

14 2020年度 肥料認証標準物質の開発

—高度化成肥料 FAMIC-A-17, 普通化成肥料 FAMIC-B-14,
汚泥発酵肥料 FAMIC-C-12-2 及び FAMIC-C-18-2 の長期安定性評価—

井上直¹, 青山恵介², 川口伸司²,
船木紀夫³, 秋元里乃⁴

キーワード 認証標準物質, 肥料, 主成分, 有害成分, ISO Guide 35, 長期安定性

1. はじめに

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及び有害成分の分析は不可欠であり、その分析結果について、妥当性を確認した分析法による実施及び品質管理による信頼性の保証 (品質保証) 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、分析結果の品質保証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¹⁾による内部品質管理が日常的に行われている。近年国際的に、試験所の試験実施能力評価の見直しが進む中、わが国においても ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)²⁾の要求事項を参考にした分析結果の妥当性の確保及び品質保証が重要視されている。その要求事項として、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「認証標準物質又は品質管理用物質の使用」があげられている。

そのような情勢の中、FAMIC においては、肥料認証標準物質 A (高度化成肥料 FAMIC-A-17)、同 B (普通化成肥料 FAMIC-B-14) 及び同 C (汚泥発酵肥料 FAMIC-C-12-2 及び FAMIC-C-18-2) (以下、それぞれ「FAMIC-A-17」「FAMIC-B-14」「FAMIC-C-12-2」「FAMIC-C-18-2」という。)を調製^{3~8)}、配付しており (表 1) (「FAMIC-C-12-2」は、2020年6月で配付終了)、これらの調製については国際的に必要とされる事項を満たすために ISO 17034 (JIS Q 17034)⁹⁾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 (JIS Q 0035)¹⁰⁾を参考に解析を行った上で ISO Guide 31 (JIS Q 0031)¹¹⁾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。2020年度は、FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-12-2 及び FAMIC-C-18-2 の在庫試料を用い、認証成分について、認証値設定時からの長期の安定性のモニタリングを実施したので、その概要を報告する。

2. 材料及び方法

1) 安定性のモニタリング

(1) 実験計画

ISO Guide 35 (JIS Q 0035)¹⁰⁾では、認証標準物質の保管期間中、モニタリングを実施して安定性を確認する

¹ 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 (現) 農林水産省消費・安全局

² 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

³ 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 (現) 名古屋センター

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

ことが望まれている。安定性の検討については、有効期限の終了時点でのデータを提供する同時期測定型安定性試験及び保存期間中にデータが得られる従来型安定性試験の二つの基本的実験方法がある。同時に調製した認証標準物質の保存期間の経時的なデータが必要なことから、後者の方法を長期安定性のモニタリングの方法として選択した。この従来型安定性試験を実施するため、次の a)～f) を FAMIC 神戸センターで計画した。

- a) 分析用試料・・・FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-12-2 及び FAMIC-C-18-2 の認証書の【保存に関する注意事項】に記載された、常温(20±10℃)、直射日光及び高温多湿を避けて保存された在庫から、それぞれボトルに付された番号と乱数表を使ってランダムに1本を抜き取った試料。
- b) 試験成分・・・認証されたすべての成分(表1参照)。
- c) 試験方法・・・認証値設定の共同試験で使用された肥料等試験法¹²⁾(表3A, 表3B及び表3Cを参照)。
- d) 試験時期・・・認証値設定時の共同試験での神戸センターの分析結果を1回目としたモニタリング分析の実施回数として、FAMIC-A-17は6回目及び7回目、FAMIC-B-14は12回目及び13回目、FAMIC-C-12-2は15回目、FAMIC-C-18-2は4回目及び5回目。具体的な時期並びに認証値設定後の経過月数については表2参照のこと。
- e) 試験室・・・FAMIC 神戸センター。
- f) 安定性の評価・・・認証値設定直後(0ヶ月経過)から、定期的な経過月数ごとに2点併行でモニタリング分析を行い、その平均値の推移についてISO Guide 35(JIS Q 0035)¹⁰⁾付属書B.5を参考に解析した。

表1 肥料認証標準物質の概要

名称	種類	原料組成	認証成分	有効期限
FAMIC-A-17	高度化成肥料	りん酸アンモニア, 硫酸アンモニア, 尿素, 塩化加里, 軽焼マグネシア, ほう酸塩肥料, 熔成微量元素複合肥料	窒素全量, アンモニア性窒素, く溶性りん酸, く溶性加里, く溶性苦土, く溶性マンガン, く溶性ほう素, 水溶性ほう素, 尿素性窒素(全9成分)	2023年 6月末
FAMIC-B-14	普通化成肥料	硫酸アンモニア, 過りん酸石灰, 塩化加里	アンモニア性窒素, 可溶性りん酸, 水溶性りん酸, 水溶性加里, ひ素, カドミウム, ニッケル(全7成分)	2023年 6月末
FAMIC-C-12-2	汚泥発酵肥料	下水汚泥, 食品工業汚泥, 動物質原料	窒素全量, りん酸全量, 加里全量, 銅全量, 亜鉛全量, 石灰全量, 有機炭素, ひ素, カドミウム, 水銀, ニッケル, クロム, 鉛(全13成分)	2020年 6月末
FAMIC-C-18-2	汚泥発酵肥料	し尿汚泥	窒素全量, りん酸全量, 加里全量, 銅全量, 亜鉛全量, 石灰全量, 有機炭素, ひ素, カドミウム, ニッケル, クロム, 鉛(全12成分)	2023年 6月末

(2) モニタリングの実施

表2 モニタリング実施時期

標準物質名	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	6回目	7回目
FAMIC-A-17	2017年 7～9月	2018年 4～5月	10～11月	2019年 4～5月	10～11月	2020年 6～7月	10～11月
経過月	0ヶ月	9ヶ月	15ヶ月	21ヶ月	27ヶ月	35ヶ月	39ヶ月
FAMIC-B-14	2014年 12～1月	2015年 4～5月	10～11月	2016年 4～5月	10～11月	2017年 4～5月	10～11月
経過月	0ヶ月	4ヶ月	10ヶ月	16ヶ月	22ヶ月	28ヶ月	34ヶ月
FAMIC-C-12-2	2012年 8～10月	2013年 4～5月	10～11月	2014年 4～5月	10～11月	2015年 4～5月	10～11月
経過月	0ヶ月	8ヶ月	14ヶ月	20ヶ月	26ヶ月	32ヶ月	38ヶ月
FAMIC-C-18-2	2018年 11～12月	2019年 4～5月	10～11月	2020年 6～7月	10～11月	-	-
経過月	0ヶ月	5ヶ月	11ヶ月	19ヶ月	23ヶ月	-	-

表2(続き)

標準物質名	8回目	9回目	10回目	11回目	12回目	13回目	14回目	15回目
FAMIC-A-17	-	-	-	-	-	-	-	-
経過月	-	-	-	-	-	-	-	-
FAMIC-B-14	2018年 4～5月	10～11月	2019年 4～5月	10～11月	2020年 6～7月	10～11月	-	-
経過月	40ヶ月	46ヶ月	52ヶ月	58ヶ月	66ヶ月	70ヶ月	-	-
FAMIC-C-12-2	2016年 4～5月	10～11月	2017年 4～5月	10～11月	2018年 4～5月	10～11月	2019年 7～8月	2020年 6～7月
経過月	44ヶ月	50ヶ月	56ヶ月	62ヶ月	68ヶ月	74ヶ月	83ヶ月	94ヶ月
FAMIC-C-18-2	-	-	-	-	-	-	-	-
経過月	-	-	-	-	-	-	-	-

表2の各分析時とも未開封のFAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-12-2及びFAMIC-C-18-2各1瓶を用いて、成分毎に2点併行分析を行った。

分析値の桁数は、FAMIC-A-17 及び FAMIC-B-14 については、有害成分(As, Cd, Hg, Ni, Pb), く溶性マンガ(C-MnO), く溶性ほう素(C-B₂O₃) 及び水溶性ほう素(W-B₂O₃) の分析値は有効数字 3 桁, それ以外の成分は, 小数点第 2 位までに丸めた. FAMIC-C-12-2 及び FAMIC-C-18-2 については, 銅全量(T-Cu) 及び亜鉛全量(T-Zn) の分析値は整数, それ以外の成分について有効数字 3 桁とした. また, 認証値と同様に水分補正しない濃度(有姿濃度)とした.

表3A FAMIC-A-17の試験成分及び試験方法

試験成分	試験項目 番号 ¹⁾	試験法の概要		備考
		試料液調製方法	測定方法	
窒素全量(T-N)	4.1.1.a	ケルダール分解-蒸留	中和滴定法	
アンモニア性窒素(A-N)	4.1.2.b	塩酸(1+20)抽出	ホルムアルデヒド添加/ 中和滴定法	
く溶性りん酸(C-P ₂ O ₅)	4.2.3.a	くえん酸(20 mg/mL)抽出	バナドモリブデン酸アンモニウム 発色/吸光光度法	
く溶性加里(C-K ₂ O)	4.3.2.a	くえん酸(20 mg/mL)抽出	フレイム原子吸光法 又はフレイム光度法	
く溶性苦土(C-MgO)	4.6.3.a	くえん酸(20 mg/mL)抽出	フレイム原子吸光法	
く溶性マンガ(C-MnO)	4.7.2.a	くえん酸(20 mg/mL)抽出	フレイム原子吸光法	
く溶性ほう素(C-B ₂ O ₃)	4.8.1.a	くえん酸(20 mg/mL)抽出	アゾメチンH発色/ 吸光光度法	補正なし
水溶性ほう素(W-B ₂ O ₃)	4.8.2.a	水抽出	アゾメチンH発色/ 吸光光度法	補正なし
尿素性窒素(U-N)	6.3.b	水抽出	高速液体クロマトグラフ法	

1) 肥料等試験法の試験項目番号.

表3B FAMIC-B-14の試験成分及び試験方法

試験成分	試験項目 番号 ¹⁾	試験法の概要		備考
		試料液調製方法	測定方法	
アンモニア性窒素(A-N)	4.1.2.a	蒸留	中和滴定法	
可溶性りん酸(S-P ₂ O ₅)	4.2.2.a	水抽出/ペーテルマンくえん 酸塩溶液抽出	バナドモリブデン酸アンモニウム 発色/吸光光度法	
水溶性りん酸(W-P ₂ O ₅)	4.2.4.a	水抽出	バナドモリブデン酸アンモニウム 発色/吸光光度法	
水溶性加里(W-K ₂ O)	4.3.3.a	水抽出	フレイム原子吸光法 又はフレイム光度法	
ひ素(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	
カドミウム(Cd)	5.3.a	王水分解	フレイム原子吸光法	
ニッケル(Ni)	5.4.a	王水分解	フレイム原子吸光法	

脚注は表3Aを参照.

表3C-1 FAMIC-C-12-2の試験成分及び試験方法

試験成分	試験項目 番号 ¹⁾	試験法の概要		備考
		試料液調製方法	測定方法	
窒素全量(T-N)	4.1.1.a	ケルダール分解－蒸留	中和滴定法	
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 発色／吸光光度法	
加里全量(T-K ₂ O)	4.3.1.a	王水分解	フレイム原子吸光法又はフレイム光度法	
石灰全量(T-CaO)	4.5.1.a	王水分解	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.a	王水分解	フレイム原子吸光法	
亜鉛全量(T-Zn)	4.9.1.a	王水分解	フレイム原子吸光法	
砒素(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	
カドミウム(Cd)	5.3.a	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	王水分解	フレイム原子吸光法	
クロム(Cr)	5.5.a	王水分解	フレイム原子吸光法	
鉛(Pb)	5.6.a	王水分解	フレイム原子吸光法	

脚注は表3Aを参照.

表3C-2 FAMIC-C-18-2の試験成分及び試験方法

試験成分	試験項目 番号 ¹⁾	試験法の概要		備考
		試料液調製方法	測定方法	
窒素全量(T-N)	4.1.1.a	ケルダール分解－蒸留	中和滴定法	
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 発色／吸光光度法	
加里全量(T-K ₂ O)	4.3.1.a	王水分解	フレイム原子吸光法又はフレイム光度法	
石灰全量(T-CaO)	4.5.1.a	王水分解	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.a	王水分解	フレイム原子吸光法	
亜鉛全量(T-Zn)	4.9.1.a	王水分解	フレイム原子吸光法	
砒素(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	
カドミウム(Cd)	5.3.a	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	王水分解	フレイム原子吸光法	
クロム(Cr)	5.5.a	王水分解	フレイム原子吸光法	
鉛(Pb)	5.6.a	王水分解	フレイム原子吸光法	

脚注は表3Aを参照.

3. 結果

1) 安定性のモニタリング

(1) モニタリング結果

FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-12-2 及び FAMIC-C-18-2 の成分のモニタリングの結果を表 4A～表 4C②に示した. ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025) では, 5.9 試験・校正結果の品質の保証に認証標準物質を用いての試験所の日常の内部品質管理が推奨されているため, FAMIC では, 肥料認証標準物質を用いて併行分析を行い, 認証値設定時の分析により算出された警戒限界及び処置限界を用いて品質管理を行っている. FAMIC-A-17 のモニタリング開始から 39 ヶ月後, FAMIC-B-14 のモニタリング開始から 70 ヶ月後, FAMIC-C-12-2 のモニタリング開始から 94 ヶ月後及び FAMIC-C-18-2 のモニタリング開始から 23 ヶ月後までに実施した各経過月数及び各成分の 2 点併行分析の結果の平均値を図 1A～図 1C②に示し, 更に警戒限界及び処置限界

を描いた。なお、警戒限界及び処置限界の算出に用いた標準偏差、警戒限界及び処置限界については、各標準物質の認証書の【不確かさの算出】を参考に認証値設定の際の共同試験に参加した試験室数(n)並びに認証値(μ)、室内標準偏差(s_W)及び室間再現標準偏差(s_R)を用いて(a)式、(b)式及び(c)式により求めた。その結果、FAMIC-A-17、FAMIC-B-14、FAMIC-C-12-2及びFAMIC-C-18-2のモニタリングにおいて得られた各成分の分析値の平均値は、いずれも警戒限界の範囲内であった。

$$\text{警戒限界及び処置限界の算出に用いた標準偏差}(\sigma) = \sqrt{(s_R^2 - s_W^2) + \frac{s_W^2}{n}} \quad \dots (a)$$

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

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

n : 共同試験における参加試験室数

s_R : 共同試験で得られた室間再現標準偏差

s_W : 共同試験で得られた室内標準偏差

μ : 認証値

表4A FAMIC-A-17の安定性モニタリング試験成績

(質量分率%)

経過月数	窒素全量 (T-N)		平均値	アンモニア性窒素 (A-N)		平均値	＜溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)		平均値	＜溶性加里 (C-K ₂ O)		平均値
0	13.92	14.03	13.98	11.62	11.64	11.63	13.20	13.32	13.26	13.76	13.91	13.84
9	13.99	14.03	14.01	11.70	11.74	11.72	13.39	13.44	13.42	13.38	14.32	13.85
15	14.01	14.02	14.01	11.94	12.11	12.03	13.24	13.36	13.30	13.95	13.99	13.97
21	13.98	14.00	13.99	11.59	11.61	11.60	13.19	13.22	13.20	13.63	13.70	13.67
27	13.99	14.00	14.00	11.72	11.82	11.77	13.32	13.47	13.40	13.55	13.57	13.56
35	14.00	13.94	13.97	11.99	12.03	12.01	13.17	13.30	13.23	13.70	13.75	13.73
39	13.98	13.99	13.98	12.03	11.75	11.89	13.36	13.28	13.32	14.17	14.34	14.26

表4A (続き)

(質量分率%)

経過月数	＜溶性苦土 (C-MgO)		平均値	＜溶性マンガン (C-MnO)		平均値	＜溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)		平均値	水溶性ほう素 (W-B ₂ O ₃)		平均値	尿素性窒素 (U-N)		平均値
0	3.44	3.47	3.46	0.298	0.318	0.308	0.568	0.583	0.575	0.444	0.462	0.453	2.14	2.24	2.19
9	3.42	3.44	3.43	0.289	0.303	0.296	0.561	0.567	0.564	0.452	0.464	0.458	2.28	2.31	2.30
15	3.52	3.54	3.53	0.309	0.318	0.313	0.561	0.578	0.569	0.445	0.453	0.449	2.29	2.33	2.31
21	3.41	3.49	3.45	0.294	0.311	0.302	0.527	0.572	0.549	0.460	0.470	0.465	2.12	2.35	2.23
27	3.52	3.54	3.53	0.311	0.319	0.315	0.555	0.563	0.559	0.446	0.452	0.449	2.35	2.36	2.35
35	3.47	3.50	3.48	0.304	0.309	0.306	0.569	0.549	0.559	0.427	0.444	0.436	2.48	2.48	2.48
39	3.50	3.61	3.56	0.319	0.319	0.319	0.575	0.575	0.575	0.447	0.443	0.445	2.33	2.36	2.35

表4B FAMIC-B-14の安定性モニタリング試験成績

(質量分率 %)

経過月数	アンモニア性窒素 (A-N)		可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)			水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)			水溶性加里 (W-K ₂ O)			
	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値		
0	7.94	8.09	8.02	9.13	9.14	9.13	6.66	6.74	6.70	8.18	8.23	8.20
4	7.98	7.98	7.98	9.18	9.23	9.20	6.77	6.79	6.78	8.15	8.16	8.16
10	7.96	8.01	7.98	9.12	9.13	9.12	6.65	6.67	6.66	8.28	8.29	8.29
16	8.01	8.05	8.03	9.19	9.26	9.23	6.65	6.66	6.66	8.23	8.27	8.25
22	8.02	8.06	8.04	9.25	9.33	9.29	6.72	6.77	6.75	8.17	8.47	8.32
28	7.98	8.00	7.99	9.10	9.13	9.12	6.69	6.71	6.70	8.17	8.28	8.23
34	7.93	8.03	7.98	9.10	9.11	9.11	6.69	6.73	6.71	8.27	8.54	8.41
40	7.89	8.02	7.96	9.21	9.23	9.22	6.66	6.67	6.67	8.07	8.30	8.18
46	7.93	7.95	7.94	9.27	9.28	9.27	6.74	6.76	6.75	8.17	8.18	8.17
52	7.93	8.01	7.97	9.17	9.26	9.22	6.77	6.78	6.77	8.35	8.44	8.39
58	7.96	8.01	7.99	9.25	9.26	9.25	6.82	6.82	6.82	8.07	8.19	8.13
66	8.08	8.03	8.06	9.19	9.17	9.18	6.71	6.76	6.74	8.15	8.20	8.18
70	8.13	8.12	8.13	9.15	9.15	9.15	6.66	6.66	6.66	8.21	8.19	8.20

表4B (続き)

(mg/kg)

経過月数	砒素 (As)		カドミウム (Cd)			ニッケル (Ni)			
	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値		
0	3.01	3.23	3.12	3.92	4.11	4.01	36.7	38.3	37.49
4	2.96	3.07	3.02	4.26	4.27	4.26	37.7	37.7	37.70
10	2.93	2.96	2.94	4.15	4.19	4.17	36.9	37.8	37.37
16	2.88	2.97	2.93	4.17	4.19	4.18	36.9	37.1	37.00
22	2.91	2.98	2.94	3.95	3.99	3.97	38.1	39.0	38.55
28	3.01	3.08	3.05	3.70	3.78	3.74	36.3	36.6	36.44
34	3.06	3.10	3.08	4.43	4.44	4.43	38.3	39.1	38.74
40	2.94	2.99	2.96	4.29	4.38	4.34	37.2	37.2	37.20
46	2.94	2.98	2.96	4.04	4.14	4.09	37.4	38.1	37.75
52	2.85	2.90	2.88	4.34	4.37	4.35	37.2	38.7	37.91
58	2.82	2.96	2.89	4.35	4.48	4.42	36.0	36.5	36.26
66	2.96	2.93	2.94	4.22	4.30	4.26	39.0	39.0	39.01
70	3.19	3.34	3.27	4.44	4.40	4.42	36.6	36.7	36.66

表4C① FAMIC-C-12-2の安定性モニタリング試験成績

(質量分率 %)

経過月数	窒素全量 (T-N)		りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)			加里全量 (T-K ₂ O)			石灰全量 (T-CaO)			有機炭素 (O-C)			
	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値		
0	4.77	4.79	4.78	8.64	8.64	8.64	0.607	0.619	0.61	5.99	6.03	6.01	20.4	20.6	20.50
8	4.57	4.75	4.66	8.46	8.49	8.48	0.553	0.561	0.56	5.76	5.82	5.79	20.0	20.1	20.01
14	4.71	4.78	4.75	8.52	8.53	8.53	0.560	0.564	0.56	6.03	6.08	6.06	20.1	20.9	20.50
20	4.67	4.72	4.70	8.59	8.59	8.59	0.538	0.541	0.54	5.84	6.17	6.00	20.7	20.8	20.77
26	4.67	4.69	4.68	8.56	8.61	8.59	0.572	0.573	0.57	6.20	6.30	6.25	20.2	20.3	20.29
32	4.79	4.80	4.79	8.62	8.63	8.63	0.583	0.588	0.59	5.62	5.66	5.64	20.1	20.3	20.22
38	4.80	4.81	4.81	8.72	8.76	8.74	0.610	0.614	0.61	5.90	5.95	5.93	20.2	20.4	20.31
44	4.62	4.69	4.66	8.53	8.57	8.55	0.524	0.532	0.53	5.42	5.44	5.43	20.4	20.9	20.67
50	4.63	4.66	4.65	8.73	8.76	8.74	0.611	0.623	0.62	5.78	5.78	5.78	19.0	19.2	19.12
56	4.65	4.68	4.67	8.48	8.54	8.51	0.605	0.608	0.61	5.79	5.87	5.83	19.9	20.2	20.02
62	4.58	4.61	4.59	8.59	8.60	8.60	0.570	0.579	0.57	5.77	5.82	5.79	19.3	19.5	19.44
68	4.63	4.69	4.66	8.60	8.64	8.62	0.560	0.579	0.57	5.85	5.90	5.88	19.8	20.0	19.90
74	4.66	4.69	4.67	8.70	8.72	8.71	0.608	0.611	0.61	6.12	6.14	6.13	20.4	20.5	20.42
83	4.83	4.85	4.84	8.72	8.76	8.74	0.604	0.604	0.60	5.97	5.98	5.98	20.8	21.5	21.18
94	4.77	4.78	4.77	8.66	8.62	8.64	0.576	0.585	0.58	6.03	6.14	6.09	20.8	21.0	20.86

表4C① (続き)

(mg/kg)

経過月数	銅全量 (T-Cu)		亜鉛全量 (T-Zn)			砒素 (As)			カドミウム (Cd)			
	測定値	平均値	測定値	測定値	平均値	測定値	測定値	平均値	測定値	測定値	平均値	
0	583	587	585	963	991	977	22.1	22.5	22.3	1.81	1.84	1.83
8	575	591	583	991	992	991	19.2	20.3	19.7	1.83	1.85	1.84
14	567	586	576	1,015	1,015	1015	20.7	21.1	20.9	1.79	1.82	1.80
20	582	582	582	982	988	985	21.8	22.1	22.0	1.78	1.78	1.78
26	545	547	546	991	996	993	22.9	23.1	23.0	1.84	1.90	1.87
32	561	575	568	1,000	1,004	1002	22.4	22.9	22.6	1.82	1.82	1.82
38	570	571	570	985	996	990	22.7	22.9	22.8	1.77	1.79	1.78
44	567	569	568	981	992	986	21.7	21.9	21.8	1.83	1.83	1.83
50	571	579	575	1,001	1,003	1002	19.8	20.0	19.9	1.82	1.88	1.85
56	587	589	588	996	1,002	999	21.4	23.7	22.6	1.85	1.91	1.88
62	554	561	558	997	1,006	1001	21.1	21.6	21.4	1.77	1.82	1.79
68	575	577	576	998	1,007	1003	20.4	20.5	20.5	1.72	1.81	1.77
74	572	574	573	983	999	991	22.1	22.9	22.5	1.83	1.85	1.84
83	559	566	563	992	995	993	21.3	22.4	21.8	1.72	1.80	1.76
94	547	552	550	991	995	993	23.6	22.6	23.1	1.74	1.80	1.77

表4C① (続き)

(mg/kg)

経過月数	水銀 (Hg)		ニッケル (Ni)			クロム (Cr)			鉛 (Pb)			
	測定値	平均値	測定値	測定値	平均値	測定値	測定値	平均値	測定値	測定値	平均値	
0	0.464	0.470	0.467	73.3	74.3	73.8	78.6	81.2	79.9	36.4	36.5	36.5
8	0.448	0.478	0.463	74.2	74.6	74.4	80.5	80.5	80.5	35.1	35.1	35.1
14	0.443	0.473	0.458	78.3	78.7	78.5	75.4	79.4	77.4	36.1	36.9	36.5
20	0.511	0.514	0.512	72.7	74.3	73.5	81.8	82.9	82.3	35.3	35.3	35.3
26	0.501	0.503	0.502	73.3	73.4	73.4	86.6	88.5	87.5	35.4	35.9	35.6
32	0.462	0.479	0.471	77.3	77.4	77.4	80.4	81.2	80.8	36.0	36.0	36.0
38	0.506	0.514	0.510	74.7	74.9	74.8	79.1	79.4	79.2	35.3	35.8	35.5
44	0.488	0.509	0.498	71.6	72.6	72.1	79.5	80.2	79.9	35.3	35.7	35.5
50	0.483	0.520	0.502	75.9	76.3	76.1	83.1	84.0	83.5	35.5	36.0	35.8
56	0.476	0.484	0.480	76.1	76.3	76.2	80.5	82.1	81.3	36.8	37.3	37.1
62	0.466	0.476	0.471	74.3	74.4	74.3	77.2	79.3	78.2	34.6	35.1	34.8
68	0.489	0.501	0.495	73.2	75.5	74.4	80.8	83.5	82.2	34.8	35.8	35.3
74	0.512	0.522	0.517	74.0	74.6	74.3	78.8	81.0	79.9	36.1	36.9	36.5
83	0.470	0.523	0.497	72.7	72.8	72.7	78.5	78.7	78.6	35.7	36.2	35.9
94	0.496	0.492	0.494	77.6	77.5	77.5	80.6	80.0	80.3	36.4	36.2	36.3

表4C② FAMIC-C-18-2の安定性モニタリング試験成績

(質量分率%)

経過月数	窒素全量 (T-N)			りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)			加里全量 (T-K ₂ O)			石灰全量 (T-CaO)			有機炭素 (O-C)		
	全量	標準偏差	平均値	全量	標準偏差	平均値	全量	標準偏差	平均値	全量	標準偏差	平均値	全量	標準偏差	平均値
0	4.70	4.71	4.70	4.61	4.67	4.64	0.107	0.118	0.113	1.62	1.68	1.65	36.6	36.7	36.7
5	4.78	4.79	4.79	4.60	4.60	4.60	0.117	0.120	0.119	1.61	1.65	1.63	37.6	37.8	37.7
11	4.81	4.85	4.83	4.60	4.65	4.62	0.117	0.118	0.118	1.68	1.68	1.68	37.8	38.0	37.9
19	4.82	4.84	4.83	4.43	4.72	4.57	0.116	0.116	0.116	1.62	1.65	1.63	38.0	37.8	37.9
23	4.84	4.80	4.82	4.49	4.40	4.44	0.111	0.111	0.111	1.64	1.69	1.67	37.8	37.8	37.8

表4C② (続き)

(mg/kg)

経過月数	銅全量 (T-Cu)			亜鉛全量 (T-Zn)			砒素 (As)			カドミウム (Cd)		
	全量	標準偏差	平均値	全量	標準偏差	平均値	全量	標準偏差	平均値	全量	標準偏差	平均値
0	919	922	920	1,547	1,553	1550	12.0	13.7	12.8	1.80	1.93	1.87
5	911	913	912	1,533	1,537	1535	14.0	14.3	14.2	1.86	1.93	1.89
11	951	954	952	1,547	1,547	1547	13.3	13.9	13.6	1.81	1.83	1.82
19	874	882	878	1,512	1,516	1514	13.6	13.9	13.7	1.85	1.85	1.85
23	926	920	923	1,561	1,557	1559	14.7	13.7	14.2	1.88	1.82	1.85

表4C② (続き)

(mg/kg)

経過月数	水銀 (Hg)			ニッケル (Ni)			クロム (Cr)			鉛 (Pb)		
	全量	標準偏差	平均値	全量	標準偏差	平均値	全量	標準偏差	平均値	全量	標準偏差	平均値
0	0.905	1.012	0.959	24.2	26.2	25.2	42.4	46.5	44.5	23.0	24.8	23.9
5	0.862	1.049	0.955	24.8	25.6	25.2	49.3	51.3	50.3	24.8	25.3	25.1
11	0.878	1.005	0.941	24.9	25.4	25.1	44.0	44.2	44.1	24.3	24.8	24.5
19	0.933	0.866	0.900	25.2	25.4	25.3	43.9	44.4	44.2	23.3	23.2	23.3
23	1.254	0.940	1.097	24.7	25.2	24.9	43.7	46.0	44.8	26.4	27.1	26.8

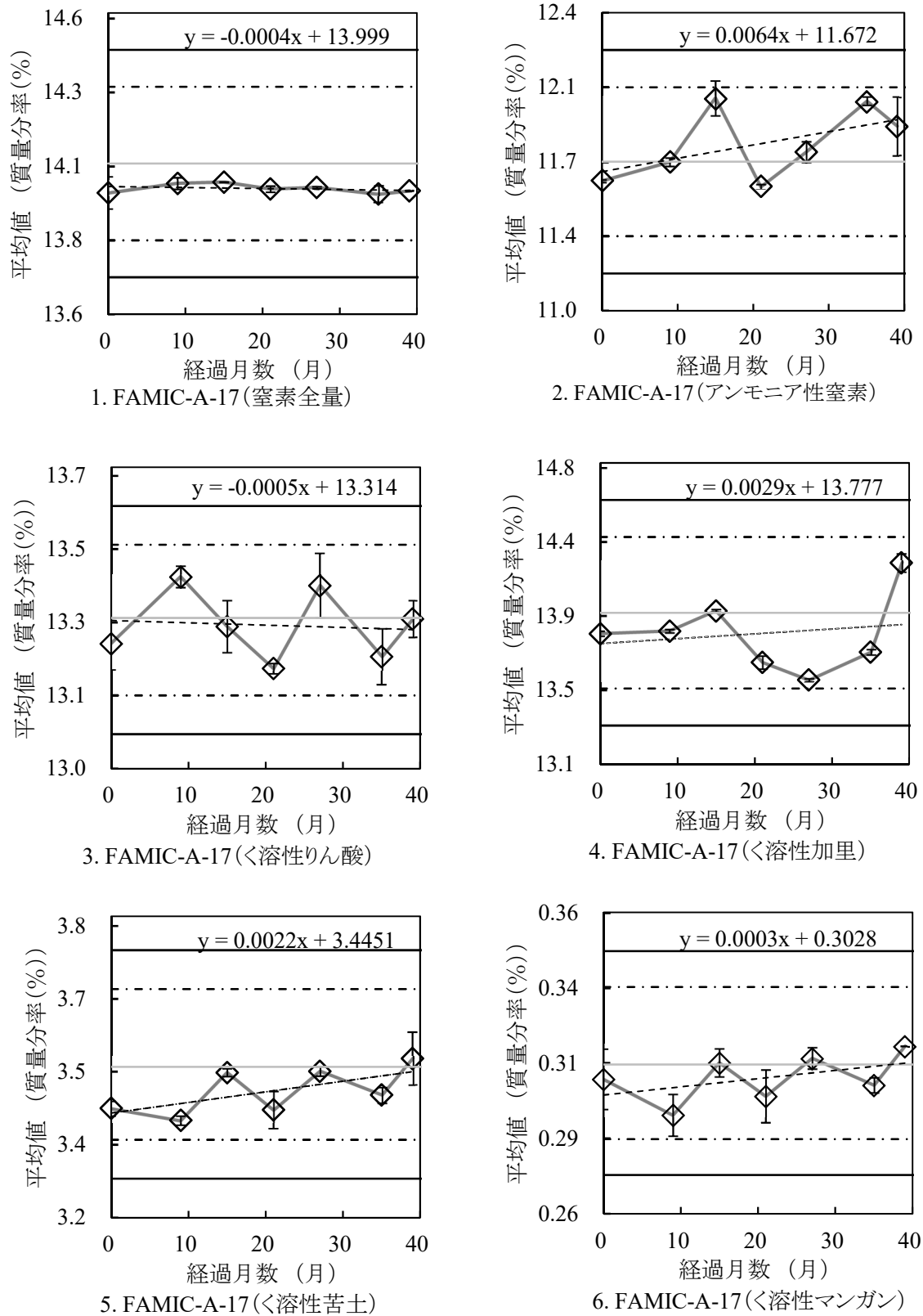
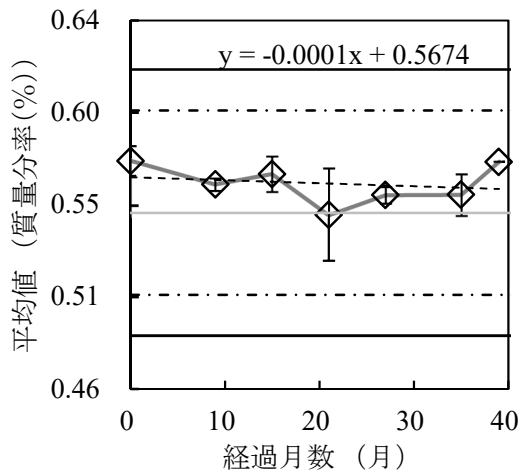
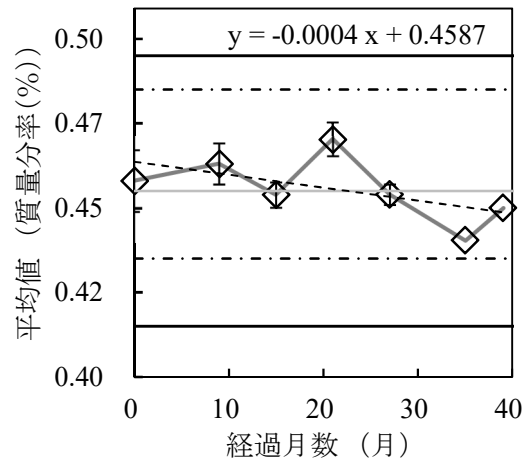


図 1A FOMIC-A-17 のモニタリング分析結果

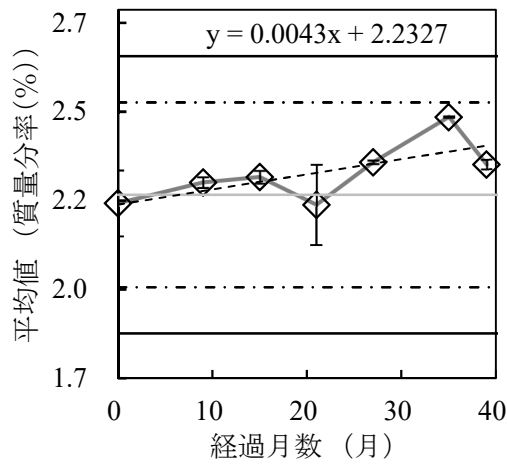
◇: 平均値 エラーバー: 測定値の幅 破線: 回帰直線
 実線: 上下処置限界 一点鎖線: 上下警戒限界 灰色実線: 認証値



7. FAMIC-A-17(く溶性ほう素)

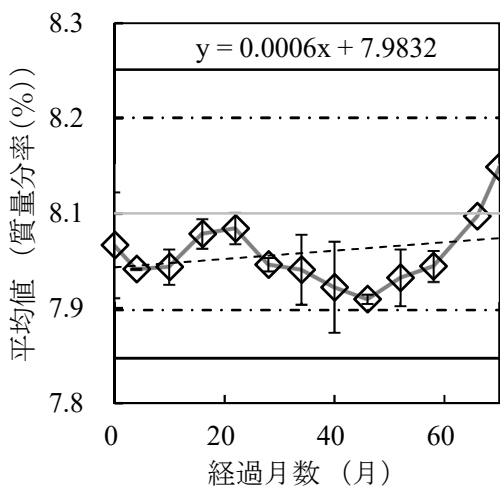


8. FAMIC-A-17(水溶性ほう素)

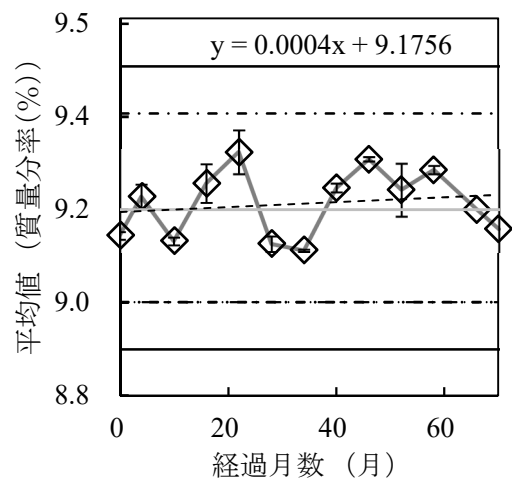


9. FAMIC-A-17(尿素性窒素)

図 1A (続き)



1. FAMIC-B-14(アンモニア性窒素)



2. FAMIC-B-14(可溶性りん酸)

図 1B FAMIC-B-14 のモニタリング分析結果

(脚注は図 1A 参照)

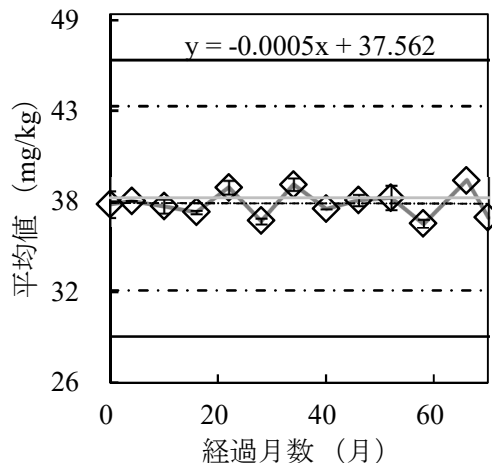
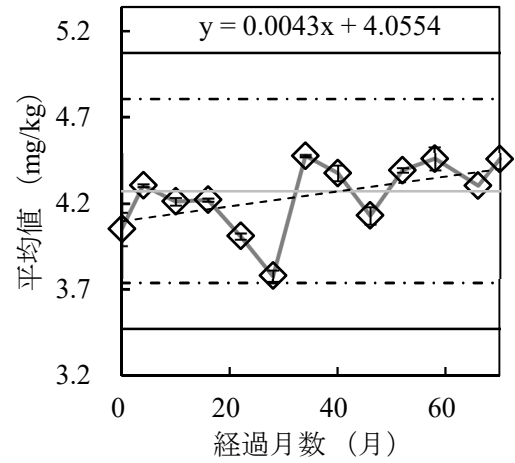
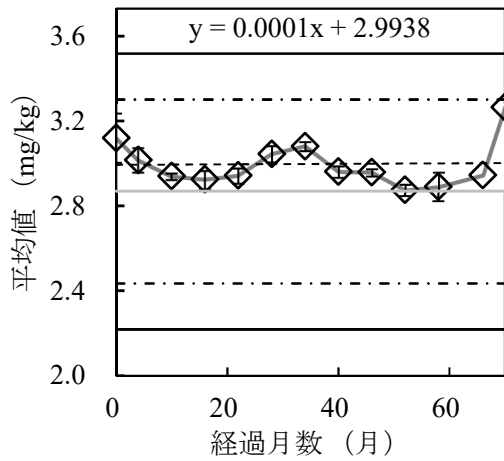
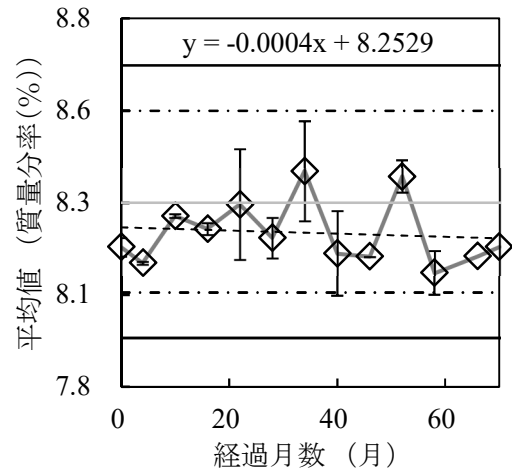
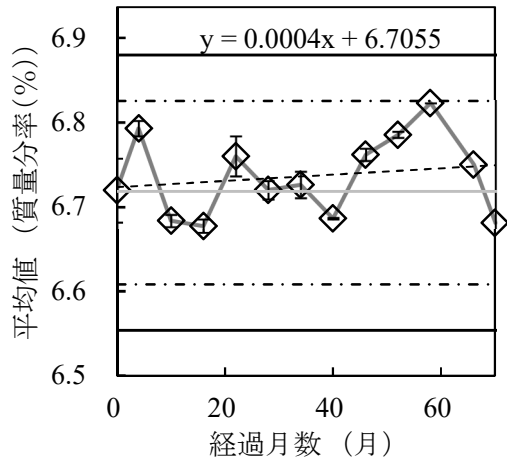
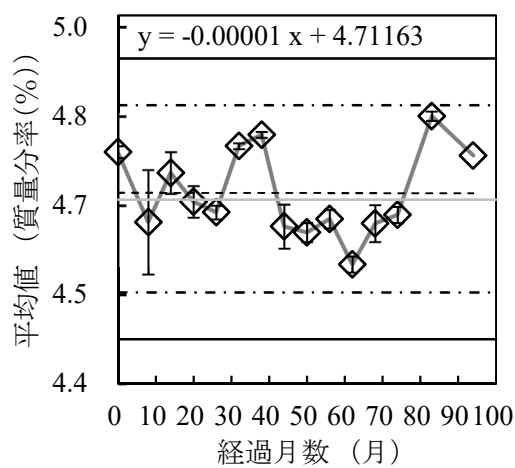
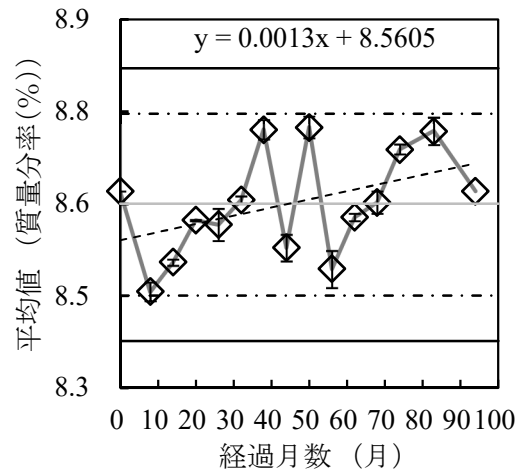


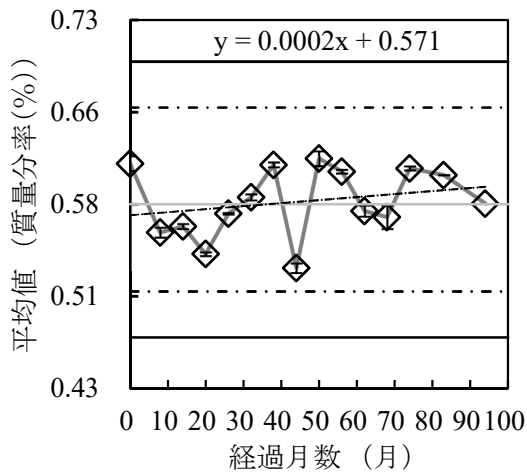
図 1B (続き)



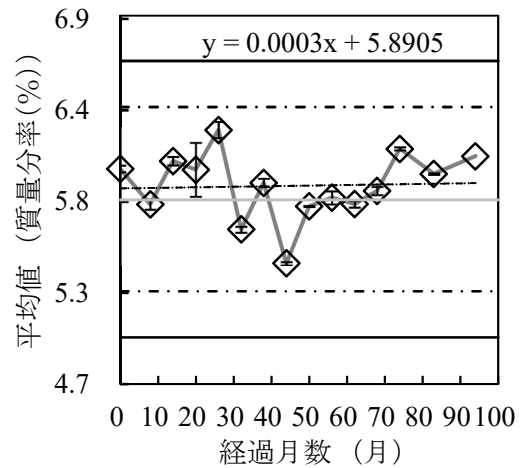
1. FAMIC-C-12-2(窒素全量)



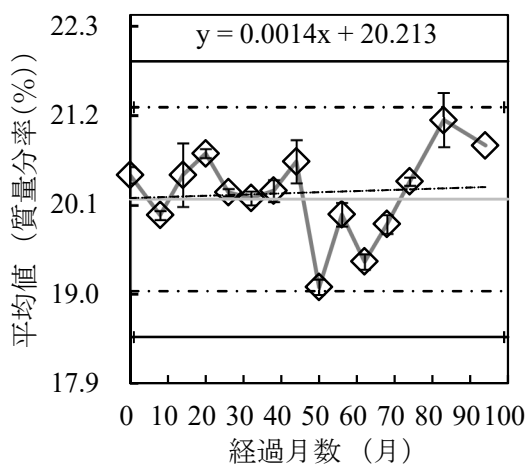
2. FAMIC-C-12-2(りん酸全量)



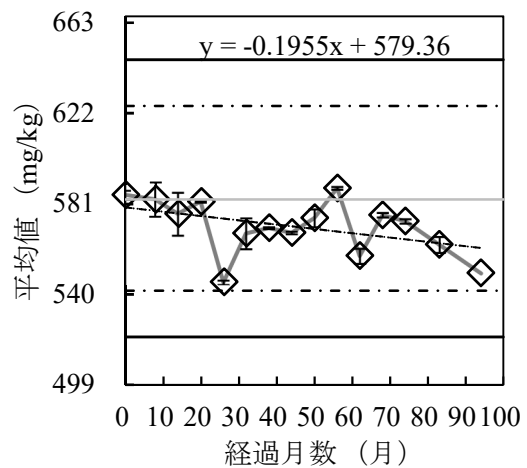
3. FAMIC-C-12-2(加里全量)



4. FAMIC-C-12-2(石灰全量)



5. FAMIC-C-12-2(有機炭素)



6. FAMIC-C-12-2(銅)

図 1C① FAMIC-C-12-2 のモニタリング分析結果
(脚注は図 1A 参照)

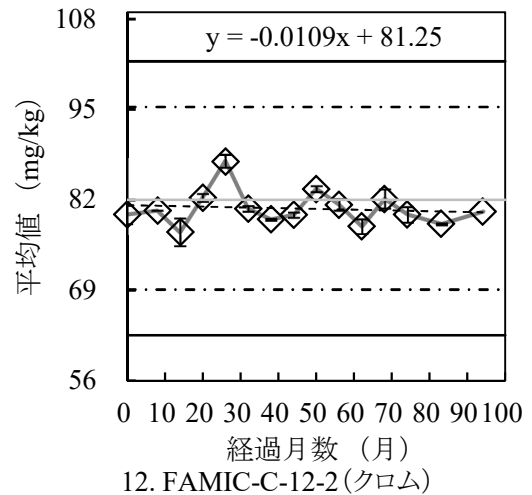
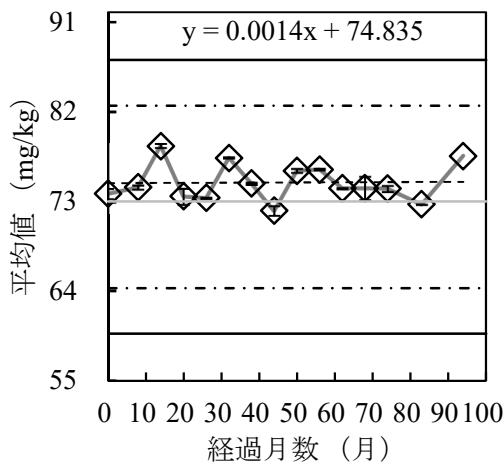
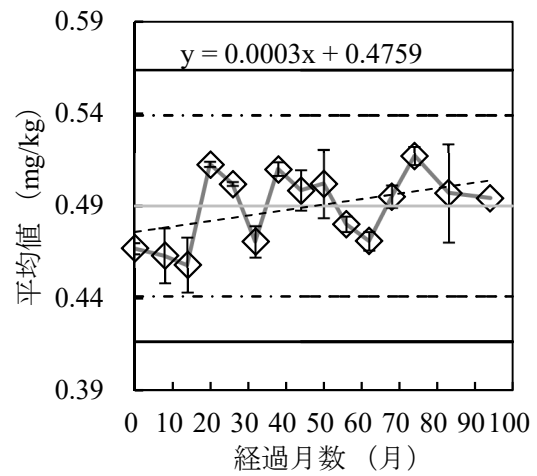
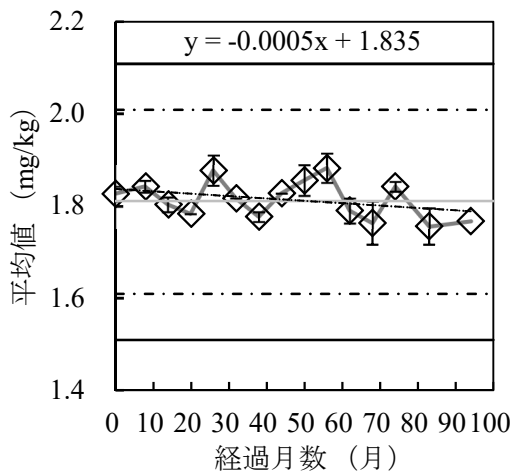
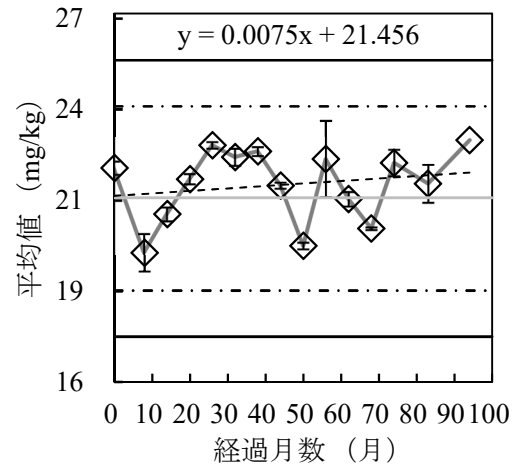
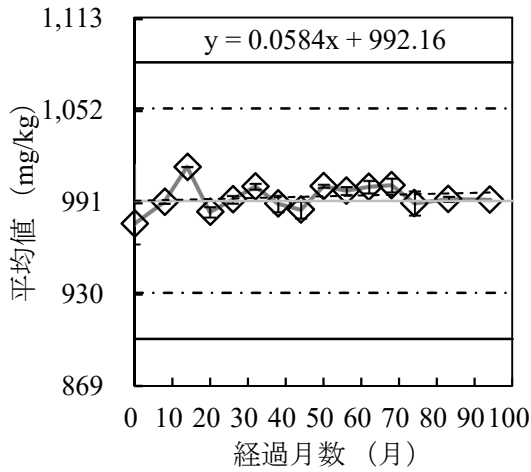
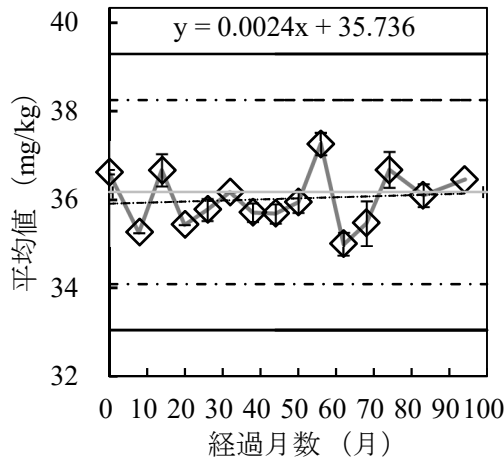
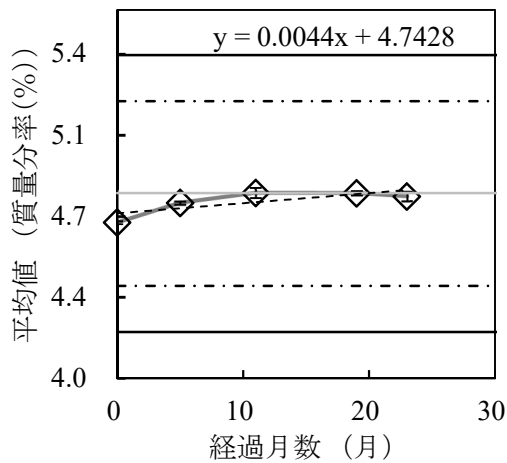


図 1C① (続き)

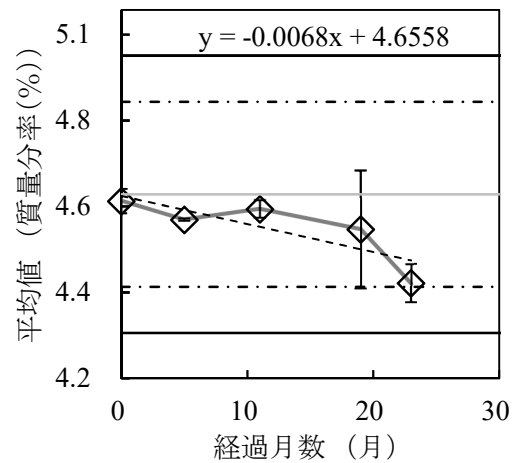


13. FOMIC-C-12-2 (鉛)

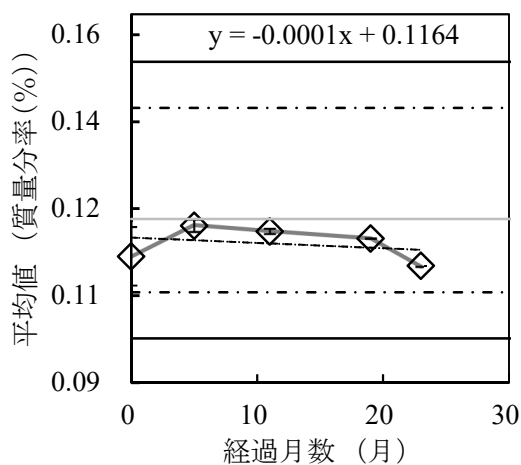
図 1C① (続き)



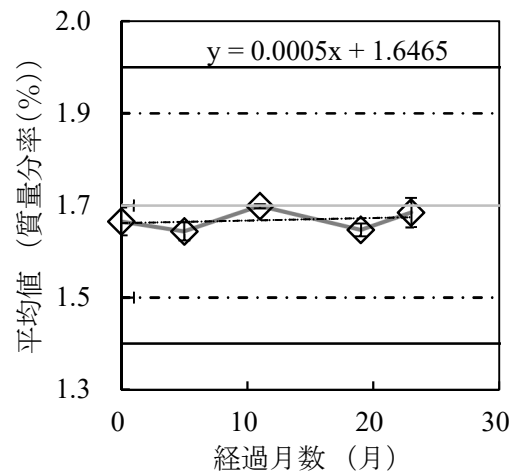
1. FOMIC-C-18-2 (窒素全量)



2. FOMIC-C-18-2 (りん酸全量)



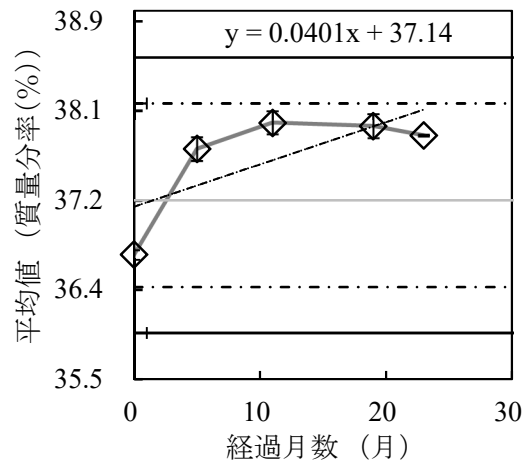
3. FOMIC-C-18-2 (加里全量)



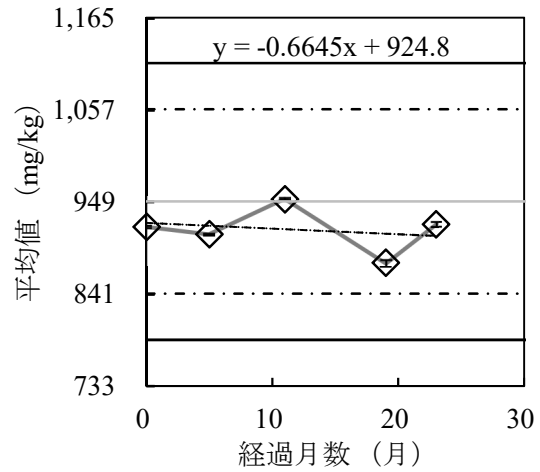
4. FOMIC-C-18-2 (石灰全量)

図 1C② FOMIC-C-18-2 のモニタリング分析結果

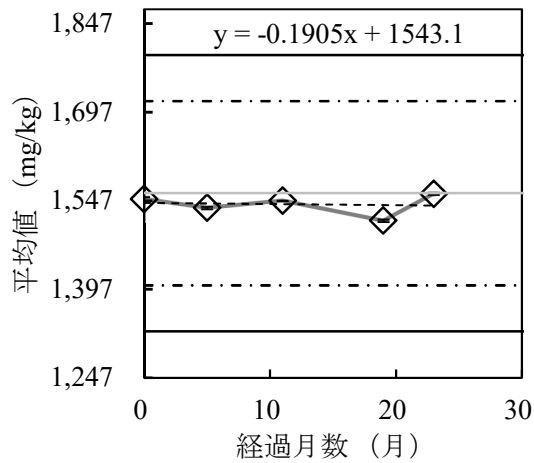
(脚注は図 1A 参照)



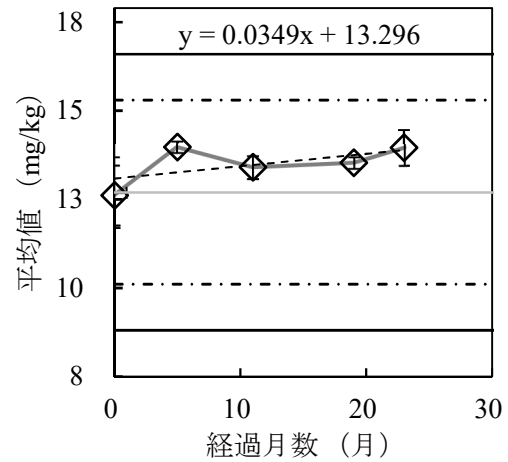
5. FAMIC-C-18-2(有機炭素)



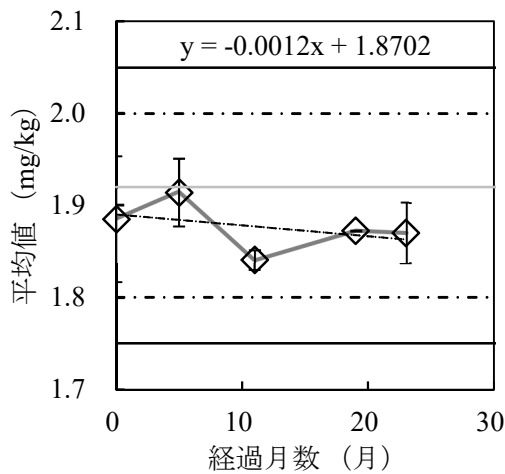
6. FAMIC-C-18-2(銅)



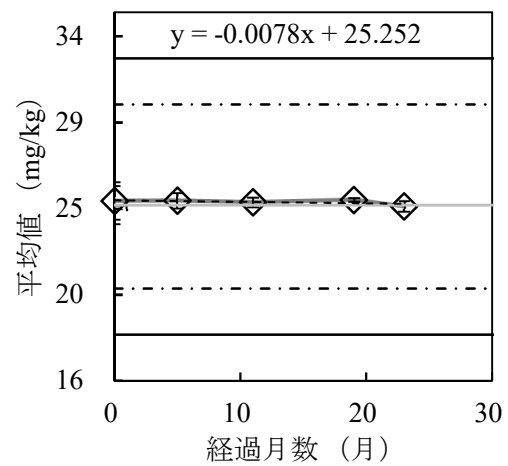
7. FAMIC-C-18-2(亜鉛)



8. FAMIC-C-18-2(ひ素)



9. FAMIC-C-18-2(カドミウム)



10. FAMIC-C-18-2(ニッケル)

図 1C② (続き)

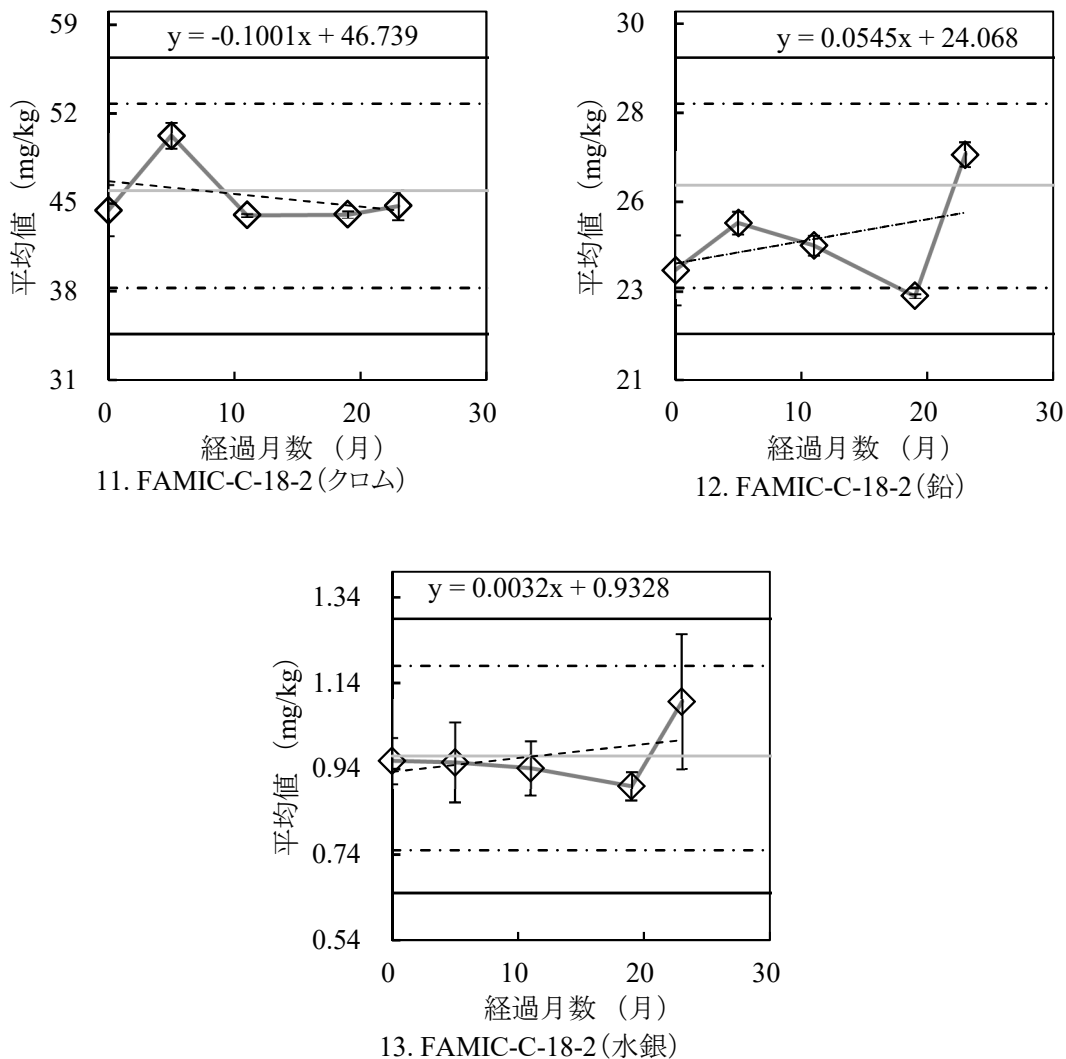


図 1C② (続き)

2) 肥料認証標準物質の長期安定性評価

FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-12-2 及び FAMIC-C-18-2 のモニタリング実施開始時から現在までの経過月数, 各回の分析値の平均値及びモニタリング分析の評価結果を含有量が%オーダーのものを表 5-1 に, mg/kg オーダーのものを表 5-2 に示した. 安定性の評価は, 経過月数の平均値と各回の測定の平均値を用いて ISO Guide 35 (JIS Q 0035)¹⁰⁾を参考に次の手順で行った. まず, (d)式及び(e)式より, 経過月数及び分析値との回帰直線の傾き(b_1)及び切片(b_0)を求めた. 次に, (f)式及び(g)式より, 予測の標準誤差(s)及び回帰直線の傾きの標準誤差(s_{b_1})を求めた. 回帰直線の傾きの標準誤差(s_{b_1})と t 値($t_{0.95, T-2}$)を乗じた値と傾きの絶対値($|b_1|$)を比較した.

その結果, FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-12-2 及び FAMIC-C-18-2 の全ての認証成分において, $|b_1| < s_{b_1} \times t_{0.95, T-2}$ となり, 傾きは有意とは認められなかった. これにより FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-12-2 及び FAMIC-C-18-2 の認証成分は, モニタリング実施開始時から 3 年 3 ヶ月, 5 年 10 ヶ月, 7 年 10 ヶ月間, 1 年 11 ヶ月間安定であると判断された.

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^T (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^T (x_i - \bar{x})^2} \quad \dots (d)$$

$$b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{x} \quad \dots (e)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{T-2} \sum_{i=1}^T (y_i - \hat{y}_i)^2} = \sqrt{\frac{1}{T-2} \sum_{i=1}^T (y_i - b_0 - b_1 x_i)^2} \quad \dots (f)$$

$$s_{b_1} = s / \sqrt{\sum_{i=1}^T (x_i - \bar{x})^2} \quad \dots (g)$$

判定基準: $|b_1| < s_{b_1} \times t_{0.95, T-2}$ \dots 有意でない(安定)
 $|b_1| \geq s_{b_1} \times t_{0.95, T-2}$ \dots 有意である(不安定)

T : モニタリング実施回数(A-17(7回), B-14(13回), C-12-2(15回), C-18-2(5回))

x_i : 調製後初回のモニタリング実施日からモニタリング実施日までの経過時間(月)

\bar{x} : x_i の平均値(月)

y_i : モニタリング実施日の測定値の平均値

\bar{y} : y_i の分析結果の総平均値

b_1 : 回帰直線の傾き

b_0 : 回帰直線の切片

s : 予測の標準誤差(推定残差($y_i - \hat{y}_i$))の標準偏差

\hat{y}_i : x_i に対する y_i の予測値

s_{b_1} : 回帰直線の傾きの標準誤差

$t_{0.95, m-2}$: t 値(両側有意水準 $\alpha = 0.05$, 自由度 $T - 2$)

表5-1 標準物質の安定性のモニタリング^{a)}分析の評価結果

成分	\bar{x} ^{b)} (mon.)	\bar{y} ^{c)} (%) ^{j)}	回帰分析結果				s_{b_1} ^{g)} ($\frac{\%}{\text{mon.}}$) ^{j)}	判定 基準 ^{h)} ($\frac{\%}{\text{mon.}}$) ^{j)}	判定 ⁱ⁾
			b_1 ^{d)}	b_0 ^{e)}	s ^{f)}				
			($\frac{\%}{\text{mon.}}$) ^{j)}	(%) ^{j)}	(%) ^{j)}				
(FAMIC-A-17)									
窒素全量 (T-N)	20.9	13.99	-0.0004	14.00	0.016	0.0005	0.0012	○	
アンモニア性窒素 (A-N)	20.9	11.81	0.0064	11.672	0.161	0.0047	0.0121	○	
＜溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)	20.9	13.30	-0.0005	13.314	0.087	0.0025	0.0065	○	
＜溶性加里 (C-K ₂ O)	20.9	13.84	0.0029	13.777	0.246	0.0072	0.0184	○	
＜溶性苦土 (C-MgO)	20.9	3.491	0.0022	3.445	0.041	0.0012	0.0031	○	
＜溶性マンガン (C-MnO)	20.9	0.309	0.0003	0.303	0.008	0.0002	0.0006	○	
＜溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)	20.9	0.564	-0.0001	0.567	0.010	0.0003	0.0008	○	
水溶性ほう素 (W-B ₂ O ₃)	20.9	0.451	-0.0004	0.459	0.009	0.0002	0.0006	○	
尿素性窒素 (U-N)	20.9	2.321	0.0043	2.233	0.065	0.0019	0.0049	○	
(FAMIC-B-14)									
アンモニア性窒素 (A-N)	34.3	8.00	0.0006	7.98	0.05	0.0006	0.0014	○	
可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)	34.3	9.19	0.0004	9.18	0.06	0.0008	0.0017	○	
水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)	34.3	6.72	0.0004	6.71	0.05	0.0007	0.0015	○	
水溶性加里 (W-K ₂ O)	34.3	8.24	-0.0004	8.25	0.09	0.0011	0.0025	○	
(FAMIC-C-12-2)									
窒素全量 (T-N)	44.6	4.71	0.0000	4.71	0.08	0.0007	0.0015	○	
りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)	44.6	8.62	0.0013	8.56	0.08	0.0007	0.0016	○	
加里全量 (T-K ₂ O)	44.6	0.58	0.0002	0.57	0.03	0.0003	0.0006	○	
石灰全量 (T-CaO)	44.6	5.91	0.0003	5.89	0.21	0.0020	0.0044	○	
有機炭素 (O-C)	44.6	20.28	0.0014	20.21	0.55	0.0052	0.0113	○	
(FAMIC-C-18-2)									
窒素全量 (T-N)	11.6	4.79	0.0044	4.74	0.04	0.0020	0.0064	○	
りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)	11.6	4.58	-0.0068	4.66	0.05	0.0027	0.0086	○	
加里全量 (T-K ₂ O)	11.6	0.12	-0.0001	0.12	0.004	0.0002	0.0006	○	
石灰全量 (T-CaO)	11.6	1.65	0.0005	1.65	0.02	0.0012	0.0039	○	
有機炭素 (O-C)	11.6	37.60	0.0401	37.14	0.41	0.0218	0.0692	○	

- a) FAMIC-A-17は調製後のモニタリング実施日から起算して39ヶ月後までモニタリング
 FAMIC-B-14は調製後のモニタリング実施日から起算して70ヶ月後までモニタリング
 FAMIC-C-12-2は調製後のモニタリング実施日から起算して94ヶ月後までモニタリング
 FAMIC-C-18-2は調製後のモニタリング実施日から起算して23ヶ月後までモニタリング
- b) 調製後初回のモニタリング実施日からモニタリング実施日までの経過時間の平均値(月)
- c) FAMIC-A-17の分析結果の総平均値(データ数 = モニタリング実施回数(7) × 併行分析数(2))
 FAMIC-B-14の分析結果の総平均値(データ数 = モニタリング実施回数(13) × 併行分析数(2))
 FAMIC-C-12-2の分析結果の総平均値(データ数 = モニタリング実施回数(15) × 併行分析数(2))
 FAMIC-C-18-2の分析結果の総平均値(データ数 = モニタリング実施回数(5) × 併行分析数(2))
- d) 回帰直線の傾き
- e) 回帰直線の切片
- f) 予測の標準誤差
- g) 回帰直線の傾きの標準誤差
- h) $s_{b_1} \times t_{0.95, T-2}$
- i) ○は次式に適合して傾きは有意とは認められず、安定と評価した成分
 $|b_1| < s_{b_1} \times t_{0.95, T-2}$
- j) 表中の%は質量分率

表5-2 標準物質の安定性のモニタリング^{a)}分析の評価結果

成分	\bar{x} ^{b)} (mon.)	\bar{y} ^{c)} (mg/kg)	回帰分析結果				s_{b_1} ^{g)} $\left(\frac{\text{mg/kg}}{\text{mon.}}\right)$	判定 基準 ^{h)} $\left(\frac{\text{mg/kg}}{\text{mon.}}\right)$	判定 ⁱ⁾
			b_1 ^{d)}	b_0 ^{e)}	s ^{f)}				
			$\left(\frac{\text{mg/kg}}{\text{mon.}}\right)$	(mg/kg)	(mg/kg)				
(FAMIC-B-14)									
ひ素 (As)	34.3	3.00	0.0001	2.99	0.11	0.0014	0.0031	○	
カドミウム (Cd)	34.3	4.20	0.0043	4.06	0.19	0.0023	0.0051	○	
ニッケル (Ni)	34.3	37.5	-0.0005	37.6	0.90	0.0111	0.0245	○	
(FAMIC-C-12-2)									
銅全量 (T-Cu)	44.6	571	-0.1955	579	11.7	0.1101	0.2379	○	
亜鉛全量 (T-Zn)	44.6	995	0.0584	992	9.3	0.0874	0.1889	○	
ひ素 (As)	44.6	21.8	0.0075	21.5	1.11	0.0105	0.0227	○	
カドミウム (Cd)	44.6	1.81	-0.0005	1.84	0.04	0.0004	0.0008	○	
水銀 (Hg)	44.6	0.49	0.00030	0.48	0.02	0.0002	0.0004	○	
ニッケル (Ni)	44.6	74.9	0.0014	74.8	1.93	0.0183	0.0395	○	
クロム (Cr)	44.6	80.8	-0.0109	81.3	2.55	0.0240	0.0519	○	
鉛 (Pb)	44.6	35.8	0.0024	35.7	0.01	0.0061	0.0131	○	
(FAMIC-C-18-2)									
銅全量 (T-Cu)	11.6	917	-0.6645	925	29.99	1.5739	5.0088	○	
亜鉛全量 (T-Zn)	11.6	1541	-0.1905	1543	19.92	1.0450	3.3258	○	
ひ素 (As)	11.6	13.7	0.0349	13.3	0.51	0.0270	0.0858	○	
カドミウム (Cd)	11.6	1.86	-0.0012	1.87	0.03	0.0015	0.0046	○	
水銀 (Hg)	11.6	0.97	0.0032	0.93	0.078	0.0041	0.0131	○	
ニッケル (Ni)	11.6	25.2	-0.0078	25.3	0.13	0.0068	0.0215	○	
クロム (Cr)	11.6	45.6	-0.1001	46.7	2.88	0.1513	0.4814	○	
鉛 (Pb)	11.6	24.7	0.0545	24.1	1.41	0.0742	0.2361	○	

脚注は表5-1を参照

3) 肥料認証標準物質の有効期限

上述のモニタリングによる長期安定性評価の結果、現段階で FAMIC-A-17 はモニタリング実施開始時から 3 年 3 ヶ月間、FAMIC-B-14 は 5 年 10 ヶ月間、FAMIC-C-12-2 は 7 年 10 ヶ月間、FAMIC-C-18-2 は 1 年 11 ヶ月間安定であると判断されたことから、設定されている有効期限の妥当性について、現在までの確認ができた。

4) 肥料認証標準物質の有効期限についての推定

FAMIC 内の事務処理の都合上、有効期限はこれまで「○年 6 月末」と設定している。このことから、有効期限の延長について、6 月を基準とし、既に有効期限を過ぎている FAMIC-C12-2 を除いた各標準物質について、有効期限についての推定を行った。推定方法として、ISO Guide 35 (JIS Q 0035)¹⁰⁾を参考に認証値設定から数年後 6 月末までの月数が経過した時点での長期安定性による不確かさを (h) 式により算出し、警戒限界と比較することで有効期限の推定を行い、表 6A~C に示した。その結果、FAMIC-A-17 については、2023 年 6 月末までにく溶性りん酸及びく溶性加里の長期安定性による不確かさが警戒限界を超え、FAMIC-B-14 については、2030 年 6 月末までに水溶性りん酸の長期安定性による不確かさが警戒限界を超え、FAMIC-C-18-2

については、2021年6月末までに鉛の長期安定性による不確かさが警戒限界を超えることが推測された。一方、FAMIC-B-14 に関しては有効期限を2029年まで延長への可能性が推定された。

$$u_{lts} = S_{b1} m_{\text{expir}} \dots (h)$$

m_{expir} : モニタリング実施開始時からの月数

u_{lts} : 長期安定性による不確かさの推測値

表6A :FAMIC-A-17の不確かさの推測値

成分	S _{b1}	u _{lts}			警戒限界
		47ヶ月後 (2021年6月末)	59ヶ月後 (2022年6月末)	71ヶ月後 (2023年6月末)	
窒素全量 (T-N)	0.000	0.023	0.028	0.034	0.266
アンモニア性窒素 (A-N)	0.005	0.221	0.277	0.333	0.362
く溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)	0.003	0.120	0.150	0.181	0.176
く溶性加里 (C-K ₂ O)	0.007	0.337	0.422	0.508	0.448
く溶性苦土 (C-MgO)	0.001	0.056	0.070	0.085	0.158
く溶性マンガン (C-MnO)	0.000	0.010	0.013	0.016	0.025
く溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)	0.000	0.014	0.018	0.021	0.045
水溶性ほう素 (W-B ₂ O ₃)	0.000	0.012	0.015	0.018	0.024
尿素性窒素 (U-N)	0.002	0.089	0.112	0.135	0.259

表6B :FAMIC-B-14の不確かさの推測値

成分	S _{b1}	u _{lts}			警戒限界
		162ヶ月後 (2028年6月末)	174ヶ月後 (2029年6月末)	186ヶ月後 (2030年6月末)	
アンモニア性窒素 (A-N)	0.001	0.100	0.108	0.115	0.137
可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)	0.001	0.126	0.136	0.145	0.173
水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)	0.001	0.107	0.115	0.123	0.120
水溶性加里 (W-K ₂ O)	0.001	0.182	0.196	0.209	0.247
ひ素 (As)	0.001	0.225	0.242	0.259	0.433
カドミウム (Cd)	0.002	0.377	0.405	0.433	0.534
ニッケル (Ni)	0.011	1.801	1.934	2.067	5.899

表6C :FAMIC-C18-2の不確かさの推測値

成分	S _{b1}	U _{its}			警戒限界
		31ヶ月後 (2021年6月末)	43ヶ月後 (2022年6月末)	55ヶ月後 (2023年6月末)	
窒素全量 (T-N)	0.002	0.063	0.087	0.111	0.40
りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)	0.003	0.084	0.116	0.149	0.23
加里全量 (T-K ₂ O)	0.000	0.006	0.008	0.011	0.02
石灰全量 (T-CaO)	0.001	0.038	0.053	0.067	0.17
有機炭素 (O-C)	0.022	0.674	0.935	1.196	0.87
銅全量 (T-Cu)	1.574	48.791	67.677	86.564	108.36
亜鉛全量(T-Zn)	1.045	32.396	44.937	57.477	156.03
ひ素 (As)	0.027	0.836	1.159	1.483	2.60
カドミウム(Cd)	0.001	0.045	0.062	0.080	0.10
水銀 (Hg)	0.004	0.127	0.177	0.226	0.21
ニッケル (Ni)	0.007	0.210	0.291	0.372	4.81
クロム(Cr)	0.151	4.689	6.504	8.319	7.26
鉛 (Pb)	0.074	2.300	3.190	4.080	2.28

回帰直線の傾きの標準誤差(s_{b_1})は、回帰直線の予測値と測定値の標準誤差(s)を調製後初回のモニタリング実施日から最後に行われたモニタリング実施日までの経過時間(x_i)の偏差平方和の平方根で除したものであり、分母はモニタリング実施のたびに増加する。また分子は、試行回数の増加とともに一定の値に近づくことから、安定性が確認されている前提条件下では、長期的には回帰直線の傾きの標準誤差(s_{b_1})は時間経過とともに減少する。

このことから、FAMIC-A-17 及び FAMIC-C-18-2 については、現在設定している有効期限前に不確かさの警戒限界を超えてしまっているが、これは現在の回帰直線の傾きの標準誤差(s_{b_1})を用いているためであり、今後のモニタリングとともに回帰直線の傾きの標準誤差(s_{b_1})が減少、長期安定性による不確かさ推測値(u_{its})が減少し、推定有効期限が増加していくことが予想されるので、今後のモニタリング結果を注視していくこととする。

なお、昨年度、FAMIC-C-18-2 の水銀について、併行分析して得られた2つの分析値のばらつきが大きいため認証値を参考値としており、現在新規に汚泥肥料を基材とする標準物質を調製中である。

4. まとめ

肥料認証標準物質として標準物質 A (高度化成肥料 FAMIC-A-17)、標準物質 B (普通化成肥料 FAMIC-B-14) 及び標準物質 C (汚泥発酵肥料 FAMIC-C-12-2 及び FAMIC-C-18-2) のモニタリングによる長期安定性試験を実施した。この結果、FAMIC-A-17、FAMIC-B-14、FAMIC-C-12-2 及び FAMIC-C-18-2 の各分析における分析結果の平均値は、いずれの成分も認証値設定時の分析において得られた不確かさから算出された、分析値のばらつきに対し推定される範囲における警戒限界を超えることはなかった。また、分析結果を ISO Guide 35 (JIS Q 0035)¹⁰⁾を参考に統計解析し、安定性を評価したところ、FAMIC-A-17、FAMIC-B-14、FAMIC-C-12-2 及び FAMIC-C-18-2 についてモニタリング実施開始時から、各々3年3ヶ月間、5年10ヶ月間、7年10ヶ月間、1年11ヶ月間の全ての認証成分の安定性が確認され、FAMIC-B-14 について、有効期限を2029年まで延長し、長期安定性試験に耐えうる可能性が高いことが示された。

ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)²⁾では、分析方法の妥当性確認において、標準物質を用いて真度及び精度の

評価が推奨される方法の一つに挙げられている。また、日常の分析結果の妥当性の確保において、結果として得られるデータは、実行可能な場合に、統計的手法を用いて集積された分析結果を解析し、評価することが推奨されている。このことから、認証成分の長期安定性を確認している肥料認証標準物質の利用促進が肥料分析の品質保証や技能向上に貢献するところは大きく、利用者の分析結果の信頼性の向上に寄与するものと考えられる。

文 献

- 1) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC) : 肥料認証標準物質の配布申請手続き
<<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) 秋元里乃, 廣井利明, 八木寿治, 顯谷久典, 舟津正人, 矢野愛子, 坂東悦子, 藤田真理子, 白井裕治, 柴田政人: 2012 年度 肥料認証標準物質の開発－汚泥発酵肥料 FAMIC-C-12－, 肥料研究報告, **6**, 84-100 (2013)
- 4) 加島信一, 八木寿治, 顯谷久典, 秋元里乃, 矢野愛子, 藤田真理子, 橋本良美, 廣井利明, 白井裕治, 久保明: 2013 年度 肥料認証標準物質の開発－高度化成肥料 FAMIC-A-13－, 肥料研究報告, **7**, 95-104 (2014)
- 5) 阿部進, 秋元里乃, 坂井田里子, 八木寿治, 伊藤浩平, 田中雄大, 加島信一, 廣井利明, 鈴木時也, 佐久間健太, 橋本良美, 白井裕治: 2014 年度 肥料認証標準物質の開発－普通化成肥料 FAMIC-B-14 の調製－, 肥料研究報告, **8**, 140-152 (2015)
- 6) 秋元里乃, 阿部進, 八木寿治, 長谷川正憲, 佐久間健太, 白井裕治: 2015 年度 肥料認証標準物質の開発－汚泥発酵肥料 FAMIC-C-12 の再認証－, 肥料研究報告, **9**, 145-169 (2016)
- 7) 秋元里乃, 小塚健志, 坂井田里子, 伊藤浩平, 中村信仁, 橋本良美, 白井裕治: 2017 年度 肥料認証標準物質の開発－高度化成肥料 FAMIC-A-17 の調製－, 肥料研究報告, **11**, 159-172 (2018)
- 8) 清水昭, 坂井田里子, 加藤まどか, 大島舞弓, 中村信仁, 秋元里乃, 白井裕治: 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－, 肥料研究報告, **12**, 160-174 (2019)
- 9) 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」)
- 10) 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」)
- 11) 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」)
- 12) 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 (2020)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho_2020.pdf>

**Long-term Stability Evaluation of Fertilizer Certified Reference Materials for Determination of Major Components and Harmful Elements:
High-Analysis Compound Fertilizer (FAMIC-A-17) , Ordinary Compound Fertilizer (FAMIC-B-14) and Composted Sludge Fertilizer (FAMIC-C-12-2 and FAMIC-C-18-2)**

INOUE Tadashi¹, AOYAMA Keisuke², KAWAGUCHI Shinji²,
FUNAKI Norio³, and AKIMOTO Satono⁴

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Kobe Regional Center
(Now) Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Food Safety and Consumer Affairs Bureau

² FAMIC, Kobe Regional Center

³ FAMIC, Kobe Regional Center (Now) FAMIC, Nagoya Regional Center

⁴ FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department

FAMIC has performed long-term stability examinations to confirm shelf life of fertilizer certified reference materials (CRMs), high-analysis compound fertilizer (FAMIC-A-17), ordinary compound fertilizer (FAMIC-B-14) and composted sludge fertilizer (FAMIC-C-12-2 and FAMIC-C-18-2) for analysis of major components and harmful elements. We have given certified values total nitrogen (T-N), ammonium nitrogen (A-N), citric acid-soluble phosphorus (C-P₂O₅), citric acid-soluble potassium (C-K₂O), citric acid-soluble magnesium (C-MgO), citric acid-soluble manganese (C-MnO), citric acid-soluble boron (C-B₂O₃), water-soluble boron (W-B₂O₃) and urea nitrogen (U-N) for FAMIC-A-17, ammonium nitrogen (A-N), citrate-soluble phosphoric acid (S-P₂O₅), water-soluble phosphoric acid (W-P₂O₅), water-soluble potassium (W-K₂O), arsenic (As), cadmium (Cd), and nickel (Ni) for FAMIC-B-14, total nitrogen (T-N), total phosphoric acid (T-P₂O₅), total potassium (T-K₂O), total calcium (T-CaO), total copper (T-Cu), total zinc (T-Zn), organic carbon (O-C), arsenic (As), cadmium (Cd), nickel (Ni), chromium (Cr), and lead (Pb) for FAMIC-C-12-2 and FAMIC-C-18-2. We evaluated the monitoring long-term stability by a statistical analysis of the results of stability examination on the chemical analysis of the stock CRMs. The data was performed a statistical analysis in reference to ISO Guide 35: 2006. It shows evidence that there were no need to update the certified value and its uncertainty. From these results of the statistical analysis, the all certified values of the CRMs (FAMIC-A-17: 3 years 3 months after preparation, FAMIC-B-14: 5 years 10 months after preparation, FAMIC-C-12-2: 7 years 10 months after preparation, FAMIC-C-18-2: 1 year 11 months after preparation) were stable. 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 compound fertilizers.

Key words certified reference material (CRM), fertilizer, major component, harmful elements, ISO Guide 35, long-term stability

(Research Report of Fertilizer, 14, 186-209, 2021)