

6 2025 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, 向後美野里², 奥西茉楠³, 松尾信吾⁴, 増井亮太⁵,
松崎 学⁶, 竹村浩一⁶, 荒木誠士⁷, 秋元里乃², 天野雅猛⁸

キーワード 試験所間比較, 化成肥料, 混合堆肥複合肥料, 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.

2025 年度は化成肥料及び混合堆肥複合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

化成肥料は, 粉砕して目開き 500 μm の網ふるいを通過するまで粉砕した. その後, 試料をよく混合して 9 区分に等分し, 1~9 の区分番号を付して容器に移した. この中から表 1 の混合操作表の組み合わせに従い 4 区分を抽出し, よく混合したのち 4 区分に等分して元に戻し, この操作を 7 回繰り返した. 混合操作後, 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 200 g 入りの試料 250 個を調製し, ポリエチレン製袋に密封して配付まで常温保管した.

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 (現) 関東農政局

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

³ 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 (現) 農薬検査部

⁴ 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

⁵ 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

⁶ 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

⁷ 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

⁸ 公益財団法人日本肥糧検定協会

混合堆肥複合肥料も同様に表 2 の混合操作表の組合せに従い混合し、試料 220 個の調製を行った。

表1 化成肥料の混合操作表

混合回数	I	II	III	IV	V	VI	VII
区分番号	1	7	5	7	5	9	8
	6	9	6	2	9	6	2
	3	4	8	1	3	4	7
	2	8	4	3	1	5	3

表2 混合堆肥複合肥料の混合操作表

混合回数	I	II	III	IV	V	VI	VII
区分番号	9	7	4	4	7	8	5
	5	1	3	6	5	4	6
	3	2	2	8	2	7	3
	8	6	9	1	9	1	7

2) 均質性確認

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル(2006)⁴⁾に従い、**2.1)**で調製した試料からランダムに 10 試料ずつ抜き取り、均質性確認用試料とした。化成肥料については水溶性加里(W-K₂O)及びく溶性苦土(C-MgO)、混合堆肥複合肥料については水溶性りん酸(W-P₂O₅)及び加里全量(T-K₂O)を各均質性確認用試料につき2点併行で分析した。

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。2025 年度においては、化成肥料は 114 試験室、混合堆肥複合肥料は 110 試験室が参加した。

4) 分析成分

化成肥料については、く溶性りん酸(C-P₂O₅)、く溶性苦土(C-MgO)、く溶性マンガン(C-MnO)、く溶性ほう素(C-B₂O₃)、カドミウム(Cd)及びクロム(Cr)の 6 成分を分析成分とした。また、混合堆肥複合肥料については、水分、窒素全量(T-N)、アンモニア性窒素(A-N)、りん酸全量(T-P₂O₅)、水溶性りん酸(W-P₂O₅)、加里全量(T-K₂O)、水溶性加里(W-K₂O)及びひ素(As)の 8 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(2024)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 3 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3 肥料等試験法の項目番号等

分析成分	項目番号等 ^{a)}
(化成肥料)	
く溶性りん酸 (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光度法 4.2.3.d ICP 発光分光分析法
く溶性苦土 (C-MgO)	4.6.3.a フレーン原子吸光法 4.6.3.b ICP 発光分光分析法
く溶性マンガン (C-MnO)	4.7.2.a フレーン原子吸光法 4.7.2.b ICP 発光分光分析法
く溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)	4.8.1.a アゾメチンH 法 4.8.1.b ICP発光分光分析法
カドミウム (Cd)	5.3.a フレーン原子吸光法 5.3.c ICP 質量分析法 5.3.e ICP 発光分光分析法 (内標準法)
クロム (Cr)	5.5.c フレーン原子吸光法 (有機物を含まない肥料)
(混合堆肥複合肥料)	
水分	3.1.a 乾燥器による乾燥減量法
窒素全量 (T-N)	4.1.1.a ケルダール法 4.1.1.b 燃焼法
アンモニア性窒素 (A-N)	4.1.2.a 蒸留法
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光度法 4.2.1.c ICP 発光分光分析法
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
加里全量 (T-K ₂ O)	4.3.1.a フレーン原子吸光法又はフレイム光度法 4.3.1.c ICP 発光分光分析法
水溶性加里 (W-K ₂ O)	4.3.3.a フレーン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 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 5.2.c ICP質量分析法

a) 肥料等試験法 (2024) 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 $\bar{x}$ 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。

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

なお、化成肥料のクロムについては、第 1 四分位数と第 3 四分位数の差がなかったことから、ISO 13528 (JIS Z 8405)⁶⁾を参考に 6) (1) のうち、Median は平均値を用い、NIQR は標準偏差を用いて z スコアを算出した。

(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。

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

- (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。

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

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_r) 及び試料間標準偏差 (s_{bb}) を表 4 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 4 に示した。

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(1993)⁷⁾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、化成肥料及び混合堆肥複合肥料はどちらも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 4 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_r ^{f)}	s_{bb} ^{g)}	$0.3\hat{\sigma}_R$ ^{h)}
		$p(q)$	(%) ^{c)}	(%)	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}
化成肥料	W-K ₂ O	10(0)	12.93	3	0.39	0.05	0.06	0.12
	C-MgO	10(0)	3.62	4	0.14	0.02	0 ⁱ⁾	0.04
混合堆肥複合肥料	W-P ₂ O ₅	10(0)	7.59	4	0.30	0.04	0.01	0.09
	T-K ₂ O	10(0)	8.87	4	0.35	0.10	0 ⁱ⁾	0.11

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) 併行標準偏差

g) 試料間標準偏差

h) 均質性の判定(s_{bb} の評価)のためのパラメータ

i) グループ間分散 < グループ内分散のため、 $s_{bb}^2=0$

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 5 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、化成肥料中のクロムが 92 %と最も高く、混合堆肥複合肥料中の水溶性加里が 75 %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、混合堆肥複合肥料中の水溶性加里が 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 72 %～92 %、「不満足」と評価された試験室の割合が 6 %～17 %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 6 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5 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)} (%)
(化成肥料)							
C-P ₂ O ₅	111	84	76	10	9	17	15
C-MgO	112	98	88	6	5	8	7
C-MnO	102	83	81	6	6	13	13
C-B ₂ O ₃	92	72	78	8	9	12	13
Cd	36	30	83	3	8	3	8
Cr	26	24	92	2	8	0	0
(混合堆肥複合肥料)							
水分	101	82	81	6	6	13	13
T-N	106	86	81	9	8	11	10
A-N	96	77	80	9	9	10	10
T-P ₂ O ₅	102	78	76	14	14	10	10
W-P ₂ O ₅	101	90	89	1	1	10	10
T-K ₂ O	96	80	83	5	5	11	11
W-K ₂ O	102	77	75	8	8	17	17
As	28	23	82	2	7	3	11

a) 試験室数／参加試験室数×100(小数第1位を四捨五入)

表6 分析結果の統計量

分析成分	参加 試験 室数	Mean ^{a)} (% ^{g)} ,mg/kg ^{h)}	Median ^{b)} (% ^{g)} ,mg/kg ^{h)}	$U_{95\%}$ ^{c)} (% ^{g)} ,mg/kg ^{h)}	s ^{d)} (% ^{g)} ,mg/kg ^{h)}	$NIQR$ ^{e)} (% ^{g)} ,mg/kg ^{h)}	RSD_{rob} ^{f)} (%)
(化成肥料)							
C-P ₂ O ₅	111	16.42	16.59	0.04	1.1	0.21	1.3
C-MgO	112	3.57	3.60	0.02	0.36	0.10	2.9
C-MnO	102	0.504	0.507	0.004	0.065	0.021	4.2
C-B ₂ O ₃	92	0.264	0.262	0.002	0.038	0.010	4.0
Cd	36	8.2	8.6	0.2	1.5	0.5	6.0
Cr	26	110	110	0	10	0	0.0
(混合堆肥複合肥料)							
水分	101	1.80	1.44	0.08	1.7	0.40	27.8
T-N	106	12.48	12.56	0.03	0.43	0.15	1.2
A-N	96	8.24	8.18	0.02	0.58	0.10	1.2
T-P ₂ O ₅	102	10.45	10.48	0.03	0.95	0.14	1.4
W-P ₂ O ₅	101	7.24	7.48	0.04	0.97	0.18	2.4
T-K ₂ O	96	8.56	8.49	0.04	0.58	0.21	2.5
W-K ₂ O	102	8.25	8.28	0.03	0.83	0.16	1.9
As	28	4.1	3.7	0.2	1.6	0.4	12.2

a) 全体の平均値(報告桁数)

b) 全体の中央値(報告桁数)

c) 全体の中央値の不確かさ

d) 全体の標準偏差

e) 正規四分位数範囲

f) ロバスト相対標準偏差($NIQR/Median$ を
%表示したもの)

g) 質量分率(Cd, Cr, Asをのぞく)

h) Cd, Cr, As

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(化成肥料中の C-P₂O₅ と C-MgO 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(混合堆肥複合肥料中の T-P₂O₅ と W-P₂O₅ 等)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。いずれの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 もしくは 10 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。

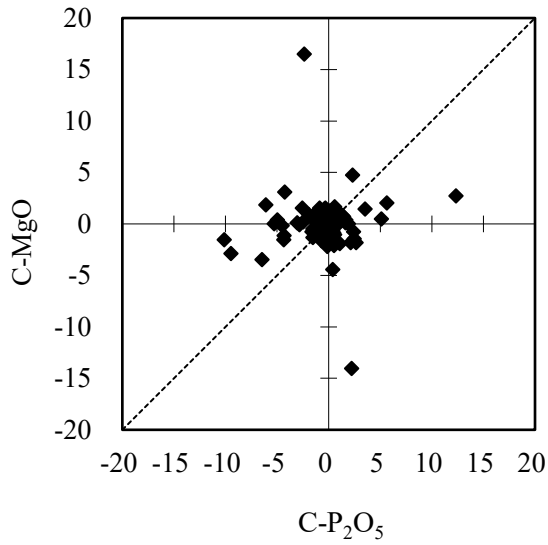


図1-1 化成肥料中のC-P₂O₅—
C-MgOのzスコアの関係

◆ 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)

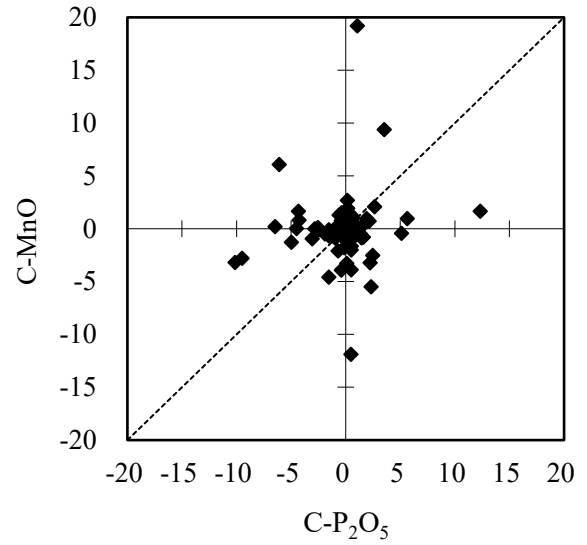


図1-2 化成肥料中のC-P₂O₅—
C-MnOのzスコアの関係

◆ 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)

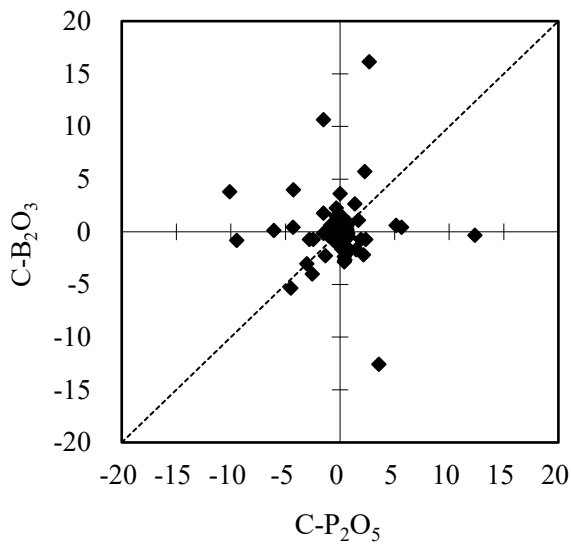


図1-3 化成肥料中のC-P₂O₅—
C-B₂O₃のzスコアの関係

◆ 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)

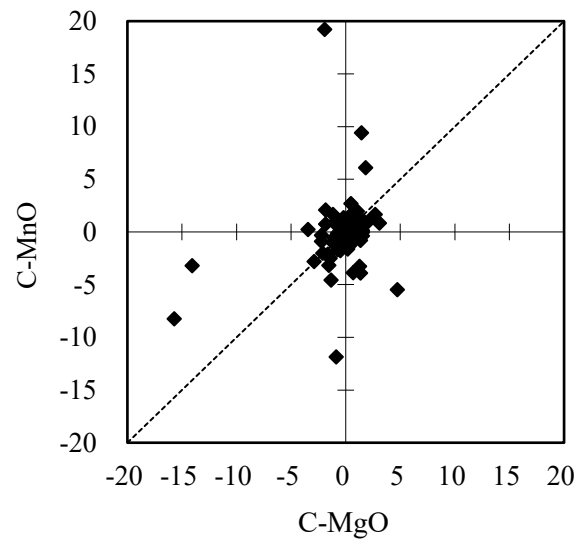


図1-4 化成肥料中のC-MgO—
C-MnOのzスコアの関係

◆ 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)

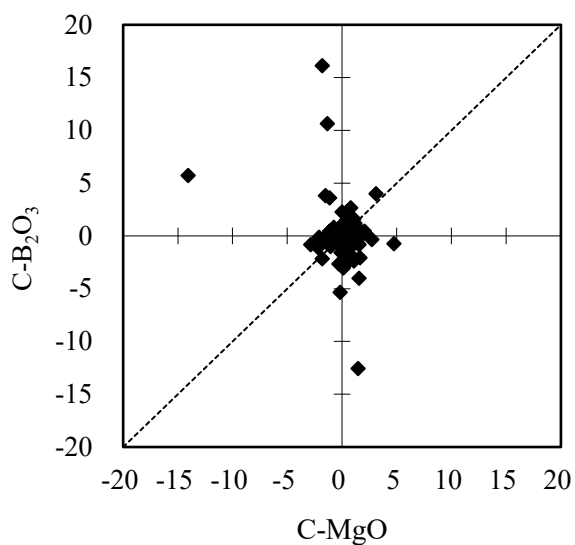


図1-5 化成肥料中のC-MgO－
C-B₂O₃のzスコアの関係

◆ 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)

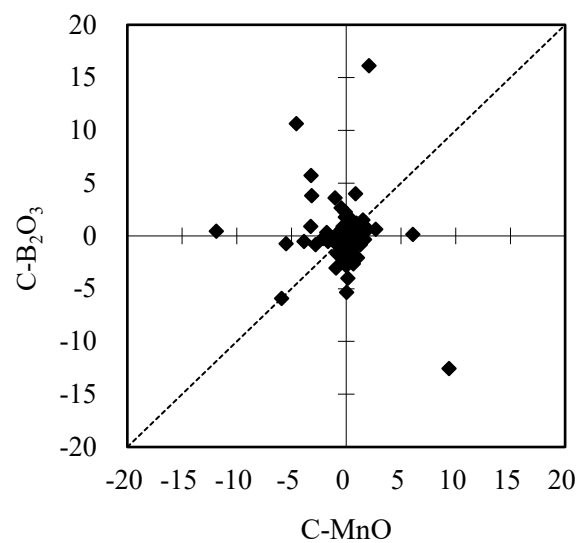


図1-6 化成肥料中のC-MnO－
C-B₂O₃のzスコアの関係

◆ 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)

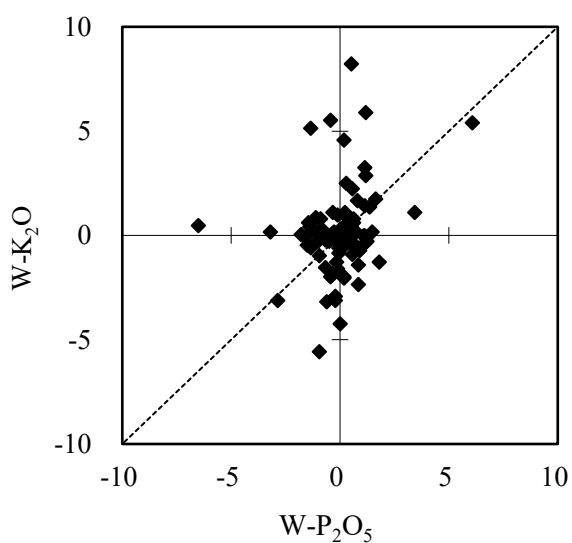


図1-7 混合堆肥複合肥料中の
W-P₂O₅－W-K₂Oのzスコアの関係

◆ 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)

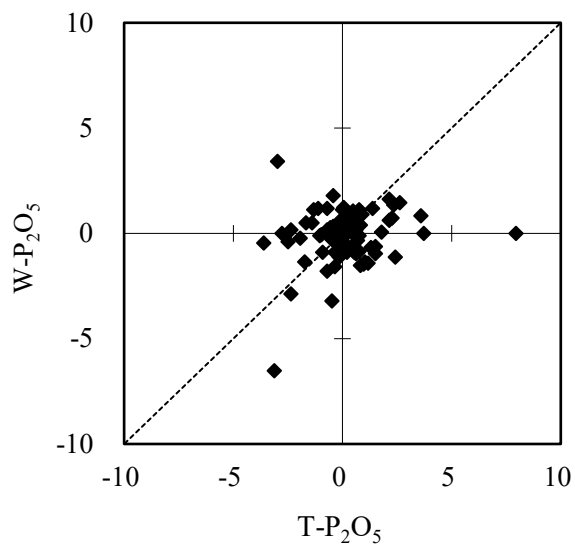


図2-1 混合堆肥複合肥料中の
T-P₂O₅－W-P₂O₅のzスコアの関係

◆ 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)

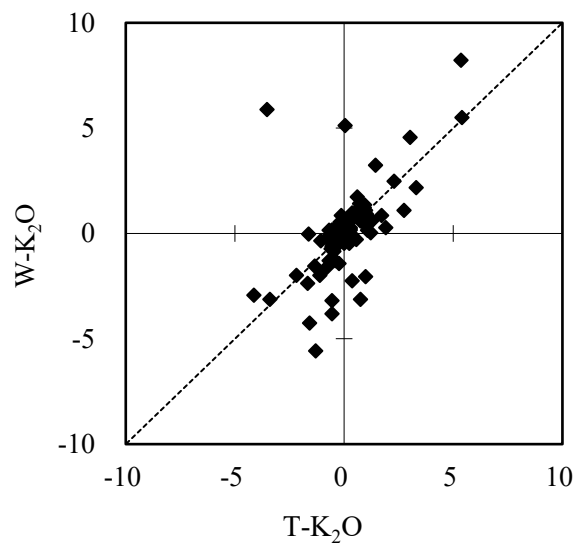


図2-2 混合堆肥複合肥料中の
T-K₂O－W-K₂Oのzスコアの関係

◆ 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)

4) 分析成分別の分析結果の評価

(1) 化成肥料中のく溶性りん酸(C-P₂O₅)

111 試験室が参加し, 105 試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法, 6 試験室が ICP 発光分光分析(以下,「ICP-OES」という。)法を用いた. 報告された分析値の Median は 16.59 %, *NIQR* は 0.21 %, 平均値は 16.42 % であった. 84 試験室が「満足」であり, 17 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の評価のうちバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法が 14 試験室, ICP-OES 法が 3 試験室であった.

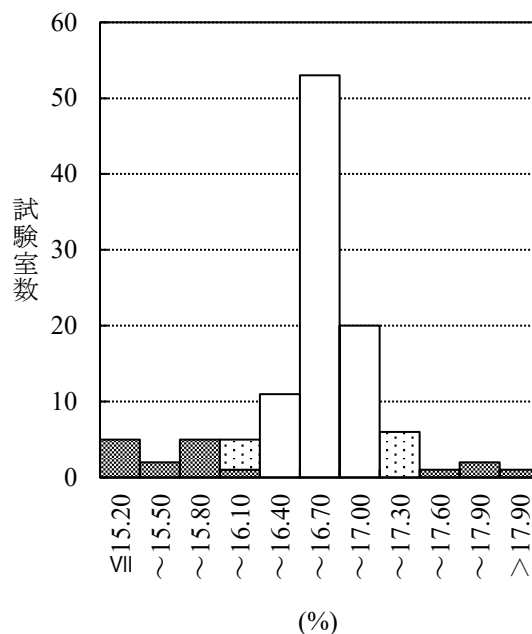


図3-1 化成肥料中のく溶性りん酸

□ 満足
 □ 疑わしい
 ■ 不満足

(2) 化成肥料中のく溶性苦土(C-MgO)

112 試験室が参加し, 100 試験室がフレイム原子吸光法, 10 試験室が ICP-OES 法, 2 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 3.60 %, *NIQR* は 0.10 %, 平均値は 3.57 % であった. 98 試験室が「満足」であり, 8 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, 1 試験室が EDTA 法であった.

|*t*| ≥ 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なかった.

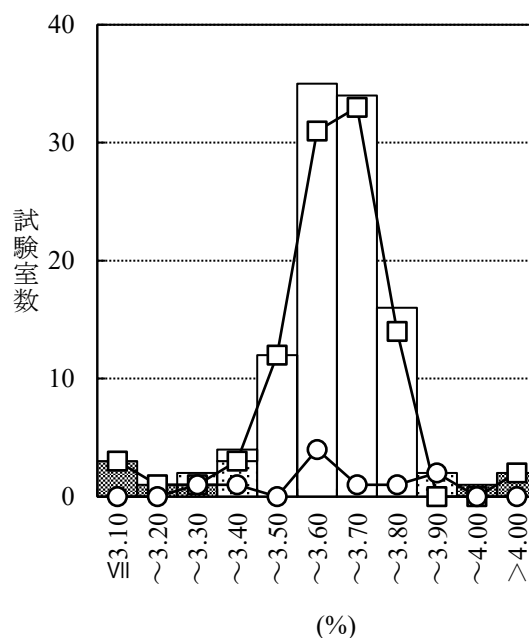


図3-2 化成肥料中のく溶性苦土

□ 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

(3) 化成肥料中のく溶性マンガン(C-MnO)

102 試験室が参加し, 90 試験室がフレイム原子吸光法, 10 試験室が ICP-OES 法, 2 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 0.507 %, *NIQR* は 0.021 %, 平均値は 0.504 %であった. 83 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」な結果となった試験室はフレイム原子吸光法が 12 試験室, ICP-OES 法が 1 試験室であった.

$|z| \geq 3$ 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.

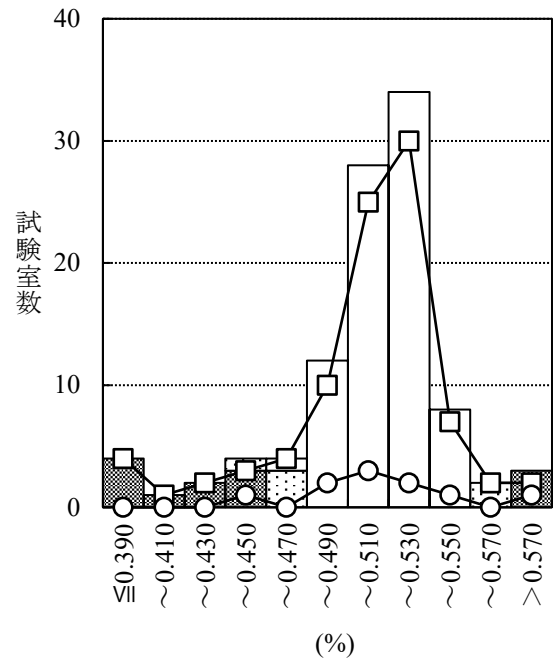


図3-3 化成肥料中のく溶性マンガン

□ 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

(4) 化成肥料中のく溶性ほう素(C-B₂O₃)

92 試験室が参加し, 21 試験室がアゾメチン H 法 (補正あり), 61 試験室がアゾメチン H 法 (補正なし), 10 試験室が ICP-OES 法を用いた. 報告された分析値の Median は 0.262 %, *NIQR* は 0.010 %, 平均値は 0.264 %であった. 72 試験室は「満足」であり, 12 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の評価のうち, 7 試験室がアゾメチン H 法 (補正なし), 3 試験室が ICP-OES 法, 2 試験室がアゾメチン H 法 (補正あり)であった.

$|z| \geq 3$ の分析値を除外後に, アゾメチン H 法における補正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.

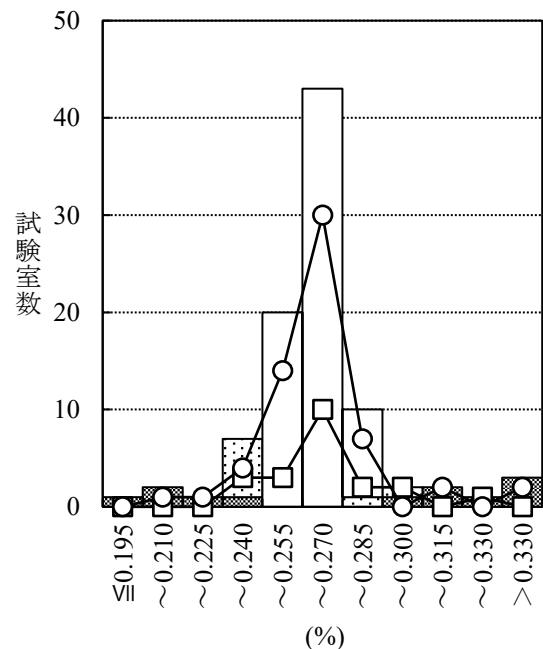


図3-4 化成肥料中のく溶性ほう素

□ 満足
 □ 疑わしい
 ▨ 不満足
 □ アゾメチンH(補正あり)
 ○ アゾメチンH(補正なし)

(5) 化成肥料中のカドミウム(Cd)

36 試験室が参加し、32 試験室がフレイム原子吸光法、2 試験室が ICP 質量分析(以下「ICP-MS」という。)法、1 試験室が ICP-OES 法(内標準法)、1 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 8.6 mg/kg, *NIQR* は 0.5 mg/kg, 平均値は 8.2 mg/kg であった。30 試験室が「満足」であり、3 試験室が「不満足」な結果であった。「不満足」の評価のうち、1 試験室がフレイム原子吸光法、1 試験室が ICP-OES 法(内標準法)、1 試験室はその他の方法であった。

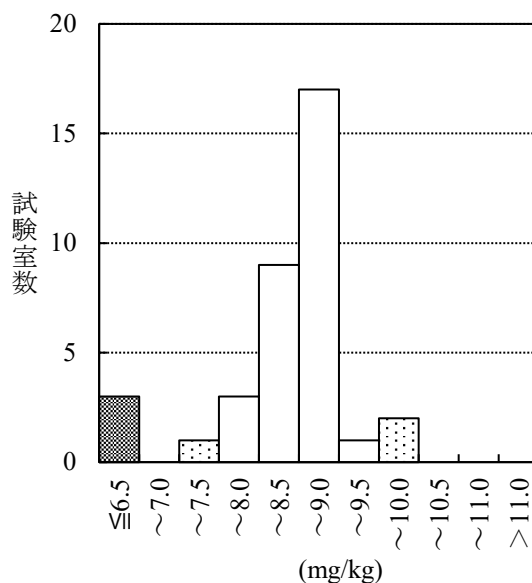


図3-5 化成肥料中のカドミウム

□ 満足
 □ 疑わしい
 ▨ 不満足

(6) 化成肥料中のクロム(Cr)

26 試験室が参加し、23 試験室がフレイム原子吸光法、2 試験室が ICP-OES 法、1 試験室が ICP-MS 法を用いた。報告された分析値の Median は 110 mg/kg, *NIQR* は 0 mg/kg, 標準偏差は 10 mg/kg, 平均値は 110 mg/kg であった。2. 6) (1) 及び(2)に従い *z* スコアを算出し評価したところ、24 試験室は「満足」であり、「不満足」となった試験室はなかった。なお、110 mg/kg と報告した試験室が 15 試験室あり、*NIQR* は 0 mg/kg となった。

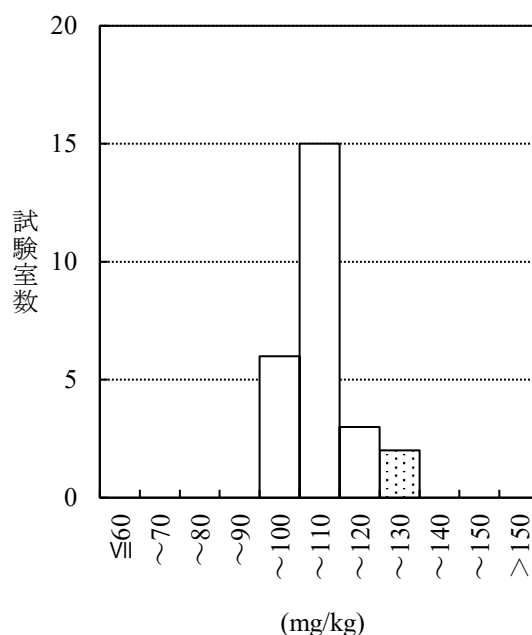


図3-6 化成肥料中のクロム

□ 満足
 □ 疑わしい
 ▨ 不満足

(7) 混合堆肥複合肥料中の水分

101 試験室が参加し, 98 試験室が乾燥器による乾燥減量法, 3 試験室は水分計による乾燥減量法を用いた. 報告された分析値の Median は 1.44 %, *NIQR* は 0.40 %, 平均値は 1.80 %であった. 82 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, すべての試験室が乾燥器による乾燥減量法であった.

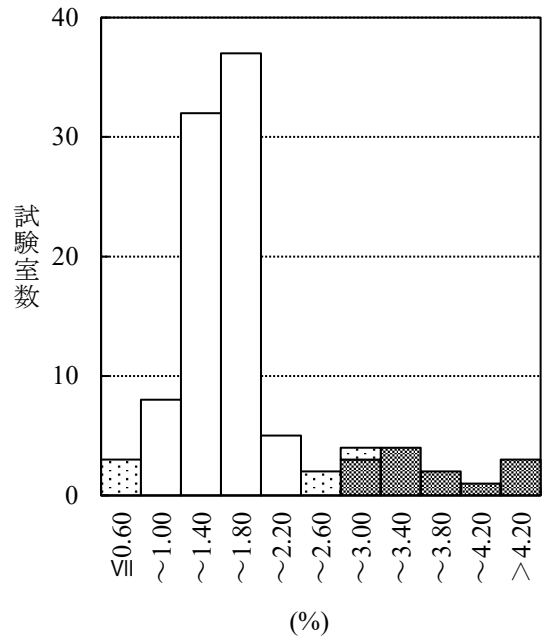


図3-7 混合堆肥複合肥料の水分

□ 満足
 □ 疑わしい
 ▨ 不満足

(8) 混合堆肥複合肥料中の窒素全量(T-N)

106 試験室が参加し, 81 試験室がケルダール法, 25 試験室が燃焼法を用いた. 報告された分析値の Median は 12.56 %, *NIQR* は 0.15 %, 平均値は 12.48 %であった. 86 試験室が「満足」であり, 11 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の評価のうち燃焼法が 8 試験室, ケルダール法が 3 試験室であった.

12.56 の分析値を除外後に, ケルダール法及び燃焼法の 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.

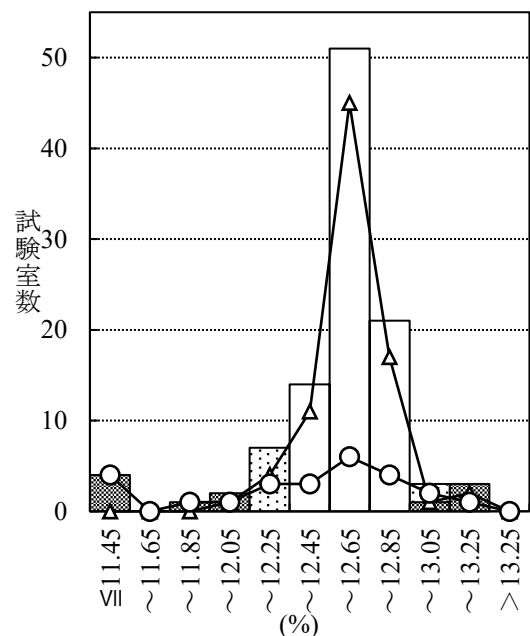


図3-8 混合堆肥複合肥料中の窒素全量

□ 満足
 □ 疑わしい
 ▨ 不満足
 ▲ ケルダール法
 ○ 燃焼法

(9) 混合堆肥複合肥料中のアンモニア性窒素(A-N)

96 試験室が参加し, 34 試験室が塩酸抽出液－蒸留法, 57 試験室が直接蒸留法, 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 8.18 %, *NIQR* は 0.10 %, 平均値は 8.24 %であった。77 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, 6 試験室が直接蒸留法, 3 試験室が塩酸抽出液－蒸留法, 1 試験室がその他の方法であった。

$|t| \geq 3$ 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, Median は塩酸抽出液－蒸留法は 8.19 %, 直接蒸留法は 8.15 %であった。

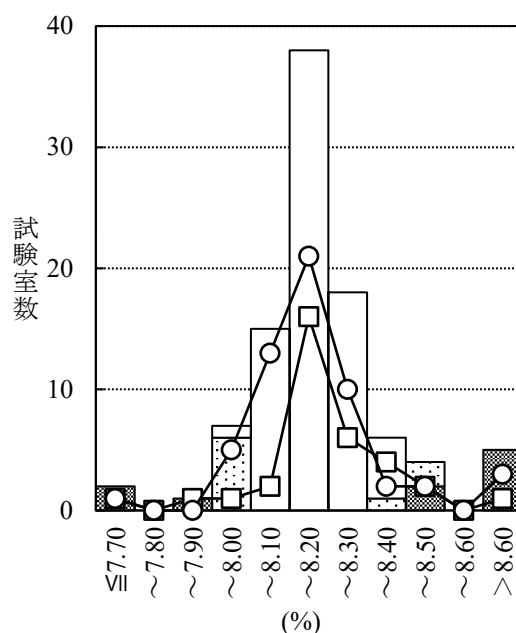


図3-9 混合堆肥複合肥料中のアンモニア性窒素

□ 満足
 □ 疑わしい
 ■ 不満足
 □ 塩酸抽出－蒸留法
 ○ 直接蒸留法

(10) 混合堆肥複合肥料中のりん酸全量(T- P_2O_5)

102 試験室が参加し, 101 試験室がバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法, 1 試験室が ICP-OES 法を用いた。報告された分析値の Median は 10.48 %, *NIQR* は 0.14 %, 平均値は 10.45 %であった。78 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」な結果となった試験室はすべてバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法であった。

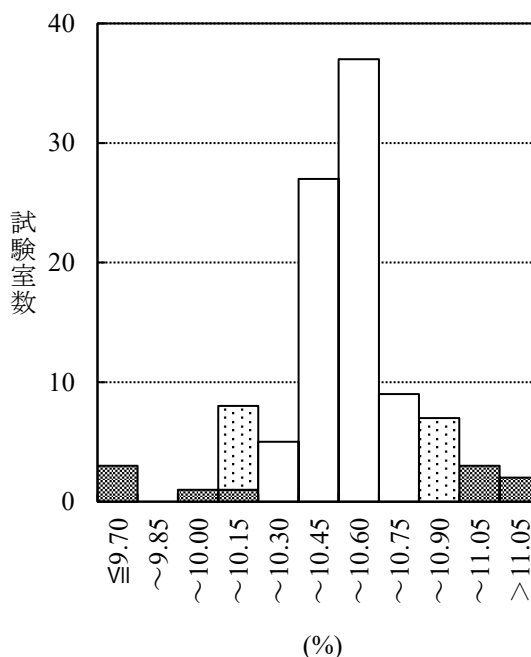


図3-10 混合堆肥複合肥料中のりん酸全量

□ 満足
 □ 疑わしい
 ■ 不満足

(11) 混合堆肥複合肥料中の水溶性りん酸(W- P_2O_5)

101 試験室が参加し, 71 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), 28 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 法を用いた. 報告された分析値の Median は 7.48 %, $NIQR$ は 0.18 %, 平均値は 7.24 %であった. 90 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, 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(脱色なし), 1 試験室が ICP-OES 法であった.

≥ 3 の分析値を除外後に, 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 %で有意な差が認められ, Median は脱色を行った場合が 7.46 %, 脱色を行わなかった場合は 7.51 %であった.

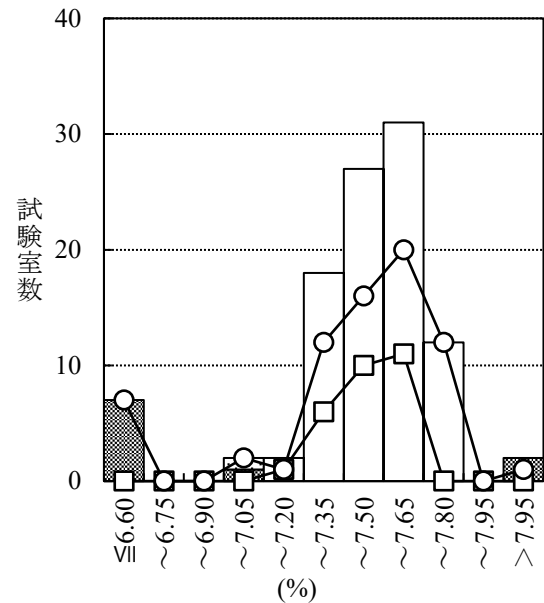


図3-11 混合堆肥複合肥料中の水溶性りん酸

□ 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 (脱色あり)
 ○ バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法 (脱色なし)

(12) 混合堆肥複合肥料中の加里全量(T- K_2O)

96 試験室が参加し, 76 試験室がフレイム原子吸光法, 16 試験室がフレイム光度法, 3 試験室が ICP-OES 法, 1 試験室がテトラフェニルほう酸ナトリウム容量法を用いた. 報告された分析値の Median は 8.49 %, $NIQR$ は 0.21 %, 平均値は 8.56 %であった. 80 試験室が「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, 9 試験室がフレイム原子吸光法, 2 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 %で有意な差が認められ, Median はフレイム原子吸光法が 8.50 %, フレイム光度法が 8.42 %であった.

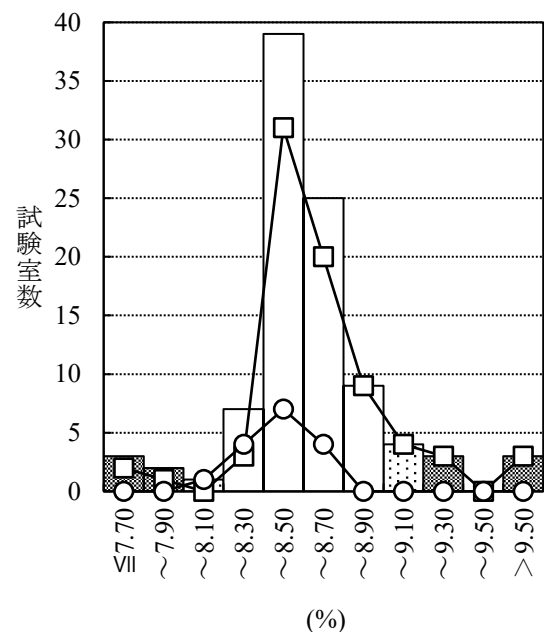


図3-12 混合堆肥複合肥料中の加里全量

□ 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

(13) 混合堆肥複合肥料中の水溶性加里 (W-K₂O)

102 試験室が参加し, 79 試験室がフレイム原子吸光法, 18 試験室がフレイム光度法, 4 試験室が ICP-OES 法, 1 試験室がテトラフェニルほう酸ナトリウム容量法を用いた. 報告された分析値の Median は 8.28 %, *NIQR* は 0.16 %, 平均値は 8.25 %であった. 77 試験室が「満足」であり, 17 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の評価のうち, 15 試験室がフレイム原子吸光法, 2 試験室が ICP-OES 法であった.

|*z*|≥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.

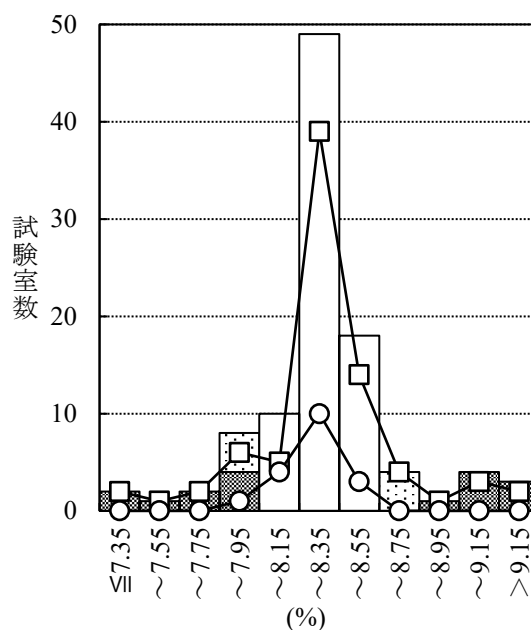


図3-13 混合堆肥複合肥料中の水溶性加里

□ 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

(14) 混合堆肥複合肥料中のひ素 (As)

28 試験室が参加し, 12 試験室が水素化物発生原子吸光法, 12 試験室がジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法, 3 試験室が ICP-MS 法, 1 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 3.7 mg/kg, *NIQR* は 0.4 mg/kg, 平均値は 4.1 mg/kg であった. 23 試験室は「満足」であり, 3 試験室が「不満足」な結果であった. 「不満足」の評価のうち, 2 試験室が水素化物発生原子吸光法, 1 試験室がジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法であった.

|*z*|≥3 の分析値を除外後に, 水素化物発生原子吸光法及びジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法の 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.

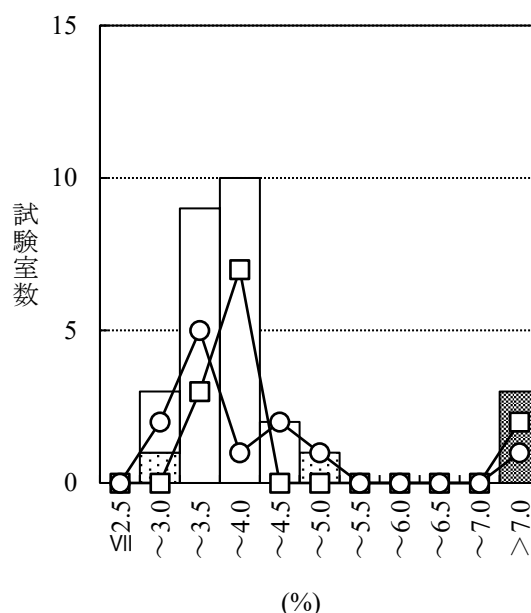


図3-14 混合堆肥複合肥料中のひ素

□ 満足
 □ 疑わしい
 ▨ 不満足
 —□— 水素化物発生原子吸光法
 —○— ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法

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 Mean, Median の信頼区間等について表 7 に示した. 8 試験室以上が採用した ($|z| \geq 3$ の分析値を除く) 分析法が 2 方法ある成分につ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, 化成肥料のアンモニア性窒素の塩酸抽出液—蒸留法と直接蒸留法, 水溶性りん酸の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, 混合堆肥複合肥料の加里全量におけるフレイム原子吸光法とフレイム光度法において, 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, 一部重なりが認められた. また, 分析法ごとの RSD_{rob} は水分の乾燥器による乾燥減量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7 各分析方法の統計解析結果(≧3(不満足)を除く)

肥料の種類及び 分析成分	分析方法	参加試験 室数	分析方法採用 試験室数内訳	F ≧3を除く 試験室数	Mean		Median	Medianの 95%信頼区間		N(IQR)	RSD _{rob} ^{b)} 2*CRSD _R ^{c)}	
											(%)	(%)
化成肥料												
＜溶性りん酸＞	バナドモリブデン酸アンモニウム法	111	105	91	16.61	16.61	16.61	16.58	16.64	0.14	0.9	6
	フレーム原子吸光法	112	100	93	3.60	3.61	3.61	3.60	3.62	0.06	1.6	8
	ICP-OES法		10	10	3.61	3.59	3.59	3.50	3.68	0.15	4.1	8
＜溶性マンガン＞	フレーム原子吸光法	102	90	78	0.508	0.511	0.514	0.507	0.514	0.016	3.2	12
	ICP-OES法		10	9	0.504	0.505	0.505	0.485	0.525	0.030	5.9	12
	アゾメチンH法(補正あり)	92	21	19	0.260	0.263	0.268	0.258	0.268	0.011	4.4	12
＜溶性ほう素＞	アゾメチンH法(補正なし)		61	54	0.260	0.261	0.263	0.258	0.263	0.009	3.6	12
	フレーム原子吸光法	36	32	31	8.6	8.6	8.6	8.4	8.8	0.4	5.2	32
	フレーム原子吸光法	26	23	23	110	110	110	110	110	0	0.0	16
混合堆肥複合肥料												
水分	乾燥器による乾燥減量法	101	98	85	1.38	1.41	1.41	1.34	1.48	0.32	22.6	8
	ケルダール法	106	81	78	12.56	12.56	12.56	12.53	12.59	0.12	1.0	6
	燃焼法		25	17	12.51	12.55	12.67	12.43	12.67	0.25	2.0	16
アンモニウム性窒素	塩酸抽出液－蒸留法	96	34	31	8.21	8.19	8.22	8.16	8.22	0.09	1.1	8
	直接蒸留法		57	51	8.14	8.15	8.17	8.13	8.17	0.09	1.1	8
	バナドモリブデン酸アンモニウム法	102	101	92	10.47	10.48	10.48	10.45	10.51	0.12	1.1	6
水溶性りん酸	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法(脱色あり)	101	28	28	7.43	7.46	7.46	7.41	7.50	0.13	1.7	8
	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法(脱色なし)		71	62	7.50	7.51	7.51	7.46	7.56	0.19	2.5	8
	フレーム原子吸光法	96	76	67	8.55	8.50	8.50	8.45	8.55	0.21	2.5	8
加里全量	フレーム光度法		16	16	8.37	8.42	8.42	8.32	8.51	0.19	2.3	8
	フレーム原子吸光法	102	79	64	8.30	8.28	8.28	8.25	8.31	0.11	1.3	8
	フレーム光度法		18	18	8.22	8.27	8.27	8.19	8.35	0.17	2.0	8
水溶性加里	フレーム原子吸光法		12	10	3.6	3.7	3.7	3.6	3.8	0.2	5.1	32
	水素化物発生原子吸光法	28	12	10	3.6	3.7	3.7	3.6	3.8	0.2	5.1	32
	ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光度法		12	11	3.6	3.4	3.4	3.1	3.7	0.4	13.1	32

a) ひ素、カドミウム及びクロムはmg/kg, それら以外は質量分率%を示す

b) NIQR/Median×100(ロバ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、改良を要望する分析操作及び追加を要望する分析法等、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。

〈アンケート回答概要〉

(1) 改良要望のあった分析操作

- 水分の加熱減量法における乾燥時間の短縮
- 可溶性りん酸の抽出工程の簡素化
- バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法の発色時における最終液量の低減
- バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法のりん酸全量とく溶性りん酸の分析値逆転現象
- 加里全量と水溶性加里の分析値逆転現象
- ほう素のアゾメチン H 法における発色時間の検証
- キーゼライトを配合した肥料の水溶性苦土の苛酷試験法における高値現象
- く溶性りん酸、可溶性りん酸および水溶性りん酸の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

(2) 追加要望のあった分析法

- 被覆尿素と炭酸カルシウム肥料を含む窒素全量分析法
- フェノールを用いない硝酸性窒素分析法
- 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（ノンサプレッサー法）
- シリカゲル肥料中の可溶性けい酸における過塩素酸法
- アルカリ分における塩酸法
- ほう素及びマンガン全量分析法
- 鉄全量（フェナントロリン法）
- 鉄、銅、亜鉛、モリブデン及びコバルトの水溶性成分における固形肥料への適用拡大
- 鉄、銅、亜鉛及びモリブデンのく溶性成分分析法
- 可溶性硫黄における塩化バリウム法または ICP-OES 法
- スルファミン酸のイオンクロマトグラフ法において有機物を含まない液体肥料への適用拡大
- ひ素における水素化物発生 ICP-OES 法
- 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
- 遊離りん酸分析

(3) 肥料等試験法の記載内容に関する要望

- ひ素の抽出操作の具体的方法の記載
- 分析操作の写真の掲載

4. まとめ

2025 年度肥料の共通試料を用いた分析は、化成肥料 6 成分に 114 試験室、混合堆肥複合肥料 8 成分に 110 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 75 %～92 %、「不満足 ($|z| \geq 3$)」と評価された試験室の割合は 0 %～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、化成肥料のアンモニア性窒素の塩酸抽出液－蒸留法と直接蒸留法、水溶性りん酸のパナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法における脱色の有無、混合堆肥複合肥料の加里全量におけるフレイム原子吸光法とフレイム光度法において有意水準 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、水分の乾燥器による乾燥減量法以外の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、今回使用した共通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、片倉コープアグリ株式会社宮古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 (2024)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho/shikhenho_2024.pdf>
- 6) ISO 13528 (2015): “Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison” (JIS Z 8405: 2021, 「試験所間比較による技能試験に使用するための統計的方法」)
- 7) Tomson, M., WOOD, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of (Chemical) Analytical Chemical Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **65**(9), 2123-2144 (1993)

Proficiency Test in Fiscal Year 2025

SAKAIDA Satoko¹, KOUGO Minori², OKUNISHI Manan³, MATSUO Singo⁴, MASUI Ryota⁵,
MATSUZAKI Manabu⁶, TAKEMURA Hirokazu⁶, ARAKI Seishi⁷, AKIMOTO Satono² and AMANO Masatake⁸

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Fertilizer and Feed Inspection Department
(Now) Kanto Regional Agricultural Administration Office

² Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Fertilizer and Feed Inspection Department

³ FAMIC, Sapporo Regional Center (Now) FAMIC, Agricultural Chemicals Inspection Department

⁴ FAMIC, Sendai Regional Center (Now) FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department

⁵ FAMIC, Nagoya Regional Center

⁶ FAMIC, Kobe Regional Center

⁷ FAMIC, Fukuoka Regional Center

⁸ Japan Fertilizer and Feed Inspection Association

A proficiency testing of analytical laboratories was conducted in fiscal year 2025, using chemical fertilizer and mixed compost compound fertilizer on ISO/IEC 17043, “Conformity assessment—General requirements for proficiency testing”.

Citric acid -soluble phosphorus (C-P₂O₅), citric acid-soluble magnesium (C-MgO), citric acid-soluble manganese (C-MnO), citric acid-soluble boron (C-B₂O₃), cadmium (Cd) and chromium (Cr) were analyzed using a chemical fertilizer sample. Moisture (Mois), total nitrogen (T-N), ammonium nitrogen (A-N), Total phosphorus (T-P₂O₅), water-soluble phosphorus (W-P₂O₅), total potassium (T-K₂O), water-soluble potassium (W-K₂O) and arsenic (As) were analyzed using a mixed compost compound fertilizer sample.

Two homogenized samples were sent to the participants. From the 114 participants which received a chemical fertilizer sample, 26-112 results were returned for each analytical component. From the 110 participants which received a mixed compost compound fertilizer sample, 28-106 results were returned for each analytical component.

The ratios of the number of *z* scores between -2 and +2 to that of all scores were 75 %-92 % and the results from the satisfactory participants were almost normally distributed.

Key words proficiency test, chemical fertilizer, mixed compost compound fertilizer, ISO/IEC 17043, *z* score

(Research Report of Fertilizer, **19**, 83-104, 2026)