含む

k) CRSD_Rは水分測定のような物理的分析法には適用できない

表5 試験方法別の共同試験成績の統計量

試験項目	試験方法	報告試験室数	Median ^{a)} (%, mg/kg) ^{f)}	NIQR ^{b)} (%, mg/kg) ^{f)}	RSD _{rob} ^{c)} (%)	CRSD _R ^{d)} (%)	2×CRSD _R ^{e)} (%)
(化成肥料)							
Mois	乾燥器による乾燥減量法	81	2.66	0.35	13.1	- ^{h)}	- ^{h)}
Mois ^{g)}	乾燥器による乾燥減量法	119	2.86	0.49	17.2	- ^{h)}	- ^{h)}
T-N	ケルダール法	115	10.87	0.12	1.1	3	6
	燃焼法	13	10.83	0.10	0.9	3	6
A-N	蒸留法	114	8.71	0.12	1.4	4	8
T-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム法	123	7.73	0.11	1.5	4	8
S-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム法	95	7.24	0.17	2.4	4	8
W-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム法	120	5.99	0.17	2.8	4	8
T-K ₂ O	フレイム原子吸光法	85	11.89	0.24	2.0	3	6
	フレイム光度法	25	11.90	0.23	1.9	3	6
W-K ₂ O	フレイム原子吸光法	91	11.73	0.21	1.8	3	6
	フレイム光度法	27	11.77	0.15	1.3	3	6
W-B ₂ O ₃	アゾメチンH法	87	0.53	0.03	5.3	6	12
	ICP-OES法	8	0.51	0.01	1.7	6	12
As	水素化物発生原子吸光法	18	3.93	0.22	5.6	16	32
	ジエチルジチオカルバミン酸銀法	16	3.88	0.29	7.6	16	32
Cd	フレイム原子吸光法	44	0.288	0.091	31.5	22	44
(鉱さいけい酸質肥料)							
S-SiO ₂	ふっ化カリウム法	37	35.21	0.52	1.5	2.5	5
	過塩素酸法	18	35.14	0.79	2.2	2.5	5
AL	エチレンジアミン四酢酸塩法	11	51.70	0.51	1.0	2.5	5
	フレイム原子吸光法	58	51.58	1.01	2.0	2.5	5
S-CaO	フレイム原子吸光法	58	41.12	0.95	2.3	2.5	5
S-MgO	フレイム原子吸光法	58	7.44	0.18	2.4	4	8
C-MgO	フレイム原子吸光法	65	7.37	0.14	1.9	4	8

a) 全体の中央値

b) ロバスト標準偏差

c) ロバスト相対標準偏差

d) 肥料等試験法で精度の目安として推奨されている
室間再現相対標準偏差

e) 肥料等試験法で精度として許容されている室間再現相対標準偏差

f) As, Cdはmg/kg, その他の成分は%(質量分率)

g) 揮発物補正を実施していないものを含む

h) CRSD_Rは水分測定のような経験的分析法には適用できない

3) 試験成績の傾向

同一の試験室において報告された異なる試験成績のうち、同一試料・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), 同一の共同試験用試料について異なる抽出方法で同一の成分(化成肥料中の T-P₂O₅ と W-P₂O₅ 等)の z スコアの関係を図 2-1~図 2-4 に示した。

更に, 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のプロット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 2-3 において, T-K₂O と W-K₂O において系統的な偏りが若干認められ, 測定において偏りが生じている試験室があった。

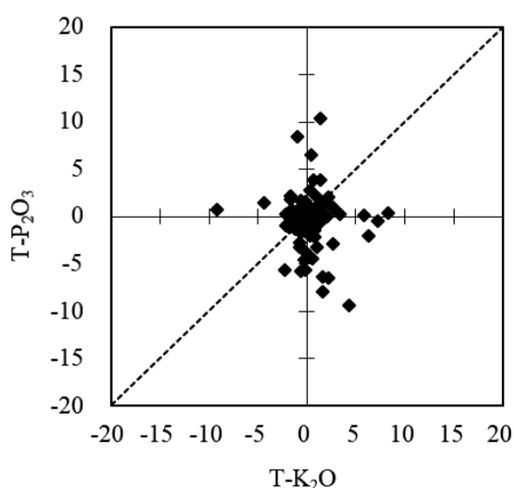


図2-1 化成肥料中のT-P₂O₃–
T-K₂Oのzスコアの関係

◆ 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)

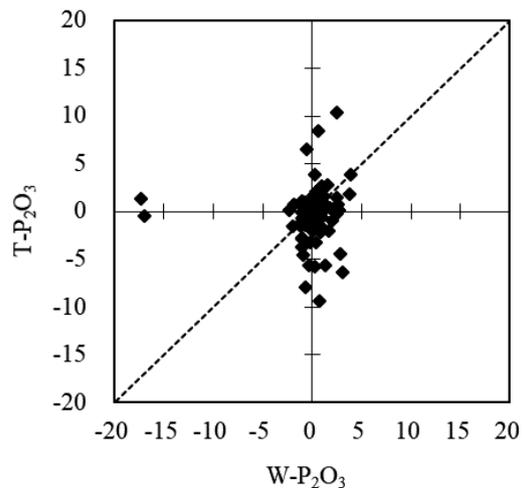


図2-2 化成肥料中のT-P₂O₃–
W-P₂O₃のzスコアの関係

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

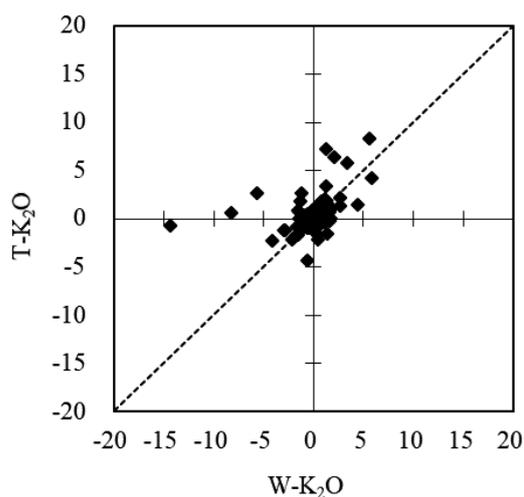


図2-3 化成肥料中のT-K₂O–
W-K₂Oのzスコアの関係

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

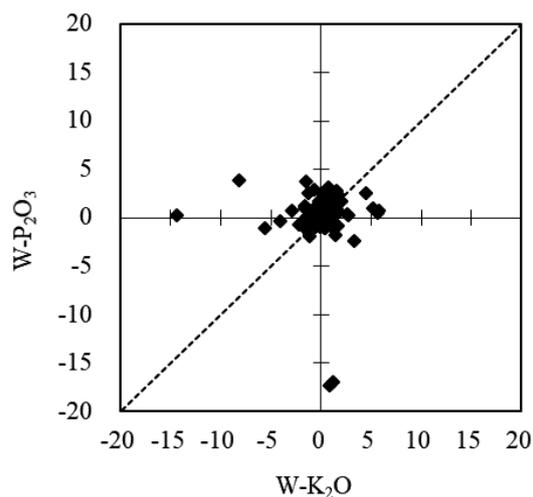


図2-4 化成肥料中のW-P₂O₃–
W-K₂Oのzスコアの関係

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

4) 成分別の試験成績の評価

(1) 化成肥料中の水分(Mois)

今回使用した試料はりん酸アンモニウムが含まれているため、揮発物補正を必要とした。120 試験室が参加したが、揮発物補正を実施した試験室は 81 試験室だった。1 試験室がカールフィッシャー水分計により実施し、他は全て乾燥器による乾燥減量法により実施した。揮発物補正の有無で有意差が認められたので、補正実施による報告値のみでの解析を行った結果の試験成績の度数分布を図 3-1 に示す。分析成績の Median は 2.66 % (質量分率)、NIQR は 0.35 % (質量分率)、平均値は 2.74 % (質量分率)であった。zスコアにより 78 試験室が「満足」であり、2 試験室が「不満足」な結果であった。なお、揮発物補正をしていない試験成績を含めた場合の Median は 2.86 % (質量分率)、NIQR は 0.49 % (質量分率)、平

均値は 2.92 % (質量分率) であった。参考までに度数分布を図 3-2 に示す。

肥料等試験法等において、「揮発物補正」についての詳細な説明がされていない。乾燥後秤量瓶中の試料を全て使用し(移し込み)、ケルダール法で乾燥後の試料の T-N を定量する場合には、分析用試料の T-N と乾燥後試料 T-N の差にアンモニアへの換算係数を乗じ、元の補正前水分から差し引くことにより「水分」が算出できる。しかし、燃焼法等により分析を行う場合には、乾燥後の試料から一部の試料を分取することから、単純に差し引き求めることが出来ない。乾燥後試料から一部の試料をとって測定した場合の計算式を示す(式 4)。

Moist (揮発物換算した後の水分量(質量分率%))

$$= \text{Moist}' - (N1 - N2 \times (100 - \text{Moist}') / 100) \times 1.216 \dots (式 4)$$

Moist': 揮発物換算する前の水分量(質量分率%)

N1: 試料の窒素全量(質量分率%)

N2: 乾燥後試料の窒素全量(質量分率%)

アンモニア換算係数: 1.216

水分測定の際は、乾燥器内の温度分布は一定ではなく、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。また、器内の気流により試料が飛散することがある。さらに、一回の測定試料数が多いと、デシケーター内で放冷する際に十分に室温まで下がっていないことがあるので、放冷時間に注意が必要である。

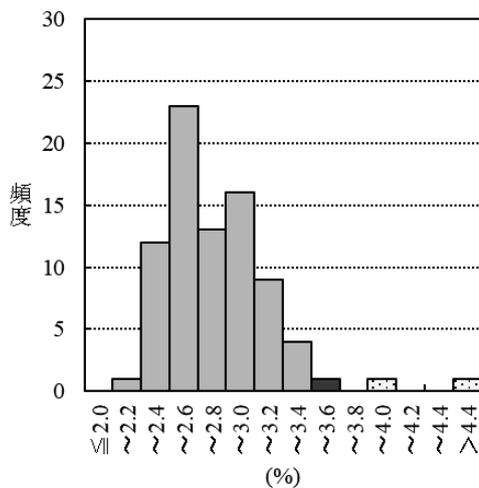


図3-1 化成肥料中の水分の分析成績
(揮発物換算実施のみ)

□不満足 ■疑わしい □満足

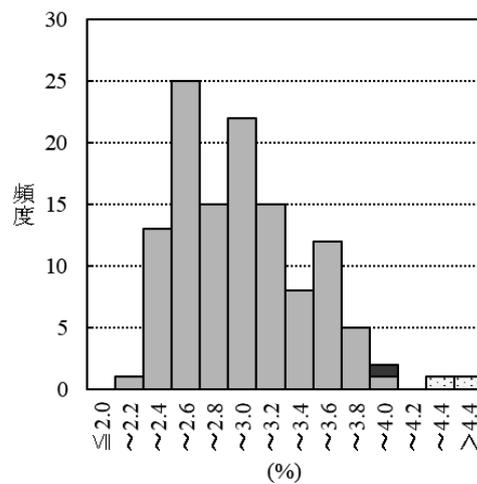


図3-2 化成肥料中の水分の分析成績
(全てのデータ)

□不満足 ■疑わしい □満足

(2) 化成肥料中の窒素全量(T-N)

130 試験室が参加し、115 試験室がケルダール法、13 試験室が燃焼法、1 試験室が自動分析装置及び 1 試験室が硫酸-インドフェノール法であった。試験成績の度数分布を図 3-3 に示す。ケルダール法及び燃焼法の分析成績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。分析成績の Median は 10.87 % (質量分率)、NIQR は 0.12 % (質量分率)、平均値は 10.86 % (質量分率)であった。 z スコアにより 109 試験室が「満足」であり、9 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」のうちケルダール法が 8 試験室、燃焼法が 1 試験室であった。

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・抜け等が無いか使用前に装置を確認すること、また、滴定液のファクター算出について、定期的に確認が欠かせない。

(3) 化成肥料中のアンモニア性窒素(A-N)

117 試験室が参加し、114 試験室が蒸留法、1 試験室がホルムアルデヒド法、1 試験室が自動分析装置、1 試験室がインドフェノール法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-4 に示す。分析成績の Median は 8.71 % (質量分率) で、NIQR は 0.13 % (質量分率) で、平均値は 8.69 % (質量分率) であった。z スコアにより 97 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」な結果となった試験室は全て蒸留法での実施だった。

蒸留法においては、蒸留操作で加えるアルカリ剤として水酸化ナトリウムを使用すると、尿素や有機物が分解して高値となる場合があるので、酸化マグネシウムを使うのが望ましい。

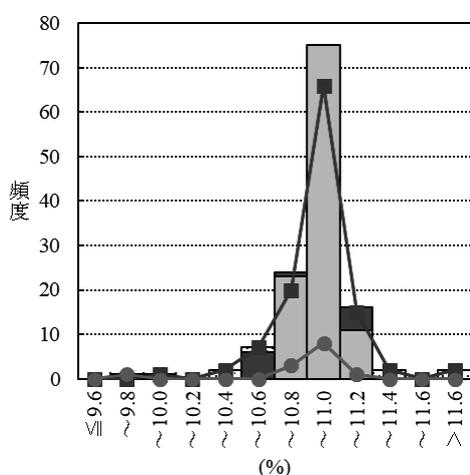


図3-3 化成肥料中の窒素全量の分析成績

不満足
 疑わしい
 満足
 燃焼法
 ケルダール法

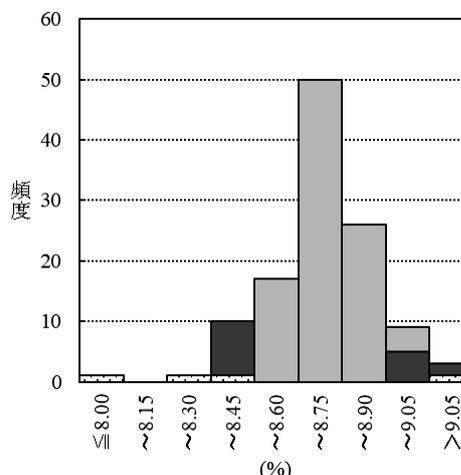


図3-4 化成肥料中のアンモニア性窒素の分析成績

不満足
 疑わしい
 満足

(4) 化成肥料中のりん酸全量(T-P₂O₅)

124 試験室が参加し、123 試験室はバナドモリブデン酸アンモニウム法、1 試験室が ICP-OES 法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-5 に示す。分析成績の Median は 7.73 % (質量分率)、NIQR は 0.11 % (質量分率)、平均値は 7.70 % (質量分率) であった。z スコアにより 96 試験室が「満足」であり、18 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」な試験室は全体の 15 % と多い結果であったが、これは NIQR が十分に小さいためによると考えられた。

(5) 化成肥料中の可溶性りん酸(S-P₂O₅)

95 試験室が参加し、全てバナドモリブデン酸アンモニウム法を用いていた。試験成績の度数分布を図 3-6 に示す。分析成績の Median は 7.24 % (質量分率)、NIQR は 0.17 % (質量分率)、平均値は 7.23 % (質量分率) であった。z スコアにより 85 試験室が「満足」であり、3 試験室が「不満足」な結果であった。

可溶性りん酸ではろ過作業に時間がかかりすぎると不溶化しやすくなるため、速やかにろ過できるように長脚漏斗の準備(水柱の作成)を丁寧に行い、ろ液を受ける全量フラスコにあらかじめ硝酸を少量入れておくとい。

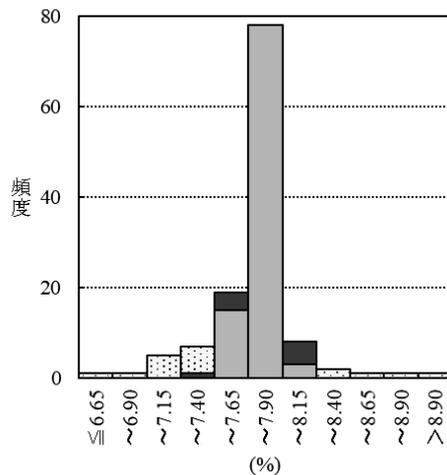


図3-5 化成肥料中のりん酸全量の分析成績

□不満足 ■疑わしい □満足

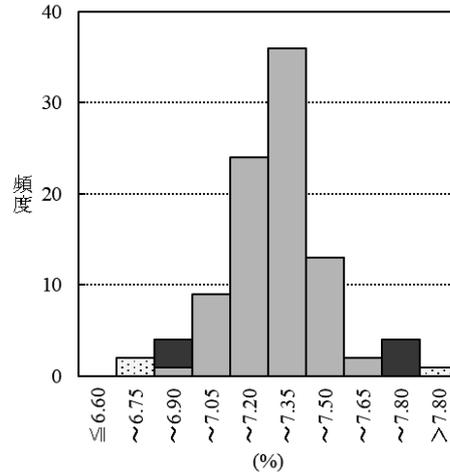


図3-6 化成肥料中の可溶性りん酸の分析成績

□不満足 ■疑わしい □満足

(6) 化成肥料中の水溶性りん酸 (W-P₂O₅)

121 試験室が参加し、120 試験室はバナドモリブデン酸アンモニウム法、1 試験室が ICP-OES 法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-7 に示す。分析成績の Median は 5.99 % (質量分率)、NIQR は 0.17 % (質量分率)、平均値は 5.98 % (質量分率)であった。zスコアにより 107 試験室が「満足」であり、5 試験室が「不満足」な結果であった。

(7) 化成肥料中の加里全量 (T-K₂O)

114 試験室が参加し、85 試験室がフレイム原子吸光法、25 試験室がフレイム光度法、1 試験室がテトラフェニルホウ酸ナトリウム容量法、3 試験室が ICP-OES 法を用いた。この試験方法の選択割合は昨年度とほぼ同じであった。試験成績の度数分布を図 3-8 に示す。フレイム原子吸光法及びフレイム光度法について、分析成績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。分析成績の Median は 11.89 % (質量分率)、NIQR は 0.24 % (質量分率)、平均値は 11.95 % (質量分率)であった。zスコアにより 98 試験室が「満足」であり、8 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」な結果となった試験室は、7 試験室がフレイム原子吸光法で、1 試験室はフレイム光度法であった。

フレイム光度法及びフレイム原子吸光法で測定する際は検量線の直線性に留意し、調製した標準液についても、時間の経過とともに濃度変化が生じることがあるので定期的に調製し直すことが望ましい。また、定量には試料溶液の噴霧効率が影響するため、測定時には試料液及び標準液の温度、酸組成及び酸濃度を同一とすることが重要である。

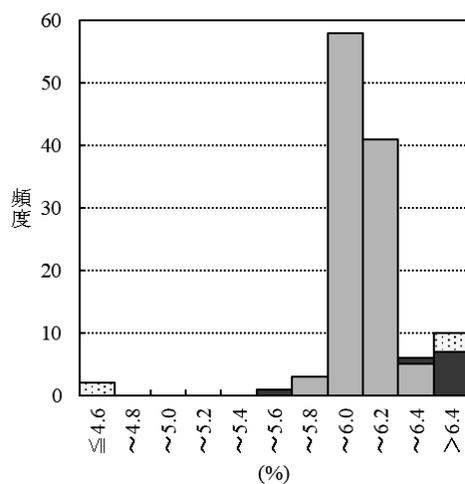


図3-7 化成肥料中の水溶性りん酸の分析成績

□不満足 ■疑わしい ▨満足

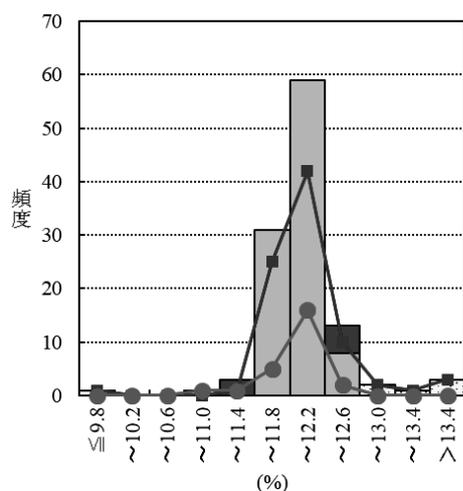


図3-8 化成肥料中の加里全量の分析成績

□不満足 ▨満足 ■疑わしい ●フレーム原子吸光法
—フレーム光度法

(8) 化成肥料中の水溶性加里 (W-K₂O)

123 試験室が参加し、90 試験室がフレーム原子吸光法、27 試験室がフレーム光度法、2 試験室がテトラフェニルホウ酸ナトリウム容量法、3 試験室が ICP-OES 法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-9 に示す。フレーム原子吸光法及びフレーム光度法について、分析成績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。報告された分析成績の Median は 11.73% (質量分率)、NIQR は 0.20% (質量分率)、平均値は 11.68% (質量分率)であった。*z*スコアにより 106 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」の試験室は、9 試験室がフレーム原子吸光法で、1 試験室はフレーム光度法であった。なお、フレーム原子吸光法で加里全量とともに水溶性加里も不満足な結果となった試験室があったが、その試験室において偏りは系統的(同方向)ではなかった。また、フレーム光度法において不満足となった試験室は加里全量では不満足ではなかった。

フレーム原子吸光法で測定する際は、加里全量と同様に留意する必要がある。また、今回、加里全量と水溶性加里の成績において、不満足試験室が重複していないことから、原子吸光による測定時以前の、試料調製、希釈、干渉抑制剤の添加、加えてデータの確認等、全体的な作業の見直しが必要と考えられた。

(9) 化成肥料中の水溶性ほう素 (W-B₂O₃)

95 試験室が参加し、87 試験室がアゾメチン H 法、8 試験室が ICP-OES 法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-10 に示す。2 方法について平均値の差による検定 (*t*-検定)を行ったところ、有意水準 5% で有意な差が見られた。分析成績の Median は 0.524% (質量分率)、NIQR は 0.026% (質量分率)、平均値は 0.530% (質量分率)であった。*z*スコアにより 82 試験室が「満足」であり、「不満足」は 5 試験室で全てアゾメチン H 法であった。この「不満足」な試験結果を棄却した後、2 方法について平均値の差による検定 (*t*-検定)を行ったところ、有意水準 5% で有意差は認められなかった。

また、アゾメチン H 法で試験した試験室のうち約半数の 43 試験室が吸光度補正の作業を実施したが、吸光度補正の有無について平均値の差による検定 (*t*-検定)を行ったところ、有意水準 5% で有意な差は認められなかった。今回の試料については着色が濃くなかったため、他の要因で補正の有無の差が相殺されてしまったと考えられる。

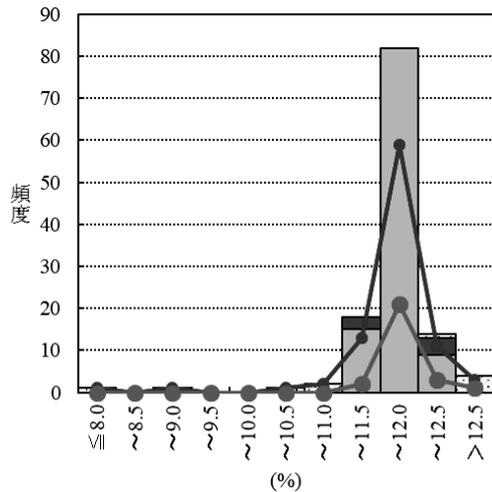


図3-9 化成肥料中の水溶性加里の分析成績

不満足
 満足
 フレーム光度法
 フレーム原子吸光法

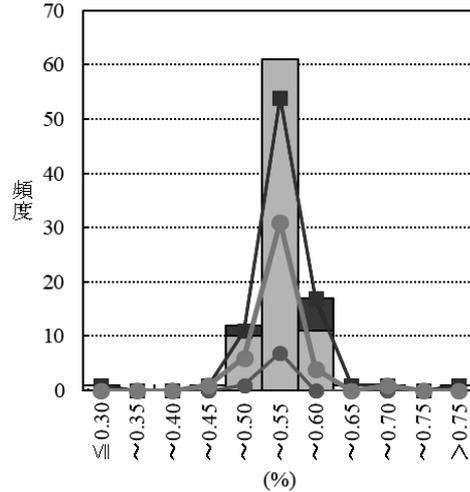


図3-10 化成肥料中の水溶性ほう素の分析成績

不満足
 満足
 ICP-OES
 アゾメチンH法
 補正有り

(10) 化成肥料中のひ素(As)

40 試験室が参加し、18 試験室が水素化物発生原子吸光法、16 試験室がジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法、6 試験室が ICP-OES 法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-11 に示す。水素化物発生原子吸光法及びジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法の 2 方法について平均値の差による検定 (*t*-検定)を行ったところ、有意水準 5 % で有意差は認められなかった。分析成績の Median は 3.93 mg/kg、NIQR は 0.28 mg/kg、平均値は 3.81 mg/kg であった。*z*スコアにより 33 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」の試験室は 2 試験室が水素化物発生原子吸光法、1 試験室がジエチルジチオカルバミン酸銀法であった。

ジエチルジチオカルバミン酸銀法の試験結果に 2 つのピークが認められるが、これは試験室数が少ないため、また、ヒストグラムの階級幅によるものであり、Median ± NIQR の範囲に 2 つのピークは含まれているため、試験法により生じた偏りとは考えられなかった。

(11) 化成肥料中のカドミウム(Cd)

49 試験室が参加し、44 試験室がフレーム原子吸光法、4 試験室が ICP-OES 法、1 試験室がフレームレス原子吸光法を用いた。試験成績の度数分布を図 3-12 に示す。分析成績の Median は 0.29 mg/kg、NIQR は 0.07 mg/kg、平均値は 0.32 mg/kg であった。*z*スコアにより 40 試験室が「満足」であり、5 試験室が「不満足」な結果であった。

原子吸光使用における注意点は加里と同様である。含有量が少ないため、特に検量線の濃度範囲や機器の安定性の影響を受けやすかった。

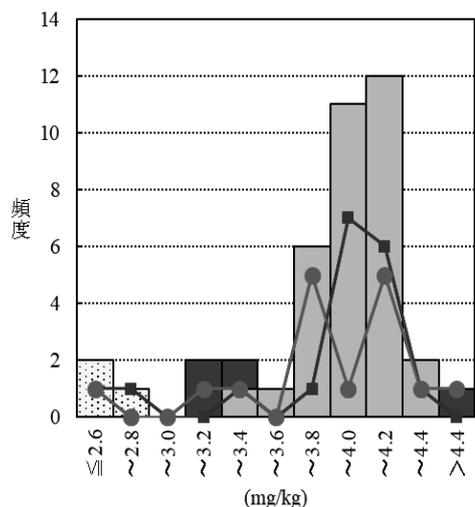


図3-11 化成肥料中のひ素の分析成績

□ 不満足
 ■ 疑わしい
 ■ 満足
 —■— 水素化物発生原子吸光法
 —●— ジエチルジチオカルバミン酸銀法

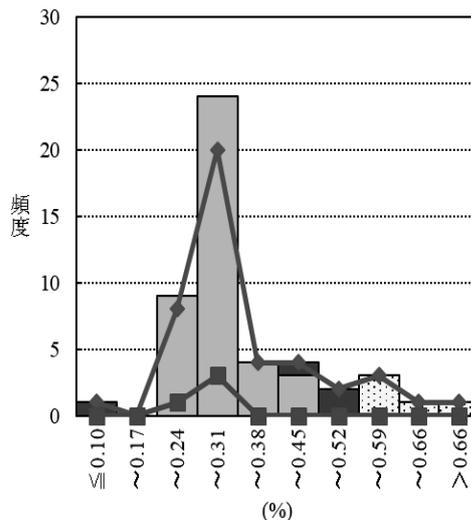


図3-12 成肥料中のカドミウムの分析成績

□ 不満足
 ■ 疑わしい
 ■ 満足
 —◆— フレイム原子吸光法
 —■— ICP-OES法

(12) 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)

56 試験室が参加し, 37 試験室がふっ化カリウム法, 18 試験室が過塩素酸法, 1 試験室が ICP-OES 法を用いた。試験成績の度数分布を図 4-1 に示す。ふっ化カリウム法及び過塩素酸法による分析成績について平均値の差による検定 (t -検定) を行ったところ, それぞれの平均値に有意水準 5% で有意な差は認められなかった。分析成績の Median は 35.20 % (質量分率), $NIQR$ は 0.58 % (質量分率), 平均値は 35.15 % (質量分率) であった。 z スコアにより 48 試験室は「満足」であり, 6 試験室が「不満足」であった。

今回, ふっ化カリウム法で「不満足」となった成績は高値であり, その原因としてガラス器具からの溶出, または滴定時の変色判断が考えられた。その対策として, 過去の手合わせ試料等の管理試料と一緒に分析し, 変色の程度を確認してから供試試料の滴定を行うことが望ましい。

また, ふっ化カリウム法で低値となった試験室は, 結晶をろ過する際の結晶の流出に注意し, ろ紙くず液を使用する等の対策をし, 十分に冷やした塩化カリウム液で結晶を洗浄するとよい。そして過塩素酸法で低値となった試験室は突沸や移し込み時のロス等に注意が必要である。

(13) 鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ分(AL)

73 試験室が参加し, 11 試験室が EDTA 法, 58 試験室がフレイム原子吸光法, 4 試験室が ICP-OES 法を用いた。試験成績の度数分布を図 4-2 に示す。EDTA 法及びフレイム原子吸光法による分析成績について平均値の差による検定 (t -検定) を行ったところ, それぞれの平均値に有意水準 5% で有意な差は認められなかった。分析成績の Median は 51.66 % (質量分率), $NIQR$ は 0.96 % (質量分率), 平均値は 51.92 % (質量分率) であった。 z スコアにより 65 試験室が「満足」であり, 8 試験室が「不満足」な結果であった。

アルカリ分の分析成績の報告に際して, 可溶性石灰及び可溶性苦土を測定している試験室からは各成分の分析成績について報告を受けた。可溶性石灰及び可溶性苦土は 63 試験室から報告があり, 58 試験室がフレイム原子吸光法, 4 試験室が ICP-OES 法を用いた。可溶性石灰について報告された試験成績の度数分布を図 4-3 に示す。分析成績の Median は 41.13 % (質量分率), $NIQR$ は 0.98 % (質量分率), 平均値は 41.17 % (質量分率) であった。 z スコアにより 56 試験室が「満足」であり, 4 試験室が「不満足」な結果であった。可溶性

苦土について報告された試験成績の度数分布を図 4-4 に示す. 分析成績の Median は 7.43 % (質量分率), *NIQR* は 0.20 % (質量分率), 平均値は 7.55 % (質量分率)であった. *z* スコアにより 59 試験室は「満足」であり, 1 試験室が「不満足」な結果であった. アルカリ分の試験結果として「不満足」だった試験室は 7 試験室がフレーム原子吸光法で, 1 試験室が ICP-OES 法であった.

アルカリ分の分析は, 試料溶液調製時に塩酸による煮沸抽出を行う際, 分析試料がビーカーの底部に固結すると抽出不十分となり, 低値の要因となるため注意する必要がある. しかし今回, 極端に高値となる報告が見られた. そのような試験室では試料液の希釈, 干渉抑制剤の添加, データの確認等について, 作業全体の見直しが必要である.

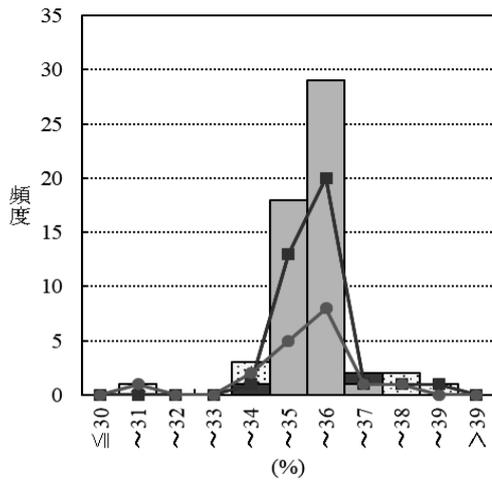


図4-1 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性
けい酸の分析成績

不満足
 満足
 過塩素酸法
 疑わしい
 ふっ化カリウム法

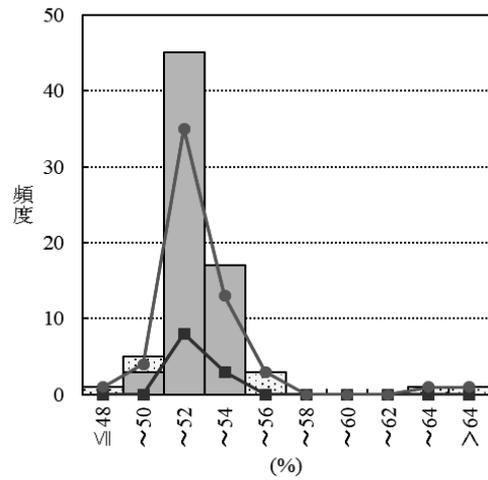


図4-2 鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ
分の分析成績

不満足
 満足
 フレーム原子吸光法
 疑わしい
 EDTA法

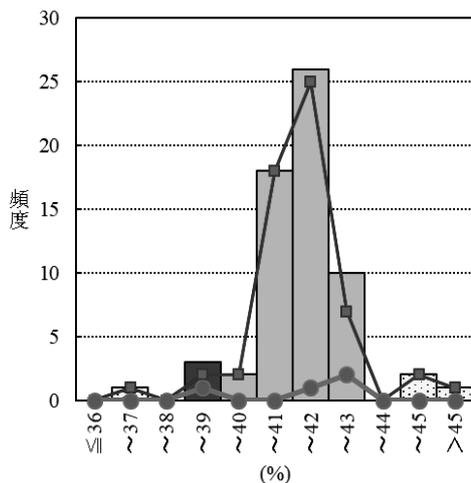


図4-3 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性
石灰の分析成績

不満足
 満足
 ICP-OES法
 疑わしい
 フレーム原子吸光法

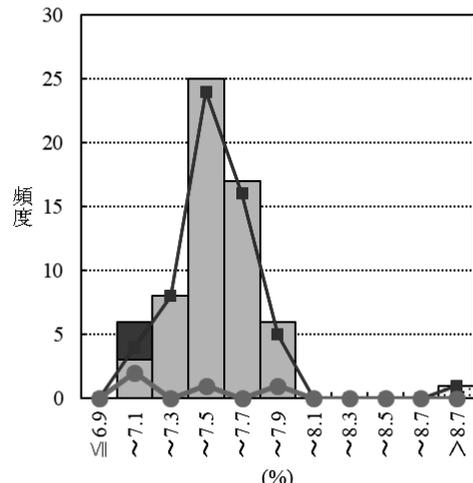


図4-4 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性
苦土の分析成績

不満足
 満足
 ICP-OES法
 疑わしい
 フレーム原子吸光法

(14) 鉍さいけい酸質肥料中のく溶性苦土(C-MgO)

72 試験室が参加し、65 試験室がフレイム原子吸光法、4 試験室が ICP-OES 法、3 試験室が EDTA 法を用いた。試験成績の度数分布を図 4-5 に示す。分析成績の Median は 7.37 % (質量分率)、NIQR は 0.15 % (質量分率)、平均値は 7.32 % (質量分率)であった。z スコアにより 56 試験室は「満足」であり、10 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、8 試験室がフレイム原子吸光法、1 試験室が ICP-OES 法、1 試験室が EDTA 法であった。

全量フラスコの底面に固結しやすいため、試料調製の際にくえん酸溶液を注ぎながら良く振り混ぜ、分散を確認してから以降の作業を行わないと、十分に抽出がされず、低値となるので注意が必要である。フレイム原子吸光法で測定する際の注意点は化成肥料の場合と同じである。

5) 使用標準液に係る調査

今回の外部精度管理試験に参加した 153 試験室における標準液の使用状況について調査を行った。

使用する試薬の報告があった試験室を該当する試験の実施試験室数とし、内 JCSS 対応品を使用する試験室及び自社調製試薬を使用する試験室数を表 6 に示した。

参加試験室において、約 9 割の試験室が窒素・りん酸・加里についての分析を実施しており、次いでほう素について約 7 割の試験室が、マンガン・石灰について約 6 割の試験室が分析を実施していることがうかがえた。肥料製造・品質管理としてやはり主成分分析は欠かせず、有害成分についての品質管理はあまり実施されていないことが分かった。

試験を実施している試験室において、原子吸光法や ICP-OES 法等により金属元素を測定する試験室においては、約 8 割が JCSS 対応品を使用していた。一方、りん酸やほう素等の吸光光度法で試験される項目については、特級試薬を溶解して自社調製する試験室が多かった。また、滴定液については、費用対効果を考慮して、現在でも JCSS 対応品を使用している試験室は少なかった。また、作業簡便化のため JCSS 対応品を希釈して使用している試験室もあった。

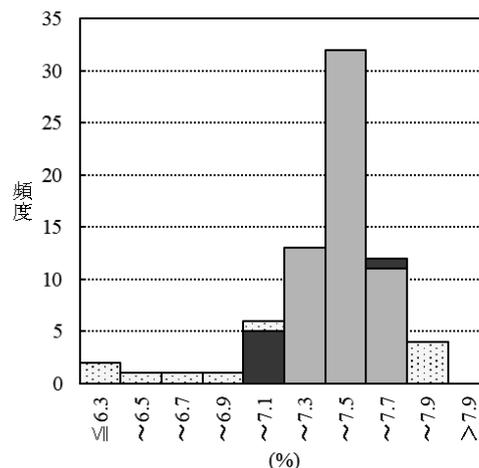


図4-5 鉍さいけい酸質肥料中のく溶性苦土の分析成績

□不満足 ■疑わしい ▨満足

表6 使用標準液の種別及び実施状況

肥料成分(試験法)	報告試験室 ^{a)}		試験実施試験室数			
			JCSS対応品使用 ^{b)}		自社調製 ^{c)}	
	室数	割合 ^{d)} (%)	室数	割合 ^{d)} (%)	室数	割合 ^{d)} (%)
窒素(蒸留法:滴定液)	119	77.8	17	11.1	102	66.7
窒素(燃焼法)	29	19.0	3	2.0	26	17.0
硝酸性窒素	55	35.9	7	4.6	48	31.4
けい酸	45	29.4	4	2.6	41	26.8
りん酸	130	85.0	23	15.0	107	69.9
ほう素	106	69.3	41	26.8	65	42.5
加里	131	85.6	71	46.4	60	39.2
石灰	95	62.1	74	48.4	21	13.7
苦土	120	78.4	90	58.8	30	19.6
マンガン	104	68.0	76	49.7	28	18.3
亜鉛	73	47.7	61	39.9	12	7.8
銅	73	47.7	60	39.2	13	8.5
ひ素	47	30.7	40	26.1	7	4.6
カドミウム	57	37.3	47	30.7	10	6.5

- a) 報告試験室数であり、標準液を使用しない分析方法を選択している場合には報告がない
b) MRI対応品やJCSS対応品等、国際的にトレーサブルな標準液を使用している試験室数
c) 特級試薬等を使用し、自室にて調製している試験室 (b)を希釈して使用する場合を含む
d) 参加試験室($n = 153$)に対する割合

6. まとめ

2019年度外部精度管理のための共同試験は、化成肥料 11 成分に 136 試験室、鉍さいけい酸質肥料 3 成分に 76 試験室が参加した。各成分において各試験成績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 78%~98%、「不満足 ($|z| \geq 3$)」と評価された試験室の割合は 2%~16%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平均値の差を検定したところ、水溶性ほう素におけるアゾメチン H 法と ICP-OES 法の方法間で有意差(有意水準 5%)が認められたが、不満足な結果となった報告値を棄却すると、この 2 方法間に有意差は認められなかった。

全体として機器分析を選択する試験室が多いが、ここ数年での変動は見られず、ICP-OES を使用する試験室も増加はしていない。機器分析を行う際は検量線の直線性に注意し、直線を引ける濃度範囲内で測定することが望ましく、また、日頃から分析機器の管理に注意を払う必要がある。その他、滴定法による試験方法では滴定液の調製・濃度確認が重要となり、重量法では天秤の管理が大切となるので、各試験法において、機器・試薬の日常的管理がやはり重要と考えられた。

また、試験実施の際、内部品質管理分析を取り入れることで、試験者も測定結果に確信を持つことができ、試験室の信頼性を高めることにつながる。特に、算出誤り等の基本的なミスを防ぐこともできることから、分析精度の向上には、試験室の体制見直しが必要となる。

肥料分析は、分析者の習熟度に左右される点が大きく、特に、肥料の組成に合わせて適切な分析法を選択し、その作業手順に従うことが大切である。各試験室において、異動等により作業者の引き継ぎが生じるが、スムーズな引き継ぎ(OJT)ができる様な体制を整えておくことが今後の課題と考えられる。

謝 辞

この共同試験を実施するにあたり、試料の準備・調製、均質性試験等多大なご協力を賜りました、片倉コープアグリ株式会社姫路工場及びテツゲン株式会社スラグ加工工場の関係者各位に深く感謝致します。

文 献

- 1) ISO/IEC 17025 (2017): “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories” (JIS Q 17025 :2017, 「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」)
- 2) 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 (2019)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho_2019.pdf>

Result of Proficiency Testing for Determination of Major Components and Harmful Elements in Ground Fertilizers Conducted in Fiscal Year 2019

AKIMOTO Satono¹, SHIRASAWA Yuko², ECHI Masahiro³, SHIRAI Sae⁴,
INOUE Tadashi⁵, KOBORI Takuya⁶, KATO Madoka¹ and HIKICHI Norio⁷

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 2019, using reference materials of ground compound fertilizer and silicate slag fertilizer based on ISO/IEC 17043, “Conformity assessment – General requirements for proficiency testing”. Moisture (Mois), total nitrogen (T-N), ammonium nitrogen (A-N), total phosphorus (T-P₂O₅), soluble phosphorus (S-P₂O₅), water-soluble phosphorus (W-P₂O₅), total potassium (T-K₂O), water-soluble potassium (W-K₂O), water-soluble boron (W-B₂O₃), arsenic (As), cadmium (Cd), were analyzed using a compound fertilizer sample. Acid-soluble silicon (S-SiO₂), alkalinity (AL) and citric acid-soluble magnesium (C-MgO) were analyzed using a silicate slag fertilizer sample. Two homogenized samples were sent to the participants. From the 136 participants which received a ground compound fertilizer sample, 40-130 results were returned for each element. From the 76 participants which received a silicate slag fertilizer sample, 56-73 results were returned for each element. Data analysis was conducted according to the harmonized protocol for proficiency testing, revised cooperatively by the international standardizing organizations IUPAC, ISO, and AOAC International (2006). The ratios of the number of *z* scores between -2 and +2 to that of all scores were 78 %-98 % and the results from the satisfactory participants were almost normally distributed.

Key words proficiency testing, compound fertilizer, silicate slug fertilizer, ISO/IEC 17043, *z* score

(Research Report of Fertilizer, **13**, 168-187, 2020)

12 2019年度 肥料認証標準物質の開発

—高度化成肥料 FAMIC-A-17, 普通化成肥料 FAMIC-B-14,
汚泥発酵肥料 FAMIC-C-12-2 及び FAMIC-C-18 の長期安定性評価—

稲葉茂幸¹, 川口伸司¹, 青山恵介¹,
船木紀夫¹, 井上直¹, 白井裕治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独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC)が行っている立入検査において収去した肥料の主成分および有害成分の分析は不可欠であり, その試験成績には信頼性の確保が求められている。従前から, 肥料生産事業場の品質管理室, 生産事業場から分析依頼を受けた民間分析機関, 肥料検査機関等の試験所では, 試験成績の信頼性維持及び分析技術の向上のために管理用試料又は肥料認証標準物質¹⁾による内部品質管理が日常的に行われている。近年国際的な適合性評価の動きが進む中, 我が国においても ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)²⁾の要求事項を参考にした試験成績の信頼性確保の考え方が重要視されている。その要求事項には, 試験所は結果の妥当性を監視する手順を有することが義務付けられており, 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使用」があげられている。

そのような情勢の中, FAMIC においては, 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-12-2 及び FAMIC-C-18) (以下, それぞれ「標準物質 A-17」「標準物質 B-14」「標準物質 C-12-2」「標準物質 C-18」という。)を調製^{3~8)}, 頒布しており(表 1) (「標準物質 C-12-2」は, 頒布終了), これらの調製については国際的整合性確保のため ISO 17034 (JIS Q 17034)⁹⁾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)¹⁰⁾を参考に解析を行った上で ISO Guide 31 (JIS Q 0031)¹¹⁾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。2019年度は, 標準物質 A-17, B-14, C-12-2 及び C-18 の長期安定性について, 在庫試料を用い認証値設定時からの認証成分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) 試験計画

ISO Guide 35 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, 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の経時的なデータが必要なことから, 後者の方法を長期安定性のモニタリングの方法として選択した。この従来型安定性試験を実施するため, 次の a) ~f) を FAMIC 神戸センターで計画した。

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター神戸センター

² 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

- a) 分析用試料・・・標準物質 A-17, B-14, C-12-2(水銀, 鉛は 2016 年 1 月 29 日再認証)及び C-18 の認証書の【保存に関する注意事項】記載の状態で保存された在庫から, それぞれランダムに 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 参照).
- c) 試験方法・・・認証値設定の共同試験で使用された肥料等試験法¹²⁾(表 3A, 表 3B 及び表 3C を参照).
- d) 試験時期・・・認証値設定のための共同試験実施から, 標準物質 A-17 は 4 回目及び 5 回目, 標準物質 B-14 は 10 回目及び 11 回目, 標準物質 C-12-2 は 14 回目, 標準物質 C-18 は 2 回目及び 3 回目(表 2 参照).
- e) 試験室・・・単一試験室(FAMIC 神戸センター).
- f) 安定性の評価・・・分析時の調製日から経過時間(月数)及びその測定時の分析値の平均値について, JIS Q 0035 付属書 B.5 を参考に解析.

表 1 肥料認証標準物質の概要

名称	種類	原料組成	認証成分	有効期限
FAMIC-A-17	高度化成肥料	りん酸アンモニア, 硫酸アンモニア, 尿素, 塩化加里, 軽焼マグネシア, ほう酸塩肥料, 熔成微量元素複合肥料	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)	2023年 6月末
FAMIC-B-14	普通化成肥料	硫酸アンモニア, 過りん酸石灰, 塩化加里	アンモニア性窒素, 可溶性りん酸, 水溶性りん酸, 水溶性加里, ひ素, カドミウム, ニッケル(全7成分)	2021年 6月末
FAMIC-C-12-2	汚泥発酵肥料	下水汚泥, 食品工業汚泥, 動物質原料	窒素全量, りん酸全量, 加里全量, 銅全量, 亜鉛全量, 石灰全量, 有機炭素, ひ素, カドミウム, 水銀, ニッケル, クロム, 鉛(全13成分)	2020年 6月末
FAMIC-C-18	汚泥発酵肥料	し尿汚泥	窒素全量, りん酸全量, 加里全量, 銅全量, 亜鉛全量, 石灰全量, 有機炭素, ひ素, カドミウム, 水銀, ニッケル, クロム, 鉛(全13成分)	2023年 6月末

(2) モニタリング試験実施時期

表2 モニタリング試験実施時期

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
FAMIC-A-17	2017年 7～9月	2018年 4～5月	10～11月	2019年 4～5月	10～11月	-	-
経過月	0ヶ月	9ヶ月	15ヶ月	21ヶ月	27ヶ月	-	-
FAMIC-B-14	2014年 12～1月	2015年 4～5月	10～11月	2016年 4～5月	10～11月	2017年 4～5月	10～11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
FAMIC-C-12-2	2012年 8～10月	2013年 4～5月	10～11月	2014年 4～5月	10～11月	2015年 4～5月	10～11月
経過月	0ヶ月	8ヶ月	14ヶ月	20ヶ月	26ヶ月	32ヶ月	38ヶ月
FAMIC-C-18	2018年 11～12月	2019年 4～5月	10～11月	-	-	-	-
経過月	0ヶ月	5ヶ月	11ヶ月	-	-	-	-

表2 (続き)

標準物質名	8回目	9回目	10回目	11回目	12回目	13回目	14回目
FAMIC-A-17	-	-	-	-	-	-	-
経過月	-	-	-	-	-	-	-
FAMIC-B-14	2018年 4～5月	2019年 10～11月	4～5月	10～11月	-	-	-
経過月	40ヶ月	46ヶ月	52ヶ月	58ヶ月	-	-	-
FAMIC-C-12-2	2016年 4～5月	2017年 10～11月	2017年 4～5月	2017年 10～11月	2018年 4～5月	2018年 10～11月	2019年 7～8月
経過月	44ヶ月	50ヶ月	56ヶ月	62ヶ月	68ヶ月	74ヶ月	82ヶ月
FAMIC-C-18	-	-	-	-	-	-	-
経過月	-	-	-	-	-	-	-

表2の各試験時とも未開封の標準物質 A-17, B-14, C-12-2 及び C-18 各 1 瓶を用いて、試験成分毎に 2 点併行試験を行った。

報告値の桁数は、標準物質 A-17 及び B-14 については、有害成分(As, Cd, Hg, Ni, Pb), C-MnO, C-B₂O₃ 及び W-B₂O₃ の試験成績は有効数字 3 桁、それ以外の成分は、小数点以下 2 桁とした。標準物質 C-12-2 及

びC-18については、T-Cu及びT-Znの試験成績は整数、それ以外の成分について有効数字3桁とした。また、報告値は、現状の認証値と同様に水分換算しない濃度(有姿濃度)とした。

表3A 標準物質A-17の試験成分及び試験方法

試験成分	試験項目		試験法の概要	
	番号 ¹⁾	試料液調製方法	測定方法	
窒素全量(T-N)	4.1.1.a	ケルダール分解ー蒸留	中和滴定法	
	4.1.1.b	ー	燃焼法	
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)	4.6.2.a	くえん酸(20 mg/mL)抽出	フレイム原子吸光法	
く溶性マンガン(C-MnO)	4.7.2.a	くえん酸(20 mg/mL)抽出	フレイム原子吸光法	
く溶性ほう素(C-B ₂ O ₃)	4.8.1.a	くえん酸(20 mg/mL)抽出	アゾメチンH発色/ 吸光光度法	
			4.8.2.a	水抽出
水溶性ほう素(W-B ₂ O ₃)	4.8.2.a	水抽出		
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	

1) 肥料等試験法の試験項目番号。

表3B 標準物質B-14の試験成分及び試験方法

試験成分	試験項目		試験法の概要	
	番号 ¹⁾	試料液調製方法	測定方法	
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	硫酸ー硝酸ー過塩素酸分解	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3Aを参照。

表3C 標準物質C-12-2, C-18の試験成分及び試験方法

試験成分	試験項目 番号 ¹⁾	試験法の概要	
		試料液調製方法	測定方法
窒素全量 (T-N)	4.1.1.a	ケルダール分解－蒸留	中和滴定法
	4.1.1.b	－	燃焼法
りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)	4.2.1.a	ケルダール硫酸分解／王水分解	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／塩酸煮沸	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／塩酸煮沸	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
砒素 (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3Aを参照.

3. 結果

1) 安定性のモニタリング

(1) モニタリング成績

標準物質 A-17, B-14, C-12-2 及び C-18 の試験成分の安定性試験成績を表 4A～表 4C②に示した. ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025) では, 肥料認証標準物質を用いて試験所の日常の内部品質管理又は試験所が開発した試験方法の妥当性確認を実施することが推奨されているため, FAMIC では, 肥料認証標準物質を用いた試験成績の真度評価を実施している. 標準物質 A-17 の試験期間の 27 ヶ月後, 標準物質 B-14 の試験期間の 52 ヶ月後, 標準物質 C-12-2 の試験期間の 82 ヶ月後及び標準物質 C-18 の試験期間の 11 ヶ月後までに実施した各経過月及び各試験成分の試験成績の平均値を図 1A～図 1C②に示し, 更に警戒限界及び処置限界を描いた. なお, 技能評価のための標準偏差, 警戒限界及び処置限界については, 各標準物質の認証書の【不確かさの算出】を参考に内部品質管理のために実施した併行試験の繰返し数 (n) 並びに認証値 (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. その結果, 標準物質 A-17, B-14, C-12-2 及び C-18 の安定性試験成績の平均値は, いずれの試験成分も警戒限界の範囲内であった.

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

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

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

n : 長期安定性試験の併行試験数

s_R : 共同試験で得られた室間再現標準偏差

s_W : 共同試験で得られた室内標準偏差

μ : 認証値

表4A 標準物質A-17の安定性モニタリング試験成績 (質量分率 %)

経過月	窒素全量 (T-N)		アンモニア性 窒素 (A-N)		く溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)		く溶性加里 (C-K ₂ O)	
0	13.92	14.03	11.62	11.64	13.20	13.32	13.76	13.91
9	13.99	14.03	11.70	11.74	13.39	13.44	13.38	14.32
15	14.01	14.02	11.94	12.11	13.24	13.36	13.95	13.99
21	13.98	14.00	11.59	11.61	13.19	13.22	13.63	13.70
27	13.99	14.00	11.72	11.82	13.32	13.47	13.55	13.57

表4A (続き) (質量分率 %)

経過月	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)	
0	3.44	3.47	0.298	0.318	0.568	0.583	0.444	0.462	2.14	2.24
9	3.42	3.44	0.289	0.303	0.561	0.567	0.452	0.464	2.28	2.31
15	3.52	3.54	0.309	0.318	0.561	0.578	0.445	0.453	2.29	2.33
21	3.41	3.49	0.294	0.311	0.527	0.572	0.460	0.470	2.12	2.35
27	3.52	3.54	0.311	0.319	0.555	0.563	0.446	0.452	2.35	2.36

表4B 標準物質B-14の安定性モニタリング試験成績 (質量分率 %)

経過月	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)	
0	7.94	8.09	9.13	9.14	6.66	6.74	8.18	8.23
4	7.98	7.98	9.18	9.23	6.77	6.79	8.15	8.16
10	7.96	8.01	9.12	9.13	6.65	6.67	8.28	8.29
16	8.01	8.05	9.19	9.26	6.65	6.66	8.23	8.27
22	8.02	8.06	9.25	9.33	6.72	6.77	8.17	8.47
28	7.98	8.00	9.10	9.13	6.69	6.71	8.17	8.28
34	7.93	8.03	9.10	9.11	6.69	6.73	8.27	8.54
40	7.89	8.02	9.21	9.23	6.66	6.67	8.07	8.30
46	7.93	7.95	9.27	9.28	6.74	6.76	8.17	8.18
52	7.93	8.01	9.17	9.26	6.77	6.78	8.35	8.44
58	7.96	8.01	9.25	9.26	6.82	6.82	8.07	8.19

表4B (続き) (mg/kg)

経過月	ヒ素 (As)		カドミウム (Cd)		ニッケル (Ni)	
0	3.01	3.23	3.92	4.11	36.7	38.3
4	2.96	3.07	4.26	4.27	37.7	37.7
10	2.93	2.96	4.15	4.19	36.9	37.8
16	2.88	2.97	4.17	4.19	36.9	37.1
22	2.91	2.98	3.95	3.99	38.1	39.0
28	3.01	3.08	3.70	3.78	36.3	36.6
34	3.06	3.10	4.43	4.44	38.3	39.1
40	2.94	2.99	4.29	4.38	37.2	37.2
46	2.94	2.98	4.04	4.14	37.4	38.1
52	2.85	2.90	4.34	4.37	37.2	38.7
58	2.82	2.96	4.35	4.48	36.0	36.5

表4C① 標準物質C-12-2の安定性モニタリング試験成績

(質量分率 %)

経過月	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)	
	0	4.77	4.79	8.64	8.64	0.607	0.619	5.99	6.03	20.4
8	4.57	4.75	8.46	8.49	0.553	0.561	5.76	5.82	20.0	20.1
14	4.71	4.78	8.52	8.53	0.560	0.564	6.03	6.08	20.1	20.9
20	4.67	4.72	8.59	8.59	0.538	0.541	5.84	6.17	20.7	20.8
26	4.67	4.69	8.56	8.61	0.572	0.573	6.20	6.30	20.2	20.3
32	4.79	4.80	8.62	8.63	0.583	0.588	5.62	5.66	20.1	20.3
38	4.80	4.81	8.72	8.76	0.610	0.614	5.90	5.95	20.2	20.4
44	4.62	4.69	8.53	8.57	0.524	0.532	5.42	5.44	20.4	20.9
50	4.63	4.66	8.73	8.76	0.611	0.623	5.78	5.78	19.0	19.2
56	4.58	4.61	8.48	8.54	0.605	0.608	5.79	5.87	19.9	20.2
62	4.58	4.61	8.59	8.60	0.570	0.579	5.77	5.82	19.3	19.5
68	4.63	4.69	8.60	8.64	0.560	0.579	5.85	5.90	19.8	20.0
74	4.66	4.69	8.70	8.72	0.608	0.611	6.12	6.14	20.4	20.5
82	4.83	4.85	8.72	8.76	0.604	0.604	5.97	5.98	20.8	21.5

表4C① (続き)

(mg/kg)

経過月	銅全量 (T-Cu)		亜鉛全量 (T-Zn)		砒素 (As)		カドミウム (Cd)	
	0	583	587	963	991	22.1	22.5	1.81
8	575	591	991	992	19.2	20.3	1.83	1.85
14	567	586	1015	1015	20.7	21.1	1.79	1.82
20	582	582	982	988	21.8	22.1	1.78	1.78
26	545	547	991	996	22.9	23.1	1.84	1.90
32	561	575	1000	1004	22.4	22.9	1.82	1.82
38	570	571	985	996	22.7	22.9	1.77	1.79
44	567	569	981	992	21.7	21.9	1.83	1.83
50	571	579	1001	1003	19.8	20.0	1.82	1.88
56	587	589	996	1002	21.4	23.7	1.85	1.91
62	554	561	997	1006	21.1	21.6	1.77	1.82
68	575	577	998	1007	20.4	20.5	1.72	1.81
74	572	574	983	999	22.1	22.9	1.83	1.85
82	559	566	992	995	21.3	22.4	1.72	1.80

表4C① (続き) (mg/kg)

経過月	水銀 (Hg)		ニッケル (Ni)		クロム (Cr)		鉛 (Pb)	
	0	0.464	0.470	73.3	74.3	78.6	81.2	36.4
8	0.448	0.478	74.2	74.6	80.5	80.5	35.1	35.1
14	0.443	0.473	78.3	78.7	75.4	79.4	36.1	36.9
20	0.511	0.514	72.7	74.3	81.8	82.9	35.3	35.3
26	0.501	0.503	73.3	73.4	86.6	88.5	35.4	35.9
32	0.462	0.479	77.3	77.4	80.4	81.2	36.0	36.0
38	0.506	0.514	74.7	74.9	79.1	79.4	35.3	35.8
44	0.488	0.509	71.6	72.6	79.5	80.2	35.3	35.7
50	0.483	0.520	75.9	76.3	83.1	84.0	35.5	36.0
56	0.466	0.476	76.1	76.3	80.5	82.1	36.8	37.3
62	0.466	0.476	74.3	74.4	77.2	79.3	34.6	35.1
68	0.489	0.501	73.2	75.5	80.8	83.5	34.8	35.8
74	0.512	0.522	74.0	74.6	78.8	81.0	36.1	36.9
82	0.470	0.523	72.7	72.8	78.5	78.7	35.7	36.2

表4C② 標準物質C-18の安定性モニタリング試験成績 (質量分率 %)

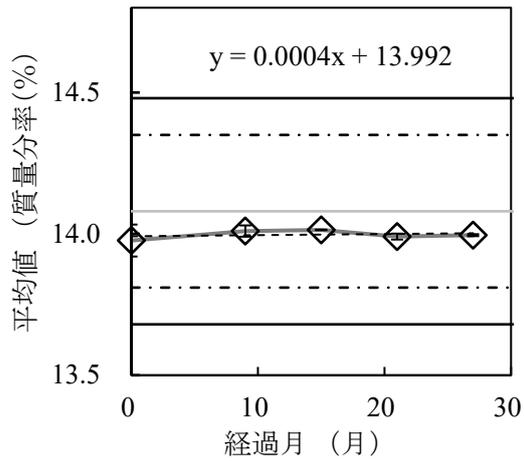
経過月	窒素全量 (T-N)		りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)		加里全量 (T-K ₂ O)		石灰全量 (T-CaO)		有機炭素 (O-C)	
	0	4.70	4.71	4.61	4.67	0.107	0.118	1.62	1.68	36.6
5	4.78	4.79	4.60	4.60	0.117	0.120	1.61	1.65	37.6	37.8
11	4.81	4.85	4.60	4.65	0.117	0.118	1.68	1.68	37.8	38.0

表4C② (続き) (mg/kg)

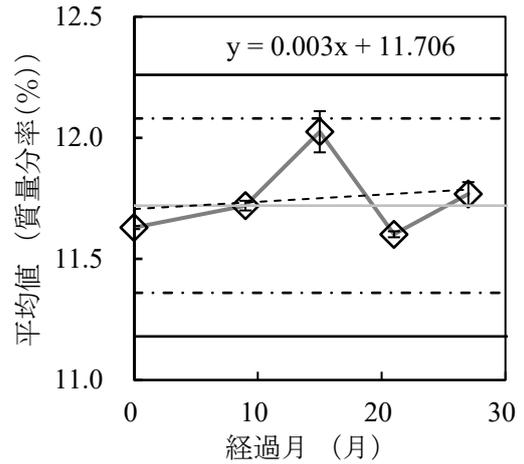
経過月	銅全量 (T-Cu)		亜鉛全量 (T-Zn)		砒素 (As)		カドミウム (Cd)	
	0	919	922	1547	1553	12.0	13.7	1.80
5	911	913	1533	1537	14.0	14.3	1.86	1.93
11	951	954	1547	1547	13.3	13.9	1.81	1.83

表4C② (続き) (mg/kg)

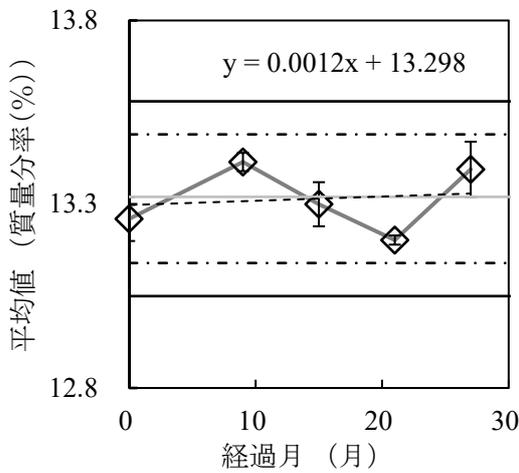
経過月	水銀 (Hg)		ニッケル (Ni)		クロム (Cr)		鉛 (Pb)	
	0	0.905	1.012	24.2	26.2	42.4	46.5	23.0
5	0.862	1.049	24.8	25.6	49.3	51.3	24.8	25.3
11	0.878	1.005	24.9	25.4	44.0	44.2	24.3	24.8



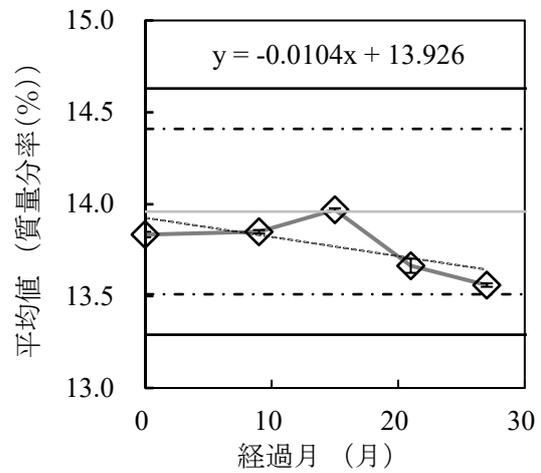
1. 標準物質A17(窒素全量)



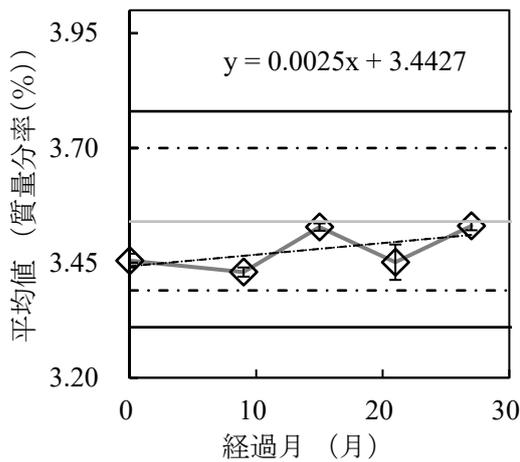
2. 標準物質A17(アンモニア性窒素)



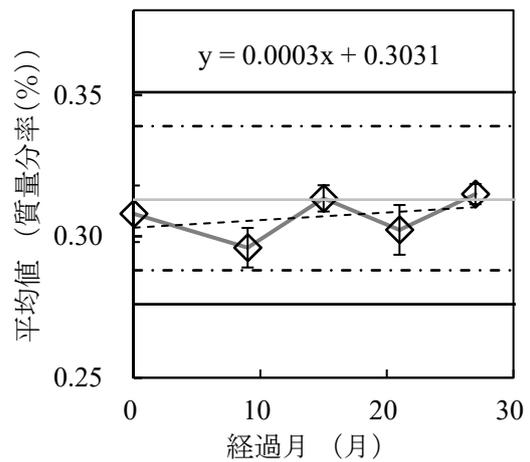
3. 標準物質A17(く溶性りん酸)



4. 標準物質A17(く溶性加里)



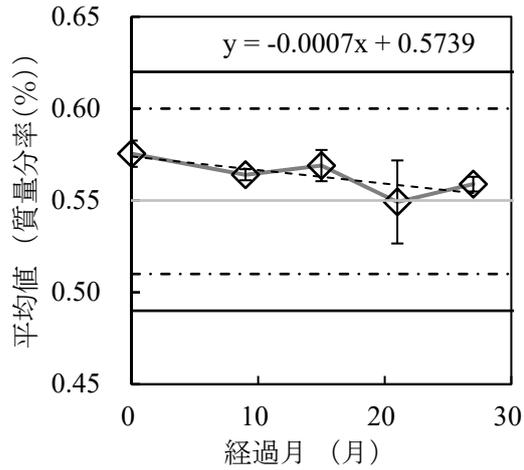
5. 標準物質A17(く溶性苦土)



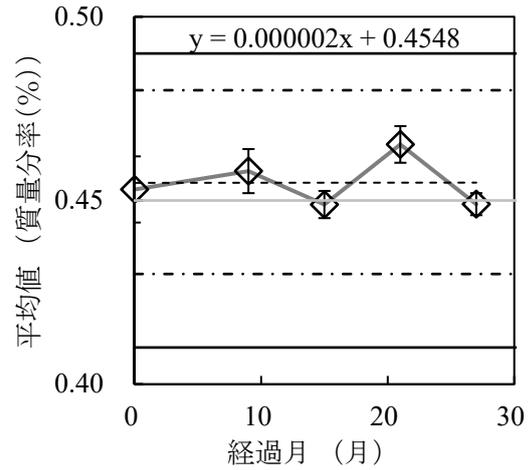
6. 標準物質A17(く溶性マンガン)

図 1A 標準物質 A17 のモニタリング試験成績

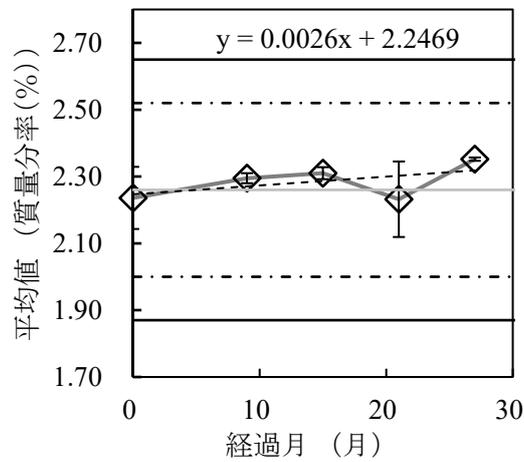
◇: 平均値 エラーバー: 測定値の幅 破線: 回帰直線
 実線: 上下処置線 一点鎖線: 上下警戒線 灰色実線: 認証値



7. 標準物質A17(く溶性ほう素)

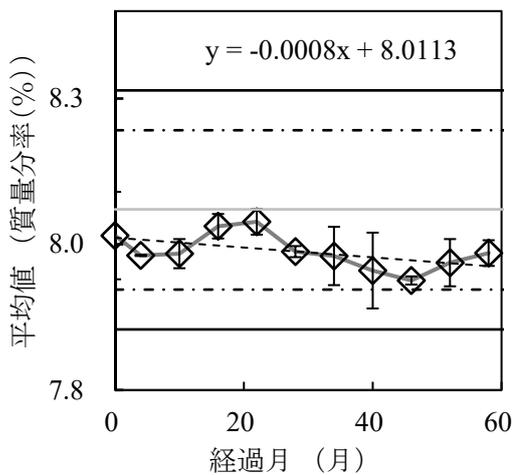


8. 標準物質A17(水溶性ほう素)

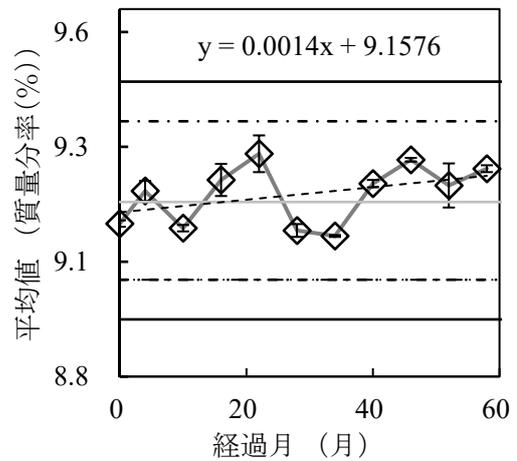


9. 標準物質A17(尿素性窒素)

図 1A (続き)



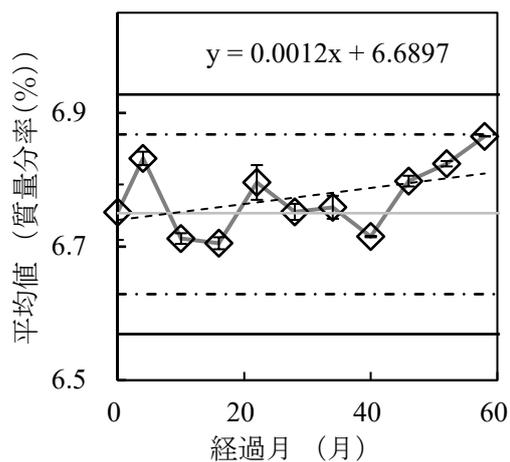
1. 標準物質B14(アンモニア性窒素)



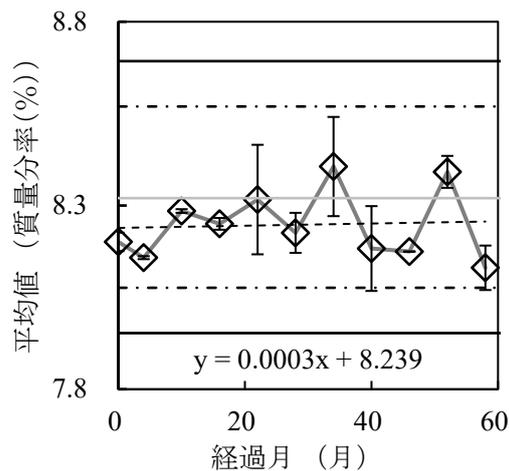
2. 標準物質B14(可溶性りん酸)

図 1B 標準物質 B14 のモニタリング試験成績

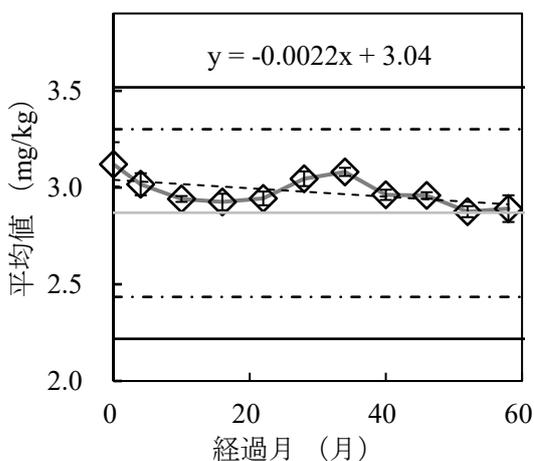
(脚注は図 1A 参照)



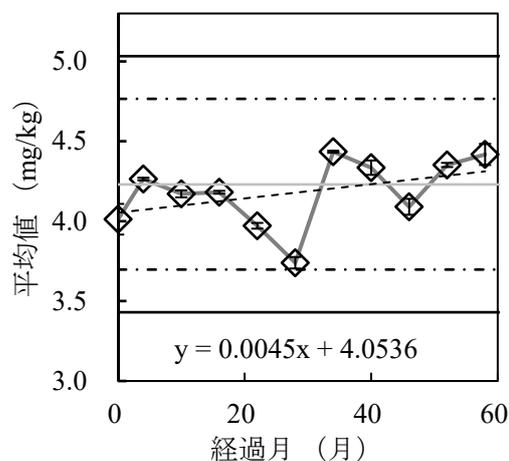
3. 標準物質B14(水溶性りん酸)



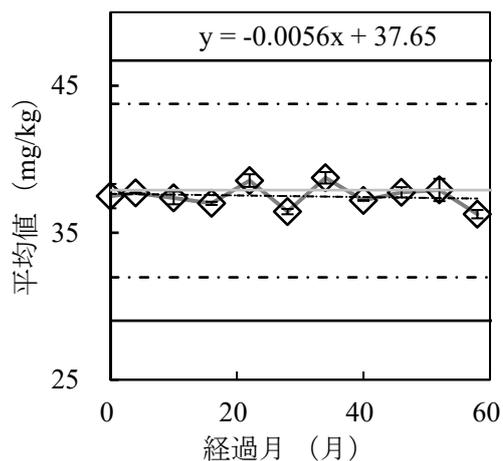
4. 標準物質B14(水溶性加里)



5. 標準物質B14(ひ素)

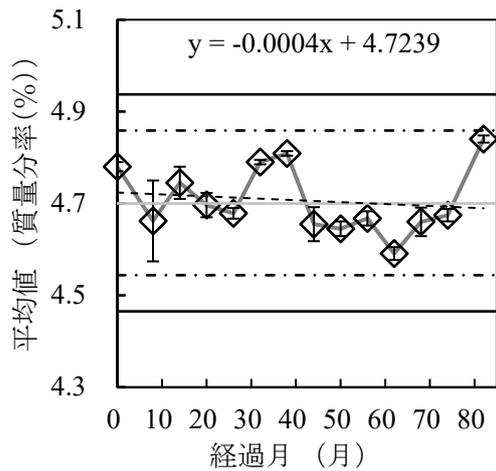


6. 標準物質B14(カドミウム)

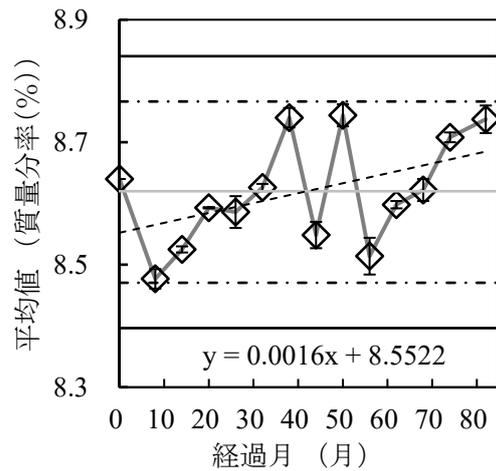


7. 標準物質B14(ニッケル)

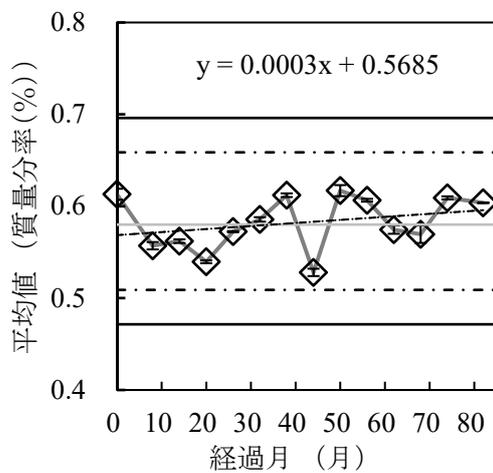
図 1B (続き)



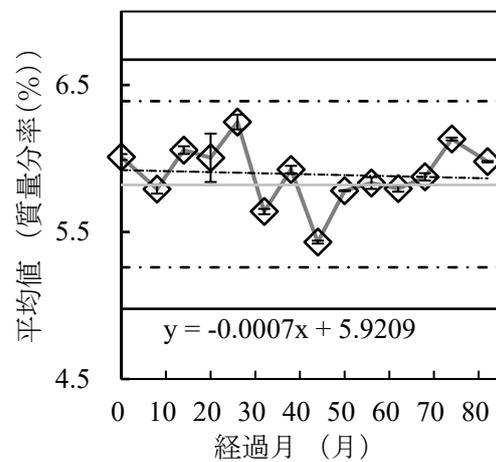
1. 標準物質C12-2(窒素全量)



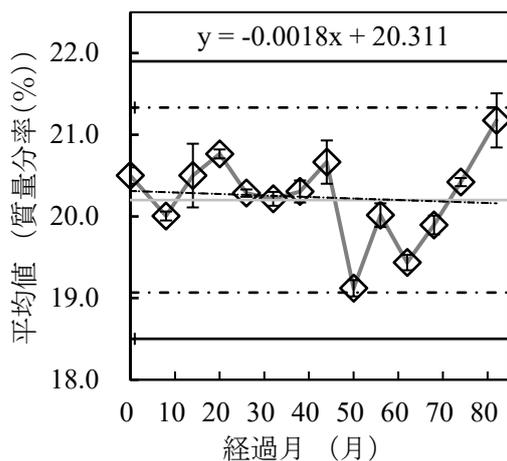
2. 標準物質C12-2(りん酸全量)



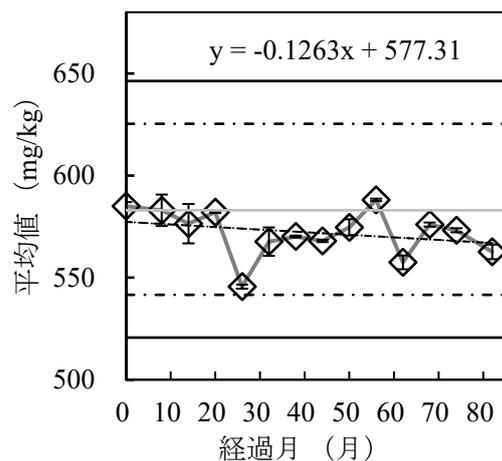
3. 標準物質C12-2(加里全量)



4. 標準物質C12-2(石灰全量)



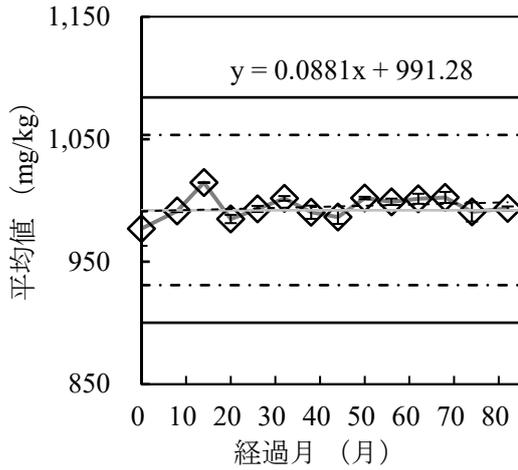
5. 標準物質C12-2(有機炭素)



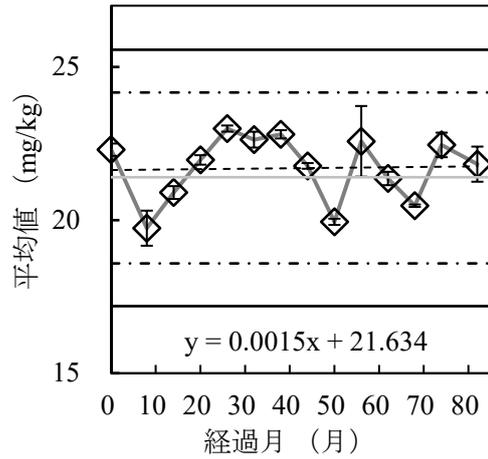
6. 標準物質C12-2(銅)

図 1C① 標準物質 C12-2 のモニタリング試験成績

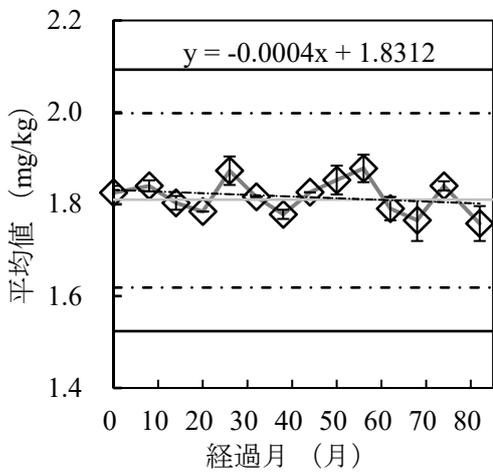
(脚注は図 1A 参照)



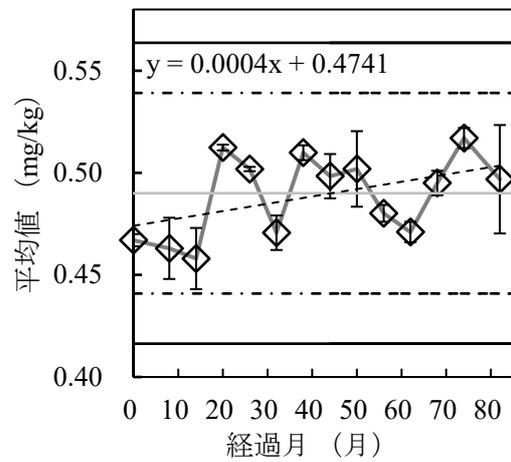
7. 標準物質C12-2(亜鉛)



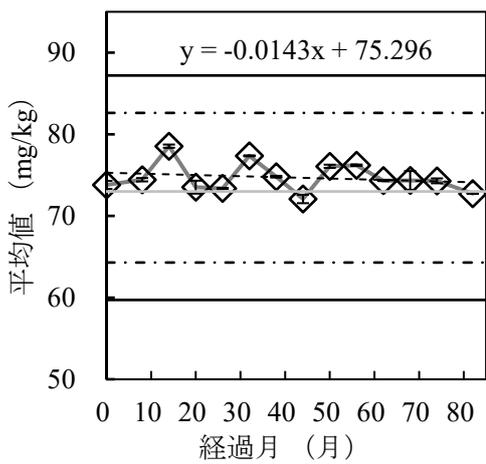
8. 標準物質C12-2(ヒ素)



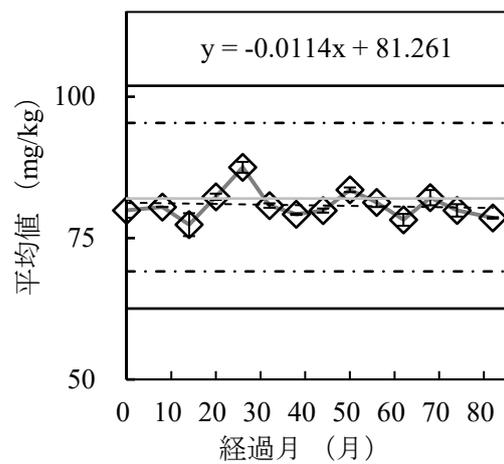
9. 標準物質C12-2(カドミウム)



10. 標準物質C12-2(水銀)

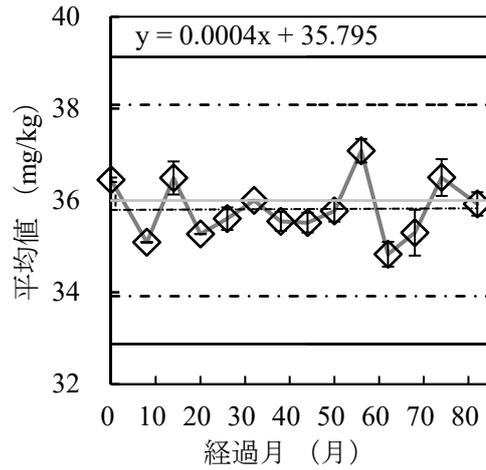


11. 標準物質C12-2(ニッケル)



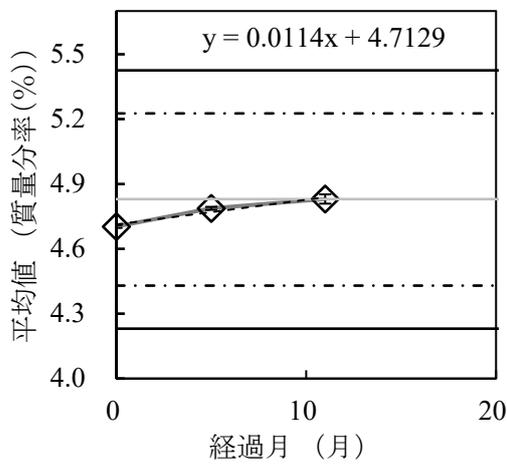
12. 標準物質C12-2(クロム)

図 1C① (続き)

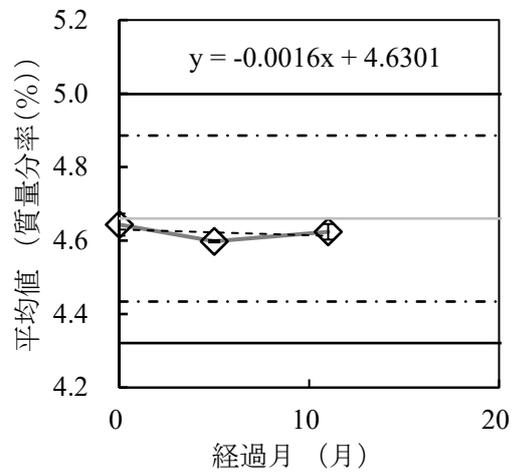


13. 標準物質C12-2(鉛)

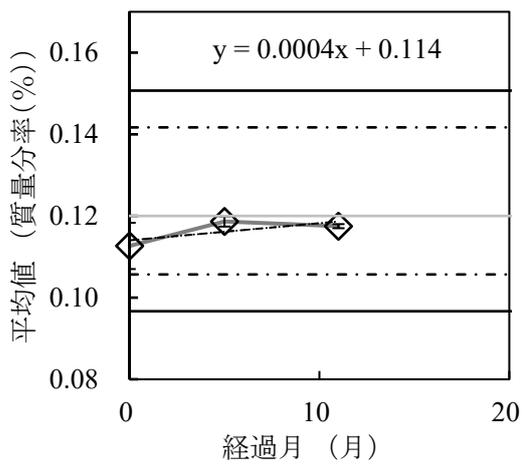
図 1C① (続き)



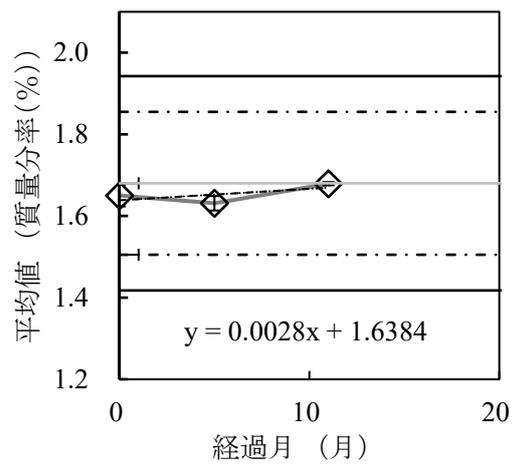
1. 標準物質C18(窒素全量)



2. 標準物質C18(りん酸全量)



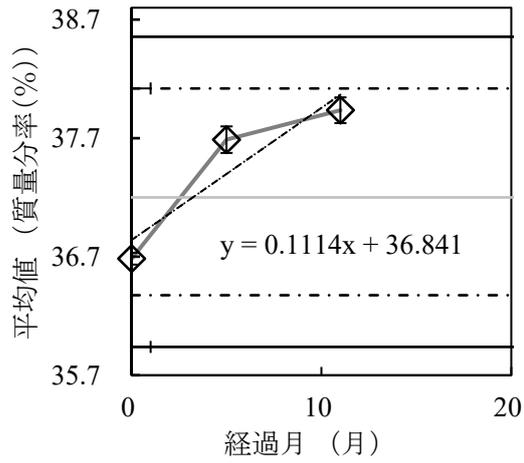
3. 標準物質C18(加里全量)



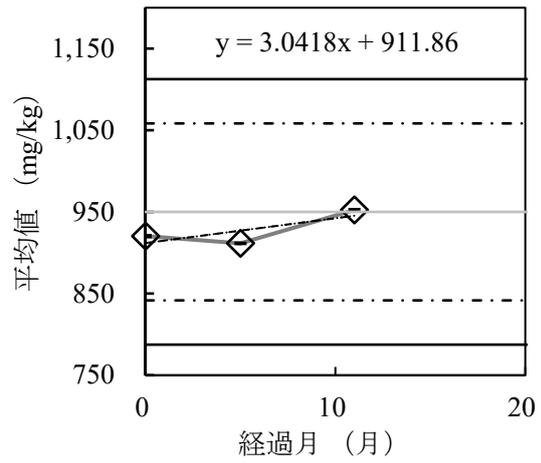
4. 標準物質C18(石灰全量)

図 1C② 標準物質 C18 のモニタリング試験成績

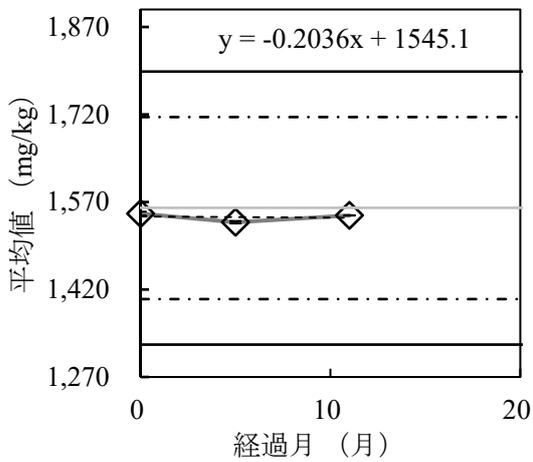
(脚注は図 1A 参照)



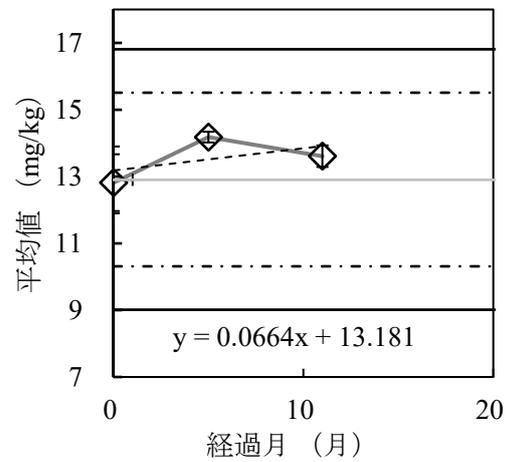
5. 標準物質C18(有機炭素)



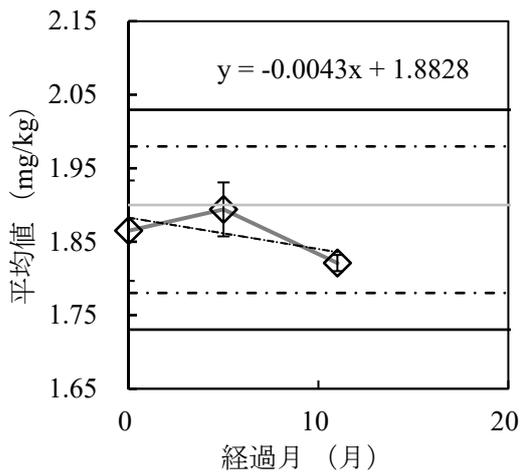
6. 標準物質C18(銅)



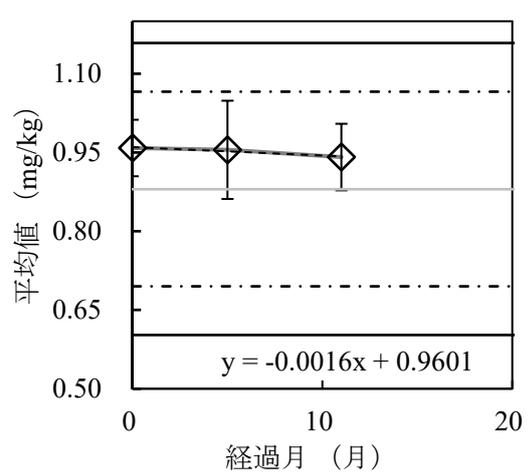
7. 標準物質C18(亜鉛)



8. 標準物質C18(ヒ素)



9. 標準物質C18(カドミウム)



10. 標準物質C18(水銀)

図 1C② (続き)

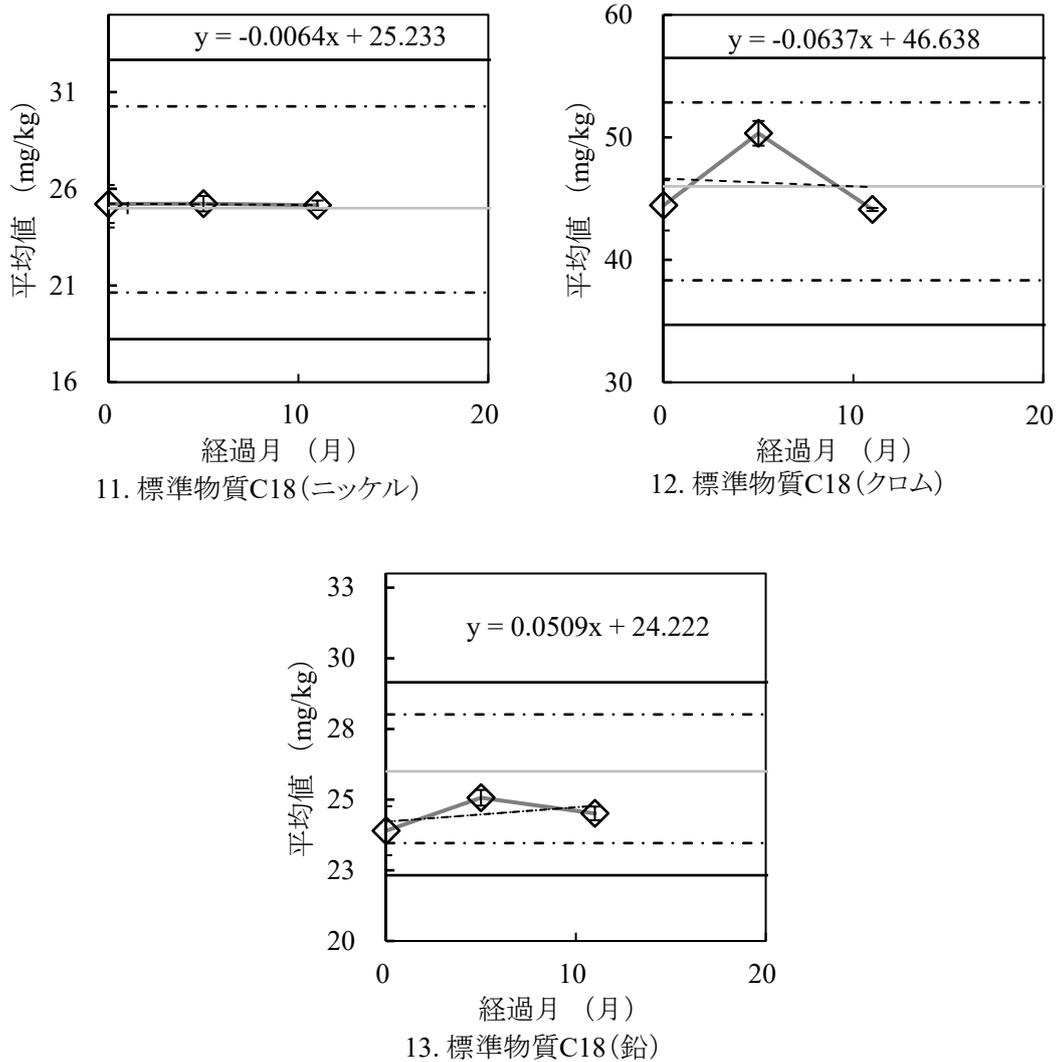


図 1C② (続き)

2) 肥料認証標準物質の長期安定性評価

標準物質 A-17 の認証値設定時(0 ヶ月)から 27 ヶ月後まで、標準物質 B-14 の認証値設定時(0 ヶ月)から 58 ヶ月後まで、標準物質 C-12-2 の認証値設定時(0 ヶ月)から 82 ヶ月後まで、標準物質 C-18 の認証値設定時(0 ヶ月)から 11 ヶ月後までの経過月並びに各回の測定の平均値並びに安定性試験の評価結果を表 5-1 及び表 5-2 に示した。安定性の評価は、経過月の平均値と各回の測定の平均値を用いて ISO Guide 35 (JIS Q 0035) を参考に次の手順で行った。まず、(d)式及び(e)式より、経過月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、標準物質 A-17、標準物質 B-14 及び標準物質 C-12-2 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。これにより標準物質 A-17、B-14 及び C-12-2 の認証成分は、モニタリング試験実施時からそれぞれ 2 年 3 ヶ月、4 年 10 ヶ月、6 年 10 ヶ月間安定であった。また、試験回数、3 回と少ないが、標準物質 C-18 についても同様の評価を実施したところ、いずれの成分も傾きは有意と認められなかった。

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

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

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

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

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

T : 試験実施回数(A-13(8回), B-14(6回), C-12-2(10回))

x_i : 調製後初回の試験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 の試験成績の総平均値

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 標準物質の安定性のモニタリング^{a)}成績の評価結果

試験成分	\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)}	b_0 ^{e)}	s ^{f)}			
			($\frac{\%}{\text{mon.}}$) ^{j)}	(%) ^{j)}	(%) ^{j)}			
(標準物質A-17)								
窒素全量 (T-N)	14.4	14.00	0.0004	13.99	0.017	0.001	0.003	○
アンモニア性窒素 (A-N)	14.4	11.75	0.0030	11.706	0.191	0.009	0.029	○
く溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)	14.4	13.31	0.0012	13.298	0.103	0.005	0.016	○
く溶性加里 (C-K ₂ O)	14.4	13.78	-0.0104	13.926	0.139	0.007	0.021	○
く溶性苦土 (C-MgO)	14.4	3.479	0.0025	3.443	0.045	0.002	0.007	○
く溶性マンガン (C-MnO)	14.4	0.307	0.0003	0.303	0.009	0.0004	0.001	○
く溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)	14.4	0.563	-0.0007	0.574	0.007	0.0003	0.001	○
水溶性ほう素 (W-B ₂ O ₃)	14.4	0.455	0.000002	0.455	0.008	0.0004	0.001	○
尿素性窒素 (U-N)	14.4	2.285	0.0026	2.247	0.050	0.002	0.008	○
(標準物質B-14)								
アンモニア性窒素 (A-N)	28.2	7.99	-0.0008	8.01	0.03	0.0004	0.0010	○
可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)	28.2	9.20	0.0014	9.16	0.06	0.001	0.002	○
水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)	28.2	6.72	0.0012	6.69	0.05	0.001	0.002	○
水溶性加里 (W-K ₂ O)	28.2	8.25	0.0003	8.24	0.10	0.002	0.004	○

- a) 標準物質A-17は調製後の試験実施日から起算して27ヶ月後までモニタリング
標準物質B-14は調製後の試験実施日から起算して58ヶ月後までモニタリング
標準物質C-12-2は調製後の試験実施日から起算して82ヶ月後までモニタリング
標準物質C-18は調製後の試験実施日から起算して11ヶ月後までモニタリング
- b) 調製後初回の試験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) 標準物質A-17の試験成績の総平均値(データ数 = 試験実施回数(5) × 併行試験数(2))
標準物質B-14の試験成績の総平均値(データ数 = 試験実施回数(11) × 併行試験数(2))
標準物質C-12-2の試験成績の総平均値(データ数 = 試験実施回数(14) × 併行試験数(2))
標準物質C-18の試験成績の総平均値(データ数 = 試験実施回数(3) × 併行試験数(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5-1 (続き)

表5-1 標準物質の安定性のモニタリング^{a)}成績の評価結果

試験成分	\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)}	b_0 ^{e)}	s ^{f)}				
			($\frac{\%}{\text{mon.}}$) ^{j)}	(%) ^{j)}	(%) ^{j)}				
(標準物質C-12-2)									
窒素全量 (T-N)	41.0	4.71	-0.0004	4.72	0.08	0.001	0.002	○	
りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)	41.0	8.62	0.0016	8.55	0.08	0.001	0.002	○	
加里全量 (T-K ₂ O)	41.0	0.58	0.0003	0.57	0.03	0.0003	0.001	○	
石灰全量 (T-CaO)	41.0	5.89	-0.0007	5.92	0.22	0.002	0.01	○	
有機炭素 (O-C)	41.0	20.24	-0.0018	20.31	0.55	0.006	0.013	○	
(標準物質C-18)									
窒素全量 (T-N)	5.3	4.77	0.0114	4.71	0.02	0.003	0.03	○	
りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)	5.3	4.62	-0.0016	4.63	0.03	0.004	0.05	○	
加里全量 (T-K ₂ O)	5.3	0.12	0.0004	0.11	0.003	0.0004	0.01	○	
石灰全量 (T-CaO)	5.3	1.65	0.0028	1.64	0.03	0.003	0.04	○	
有機炭素 (O-C)	5.3	37.44	0.1114	36.84	0.35	0.05	0.58	○	

表5-2 標準物質の安定性のモニタリング^{a)}成績の評価結果

試験成分	\bar{x} ^{b)} (mon.)	\bar{y} ^{c)} (mg/kg)	回帰分析結果				s_{b_1} ^{g)} ($\frac{\text{mg/kg}}{\text{mon.}}$) ^{j)}	判定 基準 ^{h)} ($\frac{\text{mg/kg}}{\text{mon.}}$) ^{j)}	判定 ⁱ⁾
			b_1 ^{d)}	b_0 ^{e)}	s ^{f)}				
			($\frac{\text{mg/kg}}{\text{mon.}}$) ^{j)}	(mg/kg)	(mg/kg)				
(標準物質B-14)									
ひ素 (As)	28.2	2.98	-0.0022	3.04	0.07	0.001	0.003	○	
カドミウム (Cd)	28.2	4.18	0.0045	4.05	0.21	0.003	0.01	○	
ニッケル (Ni)	28.2	37.5	-0.0056	37.7	0.80	0.01	0.03	○	
(標準物質C-12-2)									
銅全量 (T-Cu)	41.0	572	-0.1263	577	11.5	0.12	0.27	○	
亜鉛全量 (T-Zn)	41.0	995	0.0881	991	9.5	0.10	0.22	○	
ひ素 (As)	41.0	21.7	0.0015	21.6	1.11	0.01	0.03	○	
カドミウム (Cd)	41.0	1.82	-0.0001	1.84	0.04	0.0005	0.001	○	
水銀 (Hg)	41.0	0.49	0.00036	0.47	0.02	0.0002	0.00043	○	
ニッケル (Ni)	41.0	74.7	-0.0143	75.3	1.81	0.02	0.04	○	
クロム (Cr)	41.0	80.8	-0.0114	81.3	2.65	0.03	0.06	○	
鉛 (Pb)	41.0	35.8	0.0004	35.8	0.66	0.01	0.02	○	

脚注は表5-1を参照

表5-2 (続き)
表5-2 標準物質の安定性のモニタリング^{a)}成績の評価結果

試験成分	\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)				
(標準物質C-18)									
銅全量 (T-Cu)	5.3	928	3.0418	912	19.06	2.45	31.09	○	
亜鉛全量(T-Zn)	5.3	1544	-0.2036	1545	10.94	1.40	17.84	○	
ひ素 (As)	5.3	13.5	0.0664	13.2	0.82	0.11	1.33	○	
カドミウム(Cd)	5.3	1.86	-0.0043	1.88	0.04	0.01	0.07	○	
水銀 (Hg)	5.3	0.95	-0.0016	0.96	0.004	0.0005	0.01	○	
ニッケル(Ni)	5.3	25.2	-0.0064	25.2	0.04	0.005	0.06	○	
クロム(Cr)	5.3	46.3	-0.0637	46.6	4.92	0.63	8.03	○	
鉛 (Pb)	5.3	24.5	0.0509	24.2	0.72	0.09	1.18	○	

3) 肥料認証標準物質の有効期限

長期安定性モニタリング試験を行った結果、現段階で標準物質 A-17 は認証値設定から1年7ヶ月間、標準物質 B-14 は認証値設定から4年7ヶ月間、標準物質 C-12-2 は認証値設定から6年8ヶ月間、標準物質 C-18 は認証値設定から8ヶ月間の安定性が確認された。

4. まとめ

FAMIC は、肥料認証標準物質として標準物質 A(高度化成肥料 FAMIC-A-17)、標準物質 B(普通化成肥料 FAMIC-B-14)及び標準物質 C(汚泥発酵肥料 FAMIC-C-12-2 及び FAMIC-C-18)のモニタリングによる長期安定性試験を実施した。この結果、標準物質 A-17, B-14, C-12-2 及び C-18 の各試験日毎の試験成績の平均値は、いずれの成分も内部品質管理の警戒限界を超えることはなかった。また、試験成績を ISO Guide 35 (JIS Q 0035)を参考に統計解析し、安定性を評価したところ、標準物質 A-17, B-14, C-12-2 及び C-18 について認証値設定後、各々1年7ヶ月間、4年7ヶ月間、6年8ヶ月間、8ヶ月間の全ての認証成分の安定性が確認された。

ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)では、方法の妥当性の確認において、標準物質を用いて真度及び精度の評価が求められている。また、日常の試験結果の信頼性確保において、結果として得られるデータは、実行可能な場合、統計的な手法を用いて結果のレビューをすることが求められている。このことから、認証成分の長期安定性を確認している肥料認証標準物質の利用促進が肥料分析の信頼性確保に貢献するところは大きく、利用者の利便性向上に寄与するものと考えられる。

文 献

- 1) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC) : 肥料分析標準試料の配布申請手続き
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub6.html>>

- 2) ISO/IEC 17025 (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) 秋元里乃, 廣井利明, 八木寿治, 顯谷久典, 舟津正人, 矢野愛子, 坂東悦子, 藤田真理子, 白井裕治, 柴田政人:2012 年度 肥料認標準物質の開発－汚泥発酵肥料 FAMIC-C-12－, 肥料研究報告, **6**, 84~100 (2013)
- 4) 加島信一, 八木寿治, 顯谷久典, 秋元里乃, 矢野愛子, 藤田真理子, 橋本良美, 廣井利明, 白井裕治, 久保明:2013 年度 肥料認証標準物質の開発－高度化成肥料 FAMIC-A-13－, 肥料研究報告, **7**, 95~104(2014)
- 5) 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)
- 6) 秋元里乃, 阿部進, 八木寿治, 長谷川正憲, 佐久間健太, 白井裕治:2015 年度 肥料認証標準物質の開発－汚泥発酵肥料 FAMIC-C-12 の再認証－, 肥料研究報告, **9**, 145~169 (2016)
- 7) 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
- 8) 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
- 9) 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」)
- 10) 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」)
- 11) ISO Guide 31 (2015): “Reference materials－Contents of certificates and labels” (JIS Q 0031 : 2018, 「標準物質－認証書及びラベルの内容」)
- 12) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC): 肥料等試験法(2018)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho_2018.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-12-2 and FAMIC-C-18)**

INABA Shigeyuki¹, KAWAGUCHI Shinji¹, AOYAMA Keisuke¹,
FUNAKI Norio¹, INOUE Tadashi¹ and SHIRAI Yuji²

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-12-2 and FAMIC-C-18) for analysis of major components and harmful elements. FAMIC-A-17 is certified for the concentrations of 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). FAMIC-B-14 is certified for the concentrations of 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). FAMIC-C-12-2 and FAMIC-C-18 are certified for the concentrations of 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), mercury (Hg), nickel (Ni), chromium (Cr), and lead (Pb). We evaluated the monitoring long-term stability by a statistical analysis of the results of monitoring 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: 1 year 7 months after preparation, FAMIC-B-14: 4 years 7 months after preparation, FAMIC-C-12-2: 6 years 8 months after preparation, FAMIC-C-18: 8 months 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, **13**, 188-209, 2020)

13 汚泥肥料と堆肥の鑑定

—顕微鏡観察及び FT-IR による同定—

平田絵理香¹, 小堀拓也², 吉村英美², 八木啓二², 白井裕治¹

キーワード 肥料鑑定, 実体顕微鏡, 汚泥肥料, フーリエ変換形赤外分光光度計 (FT-IR)

1. はじめに

農林水産消費安全技術センター (FAMIC) では, 肥料中の原材料等の判別に資するため平成 23 年度から平成 26 年度にかけて肥料 (現物) の写真, 酸又はアルカリ処理した動植物等の組織を顕微鏡で観察した写真等を取りまとめて鑑定データベースを作成し, FAMIC 内部資料として登録見本品の調査等に活用している。

平成 30 年度調査研究¹⁾において, 下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料の顕微鏡観察における特徴として, 繊維状の物体や色のついた混入物を確認することができ, これらが汚泥肥料の鑑定における指標となるのではないかと推察した。

本研究では, この下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料の特徴として報告した繊維状の物体及び色のついた混入物を同定するために, 肥料の鑑定方法²⁾の酸又はアルカリ処理, あるいは過酸化水素による処理をした後にフーリエ変換形赤外分光光度計 (以下, FT-IR とする。) を用いた測定を行った。また, 昨年度に引き続き, 鑑定データベースに掲載していない堆肥等の特徴的な部分を把握するため, 酸又はアルカリ処理を行った後に実体顕微鏡で観察し写真を撮影したので, その結果を報告する。

2. 材料及び方法

1) 対象肥料

下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料特有の混入物を確認するために, 下水汚泥肥料 (2 点) 及びし尿汚泥肥料 (7 点) について, 下記の 4) 試験方法の図 1~3 で示す酸, アルカリ又は過酸化水素処理を行い FT-IR で測定した。また, 流通している堆肥及び動物の排せつ物を収集し, 顕微鏡による観察を実施した。堆肥等の内訳は牛ふん堆肥 (5 点), 豚ふん堆肥 (4 点), 鶏ふん堆肥 (5 点) 及び動物の排せつ物 (3 点) である。

2) 装置及び器具

- (1) 煮沸装置: 電熱器 (柴田科学社)
- (2) 実体顕微鏡: ケニスズーム式実体顕微鏡 LZ-LED-T (ケニス株式会社), 観察は 23 インチのモニターに接続して行った。なお, 図 42 及び図 43 は SZX 7 (OLYMPUS 社製), 観察は 15 インチのモニターに接続して行った。
- (3) 顕微鏡デジタルカメラ: 1 インチ カラー CMOS センサーカメラ (Sony)
- (4) フーリエ変換形赤外分光光度計 (FT-IR): IRPrestige-21 (島津製作所), ATR ユニットは SensIR Technologies 製 DuraSamIR II 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福岡センター

3) 試薬の調製

- (1) 水: 純水製造装置(日本ミリポア Elix Advantage 5)を用いて精製した JIS K 0557 に規定する A3 の水
- (2) 硫酸: JIS K 8951 有害金属測定用試薬(関東化学)
- (3) 水酸化ナトリウム: JIS K 8576 特級試薬(富士フィルム和光純薬)
- (4) 過酸化水素: JIS K 8230 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

4) 試験方法

肥料の鑑定方法に記載されている処理方法によって酸, アルカリ処理を行い, その残留物を観察した. 参考のために, 各処理方法のフローシート(図 1 及び図 2)を示す.

また, 下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料においては, 色のついた混入物を FT-IR で測定するために, 有機物を除去する目的で分析試料 5 g に過酸化水素 30 mL を加え, 反応が収まるまで 1 日以上放置する処理を行った. この過酸化水素による処理方法のフローシートを図 3 で示す.

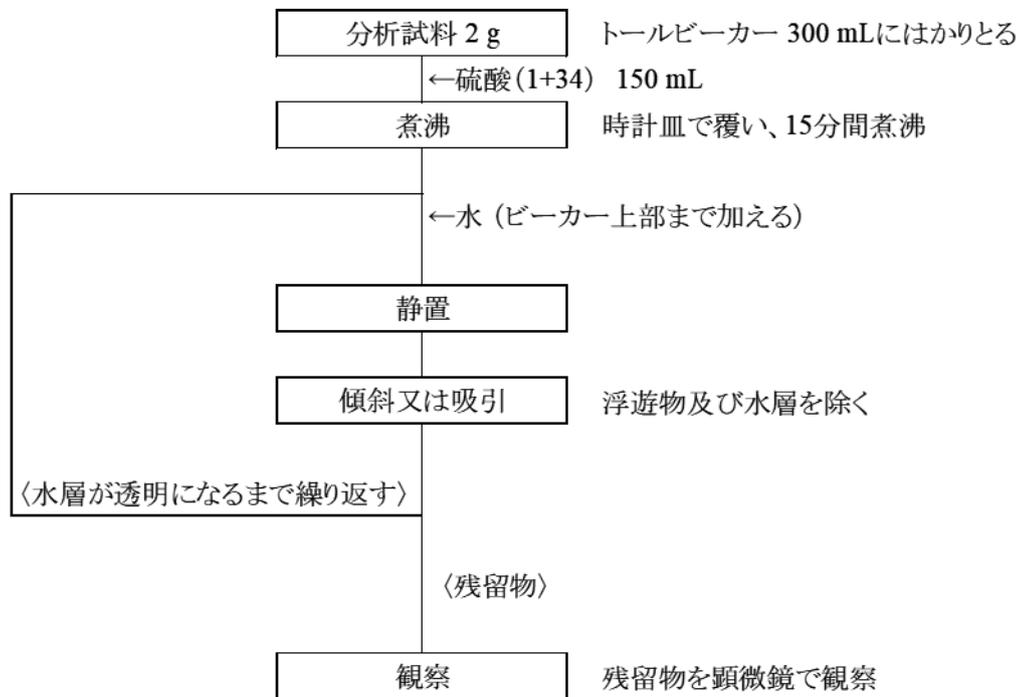


図 1 酸による前処理方法

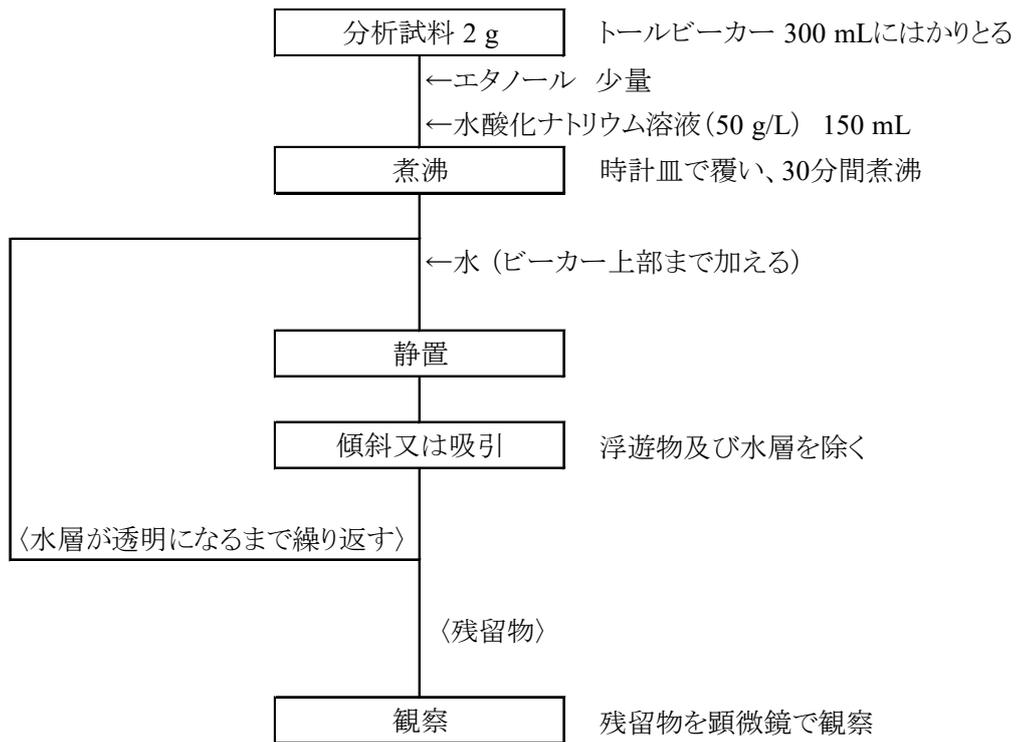


図2 アルカリによる前処理方法

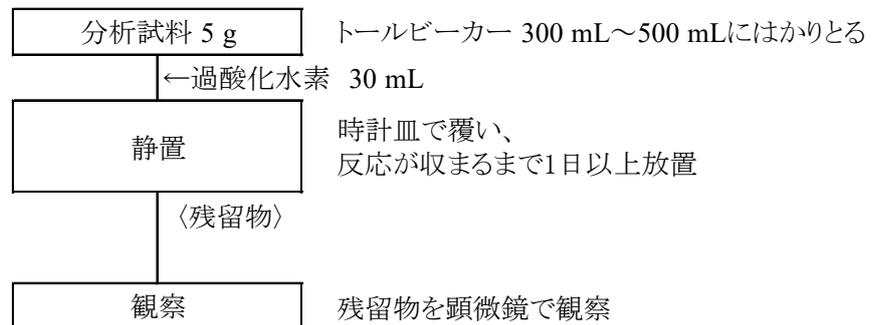


図3 過酸化水素による前処理方法

3. 結果及び考察

1) 下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料に見られた特徴の科学的検討について

(1) 過酸化水素を用いた前処理方法の検討

既報¹⁾により、下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料において繊維状の物体及び色のついた混入物が見られることが報告されている。これらの肥料の原料や生産工程から、繊維状の物体はトイレトペーパー由来の紙繊維、色のついた混入物は家庭雑排水等由来のマイクロプラスチックではないかと推察されていた。

マイクロプラスチックの分析方法として FT-IR による測定が多く用いられているが、測定にあたっては分析試料中から対象とするプラスチックを分離する必要がある。既報で示した酸処理(図1)及びアルカリ処理(図2)では混入物等に汚泥が付着したり、繊維状の物体が汚泥内に取り込まれた状態であったりしたため、混入物のみを抽出することは困難であった。そこで、汚泥を構成する有機物を分解し除去するために、本研究では新たに過酸化水素による抽出方法(図3)を検討した。

過酸化水素で処理した残留物を顕微鏡で観察した結果、図 4～8 で示すように過酸化水素により汚泥が分解されたことで、酸又はアルカリ処理と比較して色のついた混入物が明瞭に確認しやすくなった。参考として、下水汚泥肥料の酸処理及びアルカリ処理の顕微鏡写真を図 4-1 及び図 4-2 に示す。図 9 のように過酸化水素の量が 30 mL では分解が不十分だったと思われる試料も一部見られたが、多くの試料においては汚泥の茶色が薄くなることで混入物を確認しやすくなった。

下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料について図 1～3 の各処理を行い、それぞれの残留物を実体顕微鏡で観察しながら特徴となる対象物である繊維状の物体及び色のついた混入物をピンセットで取り出して抽出した。これらの対象物について顕微鏡で観察できた試料数及びピンセットで取り出すことができた試料数は表 1 のとおりであった。

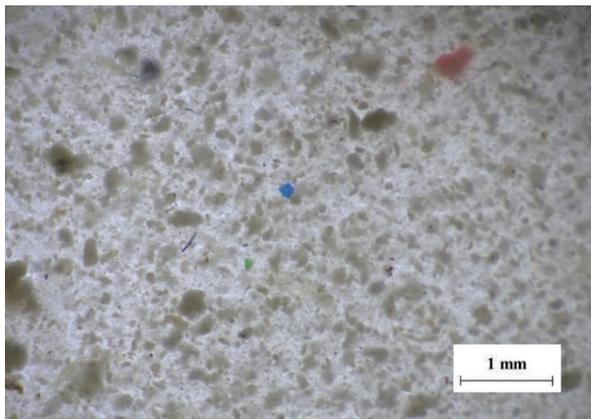


図 4 下水汚泥肥料(1), 約 55 倍, 過酸化水素処理

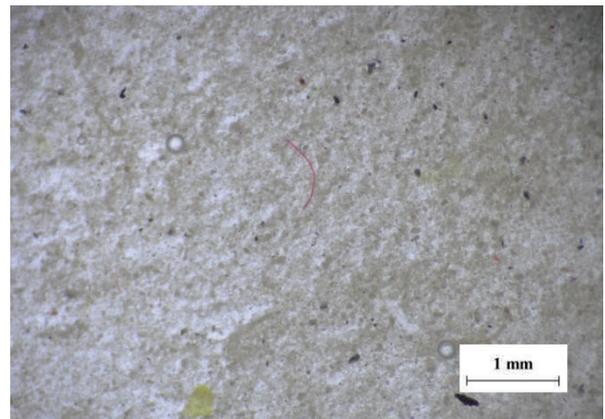


図 5 下水汚泥肥料(2), 約 55 倍, 過酸化水素処理

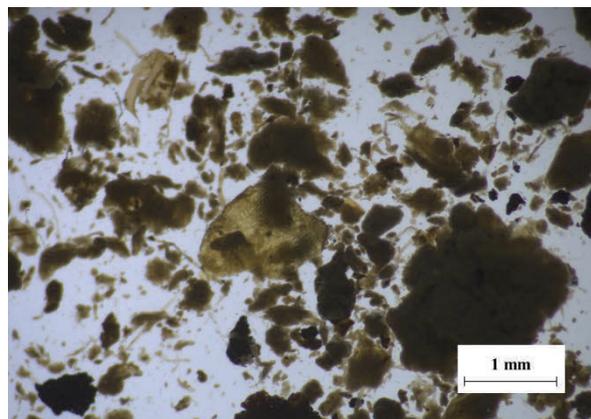


図 4-1 下水汚泥肥料(1), 約 55 倍, 酸処理

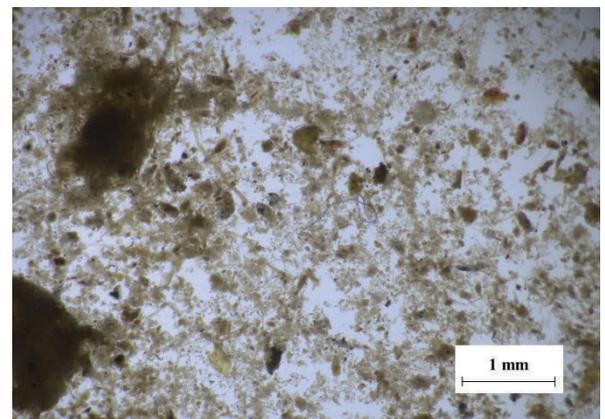


図 4-2 下水汚泥肥料(1), 約 55 倍, アルカリ処理

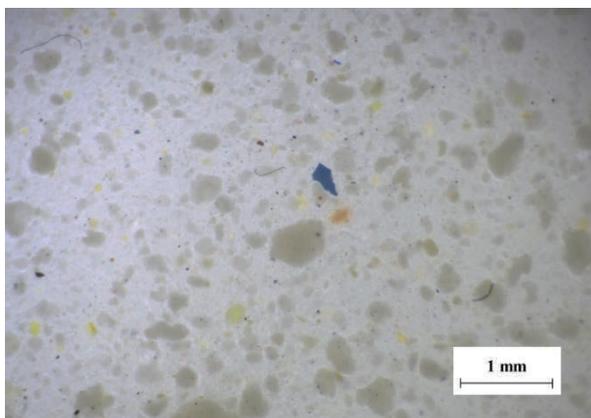


図 6 し尿汚泥肥料(1), 約 55 倍, 過酸化水素処理

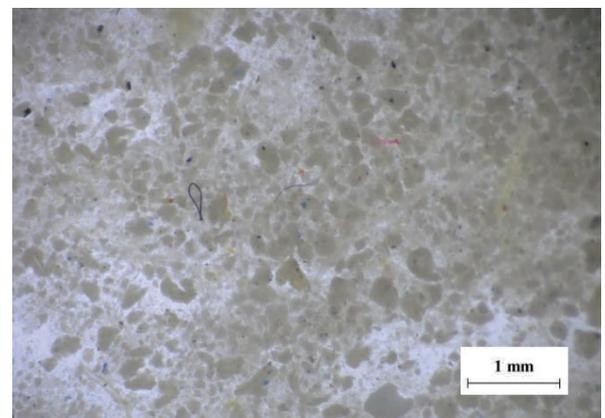


図 7 し尿汚泥肥料(2), 約 55 倍, 過酸化水素処理

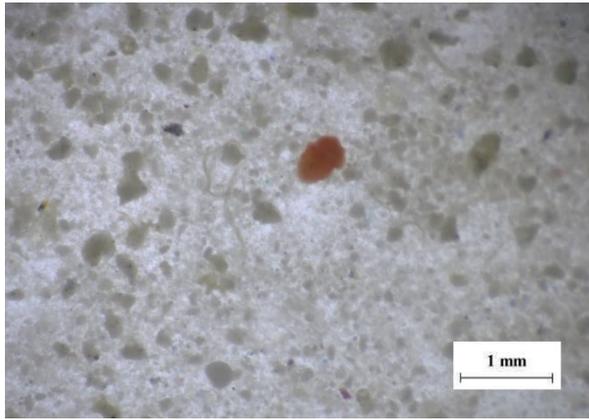


図8 し尿汚泥肥料(3), 約 55 倍, 過酸化水素処理

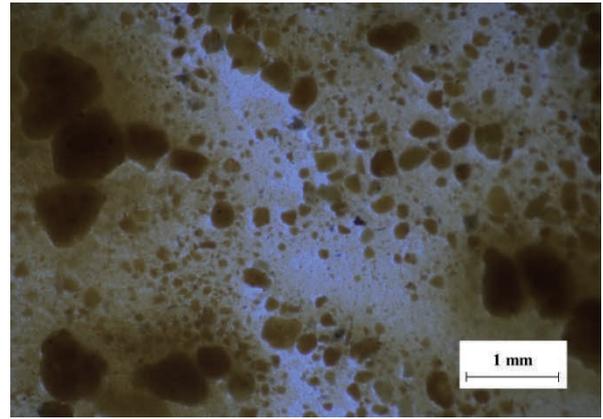


図9 し尿汚泥肥料(4), 約 55 倍, 過酸化水素処理

表1 各処理方法での観察及び抽出可能な試料数

試料の種類	試料数	処理方法	顕微鏡で観察できた 試料数 ^{a)}		ピンセットで取り出せた (> 1 mm) 試料数 ^{b)}	
			繊維状の 物体	混入物又は 異物	繊維状の 物体	混入物又は 異物
下水汚泥肥料	2	酸処理	2	2	— ^{c)}	2
		アルカリ処理	2	2	—	-
		過酸化水素処理	1	2	1	2
し尿汚泥肥料	7	酸処理	6	6	—	5
		アルカリ処理	6	6	—	—
		過酸化水素処理	6	7	—	2

a) 顕微鏡観察で繊維状の物体あるいは混入物を1つ以上確認できた試料数

b) 繊維状の物体あるいは混入物を1つ以上ピンセットで抽出できた試料数

c) 抽出不可

(2) FT-IR による繊維状の物体の同定

表1において、ピンセットで取り出せた図10及び図12で示す繊維状の物体についてFT-IRで測定し、図11及び図13の赤外吸収スペクトルを得た。FT-IRの測定条件は表2のとおりである。図11及び図13のスペクトルについて、下水汚泥肥料と同様に過酸化水素による処理を行ったトイレtpーパーの赤外吸収スペクトル(図15)と比較すると1000 cm⁻¹付近に類似したピークが見られた。しかし、下水汚泥肥料の繊維では1600 cm⁻¹に大きなピークが見られた一方で、トイレtpーパーではわずかなピークしか見られなかったこと、また3500 cm⁻¹~2900 cm⁻¹のピークの形状が異なることから、下水汚泥肥料から取り出した繊維状の物体とトイレtpーパーのスペクトルが一致するとは判断できなかった。

この検出ピークの違いが生じた原因として、下水汚泥肥料の生産工程において乾燥工程等があることから、生産時の温度変化による影響を受けて性質が変化した可能性があるとして推測した。なお、図14及び図15で示すように、赤外吸収スペクトルにおいて過酸化水素処理が及ぼす影響はほとんど見られなかった。

表 2 FT-IR の測定条件

項目	測定条件
測定方法	全反射測定法(ATR法)
測定モード	Absorbance
アポダイズ関数	Happ-Genzel
測定範囲	4000 cm ⁻¹ ~650 cm ⁻¹ (中赤外領域)
積算回数	10 回
分解能	4.0 cm ⁻¹ ~ 2.0 cm ⁻¹



図 10 下水汚泥肥料(2)で見られた繊維状の物体(1), 約 55 倍, 過酸化水素処理

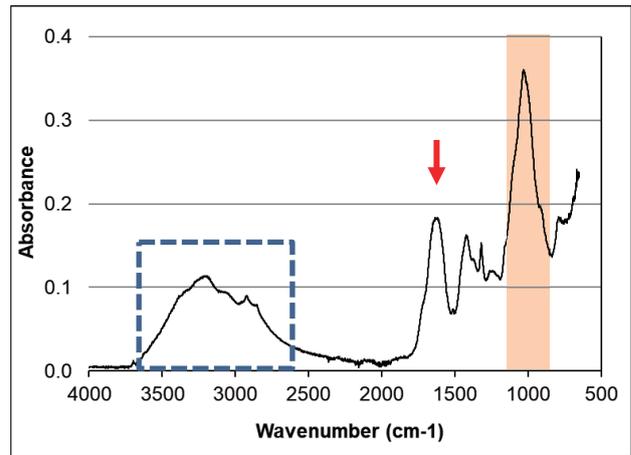


図 11 下水汚泥肥料(2)繊維状の物体(図 10)の赤外吸収スペクトル



図 12 下水汚泥肥料(2)で見られた繊維状の物体(2), 約 55 倍, 過酸化水素処理

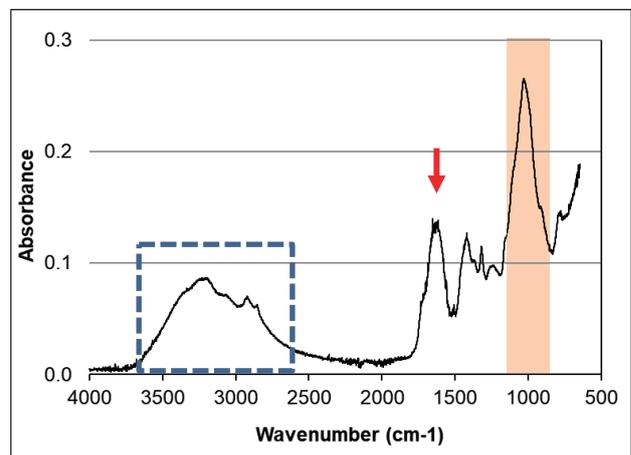


図 13 下水汚泥肥料(2)繊維状の物体(図 12)の赤外吸収スペクトル

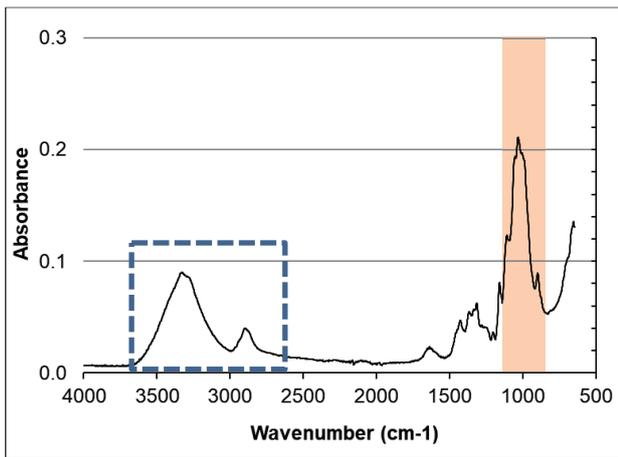


図 14 トイレtpーパー(現物)の赤外吸収スペクトル

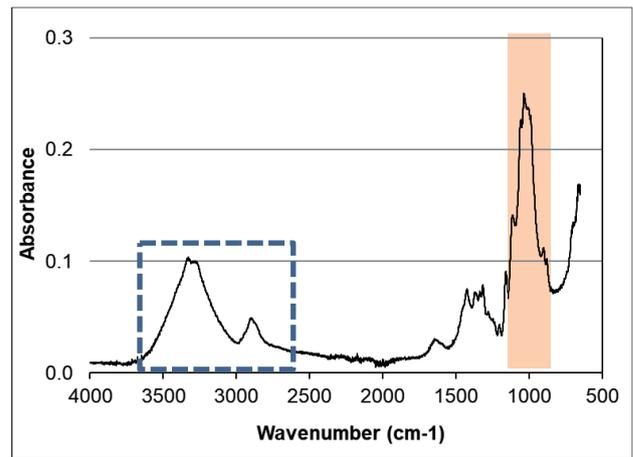


図 15 トイレtpーパー(過酸化水素処理)の赤外吸収スペクトル

(3) FT-IRによる色のついた混入物の同定

表 1 におけるピンセットで採取できた色のついた混入物又は異物について、表 2 の条件により FT-IR で測定した。その結果、図 16、図 20、及び図 25 のような一部の混入物において、ポリプロピレンやポリエチレンの赤外吸収スペクトルと類似した結果となった。図 17 で示した緑色の混入物のスペクトルでは、 $3000\text{ cm}^{-1}\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ 付近でピークが検出され、ポリプロピレン(図 19)と同様のスペクトルであったことから、図 16 の混入物はポリプロピレン等由来のマイクロプラスチックであることが推定された。別途、し尿汚泥肥料(1)を酸処理した汚泥を FT-IR で測定し、図 17 のスペクトルから差し引いた結果を図 18 に示した。減算した図 18 のスペクトルと図 19 を比較すると、 $1500\text{ cm}^{-1}\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークも類似していることが確認できた。

しかし、図 27 又は図 29 のようにプラスチック類と異なる赤外吸収スペクトルをもつ混入物も確認できたことから、下水汚泥肥料やし尿汚泥肥料で観察できた混入物が全てマイクロプラスチック由来であると断定することはできなかった。その原因として、比較の対照とした物質がポリエチレンのような単体のプラスチックだったことから、混入物が複数プラスチックの混合品であった場合の同定が困難だったためではないかと考えられた。また、汚泥肥料からピンセットで抽出できた混入物が少なく、繊維や混入物の赤外吸収スペクトルに関する知見が少なかったことから判断材料の少なさも要因だと考えられた。同定に当たり、対照となるプラスチックや様々な汚泥から抽出したスペクトルデータをさらに蓄積し、これらの判断材料を増やすことが今後の課題である。

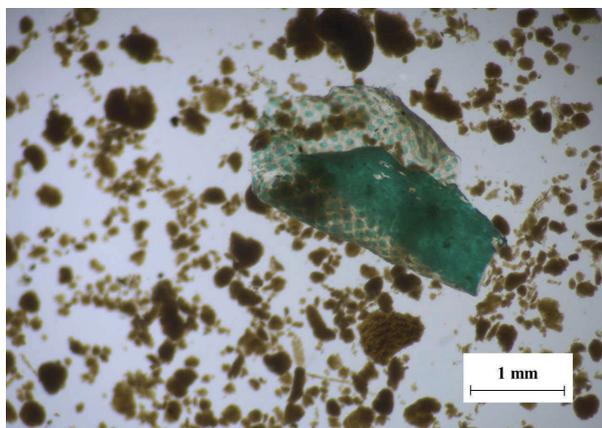


図 16 し尿汚泥肥料(1)で見られた緑色の混入物、約 55 倍、酸処理

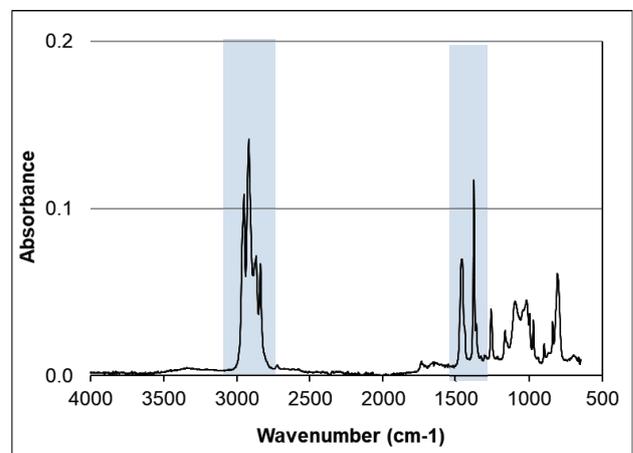


図 17 し尿汚泥肥料(1)の混入物(図 16)における赤外吸収スペクトル

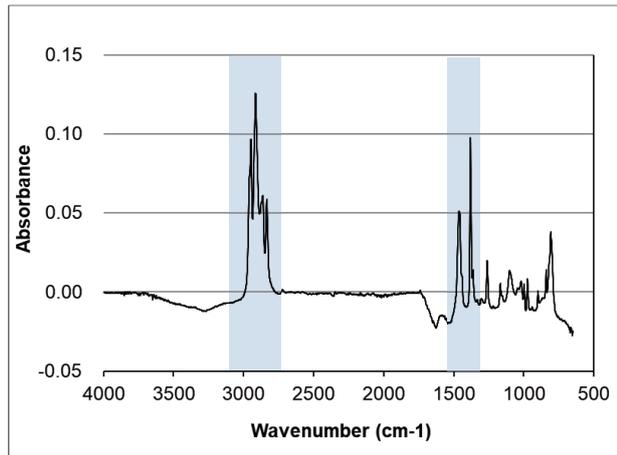


図 18 し尿汚泥肥料(1)の混入物からし尿汚泥肥料(1)を差し引いた減算スペクトル

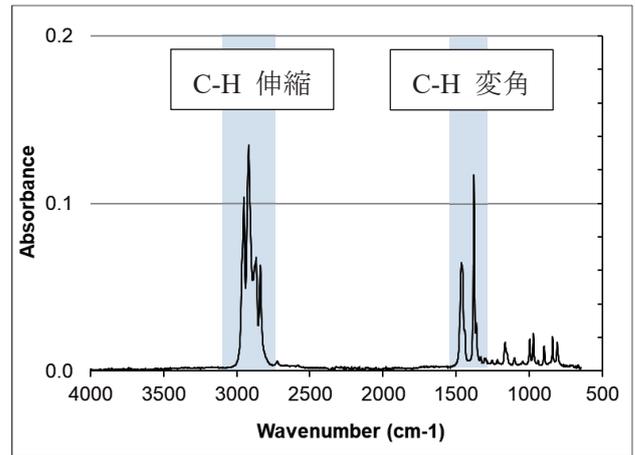


図 19 市販されているポリプロピレン製袋の赤外吸収スペクトル



図 20 し尿汚泥肥料(2)で見られた水色の混入物, 約 55 倍, 過酸化水素処理

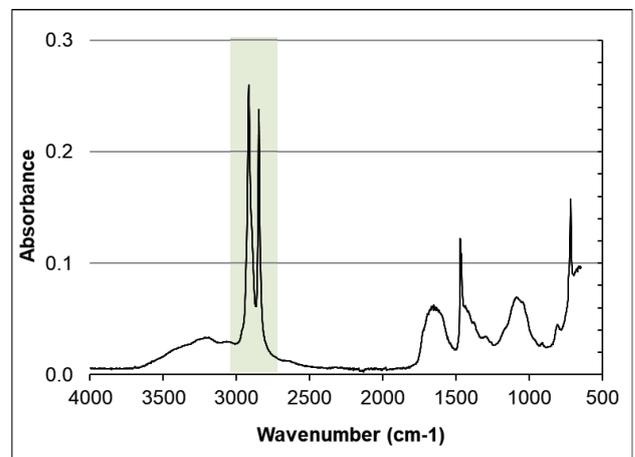


図 21 し尿汚泥肥料(2)混入物(図 20)の赤外吸収スペクトル

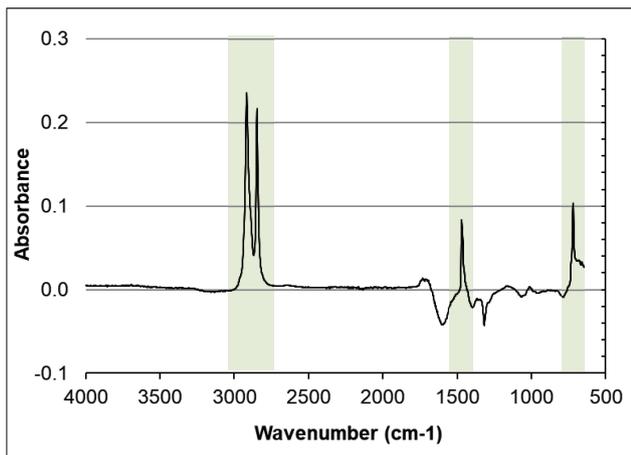


図 22 し尿汚泥肥料(2)の混入物からし尿汚泥肥料(2)を差し引いた減算スペクトル

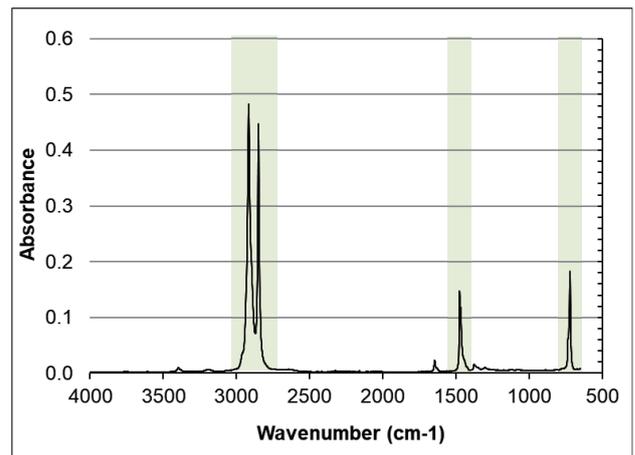


図 23 市販されているポリエチレン製袋の赤外吸収スペクトル

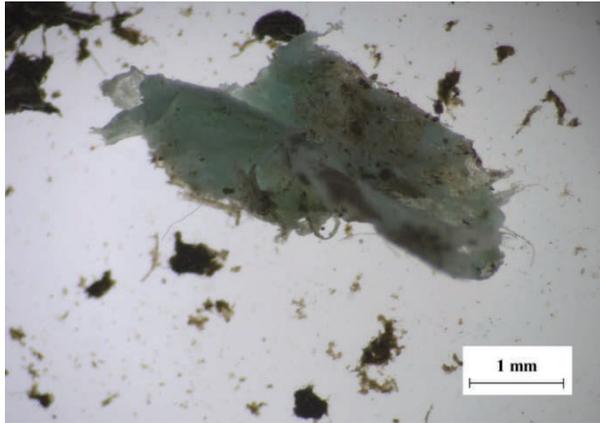


図 24 下水汚泥肥料(2)で見られた水色の混入物, 約 55 倍, 酸処理

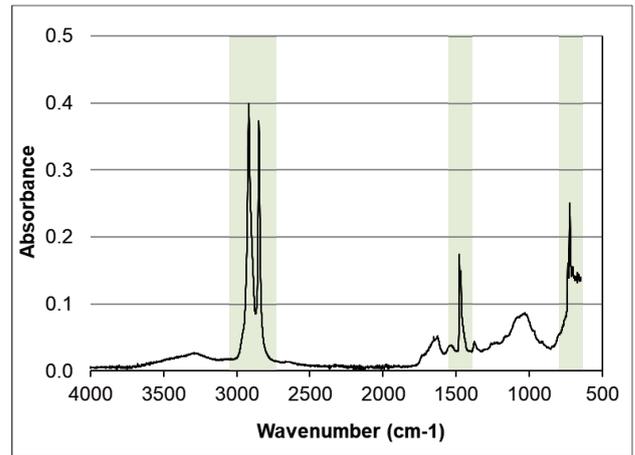


図 25 下水汚泥肥料(2)の混入物(図 24)における赤外吸収スペクトル

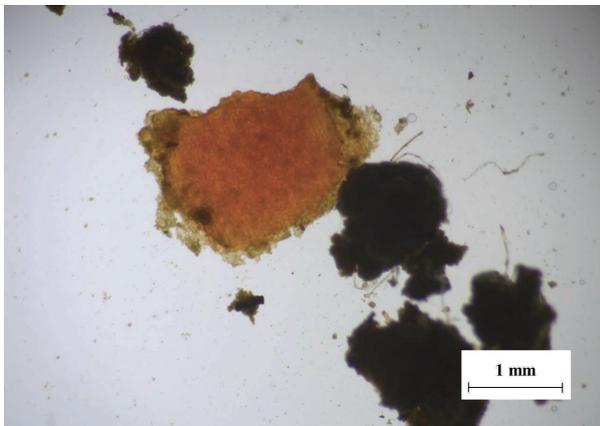


図 26 し尿汚泥肥料(2)で見られた赤茶色の混入物, 約 55 倍, 酸処理

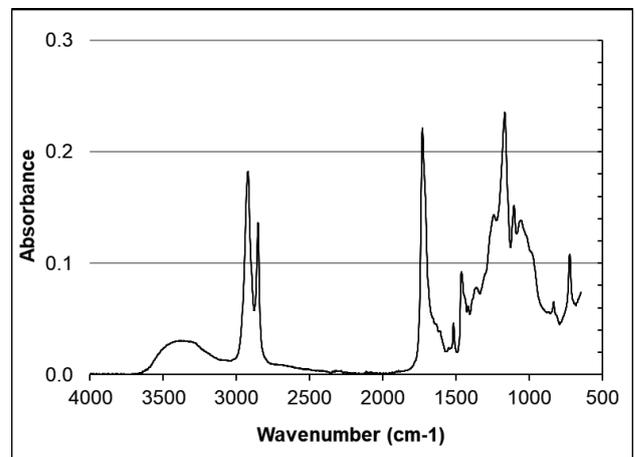


図 27 し尿汚泥肥料(2)の混入物(図 26)における赤外吸収スペクトル



図 28 し尿汚泥肥料(3)で見られた黄色の混入物, 約 30 倍, 過酸化水素処理

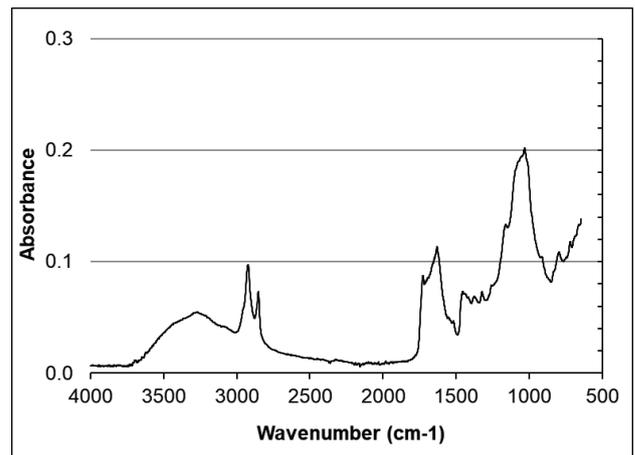


図 29 し尿汚泥肥料(3)の混入物(図 28)における赤外吸収スペクトル

2) 堆肥等の顕微鏡による観察結果

牛ふん堆肥, 豚ふん堆肥, 鶏ふん堆肥及び動物の排せつ物について, 酸又はアルカリ処理を行った後に実体顕微鏡で観察し, 写真を撮影した. 図 30~33 が牛ふん堆肥, 図 34~37 が豚ふん堆肥, 図 38~43 が鶏ふん

堆肥, 図 44~47 が動物の排せつ物(全て乾燥鶏ふん)の顕微鏡写真である。

堆肥全体の特徴として, 茶色の塊が見られた。また, 堆肥を生産する際に副資材として使用されている植物質を確認することができた。植物質の一例として, 図 31 で示すような樹皮の繊維や図 39 で示すようななたね油かす由来と思われる種子表皮を確認できた。また, 動物の排せつ物でも堆肥と同様に, 排せつ物由来と思われる茶色の塊を確認することができた。しかし, 堆肥及び動物の排せつ物において, 既報¹⁾で示した下水汚泥肥料等と同じような繊維状の物体及び色のついた混入物を確認することはできなかった。

主に, 堆肥は家畜ふんを主原料として副資材(植物質類又は動物質類)を混合し, 堆積発酵等の処理を行って作られている。そのため, 家庭雑排水を下水処理した汚泥を原料とする下水汚泥肥料等と比較して, 異物や混入物となるプラスチック類が混入する可能性が低いと思われる。そのため, 今回の顕微鏡観察においても, 堆肥ではプラスチックのような色のついた混入物等を確認されなかったのだと考えられる。また, 動物の排せつ物も堆肥と同様に家畜ふんを原料としているため異物や混入物等が混入しにくいことから, 今回の顕微鏡観察においてプラスチック様物質が確認されなかったのではないかと考えられた。

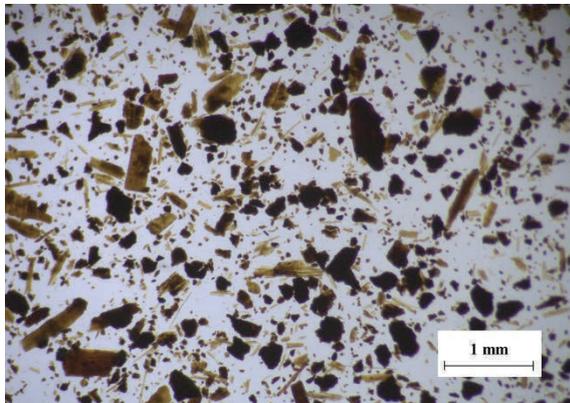


図 30 牛ふん堆肥(1), 約 55 倍, 酸処理

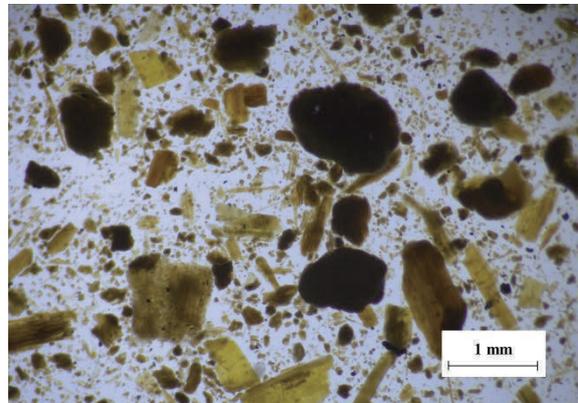


図 31 牛ふん堆肥(1), 約 55 倍, アルカリ処理

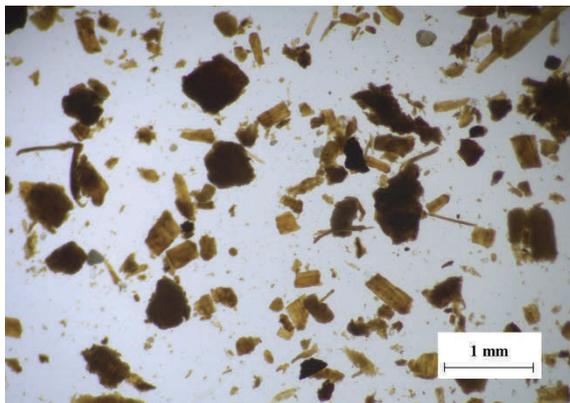


図 32 牛ふん堆肥(2), 約 55 倍, 酸処理

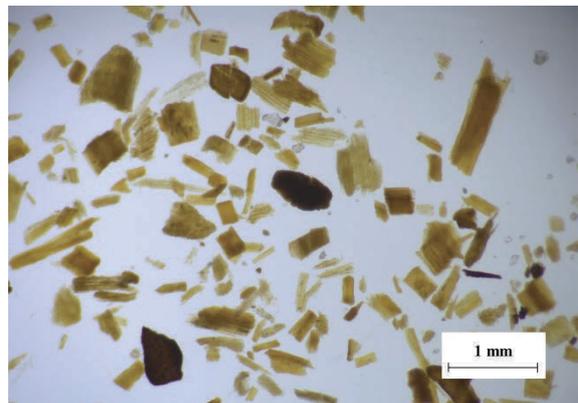


図 33 牛ふん堆肥(2), 約 55 倍, アルカリ処理

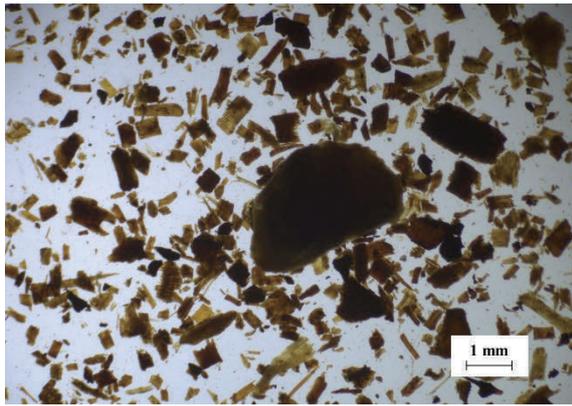


図 34 豚ふん堆肥(1), 約 30 倍, 酸処理

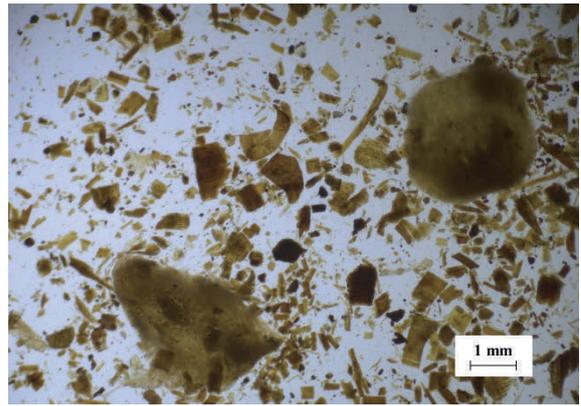


図 35 豚ふん堆肥(1), 約 30 倍, アルカリ処理

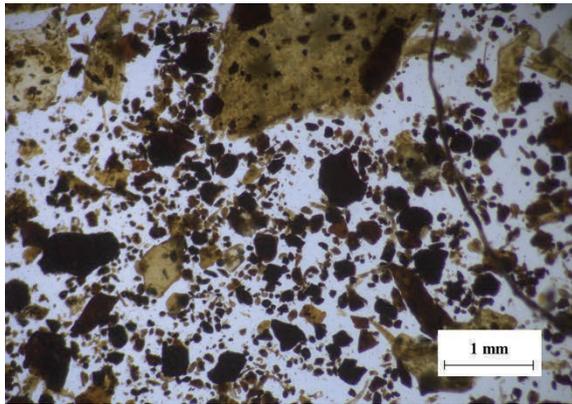


図 36 豚ふん堆肥(2), 約 55 倍, 酸処理

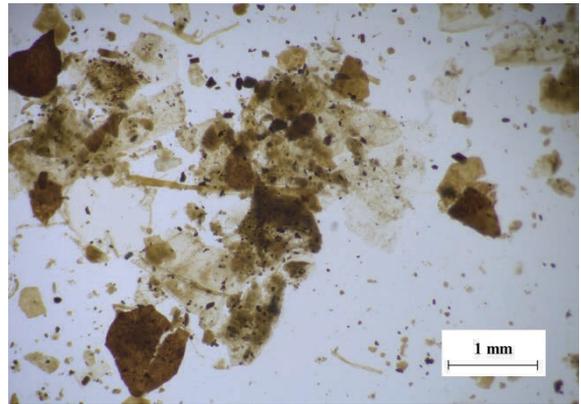


図 37 豚ふん堆肥(2), 約 55 倍, アルカリ処理

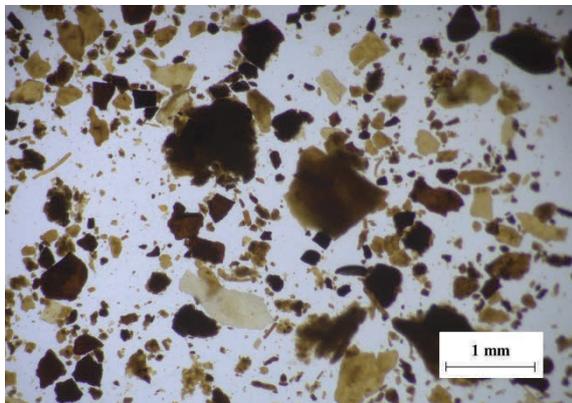


図 38 鶏ふん堆肥(1), 約 55 倍, 酸処理

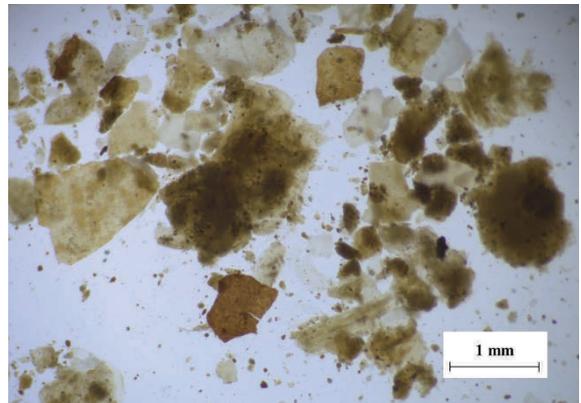


図 39 鶏ふん堆肥(1), 約 55 倍, アルカリ処理

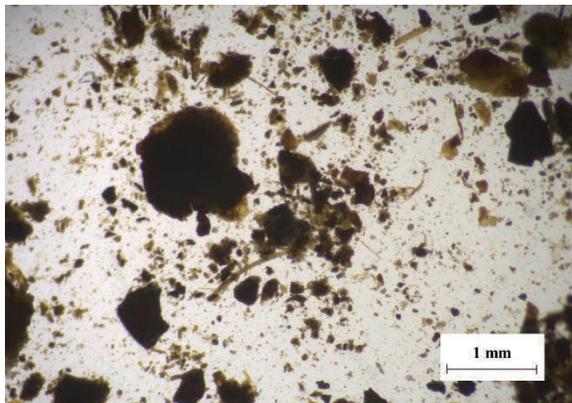


図 40 鶏ふん堆肥(2), 約 55 倍, 酸処理

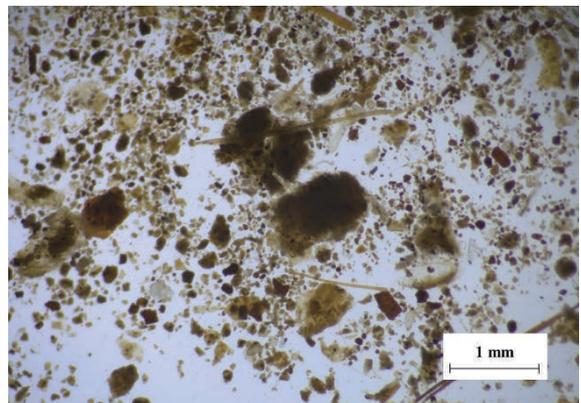


図 41 鶏ふん堆肥(2), 約 55 倍, アルカリ処理

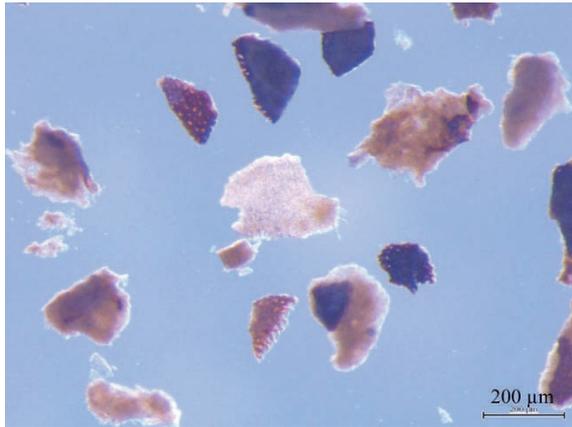


図 42 鶏ふん堆肥(3), 約 214 倍, 酸処理

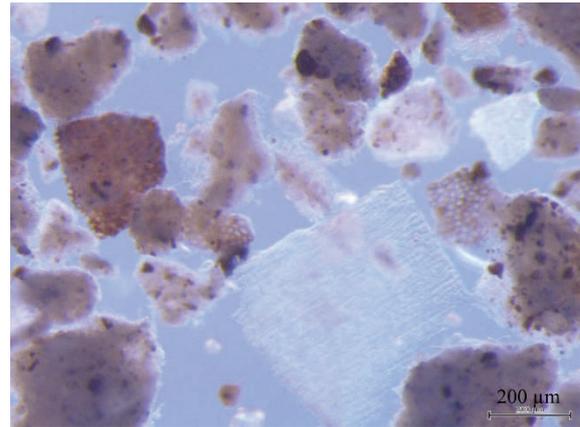


図 43 鶏ふん堆肥(3), 約 214 倍, アルカリ処理

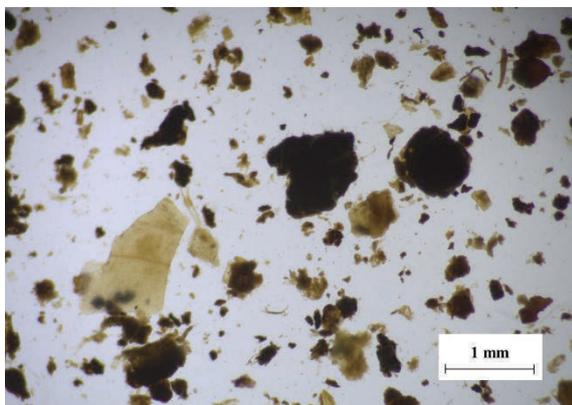


図 44 動物の排せつ物(1), 約 55 倍, 酸処理

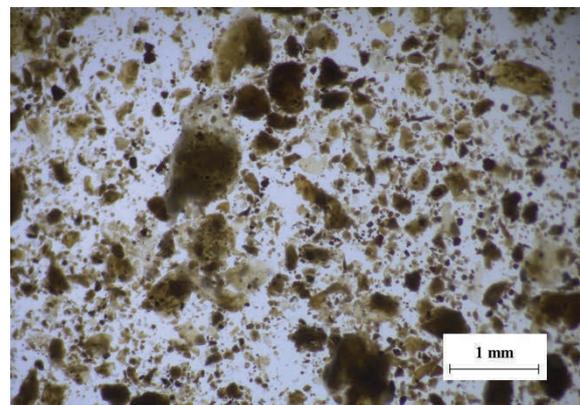


図 45 動物の排せつ物(1), 約 55 倍, アルカリ処理

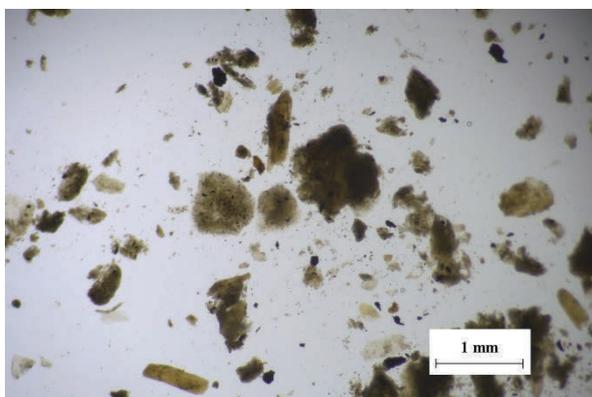


図 46 動物の排せつ物(2), 約 55 倍, 酸処理

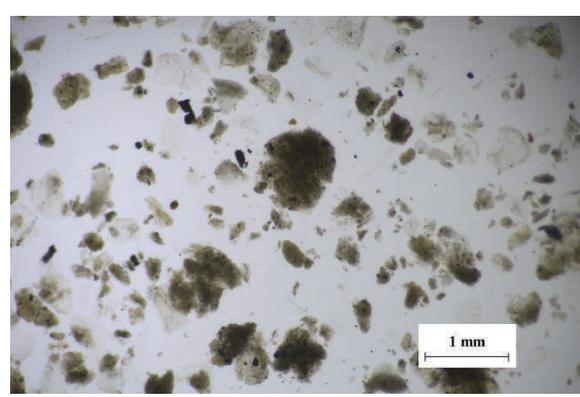


図 47 動物の排せつ物(2), 約 55 倍, アルカリ処理

3) 下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料を対象とした顕微鏡観察フローチャートの作成

既報¹⁾で示した顕微鏡観察フローチャートに加え、本研究の結果を踏まえて下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料を対象とした顕微鏡観察フローチャートを図 48 のとおり作成した。既報¹⁾で示した繊維状の物体に関する記述に加えて、本研究で示した混入物がマイクロプラスチックに該当する可能性についてフローチャートに示した。

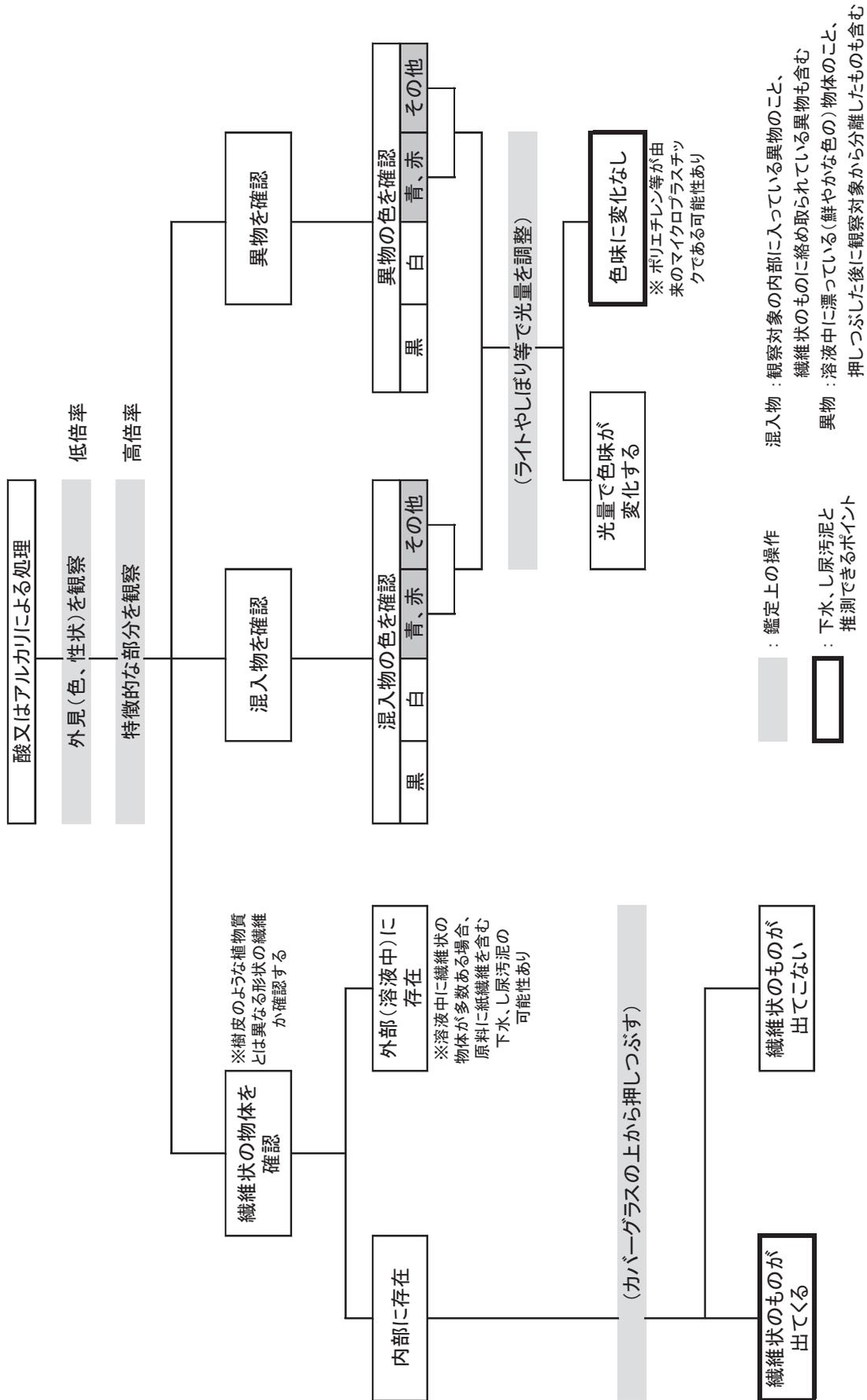


図 48 下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料を対象とした顕微鏡観察フローチャート

4. まとめ

顕微鏡観察による肥料鑑定データベースの拡充を図るために、以下の検討を行い、次の結果を得た。

(1) 下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料で特徴的に見られた繊維状の物体及び色のついた混入物において、原料や生産工程より家庭雑排水等に含まれる紙繊維やマイクロプラスチックである可能性が既報¹⁾により示唆されていた。これを検証するために、酸又はアルカリ、過酸化水素の3通りの処理を実施し、処理後の残留物から採取できた繊維状の物体及び色のついた混入物をフーリエ変換形赤外分光光度計(FT-IR)で測定した。

その結果、ポリプロピレンやポリエチレンと同様の赤外吸収スペクトルが確認された色のついた混入物があった。しかしながら、これらの赤外吸収スペクトルと完全には一致しない混合物もあった。一方で、繊維状の物体とトイレットペーパー単体との赤外吸収スペクトルと比較した結果、完全には一致しなかった。これは、採取した繊維状の物体が汚泥肥料における生産工程中の乾燥処理等による影響を受けたことが要因だと考えられた。

また、過酸化水素処理を実施した下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料の残留物を実体顕微鏡で観察した結果、色のついた混入物が明瞭に確認しやすくなることが多くの試料で確認できた。

(2) 堆肥14点及び動物の排せつ物3点について酸又はアルカリ処理を行った後、実体顕微鏡を用いて観察し写真を撮影した。その結果、堆肥及び動物の排せつ物において、下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料の特徴として見られたような繊維状の物体、色のついた混入物を確認することはできなかった。

(3) 既報¹⁾による結果に本研究の検討結果を加え、下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料を対象とした顕微鏡観察フローチャートを作成した。

文 献

- 1) 平田絵理香, 添田英雄, 吉村英美, 八木啓二: 肥料鑑定データベースの拡充—顕微鏡観察—, 肥料研究報告, 12, 195-206
- 2) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC): 飼料分析基準
- 3) 古川行夫: 分光法シリーズ第4巻 赤外分光法, 講談社, 東京(2018)

Identification for sludge fertilizers and composts; Observation by Stereomicroscopy and Fourier Transform Infrared Spectroscopy

HIRATA Erika¹, KOBORI Takuya², YOSHIMURA Hidemi²,
YAGI Keiji² and SHIRAI Yuji¹,

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

² FAMIC, Fukuoka Regional Center

We observed 9 sludge fertilizers with a stereomicroscope by acid treatment using sulfuric acid (1+34), alkali treatment using 5 % sodium hydroxide solution or treatment using hydrogen peroxide. In addition, we analyzed picked fibers and impurities from the sludge fertilizers by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). As a result, IR spectrum that a part of impurities was similar to one that each plastic, like polyethylene or polypropylene. We guessed that these impurities were micro-plastic came from sludge derived from domestic effluent. However, we could not guess all fibers and impurities by IR spectrums. In order to guess those materials, it is future issue that we accumulate IR spectrums which impurities from sludge fertilizer and contrasting plastic. We observed 14 composts and 3 excrements of livestock by acid treatment using sulfuric acid (1+34) or alkali treatment using 5 % sodium hydroxide solution peroxide with a stereomicroscope. As result of observation for them by both treatments, we could not observe that composts and excrements of livestock contained fibers and impurities like sewage sludge fertilizers and human waste sludge fertilizers. We added these results to the previously reported flow chart, and the observation flow chart for sewage sludge fertilizer and human waste sludge fertilizer by microscopy was completed.

Key words Observation of fertilizer, stereoscope, sludge fertilizer,
Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

(Research Report of Fertilizer, **13**, 210-224, 2020)

14 フレイム原子吸光法による苦土全量の測定

—適用範囲拡大—

小堀拓也¹, 吉村英美¹, 八木啓二¹

キーワード 苦土全量, 化成肥料, 家畜及び家きんふん, フレイム原子吸光法

1. はじめに

近年, 肥料成分として有機質肥料中に含まれる苦土が注目されてきているものの, 苦土全量(T-MgO)測定法については, 肥料等試験法に記載されていなかった. そこで, 平成 29 年度に平田らは既に肥料等試験法(2017)¹⁾に記載されている石灰全量のフレイム原子吸光法が堆肥, 汚泥肥料及び鶏ふん燃焼灰を対象とした苦土全量の試験法として適用可能かどうかを確認するために, 単一試験室における妥当性確認試験を実施した²⁾. その結果, 石灰全量のフレイム原子吸光法が堆肥, 汚泥肥料及び鶏ふん燃焼灰を対象とした苦土全量(T-MgO)の試験法として適用できることを確認したことから, 苦土全量の試験法として肥料等試験法(2019)³⁾に記載された. 今回化成肥料, 家畜及び家きんふんを対象とした適用範囲の拡大を目的として, 単一試験室の妥当性確認を実施したのでその概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 調査対象肥料

肥料として流通している化成肥料 2 点, 家畜及び家きんふんを収集して分析に供した. 超遠心粉砕機で目開き 500 μm のふるいを通すように粉砕し分析用試料とした. 粉砕後の調査対象肥料は, ポリ袋に入れて密封し, 分析時まで常温で保存した.

2) 装置及び器具

- (1) 原子吸光分析装置: HITACHI Z-2310
- (2) 電気炉: KOYO KBF828N1
- (3) ホットプレート: 柴田科学 NP-6

3) 試薬の調製

- (1) 水: 水精製装置(日本ミリポア Elix Advantage 5)を用いて精製した JIS K 0557 に規定する A3 の水
- (2) 硝酸: JIS K 8541 に規定する同等の品質の試薬(関東化学;有害金属測定用)
- (3) 塩酸: JIS K 8180 に規定する同等の品質の試薬(関東化学;有害金属測定用)
- (4) 干渉抑制剤溶液: JIS K 8132 に規定する塩化ストロンチウム六水和物 60.9 g をビーカー 2000 mL にはかりとり, 少量の水を加えた後, 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) マグネシウム標準液(Mg 1 mg/mL): マグネシウム標準液(Mg 1000 mg/L)(富士フイルム和光純薬; JCSS)
- (6) マグネシウム標準液(Mg 0.1 mg/mL): マグネシウム標準液(Mg 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり, 標線まで水を加えた.

(7) 検量線用マグネシウム標準液(Mg 1 µg/mL~10 µg/mL): マグネシウム標準液(Mg 0.1 mg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 250 mL に段階的にとり, 干渉抑制剤溶液約 25 mL を加え, 標線まで水を加えた.

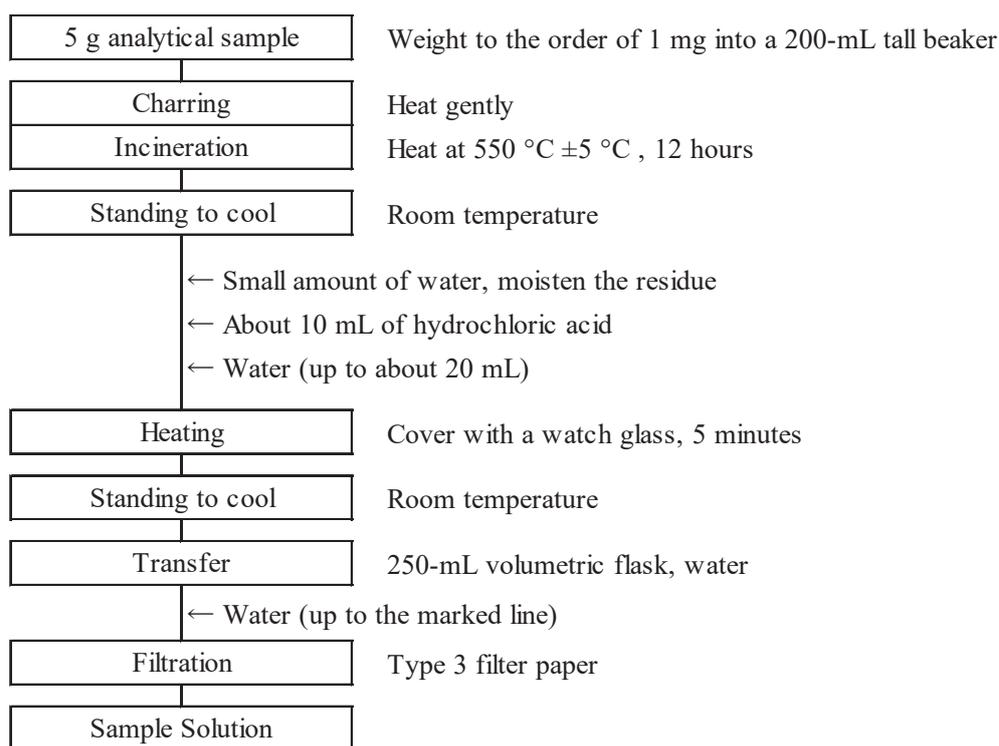
(8) 検量線用空試験液: 干渉抑制剤溶液約 25 mL を全量フラスコ 250 mL にとり, 標線まで水を加えた.

4) 試験方法

苦土全量(T-MgO)の抽出及び測定は, 肥料等試験法に記載されている苦土全量の試験法(Table 1)を用いた. 参考のために, 試験法のフローシート(Scheme 1~Scheme 3)を示した.

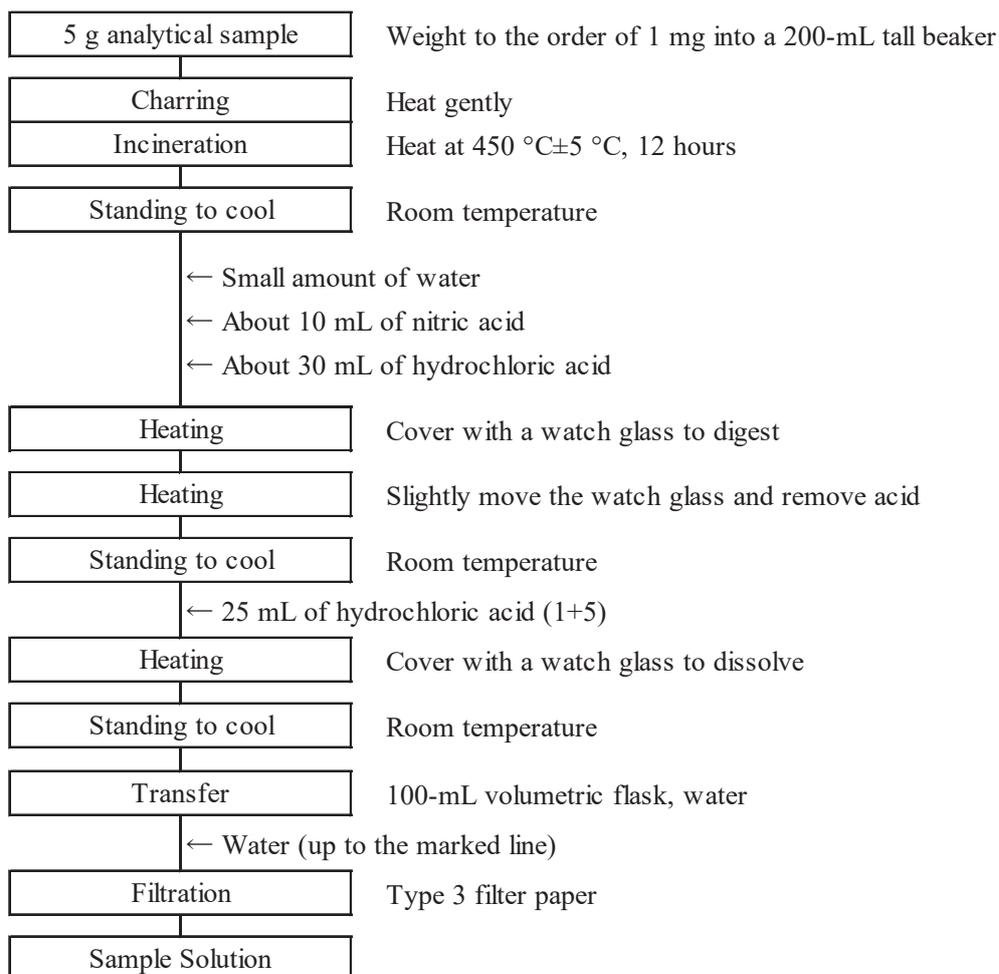
Table 1 Method of total magnesium

Testing Methods for Fertilizers	Preparation of sample solution
4.6.1.a Flame atomic absorption spectrometry	(4.1.1) Incineration-hydrochloric acid boiling
4.6.1.a Flame atomic absorption spectrometry	(4.1.2) Incineration-aqua regia digestion

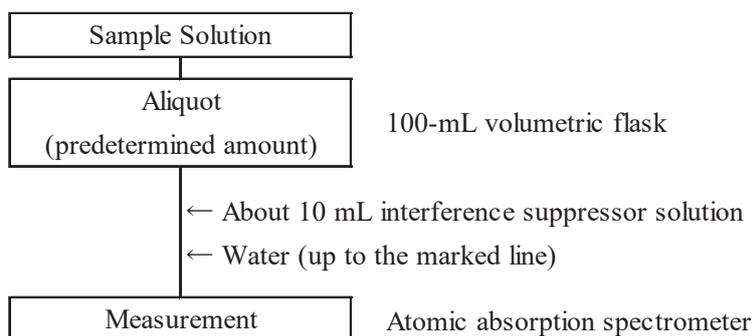


Scheme 1 The flow sheet for total magnesium in fertilizers

(Preparation of sample solution by incineration-hydrochloric acid boiling)



Scheme 2 The flow sheet for total magnesium in fertilizers
(Preparation of sample solution by incineration-aqua regia digestion)



Scheme 3 The flow sheet for total magnesium in fertilizers
(Measurement)

3. 結果及び考察

1) 方法間比較による真度の評価

肥料等試験法に記載されている苦土全量のフレイム原子吸光法には、試料溶液の調製方法が 2 通りある。試料を 550 °C で灰化した後に塩酸 10 mL と水約 10 mL を加える灰化－塩酸煮沸操作(以下、「塩酸煮沸法」とする。)と、試料を 450 °C で灰化した後に硝酸 10 mL と塩酸 30 mL を加える灰化－王水分解操作(以下、「王水分解法」とする。)である。

調製方法間の測定値を比較するために、異なる濃度の化成肥料 2 点と家畜及び家きんふんの計 3 点を用いて、塩酸煮沸法と王水分解法により 4 点併行で試験を実施し、2 群の成績の等分散性及び *t* 検定を実施した。

等分散性及び *t* 検定の結果を Table 2 に示した。いずれの分析用試料においても有意な差は認められず、2 方法間の測定値に有意差はなかったことから、どちらの調製方法を選択してもほぼ同等の測定値を得ることができると考えられた。以上の結果から、次の 2) の試料溶液の調製方法は、王水分解法を用いて検討した。

Table 2 Test result using samples of 3 different concentration for evaluating trueness

Sample	Method	Mean ^{a)} (%) ^{b)}	Homoscedasticity		<i>t</i> test	
			Variance ratio	Critical value	<i>t</i> -ratio	Critical value
Compound fertilizer A	Incineration-hydrochloric acid boiling	5.13	1.86	9.28	0.63	2.45
	Incineration-aqua regia digestion	5.12				
Compound fertilizer B	Incineration-hydrochloric acid boiling	1.36	6.19	9.28	0.85	2.45
	Incineration-aqua regia digestion	1.36				
Cattle and poultry droppings	Incineration-hydrochloric acid boiling	2.58	2.13	9.28	0.90	2.45
	Incineration-aqua regia digestion	2.59				

a) Mean value ($n = 4$)

b) Mass fraction

2) 併行精度及び中間精度の評価

併行精度及び中間精度を確認するため、Table 2 で示した化成肥料 B、家畜及び家きんふんを用いて、王水分解法による苦土全量(T-MgO)の測定を 2 点併行で日を変えて 5 回実施し得られた結果を Table 3 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 4 に示した。

Table 4 より、化成肥料 B の総平均値は 2.59 % (質量分率) で、併行相対標準偏差は 0.25 %、中間相対標準偏差は 1.55 % であった。家畜及び家きんふんの総平均値は 1.30 % (質量分率)、併行相対標準偏差が 0.44 % で中間相対標準偏差は 1.39 % であった。

これらの濃度におけるいずれの相対標準偏差も、肥料等試験法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ことから、本法は化成肥料及び家畜及び家きんふんの苦土全量測定法として十分な精度を有していることが確認された。

Sample	Test day					Total mean
	1	2	3	4	5	
Compound fertilizer B	2.58	2.54	2.66	2.59	2.59	2.59
	2.60	2.53	2.64	2.59	2.59	
Cattle and poultry droppings	1.30	1.28	1.33	1.30	1.31	1.31
	1.31	1.28	1.33	1.31	1.30	

Table 4 Repeatability and intermediate precision

Sample	Mean ^{a)} (%) ^{h)}	Repeatability			Intermediate precision		
		s_r ^{b)} (%) ^{h)}	RSD_r ^{c)} (%)	$CRSD_r$ ^{d)} (%)	$s_{I(T)}$ ^{e)} (%) ^{h)}	$RSD_{I(T)}$ ^{f)} (%)	$CRSD_{I(T)}$ ^{g)} (%)
		Compound fertilizer B	2.59	0.01	0.2	2	0.04
Cattle and poultry droppings	1.30	0.01	0.4	2	0.02	1.4	3.5

- a) $n = 10$ (2 repetition \times 5 days)
 b) Repeatability standard deviation
 c) Repeatability relative standard deviation
 d) Criteria of repeatability relative standard deviation
 e) Intermediate standard deviation
 f) Intermediate relative standard deviation
 g) Criteria of intermediate relative standard deviation
 h) Mass fraction

4. まとめ

苦土全量(T-MgO)の試験法としてのフレイム原子吸光法の適用範囲拡大のために、化成肥料、家畜及び家きんふんについて、単一試験室における妥当性確認試験を実施し、次の結果を得た。

(1) 真度確認のため、異なる濃度の分析用試料 3 点を用いて灰化—塩酸煮沸操作と灰化—王水分解操作に従ってそれぞれ 4 点併行で試験を実施したところ、等分散性が確認され、濃度毎の t 検定を実施したところ両側有意水準 5 % で 2 方法間に有意な差は認められなかった。

(2) 併行精度及び中間精度を確認するため、化成肥料、家畜及び家きんふんを用い、2 点併行で日を変えて 5 回試験を行った結果、平均値が 2.59 % (質量分率) 及び 1.30 % (質量分率) で併行相対標準偏差は 0.25 % 及び 0.44 %、中間相対標準偏差は 1.55 % 及び 1.39 % であった。この結果は、肥料等試験法に示されている各濃度レベルにおける併行精度及び中間精度の目安を満たしていた。

(1)～(2)の成績により、単一試験室において肥料等試験法に記載されている苦土全量のフレイム原子吸光法の対象として化成肥料、家畜及び家きんふんを新たに適用できることが確認された。

文 献

- 1) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法(2017)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho_2017.pdf>
- 2) 平田絵理香, 添田英雄, 吉村英美, 八木啓二:堆肥及び汚泥肥料等に含まれる苦土全量の測定, 肥料研究報告, 11, 29~38(2018)
- 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(2019)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho_2019.pdf>

Determination of Total Magnesium by Atomic Absorption Spectrometry : Expansion of Application Range

KOBORI Takuya¹, YOSHIMURA Hidemi¹ and YAGI Keiji¹

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

A single-laboratory validation study was conducted for the determination for total magnesium (T-MgO) in compound fertilizer, cattle and poultry droppings by flame atomic absorption spectrometry. The values of T-MgO measured a quadruple test using 3 different concentrative analytical samples by incineration-hydrochloric acid boiling procedure were compared with incineration-aqua regia digestion procedure. As the result, significant difference was not confirmed in homoscedasticity of the results of 2 groups and *t*-test for each concentration under the two-sided significant level of 5 %. In the train of duplicate test per 5 tests on different days using compound fertilizer, cattle and poultry droppings, total mean values (mass fraction) were 2.59 % and 1.30 %, repeatability relative standard deviation (RSD_r) were 0.25 % and 0.44 %, and intermediate relative standard deviation (RSD_I) 1.55 % and 1.39 %. As a result, they were within the criteria of repeatability and intermediate precision of the Testing Methods for Fertilizers. Those results demonstrated that this method by atomic absorption spectrometry in a single-laboratory was applicable to the determination of T-MgO in compost, sludge fertilizer and incineration ash of chicken droppings as well as compound fertilizer, cattle and poultry droppings.

Key words total magnesium, compound fertilizer, cattle and poultry droppings,
atomic absorption spectrometry, Testing Methods for Fertilizers

(Research Report of Fertilizer, **13**, 225-231, 2020)

他誌掲載論文

吸光光度法による堆肥及び汚泥発酵肥料中の尿素性窒素分析のための前処理法の検討

高橋 伸英, 顯谷 久典, 加藤 公栄

日本土壤肥料学雑誌, **90** (6), 451-453 (2019)

肥料研究報告編集委員

委員長 功刀 豊

副委員長 荻窪 恭明

秋元 里乃

水野 和俊

加島 信一

杉村 靖

添田 英雄

野崎 友春

白井 裕治

肥料研究報告 第 13 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

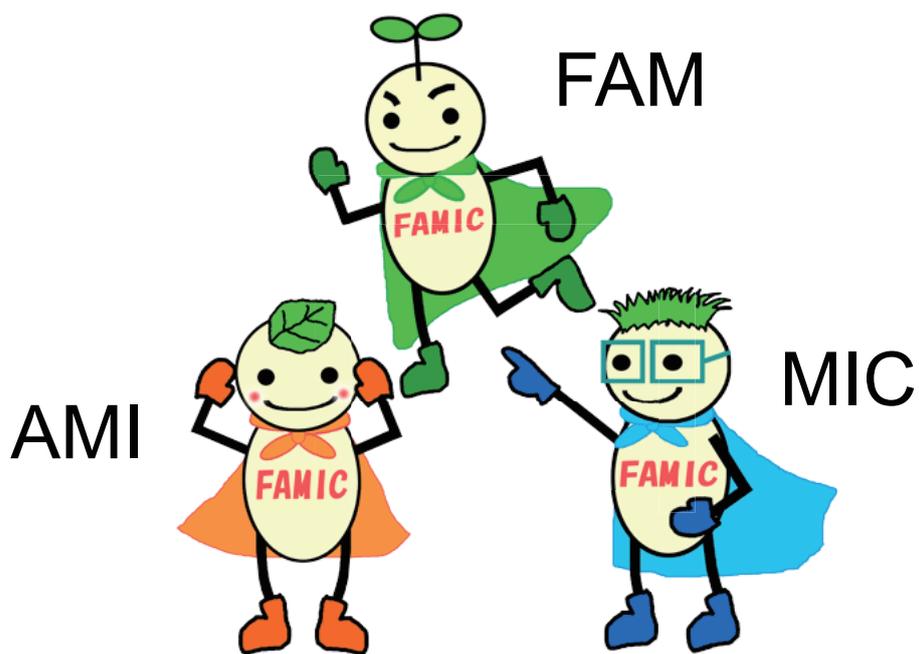
TEL 050-3797-1856

FAX 048-601-1179

<http://www.famic.go.jp/>

令和 2 年 10 月

編集 肥料研究報告編集委員会



リサイクル適性 **(A)**

この印刷物は、印刷用の紙へ
リサイクルできます。