

## 5 肥料認証標準物質の開発

—FAMIC-B(普通化成肥料)の調製—

大島舞弓<sup>1</sup>, 阿部文浩<sup>2</sup>, 佐久間健太<sup>3</sup>

板橋 葵<sup>2</sup>, 眞鍋典子<sup>2</sup>, 秋元里乃<sup>2</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 Guide 31, ISO Guide 35, 共同試験

### 1. はじめに

FAMIC では, 安全な肥料の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, これらの分析結果の質の保証が求められている. 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, 分析結果の質の保証のため, 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技能試験に参加して客観性を担保している. 近年, 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 Q17025)<sup>2)</sup>の要求事項を満たした分析結果の信頼性確保が重要視されている.

そこで, ISO/IEC 17025 (JIS Q17025)で推奨される「標準物質の使用」に資するため, 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・配付している. その際, 国際的に必要とされる事項を満たすため, 認証標準物質の調製は ISO 17034 (JIS Q 17034)<sup>3)</sup>の「7 技術及び生産に関する要求事項」を参考とし, 結果の解析は ISO Guide 35 (JIS Q 0035)<sup>4)</sup>, 認証書による値付け及びラベルの作成は ISO Guide 31 (JIS Q 0031)<sup>5)</sup>を参考としている.

2024 年度は新たに肥料認証標準物質 B(FAMIC-B-24)を調製し, その主成分及び有害成分について 15 試験室で共同試験を実施し, 認証値を付与したので, その概要を報告する.

### 2. 材料及び方法

#### 1) 基材の選定

基材となる肥料には, 硝酸アンモニア石灰肥料, 硫酸アンモニア, リン酸アンモニア, 硫酸加里及び熔成微量元素複合肥料を原料として肥料製造工場で作られた市販の普通化成肥料を選定した.

なお, 基材となる肥料は, 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, 窒素, リン酸及び加里をそれぞれ質量分率 7 %程度含有することを予め確認のうえ選定した. 加えて, 業界からの要望を受け, これまで FAMIC で作製した肥料認証標準物質では認証されていない硝酸性窒素の成分を含有しているものを選定した.

---

<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 (現)有害物質等分析調査統括チーム

<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

<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) 肥料認証標準物質候補の調製

基材となる肥料は購入後、超遠心粉碎機で目開き 500  $\mu\text{m}$  のふるいを通すまで粉碎した。粉碎後は、均質となるよう十分混合し、褐色ガラス瓶に約 150 g ずつ小分けし、密封した試料を 400 本調製した。

## 3) 分析成分

肥料の品質の確保等に関する法律<sup>6)</sup>により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(A-N)、硝酸性窒素(N-N)、可溶性りん酸(S- $\text{P}_2\text{O}_5$ )、水溶性りん酸(W- $\text{P}_2\text{O}_5$ )、水溶性加里(W- $\text{K}_2\text{O}$ )に加え、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内、調製時に含有を確認したヒ素(As)、カドミウム(Cd)、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)の計 9 成分を分析成分とした。

肥料の品質の確保等に関する法律では、肥料の品質を確保するため、肥料の生産・販売にあたって成分含有濃度や原材料等、消費者が品質を判別するために必要な情報を保証票に記載することを義務付けている。保証票に記載すべき成分含有濃度は有姿濃度で記載することになっていることから FAMIC で作製する肥料認証標準物質の認証値は有姿濃度としている。一方で、認証値の変動を確認するためには水分濃度の変動も把握する必要があることから水分も分析成分に含めた。なお、水分は FAMIC 内の 6 試験室で共同試験を行った。

## 4) 分析法

各成分の分析法は、肥料等試験法<sup>7)</sup>により実施した(表 1)。

肥料等試験法では 1 成分に対し複数の分析法が定められており、共同試験を実施する際には、水分、アンモニア性窒素及びクロム以外は複数の分析法を採用した。

表 1 肥料認証標準物質候補 B の分析成分及び分析法

成分	項目番号 <sup>a)</sup>	分析法の概要	
		試料溶液調製方法等	測定法
水分	3.1.a	—	乾燥器による乾燥減量法 <sup>b)</sup>
アンモニア性窒素 (A-N)	4.1.2.a	—	蒸留法—中和滴定
硝酸性窒素 (N-N)	4.1.3.a	—	デバルダ合金蒸留法—中和滴定
	4.1.3.c		フェノール硫酸法
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
	4.2.2.c		ICP発光分光分析法
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
	4.2.4.d		ICP発光分光分析法
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
	4.3.3.d		ICP発光分光分析法
ひ素 (As)	5.2.a	硫酸-硝酸-過塩素酸分解	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
カドミウム (Cd)	5.3.a	灰化-王水分解	フレイム原子吸光法
	5.3.e		ICP発光分光分析法
ニッケル (Ni)	5.4.a	灰化-王水分解	フレイム原子吸光法
	5.4.e		ICP発光分光分析法
クロム (Cr)	5.5.c	硫酸-硝酸-過塩素酸分解	フレイム原子吸光法

a) 肥料等試験法 (2024) の試験項目番号

b) 乾燥温度: 130 °C±2 °C, 乾燥時間: 恒量に達するまで

## 5) 均質性確認

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル<sup>8)</sup>に従い、肥料認証標準物質候補 B (400 本) から乱数によりランダムに 10 本を抜き取って均質性確認用の試料とし、各試料について 2 点併行で分析を行った。また、分析の順番についても乱数によりランダムにした。

## 6) 共同試験

国内における肥料製造事業場及び肥料分析機関から参加者を募集し、過去に肥料認証標準物質の認証値付与の共同試験に参加した試験室及び肥料品質保全協議会主催の技能試験に参加した試験室のうち、共同試験の参加に同意が得られた 9 試験室と FAMIC 6 試験室の計 15 試験室により、令和 6 年 8 月 27 日から 11 月 1 日の期間で共同試験を実施した。共同試験の試料は、調製した肥料認証標準物質候補 B から乱数によりランダムに 2 本を抽出して配付し、それぞれについて日を変えて 3 点併行で分析を実施した。試験結果は有効数字 4 桁目を四捨五入して有効数字 3 桁目までを報告値とした。

### ・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

株式会社環境研究センター

株式会社北陸環境科学研究所

株式会社那須環境技術センター  
 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  
 ジェイカムアグリ株式会社 富士工場  
 日東エフシー株式会社 製造本部  
 日東エフシー株式会社 千葉工場

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

### 3. 結果及び考察

#### 1) 均質性確認

均質性確認用の試料について、全成分を 2 点併行で分析した総平均値 ( $\bar{x}$ ) 及びその分析値について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 ( $s_{bb}$ ) を表 2 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 2 に示した。なお、算出した各統計量は共同試験の報告値の表示桁となるように四捨五入して表示した。

均質性の判定は、IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル<sup>8)</sup>の手順を参考に実施した。まず、分析結果の等分散性を確認するため、Cochran 検定 (有意水準上側 5 %) を実施した。その結果、ニッケルの 1 試料の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 ( $s_{bb}$ ) を求めた。併行標準偏差 ( $s_r$ ) を評価したところ、水分を除く全ての試料で判定式 (式 2) を満たしていたことから、均質性確認試験に用いた分析法の併行精度に問題はないことが確認された。次に、IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコルの判定式 (式 3) を用いて均質性の確認を行った。その結果、水分を除く全ての成分において判定式 (式 3) を満たしていたことから、共同試験用試料として妥当な均質性を有していることを確認した。

肥料認証標準物質候補 B の基材として選定した肥料には原料に硫酸アンモニアが使用されていたことから、水分の分析は乾燥器による乾燥減量法によって実施した。乾燥器による乾燥減量法は肥料に含まれる原料によって分析操作が定義されている分析法であり、肥料等試験法の妥当性確認レベルを「試験法の操作が測定項目を定義する分析法で妥当性確認レベルと無関係」としていることから、肥料等試験法附属書 A で示す性能規準が定められていない。従って、性能規準の 1 つである室間再現精度の目安 ( $CRSD_R$ ) が適用されないため、肥料等試験法における室間再現相対標準偏差の評価をしなかった。

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

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

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

$\hat{\sigma}_R$  : 室間再現精度の目安 ( $CRSD_R$ ) から算出した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

$\sigma_p$  : 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 2 均質性確認試験の結果

成分	試料数 <sup>a)</sup>	$\bar{x}$ <sup>b)</sup> (%) <sup>c)</sup>	$CRSD_R$ <sup>d)</sup> (%)	$\hat{\sigma}_R$ <sup>e)</sup> (%) <sup>c)</sup>	$s_r$ <sup>f)</sup> (%) <sup>c)</sup>	$0.5\hat{\sigma}_R$ <sup>g)</sup> (%) <sup>c)</sup>	$s_{bb}$ <sup>h)</sup> (%) <sup>c)</sup>	$0.3\hat{\sigma}_R$ <sup>i)</sup> (%) <sup>c)</sup>
水分	10 (0)	1.38	—	—	0.03	—	0.02	—
アンモニア性窒素 (A-N)	10 (0)	9.81	4	0.39	0.07	0.20	0.04	0.12
硝酸性窒素 (N-N)	10 (0)	4.20	4	0.17	0.06	0.08	0.02	0.05
可溶性りん酸 (S-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	10 (0)	5.11	4	0.20	0.06	0.10	0 <sup>j)</sup>	0.06
水溶性りん酸 (W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	10 (0)	3.95	4	0.16	0.02	0.08	0 <sup>j)</sup>	0.05
水溶性加里 (W-K <sub>2</sub> O)	10 (0)	8.11	4	0.32	0.06	0.16	0.05	0.10

  

成分	試料数 <sup>a)</sup>	$\bar{x}$ <sup>b)</sup> (mg/kg)	$CRSD_R$ <sup>d)</sup> (%)	$\hat{\sigma}_R$ <sup>e)</sup> (mg/kg)	$s_r$ <sup>f)</sup> (mg/kg)	$0.5\hat{\sigma}_R$ <sup>g)</sup> (mg/kg)	$s_{bb}$ <sup>h)</sup> (mg/kg)	$0.3\hat{\sigma}_R$ <sup>i)</sup> (mg/kg)
ひ素 (As)	10 (0)	4.48	16	0.72	0.05	0.36	0 <sup>j)</sup>	0.21
カドミウム (Cd)	10 (0)	3.37	16	0.54	0.02	0.27	0.03	0.16
ニッケル (Ni)	9 (1)	6.69	16	1.07	0.10	0.53	0.08	0.32
クロム (Cr)	10 (0)	34.4	11	3.8	1.5	1.9	0 <sup>j)</sup>	1.1

a) 外れ値除去後の試料数, ( ) の値は Cochran 検定により外れ値となった試料数

b) 総平均値 (試料数×2点併行分析)

c) 質量分率

d) 肥料等試験法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) 併行標準偏差

g) 併行精度 ( $s_r$  の評価) のためのパラメータ

h) 試料間標準偏差

i) 均質性の判定 ( $s_{bb}$  の評価) のためのパラメータ

j) グループ間分散 < グループ内分散のため、 $s_{bb}^2=0$

## 2) 共同試験結果及び外れ値検定

各試験室から報告された共同試験の報告値を表 3-1 から 3-3 に示した。同一試験室でも異なる測定法で行った場合には 2 つの結果を記載した。

なお、各成分の報告値については ISO 5725-2 (JIS Z 8402-2)<sup>9)</sup> を参考に統計解析することとし、外れ値を検出するために、Cochran 検定及び Grubbs 検定 (Single Grubbs 検定及び Paired Grubbs 検定) を実施し、有意水準 1 % の外れ値を除外した。その結果、アンモニア性窒素では 15 試験室のうち 1 試験室、硝酸性窒素では 15 試験室のうち 1 試験室、可溶性りん酸では 14 試験室のうち 1 試験室、水溶性りん酸では 17 試験室のうち 2 試験室、水溶性加里では 17 試験室のうち 1 試験室、ひ素では 12 試験室のうち 2 試験室、カドミウムでは 14 試験室のうち 1 試験室、ニッケルでは 13 試験室のうち 1 試験室が Cochran 検定より外れ値として判定された。Grubbs 検定で外れ値と判定される試験室はなかった。なお、棄却数は参加試験室の合計 2/9<sup>10)</sup> までとした。

表 3-1 共同試験結果

試験室 <sup>a)</sup>	水分(%) <sup>b)</sup>						アンモニア性窒素 (%) <sup>b)</sup>					
A	-	-	-	-	-	-	9.97	9.90	9.91	9.90	9.89	9.89
B	1.31	1.36	1.39	1.37	1.28	1.28	9.89	9.93	9.91	9.88	9.91	9.86
C	-	-	-	-	-	-	9.89	9.91	9.93	9.90	9.87	9.86
D	1.56	1.44	1.42	1.35	1.38	1.42	9.75	9.74	9.74	9.80	9.77	9.71
E	-	-	-	-	-	-	9.98	9.99	10.30	9.96	10.20	9.97
F	-	-	-	-	-	-	9.83	9.84	9.86	9.92	9.92	9.88
G	1.13	1.26	1.18	1.21	1.10	1.08	9.66	9.60	9.65	9.72	9.75	9.72
H	-	-	-	-	-	-	9.97	9.94	9.97	9.83	9.88	9.86
I	1.59	1.49	1.58	1.70	1.71	1.70	10.10	10.10	10.10	10.10	10.00	10.10
J	1.61	1.63	1.64	1.64	1.55	1.62	9.71	9.75	9.68	9.77	9.69	9.78
K	-	-	-	-	-	-	9.98	9.85	10.00	9.86	9.52	9.59 <sup>c)</sup>
L	-	-	-	-	-	-	9.56	9.66	9.63	9.63	9.65	9.70
M	1.37	1.39	1.42	1.39	1.47	1.40	9.86	9.78	9.79	9.81	9.83	9.79
N	-	-	-	-	-	-	9.69	9.70	9.67	9.70	9.66	9.81
O	-	-	-	-	-	-	9.86	9.94	9.93	9.86	9.84	9.93

試験室 <sup>a)</sup>	硝酸性窒素 (%) <sup>b)</sup>						可溶性りん酸(%) <sup>b)</sup>					
A	4.22	4.28	4.26	4.26	4.28	4.27	5.08	5.06	5.06	5.11	5.09	5.08
B	4.47	4.51	4.44	4.34	4.28	4.30	5.05	5.03	5.00	5.04	5.00	5.03
C	4.11	4.08	4.09	4.15	4.12	4.06	5.03	4.98	5.04	5.04	4.97	4.98
D	4.04	4.15	3.97	3.86	4.01	3.94	4.92	4.91	4.97	5.08	5.06	5.09
E	3.44	3.47	3.40	3.32	3.01	3.28	-	-	-	-	-	-
F	4.17	4.12	4.21	4.12	4.10	4.20	-	-	-	-	-	-
G1 <sup>d)</sup>	4.19	4.40	4.47	4.29	3.81	4.87 <sup>c)</sup>	5.00	4.99	4.84	5.12	5.07	5.15 <sup>c)</sup>
G2 <sup>d)</sup>	-	-	-	-	-	-	5.18	5.24	5.10	5.25	5.24	5.25
H	4.12	4.11	4.09	4.20	4.19	4.20	5.11	5.07	5.11	5.11	5.13	5.15
I	4.49	4.50	4.52	4.57	4.56	4.58	4.97	4.95	4.97	5.04	5.01	5.02
J	4.22	4.03	4.03	4.35	4.27	4.30	5.06	5.10	5.07	5.08	5.18	4.99
K	4.01	4.10	4.05	4.00	4.02	3.80	4.97	4.97	4.97	5.02	5.04	5.06
L	3.95	4.05	3.91	3.89	4.00	3.96	4.98	4.99	4.91	4.98	5.01	4.97
M	4.08	4.16	4.17	4.17	4.26	4.20	5.04	5.10	5.05	5.03	5.03	5.00
N	4.02	3.99	4.16	4.29	3.84	4.23	4.95	4.93	4.92	4.94	4.93	4.95
O	4.14	4.13	4.25	4.09	4.20	4.17	4.98	5.00	5.03	4.99	5.03	5.05

a) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

b) 質量分率

c) Cochran検定による外れ値

d) 同一試験室において異なる測定法で実施した結果

表 3-2 共同試験結果

試験室 <sup>a)</sup>	水溶性りん酸 (%) <sup>b)</sup>						水溶性加里 (%) <sup>b)</sup>					
A	3.91	3.90	3.92	3.86	3.87	3.87	8.00	8.00	7.98	8.12	8.08	8.09
B	3.88	3.91	3.90	3.85	3.90	3.91	8.11	8.15	8.14	7.90	8.09	8.08
C	3.78	3.86	3.80	3.82	3.82	3.78	8.15	8.12	8.12	8.16	8.17	8.12
D	3.70	3.66	3.73	3.92	3.89	3.88	8.25	8.22	8.23	8.32	8.18	8.29
E	3.95	3.83	3.89	3.93	3.78	3.84	8.46	8.67	8.51	8.41	8.50	8.45
F	3.88	3.86	3.89	3.86	3.86	3.86	8.12	8.07	8.06	8.05	8.08	8.08
G1 <sup>d)</sup>	3.39	3.25	3.12	3.85	3.81	3.79 <sup>c)</sup>	7.76	7.80	7.77	7.89	7.98	7.84
G2 <sup>d)</sup>	3.70	3.71	3.73	3.74	3.69	3.71	8.21	8.31	8.08	8.05	7.95	7.81
H	3.93	3.93	3.91	3.94	3.90	3.94	8.40	8.07	8.12	8.17	8.06	8.11
I	3.86	3.89	3.84	3.83	3.80	3.82	8.32	8.06	8.19	8.13	8.20	8.21
J1 <sup>d)</sup>	3.92	3.92	3.91	3.91	3.89	3.89	8.12	8.15	7.92	8.10	8.31	8.32
J2 <sup>d)</sup>	4.03	3.90	4.00	3.47	3.71	3.63 <sup>c)</sup>	8.23	8.52	8.53	7.72	7.57	7.97 <sup>c)</sup>
K	3.94	3.97	3.94	3.87	3.93	3.87	7.89	7.89	7.96	7.54	7.59	7.53
L	3.83	3.84	3.82	3.79	3.81	3.79	8.16	8.09	8.06	8.06	8.19	8.08
M	3.96	3.95	3.97	3.85	3.93	3.91	7.85	7.89	7.85	8.02	8.11	8.19
N	3.88	3.85	3.91	3.88	3.84	3.84	7.94	7.98	7.99	8.02	8.11	7.95
O	3.86	3.86	3.81	3.85	3.85	3.83	8.07	8.02	8.07	8.06	8.01	8.01

脚注は表3-1を参照

表 3-3 共同試験結果

試験室 <sup>a)</sup>	ひ素 (mg/kg)						カドミウム (mg/kg)					
A	5.17	5.18	5.16	5.18	5.25	5.35	3.36	3.36	3.32	3.32	3.28	3.32
B	4.24	4.26	4.14	4.16	4.07	4.14	3.53	3.55	3.51	3.50	3.52	3.50
C	-	-	-	-	-	-	3.51	3.33	3.39	3.41	3.35	3.33
D	4.13	4.00	4.00	4.51	4.34	4.32	3.35	3.41	3.43	3.43	3.48	3.48
E	4.36	4.31	4.39	4.30	4.15	4.43	3.67	3.65	3.65	3.68	3.68	3.68
F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
G1 <sup>d)</sup>	4.51	4.54	4.42	4.01	4.18	3.59 <sup>c)</sup>	3.80	3.72	3.79	3.42	3.77	3.98
G2 <sup>d)</sup>	-	-	-	-	-	-	3.04	3.05	3.03	4.51	4.52	4.51 <sup>c)</sup>
H	4.55	4.37	4.46	4.15	4.48	4.24	2.99	2.86	2.79	3.02	3.09	3.07
I	4.86	3.60	4.01	3.47	4.24	3.93 <sup>c)</sup>	-	-	-	-	-	-
J	4.51	4.62	4.25	4.68	4.61	4.65	3.47	3.44	3.44	3.69	3.68	3.72
K	4.90	4.92	4.86	5.13	5.21	5.14	3.48	3.50	3.49	3.62	3.62	3.58
L	3.98	3.88	3.78	4.49	4.03	4.20	3.33	3.36	3.37	3.35	3.35	3.31
M	4.37	4.31	4.32	4.46	4.37	4.27	3.42	3.48	3.49	3.26	3.12	3.22
N	-	-	-	-	-	-	3.47	3.45	3.50	3.45	3.49	3.50
O	4.52	4.77	4.29	4.40	4.77	4.19	3.46	3.45	3.38	3.48	3.46	3.42

  

試験室 <sup>a)</sup>	ニッケル (mg/kg)						クロム (mg/kg)					
A	7.72	7.70	7.68	7.76	7.70	7.72	32.9	32.8	32.9	32.9	32.9	32.9
B	7.48	7.48	7.48	7.09	7.04	7.19	32.0	29.9	29.9	31.6	30.7	29.9
C	7.02	7.23	6.88	7.10	7.01	6.87	32.9	30.8	33.6	33.3	31.9	32.2
D	6.62	6.59	6.62	6.91	6.52	6.76	30.0	30.0	30.0	36.2	35.5	36.2
E	7.61	7.64	7.72	8.02	8.17	7.97	33.1	32.9	32.7	33.1	32.3	34.0
F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
G1 <sup>d)</sup>	6.62	6.71	6.93	6.81	6.50	6.73	28.8	28.8	27.8	27.9	26.1	24.3
G2 <sup>d)</sup>	8.38	8.36	8.19	7.98	7.77	7.93						
H	-	-	-	-	-	-	29.4	33.2	33.2	31.0	31.0	32.8
I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
J	7.17	7.17	7.17	7.59	7.24	7.46	34.0	34.0	34.0	32.5	32.5	31.0
K	6.70	6.59	7.30	6.97	6.63	7.03	29.5	29.2	28.5	31.0	30.5	31.3
L	7.06	7.63	6.55	7.55	6.61	6.30 <sup>c)</sup>	35.9	36.9	30.0	34.1	35.3	30.6
M	6.81	7.17	6.87	6.55	6.56	6.58	33.4	36.0	34.7	33.2	34.6	34.6
N	6.46	6.49	6.44	6.47	6.55	6.58	-	-	-	-	-	-
O	7.29	7.37	7.29	7.49	7.39	7.49	32.6	34.2	32.6	38.4	35.9	30.8

脚注は表3-1を参照

### 3) 共同試験結果の評価

外れ値を除外した共同試験の報告値により算出した平均値, 室内標準偏差 ( $s_W$ : 同一試験室で日を変えて試験を実施していることから日間変動を含む), 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許容範囲 ( $2 \cdot CRSD_R$ ) を表 4 に示した。

室間再現相対標準偏差 ( $RSD_R$ ) は全ての成分について肥料等試験法における室間再現相対標準偏差の許容範囲 ( $2 \cdot CRSD_R$ ) 内であった。乾燥器による乾燥減量法での水分の分析は, **3. 1)** と同じく肥料等試験法における室間再現精度の目安 ( $CRSD_R$ ) が適用されないことから, 室間再現相対標準偏差の評価をしなかった。

表 4 共同試験結果の統計解析

成分	試験室数 <sup>a)</sup>	平均値 <sup>b)</sup>	$s_w$ <sup>c)</sup>	$s_R$ <sup>d)</sup>	$RSD_R$ <sup>e)</sup>	$2*CRSD_R$ <sup>f)</sup>
	( $p$ ( $q$ )) <sup>g)</sup>	(%) <sup>h)</sup>	(%) <sup>h)</sup>	(%) <sup>h)</sup>	(%)	(%)
水分	6 (0)	1.43	0.06	0.19	13.0	—
アンモニア性窒素 (A-N)	14 (1)	9.85	0.06	0.14	1.5	8
硝酸性窒素 (N-N)	14 (1)	4.11	0.09	0.29	7.0	8
可溶性りん酸 (S-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	13 (1)	5.04	0.04	0.08	1.6	8
水溶性りん酸 (W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	15 (2)	3.86	0.04	0.07	1.8	8
水溶性加里 (W-K <sub>2</sub> O)	16 (1)	8.08	0.11	0.19	2.4	8

  

成分	試験室数 <sup>a)</sup>	平均値 <sup>b)</sup>	$s_w$ <sup>c)</sup>	$s_R$ <sup>d)</sup>	$RSD_R$ <sup>e)</sup>	$2*CRSD_R$ <sup>f)</sup>
	( $p$ ( $q$ )) <sup>g)</sup>	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(%)	(%)
ヒ素 (As)	10 (2)	4.48	0.16	0.40	8.9	32
カドミウム (Cd)	13 (1)	3.44	0.09	0.21	6.1	32
ニッケル (Ni)	12 (1)	7.18	0.18	0.54	7.5	32
クロム (Cr)	12 (0)	32.2	1.8	2.6	8.1	22

a) 解析に用いた試験室数

b) 総平均値 ( $n$ =試験室数×併行試験数(3)  
×試験日数(2))

c) 室内標準偏差(日間変動を含む)

d) 室間再現標準偏差

e) 室間再現相対標準偏差

f) 肥料等試験法における室間再現相対  
標準偏差の許容範囲(目安の2倍)g)  $p$ :有効な試験室数  $q$ :棄却された試験室

h) 質量分率

#### 4) 認証値及び不確かさ

ISO Guide 31 (JIS Q 0031)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 5 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 (JIS Z 8404-1)<sup>11)</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( $p=6\sim 16$ )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( $u$ )を有効数字 1 桁に丸め、それに包含係数( $k$ )を乗じて求め((b)式)、肥料等試験法における定量下限の桁に丸めた。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

全ての成分において、室間再現相対標準偏差( $RSD_R$ )が肥料等試験法における室間再現相対標準偏差の許容範囲( $2*CRSD_R$ )内であったことから、9成分について認証することとし、統計解析により外れ値を除外した平均値を認証値とした(表5)。また、認証値は肥料等試験法における定量下限の桁に丸めて<sup>12)</sup>表示することとした。また、水分については、参考情報(表6)として提供することとし、認証値の乾物換算値等を表7に示した。

表5 認証書に記載する項目

認証する項目		
成分	認証値 (%) <sup>b)</sup>	拡張不確かさ <sup>a)</sup> (%) <sup>b)</sup>
アンモニア性窒素(A-N)	9.85	0.08
硝酸性窒素(N-N)	4.11	0.14
可溶性りん酸(S-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	5.04	0.04
水溶性りん酸(W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	3.86	0.04
水溶性加里(W-K <sub>2</sub> O)	8.08	0.08
認証する項目		
成分	認証値 (mg/kg)	拡張不確かさ <sup>a)</sup> (mg/kg)
砒素(As)	4.5	0.2
カドミウム(Cd)	3.4	0.1
ニッケル(Ni)	7.2	0.2
クロム(Cr)	32	1

a) 包含係数( $k=2$ )

b) 質量分率

表6 参考値

成分	参考値 (%) <sup>b)</sup>	拡張不確かさ <sup>a)</sup> (%) <sup>b)</sup>
水分	1.4	0.1

a) 包含係数( $k=2$ )

b) 質量分率

表 7 認証値の室間再現標準偏差、室内標準偏差及び乾物換算値(乾燥器による乾燥減量法)

成分	試験室数 <sup>a)</sup>	認証値	$s_w$ <sup>b)</sup>	$s_R$ <sup>c)</sup>	認証値の 乾物換算値
	( $p$ ( $q$ )) <sup>d)</sup>	(%) <sup>e)</sup>	(%) <sup>e)</sup>	(%) <sup>e)</sup>	(%) <sup>e)</sup>
アンモニア性窒素 (A-N)	14 (1)	9.85	0.06	0.14	9.99
硝酸性窒素 (N-N)	14 (1)	4.11	0.09	0.29	4.17
可溶性りん酸 (S-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	13 (1)	5.04	0.04	0.08	5.11
水溶性りん酸 (W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	15 (2)	3.86	0.04	0.07	3.91
水溶性加里 (W-K <sub>2</sub> O)	16 (1)	8.08	0.11	0.19	8.20

  

成分	試験室数 <sup>a)</sup>	認証値	$s_w$ <sup>b)</sup>	$s_R$ <sup>c)</sup>	認証値の 乾物換算値
	( $p$ ( $q$ )) <sup>d)</sup>	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
ヒ素 (As)	10 (2)	4.5	0.2	0.4	4.5
カドミウム (Cd)	13 (1)	3.4	0.09	0.2	3.5
ニッケル (Ni)	12 (1)	7.2	0.2	0.5	7.3
クロム (Cr)	12 (0)	32	2	3	33

a) 解析に用いた試験室数

b) 室内標準偏差(日間変動を含む)

c) 室間再現標準偏差

d)  $p$ :有効な試験室数  $q$ :棄却された試験室数

e) 質量分率

## 5) 有効期間

認証書に記載された条件で保存された場合に限り、認証値は出荷日から2年間有効とした。なお、普通化成肥料を基材とした前ロットのFAMIC-B-14は、長期安定性の評価のための試験結果<sup>13)</sup>を踏まえ、認証値の付与から8年10ヶ月間の安定性を確認している。

また、ISO Guide 35 (JIS Q 0035)では、認証標準物質の保管期間中にモニタリングを実施することが望まれていることから、水分を含めた全成分について認証値付与後から5年間はおよそ半年に1度の割合で継続的にモニタリングを実施し、それ以降、安定性に問題のない成分については1年に1度の割合でモニタリングを実施する。また、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している。

## 4. まとめ

本年度は肥料認証標準物質として普通化成肥料Bを調製し、その認証値の付与のための共同試験を行い、ISO Guide 35 (JIS Q 0035)を参考に解析し、ISO Guide 31 (JIS Q 0031)の要求事項に基づいて認証書及びラベルを作成した。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、2025年4月より肥料認証標準物質FAMIC-B-24として販売を開始している。

肥料についての認証標準物質は、国内には他に作製している例がない。また、国外で利用されている肥料認証標準物質はわが国特有の肥料成分及びその分析方法の要求に合致しておらず、輸入規制等により入手も困難である。このような観点から、FAMICが調製し配付している肥料認証標準物質は、わが国における肥料分析の質の保証に大きく貢献している。

## 文 献

- 1) 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>>
- 2) 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」)
- 3) ISO 17034 (2016): “General requirements for the competence of reference material producers” (JIS Q 17034: 2018, 「標準物質生産者の能力に関する一般要求事項」)
- 4) ISO Guide 35 (2017): “Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability” (JIS Q 0035: 2022, 「標準物質 – 値付け並びに均質性及び安定性の評価に関する手引き」)
- 5) ISO Guide 31 (2015): “Reference materials – Contents of certificates, labels and accompanying documentation” (JIS Q 0031: 2018, 「標準物質 – 認証書及びラベルの内容」)
- 6) 肥料の品質の確保等に関する法律, 昭和 25 年 5 月 1 日, 法律 127 号, 最終改正令和 5 年 5 月 26 日, 法律第 36 号
- 7) 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 (2024)  
<[http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikengo/shikengo\\_2024.pdf](http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikengo/shikengo_2024.pdf)>
- 8) Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemical Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78**(1), 145-196 (2006)
- 9) ISO 5725-2 (1994): “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of standard measurement method” (JIS Z 8402-2: 1999, 「測定方法及び測定結果の精確さ(真度及び精度) – 第 2 部: 標準測定方法の併行精度及び再現精度を求めるための基本的な方法」)
- 10) Horwitz, W.: Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Collaborative Studies. *Pure & Appl. Chem.*, **60**(6), 855-864 (1988)
- 11) ISO/TS 21748 (2017): “Measurement uncertainty-Part 1: Guidance for the use of repeatability reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation” (JIS Z 8404-1 :2018, 「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」)
- 12) ISO 80000-1 (2009): “Quantities and units – Part 1: General” (JIS Z 8401 : 2019, 「数値の丸め方」)
- 13) 神川孝文, 青山恵介, 川口伸司, 増井亮太, 大島舞弓, 秋元里乃: 2023 年度 肥料認証標準物質の開発 – 高度化成肥料 FAMIC-A-17, 普通化成肥料 FAMIC-B-14, 汚泥発酵肥料 FAMIC-C-12-2 及び FAMIC-C-18 の長期安定性評価 – , 肥料研究報告, **17**, 148~170 (2024)

**Preparation of Certified Reference Material (CRM) for Determination of Major  
Components and Harmful Components:  
Low-analysis Compound Fertilizer (FAMIC-B-24)**

OSHIMA Mayu<sup>1</sup>, ABE Fumihiko<sup>2</sup>, SAKUMA Kenta<sup>3</sup>,  
ITABASHI Aoi<sup>2</sup>, MANABE Noriko<sup>2</sup> and AKIMOTO Satono<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Division of Food Contaminants Analysis

<sup>2</sup> FAMIC, Fertilizer Inspection Department

<sup>3</sup> FAMIC, Sendai Regional Center

Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC) has developed the certified reference material (CRM): low-analysis compound fertilizer (FAMIC-B-24), for analysis of major components and harmful components. FAMIC-B-24 was certified for the contents of ammoniacal nitrogen (A-N), nitrate nitrogen (N-N), citrate-soluble phosphoric acid (S-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), water-soluble phosphoric acid (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), water-soluble potassium (W-K<sub>2</sub>O), arsenic (As), cadmium (Cd), nickel (Ni) and chromium (Cr). In addition, it is stated as an information value of moisture content (H<sub>2</sub>O).

The certified values and their expanded uncertainties ( $k = 2$ ) were determined by the collaborative study of 15 laboratories. The mean of the quantitation value in the collaborative study was determined as the certified value. In the calculation of the mean, the Cochran test at the one-sided significance level of 1 % and the Grubbs test at the two-sided significance level of 1 % were conducted to exclude outliers.

The CRMs were expected to be useful for the quality assurance and the quality control of the analysis of major components and harmful components in low-analysis compound fertilizer.

*Key words* certified reference material (CRM), low-analysis compound fertilizer, major component, harmful component, ISO Guide 31, ISO Guide 35, collaborative study

(Research Report of Fertilizer, **18**, 74-86, 2025)