

11 2008年度 肥料認証標準物質の開発

－高度化成肥料 FAMIC-A-08 及び普通化成肥料 FAMIC-B-08－

高橋雄一¹, 廣井利明², 秋元里乃², 添田英雄², 高橋佐貴子², 相澤真理子³,
阿部文浩², 加藤公栄⁴, 義本将之⁴, 齊木雅一⁴, 白澤優子⁴, 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, 主成分, 有害成分, ISO/IEC Guide 31,
ISO/IEC Guide 35

1. はじめに

肥料の品質等の保全及び公正な取引の確保のために行う検査において収去品の主成分および有害成分の分析は不可欠である。従前から、肥料生産事業場の品質管理室、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)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。このことから、2006年度より、国際的整合性を確保するため、外部精度管理試験(技能試験)における均質性試験及び共同試験成績について ISO/IEC Guide 43-1:1997 (JIS Q 0043-1:1998)³⁾を参考に解析することとした。

また、従前から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、標準試料 A(高度化成肥料)及び標準試料 B(普通化成肥料)を調製及び販売していたが、2008年度より、国際的整合性を確保するため、ISO Guide 35:2006 (JIS Q 0035:2008)⁴⁾を参考に解析することとし、ISO Guide 31:2000 (JIS Q 0031:2002)⁵⁾を参考に認証書及びラベルを作成した。2008年度は、高度化成肥料及び普通化成肥料の標準物質候補を調製し、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、水溶性苦土、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、鉛及び水銀について、17試験室で共同試験を実施し、それぞれの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)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部 (現)神戸センター

²⁾ (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

³⁾ (独)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

⁴⁾ (独)農林水産消費安全技術センター札幌センター

2. 材料及び方法

1) 共同試験用試料調製

肥料認証標準物質候補 A の基材として、尿素、硫酸アンモニア、塩化加里、副産苦土肥料、熔成微量要素複合肥料、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生産された市販の高度化成肥料を用いた。FAMIC 肥飼料安全検査部肥料調整室において、高度化成肥料 80 kg を平成 20 年 1 月に粉碎し、目開き 500 μm のふるいを通させ、肥料袋に入れて保管して安定化した。平成 20 年 6 月、調整室において、試料をよく混合し、のし餅状に拵げて短冊状に 9 等分し、1~9 の区分番号を付して容器に移した。次に、試料を表 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 の各区分からそれぞれ一定量ずつ採取し、150 g ずつスチロール瓶に小分けし、密封して肥料認証標準物質候補 A を調製した。なお、肥料認証標準物質候補 A は、常温で保管した。

肥料認証標準物質候補 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多木化学株式会社本社工場で生産された市販の普通化成肥料を用いた。また、高度化成肥料と同様に操作して、肥料認証標準物質候補 B を調製し、保管した。

表1 混合操作表

混合回数	1	2	3	4	5	6	7
	3	7	9	4	3	9	2
区分番号	5	1	5	2	6	1	8
	2	4	6	7	1	2	3
	9	6	8	5	8	7	4

2) 試験項目

肥料認証標準物質候補 A については、窒素全量 (T-N)、アンモニア性窒素 (A-N)、く溶性りん酸 (C-P₂O₅)、水溶性加里 (W-K₂O)、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-B₂O₃) の 7 項目を試験項目とした。肥料認証標準物質候補 B 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)、ひ素全量 (T-As)、カドミウム全量 (T-Cd)、鉛全量 (T-Pb) 及び水銀全量 (T-Hg) の 8 項目を試験項目とした。

3) 試験方法

肥料認証標準物質候補 A 及び肥料認証標準物質候補 B の試験方法として、肥料分析法 (1992 年版)⁶⁾ に記載されている表 2 の試験方法を例示した。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。

4) 均質性確認試験

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル⁷⁾の均質性試験に従い、肥料認証標準物質候補 A 及び肥料認証標準物質候補 B からそれぞれ 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2 肥料認証標準物質候補の試験方法(例示)

試験項目	試験方法
(肥料認証標準物質候補A)	
T-N	硫酸法
A-N	ホルムアルデヒド法
C-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム法
W-K ₂ O	フレイム光度法又はフレイム原子吸光法
C-MgO	フレイム原子吸光法
C-MnO	フレイム原子吸光法
C-B ₂ O ₃	アゾメチンH法
(肥料認証標準物質候補B)	
A-N	蒸留法
S-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム法
W-P ₂ O ₅	バナドモリブデン酸アンモニウム法
W-K ₂ O	フレイム光度法又はフレイム原子吸光法
T-As	水素化物発生方式原子吸光測光法
T-Cd	フレイム原子吸光法
T-Pb	フレイム原子吸光法
T-Hg	還元気化方式原子吸光測光法

5) 共同試験

肥料認証標準物質候補 A 及び肥料認証標準物質候補 B を以下の 17 試験室に送付した。各試験室においては 3 点併行で共同試験を実施した。なお、窒素全量(T-N), アンモニア性窒素(A-N), く溶性りん酸(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), 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-B₂O₃)の報告値(%)は小数点第 2 位に丸め, また, ひ素全量(T-As), カドミウム全量(T-Cd), 鉛全量(T-Pb) 及び水銀全量(T-Hg)の報告値(mg/kg)は有効数字 3 桁に丸めることとした。

- ・ 株式会社 イズミテック
- ・ 小野田化学工業株式会社 新潟工場
- ・ コープケミカル株式会社 新潟工場
- ・ サンアグロ株式会社 富山工場
- ・ 株式会社 三計テクノス
- ・ 住友化学株式会社 愛媛肥料工場
- ・ 多木化学株式会社 本社工場
- ・ 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 肥飼料安全検査部

- ・ 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
- ・ 北海道三井化学株式会社 分析センター
- ・ 三菱化学アグリ株式会社 小名浜工場

(50 音順)

3. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認

各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 3 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⁷⁾. このことから, 肥料認証標準物質候補 A 及び肥料認証標準物質候補 B は均質であることを確認した.

表3 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⁾
(肥料認証標準物質候補A)				
T-N	14.71	0.08	0.5	0.52
A-N	10.63	0.10	1.0	0.92
C-P ₂ O ₅	10.18	0.04	0.4	1.11
W-K ₂ O	14.03	0.14	1.0	2.02
C-MgO	3.52	0.05	1.5	1.45
C-MnO	0.43	0.01	1.6	1.73
C-B ₂ O ₃	0.20	0.01	3.0	0.60
(肥料認証標準物質候補B)				
A-N	8.34	0.04	0.5	1.03
S-P ₂ O ₅	8.14	0.04	0.5	1.03
W-P ₂ O ₅	7.09	0.02	0.3	1.98
W-K ₂ O	8.40	0.05	0.6	0.48
T-As	2.22	0.29	13.0	1.64
T-Cd	6.07	0.32	5.2	0.55
T-Pb	23.1	1.93	8.4	1.08
T-Hg	0.831	0.02	1.8	0.43

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) T-As, T-Cd, T-Pb及びT-Hgはmg/kg, その他の成分は%

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各肥料認証標準物質候補の共同試験成績を表 4-1, 表 4-2, 表 5-1 及び表 5-2

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)⁸⁾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、肥料認証標準物質候補 A の試験項目では、く溶性りん酸(C-P₂O₅)及びく溶性苦土(C-MgO)でそれぞれ 1 試験室並びにく溶性ほう素(C-B₂O₃)で 2 試験室の試験成績が外れ値と判別された。また、肥料認証標準物質候補 B の試験項目では、アンモニア性窒素(A-N)及びく溶性りん酸(S-P₂O₅)でそれぞれ 1 試験室並びにく溶性加里(W-K₂O)及び水銀全量(T-Hg)でそれぞれ 2 試験室の試験成績が外れ値と判別された。

表4-1 肥料認証標準物質候補Aの共同試験成績(その1)

試験室 ¹⁾	共同試験成績(その1)			C-P ₂ O ₅				
	T-N	A-N	C-P ₂ O ₅	A-N	C-P ₂ O ₅	C-P ₂ O ₅		
A	14.75	14.71	14.74	10.96	10.94	10.87	10.09	10.15
B	14.64	14.63	14.61	10.79	10.79	10.76	10.03	10.06
C	14.73	14.62	14.73	10.60	10.44	10.62	10.17	10.19
D	14.92	14.90	14.86	10.49	10.54	10.63	10.14	10.19
E	14.73	14.65	14.66	11.03	10.98	11.01	10.24	10.16
F	14.80	14.90	14.84	10.98	10.87	10.89	10.08	10.08
G	14.64	14.68	14.72	10.69	10.64	10.74	10.25	10.30
H	14.65	14.67	14.67	10.83	10.84	10.83	10.06	10.08
I	14.91	14.96	14.93	10.98	10.99	11.06	10.14	10.14
J	14.77	14.86	14.75	10.85	10.85	10.75	10.17	10.16
K	14.74	14.73	14.72	10.98	11.00	10.92	10.16	10.15
L	14.80	14.78	14.84	10.79	10.86	10.77	10.08	10.11 ²⁾
M	14.75	14.74	14.73	10.79	10.76	10.73	10.05	10.01
N	14.79	14.77	14.79				10.30	10.29

1) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

2) Cochranテストによる外れ値

3) Grubbsテストによる外れ値

表4-2 肥料認証標準物質候補Aの共同試験成績(その2)

試験室 ¹⁾	W-K ₂ O				C-MgO				C-MnO				C-B ₂ O ₃			
A	13.90	13.91	13.94	13.94	3.34	3.36	3.31	3.31	0.39	0.38	0.40	0.40	0.20	0.20	0.20	0.20
B	13.86	13.72	13.85	13.85	3.34	3.29	3.29	3.29	0.38	0.39	0.40	0.40	0.20	0.20	0.20	0.20
C	13.92	14.01	13.94	13.94	3.49	3.48	3.48	3.48	0.39	0.40	0.39	0.39	0.20	0.20	0.20	0.21
D	13.77	13.96	13.90	13.90	3.36	3.14	3.33	3.33	0.40	0.40	0.39	0.39	0.20	0.20	0.21	0.21
E	13.69	13.66	13.44	13.44	3.31	3.28	3.25	3.25	0.41	0.40	0.39	0.39	0.21	0.21	0.21	0.21
F	13.59	13.58	13.66	13.66	3.31	3.35	3.31	3.31	0.40	0.40	0.40	0.40	0.20	0.21	0.21	0.20
G	13.80	13.75	13.74	13.74	3.28	3.29	3.26	3.26	0.41	0.41	0.40	0.40	0.24	0.25	0.25	0.25
H	13.77	13.77	13.80	13.80	3.22	3.29	3.27	3.27	0.41	0.41	0.41	0.41	0.20	0.20	0.20	0.20
I	13.66	13.61	13.64	13.64	3.27	3.25	3.28	3.28	0.41	0.41	0.42	0.42	0.21	0.22	0.21	0.21
J	13.46	13.38	13.47	13.47	3.22	3.15	3.16	3.16	0.42	0.42	0.42	0.42	0.22	0.21	0.21	0.21
K	13.94	13.75	13.81	13.81	2.97	2.99	3.11	3.11	0.42	0.43	0.42	0.42	0.21	0.21	0.21	0.21
L	13.62	13.65	13.69	13.69	3.25	3.35	3.33	3.33	0.42	0.42	0.43	0.43	0.20	0.19	0.22	0.22
M	13.61	13.54	13.52	13.52	3.24	3.23	3.20	3.20	0.43	0.42	0.43	0.43	0.21	0.20	0.20	0.20
N	14.27	14.24	14.24	14.24	3.26	3.40	3.30	3.30	0.43	0.42	0.41	0.41	0.21	0.21	0.21	0.21

脚注は表4-1を参照

表5-1 肥料認証標準物質候補Bの共同試験成績(その1)

試験室 ¹⁾	A-N		S-P ₂ O ₅		C-P ₂ O ₅		W-K ₂ O		(%)		
A	8.19	8.19	8.06	8.09	8.01	6.93	6.95	6.93	9.16	9.16	9.16
B	8.29	8.22	8.12	8.14	8.12	6.86	6.89	6.88	9.23	9.03	9.05
C	8.34	8.41	8.17	8.15	8.06	7.09	7.04	7.08	8.57	8.37	8.43
D	8.08	8.10	8.11	7.99	8.07	7.00	7.03	7.03	8.99	8.91	8.92
E	8.56	8.63	8.16	8.20	8.18	7.08	7.10	7.21	8.92	9.00	8.99
F	8.23	8.20	8.21	8.17	8.06	7.08	7.05	7.10	8.75	8.73	8.86
G	8.10	8.09	8.12	8.18	8.18	7.03	7.07	7.01	8.90	8.89	8.95
H	8.44	8.43	8.20	8.16	8.12	6.90	6.88	6.88	8.68	8.99	8.89 ²⁾
I	8.17	8.21	8.21	8.19	8.17	6.90	6.95	6.94	8.80	8.79	8.83
J	8.59	8.65	8.15	8.11	8.08	6.93	6.90	6.95	8.94	8.91	8.90
K	8.06	7.79	7.92 ²⁾	7.66	7.75 ²⁾	6.66	6.75	6.71	7.79	7.82	7.81 ³⁾
L	8.58	8.48	8.21	8.27	8.26	7.00	7.05	7.02	8.83	8.81	8.84
M	8.58	8.55	8.14	8.11	8.09	6.90	6.89	6.87	8.82	8.77	8.74
N	8.35	8.30	8.22	8.24	8.22	6.95	6.93	6.91	8.88	8.82	8.82
O	8.35	8.39	8.37	8.37	7.00	7.09	7.01	7.01	8.83	8.82	8.96

脚注は表4-1を参照

表5-2 肥料認証標準物質候補Bの共同試験成績(その2)

試験室 ¹⁾	T-As	T-Cd	T-Pb	T-Hg	(mg/kg)						
A	2.14	1.89	2.11	5.65	5.88	23.8	24.4	24.5	0.860	0.880	0.860
B	2.04	1.94	2.14	5.91	6.12	6.29	24.5	25.0	0.833	0.845	0.849
C	2.36	2.09	2.03	6.20	6.23	6.21	24.6	25.4	0.853	0.841	0.809
D	2.29	2.47	2.51	6.09	6.14	6.11	22.6	22.6	0.891	0.866	0.864
E	2.28	2.19	2.48	5.82	5.84	5.79	24.5	24.9	0.974	1.01	0.970 ³⁾
F	2.31	2.30	2.35	5.96	6.07	6.04	26.2	25.0	0.926	0.920	0.922
G	2.35	2.35	2.28	6.04	6.14	6.07	23.7	25.3	1.03	1.00	0.994 ³⁾
H	2.10	2.10	2.20	6.31	6.26	6.36	28.4	28.0	0.849	0.852	0.841
I	2.31	2.23	2.29	5.71	5.84	5.60	23.4	24.0	22.2		
K	1.93	1.97	1.94	5.80	5.88	5.76	22.7	22.3	0.794	0.811	0.791
L	2.10	1.93	2.00	5.60	5.74	5.66	25.7	24.4	0.857	0.842	0.850
M	2.09	2.06	2.00	5.66	5.61	5.56	23.2	22.9	0.884	0.869	0.856
O	2.36	2.38	2.31	6.06	6.03	5.94	22.5	21.5	0.857	0.852	0.845
P	2.51	2.47	2.37	5.67	5.67	5.88	24.6	26.5	0.836	0.824	0.829
Q									0.922	0.894	0.904

脚注は表4-1を参照

(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(Ho_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(Ho_R)を表 6 に示した. HorRat 値は分析方法の精度の評価をするために用いられており, Ho_f は $RSD_f/RSD_f(P)$ 及び Ho_R は $RSD_R/RSD_R(P)$ により求められる⁹⁾. なお, $RSD_R(P)$ は平均定量値から Horwitz 式¹⁰⁾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), く溶性りん酸(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), く溶性苦土(C-MgO), く溶性マンガ(C-MnO)及びく溶性ほう素(C-B₂O₃))及び有害成分(ひ素全量(T-As), カドミウム全量(T-Cd), 鉛全量(T-Pb)及び水銀全量(T-Hg))の $RSD_f(P)$ 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^{11, 12)}. 外れ値を除外した主成分及び有害成分の試験成績の RSD_f は 0.2~2.0%及び 1.5~4.2%であり, それらの RSD_R は 0.6~3.7%及び 3.9~8.3%であった. また, RSD_f 及び RSD_R の評価に用いる Ho_f 及び Ho_R は 0.15~0.78 及び 0.24~1.30 であり, いずれも 2 以下であった¹³⁾.

表6 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_f ³⁾ (%,mg/kg)	RSD_f ⁴⁾ (%)	Ho_f ⁵⁾	SD_R ⁶⁾ (%,mg/kg)	RSD_R ⁷⁾ (%)	Ho_R ⁸⁾
(肥料認証標準物質候補A)								
T-N	14	14.76	0.03	0.2	0.18	0.09	0.6	0.24
A-N	13	10.82	0.05	0.5	0.34	0.16	1.5	0.52
C-P ₂ O ₅	13	10.15	0.03	0.3	0.18	0.08	0.8	0.28
W-K ₂ O	14	13.76	0.06	0.5	0.34	0.21	1.5	0.57
C-MgO	13	3.28	0.04	1.2	0.72	0.11	3.3	0.99
C-MnO	14	0.41	0.01	1.6	0.72	0.01	3.5	0.76
C-B ₂ O ₃	12	0.21	0.004	2.0	0.78	0.01	3.0	0.58
(肥料認証標準物質候補B)								
A-N	14	8.36	0.04	0.5	0.36	0.18	2.2	0.75
S-P ₂ O ₅	13	8.15	0.04	0.5	0.34	0.07	0.8	0.28
W-P ₂ O ₅	15	6.96	0.03	0.5	0.30	0.11	1.6	0.53
W-K ₂ O	13	8.87	0.06	0.6	0.43	0.33	3.7	1.30
T-As	14	2.20	0.09	4.2	0.47	0.18	8.3	0.59
T-Cd	14	5.93	0.09	1.5	0.19	0.23	3.9	0.32
T-Pb	14	24.4	0.7	2.7	0.44	1.7	7.1	0.72
T-Hg	12	0.878	0.013	1.5	0.15	0.060	6.9	0.42

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値 (n = 試験室数 × 試料数(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) T-As, T-Cd, T-Pb 及び T-Hg 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)⁵⁾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 7 に示した. また, ISO Guide 33:2000 (JIS Q 0033:2002)¹⁴⁾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7に示した。

(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(SD)との関係を(a)式で表される。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(b)式で求め、試験報告値の桁で2桁以内に丸めた¹⁵⁾。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。

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

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

(2) 認証値の決定

共同試験の試験項目のHorRat値が2.0以内であり、拡張不確かさが平均値の20%以下であることを確認したため、全ての試験項目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に丸めて¹⁵⁾表示した。

表7 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)	
(肥料認証標準物質A)					
T-N	14.76	0.05	0.03	0.09	14
A-N	10.82	0.09	0.05	0.16	13
C-P ₂ O ₅	10.15	0.04	0.03	0.08	13
W-K ₂ O	13.76	0.11	0.06	0.21	14
C-MgO	3.28	0.06	0.04	0.11	13
C-MnO	0.41	0.01	0.01	0.01	14
C-B ₂ O ₃	0.21	0.00	0.00	0.01	12
(肥料認証標準物質B)					
A-N	8.36	0.10	0.04	0.18	14
S-P ₂ O ₅	8.15	0.04	0.04	0.07	13
W-P ₂ O ₅	6.96	0.06	0.03	0.11	15
W-K ₂ O	8.87	0.18	0.06	0.33	13
T-As	2.20	0.10	0.09	0.18	14
T-Cd	5.93	0.12	0.09	0.23	14
T-Pb	24.4	0.9	0.7	1.7	14
T-Hg	0.88	0.03	0.01	0.06	12

1) 拡張不確かさ(包含係数($k=2$))

2) 併行標準偏差

3) 室間再現標準偏差

4) 解析に用いた試験室数

5) T-As, T-Cd, T-Pb及びT-Hgはmg/kg,
その他の成分は%

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7の認証値(μ)、併行標準偏差(SD_f)及び室間再現標準偏差(SD_R)を用いて(c)式、(d1)式及び(e1)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^{16, 17)}。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((d2)式)及び処置線((e2)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。

$$\text{技能評価のための標準偏差}(\sigma) = \sqrt{((SD_R)^2 - (SD_f)^2) + (SD_f)^2/n} \quad \dots (c)$$

$$\text{平均値に対する警戒線} = \mu \pm 2 \times \sigma \quad \dots (d1)$$

$$\text{単一の試験値に対する警戒線} = \mu \pm 2 \times SD_R \quad \dots (d2)$$

$$\text{平均値に対する処置線} = \mu \pm 3 \times \sigma \quad \dots (e1)$$

$$\text{単一の試験値に対する処置線} = \mu \pm 3 \times SD_R \quad \dots (e2)$$

5) 認証標準物質の安定性のモニタリング

認証標準物質 A 及び B の試験項目成分の安定性試験成績を表8に示した。試験室 A における共同試験の1年後に実施した試験成績は、いずれの試験項目も「4) 認証標準物質の使い方」による警戒線以内であった。また、データの安定性の評価手法として、ISO Guide 35:2006 (JIS Q 0035:2008)⁴⁾を参考に各試験成分の En 数を式(f)により算出し、次のように評価を行った。その結果、いずれの成分も安定と判断された。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。

$$En \leq 1 \quad \dots \text{安定}$$

$$En > 1 \quad \dots \text{不安定}$$

$$En = |\mu - m| / (k \times \sqrt{(u_{CRM})^2 - (u_{meas})^2}) \quad \dots (f)$$

μ : 認証値

u_{CRM} : 認証値の標準不確かさ

m : 安定性のモニタリング試験成績の平均値

u_{meas} : 安定性のモニタリング試験成績の平均値の標準不確かさ

4. まとめ

当センターは、肥料認証標準物質として高度化成肥料 FAMILIC-A-08 及び普通化成肥料 FAMILIC-B-08 を

開発した。高度化成肥料 FAMILC-A-08 は 7 主成分を認証し、普通化成肥料 FAMILC-B-08 は 4 主成分及び 4 有害成分を認証した。認証方法は、共同試験を実施し、ISO Guide 35:1989 (JIS Q 0035:1997)⁴⁾を参考に解析した。ISO Guide 31:2000 (JIS Q 0031:2002)⁵⁾の要求事項に基づいて認証書及びラベルを作成した。肥料標準物質作成委員会(2008年12月)の審議を受け、2009年1月よりこれら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、国内には他になく、また、国外の肥料成分の保証形態が異なるために測定方法が異なる。このような観点から、これら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。

表8 安定性試験成績

試験項目	認証値 (%,mg/kg) ³⁾	下方警戒線 (%,mg/kg)	上方警戒線 (%,mg/kg)	安定性試験 成績 ¹⁾²⁾ (%,mg/kg)	En
(肥料認証標準物質A)					
T-N	14.76	14.58	14.94	14.75	0.38
A-N	10.82	10.51	11.12	10.80	0.16
C-P ₂ O ₅	10.15	9.99	10.30	10.15	0.95
W-K ₂ O	13.76	13.35	14.17	13.75	0.42
C-MgO	3.28	3.07	3.48	3.31	0.82
C-MnO	0.41	0.38	0.43	0.40	0.31
C-B ₂ O ₃	0.21	0.20	0.22	0.21	0.18
(肥料認証標準物質B)					
A-N	8.36	8.00	8.71	8.54	0.69
S-P ₂ O ₅	8.15	8.03	8.26	8.13	0.48
W-P ₂ O ₅	6.96	6.75	7.18	6.93	0.60
W-K ₂ O	8.87	8.22	9.53	9.01	0.73
T-As	2.20	1.87	2.54	2.13	0.29
T-Cd	5.93	5.49	6.37	5.88	0.38
T-Pb	24.4	21.1	27.6	24.8	0.40
T-Hg	0.88	0.76	1.00	0.86	0.42

1) 3点併行試験の平均値

2) 共同試験実施から一年目の試験成績

3) T-As, T-Cd, T-Pb及びT-Hgはmg/kg, その他の成分は%

5. 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イズミテック、小野田化学工業株式会社新潟工場、コープケミカル株式会社新潟工場、サンアグロ株式会社富山工場、株式会社三計テクノス、住友化学株式会社愛媛肥料工場、多木化学株式会社本社工場、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、北海道三井化学株式会社分析センター及び三菱化学アグリ株式会社小名浜工場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/IEC Guide 43-1 (1997): “Proficiency testing by interlaboratory comparisons—Part 1 : Development and operation of proficiency testing schemes” (JIS Q 0043-1 : 1998, 「試験所間比較による技能試験 第1部: 技能試験スキームの開発及び運営」)
- 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) 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)
- 7) 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)
- 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) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guideline for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)
- 10) 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)
- 11) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix E: Laboratory Quality Assurance, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)
- 12) 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)
- 13) 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)
- 14) ISO Guide 33 (2000): “Uses of certified reference materials” (JIS Q 0033 : 2002, 「認証標準物質の使い方」)
- 15) 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」)
- 16) 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」)
- 17) 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-08) and Ordinary Compound Fertilizer (FAMIC-B-08)

Yuichi TAKAHASHI¹, Toshiaki HIROI², Satono AKIMOTO², Hideo SOETA², Sakiko TAKAHASHI², Mariko AIZAWA³, Fumihiko ABE², Kimie KATO⁴, Masayuki YOSHIMOTO⁴, Masakazu SAIKI⁴, Yuko SHIRASAWA⁴, Yuji SHIRAI² and Masato SHIBATA²

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department (Now) Kobe Regional Center

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) Sendai Regional Center

⁴ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sapporo Regional Center

Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC) has developed two certified reference materials (CRMs): high-analysis compound fertilizer (FAMIC-A-08) and ordinary compound fertilizer (FAMIC-B-08), for analysis of major components and harmful elements. FAMIC-A-08 was certified for the concentrations of 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-08 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), total arsenic (T-As), total cadmium (T-Cd), total lead (T-Pb) and total mercury (T-Hg). The certified values were obtained from a statistical analysis of the results of a collaborative study on the chemical analysis of these fertilizers. Seventeen laboratories participated in this study. In a statistical analysis of data that 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, 2, 116~129 2009)