

## 9 2009年度 肥料認証標準物質の開発

－汚泥発酵肥料 FAMIC-C-09－

廣井利明<sup>1</sup>, 八木寿治<sup>1</sup>, 井塚進次郎<sup>1</sup>, 関根優子<sup>1</sup>, 及川裕美<sup>1</sup>,  
添田英雄<sup>2</sup>, 阿部文浩<sup>1</sup>, 白井裕治<sup>1</sup>, 柴田政人<sup>1</sup>

---

キーワード 認証標準物質, 汚泥肥料, 主要な成分, 有害成分, ISO Guide 31,  
ISO Guide 35

### 1. はじめに

安心・安全な肥料の流通を確保するために独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC)が行っている立入検査において収去した肥料の主成分および有害成分の分析は不可欠であり, その試験法には信頼性の確保が求められている. 従前から, 肥料生産事業場の品質管理室, 生産事業場から分析依頼を受けた民間分析機関, 肥料検査機関等の試験所では, 試験成績の信頼性維持及び分析技術の向上のために管理用試料又は肥料認証標準物質<sup>1)</sup>による内部精度管理が日常的に行われ, 更に共通試料による試験室間の共同試験に参加し外部精度管理を実施している.

近年国際的な適合性評価の動きが進む中, 我が国においても ISO/IEC 17025:2005 (JIS Q 17025:2005)<sup>2)</sup>の要求事項を参考にした試験成績の信頼性確保の考え方が重要視されている. その要求事項には, 「認証標準物質の定期的な使用」及び「試験所間の比較又は技能試験プログラムへの参加」を実施することが推奨されている.

また, 従前からFAMICにおいて, 肥料認証標準物質 A(高度化成肥料)及びB(普通化成肥料)を調製、販売していたが, 新たに, 近年, 品質管理の強化が求められている汚泥肥料の標準物質の作成を, 国際的整合性を確保するため, ISO Guide 35:2006 (JIS Q 0035:2008)<sup>3)</sup>を参考に調製することとし, ISO Guide 31:2000 (JIS Q 0031:2002)<sup>4)</sup>を参考に認証書及びラベルを作成した. 2009年度は, 汚泥発酵肥料の標準物質候補を調製し, 肥料取締法に基づき, 汚泥肥料の保証票に記載することが規定されている主要な成分<sup>5)</sup>(窒素全量, リン酸全量, 加里全量, 銅全量, 亜鉛全量, 石灰全量)及び炭素窒素比の算出に必要な有機炭素, 並びに, 汚泥肥料の公定規格で含有許容量が定められている有害成分<sup>6)</sup>(ヒ素, カドミウム, 水銀, ニッケル, クロム, 鉛)の計 13 成分について, 12 試験室で共同試験を実施し, 認証標準物質の値付けを実施したので, その概要を報告する.

---

<sup>1)</sup> (独)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)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部 (現)福岡センター

## 2. 材料及び方法

### 1) 共同試験用試料調製

肥料認証標準物質 C の基材として、農業集落排水処理施設から発生するし尿汚泥を原料として長野県宮田村 宮田コンポストセンターで生産された市販の汚泥発酵肥料を用いた。基材の選定にあたっては、成分含有量として、肥料公定規格で含有許容量が定められている有害成分(ヒ素、カドミウム、水銀、ニッケル、クロム、鉛)が、含有許容量の 1/10 以上含まれていることを確認し選定した。

汚泥発酵肥料 60 kg を定温乾燥機により 65 °C で 48 時間乾燥した後、超遠心粉碎機で、目開き 500 μm のふるいを通すまで粉碎した。平成 21 年 5 月、FAMIC 肥飼料安全検査部肥料調整室において、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。次に、試料を表 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 の各区分からそれぞれ一定量ずつ採取し、約 130 g ずつ褐色ガラス瓶に小分けし、密封して肥料認証標準物質候補 C を調製した。なお、肥料認証標準物質候補 C は、常温で保管した。

表1 混合操作表

混合回数	1	2	3	4	5	6	7
	3	7	9	4	3	9	2
区分番号	5	1	5	2	6	1	8
	2	4	6	7	1	2	3
	9	6	8	5	8	7	4

### 2) 試験項目

肥料取締法に基づき、汚泥肥料の保証票に記載することが規定されている主要な成分(窒素全量、りん酸全量、加里全量、銅全量、亜鉛全量、石灰全量)及び炭素窒素比の算出に必要な有機炭素、並びに、汚泥肥料の公定規格で含有許容量が定められている有害成分(ヒ素、カドミウム、水銀、ニッケル、クロム、鉛)の計 13 成分を試験項目とした。

### 3) 試験方法

試験方法として、肥料等試験法<sup>7)</sup>の試験方法を例示した。なお、その他の試験方法を採用した試験室には、その方法の報告を求めた。

### 4) 均質性確認試験

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル<sup>8)</sup>の均質性試験に従い、肥料認証標準物質候補 C から 10 試料を抜き取って均質性確認試験用試料とし、それぞれの試験項目を各均質性確認試験用試料につき 2 点併行で試験して均質性確認試験の成績とした。

表2 肥料認証標準物質候補の試験方法(例示)

試験項目	分解方法又は 試料溶液調製方法	測定方法
窒素全量 (T-N)	ケルダール硫酸分解－蒸留 －	中和滴定法 燃焼法
りん酸全量(T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	ケルダール硫酸分解 灰化－王水分解	バナドモリブデン酸 アンモニウム吸光光度法
加里全量(T-K <sub>2</sub> O)	灰化－王水分解 炭化－塩酸分解	フレイム原子吸光法 又は フレイム光度法
石灰全量(T-CaO)	灰化－王水分解 炭化－塩酸分解	フレイム原子吸光法
有機炭素(O-C)	二クロム酸酸化	酸化還元滴定法
銅全量(T-Cu)	灰化－王水分解	フレイム原子吸光法
亜鉛全量(T-Zn)	灰化－王水分解	フレイム原子吸光法
砒素(As)	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)	灰化－王水分解	フレイム原子吸光法
水銀(Hg)	硝酸－過塩素酸分解	還元気化原子吸光法
ニッケル(Ni)	灰化－王水分解	フレイム原子吸光法
クロム(Cr)	灰化－王水分解	フレイム原子吸光法
鉛(Pb)	灰化－王水分解	フレイム原子吸光法

## 5) 共同試験

肥料認証標準物質候補 C を以下の 12 試験室に送付した。各試験室においては 3 点併行で共同試験を実施した。なお、報告値は有効数字 3 桁に丸めることとした。

株式会社 環境技研

株式会社 那須環境技術センター

社団法人 新潟県環境衛生中央研究所

財団法人 日本食品分析センター

財団法人 日本肥糧検定協会 関西支部

財団法人 日本肥糧検定協会 本部

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

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

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

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

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

独立行政法人 農林水産消費安全技術センター 本部

(50 音順)

### 3. 結果及び考察

#### 1) 共同試験用試料の均質性確認

均質性確認試験の成績及び 2 点併行試験×10 試料の一元配置による分散分析から得られた統計量を表 3 に示した. いずれの試験項目においても, F 値が  $F(9,10;0.05)$  を下回ったことから, 有意水準 5% において試料間に有意な差は認められなかった<sup>9)</sup>. このことから, 肥料認証標準物質候補 C は均質であることを確認した.

表2 均質性確認試験の結果

試験項目	平均値 <sup>1)</sup> (%,mg/kg) <sup>6)</sup>	SD <sup>2)</sup> (%,mg/kg)	RSD <sup>3)</sup> (%)	F値 <sup>4)5)</sup>
窒素全量 (T-N)	4.35	0.02	0.4	0.49
りん酸全量(T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	8.07	0.03	0.3	0.69
加里全量(T-K <sub>2</sub> O)	0.177	0.005	2.8	2.26
石灰全量(T-CaO)	2.51	0.03	1.1	0.58
有機炭素(O-C)	31.8	0.37	1.2	0.66
銅全量(T-Cu)	815	7.91	1.0	0.60
亜鉛全量(T-Zn)	1709	13.6	0.8	1.00
ひ素(As)	11.9	0.48	4.0	0.72
カドミウム(Cd)	2.77	0.02	0.8	0.80
水銀(Hg)	1.07	0.06	5.9	1.37
ニッケル(Ni)	40.2	0.43	1.1	0.75
クロム(Cr)	66.9	1.45	2.2	0.26
鉛(Pb)	50.2	0.34	0.7	0.90

- 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) 一元分散分析値により算出された分散比
- 5)  $F(9,10;0.05) : 3.02$
- 6) T-N, T-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, T-K<sub>2</sub>O, T-CaO及びO-Cは%, その他の成分はmg/kg

#### 2) 共同試験成績及び解析結果

##### (1) 共同試験成績及び外れ値検定

各試験室から報告された肥料認証標準物質候補 C の共同試験成績を表 4-1 及び表 4-2 に示した. 各試験項目の試験成績について ISO 5725-2:1994 (JIS Z 8402-2:1999)<sup>9)</sup>を参考に統計処理することとし, 試験成績の外れ値を検出するために Cochran の検定及び Grubbs の検定を実施した. その結果, 加里全量 (T-K<sub>2</sub>O), 亜鉛全量(T-Zn), ひ素(As)及びニッケル(Ni)でそれぞれ 1 試験室並びに石灰全量(T-CaO)で 2 試験室の試験成績が外れ値と判別された.

表4-1 肥料認証標準物質候補Cの共同試験成績

(%)

試験室 <sup>1)</sup>	窒素全量			りん酸全量			加里全量		
	A	4.15	4.20	4.09	7.93	7.98	7.87	0.145	0.148
B	4.31	4.33	4.32	7.89	7.88	7.85	0.158	0.158	0.163
C	4.27	4.31	4.33	8.24	8.15	8.12	0.162	0.166	0.164
D	4.08	4.05	4.09	8.11	8.12	8.09	0.204	0.203	0.205
E	3.97	4.00	4.02	7.91	7.91	8.09	0.161	0.147	0.154
F	4.30	4.27	4.29	8.07	8.06	7.98	0.185	0.192	0.183
G	4.15	4.09	3.95	8.08	7.93	7.91	0.206	0.146	0.148 <sup>2)</sup>
H	4.14	4.12	4.15	7.99	8.22	7.98	0.167	0.169	0.173
I	4.26	4.32	4.29	7.86	7.94	7.93	0.172	0.171	0.172
J	4.37	4.40	4.38	8.07	8.05	8.02	0.173	0.169	0.173
K	4.12	4.10	4.08	8.02	7.99	8.01	0.166	0.169	0.155
L	4.10	4.28	4.27	7.83	7.83	7.77	0.151	0.156	0.164

試験室 <sup>1)</sup>	石灰全量			有機炭素		
	A	2.55	2.56	2.60	31.2	31.2
B	2.63	2.76	2.62	30.6	30.2	30.8
C	2.62	2.57	2.59	30.9	31.1	31.9
D	2.49	2.53	2.50	32.2	32.3	30.8
E	2.60	2.85	2.73 <sup>2)</sup>	30.3	31.4	30.7
F	2.69	2.67	2.67	29.7	29.7	29.3
G	2.80	2.78	2.79	31.2	31.2	30.7
H	2.35	2.27	2.26	30.0	29.7	28.7
I	2.49	2.48	2.50	31.2	32.3	31.2
J	2.46	2.51	2.51	30.4	30.7	31.1
K	2.40	2.39	2.46	30.0	30.2	30.3
L	2.41	2.48	3.10 <sup>2)</sup>	30.0	30.0	30.5

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) 分析方法の逸脱による除外値

表4-2 肥料認証標準物質候補Cの共同試験成績

(mg/kg)

試験室 <sup>1)</sup>	銅全量			亜鉛全量			ひ素		
A	750	750	745	1650	1680	1690	9.8	10.0	10.3
B	781	787	792	1680	1690	1670	12.9	12.8	13.0
C	792	794	778	1730	1720	1710	12.6	12.5	12.8
D	841	875	855	1770	1800	1780	12.1	12.3	12.0
E	804	824	784	1740	1570	1680 <sup>2)</sup>	11.3	11.3	11.1
F	811	817	816	1720	1740	1760	12.8	13.1	13.0 <sup>3)</sup>
G	810	823	829	1760	1760	1760	12.8	12.4	12.7
H	828	837	858	1750	1740	1720	11.0	12.4	10.1 <sup>2)</sup>
I	775	778	778	1550	1530	1530	12.9	13.0	12.4
J	819	806	819	1670	1650	1630	12.9	12.5	12.7
K	800	846	794	1620	1640	1630	14.2	14.0	14.4
L	789	810	789	1760	1730	1750	13.6	13.7	13.6

  

試験室 <sup>1)</sup>	カドミウム			水銀			ニッケル		
A	2.71	2.63	2.65	0.95	1.00	1.05	35.9	36.2	36.0
B	2.58	2.60	2.65	0.97	0.95	0.95	36.8	37.3	36.5
C	2.72	2.78	2.75	1.01	1.02	1.10	38.4	40.0	38.0
D	2.78	2.80	2.78	1.04	1.00	1.00	40.7	41.0	40.7
E	2.74	2.78	2.72	0.86	0.97	0.89	37.8	37.9	36.8
F	2.64	2.62	2.68	0.94	0.92	0.93	37.1	37.2	37.8
G	2.67	2.70	2.66	1.05	1.04	1.06	41.3	41.2	41.2
H	2.75	2.75	2.80	1.17	1.12	1.11	38.5	39.0	39.2
I	2.80	2.80	2.79	0.98	1.04	0.98	39.6	39.6	39.7
J	2.75	2.74	2.71	1.05	1.07	1.09	41.1	41.7	41.2
K	2.69	2.81	2.76	1.20	1.23	1.16	44.7	48.0	47.4 <sup>2)</sup>
L	2.62	2.56	2.55	1.05	1.06	1.03	37.4	38.3	38.0

  

試験室 <sup>1)</sup>	クロム			鉛		
A	56.6	57.4	58.2	46.3	46.3	45.9
B	68.3	68.7	67.5	44.6	44.4	44.1
C	75.2	71.2	71.1	49.5	48.6	47.8
D	67.6	68.5	68.6	49.0	49.0	49.0
E	69.5	69.5	64.9	48.7	47.7	46.8
F	57.0	55.7	57.5	42.5	43.7	43.7
G	56.0	57.2	55.7	47.2	47.7	47.1
H	71.4	72.5	73.5	49.9	48.2	49.5
I	65.6	65.2	65.2	43.7	43.7	43.7
J	63.7	62.0	62.4	51.1	50.9	50.9
K	63.4	64.8	63.1	47.8	49.7	49.2
L	60.0	61.5	60.0	46.3	47.3	47.3

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) 分析方法の逸脱による除外値

## (2) 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, 併行標準偏差 ( $SD_f$ ), 併行相対標準偏差 ( $RSD_f$ ) 及び併行 HorRat 値 ( $HorRat_f$ ) 並びに室間再現標準偏差 ( $SD_R$ ), 室間再現相対標準偏差 ( $RSD_R$ ) 及び室間再現 HorRat 値 ( $HorRat_R$ ) を表 5 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,  $HorRat_f$  は  $RSD_f/RSD_f(P)$  及び  $HorRat_R$  は  $RSD_R/RSD_R(P)$  により求められる<sup>10)</sup>. なお,  $RSD_R(P)$  は平均定量値から Horwitz 式<sup>11)</sup>により求めた. また, 主要な成分等(窒素全量, リン酸全量, 加里全量, 石灰全量, 有機炭素)及び有害成分等(銅全量, 亜鉛全量, ひ素, カドミウム, 水銀, ニッケル, クロム, 鉛)の  $RSD_f(P)$  は Horwitz 式にそれぞれ係数 (1/2) 及び係数 (5/8) を乗じて求めた<sup>12, 13)</sup>. 外れ値を除外した主要な成分等及び有害成分等の試験成績の  $RSD_f$  は 0.2~2.5 % 及び 0.9~3.2 % であり, それらの  $RSD_R$  は 1.4~9.8 % 及び 2.8~9.4 % であった. また,  $RSD_f$  及び  $RSD_R$  の評価に用いる  $HorRat_f$  及び  $HorRat_R$  は 0.56~1.73 及び 0.14~0.45 であり, いずれも 2 以下であった<sup>13)</sup>.

表5 共同試験成績の解析結果

試験項目	試験室数 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%,mg/kg) <sup>7)</sup>	$SD_f$ <sup>3)</sup> (%,mg/kg)	$RSD_f$ <sup>4)</sup> (%)	$HorRat_f$ <sup>5)</sup>	$SD_R$ <sup>6)</sup> (%,mg/kg)	$RSD_R$ <sup>7)</sup> (%)	$HorRat_R$ <sup>8)</sup>
窒素全量 (T-N)	12	4.19	0.05	1.1	0.71	0.13	3.1	0.96
りん酸全量 (T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	12	7.99	0.07	0.8	0.56	0.12	1.4	0.49
加里全量 (T-K <sub>2</sub> O)	11	0.168	0.004	2.5	0.97	0.016	9.8	1.87
石灰全量 (T-CaO)	10	2.55	0.04	1.4	0.81	0.15	5.7	1.64
有機炭素 (O-C)	12	30.7	0.48	1.6	1.73	0.83	2.7	1.49
銅全量 (T-Cu)	12	810	13.4	1.7	0.45	30.9	3.8	0.65
亜鉛全量 (T-Zu)	11	1700	14.7	0.9	0.26	72.5	4.3	0.82
ひ素 (As)	10	12.5	0.19	1.5	0.22	1.18	9.4	0.86
カドミウム (Cd)	12	2.71	0.03	1.2	0.14	0.08	2.8	0.21
水銀 (Hg)	12	1.03	0.03	3.2	0.32	0.09	8.4	0.53
ニッケル (Ni)	11	38.8	0.46	1.2	0.20	1.85	4.8	0.52
クロム (Cr)	12	64.3	1.25	1.9	0.36	5.85	9.1	1.06
鉛 (Pb)	12	47.2	0.61	1.3	0.23	2.45	5.2	0.58

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値 ( $n$ =試験室数×試料数(3))

3) 併行標準偏差

4) 併行相対標準偏差

5) 併行 HorRat 値

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

8) 室間再現 HorRat 値

9) T-N, T-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, T-K<sub>2</sub>O, T-CaO 及び O-C は %  
その他の成分は mg/kg

## 3) 認証値及び不確かさ

ISO Guide 31:2000 (JIS Q 0031:2002)<sup>4)</sup>において肥料認証標準物質の認証書の必須内容として要求されている認証値及び不確かさを表 6 に示した. また, ISO Guide 33:2000 (JIS Q 0033:2002)<sup>15)</sup>において肥料認証標準物質の使用にあたり必要となる参考データ(共同試験における併行標準偏差, 室間再現標準偏差及び解析に用いた試験室数)を表 6 に示した.

## (1) 不確かさの算出

正規分布から抽出された標本の平均値の標準不確かさ ( $u$ ) は, 標本数 ( $N$ ) が十分大きい場合, 標本の標準偏差 ( $s$ ) との関係が (a) 式で表される. 標準偏差 ( $s$ ) は, 共同試験の総平均値の標準偏差を用いることとし, 共同試験の併行標準偏差 ( $SD_f$ ), 室間再現標準偏差 ( $SD_R$ ) 及び各試験室での併行分析回数 ( $n$ ) から, (b)

式により求めた。また、認証値の不確かさは、拡張不確かさであり、標準不確かさ( $u$ )に包含係数( $k$ )を乗じて求め(c式)、有効数字2桁以内に丸めた<sup>16)</sup>。なお、包含係数( $k$ )は正規分布の信頼水準95%に該当する $k=2$ とした。

$$\text{標準不確かさ}(u) = s/\sqrt{N} \quad \dots (a)$$

$$s = \sqrt{(SD_R^2 - (1 - 1/n)SD_r^2)} \quad \dots (b)$$

$$\text{拡張不確かさ}(U_{95\%}) = k \times u \quad \dots (c)$$

## (2) 認証値の決定

共同試験の試験項目の HorRat 値が2.0以内であり、拡張不確かさが平均値の20%以下であることを確認したため、全ての試験項目を認証することとした。なお、認証値は、共同試験の平均値を拡張不確かさの桁に丸めて<sup>16)</sup>表示した。

表6 認証書に記載された項目

試験項目	認証する項目		参考データ		試験室数 <sup>4)</sup>
	認証値 (%,mg/kg) <sup>5)</sup>	不確かさ <sup>1)</sup> (%,mg/kg)	SD <sub>r</sub> <sup>2)</sup> (%,mg/kg)	SD <sub>R</sub> <sup>3)</sup> (%,mg/kg)	
窒素全量 (T-N)	4.19	0.07	0.05	0.13	12
りん酸全量(T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	7.99	0.06	0.07	0.12	12
加里全量(T-K <sub>2</sub> O)	0.168	0.010	0.004	0.016	11
石灰全量(T-CaO)	2.55	0.09	0.04	0.15	10
有機炭素(O-C)	30.7	0.4	0.48	0.83	12
銅全量(T-Cu)	810	17	13.4	30.9	12
亜鉛全量(T-Zn)	1700	40	14.7	72.5	11
砒素(As)	12.5	0.7	0.19	1.18	10
カドミウム(Cd)	2.71	0.04	0.03	0.08	12
水銀(Hg)	1.03	0.05	0.03	0.09	12
ニッケル(Ni)	38.8	1.1	0.46	1.85	11
クロム(Cr)	64	3	1.25	5.85	12
鉛(Pb)	47.2	1.4	0.61	2.45	12

1) 拡張不確かさ(包含係数( $k=2$ ))

2) 併行標準偏差

3) 室間再現標準偏差

4) 解析に用いた試験室数

5) T-N, T-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, T-K<sub>2</sub>O, T-CaO及びO-Cは%  
その他の成分はmg/kg

## 4) 認証標準物質の使い方

ISO/IEC 17025:2005 (JIS Q 17025:2006)<sup>2)</sup>では、認証標準物質を用いて試験所の日常の内部品質管理又は試験所が開発した試験方法の妥当性確認を実施することが推奨されている。ここで、認証標準物質を用いた試験成績の真度の評価の一例を紹介する。

内部品質管理のために実施した併行試験の繰返し数( $n$ )並びに表6の認証値( $\mu$ )、併行標準偏差( $SD_r$ )及び室間再現標準偏差( $SD_R$ )を用いて(d式)、(e1式)及び(f1式)により、技能評価のための標準偏差、警戒線及び処置線を求める<sup>17, 18)</sup>。なお、併行試験のそれぞれの試験値(又は管理値)を用いる場合は、繰返し数( $n$ )を $n=1$ とし、警戒線((e2式)及び処置線((f2式)を算出する。

品質管理成績が処置線の範囲を超えた場合は、その一連の試験を不適合とし、再試験を実施することが



望まれる。2回連続してその品質管理成績が警戒線の範囲を超えた場合は、2回目の試験を不適合とし、再試験を実施することが望まれる。

$$\text{技能評価のための標準偏差}(\sigma) = \sqrt{((SD_R^2 - SD_r^2) + SD_r^2/n)} \quad \dots (d)$$

$$\text{平均値に対する警戒線} = \mu \pm 2 \times \sigma \quad \dots (e1)$$

$$\text{単一の試験値に対する警戒線} = \mu \pm 2 \times SD_R \quad \dots (e2)$$

$$\text{平均値に対する処置線} = \mu \pm 3 \times \sigma \quad \dots (f1)$$

$$\text{単一の試験値に対する処置線} = \mu \pm 3 \times SD_R \quad \dots (f2)$$

#### 5) 認証標準物質の安定性のモニタリング

認証標準物質 C の試験項目成分の安定性試験成績を表 7 に示した。試験室 J における共同試験の14月後に実施した試験成績は、いずれの試験項目も「4) 認証標準物質の使い方」による警戒線以内であった。また、データの安定性の評価手法として、ISO Guide 35:2006 (JIS Q 0035:2008)<sup>3)</sup>を参考に線形回帰による分散分析を行った結果、有意水準 5%で回帰は有意でなく、いずれの成分も安定と判断された。

表7 安定性試験成績

試験項目	認証値 (%,mg/kg) <sup>3)</sup>	下方警戒線 (%,mg/kg)	上方警戒線 (%,mg/kg)	安定性試験成績 <sup>1)2)</sup>			
				0月後 (%,mg/kg)	5月後 (%,mg/kg)	9月後 (%,mg/kg)	14月後 (%,mg/kg)
窒素全量 (T-N)	4.19	3.94	4.44	4.39	4.30	4.29	4.34
りん酸全量 (T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	7.99	7.78	8.20	8.06	7.96	7.90	8.05
加里全量 (T-K <sub>2</sub> O)	0.168	0.136	0.200	0.171	0.170	0.190	0.175
石灰全量 (T-CaO)	2.55	2.26	2.84	2.49	2.60	2.61	2.66
有機炭素 (O-C)	30.7	29.2	32.2	31.1	31.4	30.3	31.2
銅全量 (T-Cu)	810	751	869	813	795	773	799
亜鉛全量 (T-Zu)	1700	1557	1843	1660	1719	1739	1764
砒素 (As)	12.5	10.3	14.8	12.7	11.9	13.0	12.6
カドミウム (Cd)	2.71	2.56	2.86	2.75	2.79	2.65	2.79
水銀 (Hg)	1.03	0.86	1.19	1.06	1.05	1.07	1.06
ニッケル (Ni)	38.8	35.1	42.4	41.4	40.1	39.2	39.6
クロム (Cr)	64	53	76	63	63	57	63
鉛 (Pb)	47.2	42	52	51.0	49.8	48.1	49.4

1) 2点併行試験の平均値

3) T-N, T-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, T-K<sub>2</sub>O, T-CaO及びO-Cは%

2) 共同試験実施時から0～14月後の試験成績      その他の成分はmg/kg

#### 4. まとめ

当センターは、肥料認証標準物質として汚泥発酵肥料 FAMIC-C-09 を開発した。汚泥発酵肥料 FAMIC-C-09 は 13 成分を認証した。認証方法は、共同試験を実施し、ISO Guide 35:1989 (JIS Q 0035:1997)<sup>3)</sup>を参考に解析した。ISO Guide 31:2000 (JIS Q 0031:2002)<sup>4)</sup>の要求事項に基づいて認証書及びラベルを作成した。肥料標準物質作成委員会(2009年12月)の審議を受け、2010年1月よりこの肥料認証標準物質の販売を開始した<sup>1)</sup>。

肥料の標準物質は、国内には他になく、また、国外の肥料成分と測定方法が異なる。このような観点から、この標準物質が肥料分析の信頼性確保に貢献するところは大きいものと期待される。

## 5. 謝 辞

肥料認証標準物質の開発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 安井明美博士及び内藤成弘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 環境技研, 株式会社 那須環境技術センター, 社団法人 新潟県環境衛生中央研究所, 財団法人 日本食品分析センター, 財団法人 日本肥糧検定協会 本部及び関西支部の各位に謝意を表します。

## 文 献

- 1) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料分析標準試料の配布申請手続き  
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub6.html>>
- 2) ISO/IEC 17025 (2005): “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories” (JIS Q 17025 :2006, 「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」)
- 3) 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」)
- 4) ISO Guide 31 (2000): “Reference materials—Contents of certificates and labels” (JIS Q 0031 : 2002, 「標準物質—認証書及びラベルの内容」)
- 5) 農林水産省告示:肥料取締法第十七条第一項第三号の規定に基づき, 肥料取締法第四条第一項第三号に掲げる普通肥料の保証票にその含有量を記載する主要な成分を定めるの件, 改正平成 12 年 1 月 27 日, 農林水産省告示第 96 号 (2000)
- 6) 農林水産省告示:肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件, 改正平成 12 年 8 月 31 日, 農林水産省告示第 1161 号 (2000)
- 7) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法 (2009)  
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/bunseki/sub9.html>>
- 8) 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)
- 9) ISO 5725-2 (1994): “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of standard measurement method” (JIS Z 8402-2 : 1999, 「測定方法及び測定結果の精確さ(真度及び精度)—第 2 部: 標準測定方法の併行精度及び再現精度を求めるための基本方法」)
- 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) 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)
- 12) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix E: Laboratory Quality Assurance, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)
  - 13) 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)
  - 14) 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)
  - 15) ISO Guide 33 (2000): “Uses of certified reference materials” (JIS Q 0033 : 2002, 「認証標準物質の使い方」)
  - 16) ISO 31-0 (1992): “Quantities and units—Part 0: General principles, Annex B (Informative) (Guide to the rounding of numbers)” (JIS Z 8401 : 1999, 「数値の丸め方」)
  - 17) ISO 13528 (2005): “Statistical method for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons” (JIS Z 8405 : 2008, 「試験所間比較による技能試験のための統計的方法」)
  - 18) Thompson, M., Wood, R.: Harmonized Guidelines for Internal Quality Control in Analytical Chemistry Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **67** (4), 649~666 (1995)

## Preparation of Fertilizer Certified Reference Material for Determination of Major Components and Harmful Elements: Composted Sludge Fertilizer (FAMIC-C-09)

Toshiaki HIROI<sup>1</sup>, Toshiharu YAGI<sup>1</sup>, Shinjiro IZUKA<sup>1</sup>, Yuko SEKINE<sup>1</sup>, Hiromi OIKAWA<sup>1</sup>,  
Hideo SOETA<sup>2</sup>, Fumihiko ABE<sup>1</sup>, Yuji SHIRAI<sup>1</sup> and Masato SHIBATA<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department  
(Now) Fukuoka Regional Center

Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC) has developed a certified reference material (CRM): composted sludge fertilizer (FAMIC-C-09), for analysis of major components and harmful elements. FAMIC-C-09 was certified for the concentrations of 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-CuO), total zinc (T-ZnO), organic carbon (O-C), arsenic (As), cadmium (Cd), mercury (Hg), nickel (Ni), chromium (Cr), and lead (Pb). The certified values were obtained from a statistical analysis of the results of a collaborative study on the chemical analysis of the potential material for CRM. Twelve laboratories participated in this study. In a statistical analysis of data which were reported from participants, outliers were removed by Cochran test and Grubbs test, followed by the usual statistical procedure. The developed CRM was expected to be useful for the quality assurance and the quality control in the analysis of inorganic pollutants in sludge fertilizer or compost.

*Key words* certified reference material (CRM), composted sludge fertilizer, major components, harmful elements, ISO Guide 31, ISO Guide 35

(Research Report of Fertilizer, **3**, 95~106, 2010)