

## 6-1 汚泥肥料中のひ素測定

— 分解方法の改良 —

浅尾直紀<sup>1,(2)</sup>, 石田有希恵<sup>1,(2)</sup>, 井塚進次郎<sup>1</sup>, 齊木雅一<sup>1,(3)</sup>

キーワード ひ素, 汚泥肥料, 原子吸光光度法, 水素化物発生装置

### 1. はじめに

平成 11 年に肥料取締法が改正<sup>1)</sup>され, 特殊肥料であった汚泥肥料が普通肥料となり, 国の登録を受けることとなった。また, 同時に制定された環境 2 法<sup>2, 3)</sup>により, 家畜排泄物の適正管理及び有効利用が促進されることとなった。さらに近年, 食品リサイクル法<sup>4)</sup>及びリサイクル法<sup>5)</sup>により, 下水, し尿及び食品工場の廃水などの汚泥のリサイクルの気運が進み, 汚泥肥料が普通肥料として登録される件数が増大している。そのため, 当所においては汚泥肥料の検査点数が増加することとなった。肥料公定法<sup>6)</sup>においてひ素を定量する際には, 試料の分解に要する時間が 6 時間と規定されているため, 設備に限りがあり, 多検体を同時に分解することは困難であった。そのため, 分解時間の短縮を目的とし, 以下の検討を実施した。

ひ素の公定法が記載されている飼料分析基準<sup>7)</sup>及び底質調査方法<sup>8)</sup>の分解方法に従って汚泥肥料を分析したところ肥料分析法の定量値と高い相関があることを確認した。また, 底質調査方法では肥料公定法の分解方法と同程度の時間を必要としたが, 飼料分析基準に従って汚泥肥料の分解時間を検討した結果, 肥料公定法より約 3 時間短縮することができた。そこで, 飼料分析基準の方法による汚泥肥料中のひ素試験法の妥当性確認を実施したので, その概要を報告する。

### 2. 材料及び方法

#### 1) 試料の採取及び調製

汚泥発酵肥料 13 点, し尿汚泥肥料 6 点, 工業汚泥肥料 2 点, 下水汚泥肥料 1 点, 焼成汚泥肥料 1 点及び分解に時間がかかる甲殻類質肥料 2 点 (計 25 点) を次のとおり収集して分析に供した。

汚泥肥料等 2~3 kg を採取し, ビニール袋に入れて密封し, 分析時まで冷暗所で保存した。分析の際, 採取した肥料を室温まで戻し, 必要に応じて 60 °C で 40~70 時間予備乾燥し, 目開き 500 µm のふるいを全通するまで粉碎して分析用試料を調製した。

#### 2) 装置

- (1) 原子吸光分析装置: Thermo Electron 製 SOLAAR S Series
- (2) 水素化物発生装置: Thermo Electron 製 HYD10U
- (3) 水素化物原子化装置: Thermo Electron 製 HYD20U
- (4) 砂浴

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> (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

<sup>3</sup> (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

### 3) 試料溶液の調製

#### (1) 肥料公定法による試料溶液の調製(以下、「肥料分析法」という)

分析試料 2 g を正確に量ってトルビーカー100~300 mL に入れ, 少量の水, 硫酸 2 mL, 硝酸 5 mL 及び過塩素酸 20 mL を加え, 時計皿で覆い砂浴上で加熱した. 更に, 時計皿をはずして液量が 2 mL 以下になるまで加熱し, 放冷後, 硝酸 5 mL 及び過塩素酸 5 mL を加え, 加熱を続けて 6 時間分解し, その後液量が 2 mL 以下になるまで濃縮した. 放冷後塩酸 (1+5) 25 mL を加え, 加温して溶かし, 冷却後水を用いて全量フラスコ 100 mL に移し, 標線まで水を加えた後, ろ紙 3 種を用いてろ過し, 試料溶液とした.

#### (2) 飼料分析基準による試料溶液の調製(以下、「飼料分析基準」という)

分析試料 2 g を正確に量ってトルビーカー100~300 mL に入れ, 硫酸 5 mL, 硝酸 10 mL を加え, 時計皿で覆い一夜放置し, 砂浴上で穏やかに約 30 分間加熱後, 強熱し褐色の硝酸由来のガスが発生しなくなってから砂浴から下ろし, 放冷後, 過塩素酸 5 mL を加え, 再び時計皿で覆い 300°C 以上で加熱し, 更に, 時計皿をはずして液量が 2 mL 以下になるまで加熱して濃縮した. 放冷後塩酸 (1+10) 5 mL, 水 20 mL を加え, 加温して溶かし, 冷却後水を用いて全量フラスコ 100 mL に移し, 標線まで水を加えた後, ろ紙 3 種を用いてろ過し, 試料溶液とした.

#### (3) 底質調査方法による試料溶液の調製(以下、「底質調査法」という)

分析試料 2 g を正確に量ってトルビーカー100~300 mL に入れ, 硫酸 (1+1) 15 mL, 硝酸 15 mL を加え, 時計皿で覆い砂浴上で穏やかに加熱し, 液量が 15 mL になったら強熱し液量を 5 mL 以下にした. 放冷後硝酸 10 mL を加え褐色の硝酸由来のガスが発生しなくなってから砂浴から下ろし, 放冷後, 硝酸 5 mL, 過塩素酸 3 mL を加え, 再び時計皿で覆い強熱し, 更に, 時計皿をはずして液量が 5 mL 以下になるまで加熱して濃縮した. 放冷後水 50 mL を加え, 加温して溶かし, 冷却後水を用いて全量フラスコ 100 mL に移し, 標線まで水を加えた後, ろ紙 3 種を用いてろ過し, 試料溶液とした.

### 4) ひ素の測定

水素化ほう素ナトリウム試液, 40 (w/v) % よう化カリウム溶液, 塩酸 (1+1) 及び試料溶液を原子吸光光度計に連結した水素化物発生装置に一定量入れ, 混合, 反応させた. 発生した水素化ひ素を赤熱した石英セルにアルゴンで導き, 波長 193.7 nm の吸光度を測定した.

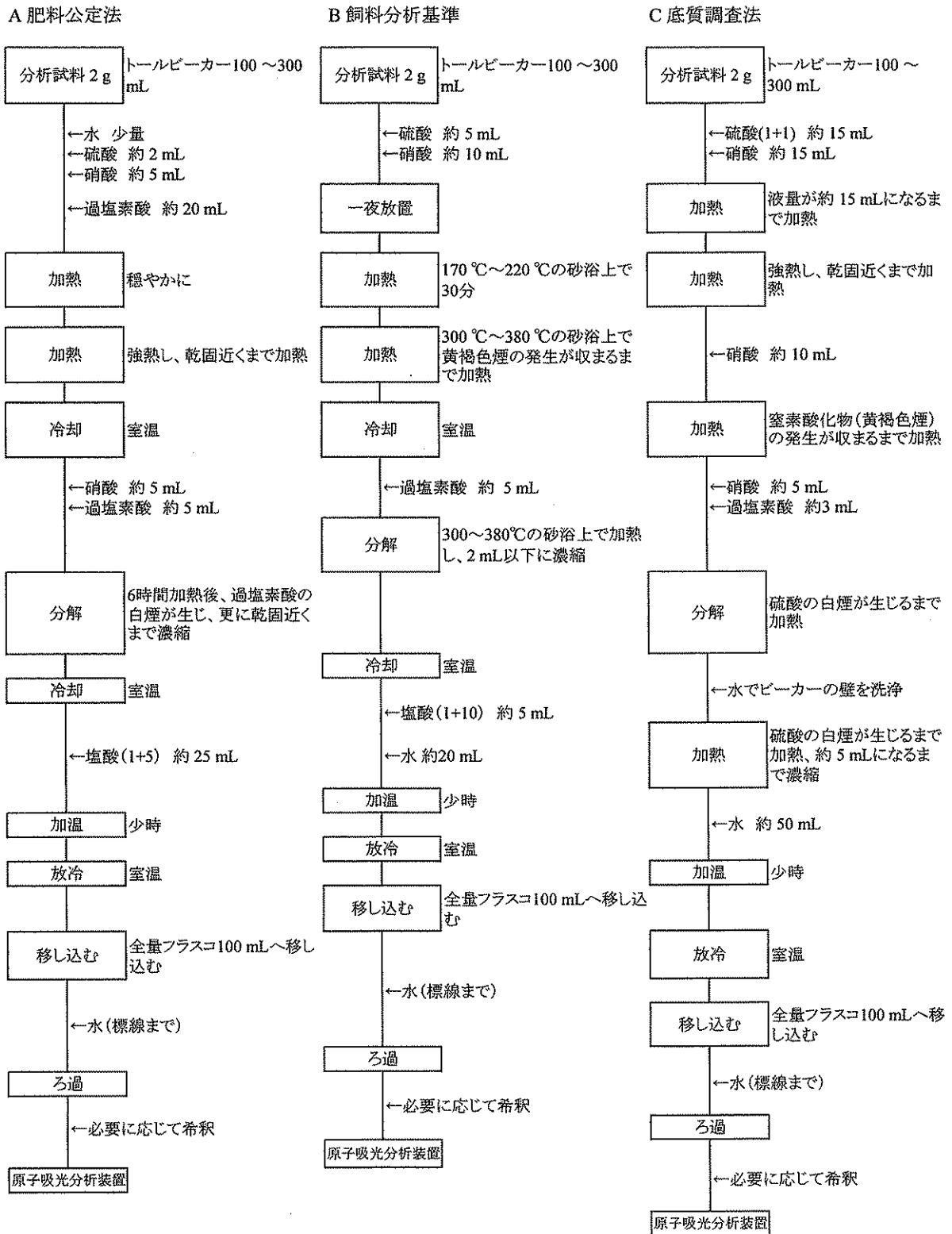


図 1 肥料公定法, 飼料分析基準及び底質調査法による分析方法

### 3. 結果および考察

#### 1) 試料溶液の調製(分解方法)

##### (1) 分解方法の選定

全ひ素の定量には試料中の有機ひ素等を  $As^{5+}$  に酸化する必要がある。その際に分解液中に有機物や硝酸が残留すると定量の際、ひ素の水素化を阻害することが一般に知られている<sup>9)</sup>。そのため十分な温度、時間で酸分解し、有機物及び硝酸を除去する必要がある。硫酸-硝酸による分解では硫酸白煙状態(沸点(338℃)近傍での加熱状態)に加熱すると、炭化物などの分解に効果が高く、硫酸は沸点が高いので硫酸より沸点の低い硝酸(121℃)、過塩素酸(203℃)などを加熱蒸発により除去できる。過塩素酸は高温で強い酸化力を示し、Asイオンの高い価数への酸化に有効だが、単独での有機物との加熱は爆発の危険がある<sup>10, 11)</sup>。これらのことから硫酸-硝酸-過塩素酸を用いた湿式分解がひ素の分析に適すと考えられる。2.3)に示した飼料分析基準及び底質調査法を選定し、それぞれの分解方法と肥料分析法について得られた定量値を比較することとした。

##### (2) 肥料公定法, 飼料分析基準, 底質調査法の分解方法の比較

飼料分析基準による分析試料中のひ素の定量値の範囲は 0.7~28.6 mg/kg であり、肥料公定法に対する割合及びその差は 80~117%(平均値 97%)であった。両者の定量値の間に高い相関( $r = 0.999$ ,  $Y = 0.989X - 0.120$ )が認められた(図 2)。底質調査法による分析試料中のひ素の定量値の範囲は 0.8~29.8 mg/kg であり、肥料公定法に対する割合及びその差は 91~155%(平均値 108%)であった。両者の定量値の間に高い相関( $r = 0.999$ ,  $Y = 1.014X + 0.085$ )が認められた(図 3)。

これら 3 方法間に分解操作上の違いによる定量値の差は認められなかった。

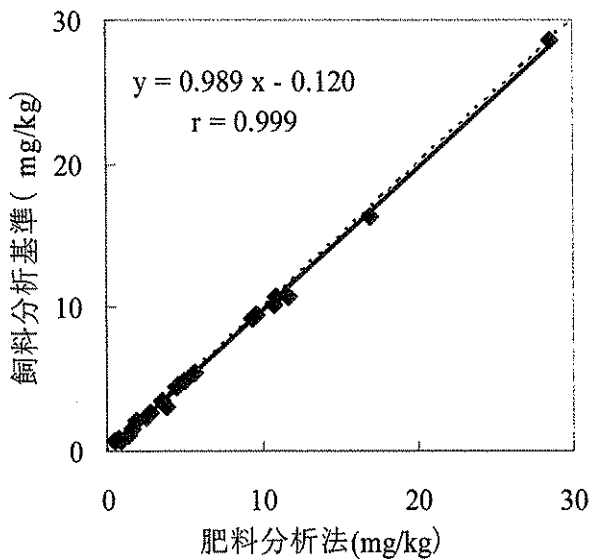


図2 肥料分析法と飼料分析基準の相関図

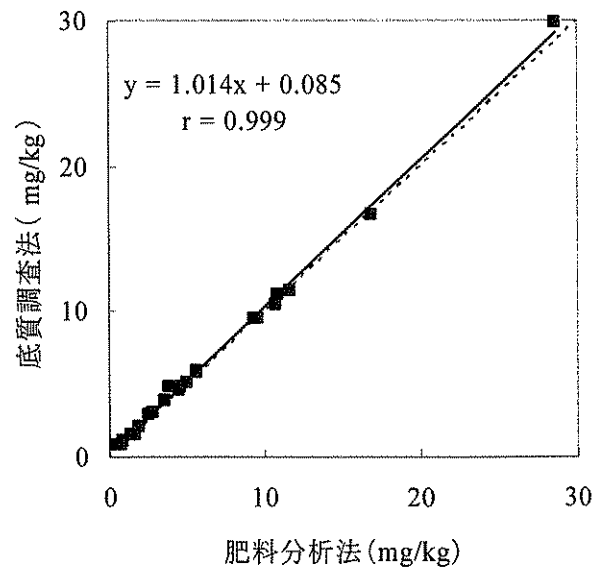


図3 肥料分析法と底質調査法の相関図

##### (3) 飼料分析基準における分解時間の検討

肥料公定法における 6 時間分解する過程を飼料分析基準での分解により、どの程度短縮できるか検討し

た. 底質調査法では上記検討により, 液量が多いため濃縮に時間を要し, 肥料公定法と同程度の時間が必要であったため, 除外することとした. 4種類の試料を用いて, 分解時間を1~6時間に設定し, 定量した. その結果, 表1及び図4に示すとおり, いずれの試料においても2~3時間で肥料公定法の定量値に対し96%以上の回収率が得られた. このことから完全に分解するまで2~3時間で十分と考えられ, 飼料分析基準に従った方法により分解時間が約3時間短縮できることを確認した.

表1 飼料分析基準による分解時間別分析結果

| 肥料の種類  | 肥料分析法 | 飼料分析基準の分解時間 (時間) |      |      |      |      |      |
|--------|-------|------------------|------|------|------|------|------|
|        |       | 1                | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
| 汚泥発酵肥料 | 4.88  | 4.95             | 5.12 | 5.04 | 5.25 | 5.11 | 5.11 |
| 工業汚泥肥料 | 1.75  | 1.56             | 1.68 | 1.72 | 1.77 | 1.71 | 1.72 |
| し尿汚泥肥料 | 17.8  | 17.2             | 17.6 | 17.8 | 17.9 | 17.7 | 18.2 |
| 甲殻類質肥料 | 30.4  | 28.2             | 30.3 | 30.9 | 31.9 | 31.8 | 32.5 |

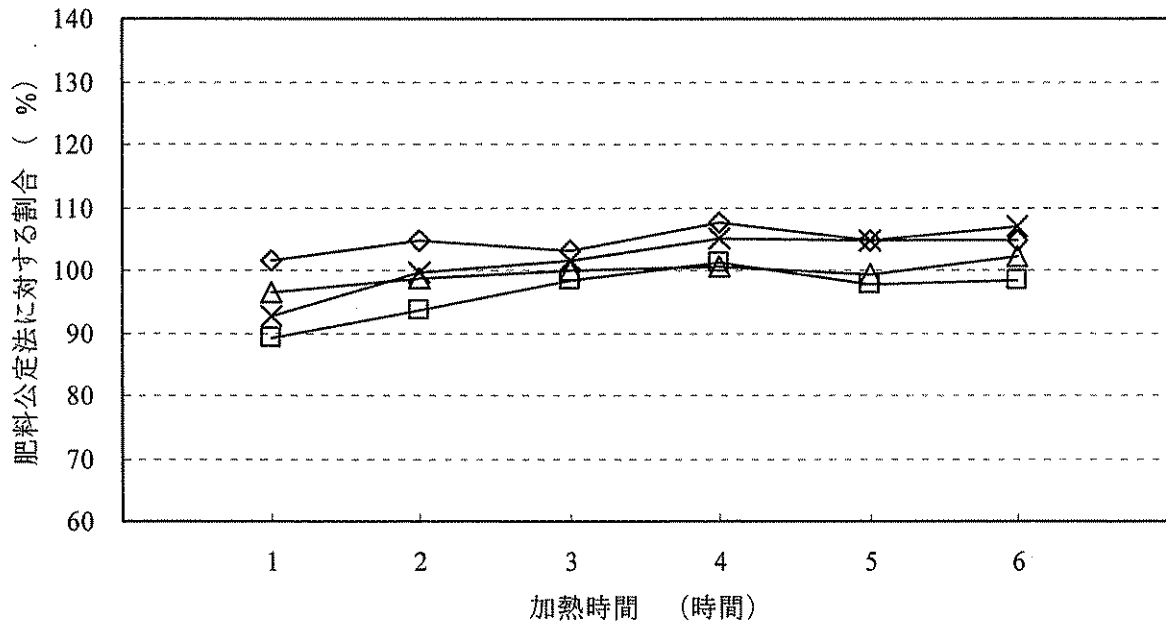


図4 飼料分析基準における加熱時間のひ素定量値への影響

—◇— 汚泥発酵肥料 —□— 工業汚泥肥料 —△— し尿汚泥肥料 —×— 甲殻類質肥料

## 2) 添加回収試験

飼料分析基準による回収率及び室内繰返し精度を確認するため, 添加回収試験を実施した結果を表2に示した. 供試試料として0.1 mg/kg相当量を含む5点の試料について, ひ素として5 mg/kg及び50 mg/kg相当量添加し, 試験した結果, 回収率は94.6%~103.3%, その繰返し精度は相対標準偏差(RSD)として0.3~5.1%であった.

表2 添加回収試験結果

| 試料名     | 添加濃度<br>(mg/g) | 平均回収率 <sup>a)</sup><br>(%) | 相対標準偏差<br>(%) |
|---------|----------------|----------------------------|---------------|
| 汚泥発酵肥料A | 5              | 102.7                      | 0.4           |
|         | 50             | 99.4                       | 2.0           |
| 汚泥発酵肥料B | 5              | 99.9                       | 1.8           |
|         | 50             | 98.6                       | 5.1           |
| 汚泥発酵肥料C | 5              | 102.5                      | 0.6           |
|         | 50             | 99.0                       | 1.5           |
| 工業汚泥肥料  | 5              | 103.3                      | 0.8           |
|         | 50             | 94.6                       | 2.7           |
| し尿汚泥肥料  | 5              | 103.3                      | 4.0           |
|         | 50             | 100.6                      | 0.3           |

a) 3点併行分析成績の平均回収率

### 3) 定量下限の確認

飼料分析基準の定量下限を確認するため、汚泥発酵肥料および工業汚泥肥料について、繰返し7回分析して得られた結果を表3に示した。平均定量値は0.127 mg/kg 及び0.121 mg/kg であり、その標準偏差は0.012 mg/kg 及び0.005 mg/kg であった。定量下限は標準偏差×10、また、検出下限は標準偏差×2×t(n-1,0.05)として示されるので、本法の定量下限及び検出下限は0.1 mg/kg 程度及び0.05 mg/kg 程度と推定された。

表3 定量下限確認試験の結果

| 肥料の種類  | 平均定量値 <sup>a)</sup><br>(mg/kg) | 標準偏差<br>(mg/kg) | 定量下限の推定 <sup>b)</sup><br>(mg/kg) | 検出下限の推定 <sup>c)</sup><br>(mg/kg) |
|--------|--------------------------------|-----------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 汚泥発酵肥料 | 0.127                          | 0.012           | 0.12                             | 0.048                            |
| 工業汚泥肥料 | 0.121                          | 0.005           | 0.05                             | 0.018                            |

a) 7点併行分析成績の平均値

b) 標準偏差×10

c) 標準偏差×2×t(n-1,0.05)

### 4) 標準液の安定性

冷蔵庫(4℃)に保管されたひ素標準液(1 及び 0.1 µg/mL)の経時変化を表4に示した。ひ素標準液(1 µg/mL)の1~6ヶ月後の定量値は0.98~1.04 µg/mL であった。また、ひ素標準液(0.1 µg/mL)の10~30日後の定量値は0.101~0.103 µg/mL であった。

このことから、塩酸(1+100)で希釈し、冷蔵庫(4℃)に保管した場合、ひ素標準液(1 µg/mL)については6ヶ月間、ひ素標準液(0.1 µg/mL)については30日間安定であることが認められた。

表4 ひ素標準液の安定性試験

| 標準液のひ素濃度  | 保管期間 | 定量値(μg/mL) |
|-----------|------|------------|
| 1 μg/mL   | 1 ヶ月 | 1.04       |
|           | 2 ヶ月 | 0.99       |
|           | 3 ヶ月 | 0.99       |
|           | 4 ヶ月 | 0.98       |
|           | 5 ヶ月 | 1.03       |
|           | 6 ヶ月 | 1.00       |
| 0.1 μg/mL | 10 日 | 0.102      |
|           | 20 日 | 0.101      |
|           | 30 日 | 0.103      |

#### 4. まとめ

肥料分析法, 飼料分析基準及び底質調査法の3法により25点の汚泥肥料等を分析した結果, 肥料分析法の定量値に対して, 他の2法の定量値はそれぞれ高い相関が認められた. また, 飼料分析基準では肥料分析法と比較して, 分解時間を約3時間短縮できることが確認された.

飼料分析基準の妥当性を確認するため, 汚泥肥料3種類にひ素として5 mg/kg 及び50 mg/kg 相当量添加し, 添加回収試験を実施した結果, 回収率は94.6%~103.3%, その繰返し精度は相対標準偏差(RSD)として0.3~5.1%の成績が得られた. また定量下限は0.1 mg/kgと推定された. 以上のことから飼料分析基準は汚泥肥料中のひ素分析において, 試験室内の妥当性が確認され, 肥料分析法と同等の成績を得られることが確認された.

#### 文 献

- 1) 肥料取締法:改正平成11年7月28日, 法律第111号(1999)
- 2) 持続性の高い農業生産方式の導入の促進に関する法律:平成11年7月28日, 法律第110号(1999)
- 3) 家畜排せつ物の管理の適正化及び利用の促進に関する法律:平成11年7月28日, 法律第112号(1999)
- 4) 食品循環資源の再生利用等の促進に関する法律:平成12年6月7日, 法律第116号(2000)
- 5) 資源の有効な利用の促進に関する法律:平成3年4月26日, 法律第48号(1991)
- 6) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992年版), p.132~136, 日本肥糧検定協会, 東京(1992)
- 7) 農林水産省畜産局長通知:飼料分析基準の制定について, 平成7年11月15日, 7畜B第1660号(1995)
- 8) 環境省環境管理局水環境部水環境管理課:底質調査方法, p.140~144(2001)  
<<http://db-out.nies.go.jp/emdb/pdfs/water/teisitutyousa/0103teisitutyousahouhou.pdf>>
- 9) 日本環境測定分析協会編:新明解 環境分析技術手法, p.111~113, しらかば出版, 埼玉(2001)
- 10) 稲本 勇:鉄鋼の分析, ぶんせき, 2005(7), 357~363(2005)
- 11) 妹尾健吾:試料分解・調製法 金属, ぶんせき, 2006(5), 213~214(2006)

## Validation of Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Arsenic in Sludge Fertilizer

Naoki ASAO<sup>1, (2)</sup>, Yukie ISHIDA<sup>1, (2)</sup>, Shinjiro IDUKA<sup>1</sup> and Masakadzu SAIKI<sup>1, (3)</sup>

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

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

<sup>3</sup> (Now) Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sapporo Regional Center

We validated a method using an atomic absorption spectrometer for determination of arsenic in sludge fertilizer. An open digestion with nitric acid-sulfuric acid at 170~220°C and perchloric acid at 300°C were used to solubilize arsenic in a sample, followed by procedures using an atomic absorption spectrometer connected with reduced arsenic hydride vapor producing device. A good linear correlation was observed between the data obtained by this method and the data by an open digestion according to the Official Method of Analysis of Fertilizers published in December 1992 over the range of 0.7~28.6 mg/kg. The accuracy and the precision were assessed from 3 replicate determinations of 5 samples spiked with arsenic at 2 different concentrations (5 and 50 mg/kg). The recoveries from samples of concentration at 5 and 50 mg/kg arsenic ranged from 99.9 to 103.3% and from 94.6 to 100.6%, respectively. The relative standard deviations (RSD) were from 0.4 to 4.0 and from 0.3 to 5.1%, respectively. On the basis of 7 replicate measurements of 2 naturally contaminated samples, the LOQ value was estimated at 0.1 mg/kg. These results indicated that the method is valid in determining arsenic in sludge fertilizer.

*Key words* arsenic, sludge fertilizer, producing the arsenic hydride vapor by reduction, atomic absorption spectrometry

(Research Report of Fertilizer, 1, 74~81, 2008)