

2 燃焼法による汚泥肥料及び堆肥中の有機炭素の測定

矢野愛子¹, 秋元里乃¹, 白井裕治¹

キーワード 有機炭素, 汚泥肥料, 堆肥, 燃焼法

1. はじめに

堆肥及び汚泥肥料等は、家畜排せつ物や下水汚泥等有機物の有効利用を通じて、近年注目される資源循環型農業の維持促進に重要な農業資材である。これら肥料には、含有成分等に関して表示すべき事項が定められており、窒素全量、りん酸全量、加里全量および炭素窒素比は必須表示事項となっている^{1~4}。このうち炭素窒素比は、有機物に由来する炭素量である有機炭素量を窒素全量で除した値として表し、肥料の腐熟度を示す指標として施肥時の重要な情報となっている。有機炭素量を求めるには二クロム酸酸化法を用いることが農林水産省告示により定められている^{3, 5}。

二クロム酸酸化法は特殊な装置を必要とせずに試料中の有機炭素量を定量できる一方、試料の分解時に高濃度の二クロム酸カリウム及び硫酸溶液を用いる。二クロム酸カリウムはいわゆる重クロム酸として毒物及び劇物取締法により劇物に指定され⁶、発ガン性も指摘されるなど環境毒性の強い有害物質である。二クロム酸カリウムは酸化力が強く、かつては実験室内での器具洗浄などにも使用されたが、現在では廃液処理の問題から使用が忌避される傾向にある。

一方、有機物中の炭素量を求める分析法としては全窒素全炭素測定装置を用いた燃焼法が知られている。燃焼法は、純粋な酸素ガス中にて試料を高温で燃焼させ、遊離する二酸化炭素を熱伝導度検出器(TCD)で測定し試料中の炭素全量を求める方法である。燃焼法は二クロム酸酸化法と比較して有害な二クロム酸カリウム及び高い濃度の硫酸溶液を必要とせず、測定時間が短い利点がある。しかし、燃焼法定量値と二クロム酸酸化法定量値には良好な相関が見られないことが報告されている⁷。燃焼法定量値は試料中の炭酸塩等に由来する無機炭素分も含めた炭素全量であるため、二クロム酸酸化法により求めた有機炭素量と比較して高値傾向になることが指摘されている。

今回、土壤中及び下水汚泥中の有機炭素の分析法^{8, 9}を参考とし、試料に前処理として塩酸を反応させ無機炭素分を二酸化炭素として除去した後、燃焼法によって炭素量を測定し有機炭素量として評価する分析法(以下、「塩酸処理燃焼法」という。)を検討した。二クロム酸酸化法により求めた測定値と比較し、新たな有機炭素定量法としての妥当性の確認等を行ったのでその概要を報告する。

2. 材料及び方法

1) 分析用試料の調製

汚泥発酵肥料 11 点, 尿汚泥肥料 3 点, 焼成汚泥肥料 2 点, 工業汚泥肥料 5 点, 下水汚泥肥料 1 点, 混合汚泥肥料 1 点および堆肥 2 点(計 25 点)を収集した。40℃で 60~70 時間又は 65℃で 5~24 時間乾燥し、目開き 500 μm のふるいを通過するまで粉碎したものを分析用試料として使用した。

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

2) 試薬等の調製

- (1) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水又は同等の品質のもの.
- (2) 炭酸カルシウム: JIS K 8617 に規定する特級試薬
- (3) 炭酸ナトリウム: JIS K 8625 に規定する特級試薬
- (4) 炭酸カリウム: JIS K 8615 に規定する特級試薬
- (5) 炭酸水素ナトリウム: JIS K 8622 に規定する特級試薬
- (6) 海砂: 米山薬品工業 20 mesh~30 mesh (600 μm ~850 μm)
- (7) DL-アスパラギン酸標準品: キシダ化学 特級(純度 99.0 %以上)
- (8) 塩酸: 有害金属用または同等品

3) 器具及び装置

- (1) 全窒素全炭素測定装置: 住化分析センター SUMIGRAPH NC-220F
- (2) ホットプレート: AS ONE THI-1000
- (3) 定温乾燥機: TABAI Perfect oven-original PS-112
- (4) X 線回折装置: リガク Ultima IV

4) 燃焼法による全炭素量の測定

- (1) 検量線の作成

DL-アスパラギン酸標準品を用い, Table 1 の条件で炭素量を測定し検量線を作成した.

Table 1 Analytical conditions for total nitrogen and total carbon analyzer

Combustion gas	Highly pure oxygen, purity no less than 99.9999 %, flow rate 200 mL/min
Carrier gas	Highly pure helium, purity no less than 99.9999 %, flow rate 80 mL/min
Separation column	A silica gel stainless column (1 m)
Detector	Thermal conductivity detector (TCD)
Measurement cycle	Purge time; 60 seconds, circulation combustion time; 300 seconds, measurement time; 270 seconds
Temperature conditions	Reaction furnace temperature; 870 °C, Reduction furnace temperature; 600 °C Column oven temperature; 70 °C, Detector temperature; 100 °C
Detector current value	160 mA

- (2) 測定

分析試料 0.05 g を 0.1 mg の桁まで石英ボートにはかりとり, Table 1 の条件に設定した装置を用いて分析試料中の全炭素量を測定した (Fig. 1).

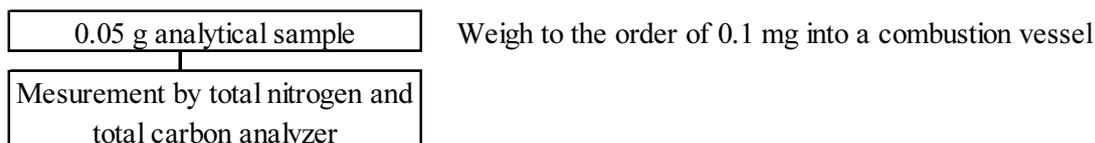


Fig.1 Flow sheet for total carbon (TC) in sludge fertilizer and compost by combustion method

5) 塩酸処理燃焼法による有機炭素量の測定

(1) 検量線の作成

4) (1)と同様の操作を実施した。

(2) 測定

分析試料 0.05 g を 0.1 mg の桁まで石英ボートにはかりとり、海砂 0.2 g 程度で試料を覆い、数滴の水を滴下して試料を湿らせた。塩酸 (3 mol/L) 0.7 mL 程度を少しずつ滴下した後、更に水 0.2 mL 程度を滴下し石英ボートを揺すって分析試料を塩酸溶液に完全に接触させた。なお、塩酸添加時に発泡する場合は少時静置した。100 °C のホットプレートで 90 分加熱乾固し、105 °C の定温乾燥機で 30 分加熱乾燥し塩酸を完全に除去した後、Table 1 の条件に設定した装置を用いて分析試料中の有機炭素量を測定した (Fig. 2)。測定時のクロマトグラムの一例を Fig. 3 に示した。

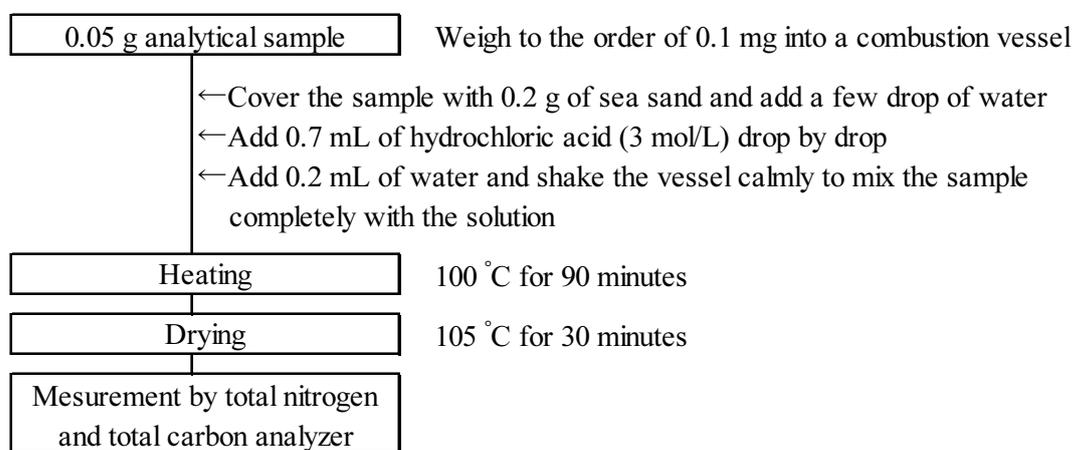
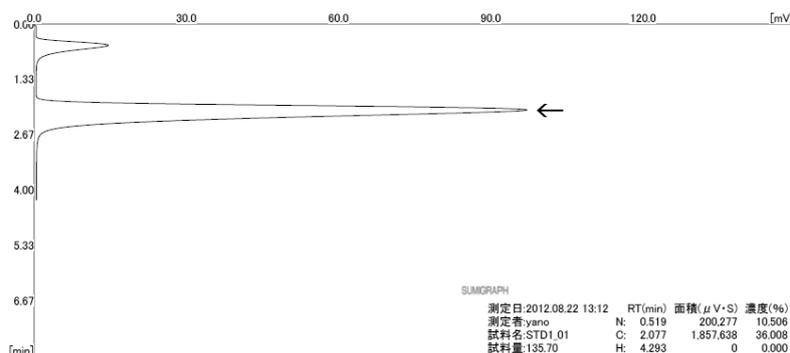
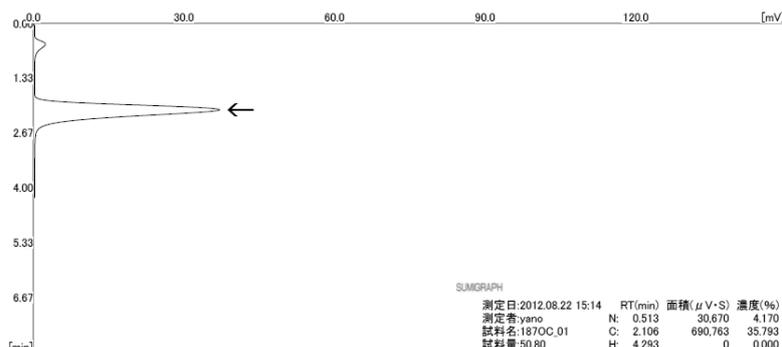


Fig.2 Flow sheet for organic carbon (OC) in sludge fertilizer and compost by hydrochloric acid (HCl)-treated combustion method



1) Total carbon in standard for calibration curves (DL-Aspartic acid)



2) Organic carbon in analytical sample (sludge fertilizer)

Fig.3 Chromatograms of carbon (Peaks are shown by arrows)

6) ニクロム酸酸化法による有機炭素量の測定

肥料等試験法¹⁰⁾に記載されているニクロム酸酸化法(4.11.1.a)により分析試料中の有機炭素量を測定した(Fig. 4).

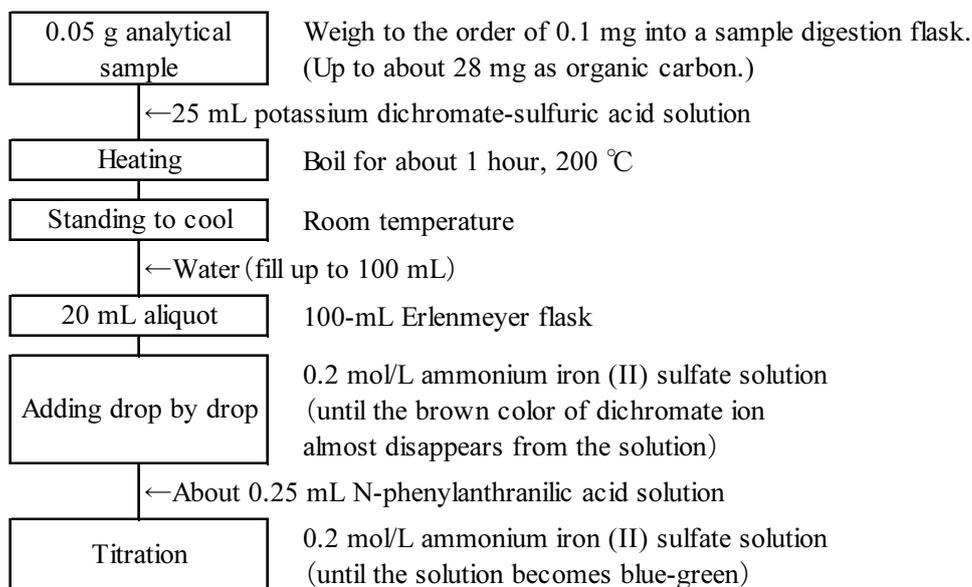


Fig. 4 Flow sheet for OC in sludge fertilizer and compost by dichromate oxidation

3. 結果及び考察

1) 従来の燃焼法とニクロム酸酸化法との比較

2.1)で調製した分析用試料 25 点の従来の燃焼法による測定値とニクロム酸酸化法による測定値の相関を Fig. 5 に示し($y = 0.980x + 2.58$, $r = 0.990$), 燃焼法測定値の予測値の 95%信頼区間を回帰直線の周囲に描いた。燃焼法による測定値は, ニクロム酸酸化法による測定値に対して 99.4%~148.1%と全体的に高い値を示し, その割合は一定ではなかった。また, ニクロム酸酸化法による有機炭素量の測定値から, 回帰式を用いて燃焼法による全炭素量の予測値及び前者に対する割合を求め Table 2 に示した。その結果, 有機炭素量の測定値が 15%~45%で, 有機炭素量に対する炭素全量の予測値の割合は 103.7%~115.2%であり, 予測値の 95%信頼区間の上限値での割合は 112.0%~140.4%であった。

燃焼法による測定値を用いて炭素窒素比を算出した場合、二クロム酸酸化法による有機炭素量を用いて表示値と一致する炭素窒素比が算出された試料においても、特殊肥料の品質表示基準³⁾に規定されている誤差の許容範囲(表示値のプラスマイナス 30 パーセント)を超えることがある。したがって、燃焼法を用いて測定する前に分析試料を塩酸で処理することを検討し、二クロム酸酸化法と比較することとした。

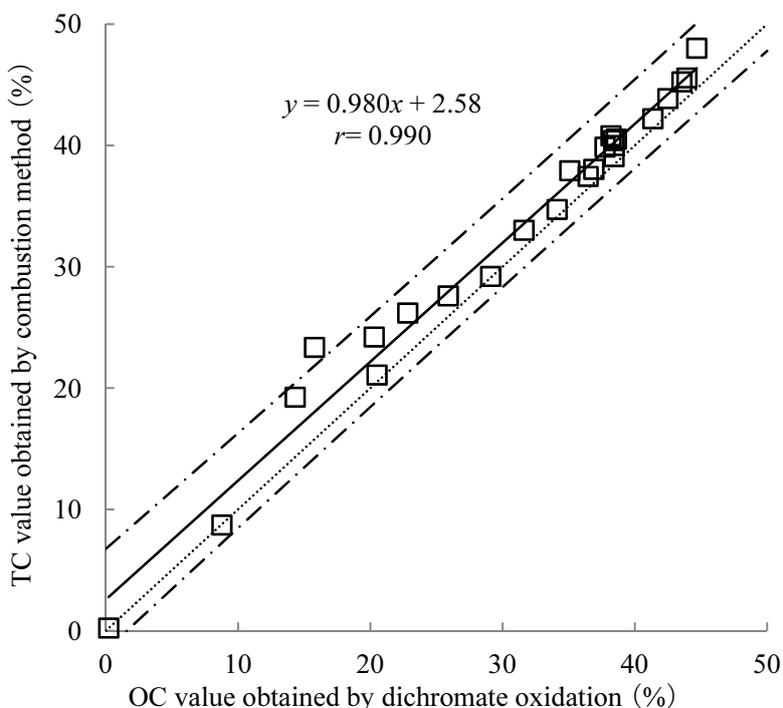


Fig. 5 Comparison of combustion method with dichromate oxidation

Solid line: Regression line

Dashed lines: Upper and Lower limit of 95 % confidence interval

Dotted line: $y = x$

Table 2 Prediction of TC value of combustion method from OC value obtained by dichromate oxidation

Value obtained by dichromate oxidation (%) ¹⁾	Calculated value from regression line			Percentage of value obtained by dichromate oxidation ²⁾		
	Calculated value (%) ¹⁾	Lower limit ³⁾ (%) ¹⁾	Upper limit ⁴⁾ (%) ¹⁾	Calculated value (%)	Lower limit ³⁾ (%)	Upper limit ⁴⁾ (%)
15.0	17.3	13.5	21.1	115.2	90.0	140.4
30.0	32.0	28.3	35.6	106.6	94.4	118.8
45.0	46.7	42.9	50.4	103.7	95.4	112.0

1) Mass fraction

2) (Calculated value from regression line / Value obtained by dichromate oxidation) × 100

3) Lower limit of 95 % confidence interval

4) Upper limit of 95 % confidence interval

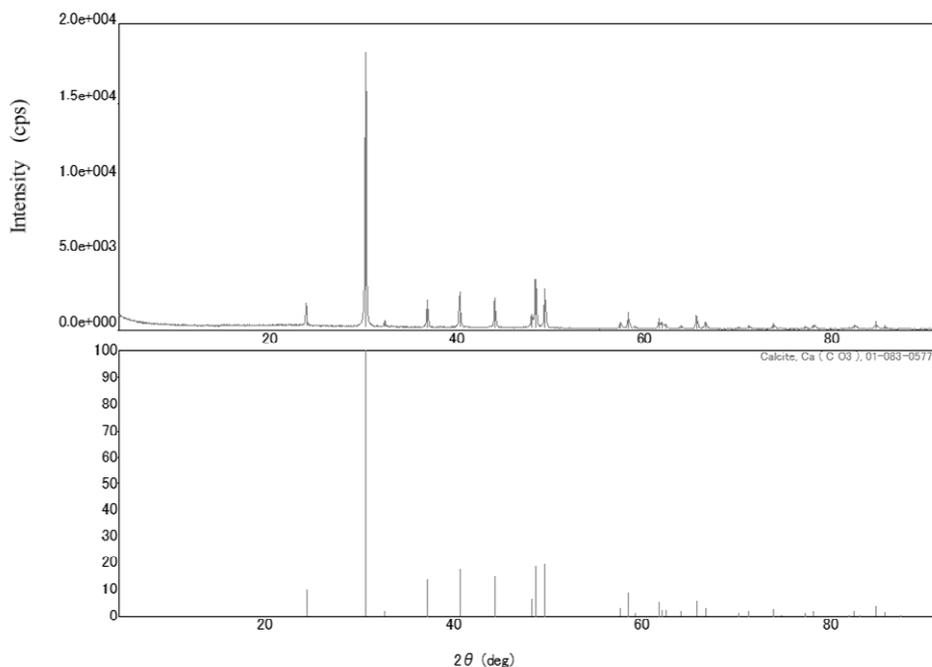


Fig. 6 X-ray diffraction pattern and the analysis result of the pattern fitting (CaCO_3)

Instrument: Rigaku Ultima IV

Radiation: $\text{CuK}\alpha$

Operating voltage and current: 40 kV/40 mA

Monochromator: Curved graphite

Divergence slit: 1°

Anti-scatter slit: 1°

Scan mode: θ - 2θ step scan

Scan range: 3 - 90° (2θ)

Fixed counting time: 2.4 sec/step

Step interval: 0.02° (2θ)

2) 炭酸塩への塩酸処理効果

分析試料を用いた塩酸処理燃焼法の検討に先立ち、二クロム酸酸化法による有機炭素量と比較して燃焼法による全炭素量測定値が大きく、無機態の炭素(炭酸塩)を多く含むと思われる分析用試料について、X線回折装置を用いてその結晶構造を調査したところ、炭酸カルシウム(CaCO_3)が検出された(Fig. 6)。

炭酸カルシウム(CaCO_3)の他に、汚泥肥料に含まれているナトリウム及びカリウムの塩類試薬として炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)、炭酸水素ナトリウム(NaHCO_3)及び炭酸カリウム(K_2CO_3)を石英ボートにはかり、燃焼法及び塩酸処理燃焼法により炭素量を測定した。その結果はTable 3のとおりであり、塩酸処理によって炭酸塩に由来する無機炭素はほとんど除去できた。

Table 3 Carbon value obtained both by combustion method and by HCl-treated combustion method

Analytical sample	Molecular weight	Combustion method (%) ¹⁾	HCl-treated combustion method (%) ¹⁾
CaCO_3	100.1	13.7	0.1
Na_2CO_3	106.0	10.3	0.0
K_2CO_3	138.2	6.7	0.0
NaHCO_3	84.0	13.8	0.0

1) Mass fraction

3) 汚泥肥料中の炭酸塩への塩酸処理効果

塩酸処理により汚泥肥料中炭酸塩由来の無機炭素を除去可能か確認するため、予め二クロム酸酸化法により有機炭素量を測定した汚泥発酵肥料(有機炭素量 35.8 % (質量分率))及び各種炭酸塩一種類をそれぞれ石英ボートに混合採取し、塩酸処理燃焼法により炭素量を測定した。なお、汚泥発酵肥料は二クロム酸酸化法による有機炭素量の測定値と燃焼法による全炭素量の測定値がほぼ一致し、炭酸塩類をほとんど含有しないと確認したものを使用した。

汚泥発酵肥料の混合割合(A)及び塩酸処理燃焼法による測定値(C)を Table 4 に示した。分析試料中の汚泥発酵肥料由来の有機炭素量(B=35.8×(A/100))を求め、有機炭素量の検出割合(D=C/B×100)を算出したところ、有機炭素量の検出割合は概ね 100 %であった。汚泥発酵肥料に混合した炭酸塩又は重炭酸塩由来の無機炭素は、塩酸処理操作によって除去され、有機炭素量の測定へは影響しないことが示された。

Table 4 Effect of treatment with hydrochloric acid for the removal of inorganic carbon in composted sludge fertilizer

	Preparation of analytical sample		Determination ¹⁾	
	Ratio of composted sludge fertilizer ²⁾	OC content	Mesured value	Detection percentage of OC
	A (%) ³⁾	B ⁴⁾ (%) ³⁾	C (%) ³⁾	D ³⁾ (%)
Composted sludge fertilizer + CaCO ₃	71	25.3	25.1	99.1
Composted sludge fertilizer + Na ₂ CO ₃	69	24.6	24.3	98.5
Composted sludge fertilizer + K ₂ CO ₃	72	25.7	26.2	101.8
Composted sludge fertilizer + NaHCO ₃	60	21.6	21.9	101.4

1) HCl-treated combustion method

2) OC content obtained by dichromate oxidation : 35.8 % (Mass fraction)

3) Mass fraction

4) B=35.8 × (A/100)

5) D=(C/B) × 100

4) 塩酸処理燃焼法と二クロム酸酸化法との比較

2.1) で調製した分析用試料 25 点について塩酸処理燃焼法及び二クロム酸酸化法により得られた測定値の相関を Fig. 7 に示し ($y = 1.009x + 0.004$, $r = 0.999$), 塩酸処理燃焼法測定値の予測値の 95 %信頼区間を回帰直線の周囲に描いた。塩酸処理燃焼法による測定値は、二クロム酸酸化法による測定値に対して 97.0 % ~ 103.4 % とほぼ一致した。また、二クロム酸酸化法による有機炭素量の測定値から、回帰式を用いて塩酸処理燃焼法による有機炭素量の予測値及び前者に対する割合を求め Table 5 に示した。その結果、有機炭素量の測定値が 15 % ~ 45 % で、二クロム酸酸化法による測定値に対する塩酸処理燃焼法予測値の割合は 100.9 % であり、予測値の 95 %信頼区間の下限値及び上限値での割合はそれぞれ 94.3 % ~ 98.7 % 及び 103.0 % ~ 107.5 % であった。

二クロム酸酸化法による有機炭素量を用いて表示値と一致する炭素窒素比が算出された試料において、塩酸処理燃焼法による有機炭素量を用いて炭素窒素比を算出しても、特殊肥料の品質表示基準³⁾に規定されている誤差の許容範囲(表示値のプラスマイナス 30 パーセント)を超えることはないと考えられる。これらの結果により、有機炭素量定量のために二クロム酸酸化法に代えて塩酸処理燃焼法を適用することは充分可能と考えら

れた.

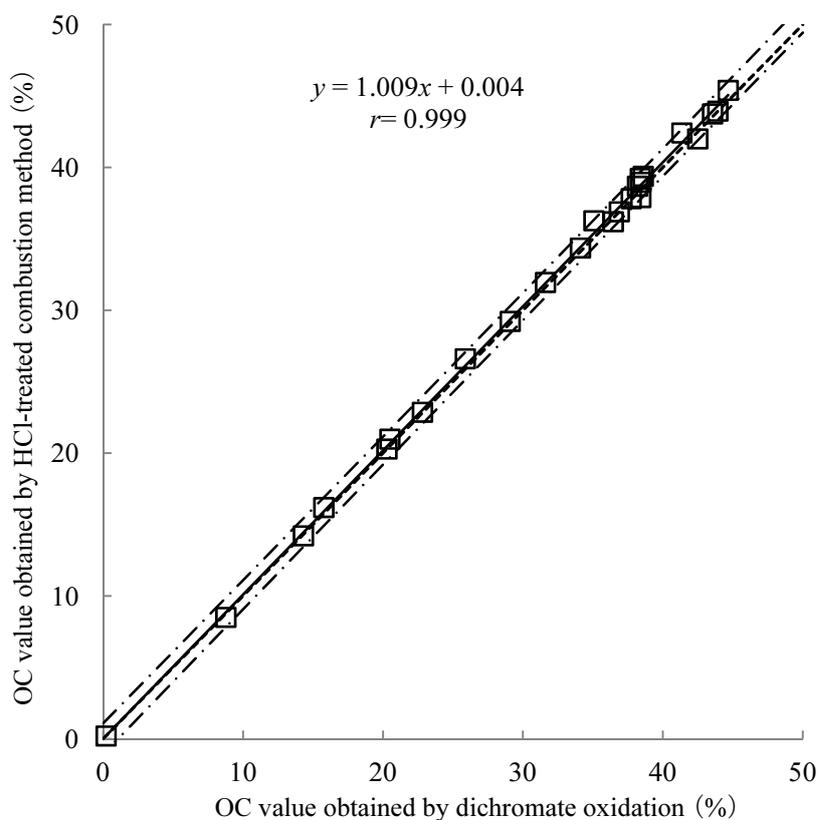


Fig. 7 Comparison of HCl-treated combustion method with dichromate oxidation

Solid line: Regression line

Dashed lines: Upper and Lower limit of 95 % confidence interval

Dotted line: $y = x$

Table 5 Prediction of OC value of HCl-treated combustion method from OC value obtained by dichromate oxidation

Value obtained by dichromate oxidation (%) ¹⁾	Calculated value from regression line			Percentage of value obtained by dichromate oxidation ²⁾		
	Calculated value (%) ¹⁾	Lower limit ³⁾ (%) ¹⁾	Upper limit ⁴⁾ (%) ¹⁾	Calculated value (%)	Lower limit ³⁾ (%)	Upper limit ⁴⁾ (%)
15.0	15.1	14.1	16.1	100.9	94.3	107.5
30.0	30.3	29.3	31.2	100.9	97.7	104.1
45.0	45.4	44.4	46.4	100.9	98.7	103.0

1) Mass fraction

2) (Calculated value from regression line / Value obtained by dichromate oxidation) × 100

3) Lower limit of 95 % confidence interval

4) Upper limit of 95 % confidence interval

5) 塩酸処理燃焼法による有機炭素量測定のパラレル試験

汚泥発酵肥料 2 点, 焼成汚泥肥料, し尿汚泥肥料, 工業汚泥肥料, 下水汚泥肥料, 及び堆肥各 1 点について, 塩酸処理燃焼法により有機炭素量を 3 点併行で試験した結果を Table 6 に示した. 標準偏差は 0.1 %~0.5 %(質量分率)であり, 相対標準偏差は 0.2 %~2.0 %であった. 有機炭素量の平均値が 8.5 %~46.0 %(質量分率)の範囲で, 良好な併行精度が得られた.

Table 6 Replicate test on OC in sludge fertilizer and compost by HCl-treated combustion method

Type of fertilizer	Mean value ¹⁾ (%) ²⁾	Standard deviation (%) ²⁾	Relative standard deviation (%)
Calcined sludge fertilizer	8.5	0.1	0.8
Compost	21.8	0.2	1.0
Human waste sludge fertilizer	35.8	0.1	0.2
Composted sludge fertilizerA	23.1	0.5	2.0
Composted sludge fertilizerB	39.0	0.3	0.7
Industrial sludge fertilizer	39.4	0.1	0.3
Sewage sludge fertilizer	46.0	0.5	1.2

1) Mean of triplicates

2) Mass fraction

6) 定量下限の確認

焼成汚泥肥料について, 塩酸処理燃焼法により有機炭素量を 8 点併行で試験した結果を Table 7 に示した. 平均定量値は質量分率 0.156 %であり, その標準偏差は質量分率 0.005 %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¹¹⁾ので, 本法の定量下限及び検出下限は質量分率 0.05 %程度及び質量分率 0.02 %程度と推定された.

Table 7 Determination limit of HCl-treated combustion method

Type of fertilizer	Mean value ¹⁾ (%) ⁴⁾	Standard deviation (%) ⁴⁾	Prediction of determination limit ²⁾ (%) ⁴⁾	Prediction of detection limit ³⁾ (%) ⁴⁾
Calcined sludge fertilizer	0.156	0.005	0.05	0.02

1) Mean of 8 replicates

2) (Standard deviation)×10

3) (Standard deviation)×2×t(n-1,0.05)

4) Mass fraction

4. まとめ

塩酸処理燃焼法およびニクロム酸酸化法により 25 種類の汚泥肥料等中の有機炭素量を測定した. 測定値を比較したところ, 両測定値間に高い相関関係($r = 0.999, y = 1.009x + 0.004$)が認められた. 7 種類の汚泥肥料

等について塩酸処理燃焼法試験の3回繰返し精度を求めた結果、有機炭素量の平均値が8.5%~46.0%(質量分率)の範囲で標準偏差は0.1%~0.5%(質量分率)、相対標準偏差は0.2%~2.0%であった。また、定量下限は0.05%(質量分率)程度と推定された。これらの結果から、汚泥肥料及び堆肥の炭素窒素比を算出するために使用する有機炭素量の定量には、塩酸処理燃焼法は満足する性能を有することが確認された。

環境問題が大きく取り上げられる昨今では、肥料分析の分野においても環境負荷物質の使用を低減させることが求められる。塩酸処理燃焼法は二クロム酸酸化法と比較して環境負荷物質の使用量が格段に少なく分析法も簡易であることに加え、今回の検討により両分析法により得られる測定値は高い精度で一致することが明らかとなった。塩酸処理燃焼法は環境負荷低減化、分析法簡素化の両面から有機炭素量の定量法として有用と考えられる。

文 献

- 1) 肥料取締法:昭和25年5月1日,法律第127号,最終改正平成23年8月30日,法律第105号(2011)
- 2) 農林水産省令:肥料取締法施行規則,昭和25年6月20日,農林水産省令第64号,最終改正平成24年8月8日,農林水産省令第44号(2012)
- 3) 農林水産省告示:特殊肥料の品質表示基準,平成12年8月31日,農林水産省告示第1163号,最終改正平成17年2月28日,農林水産省告示第364号(2005)
- 4) 農林水産省告示:肥料取締法第十七条第一項第三号の規定に基づき,肥料取締法第四条第一項第三号に掲げる普通肥料の保証票にその含有量を記載する主要な成分を定める件,平成12年1月27日,農林水産省告示第96号,最終改正平成13年3月15日,農林水産省告示第337号(2001)
- 5) 農林水産省告示:肥料取締法施行規則第十一条の二第一項及び第二項の規定に基づき原料及び材料の保証票への記載に関する事項を定める件,昭和59年3月16日,農林水産省告示第700号,最終改正平成16年1月15日,農林水産省告示第74号(2004)
- 6) 毒物及び劇物取締法:昭和25年12月28日,法律第303号,最終改正平成23年12月14日,法律第122号(2011)
- 7) 佐藤一弘,柳川道夫,田中耕一,田島美代子:乾式燃焼法およびチューリン法による堆肥等の有機質資材中の炭素含有率分析の差異,日本土壌肥料学雑誌,72(6),780~782(2001)
- 8) 地盤工学会基準:土の有機炭素含有量試験方法,JGS 0231-2000
- 9) 建設省都市局下水道部・厚生省生活衛生局水道環境部監修:下水試験方法1997年版,p331,下水道協会,東京(1997)
- 10) 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>>
- 11) 環境省水・大気環境局水環境課:要調査項目等調査マニュアル(水質,底質,水生生物),p.8~11,(2008)

Determination of Organic Carbon in Sludge Fertilizer and Compost by Hydrochloric Acid-Treated Combustion Method

Aiko YANO¹, Satono AKIMOTO¹ and Yuji SHIRAI¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

We report hydrochloric acid (HCl)-treated combustion method for organic carbon (OC) in sludge fertilizer and compost using total nitrogen and total carbon analyzer. Analytical sample was treated with small amount of dilute hydrochloric acid in order to eliminate inorganic carbon as carbon dioxide before measurement by total nitrogen and total carbon analyzer. The content of OC was measured in 25 analytical samples both by our method and by dichromate oxidation (current testing method for OC). The data obtained from our method correlated highly with the data from dichromate oxidation ($r=0.999$, $y=1.009x+0.004$). Relative standard deviations of triplicates in 7 different fertilizers were within 2.0 % (average quantitative values were in the range of 8.5 to 46.0%). Determination limit predicted from 8 replicate measurements was 0.05%. These results indicate that HCl-treated combustion method has an adequate level of accuracy for determining the content of OC in sludge fertilizer and compost.

Dichromate oxidation requires high level of sulfuric acid and potassium dichromate which is harmful to the environment. HCl-treated combustion method needs no such reagents other than small amount of dilute hydrochloric acid. HCl-treated combustion method can be useful as an alternative testing method for OC in sludge fertilizer and compost.

Key words: organic carbon, sludge fertilizer, compost, combustion method

(Research Report of Fertilizer, **6**, 9~19, 2013)