

4 2024年度 肥料の共通試料を用いた分析について

坂井田里子¹, 板橋 葵¹, 奥西茉楠², 沼寄佳奈子³, 天野忠雄⁴,
神川孝文⁵, 田中雄大⁶, 秋元里乃¹, 天野雅猛⁷

キーワード 試験所間比較, 液状肥料, 鉍さいけい酸質肥料, 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, 肥料分析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.

2024年度は液状肥料及び鉍さいけい酸質肥料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

液状肥料は, 試料 60 L を容器に入れ, 品質の安定を図るため約 2 ヶ月間保管した. その後, 試料をよく混合してろ過し, ポリ容器に一定量ずつ採取し, 1 本当たり約 200 mL 入りの試料 250 本を調製して配付まで常温保管した.

鉍さいけい酸質肥料は, 粉碎して目開き 212 μm の網ふるいを全通させた. ふるいを通した試料は, よく混合した後, 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. この中から表 1 の混合

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 (元)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

操作表の組合せに従い 4 区分を抽出し、よく混合したのち 4 等分して元の容器に戻した。この操作を 7 回繰り返した後、1~9 の各区分の容器から一定量ずつ採取し、よく混合した後、1 袋当たり約 180 g 入りの試料 200 個を調製し、ポリエチレン製袋で密封して配付時まで常温保管した。

表1 鉍さいけい酸質肥料の混合操作表

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

2) 均質性確認

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル⁴⁾の均質性確認試験に従い、**2.1)**で調製した鉍さいけい酸質肥料共同試験用試料から 10 試料を抜き取り均質性確認用試料とし、く溶性苦土(C-MgO)を各均質性確認用試料につき 2 点併行で試験して均質性確認試験の成績とした。液状肥料については **2.1)**の調製工程により均質性が保たれていると考えられることから、均質性確認試験を実施しなかった。

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。2024 年度においては、液状肥料は 115 試験室、鉍さいけい酸質肥料は 90 試験室が参加した。

4) 分析成分

液状肥料については、窒素全量(T-N)、アンモニア性窒素(A-N)、硝酸性窒素(N-N)、水溶性りん酸(W-P₂O₅)、水溶性加里(W-K₂O)、水溶性苦土(W-MgO)、水溶性マンガン(W-MnO)、水溶性亜鉛(W-Zn)、水溶性銅(W-Cu)、水溶性鉄(W-Fe)及び水溶性モリブデン(W-Mo)の 11 成分を分析成分とした。また、鉍さいけい酸質肥料については、可溶性けい酸(S-SiO₂)、アルカリ分(AL)及びく溶性苦土(C-MgO)の 3 項目を試験項目とした。

5) 分析方法

参加試験室に対して肥料等試験法(2023)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 2 のとおりである。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2 肥料等試験法の項目番号等

分析成分	項目番号等 ^{a)}
(液状肥料)	
窒素全量(T-N)	4.1.1.b 燃焼法
	4.1.1.c デバルダ合金-ケルダール法
	4.1.1.e アンモニア性窒素及び硝酸性窒素による算出
アンモニア性窒素(A-N)	4.1.2.a 蒸留法
	4.1.2.b ホルムアルデヒド法
硝酸性窒素(N-N)	4.1.3.a デバルダ合金-蒸留法
	4.1.3.c フェノール硫酸法
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 フレーム原子吸光法又はフレーム光度法
	4.3.3.d ICP 発光分光分析法
水溶性苦土(W-MgO)	4.6.4.a フレーム原子吸光法
	4.6.4.b ICP 発光分光分析法
水溶性マンガン(W-MnO)	4.7.3.a フレーム原子吸光法
	4.7.3.b ICP 発光分光分析法
水溶性亜鉛(W-Zn)	4.9.2.a フレーム原子吸光法
	4.9.2.b ICP 発光分光分析法
水溶性銅(W-Cu)	4.10.2.a フレーム原子吸光法
	4.10.2.b ICP 発光分光分析法
水溶性鉄(W-Fe)	4.13.1.a フレーム原子吸光法
	4.13.1.b ICP 発光分光分析法
水溶性モリブデン(W-Mo)	4.14.1.a チオシアン酸ナトリウム吸光光度法
	4.14.1.b ICP 発光分光分析法
(鉱さいけい酸質肥料)	
可溶性けい酸(S-SiO ₂)	4.4.1.a ふっ化カリウム法
	4.4.1.d 過塩素酸法
アルカリ分(AL)	4.5.5.a エチレンジアミン四酢酸塩法
	4.5.5.b 可溶性石灰及び可溶性苦土による算出
可溶性苦土(C-MgO)	4.6.3.a フレーム原子吸光法
	4.6.3.b ICP 発光分光分析法

a) 肥料等試験法(2023)の項目番号等

6) 報告された分析結果の評価

(1) ロバスト法による σ 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。

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

(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) 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.

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

- (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.

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

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_f) 及び試料間標準偏差 (s_{bb}) を表 3 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 3 に示した。

均質性の判定は、IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル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、外れ値は認められなかったため、これらの分析結果について一元配置分散分析を実施し、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、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。

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

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

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

$\hat{\sigma}_R$: 推定室間再現標準偏差

$CRSD_R$: 肥料等試験法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

表 3 均質性確認の結果

肥料の種類	分析成分	試料数 ^{a)}	\bar{x} ^{b)}	$CRSD_R$ ^{d)}	$\hat{\sigma}_R$ ^{e)}	s_{bb} ^{f)}	$0.3\hat{\sigma}_R$ ^{g)}	s_r ^{h)}
		$p(q)$	(%) ^{c)}	(%)	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}
鉍さいけい酸質肥料	C-MgO	10(0)	6.00	4	0.24	0.03	0.07	0.04

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値(試料数(p) \times 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

2) 分析結果の解析

参加試験室数及びzスコアによる評価の割合を表4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、鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ分が92%と最も高く、鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸が72%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、液状肥料中の水溶性りん酸が17%と最も高い結果であった。昨年度は、「満足」と評価された試験室の割合が74%~94%、「不満足」と評価された試験室の割合が4%~18%であった。

2.7) (3)~(8)で求めた分析結果全体を評価する統計量を表5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。

表4 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 ^{a)} (%)	試験室数	割合 ^{a)} (%)	試験室数	割合 ^{a)} (%)
(液状肥料)							
T-N	107	90	84	8	7	9	8
A-N	109	84	77	12	11	13	12
N-N	99	80	81	9	9	10	10
W-P ₂ O ₅	111	88	79	4	4	19	17
W-K ₂ O	112	90	80	8	7	14	13
W-MgO	107	90	84	6	6	11	10
W-MnO	97	79	81	8	8	10	10
W-Fe	64	57	89	3	5	4	6
W-Cu	70	54	77	9	13	7	10
W-Zn	70	59	84	5	7	6	9
W-Mo	44	40	91	0	0	4	9
(鉱さいけい酸質肥料)							
S-SiO ₂	65	47	72	10	15	8	12
AL	83	76	92	2	2	5	6
S-CaO	74	67	91	2	3	5	7
S-MgO	74	63	85	4	5	7	9
C-MgO	86	70	81	6	7	10	12

a) 試験室数 / 参加試験室数 × 100 (小数点第1位を四捨五入)

表5 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)}	(%) ^{g)}	(%) ^{g)}	(%) ^{g)}	(%) ^{g)}	(%)
(液状肥料)							
T-N	107	6.43	6.36	0.05	0.76	0.24	3.8
A-N	109	3.25	3.22	0.01	0.21	0.06	1.8
N-N	99	3.25	3.20	0.04	0.67	0.19	6.0
W-P ₂ O ₅	111	4.05	4.07	0.01	0.26	0.05	1.3
W-K ₂ O	112	3.21	3.20	0.02	0.28	0.08	2.6
W-MgO	107	1.17	1.16	0.01	0.14	0.04	3.2
W-MnO	97	0.316	0.320	0.002	0.032	0.012	3.7
W-Fe	64	0.185	0.188	0.003	0.017	0.011	5.6
W-Cu	70	0.0534	0.0530	0.0004	0.0058	0.0015	2.8
W-Zn	70	0.0718	0.0716	0.0005	0.0070	0.0019	2.6
W-Mo	44	0.201	0.198	0.003	0.027	0.011	5.3
(鉱さいけい酸質肥料)							
S-SiO ₂	65	33.52	33.57	0.13	1.43	0.53	1.6
AL	83	50.20	50.80	0.27	2.87	1.24	2.4
S-CaO	74	41.59	42.17	0.27	2.83	1.15	2.7
S-MgO	74	6.13	6.15	0.04	0.29	0.15	2.5
C-MgO	86	6.08	6.05	0.03	0.41	0.15	2.5

a) 全体の平均値(報告桁数)

e) 正規四分位数範囲

b) 全体の中央値(報告桁数)

f) ロバスト相対標準偏差($NIQR/Median$ を%表示したもの)

c) 全体の中央値の不確かさ

d) 全体の標準偏差

g) 質量分率

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(液状肥料中の 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(鉱さいけい酸質肥料中の S-MgO と C-MgO)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 1-5 で示したとおり、鉱さいけい酸質肥料中の S-CaO と S-MgO において、一部の結果について、点線と併行にプロットの分布が認められた。その他は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ものの、系統的な偏りは認められなかった。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。

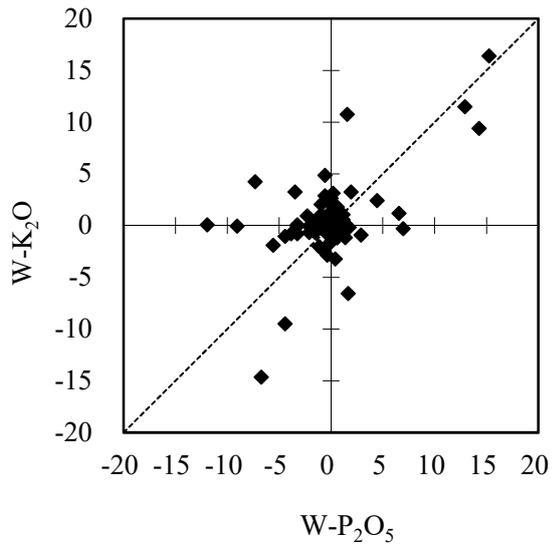


図1-1 液状肥料中のW-P₂O₅—
W-K₂Oのzスコアの関係

◆ 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)

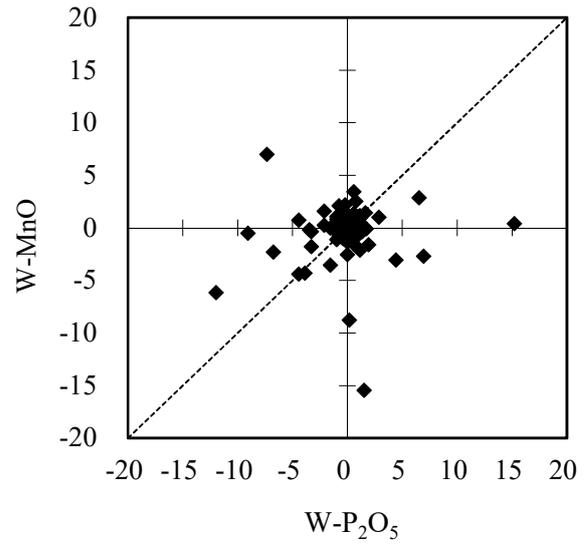


図1-2 液状肥料中のW-P₂O₅—
W-MnOのzスコアの関係

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

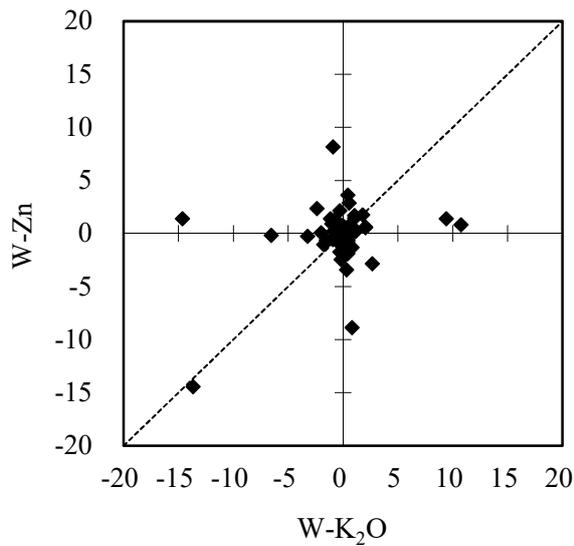


図1-3 液状肥料中のW-K₂O—
W-Znのzスコアの関係

◆ 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)

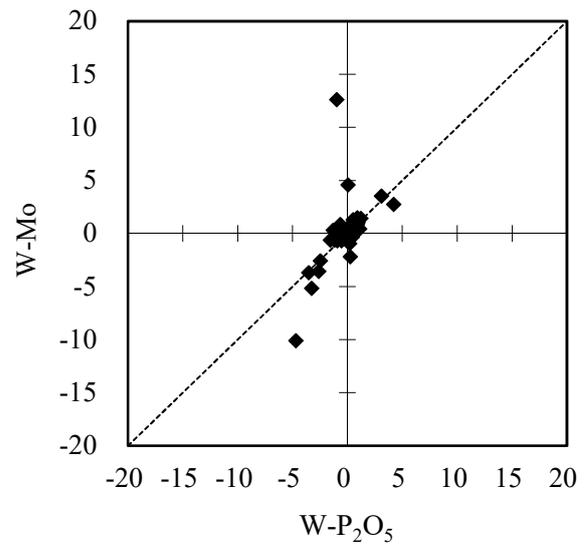


図1-4 液状肥料中のW-P₂O₅—
W-Moのzスコアの関係

◆ 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)

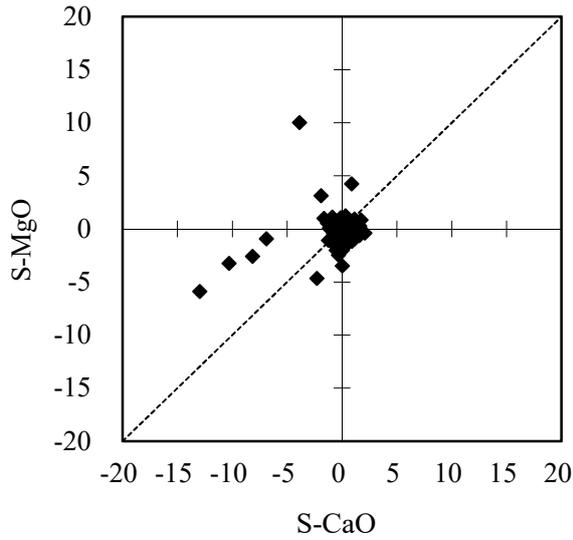


図1-5 鉍さいけい酸質肥料中の
S-CaO—S-MgOのzスコアの関係

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

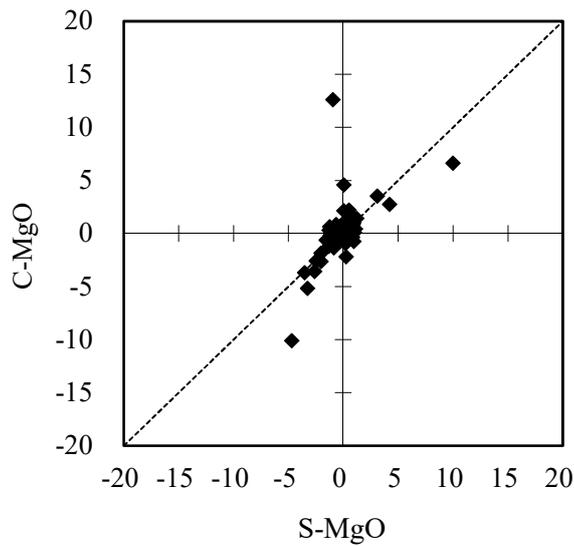


図2 鉍さいけい酸質肥料中の
S-MgO—C-MgOのzスコアの関係

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

4) 分析成分別の分析結果の評価

(1) 液状肥料中の窒素全量(T-N)

107 試験室が参加し、38 試験室がデバルダ合金-蒸留法(硝酸性窒素におけるデバルダ合金-蒸留法を用い、アンモニア性窒素の量を差し引かず算出)、27 試験室がデバルダ合金-ケルダール法、13 試験室が燃焼法、20 試験室がアンモニア性窒素と硝酸性窒素をそれぞれ異なる試験法によって測定した値を基にした算出、9 試験室がその他の方法を用いた。報告された分析値の Median は 6.36%、NIQR は 0.24%、平均値は 6.43%であった。90 試験室が「満足」であり、9 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうちデバルダ合金-ケルダール法が 1 試験室、デバルダ合金-蒸留法が 4 試験室、その他の方法が 1 試験室、アンモニア性窒素と硝酸性窒素の算出が 1 試験室であった。

| t | ≥ 3 の分析値を除外後に、デバルダ合金-蒸留法、デバルダ合金-ケルダール法及び燃焼法の 3 方法について、Steel-Dwass 法を用いた多重比較検定を行ったところ、いずれも有意水準 5% で有意差は認められなかった。

(2) 液状肥料中のアンモニア性窒素(A-N)

109 試験室が参加し、34 試験室が塩酸抽出液-蒸留法、64 試験室が直接蒸留法、6 試験室がホルムアルデヒド法、5 試験室がその他の方法を用いた。報告された分析値の Median は 3.22%、NIQR は 0.06%、平均値は 3.25%であった。84 試験室が「満足」であり、13 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、7 試験室が直接蒸留法、3 試験室がホルムアルデヒド法、2 試験室がその他の方法であった。

| t | ≥ 3 の分析値を除外後に、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なかった。

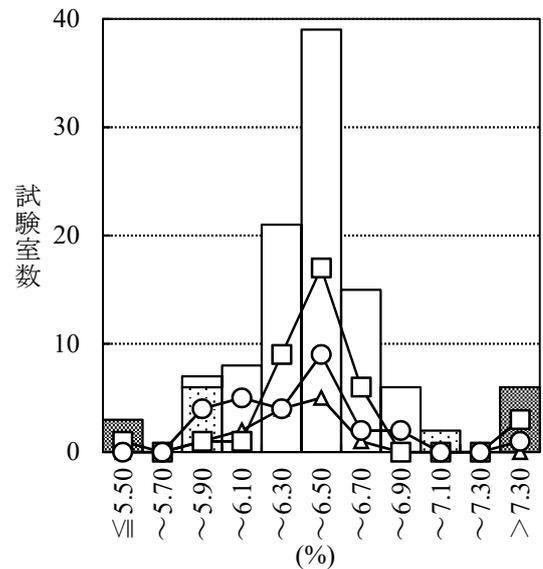


図3-1 液状肥料中の窒素全量

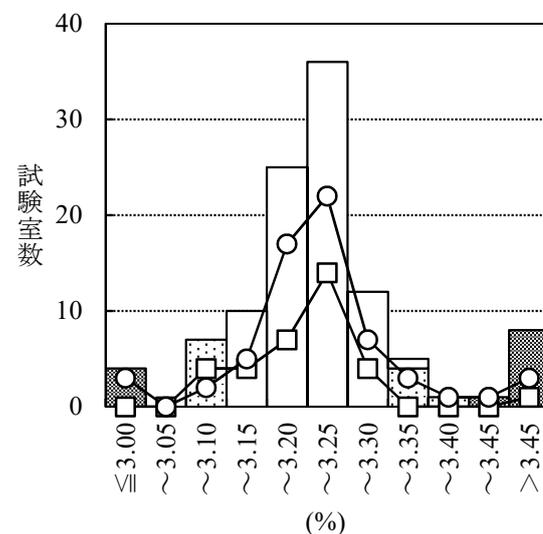
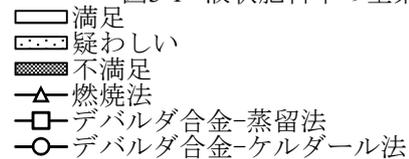
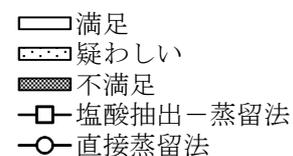


図3-2 液状肥料中のアンモニア性窒素



(3) 液状肥料中の硝酸性窒素(N-N)

99 試験室が参加し、49 試験室がデバルダ合金-蒸留法、12 試験室がデバルダ合金-ケルダール法(窒素全量におけるデバルタ合金-ケルダール法を用い、アンモニア性窒素を差し引いて算出)、25 試験室がフェノール硫酸法、6 試験室がその他の方法、7 試験室がデバルダ合金-ケルダール法以外の方法により窒素全量からアンモニア性窒素を差し引いた算出値を用いた。報告された分析成績の Median は 3.20 %、NIQR は 0.19 %、平均値は 3.25 %であった。80 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」の評価のうち、5 試験室はデバルダ合金-蒸留法、4 試験室がデバルダ合金-ケルダール法、1 試験室が連続流れ分析法であった。

| ≥ 3 の分析値を除外後に、デバルダ合金-蒸留法、デバルダ合金-ケルダール法及びフェノール硫酸法の 3 方法について、Steel-Dwass 法を用いた多重比較検定を行ったところ、いずれも有意水準 5 %で有意差は認められなかった。

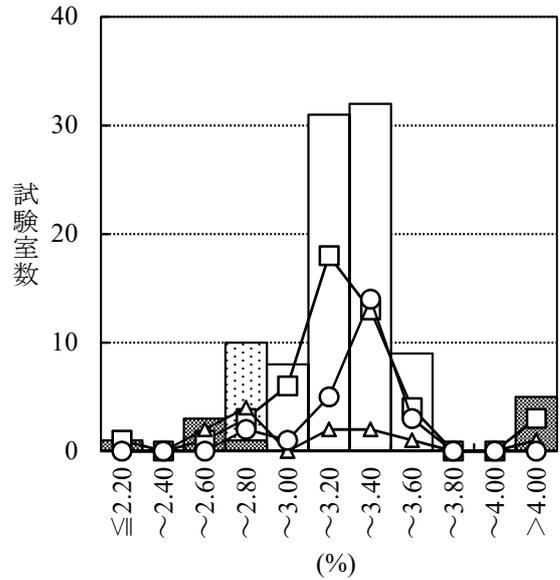


図3-3 液状肥料中の硝酸性窒素

- 満足
- 疑わしい
- 不満足
- デバルダ合金-蒸留法
- △ デバルダ合金-ケルダール法
- フェノール硫酸法

(4) 液状肥料中の水溶性りん酸(W-P₂O₅)

111 試験室が参加し、98 試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法(脱色なし)、9 試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法(脱色あり)、4 試験室がICP発光分光分析法(ICP-OES 法)を用いた。報告された分析値の Median は 4.07 %、NIQR は 0.05 %、平均値は 4.05 %であった。88 試験室は「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、13 試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法(脱色なし)、4 試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法(脱色あり)、2 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における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。

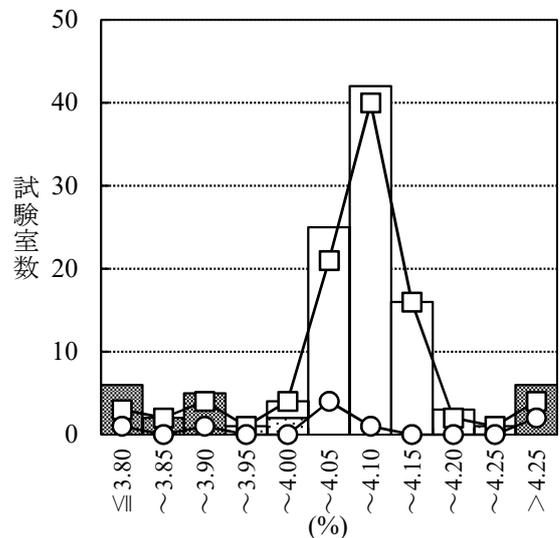


図3-4 液状肥料中の水溶性りん酸

- 満足
- 疑わしい
- 不満足
- バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法 (脱色なし)
- バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法 (脱色あり)

(5) 液状肥料中の水溶性加里 (W-K₂O)

112 試験室が参加し, 84 試験室がフレイム原子吸光法, 21 試験室がフレイム光度法, 5 試験室が ICP-OES 法, 2 試験室がテトラフェニルホウ酸ナトリウム容量法を用いた. 報告された分析値の Median は 3.20 %, NIQR は 0.08 %, 平均値は 3.21 %であった. 90 試験室が「満足」であり, 14 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の評価のうち, 8 試験室がフレイム原子吸光法, 3 試験室はフレイム光度法, 3 試験室が ICP-OES 法であった.

| ≥ 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.

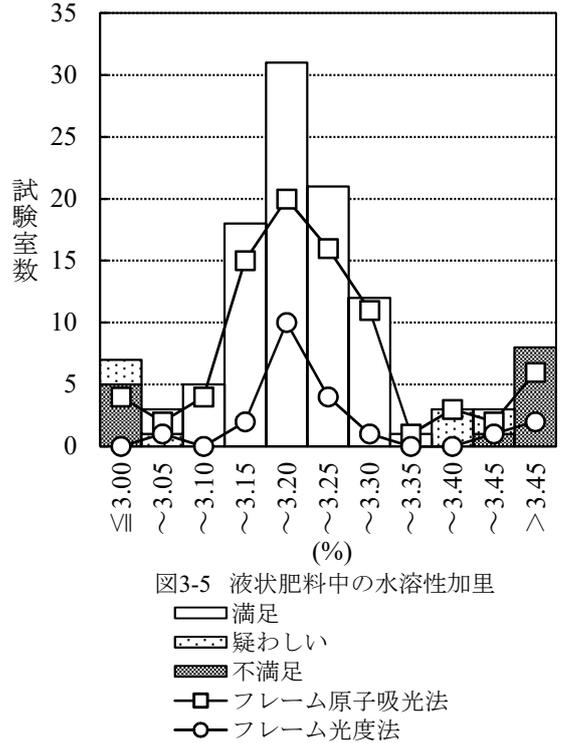


図3-5 液状肥料中の水溶性加里

□ 満足
 □ 疑わしい
 ▨ 不満足
 □ フレイム原子吸光法
 ○ フレイム光度法

(6) 液状肥料中の水溶性苦土 (W-MgO)

107 試験室が参加し, 97 試験室がフレイム原子吸光法, 8 試験室が ICP-OES 法, 2 試験室が EDTA 法を用いた. 報告された分析値の Median は 1.16 %, NIQR は 0.04 %, 平均値は 1.17 %であった. 90 試験室は「満足」であり, 11 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の評価のうち, 7 試験室がフレイム原子吸光法, 2 試験室が ICP-OES 法, 2 試験室が EDTA 法であった.

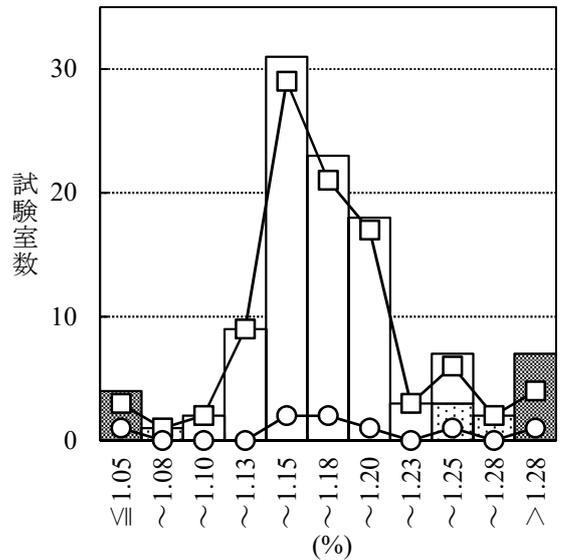


図3-6 液状肥料中の水溶性苦土

□ 満足
 □ 疑わしい
 ▨ 不満足
 □ フレイム原子吸光法
 ○ ICP発光分光分析法

(7) 液状肥料中の水溶性マンガン(W-MnO)

97 試験室が参加し, 82 試験室がフレイム原子吸光法, 13 試験室が ICP-OES 法, 2 試験室が過ヨウ素酸カリウム法を用いた. 報告された分析値の Median は 0.320%, NIQR は 0.012 %, 平均値は 0.316 %であった. 79 試験室は「満足」であり, 10 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の評価のうち, 7 試験室がフレイム原子吸光法, 3 試験室が ICP-OES 法であった.

| ≥ 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.

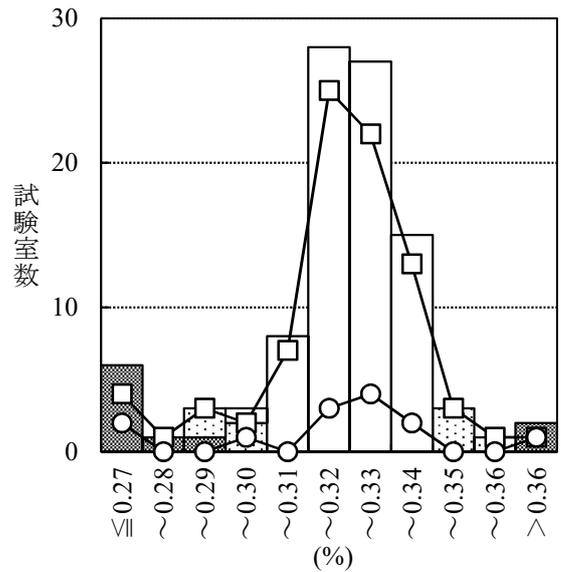


図3-7 液状肥料中の水溶性マンガン

- 満足
- ◻ 疑わしい
- ▨ 不満足
- フレイム原子吸光法
- ICP発光分光分析法

(8) 液状肥料中の水溶性鉄(W-Fe)

64 試験室が参加し, 51 試験室がフレイム原子吸光法, 13 試験室が ICP-OES 法を用いた. 報告された分析値の Median は 0.188%, NIQR は 0.011 %, 平均値は 0.185 %であった. 57 試験室は「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 試験室がフレイム原子吸光法, 1 試験室が ICP-OES 法であった.

| ≥ 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 %で有意に差が認められ, ICP-OES 法の分析成績が有意に高かった.

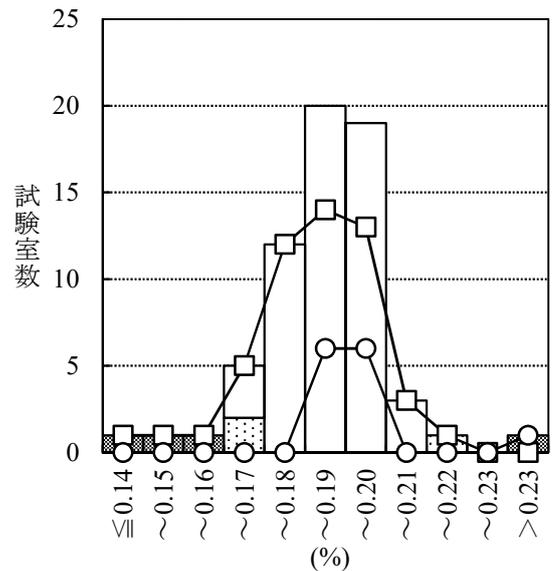


図3-8 液状肥料中の水溶性鉄

- 満足
- ◻ 疑わしい
- ▨ 不満足
- フレイム原子吸光法
- ICP発光分光分析法

(9) 液状肥料中の水溶性銅(W-Cu)

70 試験室が参加し, 57 試験室がフレイム原子吸光法, 13 試験室が ICP-OES 法を用いた. 報告された分析値の Median は 0.0530 %, NIQR は 0.0015 %, 平均値は 0.0534 % であった. 54 試験室は「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, 4 試験室がフレイム原子吸光法, 3 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 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.

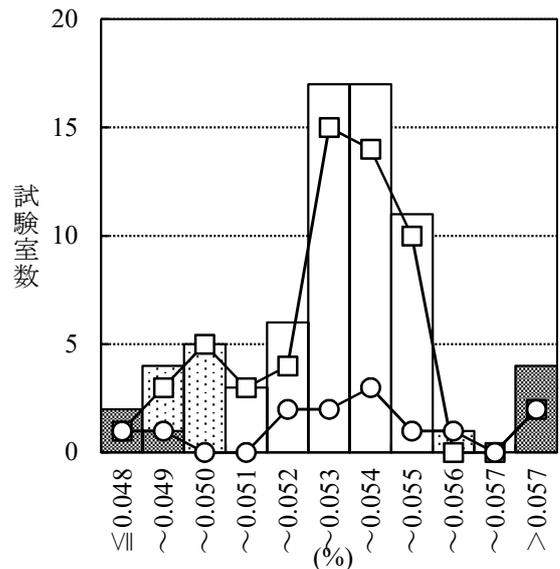


図3-9 液状肥料中の水溶性銅

□ 満足
 □ 疑わしい
 ▨ 不満足
 □ フレイム原子吸光法
 ○ ICP発光分光分析法

(10) 液状肥料中の水溶性亜鉛(W-Zn)

70 試験室が参加し, 57 試験室がフレイム原子吸光法, 13 試験室が ICP-OES 法を用いた. 報告された分析値の Median は 0.0716 %, NIQR は 0.0019 %, 平均値は 0.0718 % であった. 59 試験室は「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, 3 試験室がフレイム原子吸光法, 3 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 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.

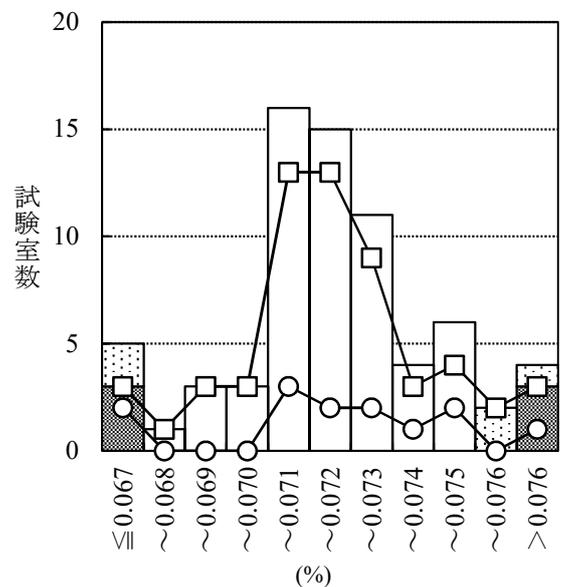


図3-10 液状肥料中の水溶性亜鉛

□ 満足
 □ 疑わしい
 ▨ 不満足
 □ フレイム原子吸光法
 ○ ICP発光分光分析法

(11) 液状肥料中の水溶性モリブデン(W-Mo)

44 試験室が参加し, 27 試験室がチオシアン酸ナトリウム吸光光度法, 17 試験室が ICP-OES 法を用いた. 報告された分析値の Median は 0.198 %, NIQR は 0.011 %, 平均値は 0.201 %であった. 40 試験室は「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, 1 試験室がチオシアン酸ナトリウム吸光光度法, 3 試験室が ICP-OES 法であった.

$|t| \geq 3$ の分析値を除外後に, チオシアン酸ナトリウム吸光光度法及び 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 %で有意に差が認められ, チオシアン酸ナトリウム吸光光度法の分析成績が有意に高かった.

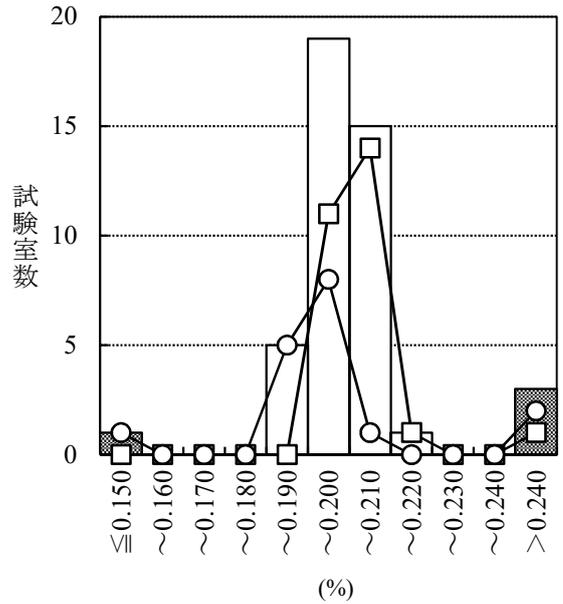


図3-11 液状肥料中の水溶性モリブデン

□ 満足
 □ (点線) 疑わしい
 ■ (斜線) 不満足
 □ (線) チオシアン酸ナトリウム吸光光度法
 ○ (線) ICP発光分光分析法

(12) 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)

65 試験室が参加し, 46 試験室がふっ化カリウム法, 18 試験室が過塩素酸法, 1 試験室が ICP-OES 法を用いた. 報告された分析成績の Median は 33.57 %, NIQR は 0.53 %, 平均値は 33.52 %であった. 47 試験室は「満足」であり, 8 試験室が「不満足」であった. 「不満足」の評価のうち, 3 試験室がふっ化カリウム法, 5 試験室が過塩素酸法であった.

$|t| \geq 3$ の分析値を除外後に, ふっ化カリウム法及び過塩素酸法の 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, ふっ化カリウム法の分析成績が有意に高かった.

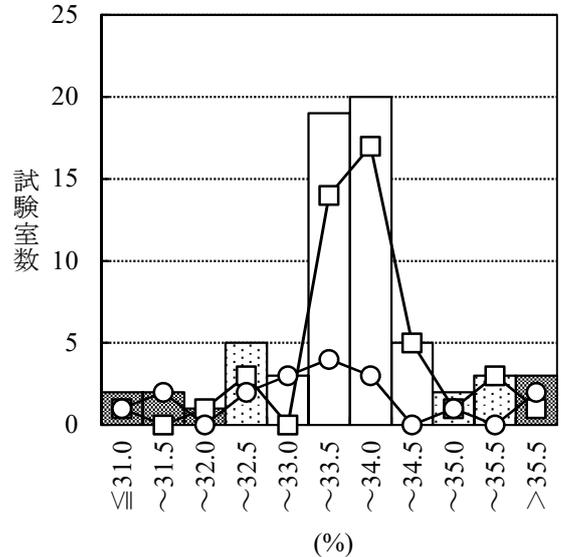


図3-12 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸

□ 満足
 □ (点線) 疑わしい
 ■ (斜線) 不満足
 □ (線) ふっ化カリウム法
 ○ (線) 過塩素酸法

(13) 鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ分(AL)

83 試験室が参加し、10 試験室が EDTA 法、68 試験室がフレイム原子吸光法、5 試験室が ICP-OES 法を用いた。報告された分析成績の Median は 50.80 %、NIQR は 1.24 %、平均値は 50.20 %であった。76 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」の評価は、すべてがフレイム原子吸光法であった。EDTA 法及びフレイム原子吸光法による分析成績について平均値の差による検定(t-検定)を行ったところ、有意水準 5 %で有意な差は認められなかった。

アルカリ分の分析成績の報告に際して、可溶性石灰及び可溶性苦土を測定している試験室からは各成分の分析成績について報告を受けた。可溶性石灰及び可溶性苦土は 74 試験室から報告があり、68 試験室がフレイム原子吸光法、5 試験室が ICP-OES 法を用いた。可溶性石灰について報告された分析成績の Median は 42.17 %、NIQR は 1.15 %、平均値は 41.59 %であった。67 試験室が「満足」であり、5 試験室が「不満足」な結果であった。可溶性苦土について報告された分析成績の Median は 6.15 %、NIQR は 0.15 %、平均値は 6.13 %であった。63 試験室は「満足」であり、7 試験室が「不満足」な結果であった。

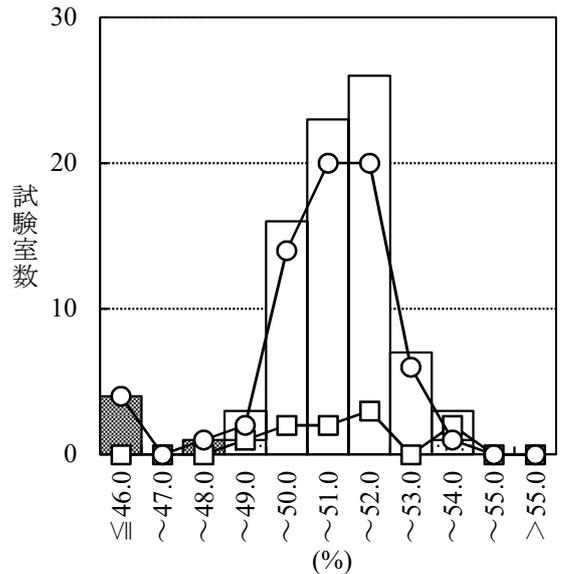


図3-13 鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ分

- 満足
- ◻ 疑わしい
- ▨ 不満足
- エチレンジアミン四酢酸塩法
- フレイム原子吸光法

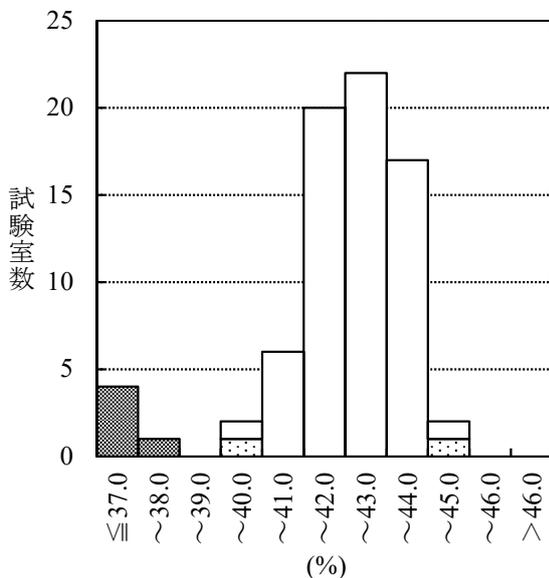


図3-14 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性石灰

- 満足
- ◻ 疑わしい
- ▨ 不満足

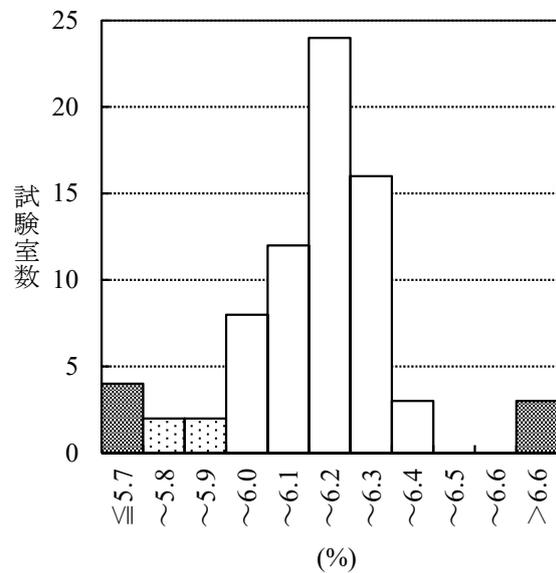


図3-15 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性苦土

- 満足
- ◻ 疑わしい
- ▨ 不満足

(14) 鉍さいけい酸質肥料中のく溶性苦土(C-MgO)

86 試験室が参加し, 78 試験室がフレイム原子吸光法, 6 試験室が ICP-OES 法, 2 試験室が EDTA 法を用いた. 報告された分析成績の Median は 6.05 %, NIQR は 0.15 %, 平均値は 6.08 %であった. 70 試験室は「満足」であり, 10 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の評価のうち, 8 試験室がフレイム原子吸光法, 1 試験室が ICP-OES 法, 1 試験室が EDTA 法であった.

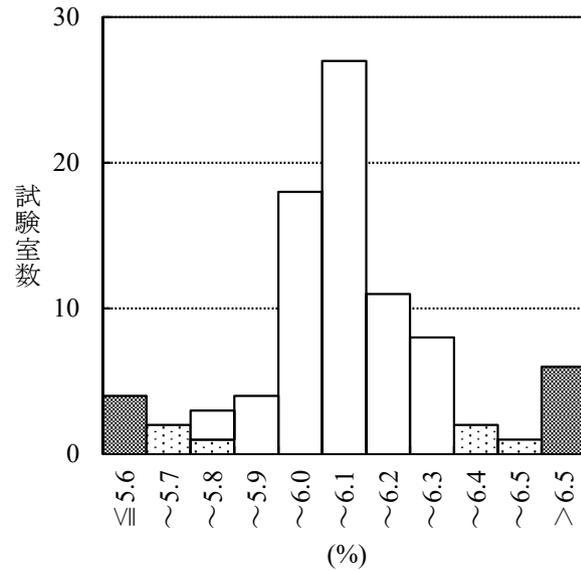


図3-16 鉍さいけい酸質肥料中のく溶性苦土

□ 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 ($|z| \geq 3$ の分析値を除く) 分析法ごとの Median, Median の信頼区間等について表 6 に示す. 水溶性鉄のフレイム原子吸光法と ICP-OES 法, 水溶性モリブデンのチアオシアン酸ナトリウム吸光光度法と ICP-OES 法, 可溶性けい酸のふっ化カリウム法と過塩素酸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, 水溶性モリブデン及び可溶性けい酸の 95 % 信頼区間に重なりが認められなかったが, 水溶性鉄のフレイム原子吸光法と ICP-OES 法は重なりが認められた. また, 分析法ごとの RSD_{rob} は硝酸性窒素のデバルタ合金-ケルダール法を除いたいずれの分析成分も肥料等試験法附属書 A に示されている精度の許容範囲 ($2 \times CRSD_R$) 内であった.

表6 各分析手法の統計解析結果 (n₁≥3 (不満足)を除く)

肥料の種類及び 分析成分	分析手法	参加試験			Mean	Median	Medianの 95%信頼区間		N/QR	RSD _{rob} ^{b)} (%)	2*CRSD _R ^{c)} (%)
		室数	分析手法採用 試験室数内訳	試験室数			(%) ^{a)}	(%)			
液状肥料											
燃焼法			13	13	6.27	6.27	6.18	~ 6.36	0.17	2.7	16
窒素全量	デバルダ合金-ケルダール法	107	27	26	6.23	6.31	6.20	~ 6.42	0.28	4.4	8
	デバルダ合金-蒸留法		38	34	6.35	6.34	6.29	~ 6.39	0.15	2.4	8
アンモニウム性窒素	塩酸抽出液-蒸留法	109	34	33	3.20	3.21	3.19	~ 3.23	0.06	1.9	8
	直接蒸留法		64	57	3.24	3.22	3.21	~ 3.23	0.05	1.6	8
硝酸性窒素	デバルダ合金-蒸留法	99	49	44	3.15	3.16	3.12	~ 3.20	0.14	4.4	8
	デバルダ合金-ケルダール法		12	8	3.08	3.13	2.85	~ 3.41	0.40	12.8	8
水溶性りん酸	フェノール硫酸法		25	25	3.22	3.25	3.17	~ 3.33	0.19	5.8	8
	バナドモリブデン酸アンモニウム法(脱色なし)	111	98	85	4.07	4.07	4.06	~ 4.08	0.04	0.9	8
水溶性加里	フレーム原子吸光法	112	84	76	3.20	3.20	3.18	~ 3.21	0.08	2.4	8
	フレーム光度法		21	18	3.19	3.19	3.18	~ 3.20	0.03	1.0	8
水溶性苦土	フレーム原子吸光法	107	97	90	1.16	1.16	1.15	~ 1.17	0.03	2.6	8
	フレーム原子吸光法		82	75	0.322	0.321	0.319	~ 0.323	0.010	3.0	12
水溶性マンガン	ICP-OES法	97	13	10	0.321	0.322	0.318	~ 0.326	0.007	2.1	12
	フレーム原子吸光法	64	51	48	0.185	0.187	0.183	~ 0.190	0.012	6.3	12
水溶性鉄	ICP-OES法		13	12	0.191	0.190	0.188	~ 0.190	0.002	1.3	12
	フレーム原子吸光法	70	57	53	0.0526	0.0530	0.0526	~ 0.0534	0.0014	2.7	16
水溶性銅	ICP-OES法		13	10	0.0529	0.0529	0.0520	~ 0.0537	0.0014	2.6	16
	フレーム原子吸光法	70	57	54	0.0715	0.0715	0.0710	~ 0.0719	0.0017	2.3	16
水溶性亜鉛	ICP-OES法		13	10	0.0723	0.0722	0.0712	~ 0.0731	0.0015	2.1	16
	チオオンアン酸ナトリウム吸光度法	44	27	26	0.201	0.203	0.199	~ 0.206	0.008	4.1	12
水溶性モリブデン	ICP-OES法		17	14	0.191	0.192	0.189	~ 0.195	0.005	2.7	12
	ICP-OES法		17	14	0.191	0.192	0.189	~ 0.195	0.005	2.7	12
錠さいけい酸質肥料											
可溶性けい酸	ふっ化カリウム法	65	46	43	33.7	33.6	33.5	~ 33.8	0.4	1.1	5
	過塩素酸法		18	13	33.2	33.1	32.8	~ 33.5	0.7	2.0	5
アルカリ分	EDTA法	83	10	10	51.0	51.0	50.2	~ 51.7	1.1	2.2	5
	フレーム原子吸光法		68	63	42.2	42.2	41.9	~ 42.4	1.1	2.6	5
可溶性石灰	フレーム原子吸光法		68	62	6.13	6.16	6.12	~ 6.19	0.14	2.3	8
	フレーム原子吸光法	86	78	70	6.04	6.03	5.99	~ 6.06	0.13	2.2	8

a) 質量分率

b) N/QR/Median×100(ロバースト法による相対標準偏差)

c) 肥料等試験法附属書Aに示されている精度の許容範囲

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、また、共通試料による手合わせ分析についての意見要望等の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

- 水溶性加里、水溶性苦土の抽出操作の統一化
- 堆肥等の加里全量における炭化操作時間の短縮
- 2時間以上かかる加熱分解や抽出の時間短縮
- バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法における脱色方法の改良
- 可溶性りん酸における抽出工程の改良
- ほう素のアゾメチンH法における発色時間の検証

(2) 追加要望のあった分析法

- 窒素全量における適用拡大
- フェノール硫酸法以外の硝酸性窒素における適用拡大
- アンモニア性窒素及び硝酸性窒素におけるイオンクロマトグラフ法の追加
- シリカゲル肥料中の可溶性けい酸における過塩素酸法の追加
- アルカリ分における塩酸法の追加
- マンガン全量分析法の追加
- 鉄、銅、亜鉛及びモリブデンにおける可溶性成分の分析法追加
- 可溶性硫黄における塩化バリウム法または ICP-OES 法の追加
- 水溶性コバルト及び水溶性モリブデンにおける固形肥料への適用拡大
- ひ素における水素化物発生 ICP-OES 法の追加
- 尿素性窒素におけるウレアーゼ法のリン酸塩緩衝液抽出方法の追加
- 肥料分析法における簡便な測定法の追加
- AD 可溶有機態窒素 (ADSON) 分析法の追加

(3) 肥料等試験法の記載内容に関する要望

- 色で判断する場合の色見本や画像の作成
- 試料液における分析項目の共有状況について本文に追加
- 使用機器の装置の型式、検量線点数、濃度等の具体的な記述
- 計算式について計算例の記載
- 「少時」「少量」「数滴」等の表現について、具体的記載への変更
- 可溶性けい酸の過塩素酸法における測定の際の加温及び洗浄の具体的時間と温度の記載の追加
- 窒素における滴定法の場合分けの記載の明確化
- 「煮沸」の具体的時間の記載

(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、原料割合等に応じた柔軟性を持たせた分析法の採用
- 可溶性りん酸の分析法における不溶解物と残留物の文言の統一化
- よりわかりやすい肥料等試験法の改正点の記載

4. まとめ

2024年度肥料の共通試料を用いた分析は、液状肥料11成分に115試験室、鉍さいけい酸質肥料3成分に90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72%~92%、「不満足 ($|z| \geq 3$)」と評価された試験室の割合は6%~17%であった。複数の試験法による報告で、8試験室以上が採用した方法間について、不満足であった報告値を棄却した後に平均値の差による検定(t -検定)を行ったところ、水溶性鉄のフレイム原子吸光法とICP-OES法、水溶性モリブデンのチアオシアン酸ナトリウム吸光光度法とICP-OES法、可溶性けい酸のふっ化カリウム法と過塩素酸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。

分析法ごとの RSD_{rob} は、液状肥料の硝酸性窒素のデバルダ合金ーケルダール法を除いたいずれの分析法でも肥料等試験法の精度の許容範囲内であった。

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れる。

謝 辞

この共同試験を実施するにあたり、ジェイカムアグリ株式会社黒崎工場及び清水工業株式会社市橋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 (2023)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho/shikhenho_2023.pdf>

Proficiency Test in Fiscal Year 2024

SAKAIDA Satoko¹, ITABASHI Aoi¹, OKUNISHI Manan², NUMAZAKI Kanako³, AMANO Tadao⁴,
KAMIKAWA Takafumi⁵, TANAKA Yudai⁶, AKIMOTO Satono¹ and AMANO Masatake⁷

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

² FAMIC, Sapporo Regional Center

³ FAMIC, Sendai Regional Center

⁴ (Former) 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 2024, using liquid fertilizer and silicate slag fertilizer on ISO/IEC 17043, “Conformity assessment – General requirements for proficiency testing”.

Total nitrogen (T-N), ammonium nitrogen (A-N), nitrate nitrogen (N-N), water-soluble phosphorus (W-P₂O₅), water-soluble potassium (W-K₂O), water-soluble magnesia (W-MgO), water-soluble manganese (W-MnO), water-soluble zinc (W-Zn), water-soluble copper (W-Cu), water-soluble iron (W-Fe), and water-molybdenum (W-Mo), were analyzed using a liquid fertilizer sample. Acid-soluble silicon (S-SiO₂), alkalinity (AL) and citric acid-soluble magnesium (C-MgO) were analyzed using a silicate slag fertilizer sample.

Two homogenized samples were sent to the participants. From the 115 participants which received a liquid fertilizer sample, 44-112 results were returned for each analytical component. From the 90 participants which received a silicate slag fertilizer sample, 65-86 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 72 %-92 % and the results from the satisfactory participants were almost normally distributed.

Key words proficiency test, liquid fertilizer, silicate slag fertilizer, ISO/IEC 17043, *z* score

(Research Report of Fertilizer, **18**, 53-73, 2025)