

11 2010年度 肥料認証標準物質の開発

— 高度化成肥料 FAMIC-A-10 及び普通化成肥料 FAMIC-B-10 —

高橋佐貴子¹, 廣井利明², 八木寿治², 井塚進次郎³, 山西正将²,
秋元里乃², 白井裕治², 柴田政人²

キーワード 認証標準物質, 化成肥料, 主要な成分, 有害成分, ISO Guide 31,
ISO Guide 35

1. はじめに

安心・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および有害成分の分析は不可欠であり, その試験法には信頼性の確保が求められている. 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, 試験成績の信頼性維持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⁾による内部精度管理が日常的に行われ, 更に共通試料による試験室間の共同試験に参加し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 Q 17025:2005)²⁾の要求事項を参考にした試験成績の信頼性確保の考え方が重要視されている. その要求事項には, 「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」を実施することが推奨されている.

また, 現在 FAMIC においては, 肥料認証標準物質 A (高度化成肥料), B (普通化成肥料) 及び C (汚泥発酵肥料) を調製, 販売しており, これらの作成については, 国際的整合性を確保するため, ISO Guide 35:2006 (JIS Q 0035:2008)³⁾を参考に調製することとし, ISO Guide 31:2000 (JIS Q 0031:2002)⁴⁾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. 2010年度は, 2008年度に調製した FAMIC-A-08 及び FAMIC-B-08 を, より保存性の高い褐色ガラス瓶に詰め替えたものを高度化成肥料及び普通化成肥料の標準物質候補として再認証し, 前者は窒素全量, アンモニア性窒素, く溶性りん酸, 水溶性加里, く溶性苦土, く溶性マンガン及びく溶性ほう素について, 後者はアンモニア性窒素, 可溶性りん酸, 水溶性りん酸, 水溶性加里, ひ素, カドミウム, 水銀, ニッケル及び鉛について各 12 試験室で共同試験を実施し, 認証標準物質の値付けを実施したので, その概要を報告する.

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

² 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

³ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部
(現) 農林水産省消費・安全局

2. 材料及び方法

1) 共同試験用試料調製

本年度の認証標準物質調製としては、FAMIC-A-08 及び FAMIC-B-08 の在庫品をポリスチレン瓶から保存性の高い褐色ガラス瓶に詰替えたうえで共同試験を実施し、再認証を行うという形で行った。

なお、FAMIC-A-08 は、基材として、尿素、硫酸アンモニア、塩化加里、副産苦土肥料、熔成微量元素複合肥料、りん酸及びアンモニアを原料としてコープケミカル株式会社新潟工場で製造された市販の高度化成肥料を用い、FAMIC-B-08 は、基材として、硫酸アンモニア、過りん酸石灰及び塩化加里を原料として多木化学株式会社本社工場で製造された市販の普通化成肥料を用いたものである⁵⁾。

2) 試験項目

新しい認証標準物質 A 候補試料(以下「認証標準物質 A」という。)については、FAMIC-A-08 と同様に、窒素全量、アンモニア性窒素、く溶性りん酸、水溶性加里、く溶性苦土、く溶性マンガ、く溶性ほう素の 7 成分を試験項目とした。

新しい認証標準物質 B 候補試料(以下「認証標準物質 B」という。)については、FAMIC-B-08 の認証成分であるアンモニア性窒素、可溶性りん酸、水溶性りん酸、水溶性加里、ひ素、カドミウム、水銀、鉛に、新たにニッケルを加え、計 9 成分を試験項目とした。

3) 試験方法

試験方法として、均質性確認試験については肥料等試験法⁶⁾を用い、共同試験については、肥料分析法⁷⁾及び肥料等試験法のうち、各試験室の選択した方法を試験法として用いた。

使用した分析法を表 1A 及び表 1B に示す。

4) 均質性確認試験

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル⁸⁾の均質性試験に従い、認証標準物質 A (123 本) 及び B (130 本) からそれぞれランダムに 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各均質性確認試験用試料につき 2 点併行で試験して均質性確認試験の成績とした。

表 1A 認証標準物質 A の試験方法

分析項目	分析法	試料溶液の調製	測定
窒素全量 (T-N)	肥料分析法	4.1.1.1.C 硫酸法	4.1.1.1.D
	肥料等試験法	4.1.1.a ケルダール分解法	同左
	肥料等試験法	4.1.1.b 燃焼法	同左
アンモニア性窒素 (A-N)	肥料分析法	4.1.2.3.C.3) ホルムアルデヒド法	4.1.2.3.D
	肥料等試験法	4.1.2.b ホルムアルデヒド法 (4.1.2) 備考5	4.1.2.b ホルムアルデヒド法
＜溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)	肥料分析法	4.2.1.C.d	4.2.3.E.c バナドモリブデン酸アンモニウム法
	肥料等試験法	4.2.3.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法	同左
水溶性加里 (W-K ₂ O)	肥料分析法	4.3.1.C.b.2) (付記)	4.3.3.E 原子吸光測光法
	肥料等試験法	4.3.3.a フレーム原子吸光法 又はフレーム光度法 (4.1.2)	4.3.3.a フレーム原子吸光法 又はフレーム光度法
＜溶性苦土 (C-MgO)	肥料分析法	4.2.1.C.d	4.6.2.E 原子吸光測光法
	肥料等試験法	4.6.2.a フレーム原子吸光法	同左
＜溶性マンガン (C-MnO)	肥料分析法	4.2.1.C.d	4.7.3.E 原子吸光測光法
	肥料等試験法	4.7.2.a フレーム原子吸光法	同左
＜溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)	肥料分析法	4.2.1.C.d	4.8.3.E アゾメチンH法
	肥料等試験法	4.8.1.a アゾメチンH法	同左

表 1A 中の肥料分析法と肥料等試験法の内容については、窒素全量における燃焼法が大きく異なるのみであり、その他の分析法については大きな違いはない。

表 1B 認証標準物質 B の試験方法

分析項目	分析法	試料溶液の調製	測定
アンモニア性窒素 (A-N)	肥料分析法	4.1.2.1.C.2) 蒸留法	4.1.2.1.D
	肥料等試験法	4.1.2.a 蒸留法	同左
可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)	肥料分析法	4.2.1.C.c.1)	4.2.3.E.b バナドモリブデン酸アンモニウム法
	肥料等試験法	4.2.2.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法	同左
水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)	肥料分析法	4.2.1.C.b	4.2.3.E.a バナドモリブデン酸アンモニウム法
	肥料等試験法	4.2.4.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法	同左
水溶性加里 (W-K ₂ O)	肥料分析法	4.3.1.C.b.2) (付記)	4.3.3.E 原子吸光測光法
	肥料等試験法	4.3.3.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法 (4.1.2)	4.3.3.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法
ひ素 (As)	肥料分析法	5.24.1.D.a.1)	5.24.1.E ジエチルジチオカルバミン酸銀法
	肥料分析法	5.24.1.D.a.1)	5.24.2.E.2) 原子吸光測光法
	肥料等試験法	5.2.a 水素化物発生原子吸光法	同左
	肥料等試験法	5.2.b ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法	同左
カドミウム (Cd)	肥料分析法	5.6.1.D.a.1)	5.6.1.E.a 原子吸光測光法
	肥料等試験法	5.3.a フレーム原子吸光法 (4.1) 備考2	5.3.a フレーム原子吸光法
水銀 (Hg)	肥料分析法	5.12.1.D.a.1)(付記 i)	5.12.1.E 還元気化法
	肥料等試験法	5.1.a 還元気化原子吸光法	同左
ニッケル (Ni)	肥料分析法	5.1.1.D.a.1)	5.21.2.E 原子吸光測光法
	肥料等試験法	5.4.a フレーム原子吸光法 (4.1) 備考2	5.4.a フレーム原子吸光法
鉛 (Pb)	肥料分析法	5.1.1.D.a.1)	5.19.1.E 原子吸光測光法
	肥料等試験法	5.6.a フレーム原子吸光法 (4.1) 備考2	5.6.a フレーム原子吸光法

表 1B 中の肥料分析法と、肥料等試験法の内容については、ひ素、水銀、ニッケル及び鉛については、試料溶液の調製方法が異なるが、その他については、大きな違いはない。

5) 共同試験

認証標準物質 A 及び認証標準物質 B を以下の 13 試験室に送付した(認証標準物質 A のみ、認証標準物質 B のみを実施した試験所が各 1 試験室あったため、各 12 試験室により共同試験を実施)。各試験室においては、試験成分毎に 3 点併行試験を実施日及びボトルを変えて 2 回行い、合計 6 点の分析を行った。

報告値は、有害成分(As,Cd,Hg,Ni 及び Pd)については有効数字 3 桁で、C-MnO 及び C-B₂O₃ については小数点第 3 位まで、その他の成分については小数点第 2 位まで記入することとした。

株式会社 エコプロ・リサーチ
小野田化学工業株式会社 新潟工場
コープエンジニアリング株式会社 新潟分析センター
株式会社 那須環境技術センター
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
パリオ・サーヴェイ株式会社
(50 音順)

3. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認

均質性確認試験の成績及び 2 点併行試験×10 試料の一元配置による分散分析から得られた統計量を表 2 に示した。いずれの試験項目においても、F 値が F(9,10;0.05)を下回ったことから、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⁸⁾。このことから、認証標準物質 A 及び認証標準物質 B は均質であることを確認した。

2) 共同試験成績及び解析結果

(1) 共同試験成績及び外れ値検定

各試験室から報告された認証標準物質 A 及び認証標準物質 B の共同試験成績を表 3A 及び表 3B 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)⁹⁾を参考に統計処理することとし、試験成績の外れ値を検出するために Cochran の検定及び Grubbs の検定を実施した。その結果、認証標準物質 A の試験項目ではく溶性りん酸(C-P₂O₅)及びく溶性ほう素(C-B₂O₃)でそれぞれ 1 試験室、並びに窒素全量(T-N)及びく溶性マンガン(C-MnO)で 2 試験室の試験成績が外れ値と判別された。また、認証標準物質 B の試験項目では、可溶性りん酸(S-P₂O₅)、水溶性加里(W-K₂O)及びカドミウム(Cd)でそれぞれ 1 試験室、並びに水溶性りん酸(W-P₂O₅)で 2 試験室の試験成績が外れ値と判別された。

表2 均質性確認試験の結果

試験項目	Mean ¹⁾ (%.mg/kg) ⁶⁾	SD ²⁾ (%.mg/kg)	RSD ³⁾ (%)	F値 ⁴⁾⁵⁾
(認証標準物質A)				
窒素全量 (T-N)	14.61	0.06	0.4	1.63
アンモニア性窒素 (A-N)	10.53	0.07	0.6	1.87
く溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)	10.16	0.07	0.7	2.10
水溶性加里 (W-K ₂ O)	13.50	0.12	0.9	0.34
く溶性苦土 (C-MgO)	3.28	0.07	2.2	1.92
く溶性マンガン (C-MnO)	0.39	0.01	1.6	1.10
く溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)	0.21	0.01	2.5	0.74
(認証標準物質B)				
アンモニア性窒素 (A-N)	8.18	0.11	1.4	0.47
可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)	8.15	0.04	0.5	0.29
水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)	7.01	0.01	0.2	0.82
水溶性加里 (W-K ₂ O)	8.67	0.07	0.9	1.09
ひ素 (As)	2.38	0.11	4.5	1.03
カドミウム (Cd)	6.11	0.05	0.8	2.54
水銀 (Hg)	0.883	0.01	1.5	2.25
ニッケル (Ni)	43.6	0.47	1.1	1.20
鉛 (Pb)	26.8	0.84	3.1	0.92

1) 10試料2点併行分析の総平均定量値

2) 試料間の標準偏差

3) 試料間の相対標準偏差

4) 一元分散分析値により算出された分散比

5) F(9,10;0.05) : 3.02

6) As, Cd, Hg, Ni及びPbはmg/kg, その他の成分は%

表3A 認証標準物質Aの共同試験結果(その1)

(%)

試験室 ¹⁾	窒素全量 (T-N)						アンモニア性窒素 (A-N)							
	A	14.48	14.44	14.61	14.46	14.14	14.18	3)	10.72	10.74	10.73	10.50	10.42	10.54
B	14.89	14.84	14.91	14.82	14.87	14.79		10.64	10.66	10.64	10.70	10.63	10.72	
C	14.67	14.57	14.68	14.68	14.75	14.64		10.49	10.52	10.54	10.66	10.58	10.64	
D	14.72	14.65	14.71	14.73	14.65	14.73		10.66	10.69	10.65	10.68	10.69	10.68	
E	14.96	15.06	14.82	14.83	14.95	15.02		10.56	10.56	10.58	10.62	10.59	10.60	
F	14.66	14.68	14.61	14.66	14.68	14.57		10.64	10.49	10.63	10.73	10.53	10.35	
G	14.64	14.70	14.75	14.67	14.69	14.73		10.39	10.40	10.68	10.36	10.40	10.63	
H	14.71	14.59	14.73	14.67	14.67	14.65		11.00	10.92	10.92	11.02	11.07	10.97	
I	14.84	14.68	14.56	14.42	14.55	14.64	3)	10.81	10.61	10.85	11.18	10.82	10.73	2)
J	14.51	14.53	14.51	14.54	14.56	14.55	2)	10.40	10.28	10.26	10.40	10.24	10.23	2)
K	14.58	14.55	14.62	14.67	14.68	14.64		10.59	10.60	10.63	10.65	10.70	10.67	
L	14.56	14.59	14.54	14.54	14.60	14.57		10.80	10.82	10.81	10.83	10.80	10.81	

試験室 ¹⁾	＜溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)						水溶性加里 (W-K ₂ O)							
	A	9.82	9.84	9.88	9.81	9.84	9.83		13.51	13.52	13.56	13.68	13.40	13.46
B	10.12	10.13	10.11	10.15	10.14	10.14		13.56	13.56	13.70	13.64	13.59	13.68	
C	10.10	10.12	10.10	10.14	10.18	10.16		13.56	13.54	13.65	13.30	13.54	13.40	
D	10.27	10.27	10.32	10.12	10.08	10.12		13.68	13.53	13.62	13.72	13.82	13.82	
E	10.15	10.11	10.11	10.14	10.09	10.11		13.37	13.28	13.25	13.18	13.56	13.34	
F	10.14	10.09	10.09	10.04	10.06	10.11		13.66	13.53	13.56	13.56	13.58	13.56	
G	10.00	10.02	10.06	10.02	10.03	10.04		13.69	13.70	13.73	13.77	13.79	13.81	
H	10.08	10.02	10.06	9.98	10.05	10.04		13.42	13.55	13.61	13.51	13.58	13.64	
I	9.94	9.82	9.77	9.72	9.76	9.92		13.87	13.73	13.94	13.91	13.84	13.85	
J	9.32	9.45	9.31	9.39	9.53	9.38	4)	14.02	14.00	13.99	14.01	13.76	13.88	2)
K	10.09	10.08	10.15	10.21	10.17	10.15		13.65	13.60	13.68	13.56	13.65	13.63	
L	10.04	10.02	10.06	10.06	10.05	10.04		13.50	13.50	13.47	13.43	13.50	13.45	

試験室 ¹⁾	＜溶性苦土 (C-MgO)						＜溶性マンガン (C-MnO)							
	A	3.33	3.42	3.26	3.23	3.13	3.09		0.414	0.410	0.423	0.412	0.407	0.416
B	3.12	3.25	3.18	3.22	3.24	3.24		0.420	0.412	0.409	0.410	0.407	0.408	
C	3.33	3.27	3.21	3.18	3.20	3.33		0.392	0.385	0.394	0.378	0.387	0.382	
D	3.42	3.20	3.24	3.49	3.45	3.47		0.410	0.417	0.414	0.406	0.407	0.400	
E	3.27	3.37	3.37	3.20	3.44	3.33		0.393	0.397	0.397	0.414	0.389	0.340	3)
F	3.34	3.31	3.32	3.27	3.29	3.34		0.430	0.435	0.440	0.396	0.416	0.402	3)
G	3.11	3.20	3.28	3.14	3.23	3.27		0.405	0.406	0.406	0.410	0.411	0.412	
H	3.39	3.49	3.33	3.40	3.32	3.29		0.393	0.400	0.407	0.394	0.402	0.401	
I	3.32	3.47	3.29	3.26	3.26	3.32		0.406	0.404	0.405	0.402	0.405	0.407	
J	3.15	3.20	3.35	3.45	3.23	3.32	2)	0.400	0.390	0.412	0.391	0.405	0.395	2)
K	3.11	3.08	3.04	3.11	3.15	3.15		0.405	0.401	0.399	0.389	0.395	0.401	
L	3.28	3.30	3.38	3.33	3.37	3.31		0.396	0.399	0.393	0.399	0.391	0.397	

1) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

2) 分析方法の逸脱による除外値

3) Cochran検定による外れ値

4) Grubbs検定による外れ値

表3A 認証標準物質Aの共同試験結果(その2)

(%)

試験室 ¹⁾	く溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)					
A	0.221	0.209	0.214	0.206	0.211	0.202
B	0.212	0.206	0.200	0.204	0.204	0.209
C	0.202	0.207	0.203	0.203	0.207	0.214
D	0.203	0.202	0.208	0.210	0.210	0.200
E	0.206	0.207	0.211	0.204	0.210	0.218
F	0.205	0.202	0.198	0.205	0.205	0.207
G	0.201	0.202	0.204	0.199	0.199	0.201
H	0.216	0.218	0.226	0.216	0.215	0.214
I	0.205	0.211	0.210	0.229	0.230	0.230 3)
J	0.216	0.218	0.221	0.216	0.212	0.208
K	0.211	0.212	0.218	0.205	0.212	0.209
L	0.213	0.209	0.217	0.217	0.211	0.210

1) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

2) 分析方法の逸脱による除外値

3) Cochran検定による外れ値

4) Grubbs検定による外れ値

表3B 認証標準物質Bの共同試験結果(その1)

(%)

試験室 ¹⁾	アンモニア性窒素 (A-N)						可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)					
	A	8.21	8.26	8.35	8.47	8.56	8.66	8.02	8.05	7.99	7.99	8.07
B	8.26	8.39	8.30	8.31	8.40	8.38	8.13	8.15	8.11	8.07	8.10	8.09
C	8.32	8.09	8.10	8.21	8.29	8.29	8.18	8.13	8.08	8.16	8.17	8.20
D	8.24	8.31	8.31	8.34	8.33	8.17	8.16	8.17	8.18	8.08	8.11	8.09
E	8.66	8.76	8.26	8.56	8.49	8.33	8.11	8.14	8.05	8.02	7.99	8.03
F	8.24	8.42	8.35	8.32	8.30	8.27	8.04	8.21	8.15	8.11	8.10	8.11
G	8.28	8.29	8.32	8.15	8.19	8.25	8.13	8.14	8.16	8.15	8.15	8.15
I	8.53	8.49	8.48	8.76	8.61	8.62	8.14	8.14	8.09	7.98	7.96	7.98
J	8.39	8.46	8.32	8.29	8.42	8.45	7.61	7.71	7.64	7.67	7.71	7.75 4)
K	8.50	8.48	8.55	8.48	8.50	8.48	8.09	8.14	8.13	8.11	8.16	8.16
L	8.34	8.38	8.36	8.34	8.32	8.32	8.10	8.03	8.11	8.16	8.10	8.05
M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

試験室 ¹⁾	水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)						水溶性加里 (W-K ₂ O)					
	A	7.02	6.98	7.02	6.92	6.93	6.94	8.85	8.83	8.94	8.84	8.88
B	6.98	6.99	6.97	6.96	6.98	6.97	8.89	8.89	8.89	9.00	9.03	8.98
C	7.00	7.00	7.00	7.04	7.06	7.05	8.64	8.80	8.69	8.54	8.59	8.55
D	7.09	7.12	7.08	7.07	7.07	7.07	8.93	8.91	8.97	8.92	8.97	8.87
E	6.97	7.04	6.67	6.86	6.88	6.94 3)	8.33	8.34	8.29	8.65	8.59	8.75 3)
F	7.10	7.10	7.10	7.03	7.05	7.02	8.91	8.90	8.90	8.74	8.76	8.75
G	6.89	6.89	6.90	6.90	6.91	6.93	8.74	8.75	8.76	8.76	8.77	8.78
I	6.82	6.90	6.85	7.01	7.04	6.95 3)	8.99	8.96	8.97	9.05	9.02	9.01
J	6.99	7.05	7.09	7.07	7.05	7.07	9.59	10.13	10.01	10.00	10.21	9.03 2)
K	7.00	7.00	6.97	6.98	7.00	7.01	8.80	8.75	8.86	8.78	8.8	8.84
L	6.91	6.94	6.95	6.90	6.91	6.94	8.88	8.84	8.85	8.84	8.85	8.85
M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

1) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

2) 分析方法の逸脱による除外値

3) Cochran検定による外れ値

4) Grubbs検定による外れ値

表3B 認証標準物質Bの共同試験結果(その2)

(mg/kg)

試験室 ¹⁾	砒素 (As)						カドミウム (Cd)						
A	2.25	2.25	1.98	2.23	2.19	2.13	6.10	5.94	5.67	6.07	6.17	6.10	
B	2.53	2.66	2.46	2.60	2.63	2.70	6.09	6.05	6.11	6.16	6.15	6.16	
C	2.31	2.56	2.41	2.34	2.36	2.05	6.10	6.14	6.06	6.07	5.93	6.00	
D	2.31	2.15	2.15	2.51	2.29	2.30	5.81	5.84	5.90	5.70	5.76	5.76	
E	2.51	2.56	2.53	2.60	2.63	2.60	5.88	5.94	5.93	5.84	5.83	5.84	
F	2.25	2.30	2.26	2.27	2.24	2.31	5.91	5.78	5.77	5.83	5.91	5.85	
G	2.36	2.39	2.39	2.26	2.34	2.40	6.24	6.27	6.29	6.36	6.36	6.42	
I	2.31	2.32	2.35	2.43	2.53	2.44	6.10	6.01	6.10	6.06	5.82	5.68	
J	1.06	1.36	0.97	0.94	1.16	1.02	2)	6.52	5.97	6.28	6.12	5.98	6.12
K	2.47	2.41	2.49	2.60	2.52	2.47	6.41	6.42	6.31	5.95	6.41	6.36	
L	2.07	2.01	2.04	2.04	2.07	2.07	6.03	6.03	6.08	6.12	6.03	5.96	
M	2.46	2.47	2.47	2.60	2.41	2.44	5.16	5.10	5.25	5.20	5.08	5.16	4)

試験室 ¹⁾	水銀 (Hg)						ニッケル (Ni)							
A	0.922	0.914	0.890	0.878	0.834	0.887	49.1	45.9	44.9	48.0	49.0	49.0		
B	0.828	0.858	0.810	0.887	0.872	0.865	44.5	46.6	44.2	49.2	49.0	48.0		
C	0.872	0.860	0.878	0.852	0.875	0.864	47.4	47.0	46.1	46.2	45.2	44.8		
D	0.821	0.840	0.819	0.838	0.820	0.823	46.8	45.8	45.4	46.9	47.1	47.6		
E	0.790	0.800	0.781	0.871	0.890	0.881	44.7	45.1	43.9	43.1	45.5	42.4		
F	0.833	0.806	0.894	0.822	0.858	0.839	47.3	46.9	47.4	47.7	47.3	47.9		
G	-	-	-	-	-	-	44.4	44.6	44.6	44.0	44.3	45.2		
I	0.883	0.823	0.876	0.839	0.861	0.880	46.3	47.3	48.5	47.3	44.1	44.6		
J	0.873	0.888	0.858	0.899	0.907	0.958	2)	34.1	32.3	33.6	32.7	31.2	30.5	2)
K	0.844	0.810	0.812	0.775	0.782	0.776	45.3	45.1	44.7	42.1	43.7	45.2		
L	0.926	0.956	0.977	0.946	0.920	0.931	44.2	43.8	43.9	43.9	44.4	43.6		
M	0.828	0.812	0.855	0.909	0.897	0.866	40.8	42.1	42.4	39.9	39.4	39.0		

試験室 ¹⁾	鉛 (Pb)					
A	26.2	27.6	25.3	27.1	25.6	26.7
B	26.3	26.6	25.9	25.4	26.1	25.4
C	26.0	26.8	26.0	26.0	29.9	26.8
D	25.3	25.7	23.9	24.5	24.1	23.7
E	27.0	26.2	25.3	23.5	23.7	23.7
F	25.5	27.7	25.9	27.5	26.7	26.3
G	24.2	24.3	24.9	23.4	23.7	23.8
I	27.2	23.3	25.7	24.5	25.6	27.1
J	24.5	23.9	23.9	25.5	25.8	24.0
K	29.7	30.0	28.9	29.7	29.0	29.6
L	31.7	32.2	33.1	32.6	33.1	31.7
M	23.5	23.4	23.8	23.1	22.5	23.9

1) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

2) 分析方法の逸脱による除外値

3) Cochran検定による外れ値

4) Grubbs検定による外れ値

(2) 併行精度及び室間再現精度

外れ値を除外した試験成績より算出した平均値, 併行標準偏差(SD_f), 併行相対標準偏差(RSD_f)及び併行 HorRat 値($HorRat_f$)並びに室間再現標準偏差(SD_R), 室間再現相対標準偏差(RSD_R)及び室間再現 HorRat 値($HorRat_R$)を表4に示した. HorRat 値は食品分析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おり, $HorRat_f$ は $RSD_f/RSD_f(P)$ 及び $HorRat_R$ は $RSD_R/RSD_R(P)$ により求められる¹⁰⁾. なお, $RSD_R(P)$ は平均定量値から Horwitz 式¹¹⁾により求めた. また, 主成分(窒素全量(T-N), アンモニア性窒素

(A-N), 可溶性りん酸 (C-P₂O₅), 可溶性りん酸 (S-P₂O₅), 水溶性りん酸 (W-P₂O₅), 水溶性加里 (W-K₂O), 可溶性苦土 (C-MgO), 可溶性マンガン (C-MnO) 及び可溶性ほう素 (C-B₂O₃) 及び有害成分 (砒素 (As), カドミウム (Cd), 水銀 (Hg), ニッケル (Ni) 及び鉛 (Pb)) の RSD_r (P) は Horwitz 式にそれぞれ係数 (1/2) 及び係数 (5/8) を乗じて求めた^{12, 13)}. 外れ値を除外した主要な成分及び有害成分等の試験成績の RSD_r は 0.4~2.3 % 及び 2.0~3.7 % であり, それらの RSD_R は 0.8~3.3 % 及び 3.4~10.2 % であった. また, RSD_r 及び RSD_R の評価に用いる HorRat_r 及び HorRat_R は 0.26~1.40 及び 0.26~1.04 であり, いずれも 2 以下であった¹⁴⁾.

表4 共同試験成績の解析結果

試験項目	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%,mg/kg) ⁹⁾	SD _r ³⁾ (%,mg/kg)	RSD _r ⁴⁾ (%)	HorRat _r ⁵⁾	SD _R ⁶⁾ (%,mg/kg)	RSD _R ⁷⁾ (%)	HorRat _R ⁸⁾
(認証標準物質A)								
窒素全量 (T-N)	9	14.71	0.05	0.4	0.27	0.13	0.9	0.32
アンモニア性窒素 (A-N)	10	10.66	0.08	0.8	0.55	0.16	1.5	0.55
可溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)	11	10.05	0.05	0.5	0.34	0.13	1.3	0.46
水溶性加里 (W-K ₂ O)	11	13.59	0.08	0.6	0.46	0.16	1.2	0.44
可溶性苦土 (C-MgO)	11	3.28	0.08	2.3	1.40	0.11	3.3	0.99
可溶性マンガン (C-MnO)	9	0.403	0.005	1.2	0.52	0.010	2.4	0.53
可溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)	11	0.209	0.004	2.1	0.83	0.006	3.1	0.61
(認証標準物質B)								
アンモニア性窒素 (A-N)	11	8.38	0.10	1.2	0.82	0.15	1.8	0.61
可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)	10	8.10	0.05	0.6	0.40	0.06	0.8	0.26
水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)	9	7.00	0.03	0.4	0.26	0.07	1.0	0.32
水溶性加里 (W-K ₂ O)	9	8.85	0.06	0.6	0.44	0.12	1.4	0.47
砒素 (As)	11	2.36	0.09	3.7	0.53	0.19	7.8	0.56
カドミウム (Cd)	11	6.04	0.12	2.0	0.33	0.21	3.4	0.28
水銀 (Hg)	10	0.858	0.029	3.4	0.42	0.047	5.5	0.33
ニッケル (Ni)	11	45.3	1.3	2.8	0.63	2.4	5.2	0.58
鉛 (Pb)	12	26.2	1.0	3.7	0.75	2.7	10.2	1.04

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値 ($n = \text{試験室数} \times \text{試料数} (2) \times \text{併行試験} (3)$)

3) 併行標準偏差

4) 併行相対標準偏差

5) 併行HorRat値

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

8) 室間再現HorRat値

9) As, Cd, Hg, Ni及びPbはmg/kg,

その他の成分は%

3) 認証値及び不確かさ

ISO Guide 31:2000 (JIS Q 0031:2002)⁴⁾において認証標準物質の認証書の必須内容として要求されている認証値及び不確かさを表5に示した。また、ISO Guide 33:2000 (JIS Q 0033:2002)¹⁵⁾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(共同試験における併行標準偏差, 室間再現標準偏差及び解析に用いた試験室数)を表5に示した。

表5 認証書に記載された項目

試験項目	認証する項目		参考データ		試験室数 ⁴⁾
	認証値 (%,mg/kg) ⁵⁾	不確かさ ¹⁾ (%,mg/kg)	SD _r ²⁾ (%,mg/kg)	SD _R ³⁾ (%,mg/kg)	
(認証標準物質A)					
窒素全量 (T-N)	14.71	0.08	0.05	0.13	9
アンモニア性窒素 (A-N)	10.66	0.09	0.08	0.16	10
く溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)	10.05	0.07	0.05	0.13	11
水溶性加里 (W-K ₂ O)	13.59	0.09	0.08	0.16	11
く溶性苦土 (C-MgO)	3.28	0.05	0.08	0.11	11
く溶性マンガン (C-MnO)	0.403	0.006	0.005	0.010	9
く溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)	0.209	0.003	0.004	0.006	11
(認証標準物質B)					
アンモニア性窒素 (A-N)	8.38	0.07	0.10	0.15	11
可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)	8.10	0.03	0.05	0.06	10
水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)	7.00	0.04	0.03	0.07	9
水溶性加里 (W-K ₂ O)	8.85	0.07	0.06	0.12	9
ヒ素 (As)	2.36	0.10	0.09	0.19	11
カドミウム (Cd)	6.04	0.11	0.12	0.21	11
水銀 (Hg)	0.86	0.02	0.03	0.05	10
ニッケル (Ni)	45.3	1.2	1.3	2.4	11
鉛 (Pb)	26.2	1.5	1.0	2.7	12

1) 拡張不確かさ(包含係数($k=2$))

5) As, Cd, Hg, Ni及びPbはmg/kg

2) 併行標準偏差

その他の成分は%。

3) 室間再現標準偏差

4) 解析に用いた試験室数

(1) 不確かさの算出

正規分布から抽出された標本の平均値の標準不確かさ(u)は、標本数(N)が十分大きい場合、標本の標準偏差(s)との関係を(a)式で表される。標準偏差(s)は、共同試験の総平均値の標準偏差を用いることとし、共同試験の併行標準偏差(SD_r)、室間再現標準偏差(SD_R)及び各試験室での併行分析回数(n)から、(b)式により求めた。また、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)に包含係数(k)を乗じて求め((c)式)、有効数字2桁以内に丸めた¹⁶⁾。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。

$$\text{標準不確かさ}(u) = \frac{s}{\sqrt{N}} \quad \dots (a)$$

$$s = \sqrt{\text{SD}_R^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) \text{SD}_r^2} \quad \dots (b)$$

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

(2) 認証値の決定

以上の結果を基に、全ての試験項目を認証することとし、2010年12月にFAMIC本部で開催された肥料分析標準試料調製委員会の審議を受け、認証値を決定した。なお、認証値は、共同試験の平均値を拡張不確かさの桁に丸めて¹⁶⁾表示した。

4) 認証標準物質の使い方

ISO/IEC 17025:2005 (JIS Q 17025:2006)²⁾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の評価の一例を紹介する。

内部品質管理のために実施した併行試験の繰返し数(n)並びに表5の認証値(μ)、併行標準偏差(SD_r)及び室間再現標準偏差(SD_R)を用いて(d)式、(e1)式及び(f1)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^{17, 18)}。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((e2)式)及び処置線((f2)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。

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

$$\text{平均値に対する警戒線} = \mu \pm 2 \times \sigma \quad \dots (e1)$$

$$\text{単一の試験値に対する警戒線} = \mu \pm 2 \times \text{SD}_R \quad \dots (e2)$$

$$\text{平均値に対する処置線} = \mu \pm 3 \times \sigma \quad \dots (f1)$$

$$\text{単一の試験値に対する処置線} = \mu \pm 3 \times \text{SD}_R \quad \dots (f2)$$

4. まとめ

FAMICは、肥料認証標準物質として高度化成肥料FAMIC-A-08及び普通化成肥料FAMIC-B-08を再認証し、高度化成肥料FAMIC-A-10及び普通化成肥料FAMIC-B-10を開発した。高度化成肥料FAMIC-A-10は7主成分を認証し、普通化成肥料FAMIC-B-10は4主成分及び5有害成分を認証した。認証方法は、共同試験を実施し、ISO Guide 35:2006 (JIS Q 0035:2008)³⁾を参考に解析した。ISO Guide 31:2000 (JIS Q 0031:2002)⁴⁾の要求事項に基づいて認証書及びラベルを作成した。肥料分析標準試料調製委員会(2010年12月)の審議を受け、2011年1月よりこの肥料認証標準物質の販売を開始した¹⁾。

肥料の標準物質は、国内には他に作成している例はなく、また、国外の肥料成分と測定方法が異なる。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にはご指導頂きまして感謝いたします。また、共同試験にご協力頂いた株式会社 エコプロ・リサーチ、小野田化学工業株式会社新潟工場、コープエンジニアリング株式会社新潟分析センター、株式会社那須環境技術センター、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及びパリオ・サーヴェイ株式会社の各位に謝意を表します。

文 献

- 1) 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) 高橋雄一, 廣井利明, 秋元里乃, 添田英雄, 高橋佐貴子, 相澤真理子, 阿部文浩, 加藤公栄, 義本将之, 齊木雅一, 白澤優子, 白井裕治, 柴田政人:2008 年度 肥料認標準物質の開発—高度化成肥料 FAMIC-A-08 及び普通化成肥料 FAMIC-B-08—, 肥料研究報告, 2, 116~128, (2009)
- 6) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法 (2011)
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub9.html>>
- 7) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992年版), 日本肥糧検定協会, 東京(1992)
- 8) 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)
- 9) 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」)
- 10) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guideline for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)
- 11) 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)
- 12) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix E: Laboratory Quality Assurance, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)

- 13) Horwitz, W., Kamps, L.R., Boyer, K.W.: Quality control. Quality assurance in the analysis of foods for trace constituents, *J. AOAC Int.*, 63 (6), 1344~1354 (1980)
- 14) Codex Alimentarius: “Recommendation for a checklist of information required to evaluate method of analysis and submitted to the Codex Committee on Method of Analysis and Sampling for endorsement”, Vol.13, p.129 (1994)
- 15) ISO Guide 33 (2000): “Uses of certified reference materials” (JIS Q 0033 : 2002, 「認証標準物質の使い方」)
- 16) 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」)
- 17) ISO 13528 (2005): “Statistical method for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons” (JIS Z 8405 : 2008, 「試験所間比較による技能試験のための統計的方法」)
- 18) Thompson, M., Wood, R.: Harmonized Guidelines for Internal Quality Control in Analytical Chemistry Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, 67 (4), 649~666 (1995)

Preparation of Fertilizer Certified Reference Materials for Determination of Major Components and Harmful Elements: High-Analysis Compound Fertilizer (FAMIC-A-10) and Ordinary Compound Fertilizer (FAMIC-B-10)

Sakiko TAKAHASHI¹, Toshiaki HIROI², Toshiharu YAGI², Shinjiro IZUKA³, Masayuki YAMANISHI²,
Satono AKIMOTO², Yuji SHIRAI² and Masato SHIBATA²

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department
(Now) Planning and Coordination Department

² Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

³ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department
(Now) Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Food Safety and Consumer Affairs Bureau

Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC) has developed two certified reference materials (CRMs): high-analysis compound fertilizer (FAMIC-A-10) and ordinary compound fertilizer (FAMIC-B-10), for analysis of major components and harmful elements. FAMIC-A-10 was certified for the contents of total nitrogen (T-N), ammonium nitrogen (A-N), citric acid-soluble phosphorus (C-P₂O₅), water-soluble potassium (W-K₂O), citric acid-soluble magnesium (C-MgO), citric acid-soluble manganese (C-MnO) and citric acid-soluble boron (C-B₂O₃). FAMIC-B-10 was certified for the concentrations of ammonium nitrogen (A-N), neutral citrate-soluble phosphorus (S-P₂O₅), water-soluble phosphorus (W-P₂O₅), water-soluble potassium (W-K₂O), arsenic (As), cadmium (Cd), mercury (Hg), nickel (Ni) 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 potential materials 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 developed CRMs were expected to be useful for the quality assurance and the quality control in the analysis of inorganic pollutants in compound fertilizer.

Key words certified reference material (CRM), compound fertilizer, major component, harmful elements, ISO Guide 31, ISO Guide 35

(Research Report of Fertilizer, 4, 107~121 2011)