

肥料認証標準物質 C

汚泥発酵肥料

FAMIC-C-12-2

No. +++

認証書(見本)

本標準物質は、普通肥料の公定規格¹⁾に規定されている汚泥発酵肥料を粉砕して均質化した物質である。汚泥発酵肥料又は類似した肥料中の主要な成分、有機炭素及び有害成分の定量において、分析結果の品質管理、分析方法の妥当性の確認等に用いることができる。

【認証値】

本標準物質の認証値(有姿濃度)及びその不確かさは以下のとおりである。認証値の不確かさは、認証値決定のための共同試験で得られた標準不確かさに包含係数($k=2$)を乗じた拡張不確かさである。表示桁数は肥料等試験法における定量下限の桁までとした。なお、水銀及び鉛については2015年に実施した共同試験による値であり、それ以外の成分については2012年に実施した共同試験による値である。

表 1 認証値

成分	含有量 (μ) 質量分率 (%)	拡張不確かさ ($U_{95\%}$) 質量分率 (%)
窒素全量(T-N)	4.70	0.04
りん酸全量(T-P ₂ O ₅)	8.62	0.04
加里全量(T-K ₂ O)	0.58	0.02
石灰全量(T-CaO)	5.82	0.16
有機炭素(O-C)	20.2	0.2

成分	含有量 (μ) (mg/kg)	拡張不確かさ ($U_{95\%}$) (mg/kg)
銅全量(T-Cu)	583	12
亜鉛全量(T-Zn)	992	18
砒素(As)	21.4	0.8
カドミウム(Cd)	1.8	0.1
水銀(Hg)	0.49	0.01
ニッケル(Ni)	73	2
クロム(Cr)	82	4
鉛(Pb)	36	1

【分析方法】

分析は肥料等試験法²⁾により行った。各成分の分析方法を以下に示す。

表 2 分析方法

成分	試料溶液調製方法	測定方法	推奨される1回の分析に用いる試料量
窒素全量 (T-N)	4.1.1.a ケルダール分解法	同左	5 g
	4.1.1.c デバルダ合金-ケルダール分解法	同左	
	—	4.1.1.b 燃焼法	100~500 mg
りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)	4.2.1.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法	4.2.1.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法	5 g
	4.9.1.a フレーム原子吸光法 (4.1) a~h)*		
加里全量 (T-K ₂ O)	4.9.1.a フレーム原子吸光法 (4.1) a~h)*	4.3.1.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法	5 g
	4.3.1.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法 (4.1)(灰化-塩酸煮沸)		
石灰全量 (T-CaO)	4.9.1.a フレーム原子吸光法 (4.1) a~h)*	4.5.1.a フレーム原子吸光法	5 g
	4.5.1.a フレーム原子吸光法 (4.1)(灰化-塩酸煮沸)		
有機炭素 (O-C)	4.11.1.a ニクロム酸酸化法	同左	50 mg
	—	4.11.1.b 燃焼法	
銅全量 (T-Cu)	4.10.1.a フレーム原子吸光法*	同左	5 g
亜鉛全量 (T-Zn)	4.9.1.a フレーム原子吸光法*	同左	5 g
ひ素 (As)	5.2.b ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法	同左	2 g
	5.2.a 水素化物発生原子吸光法	同左	
カドミウム (Cd)	5.3.a フレーム原子吸光法*	同左	5 g
水銀 (Hg)	5.1.a 還元気化原子吸光法	同左	1 g
ニッケル (Ni)	5.4.a フレーム原子吸光法*	同左	5 g
クロム (Cr)	5.5.a フレーム原子吸光法(有機物を含む肥料)*	同左	5 g
鉛 (Pb)	5.6.a フレーム原子吸光法*	同左	5 g

*については同じ試料液調製方法である。

上記の成分の分析方法の詳細については、「農林水産消費安全技術センターホームページ」上に公開しているので、参考にされたい。

肥料等試験法 http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho_2014.pdf

【認証値の決定方法】

本標準物質の認証値の決定のため、12 試験室による共同試験を 2012 年 8 月に実施し^{3) 4)}、共同試験の定量値の平均値を認証値とした。平均値の算出に当たり、片側有意水準 1 % のコクラ

ン(Cochran)の検定及び両側有意水準 1 %のグラブズ(Grubbs)の検定を実施し、外れ値を除外した⁴⁾。

なお、水銀及び鉛については不確かさが小さく見積もられており、使用しづらいとの声があったため、2015年7月に再度12試験室による共同試験を実施して再認証を行った。

【トレーサビリティ】

本標準物質の認証値は、計量法第134条に基づく特定標準物質(国家標準)にトレーサブルな標準物質及び標準液を用い、試験法の妥当性が確認された「肥料等試験法」により実施された共同試験において得られた定量値を平均して算出したものである。

【不確かさの算出】

標準不確かさ(u)は、共同試験の総平均値の標準偏差を用いることとし、共同試験の室内標準偏差(s_W)、室間再現標準偏差(s_R)、試験室数(p)及び各試験室での反復測定回数($n=6$)から、(a)式により求めた。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)を1桁に丸めた後包含係数(k)を乗じて求め((b)式)、肥料等試験法における定量下限までに丸めた。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^{5,6)}。

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

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

【認証日付】 水銀及び鉛以外については2012年11月30日。

水銀及び鉛については2016年1月29日。

【有効期限】

本標準物質の有効期限は、下記の保存条件のもと2020年6月までとし、有効期限内に予期せぬ変質等により認証値に変更が生じた場合には当センターホームページ上に掲載する。

【形状等】

本標準物質は、目開き500 μm のふるいを通した粉末であり、褐色ガラス瓶に密封されている。内容量は約120gである。

【均質性】

瓶詰めされた標準物質候補400本からランダムに10本抜き出し、2点併行で認証した成分の含有量を表2に掲げるいずれかの分析方法により定量し、10試料各繰返し2回の一元配置による分散分析を実施した⁷⁾。その結果、片側有意水準5%において試料間に有意な差は認められなかった。また、併行相対標準偏差は0.46%~5.3%であった。

【保存に関する注意事項】

本標準物質は、常温で保管し、直射日光及び高温、多湿を避けること。開封後は確実に中蓋をし、できるだけ密栓した状態で保存すること。

【使用に関する注意事項】

本標準物質の使用後は、容器の口を開けたまま放置せず、直ちに中蓋をすること。

均質性の観点から1回の分析に使用する量は、表 2 に記載された量を推奨する。

また、本標準物質を用いて生育した植物体は食用に供しないこと。

【取り扱いに関する注意事項】

試験目的以外に使用しないこと。

開封の際は蓋の縁で手を切る等のけがをしないように注意すること。

なお、開封後、本標準物質が汚染を受けた場合又は変質した場合は、認証標準物質としての使用は認められない。

【製造方法等】

本標準物質は、複数の下水処理場から発生する下水汚泥を主原料とし、食品工業汚泥及び動物質原料を混合して 45 日間発酵生産された市販の汚泥発酵肥料を用い、次の工程で調製した。汚泥発酵肥料 90 kg を定温乾燥機により 65 °C で 24 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、均質化した後、約 120 g ずつ褐色ガラス瓶に小分けし、密封した。その後、防かび対策として、 γ 線照射殺菌を行った。 γ 線照射殺菌処理は日本照射サービス株式会社に依頼して実施した。

【参考情報】

本標準物質の認証値はすべて有姿当たりの数値である。乾燥器による加熱減量法(肥料等試験法 3.1.a)及び水分計による乾燥減量法(肥料等試験法 3.1.b)で行った、認証時点の含水率は質量分率 11.7 % (試験室数 11、 $n=6$ の平均値)であった。また、再認証時点の含水率は質量分率 11.6 % (試験室数 12、 $n=6$ の平均値)であった。

認証値の決定のために実施した共同試験結果から算出した室間再現標準偏差、室内標準偏差、認証値の乾物換算値及び有効データ数を参考情報として以下に示す。

表 3 水分(参考情報)の室間再現標準偏差及び室内標準偏差

成分	データ数 (p)	参考値 (μ) 質量分率(%)	室間再現標準偏差 (s_R) 質量分率(%)	室内標準偏差 (s_W) 質量分率(%)
水分(H_2O) ¹⁾	11	11.7	0.81	0.17
水分(H_2O) ²⁾	12	11.6	0.7	0.2

1) 2012年の共同試験による値

2) 2015年再共同試験による値

表 4 室間再現標準偏差、室内標準偏差及び認証値の乾物換算値

成分	データ数 (<i>p</i>)	認証値 (μ) 質量分率(%)	室間再現標準偏差 (s_R) 質量分率(%)	室内標準偏差 (s_W) 質量分率(%)	認証値の 乾物換算値 質量分率(%)
窒素全量(T-N) ¹⁾	11	4.70	0.08	0.03	5.32
りん酸全量(T-P ₂ O ₅) ¹⁾	9	8.62	0.08	0.03	9.76
加里全量(T-K ₂ O) ¹⁾	11	0.58	0.04	0.01	0.66
石灰全量(T-CaO) ¹⁾	11	5.82	0.29	0.10	6.59
有機炭素(O-C) ¹⁾	12	20.2	0.6	0.4	22.9
成分	データ数 (<i>p</i>)	認証値 (μ) (mg/kg)	室間再現標準偏差 (s_R) (mg/kg)	室内標準偏差 (s_W) (mg/kg)	認証値の 乾物換算値 (mg/kg)
銅全量(T-Cu) ¹⁾	11	583	22	10	660
亜鉛全量(T-Zn) ¹⁾	12	992	32	15	1123
砒素(As) ¹⁾	10	21.4	1.4	0.5	24.2
カドミウム(Cd) ¹⁾	10	1.8	0.1	0.04	2.0
水銀(Hg) ²⁾	12	0.49	0.03	0.02	0.56
ニッケル(Ni) ¹⁾	11	73	5	1	83
クロム(Cr) ¹⁾	10	82	7	2	93
鉛(Pb) ²⁾	12	36	1	0.5	41

脚注は表3を参照

【共同試験参加試験室(五十音順)】

一般社団法人 新潟県環境衛生中央研究所 (2015年のみ参加)

一般財団法人 日本食品分析センター

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

内藤環境管理 株式会社 (2012年のみ参加)

平成理研 株式会社

【参考規格及び文献】

- 1) 農林水産省告示:肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件: 昭和 61 年 2 月 22 日、農林水産省告示第 284 号(1986)
- 2) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC): 肥料等試験法
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikengo_2014.pdf>
- 3) JIS Q 0035,標準物質の認証—一般的及び統計学的原則(2008)
- 4) JIS Z 8402-2,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的な方法(1999)
- 5) 飯塚幸三監修、「計測における不確かさの表現ガイド」日本規格協会(1996)
- 6) 日本分析化学会監訳、「分析値の不確かさ-求め方と評価」日本分析化学会(2013)
- 7) 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)

【本認証標準物質の問い合わせ】

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
〒330-9731 埼玉県さいたま市中央区新都心 2-1 さいたま新都心合同庁舎検査棟
TEL:050-3797-1856、FAX:048-601-1179
ホームページ:<http://www.famic.go.jp>

【認証責任者の氏名】

独立行政法人 農林水産消費安全技術センター
理事長 木村 真人

2016 年 3 月 24 日

肥料等技術検討会 肥料認証標準物質調製部会
独立行政法人 農林水産消費安全技術センター

改訂履歴

2016年1月29日

- ・【認証値】水銀及び鉛についての共同試験実施時期が異なることを記載した。表1中、カドミウム、水銀及び鉛についての数値の修正、拡張不確かさの数値の丸め方を変更した。
- ・【分析方法】分析方法を肥料等試験法に統一した。
- ・【認証値の決定方法】2015年の共同試験について記載した。
- ・【トレーサビリティ】肥料分析法についての記載を削除し、標準液について追加した。
- ・【不確かさの算出】拡張不確かさ算出における数値の丸め方を変更した。また、使用する略記号を修正した。
- ・【認証日付】再認証成分についての認証日付を列記した。
- ・【有効期限】2016年6月から2020年6月に延長した。
- ・【参考情報】再認証の共同試験での含水率、水銀及び鉛の情報を追加した。数値の表示桁数を変更した。また、使用する略記号を修正した。
- ・【参考規格及び文献】肥料分析法についての記載を肥料等試験法に書き換えた。
- ・【認証責任者の氏名】認証責任者の氏名を変更した。
- ・付録:本標準物質の使い方を別冊にした。

2018年1月26日

- ・ヘッダーの日付を認証日付から出荷日に変更した。
- ・認証標準物質のシリアルナンバー印字場所を明確にした。