

6 2024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 及び
汚泥発酵肥料 FAMIC-C-21 の長期安定性評価－

増井亮太¹, 神川孝文², 青山恵介²,
川口伸司³, 大島舞弓⁴, 秋元里乃⁵

キーワード 認証標準物質, 肥料, 主成分, 有害成分, ISO Guide 35, 長期安定性

1. はじめに

安全な肥料の流通を確保するために, FAMIC は肥料の品質の確保等に関する法律第 30 条の 2¹⁾に基づき立入検査を行っている. 立入検査において収去した肥料の分析結果については, 品質管理による信頼性の保証への取り組みを通じて, 分析結果の妥当性を確認することが求められている. 近年国際的に, 適切な質の分析結果を得るために必要な能力が試験所に求められる中, 肥料生産事業場の品質管理室, 生産事業場から分析依頼を受けた民間分析機関, 肥料検査機関等の試験所においても ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)²⁾の要求事項を満たした分析結果の質の確保が重要視されており, その具体的手順の 1 つとして「標準物質又は品質管理用物質を使用した分析法の妥当性確認並びに内部品質管理」があげられている.

そのような情勢の中, FAMIC では試験所における肥料の分析に関する品質保証への取り組みに貢献するため, 肥料認証標準物質 A (高度化成肥料 FAMIC-A-17), 同 B (普通化成肥料 FAMIC-B-14) 及び同 C (汚泥発酵肥料 FAMIC-C-21) (以下, それぞれ FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-21 という.) を調製^{3~5)}, 配付⁶⁾しており (表 1), これらの調製については国際的に必要とされる事項を満たすために ISO 17034 (JIS Q 17034)⁷⁾の「7 技術及び生産に関する要求事項」を参考に調製することとし, ISO Guide 35 (JIS Q 0035)⁸⁾を参考に解析を行った上で ISO Guide 31 (JIS Q 0031)⁹⁾を参考に認証書及びラベルを作成しているところである.

また, これら FAMIC が調製した認証標準物質における成分の変動を把握するために, 調整時に付与した認証値からの安定性をモニタリングしている. 2024 年度は, FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-21 の在庫試料を用い, 認証成分について, 長期の安定性のモニタリングを実施したので, その概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 安定性のモニタリング

(1) 計画

ISO Guide 35 (JIS Q 0035) では, 認証標準物質の保管期間中, モニタリングを実施して安定性を確認することが認証標準物質生産者に要求されている. 安定性の検討については, 有効期限の終了時点でのデータを提供

¹ 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 (現)名古屋センター

² 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

³ (元)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

⁴ 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

⁵ 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

する同時期測定型試験及び保存期間中にデータが得られる従来型安定性試験の2つの基本的実験方法がある。今回モニタリングを実施する肥料認証標準物質は同時に調製した認証標準物質の保存期間における認証成分の経時的なデータが必要なことから、後者の方法を長期安定性のモニタリングの方法として選択した。この従来型安定性試験を実施するため、次のa)～g)を実施方針として計画した。このうちd)併行点数について、これまでは、すべての認証標準物質において全成分2点併行分析を年2回の頻度で行ってきた。しかし、併行点数2点では試料内標準偏差が十分に確認できない可能性があることから、2024年度より併行点数を5点に増やした。また、実施回数は、2023年度までの長期安定性評価結果を考慮してe)モニタリング実施回数・実施時期等に記載のとおりとした。

- a) 分析用試料・・・FAMIC-A-17, FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-21 の認証書の【保存に関する注意事項】に記載された、常温(20℃±10℃)、直射日光及び高温多湿を避けて保存された在庫から、それぞれボトルに付された番号と乱数表を使ってランダムに1本を抜き取った試料。
- b) 試験成分・・・認証されたすべての成分(表1)。
- c) 分析方法・・・認証値付与の共同試験で使用された肥料等試験法¹⁰⁾(表2A～表2C)。
- d) 併行点数・・・5点。
- e) モニタリング実施時期・実施回数等・・・モニタリング実施時期及び認証値付与後の経過月数について表3に示した。認証値付与時の共同試験での神戸センターの分析結果を1回目(0ヶ月経過)とした。モニタリング実施回数については、FAMIC-C-21は2024年3月までの期間で分析回数が5回と少ないため、2027年3月までの期間はこれまでと同様に年2回分析を行うこととした。FAMIC-A-17及びFAMIC-B-14については年1回の分析とした。ただし、2023年度の長期安定性評価において、FAMIC-A-17のく溶性苦土及びく溶性マンガン並びにFAMIC-B-14のカドミウムについては回帰直線の傾きの変動が有意であると判定されたため、この3つの成分についてはこれまでと同様に年2回分析とした。なお、FAMIC-C-21における窒素全量(燃焼法)については、共同試験時に神戸センターで分析していないため、1回目の分析結果は認証値を使用した。
- f) 試験室・・・FAMIC 神戸センター。
- g) 安定性の評価・・・表1に示した認証成分について認証値付与時(0ヶ月経過)から、定期的な経過月数ごとに5点併行(2023年度までは2点併行)で分析を行い、その平均値の推移についてISO Guide 35 (JIS Q 0035)附属書B.3を参考に解析した。

表1 肥料認証標準物質の概要

名称	種類	原料組成	認証成分	有効期限
FAMIC-A-17	高度化成肥料	りん酸アンモニア、硫酸アンモニア、尿素、塩化加里、軽焼マグネシア、ほう酸塩肥料、熔成微量要素複合肥料	窒素全量、アンモニア性窒素、く溶性りん酸、く溶性加里、く溶性苦土、く溶性マンガン、く溶性ほう素、水溶性ほう素、尿素性窒素(全9成分)	2027年 6月末
FAMIC-B-14	普通化成肥料	硫酸アンモニア、過りん酸石灰、塩化加里	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、ニッケル(全7成分)	2026年 6月末
FAMIC-C-21	汚泥発酵肥料	し尿汚泥、工業汚泥、下水汚泥及び動植物原料(食品残渣)	窒素全量(燃焼法)、窒素全量(ケルダール法)、りん酸全量、加里全量、石灰全量、有機炭素、銅全量、亜鉛全量、ひ素、カドミウム、水銀、ニッケル、クロム、鉛(全14成分)	2026年 6月末

表 2A FAMIC-A-17 の認証成分及び分析法

認証成分	項目 番号 ^{a)}	分析法の概要	
		試料液調製方法	測定法
窒素全量(T-N)	4.1.1.a	ケルダール分解－蒸留	中和滴定法
アンモニア性窒素(A-N)	4.1.2.b	塩酸(1+20)抽出	ホルムアルデヒド添加／中和滴定法
＜溶性りん酸(C-P ₂ O ₅)	4.2.3.a	くえん酸(20 mg/mL)抽出	バナドモリブデン酸アンモニウム発色／ 吸光光度法
＜溶性加里(C-K ₂ O)	4.3.2.a	くえん酸(20 mg/mL)抽出	フレイム原子吸光法又はフレイム光度法
＜溶性苦土(C-MgO)	4.6.3.a	くえん酸(20 mg/mL)抽出	フレイム原子吸光法
＜溶性マンガン(C-MnO)	4.7.2.a	くえん酸(20 mg/mL)抽出	フレイム原子吸光法
＜溶性ほう素(C-B ₂ O ₃)	4.8.1.a	くえん酸(20 mg/mL)抽出	アゾメチンH発色／ 吸光光度法(補正無し)
水溶性ほう素(W-B ₂ O ₃)	4.8.2.a	水煮沸抽出	アゾメチンH発色／ 吸光光度法(補正無し)
尿素性窒素(U-N)	6.3.b	水抽出	高速液体クロマトグラフ法

a) 肥料等試験法の項目番号

表 2B FAMIC-B-14 の認証成分及び分析法

認証成分	項目 番号 ^{a)}	分析法の概要	
		試料液調製方法	測定法
アンモニア性窒素(A-N)	4.1.2.a	蒸留	中和滴定法
可溶性りん酸(S-P ₂ O ₅)	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発色／ 吸光光度法
水溶性りん酸(W-P ₂ O ₅)	4.2.4.a	水抽出	バナドモリブデン酸アンモニウム発色／ 吸光光度法
水溶性加里(W-K ₂ 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
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
カドミウム(Cd)	5.3.a	王水分解	フレイム原子吸光法
ニッケル(Ni)	5.4.a	王水分解	フレイム原子吸光法

脚注は表2Aを参照

表 2C FAMIC-C-21 の認証成分及び分析法

認証成分	項目 番号 ^{a)}	分析法の概要	
		試料液調製方法	測定法
窒素全量(T-N)燃焼法	4.1.1.b	－	燃焼法
窒素全量(T-N)ケルダール法	4.1.1.a	ケルダール分解－蒸留	中和滴定法
りん酸全量(T-P ₂ O ₅)	4.2.1.a	ケルダール硫酸分解	バナドモリブデン酸アンモニウム発色／ 吸光光度法
加里全量(T-K ₂ O)	4.3.1.a	王水分解	フレイム原子吸光法
石灰全量(T-CaO)	4.5.1.a	王水分解	フレイム原子吸光法
有機炭素(O-C)	4.11.1.a	二クロム酸酸化	酸化還元滴定法
銅全量(T-Cu)	4.10.1.a	王水分解	フレイム原子吸光法
亜鉛全量(T-Zn)	4.9.1.a	王水分解	フレイム原子吸光法
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
カドミウム(Cd)	5.3.a	王水分解	フレイム原子吸光法
水銀(Hg)	5.1.a	硝酸－過塩素酸分解	還元気化原子吸光法
ニッケル(Ni)	5.4.a	王水分解	フレイム原子吸光法
クロム(Cr)	5.5.a	王水分解	フレイム原子吸光法
鉛(Pb)	5.6.a	王水分解	フレイム原子吸光法

脚注は表2Aを参照

表3 モニタリング実施時期

標準物質名	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	6回目	7回目	8回目	9回目	10回目
FAMIC-A-17	2017年 7～9月	2018年 4～5月	2018年 10～11月	2019年 4～5月	2019年 10～11月	2020年 6～7月	2020年 10～11月	2021年 5～6月	2021年 10～12月	2022年 5～9月
経過月	0ヶ月	9ヶ月	15ヶ月	21ヶ月	27ヶ月	35ヶ月	39ヶ月	46ヶ月	51ヶ月	58ヶ月
FAMIC-B-14	2014年 12～1月	2015年 4～5月	2015年 10～11月	2016年 4～5月	2016年 10～11月	2017年 4～5月	2017年 10～11月	2018年 4～5月	2018年 10～11月	2019年 4～5月
経過月	0ヶ月	4ヶ月	10ヶ月	16ヶ月	22ヶ月	28ヶ月	34ヶ月	40ヶ月	46ヶ月	52ヶ月
FAMIC-C-21	2021年 10～11月	2022年 5～9月	2022年 10～12月	2023年 5～9月	2023年 10～12月	2024年 5～7月	2024年 9～12月	-	-	-
経過月	0ヶ月	7ヶ月	12ヶ月	19ヶ月	24ヶ月	31ヶ月	35ヶ月	-	-	-

表3 (続き)

標準物質名	11回目	12回目	13回目	14回目	15回目	16回目	17回目	18回目	19回目	20回目	21回目
FAMIC-A-17 (く溶性苦土、く溶性マンガン)	2022年 10～12月	2023年 5～9月	2023年 10～12月	2024年 5～8月	2024年 12月	-	-	-	-	-	-
経過月	63ヶ月	70ヶ月	75ヶ月	82ヶ月	89ヶ月	-	-	-	-	-	-
FAMIC-A-17 (尿素性窒素)	2022年 10～12月	2023年 5～9月	2023年 10～12月	2024年 10月	-	-	-	-	-	-	-
経過月	63ヶ月	70ヶ月	75ヶ月	87ヶ月	-	-	-	-	-	-	-
FAMIC-A-17 (上記以外)	2022年 10～12月	2023年 5～9月	2023年 10～12月	2024年 5～8月	-	-	-	-	-	-	-
経過月	63ヶ月	70ヶ月	75ヶ月	82ヶ月	-	-	-	-	-	-	-
FAMIC-B-14 (カドミウム)	2019年 10～11月	2020年 6～7月	2020年 10～11月	2021年 5～6月	2021年 10～12月	2022年 5～9月	2022年 10～12月	2023年 5～9月	2023年 10～12月	2024年 5～6月	2024年 12月
経過月	58ヶ月	66ヶ月	70ヶ月	77ヶ月	82ヶ月	89ヶ月	94ヶ月	101ヶ月	106ヶ月	113ヶ月	120ヶ月
FAMIC-B-14 (上記以外)	2019年 10～11月	2020年 6～7月	2020年 10～11月	2021年 5～6月	2021年 10～12月	2022年 5～9月	2022年 10～12月	2023年 5～9月	2023年 10～12月	2024年 5～6月	-
経過月	58ヶ月	66ヶ月	70ヶ月	77ヶ月	82ヶ月	89ヶ月	94ヶ月	101ヶ月	106ヶ月	113ヶ月	-

(2) モニタリングの実施

モニタリングの実施ごとに未開封の FAMIC-A-17, FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-21 各 1 瓶を用いて、認証成分ごとに 5 点併行分析を行った。

FAMIC-A-17 及び FAMIC-B-14 の分析値の桁数は、有害成分(As, Cd, Ni), く溶性マンガン(C-MnO), く溶性ほう素(C-B₂O₃)及び水溶性ほう素(W-B₂O₃)は有効数字 3 桁, それ以外の認証成分は小数第 2 位までの表記とした。FAMIC-C-21 の分析値の桁数は、銅全量(T-Cu)及び亜鉛全量(T-Zn)は整数, 加里全量(T-K₂O)及び石灰全量(T-CaO)は小数第 2 位, それ以外の認証成分は有効数字 3 桁までの表記とした。また、認証値と同様に水分補正しない濃度(有姿濃度)とした。

3. 結果

1) 安定性のモニタリング

(1) モニタリング結果

FAMIC-A-17, FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-21 の各認証成分の分析結果を表 4A～表 4C に示した。ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025) では、「7.7 結果の妥当性の確保」において標準物質又は品質管理用物質の使用が示されており、FAMIC では立入検査で収去した肥料を分析する際に、肥料認証標準物質を用いて 2 点併行分析を行い、認証値付与時の分析値より算出した「単一試験室内で取得される分析値のばらつきに推定される範囲」に基づき設定された警戒限界及び処置限界を用いて分析結果の質を管理している。

FAMIC-A-17 のモニタリング開始から 82 ヶ月後(く溶性苦土及びく溶性マンガンは 89 ヶ月後、尿素性窒素は 87 ヶ月後)、FAMIC-B-14 のモニタリング開始から 113 ヶ月後(カドミウムは 120 ヶ月後)、FAMIC-C-21 のモニタリング開始から 35 ヶ月後までに実施した各経過月数及び各認証成分の 5 点併行分析(2023 年度までは 2 点併行)の分析値の平均値を図 1A～図 1C に示し、更に参考として 2 点併行分析時の警戒限界及び処置限界を描いた。

なお、2 点併行分析時の警戒限界及び処置限界については、各肥料認証標準物質の「本認証標準物質の使い方」⁶⁾を参考に長期安定性試験の併行試験数 (n) 並びに認証値 (μ)、認証値を付与するために行った共同試験の結果より得られた室内標準偏差 (s_W) 及び室間再現標準偏差 (s_R) を用いて (a) 式、(b) 式及び (c) 式により求めた。

$$\text{警戒限界及び処置限界の算出に用いた標準偏差}(\sigma) = \sqrt{(s_R^2 - s_W^2) + \frac{s_W^2}{n}} \quad \dots (a)$$

$$\text{平均値に対する警戒限界} = \mu \pm 2\sigma \quad \dots (b)$$

$$\text{平均値に対する処置限界} = \mu \pm 3\sigma \quad \dots (c)$$

n : 長期安定性試験の併行試験数

s_R : 共同試験で得られた室間再現標準偏差

s_W : 共同試験で得られた室内標準偏差

μ : 認証値

表 4A FAMIC-A-17 の安定性モニタリング結果 (質量分率 %)

経過月数	窒素全量(T-N)			アンモニア性窒素(A-N)				＜溶性りん酸(C-P ₂ O ₅)										
	分析値		平均値	分析値		平均値		分析値		平均値								
0	13.92	14.03	13.98	11.62	11.64	11.63	13.20	13.32				13.26						
9	13.99	14.03	14.01	11.70	11.74	11.72	13.39	13.44				13.42						
15	14.01	14.02	14.01	11.94	12.11	12.03	13.24	13.36				13.30						
21	13.98	14.00	13.99	11.59	11.61	11.60	13.19	13.22				13.20						
27	13.99	14.00	14.00	11.72	11.82	11.77	13.32	13.47				13.40						
35	13.94	14.00	13.97	11.99	12.03	12.01	13.17	13.30				13.23						
39	13.98	13.99	13.98	12.03	11.75	11.89	13.36	13.28				13.32						
46	13.96	13.97	13.97	11.70	12.02	11.86	13.19	13.21				13.20						
51	13.98	13.99	13.98	11.72	11.72	11.72	13.20	13.19				13.20						
58	13.71	13.90	13.81	11.78	12.06	11.92	13.14	13.29				13.22						
63	14.21	14.26	14.23	11.89	12.00	11.95	13.28	13.39				13.34						
70	13.87	14.30	14.08	11.90	11.72	11.81	13.30	13.23				13.26						
75	13.95	14.06	14.00	12.04	12.03	12.04	13.16	13.18				13.17						
82	13.77	13.78	13.81	13.90	13.90	13.83	12.04	11.89	11.86	11.75	11.79	11.87	13.23	13.32	13.32	13.33	13.40	13.32

表 4A (続き) (質量分率 %)

経過月数	＜溶性加里(C-K ₂ O)			＜溶性苦土(C-MgO)				＜溶性マンガン(C-MnO)										
	分析値		平均値	分析値		平均値		分析値		平均値								
0	13.76	13.91	13.84	3.44	3.47	3.46	0.298	0.318				0.308						
9	13.38	14.32	13.85	3.42	3.44	3.43	0.289	0.303				0.296						
15	13.95	13.99	13.97	3.52	3.54	3.53	0.309	0.318				0.313						
21	13.63	13.70	13.67	3.41	3.49	3.45	0.294	0.311				0.302						
27	13.55	13.57	13.56	3.52	3.54	3.53	0.311	0.319				0.315						
35	13.70	13.75	13.73	3.47	3.50	3.48	0.304	0.309				0.306						
39	14.17	14.34	14.26	3.50	3.61	3.56	0.319	0.319				0.319						
46	13.81	13.66	13.74	3.54	3.47	3.51	0.317	0.320				0.319						
51	13.95	13.94	13.95	3.49	3.48	3.49	0.314	0.322				0.318						
58	13.58	13.72	13.65	3.48	3.54	3.51	0.315	0.316				0.315						
63	14.13	13.81	13.97	3.50	3.49	3.50	0.324	0.327				0.325						
70	14.26	13.97	14.12	3.55	3.48	3.52	0.312	0.309				0.310						
75	13.94	13.94	13.94	3.58	3.55	3.57	0.313	0.316				0.315						
82	13.57	13.58	13.71	13.72	13.78	13.67	3.47	3.48	3.48	3.50	3.56	3.50	0.319	0.320	0.327	0.335	0.338	0.328
89	-	-	-	-	-	-	3.55	3.56	3.61	3.62	3.67	3.60	0.325	0.329	0.329	0.331	0.332	0.329

表 4A (続き) (質量分率 %)

経過月数	＜溶性珪素(C-B ₂ O ₃)			水溶性珪素(W-B ₂ O ₃)				尿素性窒素(U-N)										
	分析値		平均値	分析値		平均値		分析値		平均値								
0	0.568	0.583	0.575	0.444	0.462	0.453	2.14	2.24				2.19						
9	0.561	0.567	0.564	0.452	0.464	0.458	2.28	2.31				2.30						
15	0.561	0.578	0.569	0.445	0.453	0.449	2.29	2.33				2.31						
21	0.527	0.572	0.549	0.460	0.470	0.465	2.12	2.35				2.23						
27	0.555	0.563	0.559	0.446	0.452	0.449	2.35	2.36				2.35						
35	0.569	0.549	0.559	0.427	0.444	0.436	2.48	2.48				2.48						
39	0.575	0.575	0.575	0.447	0.443	0.445	2.33	2.36				2.35						
46	0.554	0.556	0.555	0.460	0.450	0.455	2.22	2.21				2.21						
51	0.545	0.550	0.548	0.460	0.450	0.455	2.24	2.26				2.25						
58	0.555	0.593	0.574	0.438	0.466	0.452	2.50	2.49				2.50						
63	0.594	0.595	0.594	0.480	0.449	0.464	2.28	2.26				2.27						
70	0.546	0.549	0.547	0.450	0.452	0.451	2.20	2.16				2.18						
75	0.570	0.580	0.575	0.457	0.452	0.454	2.19	2.21				2.20						
82	0.568	0.572	0.580	0.598	0.610	0.585	0.448	0.450	0.453	0.454	0.468	0.455	-	-	-	-	-	-
87	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.25	2.26	2.27	2.27	2.28	2.27

表 4B FAMIC-B-14 の安定性モニタリング結果 (質量分率 %)

経過月数	アンモニア性窒素 (A-N)					可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)						
	分析値		平均値			分析値		平均値				
0	7.94	8.09	8.02			9.13	9.14	9.13				
4	7.98	7.98	7.98			9.18	9.23	9.20				
10	7.96	8.01	7.98			9.12	9.13	9.12				
16	8.01	8.05	8.03			9.19	9.26	9.23				
22	8.02	8.06	8.04			9.25	9.33	9.29				
28	7.98	8.00	7.99			9.10	9.13	9.12				
34	7.93	8.03	7.98			9.10	9.11	9.11				
40	7.89	8.02	7.96			9.21	9.23	9.22				
46	7.93	7.95	7.94			9.27	9.28	9.27				
52	7.93	8.01	7.97			9.17	9.26	9.22				
58	7.96	8.01	7.99			9.25	9.26	9.25				
66	8.08	8.03	8.06			9.19	9.17	9.18				
70	8.13	8.12	8.13			9.15	9.15	9.15				
77	7.96	7.95	7.96			9.19	9.18	9.19				
82	8.09	8.06	8.08			9.11	9.10	9.10				
89	7.95	7.92	7.94			9.07	9.14	9.11				
94	7.94	8.06	8.00			9.28	9.28	9.28				
101	8.01	8.02	8.01			9.17	9.18	9.18				
106	8.09	7.93	8.01			9.05	9.11	9.08				
113	7.91	7.93	7.94	7.96	7.98	7.94	8.98	9.05	9.05	9.07	9.14	9.06

表 4B FAMIC-B-14 の安定性モニタリング結果 (質量分率 %)

経過月数	水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)					水溶性加里 (W-K ₂ O)						
	分析値		平均値			分析値		平均値				
0	6.66	6.74	6.70			8.18	8.23	8.20				
4	6.77	6.79	6.78			8.15	8.16	8.16				
10	6.65	6.67	6.66			8.28	8.29	8.29				
16	6.65	6.66	6.66			8.23	8.27	8.25				
22	6.72	6.77	6.75			8.17	8.47	8.32				
28	6.69	6.71	6.70			8.17	8.28	8.23				
34	6.69	6.73	6.71			8.27	8.54	8.41				
40	6.66	6.67	6.67			8.07	8.30	8.18				
46	6.74	6.76	6.75			8.17	8.18	8.17				
52	6.77	6.78	6.77			8.35	8.44	8.39				
58	6.82	6.82	6.82			8.07	8.19	8.13				
66	6.71	6.76	6.74			8.15	8.20	8.18				
70	6.66	6.66	6.66			8.21	8.19	8.20				
77	6.72	6.78	6.75			8.25	8.23	8.24				
82	6.78	6.80	6.79			8.13	8.19	8.16				
89	6.62	6.61	6.61			8.26	8.17	8.22				
94	6.69	6.72	6.71			8.28	8.40	8.34				
101	6.72	6.78	6.75			8.34	8.21	8.28				
106	6.75	6.76	6.76			8.23	8.28	8.26				
113	6.72	6.76	6.78	6.79	6.81	6.77	8.22	8.22	8.28	8.36	8.38	8.29

表 4B (続き) (mg/kg)

経過月数	砒素 (As)					カドミウム (Cd)					ニッケル (Ni)						
	分析値			平均値		分析値			平均値		分析値			平均値			
0	3.01	3.23		3.12	3.92	4.11		4.01	36.7	38.3					37.5		
4	2.96	3.07		3.02	4.26	4.27		4.26	37.7	37.7					37.7		
10	2.93	2.96		2.94	4.15	4.19		4.17	36.9	37.8					37.4		
16	2.88	2.97		2.93	4.17	4.19		4.18	36.9	37.1					37.0		
22	2.91	2.98		2.94	3.95	3.99		3.97	38.1	39.0					38.6		
28	3.01	3.08		3.05	3.70	3.78		3.74	36.3	36.6					36.4		
34	3.06	3.10		3.08	4.43	4.44		4.43	38.3	39.1					38.7		
40	2.94	2.99		2.96	4.29	4.38		4.34	37.2	37.2					37.2		
46	2.94	2.98		2.96	4.04	4.14		4.09	37.4	38.1					37.8		
52	2.85	2.90		2.88	4.34	4.37		4.35	37.2	38.7					37.9		
58	2.82	2.96		2.89	4.35	4.48		4.42	36.0	36.5					36.3		
66	2.96	2.93		2.94	4.22	4.30		4.26	39.0	39.0					39.0		
70	3.19	3.34		3.27	4.44	4.40		4.42	36.6	36.7					36.7		
77	2.88	2.88		2.88	4.23	4.22		4.23	38.4	38.3					38.4		
82	2.95	3.03		2.99	4.38	4.40		4.39	37.6	37.6					37.6		
89	2.77	2.95		2.86	4.47	4.37		4.42	37.6	37.6					37.6		
94	2.97	3.00		2.99	4.49	4.41		4.45	36.1	35.8					35.9		
101	2.87	2.96		2.92	4.47	4.45		4.46	36.6	36.1					36.4		
106	2.75	2.77		2.76	4.43	4.43		4.43	37.5	37.4					37.4		
113	2.91	2.92	2.99	3.05	3.07	2.99	4.20	4.39	4.48	4.50	4.52	4.42	39.9	40.3	40.3	40.8	40.3
120	-	-	-	-	-	-	4.10	4.18	4.22	4.24	4.26	4.20	-	-	-	-	-

表 4C FAMIC-C-21 の安定性モニタリング結果 (質量分率 %)

経過月数	窒素全量 燃焼法 (T-N)					窒素全量 ケルダール法 (T-N)					りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)							
	分析値			平均値		分析値			平均値		分析値			平均値				
0	— ^{a)}	— ^{a)}		— ^{a)}	3.76	3.97		3.86	5.38	5.30					5.34			
7	4.07	4.08		4.07	3.82	3.88		3.85	5.24	5.37					5.31			
12	4.07	4.06		4.06	4.00	4.02		4.01	5.32	5.36					5.34			
19	4.08	4.08		4.08	3.60	3.70		3.65	5.33	5.32					5.33			
24	4.12	4.09		4.10	3.68	3.71		3.70	5.34	5.36					5.35			
31	4.06	4.06	4.06	4.07	4.08	4.07	3.78	3.83	3.85	3.86	3.90	3.84	5.30	5.30	5.32	5.32	5.34	5.32
35	4.08	4.08	4.08	4.09	4.09	4.08	3.80	3.81	3.88	3.93	3.95	3.87	5.29	5.30	5.31	5.31	5.32	5.31

a) 共同試験時の分析を実施せず

表 4C (続き) (質量分率 %)

経過月数	加里全量 (T-K ₂ O)					石灰全量 (T-CaO)					有機炭素 (O-C)							
	分析値			平均値		分析値			平均値		分析値			平均値				
0	0.52	0.49		0.50	4.21	4.24		4.23	27.2	26.9					27.1			
7	0.52	0.52		0.52	4.17	4.14		4.15	27.6	26.6					27.1			
12	0.53	0.52		0.52	4.12	4.18		4.15	27.7	27.4					27.6			
19	0.51	0.51		0.51	4.29	4.33		4.31	27.3	26.9					27.1			
24	0.51	0.51		0.51	4.36	4.32		4.34	27.5	26.9					27.2			
31	0.51	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	4.13	4.13	4.14	4.16	4.17	4.15	26.9	27.3	27.4	27.4	27.6	27.3
35	0.52	0.52	0.52	0.52	0.53	0.52	4.23	4.23	4.24	4.26	4.27	4.25	26.7	26.9	27.0	27.1	27.3	27.0

表 4C (続き) (mg/kg)

経過月数	銅全量 (T-Cu)					亜鉛全量 (T-Zn)					砒素 (As)							
	分析値			平均値		分析値			平均値		分析値			平均値				
0	449	438		443	1360	1323		1342	8.19	7.95					8.07			
7	443	439		441	1324	1315		1320	7.75	6.53					7.14			
12	459	443		451	1333	1332		1333	8.64	8.37					8.50			
19	462	454		458	1360	1350		1355	7.76	7.71					7.74			
24	453	449		451	1382	1382		1382	8.21	7.43					7.82			
31	444	445	447	447	448	446	1317	1319	1325	1331	1334	1325	6.08	6.55	7.24	7.42	7.55	6.97
35	437	439	441	449	451	443	1310	1310	1312	1312	1324	1313	7.82	7.85	7.97	8.00	8.04	7.94

表 4C (続き) (mg/kg)

経過月数	カドミウム(Cd)					水銀(Hg)					ニッケル(Ni)							
	分析値		平均値			分析値		平均値			分析値		平均値					
0	1.91	1.90	1.91	0.657	0.581	0.619	27.3	28.9	28.1									
7	1.90	1.92	1.91	0.562	0.532	0.547	29.3	28.3	28.8									
12	1.92	2.00	1.96	0.670	0.680	0.675	26.3	26.1	26.2									
19	1.96	2.00	1.98	0.659	0.634	0.646	27.8	27.6	27.7									
24	1.96	1.97	1.97	0.649	0.636	0.642	28.8	29.6	29.2									
31	1.97	2.00	2.05	2.05	2.07	2.03	0.639	0.662	0.662	0.656	0.669	0.658	28.4	28.6	28.7	28.9	31.7	29.3
35	1.94	1.95	1.96	2.00	2.02	1.98	0.608	0.651	0.652	0.660	0.669	0.648	27.8	27.9	28.0	28.3	28.3	28.1

表 4C (続き) (mg/kg)

経過月数	クロム(Cr)					鉛(Pb)						
	分析値		平均値			分析値		平均値				
0	29.9	31.3	30.6	21.8	20.6	21.2						
7	29.7	27.0	28.4	23.1	23.6	23.4						
12	31.1	29.7	30.4	22.4	21.4	21.9						
19	31.4	29.2	30.3	23.2	21.1	22.1						
24	29.8	31.3	30.5	23.2	23.4	23.3						
31	29.5	29.8	29.8	29.8	32.9	30.3	21.9	22.1	22.6	22.6	23.7	22.6
35	29.4	30.1	30.1	31.5	32.2	30.6	22.3	22.6	22.8	22.8	23.0	22.7

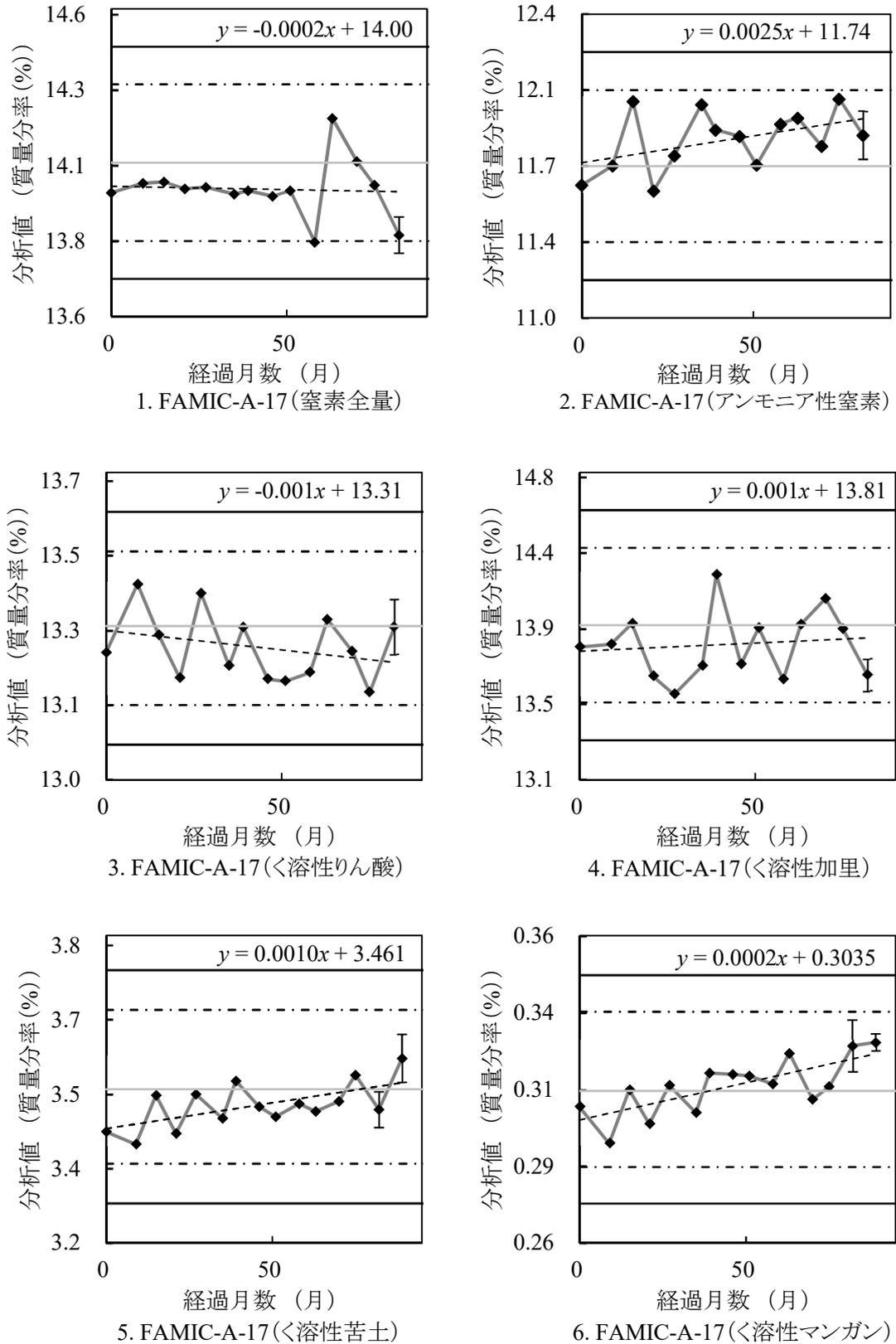


図 1A FAMIC-A-17 のモニタリング結果

◆: 平均値 破線: 回帰直線 実線: 上下処置限界 (2点併行)
 一点鎖線: 上下警戒限界 (2点併行) 灰色実線: 認証値

エラーバー: ±標準偏差 (5点併行分析時に記載. 記載がないものは2点併行分析 (2023年度以前))

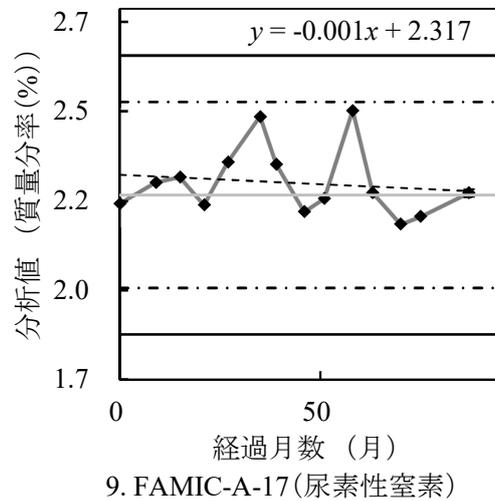
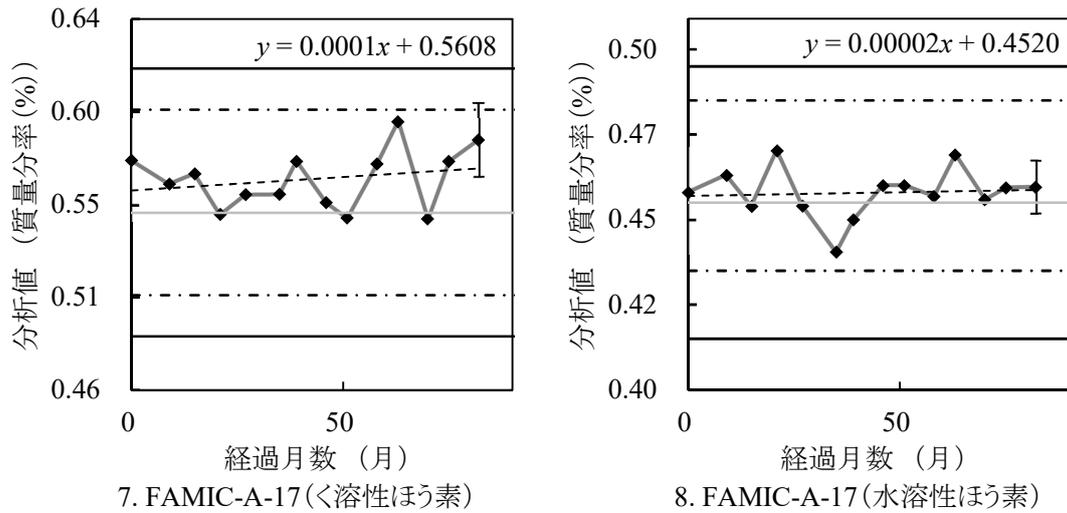


図 1A (続き)

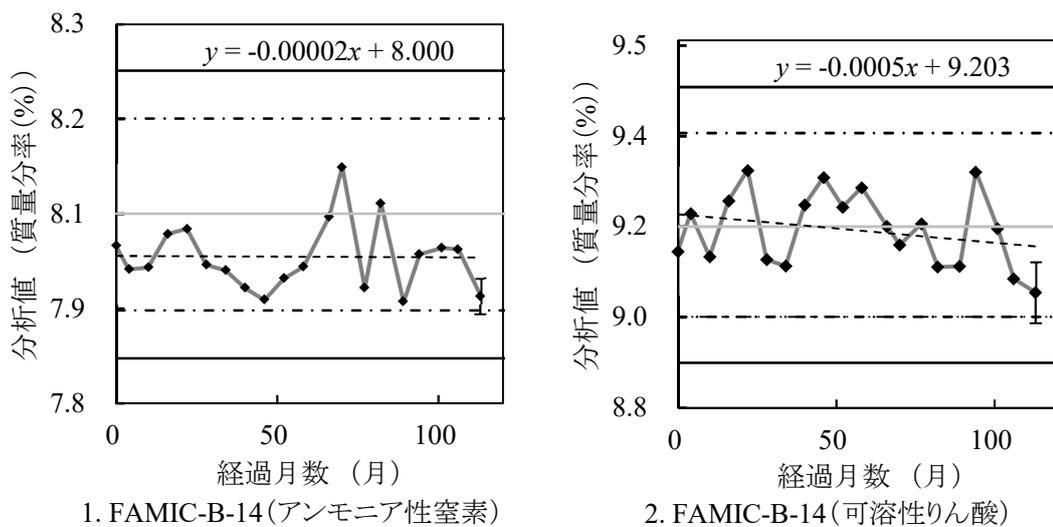
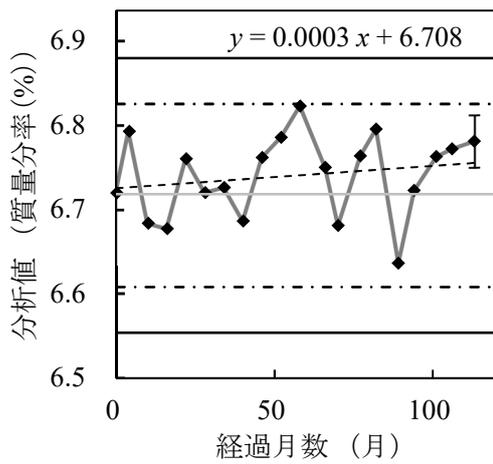
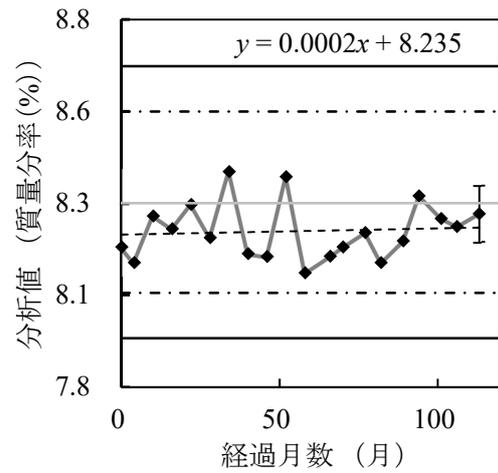


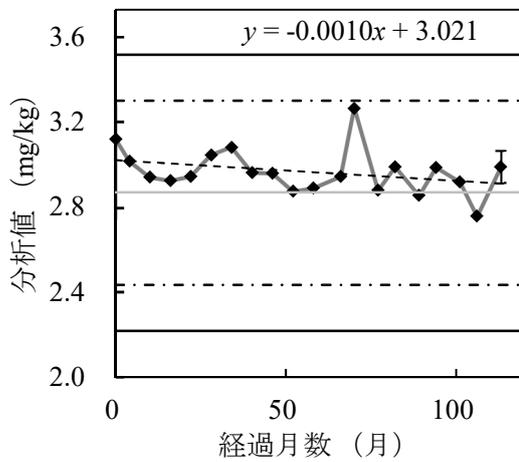
図 1B FOMIC-B-14 のモニタリング結果
(脚注は図 1A 参照)



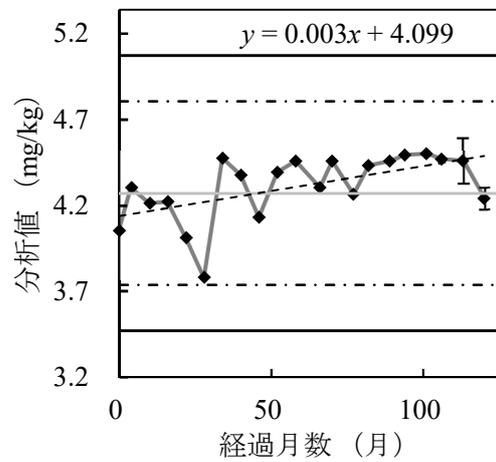
3. FOMIC-B-14(水溶性りん酸)



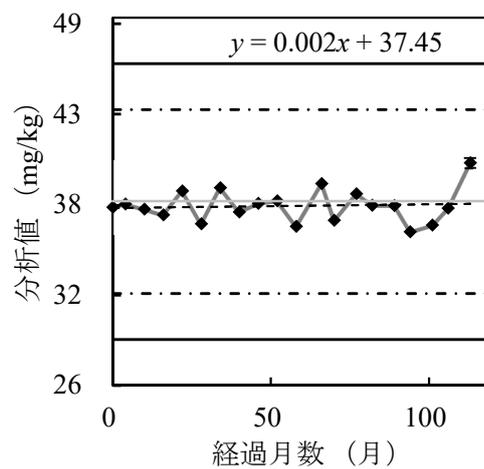
4. FOMIC-B-14(水溶性加里)



5. FOMIC-B-14(砒素)



6. FOMIC-B-14(カドミウム)



7. FOMIC-B-14(ニッケル)

図 1B (続き)

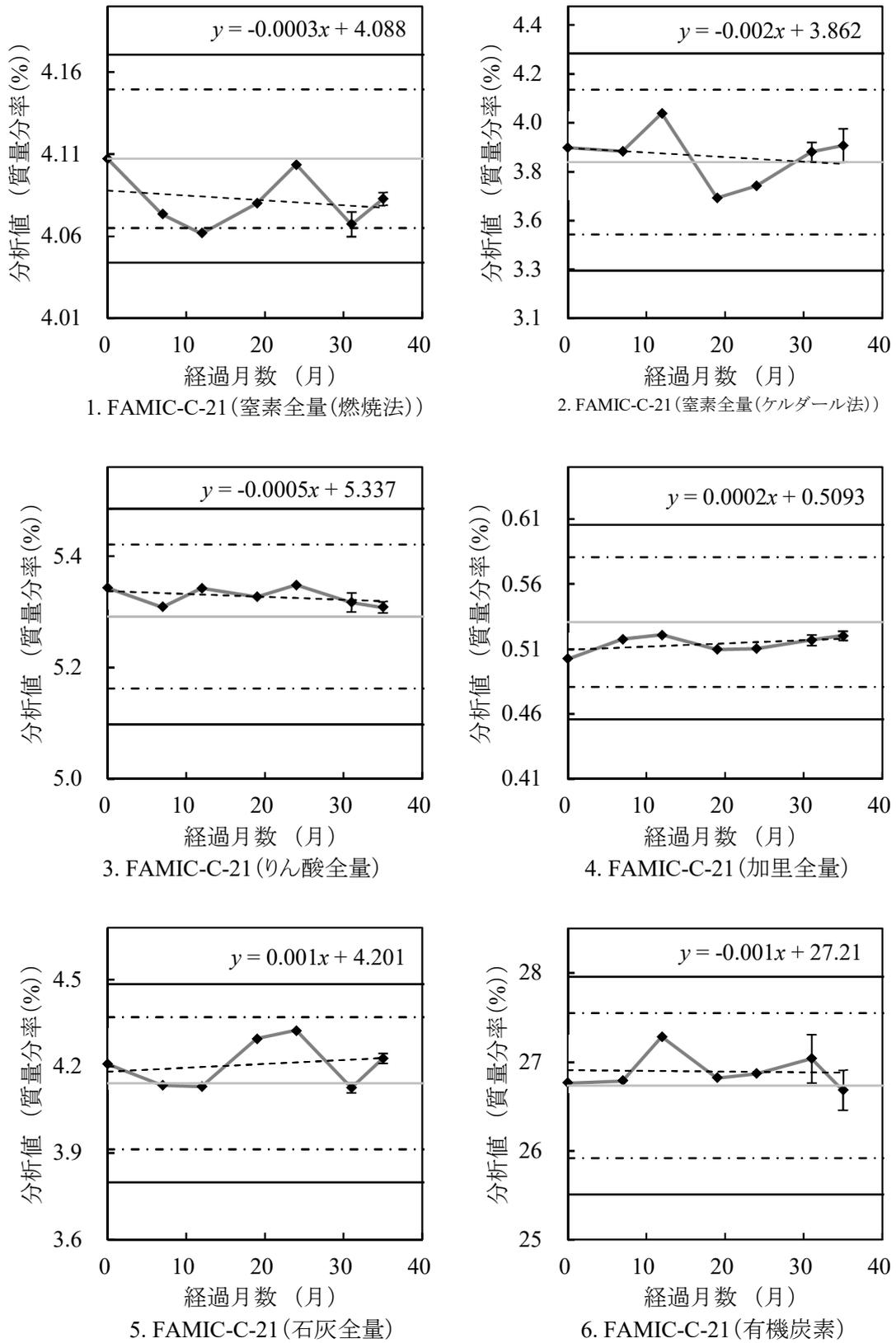


図 1C FAMIC-C-21 のモニタリング結果

(脚注は図 1A 参照)

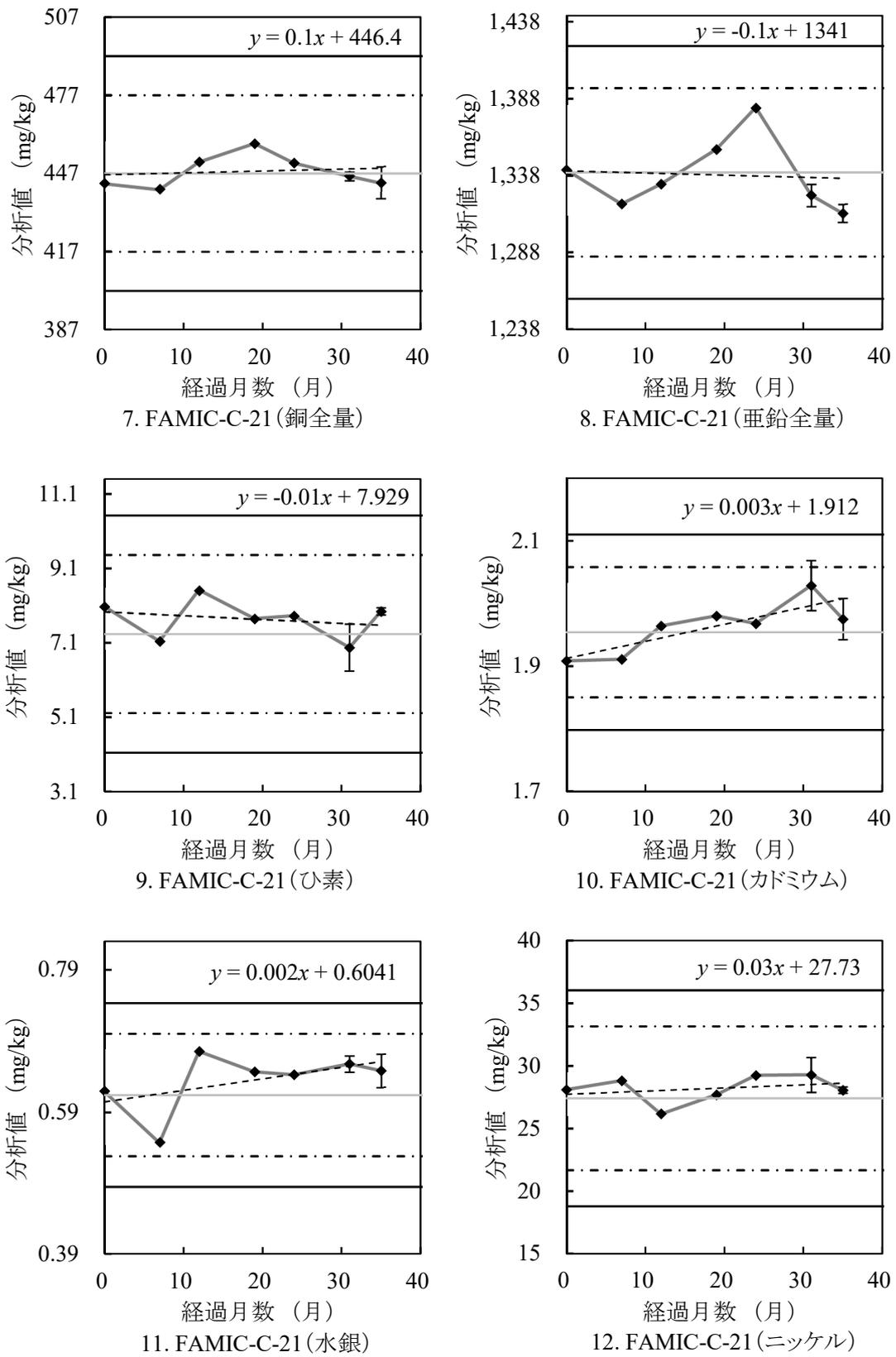


図 1C (続き)

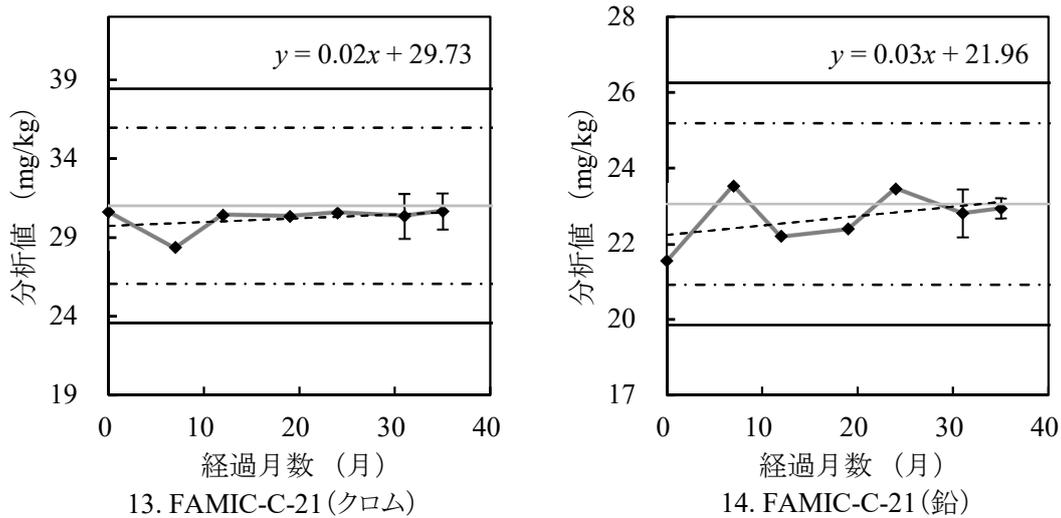


図 1C (続き)

2) 肥料認証標準物質の長期安定性評価

FAMIC-A-17, FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-21 の安定性の評価結果について濃度の単位が% (質量分率) の成分を表 5-1 に, mg/kg の成分を表 5-2 に示した. 安定性の評価は, 経過月数の平均値と各回の測定の平均値を用いて ISO Guide 35 (JIS Q 0035) を参考に次の手順で行った. まず, (d) 式及び (e) 式より, 経過月数及び分析値との回帰直線の傾き (b_1) 及び切片 (b_0) を求めた. 次に, (f) 式及び (g) 式より, 予測の標準誤差 (s) 及び回帰直線の傾きの標準誤差 (s_{b_1}) を求めた. 回帰直線の傾きの標準誤差 (s_{b_1}) と t 値 ($t_{0.95, T-2}$) を乗じた値と傾きの絶対値 ($|b_1|$) を比較した. 分析値の総平均値である \bar{y} の桁数は, **1)** 安定性のモニタリングの (2) モニタリングの実施に記載したものと同様に表記した.

その結果, FAMIC-A-17 (く溶性苦土及びく溶性マンガンを除く), FAMIC-B-14 (カドミウムを除く), FAMIC-C-21 (カドミウムを除く) の全ての認証成分において, $|b_1| < s_{b_1} \times t_{0.95, T-2}$ となり, 傾きは有意とは認められなかった.

なお, FAMIC-A-17 のく溶性苦土及びく溶性マンガ, FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-21 のカドミウムについては, 傾きが有意であったが, 図 1A 5 ., 図 1A 6 ., 図 1B 6 . 及び 図 1C 10 . において, 認証値周辺での変動であり, 次年度以降引き続き注視する.

これにより FAMIC-A-17, FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-21 の認証成分は, モニタリング実施開始時からそれぞれ 6 年 10 ヶ月 (尿素性窒素は, 7 年 3 ヶ月), 9 年 5 ヶ月, 2 年 11 ヶ月間安定であると判断した. なお, 安定性が認められない場合には, 新たに肥料認証標準物質を調製することとしている.

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^T (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^T (x_i - \bar{x})^2} \quad \dots (d)$$

$$b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{x} \quad \dots (e)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{T-2} \sum_{i=1}^T (y_i - \hat{y}_i)^2} = \sqrt{\frac{1}{T-2} \sum_{i=1}^T (y_i - b_0 - b_1 x_i)^2} \quad \dots (f)$$

$$s_{b_1} = s / \sqrt{\sum_{i=1}^T (x_i - \bar{x})^2} \quad \dots (g)$$

判定基準: $|b_1| < s_{b_1} \times t_{0.95, T-2}$ \dots 有意でない(安定)
 $|b_1| \geq s_{b_1} \times t_{0.95, T-2}$ \dots 有意である(不安定)

T : モニタリング実施回数

x_i : 調製後初回のモニタリング実施日からモニタリング実施日までの経過時間(月)

\bar{x} : x_i の平均値(月)

y_i : モニタリング実施日の測定値の平均値

\bar{y} : y_i の分析結果の総平均値

b_1 : 回帰直線の傾き

b_0 : 回帰直線の切片

s : 予測の標準誤差(推定残差($y_i - \hat{y}_i$))の標準偏差)

\hat{y}_i : x_i に対する y_i の予測値

s_{b_1} : 回帰直線の傾きの標準誤差

$t_{0.95, T-2}$: t 値(両側有意水準 $\alpha = 0.05$, 自由度 $T - 2$)

表 5-1 肥料認証標準物質の安定性^{a)}の評価結果
(濃度の単位が%(質量分率)である認証成分)

認証成分	認証値 (%) ^{j)}	\bar{x} ^{b)} (mon.)	\bar{y} ^{c)} (%) ^{j)}	回帰分析結果			s_{b_1} ^{g)} ($\frac{\%}{\text{mon.}}$) ^{j)}	判定 基準 ^{h)} ($\frac{\%}{\text{mon.}}$) ^{j)}	判定 ⁱ⁾
				b_1 ^{d)}	b_0 ^{e)}	s ^{f)}			
				($\frac{\%}{\text{mon.}}$) ^{j)}	(%) ^{j)}	(%) ^{j)}			
(FAMIC-A-17)									
窒素全量 (T-N)	14.08	42.2	13.99	-0.0002	14.00	0.104	0.001	0.002	○
アンモニア性窒素 (A-N)	11.72	42.2	11.84	0.0025	11.74	0.130	0.001	0.0031	○
く溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)	13.32	42.2	13.27	-0.001	13.31	0.076	0.001	0.002	○
く溶性加里 (C-K ₂ O)	13.96	42.2	13.85	0.001	13.81	0.203	0.002	0.005	○
く溶性苦土 (C-MgO)	3.54	45.3	3.51	0.0010	3.461	0.037	0.0004	0.0008	×
く溶性マンガン (C-MnO)	0.313	45.3	0.315	0.0002	0.3035	0.006	0.0001	0.0001	×
く溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)	0.55	42.2	0.566	0.0001	0.5608	0.015	0.0002	0.0003	○
水溶性ほう素 (W-B ₂ O ₃)	0.45	42.2	0.453	0.00002	0.4520	0.008	0.0001	0.0002	○
尿素性窒素 (U-N)	2.26	42.6	2.29	-0.001	2.317	0.099	0.001	0.002	○
(FAMIC-B-14)									
アンモニア性窒素 (A-N)	8.06	55.4	8.00	-0.00002	8.000	0.05	0.0003	0.001	○
可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)	9.18	55.4	9.17	-0.0005	9.203	0.07	0.0004	0.0009	○
水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)	6.70	55.4	6.72	0.0003	6.708	0.05	0.0003	0.001	○
水溶性加里 (W-K ₂ O)	8.32	55.4	8.24	0.0002	8.235	0.08	0.0005	0.001	○
(FAMIC-C-21)									
窒素全量 (T-N) ^{ケルダール法}	3.8	18.3	3.83	-0.002	3.862	0.13	0.004	0.01	○
窒素全量 (T-N) 燃焼法	4.11	18.3	4.08	-0.0003	4.088	0.02	0.001	0.002	○
りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)	5.29	18.3	5.33	-0.0005	5.337	0.02	0.001	0.0014	○
加里全量 (T-K ₂ O)	0.53	18.3	0.51	0.0002	0.5093	0.01	0.0002	0.001	○
石灰全量 (T-CaO)	4.16	18.3	4.23	0.001	4.201	0.09	0.003	0.01	○
有機炭素 (O-C)	27.0	18.3	27.2	-0.001	27.21	0.22	0.01	0.02	○

a) FAMIC-A-17は調製後のモニタリング実施日から起算して82ヶ月後、87ヶ月後または89ヶ月後までモニタリング
FAMIC-B-14は調製後のモニタリング実施日から起算して113ヶ月後または120ヶ月後までモニタリング
FAMIC-C-21は調製後のモニタリング実施日から起算して35ヶ月後までモニタリング

b) 調製後初回のモニタリング実施日からモニタリング実施日までの経過時間の平均値(月)

c) FAMIC-A-17(く溶性苦土及びく溶性マンガン以外)の分析結果の総平均値

(データ数 = モニタリング実施回数(13) × 併行分析数(2) + モニタリング実施回数(1) × 併行分析数(5))

FAMIC-A-17(く溶性苦土及びく溶性マンガンの分析結果の総平均値

(データ数 = モニタリング実施回数(13) × 併行分析数(2) + モニタリング実施回数(2) × 併行分析数(5))

FAMIC-B-14(カドミウム以外)の分析結果の総平均値

(データ数 = モニタリング実施回数(19) × 併行分析数(2) + モニタリング実施回数(1) × 併行分析数(5))

FAMIC-B-14(カドミウム)の分析結果の総平均値

(データ数 = モニタリング実施回数(19) × 併行分析数(2) + モニタリング実施回数(2) × 併行分析数(5))

FAMIC-C-21の分析結果の総平均値

(データ数 = モニタリング実施回数(5) × 併行分析数(2) + モニタリング実施回数(2) × 併行分析数(5))

d) 回帰直線の傾き

e) 回帰直線の切片

f) 予測の標準誤差

g) 回帰直線の傾きの標準誤差

h) $s_{b_1} \times t_{0.95, T-2}$

i) ○は次式に適合して傾きは有意とは認められず、安定と評価した成分

$$|b_1| < s_{b_1} \times t_{0.95, T-2}$$

j) 表中の%は質量分率

表 5-2 肥料認証標準物質の安定性^{a)}の評価結果
(濃度の単位が mg/kg である認証成分)

成分	認証値 (mg/kg)	\bar{x} ^{b)} (mon.)	\bar{y} ^{c)} (mg/kg)	回帰分析結果			s_{b_1} ^{g)} ($\frac{\text{mg/kg}}{\text{mon.}}$)	判定 基準 ^{h)} ($\frac{\text{mg/kg}}{\text{mon.}}$)	判定 ⁱ⁾
				b_1 ^{d)} ($\frac{\text{mg/kg}}{\text{mon.}}$)	b_0 ^{e)} (mg/kg)	s ^{f)} (mg/kg)			
(FAMIC-B-14)									
ひ素 (As)	2.87	55.4	2.97	-0.0010	3.021	0.10	0.001	0.0014	○
カドミウム (Cd)	4.23	58.5	4.27	0.003	4.099	0.16	0.001	0.002	×
ニッケル (Ni)	37.9	55.4	37.6	0.002	37.45	1.09	0.01	0.01	○
(FAMIC-C-21)									
銅全量 (T-Cu)	447	18.3	448	0.1	446.4	6.67	0.2	1	○
亜鉛全量 (T-Zn)	1340	18.3	1338	-0.1	1341	25.91	0.8	2	○
ひ素 (As)	7.3	18.3	7.74	-0.01	7.929	0.56	0.02	0.05	○
カドミウム (Cd)	2.0	18.3	1.96	0.003	1.912	0.03	0.001	0.002	×
水銀 (Hg)	0.61	18.3	0.634	0.002	0.6041	0.04	0.001	0.003	○
ニッケル (Ni)	27	18.3	28.2	0.03	27.73	1.13	0.04	0.1	○
クロム (Cr)	31	18.3	30.2	0.02	29.73	0.82	0.03	0.1	○
鉛 (Pb)	23	18.3	22.5	0.03	21.96	0.76	0.02	0.1	○

脚注は表5-1を参照

4. まとめ

肥料認証標準物質 FAMIC-A-17, FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-21 のモニタリングによる長期安定性の分析結果を ISO Guide 35 (JIS Q 0035) を参考に統計解析し, 回帰直線の傾きの変動に基づき評価した結果, FAMIC-A-17, FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-21 の認証成分は, FAMIC-A-17 のく溶性苦土及びく溶性マンガ, FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-21 のカドミウムを除いてモニタリング実施開始時から, 各々6年10ヶ月(尿素性窒素は7年3ヶ月), 9年5ヶ月, 2年11ヶ月間安定性が確認された。

ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025) では, 分析結果の妥当性を監視するための手順として, 標準物質又は品質管理用物質の使用が示されている。FAMIC が調製・配付している肥料認証標準物質の認証成分の変動を確認することは, 安定した認証標準物質の提供につながり, 利用者の分析結果の信頼性の向上に貢献するものと考えられる。

文 献

- 1) 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
- 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) 阿部進, 秋元里乃, 坂井田里子, 八木寿治, 伊藤浩平, 田中雄大, 加島信一, 廣井利明, 鈴木時也, 佐久間健太, 橋本良美, 白井裕治:2014 年度 肥料認証標準物質の開発－普通化成肥料 FAMIC-B-14 の調製－, 肥料研究報告, **8**, 140～152(2015)
- 4) 秋元里乃, 小塚健志, 坂井田里子, 伊藤浩平, 中村信仁, 橋本良美, 白井裕治:2017 年度 肥料認証標準物質の開発－高度化成肥料 FAMIC-A-17 の調製－, 肥料研究報告, **11**, 159～172(2018)
- 5) 松尾信吾, 八木啓二, 田中雄大, 吉村英美, 秋元里乃:肥料認証標準物質の開発 －汚泥発酵肥料 FAMIC-C-21 の新規調製－, 肥料研究報告, **15**, 155～168(2022)
- 6) 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>>
- 7) 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」)
- 8) 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」)
- 9) ISO Guide 31(2015):“Reference materials-Contents of certificates, labels and accompanying documentation” (JIS Q 0031: 2018, 「標準物質－証明書, ラベル及び附属文書の内容」)
- 10) 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/shikenho/shikenho_2024.pdf>

**Long-term Stability Evaluation of Fertilizer Certified Reference Materials for Determination of Major Components and Harmful Elements:
High-Analysis Compound Fertilizer (FAMIC-A-17), Ordinary Compound Fertilizer (FAMIC-B-14) and Composted Sludge Fertilizer (FAMIC-C-21)**

MASUI Ryota¹, KAMIKAWA Takafumi², AOYAMA Keisuke²
KAWAGUCHI Shinji³, OSHIMA Mayu⁴, and AKIMOTO Satono⁵

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Nagoya Regional Center

² FAMIC, Kobe Regional Center

³ (Former) FAMIC, Kobe Regional Center

⁴ FAMIC, Division of Food Contaminants Analysis

⁵ FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department

FAMIC has performed long-term stability examinations to confirm shelf life of fertilizer certified reference materials (CRMs), high-analysis compound fertilizer (FAMIC-A-17), ordinary compound fertilizer (FAMIC-B-14) and composted sludge fertilizer (FAMIC-C-21) for analysis of major components and harmful elements. We have given certified values total nitrogen (T-N), ammonium nitrogen (A-N), citric acid-soluble phosphorus (C-P₂O₅), citric acid-soluble potassium (C-K₂O), citric acid-soluble magnesium (C-MgO), citric acid-soluble manganese (C-MnO), citric acid-soluble boron (C-B₂O₃), water-soluble boron (W-B₂O₃) and urea nitrogen (U-N) for FAMIC-A-17, ammonium nitrogen (A-N), citrate-soluble phosphoric acid (S-P₂O₅), water-soluble phosphoric acid (W-P₂O₅), water-soluble potassium (W-K₂O), arsenic (As), cadmium (Cd), and nickel (Ni) for FAMIC-B-14, total nitrogen (T-N), total phosphoric acid (T-P₂O₅), total potassium (T-K₂O), total calcium (T-CaO), total copper (T-Cu), total zinc (T-Zn), organic carbon (O-C), arsenic (As), cadmium (Cd), nickel (Ni), chromium (Cr), lead (Pb) and mercury (Hg) for FAMIC-C-21. We evaluated the monitoring long-term stability by a statistical analysis of the results of stability examination on the chemical analysis of the stock CRMs. The data was performed a statistical analysis in reference to ISO Guide 35: 2017. It shows evidence that there were no need to update the certified value and its uncertainty. From these results of the statistical analysis, the CRMs (FAMIC-A-17: 6 years 10 months or 7 years 3 months after preparation, FAMIC-B-14: 9 years 5 months after preparation, FAMIC-C-21: 2 year 11 months after preparation) were stable expect for some components. The CRMs were expected to be useful for the quality assurance and the quality control in the analysis of major components and harmful elements in compound fertilizers.

Key words certified reference material (CRM), fertilizer, major component, harmful elements, ISO Guide 35, long-term stability

(Research Report of Fertilizer, **18**, 87-106, 2025)