

2-2 燃焼法による汚泥肥料中の窒素全量測定

—共同試験成績—

相澤真理子¹, 白井裕治¹

キーワード 窒素全量, 汚泥肥料, 燃焼法, 共同試験

1. はじめに

近年, 有機質資材の施用を基本とした土づくりへの関心が高まるなか, 汚泥発酵肥料を中心とした汚泥肥料の国内の生産量は増加傾向を示している¹⁾. 使用する原料及び製造工程により, 汚泥肥料中の各化学成分は極めて広い含有量の範囲となっている. このため, 施用に当たっては肥料成分の評価や成分表示が極めて重要となる²⁾.

汚泥肥料中の窒素全量測定の迅速化及び簡便化のため, 燃焼法による窒素全量試験法について, 公定法(肥料分析法(1992年版))³⁾との比較, 繰返し精度, 定量下限の確認等の ISO/IEC 17025⁴⁾で要求されている試験室内の妥当性確認の試験を実施し, 満足する結果が得られた⁵⁾. 燃焼法全窒素測定装置は, 純粋な酸素ガス中にて試料を高温で燃焼させ, 遊離する窒素酸化物及び窒素を還元銅を通して窒素ガスとし, 熱伝導度検出器(TCD)で測定する. 窒素とその他ガスの分離方法として, クロマトグラフを用いる方式と吸着管を用いる方式がある. このこと, これらの燃焼法全窒素測定装置による測定値に差がないことを確かめる必要がある. このため, ISO/IEC 17025 の要求事項である試験所間の比較試験について, IUPAC の共同試験プロトコル⁶⁾を参考に燃焼法による汚泥肥料中の窒素全量試験法の共同試験を実施し, 機種間も含む試験室間の再現精度を調査したので, その概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 共同試験用試料の調製

流通している汚泥発酵肥料 2 点, 焼成汚泥肥料, し尿汚泥肥料, 工業汚泥肥料各 1 点(計 5 点)各 2~3 kg を試験品として採取し, ビニール袋に入れて密封し, 共同試験用試料の調製時まで冷暗所で保存した. 試験品を密封状態で室温まで戻し, 必要に応じて定温乾燥機(ヤマト科学社製 DF62)により 40°C で 60~70 時間または 65°C で 5~24 時間乾燥した後, 超遠心粉砕機(Retsch ZM100, Retsch ZM1)で目開き 500 μm のふるいを全通するまで粉砕し, よく混合して共同試験用試料を調製した.

共同試験用試料約 0.8 g をポリプロピレン製容器に入れ, パラフィルムで封じた. 一対のブラインド試料を提供するため, それぞれの汚泥肥料の共同試験用試料の容器に 2 系列の番号のラベルを付けた. 共同試験用試料(10 点)を参加試験室に送付した.

2) 装置

各試験室に設置している燃焼法全窒素測定装置を使用した.

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

3) 窒素全量の測定

分析試料 0.05～0.5 g を 0.1 mg の桁まで燃焼用容器に量りとり、燃焼法全窒素測定装置を用いて分析試料中の窒素全量を算出した。(図 1)

測定にあたって、試料量、プログラム及びパラメータの設定は、各試験室燃焼法全窒素測定装置の仕様及び操作方法に従った。

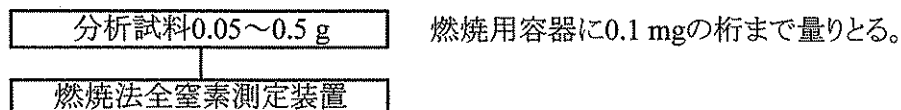


図1 燃焼法による汚泥肥料中の窒素全量試験法のフローシート

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⁷⁾の均質性試験に従い、各系列の共同試験用試料からそれぞれ 10 試料を抜き取り、各試料につき 2 点併行で 3) に従って分析した。

5) 共同試験

試験に参加した 13 試験室と使用した燃焼法全窒素分析装置の型式、窒素・その他ガス分離方式及び使用した標準物質は以下のとおりであり、それぞれの試験室において送付した 10 試料について 3) に従って試験を実施した。

- ・株式会社アクタック (デュマサーム, 吸着管, EDTA)
- ・株式会社アムコ 科学機器部 (FlashEA1112, クロマトグラフ, アスパラギン酸)
- ・株式会社ジェイ・サイエンス・ラボ (PROTEIN CORDER JM3000N, クロマトグラフ, アスパラギン酸)
- ・株式会社住化分析センター 大阪事業所 (SUMIGRAPH NC-220F, クロマトグラフ, アスパラギン酸)
- ・株式会社住化分析センター 営業本部科学機器営業部 (SUMIGRAPH NC-220F, クロマトグラフ, アスパラギン酸)
- ・株式会社 LECO ジャパン 東京営業部 (TruSpec N 型, 吸着管, EDTA)
- ・財団法人日本肥糧検定協会 (SUMIGRAPH NC-90A, クロマトグラフ, アセトアニリド)
- ・独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構食品総合研究所 食品分析研究領域分析ユニット (LECO 製 FP-528 型, 吸着管, EDTA)
- ・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 消費技術部表示指導課 (SUMIGRAPH NC-220F, クロマトグラフ, アスパラギン酸)
 - 本部 肥飼料安全検査部肥料鑑定課 (SUMIGRAPH NC-220F, クロマトグラフ, アスパラギン酸)
 - 本部 肥飼料安全検査部 飼料鑑定第一課 (PROTEIN CORDER JM3000N, クロマトグラフ, アスパラギン酸)
 - 本部 表示監視部表示指導課 (SUMIGRAPH NC-220F, クロマトグラフ, アスパラギン酸)
- ・日本シイベルヘグナー株式会社 テクノロジー事業部門科学機器部 (varioMAX CN, 吸着管, アスパラギン酸)

(50 音順)

3. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認

均質性試験の成績から IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル⁷⁾の新たな統計手法に記述されている判定基準(次式)に用いる統計量⁸⁾を表 1 に示した. 算出した各共同試験用試料の統計量がこの判断基準を満たし, 更に, 試料間の相対標準偏差は 0.1~2.0%であることから, 全ての共同試験用試料が共同試験に用いるための均質性を有することを確認した.

$$s_{\text{sam}}^2 \leq F_1 \sigma_{\text{all}}^2 + F_2 s_{\text{an}}^2$$

s_{sam}^2 : 試料間の純分散 (負の値の場合は, 0 とする)

s_{an}^2 : 繰返しの分散

σ_{all}^2 : 許容可能な試料間の分散 ($\sigma_{\text{all}}^2 = (0.3 \times \sigma_p)^2$; σ_p は Horwitz の式⁹⁾により算出)

F_1, F_2 : 10 試料を 2 点併行で測定した場合のファクター

($F_1=1.88, F_2=1.01$; critical values for homogeneity testing(Appendix 1))

表1 窒素全量の均質性確認試験の結果

試料名	平均定量値 ¹⁾ (%)	標準偏差 ²⁾ (%)	相対標準偏差 ³⁾ (%)	s_{sam}^2	$F_1 \sigma_{\text{all}}^2 + F_2 s_{\text{an}}^2$
汚泥発酵肥料A	6.14	0.01	0.2	1.01E-04	5.94E-03
汚泥発酵肥料B	2.32	0.01	0.3	0 ⁴⁾	1.19E-03
し尿汚泥肥料	4.43	0.01	0.2	1.68E-05	3.45E-03
工業汚泥肥料	7.99	0.01	0.1	4.59E-05	9.31E-03
焼成汚泥肥料	0.79	0.02	2.0	0 ⁴⁾	5.19E-04

1) 10試料2点併行分析の総平均定量値

2) 試料間の標準偏差

3) 試料間の相対標準偏差

4) s_{sam}^2 の算出値が負の値であったので0とした。

2) 共同試験成績及び外れ値検定

各試験室から報告された共同試験成績を表 2 に示した. 各系列の分析試料の試験結果を IUPAC の共同試験プロトコル^{6, 9)}に従って統計処理した. 試験成績の外れ値を検出するために Cochran の検定及び Grubbs の検定を実施したところ, 13 試験室の試験成績のうち汚泥発酵肥料 B で 1 試験室, し尿汚泥肥料で 2 試験室, 工業汚泥肥料で 2 試験室, 焼成汚泥肥料で 1 試験室の試験成績が外れ値と判別された.

3) 併行精度及び室間再現精度

外れ値を除外した試験成績より算出した平均値, 室内繰返しの標準偏差 (SD_I), 相対標準偏差 (RSD_I) 及び HorRat 値 (Ho_I) 並びに室間再現の標準偏差 (SD_R), 相対標準偏差 (RSD_R) 及び HorRat 値 (Ho_R) を表 3 に示した. HorRat 値は分析方法の精度の評価をするために用いられており, Ho_I は $RSD_I/RSD_I(P)$ 及び Ho_R は $RSD_R/RSD_R(P)$ により求められる¹⁰⁾. なお, $RSD_R(P)$ は平均定量値から Horwitz 式⁹⁾により求め,

RSD_r(P)は Horwitz 式に係数(1/2)を乗じて求めた^{1), 12)}. 外れ値を除外した試験成績の平均値は 0.80~8.06%であり, その SD_r及び SD_Rは 0.01~0.03%及び 0.03~0.09%であり, RSD_r及び RSD_Rは 0.3~2.8%及び 0.9~4.3%であった. また, RSD_r及び RSD_Rの評価に用いる Ho_r及び Ho_Rは 0.20~1.37 及び 0.31~1.04 であり, いずれも 2 以下であった¹³⁾.

表2 汚泥肥料中の窒素全量の共同試験成績 (%)

試験室 ¹⁾	汚泥発酵肥料A		汚泥発酵肥料B		し尿汚泥肥料	
	A	6.21	6.20	2.36	2.39	4.43
B	6.03	6.05	2.61	2.28 ²⁾	4.49	4.52
C	6.13	6.13	2.32	2.34	4.26	4.32
D	6.24	6.29	2.36	2.39	4.48	4.47
E	6.26	6.23	2.40	2.43	4.41	4.42
F	6.14	6.15	2.34	2.31	4.42	4.43
G	6.13	6.13	2.33	2.32	4.43	4.44
H	6.27	6.23	2.35	2.36	4.38	4.16 ²⁾
I	6.26	6.22	2.44	2.43	4.48	4.46
J	6.38	6.40	2.41	2.40	4.70	4.69 ³⁾
K	6.17	6.15	2.32	2.32	4.44	4.44
L	6.23	6.22	2.33	2.31	4.47	4.43
M	6.13	6.10	2.32	2.32	4.46	4.47
試験室	工業汚泥肥料		焼成汚泥肥料			
A	8.08	8.09	0.80	0.82		
B	7.65	7.42 ²⁾	0.78	0.71		
C	7.98	7.98	0.80	0.80 ²⁾		
D	8.17	8.16	0.85	0.83		
E	8.16	8.20	0.83	0.81		
F	8.03	8.05	0.78	0.78		
G	8.02	8.02	0.80	0.81		
H	8.01	8.15	0.76	0.74		
I	8.06	8.07	0.87	0.83		
J	8.38	8.39 ³⁾	0.78	0.84		
K	8.08	8.05	0.80	0.82		
L	7.96	7.97	0.80	0.76		
M	8.03	7.99	0.81	0.81		

1) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

2) Cochranテストによる外れ値

3) Grubbsテストによる外れ値

表3 共同試験成績の解析結果

試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%)	SD _r ³⁾ (%)	RSD _r ⁴⁾ (%)	Ho _r ⁵⁾	SD _R ⁶⁾ (%)	RSD _R ⁷⁾ (%)	Ho _R ⁸⁾
汚泥発酵肥料A	13	6.20	0.02	0.3	0.20	0.09	1.4	0.48
汚泥発酵肥料B	12	2.36	0.01	0.6	0.34	0.04	1.8	0.52
し尿汚泥肥料	11	4.44	0.02	0.4	0.25	0.06	1.3	0.40
工業汚泥肥料	11	8.06	0.03	0.4	0.28	0.07	0.9	0.31
焼成汚泥肥料	13	0.80	0.02	2.8	1.37	0.03	4.3	1.04

- 1) 解析に用いた試験室数
- 2) 平均値 ($n = \text{試験室数} \times \text{試料数}(2)$)
- 3) 室内標準偏差
- 4) 室内相対標準偏差
- 5) 室内繰り返しHorRat値
- 6) 室間標準偏差
- 7) 室間相対標準偏差
- 8) 室間再現HorRat値

4. まとめ

13 試験室において 5 銘柄(10 点)の汚泥肥料を用いて窒素全量の共同試験を実施し、燃焼法による窒素全量試験法の評価を行った。その結果、室間再現精度(相対標準偏差)は 0.9~4.3%であり、その評価に用いる HorRat 値は 0.31~1.04 であり、2 を下回っていた。このことから、試験所間の比較による本試験法の室間再現精度は満足する成績であった。

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

謝 辞

この試験の実施において独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構食品総合研究所安井明美博士にはご指導頂きまして感謝いたします。また、共同試験にご協力頂いた株式会社アクタック、株式会社アムコ、株式会社ジェイ・サイエンス・ラボ、株式会社住化分析センター、株式会社 LECO ジャパン、財団法人肥糧検定協会、独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構食品総合研究所及び日本シイベルヘグナー株式会社の各位に謝意を表します。

文 献

- 1) 農林水産省消費・安全局農産安全管理課:ポケット肥料要覧-2007-, p.7~9, 農林統計協会, 東京, (2008)
- 2) 原田靖生:都市廃棄物及び家畜ふん堆肥の腐熟過程と品質に関する研究, 日本土壌肥料学雑誌, **71**, 307~310, (2000)
- 3) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992 年版), p.11~13, 日本肥糧検定協会, 東京 (1992)

- 4) ISO/IEC 17025: General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. (2005)
- 5) 相澤真理子, 杉村靖, 高橋雄一, 大木純, 福地幸夫, 白井裕治, 引地典雄: 燃焼法による汚泥肥料中の窒素全量測定 —燃焼法全窒素測定装置の適用—, 肥料研究報告, **1**, 12~17, (2008)
- 6) Horwitz, W.: Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67** (2), 331~343 (1995)
- 7) Thompson, M., R.Ellison, S., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemical Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78** (1), 145~196 (2006)
- 8) Fearn, T., Thompson, M., A new test for 'sufficient homogeneity', *Analyst*, **126**, 1414~1417 (2001)
- 9) Thompson, M.: Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing, *Analyst*, **125**, 385~386 (2000)
- 10) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guideline for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)
- 11) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix E: Laboratory Quality Assurance, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)
- 12) Horwitz, W., Kamps, L.R., Boyer, K.W.: Quality control. Quality assurance in the analysis of foods for trace constituents, *J. AOAC Int.*, **63** (6), 1344~1354 (1980)
- 13) Codex Alimentarius: "Recommendation for a checklist of information required to evaluate method of analysis and submitted to the Codex Committee on Method of Analysis and Sampling for endorsement", Vol.13, p.129 (1994)
- 14) 農林水産消費安全技術センター (FAMIC): 肥料等試験法 (2008)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/bunseki/sub9_shiken2008.html>

Determination of Total Nitrogen content in Sludge Fertilizer by a Combustion Method: A Collaborative Study

Mariko AIZAWA¹ and Yuji SHIRAI¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

Thirteen laboratories participated in a collaborative study to evaluate a combustion method to analyze the total nitrogen content of sludge fertilizer. The samples of sludge fertilizer were combusted at high temperature under high-purity oxygen. The nitrogen released from the sample was measured by thermal conductivity detection, and reported as proportion in weight of nitrogen in the sample. Ten samples of five kinds of sludge fertilizer were analyzed as blind duplicates. After removing the outlying data using Cochran and Grubbs outlier test, the mean values, standard deviations of repeatability (SD_r) and reproducibility (SD_R) ranged from 0.80 to 8.06%, from 0.01 to 0.03% and from 0.03 to 0.09%, respectively. The relative standard deviations of repeatability (RSD_r) and reproducibility (RSD_R) ranged from 0.3 to 2.8% and from 0.9 to 4.3%, respectively. The HorRat values ($RSD_R/\text{predicted } RSD_R$) ranged from 0.31 to 1.04. These results indicate that the combustion method has acceptable within-laboratory and between-laboratory precision for determination of total nitrogen in sludge fertilizer.

Key words total nitrogen, sludge fertilizer, combustion method, collaborative study

(Research Report of Fertilizer, 1, 18~24, 2008)