

## 11 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 —

阿部進<sup>1</sup>, 秋元里乃<sup>1</sup>, 坂井田里子<sup>1</sup>, 八木寿治<sup>1</sup>, 伊藤浩平<sup>1</sup>, 田中雄大<sup>1</sup>,  
加島信一<sup>2</sup>, 廣井利明<sup>3</sup>, 鈴木時也<sup>1</sup>, 佐久間健太<sup>1</sup>, 橋本良美<sup>1</sup>, 白井裕治<sup>1</sup>

キーワード 認証標準物質, 普通化成肥料, 主成分, 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, 安全な肥料の生産, 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, 生産事業場等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 Q 17025:2005)<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 34:2009 (JIS Q 0034:2012)<sup>3)</sup>の「5 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 35:2006 (JIS Q 0035:2008)<sup>4)</sup>を参考に解析を行った上で ISO Guide 31:2000 (JIS Q 0031:2002)<sup>5)</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. 2014 年度は新たに肥料認証標準物質 B (FAMIC-B-14) を調製し, その主要な成分について 16 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 B の基材として, 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製造された市販の普通化成肥料を用いた. 基材の選定にあたっては, 普通肥料の公定規格に規定されている化成肥料であって, 成分含有量として, 窒素, りん酸及び加里をそれぞれ質量分率 7 % 程度含有す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 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 肥飼料安全検査部 (現) 福岡センター

<sup>3</sup> 独立行政法人農林水産消費安全技術センター 肥飼料安全検査部 (現) 仙台センター

## 2) 認証標準物質候補の調製

購入した肥料は、FAMIC 試料調整室において超遠心粉碎機で、目開き 500  $\mu\text{m}$  のふるいを通過するまで粉碎した。粉碎後、ポリエチレン袋に密封した候補品を室温で約 3 ヶ月間放置し、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、目開き 500  $\mu\text{m}$  のふるいを通し、よく混合して均質化した肥料を約 150 g ずつ褐色ガラス瓶に小分けし、密封した。

## 3) 試験項目

肥料取締法に基づき、当該肥料の保証票に記載されている保証成分である、アンモニア性窒素、可溶性りん酸、水溶性りん酸及び水溶性加里、並びに、化成肥料の公定規格で許容基準が定められている有害成分のうち、調製時に含有を確認したヒ素、カドミウム、ニッケル、クロム及び鉛の計 9 成分を試験項目とした(表 1)。また、参考として水分も試験項目とした。

表 1 肥料認証標準物質候補 B の試験成分及び試験法

試験成分	試験項目 番号 <sup>1)</sup>	試験法の概要	
		試料液調製方法等	測定方法
水分 (H <sub>2</sub> O)	3.1.a	—	乾燥器による乾燥減量法
	3.1.b	—	水分計による乾燥減量法
アンモニア性窒素 (A-N)	4.1.2.a	直接蒸留	蒸留法
可溶性りん酸 (S-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	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 アンモニウム吸光光度法
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 又は フレイム光度法
ヒ素 (As)	5.2.a		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 銀吸光光度法
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
クロム (Cr)	5.5.b	りん酸－硝酸－硫酸分解	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(2014)の試験項目番号

## 4) 試験方法

各試験項目の試験法として肥料等試験法(2014)<sup>6)</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>7)</sup>の均質性試験に従い、認証標準物質候補 B (320 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 点併行でランダムな順序で試験して均質性

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、16 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、有害成分(ヒ素、カドミウム、ニッケル、クロム及び鉛)は mg/kg で表し、有効数字4桁目を四捨五入して3桁まで、有害成分以外の試験成績は%(質量分率)で表し、小数第3位を四捨五入して小数第2位までに丸めることとした。

### ・共同試験参加試験室(五十音順)

小野田化学工業株式会社 新潟工場  
片倉チッカリン株式会社 筑波総合研究所  
株式会社環境衛生科学研究所  
公益財団法人 日本肥糧検定協会 関西支部  
公益財団法人 日本肥糧検定協会 本部  
コープケミカル株式会社 八戸工場  
住商アグリビジネス株式会社 鹿島工場  
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  
日東エフシー株式会社 研究開発部  
パリノ・サーヴェイ株式会社  
ホクレン肥料株式会社 帯広工場

## 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2-1及び表2-2に示した。併行精度について 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>7)</sup>。また、併行相対標準偏差は0.6%~4.6%であった。

表 2-1 均質性確認試験の結果(主成分等)

試験成分	試料数 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>10)</sup>	$s_r$ <sup>3)</sup> (%) <sup>10)</sup>	$RSD_r$ <sup>4)</sup> (%)	$s_{bb}$ <sup>5)</sup> (%) <sup>10)</sup>	$s_{b+r}$ <sup>6)</sup> (%) <sup>10)</sup>	$RSD_{b+r}$ <sup>7)</sup> (%)	F値 <sup>8)9)</sup>
水分(H <sub>2</sub> O)	10 (0)	0.64	0.03	4.2	0.01	0.03	4.6	1.36
アンモニア性窒素(A-N)	10 (0)	7.98	0.11	1.4	0	0.11	1.4	0.75
可溶性りん酸(S-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	10 (0)	9.12	0.06	0.6	0.01	0.06	0.6	1.13
水溶性りん酸(W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	10 (0)	6.83	0.05	0.7	0	0.05	0.7	0.65
水溶性加里(W-K <sub>2</sub> O)	10 (0)	8.34	0.11	1.3	0	0.11	1.3	0.35

1) 外れ値除外後の試料数,

()の値はCochran検定により外れ値となった試料数

2) 総平均値(外れ値除外後の試料数×2点併行分析)

3) 併行標準偏差

4) 併行相対標準偏差

5) 試料間標準偏差

6) 併行精度を含む試料間標準偏差

$$s_{b+r} = \sqrt{s_{bb}^2 + s_r^2}$$

7) 併行精度を含む試料間相対標準偏差

8) 一元配置分散分析により算出された分散比

9) F 境界値; F (9,10:0.05)=3.02

10) 質量分率

表 2-2 均質性確認試験の結果(有害成分)

試験成分	試料数 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (mg/kg)	$s_r$ <sup>3)</sup> (mg/kg)	$RSD_r$ <sup>4)</sup> (%)	$s_{bb}$ <sup>5)</sup> (mg/kg)	$s_{b+r}$ <sup>6)</sup> (mg/kg)	$RSD_{b+r}$ <sup>7)</sup> (%)	F値 <sup>8)9)</sup>
砒素(As)	10 (0)	2.83	0.10	3.4	0.03	0.10	3.6	1.14
カドミウム(Cd)	10 (0)	4.57	0.14	3.1	0	0.14	3.1	0.32
ニッケル(Ni)	10 (0)	38.0	0.74	1.9	0.34	0.81	2.1	1.42
クロム(Cr)	10 (0)	54.2	1.45	2.7	0	1.45	2.7	0.90
鉛(Pb)	10 (0)	4.66	0.21	4.6	0.12	0.25	5.3	1.64

脚注は表 2-1 を参照

## 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 3-1 及び表 3-2 に示した。クロム及び鉛を除く各試験項目の試験成績について ISO 5725-2:1994 (JIS Z 8402-2:1999)<sup>8)</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、Cochran 検定及び Grubbs 検定を実施し、有意水準 1%の外れ値を除外した。Cochran 検定による外れ値の除外は最大 1 試験室とし、Grubbs 検定と合わせて外れ値として除外する試験室数は、検定開始時の試験室数の 2/9 以内<sup>9, 10)</sup>とした。なお、各試験室から報告されたクロムの測定値は 13.2 mg/kg~60.4 mg/kg、鉛の測定値は N.D.~7.50 mg/kg と測定値の幅が広いことから、外れ値検定を実施しなかった。

表 3-1 共同試験成績

Lab. <sup>1)</sup>	水分 (%) <sup>2)</sup>						アンモニア性窒素 (%) <sup>2)</sup>					
A	0.72	0.78	0.65	0.75	0.77	0.76	8.12	8.10	8.15	8.11	8.14	8.12
B	0.77	0.76	0.75	0.84	0.83	0.81	8.14	8.17	8.11	8.08	8.10	8.08
C	0.87	0.87	0.85	0.85	0.86	0.87	7.97	7.84	7.93	7.97	8.00	7.92
D	0.76	0.75	0.72	0.76	0.74	0.75	8.07	8.09	8.09	8.10	8.13	8.06
E	0.72	0.81	0.76	0.80	0.74	0.75	8.12	8.11	8.09	8.21	8.18	8.17
F	0.63	0.60	0.60	0.62	0.64	0.60 <sup>5)</sup>	8.10	8.11	8.11	8.10	8.10	8.10
G	0.70	0.71	0.71	0.69	0.72	0.67	7.93	7.95	7.93	7.93	7.99	7.99
H	0.68	0.70	0.69	0.66	0.66	0.66	8.04	7.98	8.00	7.94	7.98	8.00
I	0.68	0.69	0.69	0.83	0.83	0.83 <sup>3)</sup>	8.12	8.11	8.11	8.09	8.06	8.17
J	0.77	0.76	0.77	0.78	0.81	0.82	8.06	8.06	8.09	8.07	8.11	8.03
K	0.54	0.56	0.56	0.52	0.54	0.56	7.99	8.05	7.92	8.01	8.05	8.00
L	0.73	0.74	0.71	0.77	0.72	0.74	8.10	8.11	8.11	8.10	8.03	8.13
M	0.69	0.74	0.72	0.70	0.68	0.68	8.02	8.08	8.10	8.10	8.10	8.00
N	0.68	0.66	0.67	0.63	0.65	0.65	7.96	7.91	7.95	8.08	8.08	8.11
O	0.68	0.65	0.67	0.67	0.67	0.69	8.01	8.05	8.06	8.09	8.08	8.10
P	0.62	0.68	0.60	0.62	0.66	0.70	7.73	8.03	7.99	7.96	8.02	7.92 <sup>3)</sup>

1) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

2) 質量分率

3) Cochranの検定による外れ値

4) Grubbsの検定による外れ値

5) 表 1以外の方法(カールフィッシャー水分計)で試験を実施したため解析には用いなかった試験成績

6) 表 1以外の方法(ICP発光分光法)で試験を実施したため、解析には用いなかった試験成績

7) 表 1以外の方法(硫酸-硝酸分解)で試験を実施したため、解析には用いなかった試験成績

8) 表 1以外の方法(塩酸(1+5)による溶解操作せず)で試験を実施したため、解析には用いなかった試験成績

9) 表 1以外の方法(炭化・灰化处理)で試験を実施したため、解析には用いなかった試験成績

10) 表 1以外の方法(王水分解)で試験を実施したため、解析には用いなかった試験成績

11) 外れ値検定を実施しなかった試験項目

12) 各試験室の定量下限未満の試験成績

表 3-2 共同試験成績

Lab. <sup>1)</sup>	可溶性りん酸 (%) <sup>2)</sup>						水溶性りん酸 (%) <sup>2)</sup>					
A	9.21	9.23	9.20	9.20	9.18	9.25	6.68	6.76	6.72	6.68	6.73	6.64
B	9.25	9.33	9.36	9.35	9.36	9.34	6.74	6.72	6.71	6.75	6.78	6.76
C	9.20	9.25	9.25	9.32	9.34	9.38	6.60	6.61	6.66	6.64	6.68	6.61
D	9.02	9.05	8.93	8.98	8.90	9.04	6.64	6.70	6.57	6.70	6.71	6.70
E	9.21	9.27	9.24	9.22	9.24	9.25	6.69	6.68	6.71	6.66	6.70	6.71
F	9.15	9.13	9.16	9.14	9.17	9.15	6.68	6.66	6.65	6.67	6.67	6.69
G	9.21	9.23	9.22	9.18	9.20	9.17	6.70	6.71	6.69	6.70	6.71	6.70
H	9.25	9.18	9.20	9.28	9.21	9.31	6.73	6.66	6.69	6.57	6.55	6.49 <sup>3)</sup>
I	9.06	9.08	9.07	9.06	8.77	9.04 <sup>3)</sup>	6.61	6.62	6.52	6.57	6.54	6.56
J	9.19	9.18	9.20	9.23	9.23	9.21	6.68	6.69	6.67	6.69	6.68	6.69
K	9.16	9.17	9.19	9.10	9.15	9.13	6.67	6.67	6.67	6.65	6.66	6.66
L	9.17	9.17	9.19	9.26	9.23	9.24	6.73	6.76	6.74	6.69	6.69	6.70
M	9.17	9.28	9.12	9.15	9.12	9.16	6.77	6.79	6.75	6.85	6.78	6.80
N	9.12	9.11	9.15	9.13	9.12	9.17	6.74	6.75	6.74	6.68	6.64	6.66
O	9.09	9.09	9.07	9.07	9.09	9.07	6.83	6.80	6.80	6.68	6.71	6.73
P	9.11	9.17	9.11	9.19	9.15	9.19	6.80	6.80	6.79	6.76	6.77	6.75

Lab. <sup>1)</sup>	水溶性加里 (%) <sup>2)</sup>						ひ素 (mg/kg)					
A	8.38	8.40	8.48	8.44	8.40	8.35	3.16	3.11	2.97	3.25	3.08	2.50
B	8.46	8.45	8.46	8.23	8.33	8.30	3.02	2.94	3.06	2.68	2.78	2.95 <sup>6)</sup>
C	8.46	9.05	8.15	8.83	8.32	8.49 <sup>3)</sup>	2.73	2.90	2.89	2.60	2.57	2.77
D	8.37	8.35	8.34	8.38	8.35	8.33	2.85	3.02	2.75	2.75	2.71	2.73
E	8.29	8.31	8.32	8.41	8.38	8.39						
F	8.26	8.27	8.25	8.25	8.27	8.24	2.81	2.87	2.81	3.14	2.78	2.98 <sup>7)</sup>
G	8.55	8.52	8.49	8.55	8.58	8.61	2.91	2.87	2.95	2.96	2.96	2.96
H	8.20	8.25	8.22	8.25	8.20	8.15	2.68	2.61	2.98	2.57	2.57	2.53
I	7.03	7.06	7.02	7.15	7.19	7.17 <sup>4)</sup>	3.02	2.99	2.97	2.89	2.86	2.83
J	8.57	8.45	8.53	8.58	8.55	8.53	3.09	2.95	3.14	2.93	2.96	2.99
K	8.16	8.14	8.15	8.22	8.17	8.12	2.34	2.19	2.16	2.49	2.54	2.56
L	8.26	8.13	8.17	8.36	8.42	8.38	2.97	2.90	2.62	3.36	3.21	3.12
M	8.18	8.16	8.12	8.23	8.26	8.25	3.05	3.02	3.02	2.96	2.94	2.95
N	8.18	8.19	8.16	8.28	8.17	8.23	3.32	3.10	3.29	3.11	3.02	3.04
O	8.33	8.27	8.29	8.31	8.31	8.30	2.74	2.82	2.77	2.86	2.84	2.92
P	8.26	8.27	8.25	8.44	8.35	8.42	2.85	3.07	2.90	2.74	2.61	2.80

脚注は表 3-1 を参照

表 3-3 共同試験成績

Lab. <sup>1)</sup>	カドミウム (mg/kg)						ニッケル (mg/kg)					
	A	4.22	4.32	4.13	4.26	4.14	4.31	39.2	38.4	37.8	39.7	38.3
B	4.48	4.44	4.40	4.52	4.40	4.72	40.3	42.4	40.6	40.9	40.1	42.4
C	4.44	4.43	4.42	4.24	4.23	4.25	40.3	40.1	40.9	40.6	38.9	40.1
D	4.35	4.32	4.38	4.34	4.37	4.32	40.0	40.3	39.8	40.1	40.2	40.0
E												
F	5.10	5.61	5.58	5.45	5.50	5.60 <sup>8)</sup>	36.3	35.3	37.1	37.8	36.7	38.1 <sup>8)</sup>
G	4.19	4.13	4.24	4.35	4.10	4.13	37.0	37.5	35.2	36.0	36.8	37.8
H	4.27	4.02	3.90	4.05	3.98	3.74	30.3	30.2	29.2	30.9	30.7	29.7
I	4.23	4.26	4.22	4.19	4.23	4.16	36.0	35.2	35.3	34.8	34.4	34.5
J	4.26	4.31	4.38	4.32	4.27	4.35						
K	4.49	4.48	4.44	4.39	4.48	4.50	38.7	39.5	40.0	38.7	39.5	38.2
L	4.50	4.49	4.59	4.42	4.40	4.39	39.7	38.6	38.6	38.2	38.0	40.1
M	4.04	4.01	4.13	4.00	4.00	4.08	37.8	38.2	37.8	38.7	38.5	38.4
N	4.21	4.10	4.01	4.00	3.89	3.86	38.2	38.0	38.7	37.3	36.3	36.5
O	3.55	3.62	3.67	3.43	3.66	3.53	34.3	36.6	35.7	36.0	34.0	30.9 <sup>3)</sup>
P	4.64	4.41	4.73	4.59	4.53	4.48	38.7	38.1	38.2	40.3	39.5	38.9

  

Lab. <sup>1)</sup>	クロム <sup>11)</sup> (mg/kg)						鉛 <sup>11)</sup> (mg/kg)					
	A	34.1	30.6	33.7	31.1	30.2	34.3	2.49	2.44	2.47	2.81	2.45
B	41.9	40.6	38.0	38.8	38.2	39.4	2.12	2.40	2.60	2.64	2.64	3.16
C	56.1	56.0	55.6	52.1	52.2	51.7 <sup>9)</sup>	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D. <sup>12)</sup>
D	56.7	56.5	55.9	57.1	56.3	56.8	4.49	4.43	4.45	4.50	4.51	4.54
E												
F	37.2	39.9	36.0	35.7	36.7	37.6 <sup>10)</sup>						
G	57.4	59.3	58.8	54.4	60.4	56.6	5.15	5.53	5.96	6.46	7.42	7.50
H	30.7	34.1	31.1	30.3	29.9	30.4	5.17	4.85	4.85	3.28	3.60	2.95
I	31.5	30.3	32.1	31.9	32.1	32.0	2.21	2.78	2.25	2.66	2.49	2.20
J												
K	17.7	16.6	17.1	13.2	14.5	15.9	1.62	1.76	1.90	1.44	1.86	1.44
L	57.1	52.1	54.9	52.7	53.7	53.7	2.10	2.26	2.91	2.21	2.53	2.53
M	46.9	45.2	46.9	45.9	45.9	47.7	0.93	1.30	0.93	1.41	1.00	1.00
N	34.8	34.3	32.9	49.7	50.2	49.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D. <sup>12)</sup>
O	40.6	39.3	39.4	38.3	38.0	39.1	2.46	2.57	2.86	2.28	2.59	2.46
P	55.5	53.8	56.2	53.9	52.2	53.9	4.25	4.47	4.47	4.48	4.29	4.48

脚注は表 3-1 を参照

### 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( $s_W$ : 2 日間にわたる測定を室内精度としてプール), 室間再現標準偏差( $s_R$ ), 室間再現相対標準偏差( $RSD_R$ )及び肥料等試験法における室間再現相対標準偏差の目安( $CRSD_R$ )<sup>6)</sup>を主成分等については表 4-1 に, 有害成分については表 4-2 に示した.  $RSD_R$ は, 水分を除く試験成分において肥料等試験法における室間再現精度の目安( $CRSD_R$ )<sup>6)</sup>以内であった.

クロム及び鉛の共同試験結果を表 5 に示した. クロム及び鉛(N.D.の試験成績を除く)の  $RSD_R$ は 30.6 %及び 19.6 %と  $CRSD_R$ を超えており, 各試験室の室内相対標準偏差は 0.7 %~20.8 %及び 0.9 %~23.1 %と試験室によって異なる傾向があった. これは, クロムについては共同試験で実施した試験法が熟練を要するとともに測定溶液の粘性が高く測定装置により測定値に大きく差が出ること, 鉛については含有量が定量下限(1mg/kg)に近く, 試験室によっては検出が困難であったことなどが原因と考えられた. そのため, クロム及び鉛については認証値を設定することが困難と判断し, 共同試験成績の評価をするための統計処理を行わなかった.

表 4-1 共同試験成績の解析結果(主成分等)

試験成分	試験室数 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>7)</sup>	$s_W$ <sup>3)</sup> (%) <sup>7)</sup>	$s_R$ <sup>4)</sup> (%) <sup>7)</sup>	$RSD_R$ <sup>5)</sup> (%)	$CRSD_R$ <sup>6)</sup> (%)
水分(H <sub>2</sub> O)	14 (1)	0.69	0.03	0.08	11.7	6
アンモニア性窒素(A-N)	15 (1)	8.06	0.04	0.07	0.9	4
可溶性りん酸(S-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	15 (1)	9.18	0.04	0.09	1.0	4
水溶性りん酸(W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	15 (1)	6.70	0.03	0.06	1.0	4
水溶性加里(W-K <sub>2</sub> O)	14 (2)	8.32	0.06	0.13	1.6	4

1) 解析に用いた試験室数, ( )の値は外れ値となった試験室数

2) 総平均値(試験室数×併行試験数(3)×試験日数(2))

3) 室内標準偏差

4) 室間再現標準偏差

5) 室間再現相対標準偏差

6) 肥料等試験法における

室間再現相対標準偏差の目安

7) 質量分率

表 4-2 共同試験成績の解析結果(有害成分)

試験成分	試験室数 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (mg/kg)	$s_W$ <sup>3)</sup> (mg/kg)	$s_R$ <sup>4)</sup> (mg/kg)	$RSD_R$ <sup>5)</sup> (%)	$CRSD_R$ <sup>6)</sup> (%)
砒素(As)	13 (0)	2.87	0.15	0.24	8.4	16
カドミウム(Cd)	14 (0)	4.23	0.09	0.28	6.5	16
ニッケル(Ni)	12 (1)	37.9	0.8	3.0	7.9	11

脚注は表 4-1 を参照

表 5 クロム及び鉛の共同試験成績

試験成分	試験室数 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup>	各試験室の 室内相対 標準偏差	$s_w$ <sup>3)</sup>	$s_R$ <sup>4)</sup>	$RSD_R$ <sup>5)</sup>	$CRSD_R$ <sup>6)</sup>
		(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(mg/kg)	(%)	(%)
クロム (Cr)	12	42.6	0.7 ~ 20.8	2.9	13.0	30.6	11
鉛 (Pb) <sup>7)</sup>	11	3.28	0.9 ~ 23.1	0.45	0.64	19.6	16

- 1) 解析に用いた試験室数
- 2) 総平均値 (試験室数×併行試験数 (3) × 試験日数 (2))
- 3) 室内標準偏差
- 4) 室間再現標準偏差
- 5) 室間再現相対標準偏差
- 6) 肥料等試験法における室間再現相対標準偏差の目安
- 7) N.D. を除く試験成績

#### 4) 認証値及び不確かさ

ISO Guide 31:2000 (JIS Q 0031:2002)<sup>5)</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 6-1 及び表 6-2 に示した。また、ISO Guide 33:2000 (JIS Q 0033:2002)<sup>11)</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>12)</sup> に従い、共同試験の室内標準偏差 ( $s_w$ ), 室間再現標準偏差 ( $s_R$ ), 試験室数 ( $p = 11 \sim 15$ ) 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 桁以内に丸めた。なお、包含係数 ( $k$ ) については正規分布の信頼水準約 95 % に相当する  $k=2$  とした。

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

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

$s_R$ : 室間再現標準偏差

$s_w$ : 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

鉛及びクロムについては試験室間での測定値にばらつきが大きく認証値を設定することが困難と判断した。また、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せずに参考情報として提供し、その他の試験成分(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, カドミウム及びニッケル)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桁数に丸めて<sup>13)</sup>表示した。

表 6-1 認証書に記載する項目(主成分等)

試験成分	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>	$s_w$ <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) <sup>6)</sup>	0.69	0.04	0.03	0.08	14
アンモニア性窒素(A-N)	8.06	0.03	0.04	0.07	15
可溶性りん酸(S-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	9.18	0.04	0.04	0.09	15
水溶性りん酸(W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	6.70	0.03	0.03	0.06	15
水溶性加里(W-K <sub>2</sub> O)	8.32	0.06	0.06	0.13	14

1) 包含係数( $k=2$ ):約 95 %の信頼水準をもつと推定される区間の半分の幅を示す

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

6) 参考情報として提供

表 6-2 認証書に記載する項目(有害成分)

試験成分	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)	$s_w$ <sup>2)</sup> (mg/kg)	$s_R$ <sup>3)</sup> (mg/kg)	試験室数 <sup>4)</sup>
ひ素(As)	2.87	0.11	0.15	0.24	13
カドミウム(Cd)	4.23	0.14	0.09	0.28	14
ニッケル(Ni)	37.9	1.7	0.8	3.0	12

脚注は表 6-1 を参照

## 5) 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-B-10(普通化成肥料)の有効期限は, 長期安定性の評価試験の結果に基づき 2 年 6 ヶ月から 4 年 6 ヶ月に延長された<sup>14)</sup>。本認証標準物質候補 B と長期安定性が確認された FAMIC-B-10 とを比較した場合, 原料, 製造方法が同等であることから, 安定性に関しても同等と判断されるため, 本認証標準物質候補 B の有効期限を 4 年半後の 2019 年 6 月末に設定する。

また, 今後も継続的に安定性モニタリング試験を実施し, 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する。

#### 4. まとめ

2014年度は肥料認証標準物質候補として普通化成肥料を調製し、その認証値の決定のための共同試験を行い、ISO Guide 35:2006 (JIS Q 0035:2008)<sup>4)</sup>を参考に解析し、ISO Guide 31:2000 (JIS Q 0031:2002)<sup>5)</sup>の要求事項に基づいて認証書(案)及びラベル(案)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の審議を受け、2015年4月より肥料認証標準物質 FAMILC-B-14として販売を開始した。

肥料の認証標準物質は、国内には他に作製している例はない。さらに、国外で利用されている肥料認証標準物質は我が国の特有の肥料成分及びその試験方法が網羅されておらず、また、我が国向けの肥料認証標準物質も作製されていない。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、国立研究開発法人農業・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、内藤成弘博士、国立研究開発法人産業技術総合研究所黒岩貴芳博士、公益財団法人日本肥糧検定協会上沢正志博士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小野田化学工業株式会社、片倉チッカリン株式会社、株式会社環境衛生科学研究所、公益財団法人日本肥糧検定協会(関西支部・本部)、コープケミカル株式会社、住商アグリビジネス株式会社、日東エフシー株式会社、パリオ・サーヴェイ株式会社及びホクレン肥料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(FAMILC):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 (2005): “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories” (JIS Q 17025: 2005, 「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 34 (2009): “General requirements for the competence of reference material producers” (JIS Q 0034: 2012, 「標準物質生産者の能力に関する一般要求事項」)
- 4) 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」)
- 5) 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」)
- 6) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMILC):肥料等試験法(2014)  
<[http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho\\_2014.pdf](http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho_2014.pdf)>
- 7) 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)
- 8) 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」)

- 9) Horwitz, W.: Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, Pure & Appl. Chem., **67** (2), 331~343 (1995)
- 10) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guideline for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2005)
- 11) ISO Guide 33 (2000): “Uses of certified reference materials” (JIS Q 0033: 2002, 「認証標準物質の使い方」)
- 12) 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」)
- 13) 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」)
- 14) 廣井利明, 秋元里乃, 八木寿治, 坂東悦子, 惠智正宏, 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)

## Preparation of Certified Reference Material (CRM) for Determination of Major Components and Harmful Elements: Ordinary Compound Fertilizer (FAMIC-B-14)

Shin ABE<sup>1</sup>, Satono AKIMOTO<sup>1</sup>, Satoko SAKAIDA<sup>1</sup>, Toshiharu YAGI<sup>1</sup>, Kohei ITO<sup>1</sup>,  
Yudai TANAKA<sup>1</sup>, Shinichi KASHIMA<sup>2</sup>, Toshiaki HIROI<sup>3</sup>, Tokiya SUZUKI<sup>1</sup>,  
Kenta SAKUMA<sup>1</sup>, Yoshimi HASHIMOTO<sup>1</sup> and Yuji SHIRAI<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) Fukuoka Regional Center

<sup>3</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department  
(Now) Sendai Regional Center

Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC) has developed a certified reference material (CRM): ordinary compound fertilizer (FAMIC-B-14), for analysis of major components and harmful elements. FAMIC-B-14 was certified for the contents of ammonium nitrogen (A-N), soluble phosphorus (S-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 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 nickel (Ni). 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. Sixteen 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 ordinary compound fertilizer.

*Key words* certified reference material (CRM), ordinary compound fertilizer, major component, Harmful elements, ISO Guide 31, ISO Guide 35, collaborative study

(Research Report of Fertilizer, **8**, 140~152, 2015)