

8 2023年度 肥料の共通試料を用いた分析について

大島舞弓¹, 白澤優子², 田村千晃³, 天野忠雄⁴,
増井亮太⁵, 田中雄大⁶, 秋元里乃¹, 白井裕治⁷

キーワード 試験所間比較, 化成肥料, 堆肥, ISO/IEC 17043, zスコア

1. はじめに

国際的な適合性評価の動きが進む中, わが国においても ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)¹⁾の要求事項を参考にして分析機関の運営の信頼性を高めることが重視されている. ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)には, 妥当な結果を出す能力があることを証明するために必要な要求事項が含まれており, 要求事項の一つである 7 プロセスに関する要求事項の 7.7 結果の妥当性の確保において品質管理物質の使用が示されており, 肥料生産事業場の品質管理室, 肥料検査機関の試験所等においても, 分析結果の妥当性の確保のために品質管理物質又は肥料認証標準物質²⁾が使用されている.

一方で, ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)の 7.2.2 方法の妥当性確認において試験所間比較による方法の妥当性確認が示されているが, 肥料を基材とした技能試験を開催している第三者機関は現在国内外にない. このような状況の中, 肥料品質保全協議会の要請を受けて, FAMIC では肥料品質保全協議会に所属する試験所を主な参加対象とした肥料の共通試料を用いた分析の試験所間比較の実施において, 試料調製への協力, 実施要領の作成, 報告された分析結果について ISO/IEC 17043 (JIS Q 17043)³⁾を参考とした統計解析を行っている.

2023年度は化成肥料及び堆肥を用いて実施したので, その結果を報告する.

2. 材料及び方法

1) 試料調製

化成肥料は, 粉砕して目開き 500 μm の網ふるいを通過するまで粉砕した. その後, 試料をよく混合して 9 区分に等分し, 1~9 の区分番号を付して容器に移した. この中から表 1 の混合操作表の組み合わせに従い 4 区分を抽出し, よく混合したのち 4 区分に等分して元に戻し, この操作を 7 回繰り返した. 混合操作後, 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 300 個を調製し, ポリエチレン製袋に密封して配付まで常温保管した.

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

² 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

³ 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

⁴ 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

⁵ 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

⁶ 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

⁷ 公益財団法人日本肥糧検定協会

堆肥も同様に試料 250 個の調製を行い、表 2 の混合操作表の組合せに従い混合した。

表1 化成肥料の混合操作表

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

表2 堆肥の混合操作表

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

2) 均質性確認

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル⁴⁾に従い、2.1) で調製した試料からランダムに 10 試料ずつ抜き取り均質性確認用試料とした。化成肥料については水溶性りん酸(W-P₂O₅)及び水溶性加里(W-K₂O)、堆肥については窒素全量(T-N)及びりん酸全量(T-P₂O₅)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

試料番号を付した試料、実施要領及び分析結果報告書(様式)を参加試験室に送付した。2023 年度においては、化成肥料は 128 試験室、堆肥は 92 試験室が参加した。

4) 分析成分

化成肥料については、アンモニア性窒素(A-N)、可溶性りん酸(S-P₂O₅)、水溶性りん酸(W-P₂O₅)、水溶性加里(W-K₂O)、可溶性マンガン(C-MnO)、水溶性ほう素(W-B₂O₃)、ひ素(As)の 7 成分を分析成分とした。また、堆肥については、水分、窒素全量(T-N)、りん酸全量(T-P₂O₅)、加里全量(T-K₂O)、有機炭素(O-C)、石灰全量(T-CaO)、亜鉛全量(T-Zn)の 7 成分を分析成分とした。

5) 分析方法

参加試験室に対して肥料等試験法(2022)⁵⁾を例示した。分析成分ごとの肥料等試験法の項目番号及び分析法の概要は表 3 のとおりである。また、可溶性りん酸及び水溶性りん酸をバナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法により分析した場合は試料液の脱色の実施の有無について報告を求め、水溶性ほう素をアゾメチン H 法により分析した場合は試料液の着色の補正の実施の有無について報告を求めた。なお、その他の分析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 肥料等試験法の項目番号等

分析成分	項目番号等 ¹⁾	
(化成肥料)		
アンモニア性窒素 (A-N)	4.1.2.a	蒸留法(試料液の調製方法(4.1.1))
	4.1.2.a	蒸留法(試料液の調製方法(4.1.3))
	4.1.2.b	ホルムアルデヒド法
可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)	4.2.2.a	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法
	4.2.2.c	ICP発光分光分析法
水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)	4.2.4.a	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法
	4.2.4.d	ICP発光分光分析法
水溶性加里 (W-K ₂ O)	4.3.3.a	フレイム原子吸光法又はフレイム光度法
	4.3.3.d	ICP発光分光分析法
く溶性マンガン (C-MnO)	4.7.2.a	フレイム原子吸光法
	4.7.2.b	ICP発光分光分析法
水溶性ほう素 (W-B ₂ O ₃)	4.8.2.a	アゾメチンH法
	4.8.2.b	ICP発光分光分析法
ひ素 (As)	5.2.a	水素化物発生原子吸光法
	5.2.b	ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法
	5.2.c	ICP質量分析法
(堆肥)		
水分	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
窒素全量 (T-N)	4.1.1.a	ケルダール法
	4.1.1.b	燃焼法
りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)	4.2.1.a	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法
	4.2.1.c	ICP発光分光分析法
加里全量 (T-K ₂ O)	4.3.1.a	フレイム原子吸光法又はフレイム光度法
	4.3.1.c	ICP発光分光分析法
有機炭素 (O-C)	4.11.1.a	ニクロム酸酸化法
	4.11.1.b	燃焼法
石灰全量 (T-CaO)	4.5.1.a	フレイム原子吸光法
亜鉛全量 (T-Zn)	4.9.1.a	フレイム原子吸光法

1) 肥料等試験法の試験項目番号

6) 報告された分析結果の評価

(1) ロバスト法による \bar{x} 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、各試験室の分析結果 (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)³⁾を用い、各試験室の分析結果の 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

7) 分析結果全体を評価する統計量

各成分の報告された分析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。

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

- (9) 肥料等試験法附属書 A で精度の目安として示されている室間再現相対標準偏差 ($CRSD_R$)。

肥料等試験法附属書 A において、精度の目安の 2 倍 ($2 * CRSD_R$) まで許容している。なお、乾燥器による乾燥減量法で分析される水分については、試験法の操作が測定的项目を定義する試験法 (Def-M) であるため、精度の目安は適用されない。

3. 結果及び考察

1) 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値の総平均値(\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。さらに, 肥料等試験法附属書A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⁴⁾の手順を参考に実施した。まず, 分析値の等分散性を確認するため, 分析値について Cochran の検定を実施した。その結果, 堆肥の窒素全量において分析値が外れ値と判定され, 除外した。外れ値除外後の分析結果について, 一元配置分散分析を実施し, 併行標準偏差(s_r)及び試料間標準偏差(s_{bb})を求め, (式2)により併行標準偏差(s_r)を評価した。次に, IUPAC/ISO/AOACの技能試験プロトコルの判定式(式3)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3)を満たしていたことから, 分析用試料として妥当な均質性を有していることが確認された。なお, 参考のため, 式4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。

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

$$s_r < 0.5\sigma_p = 0.5\hat{\sigma}_R \quad \dots (式2)$$

$$s_{bb} < 0.3\sigma_p = 0.3\hat{\sigma}_R \quad \dots (式3)$$

$$s_{b+r} = \sqrt{s_r^2 + s_{bb}^2} \quad \dots (式4)$$

$\hat{\sigma}_R$: 推定室間再現標準偏差

$CRSD_R$: 肥料等試験法⁵⁾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

σ_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 ^{a)} $p(q)$	\bar{x} ^{b)} (%) ^{c)}	$CRSD_R$ ^{d)} (%)	$\hat{\sigma}_R$ ^{e)} (%) ^{c)}	s_{bb} ^{f)} (%) ^{c)}	$0.3\hat{\sigma}_R$ ^{g)} (%) ^{c)}	s_r ^{h)} (%) ^{c)}	s_{b+r} ⁱ⁾ (%) ^{c)}
化成肥料	W-P ₂ O ₅	10	7.05	4	0.28	0 ^{j)}	0.08	0.04	0.04
	W-K ₂ O	10	8.00	4	0.32	0 ^{j)}	0.10	0.05	0.05
堆肥	T-N	9(1)	4.42	8	0.35	0 ^{j)}	0.11	0.08	0.08
	T-P ₂ O ₅	10	5.71	4	0.23	0.04	0.07	0.04	0.05

- a) p =外れ値を外した後の試料数、 (q) =外れ値となった試料数
b) 外れ値を外した後の総平均定量値(試料数 (p) ×2点併行分析 (n))
c) 質量分率
d) 肥料等試験法 附属書A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
e) 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
f) 試料間標準偏差
g) 均質性の判定(s_{bb} の評価)のためのパラメータ
h) 併行標準偏差
i) 併行精度を含む試料間標準偏差
j) グループ間分散 < グループ内分散のため、 $s_{bb}^2=0$

2) 分析結果の解析

2.7) (1) 及び(2)を表 5 に示した。各分析成分の分析結果で「満足 ($|z| \leq 2$)」との評価を受けた試験室の割合は、化成肥料中のアンモニア性窒素が 94 %と最も高く、堆肥中の有機炭素が 74 %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、堆肥中の有機炭素が 18 %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 60 %~100 %、「不満足」と評価された試験室の割合が 0 %~25 %であった。

2.7) (3)~(9)で求めた統計量を表 6 に示した。多くの分析成分で平均値は Median とほぼ一致したが、一部の分析成分で差が認められた。一方で、すべての分析成分において、全体の標準偏差 s は $NIQR$ と比較して大きな値を示したが、外れ値の影響によるものと考えられた。

また、本年度 8 試験室以上報告のあった分析方法別の Median, $NIQR$, RSD_{rob} 及び $CRSD_R$ 等を表 7 に示した。いずれの分析成分も肥料等試験法に示されている精度の許容範囲内であった。

表5 分析成分ごとのzスコアの割合

肥料の種類及び 分析成分	参加試験 室数	$ z \leq 2$		$2 < z < 3$		$ z \geq 3$	
		試験室数	割合 (%)	試験室数	割合 (%)	試験室数	割合 (%)
化成肥料							
A-N	119	112	94	2	2	5	4
S-P ₂ O ₅	88	75	85	8	9	5	6
W-P ₂ O ₅	119	92	77	8	7	19	16
W-K ₂ O	118	94	80	12	10	12	10
C-MnO	104	91	88	5	5	8	8
W-B ₂ O ₃	97	78	80	11	11	8	8
As	36	30	83	2	6	4	11
堆肥							
水分	86	76	88	4	5	6	7
T-N	87	73	84	10	11	4	5
T-P ₂ O ₅	88	70	80	8	9	10	11
T-K ₂ O	84	69	82	8	10	7	8
O-C	39	29	74	3	8	7	18
T-CaO	65	53	82	7	11	5	8
T-Zn	52	47	90	2	4	3	6

表6 分析結果の統計量

分析成分	試験 室数	Mean ^{a)}	Median ^{b)}	$U_{95\%}$ ^{c)}	s ^{d)}	$NIQR$ ^{e)}	RSD_{rob} ^{f)}
		(% ^g),mg/kg ^{h)}	(% ^g),mg/kg ^{h)}	(% ^g),mg/kg ^{h)}	(% ^g),mg/kg ^{h)}	(% ^g),mg/kg ^{h)}	(%)
(化成肥料)							
A-N	119	9.78	9.86	0.05	0.47	0.26	2.6
S-P ₂ O ₅	88	9.05	8.85	0.09	0.75	0.44	4.9
W-P ₂ O ₅	119	6.98	6.87	0.05	1.01	0.29	4.2
W-K ₂ O	118	8.14	8.15	0.03	0.50	0.19	2.3
C-MnO	104	0.550	0.556	0.006	0.052	0.032	5.7
W-B ₂ O ₃	97	0.491	0.497	0.005	0.058	0.024	4.8
As	36	5.85	5.95	0.14	1.06	0.42	7.0
(堆肥)							
水分	86	12.37	12.41	0.07	0.46	0.33	2.6
T-N	87	4.37	4.37	0.02	0.12	0.070	1.6
T-P ₂ O ₅	88	5.64	5.64	0.02	0.82	0.089	1.6
T-K ₂ O	84	5.47	5.51	0.04	0.34	0.18	3.3
O-C	39	31.90	32.17	0.39	3.04	1.22	3.8
T-CaO	65	5.76	5.81	0.05	0.63	0.21	3.7
T-Zn	52	739.6	753.6	9.5	105.0	34.1	4.5

a) 全体の平均値(報告桁数)

g) 質量分率(As,T-Zn以外)

b) 全体の中央値(報告桁数)

h) As,T-Zn

c) 全体の中央値の不確かさ

d) 全体の標準偏差

e) 正規四分位数範囲

f) ロバスト相対標準偏差($NIQR$ /メディアンを%表示したもの)

表7 分析方法別の共同試験結果の統計量

分析成分	分析方法	報告試験室数	Median ^{a)} (%,mg/kg ^{b)})	NIQR ^{b)} (%,mg/kg ^{b)})	RSD _{rob} ^{c)} (%)	2*CRSD _R ^{d)} (%)
(化成肥料)						
A-N	蒸留法(試料液の調製方法(4.1.1))	26	9.95	0.13	1.3	8
	蒸留法(試料液の調製方法(4.1.3))	80	9.78	0.24	2.4	8
S-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法(脱色あり)	16	8.84	0.28	3.1	8
	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法(脱色なし)	70	8.86	0.46	5.2	8
W-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法(脱色あり)	26	6.79	0.14	2.0	8
	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法(脱色なし)	90	6.92	0.32	4.7	8
W-K ₂ O	フレイム原子吸光法	91	8.16	0.19	2.3	8
	フレイム光度法	22	8.15	0.11	1.4	8
C-MnO	フレイム原子吸光法	91	0.56	0.03	5.9	12
	ICP 発光分光分析法	11	0.55	0.02	2.9	12
W-B ₂ O ₃	アゾメチンH法(補正あり)	27	0.485	0.012	2.4	12
	アゾメチンH法(補正なし)	56	0.503	0.021	4.1	12
	ICP 発光分光分析法	13	0.502	0.044	8.7	12
As	水素化物発生原子吸光法	17	6.17	0.36	5.9	32
	ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法	13	5.72	0.33	5.8	32
(堆肥)						
水分	乾燥器による乾燥減量法	73	12.39	0.27	2.2	- ^{g)}
	水分計による乾燥減量法	13	12.66	0.34	2.7	- ^{g)}
T-N	ケルダール法	63	4.36	0.09	2.0	8
	燃焼法	23	4.41	0.08	1.8	16
T-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法	87	5.64	0.09	1.5	8
T-K ₂ O	フレイム原子吸光法	67	5.51	0.23	4.1	8
	フレイム光度法	14	5.49	0.10	1.8	8
O-C	ニクロム酸酸化法	14	31.65	1.90	6.0	5
	燃焼法	24	32.16	0.76	2.4	16
T-CaO	フレイム原子吸光法	60	5.82	0.21	3.7	8
T-Zn	フレイム原子吸光法	48	751.8	34.7	4.6	16

a) 全体の中央値

b) 正規四分位数範囲

c) ロバスト相対標準偏差

d) 肥料等試験法附属書Aで示される室間再現相対標準偏差の許容範囲

e) 質量分率(As,T-Zn以外)

f) As,T-Zn

g) CRSD_Rを適用不可

3) 分析結果の傾向

同一の試験室において報告された異なる成分の分析結果のうち、同一試料において同様の抽出方法で異なる成分(化成肥料中の W-P₂O₅ と W-K₂O 等)の z スコアの関係を図 1 に、異なる抽出方法で同一の測定方法の成分(化成肥料中の S-P₂O₅ と W-P₂O₅)の z スコアの関係を図 2 に示した。

さらに、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にプロットの分布が認められた場合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。

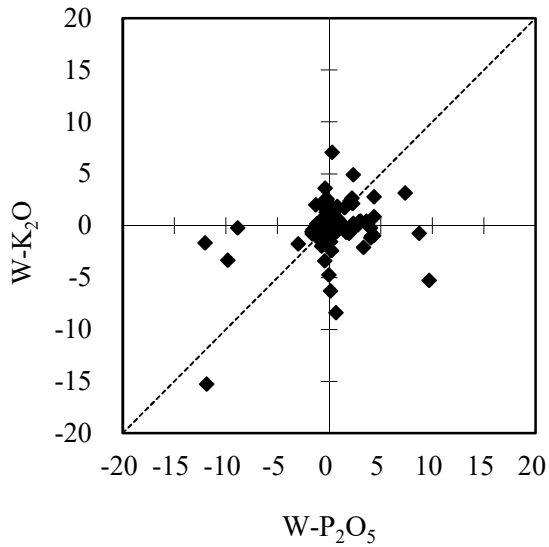


図1-1 化成肥料中のW-P₂O₅—
W-K₂Oのzスコアの関係

◆ 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)

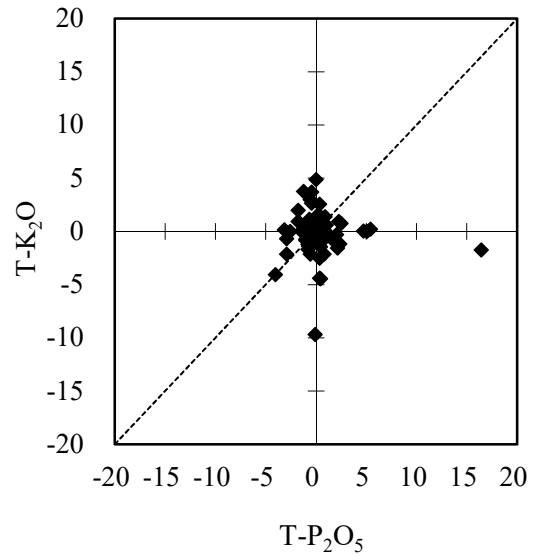


図1-2 堆肥中のT-P₂O₅—
T-K₂Oのzスコアの関係

◆ 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)

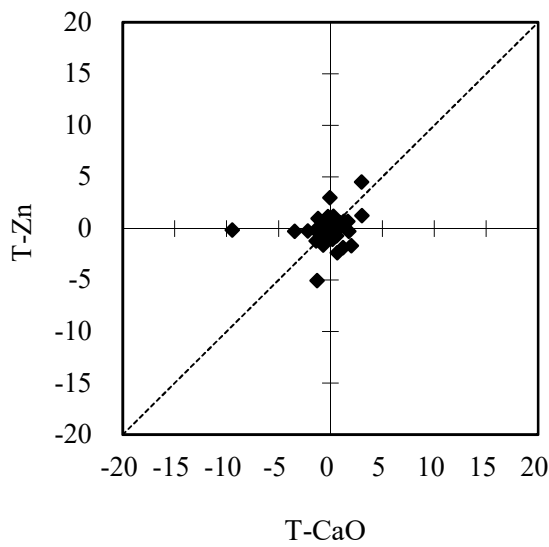


図1-3 堆肥中のT-CaO—
T-Znのzスコアの関係

◆ 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)

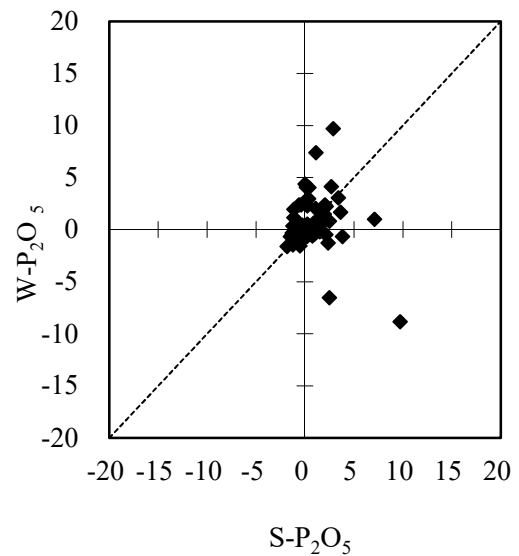


図2 化成肥料中のS-P₂O₅—
W-P₂O₅のzスコアの関係

◆ 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) 分析成分別の分析結果の評価

(1) 化成肥料中のアンモニア性窒素

119 試験室が参加し、26 試験室が塩酸抽出液－蒸留法、80 試験室が直接蒸留法、5 試験室がホルムアルデヒド法、8 試験室がその他の方法(水抽出蒸留法、ケルダール法、インドフェノール法及びオートアナライザー)を用いた。報告された分析値の Median は 9.86 %、*NIQR* は 0.26 %、平均値は 9.78 %であった。112 試験室が「満足」であり、5 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、1 試験室が塩酸抽出液－蒸留法、2 試験室が直接蒸留法であった。

平成 28 年度及び平成 30 年度の手合わせ分析の結果から、有機物を含まない化成肥料において、直接蒸留法による分析値がホルムアルデヒド法による分析値に対して、有意な差をもって低くなる事例が報告された。直接蒸留法の操作では、アンモニア性窒素を十分に抽出できない肥料が存在する可能性が示唆されたことから、蒸留法は令和 2 年度に改良され、試料を蒸留フラスコに直接分取した後に水を加えて蒸留する方法のほか、塩酸で試料を抽出した溶液を蒸留する方法が追加された。今回、アンモニア性窒素の分析に参加した試験室のうち「不満足」な結果を除いて塩酸抽出液－蒸留法を用いた試験室は 25 試験室であり、平均値は 9.94 %、直接蒸留法を用いた試験室は 78 試験室であり、平均値は 9.82 %、ホルムアルデヒド法を用いた試験室は 6 試験室であり、平均値は 9.94 %であった。

塩酸抽出液－蒸留法及び直接蒸留法の 2 方法間について分析値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 %で有意に差が認められ、直接蒸留法の分析成績が有意に低かった。また、図 3-1 のヒストグラムから直接蒸留法の分析値はバラツキが大きいことが判った。直接蒸留法は試料採取量が 0.5 g と少量であり、サンプリングによる誤差を生じやすいので注意が必要である。

蒸留法においては試料に有機物を含むか否かで使用できるアルカリ剤が異なるため、適切なアルカリ剤を使用するよう留意する必要がある。

また、蒸留法における蒸留操作の初期はアンモニアの流出が多いため、アルカリ剤を添加後は、蒸留フラスコを素早く蒸留装置に装着したほうがよい。

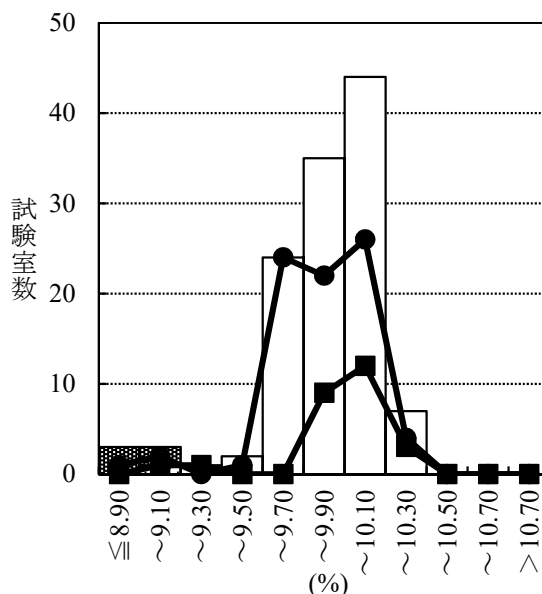


図3-1 化成肥料中のアンモニア性窒素

- 不満足
- 疑わしい
- 満足
- 塩酸抽出液－蒸留法
- 直接蒸留法

(2) 化成肥料中の可溶性りん酸(S-P₂O₅)

88 試験室が参加し, 86 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 発光分光分析 (ICP-OES) 法, 1 試験室がその他の方法 (クエン酸二アンモニウム法) を用いた. 報告された分析値の Median は 8.85 %, NIQR は 0.44 %, 平均値は 9.05 %であった. 75 試験室は「満足」であり, 5 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の評価のうち, すべての試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法であった.

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 16 試験室は脱色の作業を実施し, 70 試験室は脱色の作業を実施しなかったが, $|z| \geq 3$ の分析値を除外後に脱色の有無について分析値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.

可溶性りん酸の測定時には, 試料溶液中及び標準液中のペーテルマンくえん酸塩溶液が 2 mL となるよう調整し, 発色後は 30~120 分間に測定を終了させることに注意が必要である.

ICP-OES を用いて測定する場合には, 検量線法については, 検量線の直線性に留意し, 決定係数 (r^2) が 0.99 を下回る場合や明らかに標準液の調製を失敗したと考えられる場合は, 再度調製を行う必要がある. 試料溶液の測定はできる限り検量線の中心濃度付近で行ったほうがよい. 内標準補正を行う場合には, 内標準に用いる元素の試料中濃度が測定に影響を及ぼさない濃度であるかを確認するとともに, 測定成分の波長と内標準の波長について, イオン線と原子線の線種を合わせ, 測定成分の波長に対して内標準の波長に近いものを選ぶことが重要である.

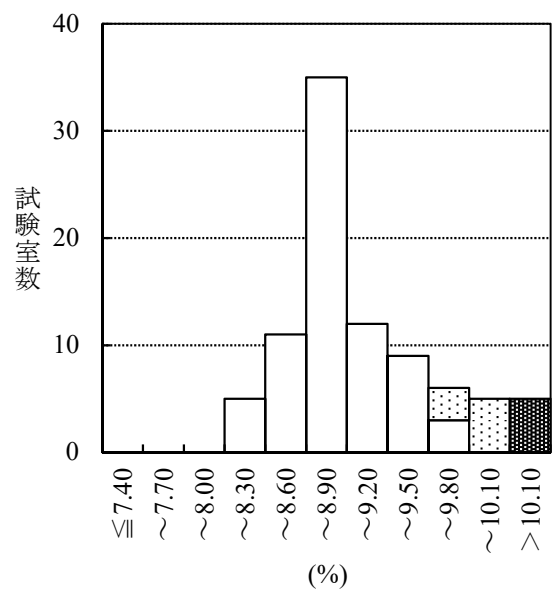


図3-2 化成肥料中の可溶性りん酸

□満足 □疑わしい ■不満足

(3) 化成肥料中の水溶性りん酸 (W-P₂O₅)

119 試験室が参加し、116 試験室はバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法、3 試験室が ICP-OES 法を用いた。報告された分析値の Median は 6.87 %、NIQR は 0.29 %、平均値は 6.98 %であった。92 試験室が「満足」であり、19 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、18 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。

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 26 試験室は脱色の作業を実施し（以下「脱色実施方法」とする.）、90 試験室は脱色の作業を実施しなかった（以下「脱色未実施方法」とする.）。 $|t| \geq 3$ の分析値を除外後の平均値は脱色実施方法が 6.80 %、脱色未実施方法が 6.95 %であり、2 方法間について分析値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 %で有意に差が認められ、脱色実施方法の分析成績が有意に低かった。

吸光光度法を用いて可溶性りん酸と同時に測定する場合は、試料溶液中及び標準液中にペーテルマンくえん酸塩溶液 2 mL を加えて、可溶性りん酸で使用する発色試薬で発色後 30~120 分の間に測定を終了させることに注意が必要である。

(4) 化成肥料中の水溶性加里 (W-K₂O)

118 試験室が参加し、91 試験室がフレイム原子吸光法、22 試験室がフレイム光度法、5 試験室が ICP-OES 法を用いた。報告された分析値の Median は 8.15 %、NIQR は 0.19 %、平均値は 8.14 %であった。94 試験室が「満足」であり、12 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、2 試験室はフレイム光度法、1 試験室が ICP-OES 法であった。

$|t| \geq 3$ の分析値を除外後に、フレイム原子吸光法及びフレイム光度法の 2 方法間について分析値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。

原子吸光光度計で測定する際は、物理干渉による影響を一定にするために、試料溶液及び標準液に添加する干渉抑制剤溶液の添加量を同量とする必要がある。また、原子吸光光度計は肥料分析において多用する機器であるため、メーカーの説明書や JIS 等を参考に保守点検を行うこ

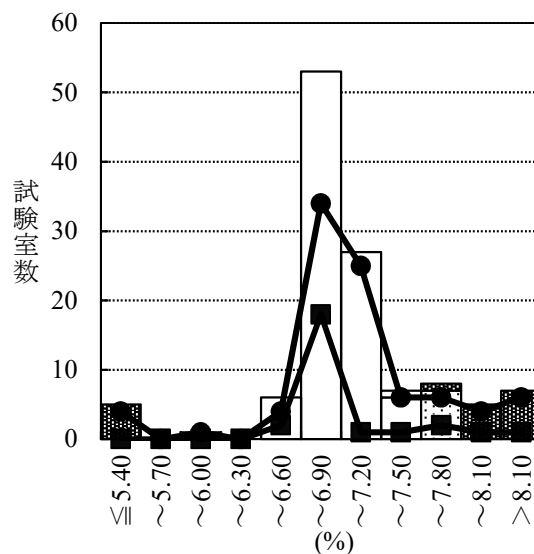


図3-3 化成肥料中の水溶性りん酸

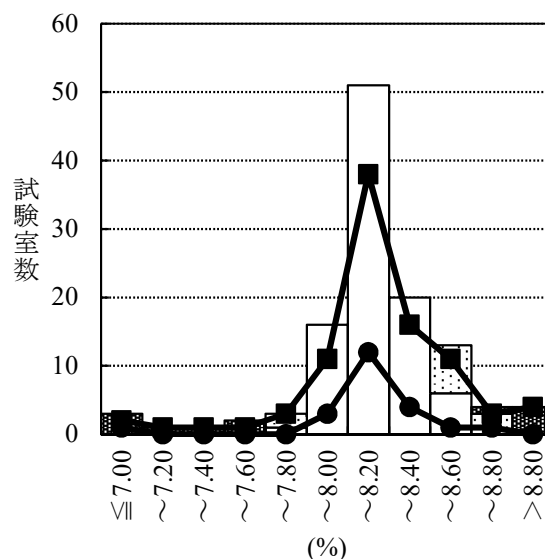
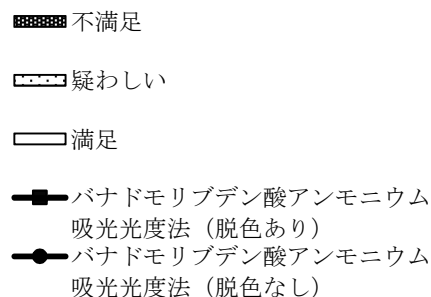
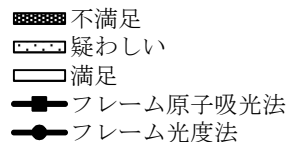


図3-4 化成肥料中の水溶性加里



とが望ましい。

(5) 化成肥料中のく溶性マンガンの(C-MnO)

104 試験室が参加し、91 試験室がフレイム原子吸光法、11 試験室が ICP-OES 法、2 試験室がその他の方法(過よう素酸カリウム法)を用いた。報告された分析値の Median は 0.556 %、NIQR は 0.032 %、平均値は 0.550 % であった。91 試験室は「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、すべての試験室がフレイム原子吸光法であった。

$|z| \geq 3$ の分析値を除外後に、フレイム原子吸光法及び ICP-OES 法の 2 方法間について分析値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。

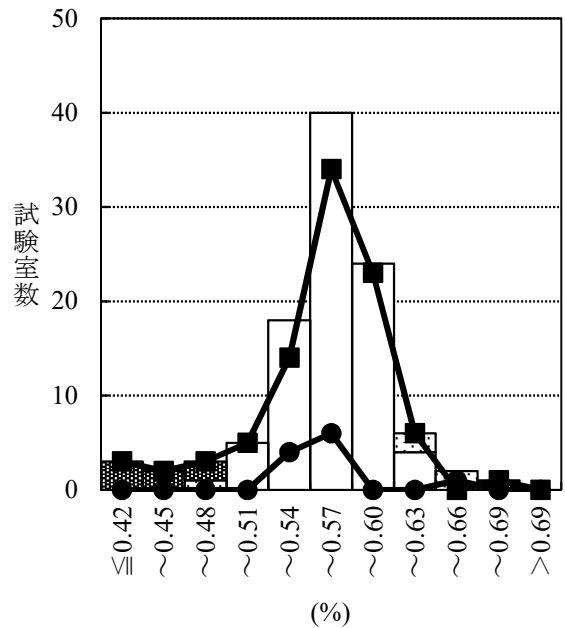


図3-5 化成肥料中のく溶性マンガンの

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

(6) 化成肥料中の水溶性ほう素(W-B₂O₃)

97 試験室が参加し、27 試験室がアゾメチン H 法(補正あり)、56 試験室がアゾメチン H 法(補正なし)、13 試験室が ICP-OES 法、1 試験室がその他の方法(ICP 質量分析法)を用いた。報告された分析値の Median は 0.497 %、NIQR は 0.024 %、平均値は 0.491 % であった。78 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、1 試験室がアゾメチン H 法(補正あり)、2 試験室がアゾメチン H 法(補正なし)、4 試験室が ICP-OES 法、1 試験室がその他の方法であった。 $|z| \geq 3$ の分析値を除外後の平均値は、補正したアゾメチン H 法が 0.483 %で、補正していないアゾメチン H が 0.502 %であり、各々2 方法間について分析値の平均値の差による検定(t -検定)を行ったところ、アゾメチン H 法における補正の有無による検定において有意水準 5 %で有意に差が認められ、補正したアゾメチン H 法の分析成績が有意に低かった。

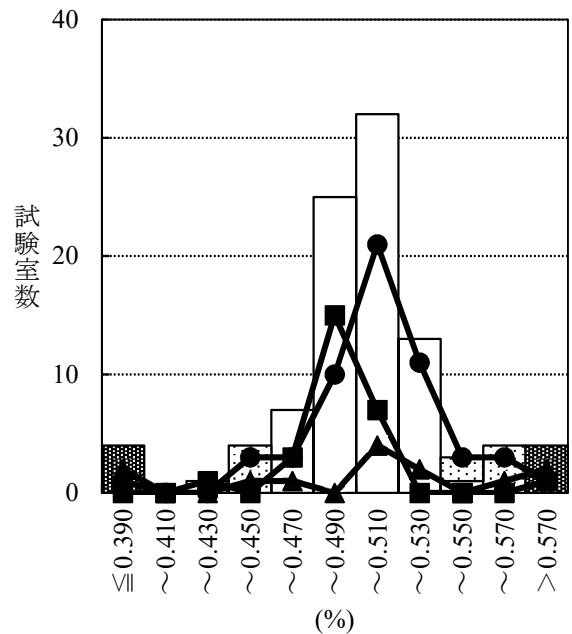


図3-6 化成肥料中の水溶性ほう素

■ 不満足
 □ 疑わしい
 ▨ 満足
 —■— アゾメチンH法 (補正あり)
 —●— アゾメチンH法 (補正なし)
 —▲— ICP-OES法

アゾメチン H 法は平成 30 年度に改良され、試料溶液の着色による吸光度の補正方法が新たに肥料等試験法に追加されている。これは ICP-OES 法による固形肥料中のく

溶性ほう素の測定方法を検討した際に、ICP-OES法とアゾメチンH法との方法間比較による真度の確認結果が肥料等試験法で示す基準を満たさなかったことによる。その原因として、有機物を原料に使用した肥料において、試料溶液が着色したことにより吸光光度法であるアゾメチンH法による分析値が実際のほう素含有量よりも過大となって測定値に影響したものと考察された。また、この検討の際には有機物を含まない肥料においても着色の影響が確認されたことから、品質管理分析の成績等で試料溶液の着色が分析試料中のほう素の分析値に影響を与えないことが予め判明している場合を除いて、試料溶液の着色による吸光度の補正を行うことを肥料等試験法において推奨している。

水溶性ほう素の抽出操作における煮沸では、固結が生じないように一定時間ごとにガラス棒等がかき混ぜ、固結が生じていないことを確認する。アゾメチンH法で測定する際には、添加するアゾメチンH溶液はそれ自体が着色しており、添加量のばらつきが分析値のばらつきに繋がりがやすいため、測定溶液において一定の添加量となるように留意する必要がある。

(7) 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、13 試験室がジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法、2 試験室が ICP-MS 法、4 試験室がその他の方法(水素化物発生 ICP-OES 法)を用いた。報告された分析値の Median は 5.95 mg/kg、NIQR は 0.42 mg/kg、平均値は 5.85 mg/kg であった。30 試験室が「満足」であり、4 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、3 試験室が水素化物発生原子吸光法、1 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。|t|≥3 の分析値を除外後の平均値は、水素化物発生原子吸光法が 6.11 mg/kg、ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法は 5.67 mg/kg であり、この 2 方法間について分析値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% で有意に差が認められ、ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法の分析成績が有意に低かった。

水素化物発生原子吸光法で測定する際は、ランプ光が石英セル内を通るように、セルを設置する。また、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液は使用時ごとに調製する必要がある。

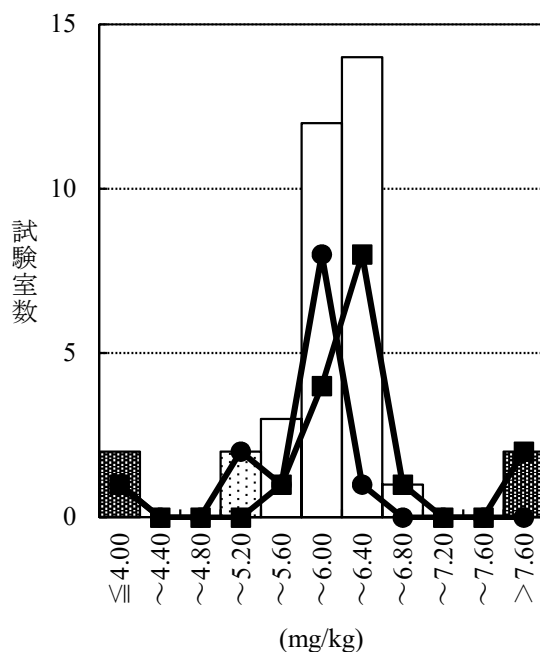


図3-7 化成肥料中のひ素

- (Dotted) 不満足
- (Dashed) 疑わしい
- (White) 満足
- (Solid) 水素化物発生原子吸光法
- (Solid) ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法

(8) 堆肥中の水分

86 試験室が参加し、73 試験室が乾燥器による乾燥減量法、13 試験室が水分計による乾燥減量法を用いた。報告された分析値の Median は 12.41 %、NIQR は 0.33 %、平均値は 12.37 %であった。76 試験室が「満足」であり、6 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、5 試験室が乾燥器による乾燥減量法、1 試験室は水分計による乾燥減量法であった。

$|t| \geq 3$ の分析値を除外後に、乾燥器による乾燥減量法及び水分計による乾燥減量法の 2 方法間について分析値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。

肥料等試験法では、硫酸アンモニア、硝酸ソーダ及びカリウム塩類を含む肥料の乾燥器を用いた乾燥減量法による水分測定においては、乾燥温度 130 °C で恒量に達するまで乾燥するという条件が設定されている。水分測定の際は適切な方法及び条件を選択することに注意する必要がある。また、水分測定に使用する乾燥器内の温度分布は一定ではなく、器内の位置によっては実際の温度が設定温度と異なることがあるため、強制循環式恒温乾燥器を使用することが望ましい。

(9) 堆肥中の窒素全量(T-N)

87 試験室が参加し、63 試験室がケルダール法、23 試験室が燃焼法、1 試験室がその他の方法(自動窒素分析装置によるケルダール法)を用いた。報告された分析値の Median は 4.37 %、NIQR は 0.07 %、平均値は 4.37 %であった。73 試験室が「満足」であり、4 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうちケルダール法が 1 試験室、燃焼法が 3 試験室であった。 $|t| \geq 3$ の分析値を除外後の平均値は、ケルダール法が 4.36 %、燃焼法が 4.42 %であり、この 2 方法間について分析値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 % で有意に差が認められ、ケルダール法の分析成績が有意に低かった。ケルダール法による分析において、硝酸塩を含有する試料の場合はその中の窒素が定量されず、さらに他の形態の窒素も損失するため低値となることが知られている。そのため、供試試料の硝酸性窒素を測定したところ定量下限以下であった。このことから、今回の試料については、硝酸性窒素の有無による影響はないものと推察された。他の要因として、ケルダール法は燃焼法に比べて分析操作時に窒素を流出しやすく、ケルダール法においては図 3-9 のヒストグラムからも低値に偏りが見られた。

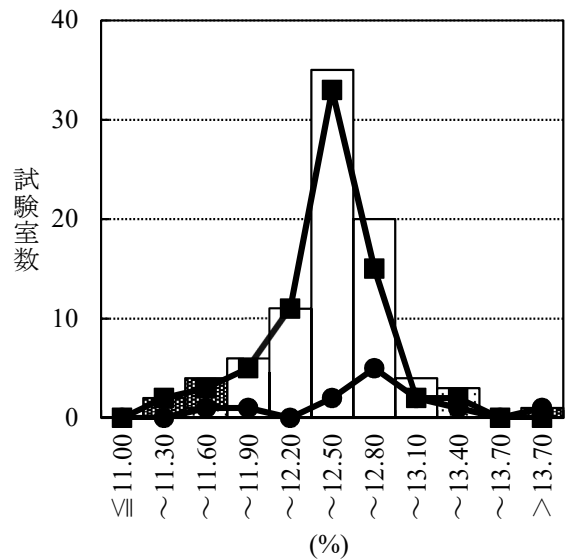


図3-8 堆肥中の水分

■ 不満足 □ 疑わしい □ 満足
 ■ 乾燥器 ● 水分計

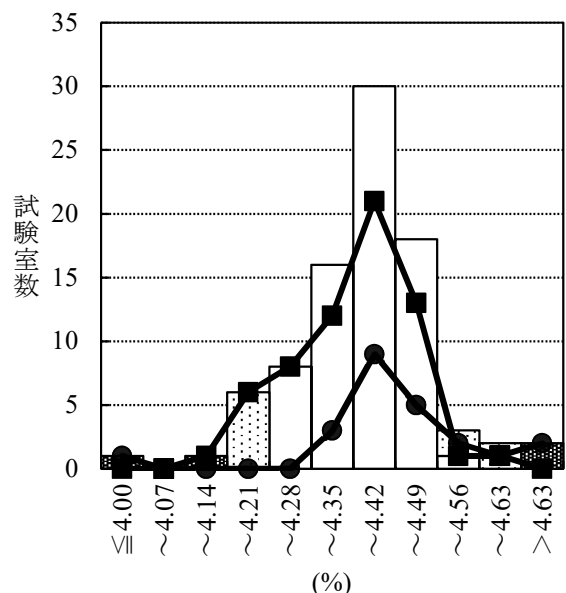


図3-9 堆肥中の窒素全量

■ 不満足 □ 疑わしい □ 満足
 ■ ケルダール法 ● 燃焼法

ケルダール法の注意点として、分解時に分解促進剤の量が足りない場合は分解が十分に行われなことがあ
る。また、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、滴定液のファクター算出等に留意する必要がある。

(10) 堆肥中のりん酸全量(T-P₂O₅)

88 試験室が参加し、87 試験室は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 法を用いた。報告された分析成績の Median は 5.64 %、NIQR は 0.09 %、平均値は 5.64 %であった。70 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」のうちバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法が 9 試験室、ICP-OES 法が 1 試験室であった。

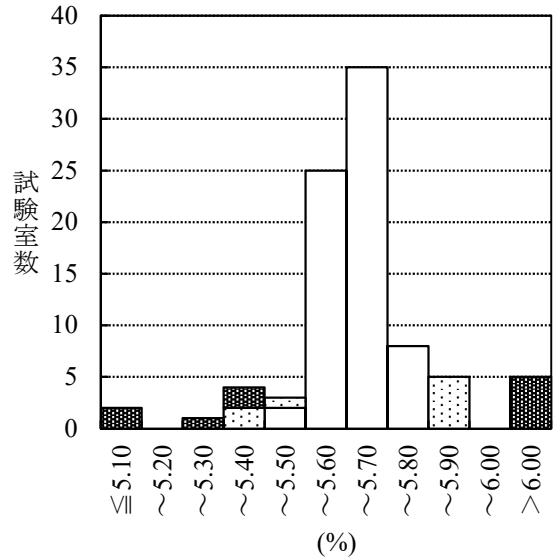


図3-10 堆肥中のりん酸全量

■不満足 □疑わしい □満足

(11) 堆肥中の加里全量(T-K₂O)

84 試験室が参加し、67 試験室がフレイム原子吸光法、14 試験室がフレイム光度法、3 試験室が ICP-OES 法を用いた。報告された分析成績の Median は 5.51 %、NIQR は 0.18 %、平均値は 5.47 %であった。69 試験室が「満足」であり、7 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、すべての試験室がフレイム原子吸光法であった。|z|≥3 の分析値を除外後に、フレイム原子吸光法及びフレイム光度法の 2 方法間について分析値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。

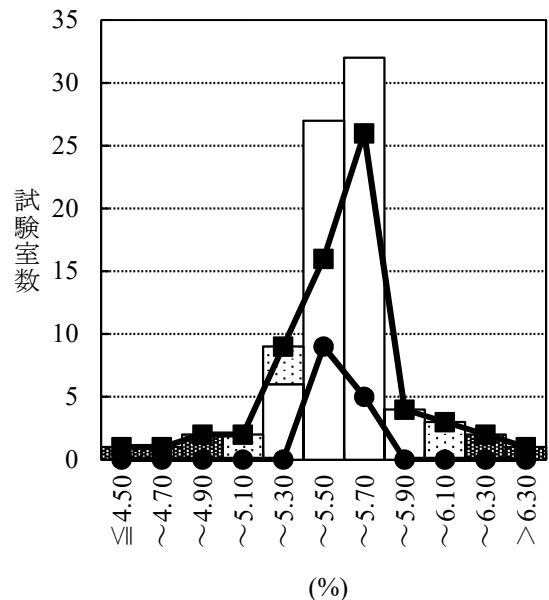


図3-11 堆肥中の加里全量

■不満足 □疑わしい □満足
 ■ フレイム原子吸光法 ● フレイム光度法

(12) 堆肥中の有機炭素(O-C)

39 試験室が参加し、14 試験室が二クロム酸酸化法、24 試験室が燃焼法、1 試験室がその他の方法(強熱損失法)を用いた。報告された分析値の Median は 32.17 %、NIQR は 1.22 %、平均値は 31.90 %であった。29 試験室が「満足」であり、7 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち二クロム酸酸化法が 5 試験室、燃焼法が 1 試験室、その他の方法が 1 試験室であった。

二クロム酸酸化法の試料採取量は 0.05 g と少量であり、サンプリングによる誤差を生じやすいため、サンプリングする前に予め試料をメノウ乳鉢等で微粉碎しておくことが重要である。また、試料を二クロム酸カリウム-硫酸溶液で加熱して分解する際に、加熱しすぎて液量が減らないようにする必要がある。

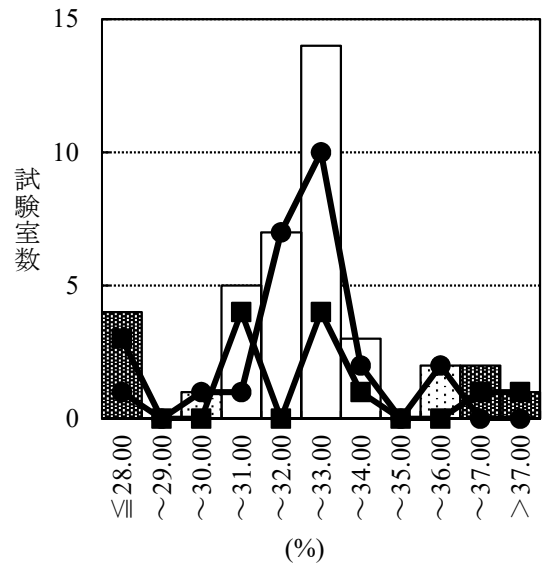


図3-12 堆肥中の有機炭素

■ 不満足 □ 満足 □ 疑わしい
 ■ ニクロム酸酸化法 ● 燃焼法

(13) 堆肥中の石灰全量(T-CaO)

65 試験室が参加し、60 試験室はフレイム原子吸光法、5 試験室がその他の方法(ICP-OES 法)を用いた。報告された分析値の Median は 5.81 %、NIQR は 0.21 %、平均値は 5.76 %であった。53 試験室が「満足」であり、5 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、すべての試験室がフレイム原子吸光法であった。

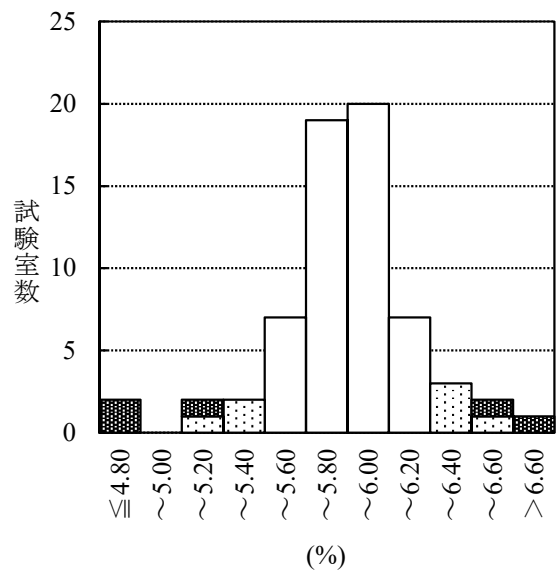


図3-13 堆肥中の石灰全量

■ 不満足 □ 満足 □ 疑わしい

(14) 堆肥中の亜鉛全量(T-Zn)

52 試験室が参加し, 48 試験室がフレイム原子吸光法, 4 試験室がその他の方法(ICP-OES 法)を用いた. 報告された分析値の Median は 753.6 mg/kg, *NIQR* は 34.1 mg/kg, 平均値は 739.6 mg/kg であった. 47 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」の評価のうち, すべての試験室がフレイム原子吸光法であった.

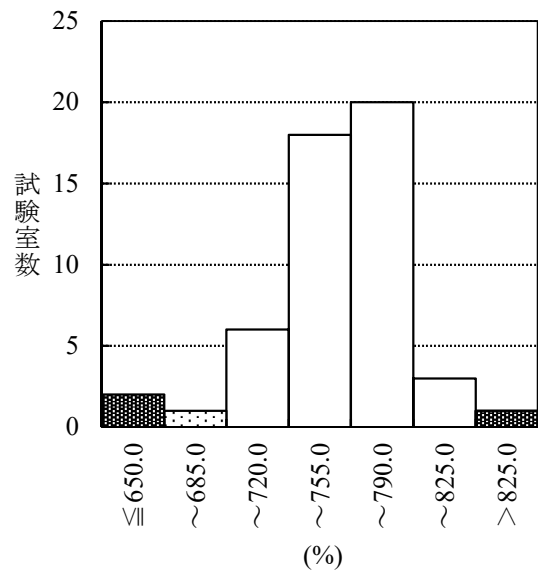


図3-14 堆肥中の亜鉛全量

□満足 □疑わしい ■不満足

5) 分析法の比較

8 試験室以上が採用した分析法ごとの $|t| \geq 3$ の分析値を除外後における Median, Median の信頼区間等について表 8 に示す. アンモニア性窒素の直接蒸留法と塩酸抽出液-蒸留法, 水溶性りん酸のバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法の脱色の有無, 水溶性ほう素の試料溶液の着色による吸光度の補正の有無, ひ素の水素化物発生原子吸光法とジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法, 窒素全量のケルダール法と燃焼法のそれぞれの分析値において平均値の差による検定 (t -検定) を行ったところ, **3. 4)** に記載したとおり, 有意水準 5 % で有意差が認められた. 有意差が認められた分析法ごとの 95 % 信頼区間を比較すると, アンモニア性窒素の塩酸抽出液-蒸留法の 95 % 信頼区間は 9.92 ~ 10.02 % に対し, 直接蒸留法の 95 % 信頼区間は 9.74 ~ 9.84 % となり, 95 % 信頼区間に重なりが認められなかった. 有意差が認められた水溶性りん酸, 水溶性ほう素及びひ素においても同様の結果であった. また, 分析法ごとの RSD_{rob} は水溶性りん酸の脱色操作や水溶性ほう素の補正等, 肥料等試験法で推奨している方法で行ったほうが小さいことから, 分析結果のバラツキは小さかった.

表8 各分析方法の統計解析結果(|t|≧3(不満足)を除く)

肥料の種類及び 分析成分	分析方法	参加試験 室数	分析方法採用 試験室数内訳	Mean	Median	Medianの 95%信頼区間		NIQR	RSD _{rob} ^{b)} (%)
						Mean	Median		
化成肥料									
アンモニウム性窒素	塩酸(1+23)で抽出し、蒸留 直接蒸留法	119	26 25	9.94	9.97	9.92	~ 10.02	0.13	1.3
	バナドモリブデン酸アンモニウム法(脱色あり)		80 78	9.82	9.79	9.74	~ 9.84	0.24	2.4
可溶性りん酸	バナドモリブデン酸アンモニウム法(脱色なし)	88	16 14	8.76	8.82	8.71	~ 8.93	0.21	2.4
	バナドモリブデン酸アンモニウム法(脱色あり)		70 67	8.96	8.84	8.73	~ 8.95	0.43	4.9
水溶性りん酸	バナドモリブデン酸アンモニウム法(脱色あり)	119	26 23	6.80	6.74	6.69	~ 6.79	0.11	1.6
	バナドモリブデン酸アンモニウム法(脱色なし)		90 75	6.95	6.89	6.84	~ 6.94	0.23	3.3
水溶性加里	フレーム原子吸光法	118	91 82	8.18	8.16	8.12	~ 8.20	0.17	2.1
	フレーム光度法		22 20	8.14	8.15	8.11	~ 8.19	0.09	1.1
可溶性マンガן	フレーム原子吸光法	104	91 83	0.559	0.561	0.55	~ 0.57	0.03	5.0
	ICP-OES法		11 11	0.554	0.549	0.54	~ 0.56	0.02	2.9
水溶性ほう素	アズメチンH法(補正あり)	97	27 26	0.483	0.485	0.481	~ 0.489	0.01	2.2
	アズメチンH法(補正なし)		56 54	0.502	0.503	0.497	~ 0.508	0.02	4.0
ひ素	ICP-OES法	36	13 9	0.499	0.502	0.492	~ 0.512	0.01	3.0
	水素化物発生原子吸光法		17 14	6.11	6.16	5.99	~ 6.32	0.31	5.1
堆肥	ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光度法		13 12	5.67	5.76	5.63	~ 5.89	0.23	4.0
	乾燥器による乾燥減量法	86	73 68	12.39	12.41	12.36	~ 12.45	0.20	1.6
水分	水分計による乾燥減量法		13 12	12.54	12.65	12.49	~ 12.80	0.27	2.2
	ケルダール法	87	63 62	4.36	4.37	4.35	~ 4.38	0.08	1.8
窒素全量	燃焼法		23 20	4.42	4.41	4.37	~ 4.44	0.07	1.6
	バナドモリブデン酸アンモニウム法	88	87 78	5.63	5.64	5.62	~ 5.66	0.07	1.3
加里全量	フレーム原子吸光法	84	67 60	5.50	5.52	5.47	~ 5.57	0.19	3.5
	フレーム光度法		14 14	5.50	5.49	5.43	~ 5.54	0.10	1.8
有機炭素	ニクロム酸酸化法	39	14 9	31.83	32.30	31.57	~ 33.03	1.09	3.4
	燃焼法		24 23	32.26	32.17	31.87	~ 32.47	0.71	2.2
石灰全量	フレーム原子吸光法	65	60 55	5.82	5.82	5.77	~ 5.87	0.18	3.1
	フレーム原子吸光法	52	48 45	754.1	753.2	743.4	~ 763.0	32.8	4.4

a) ひ素及び亜鉛はmg/kg, それら以外は質量分率%を示す

b) RSD_{rob}はNIQR/メダイアンを%表示したもの(ロバスト法による相対標準偏差)

6) 肥料等試験法に係るアンケート調査

肥料等試験法について、改良してほしい分析操作や、追加してほしい分析法等があるか。また、共通試料による手合わせ分析について意見要望等があるかアンケート調査を行った。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) 改良要望のあった分析操作

- 可溶性りん酸等の活性炭を用いた脱色操作の改良
- ほう素のアゾメチン H 法について、発色時間は 2 時間で十分かどうかの検討
- 尿素性窒素のウレアーゼ法について、肥料分析法に掲載されていたリン酸塩緩衝液で抽出する方法の追加
- 加里全量等の抽出方法である「灰化-塩酸煮沸」と「灰化-王水分解」について、灰化時間や温度を統一してほしい
- 可溶性りん酸の抽出操作の短縮・簡易化
- 亜鉛やカルシウム全量の灰化処理の省略または時間短縮
- アンモニア性窒素について、塩酸で抽出するのではなく、分析試料を蒸留フラスコに秤量してから塩酸で懸濁させて蒸留する方法への改良
- 水溶性りん酸単体で分析する際の発色試薬溶液も、く溶性りん酸や可溶性りん酸と同様に b 試薬液を使用できるようにしてほしい
- マグネチックスターラーでの抽出方法をすべての分析法で使用できるようにしてほしい
- 水銀について、硝酸-過塩素酸での抽出方法では原料によって抽出されないため、他の前処理方法も追加してほしい
- ビウレット性窒素の HPLC 法について、有機物等の妨害物質の除去方法

(2) 追加要望のあった分析法

水溶性石灰の分析法、水溶性モリブデンの分析法を固形肥料に適用拡大、ICP-OES 法を用いたカドミウム、ニッケル、クロム、鉛等の重金属の分析方法を汚泥肥料以外に適用拡大、可溶性硫黄分析法について、イオンクロマトグラフを用いた分析法以外の分析法の追加、く溶性の鉄・銅・亜鉛およびモリブデンの分析法の追加、ICP-OES 法以外のチタンの分析法の追加、石灰全量、苦土全量の ICP-OES 法の追加、鉄全量、マンガン全量の分析法、また肥料分析法に掲載されていた硝酸塩類を適用範囲とした紫外部吸光光度法の追加など

(3) 肥料等試験法の記載内容に関する要望

- 可溶性りん酸のペーテルマンくえん酸塩溶液の詳細な調製方法
- ビウレット性窒素の HPLC 法について、有機物を含む原料による妨害物質に関する注意喚起
- ほう素の試料溶液の着色による吸光度の補正方法について、検量線の作成方法がわかりにくい
- マグネシウムの原子吸光法で感度の低い波長 202.5 nm を使用した場合の留意点

(4) その他の肥料等試験法に関する要望

- 法改正により様々な肥料を混合できるようになったため、有機物の含有により分析法を区別する

のではなく、原料割合等に応じて分析法の採用に柔軟性を持たせてほしい

- 可溶性りん酸の分析法で不溶解物と残留物の文言が混在しているので修正してほしい
- 肥料等試験法の改正点がわかりにくい

4. まとめ

2023年度肥料の共通試料を用いた分析は、化成肥料7成分に128試験室、堆肥7成分に92試験室が参加した。

成分ごとの分析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74%~94%、「不満足 ($|z| \geq 3$)」と評価された試験室の割合は4%~18%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、アンモニア性窒素の直接蒸留法と塩酸抽出液-蒸留法、水溶性りん酸のバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法の脱色の有無、水溶性ほう素の試料溶液の着色による吸光度の補正の有無、ひ素の水素化物発生原子吸光法とジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法、窒素全量のケルダール法と燃焼法のそれぞれの分析値において有意水準5%で有意差が認められた。それ以外の成分においては2方法間で有意水準5%で有意差は認められなかった。

今年度は初めて堆肥を共同試験用試料とし、有機炭素や石灰全量、亜鉛全量を分析項目に追加した。法改正によりさまざまな肥料を混合できるようになったことから、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要であると考えられた。

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、エムシー・ファーティコム株式会社神島工場には試料の準備、調製及び均質性確認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 (2022)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/bunseki/sub9_shiken2022.html>

-
- 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 5 年 10 月 1 日, 農林水産省告示第 1053 号(2023)

Proficiency Test in Fiscal Year 2023

OSHIMA Mayu¹, SHIRASAWA Yuko², TAMURA Chiaki³, AMANO Tadao⁴,
MASUI Ryota⁵, TANAKA Yudai⁶, AKIMOTO Satono¹ and SHIRAI Yuji⁷

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Fertilizer and Feed Inspection Department

² FAMIC, Sapporo Regional Center

³ FAMIC, Sendai Regional Center

⁴ FAMIC, Nagoya Regional Center

⁵ FAMIC, Kobe Regional Center

⁶ FAMIC, Fukuoka Regional Center

⁷ Japan Fertilizer and Feed Inspection Association

A proficiency testing of analytical laboratories was conducted in fiscal year 2023, using compound fertilizer and compost based on ISO/IEC 17043, “Conformity assessment—General requirements for proficiency testing”.

Ammonium nitrogen (A-N), citric acid-soluble phosphorus (S-P₂O₅), water-soluble phosphorus (W-P₂O₅), water-soluble potassium (W-K₂O), citric acid-soluble manganese (C-MnO), water-soluble boron (W-B₂O₃) and arsenic (As) were analyzed using a compound fertilizer sample. Moisture (Mois), total nitrogen (T-N), total phosphoric acid (T-P₂O₅), total potassium (T-K₂O), organic carbon (O-C), total lime (T-CaO) and total zinc (T-Zn) were analyzed using compost sample.

Two homogenized samples were sent to the participants. From the 128 participants which received a compound fertilizer sample, 36-119 results were returned for each analytical component. From the 92 participants which received a compost sample, 39-88 results were returned for each analytical component.

Statistical analysis of results 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 74 %-94 % and the results from the satisfactory participants were almost normally distributed.

Key words proficiency test, compound fertilizer, compost, ISO/IEC 17043, z score

(Research Report of Fertilizer, **17**, 125-147, 2024)