

4 固形肥料中の水溶性石灰の分析法の開発

— 室間共同試験による妥当性確認 —

佐久間健太¹, 松尾信吾²

キーワード 肥料, 水溶性石灰, フレーム原子吸光法, 共同試験

1. はじめに

カルシウムは植物の必須元素の 1 つであるが, 我が国のように多雨条件下にある土壌では塩基類の溶脱量が多く, 土壌が酸性化しやすいため植物を栽培するには土壌の酸度矯正を目的として石灰(肥料成分としてはアルカリ分が該当)施用を行ってきた. このことから, 土壌にはカルシウムが十分に供給され, 植物の栄養源としてのカルシウムが欠乏することはないと考えられ¹⁾, 旧肥料取締法では肥料の主成分(有効成分)として指定されていなかった.

しかし近年, 過剰施肥等により畑土壌を中心に塩基バランスが崩れ, これに起因した生理障害の発生が指摘されるようになり²⁾, 生理障害の発生抑制を目的としたカルシウム施用に対する要望が高まった. これを受けて改正された肥料の品質の確保等に関する法律(肥料法)では, 令和 3 年 12 月に植物の栄養に供することを目的とした肥料中のカルシウムについて, 可溶性石灰, 可溶性石灰及び水溶性石灰の保証及び表示が可能となった^{3)~5)}.

水溶性カルシウムの分析法は, 通知⁶⁾に基づき, 肥料効果の発現を促進する材料(以下, 「効果発現促進材」という.)にカルシウムが認められた際に規定されていた. しかし, 当該通知は主に養液栽培において作物の生育に応じて培養液の組成を管理するためにカルシウムの成分量の表示が求められていたことを受けて発出されたものであり, 効果発現促進材として使用できるカルシウム化合物の用途が養液栽培用又は葉面散布用に限られていたことから, 分析対象も易水溶性のカルシウム化合物のみとなっていた. そのため, 多くの肥料原料に対する適用性を検討するため, 令和 5 年度に沼寄ら⁷⁾が分析法の単一試験室における妥当性確認(SLV: Single Laboratory Validation)を実施し, 肥料等試験法(2024)⁸⁾に適用範囲を拡大して収載した.

今回, 本法について, 国際的に標準とされる室間共同試験による妥当性確認(HCV: Harmonized Collaborative Validation)を実施したので, その概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 均質性確認用試料及び共同試験用試料の調製

肥料として市場に流通している化成肥料 2 点, 家庭園芸用複合肥料 1 点, 過りん酸石灰 1 点, 硫酸カルシウム 1 点の計 5 点を試料に選定した. 各肥料の特徴は, 化成肥料 1 は有機入り化成肥料, 化成肥料 2 は有機物を含まない化成肥料, 家庭園芸用複合肥料は原材料が 20 種類使用されている有機入りの肥料, 過りん酸石灰はりん酸二水素カルシウムを主体とした肥料, 硫酸カルシウムはりん酸を生産する際に副産された硫酸カルシウムである. これらの肥料の原料又は材料にはカルシウム化合物が使用されており, 水溶性石灰含有量及び原料

¹ 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

² 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 (現) 肥飼料安全検査部

の種類構成が偏らないように選定した。

試料は目開き 500 μm のスクリーンを通過するまで遠心型粉砕機(ZM100;Retsch 製)を用いて粉砕し、均質になるように混合した。粉砕した肥料は蓋付きのポリ容器に約 0.95 g を充填し、これを各肥料につき 44 個、合計で 220 個(5 種類 $\times$ 44 個)を調製して分析用試料とした。なお、各分析用試料の充填量(約 0.95 g)は、本法で規定する試料量(0.5 g)を 2 回採取できない量とした。

分析用試料には、Microsoft Excel 2016 で作成した乱数に基づき、1 から 220 まで無作為に番号を付与した。これらの識別した 5 種類の肥料から乱数を用いて無作為に各 10 個の分析用試料を抽出し、均質性確認用試料とした。次に、5 種類の肥料から無作為に各 2 個抽出し、非明示 2 反復の計 10 個の分析用試料を一試験室に送付する共同試験用試料とし、参加試験室数に必要な試料数を準備した。さらに、硝酸石灰を粉砕、混合し、蓋付きポリ容器に約 5 g を充填し、当試験室において 3 点併行で実施した分析により得られた測定結果の平均値を明示(水溶性石灰として 24 %)したものを分析手順確認用試料として参加試験室に送付した。

共同試験用試料は均質性確認用試料で均質性を確認した後送付した。なお、共同試験参加試験室の募集にあたっては肥料の業界団体(肥料品質保全協議会)に所属している事業者の中から、同団体が主催する外部精度管理(肥料の共通試料による手合わせ分析)において過去の試験成績や保有する設備等を考慮して選定し、協力を仰いだ。

(共同試験参加試験室)

- ・ エムシー・ファーターティコム株式会社 いわき工場
- ・ 片倉コープアグリ株式会社 宮古工場
- ・ くみあい肥料株式会社
- ・ ジェイカムアグリ株式会社 小名浜工場
- ・ デンカアゾミン株式会社
- ・ 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 肥料検査課
- ・ 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 肥飼料検査課
- ・ 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 肥飼料検査課
- ・ 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 肥料検査課
- ・ 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 肥料検査課
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター 本部 肥飼料安全検査部 肥料鑑定課
- ・ ミネックスHD株式会社

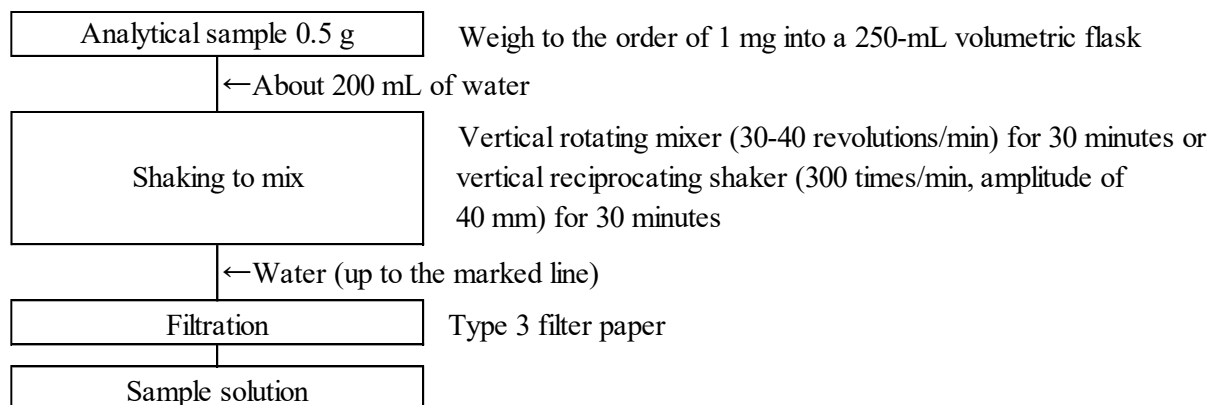
(50 音順)

2) 装置及び器具

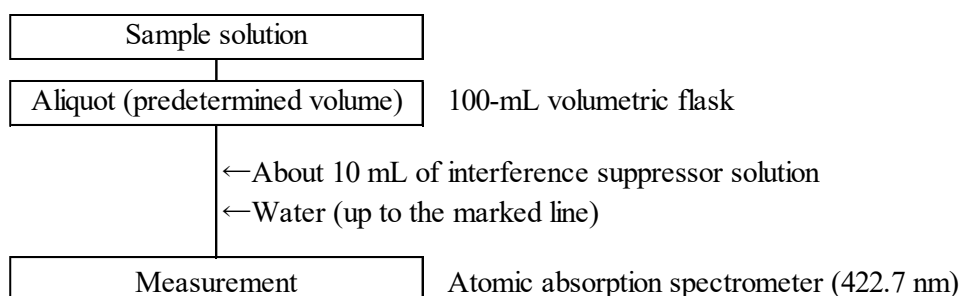
各試験室に設置している化学天秤、上下転倒式回転振り混ぜ機又は垂直往復振り混ぜ機及びフレイム原子吸光分析装置を使用した。

3) 分析方法

肥料等試験法(2025)⁹⁾ 4.5.4 水溶性石灰(カルシウム) 4.5.4.a フレイム原子吸光法により W-Ca(水溶性カルシウム)を測定して W-CaO(水溶性石灰)に換算した。なお、参考のため、本法のフローシート(Scheme 1(抽出操作)及び Scheme 2(測定操作))を示した。



Scheme 1 The flow sheet for water-soluble lime (calcium) in fertilizers (Extraction)



Scheme 2 The flow sheet for water-soluble lime (calcium) in fertilizers (Measurement)

4) 共同試験用試料の均質性確認

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル(2006)¹⁰⁾に従い, **1)**により抽出した均質性確認用試料 50 個(5 種類×10 個)について各試料につき 2 点併行で分析した. なお, 各試料は, 本法が規定する試料量を 2 回採取できない量が容器に充填されているため, 試験時には 0.45 g を採取した.

5) 共同試験

共同試験に参加した各試験室が使用した原子吸光分析装置の型式等は Table 1 のとおりであり, それぞれの試験室に **1)**により調製された計 10 試料(5 種類, 非明示 2 反復), 分析手順確認用試料 1 点及び試験実施要領を配付し, 各試験室において 2025 年 8 月 26 日~2025 年 11 月 17 日の期間, **3)**の分析方法に従って分析した. 各試験室への指示事項として, 各分析用試料の分析は 1 回とし, 再試験及び併行試験は禁止した. また, 肥料の水溶性石灰に関する数値は%(質量分率)として表記されることから, 分析値は%(質量分率)で報告することとし, 小数第 3 位を四捨五入して小数第 2 位までの報告を求めた(例:12.345 % → 12.35 %, 1.2345 % → 1.23 %).

Table 1 Equipment used

Lab ID ^{a)}	Model of atomic absorption spectrometer
A	SHIMADZU, AA-7800
B	Thermo Fisher Scientific, iCE 3300
C	Thermo Fisher Scientific, iCE 3300
D	HITACHI, Z-2310
E	SHIMADZU, AA-7000
F	SHIMADZU, AA-7000
G	SHIMADZU, AA-7000
H	HITACHI, Z-2310
I	SHIMADZU, AA-7000
J	HITACHI, Z-2310
K	SHIMADZU, SPCA-6210
L	HITACHI, ZA3300

a) Laboratory identification (random order)

3. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認

5種類の分析用試料を2点併行で分析した水溶性石灰の総平均値($\bar{x}$), 一元配置分散分析の結果から算出した併行標準偏差(s_r)及び試料間標準偏差(s_{bb})を Table 2 に示した. さらに, 肥料等試験法附属書 A¹¹⁾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($\hat{\sigma}_R$)を同じく Table 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(2006)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 の検定を実施した. その結果, すべての試料において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})を求めた. なお, 試料間の分散(s_{bb}^2)が負の値となった場合には JIS Z 8402-2¹²⁾で推奨されている手順に従い, その値を 0 として扱った. 併行標準偏差(s_r)を評価したところ, 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(1993)¹³⁾の十分に均質の判定式(式 3)を用いて均質性の判定を行った. その結果, 全ての試料で判定式(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.

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

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

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

$\hat{\sigma}_R$: 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

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

Table 2 Homogeneity test results

Sample	No. of Sample ^{a)}	$\bar{x}$ ^{b)}	$CRSD_R$ ^{d)}	$\hat{\sigma}_R$ ^{e)}	s_r ^{f)}	$0.5\hat{\sigma}_R$ ^{g)}	s_{bb} ^{h)}	$0.3\hat{\sigma}_R$ ⁱ⁾
	$p(q)$	(%) ^{c)}	(%)	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}
Compound fertilizer 1	10 (0)	2.20	4	0.09	0.02	0.04	0.02	0.03
Home garden-use mixed fertilizer	10 (0)	2.91	4	0.12	0.03	0.06	0.02	0.03
Compound fertilizer 2	10 (0)	12.49	3	0.37	0.19	0.19	0 ⁱ⁾	0.11
Superphosphate	10 (0)	14.90	3	0.45	0.13	0.22	0 ⁱ⁾	0.13
Calcium sulfate	10 (0)	28.27	2.5	0.71	0.33	0.35	0 ⁱ⁾	0.21

a) p =Number of samples after excluding outliers, (q)=Number of samples of outliers

b) Grand mean value ($n = 10 \times \text{number of repetition}(2)$)

c) Mass fraction

d) Criteria of precision for Reproducibility relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizers (2025) Annex A

e) The estimated standard deviation of reproducibility calculated based on $CRSD_R$

f) Repeatability standard deviation

g) Parameters for the determination of repeatability standard deviation (s_r)

h) Standard deviation of sample-to-sample

i) The value for the test : $s_{bb} < 0.3\sigma_p = 0.3\hat{\sigma}_R$

j) When the variance between groups < the variance within a group, s_{bb}^2 was considered as 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結果を Table 3 に示した。

試験室 G は、測定時に指定した濃度範囲と異なる検量線を用いて定量を行っており、また、指定した順序で検量線用標準液と試料溶液の測定を行っていないかった。さらに、測定結果をワークステーションに保存しておらず、生データが確認出来なかったことから、実施要領と異なる手順により分析された結果であると判断し、有効でない試験室として以降の統計解析には用いないこととした。

試験室 K は、硫酸カルシウムについて検量線の上限を超えて定量したとの報告があり、指定した希釈操作で測定を実施していなかったことから、報告値を異常値として除外した。

有効でない試験室及び異常値を除外後、硫酸カルシウムは 10 試験室、その他の肥料は 11 試験室の結果について IUPAC の共同試験プロトコル¹⁴⁾に従って統計処理した。分析結果の外れ値を検出するために Cochran の検定及び Grubbs の検定 (Single Grubbs 検定及び Paired Grubbs 検定) を実施した。その結果、化成肥料 1 では 11 試験室のうち 1 試験室、家庭園芸用複合肥料では 11 試験室のうち 2 試験室、硫酸カルシウムでは 10 試験室のうち 1 試験室が外れ値として判定された。なお、各検定での外れ値として除外する試験室数は検定開始時の試験室数の $2/9$ ¹⁵⁾以内であり、それ以上に外れ値と判定された試験室はなかった。

Table 3 Individual results of water-soluble lime (calcium)

(w/w %)

Lab ID ^{a)}	Compound fertilizer 1		Home garden-use mixed fertilizer		Compound fertilizer 2		Superphosphate		Calcium sulfate	
A	1.49 ^{e)}	1.54 ^{e)}	2.30 ^{e)}	2.30 ^{e)}	12.66	12.83	15.37	15.28	28.82	29.40
B	2.08	2.04	3.00	3.03	13.00	13.01	15.88	15.82	28.80	28.71
C	1.95	2.03	3.01	3.03	12.93	12.95	15.98	16.16	30.78	30.66
D	2.08	2.08	2.96	3.01	12.40	12.46	14.99	15.11	28.42	28.28
E	1.86	1.92	2.77 ^{d)}	2.56 ^{d)}	12.64	12.42	13.88	14.13	28.56 ^{d)}	26.89 ^{d)}
F	1.96	2.03	2.89	2.91	12.69	12.53	15.17	15.12	29.28	28.71
G ^{b)}	1.67	1.37	2.14	2.25	8.83	9.40	11.68	11.76	20.87	23.60
H	2.20	2.22	3.19	3.19	13.42	13.40	16.30	16.32	29.87	29.57
I	2.06	2.06	2.92	2.96	12.63	12.76	15.53	15.63	29.87	29.18
J	2.05	2.03	3.01	2.97	12.87	13.01	15.63	15.71	29.16	29.37
K	2.00	2.05	2.90	2.90	12.57	12.60	15.21	15.03	26.07 ^{c)}	26.10 ^{c)}
L	2.08	2.03	2.90	3.01	12.54	12.68	15.14	15.26	28.90	28.77

a) Laboratory identification (random order)

b) Not adopted the result for flaw of analytical procedure

c) Invalid datas that were removed due to failure of the operation

d) Outlier of Cochran test

e) Outlier of Single grubbs test

3) 併行精度及び室間再現精度

外れ値を除外した分析値から算出^{14, 15)}した水溶性石灰の平均値, 併行標準偏差 (s_r) 及び併行相対標準偏差 (RSD_r) 並びに室間再現標準偏差 (s_R) 及び室間再現相対標準偏差 (RSD_R) を Table 4 に示した. なお, 原則として標準偏差は IUPAC の共同試験プロトコルを参考に有効数字が 2 桁となるように四捨五入し, 平均値は保証票に掲載する保証成分量の表示桁数を鑑み小数第 2 位となるよう四捨五入して表示した.

水溶性石灰の平均値は 2.04 % (質量分率) ~ 29.25 % (質量分率) であり, その併行標準偏差 (s_r) は 0.033 % (質量分率) ~ 0.27 % (質量分率), 併行相対標準偏差 (RSD_r) は 0.6 % ~ 1.6 %, 室間再現標準偏差 (s_R) は 0.084 % (質量分率) ~ 0.71 % (質量分率), 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 2.2 % ~ 4.1 % であった.

本共同試験の結果, いずれの併行相対標準偏差 (RSD_r) 及び室間再現相対標準偏差 (RSD_R) も, 肥料等試験法附属書 A の妥当性確認の手順に示されている各濃度レベルにおける精度の許容範囲内であることから, 本法の精度は肥料等試験法の性能規準に適合していることを確認した.

Table 4 Statistical analysis of collaborative study results

試料名	Labs $p(q)^a$	Mean ^{b)} (%) ^{c)}	$s_r^d)$ (%) ^{e)}	$RSD_r^e)$ (%)	$2*CRSD_r^f)$ (%)	$s_R^g)$ (%) ^{c)}	$RSD_R^h)$ (%)	$2*CRSD_R^i)$ (%)
Compound fertilizer 1	10 (1)	2.04	0.033	1.6	4	0.084	4.1	8
Home garden-use mixed fertilizer	9 (2)	2.99	0.033	1.1	4	0.091	3.0	8
Compound fertilizer 2	11 (0)	12.77	0.086	0.7	3	0.29	2.2	6
Superphosphate	11 (0)	15.39	0.092	0.6	3	0.62	4.0	6
Calcium sulfate	9 (1)	29.25	0.27	0.9	2	0.71	2.4	5

a) Number of laboratories, where p =number of laboratories retained after outlier removed and (q) =number of outliers

b) Grand mean value of the results of duplicate sample which were reported from laboratories retained after outlier removed (n =The number of laboratories(p)×The number of repetition(2))

c) Mass fraction

d) Standard deviation of repeatability

e) Repeatability relative standard deviation

f) Criteria of repeatability relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizers (2025) Annex A

g) Standard deviation of reproducibility

h) Reproducibility relative standard deviation

i) Criteria of reproducibility relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizers (2025) Annex A

4. まとめ

国際的に標準とされている室間共同試験(参加試験室数;12, 配付試料 10 個(5 種類×2 個))の実施を通じて, 肥料等試験法に収載された水溶性石灰のフレイム原子吸光法の妥当性確認(HCV:Harmonized Collaborative Validation)を実施した。

その結果, 平均値 2.04 % (質量分率) ~ 29.25 % (質量分率) の範囲でその併行相対標準偏差 (RSD_r) は 0.6 % ~ 1.6 %, 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 2.2 % ~ 4.1 % であった。共同試験結果の併行相対標準偏差 (RSD_r) 及び室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は, 肥料等試験法附属書 A の妥当性確認の手順に示されている各濃度レベルにおける精度の許容範囲内であった。

本法は, 既に単一試験室による妥当性確認 (SLV:Single Laboratory Validation) がされていることから, 肥料等試験法における試験法分類 Type B (HCV 及び SLV の結果が肥料等試験法附属書 A の要求事項を満たした試験法) に適合していることを確認した。

謝 辞

共同試験にご協力いただいたエムシー・ファーターティコム株式会社 いわき工場, 片倉コープアグリ株式会社 宮古工場, くみあい肥料株式会社, ジェイカムアグリ株式会社 小名浜工場, デンカアヅミン株式会社及びミネックスHD株式会社の各位に謝意を表します。

文 献

- 1) 越野正義 1988. 第二改訂 詳解肥料分析法, p152. 養賢堂.
- 2) 鎌田淳, 江村薫: ブロッコリー花蕾黒変症の発生に及ぼすカリ増施の影響, 生態工学会誌, 20(2), p.53~

58(2008)

- 3) 農林水産省告示:肥料の品質の確保等に関する法律施行規則第十一条第八項第三号の規定に基づき農林水産大臣の指定する有効石灰等を指定する件, 令和3年12月1日, 農林水産省告示第1018号(2021)
- 4) 農林水産省告示:肥料の品質の確保等に関する法律施行規則第十一条の二第一項, 第二項, 第三項及び第四項の規定に基づき普通肥料の原料の種類等の保証票への記載に関する事項を定める件, 昭和59年3月16日, 農林水産省告示第700号, 最終改正令和5年9月1日, 農林水産省告示第1055号(2023)
- 5) 農林水産省告示:肥料の品質の確保等に関する法律に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件, 昭和61年2月22日, 農林水産省告示第284号, 最終改正令和8年2月26日, 農林水産省告示第243号(2026)
- 6) 農林水産省農産園芸局肥料機械課長通知:カルシウムを肥料の効果の発現を促進する材料として使用することについて, 平成9年9月30日, (1997)
- 7) 沼寄佳奈子, 恵智正宏, 阿部進:固形肥料中の水溶性石灰の分析法の開発, 肥料研究報告, **17**, 1~18(2024)
- 8) 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 >
- 9) 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 (2025)
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2025.pdf >
- 10) Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78**(1), 145~196 (2006)
- 11) 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 (2025)附属書 A
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2025_fuzokusho_A.pdf >
- 12) 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方法
- 13) Tomson, M., WOOD, R.: The International Harmonized Protocol for the Prociency Testing of (Chemical) Analytical Chemical Laboratories, *Pure & Appl.Chem.*, **65** (9), 2123-2144 (1993)
- 14) Horwitz, W., : Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67**(2), 331~343 (1995)
- 15) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D:Guidelines for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL (2005)

Development of Determination Method for Measuring Water-soluble Lime (Calcium) in Fertilizers by Atomic Absorption Spectrometer — Harmonized Collaborative Validation —

SAKUMA Kenta¹ and MATSUO Shingo²

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

² FAMIC, Sendai Regional Center (Now) FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department

The performance of the determination of water-soluble lime (calcium) in fertilizers using flame atomic absorption spectrometry as described in Testing Methods for Fertilizers 2024 has confirmed in a single laboratory. To evaluate performance of water-soluble calcium determination method in fertilizers, we conducted a collaborative study based on an internationally harmonized protocol. We sent 5 materials, respectively, to 12 collaborators. They analyzed these materials as blind duplicates. After identification of outliers with Cochran test and Grubbs test, the mean values and the reproducibility relative standard deviation (RSD_R) of determination of water-soluble lime (calcium) were reported 2.04 % - 29.25 % as a mass fraction and 2.2 % - 4.2 %, respectively. These results indicated that this method has an acceptable precision for determination of water-soluble lime (calcium) in these concentration ranges. In conclusion, those results demonstrated the validity of the methods for water-soluble lime (calcium) in fertilizers.

Key words fertilizers, water-soluble lime (calcium), flame atomic absorption spectrometry, harmonized collaborative validation

(Research Report of Fertilizer, **19**, 56-64, 2026)