

8 2011 年度 肥料認証標準物質の開発

—高度化成肥料 FAMIC-A-10, 普通化成肥料 FAMIC-B-10 及び
汚泥発酵肥料 FAMIC-C-09 の長期安定性試験—

廣井利明¹, 秋元里乃¹, 八木寿治¹, 坂東悦子¹,
恵智正宏¹, 山西正将², 白井裕治¹, 柴田政人¹

キーワード 認証標準物質, 化成肥料, 汚泥発酵肥料, 主成分, 主要な成分, 有害成分, ISO Guide 31, ISO Guide 35, 長期安定性

1. はじめに

安心・安全な肥料の流通を確保するために独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC) が行っている立入検査において収去した肥料の主成分および有害成分の分析は不可欠であり, その試験法には信頼性の確保が求められている. 従前から, 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」を実施することが推奨されている.

また, 現在 FAMIC においては, 肥料認証標準物質 A (高度化成肥料 FAMIC-A-10), 同 B (普通化成肥料 FAMIC-B-10) 及び同 C (汚泥発酵肥料 FAMIC-C-09) (以下, それぞれ「標準物質 A」「標準物質 B」「標準物質 C」という.) を調製^{3, 4)}, 販売しており (表 1), これらの作成については, 国際的整合性を確保するため, ISO Guide 35:2006 (JIS Q 0035:2008)⁵⁾ を参考に調製することとし, ISO Guide 31:2000 (JIS Q 0031:2002)⁶⁾ 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.

2011 年度は, 2012 年 6 月末に有効期限満了となる標準物質 C について, 在庫試料を用い, 認証成分の長期安定性試験を実施し, 有効期限の延長を行った. 併せて, 標準物質 A, B についても認証値設定から1年後の長期安定性試験を実施し, 認証成分の安定性を確認したので, その概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 長期安定性試験の方法

認証値を付与してから一定期間を過ぎた認証標準物質の値を認証値とほぼ同じ不確かさで確認するためには, 同ロットの試料を特性が変化しないと思われる低温に保持してそれと平行条件で分析する同時期測定型安定性試験が ISO Guide 35:2006 (JIS Q 0035:2008)⁵⁾ では推奨されている. しかし, この方法は実行が困難なため, 日本分析化学会における標準物質開発⁷⁾ で採用されている, 小規模の再共同試験を実施し, これにより得られた平均値と認証値との比較により安定性を評価する方法を下記の手順により実施した.

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

² 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部 (現) 神戸センター

- 1) 標準物質 A, B, C の在庫から、それぞれランダムに 6 本を抜き取る。
- 2) 全認証成分を試験する。
- 3) 認証値設定の共同試験で使用された試験方法(肥料等試験法⁸⁾)を使用する。
- 4) 試験室は FAMIC の本部及び地域センター計 6 試験室とする。

この小規模共同試験の平均値と認証値を、JIS Q 0035:2008⁵⁾ 8.4.2 及び JIS Z 8402-6:1999⁹⁾ 8.4.9.3.2 を参考に統計解析し、安定性を評価した。

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-10 | 高度化成肥料 | 尿素, 硫酸アンモニア, 塩化加里, 副産苦土肥料, 熔成微量元素複合肥料, リン酸, アンモニア | 窒素全量, アンモニア性窒素, <溶性りん酸, 水溶性加里, <溶性苦土, <溶性マンガ, <溶性ほう素(全7成分) | 2013年 6月末 |
| FAMIC-B-10 | 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, 水銀, ニッケル, 鉛(全9成分) | 2013年 6月末 |
| FAMIC-C-09 | 汚泥発酵肥料 | し尿汚泥 | 窒素全量, リン酸全量, 加里全量, 銅全量, 亜鉛全量, 石灰全量, 有機炭素, ひ素, カドミウム, 水銀, ニッケル, クロム, 鉛(全13成分) | 2012年 6月末 |

2) 試験成分及び試験方法

試験成分及び使用した肥料等試験法の試験方法を表 2A, 2B 及び 2C に示す。

表 2A 標準物質 A の試験方法

| 試験成分 | 試料溶液の調製 | 測定 |
|--|------------------------------------|----------------------------|
| 窒素全量 (T-N) | 4.1.1.a ケルダール分解法 | 同左 |
| | 4.1.1.b 燃焼法 | 4.1.1.b 燃焼法 (3) 測定 備考3,備考4 |
| アンモニア性窒素 (A-N) | 4.1.2.b ホルムアルデヒド法 (4.1.2) 備考5 | 4.1.2.b ホルムアルデヒド法 |
| <溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅) | 4.2.3.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法 | 同左 |
| 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 (4.1.2) | 4.3.3.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法 |
| <溶性苦土 (C-MgO) | 4.6.2.a フレーム原子吸光法 | 同左 |
| <溶性マンガ (C-MnO) | 4.7.2.a フレーム原子吸光法 | 同左 |
| <溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃) | 4.8.1.a アゾメチンH法 | 同左 |

表 2B 標準物質 B の試験方法

| 試験成分 | 試料溶液の調製 | 測定 |
|---|------------------------------------|----------------------------|
| アンモニア性窒素 (A-N) | 4.1.2.a 蒸留法 | 同左 |
| 可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅) | 4.2.2.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法 | 同左 |
| 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度法 | 同左 |
| 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 (4.1.2) | 4.3.3.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法 |

| | | |
|------------|---------------------------|-----------------|
| 砒素 (As) | 5.2.a 水素化物発生原子吸光法 | 同左 |
| カドミウム (Cd) | 5.3.a フレーム原子吸光法 (4.1) 備考2 | 5.3.a フレーム原子吸光法 |
| 水銀 (Hg) | 5.1.a 還元気化原子吸光法 | 同左 |
| ニッケル (Ni) | 5.4.a フレーム原子吸光法 (4.1) 備考2 | 5.4.a フレーム原子吸光法 |
| 鉛 (Pb) | 5.6.a フレーム原子吸光法 (4.1) 備考2 | 5.6.a フレーム原子吸光法 |

表 2C 標準物質 C の試験方法

| 試験成分 | 試料溶液の調製 | 測定 |
|--|---|---|
| 窒素全量 (T-N) | 4.1.1.a ケルダール分解法 | 同左 |
| | 4.1.1.b 燃焼法 | 同左 |
| りん酸全量 (T-P ₂ O ₅) | 4.2.1.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法 (4.1.1)ケルダール分解 | 4.2.1.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法 (4.2)～(4.3) |
| | 4.9.1.a フレーム原子吸光法 (4.1) a)～h) (灰化王水分解) | |
| 加里全量 (T-K ₂ O) | 4.9.1.a フレーム原子吸光法 (4.1) a)～h) (灰化王水分解) | 4.3.1.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法 (4.2) |
| | 4.3.1.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法 (4.1) 備考4 (炭化塩酸分解) | |
| 石灰全量 (T-CaO) | 4.9.1.a フレーム原子吸光法 (4.1) a)～h) (灰化王水分解) | 4.5.1.a フレーム原子吸光法 (4.2) |
| | 4.5.1.a フレーム原子吸光法 (4.1) 備考4 (炭化塩酸分解) | |
| 有機炭素 (O-C) | 4.11.1.a ニクロム酸酸化法 | 同左 |
| 銅全量 (T-Cu) | 4.10.1.a フレーム原子吸光法 | 同左 |
| 亜鉛全量 (T-Zn) | 4.9.1.a フレーム原子吸光法 | 同左 |
| 砒素 (As) | 5.2.a 水素化物発生原子吸光法 | 同左 |
| カドミウム (Cd) | 5.3.a フレーム原子吸光法 | 同左 |
| 水銀 (Hg) | 5.1.a 還元気化原子吸光法 | 同左 |
| ニッケル (Ni) | 5.4.a フレーム原子吸光法 | 同左 |
| クロム (Cr) | 5.5.a フレーム原子吸光法 | 同左 |
| 鉛 (Pb) | 5.6.a フレーム原子吸光法 | 同左 |

3) 小規模共同試験の実施

FAMIC の 6 試験室による小規模共同試験を 2011 年 7~9 月に実施した。

各試験室においては、未開封の標準物質 A, B, C 各 1 瓶を用いて、試験成分毎に 2 点併行試験を行った。報告値のけた数は、標準物質 A, B については、有害成分(As, Cd, Hg, Ni, Pb), C-MnO 及び C-B₂O₃ の試験成績は有効数字 3 けた、それ以外の成分は、小数点以下 2 けたとし、C 試料については、有効数字 3 けたとした。また、報告値は、現状の認証値と同じ水分換算しない濃度(有姿濃度)とした。

・小規模共同試験参加試験室(五十音順)

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、札幌センター、仙台センター、名古屋センター、福岡センター、本部

3. 結果及び考察

1) 小規模共同試験成績及び解析結果

(1) 試験成績及び外れ値検定

各試験室から報告された共同試験成績を表 3A, 3B, 3C 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)¹⁰⁾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、コクラン(Cochran)の検定及びグラブズ(Grubbs)の検定を実施し、有意水準 1%で外れ値は検出されなかった。

表 3A 標準物質 A の共同試験結果

| 試験室 ¹⁾ | 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) | | 質量分率(%) 水溶性加里 (W-K ₂ O) | |
|-------------------|---------------|-------|-------------------|-------|--|-------|--|-------|
| | A | 14.71 | 14.69 | 10.67 | 10.68 | 9.99 | 10.05 | 13.56 |
| B | 14.80 | 14.80 | 10.78 | 10.90 | 10.11 | 10.14 | 13.63 | 13.72 |
| C | 14.58 | 14.71 | 10.62 | 10.87 | 10.10 | 10.12 | 13.36 | 13.35 |
| D | 14.62 | 14.61 | 10.68 | 10.66 | 9.88 | 10.08 | 13.44 | 13.31 |
| E | 14.62 | 14.63 | 10.65 | 10.59 | 10.08 | 10.09 | 13.46 | 13.63 |
| F | 14.72 | 14.76 | 10.75 | 10.78 | 10.02 | 10.10 | 13.52 | 13.63 |

| 試験室 ¹⁾ | ＜溶性苦土 (C-MgO) | | ＜溶性マンガ (C-MnO) | | ＜溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃) | |
|-------------------|------------------|------|-------------------|-------|--|-------|
| | A | 3.25 | 3.23 | 0.398 | 0.399 | 0.210 |
| B | 3.29 | 3.35 | 0.397 | 0.398 | 0.200 | 0.206 |
| C | 3.38 | 3.38 | 0.392 | 0.397 | 0.210 | 0.212 |
| D | 3.42 | 3.35 | 0.400 | 0.412 | 0.215 | 0.202 |
| E | 3.38 | 3.30 | 0.409 | 0.412 | 0.203 | 0.211 |
| F | 3.29 | 3.30 | 0.402 | 0.404 | 0.206 | 0.209 |

1) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

表 3B 標準物質 B の共同試験結果

| 試験室 ¹⁾ | アンモニア性窒素 (A-N) | | 可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅) | | 水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅) | | 質量分率(%) 水溶性加里 (W-K ₂ O) | |
|-------------------|-------------------|------|--|------|--|------|--|------|
| | A | 8.44 | 8.41 | 8.07 | 8.12 | 6.97 | 6.97 | 8.92 |
| B | 8.27 | 8.30 | 8.11 | 8.11 | 7.01 | 7.01 | 8.81 | 8.84 |
| C | 8.26 | 8.18 | 8.16 | 8.19 | 7.01 | 6.99 | 8.95 | 8.93 |
| D | 8.34 | 8.30 | 8.13 | 8.14 | 7.07 | 7.07 | 8.65 | 8.64 |
| E | 8.22 | 8.17 | 8.16 | 8.08 | 7.00 | 6.98 | 8.85 | 8.93 |
| F | 8.37 | 8.35 | 8.10 | 8.11 | 6.97 | 6.97 | 8.81 | 8.89 |

| 試験室 ¹⁾ | ひ素 (As) | | カドミウム (Cd) | | 水銀 (Hg) | | (mg/kg) ニッケル (Ni) | |
|-------------------|------------|------|---------------|------|------------|-------|-------------------------|------|
| | A | 2.41 | 2.41 | 5.92 | 6.09 | 0.895 | 0.870 | 45.9 |
| B | 2.48 | 2.32 | 5.95 | 5.93 | 0.885 | 0.889 | 47.3 | 47.3 |
| C | 2.30 | 2.40 | 5.56 | 5.74 | 0.833 | 0.846 | 46.9 | 47.3 |
| D | 2.38 | 2.45 | 6.06 | 6.10 | 0.804 | 0.838 | 47.4 | 47.9 |
| E | 2.41 | 2.41 | 6.01 | 6.05 | 0.892 | 0.880 | 48.1 | 47.4 |
| F | 2.42 | 2.51 | 6.01 | 6.06 | 0.858 | 0.849 | 45.1 | 45.6 |

| 試験室 ¹⁾ | 鉛 (Pb) | |
|-------------------|-----------|------|
| A | 26.3 | 25.1 |
| B | 26.9 | 25.8 |
| C | 25.7 | 26.3 |
| D | 24.6 | 26.2 |
| E | 27.4 | 28.0 |
| F | 25.9 | 26.7 |

1) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

表 3C 標準物質 C の共同試験結果

| 試験室 ¹⁾ | 窒素全量 (T-N) | | りん酸全量 (T-P ₂ O ₅) | | 加里全量 (T-K ₂ O) | | 質量分率(%) 石灰全量 (T-CaO) | |
|-------------------|---------------|------|---|------|------------------------------|-------|----------------------------|------|
| | A | 4.15 | 4.20 | 7.93 | 7.98 | 0.145 | 0.148 | 2.55 |
| B | 4.31 | 4.33 | 7.89 | 7.88 | 0.158 | 0.158 | 2.63 | 2.76 |
| C | 4.27 | 4.31 | 8.24 | 8.15 | 0.162 | 0.166 | 2.62 | 2.57 |
| D | 4.08 | 4.05 | 8.11 | 8.12 | 0.204 | 0.203 | 2.49 | 2.53 |
| E | 3.97 | 4.00 | 7.91 | 7.91 | 0.161 | 0.147 | 2.60 | 2.85 |
| F | 4.30 | 4.27 | 8.07 | 8.06 | 0.185 | 0.192 | 2.69 | 2.67 |

| 試験室 ¹⁾ | 有機炭素 (O-C) | |
|-------------------|---------------|------|
| A | 31.2 | 31.2 |
| B | 30.6 | 30.2 |
| C | 30.9 | 31.1 |
| D | 32.2 | 32.3 |
| E | 30.3 | 31.4 |
| F | 29.7 | 29.7 |

1) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

表 3C (続き)

| 試験室 ¹⁾ | 銅全量 (T-Cu) | | 亜鉛全量 (T-Zn) | | 砒素 (As) | | カドミウム (Cd) | |
|-------------------|---------------|-----|----------------|------|------------|------|---------------|------|
| | A | 750 | 750 | 1650 | 1680 | 9.8 | 10.0 | 2.71 |
| B | 781 | 787 | 1680 | 1690 | 12.9 | 12.8 | 2.58 | 2.60 |
| C | 792 | 794 | 1730 | 1720 | 12.6 | 12.5 | 2.72 | 2.78 |
| D | 841 | 875 | 1770 | 1800 | 12.1 | 12.3 | 2.78 | 2.80 |
| E | 804 | 824 | 1740 | 1570 | 11.3 | 11.3 | 2.74 | 2.78 |
| F | 811 | 817 | 1720 | 1740 | 12.8 | 13.1 | 2.64 | 2.62 |

| 試験室 ¹⁾ | 水銀 (Hg) | | ニッケル (Ni) | | クロム (Cr) | | 鉛 (Pb) | |
|-------------------|------------|------|--------------|------|-------------|------|-----------|------|
| | A | 0.95 | 1.00 | 35.9 | 36.2 | 56.6 | 57.4 | 46.3 |
| B | 0.97 | 0.95 | 36.8 | 37.3 | 68.3 | 68.7 | 44.6 | 44.4 |
| C | 1.01 | 1.02 | 38.4 | 40.0 | 75.2 | 71.2 | 49.5 | 48.6 |
| D | 1.04 | 1.00 | 40.7 | 41.0 | 67.6 | 68.5 | 49.0 | 49.0 |
| E | 0.86 | 0.97 | 37.8 | 37.9 | 69.5 | 69.5 | 48.7 | 47.7 |
| F | 0.94 | 0.92 | 37.1 | 37.2 | 57.0 | 55.7 | 42.5 | 43.7 |

1) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

(2) 併行精度及び室間再現精度

試験成績より算出した平均値, 拡張不確かさ, 併行標準偏差 (SD_r), 併行相対標準偏差 (RSD_r), 室間再現標準偏差 (SD_R), 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) を表 4 に示した.

なお, 拡張不確かさは下記 (3) により算出した. また, 参考値として室間再現 HorRat 値を示した. 室間再現 HorRat 値は食品分析分野において化学分析法の精度を評価するために用いられており, $RSD_R/RSD_R(P)$ により求められる¹¹⁾. なお, $RSD_R(P)$ は, 平均定量値から修正 Horwitz 式¹²⁾により求めた. 室間再現 HorRat 値はいずれも 2 以下でコーデックス委員会の分析精度の受け入れ基準を満たした¹³⁾.

(3) 拡張不確かさの算出

共同試験の総平均値の標準不確かさ u は JIS Z 8402-6⁹⁾ 8.4.9.3.2 に従い, 共同試験の併行標準偏差 (SD_r), 室間再現標準偏差 (SD_R), 試験室数 ($p=6$) 及び各試験室での併行分析回数 ($n=2$) 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 ($U_{95\%}$) とし, 標準不確かさ (u) に包含係数 (k) を乗じて求め ((b) 式), 有効数字 2 けた以内に丸めた. なお, 包含係数 (k) は認証値設定時と同様に正規分布の信頼水準 95 % に該当する $k=2$ とした.

$$\text{標準不確かさ}(u) = \sqrt{\frac{SD_R^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right)SD_r^2}{p}} \quad \dots (a)$$

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

表4 標準物質 A, B, C の共同試験成績の解析結果

| 試験項目 | 試験 ¹⁾ 室数 | 平均値 ²⁾ | 拡張不確かさ ³⁾ | SD _r ⁴⁾ | RSD _r ⁵⁾ (%) | SD _R ⁶⁾ | RSD _R ⁷⁾ (%) | HorRat _R ⁸⁾ | |
|---|------------------------|-----------------------|----------------------|-------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|--|
| (標準物質A) | | | | | | | | | |
| 窒素全量 (T-N) | 6 | 14.69 % ⁹⁾ | 0.06 % | 0.04 % | 0.3 | 0.08 % | 0.5 | 0.20 | |
| アンモニア性窒素 (A-N) | 6 | 10.72 % | 0.06 % | 0.08 % | 0.8 | 0.10 % | 0.9 | 0.33 | |
| く溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅) | 6 | 10.06 % | 0.04 % | 0.07 % | 0.7 | 0.07 % | 0.7 | 0.25 | |
| 水溶性加里 (W-K ₂ O) | 6 | 13.51 % | 0.10 % | 0.07 % | 0.6 | 0.13 % | 1.0 | 0.37 | |
| く溶性苦土 (C-MgO) | 6 | 3.33 % | 0.04 % | 0.04 % | 1.1 | 0.06 % | 1.8 | 0.54 | |
| く溶性マンガン (C-MnO) | 6 | 0.402 % | 0.005 % | 0.004 % | 1.0 | 0.007 % | 1.6 | 0.36 | |
| く溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃) | 6 | 0.207 % | 0.002 % | 0.005 % | 2.4 | 0.004 % | 2.1 | 0.42 | |
| (標準物質B) | | | | | | | | | |
| アンモニア性窒素 (A-N) | 6 | 8.30 % | 0.07 % | 0.03 % | 0.4 | 0.09 % | 1.1 | 0.37 | |
| 可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅) | 6 | 8.12 % | 0.02 % | 0.03 % | 0.4 | 0.04 % | 0.4 | 0.15 | |
| 水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅) | 6 | 7.00 % | 0.03 % | 0.01 % | 0.1 | 0.04 % | 0.5 | 0.18 | |
| 水溶性加里 (W-K ₂ O) | 6 | 8.84 % | 0.09 % | 0.04 % | 0.4 | 0.11 % | 1.2 | 0.42 | |
| 砒素 (As) | 6 | 2.41 mg/kg | 0.03 mg/kg | 0.06 mg/kg | 2.6 | 0.06 mg/kg | 2.4 | 0.17 | |
| カドミウム (Cd) | 6 | 5.96 mg/kg | 0.13 mg/kg | 0.07 mg/kg | 1.3 | 0.17 mg/kg | 2.8 | 0.23 | |
| 水銀 (Hg) | 6 | 0.862 mg/kg | 0.023 mg/kg | 0.014 mg/kg | 1.6 | 0.029 mg/kg | 3.4 | 0.21 | |
| ニッケル (Ni) | 6 | 46.8 mg/kg | 0.9 mg/kg | 0.3 mg/kg | 0.7 | 1.1 mg/kg | 2.3 | 0.25 | |
| 鉛 (Pb) | 6 | 26.2 mg/kg | 0.7 mg/kg | 0.7 mg/kg | 2.8 | 1.0 mg/kg | 3.7 | 0.37 | |
| (標準物質C) | | | | | | | | | |
| 窒素全量 (T-N) | 6 | 4.25 % | 0.08 % | 0.02 % | 0.5 | 0.09 % | 2.2 | 0.68 | |
| りん酸全量 (T-P ₂ O ₅) | 6 | 7.97 % | 0.07 % | 0.01 % | 0.1 | 0.09 % | 1.1 | 0.37 | |
| 加里全量 (T-K ₂ O) | 6 | 0.159 % | 0.007 % | 0.002 % | 1.4 | 0.008 % | 5.1 | 0.97 | |
| 石灰全量 (T-CaO) | 6 | 2.50 % | 0.06 % | 0.02 % | 0.7 | 0.07 % | 2.9 | 0.82 | |
| 有機炭素 (O-C) | 6 | 30.7 % | 0.2 % | 0.25 % | 0.8 | 0.33 % | 1.1 | 0.59 | |
| 銅全量 (T-Cu) | 6 | 810 mg/kg | 22 mg/kg | 8.4 mg/kg | 1.0 | 27.0 mg/kg | 3.3 | 0.57 | |
| 亜鉛全量 (T-Zn) | 6 | 1700 mg/kg | 21 mg/kg | 16.1 mg/kg | 0.9 | 28.0 mg/kg | 1.6 | 0.31 | |
| 砒素 (As) | 6 | 13.0 mg/kg | 0.3 mg/kg | 0.14 mg/kg | 1.0 | 0.38 mg/kg | 3.0 | 0.27 | |
| カドミウム (Cd) | 6 | 2.70 mg/kg | 0.03 mg/kg | 0.01 mg/kg | 0.4 | 0.03 mg/kg | 1.2 | 0.09 | |
| 水銀 (Hg) | 6 | 1.09 mg/kg | 0.04 mg/kg | 0.01 mg/kg | 1.2 | 0.05 mg/kg | 5.0 | 0.31 | |
| ニッケル (Ni) | 6 | 38.6 mg/kg | 0.5 mg/kg | 0.14 mg/kg | 0.4 | 0.65 mg/kg | 1.7 | 0.18 | |
| クロム (Cr) | 6 | 62.1 mg/kg | 1.9 mg/kg | 0.77 mg/kg | 1.2 | 2.33 mg/kg | 3.8 | 0.44 | |
| 鉛 (Pb) | 6 | 48.0 mg/kg | 0.5 mg/kg | 0.44 mg/kg | 0.9 | 0.66 mg/kg | 1.4 | 0.16 | |

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値 (n =試験室数×併行試験(2))3) 拡張不確かさ(包含係数($k=2$))

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

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(ただし、参考値)

9) 表中の%は、質量分率%(RSDを除く)

2) 認証標準物質の長期安定性の評価

標準物質 A, B, C の認証値設定時の認証値等及び1又は2年後の小規模共同試験の平均値等並びに安定性試験の評価結果を表5に示した。評価手法として、認証値設定時の共同試験平均値(認証値)とその1又は2年後の小規模共同試験成績の平均値の差について JIS Z 8402-6⁹⁾ 8.4.9.3.2 を参考に式(c)により有意差検定を行った。

なお、認証値の標準不確かさは、認証値設定時の共同試験成績から 1) (3)式(a)と同様に(試験室数($p=9\sim 12$))算出されたものである。

その結果、全ての認証成分において、 $|\mu - m|/s \leq 2.0$ となり、有意差は認められなかった。これにより、認証値設定から標準物質 A, B は1年間、標準物質 C は2年間、認証成分は安定であったと評価した。

判定基準： $|\mu - m|/s \leq 2.0 \dots$ 有意でない(安定) $|\mu - m|/s \geq 2.0 \dots$ 有意である(不安定)

$$|\mu - m|/s \dots (c)$$

$$s = \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{meas}^2} \quad : \text{認証値と小規模共同試験成績の合成標準不確かさ}$$

μ : 認証値

u_{CRM} : 認証値の標準不確かさ

m : 小規模共同試験成績の平均値

u_{meas} : 小規模共同試験成績の平均値の標準不確かさ(1)(3)式(a)により算出)

表5 安定性試験の評価結果

| 試験項目 | 認証値設定時の共同試験結果 ¹⁾ | | | 小規模共同試験結果(2011年9月) | | | 安定性評価 | | |
|--|-----------------------------|-----------------------|------------|------------------------|------------|------------|-------------|-------|-----------------------|
| | 試験 ²⁾ 室数 | 認証値 ³⁾ | 標準 不確かさ | 試験 ²⁾ 室数 | 平均値 | 標準 不確かさ | $ \mu - m $ | s | $\frac{ \mu - m }{s}$ |
| (標準物質A) | | | | | | | | | |
| 窒素全量(T-N) | 9 | 14.71 % ⁴⁾ | 0.04 % | 6 | 14.69 % | 0.03 % | 0.02 | 0.05 | 0.38 |
| アンモニア性窒素(A-N) | 10 | 10.66 % | 0.05 % | 6 | 10.72 % | 0.03 % | 0.06 | 0.06 | 1.10 |
| く溶性りん酸(C-P ₂ O ₅) | 11 | 10.05 % | 0.04 % | 6 | 10.06 % | 0.02 % | 0.01 | 0.04 | 0.26 |
| 水溶性加里(W-K ₂ O) | 11 | 13.59 % | 0.04 % | 6 | 13.51 % | 0.05 % | 0.08 | 0.07 | 1.20 |
| く溶性苦土(C-MgO) | 11 | 3.28 % | 0.02 % | 6 | 3.33 % | 0.02 % | 0.05 | 0.03 | 1.46 |
| く溶性マンガン(C-MnO) | 9 | 0.403 % | 0.003 % | 6 | 0.402 % | 0.002 % | 0.001 | 0.004 | 0.34 |
| く溶性ほう素(C-B ₂ O ₃) | 11 | 0.209 % | 0.002 % | 6 | 0.207 % | 0.001 % | 0.002 | 0.002 | 0.82 |
| (標準物質B) | | | | | | | | | |
| アンモニア性窒素(A-N) | 11 | 8.38 % | 0.03 % | 6 | 8.30 % | 0.04 % | 0.08 | 0.05 | 1.54 |
| 可溶性りん酸(S-P ₂ O ₅) | 10 | 8.10 % | 0.01 % | 6 | 8.12 % | 0.01 % | 0.02 | 0.02 | 1.21 |
| 水溶性りん酸(W-P ₂ O ₅) | 9 | 7.00 % | 0.02 % | 6 | 7.00 % | 0.02 % | 0.002 | 0.03 | 0.08 |
| 水溶性加里(W-K ₂ O) | 9 | 8.85 % | 0.04 % | 6 | 8.84 % | 0.04 % | 0.01 | 0.06 | 0.14 |
| ひ素(As) | 11 | 2.36 mg/kg | 0.05 mg/kg | 6 | 2.41 mg/kg | 0.01 mg/kg | 0.04 | 0.05 | 0.83 |
| カドミウム(Cd) | 11 | 6.04 mg/kg | 0.05 mg/kg | 6 | 5.96 mg/kg | 0.06 mg/kg | 0.09 | 0.08 | 1.06 |
| 水銀(Hg) | 10 | 0.86 mg/kg | 0.01 mg/kg | 6 | 0.86 mg/kg | 0.01 mg/kg | 0.004 | 0.02 | 0.24 |
| ニッケル(Ni) | 11 | 45.3 mg/kg | 0.62 mg/kg | 6 | 46.8 mg/kg | 0.43 mg/kg | 1.48 | 0.75 | 1.96 |
| 鉛(Pb) | 12 | 26.2 mg/kg | 0.73 mg/kg | 6 | 26.2 mg/kg | 0.33 mg/kg | 0.01 | 0.80 | 0.01 |
| (標準物質C) | | | | | | | | | |
| 窒素全量(T-N) | 12 | 4.19 % | 0.04 % | 6 | 4.25 % | 0.04 % | 0.05 | 0.05 | 1.01 |
| りん酸全量(T-P ₂ O ₅) | 12 | 7.99 % | 0.03 % | 6 | 7.97 % | 0.03 % | 0.02 | 0.05 | 0.38 |
| 加里全量(T-K ₂ O) | 11 | 0.168 % | 0.005 % | 6 | 0.159 % | 0.003 % | 0.009 | 0.01 | 1.54 |
| 石灰全量(T-CaO) | 10 | 2.55 % | 0.05 % | 6 | 2.50 % | 0.03 % | 0.05 | 0.05 | 0.98 |
| 有機炭素(O-C) | 12 | 30.7 % | 0.2 % | 6 | 30.7 % | 0.1 % | 0.01 | 0.24 | 0.05 |
| 銅全量(T-Cu) | 12 | 810 mg/kg | 8 mg/kg | 6 | 810 mg/kg | 11 mg/kg | 0.5 | 13.61 | 0.04 |
| 亜鉛全量(T-Zn) | 11 | 1700 mg/kg | 20 mg/kg | 6 | 1700 mg/kg | 10 mg/kg | 0 | 22.52 | 0.00 |
| ひ素(As) | 10 | 12.5 mg/kg | 0.4 mg/kg | 6 | 13.0 mg/kg | 0.2 mg/kg | 0.5 | 0.40 | 1.29 |
| カドミウム(Cd) | 12 | 2.71 mg/kg | 0.02 mg/kg | 6 | 2.70 mg/kg | 0.01 mg/kg | 0.01 | 0.02 | 0.26 |
| 水銀(Hg) | 12 | 1.03 mg/kg | 0.02 mg/kg | 6 | 1.09 mg/kg | 0.02 mg/kg | 0.06 | 0.03 | 1.89 |
| ニッケル(Ni) | 11 | 38.8 mg/kg | 0.5 mg/kg | 6 | 38.6 mg/kg | 0.3 mg/kg | 0.1 | 0.61 | 0.20 |
| クロム(Cr) | 12 | 64 mg/kg | 2 mg/kg | 6 | 62 mg/kg | 1 mg/kg | 2 | 1.90 | 1.17 |
| 鉛(Pb) | 12 | 47.2 mg/kg | 0.7 mg/kg | 6 | 48.0 mg/kg | 0.2 mg/kg | 0.8 | 0.73 | 1.05 |

1) 標準物質A、Bは2010年9月、標準物質Cは2009年9月

2) 解析に用いた試験室数

3) 平均値(n =試験室数×試料数(2)×併行試験(3))

4) 表中の%は、質量分率%

3) 認証標準物質の有効期限

標準物質Cの有効期限については、2012年6月としていたが、長期安定性試験の結果、認証値設定から2年間の安定性が確認されたため、有効期限を1年延長し、2013年6月に変更した。また、この有効期限内に変質等が見られた場合には、FAMICのホームページに掲載することで使用者に周知することを認証書に明記した。更に、既に配付済みの使用者に対しては、有効期限が2013年6月まで延長されたことを、電子メール又は文書の郵送で周知した。

標準物質A、Bの有効期限については、認証値設定から1年間の安定性が確認されたため、現状のまま2013年6月とした。

4) 認証値の不確かさについて

ISO Guide 35:2006 (JIS Q 0035:2008)⁵⁾では、認証値に付随する不確かさに長期安定性の不確かさを評価することを推奨しているが、現状の標準物質 A, B, C の不確かさに、長期安定性の不確かさは含まれていない。今回、上記 2) の長期安定性試験の評価結果により、認証値及び不確かさの現時点での有効性が確認されたことから、不確かさについては変更せず、認証値設定時の数値のままとした。

4. まとめ

FAMIC は、肥料認証標準物質として高度化成肥料 FAMIC-A-10 及び普通化成肥料 FAMIC-B-10 並びに汚泥発酵肥料 FAMIC-C-09 の有効期限を確認するために長期安定性試験を実施した。長期安定性試験は、小規模共同試験により実施した。その試験結果を JIS Z 8402-6:1999 を参考に統計解析し、安定性を評価した。FAMIC-A-10 及び FAMIC-B-10 については調製後 1 年間、FAMIC-C-09 については調製後 2 年間の全認証成分の安定性が確認された。この試験結果について、肥料等技術検討会 肥料認証標準物質調製部会 (2012 年 2 月) の審議を受け、FAMIC-C-09 について有効期限を 1 年間延長し、2013 年 6 月までとした。

肥料認証標準物質の認証成分の長期安定性を確認し、有効期限をより長く設定することにより、利用者の利便性が向上すると考えられる。肥料の標準物質は、国内には他に作成している例はなく、また、国外の肥料成分と測定方法が異なる。このような観点から、この標準物質の利用促進が、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。

謝 辞

2011 年度の肥料認証標準物質の開発にあたり、2012 年 2 月 2 日に FAMIC 本部で行われた肥料等技術検討会 肥料認証標準物質調製部会において有効期限延長等の審議を受けた。当該部会の専門家委員である財団法人 日本肥糧検定協会 上沢正志 理事、独立行政法人 産業技術総合研究所 黒岩貴芳 主任研究員、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 内藤成弘 上席研究員、全国農業協同組合連合会 営農・技術センター 日高秀俊 氏、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 専門員にご指導頂き、感謝いたします。

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) 廣井利明, 八木寿治, 井塚進次郎, 関根優子, 及川裕美, 添田英雄, 阿部文浩, 白井裕治, 柴田政人: 2009 年度 肥料認証標準物質の開発—汚泥発酵肥料 FAMIC-C-09—, 肥料研究報告, **3**, 95~106 (2010)
- 4) 高橋佐貴子, 廣井利明, 八木寿治, 井塚進次郎, 山西正将, 秋元里乃, 白井裕治, 柴田政人: 2010 年度 肥料認証標準物質の開発—高度化成肥料 FAMIC-A-10 及び普通化成肥料 FAMIC-B-10—, 肥料研究報告, **4**, 107~121 (2009)
- 5) 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」)

- 6) 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」)
- 7) 保母敏行, 飯田芳男, 石橋耀一, 岡本研作, 川瀬晃, 中村利廣, 中村洋, 平井昭司, 松田りえ子, 山崎慎一, 四方田千佳子, 小野昭紘, 柿田和俊, 坂田衛, 滝本憲一: 日本分析化学会における標準物質開発, 分析化学, **57**, 6, 363~392 (2008)
- 8) 農林水産消費安全技術センター (FAMIC) : 肥料等試験法
< <http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub9.html> >
- 9) JIS Z 8402-6, 測定方法及び測定結果の精確さ(真度及び精度)－第6部: 精確さに関する値の実用的な使い方 (1999)
- 10) JIS Z 8402-2, 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方法(1999)
- 11) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guideline for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2005)
- 12) 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)
- 13) Codex Alimentarius: CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION PROCEDURAL MANUAL Twentieth edition, p.66 (2011)

**Long-term Stability Examination of Fertilizer Certified Reference Materials for
Determination of Major Components and Harmful Elements:
High-Analysis Compound Fertilizer (FAMIC-A-10), Ordinary Compound Fertilizer
(FAMIC-B-10) and Composted Sludge Fertilizer (FAMIC-C-09)**

Toshiaki HIROI¹, Satono AKIMOTO¹, Toshiharu YAGI¹, Etsuko BANDO¹, Masahiro ECHI¹,
Masayuki YAMANISHI², Yuji SHIRAI¹ and Masato SHIBATA¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

² Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department
(Now) Kobe Regional Center

Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC) has performed long-term stability examinations to confirm shelf life of fertilizer certified reference materials (CRMs): high-analysis compound fertilizer (FAMIC-A-10), ordinary compound fertilizer (FAMIC-B-10) and composted sludge fertilizer (FAMIC-C-09), for analysis of major components and harmful elements. FAMIC-A-10 is certified for the contents of total nitrogen (T-N), 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-10 is 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), arsenic (As), cadmium (Cd), lead (Pb), nickel (Ni) and mercury (Hg). FAMIC-C-09 is certified for the concentrations of total nitrogen (T-N), total phosphoric acid (T-P₂O₅), total potassium (T-K₂O), total calcium (T-CaO), total copper (T-CuO), total zinc (T-ZnO), organic carbon (O-C), arsenic (As), cadmium (Cd), mercury (Hg), nickel (Ni), chromium (Cr), and lead (Pb). The long-term stability was evaluated by a statistical analysis of the results of a small scale collaborative study on the chemical analysis of the stock CRMs. Six laboratories participated in this study. The data reported from participants was performed a statistical analysis of in reference to JIS Z 8402-6:1999. From the result of the statistical analysis, the all certified values of the CRMs was stable for 1-2 years after preparation. 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 fertilizer, sludge fertilizer or compost.

Key words certified reference material (CRM), compound fertilizer, composted sludge fertilizer, major component, harmful elements, ISO Guide 31, ISO Guide 35, long-term stability,

(Research Report of Fertilizer, 5, 90~100, 2012)