

12 2019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,
汚泥発酵肥料 FAMIC-C-12-2 及び FAMIC-C-18 の長期安定性評価—

稲葉茂幸¹, 川口伸司¹, 青山恵介¹,
船木紀夫¹, 井上直¹, 白井裕治²

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, その試験成績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⁾による内部品質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, 試験所は結果の妥当性を監視する手順を有することが義務付けられており, その具体的手順の一つとして「標準物質又は品質管理用物質使用」があげられている.

そのような情勢の中, FAMIC においては, 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-12-2 及び FAMIC-C-18) (以下, それぞれ「標準物質 A-17」「標準物質 B-14」「標準物質 C-12-2」「標準物質 C-18」という.) を調製^{3~8)}, 頒布しており (表 1) (「標準物質 C-12-2」は, 頒布終了), これらの調製については国際的整合性確保のため ISO 17034 (JIS Q 17034)⁹⁾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)¹⁰⁾を参考に解析を行った上で ISO Guide 31 (JIS Q 0031)¹¹⁾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. 2019年度は, 標準物質 A-17, B-14, C-12-2 及び C-18 の長期安定性について, 在庫試料を用い認証値設定時からの認証成分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) 試験計画

ISO Guide 35 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望まれている. 安定性の検討については, 終了時点でのデータを提供する同時期測定型安定性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二つの基本的実験方法がある. 同時に調製した認証標準物質の保存期間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) ~f) を FAMIC 神戸センターで計画した.

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

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

- a) 分析用試料・・・標準物質 A-17, B-14, C-12-2(水銀, 鉛は 2016 年 1 月 29 日再認証)及び C-18 の認証書の【保存に関する注意事項】記載の状態で保存された在庫から, それぞれランダムに 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 参照).
- c) 試験方法・・・認証値設定の共同試験で使用された肥料等試験法¹²⁾(表 3A, 表 3B 及び表 3C を参照).
- d) 試験時期・・・認証値設定のための共同試験実施から, 標準物質 A-17 は 4 回目及び 5 回目, 標準物質 B-14 は 10 回目及び 11 回目, 標準物質 C-12-2 は 14 回目, 標準物質 C-18 は 2 回目及び 3 回目(表 2 参照).
- e) 試験室・・・単一試験室(FAMIC 神戸センター).
- f) 安定性の評価・・・分析時の調製日から経過時間(月数)及びその測定時の分析値の平均値について, JIS Q 0035 付属書 B.5 を参考に解析.

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)	2023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)	2021年 6月末
FAMIC-C-12-2	汚泥発酵肥料	下水汚泥, 食品工業汚泥, 動物質原料	窒素全量, りん酸全量, 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)	2020年 6月末
FAMIC-C-18	汚泥発酵肥料	し尿汚泥	窒素全量, りん酸全量, 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)	2023年 6月末

(2) モニタリング試験実施時期

表2 モニタリング試験実施時期

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
FAMIC-A-17	2017年 7～9月	2018年 4～5月	10～11月	2019年 4～5月	10～11月	-	-
経過月	0ヶ月	9ヶ月	15ヶ月	21ヶ月	27ヶ月	-	-
FAMIC-B-14	2014年 12～1月	2015年 4～5月	10～11月	2016年 4～5月	10～11月	2017年 4～5月	10～11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
FAMIC-C-12-2	2012年 8～10月	2013年 4～5月	10～11月	2014年 4～5月	10～11月	2015年 4～5月	10～11月
経過月	0ヶ月	8ヶ月	14ヶ月	20ヶ月	26ヶ月	32ヶ月	38ヶ月
FAMIC-C-18	2018年 11～12月	2019年 4～5月	10～11月	-	-	-	-
経過月	0ヶ月	5ヶ月	11ヶ月	-	-	-	-

表2 (続き)

標準物質名	8回目	9回目	10回目	11回目	12回目	13回目	14回目
FAMIC-A-17	-	-	-	-	-	-	-
経過月	-	-	-	-	-	-	-
FAMIC-B-14	2018年 4～5月	2019年 10～11月	4～5月	10～11月	-	-	-
経過月	40ヶ月	46ヶ月	52ヶ月	58ヶ月	-	-	-
FAMIC-C-12-2	2016年 4～5月	2017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 7～8月
経過月	44ヶ月	50ヶ月	56ヶ月	62ヶ月	68ヶ月	74ヶ月	82ヶ月
FAMIC-C-18	-	-	-	-	-	-	-
経過月	-	-	-	-	-	-	-

表2の各試験時とも未開封の標準物質 A-17, B-14, C-12-2 及び C-18 各 1 瓶を用いて, 試験成分毎に 2 点併行試験を行った。

報告値の桁数は, 標準物質 A-17 及び B-14 については, 有害成分(As, Cd, Hg, Ni, Pb), C-MnO, C-B₂O₃ 及び W-B₂O₃ の試験成績は有効数字 3 桁, それ以外の成分は, 小数点以下 2 桁とした。標準物質 C-12-2 及

びC-18については、T-Cu及びT-Znの試験成績は整数、それ以外の成分について有効数字3桁とした。また、報告値は、現状の認証値と同様に水分換算しない濃度(有姿濃度)とした。

表3A 標準物質A-17の試験成分及び試験方法

試験成分	試験項目		試験法の概要	
	番号 ¹⁾	試料液調製方法	測定方法	
窒素全量(T-N)	4.1.1.a	ケルダール分解-蒸留	中和滴定法	
	4.1.1.b	—	燃焼法	
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	
く溶性りん酸(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	
く溶性加里(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	
く溶性苦土(C-MgO)	4.6.2.a	くえん酸(20 mg/mL)抽出	フレイム原子吸光法	
く溶性マンガン(C-MnO)	4.7.2.a	くえん酸(20 mg/mL)抽出	フレイム原子吸光法	
く溶性ほう素(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	
			4.8.2.a	水抽出
尿素性窒素(U-N)	6.3.b	水抽出		

1) 肥料等試験法の試験項目番号。

表3B 標準物質B-14の試験成分及び試験方法

試験成分	試験項目		試験法の概要	
	番号 ¹⁾	試料液調製方法	測定方法	
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3Aを参照。

表3C 標準物質C-12-2, C-18の試験成分及び試験方法

試験成分	試験項目 番号 ¹⁾	試験法の概要	
		試料液調製方法	測定方法
窒素全量 (T-N)	4.1.1.a	ケルダール分解－蒸留	中和滴定法
	4.1.1.b	－	燃焼法
りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)	4.2.1.a	ケルダール硫酸分解／王水分解	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／塩酸煮沸	フレイム原子吸光法又はフレイム光度法
石灰全量 (T-CaO)	4.5.1.a	王水分解／塩酸煮沸	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
砒素 (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3Aを参照.

3. 結果

1) 安定性のモニタリング

(1) モニタリング成績

標準物質 A-17, B-14, C-12-2 及び C-18 の試験成分の安定性試験成績を表 4A～表 4C②に示した。ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025) では、肥料認証標準物質を用いて試験所の日常の内部品質管理又は試験所が開発した試験方法の妥当性確認を実施することが推奨されているため、FAMIC では、肥料認証標準物質を用いた試験成績の真度評価を実施している。標準物質 A-17 の試験期間の 27 ヶ月後、標準物質 B-14 の試験期間の 52 ヶ月後、標準物質 C-12-2 の試験期間の 82 ヶ月後及び標準物質 C-18 の試験期間の 11 ヶ月後までに実施した各経過月及び各試験成分の試験成績の平均値を図 1A～図 1C②に示し、更に警戒限界及び処置限界を描いた。なお、技能評価のための標準偏差、警戒限界及び処置限界については、各標準物質の認証書の【不確かさの算出】を参考に内部品質管理のために実施した併行試験の繰返し数 (n) 並びに認証値 (μ)、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。その結果、標準物質 A-17, B-14, C-12-2 及び C-18 の安定性試験成績の平均値は、いずれの試験成分も警戒限界の範囲内であった。

$$\text{技能評価のための標準偏差}(\sigma) = \sqrt{(s_R^2 - s_W^2) + \frac{s_W^2}{n}} \quad \dots (a)$$

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

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

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 標準物質A-17の安定性モニタリング試験成績 (質量分率 %)

経過月	窒素全量 (T-N)		アンモニア性 窒素 (A-N)		く溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)		く溶性加里 (C-K ₂ O)	
0	13.92	14.03	11.62	11.64	13.20	13.32	13.76	13.91
9	13.99	14.03	11.70	11.74	13.39	13.44	13.38	14.32
15	14.01	14.02	11.94	12.11	13.24	13.36	13.95	13.99
21	13.98	14.00	11.59	11.61	13.19	13.22	13.63	13.70
27	13.99	14.00	11.72	11.82	13.32	13.47	13.55	13.57

表4A (続き) (質量分率 %)

経過月	く溶性苦土 (C-MgO)		く溶性マンガン (C-MnO)		く溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)		水溶性ほう素 (W-B ₂ O ₃)		尿素性窒素 (U-N)	
0	3.44	3.47	0.298	0.318	0.568	0.583	0.444	0.462	2.14	2.24
9	3.42	3.44	0.289	0.303	0.561	0.567	0.452	0.464	2.28	2.31
15	3.52	3.54	0.309	0.318	0.561	0.578	0.445	0.453	2.29	2.33
21	3.41	3.49	0.294	0.311	0.527	0.572	0.460	0.470	2.12	2.35
27	3.52	3.54	0.311	0.319	0.555	0.563	0.446	0.452	2.35	2.36

表4B 標準物質B-14の安定性モニタリング試験成績 (質量分率 %)

経過月	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)		水溶性加里 (W-K ₂ O)	
0	7.94	8.09	9.13	9.14	6.66	6.74	8.18	8.23
4	7.98	7.98	9.18	9.23	6.77	6.79	8.15	8.16
10	7.96	8.01	9.12	9.13	6.65	6.67	8.28	8.29
16	8.01	8.05	9.19	9.26	6.65	6.66	8.23	8.27
22	8.02	8.06	9.25	9.33	6.72	6.77	8.17	8.47
28	7.98	8.00	9.10	9.13	6.69	6.71	8.17	8.28
34	7.93	8.03	9.10	9.11	6.69	6.73	8.27	8.54
40	7.89	8.02	9.21	9.23	6.66	6.67	8.07	8.30
46	7.93	7.95	9.27	9.28	6.74	6.76	8.17	8.18
52	7.93	8.01	9.17	9.26	6.77	6.78	8.35	8.44
58	7.96	8.01	9.25	9.26	6.82	6.82	8.07	8.19

表4B (続き) (mg/kg)

経過月	ヒ素 (As)		カドミウム (Cd)		ニッケル (Ni)	
0	3.01	3.23	3.92	4.11	36.7	38.3
4	2.96	3.07	4.26	4.27	37.7	37.7
10	2.93	2.96	4.15	4.19	36.9	37.8
16	2.88	2.97	4.17	4.19	36.9	37.1
22	2.91	2.98	3.95	3.99	38.1	39.0
28	3.01	3.08	3.70	3.78	36.3	36.6
34	3.06	3.10	4.43	4.44	38.3	39.1
40	2.94	2.99	4.29	4.38	37.2	37.2
46	2.94	2.98	4.04	4.14	37.4	38.1
52	2.85	2.90	4.34	4.37	37.2	38.7
58	2.82	2.96	4.35	4.48	36.0	36.5

表4C① 標準物質C-12-2の安定性モニタリング試験成績 (質量分率 %)

経過月	窒素全量 (T-N)		りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)		加里全量 (T-K ₂ O)		石灰全量 (T-CaO)		有機炭素 (O-C)	
	0	4.77	4.79	8.64	8.64	0.607	0.619	5.99	6.03	20.4
8	4.57	4.75	8.46	8.49	0.553	0.561	5.76	5.82	20.0	20.1
14	4.71	4.78	8.52	8.53	0.560	0.564	6.03	6.08	20.1	20.9
20	4.67	4.72	8.59	8.59	0.538	0.541	5.84	6.17	20.7	20.8
26	4.67	4.69	8.56	8.61	0.572	0.573	6.20	6.30	20.2	20.3
32	4.79	4.80	8.62	8.63	0.583	0.588	5.62	5.66	20.1	20.3
38	4.80	4.81	8.72	8.76	0.610	0.614	5.90	5.95	20.2	20.4
44	4.62	4.69	8.53	8.57	0.524	0.532	5.42	5.44	20.4	20.9
50	4.63	4.66	8.73	8.76	0.611	0.623	5.78	5.78	19.0	19.2
56	4.58	4.61	8.48	8.54	0.605	0.608	5.79	5.87	19.9	20.2
62	4.58	4.61	8.59	8.60	0.570	0.579	5.77	5.82	19.3	19.5
68	4.63	4.69	8.60	8.64	0.560	0.579	5.85	5.90	19.8	20.0
74	4.66	4.69	8.70	8.72	0.608	0.611	6.12	6.14	20.4	20.5
82	4.83	4.85	8.72	8.76	0.604	0.604	5.97	5.98	20.8	21.5

表4C① (続き)

(mg/kg)

経過月	銅全量 (T-Cu)		亜鉛全量 (T-Zn)		砒素 (As)		カドミウム (Cd)	
	0	583	587	963	991	22.1	22.5	1.81
8	575	591	991	992	19.2	20.3	1.83	1.85
14	567	586	1015	1015	20.7	21.1	1.79	1.82
20	582	582	982	988	21.8	22.1	1.78	1.78
26	545	547	991	996	22.9	23.1	1.84	1.90
32	561	575	1000	1004	22.4	22.9	1.82	1.82
38	570	571	985	996	22.7	22.9	1.77	1.79
44	567	569	981	992	21.7	21.9	1.83	1.83
50	571	579	1001	1003	19.8	20.0	1.82	1.88
56	587	589	996	1002	21.4	23.7	1.85	1.91
62	554	561	997	1006	21.1	21.6	1.77	1.82
68	575	577	998	1007	20.4	20.5	1.72	1.81
74	572	574	983	999	22.1	22.9	1.83	1.85
82	559	566	992	995	21.3	22.4	1.72	1.80

表4C① (続き) (mg/kg)

経過月	水銀 (Hg)		ニッケル (Ni)		クロム (Cr)		鉛 (Pb)	
	0	0.464	0.470	73.3	74.3	78.6	81.2	36.4
8	0.448	0.478	74.2	74.6	80.5	80.5	35.1	35.1
14	0.443	0.473	78.3	78.7	75.4	79.4	36.1	36.9
20	0.511	0.514	72.7	74.3	81.8	82.9	35.3	35.3
26	0.501	0.503	73.3	73.4	86.6	88.5	35.4	35.9
32	0.462	0.479	77.3	77.4	80.4	81.2	36.0	36.0
38	0.506	0.514	74.7	74.9	79.1	79.4	35.3	35.8
44	0.488	0.509	71.6	72.6	79.5	80.2	35.3	35.7
50	0.483	0.520	75.9	76.3	83.1	84.0	35.5	36.0
56	0.466	0.476	76.1	76.3	80.5	82.1	36.8	37.3
62	0.466	0.476	74.3	74.4	77.2	79.3	34.6	35.1
68	0.489	0.501	73.2	75.5	80.8	83.5	34.8	35.8
74	0.512	0.522	74.0	74.6	78.8	81.0	36.1	36.9
82	0.470	0.523	72.7	72.8	78.5	78.7	35.7	36.2

表4C② 標準物質C-18の安定性モニタリング試験成績 (質量分率 %)

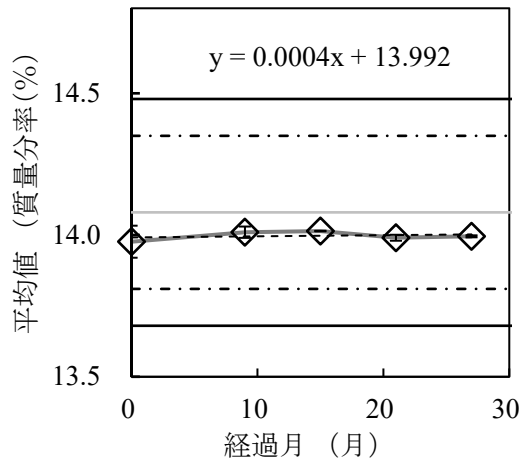
経過月	窒素全量 (T-N)		りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)		加里全量 (T-K ₂ O)		石灰全量 (T-CaO)		有機炭素 (O-C)	
	0	4.70	4.71	4.61	4.67	0.107	0.118	1.62	1.68	36.6
5	4.78	4.79	4.60	4.60	0.117	0.120	1.61	1.65	37.6	37.8
11	4.81	4.85	4.60	4.65	0.117	0.118	1.68	1.68	37.8	38.0

表4C② (続き) (mg/kg)

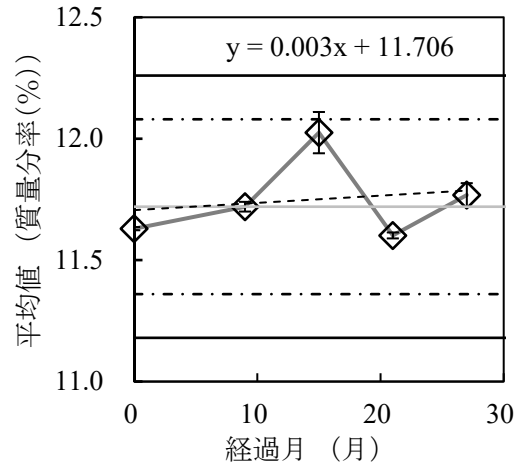
経過月	銅全量 (T-Cu)		亜鉛全量 (T-Zn)		砒素 (As)		カドミウム (Cd)	
	0	919	922	1547	1553	12.0	13.7	1.80
5	911	913	1533	1537	14.0	14.3	1.86	1.93
11	951	954	1547	1547	13.3	13.9	1.81	1.83

表4C② (続き) (mg/kg)

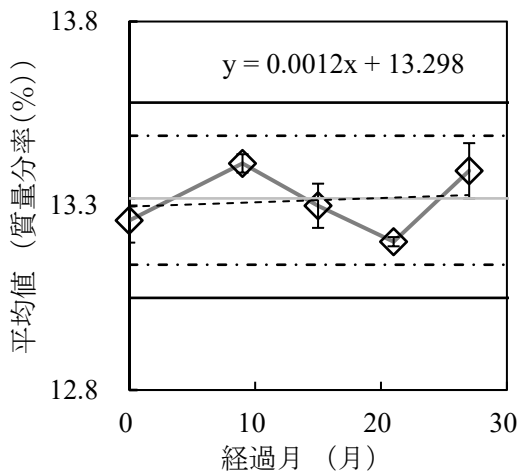
経過月	水銀 (Hg)		ニッケル (Ni)		クロム (Cr)		鉛 (Pb)	
	0	0.905	1.012	24.2	26.2	42.4	46.5	23.0
5	0.862	1.049	24.8	25.6	49.3	51.3	24.8	25.3
11	0.878	1.005	24.9	25.4	44.0	44.2	24.3	24.8



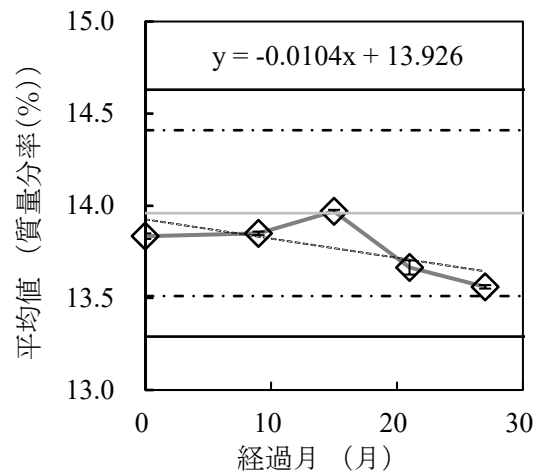
1. 標準物質A17(窒素全量)



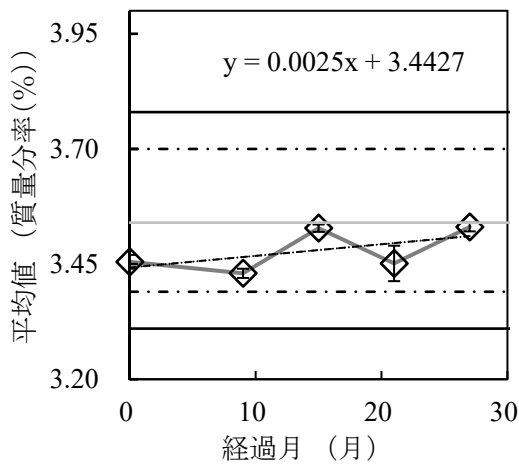
2. 標準物質A17(アンモニア性窒素)



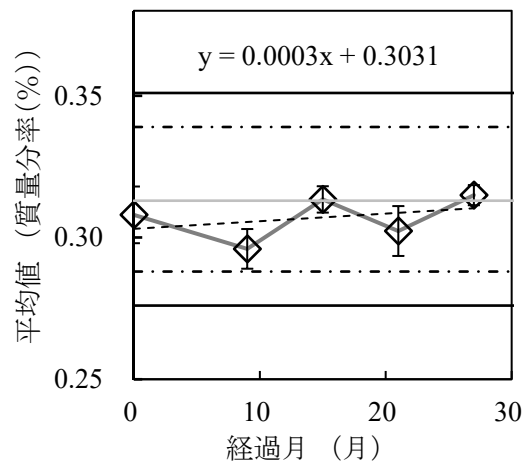
3. 標準物質A17(く溶性りん酸)



4. 標準物質A17(く溶性加里)



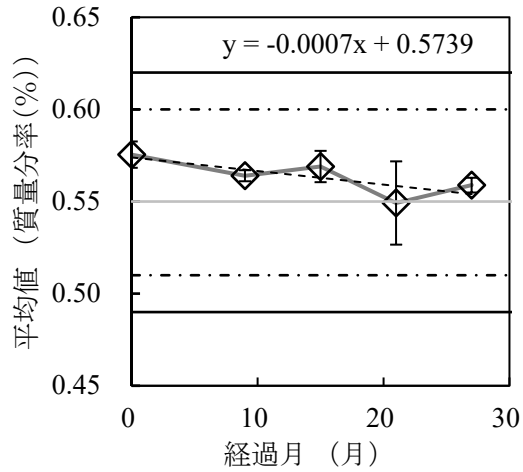
5. 標準物質A17(く溶性苦土)



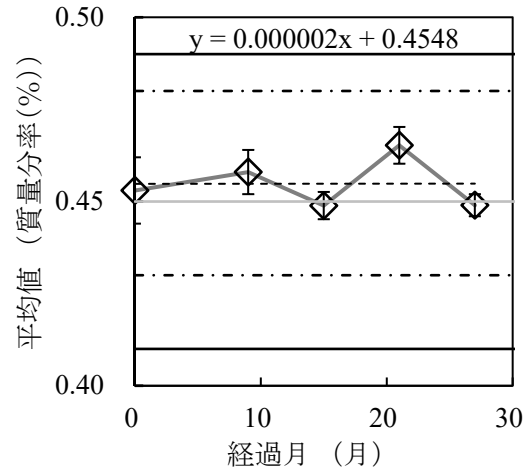
6. 標準物質A17(く溶性マンガン)

図 1A 標準物質 A17 のモニタリング試験成績

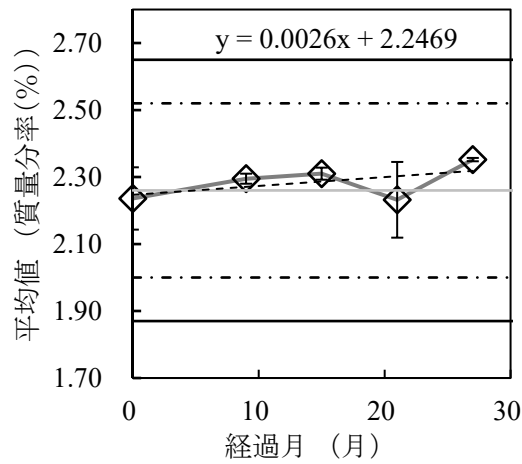
◇: 平均値 エラーバー: 測定値の幅 破線: 回帰直線
 実線: 上下処置線 一点鎖線: 上下警戒線 灰色実線: 認証値



7. 標準物質A17(く溶性ほう素)

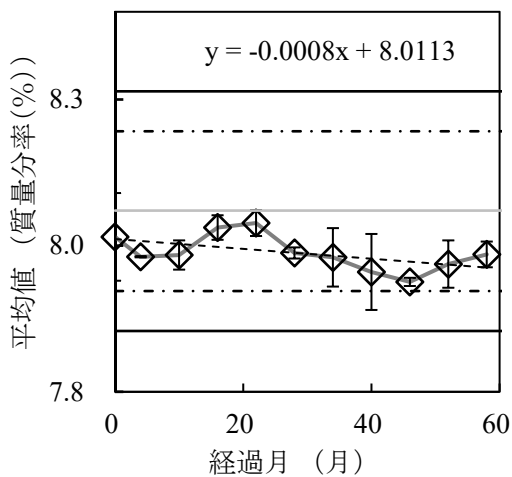


8. 標準物質A17(水溶性ほう素)

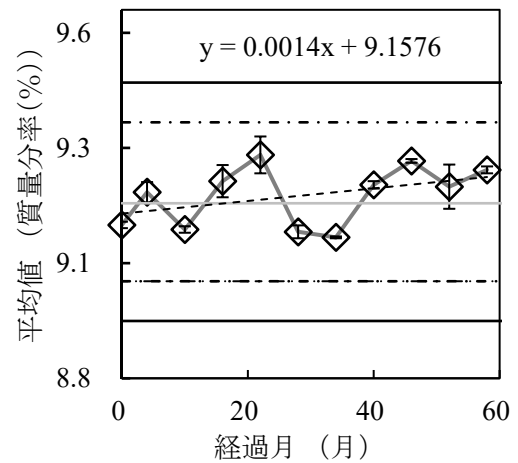


9. 標準物質A17(尿素性窒素)

図 1A (続き)



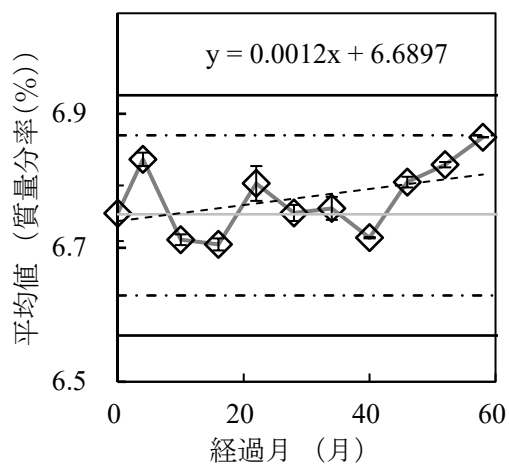
1. 標準物質B14(アンモニア性窒素)



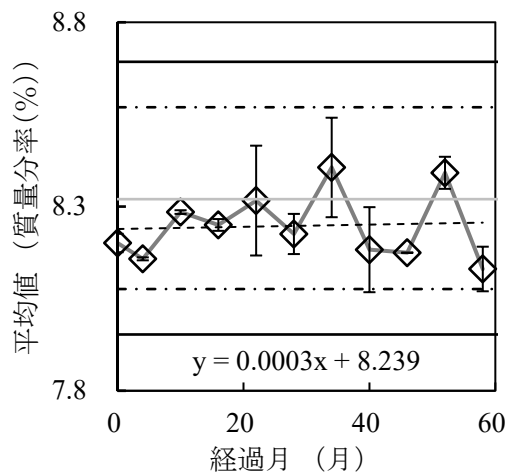
2. 標準物質B14(可溶性りん酸)

図 1B 標準物質 B14 のモニタリング試験成績

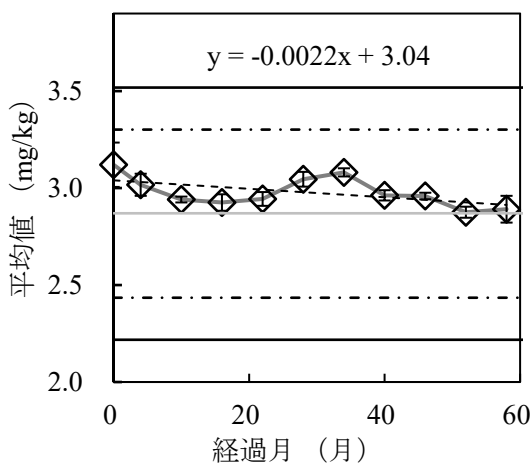
(脚注は図 1A 参照)



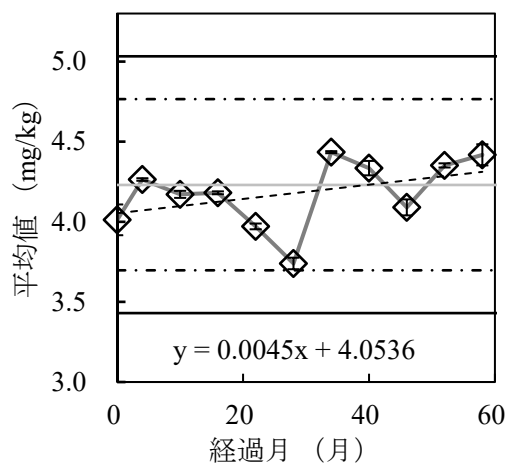
3. 標準物質B14(水溶性りん酸)



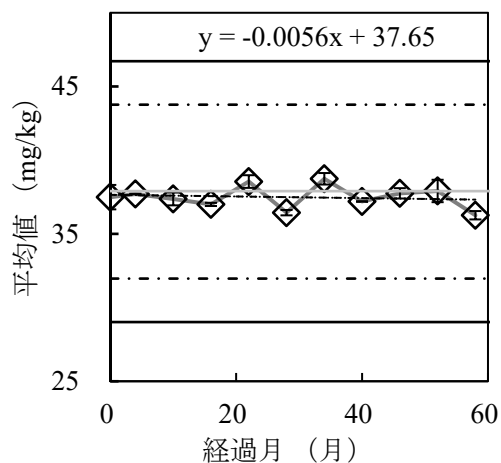
4. 標準物質B14(水溶性加里)



5. 標準物質B14(ひ素)

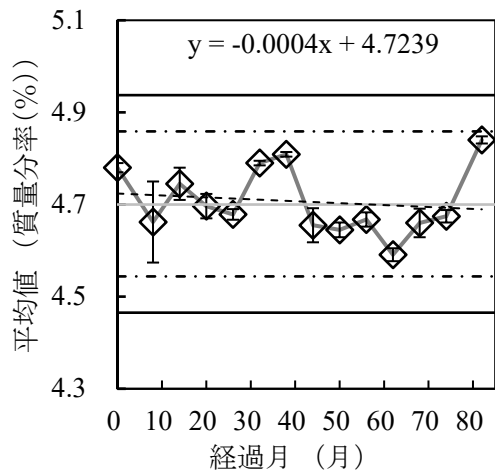


6. 標準物質B14(カドミウム)

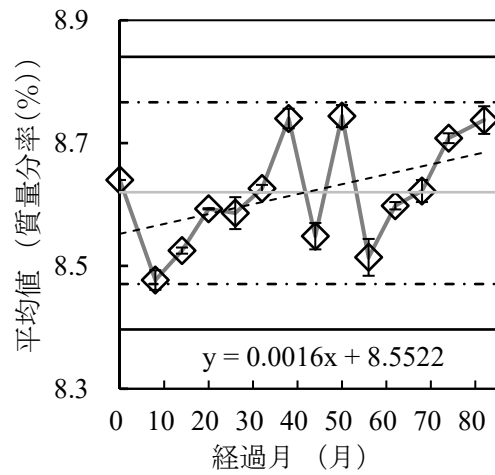


7. 標準物質B14(ニッケル)

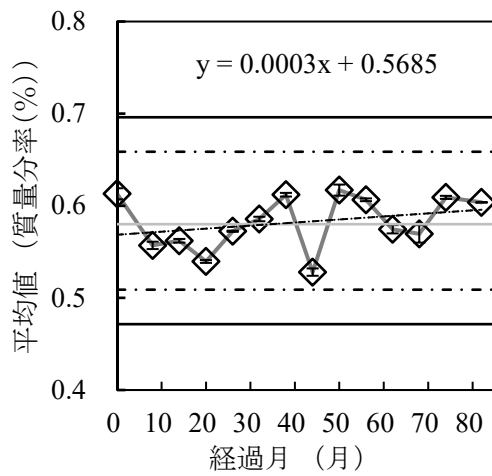
図 1B (続き)



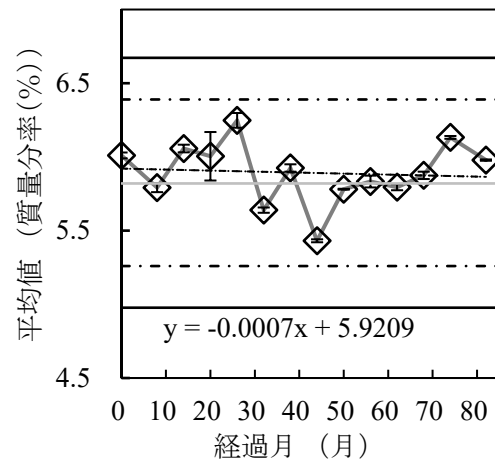
1. 標準物質C12-2(窒素全量)



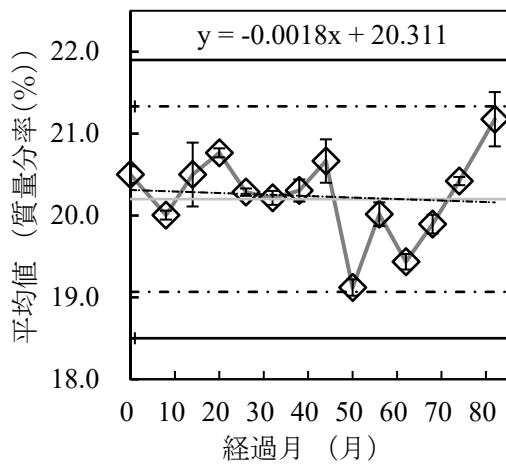
2. 標準物質C12-2(りん酸全量)



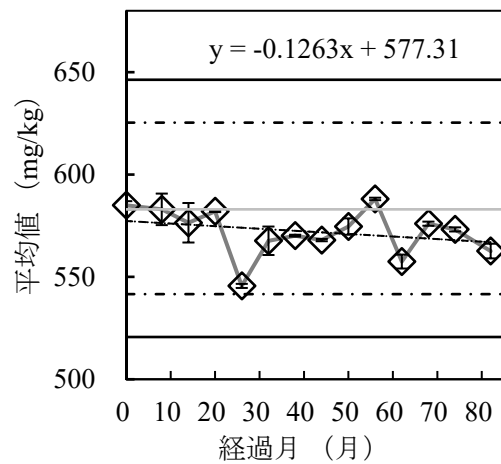
3. 標準物質C12-2(加里全量)



4. 標準物質C12-2(石灰全量)



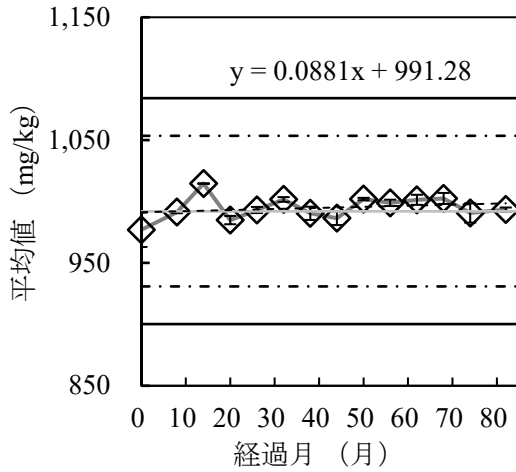
5. 標準物質C12-2(有機炭素)



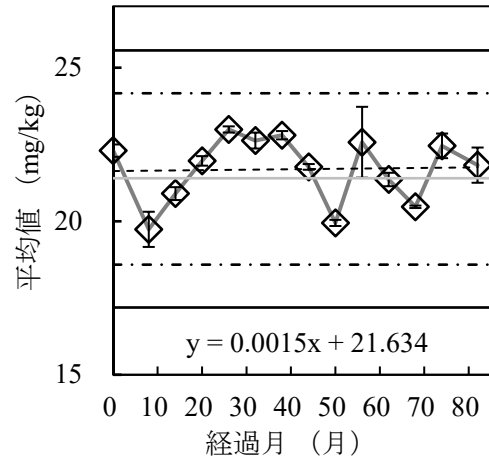
6. 標準物質C12-2(銅)

図 1C① 標準物質 C12-2 のモニタリング試験成績

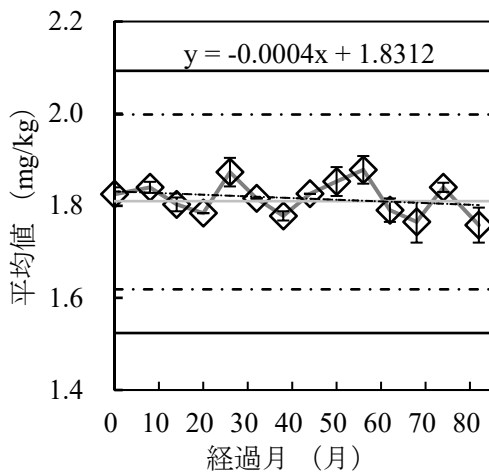
(脚注は図 1A 参照)



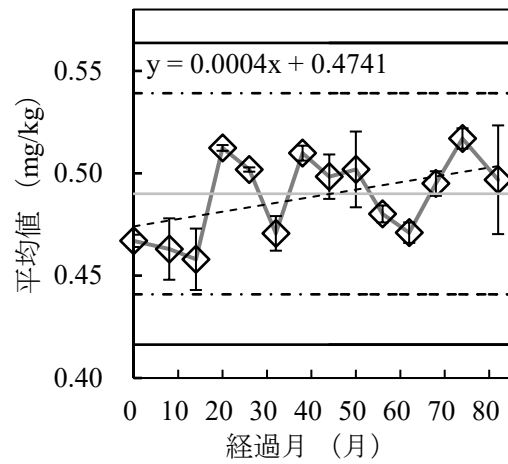
7. 標準物質C12-2(亜鉛)



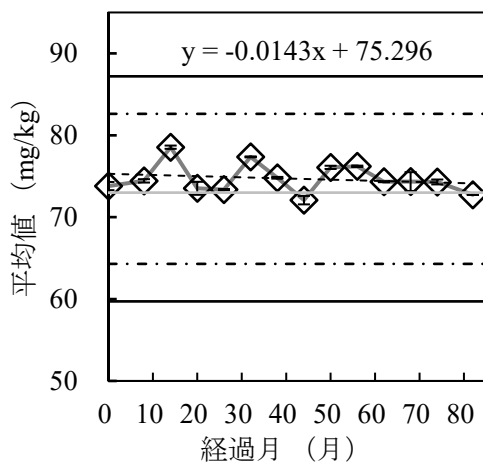
8. 標準物質C12-2(ヒ素)



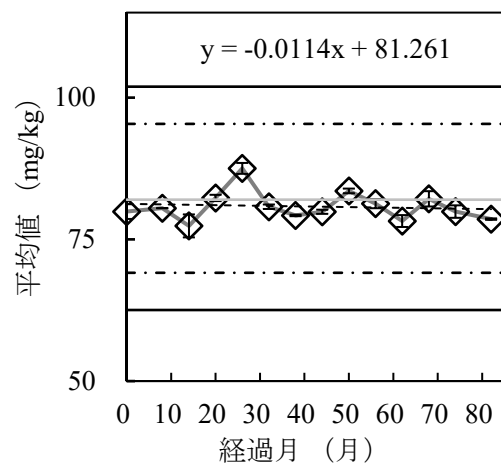
9. 標準物質C12-2(カドミウム)



10. 標準物質C12-2(水銀)

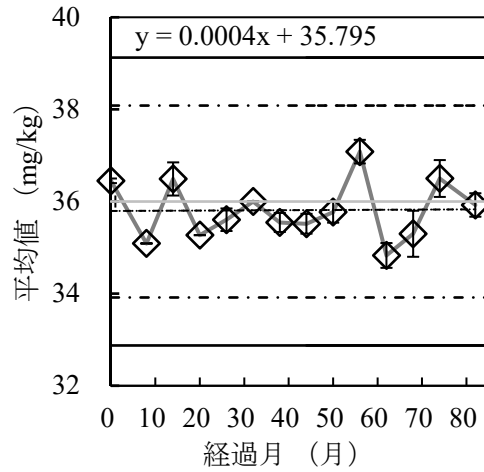


11. 標準物質C12-2(ニッケル)



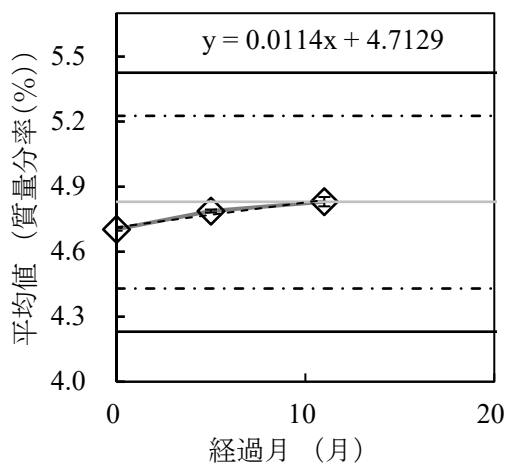
12. 標準物質C12-2(クロム)

図 1C① (続き)

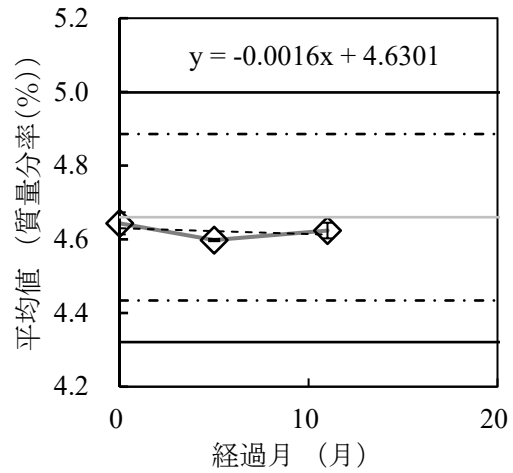


13. 標準物質C12-2(鉛)

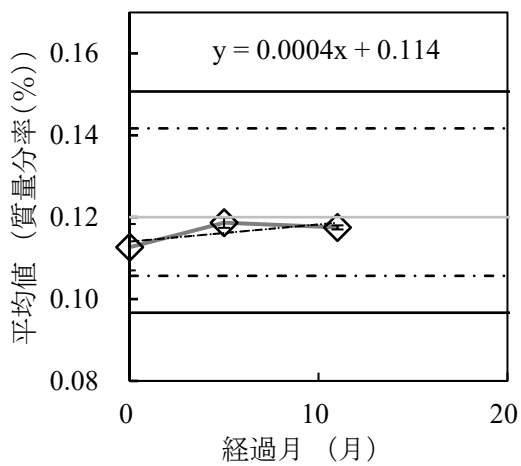
図 1C① (続き)



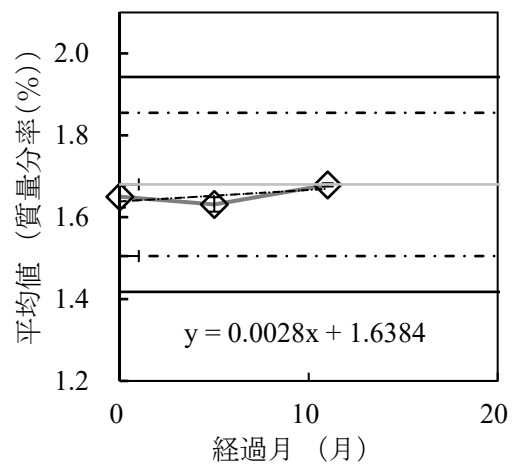
1. 標準物質C18(窒素全量)



2. 標準物質C18(りん酸全量)



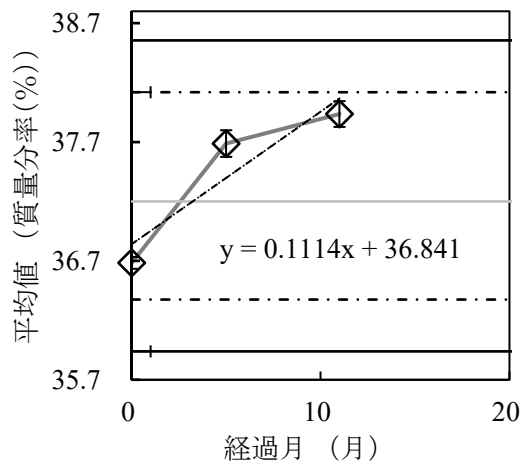
3. 標準物質C18(加里全量)



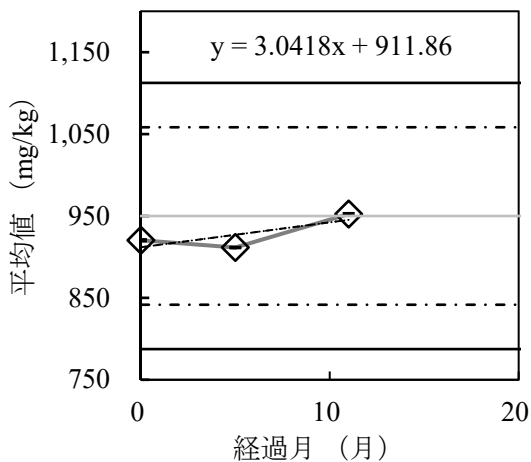
4. 標準物質C18(石灰全量)

図 1C② 標準物質 C18 のモニタリング試験成績

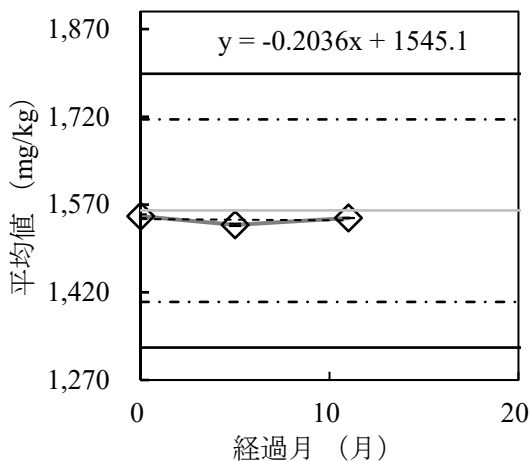
(脚注は図 1A 参照)



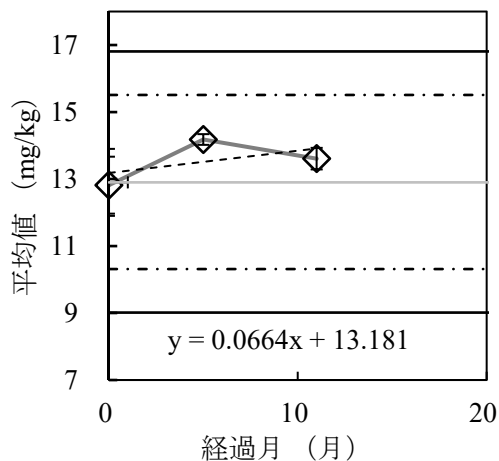
5. 標準物質C18(有機炭素)



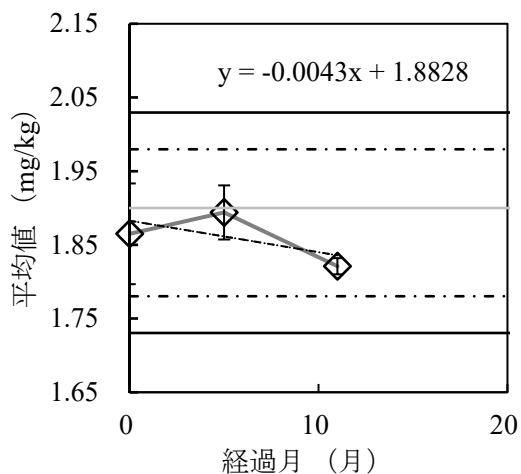
6. 標準物質C18(銅)



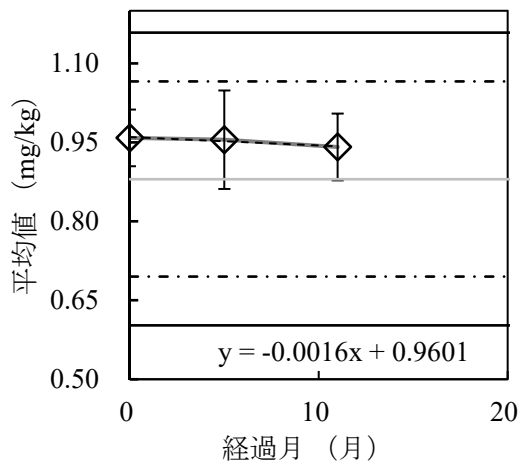
7. 標準物質C18(亜鉛)



8. 標準物質C18(ヒ素)



9. 標準物質C18(カドミウム)



10. 標準物質C18(水銀)

図 1C② (続き)

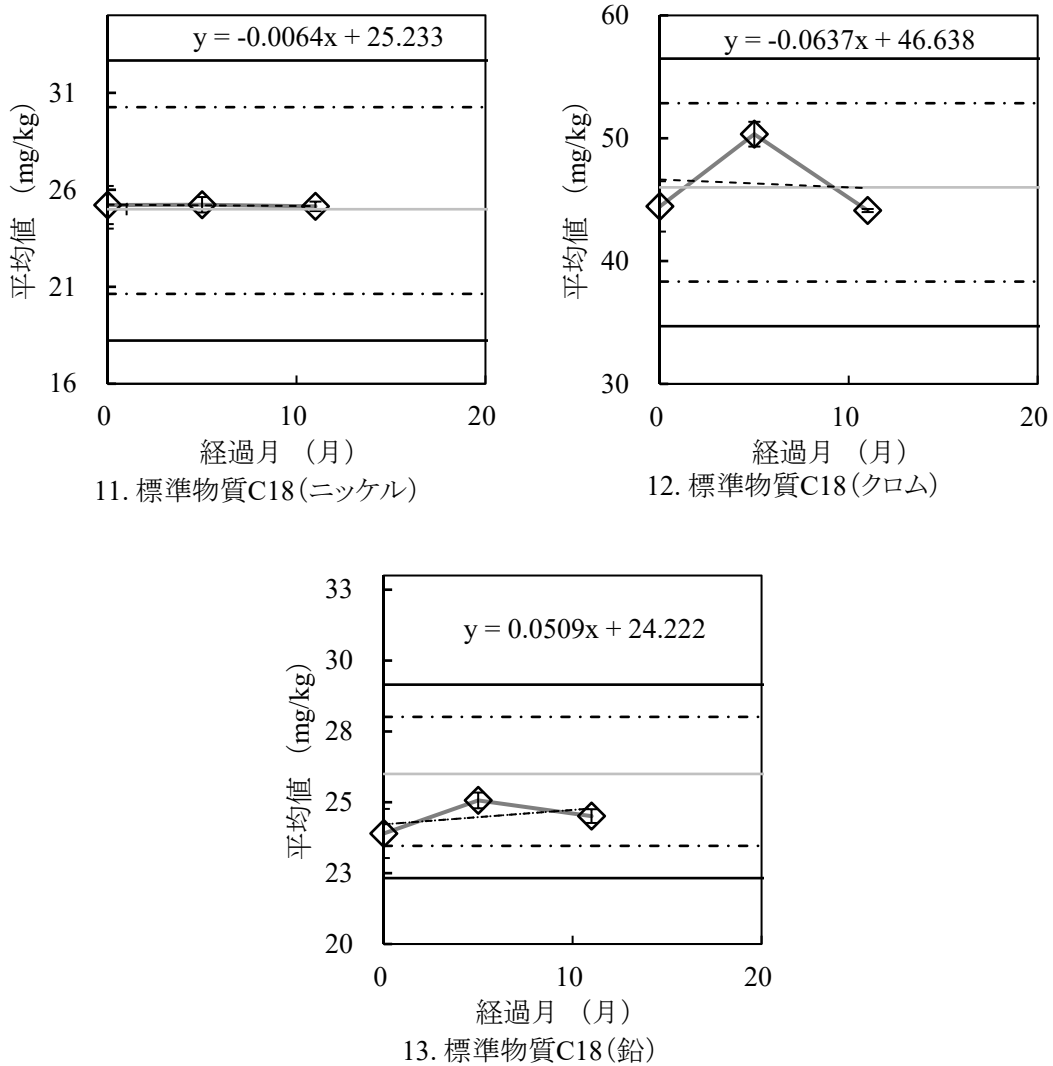


図 1C② (続き)

2) 肥料認証標準物質の長期安定性評価

標準物質 A-17 の認証値設定時(0 ヶ月)から 27 ヶ月後まで、標準物質 B-14 の認証値設定時(0 ヶ月)から 58 ヶ月後まで、標準物質 C-12-2 の認証値設定時(0 ヶ月)から 82 ヶ月後まで、標準物質 C-18 の認証値設定時(0 ヶ月)から 11 ヶ月後までの経過月並びに各回の測定の平均値並びに安定性試験の評価結果を表 5-1 及び表 5-2 に示した。安定性の評価は、経過月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。

その結果、標準物質 A-17、標準物質 B-14 及び標準物質 C-12-2 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。これにより標準物質 A-17、B-14 及び C-12-2 の認証成分は、モニタリング試験実施時からそれぞれ 2 年 3 ヶ月、4 年 10 ヶ月、6 年 10 ヶ月間安定であった。また、試験回数、3 回と少ないが、標準物質 C-18 についても同様の評価を実施したところ、いずれの成分も傾きは有意と認められなかった。

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

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

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

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

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 : 試験実施回数(A-13(8回), B-14(6回), C-12-2(10回))

x_i : 調製後初回の試験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 の試験成績の総平均値

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 標準物質の安定性のモニタリング^{a)}成績の評価結果

試験成分	\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)} ($\frac{\%}{\text{mon.}}$) ^{j)}	b_0 ^{e)} (%) ^{j)}	s ^{f)} (%) ^{j)}			
(標準物質A-17)								
窒素全量 (T-N)	14.4	14.00	0.0004	13.99	0.017	0.001	0.003	○
アンモニア性窒素 (A-N)	14.4	11.75	0.0030	11.706	0.191	0.009	0.029	○
＜溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)	14.4	13.31	0.0012	13.298	0.103	0.005	0.016	○
＜溶性加里 (C-K ₂ O)	14.4	13.78	-0.0104	13.926	0.139	0.007	0.021	○
＜溶性苦土 (C-MgO)	14.4	3.479	0.0025	3.443	0.045	0.002	0.007	○
＜溶性マンガン (C-MnO)	14.4	0.307	0.0003	0.303	0.009	0.0004	0.001	○
＜溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)	14.4	0.563	-0.0007	0.574	0.007	0.0003	0.001	○
水溶性ほう素 (W-B ₂ O ₃)	14.4	0.455	0.000002	0.455	0.008	0.0004	0.001	○
尿素性窒素 (U-N)	14.4	2.285	0.0026	2.247	0.050	0.002	0.008	○
(標準物質B-14)								
アンモニア性窒素 (A-N)	28.2	7.99	-0.0008	8.01	0.03	0.0004	0.0010	○
可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)	28.2	9.20	0.0014	9.16	0.06	0.001	0.002	○
水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)	28.2	6.72	0.0012	6.69	0.05	0.001	0.002	○
水溶性加里 (W-K ₂ O)	28.2	8.25	0.0003	8.24	0.10	0.002	0.004	○

- a) 標準物質A-17は調製後の試験実施日から起算して27ヶ月後までモニタリング
標準物質B-14は調製後の試験実施日から起算して58ヶ月後までモニタリング
標準物質C-12-2は調製後の試験実施日から起算して82ヶ月後までモニタリング
標準物質C-18は調製後の試験実施日から起算して11ヶ月後までモニタリング
- b) 調製後初回の試験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) 標準物質A-17の試験成績の総平均値(データ数 = 試験実施回数(5) × 併行試験数(2))
標準物質B-14の試験成績の総平均値(データ数 = 試験実施回数(11) × 併行試験数(2))
標準物質C-12-2の試験成績の総平均値(データ数 = 試験実施回数(14) × 併行試験数(2))
標準物質C-18の試験成績の総平均値(データ数 = 試験実施回数(3) × 併行試験数(2))
- 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5-1 (続き)

表5-1 標準物質の安定性のモニタリング^{a)}成績の評価結果

試験成分	\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)}				
(標準物質C-12-2)									
窒素全量 (T-N)	41.0	4.71	-0.0004	4.72	0.08	0.001	0.002	○	
りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)	41.0	8.62	0.0016	8.55	0.08	0.001	0.002	○	
加里全量 (T-K ₂ O)	41.0	0.58	0.0003	0.57	0.03	0.0003	0.001	○	
石灰全量 (T-CaO)	41.0	5.89	-0.0007	5.92	0.22	0.002	0.01	○	
有機炭素 (O-C)	41.0	20.24	-0.0018	20.31	0.55	0.006	0.013	○	
(標準物質C-18)									
窒素全量 (T-N)	5.3	4.77	0.0114	4.71	0.02	0.003	0.03	○	
りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)	5.3	4.62	-0.0016	4.63	0.03	0.004	0.05	○	
加里全量 (T-K ₂ O)	5.3	0.12	0.0004	0.11	0.003	0.0004	0.01	○	
石灰全量 (T-CaO)	5.3	1.65	0.0028	1.64	0.03	0.003	0.04	○	
有機炭素 (O-C)	5.3	37.44	0.1114	36.84	0.35	0.05	0.58	○	

表5-2 標準物質の安定性のモニタリング^{a)}成績の評価結果

試験成分	\bar{x} ^{b)} (mon.)	\bar{y} ^{c)} (mg/kg)	回帰分析結果				s_{b_1} ^{g)} ($\frac{\text{mg/kg}}{\text{mon.}}$) ^{j)}	判定 基準 ^{h)} ($\frac{\text{mg/kg}}{\text{mon.}}$) ^{j)}	判定 ⁱ⁾
			b_1 ^{d)}	b_0 ^{e)}	s ^{f)}				
			($\frac{\text{mg/kg}}{\text{mon.}}$) ^{j)}	(mg/kg)	(mg/kg)				
(標準物質B-14)									
ひ素 (As)	28.2	2.98	-0.0022	3.04	0.07	0.001	0.003	○	
カドミウム (Cd)	28.2	4.18	0.0045	4.05	0.21	0.003	0.01	○	
ニッケル (Ni)	28.2	37.5	-0.0056	37.7	0.80	0.01	0.03	○	
(標準物質C-12-2)									
銅全量 (T-Cu)	41.0	572	-0.1263	577	11.5	0.12	0.27	○	
亜鉛全量 (T-Zn)	41.0	995	0.0881	991	9.5	0.10	0.22	○	
ひ素 (As)	41.0	21.7	0.0015	21.6	1.11	0.01	0.03	○	
カドミウム (Cd)	41.0	1.82	-0.0001	1.84	0.04	0.0005	0.001	○	
水銀 (Hg)	41.0	0.49	0.00036	0.47	0.02	0.0002	0.00043	○	
ニッケル (Ni)	41.0	74.7	-0.0143	75.3	1.81	0.02	0.04	○	
クロム (Cr)	41.0	80.8	-0.0114	81.3	2.65	0.03	0.06	○	
鉛 (Pb)	41.0	35.8	0.0004	35.8	0.66	0.01	0.02	○	

脚注は表5-1を参照

表5-2 (続き)
表5-2 標準物質の安定性のモニタリング^{a)}成績の評価結果

試験成分	\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)}	b_0 ^{e)}	s ^{f)}				
			($\frac{\text{mg/kg}}{\text{mon.}}$)	(mg/kg)	(mg/kg)				
(標準物質C-18)									
銅全量 (T-Cu)	5.3	928	3.0418	912	19.06	2.45	31.09	○	
亜鉛全量(T-Zn)	5.3	1544	-0.2036	1545	10.94	1.40	17.84	○	
ひ素 (As)	5.3	13.5	0.0664	13.2	0.82	0.11	1.33	○	
カドミウム(Cd)	5.3	1.86	-0.0043	1.88	0.04	0.01	0.07	○	
水銀 (Hg)	5.3	0.95	-0.0016	0.96	0.004	0.0005	0.01	○	
ニッケル(Ni)	5.3	25.2	-0.0064	25.2	0.04	0.005	0.06	○	
クロム(Cr)	5.3	46.3	-0.0637	46.6	4.92	0.63	8.03	○	
鉛 (Pb)	5.3	24.5	0.0509	24.2	0.72	0.09	1.18	○	

3) 肥料認証標準物質の有効期限

長期安定性モニタリング試験を行った結果、現段階で標準物質 A-17 は認証値設定から1年7ヶ月間、標準物質 B-14 は認証値設定から4年7ヶ月間、標準物質 C-12-2 は認証値設定から6年8ヶ月間、標準物質 C-18 は認証値設定から8ヶ月間の安定性が確認された。

4. まとめ

FAMIC は、肥料認証標準物質として標準物質 A(高度化成肥料 FAMIC-A-17)、標準物質 B(普通化成肥料 FAMIC-B-14)及び標準物質 C(汚泥発酵肥料 FAMIC-C-12-2 及び FAMIC-C-18)のモニタリングによる長期安定性試験を実施した。この結果、標準物質 A-17, B-14, C-12-2 及び C-18 の各試験日毎の試験成績の平均値は、いずれの成分も内部品質管理の警戒限界を超えることはなかった。また、試験成績を ISO Guide 35 (JIS Q 0035)を参考に統計解析し、安定性を評価したところ、標準物質 A-17, B-14, C-12-2 及び C-18 について認証値設定後、各々1年7ヶ月間、4年7ヶ月間、6年8ヶ月間、8ヶ月間の全ての認証成分の安定性が確認された。

ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)では、方法の妥当性の確認において、標準物質を用いて真度及び精度の評価が求められている。また、日常の試験結果の信頼性確保において、結果として得られるデータは、実行可能な場合、統計的な手法を用いて結果のレビューをすることが求められている。このことから、認証成分の長期安定性を確認している肥料認証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く、利用者の利便性向上に寄与するものと考えられる。

文 献

- 1) 独立行政法人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 (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) 秋元里乃, 廣井利明, 八木寿治, 顯谷久典, 舟津正人, 矢野愛子, 坂東悦子, 藤田真理子, 白井裕治, 柴田政人:2012 年度 肥料認標準物質の開発－汚泥発酵肥料 FAMIC-C-12－, 肥料研究報告, **6**, 84~100 (2013)
- 4) 加島信一, 八木寿治, 顯谷久典, 秋元里乃, 矢野愛子, 藤田真理子, 橋本良美, 廣井利明, 白井裕治, 久保明:2013 年度 肥料認証標準物質の開発－高度化成肥料 FAMIC-A-13－, 肥料研究報告, **7**, 95~104(2014)
- 5) 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)
- 6) 秋元里乃, 阿部進, 八木寿治, 長谷川正憲, 佐久間健太, 白井裕治:2015 年度 肥料認証標準物質の開発－汚泥発酵肥料 FAMIC-C-12 の再認証－, 肥料研究報告, **9**, 145~169 (2016)
- 7) 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
- 8) 清水昭, 坂井田里子, 加藤まどか, 大島舞弓, 中村信仁, 秋元里乃, 白井裕治:2018 年度 肥料認証標準物質の開発－汚泥発酵肥料 FAMIC-C-18 の調製－, 肥料研究報告, **12**, 160~174
- 9) 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」)
- 10) 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」)
- 11) ISO Guide 31 (2015): “Reference materials－Contents of certificates and labels” (JIS Q 0031 : 2018, 「標準物質－認証書及びラベルの内容」)
- 12) 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(2018)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho_2018.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-12-2 and FAMIC-C-18)**

INABA Shigeyuki¹, KAWAGUCHI Shinji¹, AOYAMA Keisuke¹,
FUNAKI Norio¹, INOUE Tadashi¹ and SHIRAI Yuji²

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

² 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-12-2 and FAMIC-C-18) for analysis of major components and harmful elements. FAMIC-A-17 is certified for the concentrations of 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). FAMIC-B-14 is certified for the concentrations of 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). FAMIC-C-12-2 and FAMIC-C-18 are 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-Cu), total zinc (T-Zn), organic carbon (O-C), arsenic (As), cadmium (Cd), mercury (Hg), nickel (Ni), chromium (Cr), and lead (Pb). We evaluated the monitoring long-term stability by a statistical analysis of the results of monitoring stability examination on the chemical analysis of the stock CRMs. The data was performed a statistical analysis in reference to ISO Guide 35: 2006. It shows evidence that there were no need to update the certified value and its uncertainty. From these results of the statistical analysis, the all certified values of the CRMs (FAMIC-A-17: 1 year 7 months after preparation, FAMIC-B-14: 4 years 7 months after preparation, FAMIC-C-12-2: 6 years 8 months after preparation, FAMIC-C-18: 8 months after preparation) were stable. 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, **13**, 188-209, 2020)