

5 2022 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-18-2, 汚泥発酵肥料 FAMIC-C-21 の長期安定性評価 —

神川孝文¹, 青山恵介¹, 川口伸司¹,
岩本直樹², 秋元里乃³, 山西正将⁴

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, FAMIC は肥料の品質の確保等に関する法律第 30 条の 2¹⁾に基づき立入検査を行っている. 立入検査において収去した肥料の分析結果については, 品質管理による信頼性の保証への取り組みを通じて, 結果の妥当性を確保することが求められている. 一方で, 近年国際的に, 試験所の試験実施能力評価の見直しが進む中, 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においても ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)²⁾の要求事項を参考にした分析結果の妥当性の確保が重要視されており, 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の使用」があげられている.

そのような情勢の中, FAMIC では試験所における肥料の分析に関する品質保証への取り組みに寄与するため, 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-18-2, FAMIC-C-21) (以下, それぞれ FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-18-2, FAMIC-C-21 という.) を調製^{3~10)}, 配付しており (表 1), これらの調製については国際的に必要とされる事項を満たすために ISO 17034 (JIS Q 17034)¹¹⁾ 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)¹²⁾ を参考に解析を行った上で ISO Guide 31 (JIS Q 0031)¹³⁾ 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. 2022 年度は, FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-18-2 及び FAMIC-C-21 の在庫試料を用い, 認証成分について, 認証値設定時からの長期の安定性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) 計画

ISO Guide 35 (JIS Q 0035) 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, 有効期限の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における認証成分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

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神戸センター (現) 福岡センター

³ 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

⁴ 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) 名古屋センター

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。なお、参考値として認証書に記載した FAMIC-A-17 及び FAMIC-C-21 の水分についても同様にモニタリングを行った。

- a) 分析用試料・・・FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-18-2 及び FAMIC-C-21 の認証書の【保存に関する注意事項】に記載された、常温(20℃±10℃)、直射日光及び高温多湿を避けて保存された在庫から、それぞれボトルに付された番号と乱数表を使ってランダムに1本を抜き取った試料。
- b) 分析成分・・・認証されたすべての成分(表1)。
- c) 分析方法・・・認証値設定の共同試験で使用された肥料等試験法¹⁴⁾(表3A～表3D)。
- d) モニタリング実施時期等・・・モニタリング実施時期並びに認証値設定後の経過月数については表2に示した。認証値設定時の共同試験での神戸センターの分析結果を1回目(0ヶ月経過)とした。これまでのモニタリングの実施回数として、FAMIC-A-17は11回目、FAMIC-B-14は17回目、FAMIC-C-18-2は9回目、FAMIC-C-21は3回目まで実施した。なお、FAMIC-C-21における窒素全量(燃焼法)については、共同試験時に神戸センターで分析していないため、1回目の分析結果は認証値を使用した。
- e) 試験室・・・FAMIC 神戸センター。
- f) 安定性の評価・・・表1に示した認証成分について認証値設定時(0ヶ月経過)から、定期的な経過月数ごとに2点併行でモニタリング分析を行い、その平均値の推移について ISO Guide 35(JIS Q 0035)附属書 B.5を参考に解析した。

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-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 ^{a)}
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)	2023年6月末 ^{a)}
FAMIC-C-18-2	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, ニッケル, クロム, 鉛(全12成分)	2023年6月末
FAMIC-C-21	汚泥発酵肥料	し尿汚泥、工業汚泥、下水汚泥及び動植物原料(食品残渣)	窒素全量(燃焼法), 窒素全量(ケルダール法), 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14成分)	2026年6月末

a) 表の有効期限は最後のモニタリング分析を行った時点(2022年12月)のもので、現在、FAMIC-A-17は2027年6月末、FAMIC-B-14は2026年6月末までに延長されている。

表3A FAMIC-A-17の分析成分及び分析法

認証成分	項目 番号 ¹⁾	分析法の概要		備考
		試料液調製方法	測定法	
窒素全量(T-N)	4.1.1.a	ケルダール分解ー蒸留	中和滴定法	
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)	4.6.3.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	補正なし
水溶性ほう素(W-B ₂ O ₃)	4.8.2.a	水抽出	アゾメチンH発色/ 吸光光度法	補正なし
尿素性窒素(U-N)	6.3.b	水抽出	高速液体クロマトグラフ法	

1) 肥料等試験法の項目番号

表3B FAMIC-B-14の分析成分及び分析法

認証成分	項目 番号 ¹⁾	分析法の概要		備考
		試料液調製方法	測定法	
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	硫酸ー硝酸ー過塩素酸分解	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 FAMIC-C-18-2の分析成分及び分析法

成分	項目 番号 ¹⁾	分析法の概要		備考
		試料液調製方法	測定法	
窒素全量(T-N)	4.1.1.a	ケルダール分解ー蒸留	中和滴定法	
りん酸全量(T-P ₂ O ₅)	4.2.1.a	ケルダール硫酸分解	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	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	フレイム原子吸光法□	
有機炭素(O-C)	4.11.1.a	ニクロム酸酸化	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	
ひ素(As)	5.2.a	硫酸ー硝酸ー過塩素酸分解	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	硝酸ー過塩素酸分解	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

表3D FAMIC-C-21の分析成分及び分析法

成分	項目 番号 ¹⁾	分析法の概要		備考
		試料液調製方法	測定法	
窒素全量(T-N) 燃焼法	4.1.1.b	—	燃焼法	
窒素全量(T-N) ケルダール法	4.1.1.a	ケルダール分解—蒸留	中和滴定法	
りん酸全量(T-P ₂ O ₅)	4.2.1.a	ケルダール硫酸分解	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	フレイム原子吸光法	
石灰全量(T-CaO)	4.5.1.a	王水分解	フレイム原子吸光法	
有機炭素(O-C)	4.11.1.a	ニクロム酸酸化	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	
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	
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

(2) モニタリングの実施

モニタリングの実施毎に未開封の FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-18-2 及び FAMIC-C-21 各 1 瓶を用いて、分析成分毎に 2 点併行分析を行った。

分析値の桁数は、FAMIC-A-17 及び FAMIC-B-14 については、有害成分(As, Cd, Ni), <溶性マンガン(C-MnO), <溶性ほう素(C-B₂O₃) 及び水溶性ほう素(W-B₂O₃) の分析値は有効数字 3 桁, それ以外の分析成分は、小数第 2 位までとした。FAMIC-C-18-2 及び FAMIC-C-21 については、銅全量(T-Cu) 及び亜鉛全量(T-Zn) の分析値は整数, それ以外の分析成分について有効数字 3 桁とした。また、認証値と同様に水分補正しない濃度(有姿濃度)とした。

3. 結果

1) 安定性のモニタリング

(1) モニタリング結果

FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-18-2 及び FAMIC-C-21 の各分析成分の分析結果を表 4A～表 4D に示した。ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025) では、「7.7 結果の妥当性の確保」において標準物質又は品質管理用物質の使用が示されており、FAMIC では立入検査で取去した肥料を分析する際に、肥料認証標準物質を用いて併行分析を行い、認証値設定時の分析値より算出した「単一試験室内で取得される分析値のばらつきに推定される範囲」に基づき設定された警戒限界及び処置限界を算出し、これを用いて分析結果の品質管理を行っている。

FAMIC-A-17 のモニタリング開始から 63 ヶ月後、FAMIC-B-14 のモニタリング開始から 94 ヶ月後、FAMIC-C-18-2 のモニタリング開始から 47 ヶ月後、及び FAMIC-C-21 のモニタリング開始から 12 ヶ月後までに実施した各経過月数及び各分析成分の 2 点併行分析の分析値の平均値を図 1A～図 1D に示し、更に警戒限界及び処置限界を描いた。

なお、警戒限界及び処置限界については、各肥料認証標準物質の認証書の【不確かさの算出】を参考に認

証値設定の際の共同試験に参加した試験室数 (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.

$$\text{警戒限界及び処置限界の算出に用いた標準偏差}(\sigma) = \sqrt{(s_R^2 - s_W^2) + \frac{s_W^2}{n}} \quad \dots (a)$$

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

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

n : 共同試験における参加試験室数

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 FAMIC-A-17の安定性モニタリング分析結果

(質量分率 %)

経過月数	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)			＜溶性加里 (C-K ₂ O)		
	平均値	標準偏差	標準偏差	平均値	標準偏差	標準偏差	平均値	標準偏差	標準偏差	平均値	標準偏差	標準偏差
0	13.92	14.03	13.98	11.62	11.64	11.63	13.20	13.32	13.26	13.76	13.91	13.84
9	13.99	14.03	14.01	11.70	11.74	11.72	13.39	13.44	13.42	13.38	14.32	13.85
15	14.01	14.02	14.01	11.94	12.11	12.03	13.24	13.36	13.30	13.95	13.99	13.97
21	13.98	14.00	13.99	11.59	11.61	11.60	13.19	13.22	13.20	13.63	13.70	13.67
27	13.99	14.00	14.00	11.72	11.82	11.77	13.32	13.47	13.40	13.55	13.57	13.56
35	13.94	14.00	13.97	11.99	12.03	12.01	13.17	13.30	13.23	13.70	13.75	13.73
39	13.98	13.99	13.98	12.03	11.75	11.89	13.36	13.28	13.32	14.17	14.34	14.26
46	13.96	13.97	13.97	11.70	12.02	11.86	13.19	13.21	13.20	13.81	13.66	13.74
51	13.98	13.99	13.98	11.72	11.72	11.72	13.20	13.19	13.20	13.95	13.94	13.95
58	13.71	13.90	13.81	11.78	12.06	11.92	13.14	13.29	13.22	13.58	13.72	13.65
63	14.21	14.26	14.23	11.89	12.00	11.95	13.28	13.39	13.34	14.13	13.81	13.97

表4A (続き)

(質量分率 %)

経過月数	＜溶性苦土 (C-MgO)			＜溶性マンガン (C-MnO)			＜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)		
	平均値	標準偏差	標準偏差	平均値	標準偏差	標準偏差	平均値	標準偏差	標準偏差	平均値	標準偏差	標準偏差	平均値	標準偏差	標準偏差
0	3.44	3.47	3.46	0.298	0.318	0.308	0.568	0.583	0.575	0.444	0.462	0.453	2.14	2.24	2.19
9	3.42	3.44	3.43	0.289	0.303	0.296	0.561	0.567	0.564	0.452	0.464	0.458	2.28	2.31	2.30
15	3.52	3.54	3.53	0.309	0.318	0.313	0.561	0.578	0.569	0.445	0.453	0.449	2.29	2.33	2.31
21	3.41	3.49	3.45	0.294	0.311	0.302	0.527	0.572	0.549	0.460	0.470	0.465	2.12	2.35	2.23
27	3.52	3.54	3.53	0.311	0.319	0.315	0.555	0.563	0.559	0.446	0.452	0.449	2.35	2.36	2.35
35	3.47	3.50	3.48	0.304	0.309	0.306	0.569	0.549	0.559	0.427	0.444	0.436	2.48	2.48	2.48
39	3.50	3.61	3.56	0.319	0.319	0.319	0.575	0.575	0.575	0.447	0.443	0.445	2.33	2.36	2.35
46	3.54	3.47	3.51	0.317	0.320	0.319	0.554	0.556	0.555	0.460	0.450	0.455	2.22	2.21	2.21
51	3.49	3.48	3.49	0.314	0.322	0.318	0.545	0.550	0.548	0.460	0.450	0.455	2.24	2.26	2.25
58	3.48	3.54	3.51	0.315	0.316	0.315	0.555	0.593	0.574	0.438	0.466	0.452	2.50	2.49	2.50
63	3.50	3.49	3.50	0.324	0.327	0.325	0.594	0.595	0.594	0.480	0.449	0.464	2.28	2.26	2.27

表4B FAMIC-B-14の安定性モニタリング分析結果

(質量分率 %)

経過月数	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)					
	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値				
0	7.94	8.09	8.02	9.13	9.14	9.13	6.66	6.74	6.70	8.18	8.23	8.20
4	7.98	7.98	7.98	9.18	9.23	9.20	6.77	6.79	6.78	8.15	8.16	8.16
10	7.96	8.01	7.98	9.12	9.13	9.12	6.65	6.67	6.66	8.28	8.29	8.29
16	8.01	8.05	8.03	9.19	9.26	9.23	6.65	6.66	6.66	8.23	8.27	8.25
22	8.02	8.06	8.04	9.25	9.33	9.29	6.72	6.77	6.75	8.17	8.47	8.32
28	7.98	8.00	7.99	9.10	9.13	9.12	6.69	6.71	6.70	8.17	8.28	8.23
34	7.93	8.03	7.98	9.10	9.11	9.11	6.69	6.73	6.71	8.27	8.54	8.41
40	7.89	8.02	7.96	9.21	9.23	9.22	6.66	6.67	6.67	8.07	8.30	8.18
46	7.93	7.95	7.94	9.27	9.28	9.27	6.74	6.76	6.75	8.17	8.18	8.17
52	7.93	8.01	7.97	9.17	9.26	9.22	6.77	6.78	6.77	8.35	8.44	8.39
58	7.96	8.01	7.99	9.25	9.26	9.25	6.82	6.82	6.82	8.07	8.19	8.13
66	8.08	8.03	8.06	9.19	9.17	9.18	6.71	6.76	6.74	8.15	8.20	8.18
70	8.13	8.12	8.13	9.15	9.15	9.15	6.66	6.66	6.66	8.21	8.19	8.20
77	7.96	7.95	7.96	9.19	9.18	9.19	6.72	6.78	6.75	8.25	8.23	8.24
82	8.09	8.06	8.08	9.11	9.10	9.10	6.78	6.80	6.79	8.13	8.19	8.16
89	7.95	7.92	7.94	9.07	9.14	9.11	6.62	6.61	6.61	8.26	8.17	8.22
94	7.94	8.06	8.00	9.28	9.28	9.28	6.69	6.72	6.71	8.28	8.40	8.34

表4B (続き)

(mg/kg)

経過月数	ヒ素 (As)		カドミウム (Cd)		ニッケル (Ni)				
	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値			
0	3.01	3.23	3.12	3.92	4.11	4.01	36.7	38.3	37.49
4	2.96	3.07	3.02	4.26	4.27	4.26	37.7	37.7	37.70
10	2.93	2.96	2.94	4.15	4.19	4.17	36.9	37.8	37.37
16	2.88	2.97	2.93	4.17	4.19	4.18	36.9	37.1	37.00
22	2.91	2.98	2.94	3.95	3.99	3.97	38.1	39.0	38.55
28	3.01	3.08	3.05	3.70	3.78	3.74	36.3	36.6	36.44
34	3.06	3.10	3.08	4.43	4.44	4.43	38.3	39.1	38.74
40	2.94	2.99	2.96	4.29	4.38	4.34	37.2	37.2	37.20
46	2.94	2.98	2.96	4.04	4.14	4.09	37.4	38.1	37.75
52	2.85	2.90	2.88	4.34	4.37	4.35	37.2	38.7	37.91
58	2.82	2.96	2.89	4.35	4.48	4.42	36.0	36.5	36.26
66	2.96	2.93	2.94	4.22	4.30	4.26	39.0	39.0	39.01
70	3.19	3.34	3.27	4.44	4.40	4.42	36.6	36.7	36.66
77	2.88	2.88	2.88	4.23	4.22	4.23	38.4	38.3	38.35
82	2.95	3.03	2.99	4.38	4.40	4.39	37.6	37.6	37.62
89	2.77	2.95	2.86	4.47	4.37	4.42	37.6	37.6	37.59
94	2.97	3.00	2.99	4.49	4.41	4.45	36.1	35.8	35.93

表4C FAMIC-C-18-2の安定性モニタリング分析結果

(質量分率%)

経過月数	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)		
	平均値	標準偏差	最小値	平均値	標準偏差	最小値	平均値	標準偏差	最小値	平均値	標準偏差	最小値	平均値	標準偏差	最小値
0	4.70	4.71	4.70	4.61	4.67	4.64	0.107	0.118	0.113	1.62	1.68	1.65	36.6	36.7	36.7
5	4.78	4.79	4.79	4.60	4.60	4.60	0.117	0.120	0.119	1.61	1.65	1.63	37.6	37.8	37.7
11	4.81	4.85	4.83	4.60	4.65	4.62	0.117	0.118	0.118	1.68	1.68	1.68	37.8	38.0	37.9
19	4.82	4.84	4.83	4.43	4.72	4.57	0.116	0.116	0.116	1.62	1.65	1.63	38.0	37.8	37.9
23	4.84	4.80	4.82	4.49	4.40	4.44	0.111	0.111	0.111	1.64	1.69	1.67	37.8	37.8	37.8
30	4.40	4.80	4.60	4.54	4.61	4.58	0.117	0.114	0.116	1.71	1.73	1.72	37.8	37.7	37.8
35	4.82	4.81	4.82	4.67	4.68	4.67	0.118	0.112	0.115	1.74	1.73	1.74	37.9	37.6	37.8
42	4.75	4.78	4.77	4.66	4.69	4.68	0.128	0.123	0.125	1.64	1.63	1.63	36.3	37.0	36.7
47	4.85	4.89	4.87	4.71	4.79	4.75	0.126	0.127	0.127	1.64	1.63	1.64	37.3	37.8	37.5

表4C (続き)

(mg/kg)

経過月数	銅全量 (T-Cu)			亜鉛全量 (T-Zn)			砒素 (As)			カドミウム (Cd)		
	平均値	標準偏差	最小値	平均値	標準偏差	最小値	平均値	標準偏差	最小値	平均値	標準偏差	最小値
0	919	922	920	1547	1553	1550	12.0	13.7	12.8	1.80	1.93	1.87
5	911	913	912	1533	1537	1535	14.0	14.3	14.2	1.86	1.93	1.89
11	951	954	952	1547	1547	1547	13.3	13.9	13.6	1.81	1.83	1.82
19	874	882	878	1512	1516	1514	13.6	13.9	13.7	1.85	1.85	1.85
23	926	920	923	1561	1557	1559	14.7	13.7	14.2	1.88	1.82	1.85
30	869	904	887	1536	1534	1535	14.4	14.8	14.6	1.83	1.82	1.83
35	920	925	923	1579	1556	1568	14.0	14.0	14.0	1.82	1.81	1.82
42	905	902	903	1515	1514	1514	12.4	12.3	12.3	1.81	1.87	1.84
47	946	965	956	1582	1591	1587	14.0	14.3	14.1	1.87	1.89	1.88

表4C (続き)

(mg/kg)

経過月数	ニッケル (Ni)			クロム (Cr)			鉛 (Pb)		
	平均値	標準偏差	最小値	平均値	標準偏差	最小値	平均値	標準偏差	最小値
0	24.2	26.2	25.2	42.4	46.5	44.5	23.0	24.8	23.9
5	24.8	25.6	25.2	49.3	51.3	50.3	24.8	25.3	25.1
11	24.9	25.4	25.1	44.0	44.2	44.1	24.3	24.8	24.5
19	25.2	25.4	25.3	43.9	44.4	44.2	23.3	23.2	23.3
23	24.7	25.2	24.9	43.7	46.0	44.8	26.4	27.1	26.8
30	28.8	23.7	26.3	45.3	40.8	43.1	24.7	23.3	24.0
35	24.4	24.1	24.2	44.9	43.1	44.0	25.7	25.1	25.4
42	24.9	26.3	25.6	40.0	43.1	41.5	26.6	26.6	26.6
47	22.1	23.0	22.5	43.3	43.6	43.5	26.3	25.6	25.9

表4D FAMIC-C-21の安定性モニタリング分析結果 (質量分率 %)

経過月数	窒素全量 燃烧法 (T-N)			窒素全量 ケルダール法 (T-N)			りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)		
	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	
0	— ^{a)}	— ^{a)}	— ^{a)}	3.76	3.97	3.86	5.38	5.30	5.34
7	4.07	4.08	4.07	3.82	3.88	3.85	5.24	5.37	5.31
12	4.07	4.06	4.06	4.00	4.02	4.01	5.32	5.36	5.34

a) 共同試験時の分析を実施せず

表4D (続き) (質量分率 %)

経過月数	加里全量 (T-K ₂ O)			石灰全量 (T-CaO)			有機炭素 (O-C)		
	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	
0	0.52	0.49	0.50	4.21	4.24	4.23	27.20	26.93	27.1
7	0.52	0.52	0.52	4.17	4.14	4.15	27.57	26.61	27.1
12	0.53	0.52	0.52	4.12	4.18	4.15	27.73	27.43	27.6

表4D (続き) (mg/kg)

経過月数	銅全量 (T-Cu)			亜鉛全量 (T-Zn)			砒素 (As)			カドミウム (Cd)		
	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	
0	449	438	443	1360	1323	1342	8.19	7.95	8.07	1.91	1.90	1.91
7	443	439	441	1324	1315	1320	7.75	6.53	7.14	1.90	1.92	1.91
12	459	443	451	1333	1332	1333	8.64	8.37	8.50	1.92	2.00	1.96

表4D (続き) (mg/kg)

経過月数	水銀 (Hg)			ニッケル (Ni)			クロム (Cr)			鉛 (Pb)		
	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	
0	0.66	0.58	0.62	27	29	28	30	31	31	22	21	21
7	0.56	0.53	0.55	29	28	29	30	27	28	23	24	23
12	0.67	0.68	0.68	26	26	26	31	30	30	22	21	22

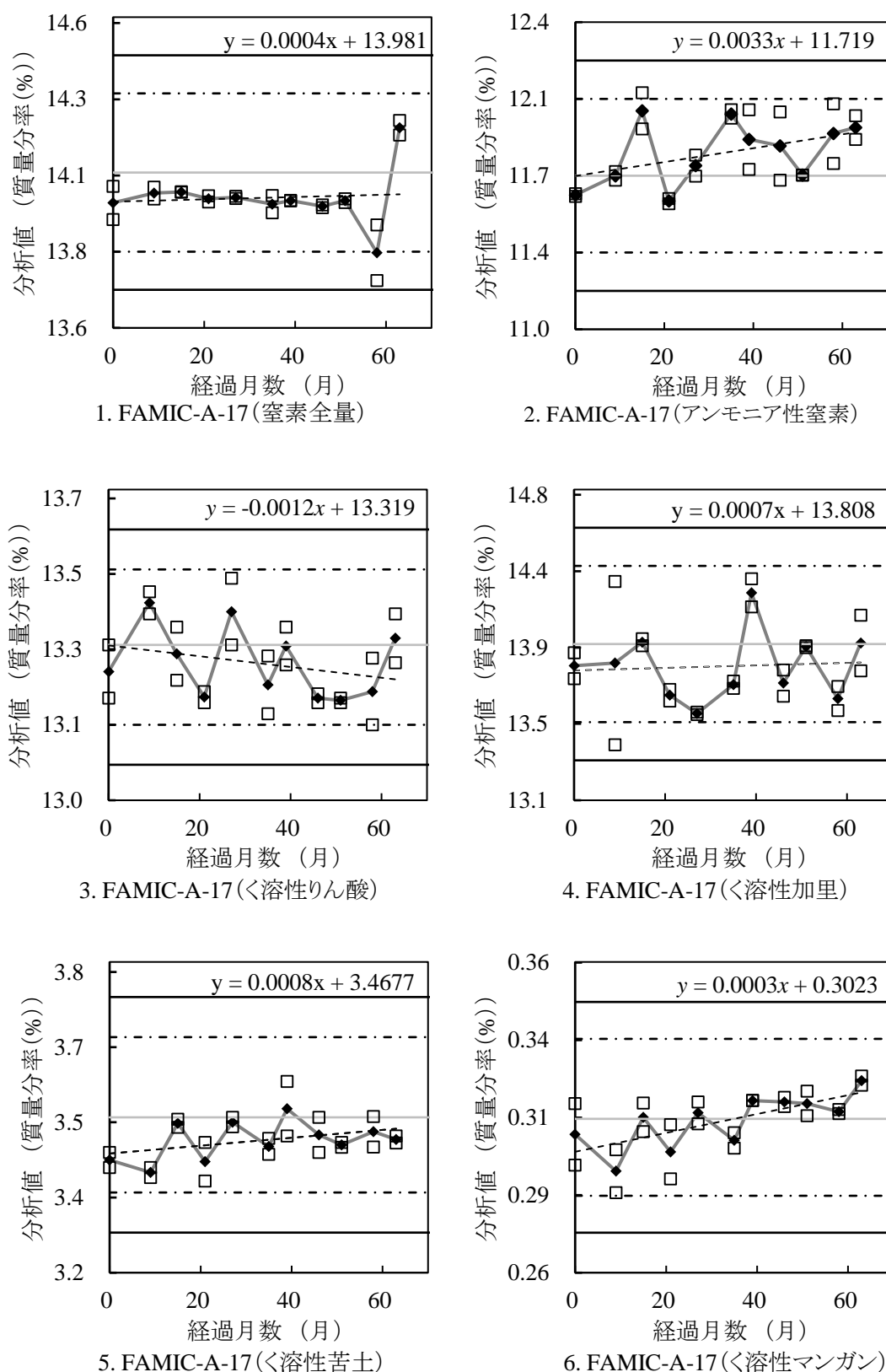


図 1A FOMIC-A-17 のモニタリング分析結果

◆: 平均値 □: 2点併行の分析値 破線: 回帰直線
 実線: 上下処置限界 一点鎖線: 上下警戒限界 灰色実線: 認証値

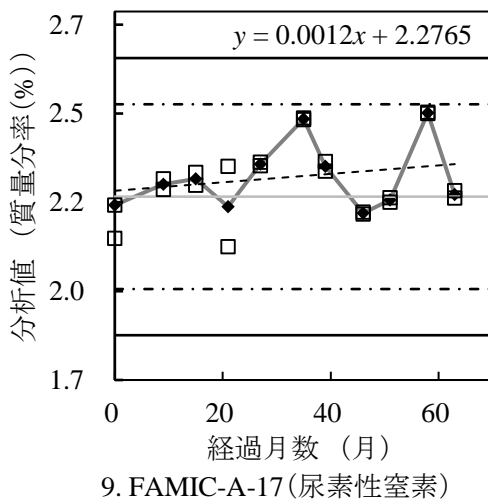
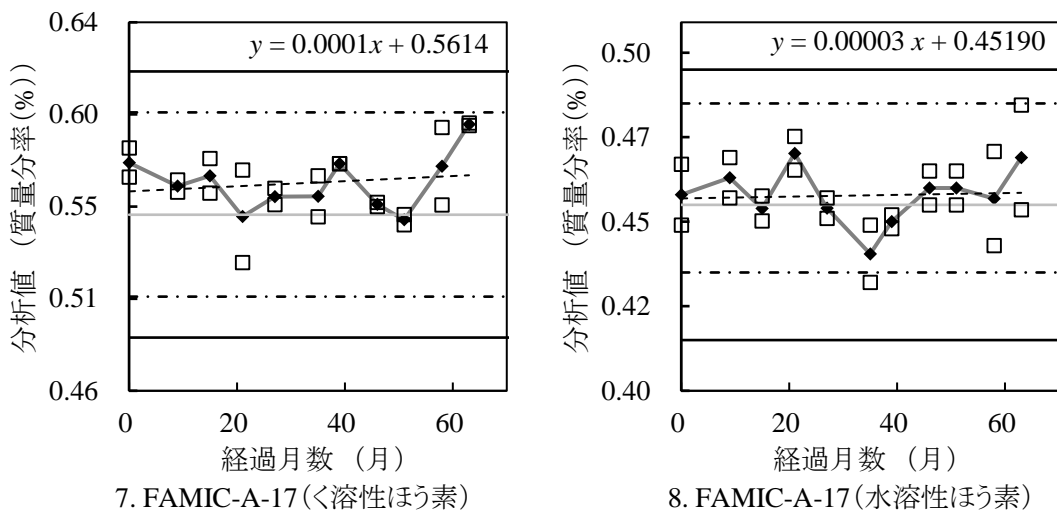


図 1A (続き)

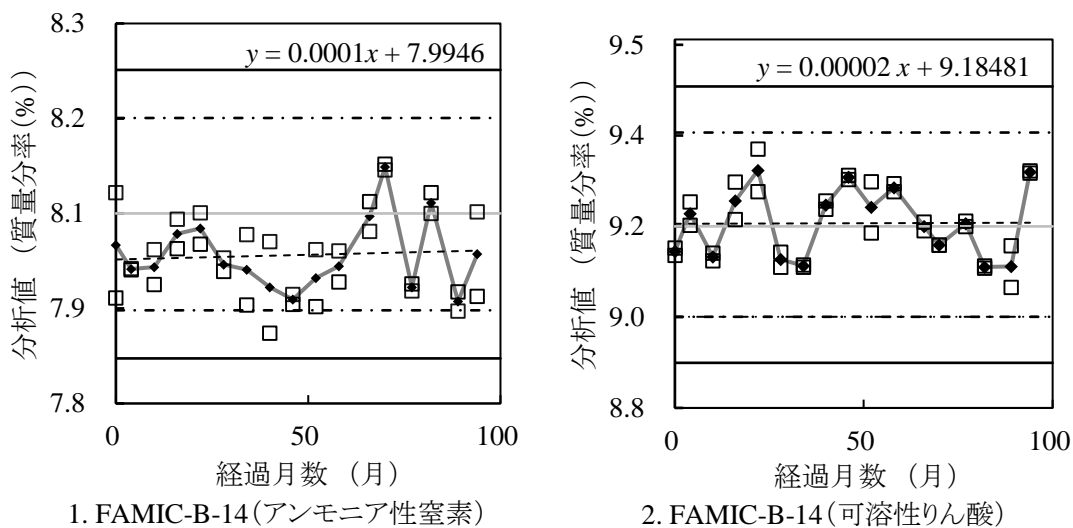
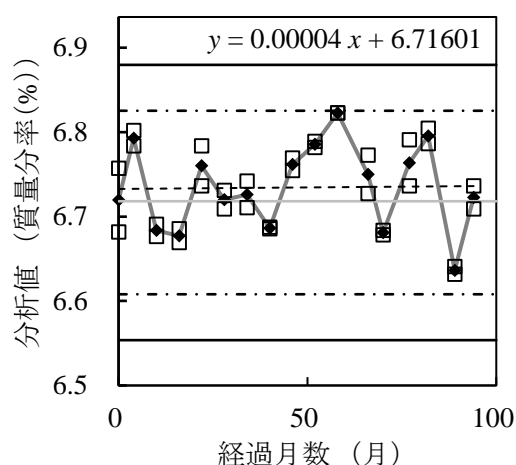
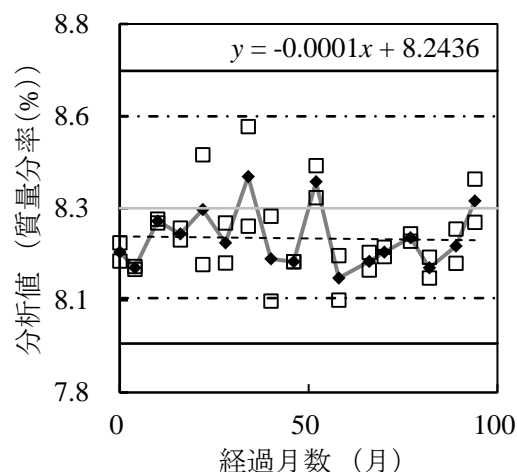


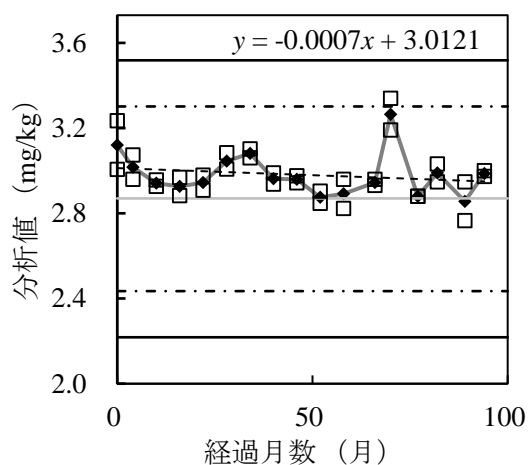
図 1B FOMIC-B-14 のモニタリング分析結果
(脚注は図 1A 参照)



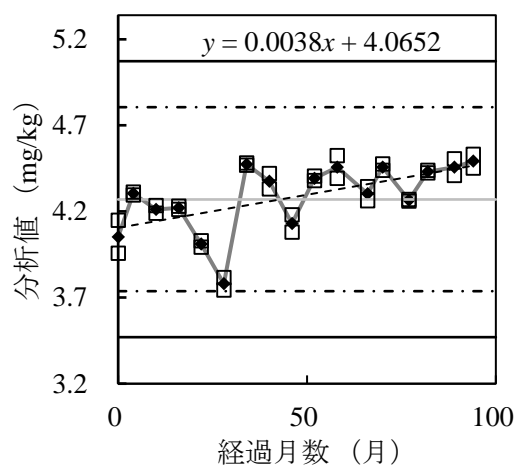
3. FOMIC-B-14(水溶性りん酸)



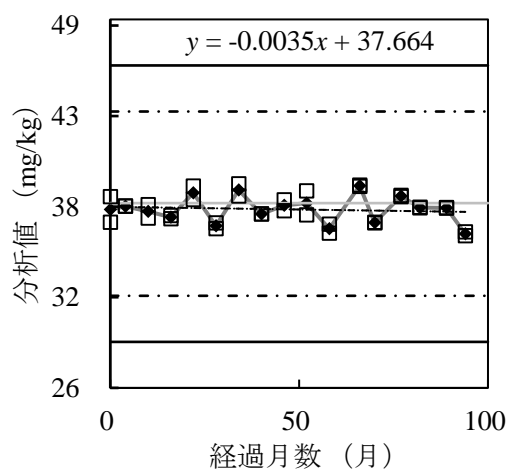
4. FOMIC-B-14(水溶性加里)



5. FOMIC-B-14(ひ素)



6. FOMIC-B-14(カドミウム)



7. FOMIC-B-14(ニッケル)

図 1B (続き)

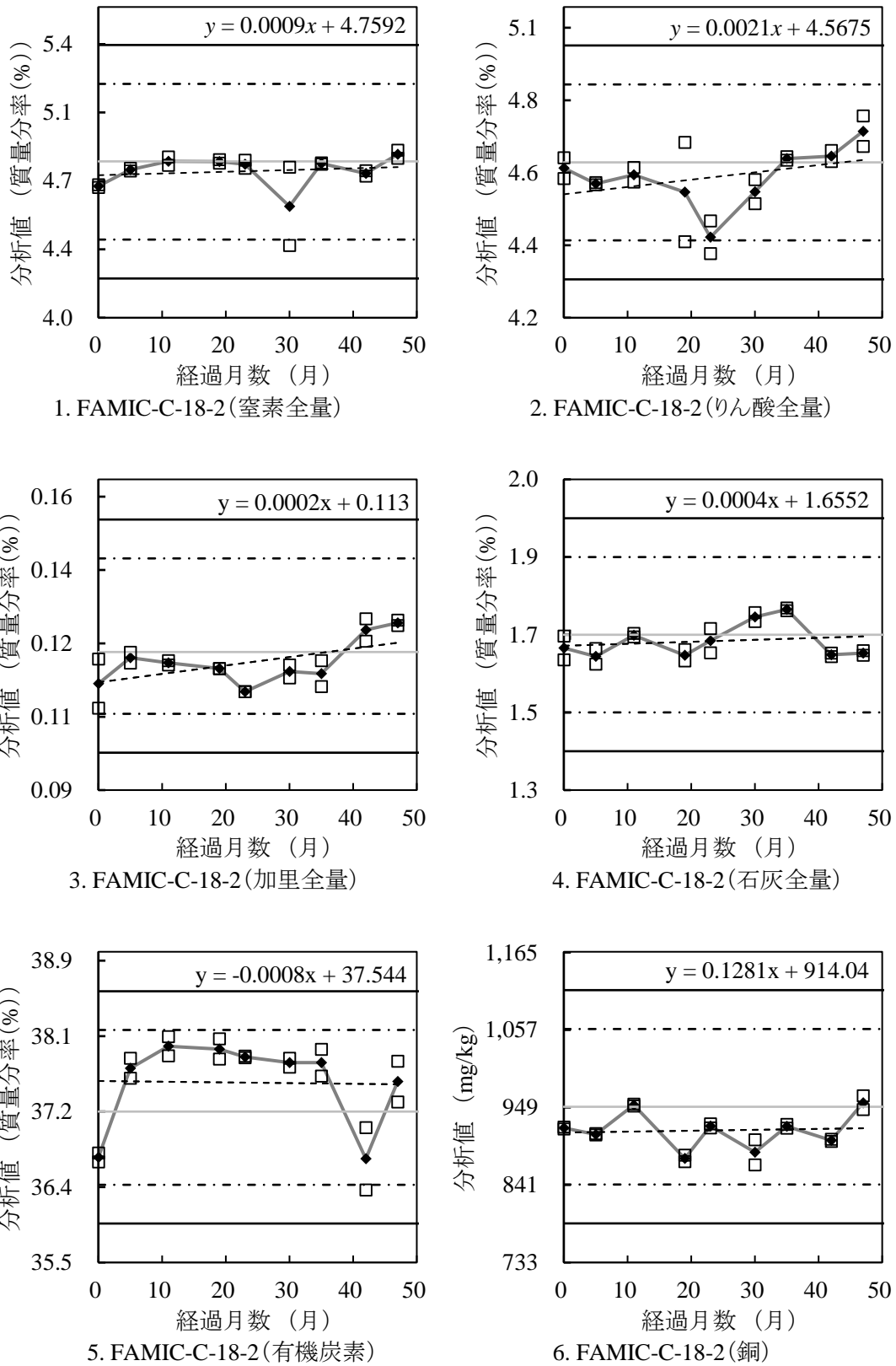


図 1C FAMIC-C-18-2 のモニタリング分析結果
(脚注は図 1A 参照)

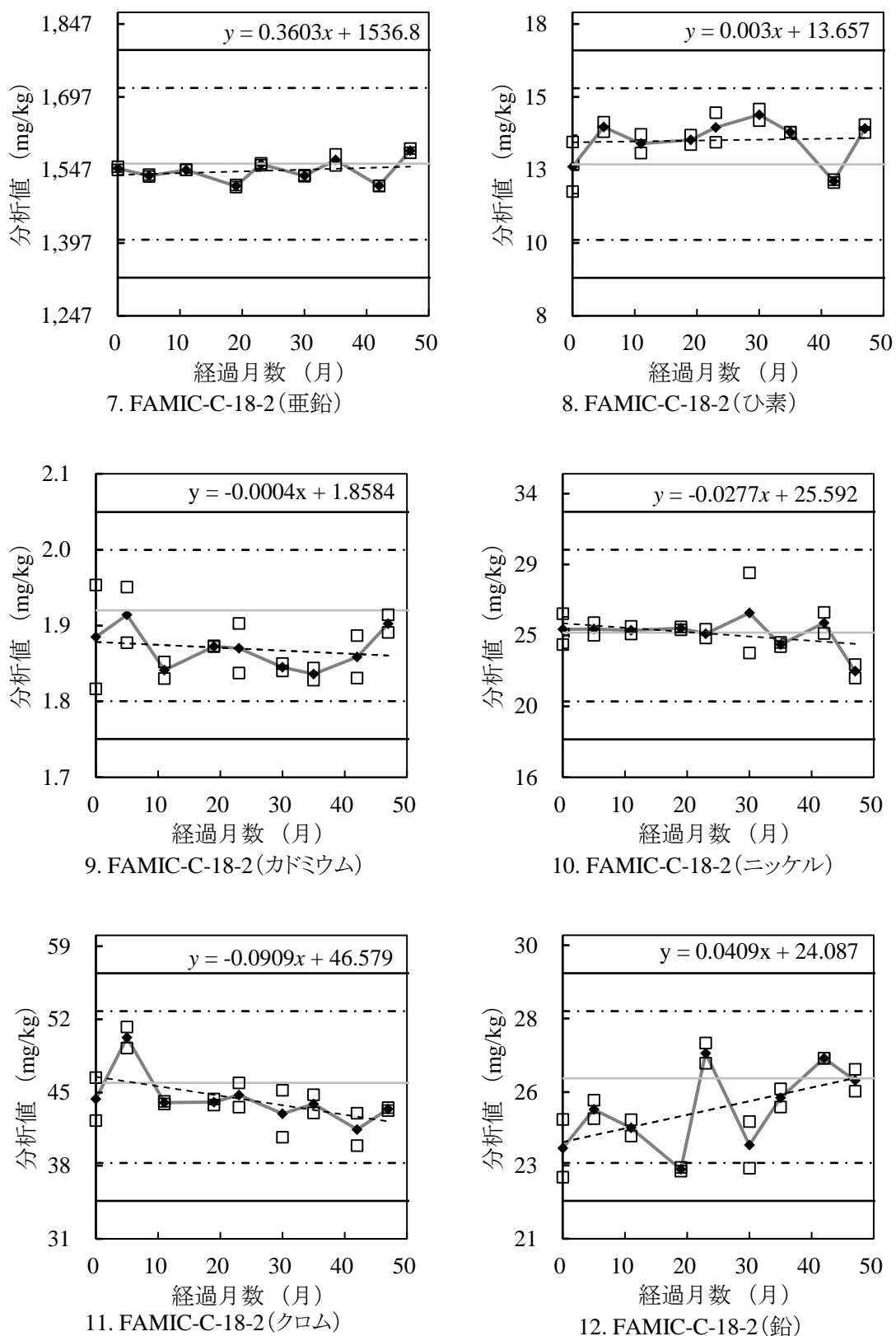
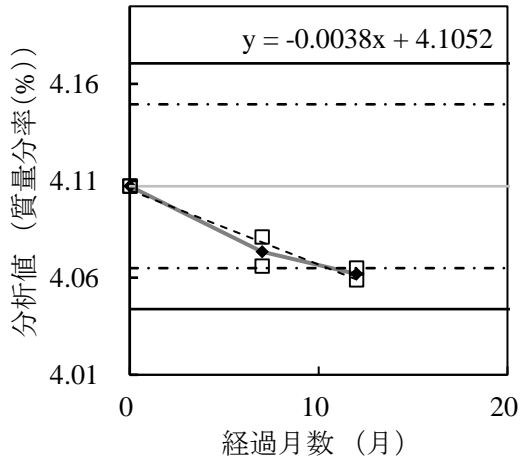
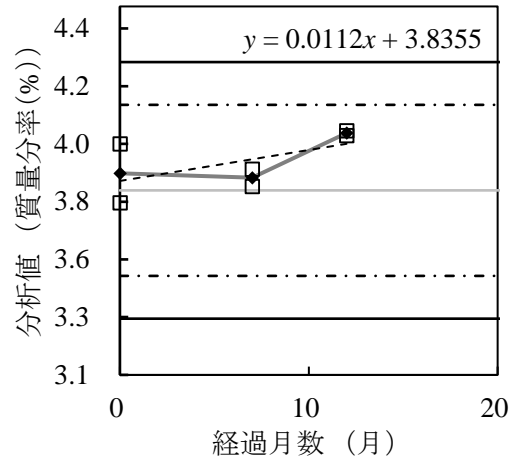


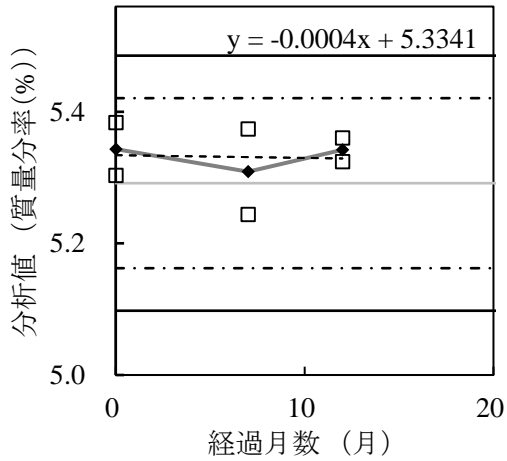
図 1C (続き)



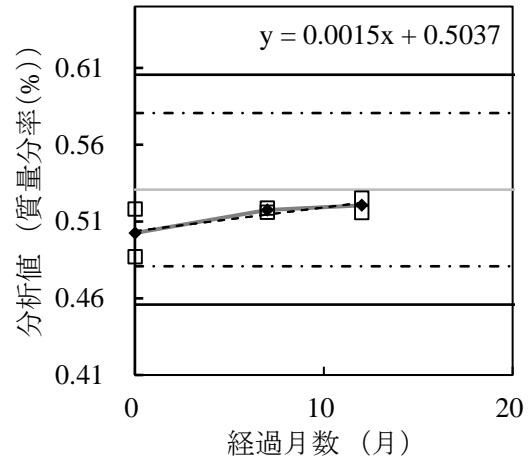
1. FAMIC-C-21 (窒素全量(燃烧法))



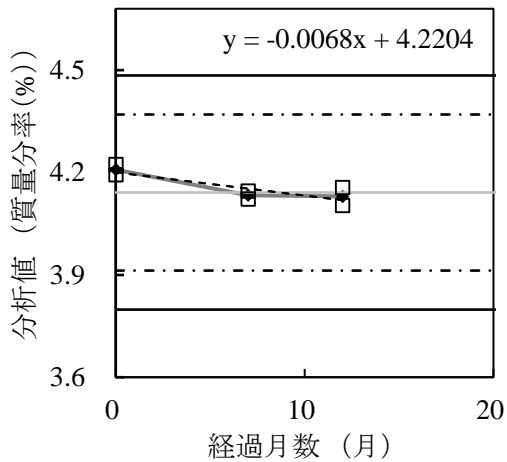
2. FAMIC-C-21 (窒素全量(ケルダール法))



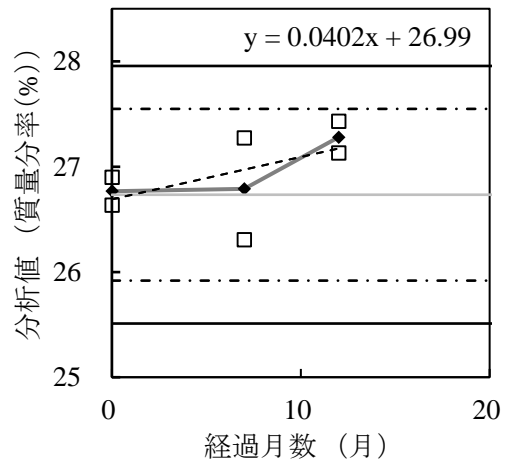
3. FAMIC-C-21 (りん酸全量)



4. FAMIC-C-21 (加里全量)



5. FAMIC-C-21 (石灰全量)



6. FAMIC-C-21 (有機炭素)

図 1D FAMIC-C-21 のモニタリング分析結果

(脚注は図 1A 参照)

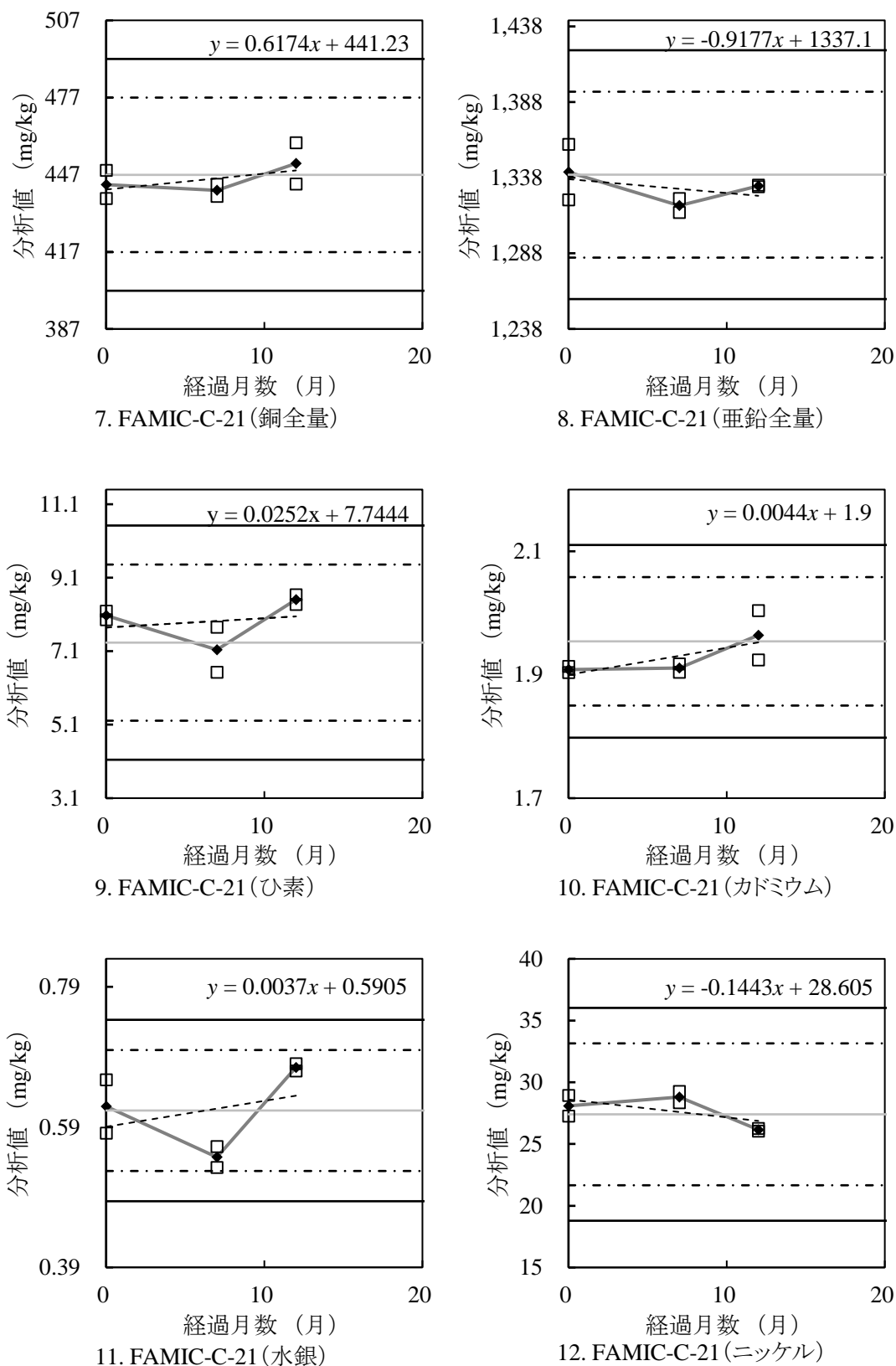


図 1D (続き)

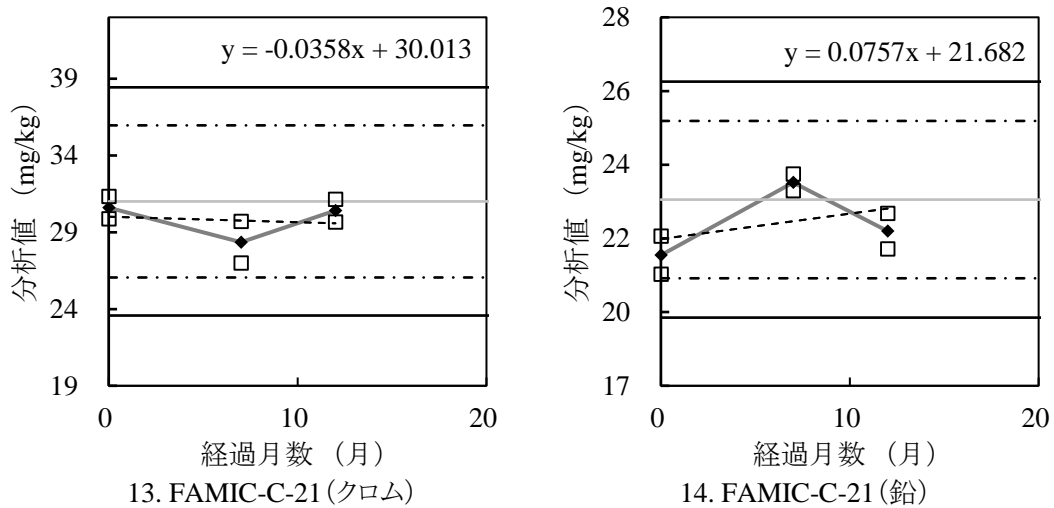


図 1D (続き)

2) 肥料認証標準物質の長期安定性評価

FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-18-2 及び FAMIC-C-21 の認証値設定時から現在までの経過月数、各回の分析値の平均値及びモニタリング分析の評価結果について含有量が%(質量分率)のものを表 5-1 に、mg/kg のものを表 5-2 に示した。安定性の評価は、経過月数の平均値と各回の測定の前平均値を用いて 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、経過月数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、FAMIC-A-17(く溶性マンガンを除く)、FAMIC-B-14(カドミウムを除く)、FAMIC-C-18-2 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。また、モニタリング分析の実施回数は、3 回と少ないが、FAMIC-C-21 についても同様の評価を実施したところ、いずれの認証成分も傾きは有意と認められなかった。

なお、FAMIC-A-17 のく溶性マンガ及び FAMIC-B-14 のカドミウムについては、傾きが有意であったが図 1A 6 .及び図 1B 6 .において認証値周辺での変動であり、十分に警戒限界の範囲内であることから、次年度以降引き続き注視する。

これにより FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-18-2 及び FAMIC-C-21 の認証成分は、モニタリング実施開始時からそれぞれ 5 年 3 ヶ月、7 年 10 ヶ月、3 年 11 ヶ月間及び 1 年間安定であると判断した。

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

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

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

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

判定基準: $|b_1| < s_{b_1} \times t_{0.95, T-2}$ …有意でない(安定)
 $|b_1| \geq s_{b_1} \times t_{0.95, T-2}$ …有意である(不安定)

T : モニタリング実施回数(A-17(11回), B-14(17回), C-18-2(9回)及びC-18-2(3回))

x_i : 調製後初回のモニタリング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 の分析結果の総平均値

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偏差

$t_{0.95, T-2}$: t 値(両側有意水準 $\alpha = 0.05$, 自由度 $T - 2$)

表5-1 肥料認証標準物質の安定性のモニタリング^{a)}分析の評価結果
(濃度の単位が% (質量分率)である認証成分)

認証成分	\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)}			
(FAMIC-A-17)								
窒素全量 (T-N)	33.1	14.0	0.0004	14.0	0.102	0.0016	0.0036	○
アンモニア性窒素 (A-N)	33.1	11.8	0.0033	11.7	0.138	0.0021	0.0048	○
く溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅)	33.1	13.3	-0.0012	13.3	0.079	0.0012	0.0028	○
く溶性加里 (C-K ₂ O)	33.1	13.8	0.0007	13.8	0.207	0.0032	0.0072	○
く溶性苦土 (C-MgO)	33.1	3.49	0.0008	3.47	0.036	0.0006	0.0013	○
く溶性マンガン (C-MnO)	33.1	0.312	0.0003	0.302	0.006	0.0001	0.0002	×
く溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃)	33.1	0.566	0.0001	0.561	0.014	0.0002	0.0005	○
水溶性ほう素 (W-B ₂ O ₃)	33.1	0.453	0.00003	0.452	0.009	0.0001	0.0003	○
尿素性窒素 (U-N)	33.1	2.32	0.0012	2.28	0.098	0.0015	0.0034	○
(FAMIC-B-14)								
アンモニア性窒素 (A-N)	46.4	8.00	0.0001	7.99	0.05	0.0004	0.0009	○
可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅)	46.4	9.19	0.00002	9.18	0.07	0.0006	0.0012	○
水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅)	46.4	6.72	0.00004	6.72	0.06	0.0005	0.0010	○
水溶性加里 (W-K ₂ O)	46.4	8.24	-0.0001	8.24	0.09	0.0007	0.0015	○
(FAMIC-C-18-2)								
窒素全量 (T-N)	23.6	4.78	0.0009	4.76	0.09	0.0019	0.0044	○
りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)	23.6	4.62	0.0021	4.57	0.08	0.0018	0.0043	○
加里全量 (T-K ₂ O)	23.6	0.118	0.0002	0.113	0.005	0.0001	0.0002	○
石灰全量 (T-CaO)	23.6	1.67	0.0004	1.66	0.04	0.0009	0.0021	○
有機炭素 (O-C)	23.6	37.5	-0.0008	37.5	0.53	0.0115	0.0271	○
(FAMIC-C-21)								
窒素全量 (T-N) ^{ケルダール法}	6.3	3.91	0.0112	3.84	0.08	0.0097	0.1227	○
窒素全量 (T-N)燃焼法	6.3	4.08	-0.0038	4.11	0.01	0.0007	0.0089	○
りん酸全量 (T-P ₂ O ₅)	6.3	5.33	-0.0004	5.33	0.00	0.0032	0.0407	○
加里全量 (T-K ₂ O)	6.3	0.513	0.0015	0.504	0.01	0.0004	0.0053	○
石灰全量 (T-CaO)	6.3	4.18	-0.0068	4.22	12.71	0.0028	0.0350	○
有機炭素 (O-C)	6.3	27.2	0.0402	27.0	12.71	0.0264	0.3360	○

- a) FAMIC-A-17は調製後のモニタリング実施日から起算して63ヶ月後までモニタリング
FAMIC-B-14は調製後のモニタリング実施日から起算して94ヶ月後までモニタリング
FAMIC-C-18-2は調製後のモニタリング実施日から起算して47ヶ月後までモニタリング
FAMIC-C-21は調製後のモニタリング実施日から起算して12ヶ月後までモニタリング
- b) 調製後初回のモニタリング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) FAMIC-A-17の分析結果の総平均値(データ数 = モニタリング実施回数(9) × 併行分析数(2))
FAMIC-B-14の分析結果の総平均値(データ数 = モニタリング実施回数(15) × 併行分析数(2))
FAMIC-C-18-2の分析結果の総平均値(データ数 = モニタリング実施回数(7) × 併行分析数(2))
FAMIC-C-21の分析結果の総平均値(データ数 = モニタリング実施回数(3) × 併行分析数(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5-2 肥料認証標準物質の安定性のモニタリング^{a)}分析の評価結果
(濃度の単位がmg/kgである認証成分)

成分	\bar{x} ^{b)} (mon.)	\bar{y} ^{c)} (mg/kg)	回帰分析結果			s_{b_1} ^{g)} ($\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ mon.)	判定 基準 ^{h)} ($\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ mon.)	判定 ⁱ⁾
			b_1 ^{d)} ($\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ mon.)	b_0 ^{e)} (mg/kg)	s ^{f)} (mg/kg)			
(FAMIC-B-14)								
ひ素 (As)	46.4	2.98	-0.0007	3.01	0.10	0.0009	0.0018	○
カドミウム (Cd)	46.4	4.24	0.0038	4.07	0.17	0.0014	0.0029	×
ニッケル (Ni)	46.4	37.5	-0.0035	37.7	0.89	0.0074	0.0157	○
(FAMIC-C-18-2)								
銅全量 (T-Cu)	23.6	917	0.1281	914	27.96	0.6044	1.4293	○
亜鉛全量 (T-Zn)	23.6	1545	0.3603	1537	24.75	0.5350	1.2650	○
ひ素 (As)	23.6	13.7	0.0030	13.7	0.77	0.0167	0.0395	○
カドミウム (Cd)	23.6	1.85	-0.0004	1.86	0.03	0.0006	0.0015	○
ニッケル (Ni)	23.6	24.9	-0.0277	25.6	1.01	0.0217	0.0514	○
クロム (Cr)	23.6	44.4	-0.0909	46.6	2.03	0.0439	0.1038	○
鉛 (Pb)	23.6	25.1	0.0409	24.1	1.10	0.0239	0.0564	○
(FAMIC-C-21)								
銅全量 (T-Cu)	6.3	445	0.6174	441	5.72	0.6712	8.5289	○
亜鉛全量 (T-Zn)	6.3	1331	-0.9177	1337	13.63	1.5988	20.3151	○
ひ素 (As)	6.3	7.90	0.0252	7.74	0.96	0.1128	1.4331	○
カドミウム (Cd)	6.3	1.93	0.0044	1.90	0.02	0.0029	0.0365	○
水銀 (Hg)	6.3	0.614	0.0037	0.590	0.085	0.0100	0.1269	○
ニッケル (Ni)	6.3	27.7	-0.1443	28.6	1.49	0.1749	2.2220	○
クロム (Cr)	6.3	29.8	-0.0358	30.0	1.73	0.2035	2.5859	○
鉛 (Pb)	6.3	22.2	0.0757	21.7	1.42	0.1668	2.1198	○

脚注は表5-1を参照

3) 肥料認証標準物質の有効期限について

FAMIC では配付している肥料認証標準物質について、長期安定性の確認を行った結果と在庫量を考慮し有効期限の延長を行っている。また、FAMIC 内の事務処理の都合上、有効期限はこれまで「○年6月末」と設定している。このことから、6月を基準とし、各肥料認証標準物質について、数年後の6月末における安定性の不確かさを推定し有効期限を予測した。方法はISO Guide 35 (JIS Q 0035)を参考にし、認証値設定から数年後の6月末までの月数が経過した時点での認証成分の安定性の不確かさを(h)式により推定し、警戒限界の不確かさ(値付けのための共同試験の結果より算出した内部品質管理のための標準偏差(σ)の2倍)と比較することで有効期限を予測した(表6A~6B)。

その結果、安定性の不確かさが警戒限界の不確かさ(2σ)を超えるのはFAMIC-A-17については2029年6月末にく溶性加里、FAMIC-B-14については2036年6月末に水溶性りん酸であった。

FAMIC-A-17のく溶性マンガン及びFAMIC-B-14のカドミウムについては、3.2)において回帰直線の傾きの変動が有意であると判定されたが、それぞれ前述の期限においても警戒限界の不確かさを超過しないこ

とから, FAMIC-A-17 に関しては有効期限を 2028 年 6 月末まで, FAMIC-B-14 に関しては有効期限を 2035 年 6 月末まで延長可能であると考えられた.

なお, FAMIC-C-18-2 については配付を既に終了しており, FAMIC-C-21 については試験回数が 3 回と少ないため対象としなかった.

$$u_{lts} = s_{b1} m_{\text{expir}} \dots (h)$$

m_{expir} : モニタリング実施開始時からの月数

u_{lts} : 安定性の不確かさ

表6A :FAMIC-A-17の不確かさの推定値

成分	$s_{b1}^a)$	$u_{lts}^b)$			$2\sigma^c)$
		131ヶ月後 (2028年6月末)	143ヶ月後 (2029年6月末)	155ヶ月後 (2030年6月末)	
窒素全量 (T-N) ^{d)}	0.002	0.206	0.225	0.244	0.266
アンモニア性窒素 (A-N) ^{d)}	0.002	0.278	0.303	0.328	0.362
く溶性りん酸 (C-P ₂ O ₅) ^{d)}	0.001	0.160	0.175	0.189	0.176
く溶性加里 (C-K ₂ O) ^{d)}	0.003	0.416	0.454	0.492	0.448
く溶性苦土 (C-MgO) ^{d)}	0.001	0.073	0.080	0.087	0.158
く溶性マンガン (C-MnO) ^{d)}	0.0001	0.012	0.013	0.014	0.025
く溶性ほう素 (C-B ₂ O ₃) ^{d)}	0.0002	0.029	0.031	0.034	0.045
水溶性ほう素 (W-B ₂ O ₃) ^{d)}	0.0001	0.018	0.019	0.021	0.024
尿素性窒素 (U-N) ^{d)}	0.002	0.197	0.215	0.233	0.259

a) 1ヶ月あたりの変動誤差

c) 警戒限界の不確かさ

b) 経過月後の不確かさの推定値

d) % (質量分率)

表6B :FAMIC-B-14の不確かさの推定値

成分	$s_{b1}^a)$	$u_{lts}^b)$			$2\sigma^c)$
		246ヶ月後 (2035年6月末)	258ヶ月後 (2036年6月末)	270ヶ月後 (2037年6月末)	
アンモニア性窒素 (A-N) ^{d)}	0.000	0.107	0.112	0.117	0.137
可溶性りん酸 (S-P ₂ O ₅) ^{d)}	0.001	0.136	0.143	0.150	0.173
水溶性りん酸 (W-P ₂ O ₅) ^{d)}	0.0005	0.117	0.123	0.128	0.120
水溶性加里 (W-K ₂ O) ^{d)}	0.001	0.173	0.181	0.190	0.247
ひ素 (As) ^{e)}	0.001	0.211	0.221	0.231	0.433
カドミウム (Cd) ^{e)}	0.001	0.335	0.352	0.368	0.534
ニッケル (Ni) ^{e)}	0.007	1.809	1.897	1.985	5.899

a) 1ヶ月あたりの変動誤差

d) % (質量分率)

b) 経過月後の不確かさの推定値

e) mg/kg

c) 警戒限界の不確かさ

4. まとめ

肥料認証標準物質 FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-18-2 及び FAMIC-C-21 のモニタリングによる長期安定性を確認した結果、各肥料認証標準物質の各認証成分における分析結果の平均値は、いずれも認証値設定時の共同試験において得られた不確かさから算出された警戒限界(単一試験室で取得される分析値のばらつきに対し推定された範囲)内であった。また、分析結果を ISO Guide 35 (JIS Q 0035)を参考に統計解析し、回帰直線の傾きの変動から安定性を評価したところ、FAMIC-A-17, FAMIC-B-14, FAMIC-C-18-2 及び FAMIC-C-21 についてモニタリング実施開始時から、各々5年3ヶ月間、7年10ヶ月間、3年11ヶ月間及び1年間の認証成分は FAMIC-A-17 のく溶性マンガン及び FAMIC-B-14 のカドミウムを除いて安定性が確認された。

また、有効期限の妥当性を確認するため、認証成分について、数年後の6月末における安定性の不確かさを推定したところ、FAMIC-A-17 及び FAMIC-B-14 の現在2023年6月末までと設定している有効期限内にいずれの認証成分も安定性の不確かさが警戒限界の不確かさを超過しないことを確認した。FAMIC-A-17 のく溶性マンガン及び FAMIC-B-14 のカドミウムについては、前述の安定性評価において回帰直線の傾きの変動が有意であると判定されたが、各認証成分の安定性の不確かさは、FAMIC-A-17 のく溶性加里を超える予測された2029年6月末時点、FAMIC-B-14 の水溶性りん酸を超える予測された2036年6月末時点でも警戒限界の不確かさを超えないと推定されたため、現在 FAMIC-A-17 及び FAMIC-B-14 で設定されている有効期限を現在の在庫量及び年間配付数を考慮し、FAMIC-A-17 は4年間、FAMIC-B-14 は3年間延長し、それぞれ2027年6月末及び2026年6月末とすることに問題はないと判断した。

ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)では、結果の妥当性を監視するための手順として、標準物質又は品質管理用物質の使用が示されている。また、結果として得られるデータは、傾向が検出できるような方法で記録し、実行可能な場合に、結果のレビューに統計的手法を適用しなければならない。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品質保証に貢献するところは大きく、利用者の分析結果の信頼性の向上に寄与するものと考えられる。

文 献

- 1) 肥料の品質の確保等に関する法律，昭和25年5月1日，法律127号，最終改正令和元年12月4日，法律62号
- 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) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC) : 肥料認証標準物質の配布申請手続き
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub6.html>>
- 4) 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 肥料認証標準物質の開発—汚泥発酵肥料 FAMIC-C-12—，肥料研究報告，**6**，84~100 (2013)
- 5) 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)
- 6) 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)
- 7) 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)
- 8) 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 (2018)
- 9) 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 (2019)
- 10) 松尾信吾, 八木啓二, 田中雄大, 吉村英美, 秋元里乃:肥料認証標準物質の開発—汚泥発酵肥料 FAMIC-C-21 の新規調製—, 肥料研究報告, **15**, 155~168 (2022)
- 11) 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」)
- 12) 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」)
- 13) ISO Guide 31 (2015) : "Reference materials-Contents of certificates, labels and accompanying documentation" (JIS Q 0031: 2018, 「標準物質—証明書、ラベル及び附属文書の内容」)
- 14) 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 (2022)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho/shikhenho_2022.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-18-2 and FAMIC-C-21)**

KAMIKAWA Takafumi¹, AOYAMA Keisuke¹, KAWAGUCHI Shinji¹
IWAMOTO Naoki², AKIMOTO Satono³ and YAMANISHI Masayuki⁴

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

² FAMIC, Kobe Regional Center (Now) FAMIC, Fukuoka Regional Center

³ FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department

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

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-18-2 and FAMIC-C-21) for analysis of major components and harmful elements. We have given certified values 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) for FAMIC-A-17, 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) for FAMIC-B-14, 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), nickel (Ni), chromium (Cr), and lead (Pb) for FAMIC-C-18-2 and FAMIC-C-21. We evaluated the monitoring long-term stability by a statistical analysis of the results of 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: 5 years 3 months after preparation, FAMIC-B-14: 7 years 10 months after preparation, FAMIC-C-18-2: 3 years 11 months after preparation, FAMIC-C-21: 1 year 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, 16, 74-97, 2023)