

## 9 2021年度 全国共通試料を用いた肥料の

### 外部精度管理試験成績の解析

大島舞弓<sup>1</sup>, 白澤優子<sup>2</sup>, 恵智正宏<sup>3</sup>, 天野忠雄<sup>4</sup>,  
神川孝文<sup>5</sup>, 田中雄大<sup>6</sup>, 秋元里乃<sup>1</sup>, 引地典雄<sup>7</sup>

**キーワード** 外部精度管理, 高度化成肥料, 有機入り化成肥料, ISO/IEC 17043, zスコア

#### 1. はじめに

市場のグローバル化が進む中, 適合性評価に係る手続きが国際貿易の障害となることが無いように, WTO/TBT 協定では国際規格を用いることが義務づけられており, 我が国においても ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)<sup>1)</sup>を踏まえた分析結果の信頼性確保が重要視されている. ISO/IEC 17025 の要求事項には, 外部精度管理として定期的に技能試験に参加することが求められており, 試験所は技能試験に参加することで, 分析結果の信頼性確保に努めている.

肥料生産事業場の品質管理室, 肥料検査機関等の試験所においても, 分析結果の妥当性維持や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>2)</sup>による内部品質管理が日常的になりつつあり, 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC) においても立入検査で収去した肥料の主成分及び有害成分の分析結果の妥当性確認は不可欠となっている.

しかし, 肥料を基材とした技能試験を開催している第三者機関が国内外にないため, 肥料分野の試験所においては, 地域ごとに肥料品質保全協議会主催により会員に対して共通試料による手合わせ分析を実施していた. この共通試料による手合わせ分析を全国統一し, 2006 年度より全国肥料品質保全協議会会員の試験所を中心に, 共通の試料を用いた共同試験を実施し, 試験所間比較の結果を用いて外部精度管理を行っている. 2021 年度は高度化成肥料及び有機入り化成肥料を用い, 試料調製及び共同試験を実施したので, その結果を報告する.

#### 2. 材料及び方法

##### 1) 共同試験用試料調製

高度化成肥料は, 粉碎して目開き 500  $\mu\text{m}$  の網ふるいを全通させ, 品質の安定を図るため約 4 ヶ月間常温で

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> 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

<sup>3</sup> 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

<sup>4</sup> 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

<sup>5</sup> 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

<sup>6</sup> 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

<sup>7</sup> 公益財団法人日本肥糧検定協会

保管した。その後、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。この中から表 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 の各区分の容器から一定量ずつ採取し、よく混合した後、1 袋当たり約 200 g 入りの試料 250 個を調製し、ポリエチレン製袋で密封して配付時まで常温保管した。

有機入り化成肥料も同様に調製を行い、表 2 の混合操作表の組合せに従い混合した。

表1 高度化成肥料の混合操作表

混合回数	I	II	III	IV	V	VI	VII
区分番号	3	9	7	5	7	3	8
	6	1	1	8	6	8	2
	2	5	8	3	9	4	5
	4	7	2	4	1	6	6

表2 有機入り化成肥料の混合操作表

混合回数	I	II	III	IV	V	VI	VII
区分番号	1	2	6	4	5	9	8
	7	6	8	9	7	2	4
	3	9	4	3	1	6	7
	8	5	1	5	2	4	3

## 2) 均質性確認

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル<sup>4)</sup>に従い、2.1) で調製した共同試験用試料から 10 試料ずつ抜き取り均質性確認用試料とした。高度化成肥料については水溶性りん酸(W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)及び水溶性加里(W-K<sub>2</sub>O)、有機入り化成肥料については窒素全量(T-N)及び水溶性加里(W-K<sub>2</sub>O)を各均質性確認用試料につき 2 点併行で分析した。

## 3) 配付及び実施期間

試料番号を付した試料、実施要領及び分析成績報告書様式を 2021 年 6 月 25 日から参加試験室に配付し、実施期間は試料到着日から 2021 年 8 月 20 日まで、報告期限は 2021 年 8 月 27 日までとした。2021 年度においては、高度化成肥料は 121 試験室、有機入り化成肥料は 124 試験室が参加した。

## 3. 共同試験の試験項目及び試験方法

### 1) 試験項目

高度化成肥料については、く溶性りん酸(C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、く溶性苦土(C-MgO)、く溶性マンガン(C-MnO)及びく溶性ほう素(C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の 4 項目を試験項目とした。また、有機入り化成肥料については、窒素全量(T-N)、アンモニア性窒素(A-N)、水溶性りん酸(W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、水溶性加里(W-K<sub>2</sub>O)、ひ素(As)、カドミウム(Cd)及び鉛(Pb)の 7 項目を試験項目とした。

### 2) 試験方法

参加試験室に対して肥料等試験法(2020)<sup>5)</sup>を例示し、その試験方法は表3のとおりである。なお、その他の試験方法を採用した試験室には、その方法の概要の報告を求めた。

表3 試験方法

試験項目	試験項目 番号 <sup>1)</sup>	試験法の概要	
		試料液調製方法	測定方法
(高度化成肥料)			
く溶性りん酸(C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	4.2.3.a	くえん酸抽出	バナドモリブデン酸アンモニウム 吸光光度法
く溶性苦土(C-MgO)	4.6.3.a	くえん酸抽出	フレイム原子吸光法
く溶性マンガン(C-MnO)	4.7.2.a	くえん酸抽出	フレイム原子吸光法
く溶性ほう素(C-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4.8.1.a	くえん酸抽出	アゾメチンH法
(有機入り化成肥料)			
窒素全量(T-N)	4.1.1.a	ケルダール分解-蒸留	中和滴定法
	4.1.1.b	—	燃焼法
アンモニア性窒素(A-N)	4.1.2.a	蒸留	中和滴定法
水溶性りん酸(W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	4.2.4.a	水抽出	バナドモリブデン酸アンモニウム 吸光光度法
水溶性加里(W-K <sub>2</sub> O)	4.3.3.a	水抽出	フレイム原子吸光法/フレイム 光度法
	5.2.a	硫酸-硝酸-過塩素酸分解	水素化物発生原子吸光法
ひ素(As)	5.2.b	硫酸-硝酸-過塩素酸分解	ジエチルジチオカルバミド酸銀 吸光光度法
	5.3.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

1) 肥料等試験法の試験項目番号。

#### 4. 統計解析方法及び試験結果の評価方法

##### 1) 報告された試験結果の評価

(1) ロバスト法による $z$ スコアの求め方

まず、全体の値の中央値(Median)を求めた。次に、第1四分位数及び第3四分位数を求め、(a)式により四分位数範囲(IQR)を算出した。

$$IQR = \text{第3四分位数} - \text{第1四分位数} \quad \dots (a)$$

正規四分位数範囲(NIQR)を(b)式により算出した。正規分布の場合、NIQRと標準偏差は一致する。

$$NIQR = IQR \times 0.7413 \quad \dots (b)$$

$z$ スコア( $z$ )を(c)式により算出した。 $z$ スコアは、各試験室の試験結果( $x_i$ )のMedianからの隔たり度合いを示す指標である。

$$z = (x_i - \text{Median}) / NIQR \quad \dots (c)$$

(2)  $z$  スコアによる評価

データの解析手法として、ISO/IEC 17043 (JIS Q 17043)<sup>3)</sup>を用い、各試験室の試験結果の  $z$  スコアより次のように評価を行った。

$ z  \leq 2$	… 満足
$2 <  z  < 3$	… 疑わしい
$ z  \geq 3$	… 不満足

**2) 試験結果全体を評価する統計量**

各成分の報告された試験結果全体を評価するため、次の統計量を求めた。

- (1) 参加試験室数(データ数:  $N$ )。
- (2)  $z$  スコアによる評価が  $|z| \leq 2$  (満足),  $2 < |z| < 3$  (疑わしい) 及び  $|z| \geq 3$  (不満足) となった試験室数及びその割合 (%)。
- (3) 外れ値を棄却しない全データの平均値 (Mean)。
- (4) 全体の値の中央値 (Median)。
- (5)  $NIQR$  を標準偏差とみなした Median の拡張不確かさ ( $U_{95\%}$ ) (包含係数:  $k=2$ ) を (d) 式により算出。

$$U_{95\%} = 2 \times NIQR / \sqrt{N} \quad \dots (d)$$

- (6) 全データの標準偏差 ( $s$ )。
- (7) 正規四分位数範囲 ( $NIQR$ ) を (b) 式により算出した。正規分布の場合、 $NIQR$  と  $s$  は一致する。
- (8) ロバスト法から求めた相対標準偏差を  $RSD_{rob}$  とし、(e) 式により算出した。

$$RSD_{rob} = NIQR / \text{Median} \times 100 \quad \dots (e)$$

- (9) 肥料等試験法で共同試験の精度の目安として示されている室間再現相対標準偏差 ( $CRSD_R$ )。

肥料等試験法において、共同試験の精度は、 $CRSD_R$  の値の 2 倍まで許容している。この精度の目安は、水分等の経験的分析法には適用されない。

**5. 結果及び考察****1) 共同試験用試料の均質性確認**

2.2) において 10 試料を 2 点併行で分析した分析結果の総平均値 ( $\bar{x}$ ) 及びその結果についての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 ( $s_{bb}$ )、併行精度を含む試料間標準偏差 ( $s_{b+r}$ ) を表 4 に示した。更に、肥料等試験法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)した推定室間再現標準偏差 ( $\hat{\sigma}_R$ ) を表 4 に示した。

均質性の判定は、IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル<sup>4)</sup>の手順を参考に実施した。まず、分析結果の等分散性を確認するため、分析結果について 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ため、これらの分析結果について一元配置分散分析を実施した。次に、

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコルの判定式(式 2)を用いて均質性の判定を行った。その結果、すべての成分において判定式(式 2)を満たしていたことから、共同試験用試料は均質であることを確認した。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、 $\hat{\sigma}_R$ と比較していずれの成分も十分に小さい値であった。

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

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

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

$\hat{\sigma}_R$ : 推定室間再現標準偏差

$CRSD_R$ : 肥料等試験法<sup>5)</sup>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

$\sigma_p$ : 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 4 均質性確認の結果

肥料の種類	分析成分	試料数	$\bar{x}$ a) (%) <sup>b)</sup>	$CRSD_R$ c) (%)	$\hat{\sigma}_R$ d) (%) <sup>b)</sup>	$s_{bb}$ e) (%) <sup>b)</sup>	$0.3\hat{\sigma}_R$ f) (%) <sup>b)</sup>	$s_r$ g) (%) <sup>b)</sup>	$s_{b+r}$ h) (%) <sup>b)</sup>
高度化成肥料	W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10	12.33	3	0.37	0 <sup>i)</sup>	0.11	0.08	0.08
	W-K <sub>2</sub> O	10	13.37	3	0.40	0 <sup>i)</sup>	0.12	0.09	0.09
有機入り化成肥料	T-N	10	9.44	4	0.38	0 <sup>i)</sup>	0.11	0.07	0.07
	W-K <sub>2</sub> O	10	9.00	4	0.36	0 <sup>i)</sup>	0.11	0.17	0.17

a) 総平均定量値(試料数×2点併行分析)

b) 質量分率

c) 肥料等試験法で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

d) 室間再現精度の目安から算出した推定室間再現標準偏差

e) 試料間標準偏差

f) 均質性の判定( $s_{bb}$ の評価)のためのパラメータ

g) 併行標準偏差

h) 併行精度を含む試料間標準偏差

i) グループ間分散 < グループ内分散のため、 $s_{bb}=0$

## 2) 試験結果の解析

4.2) (1)～(2)の試験室数及びzスコアで評価された各試験室数及びその割合を表 5 に示した。各試験項目の試験結果で「満足 ( $|z| \leq 2$ )」との評価を受けた試験室の割合は、有機入り化成肥料中のカドミウム及び鉛が 92 %と最も高く、高度化成肥料中のく溶性りん酸が 81 %と最も低い割合を示した。また、「不満足 ( $|z| \geq 3$ )」と評価を受けた試験室の割合は、高度化成肥料のく溶性りん酸が 17 %と最も高い結果であった。昨年度は、「満足」と評価された試験室の割合が 79 %～93 %、「不満足」と評価された試験室の割合が 2 %～13 %であった。

4.2) (3)～(9)で求めた統計量を表 6 に示した。多くの試験項目で全体の平均値はメディアンとほぼ一致したが、外れ値の影響を受け、一部の試験項目で平均値とメディアンの差が認められた。また、全体の標準偏差  $s$  は、すべての試験項目で  $NIQR$  と比較して大きな値を示した。 $RSD_{rob}$  と各試験項目の濃度レベルにおける  $CRSD_R$  及び  $CRSD_R$  の 2 倍の値との関係を図 1 に示した。鉛についてのみ  $CRSD_R$  を超えたが、肥料等試験法で精度として許容されている範囲内であった。その他の試験項目はいずれも、 $RSD_{rob}$  は  $CRSD_R$  の範囲内であった。

また、本年度 8 試験室以上報告のあった試験方法別の Median, NIQR,  $RSD_{rob}$  及び  $CRSD_R$  等を表 7 に示した。

表5 zスコアによる試験結果の評価

試験項目	参加 試験 室数	$ z  \leq 2$ <sup>a)</sup>		$2 <  z  < 3$ <sup>b)</sup>		$3 \leq  z $ <sup>c)</sup>	
		試験 室数	割合 (%)	試験 室数	割合 (%)	試験 室数	割合 (%)
(高度化成肥料)							
C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	116	94	81	2	2	20	17
C-MgO	119	103	87	6	5	10	8
C-MnO	111	92	83	9	8	10	9
C-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98	84	86	6	6	8	8
(有機入り化成肥料)							
T-N	118	104	88	4	3	10	8
A-N	110	96	87	4	4	10	9
W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	117	101	86	8	7	8	7
W-K <sub>2</sub> O	118	102	86	7	6	9	8
As	36	30	83	3	8	3	8
Cd	52	48	92	1	2	3	6
Pb	36	33	92	2	6	1	3

a) zスコアによる評価が満足 ( $|z| \leq 2$ ) となった試験室数及びその割合 (%)

b) zスコアによる評価が疑わしい ( $2 < |z| < 3$ ) となった試験室数及びその割合 (%)

c) zスコアによる評価が不満足 ( $3 \leq |z|$ ) となった試験室数及びその割合 (%)

表6 共同試験結果の統計量

試験項目	試験 室数	Mean <sup>a)</sup> (%) <sup>i)</sup>	Median <sup>b)</sup> (%) <sup>i)</sup>	$U_{95\%}$ <sup>c)</sup> (%) <sup>i)</sup>	$s$ <sup>d)</sup> (%) <sup>i)</sup>	$NIQR$ <sup>e)</sup> (%) <sup>i)</sup>	$RSD_{rob}$ <sup>f)</sup> (%)	$CRSD_R$ <sup>g)</sup> (%)	$2 \times$ $CRSD_R$ <sup>h)</sup> (%)
(高度化成肥料)									
C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	116	17.16	17.39	0.041	1.0	0.22	1.3	3	6
C-MgO	119	3.67	3.69	0.020	0.33	0.11	3.0	4	8
C-MnO	111	0.452	0.457	0.004	0.05	0.02	4.1	6	12
C-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98	0.224	0.226	0.002	0.02	0.01	5.2	6	12
(有機入り化成肥料)									
T-N	118	9.43	9.47	0.017	0.27	0.09	1.0	4	8
A-N	110	9.04	9.07	0.020	0.19	0.10	1.1	4	8
W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	117	5.94	5.93	0.016	0.42	0.09	1.5	4	8
W-K <sub>2</sub> O	118	8.84	8.82	0.038	0.61	0.21	2.3	4	8
As	36	5.40	5.49	0.15	0.78	0.44	8.0	16	32
Cd	52	2.14	2.12	0.041	0.19	0.15	7.0	16	32
Pb	36	14.35	14.49	0.69	2.5	2.1	14.2	11	22

a) 全体の平均値(報告桁数)

b) 全体の中央値(報告桁数)

c) 全体の中央値の不確かさ

d) 全体の標準偏差

e) ロバスト標準偏差

f) ロバスト相対標準偏差( $NIQR$ /メディアンを%表示したもの)

g) 肥料等試験法で精度の目安として推奨されている室間再現相対標準偏差

h) 肥料等試験法で精度として許容されている室間再現相対標準偏差

i) 質量分率

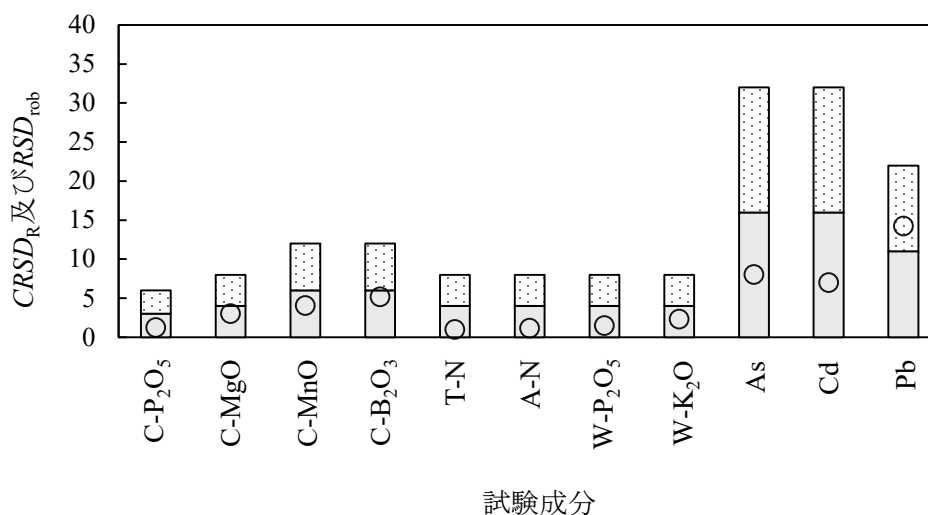
図1 各試験結果の $CRSD_R$ と $RSD_{rob}$ の関係□  $2 \times CRSD-R$     □  $CRSD-R$     ○  $RSD-rob$

表7 試験方法別の共同試験結果の統計量

試験項目	試験方法	報告試験室数	Median <sup>a)</sup> (%) <sup>d)</sup>	NIQR <sup>b)</sup> (%) <sup>d)</sup>	RSD <sub>rob</sub> <sup>c)</sup> (%)	CRSD <sub>R</sub> <sup>d)</sup> (%)	2×CRSD <sub>R</sub> <sup>e)</sup> (%)
(高度化成肥料)							
C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	バナドモリブデン酸アンモニウム法	111	17.41	0.14	0.78	3	6
C-MgO	フレイム原子吸光法	107	3.69	0.11	2.9	4	8
	ICP-OES法	9	3.68	0.10	2.7	4	8
C-MnO	フレイム原子吸光法	101	0.458	0.02	3.4	6	12
	ICP-OES法	9	0.452	0.02	3.3	6	12
C-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	アゾメチンH法	85	0.226	0.01	4.8	6	12
	ICP-OES法	13	0.229	0.01	6.1	6	12
(有機入り化成肥料)							
T-N	燃焼法	22	9.48	0.10	1.0	4	8
	ケルダール法	96	9.47	0.09	0.94	4	8
A-N	蒸留法	108	9.08	0.09	1.0	4	8
W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	バナドモリブデン酸アンモニウム法	113	5.93	0.09	1.5	4	8
W-K <sub>2</sub> O	フレイム原子吸光法	91	8.82	0.17	2.0	4	8
	フレイム光度法	23	8.82	0.20	2.2	4	8
As	水素化物発生原子吸光法	17	5.75	0.53	9.3	16	32
	ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法	12	5.38	0.11	2.0	16	32
Cd	フレイム原子吸光法	44	2.11	0.10	4.9	16	32
Pb	フレイム原子吸光法	27	14.59	1.4	9.4	11	22

a) 全体の中央値

b) ロバスト標準偏差

c) ロバスト相対標準偏差

d) 肥料等試験法で精度の目安として推奨されている  
室間再現相対標準偏差

e) 肥料等試験法で精度として許容されている室間再現相対標準偏差

f) 質量分率

### 3) 試験結果の傾向

同一の試験室において報告された異なる試験結果のうち、同一試料・同様の抽出方法で異なる成分(高度化成肥料中の C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と C-MgO 等)、異なる抽出方法で同一の成分(高度化成肥料中の C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と有機入り化成肥料中の W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)の z スコアの関係を図 2-1～図 2-8 に示した。

更に、z スコアが同じ値となる点線を書き加えた。この直線に平行方向のプロットは抽出方法又は測定方法において系統的な偏りの要因があると考えられる。図で示した、いずれの成分においても系統的な偏りは認められず、測定において単発的に偏りが生じている試験室があった。なお、極端に外れたデータを表示すると、大多数のプロットの傾向を視認できなくなるため、表示範囲を z スコア 20 以内としたが、それを超えるデータにおいても系統的な偏りは認められなかった。



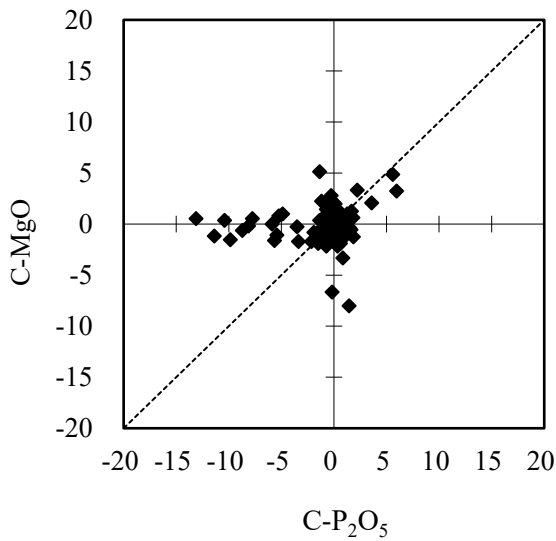


図2-1 高度化成肥料中のC-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—C-MgOのzスコアの関係

◆ 同一試験室におけるzスコアのプロット  
 ----- 線形 (zスコアが同じ値を示す直線)

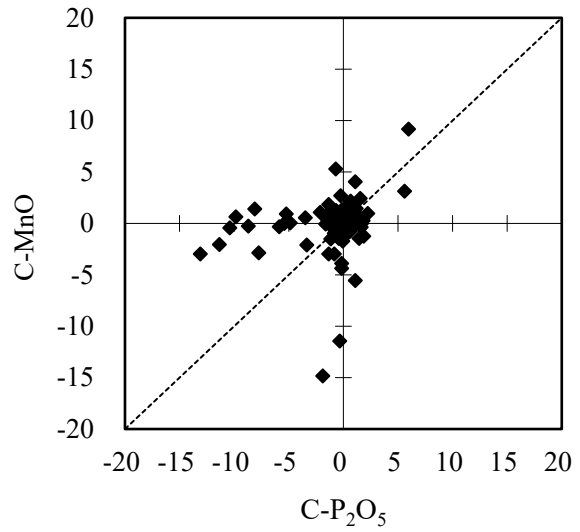


図2-2 高度化成肥料中のC-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—C-MnOのzスコアの関係

◆ 同一試験室におけるzスコアのプロット  
 ----- 線形 (zスコアが同じ値を示す直線)

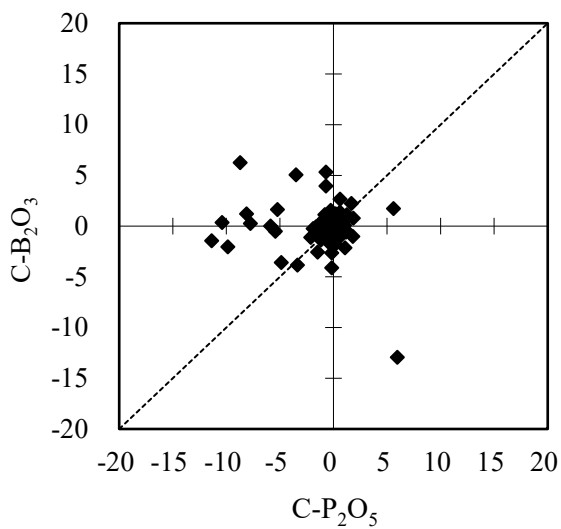


図2-3 高度化成肥料中のC-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のzスコアの関係

◆ 同一試験室におけるzスコアのプロット  
 ----- 線形 (zスコアが同じ値を示す直線)

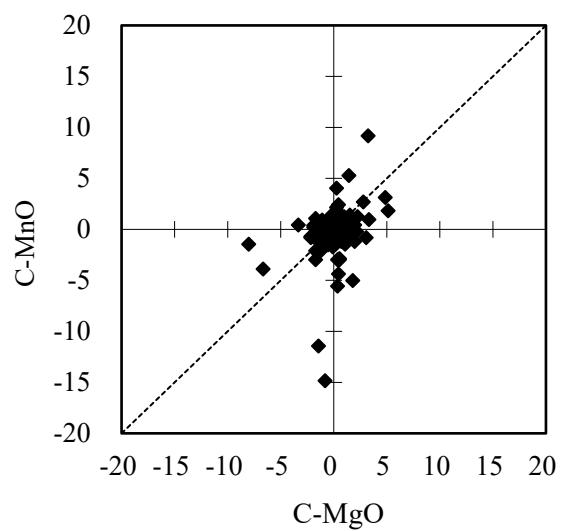


図2-4 高度化成肥料中のC-MgO—C-MnOのzスコアの関係

◆ 同一試験室におけるzスコアのプロット  
 ----- 線形 (zスコアが同じ値を示す直線)

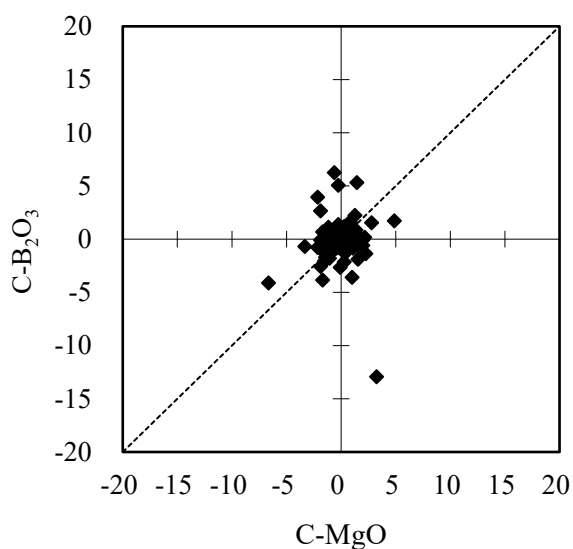


図2-5 高度化成肥料中のC-MgO—C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のzスコアの関係

◆ 同一試験室におけるzスコアのプロット  
 ----- 線形 (zスコアが同じ値を示す直線)

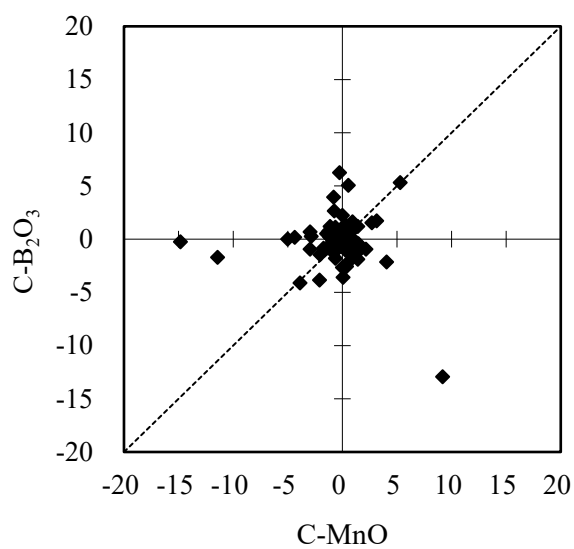


図2-6 高度化成肥料中のC-MnO—C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のzスコアの関係

◆ 同一試験室におけるzスコアのプロット  
 ----- 線形 (zスコアが同じ値を示す直線)

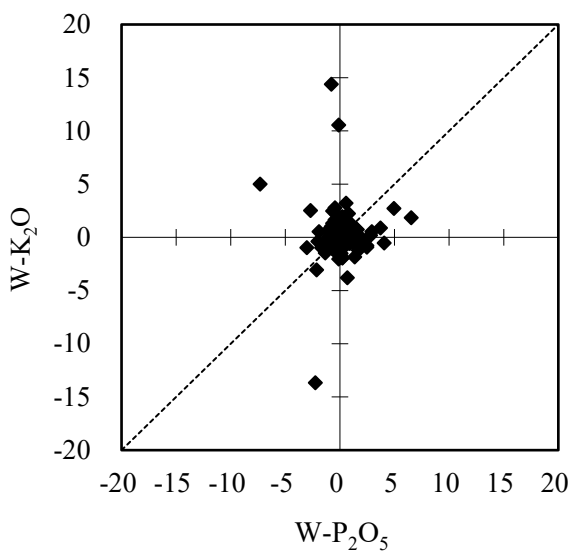


図2-7 有機入り化成肥料中のW-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—W-K<sub>2</sub>Oのzスコアの関係

◆ 同一試験室におけるzスコアのプロット  
 ----- 線形 (zスコアが同じ値を示す直線)

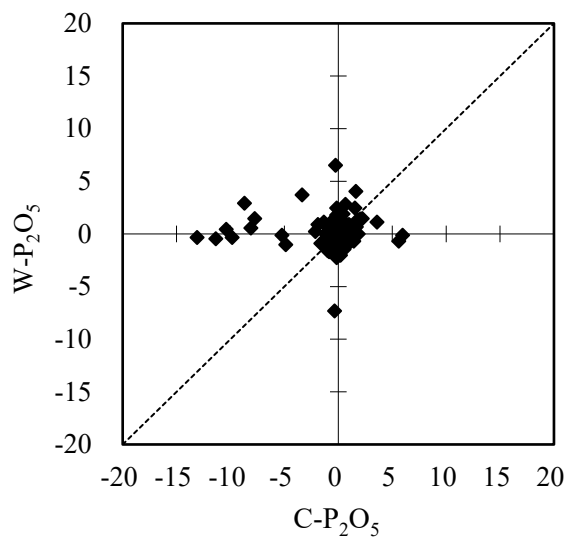


図2-8 高度化成肥料中のC-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—有機入り化成肥料中のW-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のzスコアの関係

◆ 同一試験室におけるzスコアのプロット  
 ----- 線形 (zスコアが同じ値を示す直線)

#### 4) 試験項目別の試験結果の評価

##### (1) 高度化成肥料中のく溶性りん酸(C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

116 試験室が参加し 111 試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法, 5 試験室が ICP-OES 法を用いた. 報告された分析結果のメディアンは 17.39 % (質量分率), *NIQR* は 0.22 % (質量分率), 平均値は 17.16 % (質量分率) であった. 94 試験室は「満足」であり, 20 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の評価のうち, 19 試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法, 1 試験室が ICP-OES 法であった.

「不満足」な結果となった試験室は低値に偏りが見られたが, 抽出の際に使用するくえん酸溶液の温度が低いと適切に抽出されていない可能性があるため, くえん酸溶液を添加する際に溶液が 30 °C に加温されていること, 抽出機器として使用する振り混ぜ機, 若しくは恒温水槽内が予め 30 °C になっていることを確認する必要がある.

また, 測定時には, 試料溶液中及び標準液中のくえん酸量を同一とし, 発色後は 30~120 分の間に測定を終了すると良い.

##### (2) 高度化成肥料中のく溶性苦土(C-MgO)

119 試験室が参加し, 107 試験室がフレイム原子吸光法, 9 試験室が ICP-OES 法, 3 試験室が EDTA 法を用いた. フレイム原子吸光法及び ICP-OES 法について, 分析結果の平均値の差による検定 (*t*-検定) を行ったところ, 有意水準 5 % で有意な差は認められなかった. 報告された分析結果のメディアンは 3.69 % (質量分率), *NIQR* は 0.11 % (質量分率), 平均値は 3.67 % (質量分率) であった. 103 試験室は「満足」であり, 10 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の評価のうち, 8 試験室がフレイム原子吸光法, 1 試験室が ICP-OES 法, 1 試験室が EDTA 法であった.

検量線法での測定では直線性に留意し, 調製した標準液についても, 時間の経過とともに濃度変化が生じることがあるので定期的に調製し直すことが望ましい. また, 定量には試料溶液の噴霧効率が影響するため, 測定時には試料溶液及び標準液の温度, 酸組成及び酸濃度を同一とするよう注意する必要がある.

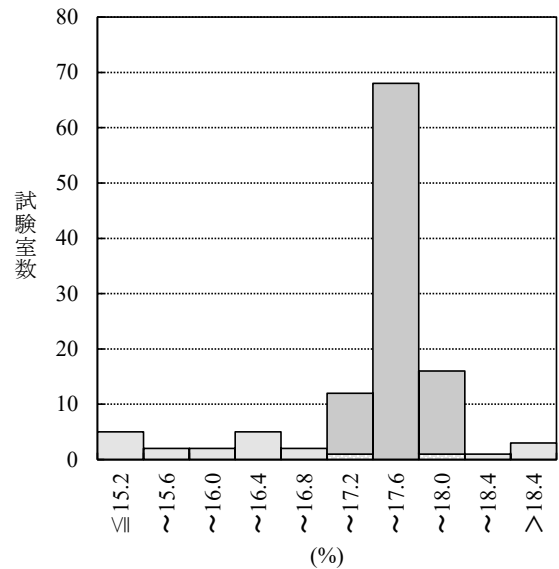


図3-1 高度化成肥料中のく溶性りん酸の分析成績

□満足 □疑わしい □不満足

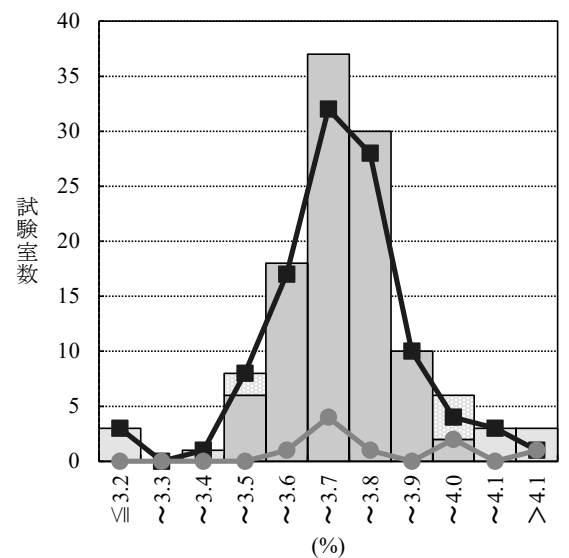


図3-2 高度化成肥料中のく溶性苦土の分析成績

□満足 □疑わしい  
 □不満足 ■フレイム原子吸光法  
 ●ICP-OES法

(3) 高度化成肥料中のく溶性マンガンの(C-MnO)

111 試験室が参加し、101 試験室がフレイム原子吸光法、9 試験室が ICP-OES 法、1 試験室が過ヨウ素酸カリウム法を用いた。フレイム原子吸光法及び ICP-OES 法について、分析結果の平均値の差による検定 (*t*-検定) を行ったところ、有意水準 5 % で有意な差は認められなかった。報告された分析結果のメディアンは 0.457 % (質量分率)、NIQR は 0.02 % (質量分率)、平均値は 0.452 % (質量分率) であった。92 試験室は「満足」であり、10 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、9 試験室がフレイム原子吸光法、1 試験室が ICP-OES 法であった。

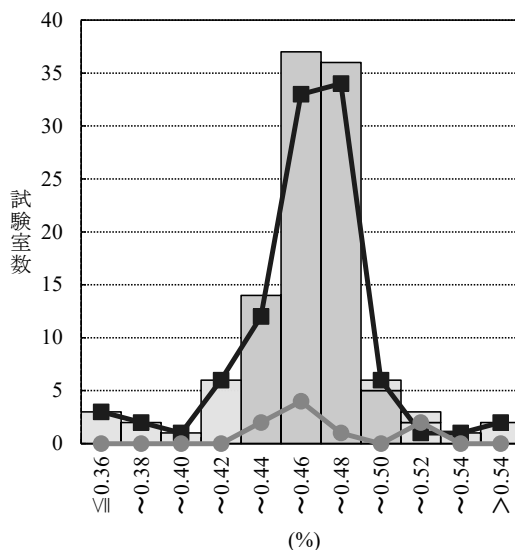


図3-3 高度化成肥料中のく溶性マンガンの分析成績

満足 不満足 疑わしい フレイム原子吸光法 ICP-OES

(4) 高度化成肥料中のく溶性ほう素(C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

98 試験室が参加し、85 試験室がアゾメチン H 法、13 試験室が ICP-OES 法を用いた。2 方法について平均値の差による検定 (*t*-検定) を行ったところ、有意水準 5 % で有意な差は認められなかった。報告された分析結果のメディアンは 0.226 % (質量分率)、NIQR は 0.01 % (質量分率)、平均値は 0.224 % (質量分率) であった。84 試験室が「満足」であり、8 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、7 試験室がアゾメチン H 法、1 試験室が ICP-OES 法であった。

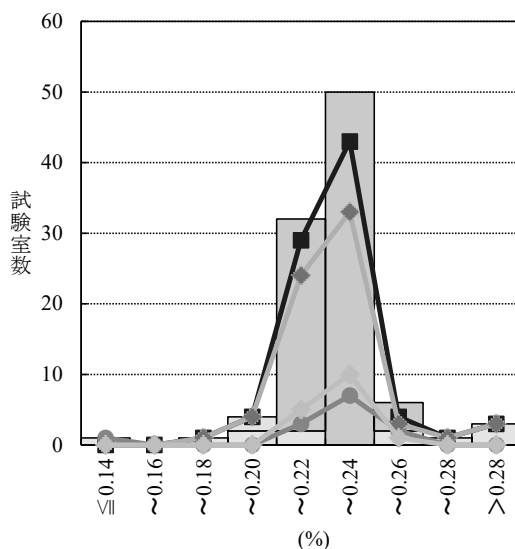


図3-4 高度化成肥料中のく溶性ほう素の分析成績

満足 不満足 疑わしい アゾメチンH法 ICP-OES 補正あり 補正なし

また、アゾメチン H 法で試験した試験室のうち 16 試験室は吸光度補正の作業を実施し、69 試験室は吸光度補正の作業を実施しなかったが、吸光度補正の有無について平均値の差による検定 (*t*-検定) を行ったところ、有意水準 5 % で有意な差は認められなかった。今回の試料についてはほとんど着色していなかったため、補正の有無の影響は現れなかった。

## (5) 有機入り化成肥料中の窒素全量(T-N)

118 試験室が参加し、96 試験室がケルダール法、22 試験室が燃焼法であった。2 方法について平均値の差による検定( $t$ -検定)を行ったところ、有意水準 5 % で有意な差は認められなかった。報告された分析結果のメディアンは 9.47 % (質量分率)、 $NIQR$  は 0.09 % (質量分率)、平均値は 9.43 % (質量分率) であった。104 試験室が「満足」であり、10 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」のうちケルダール法が 7 試験室、燃焼法が 3 試験室であった。

ケルダール法の注意点として、高濃度の硫酸液に水酸化ナトリウム溶液を添加する際、アンモニア性窒素の流出が早いため、水酸化ナトリウム溶液添加後は蒸留フラスコを素早く蒸留装置に装着すること、経路の詰まり・抜け等が無い使用前に装置を確認すること、また、滴定液のファクター算出等に留意されたい。

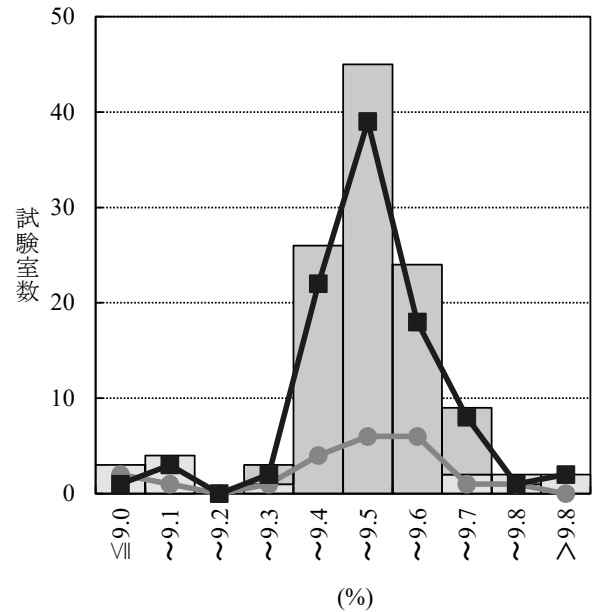


図3-5 有機入り化成肥料中の窒素全量の分析成績

■ 満足 □ 疑わしい  
 □ 不満足 ● 燃焼法  
 ■ ケルダール

## (6) 有機入り化成肥料中のアンモニア性窒素(A-N)

110 試験室が参加し、108 試験室が蒸留法、1 試験室が通気法、1 試験室がホルムアルデヒド法を用いた。報告された分析結果のメディアンは 9.07 % (質量分率)、 $NIQR$  は 0.10 % (質量分率)、平均値は 9.04 % (質量分率) であった。96 試験室が「満足」であり、10 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」な結果となった試験室は全て蒸留法での実施だった。

蒸留法における注意点として、蒸留操作で加えるアルカリに水酸化ナトリウムを使用すると、尿素や有機物を含む試料はこれらが分解して高値となる場合があるので、水酸化ナトリウムの代わりに酸化マグネシウムを使うと良い。

蒸留時に加える酸化マグネシウムは試験室中の二酸化炭素を吸着していき、終点が不鮮明になることがあるので、蒸留終了後、留出液を 1~2 分間煮沸し、冷却後滴定するか、あらかじめ酸化マグネシウムをばい焼(800 °C、2 時間程度)させてから使用すると良い。

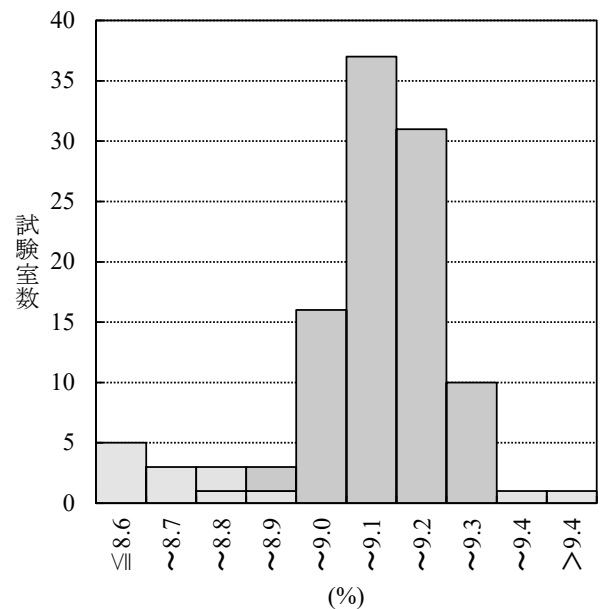


図3-6 有機入り化成肥料中のアンモニア性窒素の分析成績

■ 満足 □ 疑わしい □ 不満足

(7) 有機入り化成肥料中の水溶性りん酸(W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

117 試験室が参加し, 113 試験室はバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法, 4 試験室が ICP-OES 法を用いた. 報告された分析結果のメディアンは 5.93% (質量分率), *NIQR* は 0.09% (質量分率), 平均値は 5.94% (質量分率) であった. 101 試験室が「満足」であり, 8 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」な結果となった試験室はバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法が 7 試験室, ICP-OES 法が 1 試験室であった.

また, バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法で試験した試験室のうち 28 試験室は脱色の作業を実施し, 85 試験室は脱色の作業を実施しなかったが, 脱色の有無について平均値の差による検定 (*t*-検定) を行ったところ, 有意水準 5% で有意な差は認められなかった.

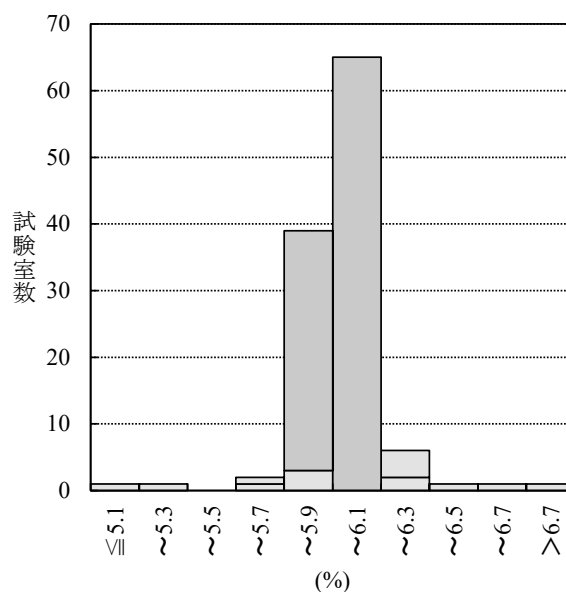


図3-7 有機入り化成肥料中の水溶性りん酸の分析成績

□満足 □疑わしい □不満足

(8) 有機入り化成肥料中の水溶性加里(W-K<sub>2</sub>O)

118 試験室が参加し, 91 試験室がフレイム原子吸光法, 23 試験室がフレイム光度法, 4 試験室が ICP-OES 法を用いた. フレイム原子吸光法及びフレイム光度法について, 分析結果の平均値の差による検定 (*t*-検定) を行ったところ, 有意水準 5% で有意な差は認められなかった. 報告された分析結果のメディアンは 8.82% (質量分率), *NIQR* は 0.21% (質量分率), 平均値は 8.84% (質量分率) であった. 102 試験室が「満足」であり, 9 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の試験室は 8 試験室がフレイム原子吸光法, 1 試験室が ICP-OES 法であった.

フレイム原子吸光法で測定する際は, 前述のく溶性苦土と同様の点に留意する必要がある.

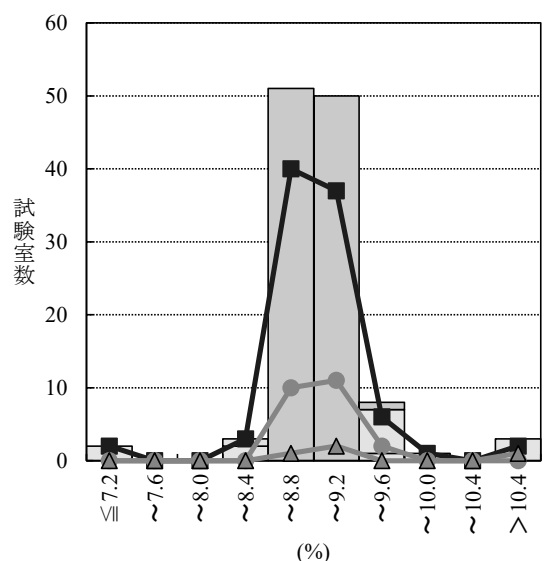


図3-8 有機入り化成肥料中の水溶性加里の分析成績

□満足 □疑わしい □不満足  
 ■フレイム原子吸光法 ●フレイム光度法 ▲ICP-OES

(9) 有機入り化成肥料中のひ素(As)

36 試験室が参加し、17 試験室が水素化物発生原子吸光法、12 試験室がジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法、5 試験室が ICP-OES 法、2 試験室が ICP-MS 法を用いた。水素化物発生原子吸光法及びジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法の 2 方法について平均値の差による検定 ( $t$ -検定) を行ったところ、有意水準 5 % で有意差は認められなかった。報告された分析結果のメディアンは 5.49 mg/kg、NIQR は 0.44 mg/kg、平均値は 5.40 mg/kg であった。30 試験室が「満足」であり、3 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の試験室は 1 試験室が水素化物発生原子吸光法、2 試験室がジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法であった。

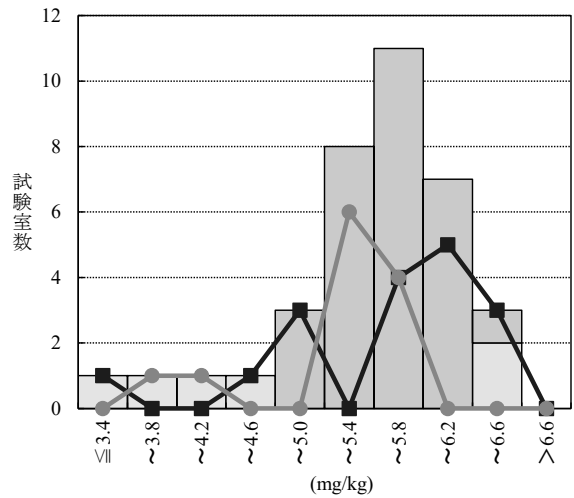


図3-9 有機入り化成肥料中のひ素の分析成績

満足  
 不満足  
 水素化物発生原子吸光法  
 ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法

(10) 有機入り化成肥料中のカドミウム(Cd)

52 試験室が参加し、44 試験室がフレイム原子吸光法、6 試験室が ICP-OES 法、2 試験室が ICP-MS 法を用いた。報告された分析結果のメディアンは 2.12 mg/kg、NIQR は 0.15 mg/kg、平均値は 2.14 mg/kg であった。48 試験室が「満足」であり、3 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」な結果となった試験室は全てフレイム原子吸光法での実施だった。

フレイム原子吸光法で測定する際の注意点は、高度化成肥料におけるく溶性苦土と同様である。そのほか、試料中のカドミウム含有量が少ない場合は、検量線の濃度範囲や機器の安定性の影響を受けやすい。また、ICP-OES 法は測定元素の性質、測定条件及び機器差が結果に影響しやすい。

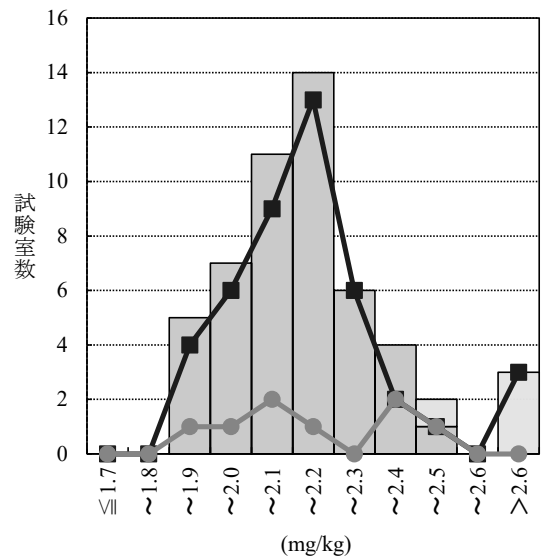


図3-10 有機入り化成肥料中のカドミウムの分析成績

不満足  
 満足  
 疑わしい  
 フレイム原子吸光法  
 ICP-OES法, ICP-MS法

## (11) 有機入り化成肥料中の鉛(Pb)

36 試験室が参加し、27 試験室がフレイム原子吸光法、7 試験室が ICP-OES 法、2 試験室が ICP-MS 法を用いた。報告された分析結果のメディアンは 14.49 mg/kg、NIQR は 2.06 mg/kg、平均値は 14.35 mg/kg であった。33 試験室が「満足」であり、1 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」な結果となった試験室は ICP-OES 法での実施だった。

ICP-OES 法を用いた試験室はそれほど多くなかったが、参考までにフレイム原子吸光法及び ICP-OES 法の 2 方法について平均値の差による検定 ( $t$ -検定) を行ったところ、有意水準 5 % で有意差が認められ、ICP-OES 法の分析結果が有意に低かった。

分析値が低くなる要因として非スペクトル干渉の影響が考えられる。干渉を抑制する対策として、マトリックスマッチング法や標準添加法の適用、また内標準法を採用している場合は適切な内標準元素の選択が有効である。

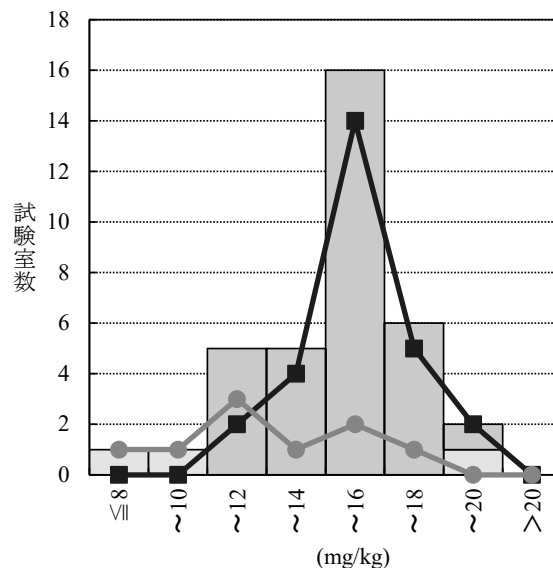


図3-11 有機入り化成肥料中の鉛の分析成績

■ 満足  
 □ 疑わしい  
 □ 不満足  
 ■ フレイム原子吸光法  
 ● ICP-OES法, ICP-MS法

## 5) 分析法の比較

昨年度、試験項目ごとの統計解析結果の要望があったことから、8 試験室以上が採用した分析法ごとのメディアン、メディアン信頼区間等について、表 8 に取りまとめた。

いずれの成分においても、分析法間によるメディアン及びその 95 % 信頼区間に大きな差はなかった。



表8 各試験方法の統計解析結果 ( $|z| \geq 3$  を除く)

試験項目	試験方法	報告試験室数	試験方法採用試験室内訳	$ z  \geq 3$ を除く試験室数	平均値 (%, mg/kg) <sup>a)</sup>	メディアン (%, mg/kg) <sup>a)</sup>	メディアンの 95%信頼区間	NIQR (%, mg/kg) <sup>a)</sup>	RSD <sub>rob</sub> <sup>b)</sup> (%)
(高度化成肥料)									
C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1:バナドモリブデン酸アンモニウム法	116	111	92	17.41	17.41	17.38 ~ 17.44	0.14	0.8
C-MgO	1:フレイム原子吸光法	119	107	99	3.68	3.69	3.67 ~ 3.71	0.11	2.9
	2:ICP-OES法		9	8	3.73	3.68	3.61 ~ 3.75	0.10	2.7
C-MnO	1:フレイム原子吸光法	111	101	92	0.455	0.458	0.455 ~ 0.461	0.02	3.4
	2:ICP-OES法		9	8	0.458	0.452	0.441 ~ 0.462	0.02	3.3
C-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:アゾメチンH法	98	85	78	0.224	0.226	0.224 ~ 0.228	0.01	4.8
	2:ICP-OES法		13	12	0.229	0.229	0.220 ~ 0.237	0.01	6.1
(有機入り化成肥料)									
T-N	1:燃焼法	118	22	19	9.48	9.48	9.44 ~ 9.52	0.10	1.0
	2:ケルダール法		96	89	9.47	9.47	9.45 ~ 9.49	0.09	0.9
A-N	1:蒸留法	110	108	98	9.08	9.08	9.06 ~ 9.10	0.09	1.0
W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1:バナドモリブデン酸アンモニウム法	117	113	106	5.94	5.93	5.91 ~ 5.95	0.09	1.5
W-K <sub>2</sub> O	1:フレイム原子吸光法	118	91	83	8.82	8.82	8.78 ~ 8.86	0.17	2.0
	2:フレイム光度法		23	23	8.86	8.82	8.74 ~ 8.90	0.20	2.2
As	1:水素化物発生原子吸光法	36	17	16	5.67	5.75	5.48 ~ 6.02	0.53	9.3
	2:ジエチルベンジチオカルバミド酸銀吸光光度法		12	10	5.36	5.38	5.31 ~ 5.44	0.11	2.0
Cd	1:フレイム原子吸光法	52	44	41	2.11	2.11	2.08 ~ 2.14	0.10	4.9
Pb	1:フレイム原子吸光法	36	27	27	14.98	14.59	14.06 ~ 15.12	1.38	9.4

a) 砒素、カドミウム及び鉛はmg/kg, それら以外は%(質量分率)を示す

b) RSD<sub>rob</sub>はNIQR/メディアンを%表示したもの(ロバスト法による相対標準偏差)

## 6) 肥料等試験法の公定法化に係るアンケート調査

2020年4月の告示改正<sup>6)</sup>により、「肥料等試験法」が肥料の公定規格への適合を判断するための試験法として定められたことから、今回の共通試料による分析に参加いただいた品質保全協議会会員及び都道府県分析室に対して、肥料等試験法の公定法化にかかるアンケートを行い、掲載されている分析法において操作がわかりにくい点、今後の改正にあたり追加してほしい分析法の要望等を伺った。各試験室より挙げられた内容については以下のとおりであった。

### 〈アンケート概要〉

#### (1) 分析法において操作がわかりにくい点

- 滴定の際、「うすい紅色になるまで」等の終点の色の判断がわかりにくい
- 数滴及び適量の水を入れる等、曖昧な表記がある
- 適用範囲について、概要に記載されているものと備考に記載されているものがある
- 少時加熱や分解するまで加熱等と記載されている箇所は具体的な時間を記載して欲しい

## (2) 今後、追加して欲しい分析法の要望

### ● 肥料分析法に記載されていた試験法の追加

具体的には EDTA 法（高濃度試料分析のため）、チタンの過酸化水素法や原子吸光法が挙げられた。

### ● 既存の試験法について改良

具体的にはケルダール分解の加熱時間の短縮や、異なる元素であっても灰化处理の際の温度を統一して欲しいなどが挙げられた。また、ホルムアルデヒド法の抽出方法として垂直往復振とう機の追加、可溶性りん酸の分析方法の簡素化、粒度の分析法について機械を使用した方法の追加、アルカリ分（エチレンジアミン四酢酸塩法）で使用されるシアン化カリウムについて、毒性の低い試薬に変更して欲しいという要望があった。

### ● 新たなカテゴリーの追加

苛酷試験方法の追加、高額な分析機器を導入せずに測定できる代替法の検討、より短時間で結果が出せる分析法の検討、インドフェノール法を窒素の分析法として追加して欲しいなどが挙げられた。

## (3) その他の要望

### ● 肥料等試験法の詳解（冊子）出版

### ● 滴定法の終点について、色見本（写真など）の作成

### ● 新人・若手向けに FAMIC 主催の分析研修会を実施

### ● ICP-OES 法を实际使用して感じたメリット、デメリットの情報提供

### ● 肥料の生産・分析業務が繁忙期のため、手合わせ分析の時期を 10 月以降にずらして欲しい

### ● 供試試料容器について、チャック付き袋は試料がチャック部分に挟まり、密閉しての保管が難しいため、ボトル等の容器に変更して欲しい

## 6. まとめ

2021 年度外部精度管理のための共同試験は、高度化成肥料 4 項目に 121 試験室、有機入り化成肥料 7 項目に 124 試験室が参加した。

項目ごとの試験結果をロバスト法による  $z$  スコアを用いて評価したところ、「満足 ( $|z| \leq 2$ )」と評価された試験室の割合は 81%~92%、「不満足 ( $|z| \geq 3$ )」と評価された試験室の割合は 3%~17% であった。複数の試験法による報告で、8 試験室以上が採用した方法間について、不満足であった報告値を棄却した後に平均値の差による検定 ( $t$ -検定) を行ったところ、すべての項目において有意水準 5% で差は認められなかった。

今年度は昨年度と同様に ICP-OES 法による報告が一定数あり、各元素の分析において、フレーム原子吸光法またはアズメチン H 法と ICP-OES 法において平均値の差による検定 ( $t$ -検定) を行ったところ、いずれの項目においても有意水準 5% で差は認められなかった。ICP-OES 法での試験室数が 8 試験室に満たなかった鉛については、参考までにフレーム原子吸光法との 2 方法について平均値の差による検定 ( $t$ -検定) を行ったところ、有意水準 5% で有意差が認められ、ICP-OES 法の分析結果が有意に低かった。ICP-OES 法を使用する場合には、非スペクトル干渉等を抑制する対策が必要である。

昨年に引き続き各参加試験室から「肥料等試験法」についての意見・要望等を伺ったところ、分析方法の追加や改良等の要望が多く挙げられたことから、今後もこのような共同試験を活用し、要望を的確に取り入れていくことが必須と考えられた。

また、分析を行う上で管理試料を用いた測定値の妥当性確認が重要となるが、肥料の成分は多岐にわたるため、FAMIC で調製している肥料認証標準物質により全ての成分を網羅することは困難な状況である。そのため、今回使用した共同試験用試料の残量を分析実施時の内部品質管理試料として活用することが望ましい。

## 謝 辞

この共同試験を実施するにあたり、片倉コープアグリ株式会社八戸工場には試料の準備、調製及び均質性確認試験等で多大なご協力を賜りました。関係者各位に深く謝意を表します。

## 文 献

- 1) 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」)
- 2) 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>>
- 3) ISO/IEC 17043 (2010): “Conformity assessment – General requirements for proficiency testing” (JIS Q 17043 : 2011, 「適合性評価 – 技能試験に対する一般要求事項」)
- 4) 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)
- 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 (2021)  
<[http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho\\_2021.pdf](http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho_2021.pdf)>
- 6) 農林水産省告示: 肥料の品質の確保等に関する法律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, 最終改正令和 4 年 3 月 17 日, 農林水産省告示第 302 号 (2022)

## Result of Proficiency Testing for Determination of Major Components and Harmful Elements in Ground Fertilizers Conducted in Fiscal Year 2021

OSHIMA Mayu<sup>1</sup>, SHIRASAWA Yuko<sup>2</sup>, ECHI Masahiro<sup>3</sup>, AMANO Tadao<sup>4</sup>,  
KAMIKAWA Takafumi<sup>5</sup>, TANAKA Yudai<sup>6</sup>, AKIMOTO Satono<sup>1</sup> and HIKICHI Norio<sup>7</sup>

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

<sup>2</sup> FAMIC, Sapporo Regional Center

<sup>3</sup> FAMIC, Sendai Regional Center

<sup>4</sup> FAMIC, Nagoya Regional Center

<sup>5</sup> FAMIC, Kobe Regional Center

<sup>6</sup> FAMIC, Fukuoka Regional Center

<sup>7</sup> Japan Fertilizer and Feed Inspection Association

A proficiency testing of analytical laboratories was conducted in fiscal year 2021, using reference materials of high-analysis compound fertilizer and organic chemical compound fertilizer based on ISO/IEC 17043, “Conformity assessment—General requirements for proficiency testing”. Citric acid-soluble phosphorus (C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), citric acid-soluble magnesium (C-MgO), citric acid-soluble manganese (C-MnO) and citric acid-soluble boron (C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), were analyzed using a high-analysis compound fertilizer sample. Total nitrogen (T-N), ammonium nitrogen (A-N), water-soluble phosphorus (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), water-soluble potassium (W-K<sub>2</sub>O), arsenic (As), cadmium (Cd) and lead (Pb) were analyzed using an organic chemical compound fertilizer sample. Two homogenized samples were sent to the participants. From the 121 participants which received a high-analysis compound fertilizer sample, 98-119 results were returned for each element. From the 124 participants which received an ordinary compound fertilizer sample, 36-118 results were returned for each element. Data analysis was conducted according to the harmonized protocol for proficiency testing, revised cooperatively by the international standardizing organizations IUPAC, ISO, and AOAC International (2006). The ratios of the number of *z* scores between -2 and +2 to that of all scores were 81 %-92 % and the results from the satisfactory participants were almost normally distributed.

*Key words* proficiency testing, high-analysis compound fertilizer, organic chemical compound fertilizer, ISO/IEC 17043, *z* score

(Research Report of Fertilizer, **15**, 135-154, 2022)