

# 肥料研究報告

第16号

2023年

## Research Report of Fertilizer

Vol. 16  
2023



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

Saitama, Japan



## はじめに

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

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

肥料等の品質を保全し、公正な取引と安全な施用を確保するためには、国際的に要求される性能を有する方法を用いて、精度を適切に管理して肥料等の分析を行い、信頼できる分析値を得ることが重要となります。2020年12月の肥料法の改正により、新たな制度の下で産業副産物や堆肥などを利用した新しいタイプの肥料が生産されることから、これらの肥料の主成分、有害物質等を適正に評価する分析法の開発・改良、性能評価がこれまでも増して必要とされています。このため、FAMICでは新たな原料の組み合わせに対応した分析法の改良や、最新の分析機器を活用した分析法の開発、分析法の性能評価などの調査研究に取り組んでおり、これらの成果を「肥料等試験法」に収載し、公表しています。

令和4年度は、イオンクロマトグラフを用いたスルファミン酸分析法を改良し、適用される肥料の範囲の拡大を行い、また見た目での判断が困難である汚泥肥料と堆肥を識別するための手法として、含まれるプラスチックを顕微FT-IRで分析する方法を開発しました。その他、継続的課題である肥料中の有害物質の土壌中での挙動や作物への吸収などの調査や、肥料分析事業者を対象とした外部精度管理のための技能試験の結果の解析を行いました。これらの成果は「肥料等試験法」に反映させるとともに、得られた知見をこの「肥料研究報告(第16号)」に取りまとめました。

最後に、本研究報告が肥料の品質の保全、公正な取引と安全な施用の確保の一助となることを期待するとともに、関係各位におかれましては、FAMICの技術レベルの向上のために、引き続き御指導、御鞭撻を賜りますよう、お願い申し上げます。なお、本号については、昨年同様、新型コロナウイルスが猛威を振るい、在宅勤務等の感染拡大防止対策を徹底したことにより、計画的に業務を進めることが大きく制約され、また、感染に対する不安がある中、職員一人一人が使命感を持って、担当した課題に取り組んだ成果がまとめられたものであることを申し添えます。

2023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 16 号

– 2023 –

## 目 次

### <試験法等の検討及び妥当性確認>

- 1 イオンクロマトグラフを用いた肥料中のスルファミン酸分析法の改良  
..... 大島舞弓, 山西正将 ..... 1
- 2 く溶性苦土及び水溶性苦土測定のためのフレイム原子吸光法(波長 202.5 nm)の性能評価  
ー室間共同試験による妥当性確認ー  
..... 八木寿治, 天野忠雄 ..... 14

### <調査・試験業務>

- 3 汚泥肥料の連用によるカドミウム等の土壌への蓄積, 作物への吸収試験(継続)  
ー2021年冬作・2022年夏作ー  
..... 小林涼斗, 増井亮太, 日比野洋, 阿部文浩, 浅尾直紀 ..... 24

### <試験成績の信頼性確保関連>

- 4 2022年度 肥料の共通試料を用いた分析について  
..... 山西正将, 義本将之, 田村千晃, 天野忠雄, 岩本直樹, 松尾信吾,  
秋元里乃, 白井裕治 ..... 49
- 5 2022年度 肥料認証標準物質の開発 ー高度化成肥料 FAMIC-A-17, 普通化成肥料  
FAMIC-B-14, 汚泥発酵肥料 FAMIC-C-18-2 及び FAMIC-C-21 の長期安定性評価ー  
..... 神川孝文, 青山恵介, 川口伸司, 岩本直樹, 秋元里乃, 山西正将 ..... 74

### <ノート>

- 6 顕微 FT-IR を用いた汚泥肥料の鑑定方法の開発  
..... 沼寄佳奈子, 橋本良美, 秋元里乃 ..... 98
- 7 フェノール硫酸法による硝酸性窒素の堆肥に対する妥当性確認 ー続報ー  
..... 白澤優子, 加藤公栄 ..... 123

注 : 本研究報告における操作方法及び用語等は, 肥料等試験法(2022)の「1.総則 1.1 共通事項 (2) 共通する一般事項、操作方法及び用語」に従い記載している表現に基づく。

# Research Report of Fertilizer Volume 16

– 2023–

## Index

### <Development and Validation for Determination Methods>

- 1 Determination of Sulfamic Acid by Ion Chromatography  
..... OSHIMA Mayu, YAMANISHI Masayuki ..... 1
- 2 Performance Evaluation of Analysis Method for Citric Acid-soluble and Water-soluble Magnesia  
using Flame Atomic Absorption Spectrometry (wavelength 202.5 nm)  
—Harmonized Collaborative Validation—  
..... YAGI Toshiharu, AMANO Tadao ..... 14

### <Investigation and Research>

- 3 Effect of Continuous Application of Sludge Fertilizer on Cadmium Absorption of the Crop and  
Accumulation of Cadmium in the Soil (Continued Report) - Winter 2021 and Summer 2022 -  
..... KOBAYASHI Ryota, MASUI Ryota, HIBINO Hiroshi,  
ABE Fumihiko, ASAO Naoki ..... 24

### <Assurance Practices for Reliable Analytical Data>

- 4 Proficiency Test in Fiscal Year 2022  
.....YAMANISHI Masayuki, YOSHIMOTO Masayuki, TAMURA Chiaki,  
AMANO Tadao, IWAMOTO Naoki, MATSUO Shingo,  
AKIMOTO Satono, SHIRAI Yuji ..... 49
- 5 Long-term Stability Evaluation of Fertilizer Certified Reference Materials for Determination of  
Major Components and Harmful Elements: High-Analysis Compound Fertilizer (FAMIC-A-17),  
Ordinary Compound Fertilizer (FAMIC-B-14) and Composted Sludge Fertilizer (FAMIC-C-18-2 and  
FAMIC-C-21)  
.....KAMIKAWA Takafumi, AOYAMA Keisuke, KAWAGUCHI Shinji  
IWAMOTO Naoki, AKIMOTO Satono, YAMANISHI Masayuki ..... 74

### <Note>

- 6 Identification for Sludge Fertilizers and Composts:  
Observation by Stereomicroscopy and Fourier Transform Infrared Spectroscopy  
..... NUMASAKI Kanako, HASHIMOTO Yoshimi, AKIMOTO Satono ..... 98
- 7 Validation of Analysis Method for Nitrate Nitrogen by Phenol Sulfuric Acid in using compost as  
analytical sample —follow-up—  
..... SHIRASAWA Yuko, KATO Kimie ..... 123

Annotation: The operation methods and terms used in this research report are described in accordance with "1. General rule 1.1 Common items (2) General matters in common, procedures and terms " in Testing Methods for Fertilizers (2022)

# 1 イオンクロマトグラフを用いた肥料中のスルファミン酸分析法の改良

大島舞弓<sup>1</sup>, 山西正将<sup>2</sup>

**キーワード** 肥料, スルファミン酸, イオンクロマトグラフ

## 1. はじめに

代表的な窒素質肥料である硫酸アンモニアの製法の一つとしてナイロンの原料であるカプロラクタムの製造工程から回収する方法が挙げられるが<sup>1)</sup>, この方法で製造された硫酸アンモニアの中にはスルファミン酸が含まれる場合があり, 植物の生育に害を及ぼすことが報告されている<sup>2)</sup>.

現在, 肥料中のスルファミン酸の分析法は, イオンクロマトグラフを用いてイオン交換カラムで分離した後, 電気伝導度検出器で測定する分析法と, 高速液体クロマトグラフ質量分析計(LC-MS)を用いた分析法が肥料等試験法<sup>3)</sup>に記載されているが, イオンクロマトグラフを用いた分析法は平成 23 年度及び平成 24 年度の検討において有機質肥料由来の有機酸の妨害ピークを分離できなかったことから, 対象肥料が硫酸アンモニア(単体)のみに限定されており<sup>4)</sup>, この分析法の推定された定量下限は 0.04 % (質量分率)となっている.

肥料の公定規格において, 硫酸アンモニア中のスルファミン酸の含有を許される最大量(含有許容量)は, 窒素 1.0 % (質量分率)につき, 0.01 % (質量分率)と定められており<sup>5)</sup>, 現在, 硫酸アンモニアとして登録されている肥料の中で最も窒素保証成分量の少ない肥料のアンモニア性窒素は 20.5 % (質量分率), つまりスルファミン酸の含有許容量は 0.21 % (質量分率)ほどとなり, 上記定量下限の分析法で十分に分析可能である. 一方で, 化成肥料中のスルファミン酸含有許容量は, 窒素, リン酸又は加里のそれぞれの最も大きい主成分の量の合計量の含有率 1.0 % (質量分率)につき, 0.005 % (質量分率)と定められていることから, 仮に主成分の合計量が 8 % (質量分率)であったとすると, スルファミン酸が含有許容量以上含まれていなければ既存の方法では分析できず, また, 登録肥料の中には主成分の保証成分量が 1.0 % (質量分率)程度のものであることから, 硫酸アンモニア以外の肥料には適用できない.

もう一つの分析法である LC-MS を用いた分析法は定量下限が 0.002 % (質量分率)程度と推定されており, すべての肥料に適用可能であるが<sup>6)</sup>, 装置が高額であり, 依頼分析費用も高額である. また, 肥料生産工場(150 社)が参加した技能試験(平成 30 年度の全国共通試料を用いた肥料の外部精度管理試験)のアンケート結果によると, LC-MS を所有している会社は 6 社で, イオンクロマトグラフの所有は 30 社であったことから, LC-MS によりスルファミン酸の分析を品質管理の一貫として行うことは難しい状況にある.

このことから, 多数の分析室で分析を可能とするため, イオンクロマトグラフを用いた分析法を硫酸アンモニア以外の肥料にも適用拡大する測定条件について検討を行い, 単一試験室における試験法の妥当性確認を行ったので報告する.

## 2. 材料及び方法

### 1) 分析用試料

硫酸アンモニア 2 点, 被覆窒素肥料 2 点, 混合窒素肥料 5 点, 混合加里肥料 2 点, 魚かす粉末 2 点, ひま

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> 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

し油かす及びその粉末 2 点, 副産肥料 6 点, 液状肥料 1 点, 混合汚泥複合肥料 1 点, 化成肥料 30 点, 混合堆肥複合肥料 1 点の計 54 点を用いた. これらを, 肥料等試験法<sup>3)</sup>2.3.3 に基づき 500  $\mu\text{m}$  のふるいを通すまで粉砕機で粉砕したものを分析用試料とした.

## 2) 試薬等の調製

(1) スルファミン酸標準液 (1 mg/mL): JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質アミド硫酸 (富士フィルム和光純薬) 0.1 g をひょう量皿にとり, その質量を 0.1 mg の桁まで測定した. 少量の水を加えて溶かし, 全量フラスコに移し入れ, 標線まで水を加えて 100 mL とした.

(2) 検量線用標準液 (0.05  $\mu\text{g/mL}$ ~0.5  $\mu\text{g/mL}$ ): (1) の標準液を任意の容量の全量フラスコに一定量とり, 標線まで水を加えて検量線用標準液 (0.05  $\mu\text{g/mL}$ , 0.1  $\mu\text{g/mL}$ , 0.2  $\mu\text{g/mL}$ , 0.3  $\mu\text{g/mL}$ , 0.4  $\mu\text{g/mL}$  及び 0.5  $\mu\text{g/mL}$ ) を調製した.

(3) ぎ酸: JIS K 8264 に規定する 98 % (質量分率) 以上の特級試薬 (関東化学)

(4) プロピオン酸: 純度 98 % (質量分率) 以上の特級試薬 (富士フィルム和光純薬)

(5) 硫酸アンモニウム: JIS K 8960 に規定する 99.5 % (質量分率) 以上の特級試薬 (関東化学)

(6) 硝酸アンモニウム: JIS K 8545 に規定する 99.0 % (質量分率) 以上の特級試薬 (富士フィルム和光純薬)

(7) 硝酸カリウム: JIS K 8548 に規定する 99.0 % (質量分率) 以上の特級試薬 (関東化学)

(8) 炭酸ナトリウム溶液 (1 mol/L): イオンクロマトグラフィー用試薬 (関東化学)

(9) 炭酸ナトリウム溶液 (20 mmol/L): (8) の炭酸ナトリウム溶液 20 mL を全量フラスコにとり, 標線まで水を加えて 1000 mL とした.

(10) 炭酸ナトリウム溶液 (0.3 mmol/L): (9) の炭酸ナトリウム溶液 15 mL を全量フラスコにとり, 標線まで水を加えて 1000 mL とした.

(11) メタノール: 特級試薬 (富士フィルム和光純薬)

(12) くえん酸一水和物: JIS K 8283 に規定する特級試薬 (富士フィルム和光純薬)

(13) アンモニア水: JIS K 8085 に規定する 28 % (質量分率) の特級試薬 (富士フィルム和光純薬)

(14) 水: 超純水製造装置 (Direct-Q UV5, Millipore) で精製した JIS K 0557 に規定する A4 の水を用いた.

## 3) 装置及び器具

(1) イオンクロマトグラフ: メトローム 850 Professional IC

(2) 検出器: 電気伝導度検出器

(3) カラム: Metrosep A Supp 7-250/4.0 (内径 4.0 mm, 長さ 250 mm, 粒径 5  $\mu\text{m}$ , 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)

(4) マグネチックスターラー: サンプラテック SMS-6

(5) 遠心分離機: KUBOTA テーブルトップ遠心機 4000

(6) 粉砕機: Retsch ZM-200

(7) 弱陰イオン交換カートリッジカラム: Supelco ENVI-Carb/LC-NH<sub>2</sub> 500 mg/6 mL

(8) メンブレンフィルター: ADVANTEC DISMIC-13HP (孔径 0.45  $\mu\text{m}$ )

(9) 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



#### 4) 検討方法

##### (1) 抽出

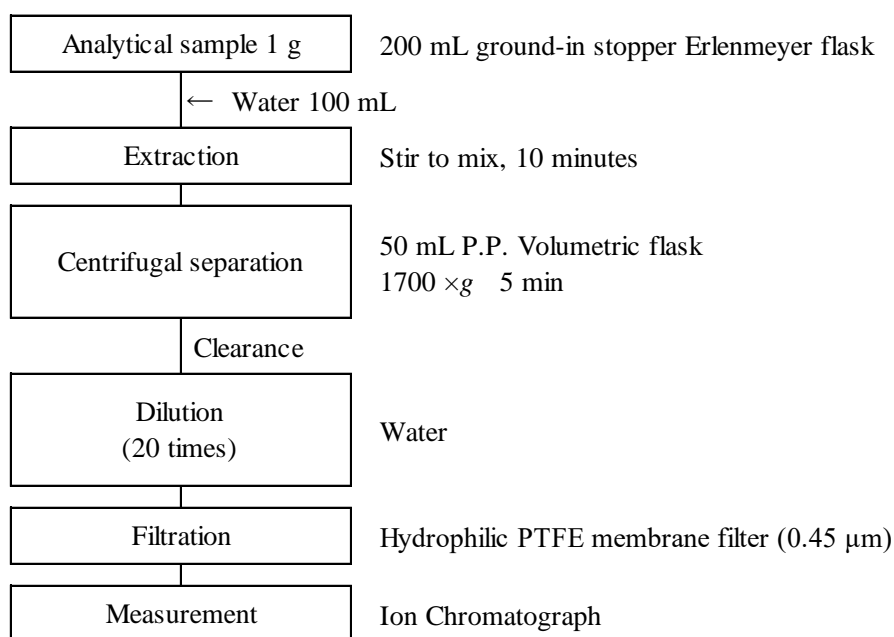
分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、共栓三角フラスコ 200 mL に入れ、水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて 10 分間かき混ぜを行った。さらに、その上澄み液約 50 mL をポリプロピレン製ねじ口容器に移し、1700×g で 5 分間遠心分離した上澄み液を抽出液とした。抽出液の一定量をとり、水で 20 倍に希釈したものをメンブレンフィルター（孔径 0.45 μm）でろ過して試料溶液とした。

##### (2) 試料溶液の測定

検量線用標準液 20 μL をイオンクロマトグラフに注入し、得られたピーク面積値から検量線を作成した。試料溶液 20 μL をイオンクロマトグラフに注入し、ピーク面積値から検量線により試料溶液中のスルファミン酸の量を求め、分析試料中の濃度を算出した。なお、スルファミン酸の測定条件及び分析フローシートを Table 1 及び Scheme 1 に示した。

Table 1 Measuring conditions of ion chromatography

Detection	Conductivity detector
Column	Metrosep A Supp 7-250/4.0 (4.0 mm I.D., 250 mm L, 5 μm particle size)
Column temp.	45 °C
Eluent	Sodium carbonate 0.3 mmol/L (0-35 min), 0.3-20 mmol/L (35-40 min), 20 mmol/L (40-60 min), 20-0.3 mmol/L (60-65 min), 0.3 mmol/L (65-70 min)
Flow rate	0.7 mL/min
Injection volume	20 μL
Measurement time	70 min



Scheme 1 Flow sheet for sulfamic acid in fertilizers

##### (3) 機器測定条件の検討

平成 23 年度及び平成 24 年度のイオンクロマトグラフによる分析法の検討の際、原材料として有機物を多く含む化成肥料においては、スルファミン酸のピークと重なる保持時間に有機酸と考えられる多くの妨害物質が検出され除去できなかったことから、硫酸アンモニアのみを適用範囲としている。

このことから、本研究では有機酸等の妨害ピークと測定対象であるスルファミン酸のピークを分離させるため、グラジエント溶出法を検討し、溶離液の初期濃度である 0.3 mmol/L から 20 mmol/L に段階的に上昇するグラジエント条件とした。

#### (4) 妨害物質除去の検討

Table 1 のグラジエント条件を用いて妨害物質である有機酸を含む副産肥料を測定したところ、スルファミン酸のピークと妨害ピークが重なり分離できなかったため (Fig. 1, 3. 1) 参照), 固相抽出による前処理の検討を行った。過去の検討によりスルファミン酸のピークと重なる妨害ピークはギ酸, プロピオン酸であることがわかっていたことから, ギ酸, プロピオン酸及びスルファミン酸の 3 種混合標準液を用い, 以下の方法で妨害物質の除去を試みた。なお, 目的物質であるスルファミン酸の水溶液は強酸であることから, カートリッジカラムは弱陰イオン交換カートリッジカラムを用いることとし, 洗浄液及び溶出液は固相抽出ガイドブックを参考に選択した<sup>7)</sup>。

カートリッジカラムを予めメタノール約 5 mL 及び水約 5 mL で順次洗浄した。3 種混合標準液 (各 20 µg/mL) 5 mL をカートリッジカラムに負荷し, 液面が充填剤の上端に達するまで流出させた。次に 0.5 mol/L クエン酸-メタノール約 10 mL をカートリッジカラムに加え洗浄した。50 mL なすフラスコをカートリッジカラムの下に置き, アンモニア水-メタノール (3+25) 10 mL をカートリッジカラムに正確に加え, スルファミン酸を溶出させた。この溶出液を 40 °C 以下の水浴上で減圧濃縮した後, 残留物を少量の水で溶解し, 100 mL 全量フラスコに数回移し替えた後, 水で定容した。定容した溶液をメンブレンフィルター (孔径 0.45 µm) でろ過し, 測定用試料溶液とした (Scheme 2, 3. 1) 参照)。

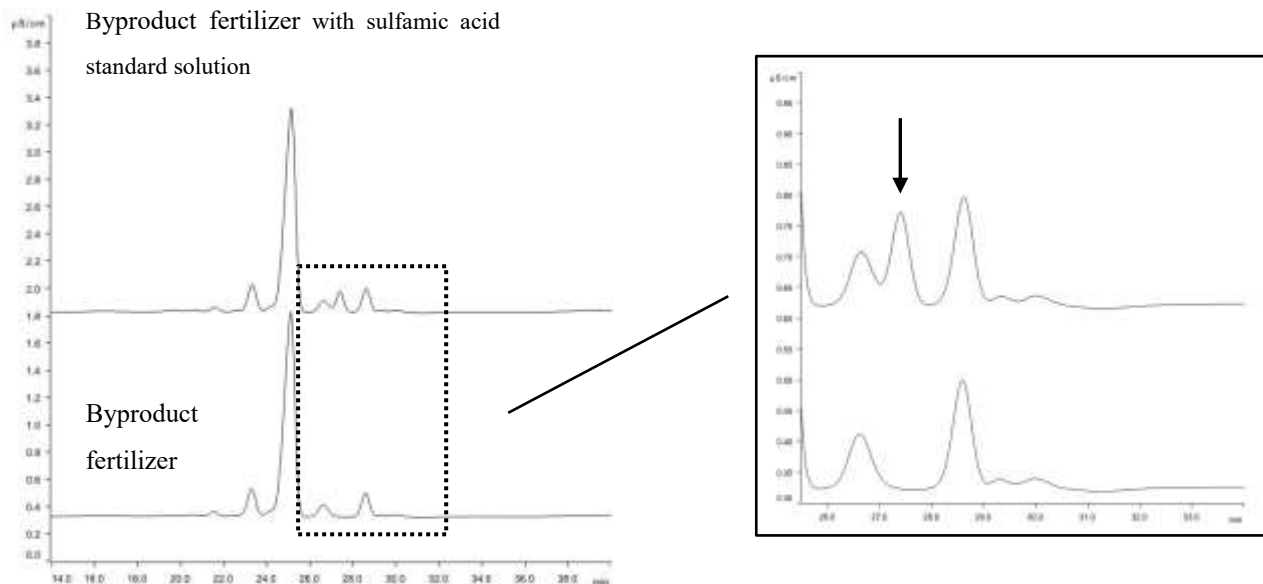
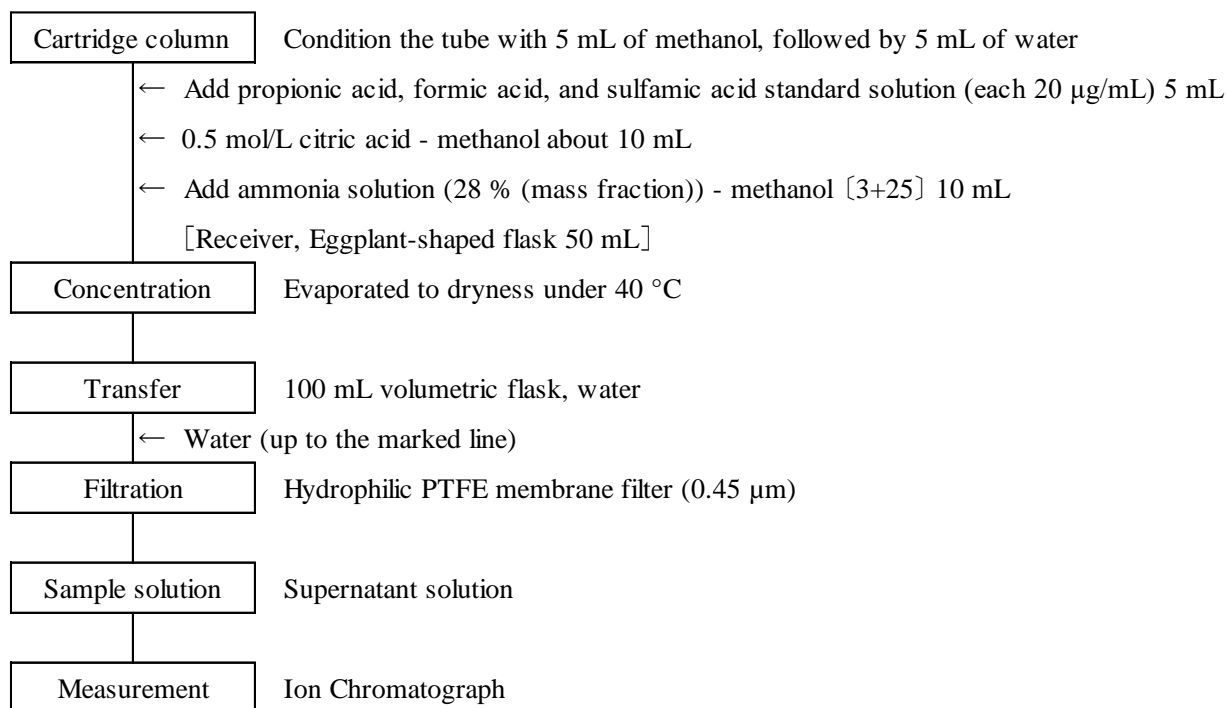


Fig. 1 Ion chromatogram of byproduct fertilizer containing organic acid  
(Arrow: sulfamic acid ion peak)



Scheme 2 Flow sheet of solid-phase extraction for sulfamic acid in fertilizers

## (5) 妨害ピークの有無の確認

妥当性が確認された LC-MS 法によりスルファミン酸が含まれていないことを確認した流通肥料等について、イオンクロマトグラフ法での妨害ピークの有無を確認した。

## (6) 検量線の直線性

スルファミン酸の濃度が 0.05 µg/mL, 0.1 µg/mL, 0.2 µg/mL, 0.3 µg/mL, 0.4 µg/mL 及び 0.5 µg/mL の検量線用標準液について、ランダムな順序で 2 回ずつ測定し、得られたピーク面積値から検量線を作成して直線性の確認をした。

## (7) 真度評価

真度を評価するため、硫酸アンモニア 1 点及び化成肥料 2 点を試料とし、各試料を 3 点併行で分析する添加回収試験を実施した。スルファミン酸の濃度はそれぞれ 1.00 % (質量分率), 0.10 % (質量分率) 及び 0.01 % (質量分率) 相当量となるよう標準液を添加した。なお、上限はこれまでの含有許容量超過事案における濃度を基準として設定した。

## (8) 精度評価

併行精度及び中間精度を評価するため、スルファミン酸を含有している混合窒素肥料 (原料として硫酸アンモニア及び硝酸アンモニアを混合したもの) 1 点、スルファミン酸の濃度が 0.05 % (質量分率) 相当量となるよう標準液を添加した化成肥料 1 点を試料とし、各試料を 2 点併行で日を変えて 5 回分析を行った。

## (9) 定量下限の推定

LC-MS 法によりスルファミン酸を含まないことを確認した化成肥料に、スルファミン酸濃度が 0.01 % (質量分

率)相当量となるよう標準液を添加して 7 点併行で分析し、肥料等試験法<sup>3)</sup>附属書 A 試験法の妥当性確認の手順に従って定量下限及び検出下限を推定した。

### 3. 結果及び考察

#### 1) 妨害物質除去の検討

ギ酸、プロピオン酸及びスルファミン酸の 3 種混合標準液(各 20 µg/mL)を負荷し、2. 4) (4)に従って固相抽出した試料溶液のクロマトグラムを Fig. 2 に示した。さらに、比較のため、プロピオン酸及びギ酸標準液(各 20 µg/mL)とスルファミン酸標準液(20 µg/mL)を測定したクロマトグラムを重ね合わせた。固相抽出後の 3 種混合標準液のクロマトグラムでは、ギ酸のピークは残るもののプロピオン酸は除去され、スルファミン酸は定量することができた。また、検討した固相抽出後の 3 種混合標準液中のスルファミン酸の回収率は 92.0 %~93.9 %であった。

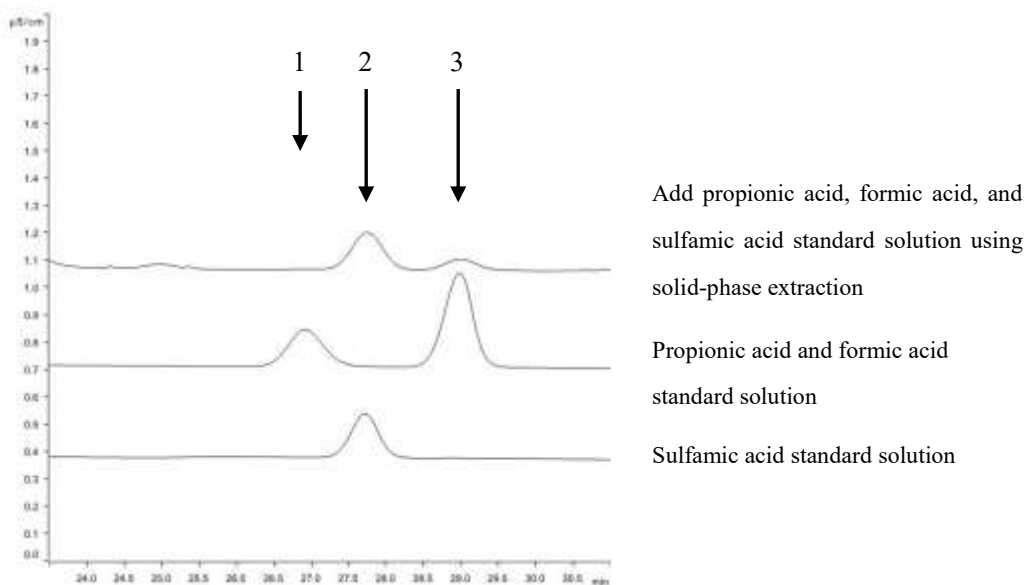


Fig. 2 Propionic acid and formic acid standard solution (each 20 µg/mL), Sulfamic acid standard solution (20 µg/mL), Ion chromatogram of mixed standard solution (each 20 µg/mL)

(1: Propionic acid, 2: Sulfamic acid, 3: Formic acid)

次に、検討した固相抽出の方法を用いて、スルファミン酸を含んだ混合窒素肥料(原料として硫酸アンモニア及び硝酸アンモニアを混合したもの)を測定したところ、固相抽出せずに測定した際にはスルファミン酸のピークが検出されたものの、固相抽出した後に測定した際にはスルファミン酸のピークがほとんど検出されなかった。このことから、混合窒素肥料の原料として使用された硫酸アンモニア又は硝酸アンモニアの影響により、スルファミン酸が精製されない可能性が示唆された。

混合窒素肥料の原料には窒素質肥料の硫酸アンモニア及び硝酸アンモニアが使用されていることから、妨害物質を特定するため試薬の硫酸アンモニウム及び硝酸アンモニウムを用いて固相抽出の有無による測定を行った。また、化成肥料の代表的な原料として使用される硝酸カリウムの試薬についても、固相抽出の有無による測定を行った。これら 3 種類の試薬にスルファミン酸標準液(20 µg/mL)を 5 mL 添加し、抽出した試料液を固相抽出せずに測定したところスルファミン酸のピークは検出されたが、固相抽出した後に測定した際にはスルファ

アミン酸のピークが検出されず、混合窒素肥料と同様に硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム及び硝酸カリウムに含まれるマトリックスの影響によりスルファミン酸がカートリッジカラムに保持されない可能性が示唆された。

有機物を原材料として含む肥料の場合、有機酸であるプロピオン酸やギ酸が妨害ピークとなるためカートリッジカラムを使用した固相抽出による前処理を検討したが、硫酸アンモニア等を原材料として含む肥料の場合、スルファミン酸がカートリッジカラムに保持されない可能性が示唆されたことから、本法の対象肥料は有機物原料を含まない固形肥料のみとし、カートリッジカラムを使用しない Scheme 1 の方法とした。

## 2) 妨害ピークの有無の確認

妨害ピークの確認のため、スルファミン酸を含まないことを LC-MS により確認した流通肥料等 34 点について 2.4) (1) (2) の条件で測定した。原料に硫酸アンモニアを使用した化成肥料のクロマトグラムを Fig. 3 に示した。スルファミン酸のピークの前後に他成分のピークが認められるものもあったが、分離度は 1.5 以上であり、測定したすべての肥料において妨害ピークは認められなかった。また、流通肥料に使用された原料を Table 2 に示した。

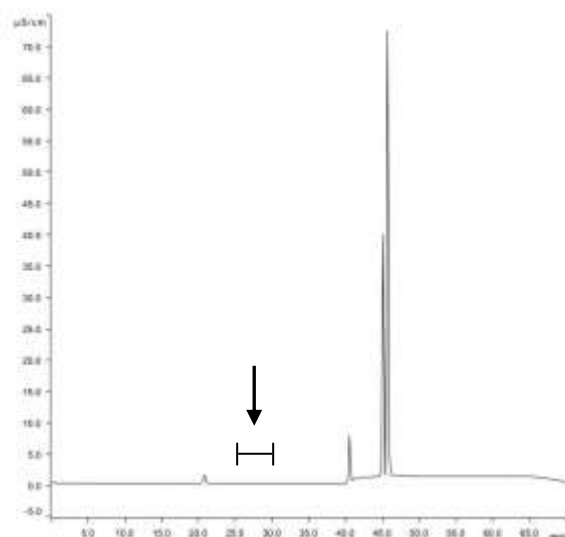


Fig. 3 Ion chromatogram of compound fertilizer with ingredient made from ammonium sulfate  
(Arrow: Retention time of sulfamic acid ion peak)

Table 2 Samples and materials

Type and number of samples	Materials
Ammonium sulfate 1	Ammonium sulfate, Ammonium chloride, Ammonium nitrate, Urea, Isobutylidene diurea, Ureaform, Superphosphate, Concentrated
Mixed nitrogen fertilizer 2	superphosphate, Fused magnesium phosphate, Processed phosphate fertilizer, Potassium sulfate, Potassium chloride, Potassium silicate
Coated nitrogen fertilizer 2	fertilizer, Byproduct fertilizer, Ammonium phosphate, Compound fertilizer, Magnesium hydroxide fertilizer, Slag manganese fertilizer,
Mixed potassium fertilizer 1	Borax fertilizer, Boric acid fertilizer, Fritted micronutrient mixture, Nitric acid, Ammonia, Sulfuric acid, Phosphoric acid, Phosphate solution,
Compound fertilizer 28	Sulfur, Polyolefin, Paraffin wax, Chicken manure burning ash

### 3) 検量線の直線性の検討

検量線用標準液(0.5 µg/mL)について 2. 4) (2)に従って測定して得られたクロマトグラムを Fig. 4 に示した。また、各濃度の検量線用標準液をそれぞれ 2 回繰り返し測定し、ピーク面積値の濃度に対する一次回帰式を用いて検量線を作成したところ、切片の 95%信頼区間に原点(0)が含まれ、決定係数( $r^2$ )は 0.99 以上であった(Fig. 5)。

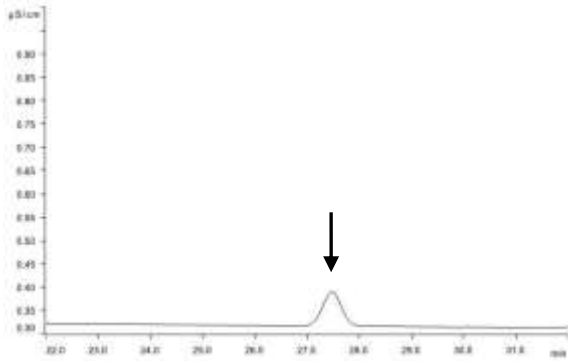


Fig. 4 Ion chromatogram of sulfamic acid standard solution  
(Arrow: sulfamic acid ion peak)

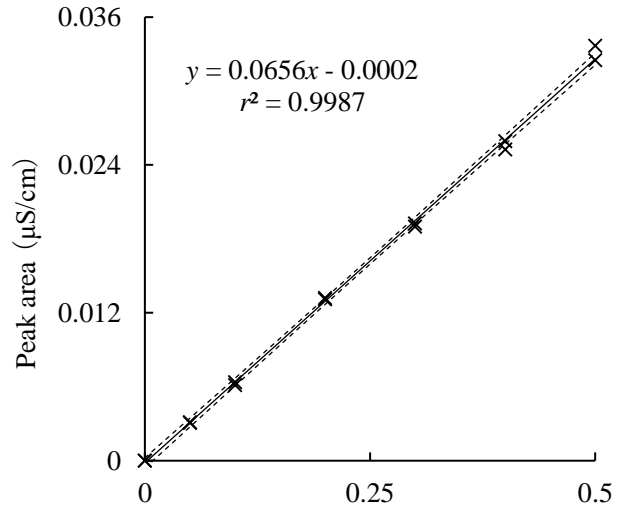


Fig. 5 Calibration curves of sulfamic acid  
(0.05 µg/mL-0.5 µg/mL)

### 4) 添加回収試験による真度の評価

真度を評価するため、硫酸アンモニア 1 点及び化成肥料 2 点を試料とし、各試料を 3 点併行で分析する添加回収試験を実施した結果を Table 3 に示した。添加濃度はそれぞれ 1 % (質量分率)、0.1 % (質量分率) 及び 0.01 % (質量分率) 相当量とし、上限はこれまでの含有許容量超過事案における濃度を基準として設定した。いずれの回収率も肥料等試験法<sup>3)</sup>に示されている真度の目標を満たしていた。

Table 3 Result of recovery test

Sample	Spiked level (%) <sup>a)</sup>	Recovery (%)	Criteria of the trueness <sup>b)</sup> (%)
Ammonium sulfate	1	95.0	85 ~ 110
		95.3	
		94.2	
Compound fertilizer <sup>c)</sup>	0.1	92.8	85 ~ 110
		95.6	
		94.2	
Compound fertilizer <sup>c)</sup>	0.01	102.6	85 ~ 110
		100.9	
		105.8	

a) Mass fraction

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

c) Materials : Ammonium sulfate, Ammonium phosphate, Potassium chloride, Byproduct fertilizer

### 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評価するため、スルファミン酸を含有している混合窒素肥料(原料として硫酸アンモニア及び硝酸アンモニアを混合したもの)1点、スルファミン酸標準液を0.05%(質量分率)相当量となるように添加した化成肥料1点を用いて、それぞれ2点併行で日を変えて5回分析を行った結果をTable 4に示した。また、その結果を基に、一元配置分散分析を行って得られた併行精度及び中間精度をTable 5に示した。

いずれの相対標準偏差も肥料等試験法<sup>3)</sup>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 4 Individual results of repetition of the test on different days (% (mass))

Test day	Mixed nitrogen fertilizer <sup>a)</sup>		Compound fertilizer <sup>b)</sup>	
	Mean	SD	Mean	SD
1	1.06	0.048	1.06	0.048
2	1.03	0.049	1.07	0.050
3	1.07	0.049	1.07	0.049
4	1.05	0.048	1.03	0.048
5	1.04	0.049	0.96	0.048

a)Materials : Ammonium sulfate, Ammonium nitrate

b)Materials : Ammonium sulfate, Ammonium phosphate, Superphosphate, Potassium chloride, Potassium sulfate, Byproduct fertilizer

Table 5 Statistical analysis of repetition of the test results for estimating precision

Sample	Quantitative value of sulfamic acid <sup>a)</sup> (%) <sup>b)</sup>	Repeatability			Intermediate precision		
		$s_r$ <sup>c)</sup>	$RSD_r$ <sup>d)</sup>	$CRSD_r$ <sup>e)</sup>	$s_{I(T)}$ <sup>f)</sup>	$RSD_{I(T)}$ <sup>g)</sup>	$CRSD_{I(T)}$ <sup>h)</sup>
		(%) <sup>b)</sup>	(%)	(%)	(%) <sup>b)</sup>	(%)	(%)
Mixed nitrogen fertilizer	1.04	0.03	2.8	4.0	0.03	3.3	6.5
Compound fertilizer	0.049	0.0005	1.1	4.0	0.0008	1.6	6.5

a) Mean value ( $n$  = sample number of parallel test (2)  $\times$  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

### 6) 定量下限等の推定

LC-MS を用いてスルファミン酸が含まれないことを確認した化成肥料に、スルファミン酸濃度が0.01%(質量分率)相当量となるよう標準液を添加して7点併行で分析し、肥料等試験法<sup>3)</sup>附属書A 試験法の妥当性確認の手順に従って定量下限及び検出下限をTable 6のとおり算出した。その結果、定量下限は0.004%(質量分率)、検出下限は0.002%(質量分率)とそれぞれ推定された。

化成肥料の公定規格で定められている含有すべき主成分の最小量(%)は窒素成分の場合1.0%(質量分率)

であることから、スルファミン酸の最少含有許容量は 0.005 % であり、流通肥料中のスルファミン酸含有量を測定することは問題ないと判断した。一方で、肥料等試験法<sup>3)</sup> 附属書 A 試験法の妥当性確認の手順では、有害成分、制限成分等の定量下限は、含有許容量及びそれに準ずる水準が 1.0 mg/kg 以上の場合ではその 1/5 以下であるとされていることから、一部の化成肥料、家庭園芸用複合肥料等の水準は本法における推定された定量下限を下回る可能性があるため、留意する必要がある。

Table 6 Result of estimation of the lower limit of quantitation and detection of sulfamic acid

Sample	Spiked level (%) <sup>a)</sup>	Mean <sup>b)</sup> (%) <sup>a)</sup>	$S_r$ <sup>c)</sup> (%) <sup>a)</sup>	LOQ <sup>d)f)</sup> (%) <sup>a)</sup>	LOD <sup>e)f)</sup> (%) <sup>a)</sup>
Compound fertilizer	0.01	0.00987	0.0004	0.004	0.002

a) Mass fraction

b) Mean value ( $n=7$ )

c) Repeatability standard deviation

d) Estimation of the lower limit of quantitation of sulfamic acid

e) Estimation of the lower limit of detection of sulfamic acid

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

## 7) 測定時間の短縮を目的としたグラジエント条件の検討

妥当性確認を行った試験法の測定時間は 1 試料あたり 70 分間となり、スルファミン酸の保持時間は約 27 分であったことから、測定時間を短縮したグラジエント条件を検討した。まず、スルファミン酸の保持時間を短縮するため、0.3 mmol/L 炭酸ナトリウム溶液を 90 %、20 mmol/L 炭酸ナトリウム溶液を 10 % の混合比率で調製した溶離液を初期濃度とし、Table 7 に示したグラジエント条件を用いて検量線用標準液(0.5 µg/mL)を 2. 4) (2) に従い測定した。その結果、スルファミン酸の保持時間は 14 分付近となり、全体の測定時間は 35 分に短縮することができた(Fig. 6)。

また、各濃度の検量線用標準液をそれぞれ 2 回繰り返し測定し、ピーク面積値の濃度に対する一次回帰式を用いて検量線を作成したところ、切片の 95%信頼区間に原点(0)が含まれ、決定係数( $r^2$ )は 0. 999 以上であった(Fig. 7)。このグラジエント条件は今回の検討で使用した機器とカラムに合わせて設定した条件であり、実際に各試験室で短縮した条件を用いて測定する場合には機器の流路やカラムのイオン交換容量によって、試験室ごとにグラジエントの調製を行う必要がある。

Table 7 The time program of gradient elution

Time (min)	0.3 mmol/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%)	20 mmol/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%)
1 - 2	90	10
2 - 5	90 → 100	10 → 0
5 - 20	100	0
20 - 25	100 → 0	0 → 100
25 - 35	0	100



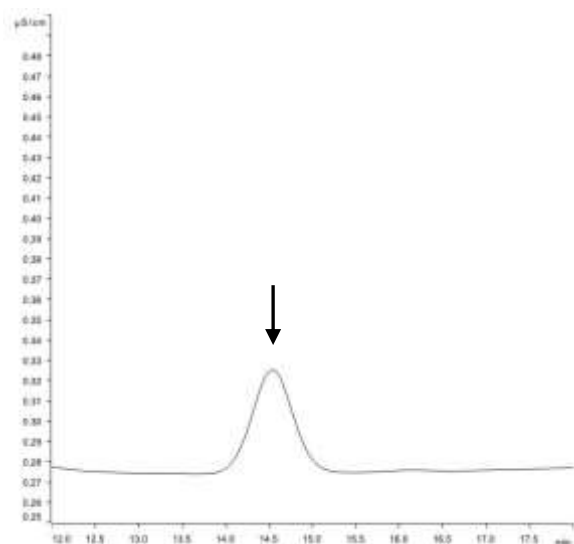


Fig. 6 Ion chromatogram of sulfamic acid standard solution  
(Arrow: sulfamic acid ion peak)

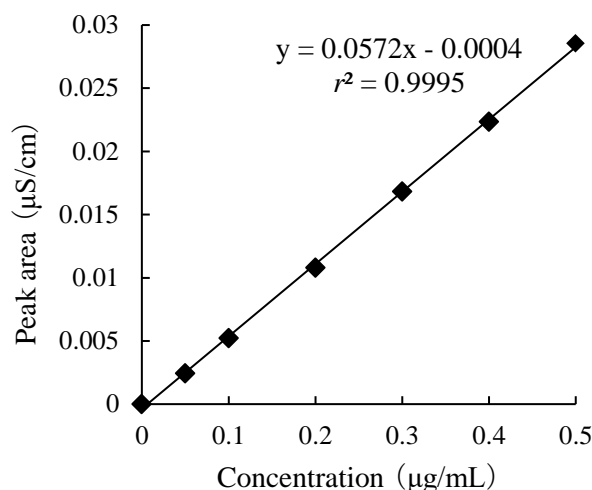


Fig. 7 Calibration curves of sulfamic acid  
(0.05 μg/mL-0.5 μg/mL)

#### 4. まとめ

イオンクロマトグラフを用いた肥料中のスルファミン酸分析法の改良を検討後、単一試験室による妥当性確認を実施したところ、次の結果を得た。

(1)過去の検討においてスルファミン酸の妨害ピークとして障害となった有機酸について、イオン交換カートリッジカラムを使用した固相抽出による前処理の検討を行ったが、マトリックスの影響によりスルファミン酸を精製できなかったため、本法の対象肥料は無機肥料のみとした。

(2)有機酸等の妨害ピークと測定対象であるスルファミン酸のピークを分離させるため、グラジエント溶出法を検討し、溶離液の初期濃度である 0.3 mmol/L から 20 mmol/L に段階的に上昇するグラジエント条件とした。

(3)スルファミン酸を含まないことを LC-MS により確認した無機肥料 34 点を用いて本法により分析した結果、スルファミン酸の測定を妨害する夾雑ピークは認められなかった。

(4)スルファミン酸として 0.05 μg/mL~0.5 μg/mL の検量線を作成したところ、切片の 95 %信頼区間に原点 (0) が含まれ、決定係数 ( $r^2$ ) は 0.99 以上であった。

(5)硫酸アンモニア及び化成肥料を用いて 3 濃度 (質量分率 0.01 %~1.0 %) で添加回収試験を行った結果、スルファミン酸の回収率は 92.8 %~105.8 %であった。この結果は、肥料等試験法<sup>3)</sup>に示されている真度の目標を満たしていた。

(6)併行精度及び中間精度を評価するため、混合窒素肥料及び化成肥料を用いて 2 点併行で日を変えて 5 回分析を行った結果、併行相対標準偏差は 1.1 %~2.8 % であり、中間相対標準偏差は 1.6 %~3.3 %であった。この結果は、肥料等試験法<sup>3)</sup>に示されている併行精度及び中間精度の許容範囲内であった。

(7)スルファミン酸の濃度が 0.01 % (質量分率) 相当量となるよう標準液を添加した化成肥料を用いて併行試験 ( $n=7$ ) を行った結果、定量下限は 0.004 % (質量分率) 程度、検出下限は 0.002 % (質量分率) 程度と推定された。

以上のことから、本法は肥料中のスルファミン酸を測定するために、十分な性能を有していることが確認された。

## 文 献

- 1) 栗原淳, 越野正義: 肥料製造学, p.40~45, 株式会社養賢堂, 東京 (1986)
- 2) 東京肥飼料検査所肥料鑑定課: 肥検回報, **47(1)**, 23~26 (1994)
- 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 (2022)  
< <http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub9.html> >
- 4) 廣井利明, 白井裕治: イオンクロマトグラフ法による硫酸アンモニア中の硫青酸化物及びスルファミン酸同時測定, 肥料研究報告, **5**, 1~23 (2012)
- 5) 農林水産省告示: 肥料の品質の確保等に関する法律に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件, 昭和61年2月22日, 農林水産省告示第284号
- 6) 伊藤浩平, 藤田真理子, 橋本良美, 白井裕治: 液体クロマトグラフ質量分析計 (LC-MS) による肥料中のスルファミン酸の測定, 肥料研究報告, **8**, 38~48 (2015)
- 7) ジーエルサイエンス 固相抽出ガイドブック編集委員会: 固相抽出ガイドブック, 青葉印刷株式会社, 東京 (2012)

## Determination of Sulfamic Acid by Ion Chromatography

OSHIMA Mayu<sup>1</sup>, YAMANISHI Masayuki<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Fertilizer and Feed Inspection Department

<sup>2</sup> FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department, (Now) FAMIC, Nagoya Regional Center

The analytical methods for sulfamic acid described in Testing Methods for Fertilizers (2022) include an analytical method using ion chromatograph (IC) and an analytical method using liquid chromatograph mass spectrometer (LC-MS). However, in past studies, the analytical method using IC could not separate the interference peak of organic acids contained in fertilizers made from organic matter, so the target fertilizer is limited to ammonium sulfate. Then we examined the measurement conditions of the IC, validated the IC measurement method in a single laboratory for determination method of sulfamic acid in fertilizer.

We extracted the sample by adding water and stirred for ten minutes. After centrifugation, we analyzed sample solution by IC, on an anion exchange column (4.0 mm internal diameter, 250 mm length, 5  $\mu$ m particle size) at a flow-rate of 0.7 mL/min, using mobile phase of sodium carbonate.

As a result of 3 replicate analysis of 3 fertilizer samples (ammonium sulfate and compound fertilizer) spiked with sulfamic acid (0.01 %, 0.1 % and 1.0 % (mass fraction)), the recovery range were 92.8 % - 105.8 %. Repeatability relative standard deviation of sulfamic acid were estimated 1.1 % - 2.8 % by analyzing 2 fertilizer samples (mixed nitrogen fertilizer and compound fertilizers). Similarly, intermediate relative standard deviations of there were estimated 1.6 % - 3.3 %. The limits of quantification of there were estimated 0.004 %, and the limits of detection of there were estimated 0.002 %. Those results indicated that the developed method was valid for the determination of sulfamic acid in fertilizers.

*Key words* fertilizer, sulfamic acid, ion chromatograph

(Research Report of Fertilizer, **16**, 1-13, 2023)

## 2 <溶性苦土及び水溶性苦土測定のためのフレイム原子吸光法 (波長 202.5 nm)の性能評価 —室間共同試験による妥当性確認—

八木寿治<sup>1</sup>, 天野忠雄<sup>1</sup>

**キーワード** 苦土, フレイム原子吸光法, 共同試験, 波長 202.5 nm

### 1. はじめに

市場のグローバル化が進む中、適合性評価に係る手続きが国際貿易の障壁とならないように、WTO/TBT 協定では国際規格を用いることが義務づけられている。我が国においても ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)<sup>1)</sup>を踏まえた分析結果の信頼性確保が重要視されており、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。また、肥料の品質の確保等に関する法令で定められた肥料の主成分<sup>2~4)</sup>に係る量の算出方法については、農林水産省告示<sup>4~6)</sup>により肥料等試験法<sup>7)</sup>が指定されている。このため、肥料等試験法は妥当性が確認されている必要がある。

波長 285.2 nm を用いたフレイム原子吸光法による溶性苦土及び水溶性苦土の分析法については、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)<sup>8)</sup>が行われ、肥料等試験法に記載されているが、より低感度の波長 202.5 nm を用いた同分析法については記載されていなかった。当該波長は、他分野の測定波長として採用されるなど有用性が認められることから、令和 2 年度に測定波長の追加のため、単一試験室における妥当性確認 (SLV: Single Laboratory Validation)を行ったところである<sup>9)</sup>。

今回、HCV による評価を行うため、フレイム原子吸光法 (波長 202.5 nm) を用いた溶性苦土及び水溶性苦土の分析法について室間共同試験を実施し、室間再現性の評価を行ったので、その概要を報告する。

### 2. 材料及び方法

#### 1) 均質性確認用試料及び共同試験用試料の調製

肥料として流通している化成肥料 (3 種類)、指定配合肥料 (2 種類)、鉍さいけい酸質肥料、硫酸加里苦土、混合苦土肥料、加工りん酸肥料及び熔成りん肥を用意した。使用した肥料の特徴として、化成肥料は有機入り化成肥料及び有機を含有しない化成肥料、指定配合肥料は有機入り配合、鉍さいけい酸質肥料は粒状化促進材を添加していない砂状品、混合苦土肥料は 2 種類の苦土肥料を混合したものなどであり、構成や性状が偏らないように選定した。

試料は目開き 500  $\mu\text{m}$  (熔成りん肥及び鉍さいけい酸質肥料については 212  $\mu\text{m}$ ) の網ふるいを通過するまで粉砕し、均質になるように混合した。これらの試料から、試験項目ごとに 5 種類を選択し、各約 1.9 g をそれぞれねじ式ポリ容器に 1 種類の試料ごと 44 個充填して密封した。

試験項目ごとに使用する試料 220 個 (5 $\times$ 44) 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。これらの識別した試料から乱数表を用いて試料の種類ごとランダムに 10 個ずつ抜き取り、均質性確認用試料とした。次に、試験項目ごとに 5 種類の試料からそれぞれランダムに 2 個ずつ抽出し、一試験室に送付する共同

<sup>1</sup> 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

試験用試料とし、参加試験室数に必要な試料を準備した。

試料の均質性を確認した後、共同試験用試料を共同試験参加試験室に送付した。

(共同試験参加試験室)

- ・ 朝日化工株式会社 品質管理室
  - ・ 九鬼肥料工業株式会社 本社工場
  - ・ サンアグロ株式会社 富山工場
  - ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター 神戸センター 肥料検査課
  - ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター 札幌センター 肥飼料検査課
  - ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター 仙台センター 肥飼料検査課
  - ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター 名古屋センター 肥料検査課
  - ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター 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 福岡センター 肥料検査課
  - ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター 本部 肥飼料安全検査部 肥料鑑定課
  - ・ 日東エフシー株式会社 名古屋工場
- 一部試験室は一成分のみ共同試験に参加

(50 音順)

## 2) 装置及び器具

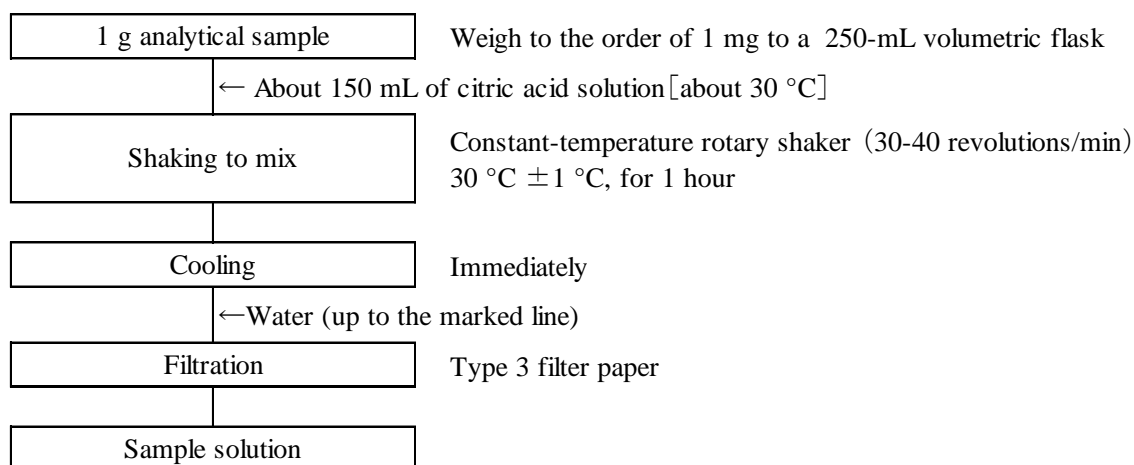
各試験室が保有している化学天秤, ホットプレート等及び原子吸光分析装置を用い, く溶性苦土の抽出の際には恒温上下転倒式回転振り混ぜ機または水平往復振り混ぜ恒温水槽を使用した。

## 3) 分析方法

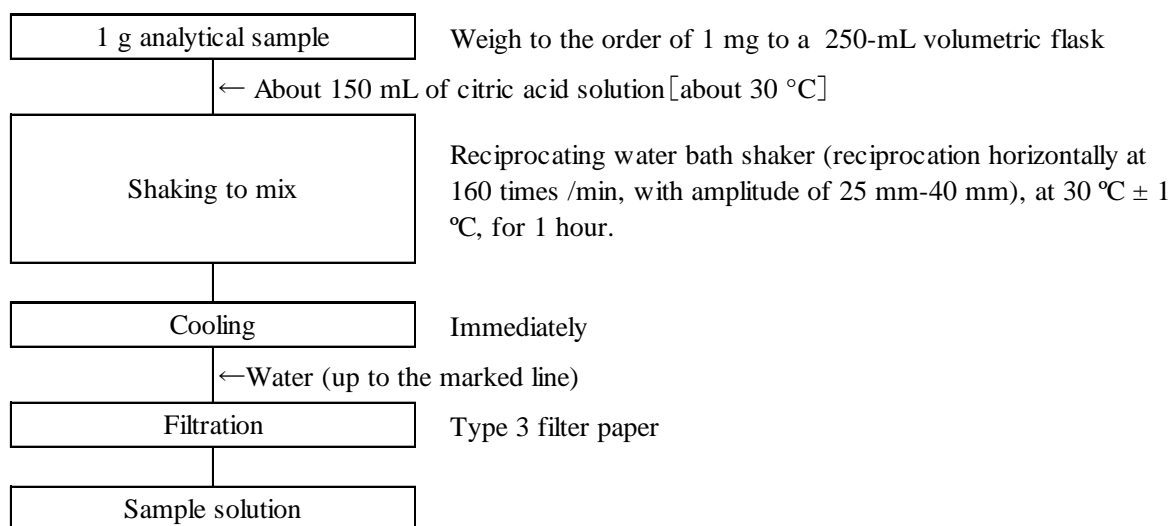
く溶性苦土及び水溶性苦土の抽出及び測定は, Table 1 のとおり肥料等試験法<sup>7)</sup>の各試験方法を用いた。なお, 参考のため, 各試験方法のフローシート(Scheme 1 及び Scheme 2)を示した。

Table 1 Component and Measurement

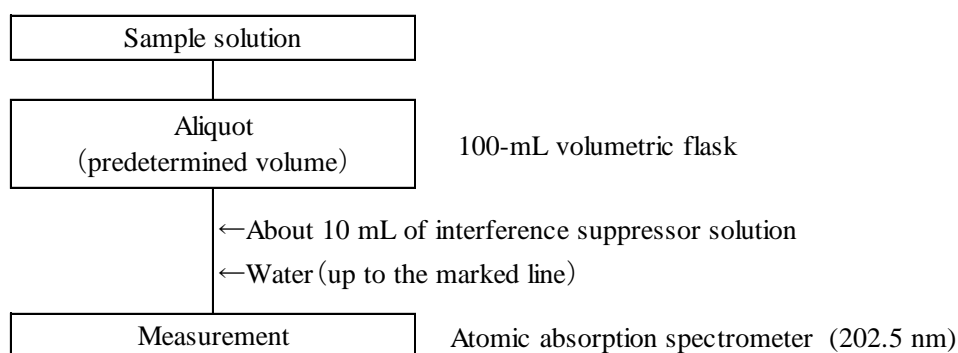
Test item number	Component	Testing Methods for Fertilizers (2022)	
			Measurement
1	Citric acid-soluble magnesia (C-MgO)	4.6.3.a	Flame atomic absorption spectrometry
		(4.1.1)	Citric acid solution—Constant temperature rotary shaking (30 °C)
		(4.1.2)	Citric acid solution—Reciprocating water bath shaking (30 °C)
2	Water-soluble magnesia (W-MgO)	4.6.4.a	Flame atomic absorption spectrometry
		(4.1.1)	Water—boil



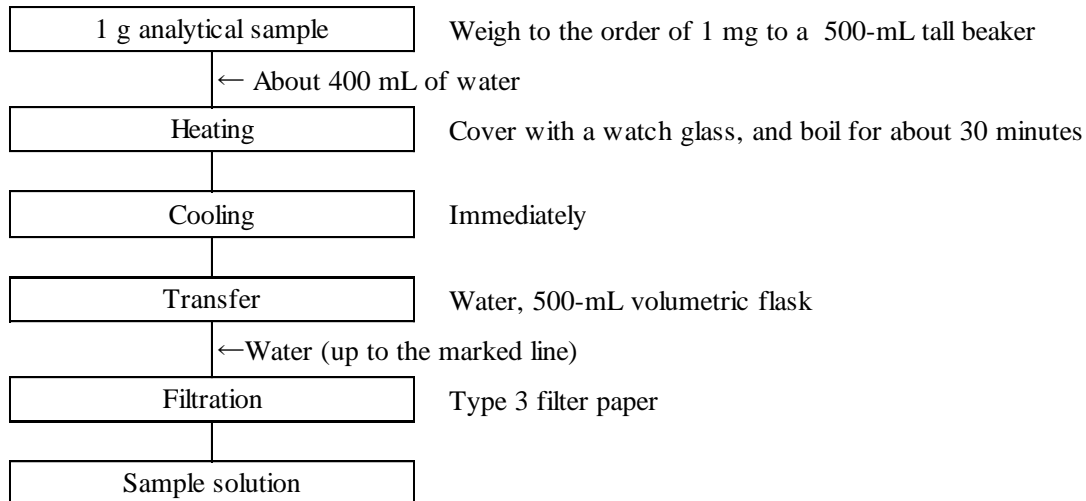
Scheme 1-1 The flow sheet for citric acid-soluble magnesia in fertilizers  
(Extraction)



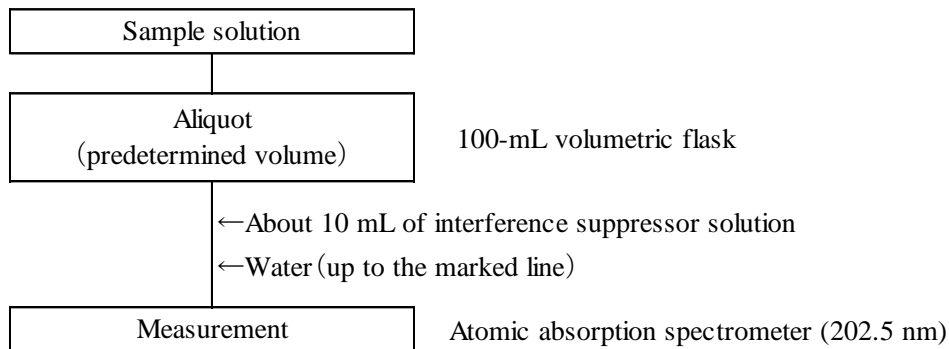
Scheme 1-2 The flow sheet for citric acid-soluble magnesia in fertilizers  
(Extraction)



Scheme 1-3 The flow sheet for citric acid-soluble magnesia in fertilizers  
(Measurement)



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



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

#### 4) 共同試験用試料の均質性確認

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル<sup>10)</sup>に従い, **1)**により抽出した合計 100 試料について各試料につき 2 点併行で分析した. なお, く溶性苦土については恒温上下転倒式回転振り混ぜ機を使用して抽出した.

#### 5) 共同試験

共同試験に参加した 11 試験室の各試験室で使用した原子吸光分析装置の型式等は Table 2 のとおりであり, それぞれの試験室に **1)**により調製した計 20 試料(分析項目ごと 10 試料), 分析手順確認用試料を分析項目ごと各 1 点及び試験実施要領を配付し, 各試験室において 2022 年 7 月 20 日~2022 年 10 月 12 日の期間, 各試料に対応する **3)**の分析法に従って分析した.

Table 2 Equipment used

Lab ID <sup>a)</sup>	Model of atomic absorption spectrometer	Shaker (Selected when the sample solution is prepared)
		Citric acid-soluble manganese (C-MgO)
A	HITACHI, Z-2310	Constant temperature rotary shaker
B	HITACHI, Z-2310	Constant temperature rotary shaker
C	SHIMADZU, AA-7000	Constant temperature rotary shaker
D	HITACHI, Z-2310	Reciprocating water bath shaker
E	HITACHI, Z-5310	Constant temperature rotary shaker
F	HITACHI, Z-2310	Constant temperature rotary shaker
G	HITACHI, ZA3300	Constant temperature rotary shaker
H	HITACHI, ZA3300	Constant temperature rotary shaker
I	HITACHI, ZA3300	Constant temperature rotary shaker
J	SHIMADZU, AA-6200	—
K	SHIMADZU, AA-7000	—

a) Laboratory identification (random order)

### 3. 結果及び考察

#### 1) 共同試験用試料の均質性確認

各試験項目 5 種類の試料を 2 点併行で分析した結果の総平均値 ( $\bar{x}$ ) 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 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 ( $\hat{\sigma}_R$ ) を同じく 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 (2006)<sup>10)</sup> の手順を参考に実施した. まず、分析結果の等分散性を確認するため、Cochran の検定を実施した. その結果、すべての試料において外れ値は認められなかったため、これらの分析結果について一元配置分散分析を実施し、併行標準偏差 ( $s_r$ ) 及び試料間標準偏差 ( $s_{bb}$ ) を求め、(式 3) により併行標準偏差 ( $s_r$ ) を評価した. 全ての試料で判定式 (式 3) を満たしていたことから、均質性確認試験に用いた分析法の併行精度に問題はないことが確認された. 次に、IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコルの十分に均質の判定式 (式 2) を用いて均質性の判定を行った. その結果、全ての試料で判定式 (式 2) を満たしていたことから、共同試験用試料として妥当な均質性を有していることが確認された. また、(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、いずれの試料も推定室間再現標準偏差 ( $\hat{\sigma}_R$ ) と比較して小さい値であった.

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

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

$$s_r < 0.5\sigma_p = 0.5\hat{\sigma}_R \quad \dots (式 3)$$

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



$\hat{\sigma}_R$  : 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

$s_r$  : 併行標準偏差

$\sigma_p$  : 妥当性確認を行う目的に適合した標準偏差

$s_{bb}$  : 試料間標準偏差

$s_{b+r}$  : 併行精度を含む試料間標準偏差

Table 3 Homogeneity test results

Component	Sample	No. of Sample	$\bar{x}$ <sup>a)</sup> (%) <sup>b)</sup>	$CRSD_R$ <sup>c)</sup> (%)	$\hat{\sigma}_R$ <sup>d)</sup> (%) <sup>b)</sup>	$s_{bb}$ <sup>e)</sup> (%) <sup>b)</sup>	$0.3\hat{\sigma}_R$ <sup>f)</sup> (%) <sup>b)</sup>	$s_r$ <sup>g)</sup> (%) <sup>b)</sup>	$0.5\hat{\sigma}_R$ <sup>h)</sup> (%) <sup>b)</sup>	$s_{b+r}$ <sup>i)</sup> (%) <sup>b)</sup>
Citric acid-soluble magnesia (C-MgO)	Fused phosphate fertilizer	10	12.80	3	0.38	0 <sup>j)</sup>	0.115	0.184	0.192	0.18
	Processed phosphate fertilizer	10	9.31	4	0.37	0.025	0.112	0.163	0.186	0.17
	Slag silicic fertilizer	10	6.81	4	0.27	0.016	0.082	0.091	0.136	0.09
	Compound fertilizer 1	10	3.44	4	0.14	0 <sup>j)</sup>	0.041	0.052	0.069	0.05
	Compound fertilizer 2	10	3.17	4	0.13	0.030	0.038	0.049	0.063	0.06
Water-soluble magnesia (W-MgO)	Magnesium potassium sulfate	10	18.20	3	0.55	0.06	0.164	0.218	0.273	0.23
	Mixed magnesium fertilizer	10	11.85	3	0.36	0.06	0.107	0.041	0.178	0.08
	Designated mixed fertilizer 1	10	5.43	4	0.22	0.05	0.065	0.1085	0.1086	0.12
	Compound fertilizer 3	10	3.33	4	0.13	0 <sup>j)</sup>	0.040	0.037	0.067	0.04
	Designated mixed fertilizer 2	10	2.22	4	0.09	0 <sup>j)</sup>	0.027	0.039	0.044	0.04

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

b) Mass fraction

c) Criteria of precision for Reproducibility relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizers 2022

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

e) Standard deviation of sample-to-sample

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

g) Repeatability standard deviation

h) Parameters for the determination of repeatability standard deviation ( $s_r$ )

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) 共同試験結果及び外れ値検定

各試験室から報告された、く溶性苦土についての共同試験結果を Table 4-1, 水溶性苦土についての共同試験結果を Table 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<sup>11, 12)</sup>に従って統計処理した。分析結果の外れ値を検出するために Cochran の検定及び Grubbs の検定を実施した。

試験室の分析結果のうち、く溶性苦土では、5 種類の肥料のうち熔成りん肥、鉍さいけい酸質肥料及び化成肥料 2 でそれぞれ 1 試験室が外れ値として判定された。一方、水溶性苦土では、5 種類の肥料のうち指定配合肥料 1 で 1 試験室が外れ値として判定され、指定配合肥料 2 で 2 試験室が外れ値として判定された。

Table 4-1 Individual result of citric acid-soluble magnesia (C-MgO) (w/w %)

Lab ID <sup>a)</sup>	Fused phosphate fertilizer		Processed phosphate fertilizer		Slag silicic fertilizer		Compound fertilizer 1		Compound fertilizer 2	
A	12.62	12.51	9.07	9.10	6.63	6.62	3.34	3.16	3.04	3.29
B	12.94	12.96	9.36	9.41	6.86	6.91	3.40	3.49	3.27	3.17
C	12.43	12.56	9.32	9.11	6.86	6.76	3.53	3.44	3.28	3.12
D	12.94	12.92	9.36	9.57	6.87	6.85	3.52	3.51	3.24	3.17
E	11.24 <sup>b)</sup>	11.84 <sup>b)</sup>	9.10	8.69	6.42 <sup>b)</sup>	6.77 <sup>b)</sup>	3.36	3.45	3.10 <sup>c)</sup>	2.98 <sup>c)</sup>
F	12.81	12.70	9.13	9.16	6.74	6.86	3.43	3.39	3.26	3.20
G	12.74	12.78	9.42	9.34	6.80	6.82	3.44	3.44	3.13	3.31
H	13.03	12.91	9.44	9.49	6.83	6.80	3.46	3.58	3.16	3.34
I	12.80	12.74	9.27	9.23	6.80	6.82	3.49	3.24	3.37	3.10

a) Laboratory identification (random order)

b) Outlier of Cochran test

c) Outlier of Single grubbs test

Table 4-2 Individual result of water-soluble magnesia (W-MgO) (w/w %)

Lab ID <sup>a)</sup>	Magnesium potassium sulfate		Mixed magnesium fertilizer		Designated mixed fertilizer 1		Compound fertilizer 3		Designated mixed fertilizer 2	
A	18.26	18.27	11.61	11.63	5.11	5.05	3.27	3.28	2.23	2.19
B	18.44	18.63	12.09	11.99	5.40	5.59	3.35	3.32	2.10 <sup>b)</sup>	2.32 <sup>b)</sup>
C	18.54	18.66	12.14	12.22	5.78	5.75	3.32	3.32	2.11	2.13
D	18.86	18.68	12.50	12.54	5.39	5.69	3.39	3.33	2.31	2.30
E	19.20	19.25	12.23	12.23	5.46	5.31	3.48	3.45	2.22	2.25
F	18.52	18.55	12.05	11.83	5.28	5.46	3.33	3.30	2.05	2.02
G	18.52	18.48	12.01	11.81	5.58	5.54	3.33	3.30	2.25	2.20
H	18.57	18.35	11.67	11.62	5.28	5.42	3.26	3.27	2.33	2.24
J	19.07	18.67	12.23	12.24	6.00	6.07	3.27	3.28	2.10	2.17
K	18.19	18.46	11.43	11.51	3.59 <sup>b)</sup>	6.19 <sup>b)</sup>	3.34	3.41	1.98 <sup>b)</sup>	2.59 <sup>b)</sup>

a) Laboratory identification (random order)

b) Outlier of Cochran test

### 3) 併行精度及び室間再現精度

外れ値を除外した分析結果により算出<sup>11, 12)</sup>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 5 に示した.

く溶性苦土の平均値は 3.22 % (質量分率) ~ 12.77 % (質量分率) であり, その併行標準偏差 ( $s_f$ ) は 0.04 % (質量分率) ~ 0.12 % (質量分率), 併行相対標準偏差 ( $RSD_f$ ) は 0.5 % ~ 3.8 %, 室間再現標準偏差 ( $s_R$ ) は 0.08 % (質量分率) ~ 0.21 % (質量分率), 室間再現相対標準偏差 ( $RSD_R$ ) は 1.2 % ~ 3.8 % であった. 水溶性苦土の平均値は 2.19 % (質量分率) ~ 18.61 % (質量分率) であり, その併行標準偏差 ( $s_f$ ) は 0.02 % (質量分率) ~ 0.14 % (質量分率), 併行相対標準偏差 ( $RSD_f$ ) は 0.6 % ~ 2.0 %, 室間再現標準偏差 ( $s_R$ ) は 0.06 % (質量分率) ~ 0.33 % (質量分率), 室間再現相対標準偏差 ( $RSD_R$ ) は 1.6 % ~ 5.1 % であった.

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<sup>7)</sup>附属書 A の妥当性確認の手順に示されている各濃度レベルにおける精度の目安以下であることから、これらの分析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 5 Statistical analysis of Collaborative study results

Component	Sample	Labs $p(q)^a$	Mean <sup>b)</sup> (%) <sup>c)</sup>	$s_r$ <sup>d)</sup> (%) <sup>c)</sup>	$RSD_f$ <sup>e)</sup> (%)	$2*CRSD_f$ <sup>f)</sup> (%)	$s_R$ <sup>g)</sup> (%) <sup>c)</sup>	$RSD_R$ <sup>h)</sup> (%)	$2*CRSD_R$ <sup>i)</sup> (%)
Citric acid-soluble magnesia (C-MgO)	Fused phosphate fertilizer	8 (1)	12.77	0.06	0.5	3	0.18	1.4	6
	Processed phosphate fertilizer	9 (0)	9.25	0.12	1.3	4	0.21	2.3	8
	Slag silicic fertilizer	8 (1)	6.80	0.04	0.6	4	0.08	1.2	8
	Compound fertilizer 1	9 (0)	3.43	0.09	2.5	4	0.10	3.0	8
	Compound fertilizer 2	8 (1)	3.22	0.12	3.8	4	0.12	3.8	8
Water-soluble magnesia (W-MgO)	Magnesium potassium sulfate	10 (0)	18.61	0.14	0.7	3	0.30	1.6	6
	Mixed magnesium fertilizer	10 (0)	11.98	0.08	0.6	3	0.33	2.8	6
	Designated mixed fertilizer 1	9 (1)	5.51	0.11	2.0	4	0.28	5.1	8
	Compound fertilizer 3	10 (0)	3.33	0.02	0.7	4	0.06	1.9	8
	Designated mixed fertilizer 2	8 (2)	2.19	0.03	1.6	4	0.09	4.3	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) Standard deviation of repeatability

e) Repeatability relative standard deviation

f) Criteria of repeatability relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizer 2022

g) Standard deviation of reproducibility

h) Reproducibility relative standard deviation

i) Criteria of reproducibility relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizer 2022

#### 4. まとめ

肥料等試験法<sup>7)</sup>に記載されたフレイム原子吸光法(波長 202.5 nm)によるく溶性苦土及び水溶性苦土の分析法について、く溶性苦土は 9 試験室、水溶性苦土は 10 試験室で各 10 個(5 種類×2 個)の試料を用い国際的に標準とされる共同試験を実施し、室間再現性の評価を行った。

その結果、く溶性苦土は平均値 3.22 % (質量分率)～12.77 % (質量分率)の範囲でその室間再現相対標準偏差( $RSD_R$ )は 1.2 %～3.8 %、水溶性苦土は平均値 2.19 % (質量分率)～18.61 % (質量分率)の範囲でその室間再現相対標準偏差( $RSD_R$ )は 1.6 %～5.1 %であった。共同試験結果の併行相対標準偏差( $RSD_f$ )及び室間再現相対標準偏差( $RSD_R$ )は、肥料等試験法 附属書 A<sup>7)</sup>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以下であった。

今回検討した分析法は、既に単一試験室による分析法の妥当性確認(SLV)がされていることから、本法は肥

料等試験法における試験法分類 Type B (HCV 及び SLV) の結果が肥料等試験法 附属書 A の要求事項を満たした試験法) に適合していることを確認した。

## 謝 辞

共同試験にご協力いただいた朝日化工株式会社 品質管理室, 九鬼肥料工業株式会社 本社工場, サンアグロ株式会社 富山工場及び日東エフシー株式会社 名古屋工場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) 肥料の品質の確保等に関する法律施行規則, 昭和 25 年 6 月 20 日, 農林省令第 64 号, 最終改正令和 4 年 2 月 15 日, 農林水産省令第 10 号(2022)
- 3) 農林水産省告示:肥料の品質の確保等に関する法律施行規則第十一条第八項第三号の規定に基づき農林水産大臣の指定する有効石灰等を指定する件, 令和 3 年 6 月 14 日, 農林水産省告示第 1018 号(2021)
- 4) 農林水産省告示:肥料の品質の確保等に関する法律第十七条第一項第三号の規定に基づき、同法第四条第一項第三号並びに同条第二項第三号及び第四号に掲げる普通肥料の保証票にその含有量を記載する主要な成分を定める件, 平成 12 年 1 月 27 日, 農林水産省告示第 96 号, 最終改正令和 3 年 6 月 14 日, 農林水産省告示第 1011 号(2021)
- 5) 農林水産省告示:特殊肥料の品質表示基準を定める件, 平成 12 年 8 月 31 日農林水産省告示第 1163 号, 最終改正令和 3 年 6 月 14 日, 農林水産省告示第 1012 号(2021)
- 6) 農林水産省告示:肥料の品質の確保等に関する法律に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件, 昭和 61 年 2 月 22 日, 農林水産省告示第 284 号, 最終改正令和 4 年 2 月 15 日, 農林水産省告示第 302 号(2022)
- 7) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法 (2022)  
< [http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikengo/shikengo\\_2022.pdf](http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikengo/shikengo_2022.pdf) >
- 8) 八木啓二, 小堀拓也, 添田英雄, 吉村英美: 苦土全量, 可溶性苦土, <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, 肥料研究報告, **13**, 87~101(2020)
- 9) 宮野谷杏, 天野忠雄, 八木寿治: 加里, 苦土, マンガンのフレーム原子吸光法の測定波長の追加, 肥料研究報告, **14**, 25~38(2021)
- 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 Analysis Method  
for Citric Acid-soluble and Water-soluble Magnesia  
using Frame Atomic Absorption Spectrometry (wavelength 202.5 nm)  
— Harmonized Collaborative Validation —**

YAGI Toshiharu<sup>1</sup> and AMANO Tadao<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center(FAMIC), Nagoya Regional Center

We conducted a collaborative study to evaluate performance of analysis method for citric acid-soluble and water-soluble magnesia in fertilizer using frame atomic absorption spectrometry (wavelength 202.5 nm). These components in fertilizer were extracted and analyzed by Testing Methods for Fertilizers 2022 test procedures, respectively. We sent 5 materials in one component to 11 collaborators as blind duplicates. After identification of outliers with Cochran test and Grubbs test, the mean values and the reproducibility relative standard deviation ( $RSD_R$ ) of determination of citric acid-soluble magnesia were reported 3.22 % - 12.77 % as a mass fraction and 1.2 % - 3.8 %, respectively. Those of determination of water-soluble magnesia were reported 2.19 % - 18.61 % as a mass fraction and 1.6 % - 5.1 %, respectively. These results indicated that each method has acceptable precision for determination of citric acid-soluble magnesia or water-soluble magnesia in these concentration ranges. In conclusion, those results demonstrated these methods were validated for citric acid-soluble and water-soluble magnesia in fertilizer using frame atomic absorption spectrometry (wavelength 202.5 nm).

*Key words* magnesia, flame atomic absorption spectrometer, harmonized collaborative validation, wavelength 202.5 nm

(Research Report of Fertilizer, **16**, 14-23, 2023)

### 3 汚泥肥料の連用によるカドミウム等の土壌への

#### 蓄積, 作物への吸収試験(継続)

—2021年冬作・2022年夏作—

小林涼斗<sup>1</sup>, 増井亮太<sup>2</sup>, 日比野洋<sup>1</sup>, 阿部文浩<sup>1</sup>, 浅尾直紀<sup>3</sup>

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

1年目(2009年)夏作から13年目(2021年)夏作にかけては, 汚泥肥料を施用した区及び施用していない区の2試験区を設け, ニンジン, ホウレンソウ, ホウレンソウ, チンゲンサイ, カブ, ホウレンソウ, 以後ニンジン, ホウレンソウの繰返しの順で栽培し, 土壌中のカドミウム濃度の変化及び作物体のカドミウム吸収量を確認した. その結果は既に肥料研究報告第4号<sup>3)</sup>~15号<sup>4)</sup>で報告しているが, 引き続き, 13年目(2021年)冬作及び14年目(2022年)夏作においても栽培試験を実施したのでその結果を報告する.

また, 施用している汚泥肥料由来の土壌に蓄積し得る全カドミウム濃度に対して, 実際に測定した跡地土壌の全カドミウム濃度に乖離があることから, 当試験区において土壌中のカドミウムが垂直方向へどの程度移動し, 全カドミウム濃度の乖離に影響を与えているのかを調査したのでその結果も併せて報告する.

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> 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

<sup>3</sup> 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

## 2. 材料及び方法

### 1) 肥料等

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

標準区に施肥する肥料及び汚泥肥料施用区で補正肥料として特級試薬の尿素，リン酸二水素アンモニウム及び塩化カリウムを使用した。汚泥肥料及び補正肥料の各成分の分析は肥料等試験法<sup>5)</sup>によった(補正肥料の成分量は Table 2 に示した)。その他，塩基バランスの改善のため苦土石灰(炭酸カルシウム肥料)を使用した。

Table 1 Properties of sludge fertilizer

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

a) Mass fraction

b) Content as P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

c) Content as K<sub>2</sub>O

d) Content as CaO

e) Content of cadmium dissolved with aqua regia

f) 3.2 mg/kg in the dry matter

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

Table 2 Properties of reagent

Item	Unit	Urea	Ammonium dihydrogen phosphate	Potassium chloride
Total nitrogen	% <sup>a)</sup>	46.1	12	—
Total phosphorus <sup>b)</sup>	% <sup>a)</sup>	—	61	—
Total potassium <sup>c)</sup>	% <sup>a)</sup>	—	—	63.1

a) Mass fraction

b) Content as P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

c) Content as K<sub>2</sub>O

## 2) 土壌の理化学性

本試験は当センター岩槻圃場(埼玉県さいたま市)で実施した。土壌の種類は黒ボク土であり、土性は軽しょく土である。1年目夏作から14年目夏作までの収穫後の跡地土壌について、pH、電気伝導率(Electrical Conductivity, 以下 EC と記す)、陽イオン交換容量(Cation Exchange Capacity, 以下 CEC と記す)、窒素全量(Total Nitrogen, 以下 TN と記す)、炭素全量(Total Carbon, 以下 TC と記す)、有効態りん酸、交換性加里、交換性石灰及び交換性苦土の測定結果を Fig.1 に示した。

pHは、土壌中のカドミウム蓄積量に与える影響が大きいため、pH6.5付近となるように、試験開始から3年目、5年目、6年目及び7年目に消石灰を用いて pH 調整を行った。7年目冬作から11年目夏作まで pH6.4 程度で安定して推移していたが、11年目冬作、12年目夏作と pH6.0 付近に下がったため、13年目及び14年目夏作の播種前に炭酸カルシウム肥料(苦土石灰)を用いて pH 調整を実施し、6.5 付近まで回復した。

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

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

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



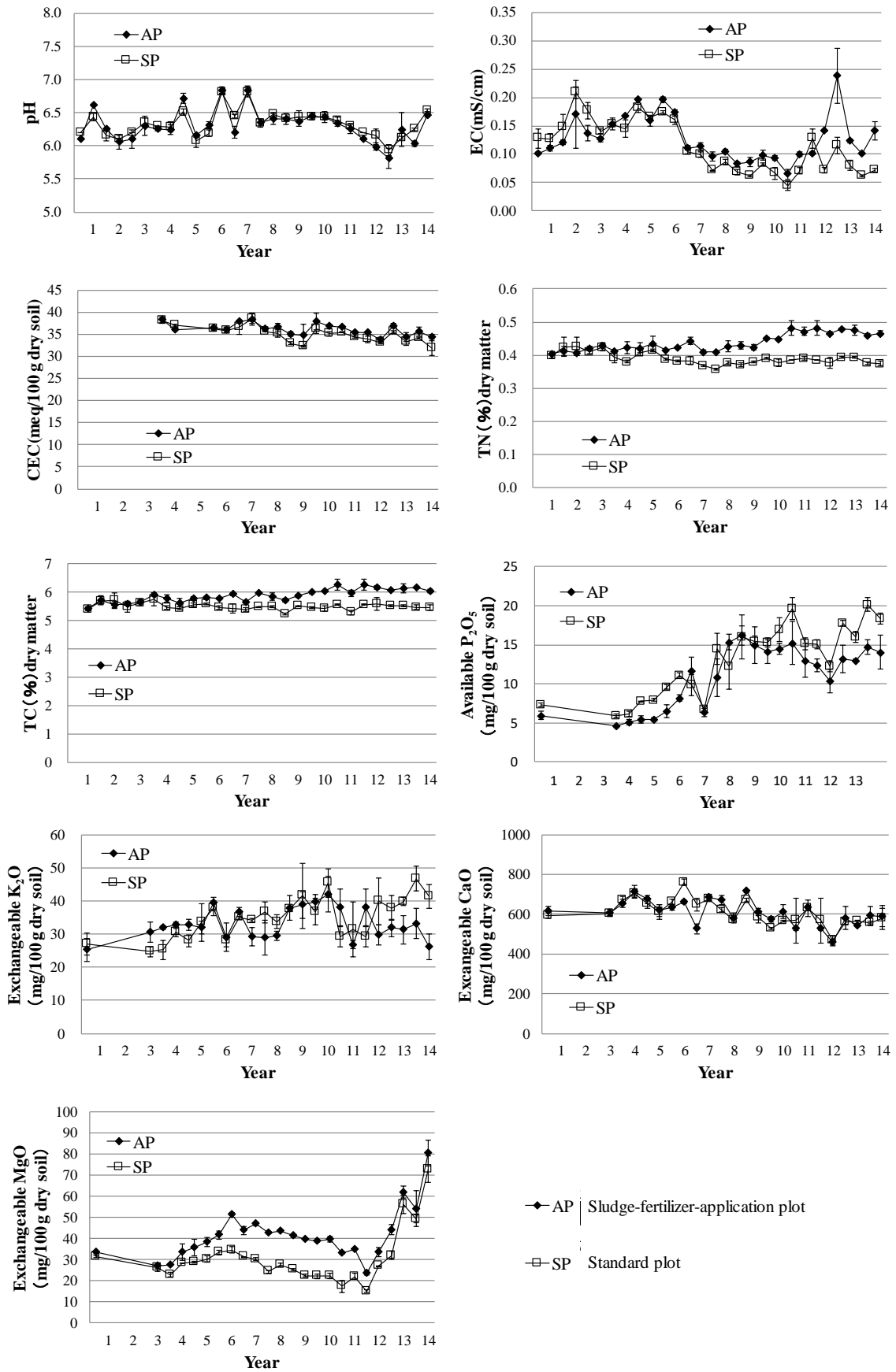


Fig.1 Transition of the characteristics of the soil

### 3) 試験区の構成

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

### 4) 施肥設計

13年目冬作ホウレンソウ及び14年目夏作ニンジン<sup>9</sup>の施肥設計をTable 3-1及びTable 3-2に示した。施肥設計は、主要農作物施肥基準(埼玉県)を参考に設計した。

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

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

Table 3-1 The fertilization amount (spinach in winter 13th)

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

Table 3-2 The fertilization amount (carrot in summer 14th)

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

Table 4 The fertilizer application log of the test plots

Year	Season	Crop	Types of fertilizer	<Sludge-fertilizer-application plot (AP)>				<Standard plot (SP)>				
				Amounts (kg/10 a)	Components (kg/10 a)				Amounts (kg/10 a)	Components (kg/10 a)		
				N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Cd		N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Cd
1st	Summer	Carrot	Sludge fertilizer	332	11	17	1	0.0012	—	—	—	—
			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	0.0012		22	19	20
1st	Winter	Spinach	Sludge fertilizer	302	10	16	1	0.0011	—	—	—	—
			Ammonium sulfate	47	10	—	—	—	95	20	—	—
			Potassium dihydrogen phosphate	—	—	—	—	—	30	—	16	10
			Potassium chloride	27	—	—	17	—	12	—	—	8
			Total		20	16	18	0.0011		20	16	18
2nd	Summer	Spinach	Sludge fertilizer	227	8	12	1	0.0008	—	—	—	—
			Ammonium sulfate	36	8	—	—	—	71	15	—	—
			Potassium dihydrogen phosphate	—	—	—	—	—	23	—	12	8
			Potassium chloride	15	—	—	9	—	3	—	—	2
			Total		15	12	10	0.0008		15	12	10
2nd	Winter	Qing	Sludge fertilizer	181	6	9	1	0.0007	—	—	—	—
			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	0.0007		12	12	12
3rd	Summer	Turnip	Sludge fertilizer	227	8	12	1	0.0008	—	—	—	—
			Ammonium sulfate	33	7	—	—	—	57	12	—	—
			Potassium dihydrogen phosphate	6	1	3	—	—	24	3	15	—
			Potassium chloride	22	—	—	14	—	24	—	—	15
			Total		15	15	15	0.0008		15	15	15
3rd	Winter	Spinach	Sludge fertilizer	483	16	25	2	0.0018	—	—	—	—
			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	0.0018		20	26	18
4th	Summer	Carrot	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—
			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	0.0018		22	36	20
4th	Winter	Spinach	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—
			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	0.0018		20	36	18
5th	Summer	Carrot	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—
			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	0.0018		22	36	20
5th	Winter	Spinach	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—
			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 <sup>a)</sup>	—	—	—
			Total		35	51	18	0.0018		20	51	18
6th	Summer	Carrot	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—
			Urea	23	11	—	—	—	30	14	—	—
			Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	42	5	26	—
			Potassium chloride	23	—	—	14	—	25	—	—	16
			Fused magnesium phosphate	291	—	58	—	—	33	—	7	—
			Slaked lime (pH adjustment)	—	—	—	—	—	196	—	—	—
			Total		27	84	16	0.0018		19	33	16
6th	Winter	Spinach	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—
			Urea	25	11	—	—	—	34	16	—	—
			Ammonium dihydrogenphosphate	71	9	43	—	—	36	4	22	—
			Potassium chloride	26	—	—	16	—	29	—	—	18
			Total		37	70	18	0.0018		20	22	18

Year	<Sludge-fertilizer-application plot (AP)>						<Standard plot (SP)>				
Season	Types of fertilizer	Amounts (kg/10 a)	Components (kg/10 a)				Amounts (kg/10 a)	Components (kg/10 a)			
Crop			N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Cd		N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Cd
7th Summer Carrot	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	
	Urea	23	11	—	—	—	30	14	—	—	
	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	42	5	26	—	
	Potassium chloride	23	—	—	14	—	25	—	—	16	
	Slaked lime (pH adjustment)	196	—	—	—	—	—	—	—	—	
Total			27	26	16	0.0018	—	19	26	16	—
7th Winter Spinach	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	
	Urea	21	10	—	—	—	15	7	—	—	
	Ammonium dihydrogenphosphate	72	9	44	—	—	109	13	67	—	
	Potassium chloride	26	—	—	16	—	29	—	—	18	
	Total			35	70	18	0.0018	—	20	67	18
8th Summer Carrot	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	
	Urea	—	—	—	—	—	30	14	—	—	
	Ammonium dihydrogenphosphate	89	11	54	—	—	42	5	26	—	
	Potassium chloride	23	—	—	14	—	25	—	—	16	
	Total			27	80	16	0.0018	—	19	26	16
8th Winter Spinach	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	
	Urea	36	17	—	—	—	32	15	—	—	
	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	43	5	26	—	
	Potassium chloride	26	—	—	16	—	29	—	—	18	
	Total			33	26	18	0.0018	—	20	26	18
9th Summer Carrot	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	
	Urea	23	11	—	—	—	30	14	—	—	
	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	43	5	26	—	
	Potassium chloride	23	—	—	14	—	25	—	—	16	
	Total			27	26	16	0.0018	—	19	26	16
9th Winter Spinach	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	
	Urea	36	17	—	—	—	32	15	—	—	
	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	43	5	26	—	
	Potassium chloride	26	—	—	16	—	29	—	—	18	
	Total			33	26	18	0.0018	—	20	26	18
10th Summer Carrot	Sludge fertilizer	500	17	26	2	0.0018	—	—	—	—	
	Urea	23	11	—	—	—	30	14	—	—	
	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	43	5	26	—	
	Potassium chloride	23	—	—	14	—	25	—	—	16	
	Total			27	26	16	0.0018	—	19	26	16
10th Winter Spinach	Sludge fertilizer	500	29	24	2	0.0014	—	—	—	—	
	Urea	31	14	—	—	—	33	15	—	—	
	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	39	5	24	—	
	Potassium chloride	25	—	—	16	—	29	—	—	18	
	Total			43	24	18	0.0014	—	20	24	18
11th Summer Carrot	Sludge fertilizer	500	29	24	2	0.0014	—	—	—	—	
	Urea	10	5	—	—	—	31	14	—	—	
	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	39	5	24	—	
	Potassium chloride	22	—	—	14	—	25	—	—	16	
	Total			33	24	16	0.0014	—	19	24	16
11th Winter Spinach	Sludge fertilizer	500	29	24	2	0.0014	—	—	—	—	
	Urea	31	14	—	—	—	33	15	—	—	
	Ammonium dihydrogenphosphate	—	—	—	—	—	39	5	24	—	
	Potassium chloride	25	—	—	16	—	29	—	—	18	
	Total			43	24	18	0.0014	—	20	24	18
12th Summer Carrot	Sludge fertilizer	750	41	36	3	0.0021	—	—	—	—	
	Urea	6	3	—	—	—	34	16	—	—	
	Ammonium dihydrogen phosphate	—	—	—	—	—	27	3	17	—	
	Potassium chloride	20	—	—	13	—	25	—	—	16	
	Magnesium sulfate	25	—	—	—	—	25	—	—	—	
Total			44	36	16	0.0021	—	19	17	16	—
12th Winter Spinach	Sludge fertilizer	750	41	36	3	0.0021	—	—	—	—	
	Urea	23	11	—	—	—	34	16	—	—	
	Ammonium dihydrogen phosphate	9	1	5	—	—	36	4	22	—	
	Potassium chloride	24	—	—	15	—	29	—	—	18	
	Magnesium sulfate	25	—	—	—	—	25	—	—	—	
Total			53	41	18	0.0021	—	20	22	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)			
Crop			N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Cd	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Cd	
13th	Summer	Sludge fertilizer	750	41	36	3	0.0021	—	—	—	—
		Urea	4	2	—	—	—	32	15	—	—
	Carrot	Ammonium dihydrogen phosphate	7	1	4	—	—	34	4	21	—
		Potassium chloride	20	—	—	13	—	25	—	—	16
		Magnesium lime (pH adjustment)	200	—	—	—	0.0002	200	—	—	—
		Total		44	40	16	0.0023		19	21	16
											0.0002
13th	Winter	Sludge fertilizer	750	41	36	3	0.0021	—	—	—	—
		Urea	23	11	—	—	—	34	16	—	—
	Spinach	Ammonium dihydrogen phosphate	9	1	5	—	—	36	4	22	—
		Potassium chloride	24	—	—	15	—	29	—	—	18
		Total		53	41	18	0.0021		20	22	18
											—
14th	Summer	Sludge fertilizer	750	41	36	3	0.0021	—	—	—	—
		Urea	4	2	—	—	—	32	15	—	—
	Carrot	Ammonium dihydrogen phosphate	7	1	4	—	—	34	4	21	—
		Potassium chloride	20	—	—	13	—	25	—	—	16
		Magnesium lime (pH adjustment)	200	—	—	—	0.0002	200	—	—	—
		Total		44	40	16	0.0023		19	21	16
											0.0002

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

## 5) 栽培方法

栽培の概要は Table 5 のとおり。施肥は、各試験区の表層土約 12 kg を袋に採り、Table 3-1, 3-2 の施肥設計にしたがって肥料を加えて混合し、各試験区表層に均等に散布した。なお、各試験区の周辺 1 m の部分(ガードプランツ)には、標準区の施肥設計と同じ割合で施肥した。その後、耕耘機を用いて深さ約 15 cm まで耕耘した。

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

Table 5 Cultivation summary

	Spinach	Carrot
Species	Mirage	Koigokoro
Fertilization	2021.10.7	2022.4.11
Pesticide application	10.7	4.18
Fungicide application	-	6.16
Seeding	10.15	4.18
Thinning (first)	10.29	5.19
Thinning (scond)	11.12	5.30
Harvest	2022.2.17	8.3
Cultivation period	125 days	107 days

## 6) 作物体の前処理

ホウレンソウの葉部(可食部)を収穫した後、土壌を払い落とし、作物体の重量を試験区毎に測定した。さらに、試験区中央の 1 m<sup>2</sup> 分全てを、水道水、イオン交換水の順に洗浄し、ガラス室で自然乾燥した後に通風乾燥器にて 65 °C で一昼夜乾燥した。

ニンジンについては根についた土壌を水道水で洗い落とし、セラミック製包丁を用いて葉部と根部(可食部)に切断し、それぞれの重量を試験区毎に測定した。さらに、試験区中央の 1 m<sup>2</sup> 分全てを、水道水、イオン交換水

の順に洗浄し、葉部はガラス室で自然乾燥した後に通風乾燥器にて 65 °Cで一昼夜乾燥した。根部はセラミック製包丁を用いて細かく切断した後、通風乾燥器にて 65 °Cで一昼夜乾燥した。

乾燥した試料を目開き 500  $\mu\text{m}$  のふるいを通過するまで粉碎機(ZM200:Retsch ローター回転数 6000 rpm)で粉碎し分析用試料とした。

### 7) 作物体のカドミウム分析

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

### 8) 跡地土壌の分析

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

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

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

### 9) 跡地土壌の垂直方向のカドミウム分析

13 年目の冬作跡地土壌(汚泥肥料施用区 2 区、標準区 2 区)の 5 cm 毎のカドミウム濃度を確認するため上記 2. 8) で示した方法で採土器に目印を付け 0 cm から 5 cm の土壌を採取後、同じ採土穴より 5 cm から 10 cm、10 cm から 15 cm、15 cm から 20 cm をそれぞれ採取した。通風乾燥器を用いて 45 °Cで一晩乾燥後、目開き 2 mm のふるいを通過し混合したものを分析用試料とした。

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

## 3. 結果及び考察

### 1) 冬作ホウレンソウ

(1) 作物体の収量、カドミウム濃度

13 年目冬作ホウレンソウの結果を Table 6 に示した。

収量は、汚泥肥料施用区で 12.1 kg、標準区で 11.8 kg であり、標準区に対する汚泥肥料施用区の収量指数は 103 であった。1 年目から 13 年目の冬作の収量の推移を Fig.2 に示した。ホウレンソウ現物中のカドミウム濃度は、汚泥肥料施用区で 0.081 mg/kg、標準区で 0.054 mg/kg であった。1 年目から 13 年目のホウレンソウ現物中のカドミウム濃度の推移は Fig.3-1 に示したとおり、食品規格委員会(以下、「Codex 委員会」という。)が定める基準値<sup>17)</sup>(0.2 mg/kg)に対して低い濃度で推移していた。

また、ホウレンソウ乾物中のカドミウム濃度について各区を比較したところ、汚泥肥料施用区で 0.53 mg/kg、標準区で 0.33 mg/kg であり、汚泥肥料施用区が有意に高い結果であった ( $p=9.4 \times 10^{-6}$ )。

汚泥肥料の連用によるホウレンソウ乾物中のカドミウム濃度の推移を Fig.3-2 に示した。1 年目から 13 年目までを回帰分析したところ、汚泥肥料施用区及び標準区共に増加傾向は認められなかった。

Table 6 Yield of spinach (edible portion) and Cadmium concentration (winter 13th)

	Unit	Test plot-1		Test plot-2		Average	Yield index <sup>a)</sup>	Significance test
<Sludge-fertilizer-application plot (AP)>								
Fresh weight	kg	12.1		12.0		12.1	103	-
Cadmium concentration (fresh matter)	mg/kg	0.080	0.078	0.083	0.083	0.081		-
Cadmium concentration (dry matter)	mg/kg	0.52	0.51	0.55	0.55	0.53		Significance <sup>b)</sup>
<Standard plot (SP)>								
Fresh weight	kg	11.8		11.7		11.8		
Cadmium concentration (fresh matter)	mg/kg	0.055	0.059	0.050	0.051	0.054		
Cadmium concentration (dry matter)	mg/kg	0.33	0.36	0.31	0.31	0.33		

a) Yield of Standard plot was indexed as 100

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

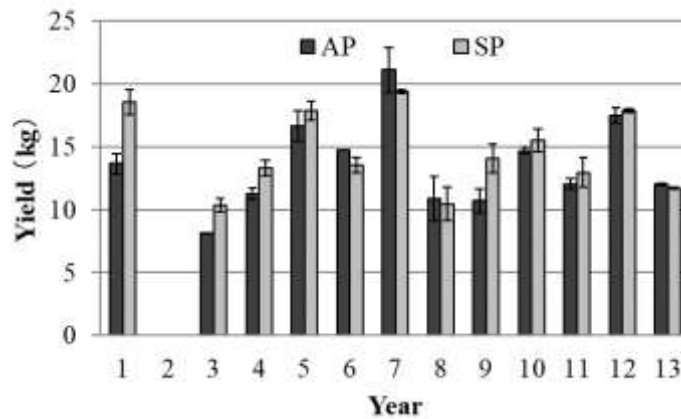


Fig.2 The yield of the spinach in winter (Note: 2nd year (qinggengcai))

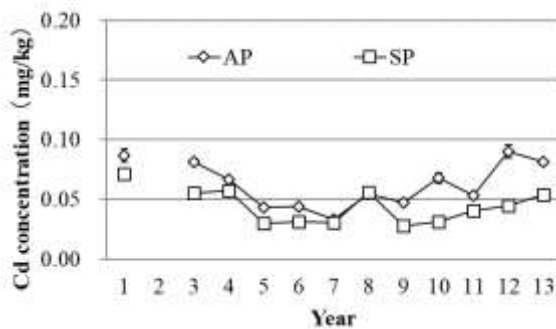


Fig.3-1 Cd concentration (content in the fresh matter) in spinach (Note: 2nd year (qinggengcai))

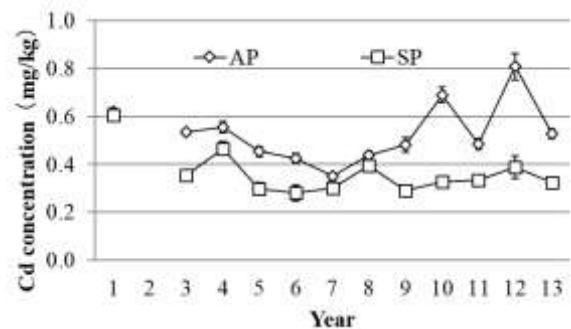


Fig.3-2 Cd concentration (content in the dry matter) in spinach (Note: 2nd year (qinggengcai))



## (2) 跡地土壌のカドミウム

13年目冬作ホウレンソウ跡地土壌の0.1 mol/L HCl-Cd, pH(H<sub>2</sub>O)及びECを分析した結果をTable 7に示した。0.1 mol/L HCl-Cdは、汚泥肥料施用区は0.28 mg/kg, 標準区は0.16 mg/kgであり、汚泥肥料施用区で有意に高かった( $p=7.9 \times 10^{-5}$ )。

Table 7 Characteristics of cultivated soil (winter 13th)

	Unit	Test prot-1		Test prot-2		Average	Significance test
<Sludge-fertilizer-application plot (AP)>							
0.1 mol/L HCl-Cd <sup>a)</sup>	mg/kg	0.26	0.29	0.27	0.28	0.28	Significance <sup>d)</sup>
pH (H <sub>2</sub> O) <sup>b)</sup>		6.0		6.0			-
EC <sup>c)</sup>	mS/cm	0.10		0.10			-
<Standard plot (SP)>							
0.1 mol/L HCl-Cd	mg/kg	0.16	0.15	0.16	0.16	0.16	
pH (H <sub>2</sub> O)		6.3		6.2			
EC	mS/cm	0.06		0.06			

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

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

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

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

## 2) 夏作ニンジン

(1) 作物体の収量, カドミウム濃度

14年目夏作ニンジンの結果をTable 8に示した。

収量は、汚泥肥料施用区で17.1 kg(根部12.5 kg, 葉部4.7 kg), 標準区で17.0 kg(根部12.2 kg, 葉部4.8 kg)であり、標準区に対する汚泥肥料施用区の収量指数は101(根部102, 葉部97)であった。

1年目から14年目における夏作の収量の推移をFig.4-1(葉部), Fig.4-2(根部)に示した。昨年13年目のニンジン栽培期間は天候不順で雨が降り続き、高気温の日が続いた。その影響から試験区で黒葉枯病と思われる症状が発生し、葉が黄化した後、枯死する個体が見られたため、14年目夏作の際は殺菌剤による防除対策を行った。さらに、播種時期を昨年よりも1ヶ月ほど早めて栽培を行った結果、汚泥肥料施用区、標準区の両区において根部収量は例年よりも多くなった。

ニンジン現物中のカドミウム濃度は、汚泥肥料施用区で根部0.021 mg/kg, 葉部0.041 mg/kgであり、標準区で根部0.017 mg/kg, 葉部0.026 mg/kgであった。

Codex委員会によって根菜類の基準値<sup>16)</sup>(0.1 mg/kg)は可食部の根部について定められている。ニンジン現物中のカドミウム濃度はFig.5-1に示したが、根部のカドミウム濃度は基準値に対し、低い濃度で推移していた。ニンジン乾物中のカドミウム濃度について各区を比較したところ、汚泥肥料施用区で根部0.16 mg/kg, 葉部0.21 mg/kg, 標準区で根部0.13 mg/kg, 葉部0.14 mg/kgであり、根部( $p=3.2 \times 10^{-4}$ ), 葉部( $p=1.2 \times 10^{-5}$ )の両部位で汚泥肥料区が有意に高い結果であった。

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

Table 8 Yield of carrot and Cadmium concentration (summer 14th)

	Part	Unit	Test plot-1	Test plot-2	Average	Yield index <sup>a)</sup>	Significance test	
<Sludge-fertilizer-application plot (AP)>								
Fresh weight	Root	kg	12.4	12.5	12.5	102	-	
	Leaf	kg	5.2	4.1	4.7	97	-	
	Total	kg	17.6	16.6	17.1	101	-	
Cadmium concentration (fresh matter)	Root	mg/kg	0.017	0.020	0.023	0.022	0.021	-
	Leaf	mg/kg	0.035	0.034	0.047	0.046	0.041	-
Cadmium concentration (dry matter)	Root	mg/kg	0.13	0.15	0.19	0.18	0.16	Significance <sup>b)</sup>
	Leaf	mg/kg	0.20	0.19	0.22	0.22	0.21	Significance
<Standard plot (SP)>								
Fresh weight	Root	kg	11.5	12.8	12.2			
	Leaf	kg	4.8	4.8	4.8			
	Total	kg	16.3	17.6	17.0			
Cadmium concentration (fresh matter)	Root	mg/kg	0.018	0.018	0.015	0.015	0.017	
	Leaf	mg/kg	0.028	0.028	0.023	0.024	0.026	
Cadmium concentration (dry matter)	Root	mg/kg	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	
	Leaf	mg/kg	0.16	0.15	0.13	0.13	0.14	

a) Yield of Standard plot was indexed as 100

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

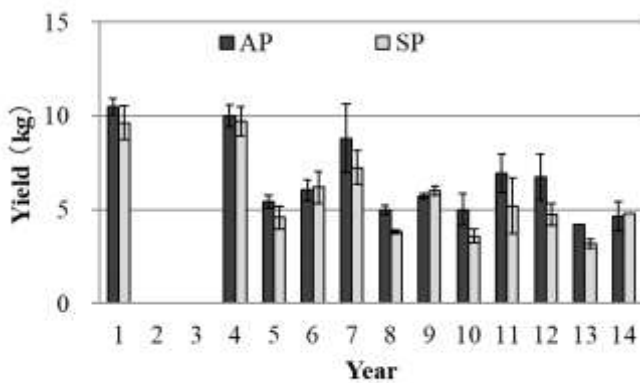


Fig.4-1 The yield of the carrot (leaf) in summer (Note: 2nd year (spinach), 3rd year (trunip))

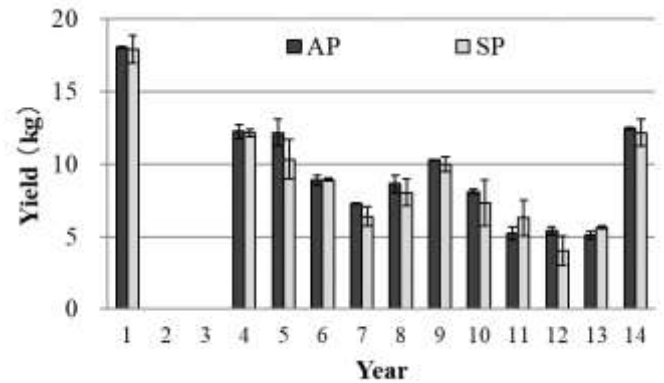


Fig.4-2 The yield of the carrot (root) in summer (Note: 2nd year (spinach), 3rd year (trunip))

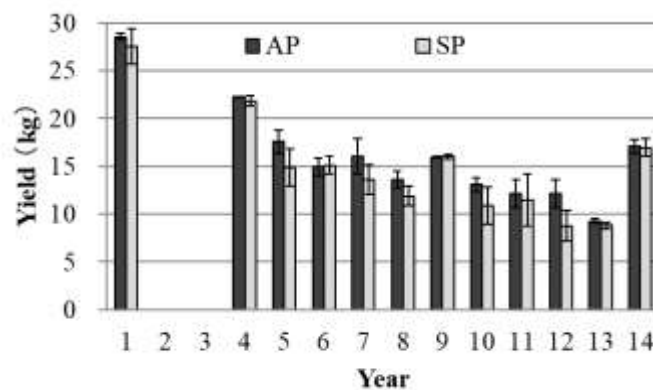


Fig.4-3 The yield of the carrot (total) in summer (Note: 2nd year (spinach), 3rd year (trunip))

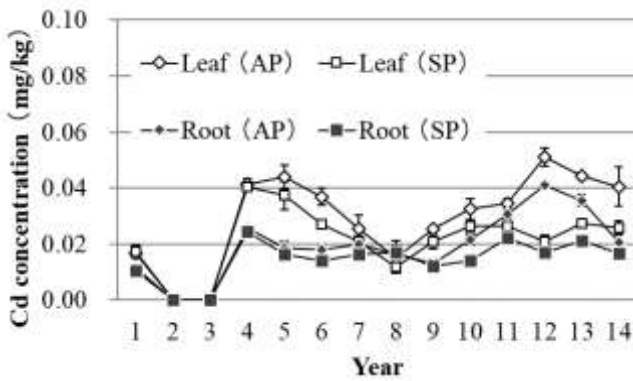


Fig.5-1 Cd concentration (content in the fresh matter) in carrot(Note: 2nd year (spinach), 3rd year (trunip))

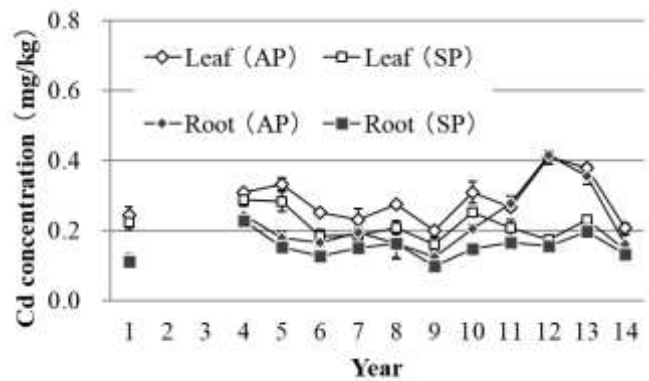


Fig.5-2 Cd concentration (content in the dry matter) in carrot(Note: 2nd year (spinach), 3rd year (trunip))

(2) 跡地土壌のカドミウム

跡地土壌の全カドミウム, 0.1 mol/L HCl-Cd, pH(H<sub>2</sub>O)及びECの分析結果を Table 9 に示した.

全カドミウム濃度は, 汚泥肥料施用区は 0.64 mg/kg, 標準区は 0.46 mg/kg で, 汚泥肥料施用区が有意に高かった ( $p=1.1 \times 10^{-5}$ ).

0.1 mol/L HCl-Cd は, 汚泥肥料施用区は 0.26 mg/kg, 標準区は 0.16 mg/kg であり, 汚泥肥料施用区が有意に高かった ( $p=1.2 \times 10^{-6}$ ).

Table 9 Characteristics of cultivated soil (summer 14th)

	Unit	Test prot-1		Test prot-2		Average	Significance test
<Sludge-fertilizer-application plot (AP)>							
Total-Cd <sup>a)</sup>	mg/kg	0.64	0.62	0.64	0.65	0.64	Significance <sup>e)</sup>
0.1 mol/L HCl-Cd <sup>b)</sup>	mg/kg	0.27	0.27	0.26	0.26	0.26	Significance <sup>e)</sup>
pH (H <sub>2</sub> O) <sup>c)</sup>		6.5		6.4			-
EC <sup>d)</sup>	mS/cm	0.13		0.15			-
<Standard plot (SP)>							
Total-Cd <sup>a)</sup>	mg/kg	0.46	0.45	0.46	0.46	0.46	
0.1 mol/L HCl-Cd <sup>b)</sup>	mg/kg	0.15	0.16	0.16	0.16	0.16	
pH (H <sub>2</sub> O) <sup>c)</sup>		6.5		6.5			
EC <sup>d)</sup>	mS/cm	0.07		0.07			

a) Content in the dry matter

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

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

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

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

3) 跡地土壌中のカドミウムの推移

(1) 跡地土壌の全カドミウム濃度

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

汚泥肥料施用区及び標準区の全カドミウム濃度の推移について傾向を把握するため、それぞれの処理区における、1年目夏作からの経過月(夏作から次の夏作までの間隔は12ヶ月とした)に対する全カドミウム濃度の線形単回帰分析を行った(単回帰式の分散分析表の $p$ 値により評価、両側有意水準5%) (Table 10). 14年目夏作跡地までの汚泥肥料施用区は上昇傾向( $p=4.2 \times 10^{-6}$ )が認められ、標準区は下降傾向( $p=1.8 \times 10^{-3}$ )が認められた。

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

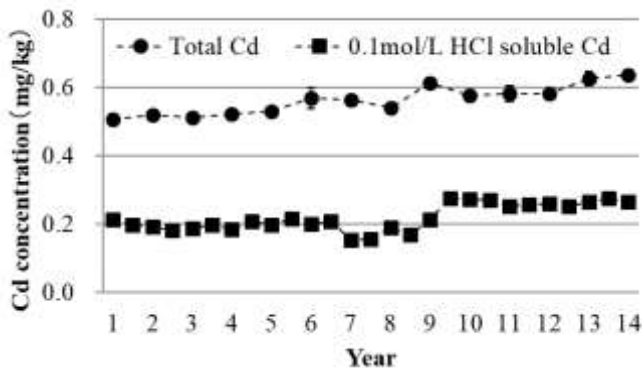


Fig.6-1 Cd concentration of cultivated soil  
(AP: Sludge-fertilizer-application plot)

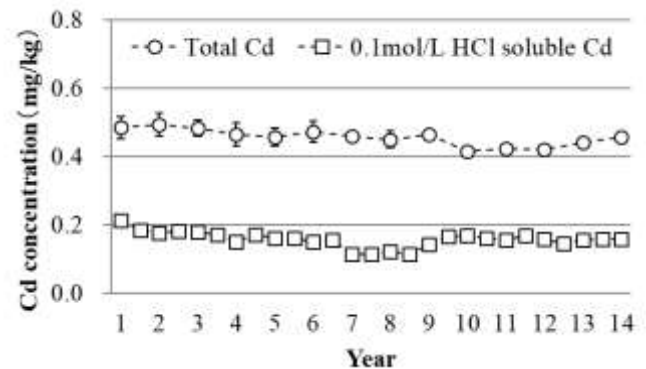


Fig.6-2 Cd concentration of cultivated soil  
(SP: Standard plot)

Table 10 Changes in the total-Cd concentration<sup>a)</sup> of soil after harvest

Year	Season	Test Crops	AP <sup>b)</sup> (mg/kg)	SP <sup>c)</sup> (mg/kg)	Significance test (difference between the processing)	<i>p</i> -value of single regression analysis <sup>d)</sup>	
						AP <sup>b)</sup>	SP <sup>c)</sup>
1st	Summer	Carrot	0.51	0.48	Significance <sup>e)</sup>	—	—
2nd	Summer	Spinach	0.52	0.49	Significance	—	—
3rd	Summer	Turnip	0.51	0.48	Significance	—	—
4th	Summer	Carrot	0.52	0.46	Significance	—	—
5th	Summer	Carrot	0.53	0.46	Significance	—	—
6th	Summer	Carrot	0.57	0.47	Significance	<i>p</i> < 0.05 <sup>f)</sup>	0.16
7th	Summer	Carrot	0.57	0.46	Significance	<i>p</i> < 0.01 <sup>g)</sup>	0.06
8th	Summer	Carrot	0.54	0.45	Significance	<i>p</i> < 0.05	<i>p</i> < 0.05
9th	Summer	Carrot	0.61	0.46	Significance	<i>p</i> < 0.01	<i>p</i> < 0.05
10th	Summer	Carrot	0.58	0.41	Significance	<i>p</i> < 0.01	<i>p</i> < 0.01
11th	Summer	Carrot	0.58	0.42	Significance	<i>p</i> < 0.01	<i>p</i> < 0.01
12th	Summer	Carrot	0.58	0.42	Significance	<i>p</i> < 0.01	<i>p</i> < 0.01
13th	Summer	Carrot	0.63	0.44	Significance	<i>p</i> < 0.01	<i>p</i> < 0.01
14th	Summer	Carrot	0.64	0.46	Significance	<i>p</i> < 0.01	<i>p</i> < 0.01

a) Content in the drying soil

b) Sludge-fertilizer-application plot

c) Standard plot

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

e) It was significantly different for processing examination section

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

f) It show that regression is significant in *p* < 0.05 (5 % of both sides levels of significance)

g) It show that regression is significant in *p* < 0.01 (1 % of both sides levels of significance)

## (2) 跡地土壌の 0.1 mol/L HCl-Cd の推移

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

汚泥肥料施用区及び標準区の 0.1 mol/L HCl-Cd の推移について傾向を把握するため、それぞれの処理区における試験開始時からの経過月(各試験の間隔は 6 ヶ月とした)に対する 0.1 mol/L HCl-Cd の線形単回帰分析を行った(単回帰式の分散分析表の *p* 値により評価, 両側有意水準 5 %) (Table 11)。14 年目夏作跡地までの汚泥肥料施用区の回帰は有意となり, 上昇傾向が認められた(*p*=1.6×10<sup>-5</sup>)。10 年目夏作までの各採取時期時点における汚泥肥料施用区回帰は有意でなく一定で推移している傾向であったが, 10 年目冬作以降上昇に転じた。その後は, 0.26 mg/kg の濃度付近において一定で推移している。

一方, 標準区では, 減少傾向が認められた(*p*=1.3×10<sup>-2</sup>)。減少傾向は 3 年目冬作以降継続している。

Table 11 Changes in the 0.1 mol/L HCl-Cd concentration<sup>a)</sup> of soil after harvest

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

a) Content in drying soil

b) Sludge-fertilizer-application plot

c) Standard plot

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

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

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

f) Significance was significantly different for processing examination section

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

### (3) カドミウムの負荷量, 持ち出し量及び蓄積量

1 年目夏作～14 年目年夏作の試験において, 施肥した汚泥肥料由来のカドミウム投入量である負荷量, 作物を栽培したことによるカドミウムの持ち出し量, 土壌への蓄積量及び乾土中のカドミウム蓄積濃度を Table 12 に示した. 表中, 試験区へのカドミウムの負荷量は, 汚泥肥料中のカドミウム含有量に試験区(4 m<sup>2</sup>)への施用量を乗じて算出した. 作物によるカドミウムの持ち出し量は, 試験区における収穫した作物のカドミウム吸収量のこと, 作物の収量に作物中のカドミウム濃度を乗じて算出した. 土壌へのカドミウム蓄積量は, 汚泥肥料によるカドミウムの負荷量と作物によるカドミウムの持ち出し量の差により算出した. 土壌へのカドミウムの蓄積濃度は, カドミウムの蓄積量に試験区当たりの土壌量(作土の深さ 15 cm, 土壌の仮比重 0.7 とし, 試験区(4 m<sup>2</sup>)当たりの土壌量を 420 kg とした)で除して算出した.

汚泥肥料施用区では, 各試験において, カドミウム負荷量と比較して持ち出し量が少ないことから土壌のカドミウム収支がプラスとなるため, 汚泥肥料の連用によるカドミウム負荷量の増加に伴って土壌蓄積するカドミウムが高まる傾向であることが考えられる. 実測値においても跡地土壌の全カドミウム濃度の増加傾向が認められている. 過去 27 作の試験における汚泥肥料施用区のカドミウム蓄積量は 165.4 mg/試験区(413.5 g/ha), カドミウム蓄積濃度(カドミウム蓄積量と試験区土壌量から算出した理論上の土壌中カドミウムの上昇濃度)は 0.394 mg/kg となった.

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

Year	Season	Test Crops	Sludge-fertilizer-application plot (AP)				Standard plot (SP)			
			Quantity of cadmium <sup>a)</sup>			Concentration of cadmium accumulation <sup>e)</sup>	Quantity of cadmium <sup>a)</sup>			Concentration of cadmium accumulation <sup>e)</sup>
			Load <sup>b)</sup>	Removal <sup>c)</sup>	Accumulation <sup>d)</sup>		Load <sup>b)</sup>	Removal <sup>c)</sup>	Accumulation <sup>d)</sup>	
(mg/plot)	(mg/plot)	(mg/plot)	(mg/kg)	(mg/plot)	(mg/plot)	(mg/plot)	(mg/kg)			
1st	Summer	Carrot	4.84	0.39	4.45	0.011	0	0.36	-0.36	-0.001
1st	Winter	Spinach	4.40	1.18	3.22	0.008	0	1.34	-1.34	-0.003
2nd	Summer	Spinach	3.30	0.72	2.58	0.006	0	0.96	-0.96	-0.002
2nd	Winter	Qing geng cai	2.64	0.21	2.43	0.006	0	0.21	-0.21	0.000
3rd	Summer	Turnip	3.30	0.17	3.13	0.007	0	0.20	-0.20	0.000
3rd	Winter	Spinach	7.04	0.66	6.37	0.015	0	0.56	-0.56	-0.001
4th	Summer	Carrot	7.28	0.73	6.55	0.016	0	0.68	-0.68	-0.002
4th	Winter	Spinach	7.28	0.75	6.53	0.016	0	0.75	-0.75	-0.002
5th	Summer	Carrot	7.28	0.46	6.82	0.016	0	0.34	-0.34	-0.001
5th	Winter	Spinach	7.28	0.73	6.55	0.016	0	0.53	-0.53	-0.001
6th	Summer	Carrot	7.28	0.38	6.90	0.016	0	0.29	-0.29	-0.001
6th	Winter	Spinach	7.28	0.65	6.63	0.016	0	0.42	-0.42	-0.001
7th	Summer	Carrot	7.28	0.36	6.92	0.016	0	0.26	-0.26	-0.001
7th	Winter	Spinach	7.28	0.71	6.57	0.016	0	0.59	-0.59	-0.001
8th	Summer	Carrot	7.28	0.21	7.07	0.017	0	0.18	-0.18	0.000
8th	Winter	Spinach	7.28	0.60	6.68	0.016	0	0.57	-0.57	-0.001
9th	Summer	Carrot	7.28	0.28	7.00	0.017	0	0.24	-0.24	-0.001
9th	Winter	Spinach	7.28	0.51	6.77	0.016	0	0.38	-0.38	-0.001
10th	Summer	Carrot	7.28	0.33	6.95	0.017	0	0.20	-0.20	0.000
10th	Winter	Spinach	5.68	1.00	4.68	0.011	0	0.51	-0.51	-0.001
11th	Summer	Carrot	5.68	0.40	5.28	0.013	0	0.28	-0.28	-0.001
11th	Winter	Spinach	5.68	0.64	5.04	0.012	0	0.51	-0.51	-0.001
12th	Summer	Carrot	8.53	0.57	7.97	0.019	0	0.17	-0.17	0.000
12th	Winter	Spinach	8.53	1.58	6.96	0.017	0	0.81	-0.81	-0.002
13th	Summer	Carrot	9.30	0.37	8.93	0.021	0.76	0.21	0.56	0.001
13th	Winter	Spinach	8.53	0.98	7.56	0.018	0	0.63	-0.63	-0.001
14th	Summer	Carrot	9.30	0.44	8.86	0.021	0.76	0.33	0.43	0.001
Total			181.4	16.0	165.4	0.394	1.5	12.5	-11.0	-0.026

a) It show every test plot 4 m<sup>2</sup>

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

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

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

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

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



Table 13 Changes in the actual total-Cd concentration and the theoretical total-Cd concentration<sup>a)</sup> of soil after harvest

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

a) Total-Cd concentration in the drying soil

b) Sludge-fertilizer-application plot

c) Standard plot

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

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

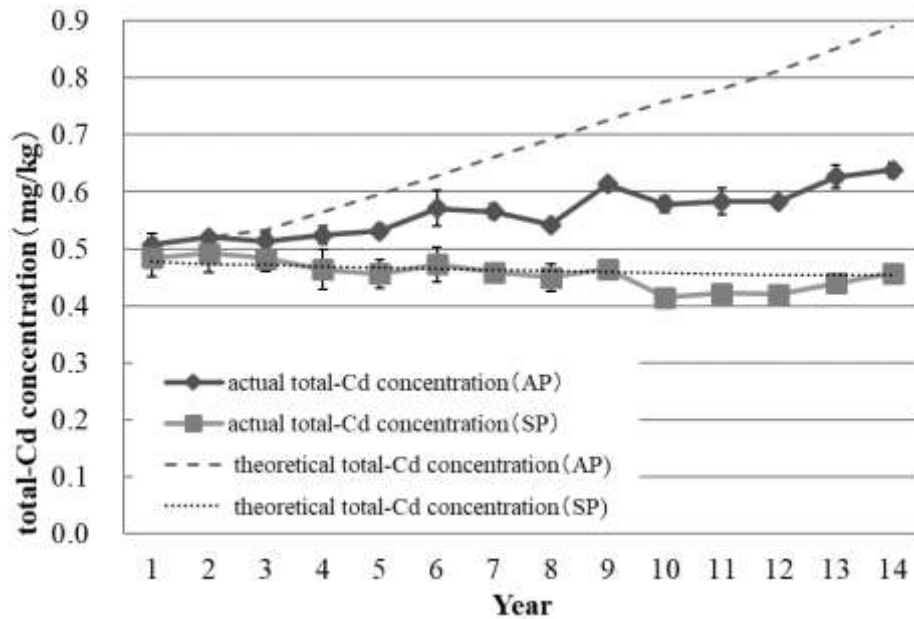


Fig.7 Changes in the actual total-Cd concentration and the theoretical total-Cd concentration of soil after harvest

#### 4) 跡地土壌の垂直方向のカドミウム濃度

13年目の冬作跡地土壌の試験において、垂直方向5 cm おきに採取した各試験区の土壌全カドミウム濃度(乾物値)の結果を Table 14 に示した。全ての深度帯で汚泥肥料施用区が標準区よりも有意に高い結果となった(0-5 cm:  $p=5.2 \times 10^{-5}$ , 5-10 cm:  $p=6.3 \times 10^{-7}$ , 10-15 cm:  $p=7.3 \times 10^{-6}$ , 15-20 cm:  $p=1.9 \times 10^{-2}$ )。

Table 14 The total-Cd concentration moved vertically of soil after harvest

Depth (cm)	AP <sup>a)</sup> (mg/kg)		SP <sup>b)</sup> (mg/kg)		Significance test
0-5	0.69	(0.05) <sup>c)</sup>	0.44	(0.02)	Significance <sup>d)</sup>
5-10	0.60	(0.02)	0.42	(0.02)	Significance
10-15	0.58	(0.00)	0.42	(0.01)	Significance
15-20	0.47	(0.00)	0.42	(0.01)	Significance

a) Sludge-fertilizer-application plot

b) Standard plot

c) Standard deviation ( $n=4$  ( $2 \times 2$ ) (repetition  $\times$  number of samples))

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

土壌採取は5 cm おきに行っているため、仮にそれぞれの深度帯のカドミウム濃度を各深度帯の中央部分の深さにおける濃度とした場合(例えば、0 cm~5 cm の深度帯で測定されたカドミウム濃度を、その深度帯の中央部分の深さ2.5 cm で測定されるカドミウム濃度と仮定する)のグラフを Fig.8 に示した。折れ線グラフはカドミウムの濃度を、棒グラフは土壌中のカドミウムの含有量を表している。なお、土壌量は作土の深さ5.0 cm、土壌の仮比重0.7とし、試験区(4 m<sup>2</sup>)当たりで算出しているため、全ての深度帯で140 kgである。

本試験では作土層を 15 cm と設定しているが, 15 cm よりも深い層においても汚泥肥料施用区のカドミウム濃度が標準区より有意に高いため, カドミウムは 15 cm よりも下へ移行しているものと考えられる. 標準区では深さの違いによってカドミウム濃度に差はほとんど見られなかった. 汚泥肥料施用区のカドミウム濃度が深くなるにつれて直線的に減少すると仮定すると, カドミウム濃度における汚泥肥料施用区の近似直線と標準区の近似直線が交わる部分以降の深さではカドミウムの移行が生じていないと考えられる. よって, 深さ 15.0 cm から近似直線の交点 23.0 cm まではカドミウムが移行した可能性が示唆された. その深度帯の中央部分の深さは 19.0 cm であり, この深さにおける汚泥肥料施用区及び標準区の近似直線のカドミウム濃度の差は 0.05 mg/kg であった. 上記で各深度帯の中央部分の深さにおける濃度をその深度帯のカドミウム濃度と考えると定義しているため, 15.0 cm~23.0 cm の土壌における平均カドミウム濃度も同様に 0.05 mg/kg となる. これを 15.0 cm~23.0 cm の土壌量(深さ 8.0 cm, 土壌の仮比重 0.7 とし, 試験区(4 m<sup>2</sup>) 当たりで算出すると, 約 223 kg である)で乗ずると約 10.9 mg のカドミウムが下層(15.0 cm~23.0 cm)へ移行している可能性が考えられる.

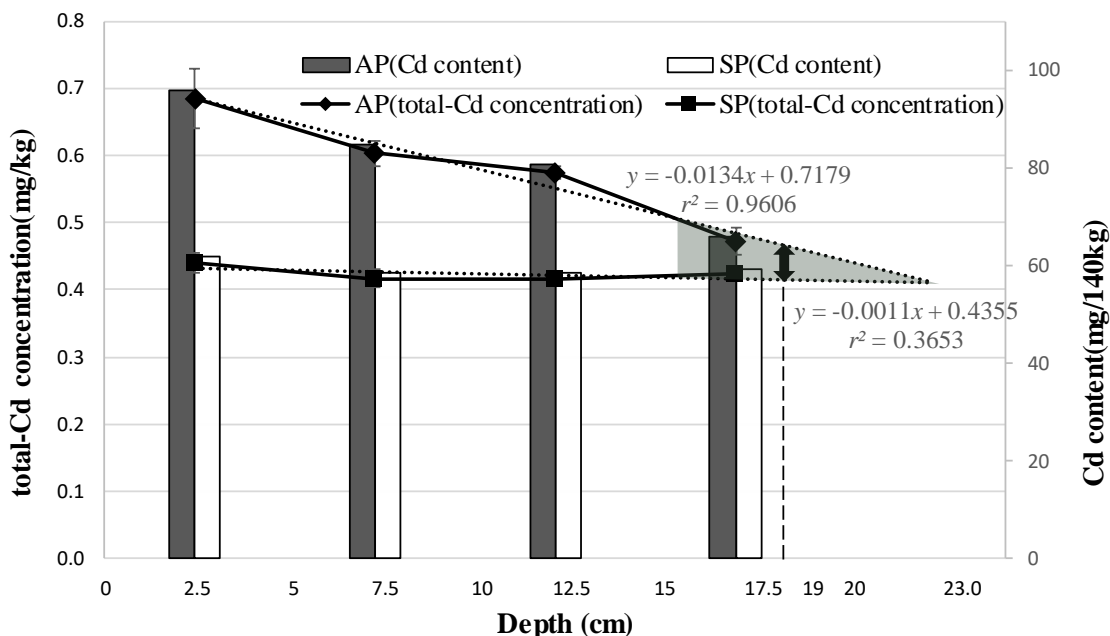


Fig.8 The total-Cd concentration moved vertically of soil after harvest and Cd content in a lower layer

### 5. まとめ

肥料の有効性及び安全の確保に必要な課題に関する調査研究として, 汚泥肥料の連用施用試験を 2009 年より行っており, 汚泥肥料施用区及び汚泥肥料無施用の標準区の 2 試験区に, 13 年目冬作としてホウレンソウを, 14 年目夏作としてニンジンを栽培し, 土壌中のカドミウム濃度の変化及び作物体中のカドミウム濃度を確認した. 13 年目冬作ホウレンソウ現物中のカドミウム濃度は, 汚泥肥料区で 0.081 mg/kg, 標準区で 0.054 mg/kg であり, Codex 委員会が定める基準値(0.2 mg/kg)に対して低い結果であった.

ニンジン現物中のカドミウム濃度は, 汚泥肥料施用区で葉部 0.041 mg/kg, 根部 0.021 mg/kg, 標準区で葉部 0.026 mg/kg, 根部 0.017 mg/kg であった. 可食部である根部のカドミウム濃度は Codex 委員会が定める基準値(0.1 mg/kg)に対して低い結果であった. また, ホウレンソウ(葉部)及びニンジン(葉部・根部)ともに標準区に比べて汚泥肥料施用区が有意に高い結果であった.

14年目夏作ニンジン跡地土壌の全カドミウム濃度は汚泥肥料施用区が標準区に比べて有意に高かった。

1年目から14年目の跡地土壌中の全カドミウム濃度及び0.1 mol/L HCl-Cd濃度の推移を解析したところ、汚泥肥料施用区的全カドミウム濃度は増加傾向を示しており、汚泥肥料に含有するカドミウムが土壌に蓄積していることが示された。一方で、汚泥肥料施用区の0.1 mol/L HCl-Cdについては10年目夏作までは一定に推移する傾向が示されていたが、10年目冬作以降は増加傾向を示した。汚泥肥料に含有するカドミウムは土壌中においては有機物等と結合<sup>17)</sup>することにより不溶化していると考えられているが、跡地土壌中のカドミウム量が増え、有機物と結合で処理する量を超過したことにより、0.1 mol/L HClに溶解する形態のカドミウム量も増加したと考えられた。近年は、0.26 mg/kgの濃度付近において一定で推移している。

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

試験で施肥した汚泥肥料由来のカドミウム投入量である負荷量及び作物を栽培したことによるカドミウムの持ち出し量から、土壌に蓄積されているはずのカドミウムの量を算出したところ、標準区は実測値と理論値がほぼ一致して推移していた。一方、汚泥肥料施用区は、理論値と比較して実測値の方が低い傾向で推移していた。これは、後藤ら<sup>18)</sup>や過去の調査結果<sup>19)</sup>から、土壌中のカドミウムの水平方向への移行が認められたことから耕耘により一部のカドミウムが作土に留まらないことによるものと考えられた。

前述の我々の過去の調査結果からカドミウムの垂直方向への移動はほとんどないとのことで報告されていたが、本年度はさらに細かく5 cmおきに土壌を採取し、カドミウムの垂直方向への移動について追加で検討した。作土層15 cmより下層に存在するカドミウムについて、近似直線により推定し移行濃度を算出した。その結果、15.0 cm～23.0 cmの深さの層に汚泥肥料由来の0.05 mg/kg相当にあたる約10.9 mgのカドミウムが移行している可能性があることがわかった(試験区が4 m<sup>2</sup>であり、土壌の仮比重0.7とした場合の深さ15.0 cm～23.0 cmにおける土壌量約223 kg中のカドミウムとして算出)。この垂直方向へのカドミウムの移動は、耕耘の前に約25 cm長のスコップを用いて行う荒起こし作業の際に土壌がかき混ぜられ生じたものと考えられる。

## 文 献

- 1) 農林水産省告示:肥料の品質の確保等に関する法律に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件,昭和61年2月22日,農林水産省告示第284号,最終改正令和4年2月15日,農林水産省告示第302号(2022)
- 2) 農林水産省 消費・安全局 農産安全管理課 肥料企画班:汚泥肥料の規制のあり方に関する懇談会報告書 平成21年3月,(2009)  
< [https://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k\\_hiryo/odei/attach/pdf/kondankai-12.pdf](https://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_hiryo/odei/attach/pdf/kondankai-12.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) 浅尾直紀,小林涼斗,増井亮太,村山和晃,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(継続)ー2020年冬作・2021年夏作ー,肥料研究報告,15,108~134,(2022)
- 5) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法(2022)  
< [http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikengo/shikengo\\_2022.pdf#page=1](http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikengo/shikengo_2022.pdf#page=1) >
- 6) 埼玉県ホームページ:主要農作物施肥基準 平成25年3月  
< <http://www.pref.saitama.lg.jp/a0903/sehikijun.html> >

- 7) 千葉県 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)  
< <http://www.pref.chiba.lg.jp/ninaite/network/h21-fukyuu/documents/kakakukoutou.pdf> >
- 8) 栃木県 農作物施肥基準—環境と調和のとれた土づくり・施肥設計の手引き 平成 18 年 1 月, **110**, (2006) < <http://www.pref.tochigi.lg.jp/g04/work/nougyou/keiei-gijyutsu/sehikijun.html> >
- 9) 群馬県 作物別施肥基準及び土壌診断基準 おでい肥料と土壌の重金属  
< <http://www.aic.pref.gunma.jp/agricultural/management/technology/soil/01/index.html> >
- 10) 農林水産省 消費・安全局 農産安全管理課 肥料企画班:汚泥肥料の施用に係る指導実態等に関するアンケート結果(抜粋), 第 1 回懇談会における委員からの指摘事項, 11~13, (2008)  
< [https://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k\\_hiryo/odei/attach/pdf/kondankai-19.pdf](https://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_hiryo/odei/attach/pdf/kondankai-19.pdf) >
- 11) 有機性汚泥の緑農地利用委員会:有機性汚泥の緑農地利用, **183**, 博友社, 東京(1991)
- 12) 農林水産省:地力増進基本指針, 平成 20 年 10 月 16 日  
< [http://www.maff.go.jp/j/seisan/kankyo/hozen\\_type/h\\_dozyo/pdf/chi4.pdf](http://www.maff.go.jp/j/seisan/kankyo/hozen_type/h_dozyo/pdf/chi4.pdf) >
- 13) マイルストーンゼネラル株式会社:マイクロ波分解装置取扱説明書, セグメント高圧ローター SK-15ET 標準アプリケーションレポート
- 14) 財団法人日本土壌協会:土壌, 水質及び植物体分析法, 東京(2001)
- 15) 農林省省令:農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係るカドミウムの量の検定の方法を定める省令, 昭和 46 年 6 月 24 日農林省令第 47 号, 最終改正平成 24 年 8 月 6 日環境省令第 22 号(2012)
- 16) 農林水産省ホームページ:コーデックス委員会が策定した国際基準値  
< [https://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k\\_cd/04\\_kijyun/01\\_int.html](https://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_cd/04_kijyun/01_int.html) >
- 17) 独立行政法人 農業環境技術研究所:農作物中のカドミウム低減対策技術集, 平成 23 年 3 月, 49, (2011)
- 18) 後藤茂子, 林浩昭, 山岸順子, 米山忠克, 茅野充男:下水汚泥コンポストの長期連用に伴う重金属の土壌への蓄積と水平方向への移行, 日本土壌肥科学雑誌, **73**(4), 391~396, (2002)
- 19) 阿部進, 鈴木時也, 田中雄大, 阿部文浩, 橋本良美, 廣井利明, 加島信一:カドミウムの土壌蓄積及び作物吸収における汚泥肥料連用の影響(継続)—2014 年冬作・2015 年夏作—, 肥料研究報告, **8**, 77~108, (2016)

**Effect of Continuous Application of Sludge Fertilizer on Cadmium Absorption of the Crop and Accumulation of Cadmium in the Soil (Continued Report)**  
**- Winter 2021 and Summer 2022 -**

KOBAYASHI Ryoto<sup>1</sup>, MASUI Ryota<sup>2</sup>, HIBINO Hiroshi<sup>1</sup>,  
ABE Fumihiko<sup>1</sup> and ASAO Naoki<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Fertilizer and Feed Inspection Department

<sup>2</sup> FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department, (Now) FAMIC, Kobe Regional Center

<sup>3</sup> FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department, (Now) FAMIC, Nagoya Regional Center

We have been researching cadmium(Cd) absorption of the crop and accumulation in the soil used sludge fertilizer since 2009. The soil is composed of the Andosol. We cultivated spinach in winter 2021 and carrot in summer 2022. Those crops were cultivated in the standard plot (SP) and the sludge-fertilizer-application plot (AP). In the SP, we used only chemical reagents for the crops. In the AP, we used 750 kg/10 a (fresh weight) of the sludge fertilizer and chemical reagents for the crops. The amount of nitrogen, phosphorus and potassium applied to each plot was designed based on the fertilization standard shown on the Saitama prefecture's web site. The concentration of total Cd and acid-solubility-Cd in the soil and total Cd in the crop after each of the harvests were measured by the inductivity coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). As a result, the soil in the AP after the harvests has indicated a high concentration of the total-Cd compared with the soil in the SP since summer 2012 significantly. The concentration of total-Cd in the soil (from summer 2009 to summer 2022) showed significant increasing trend in the AP. Also, the accumulation of Cd in the soil was observed from the results of the total-Cd concentration in the former soil, and the amount of 0.1 mol/L HCl-Cd available to plants in the soil.

The concentrations of total-Cd in each crop harvested (from summer 2009 to summer 2022) in the SP and AP were less than that of the CODEX standard. We consider that it is necessary to be conducted further monitoring of the Cd-transition in the soil from now on.

In order to understand the Cd vertical distribution in the soil, the soil sampled at a depth of each every 5 cm (from 0 cm to 20 cm) was measured. As a result, the total-Cd was a statistically significant difference between the soil in the AP and the SP at the every area (0-5 cm, 5-10 cm, 10-15 cm, 15-20 cm). Moreover, the estimation of approximate straight line that was obtained by vertical distribution of the AP and the SP indicated what Cd were existed at a depth of approximately 23.0 cm.

*Key words* sludge fertilizer, continuous application, cadmium

(Research Report of Fertilizer, **16**, 24-48, 2023)

## 4 2022年度 肥料の共通試料を用いた分析について

山西正将<sup>1</sup>, 義本将之<sup>2</sup>, 田村千晃<sup>3</sup>, 天野忠雄<sup>4</sup>,  
岩本直樹<sup>5</sup>, 松尾信吾<sup>6</sup>, 秋元里乃<sup>7</sup>, 白井裕治<sup>8</sup>

**キーワード** 試験所間比較, 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, わが国においても ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)<sup>1)</sup>の要求事項を参考にして分析機関の運営の信頼性を高めることが重視されている. ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)には, 妥当な結果を出す能力があることを実証できるようにするための要求事項が含まれており, 要求事項の一つである 7 プロセスに関する要求事項の 7.7 結果の妥当性の確保において, 標準物質又は品質管理用物質の使用が示されている. 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, 分析結果の妥当性の確保のために品質管理用物質又は肥料認証標準物質<sup>2)</sup>が使用されている.

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

2022年度は化成肥料及び鉍さいけい酸質肥料について実施したので, その結果を報告する.

### 2. 材料及び方法

#### 1) 試料調製

化成肥料は, 粉砕して目開き 500  $\mu\text{m}$  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 200 g 入りの試料 250 個を調製し, 各試料袋に試料番号として 1~250 の番号を付し, ポリエチレン製袋で密

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> 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

<sup>3</sup> 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

<sup>4</sup> 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

<sup>5</sup> 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

<sup>6</sup> 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

<sup>7</sup> 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

<sup>8</sup> 公益財団法人日本肥糧検定協会

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  $\mu\text{m}$  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 180 g 入りの試料 170 個を調製し、各試料袋に試料番号として 1~170 の番号を付し、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 化成肥料の混合操作表

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

表2 鉍さいけい酸質肥料の混合操作表

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

## 2) 均質性確認

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル<sup>4)</sup>に従い、2.1) で調製した試料からランダムに 10 試料ずつ抜き取り均質性確認用試料とした。化成肥料については水溶性りん酸 (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 及び水溶性加里 (W-K<sub>2</sub>O)、鉍さいけい酸質肥料についてはく溶性苦土 (C-MgO) を各均質性確認用試料につき 2 点併行で分析した。

## 3) 配付

試料番号を付した試料、実施要領及び分析結果報告書様式を参加試験室に送付した。2022 年度においては、化成肥料は 132 試験室、鉍さいけい酸質肥料は 76 試験室が参加した。

## 4) 分析成分

化成肥料については、水分、アンモニア性窒素 (A-N)、く溶性りん酸 (C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、水溶性りん酸 (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、水溶性加里 (W-K<sub>2</sub>O)、く溶性苦土 (C-MgO)、水溶性ほう素 (W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、ひ素 (As) の 8 成分を分析成分とした。また、鉍さいけい酸質肥料については、可溶性けい酸 (S-SiO<sub>2</sub>)、アルカリ分 (AL)、く溶性苦土 (C-MgO)、チタン (Ti)、クロム (Cr) の 5 成分を分析成分とした。

## 5) 分析方法

参加試験室に対して肥料等試験法 (2021)<sup>5)</sup> を例示した。分析成分毎の肥料等試験法の項目番号及び分析法の概要は表 3 のとおりである。また、水溶性ほう素をアブメチン H 法により分析した場合は試料液の着色の補



正の実施の有無について報告を求めた。なお、その他の分析方法を採用した試験室には、その方法の概要の報告を求めた。

表3 肥料等試験法の項目番号等

分析成分	項目番号等 <sup>1)</sup>
(化成肥料)	
水分	3.1.a 乾燥器による乾燥減量法 4.1.2.a 蒸留法(試料液の調製方法(4.1.1))
アンモニア性窒素(A-N)	4.1.2.a 蒸留法(試料液の調製方法(4.1.3)) 4.1.b.a ホルムアルデヒド法
く溶性りん酸(C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	4.2.3.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法 4.2.3.d ICP 発光分光分析法
水溶性りん酸(W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	4.2.4.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法 4.2.4.d ICP 発光分光分析法
水溶性加里(W-K <sub>2</sub> O)	4.3.1.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法 4.3.1.c ICP 発光分光分析法
く溶性苦土(C-MgO)	4.6.3.a フレーム原子吸光法 4.6.3.b ICP 発光分光分析法
水溶性ほう素(W-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4.8.2.a アゾメチンH法 4.8.2.b ICP 発光分光分析法
ひ素(As)	5.2.a 水素化物発生原子吸光法 5.2.b ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法 5.2.c ICP 質量分析法
(鉱さいけい酸質肥料)	
可溶性けい酸(S-SiO <sub>2</sub> )	4.4.1.a ふっ化カリウム法 4.4.1.d 過塩素酸法
アルカリ分(AL)	4.5.5.a エチレンジアミン四酢酸塩法 4.5.5.b 可溶性石灰及び可溶性苦土による算出
く溶性苦土(C-MgO)	4.6.3.a フレーム原子吸光法 4.6.3.b ICP 発光分光分析法
チタン(Ti)	5.11.a ICP 発光分光分析法(1) 5.11.b ICP 発光分光分析法(2)
クロム(Cr)	5.5.b フレーム原子吸光法(熔融物、鉱さい等を主体とする肥料)

a) 肥料等試験法の項目番号等

## 6) 報告された分析結果の評価

(1) ロバスト法による $\sigma$ スコアの求め方

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

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

正規四分位数範囲(NIQR)を(b)式により算出した。正規分布の場合、NIQRと標準偏差は一致する。

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

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

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

## (2) $z$ スコアによる評価

データの解析手法として、ISO/IEC 17043 (JIS Q 17043)<sup>3)</sup>を用い、各試験室の分析結果の  $z$  スコアより次のように評価を行った。

$ z  \leq 2$	… 満足
$2 <  z  < 3$	… 疑わしい
$ z  \geq 3$	… 不満足

## 7) 分析結果全体を評価する統計量

各成分の報告された分析結果全体を評価するため、次の統計量を求めた。

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

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

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

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

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

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

### 3. 結果及び考察

#### 1) 試料の均質性確認

2. 2)において 10 試料を 2 点併行で分析した分析値の総平均値( $\bar{x}$ )及びその結果についての一元配置分散分析から得られた統計量を用いて算出した併行標準偏差( $s_r$ ), 試料間標準偏差( $s_{bb}$ ), 併行精度を含む試料間標準偏差( $s_{b+r}$ )を表 4 に示した. 更に, 肥料等試験法附属書 A に示されている室間再現精度の目安( $CRSD_R$ )及びそれらから算出(式 1)した推定室間再現標準偏差( $\hat{\sigma}_R$ )を表 4 に示した.

均質性の判定は, IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル<sup>4)</sup>の手順を参考に実施した. まず, 分析値の等分散性を確認するため, 分析値について Cochran の検定を実施した. その結果, すべての成分において外れ値は認められなかったため, これらの分析値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, 共同試験用試料は十分に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,  $\hat{\sigma}_R$  と比較していずれの成分も十分に小さい値であった.

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

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

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

$\hat{\sigma}_R$  : 推定室間再現標準偏差

$CRSD_R$  : 肥料等試験法<sup>5)</sup>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

$\sigma_p$  : 妥当性確認を行う目的に適合した標準偏差

$s_{bb}$  : 試料間標準偏差

$s_{b+r}$  : 併行精度を含む試料間標準偏差

表 4 均質性確認の結果

肥料の種類	分析成分	試料数	$\bar{x}$ <sup>a)</sup> (%) <sup>b)</sup>	$CRSD_R$ <sup>c)</sup> (%)	$\hat{\sigma}_R$ <sup>d)</sup> (%) <sup>b)</sup>	$s_{bb}$ <sup>e)</sup> (%) <sup>b)</sup>	$0.3\hat{\sigma}_R$ <sup>f)</sup> (%) <sup>b)</sup>	$s_r$ <sup>g)</sup> (%) <sup>b)</sup>	$s_{b+r}$ <sup>h)</sup> (%) <sup>b)</sup>
化成肥料	W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10	6.52	4	0.26	0.02	0.08	0.04	0.05
	W-K <sub>2</sub> O	10	12.68	3	0.38	0 <sup>i)</sup>	0.11	0.06	0.06
鉍さいけい酸質肥料	C-MgO	10	7.14	4	0.29	0.03	0.09	0.01	0.03

a) 分析値の総平均(試料数×2点併行分析)

b) 質量分率

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

d) 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

e) 試料間標準偏差

f) 均質性の判定( $s_{bb}$ の評価)のためのパラメータ

g) 併行標準偏差

h) 併行精度を含む試料間標準偏差

i) グループ間分散 < グループ内分散のため,  $s_{bb}^2=0$

## 2) 分析結果の解析

2. 7) (1) 及び(2)を表 5 に示した. なお, 水分については報告された全ての分析結果, 揮発物補正を実施した分析結果, 揮発物補正を実施していない分析結果(以下, 乾燥減量)それぞれについての結果も示した.

各分析成分の分析結果で「満足 ( $|z| \leq 2$ )」との評価を受けた試験室の割合は, 鉍さいけい酸質肥料中のチタンが 100 %と最も高く, 化成肥料中の水分が 60 %と最も低い割合を示した. また, 「不満足 ( $|z| \geq 3$ )」と評価を受けた試験室の割合は, 化成肥料の水分が 25 %と最も高い結果であった. 昨年度は, 「満足」と評価された試験室の割合が 81 %~92 %, 「不満足」と評価された試験室の割合が 3 %~17 %であった.

2. 7) (3)~(9)で求めた統計量を表 6 に示した. 多くの分析成分で平均値は Median とほぼ一致した. 一方で, 全体の標準偏差  $s$  は, 水分として報告されたすべての分析結果及びチタン以外において  $NIQR$  と比較して大きな値を示したが, 外れ値の影響によるものと考えられた.  $RSD_{rob}$  と各分析成分の濃度レベルにおける  $2*CRSD_R$  との関係を図 1 に示した. チタンについてのみ  $2*CRSD_R$  を超えたが, 試験室数が 14 と少ないことが原因として考えられた. その他の分析成分はいずれも,  $RSD_{rob}$  は  $2*CRSD_R$  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分析方法別の Median,  $NIQR$ ,  $RSD_{rob}$  及び  $CRSD_R$  等を表 7 に示した.

表5 分析成分毎のzスコアの割合

肥料の種類及び 分析成分	参加試 験 室数	$ z  \leq 2^a)$		$2 <  z  < 3^b)$		$ z  \geq 3^c)$	
		試験室数	割合 (%)	試験室数	割合 (%)	試験室数	割合 (%)
化成肥料							
水分 <sup>d)</sup>	116	70	60	17	15	29	25
水分 <sup>e)</sup>	81	68	84	9	11	4	5
乾燥減量 <sup>f)</sup>	35	32	91	2	6	1	3
アンモニア性窒素	116	104	90	6	5	6	5
く溶性りん酸	116	96	83	5	4	15	13
水溶性りん酸	123	101	82	8	7	14	11
水溶性加里	122	92	75	12	10	18	15
く溶性苦土	117	103	88	7	6	7	6
水溶性ほう素	95	79	83	9	9	7	7
ひ素	35	29	83	0	0	6	17
鉍さいけい酸質肥料							
可溶性けい酸	58	48	83	2	3	8	14
アルカリ分	70	58	83	4	6	8	11
可溶性石灰	62	55	89	2	3	5	8
可溶性苦土	62	47	76	4	6	11	18
く溶性苦土	73	59	81	3	4	11	15
チタン	14	14	100	0	0	0	0
クロム	24	19	79	3	13	2	8

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) 水分として報告された全ての分析結果

e) 水分として報告された分析結果のうち、「揮発物補正あり」として報告された分析結果

f) 水分として報告された分析結果のうち、「揮発物補正なし」として報告された分析結果

表6 分析結果の統計量

分析成分	試験 室数	Mean <sup>a)</sup>	Median <sup>b)</sup>	$U_{95\%}$ <sup>c)</sup>	$s$ <sup>d)</sup>	NIQR <sup>e)</sup>	RSD <sub>rob</sub> <sup>f)</sup>	2*CRSD <sub>R</sub> <sup>g)</sup>
		(% <sup>h)</sup> ,mg/kg <sup>i)</sup>	(% <sup>h)</sup> ,mg/kg <sup>i)</sup>	(% <sup>h)</sup> ,mg/kg <sup>i)</sup>	(% <sup>h)</sup> ,mg/kg <sup>i)</sup>	(% <sup>h)</sup> ,mg/kg <sup>i)</sup>	(%)	(%)
(化成肥料)								
水分 <sup>j)</sup>	116	1.22	1.07	0.11	0.55	0.58	53.8	- <sup>m)</sup>
水分 <sup>k)</sup>	81	0.953	0.880	0.053	0.367	0.237	27.0	- <sup>m)</sup>
乾燥減量 <sup>l)</sup>	35	1.83	1.84	0.11	0.39	0.34	18.3	- <sup>m)</sup>
A-N	116	14.34	14.37	0.04	0.29	0.23	1.6	6
C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	116	9.38	9.49	0.02	0.88	0.11	1.1	8
W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	123	6.30	6.38	0.03	0.67	0.16	2.5	8
W-K <sub>2</sub> O	122	12.59	12.68	0.04	0.75	0.20	1.6	6
C-MgO	117	2.88	2.90	0.02	0.25	0.08	2.8	8
W-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95	0.362	0.369	0.002	0.042	0.012	3.2	12
As	35	7.15	7.05	0.18	1.40	0.54	7.7	32
-----								
(鉱さいけい酸質肥料)								
S-SiO <sub>2</sub>	58	34.88	35.00	0.12	1.82	0.46	1.3	5
AL	70	50.07	50.27	0.23	2.96	0.95	1.9	5
S-CaO	62	40.67	40.82	0.28	2.78	1.10	2.7	5
S-MgO	62	6.76	6.80	0.03	0.53	0.12	1.8	8
C-MgO	73	6.52	6.74	0.05	0.77	0.20	3.0	8
Ti	14	0.309	0.308	0.027	0.039	0.051	16.5	12
Cr	24	55.24	56.11	2.64	10.8	6.47	11.5	22

a) 全体の平均値(報告桁数)

b) 全体の中央値(報告桁数)

c) 全体の中央値の不確かさ

d) 全体の標準偏差

e) 正規四分位数範囲

f) ロバスト相対標準偏差(NIQR/Medianを%表示したもの)

g) 肥料等試験法附属書Aで示される室間再現相対標準偏差の許容範囲

h) 質量分率(As,Cr以外)

i) As,Cr

j) 水分として報告された全ての分析結果

k) 「揮発物補正あり」として報告された分析結果

l) 「揮発物補正なし」として報告された分析結果

m) CRSD<sub>R</sub>を適用不可

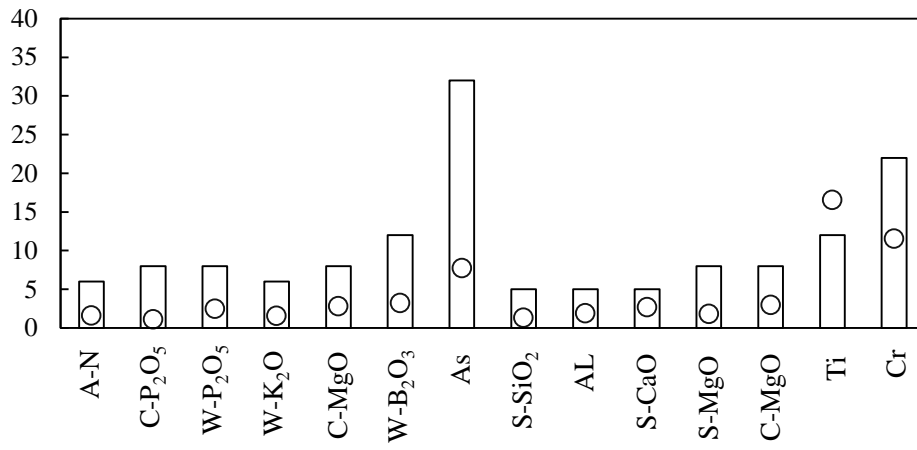
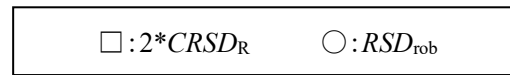
図1 各分析結果の $2*CRSD_R$ と $RSD_{rob}$ の関係

表7 分析方法別の共同試験結果の統計量

分析成分	分析方法	報告試験室数	Median <sup>a)</sup> (% <sup>e</sup> .mg/kg <sup>f</sup> )	NIQR <sup>b)</sup> (% <sup>e</sup> .mg/kg <sup>f</sup> )	RSD <sub>rob</sub> <sup>c)</sup> (%)	2*CRSD <sub>R</sub> <sup>d)</sup> (%)
(化成肥料)						
水分	乾燥器による乾燥減量法	81	0.880	0.237	27.0	- <sup>g)</sup>
	乾燥器による乾燥減量法(揮発物補正なし)	34	1.83	0.34	18.4	- <sup>g)</sup>
A-N	蒸留法(試料液の調製方法(4.1.1))	91	14.37	0.23	1.6	6
	蒸留法(試料液の調製方法(4.1.3))	14	14.43	0.26	1.8	6
C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法	112	9.49	0.11	1.1	8
W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法	119	6.38	0.16	2.4	8
W-K <sub>2</sub> O	フレイム原子吸光法	90	12.67	0.22	1.7	6
	フレイム光度法	25	12.71	0.11	0.9	6
C-MgO	フレイム原子吸光法	107	2.90	0.08	2.7	8
	ICP 発光分光分析法	8	2.93	0.21	7.0	8
W-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	アゾメチンH法(補正あり)	16	0.368	0.015	4.0	12
	アゾメチンH法(補正なし)	65	0.368	0.010	2.6	12
	ICP 発光分光分析法	14	0.374	0.022	6.0	12
As	水素化物発生原子吸光法	15	7.18	0.29	4.0	32
	ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法	12	6.71	0.80	11.9	32
(鉱さいいけい酸質肥料)						
S-SiO <sub>2</sub>	ふっ化カリウム法	38	35.01	0.33	0.9	5
	過塩素酸法	19	34.97	0.86	2.5	5
AL	エチレンジアミン四酢酸塩法	9	50.43	0.09	0.2	5
	可溶性石灰及び可溶性苦土による算出	57	50.11	0.09	0.2	5
S-CaO	フレイム原子吸光法	57	40.64	1.00	2.5	5
S-MgO	フレイム原子吸光法	57	6.80	0.12	1.7	8
C-MgO	フレイム原子吸光法	65	6.75	0.16	2.4	8
Cr	フレイム原子吸光法(熔融物、鉱さい等を主体とする肥料)	21	56.28	5.46	9.7	22

a) 全体の中央値

b) 正規四分位数範囲

c) ロバスト相対標準偏差

d) 肥料等試験法附属書Aで示される室間再現相対標準偏差の許容範囲

e) 質量分率(As,Cr以外)

f) As,Cr

g) CRSD<sub>R</sub>を適用不可

### 3) 分析結果の傾向

同一の試験室において報告された分析結果のうち、同一試料において同様の抽出方法で異なる成分(化成肥料中の C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と C-MgO 等)の z スコアの関係を図 2 に、異なる抽出方法で同一の測定方法の成分(化成肥料中の C-MgO と鉱さいいけい酸質肥料中の S-MgO 等)の z スコアの関係を図 3 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。図で示した、いずれの成分においても系統的な偏りは認められず、測定において単発的に偏りが生じている試験室があった。なお、極端に外れたデータを表示すると、大多数のプロットの傾向を視認できなくなるため、表示範囲を z スコア 20 以内としたが、それを超えるデータにおいても系統的な偏りは認められなかった。



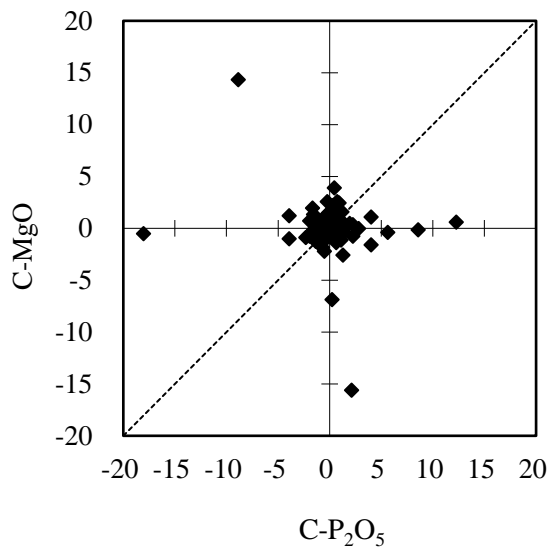


図2-1 化成肥料中のC-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—C-MgOのzスコアの関係

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

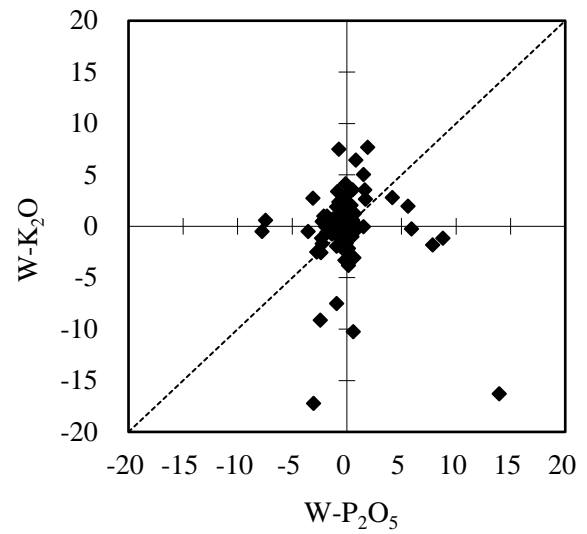


図2-2 化成肥料中のW-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—W-K<sub>2</sub>Oのzスコアの関係

◆ 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)

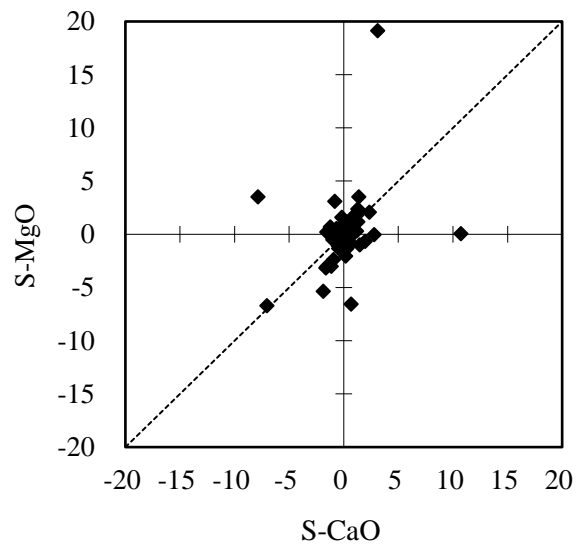


図2-3 鉍さいけい酸質肥料のS-CaO—S-MgOのzスコアの関係

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

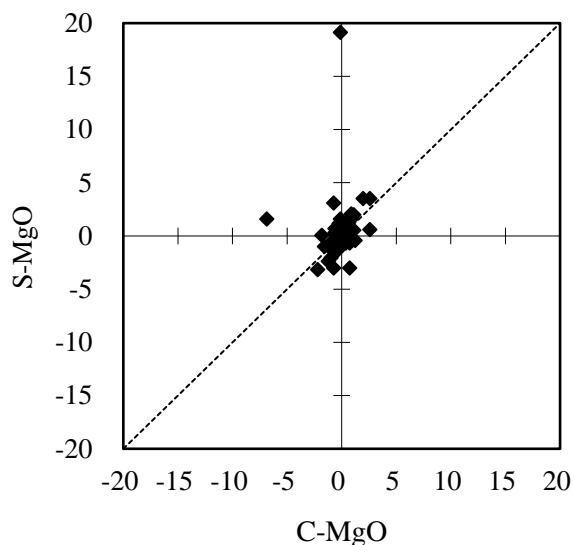


図3-1 化成肥料中のC-MgO  
— 鉍さいけい酸質肥料中の  
S-MgOのzスコアの関係

◆ 同一試験室におけるzスコアのプロット

----- 線形 (zスコアが同じ値を示す直線)

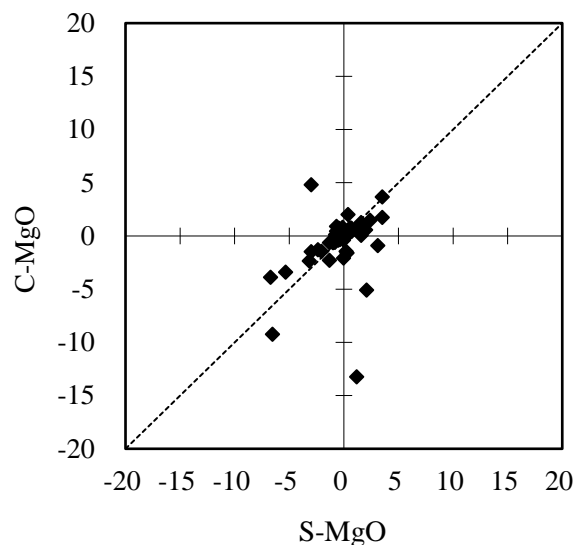


図3-2 鉍さいけい酸質肥料中のS-MgO—  
C-MgOのzスコアの関係

◆ 同一試験室におけるzスコアのプロット

----- 線形 (zスコアが同じ値を示す直線)

#### 4) 分析成分別の分析結果の評価

##### (1) 化成肥料中の水分

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。

116 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。揮発物補正を実施した分析結果及び揮発物補正を実施していない分析結果について、分析結果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 % で有意差が認められた。分析結果の Median は 1.07 % (質量分率)、NIQR は 0.58 % (質量分率)、平均値は 1.22 % (質量分率) であった。z スコアによる評価は 70 試験室が「満足」であり、29 試験室が「不満足」な結果であった。なお、揮発物補正を実施した分析結果のみの場合での Median は 0.880 % (質量分率)、NIQR は 0.237 % (質量分率)、平均値は 0.953 % (質量分率) であった。

肥料等試験法等において、揮発物補正の手順についての詳細な説明がされていない。乾燥後の秤量瓶中の試料を全て使用し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、乾燥減量から差し引くことにより水分が算出できる。

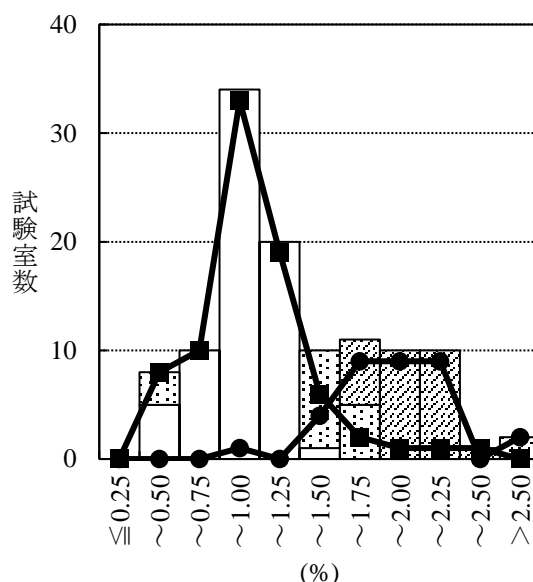


図4-1 化成肥料中の水分

■ 不満足      □ 疑わしい  
□ 満足      ■ 揮発物補正あり  
● 揮発物補正なし

燃焼法等により乾燥後試料から一部の試料をとり T-N を測定し揮発物の補正をする場合の計算式を示す(式 4).

$$\text{水分(質量分率\%)} = D - (N1 - N2 \times (100 - D) / 100) \times 1.216 \dots (式 4)$$

D: 乾燥操作揮発物換算する前の水分量(質量分率%)

N1: 乾燥前試料の窒素全量(質量分率%)

N2: 乾燥後試料の窒素全量(質量分率%)

窒素(N)をアンモニア(NH<sub>3</sub>)に換算するための係数:1.216

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

## (2) 化成肥料中のアンモニア性窒素(A-N)

116 試験室が参加し 105 試験室が蒸留法、5 試験室がホルムアルデヒド法を用いた。報告された分析結果の Median は 14.37 % (質量分率)，NIQR は 0.23 % (質量分率)，平均値は 14.34 % (質量分率)であった。蒸留法のうち、91 試験室が試料を直接蒸留フラスコへ採取する方法、14 試験室が塩酸(1+23)で抽出した溶液を蒸留する方法であり、これらの分析結果について、分析結果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。*z* スコアによる評価は 104 試験室が「満足」であり、6 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の 6 試験室のうち、5 試験室が蒸留法であった。

蒸留法は、アルカリ剤に水酸化ナトリウムを使用すると、尿素や有機物を含む試料はこれらが分解して高値となる場合があるので、アルカリ剤の選択に注意する必要がある。また、ホルムアルデヒド法においては、りん酸による誤差を生じることから塩化アルミニウム溶液等の添加によるりん酸除去操作、ベントナイトを含む試料は pH の調整及び定量に影響することがあるので塩化アルミニウム溶液添加前にろ過を行うこと、またホルムアルデヒド溶液を添加する前の pH 調整操作等の個々の分析操作を正確に行うことに注意が必要である。

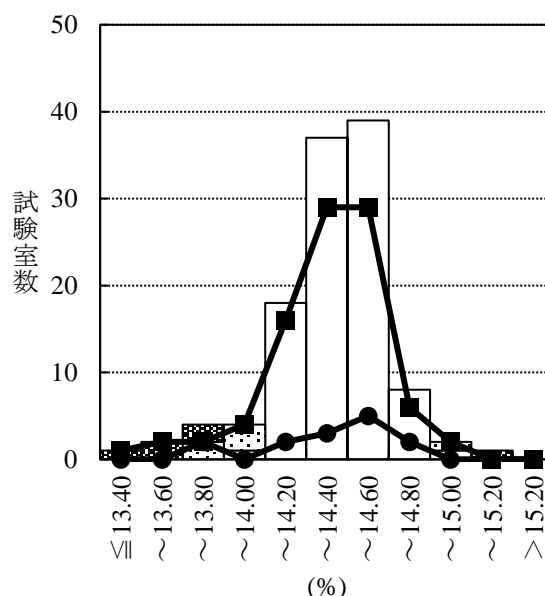


図4-2 化成肥料中のアンモニア性窒素

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

(3) 化成肥料中のく溶性りん酸 (C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

116 試験室が参加し、112 試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法、4 試験室が ICP-OES 法を用いた。報告された分析結果の Median は 9.49 % (質量分率)、NIQR は 0.11 % (質量分率)、平均値は 9.38 % (質量分率) であった。96 試験室は「満足」であり、15 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、13 試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法、2 試験室が ICP-OES 法であった。

く溶性りん酸の測定時には、試料液を硝酸で十分に煮沸すること、試料液中及び標準液中のくえん酸量を同一とし、発色後は 30～120 分の間に測定を終了させることに注意が必要である。

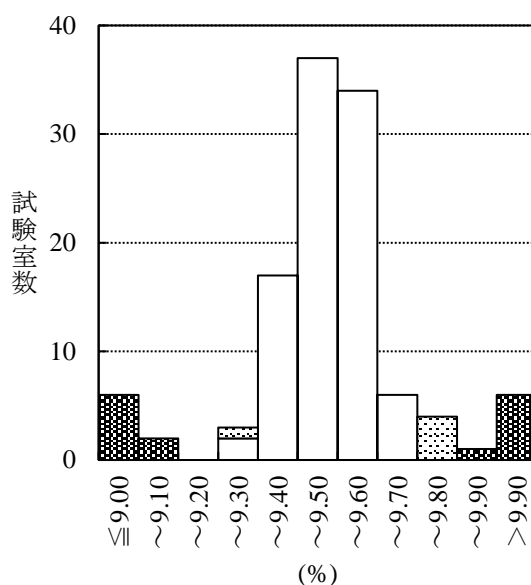


図4-3 化成肥料中のく溶性りん酸

■ 不満足    ▨ 疑わしい    □ 満足

(4) 化成肥料中の水溶性りん酸 (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

123 試験室が参加し、119 試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法、4 試験室が ICP-OES 法を用いた。報告された分析結果の Median は 6.38 % (質量分率)、NIQR は 0.16 % (質量分率)、平均値は 6.30 % (質量分率) であった。101 試験室は「満足」であり、14 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、12 試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法、2 試験室が ICP-OES 法であった。

水溶性りん酸の測定時には、試料液を硝酸で十分に煮沸すること、試料液中及び標準液中のくえん酸量を同一とし、発色後は 30～120 分の間に測定を終了させることに注意が必要である。

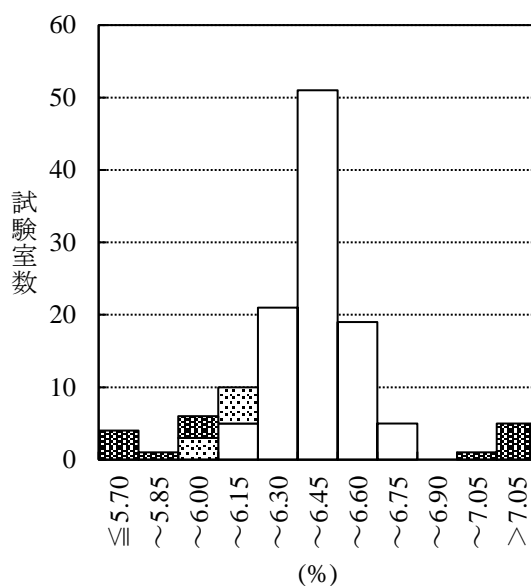


図4-4 化成肥料中の水溶性りん酸

■ 不満足    ▨ 疑わしい    □ 満足

(5) 化成肥料中の水溶性加里 (W-K<sub>2</sub>O)

122 試験室が参加し、98 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、5 試験室が ICP-OES 法を用いた。フレイム原子吸光法の分析結果とフレイム光度法の分析結果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。報告された分析結果の Median は 12.68 % (質量分率)、NIQR は 0.20 % (質量分率)、平均値は 12.59 % (質量分率) であった。92 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」の評価のうち、12 試験室がフレイム原子吸光法、3 試験室がフレイム光度法、3 試験室が ICP-OES 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する必要がある。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望ましい。

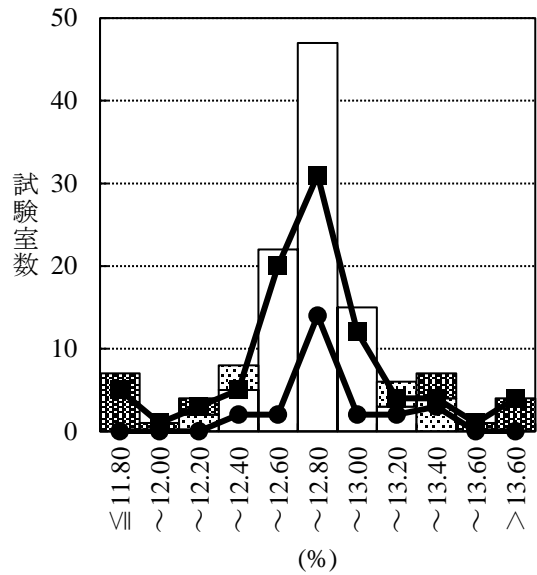


図4-5 化成肥料中の水溶性加里

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

(6) 化成肥料中のく溶性苦土 (C-MgO)

117 試験室が参加し、107 試験室がフレイム原子吸光法、8 試験室が ICP-OES 法を用いた。報告された分析結果の Median は 2.90 % (質量分率)、NIQR は 0.08 % (質量分率)、平均値は 2.88 % (質量分率) であった。103 試験室が「満足」であり、7 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」のうち、4 試験室がフレイム原子吸光法、2 試験室が ICP-OES 法であった。

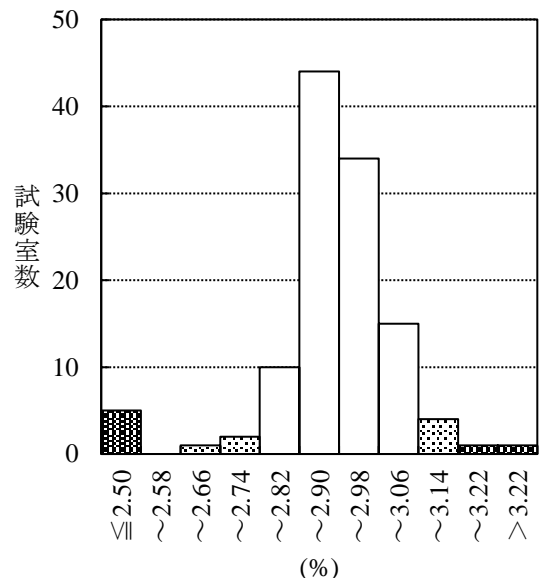


図6 化成肥料中のく溶性苦土

■ 不満足 □ 疑わしい □ 満足

(7) 化成肥料中の水溶性ほう素 (W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

95 試験室が参加し, 81 試験室がアゾメチン H 法, 14 試験室が ICP-OES 法を用いた. 報告された分析結果の Median は 0.369% (質量分率), NIQR は 0.012% (質量分率), 平均値は 0.362% (質量分率) であった. 79 試験室が「満足」であり, 7 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の評価のうち, 5 試験室がアゾメチン H 法, 2 試験室が ICP-OES 法であった.

また, アゾメチン H 法で試験した試験室のうち 16 試験室は吸光度補正の手順を実施し, 65 試験室は吸光度補正の手順を実施しなかったが, 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無機肥料であるため, 補正の有無の影響は現れなかったと考えられた.

水溶性ほう素の抽出操作における煮沸では, 固結が生じないように一定時間毎に振り混ぜ操作をすることが望まれる. また, アゾメチン H 法で測定する際には, 添加するアゾメチン H 溶液はそれ自体が着色しており, 添加量のばらつきが分析値のばらつきに繋がりがやすいため, 一定の添加量となるように留意する必要がある.

## (8) 化成肥料中のひ素 (As)

35 試験室が参加し, 15 試験室が水素化物発生原子吸光法, 12 試験室がジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法, 2 試験室が ICP-MS 法を用いた. 報告された分析結果の Median は 7.05 mg/kg, NIQR は 0.54 mg/kg, 平均値は 7.15 mg/kg であった. 29 試験室が「満足」であり, 6 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の評価のうち, 2 試験室が水素化物発生原子吸光法, 1 試験室がジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法, 2 試験室が ICP-MS 法であった. 水素化物発生原子吸光法の分析結果及びジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法の分析結果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.

硫酸-硝酸-過塩素酸を用いて酸分解する場合は, 加熱温度が 300 °C 以上であることを温度計等を用いて確認し, 300 °C 以上での加熱を 2~3 時間行う必要がある. また, その後の希塩酸で煮沸溶解させる操作は 10 分程度行う必要がある.

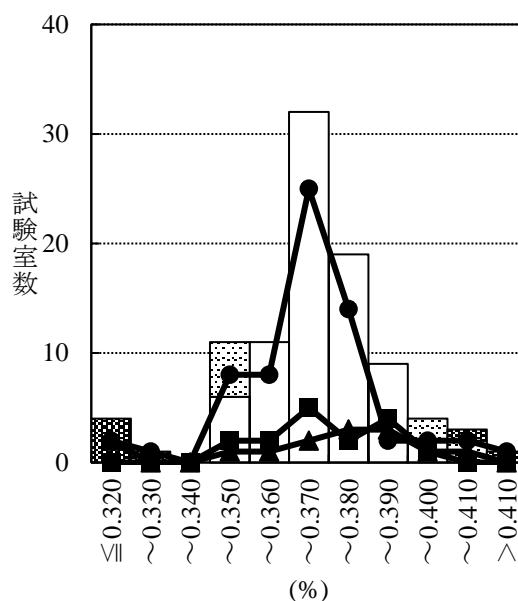


図7 化成肥料中の水溶性ほう素

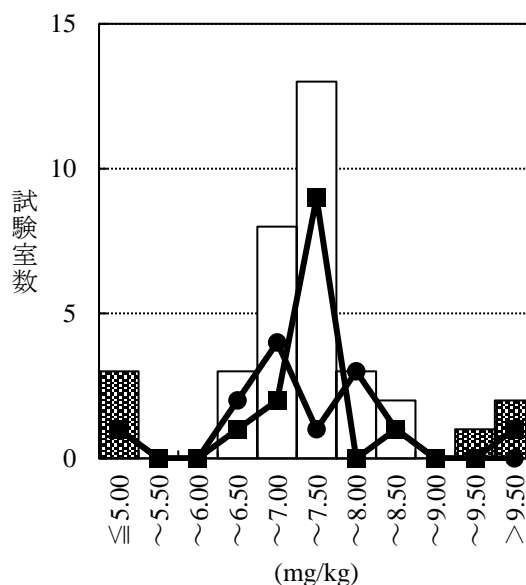
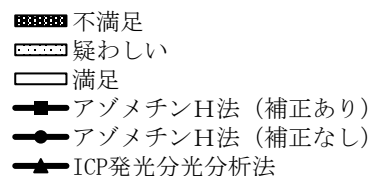
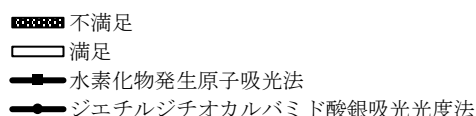


図4-8 化成肥料中のひ素



(9) 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸(S-SiO<sub>2</sub>)

58 試験室が参加し、38 試験室がふっ化カリウム法、19 試験室が過塩素酸法を用いた。報告された分析結果の Median は 35.00 % (質量分率)、NIQR は 0.46 % (質量分率)、平均値は 34.88 % (質量分率) であった。48 試験室が「満足」であり、8 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、3 試験室がふっ化カリウム法、5 試験室が過塩素酸法であった。ふっ化カリウム法の分析結果及び過塩素酸法の分析結果について、分析結果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。

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良い。

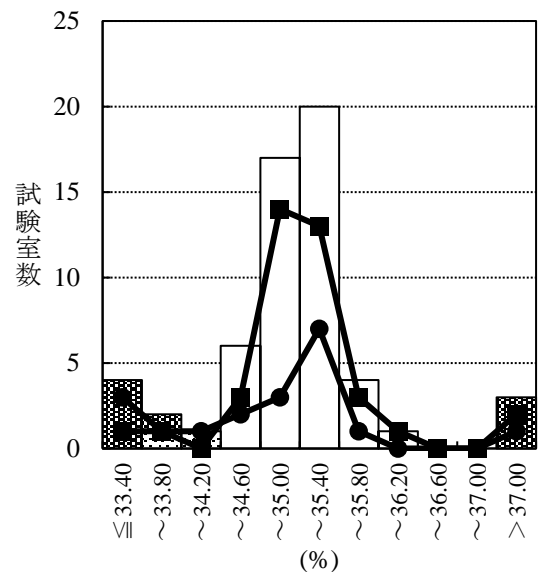


図4-9 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸

不満足  
疑わしい  
満足  
ふっ化カリウム法  
過塩素酸法

## (10) 鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ分(AL)

70 試験室が参加し、9 試験室が EDTA 法、57 試験室がフレイム原子吸光法を用いた。報告された分析結果の Median は 50.27 % (質量分率)、NIQR は 0.95 % (質量分率)、平均値は 50.07 % (質量分率) であった。58 試験室が「満足」であり、8 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価だった 8 試験室は全てフレイム原子吸光法であった。EDTA 法の分析結果及びフレイム原子吸光法の分析結果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。

アルカリ分の分析結果の報告に際して、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結果について報告を受けた。可溶性石灰及び可溶性苦土は 62 試験室から報告があり、57 試験室がフレイム原子吸光法、4 試験室が ICP-OES 法、1 試験室が EDTA 法を用いた。

可溶性石灰について報告された分析結果の Median は 40.82 % (質量分率)、NIQR は 1.10 % (質量分率)、平均値は 40.67 % (質量分率) であった。55 試験室が「満足」であり、5 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価だった 5 試験室は全てフレイム原子吸光法であった。

可溶性苦土について報告された分析結果の Median は 6.80 % (質量分率)、NIQR は 0.12 % (質量分率)、平均値は 6.76 % (質量分率) であった。47 試験室は「満足」であり、11 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、9 試験室がフレイム原子吸光法、

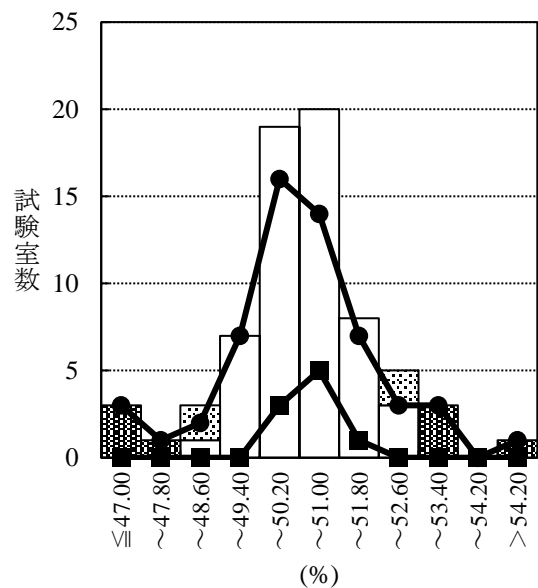


図4-10 鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ分

不満足  
疑わしい  
満足  
エチレンジアミン四酢酸塩法  
フレイム原子吸光法

1 試験室が ICP-OES 法であった。

今回、アルカリ分を可溶性石灰と可溶性苦土から算出した試験室で不満足となった試験室について、アルカリ分を可溶性石灰と可溶性苦土の分析結果を用いて算出する方法は、同一の抽出溶液を用いることから抽出操作に不備があった場合は各々の z スコアの正負の傾向が一致する可能性が高い。z スコアの正負の傾向が一致せず、可溶性石灰または可溶性苦土のいずれか一方が不満足であった場合は、各々の成分における標準液の調製及び原子吸光光度計での測定操作に不備がある可能性が高い。

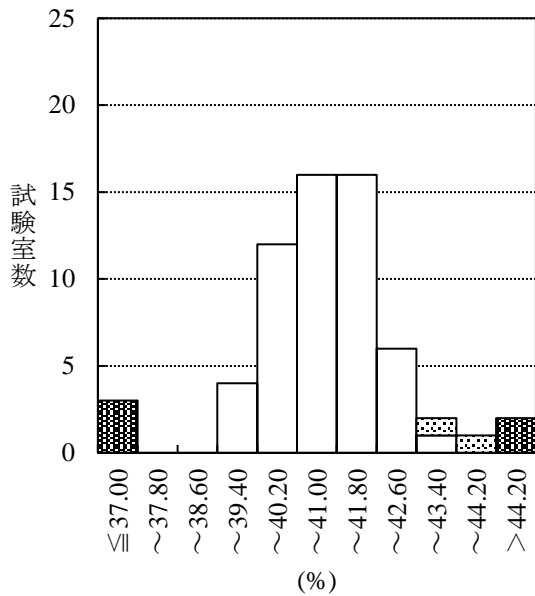


図4-11 鉢さいけい酸質肥料中の可溶性石灰

■ 不満足 □ 疑わしい □ 満足

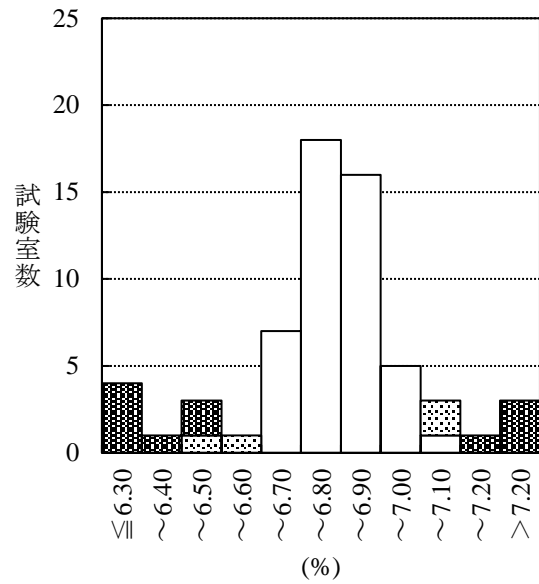


図4-12 鉢さいけい酸質肥料中の可溶性苦土

■ 不満足 □ 疑わしい □ 満足



## (11) 鉍さいけい酸質肥料中のく溶性苦土(C-MgO)

73 試験室が参加し、65 試験室がフレイム原子吸光法、6 試験室が ICP-OES 法を用いた。報告された分析結果の Median は 6.74 % (質量分率)、NIQR は 0.20 % (質量分率)、平均値は 6.52 % (質量分率)であった。59 試験室が「満足」であり、11 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、9 試験室がフレイム原子吸光法、1 試験室が ICP-OES 法であった。

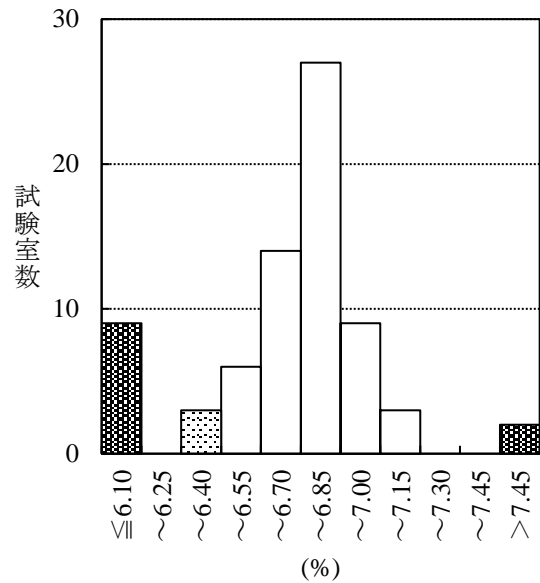


図4-13 鉍さいけい酸質肥料中のく溶性苦土

■ 不満足 □ 疑わしい □ 満足

## (12) 鉍さいけい酸質肥料中のチタン(Ti)

14 試験室が参加し、4 試験室が ICP-OES 法 (肥料等試験法 5.11.a)、7 試験室が ICP-OES 法 (肥料等試験法 5.11.b) を用いた。報告された分析結果の Median は 0.308 %、NIQR は 0.051 %、平均値は 0.309 %であった。報告のあった 14 試験室全てが「満足」であった。

硫酸-硝酸-過塩素酸 (肥料等試験法 5.11.a) を用いた酸分解で突沸する場合は硫酸水素アンモニウムを用いた分解 (肥料等試験法 5.11.b) を行うことで分析結果のばらつきを低減することができる。

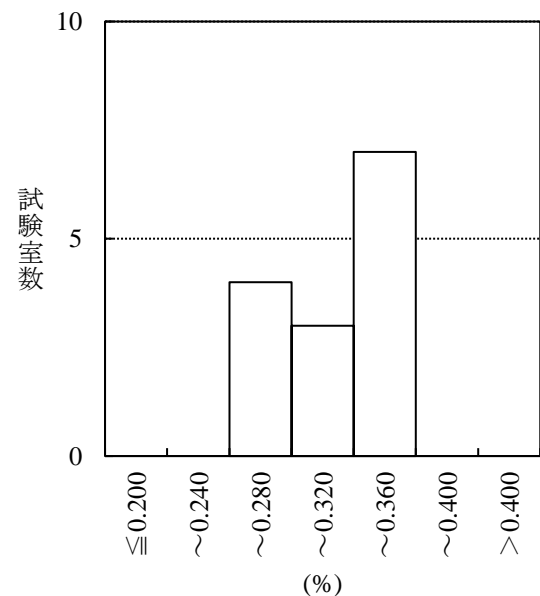


図4-14 鉍さいけい酸質肥料中のチタン

□ 満足

## (13) 鉍さいけい酸質肥料中のクロム(Cr)

24 試験室が参加し，21 試験室がフレイム原子吸光法を用いた。報告された分析結果の Median は 56.11 mg/kg, NIQR は 6.47 mg/kg, 平均値は 55.24 mg/kg であった。19 試験室が「満足」であり，2 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち，1 試験室がフレイム原子吸光法であった。

鉍さいけい酸質肥料を硫酸－硝酸－過塩素酸を用いて酸分解する場合は，突沸を防止するために硫酸アンモニウムを突沸防止剤として用いる必要がある。

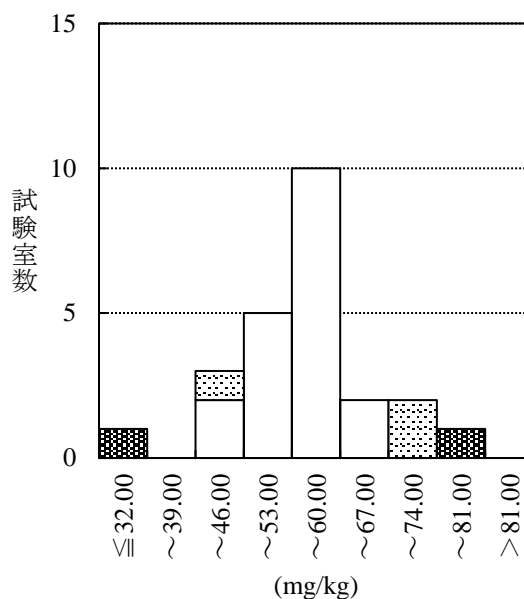


図4-15 鉍さいけい酸質肥料中のクロム

■ 不満足 □ 疑わしい □ 満足

## 5) 分析法の比較

8 試験室以上が採用した分析法ごとの Median, Median の信頼区間等について表 8 に示す。いずれの成分においても，分析法間による Median 及びその 95% 信頼区間に大きな差はなかった。

表8 各分析方法の統計解析結果(|z|≧3(不満足)を除く)

肥料の種類及び 分析成分	分析方法	参加試 験室数	分析方法 採用試験 室数内訳	z ≧3を 除く試験 室数	Mean	Median	Medianの		NIQR	RSD <sup>b)</sup> (%)
							95%信頼区間	(%, mg/kg) <sup>c)</sup>		
化成肥料										
水分 <sup>d)</sup>	乾燥器による乾燥減量法(揮発物補正あり)	81	81	77	0.897	0.876	0.824	~ 0.928	0.23	25.9
乾燥減量 <sup>d)</sup>	乾燥器による乾燥減量法(揮発物補正なし)	34	34	33	1.82	1.84	1.72	~ 1.96	0.33	18.1
アンモニウム性窒素	蒸留法(試料を直接蒸留フラスコへ採取する 方法)	116	91	87	14.36	14.37	14.32	~ 14.42	0.21	1.5
	蒸留法(塩酸(1+23)で抽出し、抽出液を蒸 留する方法)		14	13	14.40	14.47	14.36	~ 14.58	0.19	1.3
＜溶性りん酸	バナドモリブデン酸アンモニウム法	116	112	99	9.48	9.48	9.46	~ 9.50	0.09	0.9
水溶性りん酸	バナドモリブデン酸アンモニウム法	123	119	107	6.34	6.38	6.35	~ 6.41	0.13	2.1
水溶性加里	フレーム原子吸光法	122	90	78	12.70	12.68	12.63	~ 12.72	0.18	1.4
	フレーム光度法		25	22	12.70	12.69	12.66	~ 12.72	0.06	0.5
＜溶性苦土	フレーム原子吸光法	117	107	103	2.91	2.90	2.89	~ 2.91	0.07	2.4
	アゾメチンH法(補正あり)		16	16	0.370	0.368	0.360	~ 0.375	0.015	4.0
水溶性ほう素	アゾメチンH法(補正なし)	95	65	60	0.367	0.368	0.366	~ 0.370	0.008	2.3
	ICP発光分光分析法		14	12	0.375	0.376	0.368	~ 0.384	0.015	3.9
ひ素	水素化物発生原子吸光法		15	13	7.17	7.18	7.03	~ 7.33	0.27	3.7
	ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光度法	35	12	11	7.04	6.71	6.25	~ 7.17	0.77	11.5
鉱さいいけい酸質肥料										
可溶性けい酸	ふっ化カリウム法	58	38	35	34.98	35.00	34.90	~ 35.10	0.30	0.8
	過塩素酸法		19	14	34.97	35.10	34.86	~ 35.33	0.44	1.2
アルカリ分	エチレンジアミン四酢酸塩法	70	9	9	50.41	50.43	50.27	~ 50.59	0.24	0.5
	フレーム原子吸光法		57	49	50.20	50.11	49.88	~ 50.34	0.79	1.6
可溶性石灰	フレーム原子吸光法	62	57	52	40.83	40.72	40.45	~ 40.99	0.96	2.3
可溶性苦土	フレーム原子吸光法	62	57	48	6.80	6.80	6.77	~ 6.82	0.10	1.4
＜溶性苦土	フレーム原子吸光法	73	65	56	6.73	6.76	6.72	~ 6.79	0.13	2.0
クロム	フレーム原子吸光法(熔融物、鉱さい等を主 体とする肥料)	24	21	20	55.52	56.11	53.72	~ 58.50	5.35	9.5

a) ひ素及びクロムはmg/kg, それら以外は質量分率%を示す

b) RSD<sup>rob)</sup>はNIQR/Medianを%表示したもの(ロバスト法による相対標準偏差)

c) 水分として報告された結果のうち、揮発物補正を行った結果

d) 水分として報告された結果のうち、揮発物補正を行っていない結果

## 6) 肥料等試験法に係るアンケート調査

「肥料等試験法」が肥料の公定規格への適合を判断するための試験法として定められたことから、参加試験室に対して肥料等試験法についてアンケートを行った。項目については、掲載されている分析法において改良してほしい分析操作、今後の肥料等試験法の改正にあたり追加してほしい分析法の要望等を伺った。各試験室より挙げられた内容については以下のとおりであった。

### 〈アンケート概要〉

#### (1) 改良要望のあった分析操作

- 可溶性りん酸分析法における抽出操作の短縮・簡易化
- 抽出機器について、水平往復振り混ぜ機を追加
- バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法でりん酸を測定する際、着色を活性炭で除去できない場合の着色除去操作の追加
- アゾメチンH法でほう素を測定する際の発色時間・操作について、2時間で十分かどうか、また短縮可能かの確認
- 石灰全量の分析法について、試料中に石こうを含有すると低値となる場合があるため、その改良(試料5g採取では分解不十分の可能性ある)
- ひ素の分析法における前処理操作について、硫酸アンモニアや硫酸加里などの硫酸塩肥料では、塩酸煮沸による前処理方法の追加検討
- りん酸水素二アンモニア(DAP)の水分分析法について、揮発物補正方法として窒素全量分析による補正の他にアンモニア性窒素の分析結果により補正する方法の追加検討
- 水分分析法について、揮発物補正を行わなくても良い温度等の条件の検討
- 有害成分の分析法において、他成分への適用範囲拡大(例:カドミウム、鉛分析のICP発光分光分析法を他成分へ適用可能とする、水銀の前処理方法の違いなど)
- 7.5.a ジシアンジアミドの抽出・測定操作に、6.1.b ジシアンジアミド性窒素の抽出・操作方法を適用可能とするための検討
- 5.12.a 亜硫酸の適用範囲にCSL(とうもろこし浸漬液肥料)を追加
- 「灰化-王水分解」での前処理操作をナトリウム分析へ適用可能とするための検討

#### (2) 追加要望のあった分析法

- 肥料分析法に記載されていた分析法の追加  
ほう素分析法としてクルクミン法、石灰・苦土分析法としてEDTA法、石灰分析法としてシュウ酸アンモニウム法、アンモニア性窒素分析法として通気法、チタン分析法として過酸化水素法及び原子吸光法、けい酸全量分析法、マンガン全量分析法、ほう素全量分析法、モリブデン全量分析法、鉄全量分析法、遊離りん酸分析法が挙げられた。
- 上記以外での追加  
ICP-OESを用いた分析法について分析可能な成分の拡大(例:ひ素の水素化物発生ICP-OES法)、アンモニア性窒素及び硝酸性窒素のイオンクロマトグラフを用いた分析法の追加、スルファミン酸及び亜硝酸のイオンクロマトグラフを用いた分析法の検討、可溶性硫黄分析法について、イオンクロマトグラフを用いた分析法以外の分析法の追加、可溶性の鉄・銅・亜鉛およびモリブデンの分析

法の追加などが挙げられた。

### (3) その他の要望

- ジシアンジアミドを含有する肥料について、蒸留法で A-N を測定可能かどうかの記載の追加（アルカリ剤として酸化マグネシウムを使用すれば可など）。
- 窒素全量の分析法である燃焼法について、He の代替ガスとして Ar を使用可能かどうかの記載を追加。
- 分析の基本的な部分に関する分析研修の実施。
- ほう素の分析法であるアゾメチン H 法で使用する調製試薬の期限の肥料等試験法への記載の追加。
- 水分の分析法について、揮発物を補正するための補正式や事例等の肥料等試験法への記載の追加
- 肥料等試験法改正時の関係各所への周知。
- 肥料等試験法の試験法分類（Type A など）に関する説明。
- 可溶性けい酸の分析法であるふっ化カリウム法について、沈殿後のろ過操作時に「十分に冷やした塩化カリウム液で結晶を洗浄する」旨の肥料等試験法への記載の追加

## 6. まとめ

2022 年度肥料の共通試料を用いた分析は、化成肥料 8 成分に 132 試験室、鉍さいけい酸質肥料 5 成分に 76 試験室が参加した。

成分ごとの分析結果をロバスト法による  $z$  スコアを用いて評価したところ、「満足 ( $|z| \leq 2$ )」と評価された試験室の割合は 60 %～100 %、「不満足 ( $|z| \geq 3$ )」と評価された試験室の割合は 0 %～25 % であった。複数の試験法による報告で、8 試験室以上が採用した方法間について、不満足であった報告値を棄却した後に平均値の差による検定 ( $t$ -検定)を行ったところ、水分について揮発物補正を実施した分析結果と実施していない分析結果で有意水準 5 % で有意な差が認められた。それ以外の成分においては 2 方法間で有意水準 5 % で有意な差は認められなかった。

昨年に引き続き各参加試験室から肥料等試験法についての意見・要望等を伺ったところ、分析操作の改良や分析法の追加等の要望が多く挙げられ、今後の肥料等試験法改正にあたって十分留意すべき事項であると考えられた。

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

## 謝 辞

この共同試験を実施するにあたり、日東エフシー株式会社千葉工場及び株式会社テツゲン室蘭支店には試料の準備、調製及び均質性確認試験等で多大なご協力を賜りました。関係者各位に深く謝意を表します。

## 文 献

- 1) ISO/IEC 17025 (2017): “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories” (JIS Q 17025 :2018, 「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」)
- 2) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC): 肥料認証標準物質の配布申請手続き  
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub6.html>>
- 3) ISO/IEC 17043 (2010): “Conformity assessment—General requirements for proficiency testing” (JIS Q 17043 : 2011, 「適合性評価—技能試験に対する一般要求事項」)
- 4) Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemical Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78** (1), 145~196 (2006)
- 5) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC): 肥料等試験法 (2021)  
<[http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho\\_2021.pdf](http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho_2021.pdf)>
- 6) 農林水産省告示: 肥料の品質の確保等に関する法律に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件, 昭和 61 年 2 月 22 日, 農林水産省告示第 284 号, 最終改正令和 4 年 2 月 15 日, 農林水産省告示第 302 号(2022)

## Proficiency Test in Fiscal Year 2022

YAMANISHI Masayuki<sup>1</sup>, YOSHIMOTO Masayuki<sup>2</sup>, TAMURA Chiaki<sup>3</sup>, AMANO Tadao<sup>4</sup>,  
IWAMOTO Naoki<sup>5</sup>, MATSUO Shingo<sup>6</sup>, AKIMOTO Satono<sup>7</sup> and SHIRAI Yuji<sup>8</sup>

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

<sup>2</sup> FAMIC, Sapporo Regional Center

<sup>3</sup> FAMIC, Sendai Regional Center

<sup>4</sup> FAMIC, Nagoya Regional Center

<sup>5</sup> FAMIC, Kobe Regional Center

<sup>6</sup> FAMIC, Fukuoka Regional Center

<sup>7</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Fertilizer and Feed Inspection Department

<sup>8</sup> Japan Fertilizer and Feed Inspection Association

A proficiency testing of analytical laboratories was conducted in fiscal year 2022, using compound fertilizer and silicate slag fertilizer based on ISO/IEC 17043, “Conformity assessment—General requirements for proficiency testing”. Moisture (Mois), ammonium nitrogen (A-N), citric acid-soluble phosphorus (C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), water-soluble phosphorus (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), water-soluble potassium (W-K<sub>2</sub>O), citric acid-soluble magnesium (C-MgO), water-soluble boron (W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and arsenic (As) were analyzed using a compound fertilizer sample. Acid-soluble silicon (S-SiO<sub>2</sub>), alkalinity (AL), citric acid-soluble magnesium (C-MgO), Titanium(Ti) and chromium(Cr) were analyzed using silicate slag fertilizer sample.

Two homogenized samples were sent to the participants. From the 132 participants which received a compound fertilizer sample, 35-123 results were returned for each analytical component. From the 76 participants which received a silicate slag fertilizer sample, 14-73 results were returned for each analytical component.

Statistical analysis of results was conducted according to the harmonized protocol for proficiency testing, revised cooperatively by the international standardizing organizations IUPAC, ISO, and AOAC International (2006). The ratios of the number of z scores between -2 and +2 to that of all scores were 60 %-100 % and the results from the satisfactory participants were almost normally distributed.

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

(Research Report of Fertilizer, 16, 49-73, 2023)

## 5 2022 年度 肥料認証標準物質の開発

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

神川孝文<sup>1</sup>, 青山恵介<sup>1</sup>, 川口伸司<sup>1</sup>,  
岩本直樹<sup>2</sup>, 秋元里乃<sup>3</sup>, 山西正将<sup>4</sup>

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

### 1. はじめに

安全な肥料の流通を確保するために, FAMIC は肥料の品質の確保等に関する法律第 30 条の 2<sup>1)</sup>に基づき立入検査を行っている. 立入検査において収去した肥料の分析結果については, 品質管理による信頼性の保証への取り組みを通じて, 結果の妥当性を確保することが求められている. 一方で, 近年国際的に, 試験所の試験実施能力評価の見直しが進む中, 肥料生産事業場の品質管理室, 生産事業場から分析依頼を受けた民間分析機関, 肥料検査機関等の試験所においても ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)<sup>2)</sup>の要求事項を参考にした分析結果の妥当性の確保が重要視されており, その具体的手順の一つとして「標準物質又は品質管理用物質の使用」があげられている.

そのような情勢の中, FAMIC では試験所における肥料の分析に関する品質保証への取り組みに寄与するため, 肥料認証標準物質 A (高度化成肥料 FAMIC-A-17), 同 B (普通化成肥料 FAMIC-B-14) 及び同 C (汚泥発酵肥料 FAMIC-C-18-2, FAMIC-C-21) (以下, それぞれ FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-18-2, FAMIC-C-21 という.) を調製<sup>3~10)</sup>, 配付しており (表 1), これらの調製については国際的に必要とされる事項を満たすために ISO 17034 (JIS Q 17034)<sup>11)</sup> 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)<sup>12)</sup> を参考に解析を行った上で ISO Guide 31 (JIS Q 0031)<sup>13)</sup> 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. 2022 年度は, FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-18-2 及び FAMIC-C-21 の在庫試料を用い, 認証成分について, 認証値設定時からの長期の安定性のモニタリングを実施したので, その概要を報告する.

### 2. 材料及び方法

#### 1) 安定性のモニタリング

##### (1) 計画

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

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> 独立行政法人農林水産消費安全技術センター神戸センター (現) 福岡センター

<sup>3</sup> 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

<sup>4</sup> 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



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。なお、参考値として認証書に記載した FAMIC-A-17 及び FAMIC-C-21 の水分についても同様にモニタリングを行った。

- a) 分析用試料・・・FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-18-2 及び FAMIC-C-21 の認証書の【保存に関する注意事項】に記載された、常温(20℃±10℃)、直射日光及び高温多湿を避けて保存された在庫から、それぞれボトルに付された番号と乱数表を使ってランダムに1本を抜き取った試料。
- b) 分析成分・・・認証されたすべての成分(表1)。
- c) 分析方法・・・認証値設定の共同試験で使用された肥料等試験法<sup>14)</sup>(表3A～表3D)。
- d) モニタリング実施時期等・・・モニタリング実施時期並びに認証値設定後の経過月数については表2に示した。認証値設定時の共同試験での神戸センターの分析結果を1回目(0ヶ月経過)とした。これまでのモニタリングの実施回数として、FAMIC-A-17は11回目、FAMIC-B-14は17回目、FAMIC-C-18-2は9回目、FAMIC-C-21は3回目まで実施した。なお、FAMIC-C-21における窒素全量(燃焼法)については、共同試験時に神戸センターで分析していないため、1回目の分析結果は認証値を使用した。
- e) 試験室・・・FAMIC 神戸センター。
- f) 安定性の評価・・・表1に示した認証成分について認証値設定時(0ヶ月経過)から、定期的な経過月数ごとに2点併行でモニタリング分析を行い、その平均値の推移について ISO Guide 35 (JIS Q 0035) 附属書 B.5 を参考に解析した。

表1 肥料認証標準物質の概要

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

a) 表の有効期限は最後のモニタリング分析を行った時点(2022年12月)のもので、現在、FAMIC-A-17は2027年6月末、FAMIC-B-14は2026年6月末までに延長されている。



表3A FAMIC-A-17の分析成分及び分析法

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

1) 肥料等試験法の項目番号

表3B FAMIC-B-14の分析成分及び分析法

認証成分	項目 番号 <sup>1)</sup>	分析法の概要		備考
		試料液調製方法	測定法	
アンモニア性窒素(A-N)	4.1.2.a	蒸留	中和滴定法	
可溶性りん酸(S-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	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 <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	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 <sub>2</sub> 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 FAMIC-C-18-2の分析成分及び分析法

成分	項目 番号 <sup>1)</sup>	分析法の概要		備考
		試料液調製方法	測定法	
窒素全量(T-N)	4.1.1.a	ケルダール分解ー蒸留	中和滴定法	
りん酸全量(T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	4.2.1.a	ケルダール硫酸分解	バナドモリブデン酸アンモニウム 発色/吸光光度法	
加里全量(T-K <sub>2</sub> O)	4.3.1.a	王水分解	フレイム原子吸光法又はフレイム 光度法	
石灰全量(T-CaO)	4.5.1.a	王水分解	フレイム原子吸光法□	
有機炭素(O-C)	4.11.1.a	二クロム酸酸化	酸化還元滴定法	
銅全量(T-Cu)	4.10.1.a	王水分解	フレイム原子吸光法	
亜鉛全量(T-Zn)	4.9.1.a	王水分解	フレイム原子吸光法	
ひ素(As)	5.2.a	硫酸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	
水銀(Hg)	5.1.a	硝酸ー過塩素酸分解	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

表3D FAMIC-C-21の分析成分及び分析法

成分	項目 番号 <sup>1)</sup>	分析法の概要		備考
		試料液調製方法	測定法	
窒素全量(T-N) 燃焼法	4.1.1.b	—	燃焼法	
窒素全量(T-N) ケルダール法	4.1.1.a	ケルダール分解—蒸留	中和滴定法	
りん酸全量(T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	4.2.1.a	ケルダール硫酸分解	バナドモリブデン酸アンモニウム 発色/吸光光度法	
加里全量(T-K <sub>2</sub> O)	4.3.1.a	王水分解	フレイム原子吸光法	
石灰全量(T-CaO)	4.5.1.a	王水分解	フレイム原子吸光法	
有機炭素(O-C)	4.11.1.a	ニクロム酸酸化	酸化還元滴定法	
銅全量(T-Cu)	4.10.1.a	王水分解	フレイム原子吸光法	
亜鉛全量(T-Zn)	4.9.1.a	王水分解	フレイム原子吸光法	
ひ素(As)	5.2.a	硫酸—硝酸—過塩素酸分解	水素化物発生原子吸光法	
カドミウム(Cd)	5.3.a	王水分解	フレイム原子吸光法	
水銀(Hg)	5.1.a	硝酸—過塩素酸分解	還元気化原子吸光法	
ニッケル(Ni)	5.4.a	王水分解	フレイム原子吸光法	
クロム(Cr)	5.5.a	王水分解	フレイム原子吸光法	
鉛(Pb)	5.6.a	王水分解	フレイム原子吸光法	

脚注は表3Aを参照

## (2) モニタリングの実施

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

分析値の桁数は、FAMIC-A-17 及び FAMIC-B-14 については、有害成分(As, Cd, Ni), <溶性マンガン(C-MnO), <溶性ほう素(C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 及び水溶性ほう素(W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の分析値は有効数字 3 桁, それ以外の分析成分は、小数第 2 位までとした。FAMIC-C-18-2 及び FAMIC-C-21 については、銅全量(T-Cu) 及び亜鉛全量(T-Zn) の分析値は整数, それ以外の分析成分について有効数字 3 桁とした。また、認証値と同様に水分補正しない濃度(有姿濃度)とした。

## 3. 結果

### 1) 安定性のモニタリング

#### (1) モニタリング結果

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

FAMIC-A-17 のモニタリング開始から 63 ヶ月後, FAMIC-B-14 のモニタリング開始から 94 ヶ月後, FAMIC-C-18-2 のモニタリング開始から 47 ヶ月後, 及び FAMIC-C-21 のモニタリング開始から 12 ヶ月後までに実施した各経過月数及び各分析成分の 2 点併行分析の分析値の平均値を図 1A～図 1D に示し, 更に警戒限界及び処置限界を描いた。

なお、警戒限界及び処置限界については、各肥料認証標準物質の認証書の【不確かさの算出】を参考に認

証値設定の際の共同試験に参加した試験室数 ( $n$ ) 並びに認証値 ( $\mu$ ), 室内標準偏差 ( $s_W$ ) 及び室間再現標準偏差 ( $s_R$ ) を用いて (a) 式, (b) 式及び (c) 式により求めた.

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

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

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

$n$ : 共同試験における参加試験室数

$s_R$ : 共同試験で得られた室間再現標準偏差

$s_W$ : 共同試験で得られた室内標準偏差

$\mu$ : 認証値

表4A FAMIC-A-17の安定性モニタリング分析結果

(質量分率 %)

経過月数	窒素全量 (T-N)			アンモニア性窒素 (A-N)			＜溶性りん酸 (C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )			＜溶性加里 (C-K <sub>2</sub> O)		
	平均値	標準偏差	標準偏差	平均値	標準偏差	標準偏差	平均値	標準偏差	標準偏差	平均値	標準偏差	標準偏差
0	13.92	14.03	13.98	11.62	11.64	11.63	13.20	13.32	13.26	13.76	13.91	13.84
9	13.99	14.03	14.01	11.70	11.74	11.72	13.39	13.44	13.42	13.38	14.32	13.85
15	14.01	14.02	14.01	11.94	12.11	12.03	13.24	13.36	13.30	13.95	13.99	13.97
21	13.98	14.00	13.99	11.59	11.61	11.60	13.19	13.22	13.20	13.63	13.70	13.67
27	13.99	14.00	14.00	11.72	11.82	11.77	13.32	13.47	13.40	13.55	13.57	13.56
35	13.94	14.00	13.97	11.99	12.03	12.01	13.17	13.30	13.23	13.70	13.75	13.73
39	13.98	13.99	13.98	12.03	11.75	11.89	13.36	13.28	13.32	14.17	14.34	14.26
46	13.96	13.97	13.97	11.70	12.02	11.86	13.19	13.21	13.20	13.81	13.66	13.74
51	13.98	13.99	13.98	11.72	11.72	11.72	13.20	13.19	13.20	13.95	13.94	13.95
58	13.71	13.90	13.81	11.78	12.06	11.92	13.14	13.29	13.22	13.58	13.72	13.65
63	14.21	14.26	14.23	11.89	12.00	11.95	13.28	13.39	13.34	14.13	13.81	13.97

表4A (続き)

(質量分率 %)

経過月数	＜溶性苦土 (C-MgO)			＜溶性マンガン (C-MnO)			＜溶性ほう素 (C-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )			水溶性ほう素 (W-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )			尿素性窒素 (U-N)		
	平均値	標準偏差	標準偏差	平均値	標準偏差	標準偏差	平均値	標準偏差	標準偏差	平均値	標準偏差	標準偏差	平均値	標準偏差	標準偏差
0	3.44	3.47	3.46	0.298	0.318	0.308	0.568	0.583	0.575	0.444	0.462	0.453	2.14	2.24	2.19
9	3.42	3.44	3.43	0.289	0.303	0.296	0.561	0.567	0.564	0.452	0.464	0.458	2.28	2.31	2.30
15	3.52	3.54	3.53	0.309	0.318	0.313	0.561	0.578	0.569	0.445	0.453	0.449	2.29	2.33	2.31
21	3.41	3.49	3.45	0.294	0.311	0.302	0.527	0.572	0.549	0.460	0.470	0.465	2.12	2.35	2.23
27	3.52	3.54	3.53	0.311	0.319	0.315	0.555	0.563	0.559	0.446	0.452	0.449	2.35	2.36	2.35
35	3.47	3.50	3.48	0.304	0.309	0.306	0.569	0.549	0.559	0.427	0.444	0.436	2.48	2.48	2.48
39	3.50	3.61	3.56	0.319	0.319	0.319	0.575	0.575	0.575	0.447	0.443	0.445	2.33	2.36	2.35
46	3.54	3.47	3.51	0.317	0.320	0.319	0.554	0.556	0.555	0.460	0.450	0.455	2.22	2.21	2.21
51	3.49	3.48	3.49	0.314	0.322	0.318	0.545	0.550	0.548	0.460	0.450	0.455	2.24	2.26	2.25
58	3.48	3.54	3.51	0.315	0.316	0.315	0.555	0.593	0.574	0.438	0.466	0.452	2.50	2.49	2.50
63	3.50	3.49	3.50	0.324	0.327	0.325	0.594	0.595	0.594	0.480	0.449	0.464	2.28	2.26	2.27

表4B FAMIC-B-14の安定性モニタリング分析結果

(質量分率 %)

経過月数	アンモニア性窒素 (A-N)		可溶性りん酸 (S-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		水溶性りん酸 (W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		水溶性加里 (W-K <sub>2</sub> O)					
	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値				
0	7.94	8.09	8.02	9.13	9.14	9.13	6.66	6.74	6.70	8.18	8.23	8.20
4	7.98	7.98	7.98	9.18	9.23	9.20	6.77	6.79	6.78	8.15	8.16	8.16
10	7.96	8.01	7.98	9.12	9.13	9.12	6.65	6.67	6.66	8.28	8.29	8.29
16	8.01	8.05	8.03	9.19	9.26	9.23	6.65	6.66	6.66	8.23	8.27	8.25
22	8.02	8.06	8.04	9.25	9.33	9.29	6.72	6.77	6.75	8.17	8.47	8.32
28	7.98	8.00	7.99	9.10	9.13	9.12	6.69	6.71	6.70	8.17	8.28	8.23
34	7.93	8.03	7.98	9.10	9.11	9.11	6.69	6.73	6.71	8.27	8.54	8.41
40	7.89	8.02	7.96	9.21	9.23	9.22	6.66	6.67	6.67	8.07	8.30	8.18
46	7.93	7.95	7.94	9.27	9.28	9.27	6.74	6.76	6.75	8.17	8.18	8.17
52	7.93	8.01	7.97	9.17	9.26	9.22	6.77	6.78	6.77	8.35	8.44	8.39
58	7.96	8.01	7.99	9.25	9.26	9.25	6.82	6.82	6.82	8.07	8.19	8.13
66	8.08	8.03	8.06	9.19	9.17	9.18	6.71	6.76	6.74	8.15	8.20	8.18
70	8.13	8.12	8.13	9.15	9.15	9.15	6.66	6.66	6.66	8.21	8.19	8.20
77	7.96	7.95	7.96	9.19	9.18	9.19	6.72	6.78	6.75	8.25	8.23	8.24
82	8.09	8.06	8.08	9.11	9.10	9.10	6.78	6.80	6.79	8.13	8.19	8.16
89	7.95	7.92	7.94	9.07	9.14	9.11	6.62	6.61	6.61	8.26	8.17	8.22
94	7.94	8.06	8.00	9.28	9.28	9.28	6.69	6.72	6.71	8.28	8.40	8.34

表4B (続き)

(mg/kg)

経過月数	ヒ素 (As)		カドミウム (Cd)		ニッケル (Ni)				
	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値			
0	3.01	3.23	3.12	3.92	4.11	4.01	36.7	38.3	37.49
4	2.96	3.07	3.02	4.26	4.27	4.26	37.7	37.7	37.70
10	2.93	2.96	2.94	4.15	4.19	4.17	36.9	37.8	37.37
16	2.88	2.97	2.93	4.17	4.19	4.18	36.9	37.1	37.00
22	2.91	2.98	2.94	3.95	3.99	3.97	38.1	39.0	38.55
28	3.01	3.08	3.05	3.70	3.78	3.74	36.3	36.6	36.44
34	3.06	3.10	3.08	4.43	4.44	4.43	38.3	39.1	38.74
40	2.94	2.99	2.96	4.29	4.38	4.34	37.2	37.2	37.20
46	2.94	2.98	2.96	4.04	4.14	4.09	37.4	38.1	37.75
52	2.85	2.90	2.88	4.34	4.37	4.35	37.2	38.7	37.91
58	2.82	2.96	2.89	4.35	4.48	4.42	36.0	36.5	36.26
66	2.96	2.93	2.94	4.22	4.30	4.26	39.0	39.0	39.01
70	3.19	3.34	3.27	4.44	4.40	4.42	36.6	36.7	36.66
77	2.88	2.88	2.88	4.23	4.22	4.23	38.4	38.3	38.35
82	2.95	3.03	2.99	4.38	4.40	4.39	37.6	37.6	37.62
89	2.77	2.95	2.86	4.47	4.37	4.42	37.6	37.6	37.59
94	2.97	3.00	2.99	4.49	4.41	4.45	36.1	35.8	35.93

表4C FAMIC-C-18-2の安定性モニタリング分析結果

(質量分率%)

経過月数	窒素全量 (T-N)			りん酸全量 (T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )			加里全量 (T-K <sub>2</sub> O)			石灰全量 (T-CaO)			有機炭素 (O-C)		
	平均値	標準偏差	変動係数	平均値	標準偏差	変動係数	平均値	標準偏差	変動係数	平均値	標準偏差	変動係数	平均値	標準偏差	変動係数
0	4.70	4.71	4.70	4.61	4.67	4.64	0.107	0.118	0.113	1.62	1.68	1.65	36.6	36.7	36.7
5	4.78	4.79	4.79	4.60	4.60	4.60	0.117	0.120	0.119	1.61	1.65	1.63	37.6	37.8	37.7
11	4.81	4.85	4.83	4.60	4.65	4.62	0.117	0.118	0.118	1.68	1.68	1.68	37.8	38.0	37.9
19	4.82	4.84	4.83	4.43	4.72	4.57	0.116	0.116	0.116	1.62	1.65	1.63	38.0	37.8	37.9
23	4.84	4.80	4.82	4.49	4.40	4.44	0.111	0.111	0.111	1.64	1.69	1.67	37.8	37.8	37.8
30	4.40	4.80	4.60	4.54	4.61	4.58	0.117	0.114	0.116	1.71	1.73	1.72	37.8	37.7	37.8
35	4.82	4.81	4.82	4.67	4.68	4.67	0.118	0.112	0.115	1.74	1.73	1.74	37.9	37.6	37.8
42	4.75	4.78	4.77	4.66	4.69	4.68	0.128	0.123	0.125	1.64	1.63	1.63	36.3	37.0	36.7
47	4.85	4.89	4.87	4.71	4.79	4.75	0.126	0.127	0.127	1.64	1.63	1.64	37.3	37.8	37.5

表4C (続き)

(mg/kg)

経過月数	銅全量 (T-Cu)			亜鉛全量 (T-Zn)			砒素 (As)			カドミウム (Cd)		
	平均値	標準偏差	変動係数	平均値	標準偏差	変動係数	平均値	標準偏差	変動係数	平均値	標準偏差	変動係数
0	919	922	920	1547	1553	1550	12.0	13.7	12.8	1.80	1.93	1.87
5	911	913	912	1533	1537	1535	14.0	14.3	14.2	1.86	1.93	1.89
11	951	954	952	1547	1547	1547	13.3	13.9	13.6	1.81	1.83	1.82
19	874	882	878	1512	1516	1514	13.6	13.9	13.7	1.85	1.85	1.85
23	926	920	923	1561	1557	1559	14.7	13.7	14.2	1.88	1.82	1.85
30	869	904	887	1536	1534	1535	14.4	14.8	14.6	1.83	1.82	1.83
35	920	925	923	1579	1556	1568	14.0	14.0	14.0	1.82	1.81	1.82
42	905	902	903	1515	1514	1514	12.4	12.3	12.3	1.81	1.87	1.84
47	946	965	956	1582	1591	1587	14.0	14.3	14.1	1.87	1.89	1.88

表4C (続き)

(mg/kg)

経過月数	ニッケル (Ni)			クロム (Cr)			鉛 (Pb)		
	平均値	標準偏差	変動係数	平均値	標準偏差	変動係数	平均値	標準偏差	変動係数
0	24.2	26.2	25.2	42.4	46.5	44.5	23.0	24.8	23.9
5	24.8	25.6	25.2	49.3	51.3	50.3	24.8	25.3	25.1
11	24.9	25.4	25.1	44.0	44.2	44.1	24.3	24.8	24.5
19	25.2	25.4	25.3	43.9	44.4	44.2	23.3	23.2	23.3
23	24.7	25.2	24.9	43.7	46.0	44.8	26.4	27.1	26.8
30	28.8	23.7	26.3	45.3	40.8	43.1	24.7	23.3	24.0
35	24.4	24.1	24.2	44.9	43.1	44.0	25.7	25.1	25.4
42	24.9	26.3	25.6	40.0	43.1	41.5	26.6	26.6	26.6
47	22.1	23.0	22.5	43.3	43.6	43.5	26.3	25.6	25.9

表4D FAMIC-C-21の安定性モニタリング分析結果 (質量分率 %)

経過月数	窒素全量 燃烧法 (T-N)			窒素全量 ケルダール法 (T-N)			りん酸全量 (T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		
	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	
0	— <sup>a)</sup>	— <sup>a)</sup>	— <sup>a)</sup>	3.76	3.97	3.86	5.38	5.30	5.34
7	4.07	4.08	4.07	3.82	3.88	3.85	5.24	5.37	5.31
12	4.07	4.06	4.06	4.00	4.02	4.01	5.32	5.36	5.34

a) 共同試験時の分析を実施せず

表4D (続き) (質量分率 %)

経過月数	加里全量 (T-K <sub>2</sub> O)			石灰全量 (T-CaO)			有機炭素 (O-C)		
	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	
0	0.52	0.49	0.50	4.21	4.24	4.23	27.20	26.93	27.1
7	0.52	0.52	0.52	4.17	4.14	4.15	27.57	26.61	27.1
12	0.53	0.52	0.52	4.12	4.18	4.15	27.73	27.43	27.6

表4D (続き) (mg/kg)

経過月数	銅全量 (T-Cu)			亜鉛全量 (T-Zn)			砒素 (As)			カドミウム (Cd)		
	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	
0	449	438	443	1360	1323	1342	8.19	7.95	8.07	1.91	1.90	1.91
7	443	439	441	1324	1315	1320	7.75	6.53	7.14	1.90	1.92	1.91
12	459	443	451	1333	1332	1333	8.64	8.37	8.50	1.92	2.00	1.96

表4D (続き) (mg/kg)

経過月数	水銀 (Hg)			ニッケル (Ni)			クロム (Cr)			鉛 (Pb)		
	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	
0	0.66	0.58	0.62	27	29	28	30	31	31	22	21	21
7	0.56	0.53	0.55	29	28	29	30	27	28	23	24	23
12	0.67	0.68	0.68	26	26	26	31	30	30	22	21	22



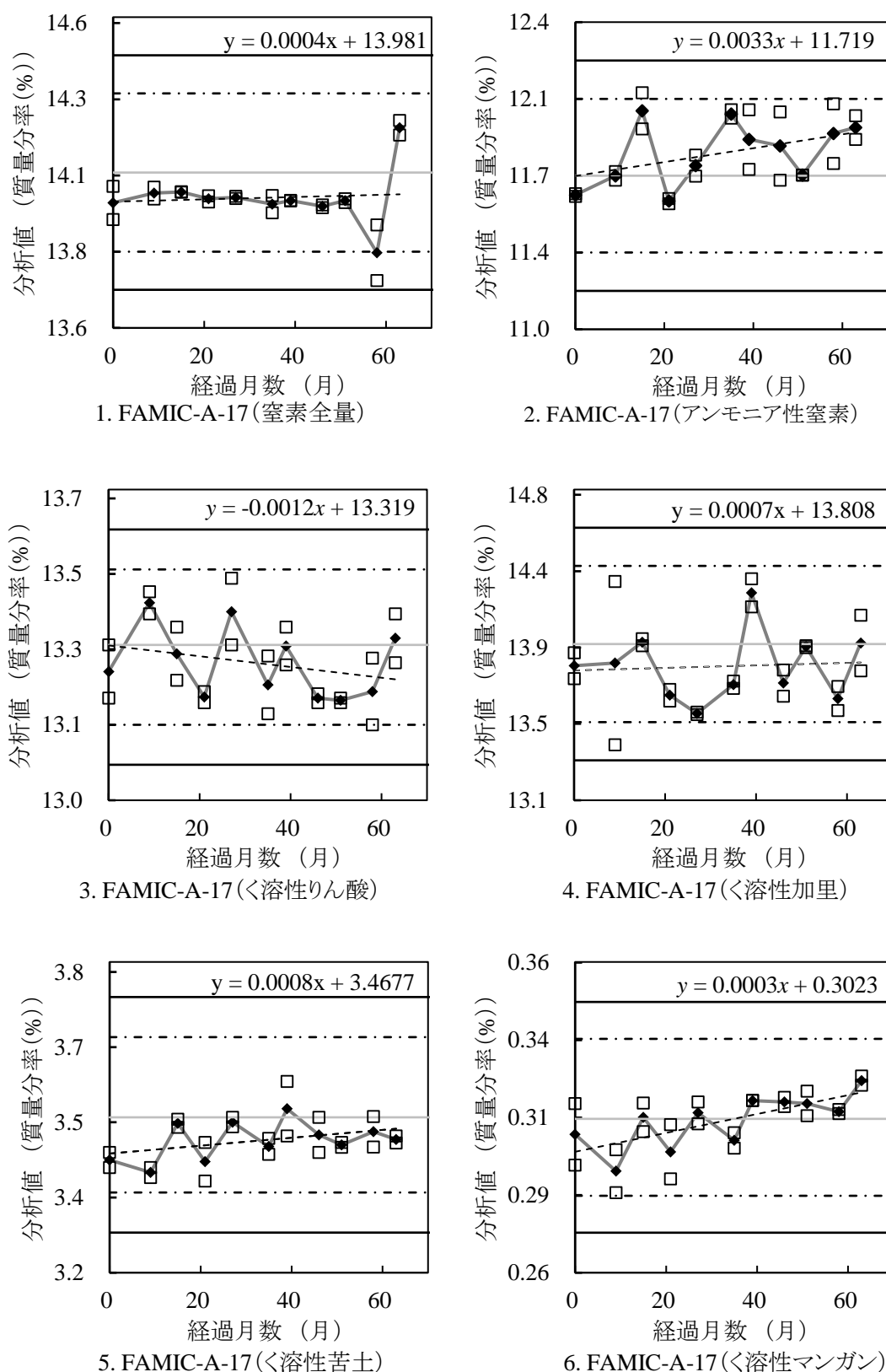


図 1A FOMIC-A-17 のモニタリング分析結果

◆: 平均値                      □: 2点併行の分析値                      破線: 回帰直線  
 実線: 上下処置限界              一点鎖線: 上下警戒限界              灰色実線: 認証値

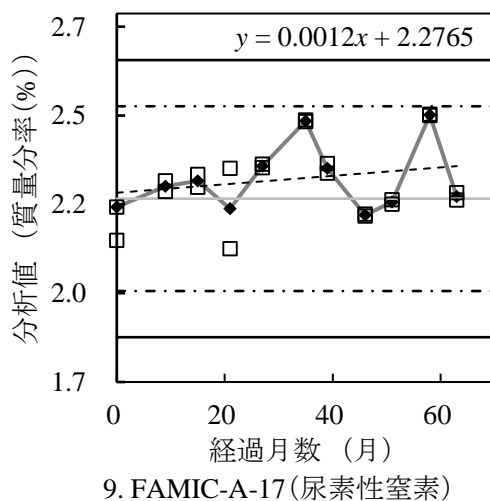
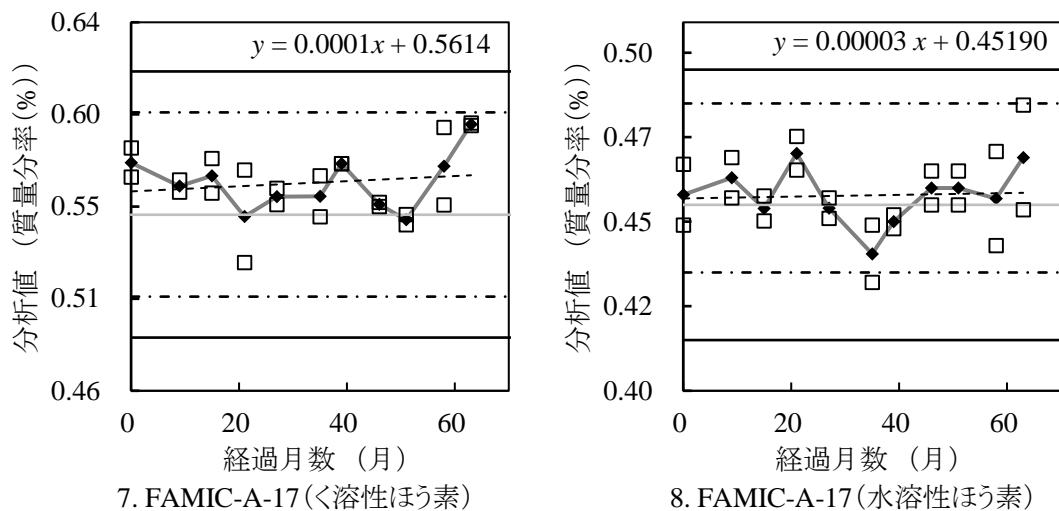


図 1A (続き)

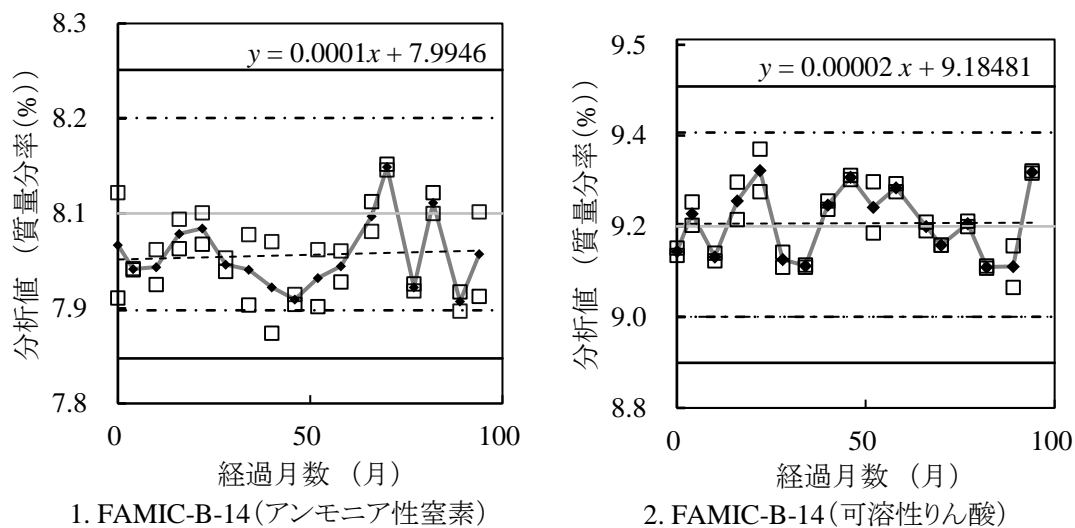
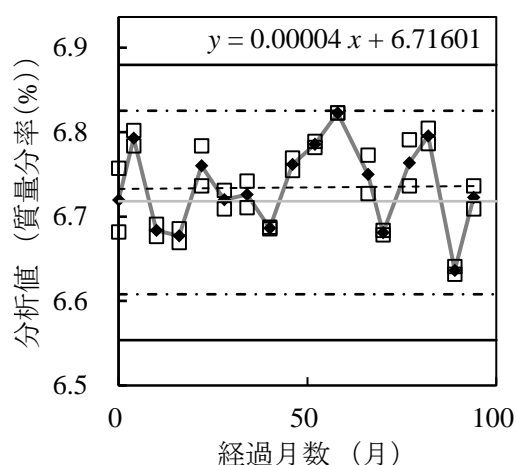
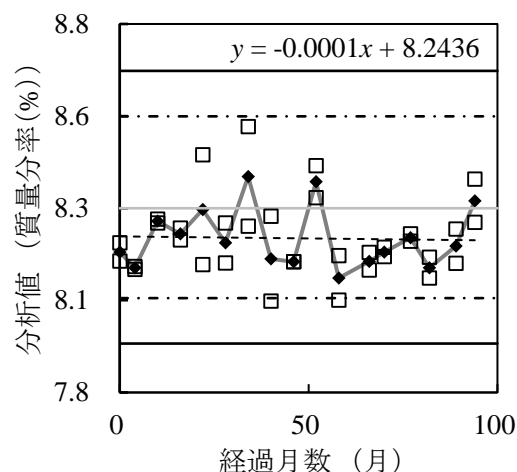


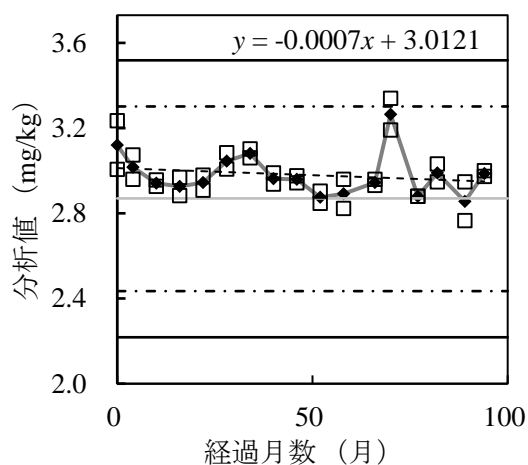
図 1B FOMIC-B-14 のモニタリング分析結果  
(脚注は図 1A 参照)



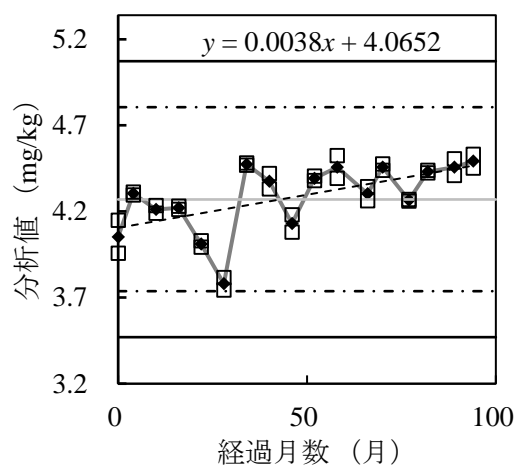
3. FOMIC-B-14(水溶性りん酸)



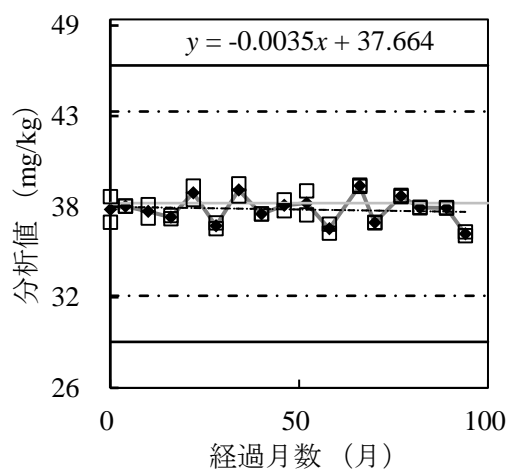
4. FOMIC-B-14(水溶性加里)



5. FOMIC-B-14(ひ素)



6. FOMIC-B-14(カドミウム)



7. FOMIC-B-14(ニッケル)

図 1B (続き)

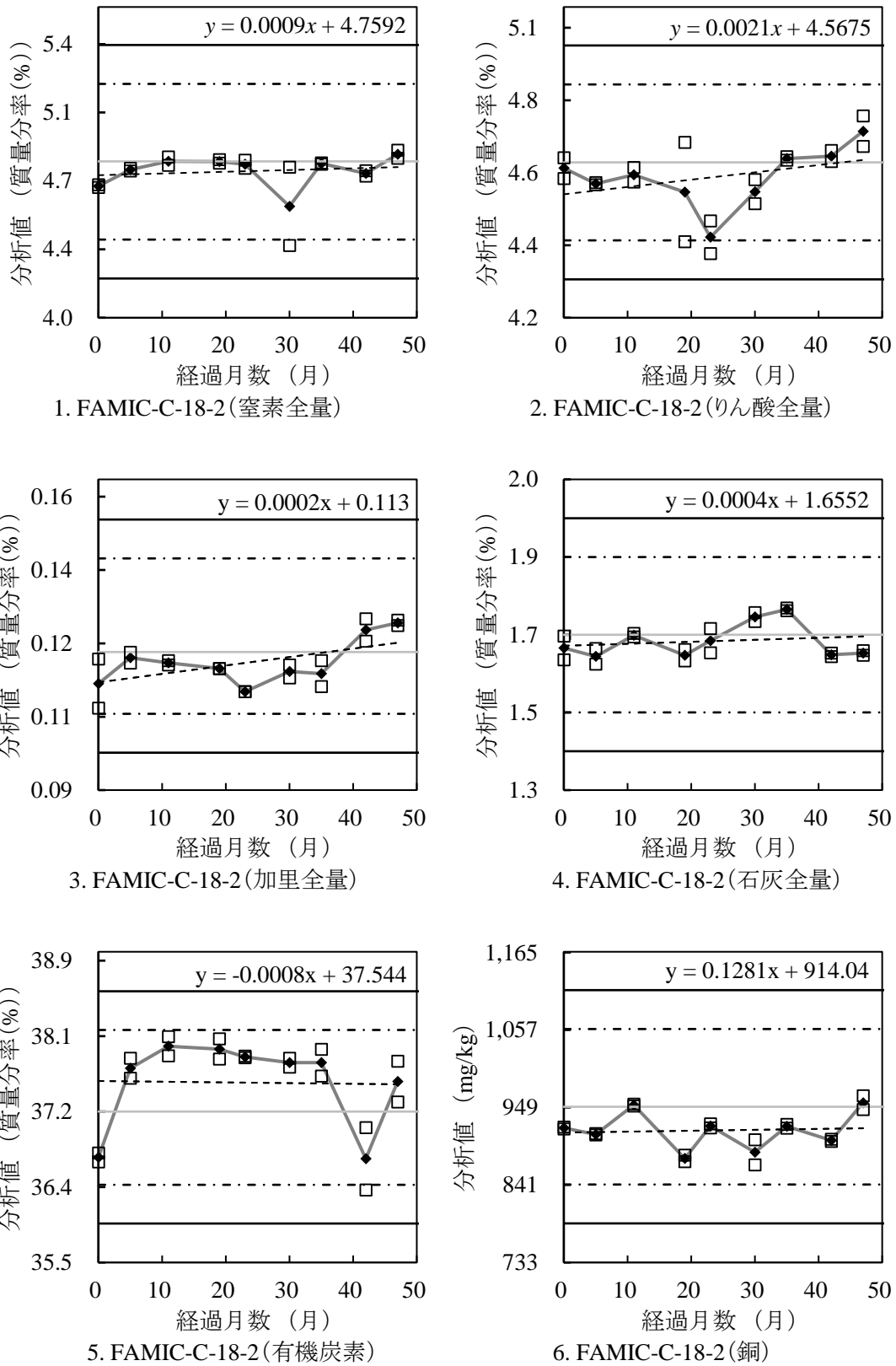


図 1C FAMIC-C-18-2 のモニタリング分析結果  
(脚注は図 1A 参照)

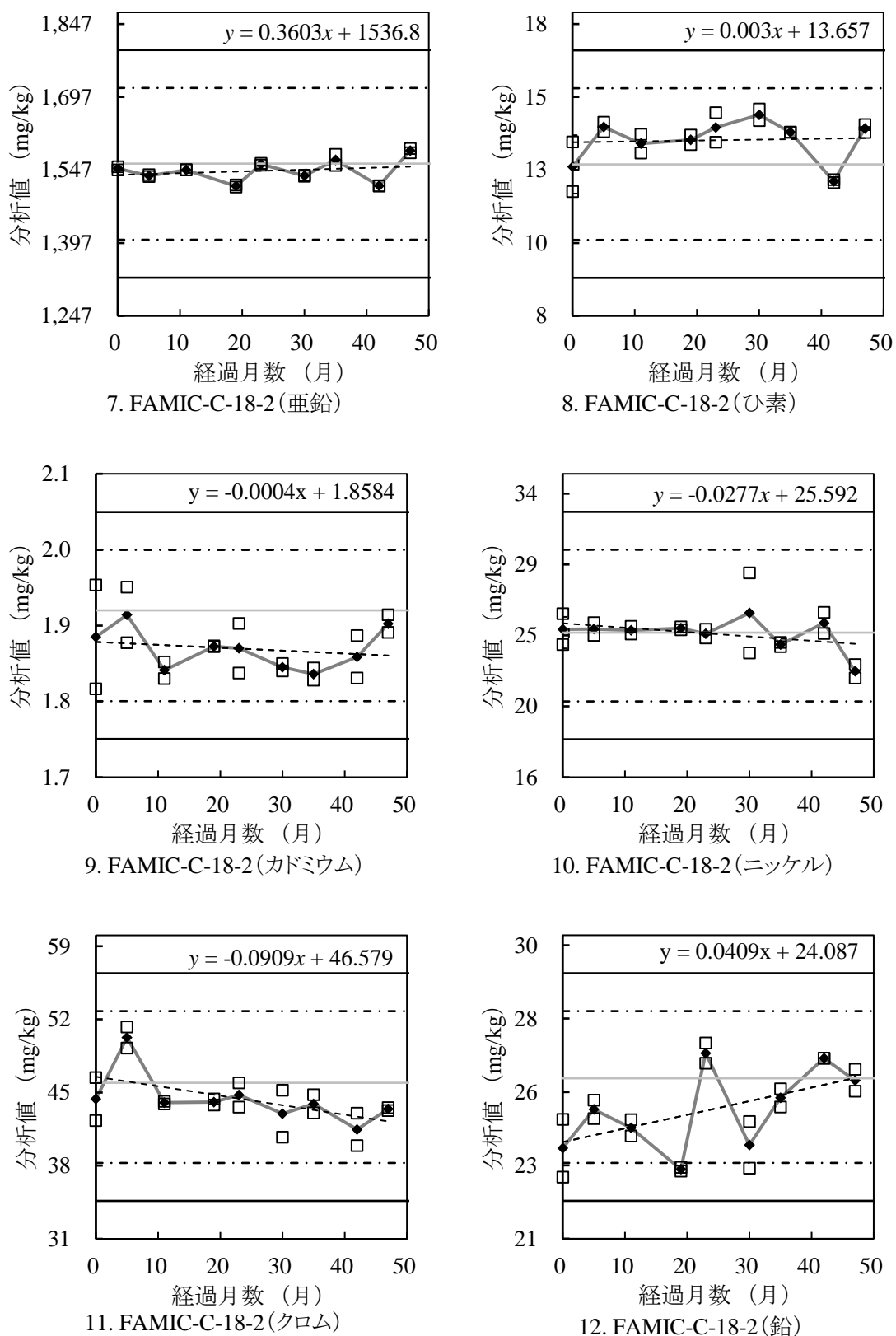


図 1C (続き)

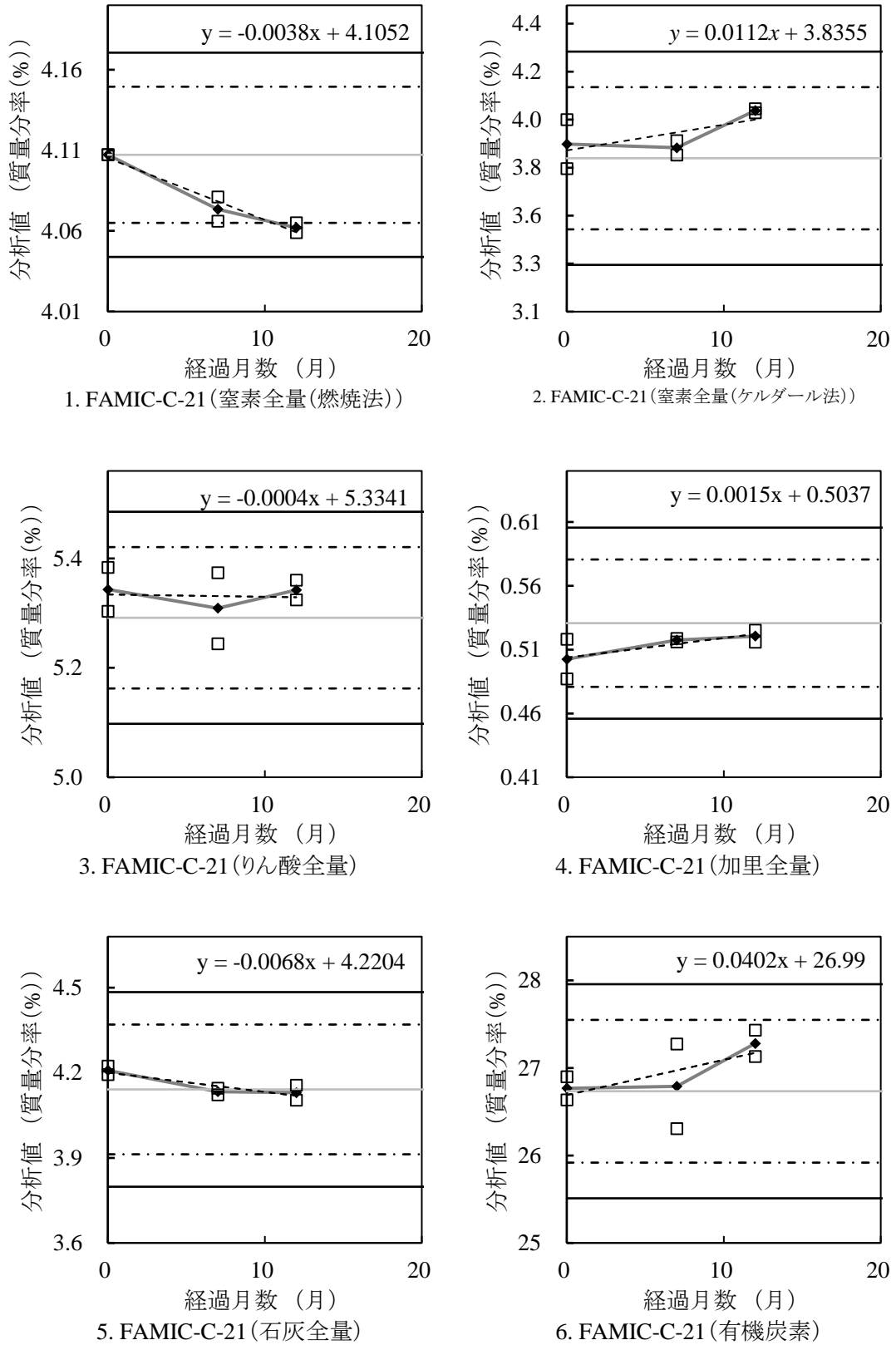


図 1D FAMIC-C-21 のモニタリング分析結果

(脚注は図 1A 参照)

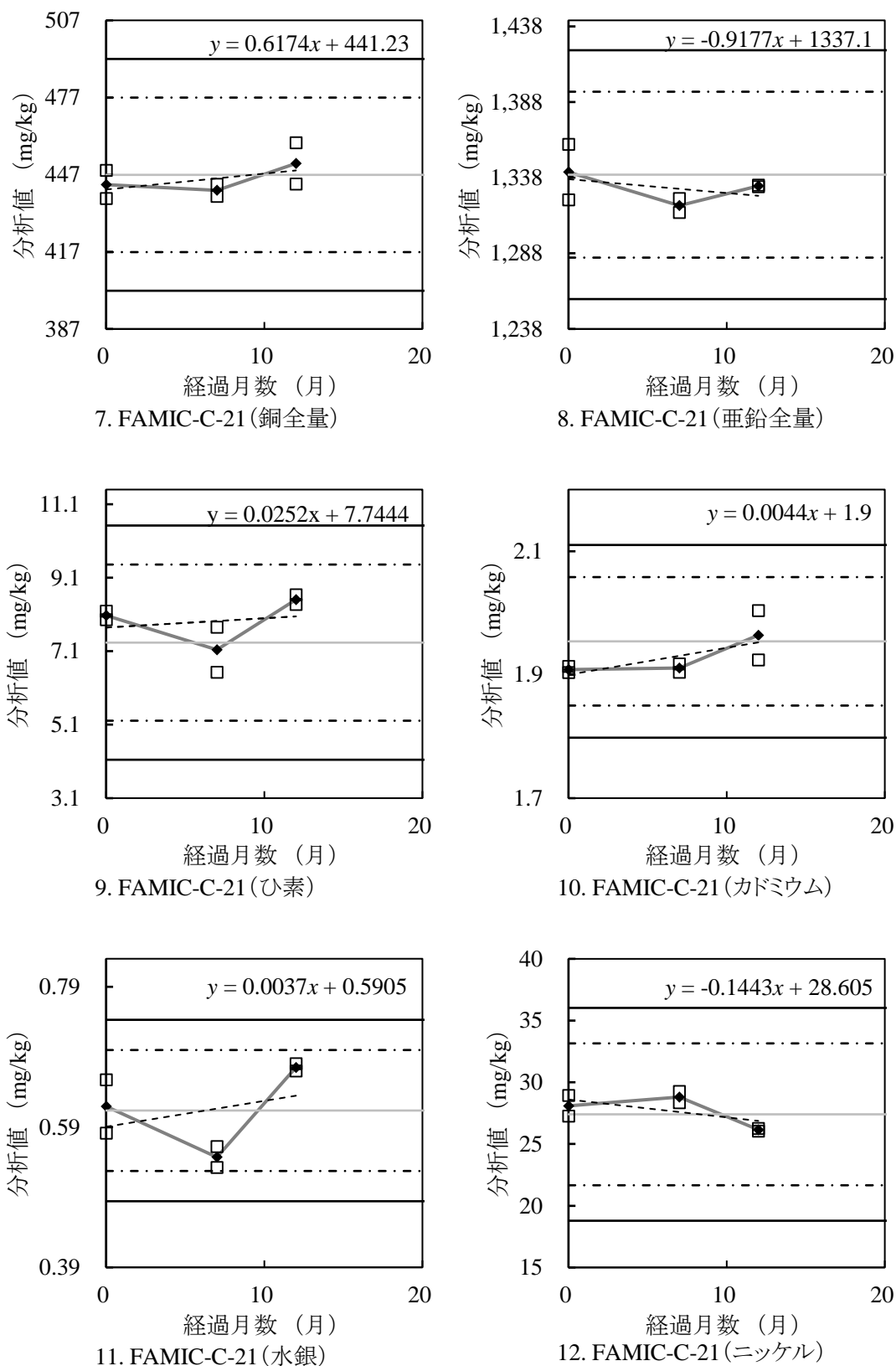


図 1D (続き)

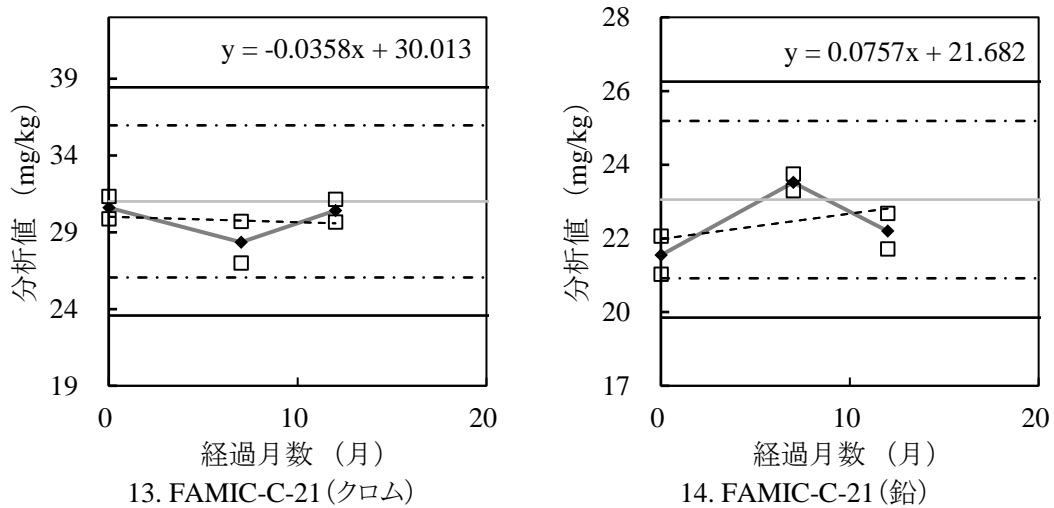


図 1D (続き)

## 2) 肥料認証標準物質の長期安定性評価

FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-18-2 及び FAMIC-C-21 の認証値設定時から現在までの経過月数、各回の分析値の平均値及びモニタリング分析の評価結果について含有量が%(質量分率)のものを表 5-1 に、mg/kg のものを表 5-2 に示した。安定性の評価は、経過月数の平均値と各回の測定の前平均値を用いて ISO Guide 35 (JIS Q 0035) を参考に次の手順で行った。まず、(d) 式及び(e) 式より、経過月数及び分析値との回帰直線の傾き( $b_1$ )及び切片( $b_0$ )を求めた。次に、(f) 式及び(g) 式より、予測の標準誤差( $s$ )及び回帰直線の傾きの標準誤差( $s_{b_1}$ )を求めた。回帰直線の傾きの標準誤差( $s_{b_1}$ )と  $t$  値( $t_{0.95, T-2}$ )を乗じた値と傾きの絶対値( $|b_1|$ )を比較した。

その結果、FAMIC-A-17(く溶性マンガンを除く)、FAMIC-B-14(カドミウムを除く)、FAMIC-C-18-2 の全ての認証成分において、 $|b_1| < s_{b_1} \times t_{0.95, T-2}$  となり、傾きは有意とは認められなかった。また、モニタリング分析の実施回数は、3 回と少ないが、FAMIC-C-21 についても同様の評価を実施したところ、いずれの認証成分も傾きは有意と認められなかった。

なお、FAMIC-A-17 のく溶性マンガ及び FAMIC-B-14 のカドミウムについては、傾きが有意であったが図 1A 6 .及び図 1B 6 .において認証値周辺での変動であり、十分に警戒限界の範囲内であることから、次年度以降引き続き注視する。

これにより FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-18-2 及び FAMIC-C-21 の認証成分は、モニタリング実施開始時からそれぞれ 5 年 3 ヶ月、7 年 10 ヶ月、3 年 11 ヶ月間及び 1 年間安定であると判断した。

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

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

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



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

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

$T$ : モニタリング実施回数(A-17(11回), B-14(17回), C-18-2(9回)及びC-18-2(3回))

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

$\bar{x}$ :  $x_i$  の平均値(月)

$y_i$ : モニタリング実施日の測定値の平均値

$\bar{y}$ :  $y_i$  の分析結果の総平均値

$b_1$ : 回帰直線の傾き

$b_0$ : 回帰直線の切片

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

$\hat{y}_i$ :  $x_i$  に対する $y_i$ の予測値

$s_{b_1}$ : 回帰直線の傾きの標準偏差

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

表5-1 肥料認証標準物質の安定性のモニタリング<sup>a)</sup>分析の評価結果  
(濃度の単位が% (質量分率)である認証成分)

認証成分	$\bar{x}$ <sup>b)</sup> (mon.)	$\bar{y}$ <sup>c)</sup> (%) <sup>j)</sup>	回帰分析結果			$s_{b_1}$ <sup>g)</sup> ( $\frac{\%}{\text{mon.}}$ ) <sup>j)</sup>	判定 基準 <sup>h)</sup> ( $\frac{\%}{\text{mon.}}$ ) <sup>j)</sup>	判定 <sup>i)</sup>
			$b_1$ <sup>d)</sup> ( $\frac{\%}{\text{mon.}}$ ) <sup>j)</sup>	$b_0$ <sup>e)</sup> (%) <sup>j)</sup>	$s$ <sup>f)</sup> (%) <sup>j)</sup>			
(FAMIC-A-17)								
窒素全量 (T-N)	33.1	14.0	0.0004	14.0	0.102	0.0016	0.0036	○
アンモニア性窒素 (A-N)	33.1	11.8	0.0033	11.7	0.138	0.0021	0.0048	○
＜溶性りん酸 (C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	33.1	13.3	-0.0012	13.3	0.079	0.0012	0.0028	○
＜溶性加里 (C-K <sub>2</sub> O)	33.1	13.8	0.0007	13.8	0.207	0.0032	0.0072	○
＜溶性苦土 (C-MgO)	33.1	3.49	0.0008	3.47	0.036	0.0006	0.0013	○
＜溶性マンガン (C-MnO)	33.1	0.312	0.0003	0.302	0.006	0.0001	0.0002	×
＜溶性ほう素 (C-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	33.1	0.566	0.0001	0.561	0.014	0.0002	0.0005	○
水溶性ほう素 (W-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	33.1	0.453	0.00003	0.452	0.009	0.0001	0.0003	○
尿素性窒素 (U-N)	33.1	2.32	0.0012	2.28	0.098	0.0015	0.0034	○
(FAMIC-B-14)								
アンモニア性窒素 (A-N)	46.4	8.00	0.0001	7.99	0.05	0.0004	0.0009	○
可溶性りん酸 (S-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	46.4	9.19	0.00002	9.18	0.07	0.0006	0.0012	○
水溶性りん酸 (W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	46.4	6.72	0.00004	6.72	0.06	0.0005	0.0010	○
水溶性加里 (W-K <sub>2</sub> O)	46.4	8.24	-0.0001	8.24	0.09	0.0007	0.0015	○
(FAMIC-C-18-2)								
窒素全量 (T-N)	23.6	4.78	0.0009	4.76	0.09	0.0019	0.0044	○
りん酸全量 (T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	23.6	4.62	0.0021	4.57	0.08	0.0018	0.0043	○
加里全量 (T-K <sub>2</sub> O)	23.6	0.118	0.0002	0.113	0.005	0.0001	0.0002	○
石灰全量 (T-CaO)	23.6	1.67	0.0004	1.66	0.04	0.0009	0.0021	○
有機炭素 (O-C)	23.6	37.5	-0.0008	37.5	0.53	0.0115	0.0271	○
(FAMIC-C-21)								
窒素全量 (T-N) <sup>ケルダール法</sup>	6.3	3.91	0.0112	3.84	0.08	0.0097	0.1227	○
窒素全量 (T-N)燃焼法	6.3	4.08	-0.0038	4.11	0.01	0.0007	0.0089	○
りん酸全量 (T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	6.3	5.33	-0.0004	5.33	0.00	0.0032	0.0407	○
加里全量 (T-K <sub>2</sub> O)	6.3	0.513	0.0015	0.504	0.01	0.0004	0.0053	○
石灰全量 (T-CaO)	6.3	4.18	-0.0068	4.22	12.71	0.0028	0.0350	○
有機炭素 (O-C)	6.3	27.2	0.0402	27.0	12.71	0.0264	0.3360	○

- a) FAMIC-A-17は調製後のモニタリング実施日から起算して63ヶ月後までモニタリング  
FAMIC-B-14は調製後のモニタリング実施日から起算して94ヶ月後までモニタリング  
FAMIC-C-18-2は調製後のモニタリング実施日から起算して47ヶ月後までモニタリング  
FAMIC-C-21は調製後のモニタリング実施日から起算して12ヶ月後までモニタリング
- b) 調製後初回のモニタリング実施日からモニタリング実施日までの経過時間の平均値(月)
- c) FAMIC-A-17の分析結果の総平均値(データ数 = モニタリング実施回数(9) × 併行分析数(2))  
FAMIC-B-14の分析結果の総平均値(データ数 = モニタリング実施回数(15) × 併行分析数(2))  
FAMIC-C-18-2の分析結果の総平均値(データ数 = モニタリング実施回数(7) × 併行分析数(2))  
FAMIC-C-21の分析結果の総平均値(データ数 = モニタリング実施回数(3) × 併行分析数(2))
- d) 回帰直線の傾き
- e) 回帰直線の切片
- f) 予測の標準誤差
- g) 回帰直線の傾きの標準誤差
- h)  $s_{b_1} \times t_{0.95, T-2}$
- i) ○は次式に適合して傾きは有意とは認められず, 安定と評価した成分  
 $|b_1| < s_{b_1} \times t_{0.95, T-2}$
- j) 表中の%は質量分率

表5-2 肥料認証標準物質の安定性のモニタリング<sup>a)</sup>分析の評価結果  
(濃度の単位がmg/kgである認証成分)

成分	$\bar{x}$ <sup>b)</sup> (mon.)	$\bar{y}$ <sup>c)</sup> (mg/kg)	回帰分析結果			$s_{b_1}$ <sup>g)</sup> ( $\frac{\text{mg/kg}}{\text{mon.}}$ )	判定 基準 <sup>h)</sup> ( $\frac{\text{mg/kg}}{\text{mon.}}$ )	判定 <sup>i)</sup>
			$b_1$ <sup>d)</sup> ( $\frac{\text{mg/kg}}{\text{mon.}}$ )	$b_0$ <sup>e)</sup> (mg/kg)	$s$ <sup>f)</sup> (mg/kg)			
(FAMIC-B-14)								
ひ素 (As)	46.4	2.98	-0.0007	3.01	0.10	0.0009	0.0018	○
カドミウム (Cd)	46.4	4.24	0.0038	4.07	0.17	0.0014	0.0029	×
ニッケル (Ni)	46.4	37.5	-0.0035	37.7	0.89	0.0074	0.0157	○
(FAMIC-C-18-2)								
銅全量 (T-Cu)	23.6	917	0.1281	914	27.96	0.6044	1.4293	○
亜鉛全量 (T-Zn)	23.6	1545	0.3603	1537	24.75	0.5350	1.2650	○
ひ素 (As)	23.6	13.7	0.0030	13.7	0.77	0.0167	0.0395	○
カドミウム (Cd)	23.6	1.85	-0.0004	1.86	0.03	0.0006	0.0015	○
ニッケル (Ni)	23.6	24.9	-0.0277	25.6	1.01	0.0217	0.0514	○
クロム (Cr)	23.6	44.4	-0.0909	46.6	2.03	0.0439	0.1038	○
鉛 (Pb)	23.6	25.1	0.0409	24.1	1.10	0.0239	0.0564	○
(FAMIC-C-21)								
銅全量 (T-Cu)	6.3	445	0.6174	441	5.72	0.6712	8.5289	○
亜鉛全量 (T-Zn)	6.3	1331	-0.9177	1337	13.63	1.5988	20.3151	○
ひ素 (As)	6.3	7.90	0.0252	7.74	0.96	0.1128	1.4331	○
カドミウム (Cd)	6.3	1.93	0.0044	1.90	0.02	0.0029	0.0365	○
水銀 (Hg)	6.3	0.614	0.0037	0.590	0.085	0.0100	0.1269	○
ニッケル (Ni)	6.3	27.7	-0.1443	28.6	1.49	0.1749	2.2220	○
クロム (Cr)	6.3	29.8	-0.0358	30.0	1.73	0.2035	2.5859	○
鉛 (Pb)	6.3	22.2	0.0757	21.7	1.42	0.1668	2.1198	○

脚注は表5-1を参照

### 3) 肥料認証標準物質の有効期限について

FAMIC では配付している肥料認証標準物質について、長期安定性の確認を行った結果と在庫量を考慮し有効期限の延長を行っている。また、FAMIC 内の事務処理の都合上、有効期限はこれまで「○年6月末」と設定している。このことから、6月を基準とし、各肥料認証標準物質について、数年後の6月末における安定性の不確かさを推定し有効期限を予測した。方法はISO Guide 35 (JIS Q 0035)を参考にし、認証値設定から数年後の6月末までの月数が経過した時点での認証成分の安定性の不確かさを(h)式により推定し、警戒限界の不確かさ(値付けのための共同試験の結果より算出した内部品質管理のための標準偏差( $\sigma$ )の2倍)と比較することで有効期限を予測した(表6A~6B)。

その結果、安定性の不確かさが警戒限界の不確かさ( $2\sigma$ )を超えるのはFAMIC-A-17については2029年6月末にく溶性加里、FAMIC-B-14については2036年6月末に水溶性りん酸であった。

FAMIC-A-17のく溶性マンガン及びFAMIC-B-14のカドミウムについては、3.2)において回帰直線の傾きの変動が有意であると判定されたが、それぞれ前述の期限においても警戒限界の不確かさを超過しないこ

とから, FAMIC-A-17 に関しては有効期限を 2028 年 6 月末まで, FAMIC-B-14 に関しては有効期限を 2035 年 6 月末まで延長可能であると考えられた.

なお, FAMIC-C-18-2 については配付を既に終了しており, FAMIC-C-21 については試験回数が 3 回と少ないため対象としなかった.

$$u_{lts} = s_{b1} m_{\text{expir}} \dots (h)$$

$m_{\text{expir}}$ : モニタリング実施開始時からの月数

$u_{lts}$ : 安定性の不確かさ

表6A :FAMIC-A-17の不確かさの推定値

成分	$s_{b1}^a)$	$u_{lts}^b)$			$2\sigma^c)$
		131ヶ月後 (2028年6月末)	143ヶ月後 (2029年6月末)	155ヶ月後 (2030年6月末)	
窒素全量 (T-N) <sup>d)</sup>	0.002	0.206	0.225	0.244	0.266
アンモニア性窒素 (A-N) <sup>d)</sup>	0.002	0.278	0.303	0.328	0.362
く溶性りん酸 (C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sup>d)</sup>	0.001	0.160	0.175	<b>0.189</b>	0.176
く溶性加里 (C-K <sub>2</sub> O) <sup>d)</sup>	0.003	0.416	<b>0.454</b>	<b>0.492</b>	0.448
く溶性苦土 (C-MgO) <sup>d)</sup>	0.001	0.073	0.080	0.087	0.158
く溶性マンガン (C-MnO) <sup>d)</sup>	0.0001	0.012	0.013	0.014	0.025
く溶性ほう素 (C-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>d)</sup>	0.0002	0.029	0.031	0.034	0.045
水溶性ほう素 (W-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>d)</sup>	0.0001	0.018	0.019	0.021	0.024
尿素性窒素 (U-N) <sup>d)</sup>	0.002	0.197	0.215	0.233	0.259

a) 1ヶ月あたりの変動誤差

c) 警戒限界の不確かさ

b) 経過月後の不確かさの推定値

d) % (質量分率)

表6B :FAMIC-B-14の不確かさの推定値

成分	$s_{b1}^a)$	$u_{lts}^b)$			$2\sigma^c)$
		246ヶ月後 (2035年6月末)	258ヶ月後 (2036年6月末)	270ヶ月後 (2037年6月末)	
アンモニア性窒素 (A-N) <sup>d)</sup>	0.000	0.107	0.112	0.117	0.137
可溶性りん酸 (S-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sup>d)</sup>	0.001	0.136	0.143	0.150	0.173
水溶性りん酸 (W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sup>d)</sup>	0.0005	0.117	<b>0.123</b>	<b>0.128</b>	0.120
水溶性加里 (W-K <sub>2</sub> O) <sup>d)</sup>	0.001	0.173	0.181	0.190	0.247
ひ素 (As) <sup>e)</sup>	0.001	0.211	0.221	0.231	0.433
カドミウム (Cd) <sup>e)</sup>	0.001	0.335	0.352	0.368	0.534
ニッケル (Ni) <sup>e)</sup>	0.007	1.809	1.897	1.985	5.899

a) 1ヶ月あたりの変動誤差

d) % (質量分率)

b) 経過月後の不確かさの推定値

e) mg/kg

c) 警戒限界の不確かさ

#### 4. まとめ

肥料認証標準物質 FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-18-2 及び FAMIC-C-21 のモニタリングによる長期安定性を確認した結果、各肥料認証標準物質の各認証成分における分析結果の平均値は、いずれも認証値設定時の共同試験において得られた不確かさから算出された警戒限界(単一試験室で取得される分析値のばらつきに対し推定された範囲)内であった。また、分析結果を ISO Guide 35 (JIS Q 0035)を参考に統計解析し、回帰直線の傾きの変動から安定性を評価したところ、FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-18-2 及び FAMIC-C-21 についてモニタリング実施開始時から、各々5年3ヶ月間、7年10ヶ月間、3年11ヶ月間及び1年間の認証成分は FAMIC-A-17 のく溶性マンガン及び FAMIC-B-14 のカドミウムを除いて安定性が確認された。

また、有効期限の妥当性を確認するため、認証成分について、数年後の6月末における安定性の不確かさを推定したところ、FAMIC-A-17 及び FAMIC-B-14 の現在2023年6月末までと設定している有効期限内にいずれの認証成分も安定性の不確かさが警戒限界の不確かさを超過しないことを確認した。FAMIC-A-17 のく溶性マンガン及び FAMIC-B-14 のカドミウムについては、前述の安定性評価において回帰直線の傾きの変動が有意であると判定されたが、各認証成分の安定性の不確かさは、FAMIC-A-17 のく溶性加里を超えるると予測された2029年6月末時点、FAMIC-B-14 の水溶性りん酸を超える予測された2036年6月末時点でも警戒限界の不確かさを超えないと推定されたため、現在 FAMIC-A-17 及び FAMIC-B-14 で設定されている有効期限を現在の在庫量及び年間配付数を考慮し、FAMIC-A-17 は4年間、FAMIC-B-14 は3年間延長し、それぞれ2027年6月末及び2026年6月末とすることに問題はないと判断した。

ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)では、結果の妥当性を監視するための手順として、標準物質又は品質管理用物質の使用が示されている。また、結果として得られるデータは、傾向が検出できるような方法で記録し、実行可能な場合に、結果のレビューに統計的手法を適用しなければならない。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品質保証に貢献するところは大きく、利用者の分析結果の信頼性の向上に寄与するものと考えられる。

#### 文 献

- 1) 肥料の品質の確保等に関する法律，昭和25年5月1日，法律127号，最終改正令和元年12月4日，法律62号
- 2) ISO/IEC 17025 (2017): “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories” (JIS Q 17025 :2018, 「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」)
- 3) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC): 肥料認証標準物質の配布申請手続き  
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub6.html>>
- 4) 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 肥料認証標準物質の開発—汚泥発酵肥料 FAMIC-C-12—，肥料研究報告，**6**，84~100 (2013)
- 5) 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)
- 6) 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)
- 7) 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)
- 8) 秋元里乃, 小塚健志, 坂井田里子, 伊藤浩平, 中村信仁, 橋本良美, 白井裕治:2017 年度 肥料認証標準物質の開発—高度化成肥料 FAMIC-A-17 の調製—, 肥料研究報告, **11**, 159~172 (2018)
- 9) 清水昭, 坂井田里子, 加藤まどか, 大島舞弓, 中村信仁, 秋元里乃, 白井裕治:2018 年度 肥料認証標準物質の開発—汚泥発酵肥料 FAMIC-C-18 の調製—, 肥料研究報告, **12**, 160~174 (2019)
- 10) 松尾信吾, 八木啓二, 田中雄大, 吉村英美, 秋元里乃:肥料認証標準物質の開発—汚泥発酵肥料 FAMIC-C-21 の新規調製—, 肥料研究報告, **15**, 155~168 (2022)
- 11) 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」)
- 12) 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」)
- 13) ISO Guide 31 (2015) : "Reference materials-Contents of certificates, labels and accompanying documentation" (JIS Q 0031: 2018, 「標準物質—証明書、ラベル及び附属文書の内容」)
- 14) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC) : 肥料等試験法 (2022)  
<[http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho/shikhenho\\_2022.pdf](http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho/shikhenho_2022.pdf)>

---

**Long-term Stability Evaluation of Fertilizer Certified Reference Materials for  
Determination of Major Components and Harmful Elements:  
High-Analysis Compound Fertilizer (FAMIC-A-17) ,  
Ordinary Compound Fertilizer (FAMIC-B-14)  
and Composted Sludge Fertilizer (FAMIC-C-18-2 and FAMIC-C-21)**

KAMIKAWA Takafumi<sup>1</sup>, AOYAMA Keisuke<sup>1</sup>, KAWAGUCHI Shinji<sup>1</sup>  
IWAMOTO Naoki<sup>2</sup>, AKIMOTO Satono<sup>3</sup> and YAMANISHI Masayuki<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Kobe Regional Center

<sup>2</sup> FAMIC, Kobe Regional Center (Now) FAMIC, Fukuoka Regional Center

<sup>3</sup> FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department

<sup>4</sup> FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department (Now) FAMIC, Nagoya Regional Center

FAMIC has performed long-term stability examinations to confirm shelf life of fertilizer certified reference materials (CRMs), high-analysis compound fertilizer (FAMIC-A-17) , ordinary compound fertilizer (FAMIC-B-14) and composted sludge fertilizer (FAMIC-C-18-2 and FAMIC-C-21) for analysis of major components and harmful elements. We have given certified values total nitrogen (T-N), ammonium nitrogen (A-N), citric acid-soluble phosphorus (C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), citric acid-soluble potassium (C-K<sub>2</sub>O), citric acid-soluble magnesium (C-MgO), citric acid-soluble manganese (C-MnO), citric acid-soluble boron (C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), water-soluble boron (W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and urea nitrogen (U-N) for FAMIC-A-17, ammonium nitrogen (A-N), citrate-soluble phosphoric acid (S-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), water-soluble phosphoric acid (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), water-soluble potassium (W-K<sub>2</sub>O), arsenic (As), cadmium (Cd), and nickel (Ni) for FAMIC-B-14, total nitrogen (T-N), total phosphoric acid (T-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), total potassium (T-K<sub>2</sub>O), total calcium (T-CaO), total copper (T-Cu), total zinc (T-Zn), organic carbon (O-C), arsenic (As), cadmium (Cd), nickel (Ni), chromium (Cr), and lead (Pb) for FAMIC-C-18-2 and FAMIC-C-21. We evaluated the monitoring long-term stability by a statistical analysis of the results of stability examination on the chemical analysis of the stock CRMs. The data was performed a statistical analysis in reference to ISO Guide 35: 2006. It shows evidence that there were no need to update the certified value and its uncertainty. From these results of the statistical analysis, the all certified values of the CRMs (FAMIC-A-17: 5 years 3 months after preparation, FAMIC-B-14: 7 years 10 months after preparation, FAMIC-C-18-2: 3 years 11 months after preparation, FAMIC-C-21: 1 year after preparation) were stable. The CRMs were expected to be useful for the quality assurance and the quality control in the analysis of major components and harmful elements in compound fertilizers.

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

(Research Report of Fertilizer, 16, 74-97, 2023)

## 6 顕微 FT-IR を用いた汚泥肥料の鑑定方法の開発

沼寄佳奈子<sup>1</sup>, 橋本良美<sup>2</sup>, 秋元里乃<sup>2</sup>

**キーワード** 肥料鑑定, 汚泥肥料, 堆肥, 実体顕微鏡, 顕微 FT-IR

### 1. はじめに

肥料法<sup>1)</sup>において廃水処理を行った際に排出される汚泥を原料とした汚泥肥料の利用には制限があり, 堆肥の原料に使用することはできない<sup>2)</sup>. 汚泥肥料を使用した際は登録を取得するが, それらを堆肥の原料に使用し, 肥料登録を取得せずに堆肥として生産流通させていたことが判明した事例を受け, 汚泥肥料と堆肥を識別するための鑑定方法を検討した.

肥料研究報告 12 号<sup>3)</sup>にて, 下水汚泥, し尿汚泥を原料に用いた汚泥肥料は, 酸またはアルカリ処理した後, 残留物で繊維状の物体及び色の付いた混入物が特徴的にみられ, 原料及び生産工程より家庭雑排水等に含まれるマイクロプラスチック等ではないかと示唆されていた. また, 肥料研究報告 13 号<sup>4)</sup>にて, それらをフーリエ変換形赤外分光光度計 (FT-IR) で測定したところ, 色の付いた混入物の一部はポリプロピレン (以下, PP) やポリエチレン (以下, PE) と同様の赤外吸収スペクトル (以下, スペクトル) が確認されたことが報告されていた. 一方で, 堆肥や動物の排泄物の分解後残留物からは色の付いた類似の混入物を確認できなかったことも同時に報告している.

本研究では, 既報と同様, 下水汚泥, し尿汚泥を原料として使用した汚泥肥料とそれ以外の肥料中に含まれるプラスチックに着目し, それらをより効率的に鑑定するための前処理方法と, 顕微赤外測定附属装置を搭載した FT-IR (以下, 顕微 FT-IR) を用いた鑑定方法を検討し, 汚泥肥料及び堆肥のプラスチック含有状況を調査し, プラスチックの含有状況により汚泥肥料と堆肥を識別する方法を整理したので報告する.

### 2. 材料及び方法

#### 1) 分析用試料

汚泥肥料 (原料に下水汚泥, し尿汚泥, 工業汚泥のいずれか一つもしくは複数を使用したもの) 16 点, 堆肥 6 点 (牛ふん堆肥 3 点, 豚ふん堆肥 1 点, 鶏ふん堆肥 1 点, 馬ふん堆肥 1 点) を使用した. 使用肥料は流通しているものを用い, 全て乾燥, 粉砕を実施せずに分析に使用した.

#### 2) 器具及び装置

(1) 恒温水槽: アズワン スマートウォーターバス TB-2NC

(2) 親水性 PTFE 製メンブレンフィルター: メルク 孔径 10  $\mu\text{m}$ , 直径 47 mm (測定及び洗浄用), 90 mm (洗浄用)

(3) フィルター用ホルダー: 直径 55 mm のアズワン アズノールシャーレを加工し, (2) の直径 47 mm のメンブレンフィルターを張った状態でセットし乾燥可能なものを自作して使用した.

<sup>1</sup> 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部 (現) 仙台センター

<sup>2</sup> 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部



- (4) 減圧ろ過用フィルターホルダー:アドバンテック東洋 有効ろ過面積 2.1 cm<sup>2</sup> (測定用), 9.6 cm<sup>2</sup>, 43.0 cm<sup>2</sup>(洗浄用)
- (5) アスピレータ:アズワン コンパクトドライアスピレータ DAS-1
- (6) 吸引ろ過瓶:アドバンテック東洋 減圧ろ過システム用器具 VT-500 0.5 L
- (7) 網ふるい:目開き 500 μm
- (8) 実体顕微鏡:ケニス ズーム式実体顕微鏡 LZ-LED-T, 観察は 23 インチのモニターに接続して行った.
- (9) 実体顕微鏡:ケニス 顕微鏡 E5-600T, 観察に用いたモニターは(8)に同じ
- (10) 顕微鏡デジタルカメラ:TUCSEN CMOS カラーカメラシステム Michrome 20
- (11) フーリエ変換形赤外分光光度計:Thermo Fisher Scientific Nicolet iN10 MX, 顕微赤外測定附属装置搭載, 検出器 MCT-A 検出器(冷却, 液体窒素使用), 測定, 解析ソフトウェア OMNIC Picta. 全反射(以下, ATR)法では Thermo Fisher Scientific Ge Tip ATR クリスタルを使用. 透過法は (2)のメンブレンフィルター上若しくは Thermo Fisher Scientific BaF<sub>2</sub> 製のクリスタル上で行った.

### 3) 試薬等の調製

- (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) 過酸化水素:JIS K 8230 に規定する特級試薬(富士フィルム和光純薬)
- (3) 0.5 mol/L 硫酸鉄(II)溶液:JIS K 8978 に規定する硫酸鉄(II)七水和物 特級試薬(富士フィルム和光純薬)139 mg を水 1 mL に溶かし, 0.5 mol/L の溶液とした. (用事調製)
- (4) 2 mol/L 塩酸:塩酸 有害金属測定用(富士フィルム和光純薬)40 mL に水を加えて 200 mL とし, 2 mol/L の溶液とした.
- (5) 比重液:よう化ナトリウム 特級試薬(富士フィルム和光純薬)40 g に水 40 mL を加えて混合し, 比重約 1.6 の溶液とした.
- (6) ポリタングステン酸ナトリウム:比重分離用 粉末タイプ(SOMETU)

### 4) 前処理方法及び観察, 測定方法の検討

プラスチックの分析方法は環境省より海洋中<sup>5)</sup>, 河川のプラスチック分析のガイドライン<sup>6)</sup>, 国連の海洋汚染専門家会議である GESAMP より海洋中プラスチック分析のガイドライン<sup>7)</sup>が発出されているほか, 同じく海洋中, 下水中のプラスチック分析方法の報告がされているが, 肥料を対象とした分析手法はない. 今回は, 以上のような海洋中, 河川, 下水中等のプラスチック分析の方法として公表されているもの<sup>5~12)</sup>を参考に次の(1)~(7)のとおり前処理方法及び観察, 測定方法の検討を行った.

#### (1) 過酸化水素処理方法の検討

既報<sup>4)</sup>を元に, 顕微 FT-IR を用いた観察, 測定, 識別を可能とするため適切な試料量を検討し, 分解方法の改良を行った.

#### (2) フェントン法による有機物分解促進の検討

有機物分解を促進する方法として, 排水処理その他でフェントン法が用いられる<sup>13), 14)</sup>が, しばしばプラスチック分析でも効果的に用いられている例があり<sup>8), 10), 11)</sup>, 今回検討を行った.

使用した 0.5 mol/L 硫酸鉄(II)溶液及び 2 mol/L 塩酸の調製方法は **2. 3) 試薬等の調製**(3)及び(4)に示

したとおりであり、処理方法を次に記載した。

### 処理方法

試料 1 g に過酸化水素を添加した後、0.5 mol/L 硫酸鉄(II)溶液 約 200  $\mu$ L を添加した。発泡が穏やかになり次第、60  $^{\circ}$ C以下の恒温水槽で加熱した。分解終了後、鉄イオン由来の褐色の沈殿が生じ観察、測定妨害となるため、減圧ろ過器内で 2 mol/L 塩酸による洗浄を行い沈殿の除去を行った。

### (3) 酵素処理による有機物分解の検討

加谷らの報告<sup>15)</sup>で、貝の消化管内のマイクロプラスチック分析に酵素処理を用いていたことから、この報告を参考に同様の処理剤を用いて酵素処理の検討を行った。用いたのは市販されている酵素入り洗剤であり、使用した処理剤及び処理方法は次のとおりである。

#### 使用した処理剤

SARAYA 社製 多酵素浸漬洗浄剤パワークイック

酵素として、プロテアーゼ、リパーゼ、セルラーゼ、アミラーゼを含む。

#### 処理方法

試料 1 g に過酸化水素約 20 mL を添加し、発泡が穏やかになり次第 60  $^{\circ}$ C以下の恒温水槽で加熱した。分解終了後、親水性 PTFE 製メンブレンフィルター(以下、メンブレンフィルター)に試料を捕集したものをビーカーに入れ、酵素洗剤約 20 mL を添加し、メンブレンフィルターを取り除いてかき混ぜた後 5 日ほど静置した。その後比重分離を行い、最終的にメンブレンフィルター上に捕集した 500  $\mu$ m 未満の試料を実体顕微鏡で観察した。

### (4) 比重分離方法の検討

既報<sup>4)</sup>では過酸化水素を用いて酸分解を行った後、その残留物を直接観察していたが、その時点でプラスチック以外の無機物等の夾雑物も多く混在していた。そのため今回、プラスチックをより効率的に観察、測定するため、プラスチックと無機物の比重の違いを利用する比重分離操作の検討を行った。

比重分離の方法として、漏斗を用いた方法とビーカーを用いた方法の 2 種類の検討を行った。漏斗を用いた方法は環境省のガイドライン<sup>6)</sup>を、ビーカーを用いた方法は亀田の方法<sup>12)</sup>を参考に行った。

#### 漏斗を用いた方法

Fig.1 のように漏斗にシリコンチューブをつなぎ、チューブ部分をローラークランプで留めた。分解後に残留した試料をメンブレンフィルターに捕集し、比重液を入れたビーカー内に入れてメンブレンフィルターを取り除いてかき混ぜた後、その溶液を漏斗に流し込んだ。漏斗の上部を時計皿等で覆ってコンタミネーションが無いようにして数時間静置した。上澄みが澄み、分離が完了したら、チューブの下に容器を置いてローラークランプを外し、溶液の下層部分を流出させてから指などで流出を止め、上層部分のみ漏斗内に残した。チューブ下のビーカーを入れ替え、溶液の上層部分を流出させ、最後に漏斗の上から水で洗い込んだ。



Fig.1 Density separation using funnel

### ビーカーを用いた方法

漏斗を用いた方法と同じく、分解後に残留した試料をメンブレンフィルターに捕集し、比重液を入れたビーカー内に移し入れて振り混ぜた後、静置した。上澄みが澄み、分離が完了したら、浮遊物を上澄み液ごと別のビーカーに採取した。壁面に集まりやすい細かい試料は駒込ピペットを用いて採取し、駒込ピペットの先より大きな試料はさじを用いて採取した。

#### (5) 比重液の検討

比重液としてポリタングステン酸ナトリウム(以下、SPT)溶液とよう化ナトリウム溶液の2種類を検討した。

#### (6) 観察方法の検討

前処理を行った試料を全て観察、測定に用いると試料の重なりが多くなり操作が困難となったため、観察、測定用試料量の検討を行った。試料中に含まれるプラスチック片の個数を概算することを目指し、メンブレンフィルター上に捕集する量を減らすため、ビーカーに比重分離後の浮遊物を全て移し、水を添加して一定量とし、そこから分取する方法を検討した。

#### (7) 測定方法の検討

目開き 500  $\mu\text{m}$  の網ふるい上に残った試料(500  $\mu\text{m}$  以上の試料)及びメンブレンフィルター上に捕集した500  $\mu\text{m}$  未満の試料それぞれについて、顕微 FT-IR での測定方法の検討を行った。

## 3. 結果及び考察

### 1) 前処理方法及び観察、測定方法の検討

#### (1) 過酸化水素処理方法の検討

分析に使用する試料量は、今回用いる減圧ろ過操作を一度に行うことができ、かつ観察、測定、識別に十分な量として1gとした。過酸化水素は試料が完全に浸る量(約20 mL)を添加後、発泡が穏やかになり次第恒温水槽で加熱(60  $^{\circ}\text{C}$ 以下)し、発泡が完全に収まるまで酸分解を行った。加熱温度は、60  $^{\circ}\text{C}$ 以上ではプラスチックが破壊される恐れがある<sup>16)</sup>ため、60  $^{\circ}\text{C}$ 以下とした。発泡がなくなっても分解が不十分(黒い着色が残る等)であれば、過酸化水素を足してさらに分解した。分解の際、試料が粉碎されるのを防ぐため、スターラー等を用いたかき混ぜは行わないこととした。(Fig.2)



1. Analytical sample 1 g



2. Add hydrogen peroxide

Fig.2 Digestion



3. Heating in a constant temperature water bath under 60 °C



4. Continue digesting until finish to foaming  
(If digest was insufficient, add more Hydrogen peroxide)

Fig.2 (Continue) Digestion

## (2) フェントン法による有機物分解促進の検討

有機物の分解を促進する方法として、排水処理その他で使用されているフェントン法<sup>13), 14)</sup>を検討した。

試薬液を添加した直後の様子は Fig.3 のとおりであり、0.5 mol/L 硫酸鉄(II)溶液の添加により、過酸化水素のみの分解と比較して分解開始直後の有機物分解反応が強くなることを確認した。また、用意した PP 及び PE の 2 種類のプラスチック片を用いて、顕微 FT-IR により未処理、過酸化水素のみの前処理、過酸化水素とフェントン法を用いた前処理の 3 方法間による処理後のスペクトル比較を行ったところ、各前処理方法によるスペクトルへの影響は少ないことが分かった。(Fig.4)

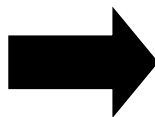
以上より、フェントン反応法は肥料中の有機物分解方法として有効であると判断した。



1. Add 0.5 mol/L Iron(II) Sulfate Heptahydrate

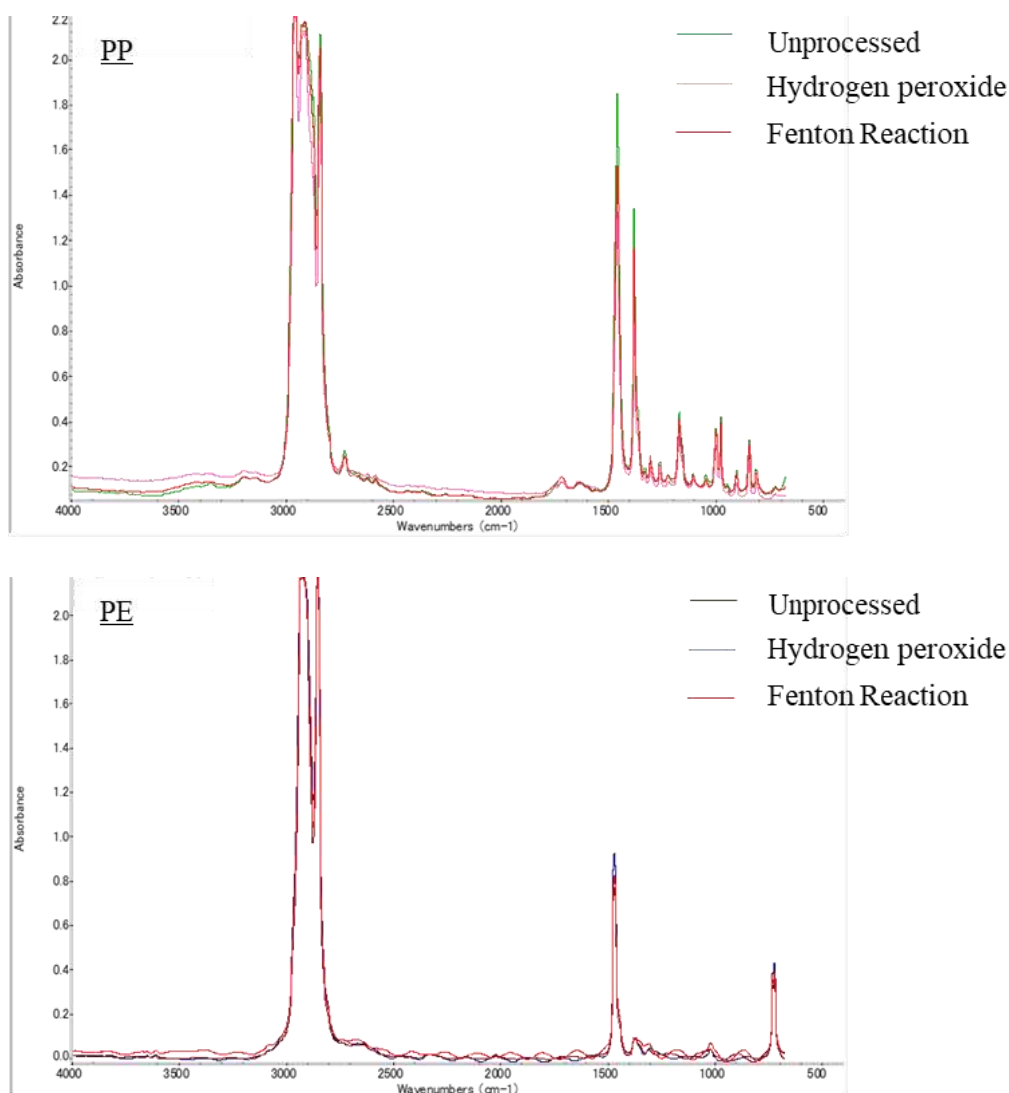


2. Cleaning by 2 mol/L Hydrochloric acid  
Brown precipitation generates in instrument



3. After cleaning sample  
Precipitation was removed

Fig.3 Digestion by Fenton reaction



Conditions follow Transmission mode in Table 2

Fig.4 Comparison of infrared absorption spectrum between different preprocessing

(3) 酵素処理による有機物分解の検討

加谷らの報告<sup>15)</sup>で、貝の消化管内のマイクロプラスチック分析に酵素処理を用いていたことから、使用されている酵素入り洗剤を用いて処理を行い、最終的にメンブレンフィルター上に捕集した 500 μm 未満の試料を実体顕微鏡で観察した。

結果、この処理方法では有効に分解を促進することはできなかった。肥料に含まれる有機物はセルロースが大半であり、使用した酵素洗剤にはセルラーゼも含まれているものの、断片として混入するそれら組織の分解は不可能であった。中嶋ら<sup>10)</sup>の総説で、酵素処理は生物のやわらかい組織を分解することを目的としており、硬い組織や植物繊維などは分解されないとのことから、堆肥及び汚泥肥料等のように植物片が多く含まれる試料には適さないことが分かった。

Fig.5 に、肥料の酵素処理後の試料の実体顕微鏡写真を示す。植物片が残存している様子が確認できた。



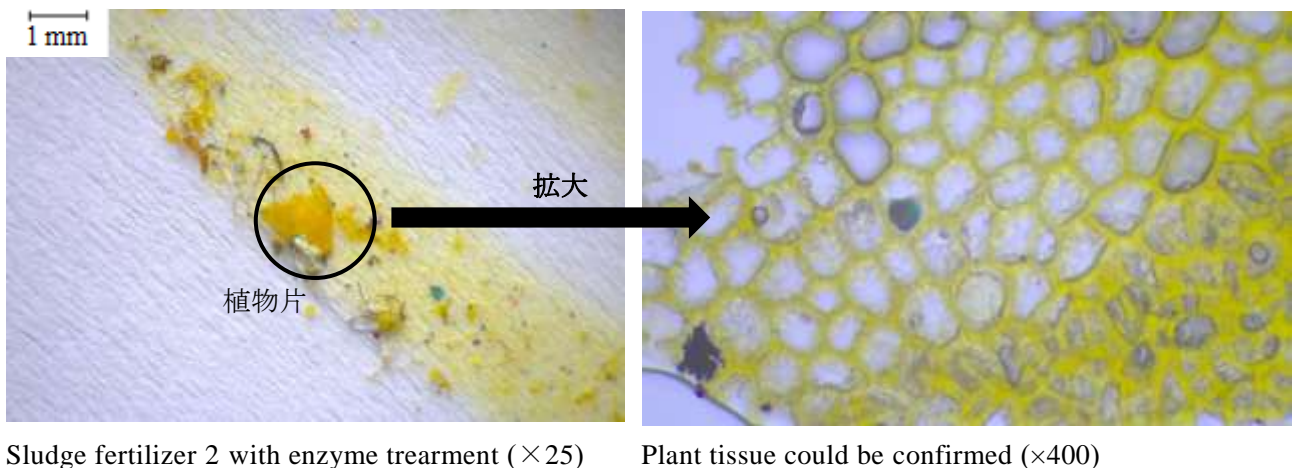


Fig.5 After treatment of Enzyme treatment (picture of stereoscopic microscope)

#### (4) 比重液の検討

比重液として SPT 溶液とよう化ナトリウム溶液の 2 種類を検討した. それぞれの最大比重は SPT 溶液で 3.1<sup>17)</sup>, よう化ナトリウム溶液は 1.8<sup>18)</sup>程度である. どちらも無害であり, 操作性に問題のないことを確認した. 岩波書店の理化学辞典<sup>19)</sup>及び織研新聞社の新・繊維総合辞典<sup>20)</sup>を参考に, 主要なプラスチックの比重を Table 1 に記載したが, これらを分離するにはよう化ナトリウム溶液の最大比重で十分である. また, SPT は高価であることから, 今回はプラスチック分析で広く用いられており比較的安価なよう化ナトリウム溶液を用いることとした.

比重は, 環境省のガイドライン<sup>6)</sup>, GESAMP の海洋中マイクロプラスチックモニタリングのためのガイドライン<sup>7)</sup>等の例示も踏まえて 1.6 程度とした.

比重分離の操作を追加したことで, Fig.6 に示す顕微鏡観察結果のように多くの夾雑物を取り除かれ, 観察が容易になった.

Table 1 Specific gravity of major plastics

material	density (g/cm <sup>3</sup> )
Low density polyethylene (LDPE)	0.91 ~ 0.93 <sup>a)</sup>
High density polyethylene (HDPE)	0.94 ~ 0.96 <sup>a)</sup>
Polypropylene (PP)	0.90 ~ 0.91 <sup>b)</sup>
Polystyrene (PS)	1.05 ~ 1.07 <sup>a)</sup>
Polyester (PET)	1.38 <sup>b)</sup>
Acrylic resin	1.14 ~ 1.17 <sup>b)</sup>
Acrylonitrile	0.8060 <sup>a)</sup>
Polyurethane (PU)	1.0 ~ 1.3 <sup>b)</sup>
Polyvinyl chloride (PVC)	1.39 <sup>b)</sup>
Nylon	1.14 <sup>b)</sup>

a) See Ref number 19

b) See Ref number 20

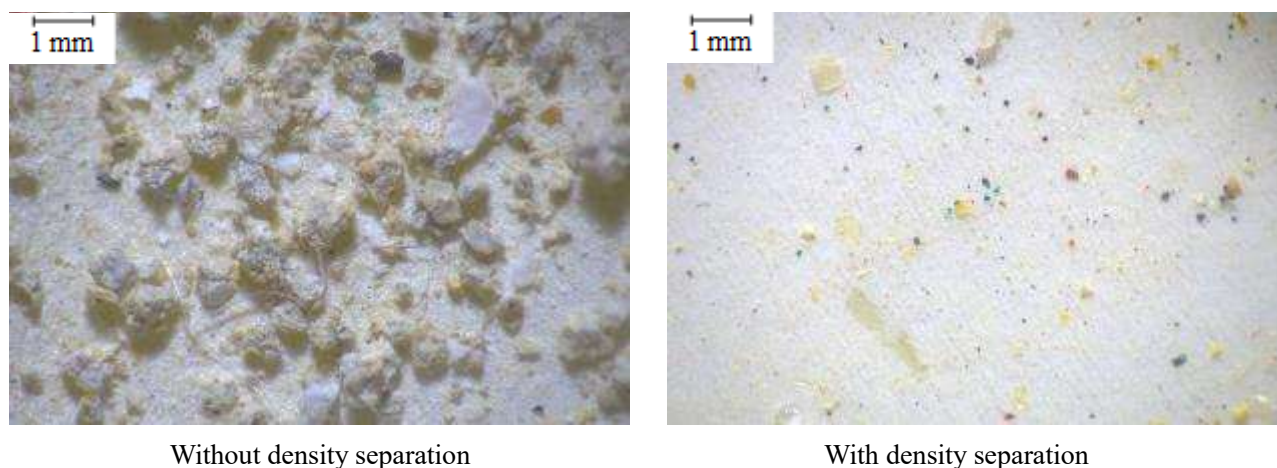


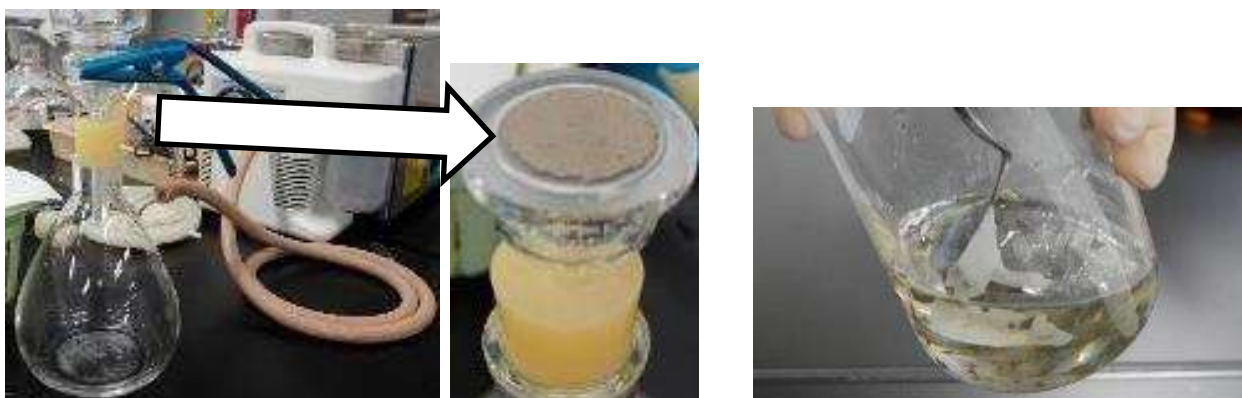
Fig.6 Comparison of contaminants with or without density separation  
(picture of stereoscopic microscope,  $\times 25$ )

#### (5) 比重分離方法の検討

比重分離の方法として、漏斗を用いた方法とビーカーを用いた方法の 2 種類の検討を行った。漏斗を用いた方法は環境省のガイドライン<sup>6)</sup>を、ビーカーを用いた方法は亀田の方法<sup>12)</sup>を参考に行った。

漏斗を用いた方法を検討した結果、特に試料に大きな木片等が混ざる場合、漏斗上部や柄部分に固形物がたまって残り、溶液の下層部分と共に流れ出ない場合があった。一方、ビーカーを用いた方法では、壁面に集まりやすい細かい試料は駒込ピペットを用いて採取し、駒込ピペットの先より大きな試料はさじを用いて採取する等の作業により、試料をことごとく集めることが出来たことから、汚泥肥料等有機物が多い資材ではビーカーを用いて比重分離を行うことが適切と考えられた。

以上の検討から、比重分離の操作を次のとおりとした (Fig.7)。分解終了後、減圧ろ過器を用いて残留物をよく水で洗浄しつつメンブレンフィルターに捕集した。メンブレンフィルターを、ピンセット等を用いてよう化ナトリウム溶液約 50 mL を入れたビーカー内で洗うように振って残留物を洗い落とし、メンブレンフィルターは取り除いた。検討において、過酸化水素とよう化ナトリウムを混合すると酸化還元反応が起こり、液が高温となった。その場合プラスチック破壊の可能性があるため、よう化ナトリウム溶液の溶媒は水とし、酸分解後の減圧ろ過の際は試料を水でよく洗浄してからよう化ナトリウム溶液を添加した。ビーカーを軽く振り混ぜ、試料が十分に分散して塊がないことを確認した後、上澄みが澄み、試料がビーカーの底と液面に完全に分離するまで数時間～1 日静置して比重分離を行った。メンブレンフィルターから試料が剥がれにくい場合、又は比重液内で試料が塊になる場合は、ビーカーを超音波洗浄機に浸して振ることで分離させた。分離完了後、液上層の浮遊物を、駒込ピペット等を用いて別のビーカーに採取し、水で約 50 mL とした。細かな浮遊物はビーカーの壁面に集まりやすいため、注意して採取を行った。



1. Vacuum filtration

2. Drop sample into specific gravity liquid



3. After mixing



4. Leave to stand until solution become clear



5. Transfer all floating solids in the beaker to another beaker using komagome pipette etc.



6. Add water up to 50 mL

Fig.7 Density separation

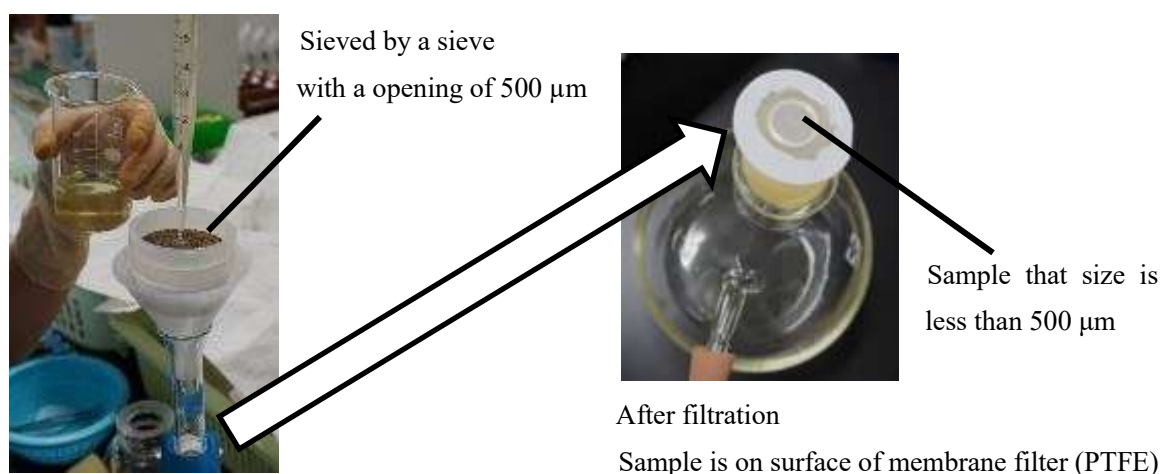


6) 観察方法の検討

比重分離で得られた試料を全て観察及び測定に用いると, Fig.9 のように試料の重なりが多くなり操作が困難となったため, 観察及び測定用試料量の検討を行い, 以下のとおりとした(Fig.8).

試料のうち, 500  $\mu\text{m}$  以上の大きさのものはピンセット等で拾い上げることが可能であった. これらはふるい分けで取り除いて別途シャーレ等に洗い込み, 60  $^{\circ}\text{C}$ 以下の乾燥器で乾燥させてから目視及び実体顕微鏡を用いて観察を行った.

500  $\mu\text{m}$  未満のものは, 比重分離後に水で 50 mL とした液を振り混ぜて, なるべく試料が液中に分散する状態にしなが, メンブレンフィルター上に捕集したときに試料の重なりが多くならないように一部を分取してろ過した. その際の分取量は, 肥料により比重分離後の試料量が大きく異なるためそれぞれに応じて行った. Table 3 に示したとおり, 今回は 0.5 mL~50 mL とした. メンブレンフィルター上に捕集した試料は目視及び実体顕微鏡を用いて観察を行った.



1. Sieving, vacuum filtration  
Fractionating sample as needed



2-1. Collect sample on a sieve

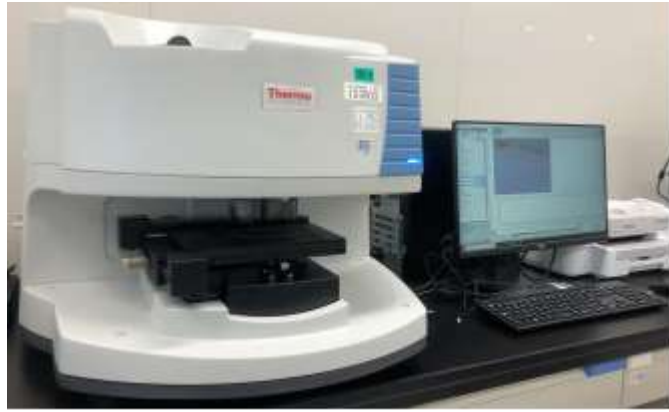


2-2. Set a membrane filter to folder and desiccate it

Fig.8 Observation and measurement



3. visual assess and observation  
by stereoscopic microscope



4. Measurement by Microscopy FT-IR ( $\mu$ -FT-IR)

Fig.8 (Continue) Observation and measurement



Sludge fertilizer 2 50 mL/50 mL

Sample piles up and difficult to observation and measurement



Sludge fertilizer 2 5 mL/50 mL

There are little overlap of sample, so it is easier to observation and measurement

Fig.9 Sample quantity on membrane filter (PTFE) (picture of stereoscopic microscope,  $\times 25$ )

#### (7) 測定方法の検討

目開き  $500\ \mu\text{m}$  の網ふるい上に残った試料 ( $500\ \mu\text{m}$  以上の試料) 及びメンブレンフィルター上に捕集した  $500\ \mu\text{m}$  未満の試料それぞれについて、顕微 FT-IR での測定方法の検討を行った。

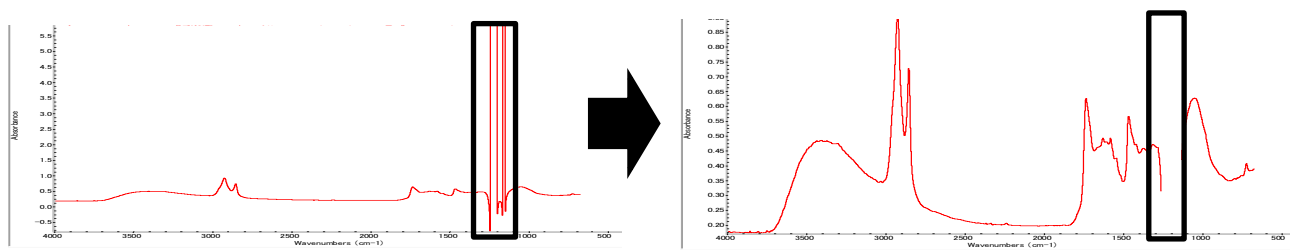
$500\ \mu\text{m}$  以上の試料については、顕微鏡観察を行い、プラスチックであることが疑われる試料があった場合、ピンセット等で拾い上げて ATR 法もしくは透過法を用いて測定を行った。  $500\ \mu\text{m}$  未満の試料については、透過法の条件を用いてマッピング測定 (多点測定) を行った。 ATR 法によるマッピング測定の検討も行ったが、メンブレンフィルター上の複数点を測定する際、測定器のレンズ部分 (Ge クリスタル) が移動する際に、試料に衝突し、Ge クリスタルの裏に測定済みの試料が付着したまま移動してしまうといった例が頻発したため、この方法は用いないこととした。

なお、使用した測定条件例は Table 2 のとおりである。

Table 2 Example of condition of  $\mu$ -FT-IR

Categories		Measuring method
Mode	Transmission	ATR (Attenuated Total Reflectance)
Ditector	MCT (Mercury Cadmium Telluride)	MCT
Spectral resolution	$8 \text{ cm}^{-1}$	$8 \text{ cm}^{-1}$
Cumulative number	64 times	64 times
Spectral range	$4000 \text{ cm}^{-1} \sim 650 \text{ cm}^{-1}$	$4000 \text{ cm}^{-1} \sim 650 \text{ cm}^{-1}$

解析は顕微 FT-IR に搭載されるライブラリの検索及びスペクトル形状による目視判断を行った。メンブレンフィルター上でマッピング測定を行った場合は、メンブレンフィルターの赤外吸収領域 ( $1200 \text{ cm}^{-1}$  前後) を Fig. 10 のようにblankとして削除した後ライブラリ検索を行った。

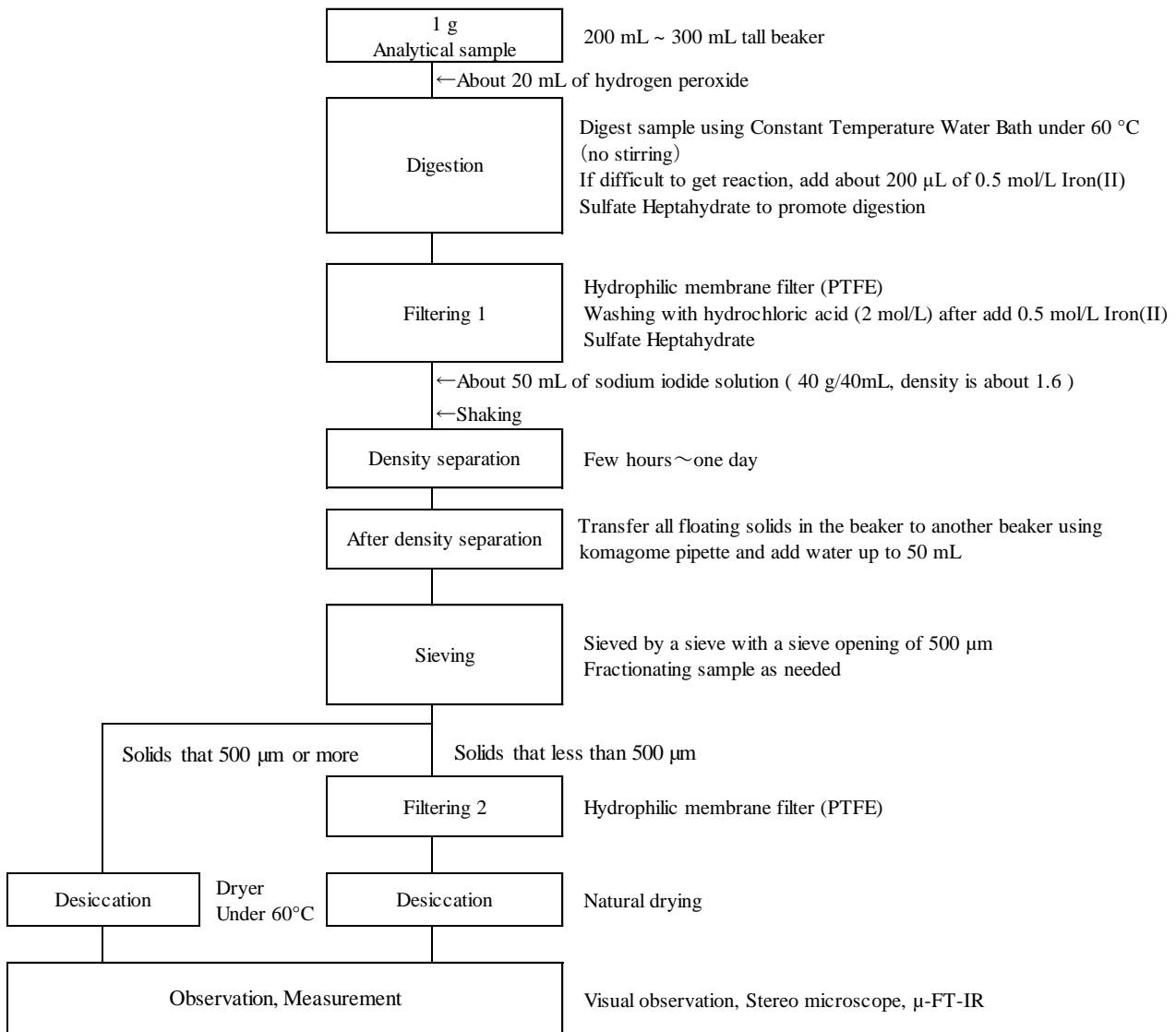


Left figure : Infrared absorption spectrum of sample + membrane filter (PTFE)

Right figure : Blank the region that infrared absorption spectrum of membrane filter (PTFE) ( $\square$ ) exists.

Fig.10 Processing of infrared absorption spectrum

以上の検討内容を踏まえ、鑑定のための処理方法を次のとおりとした (Scheme 1)。



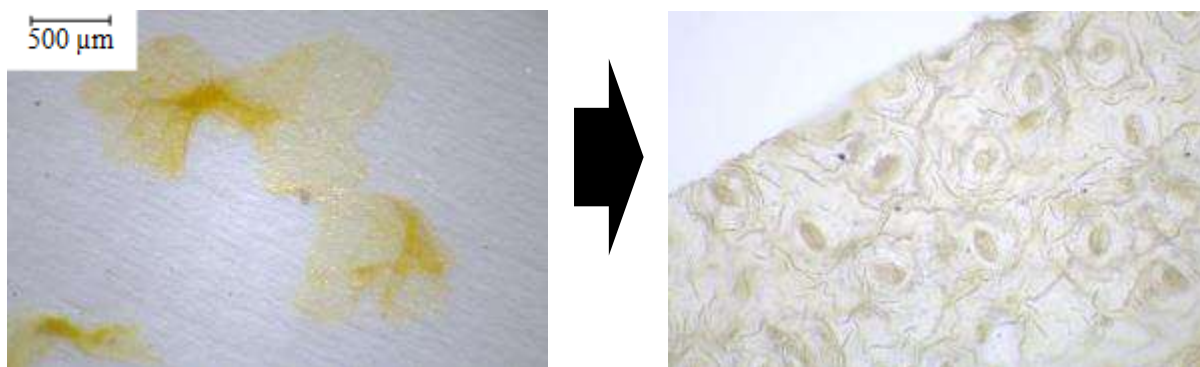
Scheme 1 Flow sheet for identification fertilizer by  $\mu$ -FT-IR

#### (8) 顕微 FT-IR ライブラリの拡充

肥料では、Fig.11 の実体顕微鏡写真で示すような、黄色っぽく薄い膜状の物質が頻繁に観察された。また、特にし尿汚泥を含む肥料では、Fig.5 で示したような、表面に艶があり硬く薄い、黄色い膜状の物質が多く混入していた。これらを顕微 FT-IR で測定してライブラリ検索をすると、Fig.12 のスペクトル比較図に示すとおりポリエチレンに非常に近い結果が得られる。しかし、表面に細かく規則的な模様が見られ、さらに拡大すると植物組織や気孔と思われるものが見られたことから、これらは植物であると推測した。様々な試料を分析するうちに、この黄色い膜状物質以外でも類似のスペクトルが得られるものが多数あることが判明し、これらの判別を誤ると肥料中のプラスチック個数の算出結果が実際と大きく異なってしまう恐れがあった。

また、汚泥の処理過程などで著しく劣化したプラスチックのスペクトルは劣化前のものと形状が異なる場合があった (Fig.13)。

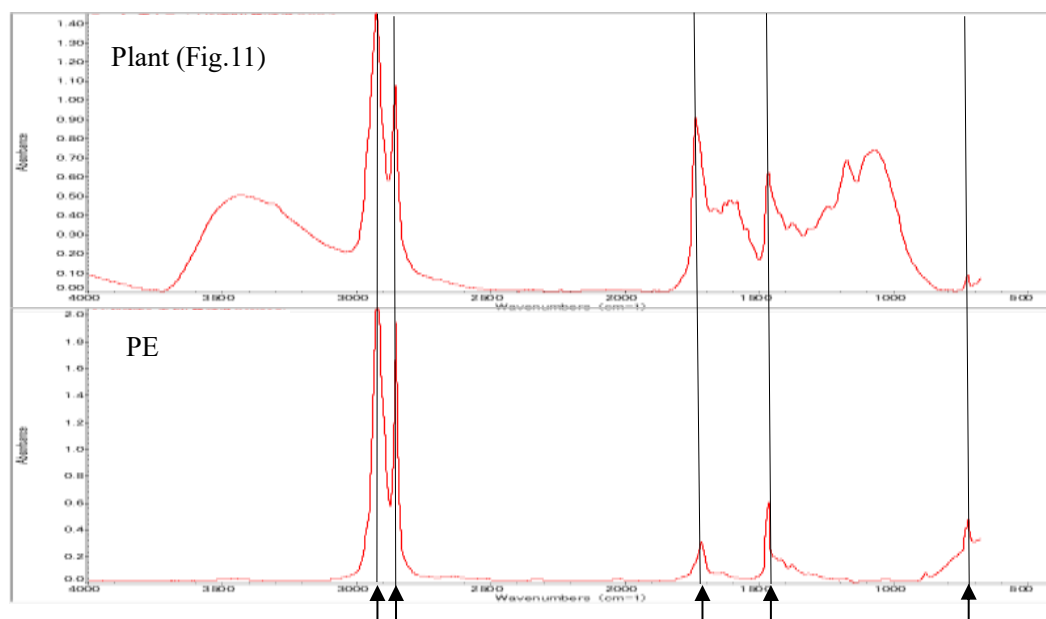
以上を踏まえ、今回は植物サンプル約 85 種類及び劣化 PE など肥料に混入しうると考えられるものや実際肥料中に混入していたもの 120 種類ほどについて、顕微 FT-IR にて測定し、得たスペクトルをライブラリに追加することでライブラリを拡充すると共に判断の材料にした。



Yellow, thin object in fertilizer  
Its spectrum resembles to PE's  
(picture of stereoscopic microscope, ×45)

The observed tissue seemed like stomata.  
(picture of stereoscopic microscope, ×400)

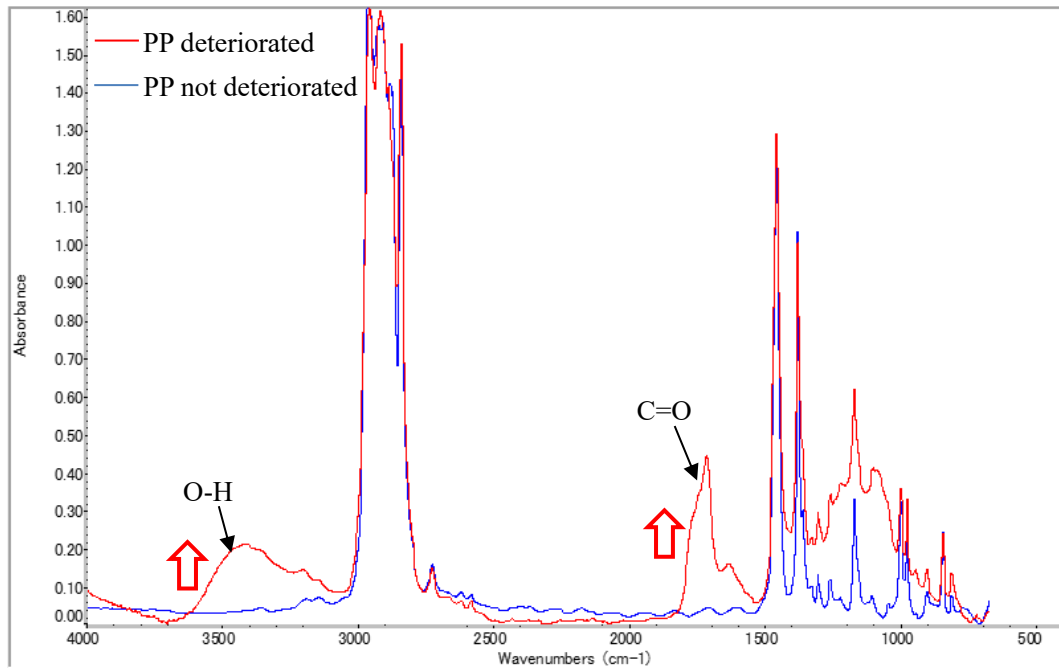
Fig.11 Plant in fertilizer (picture of stereoscopic microscope)



Conditions follow Transmission mode in Table 2

Some of spectrum peak position of Plant and PE (↑) are corresponding and there is a risk of leading wrong decision

Fig.12 Comparison of infrared absorption spectrum between plant (Fig.11) and PE



Conditions follow Transmission mode in Table 2


Some of spectrum peak position are changed (some peaks  are appeared)

Fig.13 Change of infrared absorption spectrum of PP by degradation

## 2) 各肥料でみられた特徴について

### (1) 実体顕微鏡観察

今回 Scheme1 により試料の前処理を行い、実体顕微鏡を用いて観察を行ったところ、下水汚泥、し尿汚泥（家庭雑排水の処理により生じる汚泥）を原料に使用した汚泥肥料に繊維状、断片状、フィルム状、球状等の物体が多く混入していることが確認された。これら肥料では、様々な形態、色、大きさの混入物が一つのサンプル中で混在していた。下水汚泥、し尿汚泥は、家庭雑排水等の汚水を処理場にて処理する際に発生する。処理場の流入水中のプラスチックは、処理過程で汚泥に移行することで処理水からのプラスチック除去が行われるが、田中ら<sup>21)</sup>によると、その除去率は国内の下水処理場 5 箇所の中央値で、100  $\mu\text{m}$ ~1 mm で 99.6%、10  $\mu\text{m}$ ~100  $\mu\text{m}$  で 76.3%であったと報告されており、これら処理場で発生する汚泥はプラスチックを多く含む事が知られている。また、下水汚泥中のプラスチックの調査事例を扱った Koyuncuoğlu ら<sup>22)</sup>のレビュー中では、20 件の調査事例それぞれで繊維状、断片状、フィルム状、球状等の混入プラスチックが確認されたと紹介されている。

汚泥原料として工業汚泥（工場排水処理等で生じる汚泥）のみを使用した汚泥肥料では、混入物の色、形態の種類は多くのサンプルで概ね単一的であった。

一方、堆肥ではプラスチック片のような混入物の量は少なく、過酸化水素で分解しきれなかった木片等が多く見られた。

以上の実体顕微鏡観察の結果を Fig.14 に示す。汚泥肥料には使用する汚泥の種類を記載した。水で 50 mL とした後の、メンブレンフィルターへ捕集した分取量を合わせて示した。倍率は全て約 25 倍で撮影している。





Sludge fertilizer1 (Human waste sludge)  
0.5 mL/50 mL



Sludge fertilizer2 (Human waste sludge,  
Industrial sludge) 5 mL /50 mL



Sludge fertilizer 3 (Human waste sludge)  
5 mL /50 mL



Sludge fertilizer 4 (Sewage sludge, Industrial sludge,  
Human waste sludge) 5 mL /50 mL



Sludge fertilizer 5 (Industrial sludge) 10 mL /50 mL



Sludge fertilizer 6 (Industrial sludge) 2 mL /50 mL

Fig.14 Sample after pre-processing (picture of stereoscopic microscope,  $\times 25$ )



Sludge fertilizer 7 (Industrial sludge) 10 mL/50 mL



Sludge fertilizer 8 (Industrial sludge) 1 mL/50 mL



Compost 1 (Cattle manure) 25 mL/50 mL



Compost 2 (Pig manure) 50 mL/50 mL



Compost 3 (Poultry manure) 50 mL/50 mL



Compost 4 (Horse manure) 5 mL/50 mL

Fig.14(Continue) Sample after pre-processing (picture of stereoscopic microscope,  $\times 25$ )

## (2) 顕微 FT-IR を用いた測定結果

得られた試料について、各肥料 1 g あたりのプラスチック推定個数を算出した結果を Table 3 に示す。試料名は、下水汚泥、し尿汚泥を原料に使用した汚泥肥料は「SF○」、汚泥原料として工業汚泥のみを使用した肥料は「IO」、堆肥は「CO」とした。



観察箇所は、Fig.15 のように、メンブレンフィルター上に円形状に捕集した 500  $\mu\text{m}$  未満の試料について、その円の縁付近 3 箇所、内側 3 箇所の計 6 箇所とし、これらについて各 0.3 cm 四方の面積内の試料を透過法(測定条件は Table 2 のとおり)を用いてマッピング(多点)測定した。測定試料は長辺がおよそ 25  $\mu\text{m}$  以上のものとして測定者が選定した。

また、500  $\mu\text{m}$  以上のサンプルについて、3. 1) (7) のとおり測定を行った結果プラスチックであった場合は、個数に計上することとした。

算出方法は以下のとおりである。なお、今回の個数の算出は、操作由来で生じる実際との誤差の検討は実施していないため、また試料の一部のみの測定結果であるため、個数は推定値である。

Estimated amount of plastics in fertilizer (pieces/g)

$$= \{ (S / 6S') \times N \times (50/V) \} + \{ N' \times (50/V) \}$$

• S : Area that sample was filtered on membrane filter

2.1  $\text{cm}^2$  (Effective filter area of filter holder)

• S' : Area of individual measuring spot

$$0.3 \text{ cm} \times 0.3 \text{ cm} = 0.09 \text{ cm}^2$$

• 6S' : Sum of area of 6 measuring spots

$$0.09 \times 6 = 0.54 \text{ cm}^2$$

• N : Estimated total amount of plastics of 6 measuring spots

• N' : Amount of plastics of 500  $\mu\text{m}$  or larger

• V : Aliquot (floating solids of specific gravity liquid in 50 mL of solution)

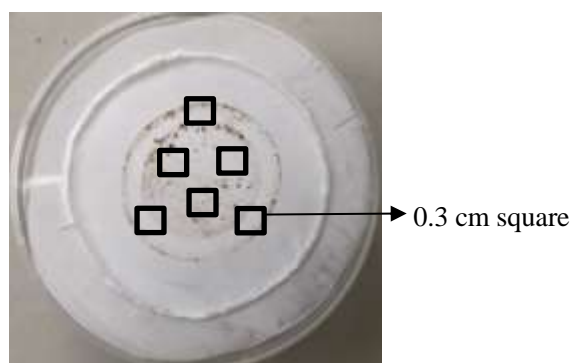


Fig.15 Example of measurement points

Table 3 には、測定箇所を確認されたプラスチックのおよその種類数を合わせて示した。種類数は、使用した顕微 FT-IR のライブラリ検索で得られた結果を元に分類した。また、汚泥を原料に用いた肥料について、サンプル毎に汚泥の使用割合が異なるため、その割合も示した。

し尿汚泥、下水汚泥を原料に用いた汚泥肥料について、肥料 1 g 中のプラスチック推定個数は 1361～31111 個であった。実体顕微鏡観察において混入物の色や形状が様々であることが見て取れたが、顕微 FT-IR で測定した結果、その種類数は 5～21 種類程度であった。混入の多かったプラスチックの種類は PP, PE, ポリエチレンテレフタレート(以下, PET), ポリスチレン(以下, PS), アクリロニトリル・スチレン・アクリル酸エステル重合体(以下, ASA), アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体(以下, ABS), メチルメタクリレートブタジエンスチレン共重合体(以下, MBS), アクリロニトリル, ポリエステル(以下, PEs), ポリウレタン(以下, PU)等であった。

汚泥原料として工業汚泥のみを用いた肥料では、プラスチック推定個数は、68～3889 個であった。また、その種類数は 1～5 種類程度であった。プラスチックの種類は PS, PP, PE, PET 等であった。

堆肥では、推定プラスチック個数は 19～233 個であった。また、その種類数は 1～3 種類程度であった。プラスチックの種類は PP, PE, PS, PU 等であった。

Table 3 Amount of plastics in fertilizers

Kind of fertilizers	Samples	Ratio of sludge in fertilizer (%)	Total amount of plastics (0.3 mm×0.3 mm×6 spots) (pieces)	Total amount of plastics on PTFE membrane filter (pieces)	Plastics on the sieve (pieces)	Aliquot (mL)	Estimated amount of plastics (pieces/g)	The number of kind of plastics that observed in this research
Sludge fertilizer that contains Sewage sludge and Human waste sludge	SF1	Human waste sludge : 100	90	350	1	5	3510	21
		Sewage sludge : 81						
	SF2	Industrial sludge : 7	154	599	1	5	5999	16
		Human waste sludge : 1						
	SF3	Human waste sludge : 100	80	311	0	0.5	31111	9
		Human waste sludge : 82						
	SF4	Industrial sludge : 11	46	179	3	5	1819	15
		Sewage sludge : 100	11	43	0	1	2139	11
	SF5	Human waste sludge : 100	70	272	0	10	1361	16
	SF6	Sewage sludge : 100	36	140	5	5	1450	8
SF7	Human waste sludge : 100	51	198	0	1	9917	18	
SF8	Human waste sludge : 100	50	194	0	5	1944	11	
SF9	Human waste sludge : 100	41	159	0	5	1594	16	
SF10	Sewage sludge : 14							
SF11	Industrial sludge : 11	59	229	0	1	11472	5	
	Human waste sludge : 1							
Industrial sludge fertilizer	I1	Industrial sludge : 100	10	39	0	5	389	3
	I2	Industrial sludge : 55	1	4	0	1	194	1
	I3	Industrial sludge : 55	20	78	0	1	3889	1
	I4	Industrial sludge : 29.5	66	257	91	5	3477	1
	I5	Industrial sludge : 100	7	27	0	20	68	5
Compost	C1	-	1	4	0	5	39	2
	C2	-	1	4	0	10	19	1
	C3	-	6	23	0	5	233	1
	C4	-	2	8	0	5	78	3
	C5	-	2	8	0	5	78	2
	C6	-	2	8	0	10	39	1

また、Table 3 の肥料 1 g 中の推定個数を縦軸に、観察されたプラスチック種類数を横軸にプロットした図を Fig.16 に示す。

下水汚泥、し尿汚泥を原料に用いた汚泥肥料とそれ以外の肥料は、大まかに図中の点線で分けることができた。下水汚泥、し尿汚泥を原料に用いた汚泥肥料について、今回観察されたプラスチックの種類数はおよそ 5 種類以上であり、推定個数は全ての試料で 1000 個/g 以上であった。

汚泥原料として工業汚泥のみを使用した汚泥肥料は、実体顕微鏡で観察した結果同様、混入するプラスチックの種類数は少なく概ね単一的である特徴が見られた。推定個数の多い試料では、1 種類のプラスチックのみが多数混入していた。

堆肥は、推定個数も種類数も少ない結果であった。Shengwei ら<sup>23)</sup>により、堆肥や有機質肥料中のプラスチック個数について、中国 22 地点、102 種類の有機質肥料中のマイクロプラスチック調査の結果、その個数は 0~2550 個/kg であったと報告がされている。これは今回分析に用いた試料量の 1 g 中に換算すると最大で 2.5 個となり今回の最大 233 個という結果と大きく異なったが、Shengwei らの研究では判別対象を 0.1 mm~5 mm のプラスチックとしているため観察個数が少なく、今回のおよそ 25 μm 以上を対象とした結果とは齟齬が生じたと考えられる。

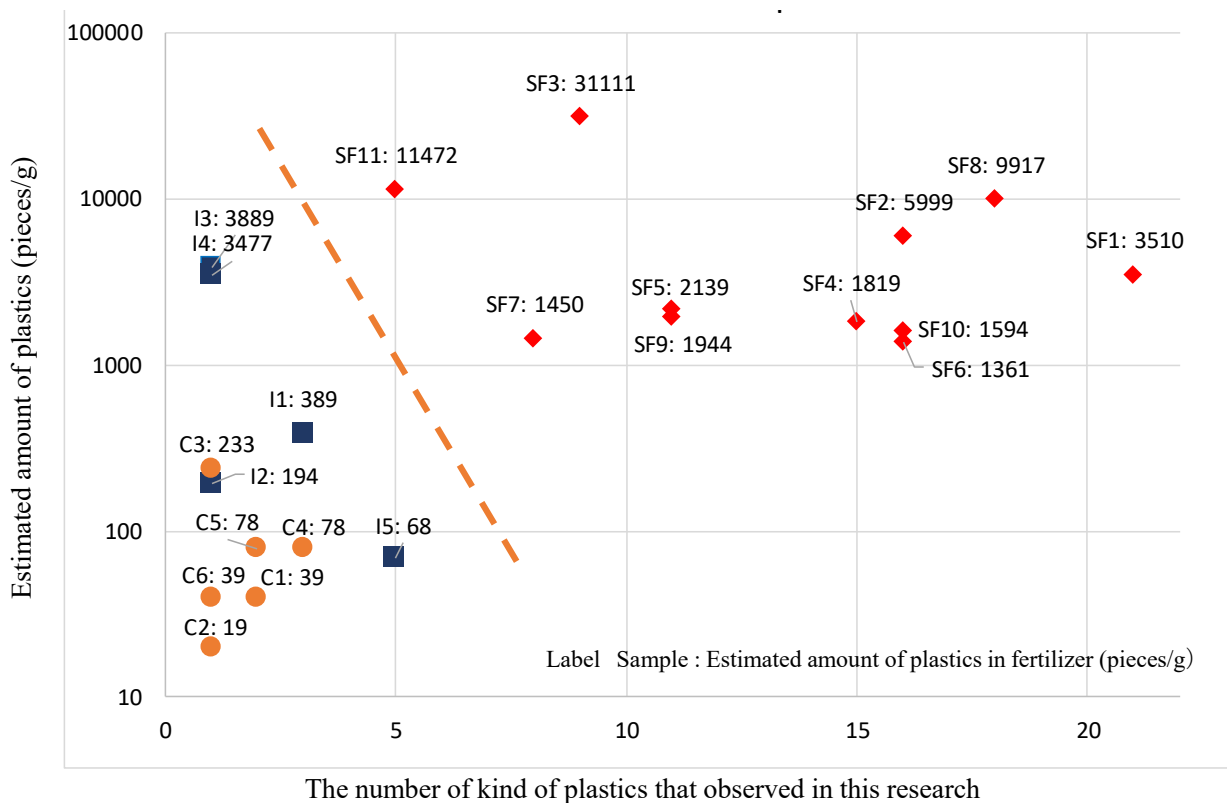


Fig.16 Result of estimated amount and number of kind of plastics in fertilizers  
(The points in the figure are Table 3)

次に、肥料 1 g 中プラスチック推定個数を縦軸に、汚泥の使用割合を横軸にプロットした図を Fig.17 に示す。汚泥の使用割合は、Table 3 中の汚泥使用割合(%)の項目に示した各汚泥の使用割合を足した数値を使用した。

Fig.17 より、プラスチック推定個数と汚泥使用割合に相関が見られなかったことから、推定個数は汚泥使用

割合の多寡によらず、試料により異なると考えられた。

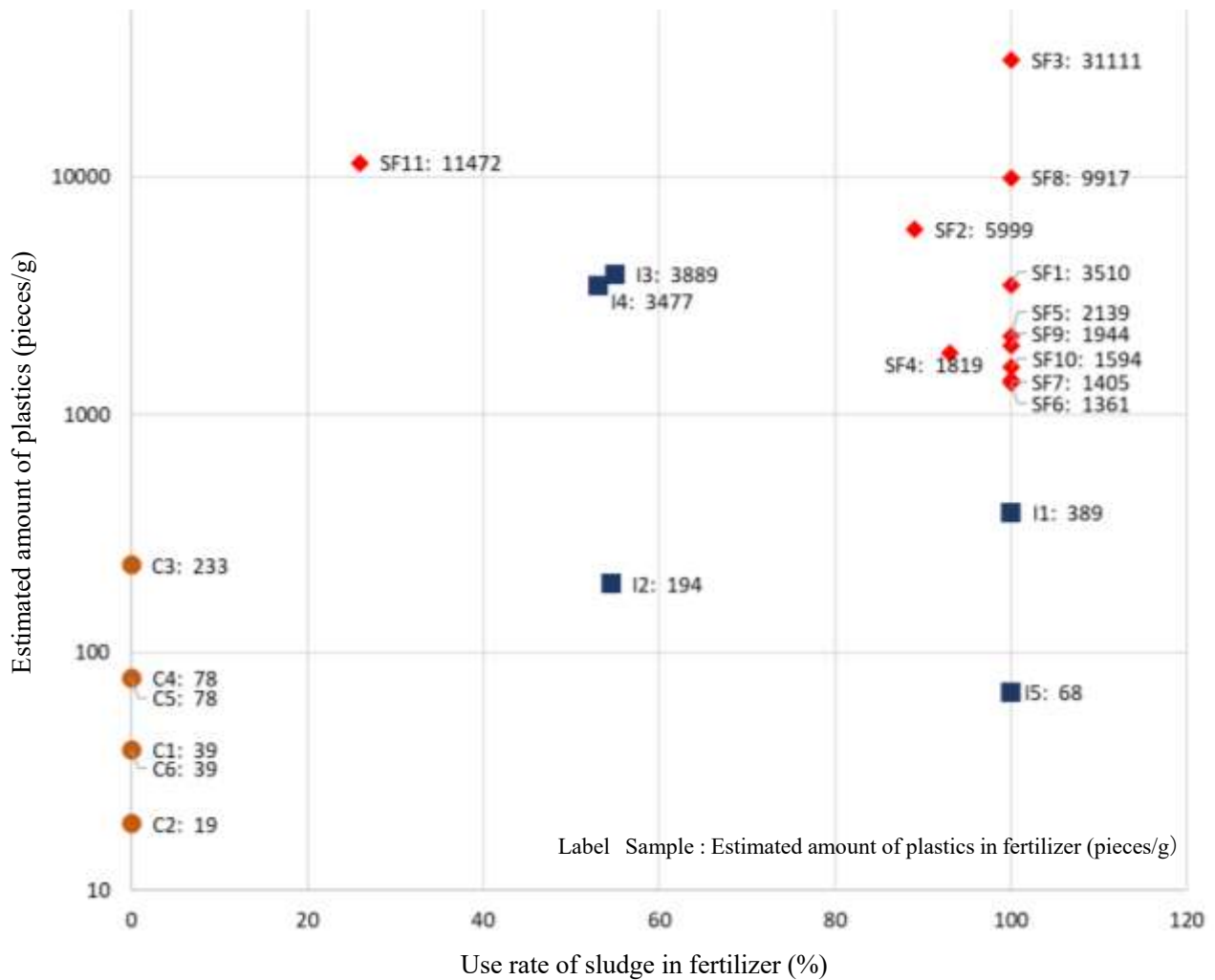


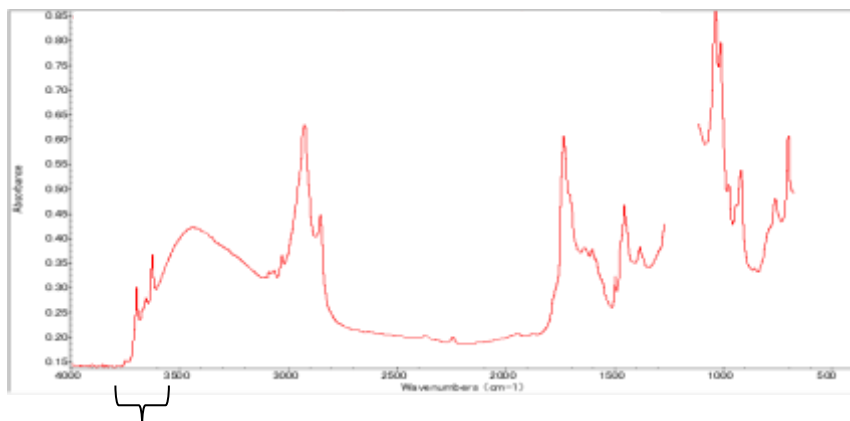
Fig.17 Result of estimated amount of plastics and use rate of sludge of fertilizers  
(The points in the figure are Table 3)

加えて、今回、実体顕微鏡観察や顕微 FT-IR での測定を行っていく中で、下水汚泥、し尿汚泥を原料に用いた汚泥肥料で特徴的な混入物があった。

まず、Fig.5 で示したような黄色く艶のある薄い植物片は、特にし尿汚泥を原料に用いた肥料で多く見られた。他には、粘土鉱物のスペクトルが多く得られた。スペクトルの例を Fig.18 に示す。特に多く見られた粘土鉱物のスペクトルはカオリンであり、これは肥料の粒状化促進材として用いられることもあるが、用いていない肥料にも混入が認められた。カオリンは陶磁器の原料となる他に製紙工程における塗工顔料、化粧品ほか様々な産業で使用されており、それら製品の断片が混入している可能性が示唆された。ライブラリ検索の結果として、カオリンそのものとしてヒットする他に、「polyester with Kaolin filler」としてヒットすることが特に多く、その見た目は Fig.19 のような鮮やかな色をしていることが多くあり、製品の塗工材料として用いられているものである可能性が示唆された。

他にライブラリ検索結果として頻繁にヒットしたものは、エポキシ樹脂の原料として使用される「Bisphenol A」、接着剤やシーリング材として用いられる合成樹脂である「poly isobutylene」、薄層フィルムの製造や乳化

剤として食品の添加材に用いられる「エチルセルロース」等があった。



Characteristical peak at 3500 cm<sup>-1</sup> or larger wavenumber

Fig.18 Example of infrared absorption spectrum that contains clay mineral's

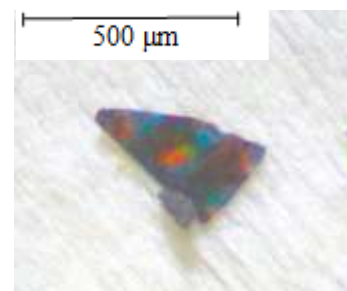


Fig.19 Example of sample that Result of library Search was polyester with Kaolin filler (picture of stereoscopic microscope, ×45)

(3) 肥料の使用原料の判別

今回得られた結果を元に、肥料の原料判別の参考表を Table 4 のとおりに作成した。判別は一つの項目のみで行わず、複数の視点から総合的に行うのが好ましいと考える。また、混入個数はおよそ大きさが 25 μm 以上のプラスチック片についての概算であり、プラスチック種類数も今回測定した範囲内で確認された数を記載するため、あくまで参考とする。

Table 4 Reference table distinction of raw material for fertilizers

Kind of fertilizers	Appearance of plastics	Amount of plastics	The number of kind of plastics
Sludge fertilizer that contains Sewage sludge and Human waste sludge	Shape of plastics are fragment, foam, film, line, pellet etc Their color, size are various	There's a possibility that the number of plastics are 1,000 pieces/g or more	About more than 5
Industrial sludge fertilizer	Shape of plastics are not rich in variety	Depends on raw material	About 5 or less
Compost	Shape of plastics are not rich in variety	There's a possibility that the number of plastics are 300 pieces/g or less	About 5 or less

4. まとめ

顕微 FT-IR を用いた汚泥肥料の鑑定方法を開発するため、以下の検討を行い、次の結果を得た。

- (1) 肥料の酸分解方法としてフェントン法及び酵素処理の検討を行い、フェントン法は有効であることを確認した。
- (2) 既報で用いられていた過酸化水素による分解に新たに比重分離の操作を加える事で、より効率的に肥料中のプラスチックの観察及び測定を行うことが可能となった。
- (3) 実体顕微鏡観察及び顕微 FT-IR を用いて観察及び測定を効率的に行うため、適切な試料量を得る希釈

方法の検討を行い、その目安を確定した。

(4) 顕微 FT-IR を用いて試料を測定する方法の検討を行い、大きな試料を網ふるいで取り除いた上で、メンブレンフィルター上に捕集した試料をフィルターごとマッピング測定する方法を用い、効率的に観察が可能となった。

(5) 試料に含まれる植物片の中には、顕微 FT-IR で測定した結果得られるスペクトルがプラスチックのものと誤判別される可能性が高いものが多く含まれることが分かり、植物及びプラスチックのスペクトルを合計 200 種類以上登録してライブラリを拡充することで判別の精度向上を図った。

(6) 前処理の試料の実体顕微鏡観察を行ったところ、下水汚泥、し尿汚泥を原料に用いた汚泥肥料では様々な形状、色、大きさの混入物が混在している様子が観察された。汚泥原料として工業汚泥のみを原料に用いた汚泥肥料では、混入物の色、形態の種類は概ね単一的であった。堆肥、有機質肥料ではそのような混入物の量は少なく、分解しきれなかった木片等が多く見られた。

(7) 顕微 FT-IR での測定結果から各肥料 1 g あたりのプラスチックの推定個数を算出した結果、下水汚泥、し尿汚泥を原料に用いた汚泥肥料について、その個数はそれらを原料に用いていないものに比べて多い傾向がみられた。また、観察されたプラスチックの種類数はおよそ 5 種類～21 種類と多い結果であり、具体的には PP, PE, PET, PS, ASA, ABS, MBS, アクリロニトリル, PEs, PU 等がみられた。

汚泥原料として工業汚泥のみを用いた肥料では、混入プラスチック数は試料により異なった。混入数の多い試料もあったが、実体顕微鏡で観察した結果同様、観察されたプラスチックの種類は概ね単一的である特徴が見られた。混入していたプラスチックの種類は PS, PP, PE, PET 等であった。

堆肥では、混入プラスチック数と種類数は少なかった。観察されたプラスチックの種類は PS, PP, PE, PU 等であった。

(8) 得られた結果のうち、肥料 1 g 中プラスチック推定個数と観察されたプラスチック種類数を点としてプロットした図を作成し、下水汚泥、し尿汚泥を原料として用いた汚泥肥料とその他の肥料で、グラフ中で大まかにグループ分けできることを確認した。

(9) 得られた結果のうち、肥料 1 g 中プラスチック推定個数と汚泥使用割合を点としてプロットした図を作成し、推定個数は汚泥使用率によらず試料により異なる結果となった。

(10) 今回得られた結果を元に、含有するプラスチックの量と種類により汚泥肥料と堆肥を判別するための参考表を作成した。

## 文 献

- 1) 農林水産省:肥料の品質の確保等に関する法律, 昭和 25 年 5 月 1 日法律第 127 号制定, 最終改正令和元年 12 月 4 日法律第 62 号  
<<https://elaws.e-gov.go.jp/document?lawid=325AC0000000127>>
- 2) 農林水産省:肥料の品質の確保等に関する法律に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件, 昭和 61 年 2 月 22 日農林水産省告示第 284 号, 最終改正令和 4 年 2 月 15 日農林水産省告示第 302 号
- 3) 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**, 195~207 (2019)
- 4) 平田絵理香, 小堀拓也, 吉村英美, 八木啓二, 白井裕治:汚泥肥料と堆肥の鑑定 —顕微鏡観察及び FT-IR による同定—, 肥料研究報告, **13**, 210~224 (2020)
- 5) 環境省 : Guidelines for Harmonizing Ocean Surface Microplastic Monitoring Methods Version

## 1.1(2020)

<[https://www.sherrimason.com/uploads/MOEJ\\_Guidelines%20for%20Harmonizing%20Ocean%20Surface%20Microplastic-June2020.pdf](https://www.sherrimason.com/uploads/MOEJ_Guidelines%20for%20Harmonizing%20Ocean%20Surface%20Microplastic-June2020.pdf)>

- 6) 環境省水・大気環境局水環境課：河川マイクロプラスチック調査ガイドライン (2022)  
<<https://www.env.go.jp/content/900543325.pdf>>
- 7) Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection (GESAMP) : GESAMP 2019 Guidelines for the monitoring & assessment of plastic litter in the ocean (2019)  
<[https://wesr.unep.org/media/docs/marine\\_plastics/une\\_science\\_division\\_gesamp\\_reports.pdf](https://wesr.unep.org/media/docs/marine_plastics/une_science_division_gesamp_reports.pdf)>
- 8) 国立大学法人京都大学, 国立研究開発法人土木研究所: 下水中に含まれるマイクロプラスチックの検出と挙動に関する共同研究報告書ー下水中の繊維状マイクロプラスチックの分析マニュアルー (2022)  
<<https://thesis.pwri.go.jp/files/87275739763b4c24560a18.pdf>>
- 9) サーモフィッシャーサイエンティフィック: マイクロプラスチックの分析ー前処理～測定～解析までー(2020)
- 10) 中嶋亮太, 山下麗: 海洋マイクロプラスチックの採取・前処理・定量方法, 海の研究(Oceanography in Japan), 29, 129~151 (2020)  
<[https://www.jstage.jst.go.jp/article/kaiyou/29/5/29\\_129/\\_pdf/-char/ja](https://www.jstage.jst.go.jp/article/kaiyou/29/5/29_129/_pdf/-char/ja)>
- 11) 吉澤真人, 高橋 繁: マイクロプラスチック測定のための前処理方法の検討 (2019~2020)  
<<https://www.city.yokohama.lg.jp/kurashi/machizukuri-kankyo/kasengesuido/gesuido/torikumi/happyo/R01happyoukai.files/ronbun2019-20.pdf>>
- 12) 亀田豊: これからマイクロプラスチック分析を始める方へ～マイクロプラスチック分析はここまで簡単になった!～, 環境と測定技術, Vol 49 No.2, 13~19 (2022)
- 13) 岡山大学環境管理センター: 難分解性有機物質含有廃液のフェントン法による酸化処理, 岡山大学環境管理センター報, 11, 29~36 (1989)  
<[https://ousar.lib.okayama-u.ac.jp/files/public/2/20883/20160528015051729890/erc\\_011\\_029\\_036.pdf](https://ousar.lib.okayama-u.ac.jp/files/public/2/20883/20160528015051729890/erc_011_029_036.pdf)>
- 14) 徳村雅弘, 加藤久人, 川瀬義矩: フォトフェントン反応による余剰汚泥の減容化, SCEJ 73<sup>rd</sup> Annual Meeting(Hamamatsu) R304 (2008)  
<[https://www.jstage.jst.go.jp/article/scej/2008/0/2008\\_0\\_737/\\_pdf/-char/ja](https://www.jstage.jst.go.jp/article/scej/2008/0/2008_0_737/_pdf/-char/ja)>
- 15) 加谷真悟, 藤田恵美子, 亀田豊: カキ体内マイクロプラスチック定量における酵素洗剤を用いた酵素処理法の開発, 環境化学物質 3 学会合同大会ポスター発表, P-157 (2022)
- 16) Keenan Munno, Paul A Helm, Donald A Jackson, Chelsea Rochman, Alina Sims: Impacts of temperature and selected chemical digestion methods on microplastic particles, Environ Toxicol Chem., 37, 91~98 (2018)
- 17) Crawford C.B., B. Quinn: Microplastic Pollutants, Elsevier, Kidlington, UK. 336 pp (2016).
- 18) Michiel Claessens, Liseth Van Cauwenberghe, Michiel B. Vandegehuchte, Colin R. Janssen: New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organics, Marine Pollution Bulletin, 70, 227~233 (2013)
- 19) 長倉 三郎, 井口 洋夫, 江沢 洋, 岩村 秀, 佐藤 文隆, 久保 亮五: 岩波 理化学辞典, 第 5 版第 8 刷, 岩波書店 (1998)
- 20) 繊維総合辞典編集委員会: 新・繊維総合辞典, 繊維研新聞社 (2012)
- 21) 田中周平, 垣田正樹, 雪岡聖, 鈴木裕識, 藤井滋穂, 高田秀重: 下水処理過程におけるマイクロプラスチックの挙動と琵琶湖への負荷量の推定, 土木学会論文集 G(環境), Vol.75, No.7, III\_35-III\_40

(2019)

<[https://www.jstage.jst.go.jp/article/jscej/75/7/75\\_III\\_35/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jscej/75/7/75_III_35/_pdf)>

- 22) Pelin Koyuncuoğlu, Gülbin Erden: Sampling, pre-treatment, and identification methods of microplastics in sewage sludge and their effects in agricultural soils: a review, *Environmental Monitoring and Assessment*, 193:175 (2021)
- 23) Shengwei Zhang, Yanxia Li, Xingcai Chen, Xiaoman Jiang, Jing Li, Liu Yang, Xiaoqi Yin, Xuelian Zhang : Occurrence and distribution of microplastics (MPs) in commercial organic fertilizers in China, *Chemosphere*, Vol.260 (2020)



## 7 フェノール硫酸法による硝酸性窒素の堆肥に対する妥当性確認

### — 続報 —

白澤 優子<sup>1</sup>, 加藤 公栄<sup>1</sup>

**キーワード** 硝酸性窒素, 堆肥, 単一試験室による妥当性確認

#### 1. はじめに

肥料等試験法<sup>1)</sup>の中で用いられてきた上下転倒式回転振り混ぜ機が特注品であることから、肥料業者や分析機関など各方面より、これを使用しない抽出方法の確立について要望が寄せられており、独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC)では随時検討を行い、多くの分析法において当該振り混ぜ機以外の振り混ぜ機の適用性を確認している。

2020年度から2021年度にかけて硝酸塩を含む肥料中の硝酸性窒素を分析する方法であるフェノール硫酸法の抽出方法についても検討を行い、上下転倒式回転振り混ぜ機を使用しない方法として垂直往復振り混ぜ機を使用した場合の単一試験室及び室間共同試験による妥当性確認を実施し、その結果を既に肥料研究報告にて公表した<sup>2,3)</sup>が、単一試験室による妥当性確認において中間精度及び併行精度の推定のための統計解析に誤りが認められた。これについて再度統計解析をした結果はTable 1のとおりであり、堆肥(硝酸性窒素(N-N))として約0.03%(質量分率)を用いて推定した中間精度が肥料等試験法附属書に記載された精度の目安の2倍を超過していた。超過した原因については使用した堆肥中の硝酸性窒素の濃度が単一試験室による妥当

Table 1 Errata of accuracy estimation results

Sample	Quantitative value of N-N <sup>b)</sup> (%) <sup>c)</sup>	Repeatability			Intermediate precision		
		$s_r$ <sup>d)</sup> (%) <sup>c)</sup>	$RSD_r$ <sup>e)</sup> (%)	$CRSD_r$ <sup>f)</sup> (%)	$s_{I(T)}$ <sup>g)</sup> (%) <sup>c)</sup>	$RSD_{I(T)}$ <sup>h)</sup> (%)	$CRSD_{I(T)}$ <sup>i)</sup> (%)
Compost <sup>a)</sup>	0.03	0.001	3.5	4.0	0.005	incorrect	<b>0.03</b>
						correct	<b>16.4</b>

a) It was measured in 2020

b) Mean value ( $n$ =sample number of parallel test (2)  $\times$  number of test days (5))

c) Mass fraction

d) Repeatability standard deviation

e) Repeatability relative standard deviation

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

g) Intermediate standard deviation

h) Intermediate relative standard deviation

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

<sup>1</sup> 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

性確認で推定された定量下限付近の濃度であったためと考えられた。

肥料等試験法附属書に記載された中間精度の推定方法では、規定する範囲を含む異なる 2 濃度の試料を用いることとされており、硝酸性窒素は肥料の主成分であるため流通する肥料の保証成分量の範囲を網羅することが望まれる。しかし、2020 年に確認した堆肥(N-N 約 0.03 % (質量分率))を用いて推定した中間精度が肥料等試験法附属書に記載された精度の目安の 2 倍を超過していたことから、再度中間精度等を推定・評価する必要が生じた。

規定する範囲として、硝酸性窒素は肥料の主成分であることから、下限値は肥料の品質の確保等に関する法律施行規則<sup>4)</sup>に定められている家庭園芸用複合肥料の含有すべき主成分及び指定混合肥料(家庭園芸用に限る)の保証成分の最小量であり、硝酸性窒素として 0.1 % (質量分率)である。上限は肥料登録データベース<sup>5)</sup>より窒素質肥料の硝酸アンモニウムにおける保証成分量約 17 % (質量分率)であり、この範囲を網羅することが望まれることから、今回、この下限値に近い新たな試料を用いて、再度中間精度等を推定したので、その結果を報告する。

## 2. 材料及び方法

### 1) 分析用試料

堆肥(NN-約 0.2 % (質量分率))を目開き 500  $\mu\text{m}$  のふるいを全通するまで粉碎(ZM200; Retsch 製)したものを分析用試料として用いた。

### 2) 試薬の調製

(1) 水: 水精製装置(日本ミリポア Milli-Q IX7005)を用いて精製した JIS K 0557 に規定する A3 相当の水を使用した。

(2) 硝酸塩標準液(N-N 5 mg/mL): 硝酸カリウム(メルク, 試薬純度 99.995 % (質量分率))を 110 °C で 1 時間以上加熱し、デシケーター中で放冷した後、36.09 g をひょう量皿にはかりとった。少量の水で溶かし、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、標線まで水を加えた。

(3) 硝酸塩標準液(N-N 0.01 mg/mL): 硝酸塩標準液(N-N 5 mg/mL)の一定量を水で希釈し、硝酸塩標準液(N-N 0.01 mg/mL)を調製した。

(4) 硫酸銅-硫酸銀溶液: JIS K 8983 に規定する硫酸銅(II)五水和物(関東化学, 特級)5 g を水 900 mL に溶かし、JIS K 8965 に規定する硫酸銀(富士フイルム和光純薬, 特級)4 g を加えて溶かした後、1000 mL とした。

(5) フェノール硫酸: JIS K 8798 に規定するフェノール(関東化学, 特級)15 g を JIS K 8951 に規定する硫酸(関東化学, 特級)100 mL に溶かし、80 °C ~ 100 °C の水浴中で 2 時間加熱し、放冷した。

(6) アンモニア水: JIS K 8085 に規定する特級(富士フイルム和光純薬,  $\text{NH}_3$  28 % (質量分率))

(7) 水酸化カルシウム: JIS K 8575 に規定する特級(関東化学)

(8) 塩基性炭酸マグネシウム: 関東化学, 鹿特級

### 3) 器具及び装置

(1) 電子天びん: エー・アンド・デイ GR-202, メラー・トレド MS303-S

(2) 垂直往復振り混ぜ機: タイテック SR-2DW

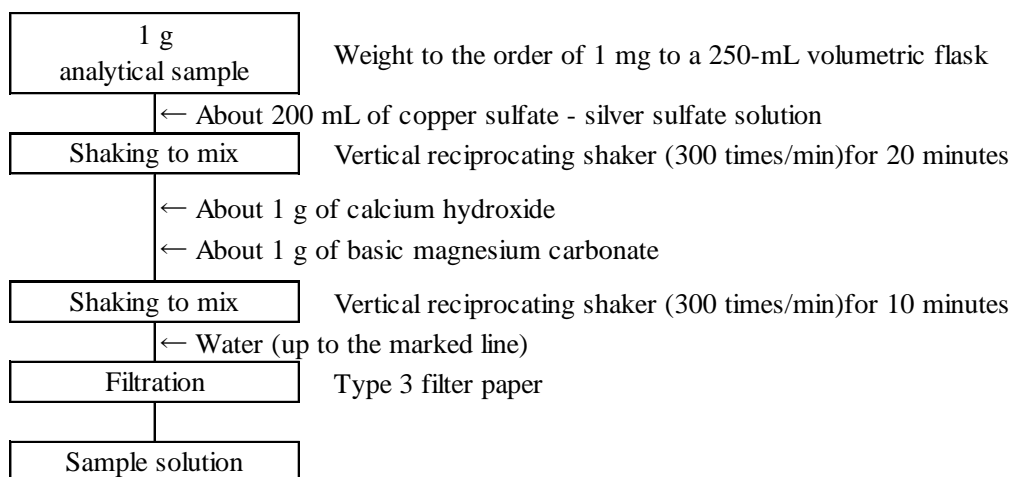
(3) 水浴槽: ヤマト科学 BM-41

(4) 分光光度計: 島津製作所 UV-1800

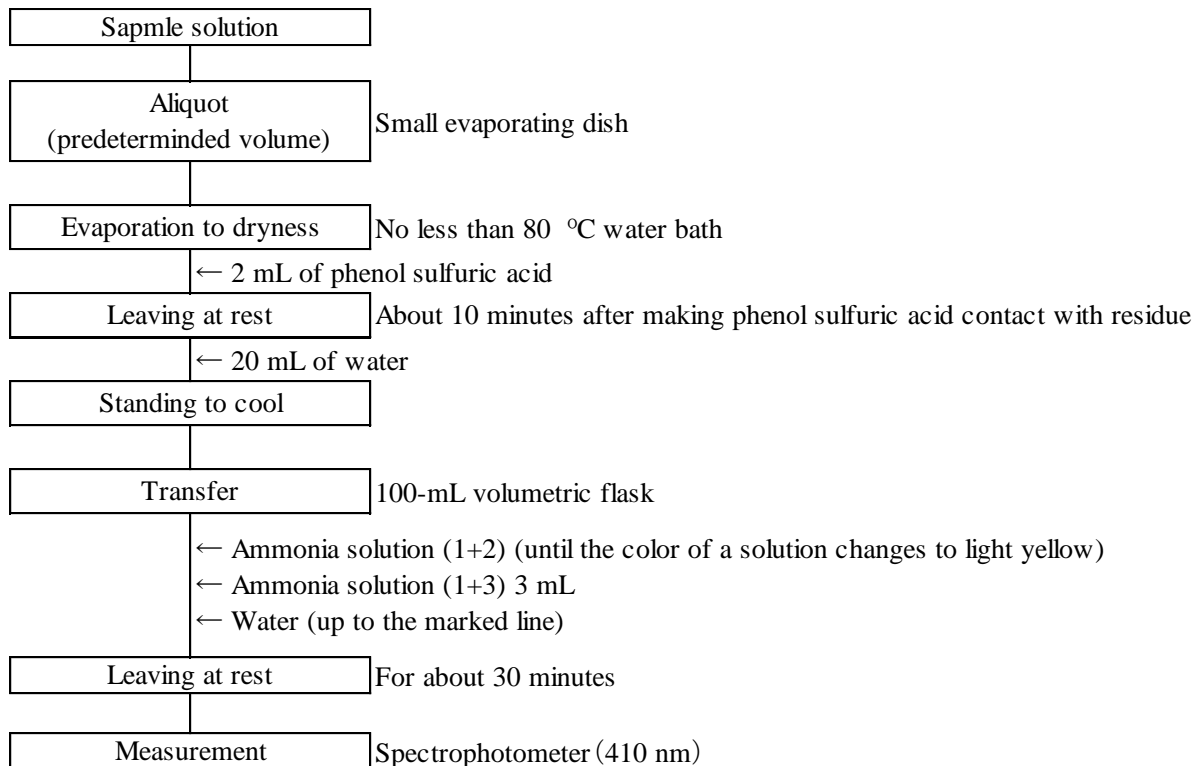
#### 4) 分析操作

試料 1 g を 1 mg の桁まで 250 mL 全量フラスコにはかりとり, 硫酸銅-硫酸銀溶液約 200 mL を加え, 垂直往復振り混ぜ機で 20 分間振り混ぜ, 水酸化カルシウム約 1 g, 塩基性炭酸マグネシウム約 1 g を加え, 更に 10 分間振り混ぜた (Scheme 1).

試料溶液について, 硝酸性窒素 (N-N) は Scheme 2 の手順で測定した.



Scheme 1 Flow sheet of extraction procedure



Scheme 2 Flow sheet for nitrate nitrogen in fertilizers

### 5) 併行精度及び中間精度の評価

併行精度及び中間精度を推定するため、堆肥(N-N 約 0.2%(質量分率))を分析用試料として2点併行で日を変えて5回分析を行い、肥料等試験法 附属書 A 試験法の妥当性確認の手順に従って併行相対標準偏差及び中間相対標準偏差を算出した。

## 3. 結果及び考察

### 1) 併行精度及び中間精度の評価

併行分析の結果を Table 2 に示した。比較のため、2020 年に堆肥(N-N 約 0.03%(質量分率))を用いて行った結果も示した。また、これらの結果から一元配置分散分析を行って得られた併行相対標準偏差及び中間相対標準偏差を Table 3 に示した。

今回使用した堆肥の平均値は 0.184%(質量分率)で、併行相対標準偏差は 1.5%，中間相対標準偏差は 4.2%であり、いずれも肥料等試験法<sup>1)</sup>に示される精度の目安内であった。

肥料の保証成分量の最小量は、肥料の品質の確保等に関する法律施行規則<sup>6)</sup>に定める家庭園芸用複合肥料の含有すべき主成分及び指定混合肥料(家庭園芸用に限る)の保証成分量であり、硝酸性窒素として 0.1%(質量分率)である。今回用いた堆肥の硝酸性窒素濃度はこの最小保証成分量付近の濃度であった。

2020 年実施の同検討の結果を加味して推定された併行精度及び中間精度は、0.184%(質量分率)～15.89%(質量分率)の範囲において、併行相対標準偏差は 0.3%～1.5%，中間相対標準偏差は 0.3%～4.2%であり、肥料等試験法に示されている精度の目安を満たしており、このことから、本法が流通肥料の硝酸性窒素の含有量を確認するための分析法として十分な精度を有していることを確認した。

Table 2 Individual results of repetition test of changing the date for accuracy estimation (mass fraction(%))

Test Day	Compost 1 <sup>a)</sup>		Compost 2 <sup>b)</sup>	
1	0.17	0.18	0.03	0.03
2	0.19	0.19	0.04	0.04
3	0.18	0.18	0.03	0.03
4	0.19	0.19	0.04	0.04
5	0.18	0.18	0.03	0.03

a) Compost 1 contained about 0.2% as N-N

b) Compost 2 contained about 0.03% as N-N measured in 2020

Table 3 Statistical analysis of repetition test result for estimating precision

Sample <sup>a)</sup>	Quantitative value of N-N <sup>b)</sup> (%) <sup>c)</sup>	Repeatability			Intermediate precision		
		$s_r$ <sup>d)</sup> (%) <sup>c)</sup>	$RSD_r$ <sup>e)</sup> (%)	$CRSD_r$ <sup>f)</sup> (%)	$s_{I(T)}$ <sup>g)</sup> (%) <sup>c)</sup>	$RSD_{I(T)}$ <sup>h)</sup> (%)	$CRSD_{I(T)}$ <sup>i)</sup> (%)
Compound fertilizer	15.89	0.07	0.5	1.5	0.13	0.8	2.5
Home garden use mixed fertilizer	4.23	0.01	0.3	2.0	0.01	0.3	3.5
<b>Compost 1<sup>j)</sup></b>	<b>0.184</b>	<b>0.003</b>	<b>1.5</b>	<b>3.0</b>	<b>0.008</b>	<b>4.2</b>	<b>4.5</b>
Compost 2 <sup>k)</sup>	0.032	0.001	3.5	4.0	0.005	16.43	6.5

a) Compost 1 measured in 2023, other than it done in 2020

b) Mean value ( $n$ =sample number of parallel test (2)  $\times$  number of test days (5))

c) Mass fraction

d) Repeatability standard deviation

e) Repeatability relative standard deviation

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

g) Intermediate standard deviation

h) Intermediate relative standard deviation

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

j) Compost 1 contained about 0.2 % as N-N, making text bold in this table

k) Compost 2 contained about 0.03 % as N-N

#### 4. まとめ

2020年に実施した本法の単一試験室による妥当性確認を行ったが、中間精度等の推定のための統計解析において誤りが認められたことから、今回、再度中間精度等を推定した。

2020年実施の同検討の結果を加味して推定された垂直往復振り混ぜ機における併行精度及び中間精度は、0.184% (質量分率) ~ 15.89% (質量分率) の範囲において、併行相対標準偏差は0.3% ~ 1.5%、中間相対標準偏差は0.3% ~ 4.2%であり、肥料等試験法に示されている精度の目安を満たしていたことから、分析法として十分な性能を有していることを確認した。

#### 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 (2022)

< [http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikengo\\_2022.pdf#page=1](http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikengo_2022.pdf#page=1) >

2) 白澤優子ら, フェノール硫酸法における硝酸性窒素の試料溶液調製方法の改良, 肥料研究報告, 14, 12-24 (2021)

3) 白澤優子ら, 硝酸性窒素分析のためのフェノール硫酸法の改良と性能評価—室間共同試験による妥当性

確認一, 肥料研究報告, **15**, 33-43 (2022)

4) 農林水産省令:肥料の品質の確保等に関する法律施行規則, 昭和 25 年 6 月 20 日, 農林水産省第 64 号, 最終改正令和 3 年 6 月 14 日, 農林水産省令第 38 号 (2021)

5) 農林水産省:肥料銘柄検索システム

<<https://fertilizer-search.maff.go.jp/FertilizerRegistrationSearch>>

## 肥料研究報告編集委員

委員長 功刀 豊

副委員長 嶋崎 洋子

秋元 里乃

水野 和俊

杉村 靖

阿部 文浩

日比野 洋

顯谷 久典

加藤まどか

## 肥料研究報告 第 16 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 5 年 10 月

編集 肥料研究報告編集委員会

