

## 8 2012 年度 肥料認証標準物質の開発

— 汚泥発酵肥料 FAMIC-C-12 の調製 —

秋元里乃<sup>1</sup>, 廣井利明<sup>1</sup>, 八木寿治<sup>1</sup>, 顯谷久典<sup>1</sup>, 舟津正人<sup>1</sup>, 矢野愛子<sup>1</sup>,  
坂東悦子<sup>2</sup>, 藤田真理子<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, 汚泥発酵肥料, 主要な成分, 有害成分,  
ISO/IEC Guide 31, ISO/IEC 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<sup>1)</sup>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 17025:2005 (JIS Q17025:2005)<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. その要求事項において「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」が推奨されている.

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・販売しており, これらの調製については国際的整合性確保のため ISO 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ているところである. 2012 年度は新たに肥料認証標準物質 C (FAMIC-C-12) を調製し, その主要な成分及び有害成分について 12 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, 新潟県内の 18 カ所の下水処理場から発生する下水汚泥 (86 %) を主原料とし, 5 カ所の食品工業汚泥 (10 %) と動物質原料 (廃鶏) を混合し 45 日間発酵させ, 2012 年 4 月に生産された市販の汚泥発酵肥料を用いた. なお, 18 カ所中 16 カ所 (89 %) の下水処理場では排水中の懸濁物質を取り除くため, 凝集促進材として高分子凝集剤を使用しており, ポリ鉄を併用している処理場が 2 カ所, 石灰を使用している処理場が 1 カ所であった. 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) が, 許容基準の 1/10 以上かつ許容基準以下の含有量であることを確認し選定した.

---

<sup>1</sup> 独立行政法人農林水産消費安全技術センター

<sup>2</sup> 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (現) 札幌センター

## 2) 認証標準物質候補の調製

FAMIC 肥飼料安全検査部土壌改良資材試験室において、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、放冷後、同肥料調整室において超遠心粉砕機で、目開き 500 μm のふるいを通過するまで粉砕した。基材選定時と成分が大きく変動していないことを確認後、よく混合し均質化し、約 120 g ずつ褐色ガラス瓶に小分けし、密封した。長期安定化をはかるため、日本照射サービス株式会社に依頼して γ 線照射殺菌を行い、肥料認証標準物質候補 C を調製した。

## 3) 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), 及び水分の計 14 成分を試験項目とした。ただし、表 2 から表 7 の水分以外の 13 成分については、水分換算しない値を記載した。

表1 肥料認証標準物質候補Cの試験項目及び試験法

試験成分	試験項目 番号 <sup>1)</sup>	試験法の概要	
		試料溶液調製方法	測定方法
水分 (H <sub>2</sub> O)	3.1.a	—	乾燥機による乾燥減量法
	3.1.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.c	デバルダ合金硫酸分解—蒸留	中和滴定法
	4.1.1.b	—	燃焼法
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 灰化—王水分解	バナドモリブデン酸 アンモニウム吸光度法
加里全量 (T-K <sub>2</sub> O)	4.3.1.a	灰化—王水分解	フレイム原子吸光法 又は フレイム光度法
		炭化—塩酸煮沸	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	灰化—王水分解	フレイム原子吸光法
		炭化—塩酸煮沸	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	灰化—王水分解	フレイム原子吸光法
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
ヒ素 (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
	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	灰化—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	灰化—王水分解	フレイム原子吸光法
クロム (Cr)	5.5.a	灰化—王水分解	フレイム原子吸光法
鉛 (Pb)	5.6.a	灰化—王水分解	フレイム原子吸光法

1) 肥料等試験法の試験項目番号

## 4) 分析方法

各試験項目の試験法として肥料等試験法<sup>5)</sup>(表 1)を用いた。

### 5) 均質性確認試験

IUPAC の技能試験プロトコル<sup>6)</sup>の均質性試験に従い、認証標準物質候補 C(400 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、それぞれの試験項目を 2 点併行で試験して均質性確認試験の成績とした。

### 6) 共同試験

本標準物質の認証値の設定のため、12 試験室による共同試験を実施した。各試験室に共同試験用試料を 2 本配付し、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。報告値は有効数字 3 桁に丸めることとした。

#### ・共同試験参加試験室(五十音順)

内藤環境管理 株式会社

株式会社 那須環境技術センター

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

平成理研 株式会社

## 3. 結果及び考察

### 1) 均質性確認試験

均質性確認試験の成績及びその成績の一元配置による分散分析等から得られた統計量を表 2 に示した。併行精度についてコクラン(Cochran)検定による外れ値はすべての成分において認められなかった。次に、一元配置による分散分析の  $F$  検定(片側有意水準 5%)を実施した結果、すべての成分について試料間に有意な差は認められなかった<sup>6)</sup>。また、併行相対標準偏差は 0.48%~5.3%であった。

### 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。各試験項目の試験成績について ISO 5725-2:1994 (JIS Z 8402-2:1999)<sup>7)</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、コクラン(Cochran)検定及びグラブズ(Grubbs)検定を実施し、有意水準 1%の外れ値を除外した。

なお、コクラン(Cochran)検定の繰返し数と平均値及び標準偏差等の関係を表 4 に示した。その結果、2 回目からのコクラン(Cochran)検定により外れ値を除外した際のこれらの統計量の変動が大きくなかったことから、コクラン(Cochran)検定での外れ値は 1 つまでとした。

表2 均質性確認試験の結果

試験項目	平均値 <sup>1)</sup>	Cochranの 検定統計量 <sup>2)</sup>	F値 <sup>3)4)</sup>	RSD <sub>R</sub> <sup>5)</sup> (%)	RSD <sub>r</sub> <sup>6)</sup> (%)
水分 (H <sub>2</sub> O)	12.1 % <sup>7)</sup>	0.592	1.28	0.9	0.9
窒素全量 (T-N)	4.71 % <sup>7)</sup>	0.242	0.51	0.4	0.5
りん酸全量 (T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	8.65 % <sup>7)</sup>	0.553	0.95	1.3	1.3
加里全量 (T-K <sub>2</sub> O)	0.624 % <sup>7)</sup>	0.211	0.36	1.3	1.6
石灰全量 (T-CaO)	5.56 % <sup>7)</sup>	0.467	0.77	0.7	0.8
有機炭素 (O-C)	21.3 % <sup>7)</sup>	0.290	0.86	4.5	4.7
銅全量 (T-Cu)	577 mg/kg	0.312	0.78	1.9	2.0
亜鉛全量 (T-Zn)	997 mg/kg	0.271	1.44	0.6	0.6
ヒ素 (As)	19.9 mg/kg	0.294	0.80	5.0	5.3
カドミウム (Cd)	1.85 mg/kg	0.513	0.92	0.7	0.7
水銀 (Hg)	0.52 mg/kg	0.378	0.74	3.9	4.1
ニッケル (Ni)	74.3 mg/kg	0.242	0.37	1.0	1.2
クロム (Cr)	81.7 mg/kg	0.347	0.26	3.8	4.7
鉛 (Pb)	34.9 mg/kg	0.372	1.05	0.8	0.8

1) 10試料2点併行分析の総平均値

2) コ克蘭(Cochran)検定の棄却限界値( $\alpha = 0.05$ ) = 0.602

3) 一元分散分析値により算出された分散比

4) F値の棄却限界値(9,10;  $\alpha = 0.05$ ) = 3.025) 試料間の再現相対標準偏差  $RSD_R = (\sqrt{s_{sam}^2 + s_r^2}) / \bar{x} \times 100$ 

6) 併行相対標準偏差

7) 質量分率 (%)

表3 共同試験成績

(質量分率 %)

試験室 <sup>1)</sup>	水分						窒素全量					
	A	12.6	12.4	12.5	13.0	12.9	12.9	4.87	4.84	4.85	4.80	4.82
B	11.9	11.9	11.8	11.9	11.9	12.0	4.67	4.66	4.69	4.70	4.70	4.70
C	12.0	12.0	12.2	11.7	11.6	11.9	4.70	4.69	4.70	4.71	4.70	4.69
D	11.9	11.6	11.7	12.0	11.7	12.2	4.42	4.42	4.41	4.55	4.57	4.55 <sup>2)</sup>
E	11.2	11.0	10.8	11.6	11.4	11.4	4.76	4.76	4.80	4.80	4.78	4.79
F	12.8	12.9	12.7	12.5	12.8	12.5	4.73	4.73	4.74	4.71	4.73	4.68
G	10.0	10.0	10.1	10.4	10.3	10.3	4.60	4.69	4.63	4.64	4.49	4.62
H	10.6	10.5	10.6	10.5	10.5	10.5	4.65	4.64	4.64	4.68	4.70	4.68
I	9.80	10.5	10.5	9.00	8.60	9.20 <sup>2)</sup>	4.56	4.57	4.61	4.57	4.63	4.64
J	12.1	12.1	12.1	12.2	12.2	12.2	4.79	4.78	4.77	4.80	4.80	4.79
K	11.8	11.8	11.8	11.9	11.9	11.9	4.72	4.73	4.69	4.71	4.71	4.72
L	12.0	12.0	12.0	12.0	12.1	12.1	4.66	4.57	4.60	4.62	4.63	4.64

1) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

2) コ克蘭(Cochran)検定による外れ値

3) グラブス(Grubbs)検定による外れ値

4) 表1以外の方法で報告されたため、解析には用いなかった。

表3 (続き)

(質量分率 %)

試験室 <sup>1)</sup>	りん酸全量						加里全量					
A	8.47	8.49	8.48	8.50	8.51	8.52	0.553	0.552	0.550	0.551	0.549	0.548
B	8.66	8.63	8.64	8.63	8.63	8.64	0.603	0.604	0.603	0.606	0.599	0.608
C	8.69	8.64	8.62	8.43	8.57	8.24 <sup>2)</sup>	0.616	0.620	0.620	0.628	0.631	0.639
D	8.63	8.58	8.63	8.59	8.63	8.61	0.600	0.611	0.609	0.626	0.627	0.615
E	8.63	8.63	8.66	8.64	8.64	8.65	0.602	0.608	0.611	0.617	0.619	0.621
F	8.68	8.68	8.74	8.64	8.64	8.67	0.614	0.618	0.616	0.571	0.562	0.560 <sup>2)</sup>
G	8.74	8.62	8.77	8.64	8.80	8.75	0.551	0.569	0.563	0.607	0.599	0.600
H	8.03	8.34	8.08	8.19	7.99	8.07 <sup>3)</sup>	0.520	0.511	0.514	0.525	0.503	0.513
I	7.87	7.76	7.76	7.77	8.05	7.97 <sup>3)</sup>	0.633	0.639	0.634	0.618	0.631	0.629
J	8.63	8.62	8.62	8.68	8.70	8.70	0.573	0.582	0.578	0.570	0.572	0.574
K	8.51	8.50	8.51	8.54	8.55	8.53	0.554	0.555	0.549	0.549	0.555	0.549
L	8.61	8.62	8.58	8.62	8.55	8.64	0.570	0.557	0.566	0.559	0.557	0.556

表3 (続き)

(質量分率 %)

試験室 <sup>1)</sup>	石灰全量						有機炭素					
A	5.97	5.96	6.01	5.81	5.77	5.84	20.4	20.5	20.5	20.4	20.0	20.0
B	5.50	5.48	5.52	5.25	5.25	5.27	19.7	20.1	19.6	19.9	19.7	19.7
C	5.60	5.54	5.58	5.79	5.80	5.80	20.8	20.8	20.6	20.0	19.9	20.1
D	5.89	5.86	5.88	5.91	5.89	5.88	21.0	21.0	20.6	21.3	21.3	21.3
E	5.99	5.99	6.00	6.07	6.04	5.99	20.3	20.6	20.3	20.7	20.4	20.8
F	5.82	5.79	5.87	5.78	5.79	5.82	19.6	20.6	20.3	20.0	20.5	20.4
G	4.66	4.76	4.84	4.27	4.40	4.34 <sup>2)</sup>	19.7	20.3	18.9	20.9	20.5	20.2
H	5.27	5.05	5.23	5.38	5.40	5.45	21.1	19.8	20.1	20.2	19.4	19.5
I	5.76	5.61	6.00	5.94	5.79	6.15	20.7	20.9	20.3	19.7	19.4	19.3
J	5.95	5.99	6.03	5.98	6.07	5.95	19.2	19.8	19.7	19.5	19.7	19.4
K	6.18	6.20	6.21	6.25	6.24	6.20	20.8	20.8	20.8	20.8	20.8	20.7
L	6.06	6.00	6.03	6.00	6.05	6.02	19.5	19.3	19.2	19.0	19.1	19.0

表3 (続き)

(mg/kg)

試験室 <sup>1)</sup>	銅全量						亜鉛全量					
A	580	585	590	556	553	551	1010	1010	1010	959	963	968
B	601	597	591	600	588	594	965	968	967	963	964	962
C	571	567	573	555	555	559	989	1001	995	986	961	983
D	597	611	608	615	611	607	1010	1020	1010	1000	1020	1000
E	588	579	582	595	583	584	989	993	992	964	965	961
F	601	603	606	607	606	608	994	988	999	1010	1010	1020
G	563	575	560	572	553	551	1010	1010	1030	1010	1000	1010
H	575	575	569	584	571	580	1080	1040	1020	1040	1020	1010
I	552	511	534	559	577	568 <sup>2)</sup>	1020	1000	990	1000	1030	1010
J	622	582	598	623	625	629	1010	976	1020	1020	1020	1020
K	556	554	551	555	557	554	915	920	921	921	920	922
L	584	583	577	591	593	592	995	994	994	990	987	993

表3 (続き)

(mg/kg)

試験室 <sup>1)</sup>	ひ素						カドミウム					
	A	22.8	22.7	22.7	22.3	22.9	22.7	1.79	1.80	1.78	1.86	1.83
B	22.9	22.5	22.8	22.5	22.8	22.6	1.83	1.82	1.80	1.84	1.86	1.84
C	21.2	19.7	18.5	18.9	19.3	21.6 <sup>2)</sup>	1.83	1.83	1.83	1.92	1.94	1.94
D	20.5	20.2	20.1	20.6	21.4	20.8	1.94	1.94	1.97	1.89	1.91	1.91
E	22.5	22.5	22.5	22.5	22.0	21.9	1.83	1.85	1.83	1.81	1.81	1.80
F	21.6	22.1	21.6	22.9	22.4	22.4	1.83	1.82	1.83	1.86	1.87	1.85
G	—	—	—	—	—	— <sup>4)</sup>	—	—	—	—	—	— <sup>4)</sup>
H	19.5	19.6	19.9	18.4	17.9	18.8	1.74	1.75	1.75	1.75	1.76	1.76
I	22.6	22.8	22.6	23.1	22.3	22.1	1.84	1.87	1.81	1.98	1.93	1.94
J	21.4	21.6	22.0	20.1	19.2	20.4	2.53	2.36	2.50	2.54	2.50	2.44 <sup>3)</sup>
K	21.3	21.1	21.8	21.8	21.7	21.2	1.66	1.62	1.60	1.65	1.66	1.65
L	19.9	20.3	19.7	19.1	18.6	19.1	1.63	1.66	1.69	1.71	1.70	1.68

表3 (続き)

(mg/kg)

試験室 <sup>1)</sup>	水銀						ニッケル					
	A	0.506	0.490	0.495	0.463	0.461	0.456	76.3	76.1	76.4	76.00	77.90
B	0.500	0.515	0.510	0.490	0.466	0.490	73.8	74.5	72.7	75.40	76.70	75.80
C	0.527	0.487	0.509	0.491	0.487	0.492	76.0	76.1	75.6	73.83	73.74	73.82
D	0.489	0.470	0.516	0.458	0.492	0.478	76.9	78.8	76.9	76.50	76.70	76.00
E	0.461	0.452	0.497	0.467	0.468	0.456	73.2	73.2	73.4	74.60	73.90	74.30
F	0.549	0.578	0.560	0.559	0.570	0.541 <sup>3)</sup>	69.0	69.5	68.4	69.70	68.70	69.50
G	0.469	0.489	0.488	0.484	0.456	0.430	—	—	—	—	—	— <sup>4)</sup>
H	0.453	0.451	0.443	0.438	0.468	0.489	67.2	66.7	67.7	69.20	69.00	68.30
I	0.456	0.488	0.498	0.535	0.507	0.495	75.5	75.1	74.3	70.90	74.30	72.50
J	0.506	0.560	0.500	0.492	0.474	0.465	82.6	81.0	85.1	80.00	79.80	79.20
K	0.454	0.459	0.457	0.470	0.471	0.466	64.8	65.4	65.0	65.40	65.00	64.80
L	0.478	0.469	0.492	0.477	0.498	0.467	73.7	75.1	72.6	74.20	73.50	74.80

表3 (続き)

(mg/kg)

試験室 <sup>1)</sup>	クロム						鉛					
	A	83.8	84.0	82.0	81.0	84.6	81.4	36.0	36.2	38.4	35.9	35.2
B	86.0	86.5	86.0	90.2	86.1	91.1	36.6	36.4	36.9	36.3	35.8	36.0
C	82.8	79.2	75.0	79.3	81.2	78.7	34.9	34.5	34.9	36.0	35.8	36.7
D	77.2	74.3	77.2	82.1	81.5	81.5	35.2	35.2	35.2	35.8	35.5	35.5
E	77.7	77.7	80.4	82.1	81.2	80.4	37.3	36.5	36.5	44.0	36.2	36.6 <sup>2)</sup>
F	81.6	81.7	81.5	82.8	81.0	82.7	35.3	35.2	35.2	35.6	35.2	35.0
G	—	—	—	—	—	— <sup>4)</sup>	—	—	—	—	—	— <sup>4)</sup>
H	83.7	80.9	80.3	86.5	83.0	82.5	35.3	34.8	34.6	35.1	34.5	34.7
I	64.2	68.1	68.1	76.7	79.7	78.9 <sup>2)</sup>	35.7	33.7	34.6	32.7	35.5	34.7
J	93.8	97.7	99.0	92.6	94.9	87.6	44.4	42.8	44.3	44.0	43.0	45.2 <sup>3)</sup>
K	69.9	69.2	69.6	69.7	69.2	68.9	35.2	35.6	35.5	35.5	35.5	35.0
L	87.4	85.6	84.2	85.1	85.0	84.3	39.8	39.5	39.8	38.6	39.0	38.8 <sup>3)</sup>

表4 外れ値数が共同試験成績の解析結果に及ぼす影響

項目	C <sup>1)</sup>	G <sup>2)</sup>	有効 データ数	認証値 (平均値)	拡張不確かさ (包含係数 k=2)	室間再現 標準偏差 s <sub>R</sub>	室内 標準偏差 s <sub>r</sub>
				(%) <sup>4)</sup>	(%) <sup>4)</sup>	(%) <sup>4)</sup>	(%) <sup>4)</sup>
水分(H <sub>2</sub> O)	0	0	12	11.5	± 0.6	1.0	0.3
	1	0	11	11.7	± 0.5	0.8	0.2
窒素全量(T-N)	0	0	12	4.68	± 0.06	0.10	0.04
	1	0	11	4.70	± 0.05	0.08	0.03
	2	0	10	4.71	± 0.05	0.08	0.02
りん酸全量(T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0	2	10	8.61	± 0.04	0.09	0.06
	1	2	9	8.62	± 0.05	0.08	0.03
	4	0	8	8.61	± 0.05	0.07	0.02
加里全量(T-K <sub>2</sub> O)	0	0	12	0.584	± 0.020	0.037	0.012
	1	0	11	0.584	± 0.022	0.038	0.009
	2	0	10	0.584	± 0.025	0.039	0.006
石灰全量(T-CaO)	0	0	12	5.72	± 0.26	0.47	0.12
	1	0	11	5.82	± 0.17	0.29	0.10
	2	0	10	5.82	± 0.18	0.30	0.08
有機炭素(O-C)	0	0	12	20.2	± 0.3	0.6	0.4

1) コクラン(Cochran)検定による外れ値の数

2) グラブス(Grubbs)検定による外れ値の数

3) 採用行

4) 質量分率

表4 (続き)

項目	C <sup>1)</sup>	G <sup>2)</sup>	有効 データ数	認証値 (平均値)	拡張不確かさ (包含係数 k=2)	室間再現 標準偏差 s <sub>R</sub>	室内 標準偏差 s <sub>r</sub>
				(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
銅全量(T-Cu)	0	0	12	581	± 12	24	12
	1	0	11	583	± 12	22	10
	2	0	9	582	± 13	20	6
亜鉛全量(T-Zn)	0	0	12	992	± 17	32	15
ひ素(As)	0	0	11	21.2	± 0.8	1.5	0.6
	1	0	10	21.4	± 0.9	1.4	0.5
	2	0	9	21.4	± 0.9	1.5	0.5
カドミウム(Cd)	0	1	10	1.81	± 0.06	0.10	0.04
水銀(Hg)	0	1	11	0.481	± 0.009	0.024	0.020
ニッケル(Ni)	1	0	11	73	± 3	5	1
クロム(Cr)	0	0	11	81	± 4	7	3
	1	0	10	82	± 4	7	2
鉛(Pb)	0	1	10	36.0	± 0.9	1.8	1.1
	1	2	8	35.4	± 0.4	0.9	0.7

## 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<sub>r</sub>), 室間再現標準偏差(s<sub>R</sub>), 室間再現相

対標準偏差( $RSD_R$ )及び参考として室間再現 HorRat 値( $HorRat_R$ )を表 5 に示した。肥料の分野では  $RSD_R$  の評価基準が無いので、食品分野において分析方法の精度の評価をするために用いられている  $HorRat_R$  を  $RSD_R/PRSD_R$  より参考までに求めた<sup>8)</sup>。なお、 $PRSD_R$ (室間再現相対標準偏差の予測値)は平均値を Horwitz 式<sup>9)</sup>に代入して求めた。求めた  $HorRat_R$  は、水分を除くすべての成分において 2 以下であった。

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> (%) <sup>8)</sup>	$s_r$ <sup>3)</sup> (%) <sup>8)</sup>	$s_R$ <sup>4)</sup> (%) <sup>8)</sup>	$RSD_R$ <sup>5)</sup> (%)	$PRSD_R$ <sup>6)</sup> (%)	$HorRat_R$ <sup>7)</sup>
水分(H <sub>2</sub> O)	11	11.7	0.2	0.8	6.9	2.8	2.51
窒素全量(T-N)	11	4.70	0.03	0.08	1.7	3.2	0.55
りん酸全量(T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	9	8.62	0.03	0.08	0.9	2.9	0.31
加里全量(T-K <sub>2</sub> O)	11	0.584	0.009	0.04	6.5	4.3	1.50
石灰全量(T-CaO)	11	5.82	0.10	0.29	5.0	3.1	1.63
有機炭素(O-C)	12	20.2	0.4	0.6	3.1	2.2	1.41

1) 解析に用いた試験室数

5) 室間再現相対標準偏差

2) 平均値(データ数=試験室数×併行試験数(3)  
×試験日数(2))

6) 室間再現相対標準偏差の予測値

3) 室内標準偏差

7) 室間再現HorRat値

4) 室間再現標準偏差

8) 質量分率

表5 (続き)

試験項目	試験室数 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (mg/kg)	$s_r$ <sup>3)</sup> (mg/kg)	$s_R$ <sup>4)</sup> (mg/kg)	$RSD_R$ <sup>5)</sup> (%)	$PRSD_R$ <sup>6)</sup> (%)	$HorRat_R$ <sup>7)</sup>
銅全量(T-Cu)	11	583	9.6	22.0	3.8	6.1	0.61
亜鉛全量(T-Zn)	12	992	14.7	32.4	3.3	5.7	0.58
砒素(As)	10	21.4	0.55	1.45	6.8	10.1	0.67
カドミウム(Cd)	10	1.81	0.04	0.10	5.4	14.6	0.37
水銀(Hg)	11	0.481	0.02	0.02	5.0	17.9	0.28
ニッケル(Ni)	11	73.5	1.18	4.66	6.3	8.4	0.76
クロム(Cr)	10	82.2	2.27	6.76	8.2	8.2	1.00
鉛(Pb)	8	35.4	0.68	0.88	2.5	9.4	0.26

#### 4) 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>10)</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 21748:2004(JIS Z 8404-1:2006)<sup>11)</sup>に従い、共同試験の室内標準偏差( $s_r$ )、室間再現標準偏差( $s_R$ )、試験室数( $p=8\sim 12$ )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( $u$ )に包含係数( $k$ )を乗じて求め((b)式)、有効数字2けた以内に丸めた。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。



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

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

$s_R$ : 室間再現標準偏差

$s_r$ : 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

水分についてはこれまで安定性の確認ができていないことから認証しない値(参考値)とし、その他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けた数に丸めて<sup>12)</sup>表示した。

表6 認証書に記載する項目

試験項目	認証する項目		参考データ		
	認証値 (%) <sup>5)</sup>	拡張不確かさ <sup>1)</sup> (%) <sup>5)</sup>	$s_r$ <sup>2)</sup> (%) <sup>5)</sup>	$s_R$ <sup>3)</sup> (%) <sup>5)</sup>	試験室数 <sup>4)</sup>
水分(H <sub>2</sub> O)(参考値)	11.7	0.5	0.17	0.81	11
窒素全量(T-N)	4.70	0.05	0.03	0.08	11
りん酸全量(T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	8.62	0.05	0.03	0.08	9
加里全量(T-K <sub>2</sub> O)	0.58	0.02	0.01	0.04	11
石灰全量(T-CaO)	5.82	0.17	0.10	0.29	11
有機炭素(O-C)	20.2	0.3	0.4	0.6	12

1) 包含係数( $k=2$ )

2) 室内標準偏差

3) 室間再現標準偏差

4) 解析に用いた試験室数

5) 質量分率

表6 (続き)

試験項目	認証する項目		参考データ		
	認証値 (mg/kg)	拡張不確かさ <sup>1)</sup> (mg/kg)	$s_r$ <sup>2)</sup> (mg/kg)	$s_R$ <sup>3)</sup> (mg/kg)	試験室数 <sup>4)</sup>
銅全量(T-Cu)	583	12	10	22	11
亜鉛全量(T-Zn)	992	17	15	32	12
砒素(As)	21.4	0.9	0.5	1.4	10
カドミウム(Cd)	1.81	0.06	0.04	0.10	10
水銀(Hg)	0.481	0.009	0.020	0.024	11
ニッケル(Ni)	73	3	1	5	11
クロム(Cr)	82	4	2	7	10
鉛(Pb)	35.4	0.4	0.7	0.9	8

## 5) 認証標準物質のモニタリング

認証標準物質候補 C の試験項目成分の瓶詰め後及び3ヶ月後の試験成績を表7に示した。試料調製時の平均値と3ヶ月後の平均値の差はいずれの成分も共同試験から算出された室間再現標準偏差の2倍以内であった。

表7 安定性のモニタリング

試験項目	測定値		測定値の 差の絶対値 (%) <sup>4)</sup>	$s_R$ <sup>3)</sup> (%) <sup>4)</sup>	$s_R \times 2$ (%) <sup>4)</sup>
	0月後 <sup>1)</sup> (%) <sup>4)</sup>	3月後 <sup>2)</sup> (%) <sup>4)</sup>			
水分(H <sub>2</sub> O)	12.1	12.3	0.2	0.81	1.6
窒素全量(T-N)	4.70	4.74	0.04	0.08	0.16
りん酸全量(T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	8.65	8.52	0.13	0.08	0.16
加里全量(T-K <sub>2</sub> O)	0.619	0.625	0.006	0.038	0.076
石灰全量(T-CaO)	5.57	5.86	0.29	0.29	0.58
有機炭素(O-C)	20.7	20.2	0.5	0.63	1.3

- 1) 試料調製時の併行試験の平均値( $n=3$ )
- 2) 3ヶ月後の内部品質管理の併行試験の平均値( $n=2$ )
- 3) 共同試験成績における室間再現標準偏差
- 4) 質量分率

表7 (続き)

試験項目	測定値		測定値の 差の絶対値 (mg/kg)	$s_R$ <sup>3)</sup> (mg/kg)	$s_R \times 2$ (mg/kg)
	0月後 <sup>1)</sup> (mg/kg)	3月後 <sup>2)</sup> (mg/kg)			
銅全量(T-Cu)	570	563	7	22	44
亜鉛全量(T-Zn)	995	1049	54	32	65
砒素(As)	19.8	20.2	0.4	1.4	2.9
カドミウム(Cd)	1.83	1.85	0.02	0.10	0.20
水銀(Hg)	0.51	0.47	0.04	0.02	0.05
ニッケル(Ni)	75.9	73.8	2.1	4.7	9.3
クロム(Cr)	79.0	72.9	6.1	6.8	13.5
鉛(Pb)	34.8	36.0	1.3	0.9	1.8

## 6) 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-09 (汚泥発酵肥料) の有効期限は、長期安定性の評価のための試験結果から 2 年 6 ヶ月から 3 年 6 ヶ月に延長された<sup>13)</sup>。その実績を踏まえ、本認証標準物質候補 C の有効期限を 3 年半後の 2016 年 6 月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した。

## 7) 本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評価の一例として、当センターにおいて採用している内部精度管理方法及び ERM アプリケーションノート<sup>14)</sup>で示されている方法を認証書において紹介することとした。以下では、2009 年に調製した認証標準物質 C を内部品質管理に使用した例を紹介する。

### (1) 警戒線及び処置線による内部品質管理

併行試験の繰返し数 ( $n$ ) 並びに表 6 の認証値 ( $\mu$ )、室内標準偏差 ( $s_r$ ) 及び室間再現標準偏差 ( $s_R$ ) を用いて (c) 式、(d1) 式及び (e1) 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>15)</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 ((d2) 式) 及び処置線 ((e2) 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<sup>16)</sup>。なお、FAMIC では内部品質管理成績が不適合となった場合には、再試験の他に是正措置として原因の追求等を行っている。

$$\text{技能評価のための標準偏差}(\sigma) = \sqrt{(s_R^2 - s_r^2) + \frac{s_r^2}{n}} \quad \dots (c)$$

$$\text{平均値に対する警戒線} = \mu \pm 2\sigma \quad \dots (d1)$$

$$\text{単一試験値に対する警戒線} = \mu \pm 2s_R \quad \dots (d2)$$

$$\text{平均値に対する処置線} = \mu \pm 3\sigma \quad \dots (e1)$$

$$\text{単一試験値に対する処置線} = \mu \pm 3s_R \quad \dots (e2)$$

$s_R$ : 室間再現標準偏差

$s_r$ : 室内標準偏差

$n$ : 内部品質管理のために実施した併行試験数

$\mu$ : 認証値

## (2) 測定値と認証値との比較による真度確認

ERM アプリケーションノートで示されている真度確認方法においては、併行試験の繰返し数( $n$ )並びに表 6 の認証値( $\mu$ )、拡張不確かさ( $U_{95\%}$ )を用いて(f)式が成り立てば、併行試験の平均値と認証値に有意差は認められないとする。この測定の不確かさ( $u_{\text{meas}}$ )を推定するために、測定の標準偏差について a) ~ c) の近似方法がある。

a) 試験室内再現性の標準偏差をおおよその推定値とすることができる。

b) 表 6 の共同試験の結果より得られた室内標準偏差( $s_r$ )を用いることができる。この場合、当該試験室が本認証標準物質における共同試験に参加した試験室と同程度の能力を有すると確認された後に使用できる。

c) 長期間にわたる測定により求めた標準偏差をおおよその推定値とすることができる。ただし、この推定値は標準不確かさを過小評価することとなり、常に一方向に偏りがある試験成績の場合には厳しい確認方法になってしまうので注意が必要である。

$$|\mu - x_{\text{meas}}| \leq 2 \sqrt{\left(\frac{U_{95\%}}{2}\right)^2 + u_{\text{meas}}^2} \quad \dots (f)$$

$\mu$ : 認証値

$U_{95\%}$ : 認証値の拡張不確かさ(包含係数  $k=2$ )

$x_{\text{meas}}$ : 測定の平均値

$u_{\text{meas}}$ : 測定の標準不確かさ

表8 内部品質管理における試験成績の許容範囲幅

分析項目	単位	認証値	IQCの	試験成績許容範囲幅(片側) <sup>2)</sup>		警戒線範囲幅 (片側) <sup>3)</sup>
			平均値 <sup>1)</sup>	IQC <sup>4)</sup>	Col <sup>5)</sup>	
窒素全量	(%) <sup>6)</sup>	4.19	4.31	0.07	0.08	0.25
りん酸全量	(%) <sup>6)</sup>	7.99	8.03	0.06	0.07	0.21
加里全量	(%) <sup>6)</sup>	0.168	0.169	0.011	0.010	0.032
石灰全量	(%) <sup>6)</sup>	2.55	2.55	0.13	0.09	0.29
有機炭素	(%) <sup>6)</sup>	30.7	30.9	0.6	0.5	1.5
銅全量	(mg/kg)	810	794	20	18	59
亜鉛全量	(mg/kg)	1700	1733	47	41	143
ひ素	(mg/kg)	12.5	12.2	0.8	0.7	2.3
カドミウム	(mg/kg)	2.71	2.72	0.05	0.05	0.15
水銀	(mg/kg)	1.03	1.07	0.06	0.05	0.17
ニッケル	(mg/kg)	39	39	1	1	4
クロム	(mg/kg)	64	61	4	3	12
鉛	(mg/kg)	47	48	2	1	5

1) 単一試験室における内部品質管理成績の総平均値(データ数 = 試験回数(30) × 繰返し数(2))

2) ERMアプリケーションノートによる分析結果許容範囲幅(片側)

$$2\sqrt{(U_{95\%}/2)^2 + u_{\text{meas}}^2}$$

3) JIS Q 0033:2002 による分析結果許容(警戒線)範囲幅(片側)

$$2\sqrt{(s_R^2 - s_r^2) + s_r^2/n}$$

4)  $u_{\text{meas}}$ には試験毎の内部品質管理成績の併行標準偏差(繰返し数: $n=2$ )から算出した標準不確かさの平方平均値(試験回数: $m=30$ )

5)  $u_{\text{meas}}$ には認証値設定の共同試験成績の室内標準偏差から算出した標準不確かさ

6) 質量分率

### (3) 内部品質管理方法による分析結果の許容範囲の差

上記(1)の内部品質管理方法は認証標準物質を使用する試験室及び測定方法に関するかたよりの情報がない場合を想定したものであり、現在 FAMIC における肥料分析時の内部品質管理方法として採用しているところである。一方、(2)の ERM アプリケーションノートの真度確認方法は測定方法にかたよりのない場合に用いられる方法であり、真度の許容範囲は必然的に狭くなる。

この ERM アプリケーションノートの真度確認方法を適用するにあたり、(f)式の  $u_{\text{meas}}$  に①FAMIC 肥飼料安全検査部における FAMIC-C-09 調製時からこれまでの3年6ヶ月間(試験回数: $m=30$ )における内部品質管理成績の併行標準偏差( $n=2$ )から算出した標準不確かさの平方平均値を用いた場合及び②認証値設定のための共同試験で得られた室内標準偏差  $s_r$  から算出した標準不確かさを用いた場合の試験結果の許容範囲の幅(片側)を表8に示した。すべての成分において①及び②の試験結果の許容範囲の幅(片側)の値に大きな差は認められなかったが、(1)で求められる警戒線の幅に比べてかなり小さいものとなった。

また、参考のため、内部品質管理における許容範囲及び3年6ヶ月間(試験回数: $m=30$ )の内部品質管理の試験成績の分布の一例(カドミウム)を図1に示した。内部品質管理の試験成績の総平均値は ERM アプリケーションノートにおける(f)式の許容範囲であった。試験毎の平均値はその許容範囲を超えることがあったが、JIS Q 0033:2002 による警戒線を超えることはなかった。

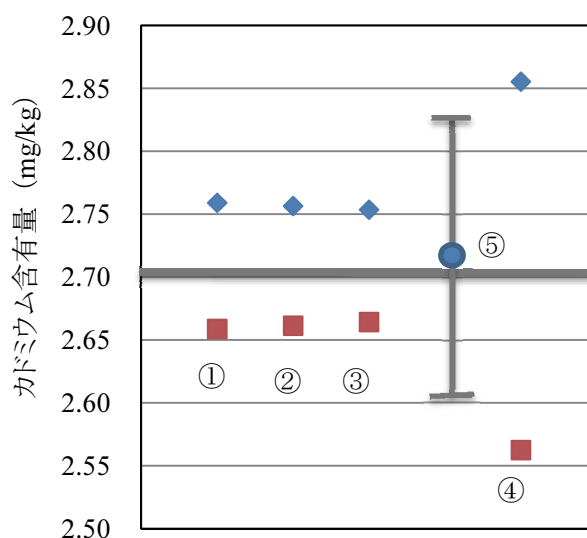


図1 単一試験室における内部品質管理成績の許容範囲(カドミウム)

- ① ERMアプリケーションノートにおける(f)式の $u_{\text{meas}}$ に3年6ヶ月間(試験回数: $m=30$ )における内部品質管理成績の併行標準偏差( $n=2$ )から算出した標準不確かさの平方平均値を用いた場合の上下限值
  - ② ERM アプリケーションノートにおける(f)式の $u_{\text{meas}}$ に認証値設定のための共同試験で得られた室内標準偏差 $s_r$ から算出した標準不確かさを用いた場合の上下限值
  - ③ ERMアプリケーションノートにおける(f)式の $u_{\text{meas}}$ に3年6ヶ月間(試験回数: $m=30$ )における内部品質管理成績の再現標準偏差(試験回数: $m=30$ , 繰返し数: $n=2$ )から算出した標準不確かさを用いた場合の上下限值
  - ④ JIS Q 0033:2002 による警戒線値
  - ⑤ 2009年6月～2012年12月までの内部品質管理成績の総平均値  
エラーバーは試験毎の平均値の分布範囲
- 横太線:カドミウムの認証値(2.71 mg/kg)

#### 4. まとめ

2012年度は肥料認証標準物質として汚泥発酵肥料FAMIC-C-12を調製し、その認証値(主要な成分等(窒素全量, リン酸全量, 加里全量, 銅全量, 亜鉛全量, 石灰全量及び有機炭素)並びに有害成分(ヒ素, カドミウム, 水銀, ニッケル, クロム及び鉛))の決定のための共同試験を行い、ISO Guide 35:2006(JIS Q 0035:2008)<sup>3)</sup>を参考に解析し、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。これらのことについて、肥料等技術検討会肥料認証標準物質調製部会(2012年11月30日)の審議を受け、2013年1月より肥料認証標準物質Cの販売を開始した。

肥料の標準物質は、国内には他になく、また、国外の肥料成分と試験方法が異なる。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。

## 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、独立行政法人産業技術総合研究所黒岩貴芳博士、財団法人日本肥糧検定協会上沢正志理事及び全国農業協同組合連合会日高秀俊博士には、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内藤環境管理株式会社、株式会社那須環境技術センター、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・本部)及び平成理研株式会社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 (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) 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  
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub9.html>>
- 6) 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)
- 7) 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」)
- 8) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guideline for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2005)
- 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) 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 (2004): “Measurement uncertainty-Part 1:Guidance for the use of repeatability reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation” (JIS Z 8404-1 :2006, 「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) 廣井利明, 秋元里乃, 八木寿治, 坂東悦子, 恵智正宏, 山西正将, 白井裕治, 柴田政人:2011 年度 肥

料認証標準物質の開発 —高度化成肥料 FAMIC-A-10, 普通化成肥料 FAMIC-B-10 及び汚泥発酵肥料 FAMIC-C-09 の長期安定性試験—, 肥料研究報告, **5**, 90~100 (2012)

- 14) Thomas Linsinger : “Comparison of a measurement result with the certified value”, European Reference Materials' application note 1 , European Commission - Joint Research Centre Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)
- 15) ISO 5725-6 (1994): “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 6: Use in practice of accuracy values” (JIS Z 8402-6: 1999, 「測定方法及び測定結果の精確さ(真度及び精度) —第6部: 精確さに関する値の実用的な使い方」)
- 16) Thompson, M., Wood, R.: Harmonized Guidelines for Internal Quality Control in Analytical Chemistry Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **67** (4), 649~666 (1995)



## **Preparation of Certified Reference Material (CRM) for Determination of Major Components and Harmful Elements: Composted Sludge Fertilizer (FAMIC-C-12)**

Satono AKIMOTO<sup>1</sup>, Toshiaki HIROI<sup>1</sup>, Toshiharu YAGI<sup>1</sup>, Hisanori ARAYA<sup>1</sup>, Masato FUNATSU<sup>1</sup>,  
Etsuko BANDO<sup>2</sup>, Mariko FUJITA<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) Sapporo Regional Center

Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC) has developed a certified reference material (CRM): composted sludge fertilizer (FAMIC-C-12), for analysis of major components and harmful elements. FAMIC-C-12 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-Cu), total zinc (T-Zn), 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 candidate 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 CRMs were expected to be useful for the quality assurance and the quality control in the analysis of major components and harmful elements in sludge fertilizer and compost.

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

(Research Report of Fertilizer, **6**, 84–100, 2013)