

11 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 —

清水昭¹, 坂井田里子², 加藤まどか²,
大島舞弓³, 中村信仁⁴, 秋元里乃², 白井裕治²

キーワード 認証標準物質, 汚泥発酵肥料, 主要な成分, 有害成分, ISO Guide 31,
ISO Guide 35, 共同試験

1. 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)では, 安全な肥料の流通を確保するために立入検査を実施し, その際に収去した肥料の主成分及び有害成分の分析を実施しているが, これらの分析を行うにあたり試験法の信頼性確保が求められている. 従前より, 肥料生産事業場の品質管理室, 生産事業場からの分析依頼を受けた分析機関, 肥料検査機関等の試験室では, 試験成績の信頼性維持及び分析技術の向上のため, 管理試料又は肥料認証標準物質¹⁾による内部品質管理が日常的に行われ, 更に共通試料を用いた試験室間の共同試験に参加して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 17025:2017(JIS Q17025:2018)²⁾の要求事項を参考にした試験成績の信頼性確保の考え方が重要視されている. その要求事項において, 試験所は結果の妥当性を監視する手順を有することが義務付けられており, その具体的手順の一つとして「標準物質又は品質管理用物質使用」があげられている.

現在, FAMICにおいては, 肥料認証標準物質 A(高度化成肥料), 肥料認証標準物質 B(普通化成肥料)及び肥料認証標準物質 C(汚泥発酵肥料)を調製・配布しており, これらの調製については国際的整合性確保のため ISO 17034:2016(JIS Q 17034:2018)³⁾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 35:2006(JIS Q 0035:2008)⁴⁾を参考に解析を行った上で ISO Guide 31:2015(JIS Q 0031:2018)⁵⁾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. 2018年度は新たに肥料認証標準物質 C(FAMIC-C-18)を調製し, その主要な成分等について 11 試験室で共同試験を実施し, 認証値の値付けをしたので, その概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 基材の選定

肥料認証標準物質 Cの基材として, 農業集落排水処理場から発生するし尿汚泥を原料とし, 30日程度発酵させた市販の汚泥発酵肥料を選定した.

なお, 基材の選定にあたり, 汚泥発酵肥料の公定規格に定める含有を許される有害成分(ひ素, カドミウム, 水銀, ニッケル, クロム, 鉛)の最大量に対して, 約 1/10 又はそれ以上含まれていることを予め確認の上, 2018

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部(現)福岡センター

² 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

³ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部(現)農林水産省関東農政局

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

年 4 月に選定した肥料を 100 kg 程度購入した。

2) 認証標準物質候補の調製

購入した肥料は、FAMIC 肥飼料安全検査部土壌改良資材試験室に設置の定温乾燥器を使用し、65 °C で 5 時間以上乾燥した。放冷後、同試料調整室に設置の超遠心粉砕機で、目開き 500 μm のふるいを通すまで粉砕した。粉砕した肥料は、十分混合し、ガラス瓶に約 120 g ずつ小分け後密封し、成分の長期安定化をはかるため、γ線照射滅菌を行い、「認証標準物質候補 C」として調製した。

3) 試験項目

肥料取締法により汚泥肥料の保証票に含有量を記載する主要な成分(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許容基準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)に水分を加えた計 14 項目を試験項目とした(表 1)。

表 1 肥料認証標準物質候補 C の試験成分及び試験法

試験成分	試験項目 番号 ^{a)}	試験法の概要	
		試料溶液調製方法等	測定方法
水分 (H ₂ O)	3.1.a	—	乾燥器による乾燥減量法
	3.1.b ^{b)}	—	水分計による乾燥減量法
窒素全量 (T-N)	4.1.1.a	ケルダール硫酸分解—蒸留	中和滴定法
	4.1.1.b ^{b)}	—	燃焼法
りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)	4.2.1.a	ケルダール硫酸分解	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法
		灰化-塩酸煮沸 灰化-王水分解 ^{b)}	
加里全量 (T-K ₂ O)	4.3.1.a	灰化-塩酸煮沸 灰化-王水分解 ^{b)}	フレイム原子吸光法又はフレイム光度法
		灰化-塩酸煮沸 灰化-王水分解 ^{b)}	
石灰全量 (T-CaO)	4.5.1.a	灰化-塩酸煮沸 灰化-王水分解 ^{b)}	フレイム原子吸光法
		灰化-塩酸煮沸 灰化-王水分解 ^{b)}	
有機炭素 (O-C)	4.11.1.a	二クロム酸酸化	酸化還元滴定法
	4.11.1.b ^{b)}	—	燃焼法
銅全量 (T-Cu)	4.10.1.a	灰化-王水分解	フレイム原子吸光法
	4.10.1.b ^{b)}	灰化-王水分解	ICP発光分光分析法
亜鉛全量 (T-Zn)	4.9.1.a	灰化-王水分解	フレイム原子吸光法
	4.9.1.b ^{b)}	灰化-王水分解	ICP発光分光分析法
ヒ素 (As)	5.2.a ^{b)}	硫酸-硝酸-過塩素酸分解	水素化物発生原子吸光法
	5.2.b	硫酸-硝酸-過塩素酸分解	ジエチルジチオカルバミン酸銀法
カドミウム (Cd)	5.3.a ^{b)}	灰化-王水分解	フレイム原子吸光法
	5.3.b	灰化-王水分解	ICP発光分光分析法

a) 肥料等試験法(2018)の試験項目番号

b) 均質性試験で実施した試験項目等

表 1 続き

試験成分	試験項目 番号 ^{a)}	試験法の概要	
		試料溶液調製方法等	測定方法
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 ^{b)}	灰化-王水分解	フレイム原子吸光法
	5.4.b	灰化-王水分解	ICP発光分光分析法
クロム (Cr)	5.5.a ^{b)}	灰化-王水分解	フレイム原子吸光法
	5.5.d	灰化-王水分解	ICP発光分光分析法
鉛 (Pb)	5.6.a ^{b)}	灰化-王水分解	フレイム原子吸光法
	5.6.b	灰化-王水分解	ICP発光分光分析法

4) 分析方法

試験項目の試験法は、肥料等試験法⁶⁾を用いた。

5) 均質性確認試験

IUPAC の技能試験プロトコル⁷⁾の均質性試験に従い、「認証標準物質候補 C」(450 本)からランダムに 10 試料を抜き取って均質性確認試験用試料とし、それぞれの試験成分を 2 点併行でランダムな順序で試験して均質性確認試験の成績とし、その成績を解析して試料の均質性を確認した。

6) 共同試験

本標準物質の認証値を設定するため、以下の 12 試験室による共同試験を実施した。各試験室に調製した試料から試験用として 2 本を配布し、それぞれの試料について日を変えて 3 点併行で試験を実施した。測定値の報告値は、水分、窒素全量 (T-N)、りん酸全量 (T-P₂O)、加里全量 (T-K₂O)、石灰全量 (T-CaO) 及び有機炭素 (O-C) は試験成績を % で表し、有効数字 4 桁目を四捨五入して有効数字 3 桁目までとした。これら以外の成分は試験成績を mg/kg で表し、有効数字 4 桁目を四捨五入して有効数字 3 桁目までとした。

・共同試験参加試験室 (五十音順)

一般社団法人 岐阜県公衆衛生検査センター

株式会社 那須環境技術センター

公益財団法人 日本肥糧検定協会 関西支部

公益財団法人 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

株式会社 北陸環境科学研究所

3. 結果及び考察

1) 均質性確認試験

均質性の判定は、IUPACの技能試験プロトコル⁷⁾を参考に次の手順で実施した。まず、試験成績の等分散性を確認するため、試験成績について Cochran の検定を実施した。その結果、すべての成分において外れ値は認められなかった。次に、全ての均質性確認試験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})等を表 2 に示した。さらに、肥料等試験法⁶⁾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)した室間再現標準偏差の目安($\hat{\sigma}_R$)を表 2 に示した。

次に、技能試験プロトコルに記載されている“十分に均質”の判定式(式 2)を用いて各試験項目の s_{bb} と対応する $0.3\hat{\sigma}_R$ を比較したところ、水分以外の成分において判定式(式 2)を満たしていた。このことから、肥料認証標準物質 C は十分に均質であると判定した。なお、参考のため、式 3 によって併行精度を含む試料間標準偏差(s_{b+r})を算出したところ、いずれの成分の s_{b+r} も $\hat{\sigma}_R$ と比較して小さい値であった。

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

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

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

$\hat{\sigma}_R$: 推定室間再現標準偏差

$CRSD_R$: 肥料等試験法⁷⁾に示されている室間再現精度(室間再現相対標準偏差(%))の目安

\bar{x} : 総平均値

s_r : 併行標準偏差

σ_p : 妥当性確認を行う目的に適合した標準偏差

s_{bb} : 試料間標準偏差

s_{b+r} : 併行精度を含む試料間標準偏差

表 2 均質性確認試験の結果

試験成分	試料数 ^{a)}	平均値 ^{b)} (%) ^{l)}	s_r ^{c)} (%) ^{l)}	RSD_r ^{d)} (%)	$CRSD_r$ ^{e)} (%)	s_{bb} ^{f)} (%) ^{k)}	s_{b+r} ^{g)} (%) ^{k)}	RSD_{b+r} ^{h)} (%)	$CRSD_R$ ⁱ⁾ (%)	$\hat{\sigma}_R$ ^{j)} (%) ^{l)}	$0.3\hat{\sigma}_R$ ^{k)} (%) ^{l)}
水分(H ₂ O)	10 (0)	6.86	0.24	3.5	2	0.11	0.27	3.9	4	0.274	0.082
窒素全量(T-N)	10 (0)	4.82	0.02	0.4	2	0.004	0.02	0.4	4	0.193	0.058
りん酸全量(T-P ₂ O ₅)	10 (0)	4.68	0.02	0.4	2	0.01	0.02	0.5	4	0.187	0.056
加里全量(T-K ₂ O)	10 (0)	0.128	0.004	2.8	3	0.000	0.004	2.8	6	0.008	0.002
石灰全量(T-CaO)	10 (0)	1.58	0.05	3.0	2	0.00	0.05	3.0	4	0.063	0.019
有機炭素(O-C)	10 (0)	36.8	0.4	1.0	1	0.0	0.4	1.0	2.5	0.921	0.276

a) 外れ値除外後の試料数,

g) 併行精度を含む試料間標準偏差

()の値はCochran検定により外れ値となった試料数

$$s_{b+r} = \sqrt{s_{bb}^2 + s_r^2}$$

b) 総平均値(外れ値除外後の試料数×2点併行分析)

h) 併行精度を含む試料間相対標準偏差

c) 併行標準偏差

i) 室間再現相対標準偏差の目安

d) 併行相対標準偏差

j) i)から算出した推定室間再現標準偏差

e) 併行相対標準偏差の目安

k) 均質性の判定(s_{bb} の評価)のためのパラメータ

f) 試料間標準偏差

l) 質量分率

表 2 続き

試験成分	試料数 ^{a)}	平均値 ^{b)} (mg/kg)	s_r ^{c)} (mg/kg)	RSD_r ^{d)} (%)	$CRSD_r$ ^{e)} (%)	s_{bb} ^{f)} (mg/kg)	s_{b+r} ^{g)} (mg/kg)	RSD_{b+r} ^{h)} (%)	$CRSD_R$ ⁱ⁾ (%)	$\hat{\sigma}_R$ ^{j)} (mg/kg)	$0.3\hat{\sigma}_R$ ^{k)} (mg/kg)
銅全量(T-Cu)	10 (0)	976	12	1.2	4	0	12	1.2	8	78	23
亜鉛全量(T-Zn)	10 (0)	1570	8	0.5	3	0	8	0.5	6	94	28
砒素(As)	10 (0)	12.3	0.8	6.8	6	0.0	0.8	6.8	11	1.4	0.4
カドミウム(Cd)	10 (0)	1.96	0.03	1.4	8	0.00	0.03	1.4	16	0.31	0.09
水銀(Hg)	10 (0)	0.782	0.093	11.9	11	0.000	0.093	11.9	22	0.172	0.052
ニッケル(Ni)	10 (0)	26.9	1.0	3.6	6	0.2	1.0	3.6	11	3.0	0.9
クロム(Cr)	10 (0)	43.7	3.3	7.6	6	0.0	3.3	7.6	11	4.8	1.4
鉛(Pb)	10 (0)	26.2	0.9	3.5	6	0.0	0.9	3.5	11	2.9	0.9

2) 共同試験成績

各試験室から報告された共同試験成績を表 3 に示した。各試験成分の試験成績について ISO 5725-2:1994 (JIS Z 8402-2:1999)⁸⁾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 検定及び Grubbs 検定⁷⁾を実施し、有意水準 1 %の外れ値を除外した。Cochran 検定及び Grubbs 検定での棄却数は参加試験室の 2/9⁹⁾までとした。

表3 共同試験成績

(質量分率%)

試験項目	試験室 ^{a)}	一回目			二回目		
		測定値	測定値	測定値	測定値	測定値	測定値
水分	A	6.53	6.52	6.43	6.43	6.48	6.39
	B	6.07	6.01	6.15	6.02	6.08	6.03
	C	6.86	6.89	6.89	6.59	6.59	6.63
	D	6.64	6.70	6.67	6.90	6.95	6.92
	E	7.17	7.14	7.07	6.94	6.89	6.83
	F	7.12	7.06	7.04	6.92	6.92	6.84
	G	7.15	6.87	6.98	7.19	7.26	7.37
	H	7.58	7.46	7.36	7.22	7.18	7.24
	I	6.85	6.87	6.18	6.87	6.79	6.74
	J	6.68	6.68	6.62	6.67	6.62	6.64
	K	6.41	6.88	6.54	7.36	7.31	7.24
窒素全量	A	4.97	5.16	4.93	5.04	4.81	4.99
	B	5.37	5.37	5.38	5.44	5.44	5.38
	C	4.89	4.89	4.89	4.89	4.88	4.89
	D	4.63	4.61	4.61	4.63	4.62	4.62
	E	4.98	4.96	5.04	4.88	4.83	4.88
	F	4.80	4.87	4.86	4.85	4.86	4.85
	G	4.96	4.98	4.95	4.94	4.94	4.93
	H	4.81	4.80	4.80	4.82	4.82	4.84
	I	4.63	4.77	4.69	4.69	4.72	4.72
	J	4.87	4.89	4.88	4.85	4.84	4.85
	K	4.82	4.83	4.86	4.81	4.85	4.85
りん酸全量	A	4.73	4.69	4.73	4.72	4.68	4.71
	B	4.95	4.87	4.93	4.94	4.89	4.95
	C	4.60	4.60	4.60	4.59	4.60	4.56
	D	4.59	4.59	4.58	4.55	4.54	4.57
	E	4.49	4.46	4.58	4.62	4.61	4.63
	F	4.51	4.49	4.50	4.48	4.50	4.50
	G	4.69	4.70	4.66	4.66	4.66	4.65
	H	4.72	4.70	4.68	4.74	4.72	4.72
	I	4.62	4.60	4.62	4.68	4.67	4.67
	J	4.63	4.62	4.63	4.58	4.60	4.60
	K	4.67	4.67	4.66	4.68	4.69	4.66

a) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

c) Cochran検定による外れ値

d) Grubbs検定による外れ値

表3 続き

(質量分率%)

試験項目	試験室 ^{a)}	一回目			二回目		
		測定値	測定値	測定値	測定値	測定値	測定値
加里全量	A	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
	B	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
	C	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
	D	0.12	0.11	0.12	0.12	0.12	0.12
	E	0.13	0.14	0.14	0.13	0.13	0.13
	F	0.12	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
	G	0.13	0.14	0.13	0.13	0.13	0.13
	H	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
	I	0.11	0.10	0.11	0.12	0.12	0.12
	J	0.12	0.12	0.11	0.12	0.12	0.12
	K	0.13	0.13	0.12	0.13	0.13	0.12
石灰全量	A	1.71	1.70	1.72	1.75	1.74	1.74
	B	1.82	1.83	1.77	1.84	1.80	1.80
	C	1.65	1.64	1.65	1.64	1.64	1.63
	D	1.59	1.60	1.60	1.69	1.68	1.71
	E	1.73	1.74	1.74	1.75	1.76	1.74
	F	1.63	1.63	1.63	1.69	1.70	1.71
	G	1.78	1.81	1.89	1.73	1.73	1.71
	H	1.66	1.68	1.78	1.73	1.73	1.74
	I	1.66	1.69	1.68	1.62	1.62	1.63
	J	1.52	1.53	1.55	1.56	1.58	1.62
	K	1.58	1.60	1.64	1.48	1.48	1.48
有機炭素	A	37.70	37.00	37.40	37.80	37.40	37.10
	B	38.10	37.60	37.10	37.50	37.30	38.10
	C	37.10	37.30	37.20	37.10	37.10	37.20
	D	37.50	37.50	37.60	37.70	37.60	37.60
	E	36.90	37.20	36.90	37.40	37.30	37.20
	F	37.40	37.10	37.50	37.20	37.10	37.50
	G	37.30	37.70	37.30	37.10	37.40	37.50
	H	36.90	37.30	37.00	37.40	37.10	37.50
	I	36.70	36.70	36.50	36.70	37.30	36.20
	J	36.40	36.70	36.20	36.40	36.40	36.40
	K	37.80	38.70	37.30	37.50	37.90	37.70

表 3 続き

(mg/kg)

銅全量	A	1060	1020	1050	1030	1040	1030
	B	951	943	921	968	976	944
	C	969	977	974	967	974	973
	D	853	840	842	882	889	870
	E	1050	1020	1020	987	998	1000
	F	869	839	863	877	879	865
	G	972	977	968	943	976	951
	H	959	966	957	966	961	901
	I	933	900	924	922	925	918
	J	965	958	963	966	968	972
	K	983	982	953	950	957	940
亜鉛全量	A	1670	1630	1680	1630	1640	1630
	B	1560	1550	1530	1570	1570	1550
	C	1520	1530	1540	1540	1550	1550
	D	1390	1390	1390	1410	1430	1420
	E	1600	1580	1520	1530	1530	1510
	F	1520	1510	1510	1490	1430	1470
	G	1570	1600	1570	1550	1590	1550
	H	1690	1690	1690	1750	1740	1660
	I	1550	1550	1560	1550	1540	1550
	J	1550	1560	1550	1570	1560	1570
	K	1590	1570	1580	1600	1610	1600
ひ素	A	12.5	12.0	12.7	12.2	13.0	12.8
	B	12.6	12.7	12.8	12.8	12.7	12.3
	C	11.9	11.1	12.0	12.5	12.9	12.9
	D	9.76	10.2	9.84	10.2	9.58	9.88
	E	13.9	13.8	14.0	12.7	12.5	13.1
	F	14.5	14.5	14.3	14.5	14.7	14.3
	G	15.7	14.3	14.8	14.5	14.4	14.6
	H	12.4	12.7	12.6	12.9	11.9	13.3
	I	12.6	12.1	11.2	13.8	13.4	13.8
	J	13.2	13.2	13.5	13.0	13.6	13.9
	K	13.0	13.3	13.5	13.5	13.3	12.9
カドミウム	A	1.88	1.88	1.82	1.88	1.84	1.84
	B	1.77	1.81	1.79	1.80	1.82	1.80
	C	1.84	1.78	1.84	1.90	1.89	1.87
	D	1.86	1.84	1.84	1.80	1.82	1.87
	E	1.94	1.94	1.94	1.94	1.86	1.79
	F	1.90	2.05	1.91	1.92	1.99	1.90
	G	1.90	1.90	1.90	1.93	1.90	1.90
	H	1.89	1.83	1.89	1.93	1.88	1.88
	I	1.81	1.78	1.80	1.96	1.92	1.92
	J	1.93	1.90	1.90	1.88	1.89	1.89
	K	1.96	1.99	1.96	1.90	1.93	1.87

		表 3 続き					(mg/kg)	
水銀	A	0.952	0.963	0.952	1.03	0.955	0.943	
	B	0.895	0.856	0.949	1.03	1.02	0.958	
	C	0.961	0.936	1.03	0.841	0.805	1.24 ^{b)}	
	D	0.686	0.694	0.723	0.663	0.658	0.666	
	E	0.838	0.830	0.842	0.862	0.840	0.848	
	F	0.906	0.829	0.857	0.825	0.874	0.958	
	G	0.943	0.963	0.892	0.861	0.857	0.843	
	H	0.956	0.960	0.941	0.942	0.859	0.886	
	I	0.826	0.910	0.978	1.06	1.08	0.895	
	J	0.856	0.884	0.886	0.880	0.870	0.916	
	K	0.834	0.854	0.771	0.864	0.862	0.795	
ニッケル	A	26.5	26.9	26.3	25.2	25.6	25.8	
	B	25.2	25.7	25.3	25.5	25.4	25.4	
	C	25.9	26.6	25.8	26.0	26.1	25.7	
	D	21.5	21.5	21.7	19.8	19.6	21.8	
	E	31.6	31.6	30.6	30.6	30.3	30.4	
	F	23.1	23.2	23.2	23.4	23.4	23.1	
	G	25.5	25.2	25.4	23.3	23.7	23.9	
	H	26.1	25.0	25.1	26.2	26.1	25.9	
	I	24.7	23.8	24.2	26.7	25.7	26.2	
	J	25.6	25.6	25.7	25.2	26.0	25.6	
	K	26.7	26.5	26.4	26.2	26.1	26.0	
クロム	A	42.7	46.1	43.8	41.4	43.4	43.7	
	B	41.2	41.0	41.1	41.1	40.1	42.2	
	C	50.2	54.9	50.3	50.2	49.1	49.8	
	D	41.1	40.5	40.2	42.0	40.7	42.2	
	E	44.9	44.1	44.3	47.0	46.5	46.0	
	F	42.3	41.0	41.3	46.4	41.6	42.5	
	G	48.7	48.7	49.1	49.4	53.1	52.2	
	H	46.4	45.5	44.6	50.1	51.6	50.5	
	I	44.7	40.6	41.9	47.4	45.8	46.3	
	J	47.8	46.3	47.8	46.0	46.6	46.7	
	K	43.8	42.4	42.4	51.9	51.9	51.9	
鉛	A	27.1	26.1	25.1	25.1	25.4	25.3	
	B	24.5	24.9	25.3	25.6	25.6	25.5	
	C	26.4	26.1	25.8	26.4	26.2	26.4	
	D	24.0	24.0	24.3	27.0	26.6	27.5	
	E	27.7	27.6	26.6	26.5	27.5	27.6	
	F	24.1	24.6	24.7	24.4	23.9	24.0	
	G	25.9	25.4	25.9	26.1	25.5	25.7	
	H	26.1	25.4	25.6	26.0	26.2	26.1	
	I	23.6	22.5	23.0	24.7	24.4	25.2	
	J	26.1	26.4	26.2	25.9	25.8	26.0	
	K	28.2	25.4	25.6	27.9	28.4	28.1	

3) 共同試験成績の評価

外れ値を除外した試験成績より算出した平均値, 室内標準偏差(s_W : 同一試験室で日を変えて試験を実施していることから日間変動を含む), 室間再現標準偏差(s_R), 室間再現相対標準偏差(RSD_R)及び肥料等試験法における室間再現相対標準偏差の目安($CRSD_R$)⁶⁾を表4に示した.

表4 共同試験成績の解析結果

試験成分	試験室数 ^{a)}	平均値 ^{b)} (%) ^{g)}	s_W ^{c)} (%) ^{g)}	s_R ^{d)} (%) ^{g)}	RSD_R ^{e)} (%)	$CRSD_R$ ^{f)} (%)
水分(H ₂ O)	10	6.79	0.19	0.39	5.7	4
窒素全量(T-N)	9	4.83	0.05	0.20	4.2	4
りん酸全量(T-P ₂ O ₅)	10	4.66	0.03	0.11	2.5	4
加里全量(T-K ₂ O)	11	0.124	0.004	0.009	7.6	6
石灰全量(T-CaO)	11	1.68	0.04	0.09	5.5	4
有機炭素(O-C)	11	37.2	0.3	0.5	1.3	2.5

a) 解析に用いた試験室数

b) 総平均値($n = \text{試験室数} \times \text{併行試験数}(3) \times \text{試験日数}(2)$)

c) 室内標準偏差(日間変動を含む)

d) 室間再現標準偏差

e) 室間再現相対標準偏差

f) 肥料等試験法における室間再現相対標準偏差の目安

g) 質量分率

表4 続き

試験成分	試験室数 ^{a)}	平均値 ^{b)} (mg/kg)	s_W ^{c)} (mg/kg)	s_R ^{d)} (mg/kg)	RSD_R ^{e)} (mg/kg)	$CRSD_R$ ^{f)} (mg/kg)
銅全量(T-Cu)	11	951	17	55	5.8	8
亜鉛全量(T-Zn)	11	1560	23	80	5.1	6
砒素(As)	10	12.9	0.5	1.3	10.5	11
カドミウム(Cd)	11	1.88	0.04	0.06	3.1	16
水銀(Hg)	10	0.880	0.067	0.104	11.8	22
ニッケル(Ni)	11	25.4	0.6	2.4	9.6	11
クロム(Cr)	11	45.6	2.3	4.0	8.7	11
鉛(Pb)	11	25.7	0.8	1.3	4.9	11

4) 認証値及び不確かさ

ISO Guide 31:2015 (JIS Q 0031:2018)⁵⁾において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5に示した. また, ISO Guide 33:2000 (JIS Q 0033:2002)¹⁰⁾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(共同試験における室内標準偏差, 室間再現標準偏差及び解析に用いた試験室数)を同表に示した.

(1) 拡張不確かさの算出方法

共同試験の総平均値の標準不確かさ(u)はISO/TS 21748:2017 (JIS Z 8404-1:2018)¹¹⁾に従い, 共同試験の室内標準偏差(s_W), 室間再現標準偏差(s_R), 試験室数($p = 9 \sim 11$)及び各試験室での繰返し試験数($n = 6$)から, (a)式により求めた. 平均値の不確かさは, 拡張不確かさとし, 標準不確かさ(u)を有効数字1桁に丸め, そ

れに包含係数(k)を乗じて求め((b)式), 肥料等試験法における定量下限の桁に丸めた. なお, 包含係数(k)については正規分布の信頼水準約 95 %に相当する $k=2$ とした.

$$\text{標準不確かさ}(u) = \sqrt{\frac{(s_R^2 - s_W^2) + \frac{s_W^2}{n}}{p}} \quad \dots (a)$$

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

s_R : 室間再現標準偏差

s_W : 室内標準偏差

n : 共同試験の室内繰返し試験数($n = 6$)

p : 共同試験の試験室数

k : 包含係数($k = 2$)

(2) 認証値の決定方法

全ての試験項目の室間再現精度(RSD_R)は許容される範囲($CRSD_R$ の 2.0 倍)内であることから, 水分を除く 13 成分を認証することとした(表 5).

なお, 水分は認証値とせずに参考情報(表 6)として提供することとした.

認証値は肥料等試験法における定量下限の桁に丸めて¹²⁾表示することとした.

表 5 認証書に記載する項目

成分	認証する項目		参考データ		
	認証値 (%) ^{e)}	拡張不確かさ ^{a)} (%) ^{e)}	s_W ^{b)} (%) ^{e)}	s_R ^{c)} (%) ^{e)}	試験室数 ^{d)}
窒素全量(T-N)	4.83	0.12	0.05	0.2	9
りん酸全量(T-P ₂ O ₅)	4.66	0.07	0.03	0.1	10
加里全量(T-K ₂ O)	0.12	0.01	0.004	0.01	11
石灰全量(T-CaO)	1.68	0.06	0.04	0.09	11
有機炭素(O-C)	37.2	0.2	0.3	0.5	11

a) 包含係数($k=2$)

b) 室内標準偏差

c) 室間再現標準偏差

d) 解析に用いた試験室数

e) 質量分率

表 5 続き

成分	認証する項目		参考データ		
	認証値 (mg/kg)	拡張不確かさ ^{a)} (mg/kg)	s_w ^{b)} (mg/kg)	s_R ^{c)} (mg/kg)	試験室数 ^{d)}
銅全量(T-Cu)	950	30	20	60	11
亜鉛全量(T-Zn)	1560	50	20	80	11
砒素(As)	12.9	0.8	0.5	1	10
カドミウム(Cd)	1.9	0.02	0.04	0.06	11
水銀(Hg)	0.88	0.05	0.07	0.10	10
ニッケル(Ni)	25	1.4	0.6	2	11
クロム(Cr)	46	2	2	4	11
鉛(Pb)	26	0.6	0.8	1	11

表 6 認証書に参考情報として掲載する項目

成分	参考値	拡張不確かさ ^{a)}	s_w ^{b)}	s_R ^{c)}	試験室数 ^{d)}
	(%) ^{e)}	(%) ^{e)}	(%) ^{e)}	(%) ^{e)}	
水分(H ₂ O)	6.8	0.2	0.2	0.4	10

脚注は表5を参照

5) 認証標準物質の有効期限

前ロットの肥料認証標準物質 FAMIC-C-12-2(汚泥発酵肥料)は、長期安定性の評価のための試験結果¹³⁾を踏まえ、認証値の再値付け(水銀(Hg)及び鉛(Pb))から4年半後の2020年6月末まで安定している。このことから、「認証標準物質候補C」の有効期限は、4年半後の2023年6月末に設定することとした。

また、販売開始後も継続的に安定性モニタリングを実施し、安定性に問題があった成分については、認証値から参考値にするなどの処置を行うこととする。

6) 本認証標準物質の使い方

ISO/IEC 17025:2017(JIS Q17025:2018)²⁾では、結果の妥当性の確保において、実行可能な場合、結果のレビューに統計的な手法を適用することを要求している。

このことから、参考資料として「本認証標準物質(FAMIC C 18)の使い方¹⁴⁾」を認証書の見本¹⁵⁾とともに「肥料分析標準試料の配布申請手続き¹⁾」に掲載し、FAMICにおいて採用している内部品質管理手順及びERMアプリケーションノートで示されている手順とそれぞれの判断基準を示した。

4. まとめ

本年度は肥料認証標準物質として汚泥発酵肥料Cを調製し、その認証値の設定のための共同試験を行い、ISO Guide 35:2006(JIS Q 0035:2008)⁴⁾を参考に解析し、ISO Guide 31:2015(JIS Q 0031:2018)⁵⁾の要求事項に基づいて認証書及びラベルを作成した。これらのことについて、肥料認証標準物質調製部会の審議を受けて承認された後、2019年4月より肥料認証標準物質FAMIC-C-18の配布を開始した。

肥料の認証標準物質は、国内には他に作製している例がなく、また、国外で利用されている肥料認証標準物質は我が国の特有の肥料成分及びその試験方法が網羅されていない。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。

謝 辞

肥料認証標準物質の開発において、国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構安井明美博士、内藤成弘博士、国立研究開発法人産業技術総合研究所黒岩貴芳博士、公益財団法人日本肥糧検定協会今川俊明博士、全国農業協同組合連合会相崎万裕美博士、及び一般財団法人日本食品分析センター伊佐川聡博士にはご指導いただき感謝いたします。また、共同試験にご協力いただいた一般社団法人岐阜県公衆衛生センター、株式会社那須環境技術センター、公益財団法人日本肥糧検定協会、株式会社北陸環境科学研究所の各位に謝意を表します。

文 献

- 1) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC): 肥料分析標準試料の配布申請手続き
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub6.html>>
- 2) ISO/IEC 17025 (2017): “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories” (JIS Q 17025: 2018, 「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」)
- 3) 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」)
- 4) 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」)
- 5) ISO Guide 31 (2015): “Reference materials—Contents of certificates and labels” (JIS Q 0031: 2018, 「標準物質—認証書及びラベルの内容」)
- 6) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC): 肥料等試験法 (2018)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho_2018.pdf>
- 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) 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」)
- 9) Horwitz, W. Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Collaborative Studies. *Pure & Appl. Chem.*, **60**(6), 855-864 (1988)
- 10) ISO Guide 33 (2000): “Uses of certified reference materials” (JIS Q 0033: 2002, 「認証標準物質の使い方」)
- 11) ISO/TS 21748 (2017): “Measurement uncertainty-Part 1: Guidance for the use of repeatability reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation” (JIS Z 8404-1 :2018, 「測定の不確かさ-第1部: 測定の不確かさの評価における併行精度, 再現精度及び真度の推定値の利用の指針」)
- 12) 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」)

- 13) 稲葉茂幸, 川口伸司, 神川孝文, 船木紀夫, 山西正将, 井上直, 白井裕治:2018 年度 肥料認証標準物質の開発 —高度化成肥料 FAMIC-A-13, 普通化成肥料 FAMIC-B-14, 汚泥発酵肥料 FAMIC-C-12-2 及び高度化成肥料 FAMIC-A-17 の長期安定性評価—, 肥料研究報告, **12**, 175~195 (2019)
- 14) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC):本認証標準物質 (FAMIC C 18)の使い方 <http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/mihon_18c.pdf>
- 15) 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 C 汚泥発酵肥料 FAMIC-C-18 認証書(見本) <http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/tukaikata_18_c.pdf>

Preparation of Certified Reference Material (CRM) for Determination of Major Components, Organic Carbon and Harmful Components: Sludge Fermented Fertilizer (FAMIC-C-18)

Akira SHIMIZU¹, Satoko SAKAIDA², Madoka KATO²,
Mayu OSHIMA³, Nobuhito NAKAMURA⁴, Satono AKIMOTO² and Yuji SHIRAI²

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

² FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department

³ FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department (Now) Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries,
Kanto Regional Agricultural Administration Office

⁴ FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department (Now) FAMIC, Sendai Regional Center

Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC) has developed a certified reference material (CRM): sludge fermented fertilizer (FAMIC-C-18), for analysis of major components, organic carbon and harmful components. FAMIC-C-18 was certified for the contents of total nitrogen (T-N), total phosphoric acid(T-P₂O₅), total potassium (T-K₂O), total copper(T-Cu), total zinc(T-Zn), total lime(T-CaO), organic carbon(O-C), arsenic(As), cadmium(Cd), mercury(Hg), nickel(Ni), chromium(Cr) and lead(Pb). In addition, it is stated as a reference value that moisture content (H₂O). The certified values were obtained from a statistical analysis of the results of a collaborative study on the chemical analysis of the candidate for CRM. Eleven 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 CRMs were expected to be useful for the quality assurance and the quality control in the analysis of major components, organic carbon and harmful components in sludge fermented fertilizer.

Key words certified reference material (CRM), sludge fermented fertilizer, major component, harmful component, ISO Guide 31, ISO Guide 35, collaborative study

(Research Report of Fertilizer, **12**, 160~174, 2019)