

## 9 2013年度 肥料認証標準物質の開発

—高度化成肥料 FAMILC-A-10, 普通化成肥料 FAMILC-B-10  
及び汚泥発酵肥料 FAMILC-C-12 の長期安定性評価—

稲葉茂幸<sup>1</sup>, 木村康晴<sup>1</sup>, 藤田 卓<sup>1</sup>, 青山恵介<sup>1</sup>,  
伊藤浩平<sup>2</sup>, 長谷川正憲<sup>1</sup>, 白井裕治<sup>3</sup>

キーワード 認証標準物質, 化成肥料, 汚泥発酵肥料, 主成分, 有害成分,  
ISO Guide 31, ISO Guide 35, 長期安定性, モニタリング試験

### 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, その試験法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<sup>1)</sup>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 17025:2005 (JIS Q 17025:2005)<sup>2)</sup>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, 「認証標準物質の定期的な使用」を実施することが推奨されている.

また, FAMIC においては, 肥料認証標準物質 A (高度化成肥料 FAMILC-A-10), 同 B (普通化成肥料 FAMILC-B-10) 及び同 C (汚泥発酵肥料 FAMILC-C-12) (以下, それぞれ「標準物質 A」「標準物質 B」「標準物質 C」という.) を調製<sup>3, 4)</sup>, 販売しており(表 1), これらの調製については国際的整合性確保のため ISO Guide 34:2009 (JIS Q 0034:2012)<sup>5)</sup>の「5 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 35:2006 (JIS Q 0035:2008)<sup>6)</sup>を参考に解析を行った上で ISO Guide 31:2000 (JIS Q 0031:2002)<sup>7)</sup>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. 2013 年度は, 2013 年 1 月に有効期限の延長を行った標準物質 A 及び標準物質 B 並びに 2012 年 11 月に認証を行った標準物質 C 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 35:2006 (JIS Q 0035:2008)<sup>6)</sup>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

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> 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) 肥飼料安全検査部

<sup>3</sup> 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

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。

- a) 分析用試料・・・標準物質 A, B 及び C の在庫から、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<sup>8)</sup>(表 2A, 表 2B 及び表 2C を参照)。
- d) 試験時期・・・標準物質 A 及び B は、認証値設定のための共同試験実施後における認証値設定時, 12 ヶ月後, 20 ヶ月後, 24 ヶ月後, 28 ヶ月後, 32 ヶ月後及び 38 ヶ月後。標準物質 C は、認証値設定のための共同試験実施後における認証値設定時, 8 ヶ月後及び 14 ヶ月後。
- 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 0035:2008 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-10 (高度化成肥料)	尿素, 硫酸アンモニア, リン酸アンモニア, 塩化加里, 副産苦土肥料, 熔成微量元素複合肥料, リン酸, アンモニア	窒素全量, アンモニア性窒素, く溶性りん酸, 水溶性加里, く溶性苦土, く溶性マンガン, く溶性ほう素 (全7成分)	2015年 6月末 (2014年3月末 販売終了)
FAMIC-B-10 (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, 水銀, ニッケル, 鉛 (全9成分)	2015年 6月末
FAMIC-C-12 (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, リン酸全量, 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)	2016年 6月末

## (2) モニタリングの実施

FAMIC 神戸センターにおいて標準物質 A 及び標準物質 B を 2010 年 7 月～9 月, 2011 年 7 月～9 月, 2012 年 4 月～5 月, 2012 年 7 月～9 月, 2012 年 12 月～2013 年 1 月, 2013 年 4 月～5 月及び 2013 年 10 月～11 月の計 7 回, 標準物質 C を 2012 年 8 月～10 月, 2013 年 4 月～5 月及び 2013 年 10 月～11 月の計 3 回試験を実施した。

各試験時とも未開封の標準物質 A, 標準物質 B 及び標準物質 C 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, B については, 有害成分(As, Cd, Hg, Ni, Pb), C-MnO 及び C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 については, T-Cu 及び T-Zn の試験成績は整数, それ以外の成分は, 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2A 標準物質Aの試験成分及び試験方法

試験成分	試験項目 番号 <sup>1)</sup>	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
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 <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	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
水溶性加里 (W-K <sub>2</sub> 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
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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	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

1) 肥料等試験法の試験項目番号

表2B 標準物質Bの試験成分及び試験方法

試験成分	試験項目 番号 <sup>1)</sup>	試験法の概要	
		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 <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	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 <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	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 <sub>2</sub> 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
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
鉛 (Pb)	5.6.a	王水分解	フレイム原子吸光法

脚注は表2Aを参照

表2C 標準物質Cの試験成分及び試験方法

試験成分	試験項目 番号 <sup>1)</sup>	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 <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	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 <sub>2</sub> 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
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2Aを参照

### 3. 結果及び考察

#### 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, 標準物質 B 及び標準物質 C の試験成分の安定性試験成績を表 3 に示した. ISO/IEC 17025:2005 (JIS Q 17025:2006)<sup>2)</sup>では, 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. 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 及び標準物質 B の試験期間の 38 ヶ月後並びに標準物質 C の試験期間の 14 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 1C に示し, 更に警戒線及び処置線を描いた. なお, 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 ( $\mu$ ), 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, 技能評価のための標準偏差, 警戒線及び処置線を求めた<sup>9)</sup>. その結果, 標準物質 A, 標準物質 B 及び標準物質 C の安定性試験成績の平均値は, いずれの試験成分も警戒線の範囲内であった.

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

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

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

$n$ : 繰返し試験数                       $s_R$ : 室間再現標準偏差  
 $s_W$ : 室内標準偏差                       $\mu$ : 認証値

表3A 認証標準物質A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 <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		水溶性加里 (W-K <sub>2</sub> O)	
0	14.83	14.95	10.59	10.62	10.09	10.14	13.18	13.56
12	14.80	14.80	10.78	10.90	10.11	10.14	13.63	13.72
20	14.77	14.91	10.89	10.91	9.88	10.23	13.70	13.74
24	14.50	14.53	10.69	10.75	9.96	10.04	13.48	13.83
28	14.62	14.63	10.71	10.74	10.01	10.06	13.64	13.75
32	14.55	14.56	10.72	10.75	10.07	10.07	13.45	13.56
38	14.69	14.70	10.70	10.73	9.99	10.04	13.36	13.48

表3A (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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	
0	3.20	3.44	0.389	0.414	0.204	0.210
12	3.29	3.35	0.397	0.398	0.200	0.206
20	3.30	3.41	0.388	0.388	0.208	0.210
24	3.32	3.38	0.397	0.400	0.211	0.217
28	3.33	3.36	0.412	0.420	0.213	0.218
32	3.28	3.44	0.385	0.389	0.198	0.219
38	3.44	3.44	0.397	0.406	0.203	0.218

表3B 認証標準物質B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 <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		水溶性りん酸 (W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		水溶性加里 (W-K <sub>2</sub> O)	
0	8.33	8.49	7.99	8.03	6.88	6.94	8.59	8.75
12	8.27	8.30	8.11	8.11	7.01	7.01	8.81	8.84
20	8.24	8.31	8.08	8.09	6.99	7.00	8.65	8.70
24	8.17	8.18	8.09	8.17	6.96	6.98	9.02	9.04
28	8.32	8.33	8.14	8.17	6.94	6.96	8.96	9.05
32	8.21	8.22	8.16	8.17	6.94	6.98	8.64	8.68
38	8.36	8.39	8.02	8.08	7.00	7.01	8.71	8.79

表3B (続き)

経過月	砒素 (As)		カドミウム (Cd)		水銀 (Hg)		ニッケル (Ni)		鉛 (Pb)	
0	2.60	2.63	5.83	5.84	0.881	0.890	42.4	45.5	23.7	23.7
12	2.32	2.48	5.93	5.95	0.885	0.889	47.3	47.3	25.8	26.9
20	2.25	2.25	5.86	5.89	0.856	0.871	44.8	45.6	24.8	26.9
24	2.38	2.39	5.99	6.01	0.891	0.892	45.1	46.5	25.7	26.3
28	2.27	2.32	5.87	5.99	0.933	0.945	46.8	46.9	21.5	22.9
32	2.28	2.34	5.82	5.82	0.888	0.916	43.6	44.8	24.6	25.6
38	2.34	2.42	5.76	5.85	0.868	0.873	46.1	46.1	21.6	25.9

表3C 標準物質C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 <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		加里全量 (T-K <sub>2</sub> 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

表3C (続き)

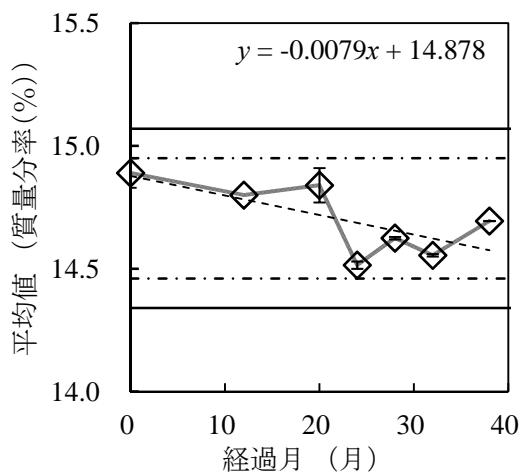
(mg/kg)

経過月	銅全量 (T-Cu)		亜鉛全量 (T-Zn)		ひ素 (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	1,015	1,015	20.7	21.1	1.79	1.82

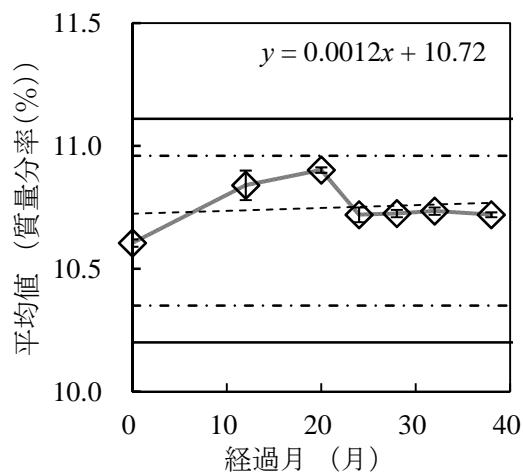
表3C (続き)

(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



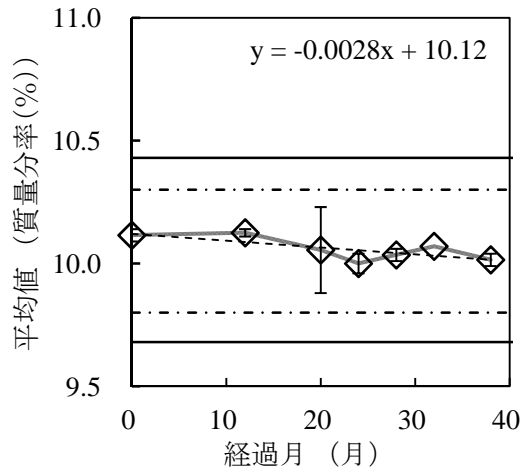
1. 標準物質A(窒素全量)



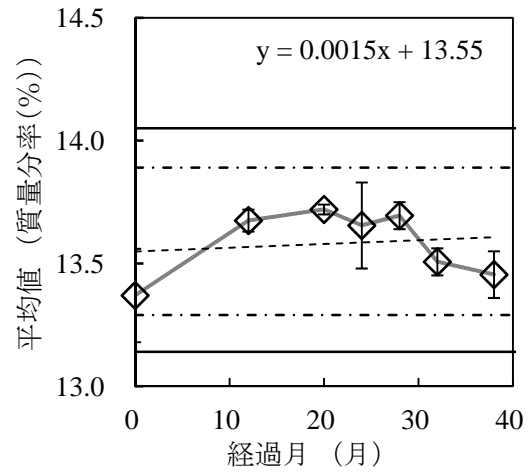
2. 標準物質A(アンモニア性窒素)

図 1A 標準物質 A のモニタリング試験成績

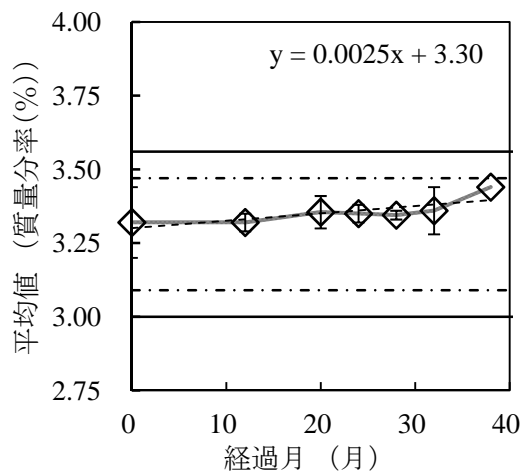
◇: 平均値                      エラーバー: 測定値の幅                      破線: 回帰直線  
 実線: 上下処置線              一点鎖線: 上下警戒線



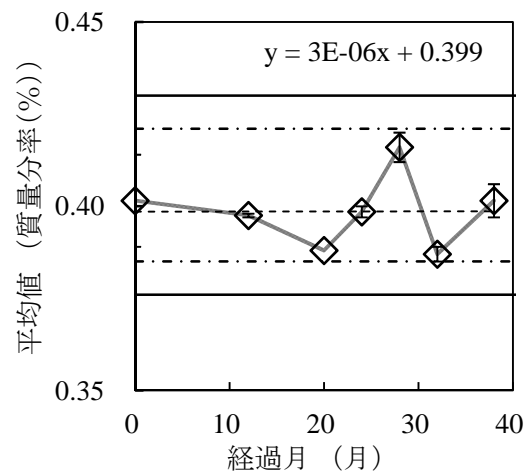
3. 標準物質A(く溶性りん酸)



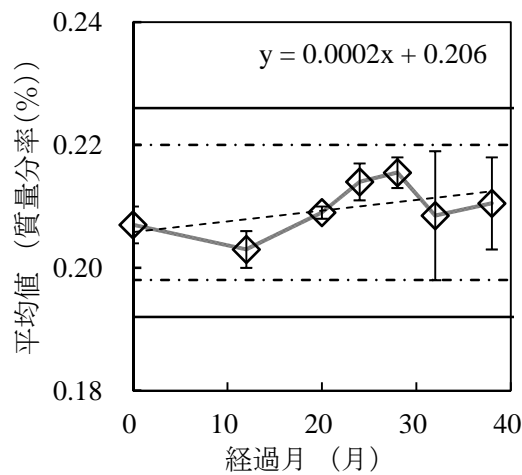
4. 標準物質A(水溶性加里)



5. 標準物質A(く溶性苦土)

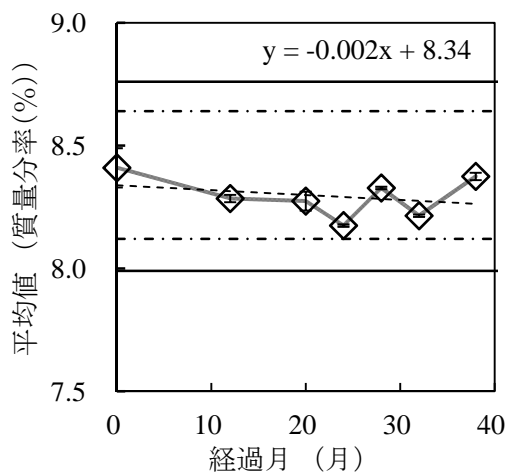


6. 標準物質A(く溶性マンガン)

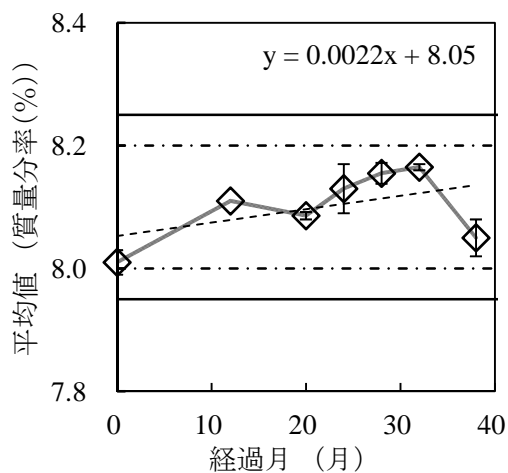


7. 標準物質A(く溶性ほう素)

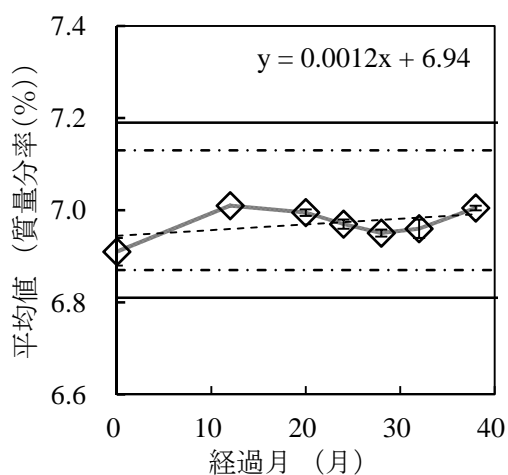
図 1A (続き)



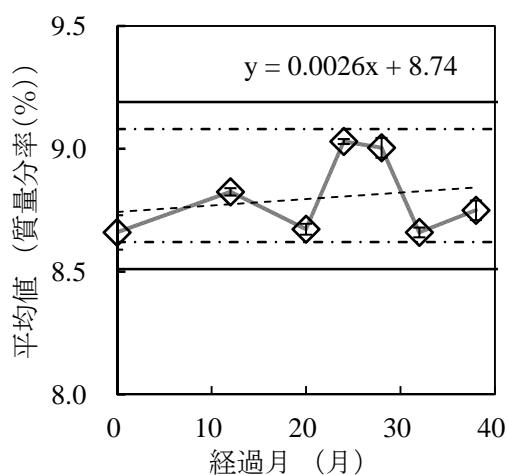
1. 標準物質B(アンモニア性窒素)



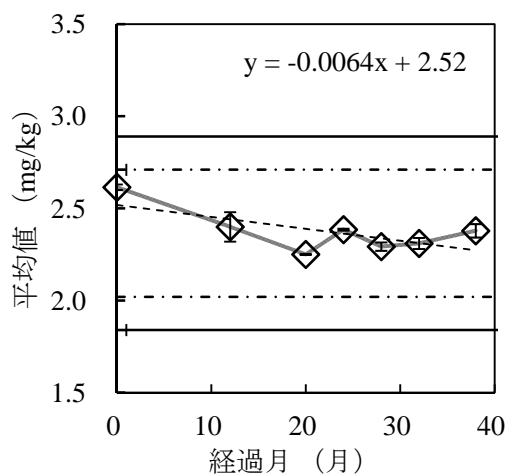
2. 標準物質B(可溶性りん酸)



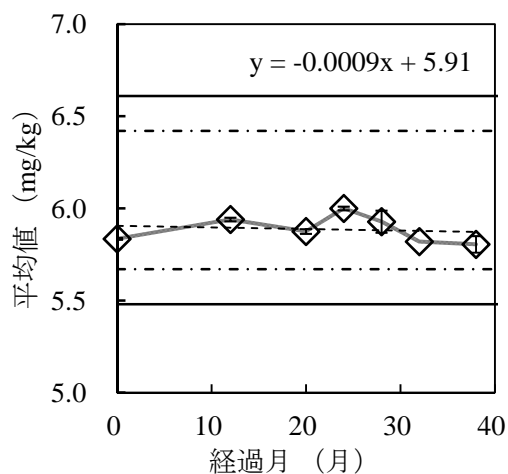
3. 標準物質B(水溶性りん酸)



4. 標準物質B(水溶性加里)



5. 標準物質B(ひ素)

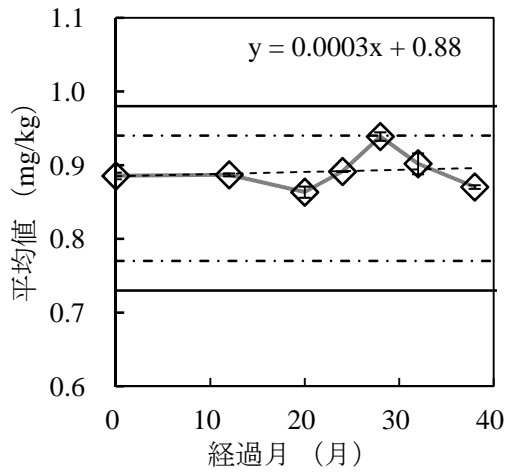


6. 標準物質B(カドミウム)

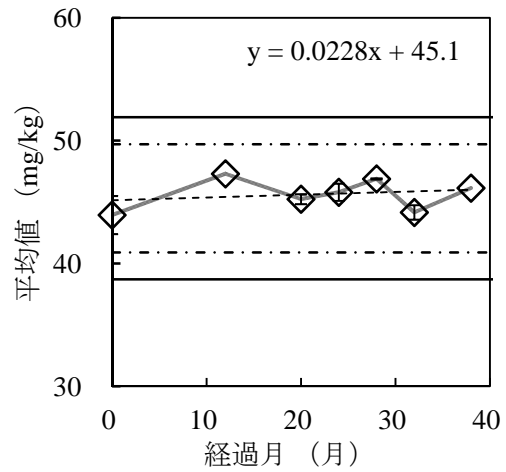
図 1B 標準物質 B のモニタリング試験成績

(脚注は図 1A 参照)

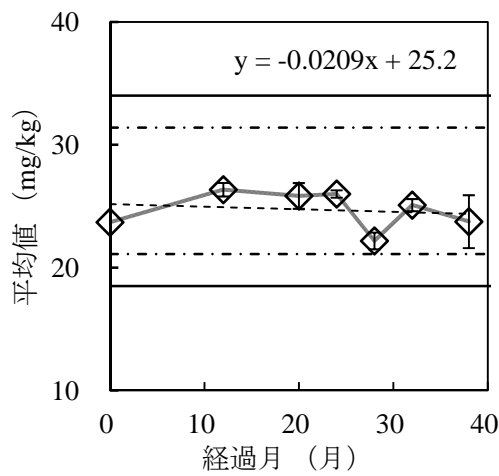




7. 標準物質B(水銀)

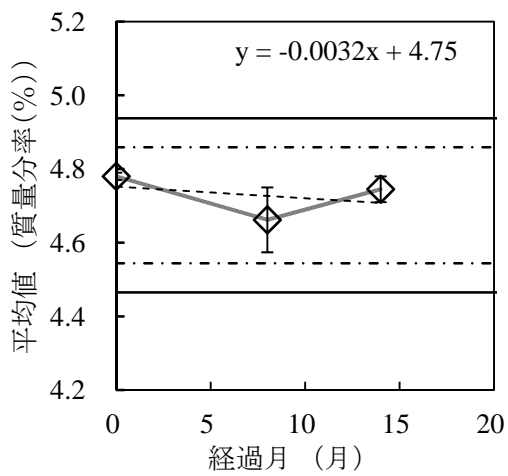


8. 標準物質B(ニッケル)

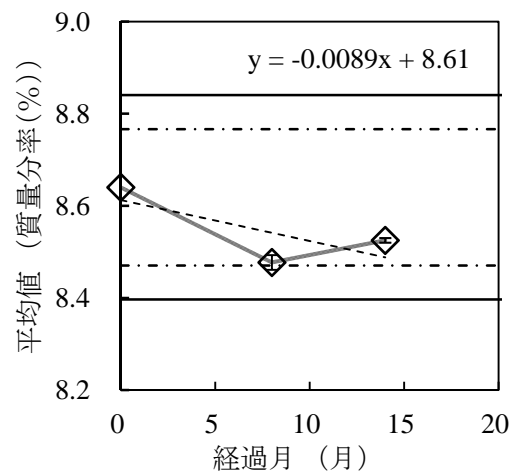


9. 標準物質B(鉛)

図 1B (続き)



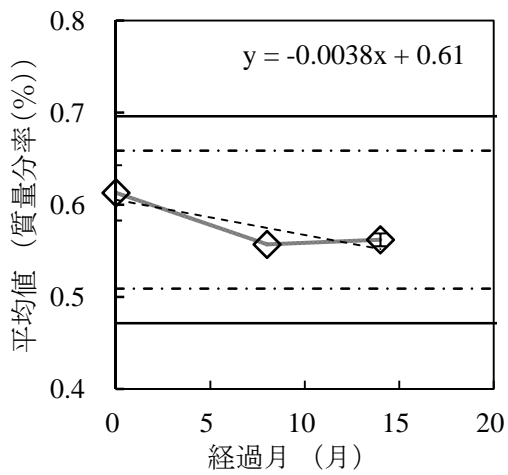
1. 標準物質C(窒素全量)



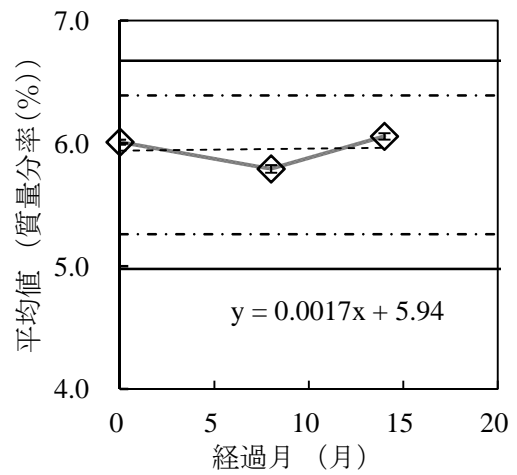
2. 標準物質C(りん酸全量)

図 1C 標準物質 C のモニタリング試験成績

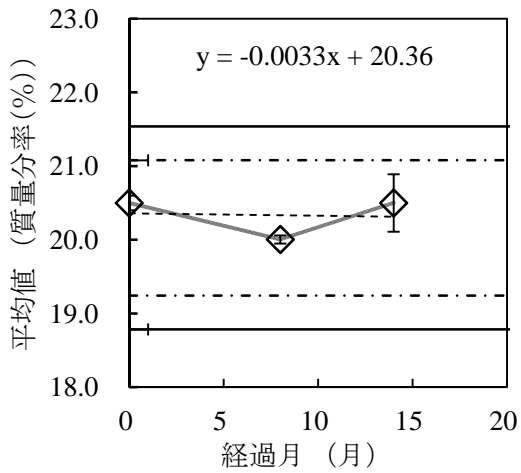
(脚注は図 1A 参照)



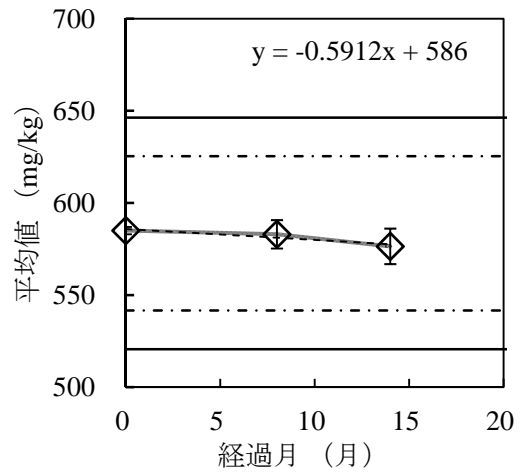
3. 標準物質C(加里全量)



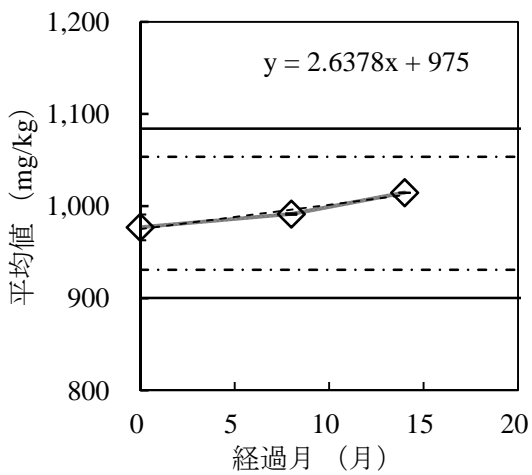
4. 標準物質C(石灰全量)



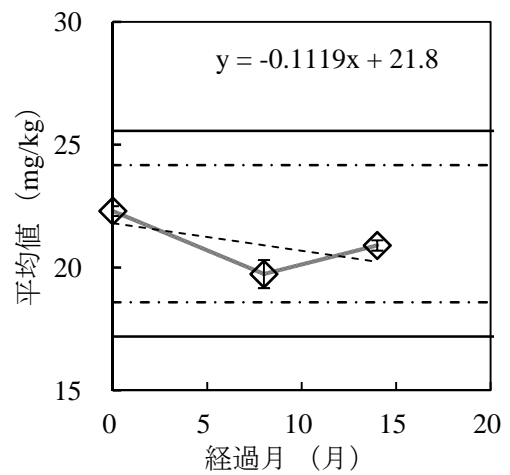
5. 標準物質C(有機炭素)



6. 標準物質C(銅)



7. 標準物質C(亜鉛)



8. 標準物質C(ひ素)

図 1C (続き)

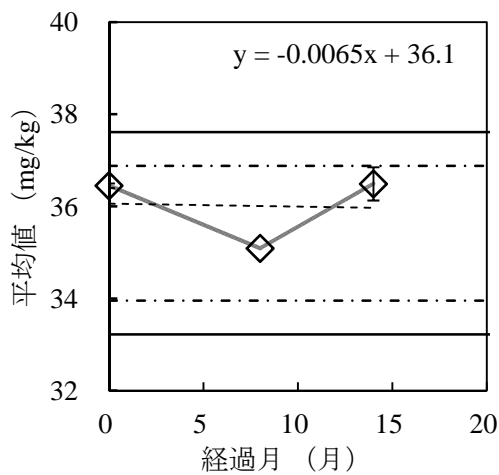
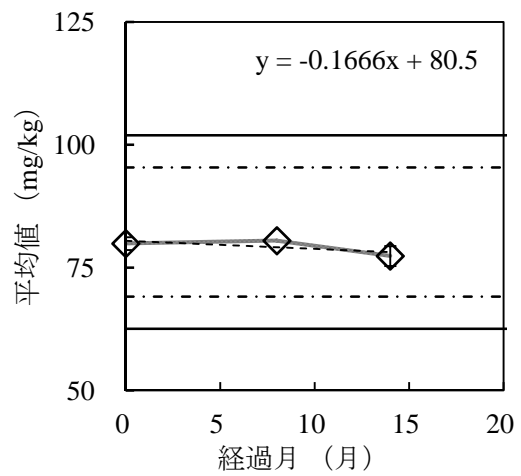
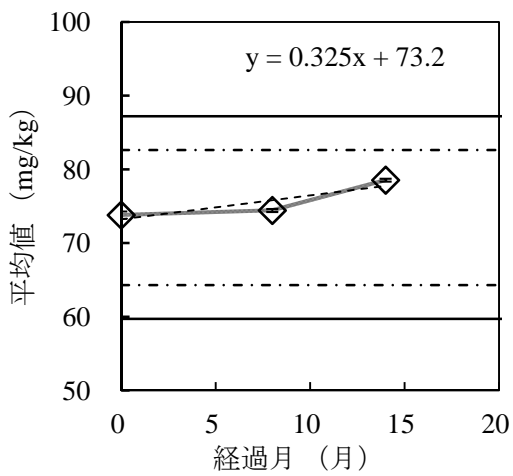
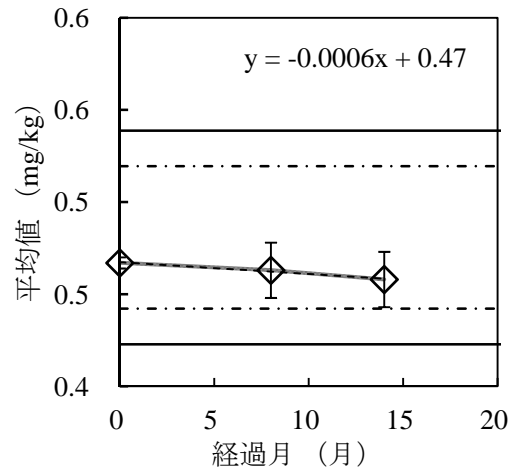
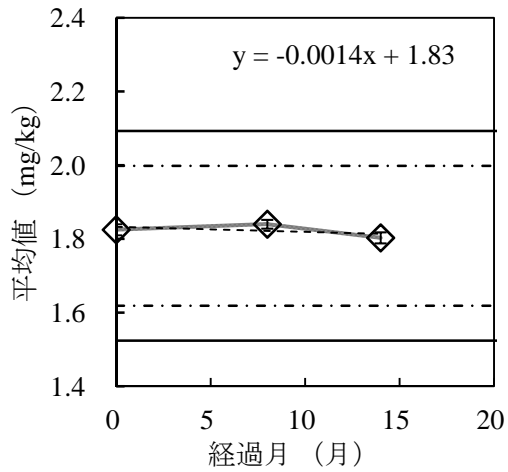


図 1C (続き)

## 2) 肥料認証標準物質の長期安定性評価

標準物質 A 及び標準物質 B の認証値設定時(0 ヶ月), 12 ヶ月後, 20 ヶ月後, 24 ヶ月後, 28 ヶ月後, 32 ヶ月後及び 38 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 4-1 及び表 4-2 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 35:2006(JIS Q 0035:2008)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( $t_{0.95,n-2}$ )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 及び標準物質 B の全ての認証成分において,  $|b_1| < s_{b_1} \times t_{0.95,n-2}$  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 及び標準物質 B の認証成分は, 認証値設定時から3年2ヶ月間安定であったと評価した. また, 試験回数は3回と少ないが, 標準物質 C について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は認められなかった.

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

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

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

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

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

$x_i$ : 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( $n$ =試験実施回数(7))

$b_1$ : 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)

$s_{b_1}$ : 回帰直線の傾きの標準誤差

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

表4-1 標準物質の安定性のモニタリング<sup>1)</sup>成績の評価結果

試験成分	$\bar{x}$ <sup>2)</sup> (mon.)	$\bar{y}$ <sup>3)</sup> (%) <sup>10)</sup>	回帰分析結果				$s_{b_1}$ <sup>7)</sup> ( $\frac{\%}{\text{mon.}}$ ) <sup>10)</sup>	判定 基準 <sup>8)</sup> ( $\frac{\%}{\text{mon.}}$ ) <sup>10)</sup>	判定 <sup>9)</sup>
			$b_1$ <sup>4)</sup>	$b_0$ <sup>5)</sup>	$s$ <sup>6)</sup>				
			( $\frac{\%}{\text{mon.}}$ ) <sup>10)</sup>	(%) <sup>10)</sup>	(%) <sup>10)</sup>				
(標準物質A)									
窒素全量 (T-N)	22.0	14.70	-0.0079	14.88	0.11	0.004	0.009	○	
アンモニア性窒素 (A-N)	22.0	10.75	0.0012	10.72	0.10	0.004	0.010	○	
く溶性りん酸 (C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	22.0	10.06	-0.0028	10.12	0.03	0.001	0.003	○	
水溶性加里 (W-K <sub>2</sub> O)	22.0	13.58	0.0015	13.55	0.15	0.006	0.015	○	
く溶性苦土 (C-MgO)	22.0	3.36	0.0025	3.30	0.03	0.0010	0.0027	○	
く溶性マンガン (C-MnO)	22.0	0.399	0.0000	0.399	0.011	0.0004	0.0010	○	
く溶性ほう素 (C-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	22.0	0.210	0.0002	0.206	0.004	0.0001	0.0004	○	
(標準物質B)									
アンモニア性窒素 (A-N)	22.0	8.29	-0.0020	8.34	0.09	0.004	0.010	○	
可溶性りん酸 (S-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	22.0	8.10	0.0022	8.05	0.05	0.002	0.005	○	
水溶性りん酸 (W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	22.0	6.97	0.0012	6.94	0.03	0.001	0.003	○	
水溶性加里 (W-K <sub>2</sub> O)	22.0	8.80	0.0026	8.74	0.17	0.007	0.017	○	
(標準物質C)									
窒素全量 (T-N)	7.3	4.73	-0.0032	4.75	0.08	0.008	0.102	○	
りん酸全量 (T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	7.3	8.55	-0.0089	8.61	0.08	0.008	0.101	○	
加里全量 (T-K <sub>2</sub> O)	7.3	0.58	-0.0038	0.61	0.02	0.002	0.028	○	
石灰全量 (T-CaO)	7.3	5.95	0.0017	5.94	0.20	0.02	0.25	○	
有機炭素 (O-C)	7.3	20.34	-0.0033	20.36	0.40	0.04	0.52	○	

- 1) 標準物質A及び標準物質Bは調製後の試験実施日から起算して28ヶ月後までモニタリング  
標準物質Cは調製後の試験実施日から起算して14ヶ月後までモニタリング
- 2) 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)
- 3) 標準物質A及び標準物質Bの試験成績の総平均値(データ数 = 試験回数(7) × 併行試験数(2))  
標準物質Cの試験成績の総平均値(データ数 = 試験実施月数(3) × 併行試験数(2))
- 4) 回帰直線の傾き
- 5) 回帰直線の切片
- 6) 予測の標準誤差
- 7) 回帰直線の傾きの標準誤差
- 8)  $s_{b_1} \times t_{0.95, n-2}$
- 9) ○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  
 $|b_1| < s_{b_1} \times t_{0.95, n-2}$
- 10) 表中の%は質量分率

表4-2 標準物質の安定性のモニタリング<sup>1)</sup>成績の評価結果

試験成分	$\bar{x}$ <sup>2)</sup> (mon.)	$\bar{y}$ <sup>3)</sup> (mg/kg)	回帰分析結果			$s_{b_1}$ <sup>7)</sup> ( $\frac{\text{mg/kg}}{\text{mon.}}$ )	判定	
			$b_1$ <sup>4)</sup> ( $\frac{\text{mg/kg}}{\text{mon.}}$ )	$b_0$ <sup>5)</sup> (mg/kg)	$s$ <sup>6)</sup> (mg/kg)		基準 <sup>8)</sup> ( $\frac{\text{mg/kg}}{\text{mon.}}$ )	判定 <sup>9)</sup>
			<b>(標準物質B)</b>					
砒素 (As)	22.0	2.38	-0.0064	2.52	0.09	0.004	0.009	○
カドミウム (Cd)	22.0	5.89	-0.0009	5.91	0.08	0.003	0.008	○
水銀 (Hg)	22.0	0.89	0.0003	0.88	0.03	0.001	0.003	○
ニッケル (Ni)	22.0	45.6	0.0228	45.1	1.4	0.05	0.13	○
鉛 (Pb)	22.0	24.7	-0.0209	25.2	1.7	0.06	0.16	○
<b>(標準物質C)</b>								
銅全量 (T-Cu)	7.3	581	-0.5912	586	2.3	0.2	3.0	○
亜鉛全量 (T-Zn)	7.3	994	2.6378	975	5.8	0.6	7.4	○
砒素 (As)	7.3	21.0	-0.1119	21.8	1.4	0.1	1.8	○
カドミウム (Cd)	7.3	1.82	-0.0014	1.83	0.02	0.002	0.029	○
水銀 (Hg)	7.3	0.46	-0.0006	0.47	0.0009	0.00009	0.00119	○
ニッケル (Ni)	7.3	75.6	0.3250	73.2	1.7	0.2	2.2	○
クロム (Cr)	7.3	79.3	-0.1666	80.5	1.7	0.2	2.1	○
鉛 (Pb)	7.3	36.0	-0.0065	36.1	1.1	0.1	1.4	○

脚注は表4-1を参照

### 3) 肥料認証標準物質の有効期限

標準物質 A 及び標準物質 B の有効期限は、2012 年 11 月 30 日の肥料等技術検討会肥料認証標準物質調製部会の審議を受け、有効期限を 2 年延長し 2015 年 6 月末に変更した。その後、継続して長期安定性モニタリング試験を行った結果、標準物質 A 及び標準物質 B は認証値設定から 3 年 2 ヶ月間の安定性が確認された。今後、有効期限内に変質等が見られた場合には、FAMIC のホームページに掲載すること等で使用者に周知することとする。

### 4) ERM Application Note 1 よる測定値と認証値との比較(参考)

認証標準物質の測定値と認証値を比較する方法として、それらの差をそれらの不確かさを用いて評価する方法が ERM Application Note 1<sup>10)</sup>に紹介されている。この評価方法は新しい測定方法の妥当性確認のために紹介されているが、参考のため、今回の標準試料 A 及び標準試料 B の長期安定性試験成績への適用を試みることにした。

まず、長期安定性試験成績の総平均値 ( $\bar{y}_{\text{meas}}$ ) 及び認証値 ( $\mu$ ) とそれらの差の絶対値 ( $\Delta_m$ ) ((h) 式) 並びに (i) 式より認証標準物質の標準不確かさ ( $u_{\text{CRM}}$ ) 及び (j) 式より総平均値の標準不確かさ ( $u_{\text{meas}}$ ) を表 5 に示した。得られた  $u_{\text{meas}}$  及び  $u_{\mu}$  を用いて (k) 式より  $\Delta_m$  の合成標準不確かさ ( $u_{C(\Delta_m)}$ ) を算出し、更に包含係数 ( $k = 2$ ) を用いて (l) 式より拡張不確かさ ( $U_{C(\Delta_m)}$ ) を算出して表 5 に示し、 $\Delta_m$  と  $U_{C(\Delta_m)}$  を比較した (式 (m))。その結果、標準試料 A (7 成分) 及び標準試料 B (9 成分) の 16 成分のうち 14 成分は、 $\Delta_m$  が  $U_{C(\Delta_m)}$  を超えていないことから、測定値の総平均値 ( $\bar{y}_{\text{meas}}$ ) 及び認証値 ( $\mu$ ) の間に有意差は認められなかった。有意差が認められた 2 成分のうち、く溶性苦土の  $\Delta_m$  (質量分率 0.08 %) は、認証値 (質量分率 3.28 %) に対して 2 % であり、拡張不確かさをわずかに 0.01 % 超えていた程度であった。また、カドミウムの  $\Delta_m$  (0.15 mg/kg) は、認証値 (6.04 mg/kg) に対して

2 % であり, 拡張不確かさをわずかに 0.03 mg/kg 超えていた程度であった. なお, 式(j)による長期安定性試験成績の総平均値の不確かさ( $u_{\text{meas}}$ )の推定が実際の標準不確かさより過小評価していることも考えられた<sup>10)</sup>.

$$\Delta_m = |\bar{y}_{\text{meas}} - \mu| \quad \dots (h)$$

$$u_{\text{CRM}} = \frac{U_{95\%}}{2} \quad \dots (i)$$

$$u_{\text{meas}} = \sqrt{\frac{s_d^2 + \frac{s_r^2}{n}}{d}} \quad \dots (j)$$

$$u_{C(\Delta_m)} = \sqrt{u_{\text{meas}}^2 + u_{\text{CRM}}^2} \quad \dots (k)$$

$$U_{C(\Delta_m)} = 2u_{C(\Delta_m)} \quad \dots (l)$$

$$\Delta_m \leq U_{C(\Delta_m)} \quad \dots (m)$$

$\bar{y}_{\text{meas}}$ : 長期安定性試験成績の総平均値

$\mu$ : 認証値

$\Delta_m$ : 総平均値と認証値の差の絶対値

$u_{\text{CRM}}$ : 認証値の標準不確かさ

$U_{95\%}$ : 認証値の拡張不確かさ(包含係数  $k=2$ )

$u_{\text{meas}}$ : 測定の標準不確かさ

$s_d$ : 日間標準偏差

$d$ : 試験回数(7)

$s_r$ : 併行標準偏差

$n$ : 繰返し数(2)

$u_{C(\Delta_m)}$ :  $\Delta_m$  の合成標準不確かさ

$U_{C(\Delta_m)}$ :  $\Delta_m$  の拡張不確かさ(包含係数  $k=2$ )

表5 長期安定性試験成績の総平均値と認証値の比較

試験成分	単位	$\bar{y}_{\text{meas}}^{1)}$	$u_{\text{meas}}^{2)}$	$\mu^{3)}$	$u_{\text{CRM}}^{4)}$	$\Delta_m^{5)}$	$U_{C(\Delta_m)}^{6)}$
(標準物質A)							
窒素全量 (T-N)	(%) <sup>7)</sup>	14.70	0.05	14.71	0.04	0.01	0.13
アンモニア性窒素 (A-N)	(%) <sup>7)</sup>	10.75	0.04	10.66	0.05	0.09	0.12
く溶性りん酸 (C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	(%) <sup>7)</sup>	10.06	0.03	10.05	0.04	0.01	0.09
水溶性加里 (W-K <sub>2</sub> O)	(%) <sup>7)</sup>	13.58	0.05	13.59	0.04	0.01	0.14
く溶性苦土 (C-MgO)	(%) <sup>7)</sup>	3.36	0.02	3.28	0.02	0.08	0.07
く溶性マンガン (C-MnO)	(%) <sup>7)</sup>	0.399	0.004	0.403	0.003	0.004	0.009
く溶性ほう素 (C-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(%) <sup>7)</sup>	0.210	0.002	0.209	0.002	0.001	0.005
(標準物質B)							
アンモニア性窒素 (A-N)	(%) <sup>7)</sup>	8.29	0.03	8.38	0.03	0.09	0.09
可溶性りん酸 (S-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	(%) <sup>7)</sup>	8.10	0.02	8.10	0.01	0.00	0.05
水溶性りん酸 (W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	(%) <sup>7)</sup>	6.97	0.01	7.00	0.02	0.03	0.05
水溶性加里 (W-K <sub>2</sub> O)	(%) <sup>7)</sup>	8.80	0.06	8.85	0.04	0.05	0.14
ひ素 (As)	(mg/kg)	2.38	0.04	2.36	0.05	0.02	0.13
カドミウム (Cd)	(mg/kg)	5.89	0.03	6.04	0.05	0.15	0.12
水銀 (Hg)	(mg/kg)	0.89	0.01	0.86	0.01	0.03	0.03
ニッケル (Ni)	(mg/kg)	45.6	0.5	45.3	0.6	0.3	1.6
鉛 (Pb)	(mg/kg)	24.7	0.6	26.2	0.7	1.5	1.9

1) 内部品質管理試験成績の総平均値(データ数 = 試験回数(7) × 繰返し数(2))

2) 総平均値の標準不確かさ

3) 認証値

4) 認証値の標準不確かさ

5) 平均値と認証値の差の絶対値

6) 平均値と認証値の差の合成拡張不確かさ(包含係数:  $k = 2$ )

7) 質量分率

#### 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-10)、標準物質B(普通化成肥料FAMIC-B-10)及び標準物質C(汚泥発酵肥料FAMIC-C-12)の有効期限を確認するために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、標準物質B及び標準物質C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線を超えることはなかった。また、試験成績をISO Guide 35:2006(JIS Q 0035:2008)<sup>6)</sup>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及び標準物質Bについて認証値設定後3年2ヶ月間の全ての認証成分の安定性が確認された。

肥料認証標準物質の認証成分の長期安定性を確認することは、利用者の利便性向上に寄与するものと考えられる。一方、肥料の認証標準物質は、国内には他に調製している例はない。更に、国外で利用されている肥料認証標準物質は我が国の特有の肥料成分及びその試験方法が網羅されておらず、また、我が国向けの肥料認証標準物質も調製されていない。このような観点から、この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いものと期待される。



## 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 (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) 高橋佐貴子, 廣井利明, 八木寿治, 井塚進次郎, 山西正将, 秋元里乃, 白井裕治, 柴田政人: 2010 年度肥料認証標準物質の開発—高度化成肥料 FAMIC-A-10 及び普通化成肥料 FAMIC-B-10—, 肥料研究報告, **4**, 107~121, (2009)
- 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) ISO Guide 34 (2009): “General requirements for the competence of reference material producers” (JIS Q 0034: 2012, 「標準物質生産者の能力に関する一般要求事項」)
- 6) 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」)
- 7) ISO Guide 31 (2000): “Reference materials—Contents of certificates and labels” (JIS Q 0031 : 2002, 「標準物質—認証書及びラベルの内容」)
- 8) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC) : 肥料等試験法  
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub9.html>>
- 9) ISO 5725-6 (1994): “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 6: Use in practice of accuracy values” (JIS Z 8402-6: 1999, 「測定方法及び測定結果の精確さ(真度及び精度)—第6部: 精確さに関する値の実用的な使い方」)
- 10) Thomas Linsinger : “Comparison of a measurement result with the certified value”, European Reference Materials' application note 1, European Commission - Joint Research Centre Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) (2010)  
<[http://www.erm-crm.org/ERM\\_products/application\\_notes/application\\_note\\_1/Documents/erm\\_application\\_note\\_1\\_english\\_rev3.pdf](http://www.erm-crm.org/ERM_products/application_notes/application_note_1/Documents/erm_application_note_1_english_rev3.pdf)>

## Long-term Stability Evaluation of Fertilizer Certified Reference Materials for Determination of Major Components and Harmful Elements: High-Analysis Compound Fertilizer (FAMIC-A-10) and Ordinary Compound Fertilizer (FAMIC-B-10) and Composted Sludge Fertilizer (FAMIC-C-12)

Shigeyuki INABA<sup>1</sup>, Yasuharu KIMURA<sup>1</sup>, Taku FUJITA<sup>1</sup>, Keisuke AOYAMA<sup>1</sup>,  
Kouhei ITOU<sup>1</sup>, Masanori HASEGAWA<sup>1</sup> and Yuji SHIRAI<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center

<sup>2</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC) has performed long-term stability examinations to confirm shelf life of fertilizer certified reference materials (CRMs), high-analysis compound fertilizer (FAMIC-A-10), ordinary compound fertilizer (FAMIC-B-10) and composted sludge fertilizer (FAMIC-C-12) for analysis of major components and harmful elements. FAMIC-A-10 is certified for the contents of total nitrogen (T-N), ammonium nitrogen (A-N), citric acid-soluble phosphorus (C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), water-soluble potassium (W-K<sub>2</sub>O), citric acid-soluble magnesium (C-MgO), citric acid-soluble manganese (C-MnO) and citric acid-soluble boron (C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). FAMIC-B-10 is certified for the concentrations of ammonium nitrogen (A-N), neutral citrate-soluble phosphorus (S-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), water-soluble phosphorus (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), water-soluble potassium (W-K<sub>2</sub>O), arsenic (As), cadmium (Cd), lead (Pb), nickel (Ni) and mercury (Hg). FAMIC-C-12 is certified for the concentrations of total nitrogen (T-N), total phosphoric acid (T-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), total potassium (T-K<sub>2</sub>O), 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). The monitoring long-term stability was evaluated 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 was no need to update the certified value and its uncertainty. From these results of the statistical analysis, the all certified values of the CRMs of high-analysis compound fertilizer (FAMIC-A-10) and ordinary compound fertilizer (FAMIC-B-10) were stable for three years and two months after preparation. In addition, composted sludge fertilizer (FAMIC-C-12) had little examination number of times, but was the same. It is compared the certification level with the measurements of CRMs by an introduced evaluation method in ERM Application Note 1 by reference. 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), compound fertilizer, composted sludge fertilizer, major component, harmful elements, ISO Guide 31, ISO Guide 35, long-term stability, monitoring examination

(Research Report of Fertilizer, 7, 105~122, 2014)