

11-1 2006 年度 外部精度管理のための全国共通試料を用いた

肥料の共同試験成績の解析

杉村 靖^{1,(2)}, 加藤公栄³, 齊木雅一^{2,(3)}, 阿部文浩^{4,(1)}, 伊藤 潤⁵,
内山 丈⁶, 白井裕治¹, 引地典雄¹⁽⁷⁾, 杉原 進⁸

キーワード 外部精度管理, 化成肥料, 鉍さいけい酸質肥料, 水分, 主成分, 有害成分,
ISO/IEC Guide 43-1, ISO/IEC 17025, zスコア

1. はじめに

肥料の品質等の保全及び公正な取引の確保のために行う検査において収去品の主成分および有害成分の分析は不可欠である。肥料生産事業場の品質管理室、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 (JIS Q 17025)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、他機関との試験成績の整合性の確認及び外部機関による試験成績の信頼性の確保が必須となっている。このため、試験所は共通試料による試験室間の共同試験に参加して外部精度管理を実施する等、試験の信頼性確保に努力している。

これまで外部精度管理としての共通試料による肥料の共同試験は、全国に 6 つある地域肥料品質保全協議会ごとに調製した試料を用いて実施されてきた。しかし、外部精度管理の解析精度は試験成績数が増加することにより向上することから、2006 年度からは、各地域肥料品質保全協議会傘下の試験所等の一斉参加のもと全国共通の試料を用いて共同試験を実施することとした。なお、2006 年度より、均質性試験及び共同試験成績について ISO/IEC Guide 43-1:1997 (JIS Q 0043-1:1998)³⁾を参考に解析することとした。2006 年度は、尿素ほう素入り高度化成肥料及び鉍さいけい酸質肥料について全国共通試料を調製し、共同試験を実施したので、その結果を報告する。

¹ (現)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 (現)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

³ (現)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

⁴ 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

⁵ 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大阪事務所

⁶ 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

⁷ (現)農林水産省消費・安全局農産安全管理課

⁸ 財団法人日本肥糧検定協会

2. 材料及び方法

1) 共同試験用試料調製

尿素ほう素入り高度化成肥料(以下、「化成肥料」という)は、粉碎して目開き 500 μm の網ふるいを全通させた。品質の安定を図るため約 3 ヶ月間常温で保管した後、試料をよく混合し、のし餅状に拓げて短冊状に 9 等分し、1~9 の区分番号を付して容器に移した。次に、試料を表 1-1 の混合操作表の組合せに従い 4 区分を抽出し、よく混合したのち 4 等分して元の容器に戻した。この操作を 7 回繰り返した後、1~9 の各区分からそれぞれ一定量ずつ採取し、1 袋当たり約 250 g 入りの試料約 300 個を調製し、よく混合した後ポリエチレン製袋で密封して配付まで常温保管した。

鉍さいけい酸質肥料は、粉碎して 212 μm の網ふるいを全通させたのち、試料をよく混合し、のし餅状に拓げて短冊状に 9 等分し、1~9 の区分番号を付して容器に移した。次に、試料を表 1-2 混合操作表の組合せに従い 4 区分を抽出し、よく混合したのち 4 等分して元の容器に戻した。この操作を 7 回繰り返した後、1~9 の各区分からそれぞれ一定量ずつ採取し、1 袋当たり約 170 g 入りの試料 200 個を調製し、よく混合した後、ポリエチレン製袋で密封し配付まで常温保管した。

表1-1 混合操作表(化成肥料)								表1-2 混合操作表(鉍さいけい酸質肥料)							
混合回数	1	2	3	4	5	6	7	混合回数	1	2	3	4	5	6	7
	1	2	6	4	5	9	8		6	4	7	1	2	8	8
区分番号	7	6	8	9	7	2	4	区分番号	5	3	2	9	1	2	4
	3	9	4	3	1	6	7		9	1	3	7	6	5	6
	8	5	1	5	2	4	3		4	8	5	4	3	7	9

2) 均質性確認試験

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル⁴⁾の均質性確認試験に従い、1) で調製した共同試験用試料からそれぞれ 10 試料を抜き取って均質性確認用試料とし、化成肥料については水溶性りん酸(W-P₂O₅)及び水溶性ほう素(W-B₂O₃)を、また、鉍さいけい酸質肥料については可溶性苦土(C-MgO)を各均質性確認試験用試料につき 2 点併行で分析して均質性確認試験の成績とした。

3) 配付

試料番号を付した試料、実施要領及び分析成績報告書を参加試験室に送付した。

3. 試験項目及び試験方法

1) 試験項目

化成肥料については、水分(Mois)、窒素全量(T-N)、アンモニア性窒素(A-N)、可溶性りん酸(S-P₂O₅)、水溶性りん酸(W-P₂O₅)、水溶性加里(W-K₂O)、水溶性ほう素(W-B₂O₃)、ひ素全量(T-As)及びカドミウム全量(T-Cd)の 9 項目を試験項目とした。また、鉍さいけい酸質肥料については、可溶性けい酸(S-SiO₂)、アルカリ分(AL)及び可溶性苦土(C-MgO)の 3 項目を試験項目とした。

2) 試験方法

肥料分析法(1992 年版)⁵⁾を次のとおり例示した。なお、その他の試験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。

- (1) 水分(Mois)は、肥料分析法 3.1.1(加熱減量法).Cにより定量する。但し、揮発物の補正は行わないものとする。
- (2) 窒素全量(T-N)は、肥料分析法 4.1.1.1(硫酸法).Cにより試料液を調製し、同項 Dにより定量する。
- (3) アンモニア性窒素(A-N)は、肥料分析法 4.1.2.3(ホルムアルデヒド法)C.3)により試料液を調製し、同項 Dにより定量する。
- (4) 可溶性りん酸(S-P₂O₅)は、肥料分析法 4.2.1.C.cにより試料液を調製し、4.2.3(バナドモリブデン酸アンモニウム法).E.bにより定量する。
- (5) 水溶性りん酸(W-P₂O₅)は、肥料分析法 4.2.1.C.bにより試料液を調製し、4.2.3(バナドモリブデン酸アンモニウム法).E.aにより定量する。
- (6) 水溶性加里(W-K₂O)は、肥料分析法 4.3.1.C.b.2)により試料液を調製し、4.3.3(炎光光度法または原子吸光測光法).Eにより定量する。
- (7) 水溶性ほう素(W-B₂O₃)は、肥料分析法 4.8.1.C.a.3)により試料液を調製し、4.8.3(アゾメチン H法).Eにより定量する。
- (8) ひ素全量(T-As)は、肥料分析法 5.24.1(ジエチルジチオカルバミン酸銀法).D.a.2)により試料液を調製し、同項 Eにより定量する。又は、同様の方法で試料液を調製し、5.24.2(原子吸光測光法(水素化ヒ素発生装置と原子吸光分析装置)).Eにより定量する。
- (9) カドミウム全量(T-Cd)は、肥料分析法 5.1.2.D.a.2).i) (王水分解)により試料液を調製し、5.6.1(原子吸光測光法)E.aにより定量する。但し、定量の際の標準液にはカルシウム液を添加しないものとし、直接噴霧する場合はD₂ランプ等でBG補正すること。又は、同様の方法で試料液を調製し、同項(付記)2.(溶媒抽出)により定量する。
- (10) 可溶性けい酸(S-SiO₂)は、肥料分析法 4.4.1.B.bにより試料液を調製し、4.4.3(フッ化カリウム法).Dにより定量する。
- (11) アルカリ分(AL)は、肥料分析法 4.5.1.1.C.bにより試料液を調製し、4.5.2.2(エチレンジアミン四酢酸塩法(以下「EDTA法」という).Dにより定量する。
又は、同様の方法で試料液を調製し、可溶性石灰(肥料分析法 4.5.1.2.E)及び可溶性苦土(肥料分析法 4.6.2.E)を測定し、肥料分析法 4.5.2.3(原子吸光測光法).Eにより算出する。
- (12) 可溶性苦土(C-MgO)は、肥料分析法 4.2.1.C.dにより試料液を調製し、4.6.2(原子吸光測光法).Eにより定量する。

4. 統計解析方法及び試験成績の評価方法

1) 報告された試験成績の評価

(1) ロバスト法によるzスコアの求め方

まず、全体の値の中央値(Median)を求めた。

次に、上四分位数及び下四分位数を求め、(a)式により四分位範囲(IQR)を算出した。

$$IQR = \text{下四分位数} - \text{上四分位数} \quad \dots (a)$$

標準化された四分位範囲 (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。

$$\text{NIQR} = \text{IQR} \times 0.7413 \quad \dots (b)$$

z スコア (z) を (c) 式により算出した。 z スコアは、各試験室の試験成績 (x_i) の Median からの隔たり度合いを示す指標である。

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

(2) z スコアによる評価

データの解析手法として、ISO/IEC Guide 43-1 (JIS Q 0043-1)³⁾ を用い、各試験室の分析成績の 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

2) 試験成績全体を評価する統計量

各成分の報告された試験成績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) を求めた。
- (2) z スコアによる評価が満足 ($2 \geq |z|$) となった試験室数及びその割合 (%) を求めた。
- (3) z スコアによる評価が疑わしい ($3 > |z| > 2$) となった試験室数及びその割合 (%) を求めた。
- (4) z スコアによる評価が不満足 ($|z| \geq 3$) となった試験室数及びその割合 (%) を求めた。
- (5) 外れ値を棄却しない全データの平均値 (Mean) を求めた。
- (6) 全体の値の中央値 (Median) を求めた。
- (7) NIQR を標準偏差とみなした Median の不確かさ ($U_{95\%}$) を (d) 式により算出した。

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

- (8) 全データの標準偏差 (SD) を求めた。
- (9) 標準化された四分位範囲 (NIQR) を (b) 式により算出した。正規分布の場合、NIQR は SD と一致する。
- (10) Horwitz 修正式^{6~8)} ((e) ~ (g) 式) より、平均的な室間再現標準偏差 (Horwitz' SD: HSD) を算出した。なお、 C は各成分含有量の割合で 1% の場合は 0.01 という値になる。

$$\text{HSD} = 0.01 \times C^{0.5} \quad (0.138 < C) \quad \dots (e)$$

$$\text{HSD} = 0.02 \times C^{0.8495} \quad (1.2 \times 10^{-7} \leq C \leq 0.138) \quad \dots (f)$$

$$\text{HSD} = 0.22 \times C \quad (C < 1.2 \times 10^{-7}) \quad \dots (g)$$

(11) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、(h)式により算出した。

$$RSD_{rob} = NIQR / \text{Median} \quad \dots (h)$$

(12) Ho_{rob} は、ロバスト法から求めたHorRat値の表現であり、(i)式により算出した。HorRat値は、共同試験で得られた室間再現相対標準偏差が、過去の実験に基づく室間再現相対標準偏差の予測値に比べてどの程度かを確認する指標である。AOACのガイドラインでは、 $0.5 \leq \text{HorRat} \leq 2$ を許容範囲としている。

$$Ho_{rob} = NIQR / \text{HSD} \quad \dots (i)$$

5. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認

均質性試験の成績及び繰り返し2回×10試料の一元配置による分散分析から得られた統計量を表1に示した。いずれの試料においても、F値が $F(9,10;0.05)$ を下回ったことから、有意水準5%において試料間に有意な差は認められなかった⁴⁾。また、試料間の相対標準偏差は0.3~1.7%であり、全ての種類の分析用試料は均質であることを確認した。

表2 均質性確認試験の結果

肥料の種類	分析成分	Mean ¹⁾ (%)	SD ²⁾ (%)	RSD ³⁾ (%)	F値 ⁴⁾⁵⁾
化成肥料	W-P ₂ O ₅	8.96	0.03	0.3	1.30
	W-B ₂ O ₃	0.41	0.01	1.7	1.73
鉍さいけい酸質肥料	C-MgO	6.08	0.02	0.4	2.09

- 1) 10試料2点併行分析の総平均定量値
- 2) 試料間の標準偏差
- 3) 試料間の相対標準偏差
- 4) 一元分散分析により算出された分散比
- 5) $F(9,10;0.05) : 3.02$

2) 試験成績の解析結果

4.2) (1)~(4)の試験室数及びスコアで評価された各試験室数及びその割合を表3に示した。化成肥料については165試験室で試験が実施され、各成分の試験成績は84~158試験室からの報告があった。また、鉍さいけい酸質肥料については80試験室で試験が実施され、各成分の試験成績は66~78試験室からの報告があった。各成分の試験成績で「満足」との評価を受けた試験室の割合は、鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)が77%と最も低く、アルカリ分(AL)が91%と最も高かった。一方、「不満足」との評価を受けた試験室は5~14%であり、鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)の14%が最も高く、化成肥料中のカドミウム全量(T-Cd)及び可溶性りん酸(S-P₂O₅)の13%、水溶性ほう素(W-B₂O₃)の11%、アンモニア性窒素(A-N)の10%の順であった。

4.2) (5)~(12)で求めた統計量を表4に示した。ほとんどの成分で全体の平均値 Mean は、中央値 Median とほぼ一致しており、外れ値の影響を受けていなかった。しかしながら、全体の標準偏差 SD は、ロバ

スト法によって得られた NIQR に比較して大きな値を示し、外れ値の影響を受けていた。このことから、NIQR を標準偏差とみなして Median との関係を図 1 に示し、Horwitz 修正式から得られた HSD, HSD×0.5 及び HSD×2 を同図に表示した。水分を除いた各成分の試験成績の NIQR は HSD×2 を下回っていた⁸⁾。

なお、これらを参考に「3) 成分別の試験成績の評価」で各成分別の試験成績を評価することとする。

表3 zスコアによる試験成績の評価

試験項目	参加 試験室数	$ z \leq 2$ ¹⁾		$2 < z < 3$ ²⁾		$3 \leq z $ ³⁾		
		試験室数	割合(%)	試験室数	割合(%)	試験室数	割合(%)	
(化成肥料)								
Mois	147	127	86	7	5	13	9	
T-N	158	139	88	7	4	12	8	
A-N	150	124	83	11	7	15	10	
S-P ₂ O ₅	144	115	80	11	8	18	13	
W-P ₂ O ₅	157	139	89	8	5	10	6	
W-K ₂ O	156	135	87	10	6	11	7	
W-B ₂ O ₃	132	112	85	6	5	14	11	
T-As	84	73	87	5	6	6	7	
T-Cd	95	81	85	2	2	12	13	
(鉱さいけい酸質肥料)								
S-SiO ₂	66	51	77	6	9	9	14	
AL	75	68	91	3	4	4	5	
C-MgO	78	66	85	8	10	4	5	

1) zスコアによる評価が満足 ($|z| \leq 2$) となった試験室数及びその割合(%)

2) zスコアによる評価が疑わしい ($2 < |z| < 3$) となった試験室数及びその割合(%)

3) zスコアによる評価が不満足 ($3 \leq |z|$) となった試験室数及びその割合(%)

表4 共同試験成績の統計量

試験項目	Mean ¹⁾ (%,mg/kg) ⁹⁾	Median ²⁾ (%,mg/kg)	$U_{95\%}$ ³⁾ (%,mg/kg)	SD ⁴⁾ (%,mg/kg)	NIQR ⁵⁾ (%,mg/kg)	HSD ⁶⁾ (%,mg/kg)	RSD _{rob} ⁷⁾ (%)	Ho _{rob} ⁸⁾
(化成肥料)								
Mois	1.89	1.70	0.05	0.80	0.30	0.06	17.7	4.78
T-N	14.58	14.60	0.02	0.48	0.13	0.38	0.9	0.33
A-N	11.42	11.46	0.02	0.36	0.10	0.32	0.9	0.33
S-P ₂ O ₅	10.87	10.88	0.02	0.32	0.11	0.30	1.0	0.37
W-P ₂ O ₅	9.02	9.02	0.02	0.23	0.12	0.26	1.3	0.46
W-K ₂ O	12.47	12.38	0.03	0.40	0.22	0.34	1.8	0.64
W-B ₂ O ₃	0.41	0.40	0.00	0.04	0.02	0.02	4.2	0.91
T-As	1.96	1.89	0.04	0.71	0.19	0.27	10.1	0.70
T-Cd	1.36	1.26	0.02	0.46	0.11	0.19	9.1	0.59
(鉱さいけい酸質肥料)								
S-SiO ₂	34.12	33.92	0.15	1.45	0.60	0.58	1.8	1.03
AL	50.43	50.56	0.15	0.82	0.64	0.71	1.3	0.91
C-MgO	6.21	6.18	0.03	0.26	0.13	0.19	2.0	0.67

1) 全体の平均値

2) 全体の中央値

3) 全体の中央値の不確かさ

4) 全体の標準偏差

5) 標準化された四分位範囲

6) Horwitz修正式より得られた平均的な室間再現標準偏差

7) ロバスト法から求めた相対標準偏差

8) ロバスト法から求めたHorRat値

9) T-As及びT-Cdはmg/kg, その他の成分は%

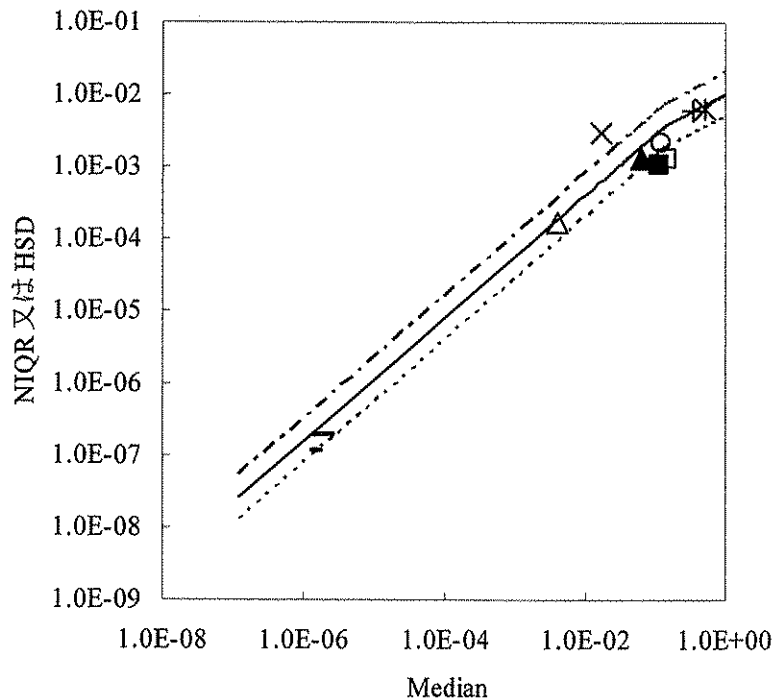


図1 共同試験のNIQRとHorwitz修正式との関係

×	Mois (化成肥料)	□	T-N (化成肥料)
■	A-N (化成肥料)	◇	S-P ₂ O ₅ (化成肥料)
◆	W-P ₂ O ₅ (化成肥料)	○	W-K ₂ O (化成肥料)
△	W-B ₂ O ₃ (化成肥料)	—	T-As (化成肥料)
-	T-Cd (化成肥料)	+	S-SiO ₂ (鉱さいけい酸質肥料)
✱	AL (鉱さいけい酸質肥料)	▲	C-MgO (鉱さいけい酸質肥料)
—	累乗 (Horwitz修正式)	累乗 (Horwitz修正式×0.5)
----	累乗 (Horwitz修正式×2)		

3) 成分別の試験成績の評価

(1) 化成肥料中の水分 (Mois)

参加 147 試験室から報告があった水分 (Mois) の試験成績の度数分布を図 2-1 に示した。平均値 1.89% は Median 1.70% より若干高い値を示した。また、「満足」と評価された試験室は全体の 86% であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。なお、習熟していない試験室は高い値を示す傾向がみられた。試料の乾燥において乾燥器のファン等により試料が飛散したために高い値を示したと考えられる。

(2) 化成肥料中の窒素全量 (T-N)

参加 158 試験室から報告があった窒素全量 (T-N) の試験成績の度数分布を図 2-2 に示した。平均値 14.58% と Median 14.60% はほぼ一致し、NIQR 0.13% は HSD 0.38% より小さい値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 88% であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試

験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。

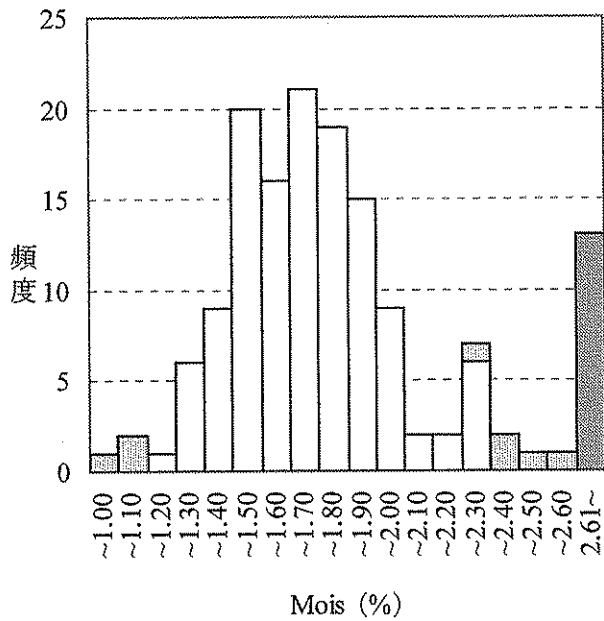


図2-1 化成肥料中のMoissの試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

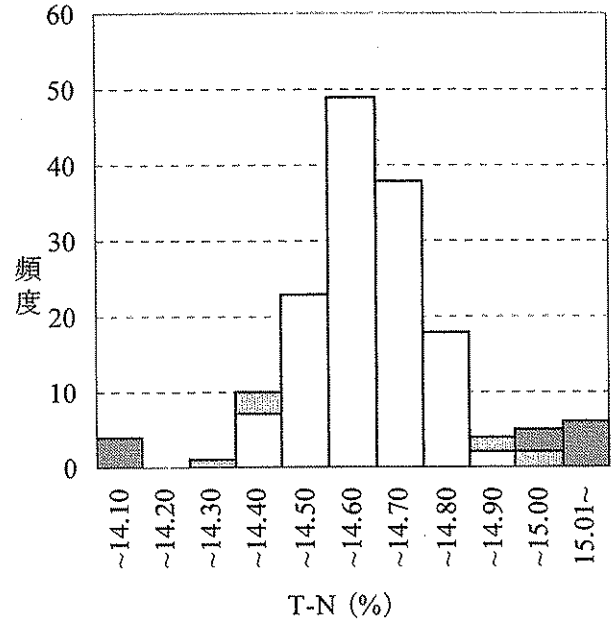


図2-2 化成肥料中のT-Nの試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

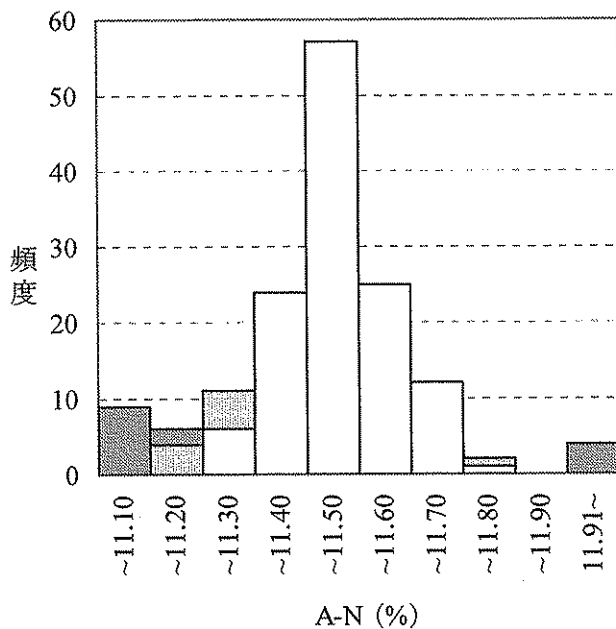


図2-3 化成肥料中のA-Nの試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

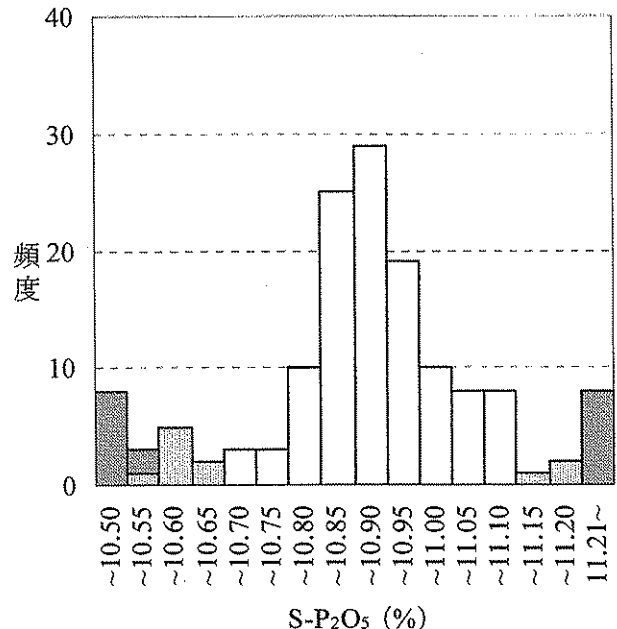


図2-4 化成肥料中のS-P₂O₅の試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

(3) 化成肥料中のアンモニア性窒素(A-N)

参加 150 試験室から報告があったアンモニア性窒素(A-N)の試験成績の度数分布を図 2-3 に示した。平

均値 11.42%と Median 11.46%はほぼ一致し、NIQR 0.10%は HSD 0.32%より小さい値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 83%であり、その分布はほぼ左右対称であった。なお、「不満足」と評価された試験室は全体の 10%であり、比較的低い値を示す傾向がみられた。

(4) 化成肥料中の可溶性りん酸(S-P₂O₅)

参加 144 試験室から報告があった可溶性りん酸(S-P₂O₅)の試験成績の度数分布を図2-4に示した。平均値 10.87%と Median 10.88%はほぼ一致し、NIQR 0.11%は HSD 0.30%より小さい値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 80%であり、その分布はほぼ左右対称であった。なお、「不満足」と評価された試験室は全体の 13%であり、高い値と低い値の試験室の割合がほぼ同等であった。

(5) 化成肥料中の水溶性りん酸(W-P₂O₅)

参加 157 試験室から報告があった水溶性りん酸(W-P₂O₅)の試験成績の度数分布を図 2-5 に示した。平均値 9.02%、Median 9.02%及び均質性確認試験における平均値 8.96%はほぼ一致した。NIQR 0.12%は均質性確認試験における標準偏差 0.03%より大きかったが、HSD 0.26%とほぼ同等の値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 89%であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。

(6) 化成肥料中の水溶性加里(W-K₂O)

参加 156 試験室から報告があった水溶性加里(W-K₂O)の試験成績の度数分布を図 2-6 に示した。平均値 12.47%と Median 12.38%はほぼ一致し、NIQR 0.22%は HSD 0.34%より小さい値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 87%であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。

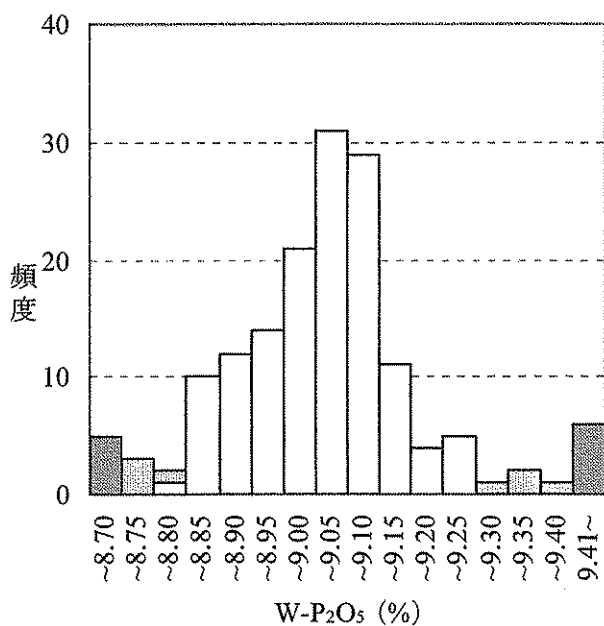


図2-5 化成肥料中のW-P₂O₅の試験成績

□ 満足 ■ 疑わしい ■ 不満足

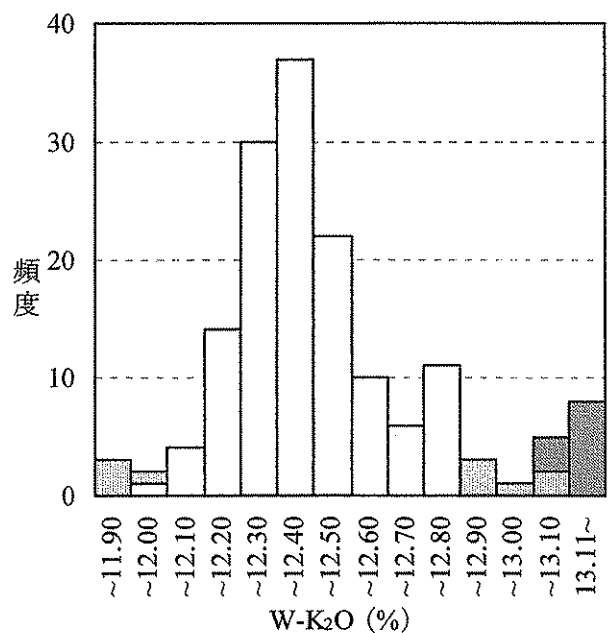


図2-6 化成肥料中のW-K₂Oの試験成績

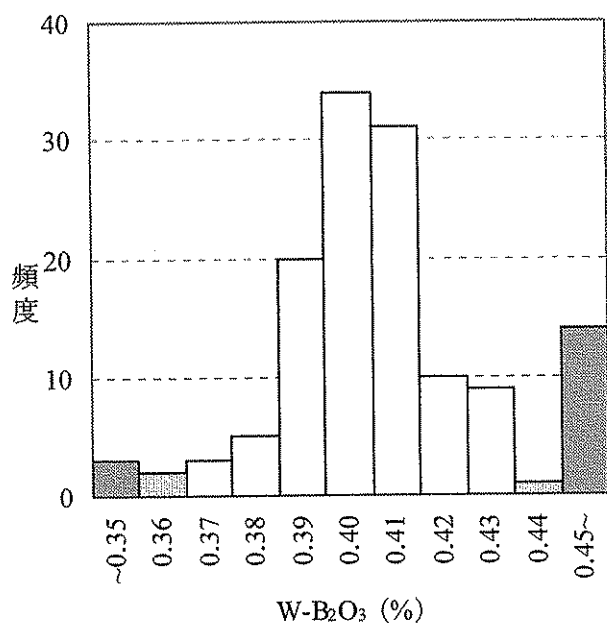
□ 満足 ■ 疑わしい ■ 不満足

(7) 化成肥料中の水溶性ほう素(W-B₂O₃)

参加 132 試験室から報告があった水溶性ほう素(W-B₂O₃)の試験成績の度数分布を図 2-7 に示した。平均値 0.41%、Median 0.40%及び均質性確認試験における平均値 0.41%はほぼ一致した。NIQR 0.02%は HSD 0.02%及び均質性確認試験における標準偏差 0.01%は同等の値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 85%であり、その分布はほぼ左右対称であった。なお、「不満足」と評価された試験室は全体の 11%であり、高い値を示す傾向がみられた。

(8) 化成肥料中のひ素全量(T-As)

参加 84 試験室から報告があったひ素全量(T-As)の試験成績の度数分布を図 2-8 に示した。平均値 1.96 mg/kg と Median 1.89 mg/kg はほぼ一致し、NIQR 0.19 mg/kg は HSD 0.27mg/kg より小さい値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 87%であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。

図2-7 化成肥料中のW-B₂O₃の試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

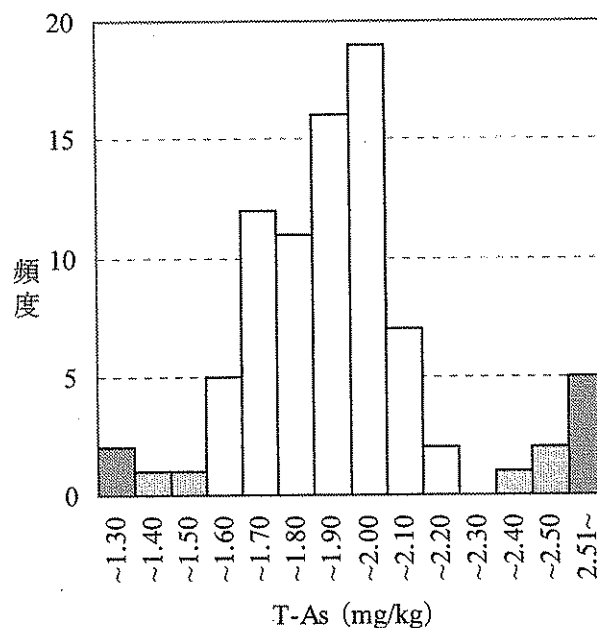


図2-8 化成肥料中のT-Asの試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

(9) 化成肥料中のカドミウム全量(T-Cd)

参加 95 試験室から報告があったカドミウム全量(T-Cd)の試験成績の度数分布を図 2-9 に示した。平均値 1.36 mg/kg と Median 1.26 mg/kg はほぼ一致し、NIQR 0.11 mg/kg は HSD 0.19 mg/kg より小さい値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 85%であり、その分布はほぼ左右対称であった。なお、「不満足」と評価された試験室は全体の 13%であり、高い値を示す傾向がみられた。測定機器による補正が不十分であったために高い値を示したと考えられる。

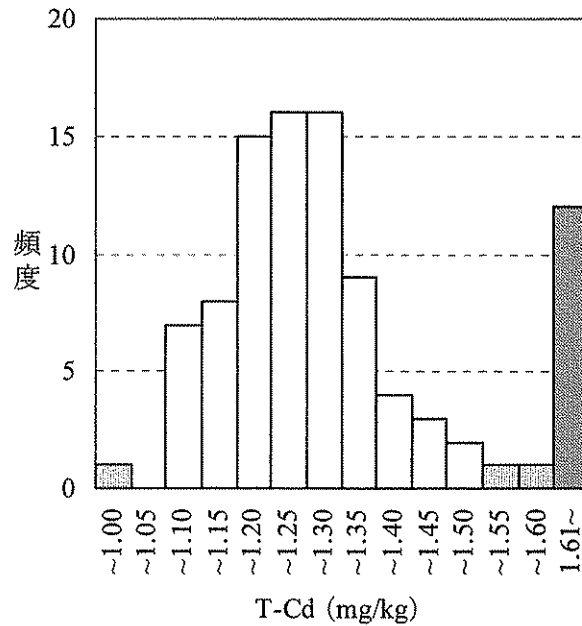


図2-9 化成肥料中のT-Cdの試験成績

□ 満足 □ 疑わしい ■ 不満足

(10) 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)

参加 66 試験室から報告があった可溶性けい酸(S-SiO₂)の試験成績の度数分布を図 3-1 に示した。平均値 34.12%は Median 33.92%より若干高い値を示した。NIQR 0.60%は HSD 0.58%と同等の値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 77%であったが、その分布は Median より低い値に偏る傾向があった。この原因は、結晶の生成の際の冷却温度及び時間が不十分であったこと、その後のろ過及び洗浄操作における損失があったことが考えられた。

なお、「不満足」と評価された試験室は全体の 14%であり、高い値と低い値の試験室の割合がほぼ同等であった。

(11) 鉍さいけい酸質肥料中のアルカリ分(AL)

参加 75 試験室から報告があったアルカリ分(AL)の試験成績の度数分布を図 3-2 に示した。平均値 50.43%と Median 50.56%はほぼ一致し、NIQR 0.64%は HSD 0.71%と同等の値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 91%であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。

(12) 鉍さいけい酸質肥料中の可溶性苦土(C-MgO)

参加 78 試験室から報告があった可溶性苦土(C-MgO)の試験成績の度数分布を図 3-3 に示した。平均値 6.21%と Median 6.18%及び均質性試験における平均値 6.08%はほぼ一致した。NIQR 0.13%は、均質性試験における標準偏差 0.02%より大きい、HSD 0.19%より小さい値であった。また、「満足」と評価された試験室は全体の 85%であり、その分布はほぼ左右対称であった。このことから、参加した多くの試験室はこの試験方法に習熟していると考えられる。

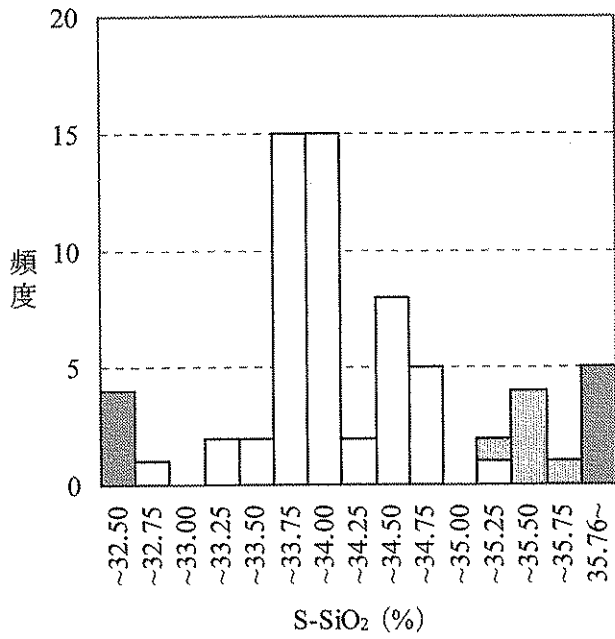


図3-1 鉍さいけい酸質肥料中のS-SiO₂試験成績

□ 満足 ■ 疑わしい ■ 不満足

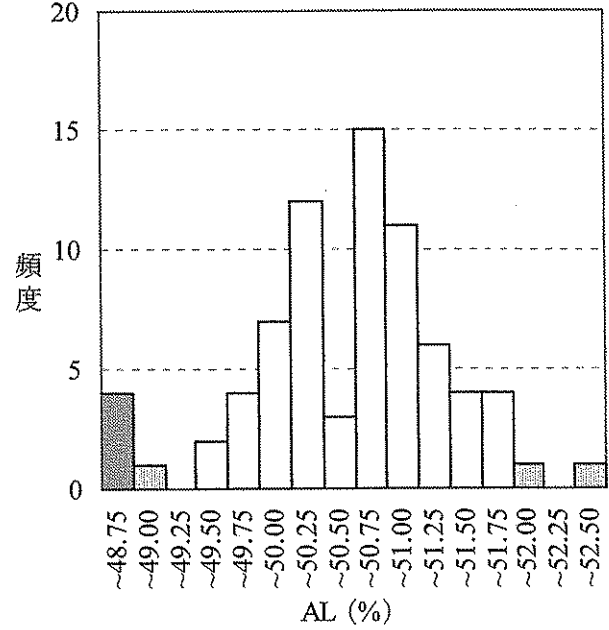


図3-2 鉍さいけい酸質肥料中のALの試験成績

□ 満足 ■ 疑わしい ■ 不満足

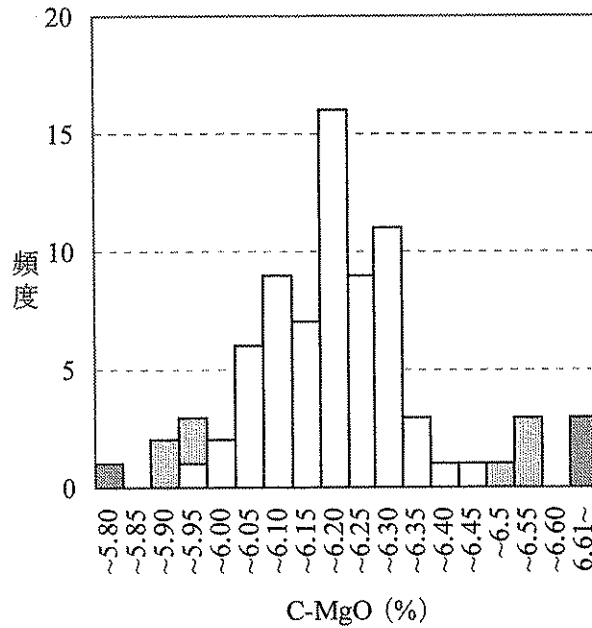


図3-3 鉍さいけい酸質肥料中のC-MgOの試験成績

□ 満足 ■ 疑わしい ■ 不満足

6. まとめ

化成肥料9成分及び鉍さいけい酸質肥料3成分について外部精度管理のための共同試験を実施した。

化成肥料については165試験室で、また、鉍さいけい酸質肥料については80試験室で試験が実施された。各試験成績はロバスト法による z スコアを用いて評価したところ、「満足」と評価された試験室の割合は77~91%であり、「不満足」と評価された試験室の割合は5~14%であった。「満足」と評価されたほとんどの試験成績は左右対称の分布であった。一方、「不満足」と評価されるひとつの要因として、その試験室の中には該当する成分を日常の分析業務としていないことから、試験者がその分析方法に熟練していないことがあげられた。ほとんどの成分で全体の平均値 Mean は、中央値 Median とほぼ一致していた。更に、Median-NIQR をプロットしたところ、Horwitz 修正式の近傍に分布していた。

謝 辞

この共同試験を実施するにあたり、試料の準備・調製、均質性試験等多大なご協力を賜りました関東電工株式会社倉賀野工場、日本肥糧株式会社新町工場及びいなほ化工株式会社富山工場の関係者各位に深く感謝致します。

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) ISO/IEC Guide 43-1 (1997): "Proficiency testing by interlaboratory comparisons—Part 1 : Development and operation of proficiency testing schemes" (JIS Q 0043-1 : 1998, 「試験所間比較による技能試験 第1部:技能試験の開発及び運営」)
- 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) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992年版), 日本肥糧検定協会, 東京(1992)
- 6) Horwitz, W., Kamps, L.R., Boyer, K.W.: Quality control. Quality assurance in the analysis of foods for trace constituents, *J. AOAC Int.*, **63** (6), 1344~1354 (1980)
- 7) Thompson, M.: Recent Trend in Interlaboratory Precision at ppb and sub-ppb Concentrations in Relation to Fitness for Purpose Criteria in Proficiency Testing, *Analyst*, **124**, 385~386 (2000)
- 8) Horwitz, W., Albert, R.: The Horwitz Ratio (HorRat): A Useful Index of Method Performance with Respect to Precision, *J. AOAC Int.*, **89** (4), 1095~1109 (2006)

Proficiency Testing for Determination of Chief Ingredients and Harmful Elements of Ground Fertilizers (2006)

Yasushi SUGIMURA^{1,(2)}, Kimie KATO³, Masakadzu SAIKI^{2,(3)}, Fumihiko ABE^{4,(1)}, Jun ITO⁵, Takeshi UCHIYAMA⁶, Yuji SHIRAI¹, Norio HIKICHI^{1,(7)} and Susumu SUGIHARA⁸

¹ (Now) Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

² (Now) Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sendai Regional Center

³ (Now) Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sapporo Regional Center

⁴ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Nagoya Regional Center

⁵ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center Osaka Office

⁶ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fukuoka Regional Center

⁷ (Now) Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Food Safety and Consumer Affairs Bureau, Plant Product Safety Division

⁸ Japan Fertilizer and Feed Inspection Association

Reference materials of ground compound fertilizer and silicate slug fertilizer were used for proficiency testing. This proficiency testing of analytical laboratories was based on ISO/IEC Guide 43-1, "Proficiency testing by interlaboratory comparisons". Compound fertilizer was used to analyze moisture, total nitrogen (T-N), ammonium nitrogen (A-N), neutral citrate-soluble phosphorus (S-P₂O₅), water-soluble phosphorus (W-P₂O₅), water-soluble potassium (W-K₂O), water-soluble boron (W-B₂O₃), total arsenic (T-As), and total cadmium (T-Cd). Silicate slug fertilizer was used to analyze acid-soluble silicon (S-SiO₂), alkalinity (AL) and citric acid-soluble magnesium (C-MgO). Two homogenized samples were sent to the participants. From the 165 laboratories which received compound fertilizer samples, 84~158 results were returned for each element. From the 80 participants which received silicate slug fertilizer samples, 66~78 results were returned for each element. Data analysis was conducted according to the harmonized protocol for proficiency testing, revised cooperatively by the international standardizing organizations IUPAC, ISO, and AOAC International (2006). The ratios of the number of *z* scores between -2 and +2 to that of all scores were 77~91% and the results from the participants with a satisfactory result were normally distributed. The mean and median obtained based on all data mostly agreed. The median-NIQR plots were distributed near Horwitz curve for each element, and the HorRat values were less than 2.0 for all elements except for moisture.

Key words proficiency testing, compound fertilizer, silicate slug fertilizer, moisture, chief ingredients, harmful element, ISO/IEC Guide 43-1, ISO/IEC 17025, *z* score

(Research Report of Fertilizer, 1, 138~151, 2008)