

4-1 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定

一分解方法の改良

榊原良成¹, 松崎学¹, 天野忠雄^{1,(2)}

キーワード カドミウム, 鉛, ニッケル, クロム, 汚泥肥料, 原子吸光光度法

1. はじめに

未利用資源の肥料化の進展等を背景として, 平成 11 年に肥料取締法が改正¹⁾され, 汚泥肥料等有害物質を含有するおそれのある一部の特殊肥料を普通肥料に移行させ, 都道府県知事への届出から農林水産大臣の登録制度の対象とした。これにより, 肥料の安全性を確保する観点から, 汚泥肥料等の検査が増加しており, 重金属の検査点数も増加している。

現在, 公定法(肥料分析法 1992 年版)²⁾では, 汚泥肥料等有機物を含有する肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル, クロムの定量に用いる試料液の調製には, 灰化後一硝酸で分解する方法が記載されている。その他, 王水で繰り返し分解する方法及び硝酸一過塩素酸で分解する方法が記載されているが, クロムの測定には適用できない。肥料分析の迅速化の観点から汚泥肥料等の統一した分解法について検討が必要である。

中野らによる汚泥肥料中の重金属の迅速分析法³⁾で, 下水汚泥等中の重金属等各種元素の分解は, 王水による分解が比較的安定しているとされている。そこで, 汚泥肥料について, その原料由来の有機物を灰化した後, 王水による加熱分解を行い, その後温塩酸を加えて重金属を溶解する方法を検討し, 公定法による方法²⁾と比較を行った。更に妥当性の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

流通している汚泥肥料 34 点(汚泥発酵肥料 17 点, し尿汚泥肥料 7 点, 下水汚泥肥料 1 点, 焼成汚泥肥料 8 点, 工業汚泥肥料 1 点)を試験品として収集し, 冷蔵庫に保管した。試験品を 65°C で 24 時間乾燥し, 目開き 500 µm のふるいを全通するように粉碎して分析用試料を調製し, 試験に供した。

2) 装置及び器具

- (1) 原子吸光分析装置: 日立ハイテクノロジーズ製 Z-5010 形 偏光ゼーマン原子吸光光度計
- (2) 電気炉: ヤマト科学製 FO 610
- (3) 砂浴

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大阪事務所

²(現)農林水産省東海農政局消費安全部

3) 試薬

(1) カドミウム, 鉛, ニッケル及びクロム標準液: Merck 製カドミウム標準液 (1 mg/mL, JCSS), 鉛標準液 (1 mg/mL, JCSS), ニッケル標準液 (1 mg/mL, JCSS) 及びクロム標準液 (1 mg/mL, JCSS) をそれぞれの標準原液として用いた. 各標準原液を混合し, 塩酸 (1+23) で希釈して混合標準液 (0.05~0.5 mg Cd/mL, 0.5~5 mg Pb, Ni, Cr/mL) を調製した.

(2) 塩酸 (含量 35%) 及び硝酸 (含量 60%) は精密分析用試薬を用いた.

4) 試料溶液の調製

分析試料 5.00 g をトールビーカー 100~200 mL にはかりとり, 電気炉に入れ, 煙が出なくなるまで約 250°C で加熱した後, 更に約 450°C で 8~16 時間加熱して灰化させた. 放冷後, 硝酸約 5 mL (灰化-硝酸分解法: 従来法) 若しくは塩酸約 30 mL 及び硝酸約 10 mL (灰化-王水分解法: 改良法) を加え, 砂浴上で加熱して分解し, 更に加熱を続けて酸をほとんど蒸発させた. 放冷後, 温塩酸 (1+5) 約 25~50 mL を分解物に加え, 加熱して溶かした. 放冷後, 溶解液を水で全量フラスコ 100~200 mL に移し, 更に標線まで水を加え, ろ紙 3 種でろ過して試料溶液とした.

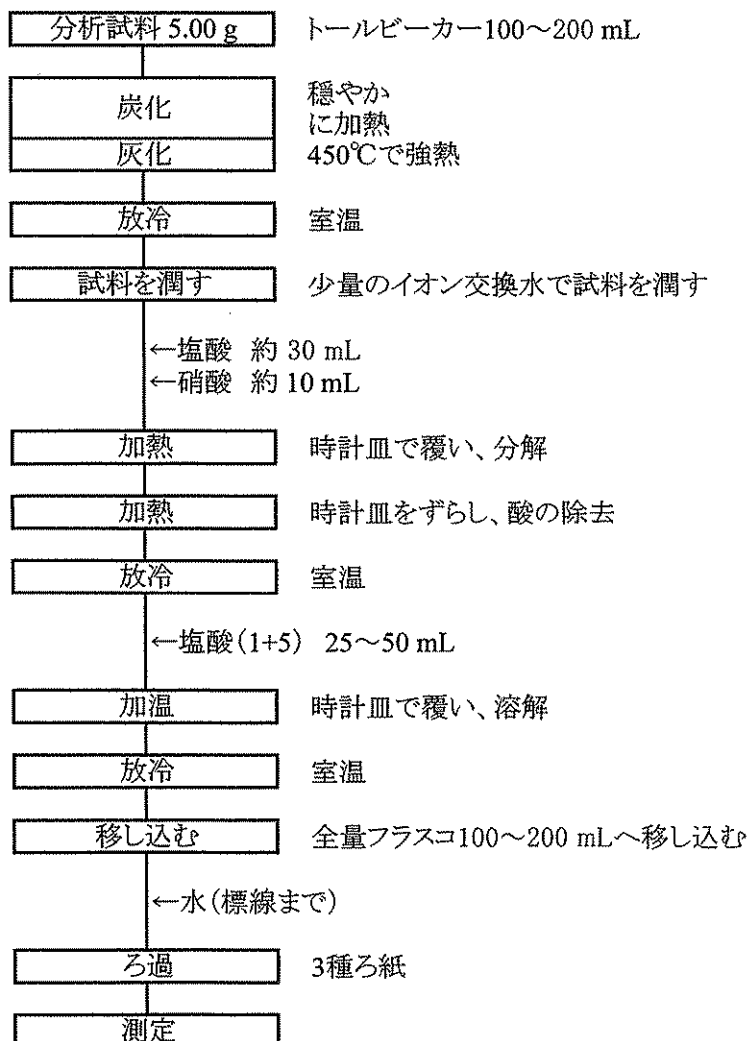


図1 汚泥肥料中のカドミウム、鉛、ニッケル、クロム試験操作手順

5) カドミウム、鉛、ニッケル及びクロムの測定

試料溶液及び標準液を原子吸光分析装置に導入し、カドミウム、鉛、ニッケル及びクロムについて波長 228.8, 283.3, 232.0 及び 359.3 nm の各吸光度を測定し、分析試料中のそれぞれの重金属の濃度を求めた。

3. 結果および考察

1) 試料液の調製方法間の比較

灰化ー硝酸分解法及び灰化ー王水分解法の前処理方法による汚泥肥料(34 点)中の各重金属の測定値の比較を図 2-1~2-4 に示した。

カドミウムの測定値の一次回帰式の回帰係数及び切片は 1.022 及び-0.029 であった。その相関係数(r)は 0.988 であり、高い相関が認められた。

鉛の測定値の一次回帰式の回帰係数及び切片は 1.034 及び-0.077 であった。その相関係数(r)は 0.998 であり、双方の試験成績はほぼ一致した。

ニッケルの測定値の一次回帰式の回帰係数及び切片は 1.344 及び-3.817 であった。その相関係数(r)は 0.955 であり、灰化ー硝酸分解法による測定値より灰化ー王水分解法の前処理方法による測定値の方が高くなる傾向を示した。特に、焼成汚泥肥料(8 点)において、その傾向が顕著であり、灰化ー硝酸分解法に比べて灰化ー王水分解法の測定値が 2 倍以上を示す試料があった。なお、焼成汚泥肥料の試験成績を除いて、同様にニッケルの測定値の比較を図 3-1 に示した。その測定値の一次回帰式の回帰係数及び切片は 1.140 及び-2.270 であった。その相関係数(r)は 0.988 であり、高い相関が認められた。

クロムの測定値の一次回帰式の回帰係数及び切片は 1.793 及び-14.228 であった。その相関係数(r)は 0.868 であり、灰化ー硝酸分解法による測定値より灰化ー王水分解法の前処理方法による測定値の方が高くなる傾向を示した。特に、焼成汚泥肥料(8 点)において、その傾向が顕著であり、半数以上の試料で従来法に比べて灰化ー王水分解法の測定値が 2 倍以上を示した。なお、焼成汚泥肥料の試験成績を除いて、同様にニッケルの測定値の比較を図 3-2 に示した。その測定値の一次回帰式の回帰係数及び切片は 0.997 及び 0.372 であった。その相関係数(r)は 0.975 であり、相関が認められた。

2 種類の焼成汚泥肥料を用いて、灰化ー硝酸分解法の硝酸添加量を 5~20 mL と段階的に変えて前処理したニッケル及びクロムの測定値及び灰化ー王水分解法の同測定値を表 1 に示した。硝酸 5~15 mL 添加量ではニッケル及びクロムの測定値は増加傾向を示し、従来法の 5 mL 添加では分解時の硝酸の量が不十分であると考えられた。しかしながら、硝酸 15 及び 20 mL 添加量では、ニッケル及びクロムの測定値は変わらず、王水で前処理した測定値に比べていずれも低い値であった。灰化処理した分解法は、主に有機物を含む肥料に適した方法である。しかしながら、高温で処理された焼成汚泥肥料には有機物を含まないことから、灰化処理した分解法の適用は難しいと考えられた。このため、焼成汚泥肥料は無機質肥料の分解方法を適用した方が良いと考え、今後の検討から除外することとした。

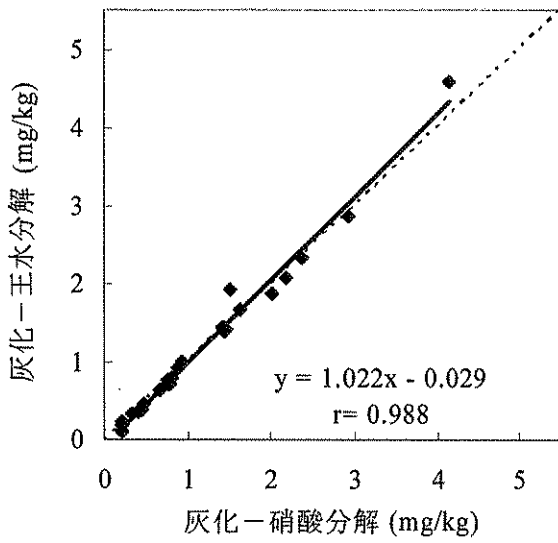


図 2-1 灰化-硝酸分解及び灰化-王水分解によるカドミウムの測定値の比較

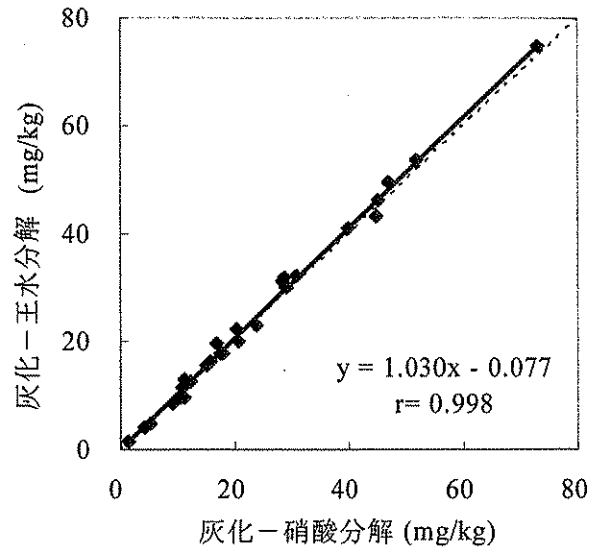


図 2-2 灰化-硝酸分解及び灰化-王水分解による鉛の測定値の比較

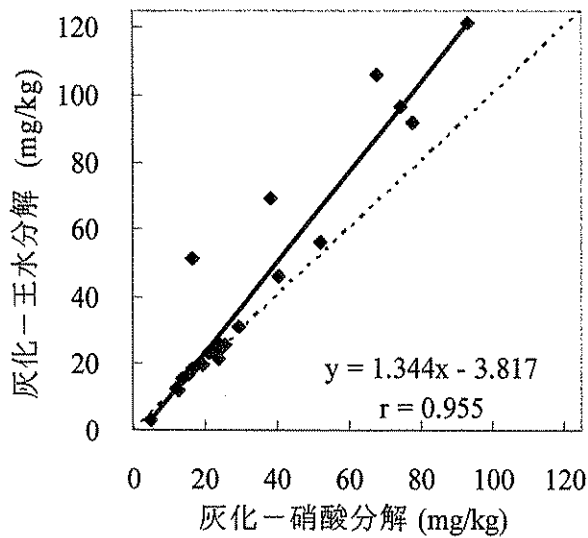


図 2-3 灰化-硝酸分解及び灰化-王水分解によるニッケルの測定値の比較

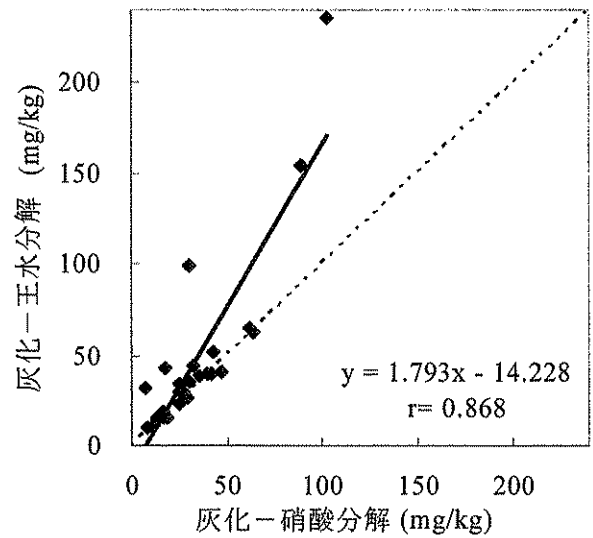


図 2-4 灰化-硝酸分解及び灰化-王水分解によるクロムの測定値の比較

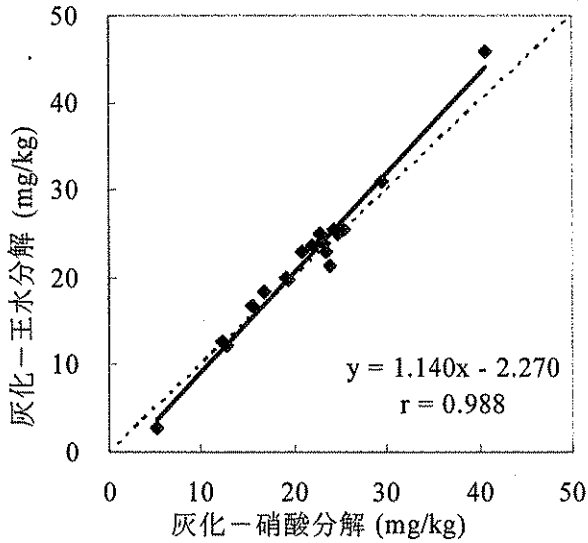


図 3-1 灰化-硝酸分解及び灰化-王水分解による焼成汚泥肥料を除いたニッケルの測定値の比較

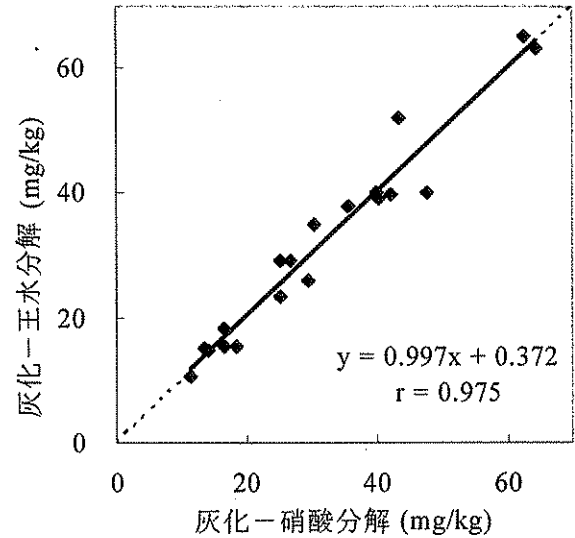


図 3-2 灰化-硝酸分解及び灰化-王水分解による焼成汚泥肥料を除いたクロムの測定値の比較

表1 焼成汚泥肥料の灰化物における硝酸添加量の差による比較

	分解用の酸の種類及び量	ニッケル定量値 (mg/kg)	クロム定量値 (mg/kg)
焼成汚泥1	硝酸 5mL	69.6	58.2
	硝酸 10mL	73.4	66.1
	硝酸 15mL	79.0	72.3
	硝酸 20mL	79.1	75.4
	王水 40 mL	111.1	123.4
焼成汚泥2	硝酸 5mL	35.4	24.3
	硝酸 10mL	43.3	27.5
	硝酸 15mL	48.5	31.6
	硝酸 20mL	45.3	29.9
	王水 40 mL	56.0	43.8

2) 添加回収試験成績

汚泥発酵肥料(5点), 工業汚泥肥料(1点)に, 汚泥肥料の公定規格における含有を許される有害成分の最大量¹⁾(カドミウムとして 0.0005% (5 mg/kg), 鉛として 0.01% (100 mg/kg), ニッケルとして 0.03% (300 mg/kg), クロムとして 0.05% (500 mg/kg))を添加した試料(以下 規制値相当量添加した試料)及び, その 1/10 相当量(カドミウムとして 0.00005% (0.5 mg/kg), 鉛として 0.001% (10 mg/kg), ニッケルとして 0.003% (30 mg/kg), クロムとして 0.005% (50 mg/kg))を添加した試料(以下 規制値の 1/10 相当量添加した試料)について, 灰化-王水分解法により, 繰り返し 3 回分析して得られた回収試験結果を表 2 に示した.

平均回収率及び相対標準偏差は, 規制値相当量添加した試料ではカドミウムでは 97.5~99.2%及び 0.3~1.9%, 鉛では 99.1~100.6%及び 0.3~1.4%, ニッケルでは 98.5~100.3%及び 1.3~3.3%, クロムでは

97.5~100.0%及び0.6~2.7%であり、規制値の1/10相当量添加した試料ではカドミウムでは96.7~99.7%及び1.1~2.5%,鉛では97.5~99.6%及び0.4~3.0%,ニッケルでは97.1~99.9%及び2.1~9.4%,クロムでは95.9~101.9%及び1.0~6.7%であった。

以上のことから、規制値相当量及び規制値の1/10相当量添加した試料における回収試験において、いずれも良好な正確さ(平均回収率)及び繰り返し精度(相対標準偏差)が得られた。

表2 添加回収試験成績

測定成分	添加濃度 (mg/kg)	汚泥発酵 肥料A	汚泥発酵 肥料B	汚泥発酵 肥料C	汚泥発酵 肥料D	汚泥発酵 肥料E	工業汚泥 肥料
		Mean ¹⁾ (RSD ²⁾)	Mean (RSD)	Mean (RSD)	Mean (RSD)	Mean (RSD)	Mean (RSD)
カドミウム	5	99.2 (0.8)	98.6 (0.3)	98.0 (1.9)	98.5 (0.7)	98.5 (0.5)	97.5 (1.9)
	0.5	99.7 (2.3)	97.9 (1.7)	98.3 (2.2)	98.0 (1.1)	98.4 (2.2)	96.7 (2.5)
鉛	100	100.4 (1.4)	100.1 (0.3)	100.0 (0.8)	100.6 (1.3)	99.1 (1.2)	99.9 (1.4)
	10	99.2 (0.4)	97.5 (3.0)	99.6 (1.8)	98.3 (0.6)	99.3 (2.1)	98.8 (0.4)
ニッケル	300	99.4 (3.3)	100.3 (1.3)	100.3 (2.1)	99.5 (2.8)	98.5 (2.0)	99.4 (1.6)
	30	97.1 (3.3)	99.9 (9.4)	98.4 (3.4)	98.0 (2.7)	97.9 (2.1)	97.5 (2.1)
クロム	500	100.0 (2.7)	99.0 (1.6)	98.6 (1.5)	98.8 (2.4)	97.5 (2.2)	97.7 (0.6)
	50	98.1 (2.9)	101.9 (6.7)	95.9 (1.8)	96.9 (1.0)	96.8 (1.1)	97.0 (2.3)

1) 3点併行分析成績の平均回収率(%)

2) 相対標準偏差(%)

3) 定量下限の確認

汚泥発酵肥料, し尿汚泥肥料及び工業汚泥肥料について、灰化-王水分解法により繰り返し7回分析して得られた定量下限の確認試験結果を表3に示した。

カドミウムの平均測定値はそれぞれ0.126, 0.222及び0.109 mg/kgであり、その標準偏差はそれぞれ0.008, 0.007及び0.009 mg/kgであった。定量下限は標準偏差に10を乗じて求められることから、それぞれ0.08, 0.07及び0.09 mg/kgとなり、本法の定量下限は0.1 mg/kg程度と推定された。また、検出下限は(標準偏差) $\times 2 \times t(n-1, 0.05)$ として示される⁴⁾ので、それぞれ0.03, 0.03及び0.04 mg/kgとなり、本法の検出下限は0.05 mg/kg程度と推定された。

鉛の平均測定値はそれぞれ1.133, 1.324及び0.909 mg/kgであり、その標準偏差はそれぞれ0.082, 0.079及び0.077 mg/kgであった。それぞれに10を乗じると0.82, 0.79及び0.77 mg/kgとなり、本法の定量下限は1.0 mg/kg程度と推定された。また、それぞれに $2 \times t(n-1, 0.05)$ を乗じると0.32, 0.31及び0.30 mg/kgとなり、本法の検出下限は0.5 mg/kg程度と推定された。

ニッケルの平均測定値はそれぞれ 1.883, 2.511 及び 1.354 mg/kg であり, その標準偏差はそれぞれ 0.094, 0.097 及び 0.086 mg/kg であった. それぞれに 10 を乗じると 0.94, 0.97 及び 0.86 mg/kg となり, 本法の定量下限は 1.0 mg/kg 程度と推定された. また, それぞれに $2 \times t(n-1, 0.05)$ を乗じると 0.37, 0.38 及び 0.33 mg/kg となり, 本法の検出下限は 0.5 mg/kg 程度と推定された.

クロムの平均測定値はそれぞれ 2.646, 3.381 及び 1.303 mg/kg であり, その標準偏差はそれぞれ 0.099, 0.095 及び 0.083 mg/kg 程度であった. それぞれに 10 を乗じると 0.99, 0.95 及び 0.83 mg/kg となり, 本法の定量下限は 1.0 mg/kg と推定された. また, それぞれに $2 \times t(n-1, 0.05)$ を乗じると 0.38, 0.37 及び 0.32 mg/kg となり, 本法の検出下限は 0.5 mg/kg 程度と推定された.

表3 定量下限確認試験の結果

元素	肥料の種類	平均定量値 ¹⁾ (mg/kg)	標準偏差 (mg/kg)	定量下限の推定 ²⁾ (mg/kg)	検出下限の推定 ³⁾ (mg/kg)
カドミウム	汚泥発酵肥料	0.126	0.008	0.08	0.03
	し尿汚泥肥料	0.222	0.007	0.07	0.03
	工業汚泥肥料	0.109	0.009	0.09	0.04
鉛	汚泥発酵肥料	1.133	0.082	0.82	0.32
	し尿汚泥肥料	1.324	0.079	0.79	0.31
	工業汚泥肥料	0.909	0.077	0.77	0.30
ニッケル	汚泥発酵肥料	1.883	0.094	0.94	0.37
	し尿汚泥肥料	2.511	0.097	0.97	0.38
	工業汚泥肥料	1.354	0.086	0.86	0.33
クロム	汚泥発酵肥料	2.646	0.099	0.99	0.38
	し尿汚泥肥料	3.381	0.095	0.95	0.37
	工業汚泥肥料	1.303	0.083	0.83	0.32

1) 7点併行分析成績の平均値

2) 標準偏差×10

3) 標準偏差× $2 \times t(n-1, 0.05)$

表4 標準液の安定性試験

保存期間	カドミウム (0.3 mg/L) ¹⁾		鉛 (2 mg/L)		ニッケル (3 mg/L)		クロム (4 mg/L)	
	測定値 (mg/L)	割合 ²⁾ (%)	測定値 (mg/L)	割合 (%)	測定値 (mg/L)	割合 (%)	測定値 (mg/L)	割合 (%)
1ヶ月	0.298	99	1.97	99	2.99	100	4.11	103
2ヶ月	0.302	101	1.99	100	2.96	99	3.99	100
3ヶ月	0.299	100	1.96	98	3.01	100	4.04	101
4ヶ月	0.299	100	1.94	97	3.00	100	4.03	101
5ヶ月	0.297	99	2.01	100	2.96	99	4.03	101
6ヶ月	0.296	99	2.01	100	2.99	100	4.08	102

1) 調製した濃度

2) 調製した濃度に対する測定値の濃度

4) 標準液の安定性

室温(25℃以下)で保管したカドミウム標準液(0.3 mg/L), 鉛標準液(2 mg/L), ニッケル標準液(3 mg/L), クロム標準液(4 mg/L)の1月毎の経時変化を表4に示した. 各月毎に新しく各種標準原液から調製した検量線用標準液より作成した検量線を用いて各標準液の濃度を測定し, 調製した濃度に対する測定濃度の割合(%)を算出した. その結果, 各標準液の測定濃度の割合は97~103%であった. このことから, いずれの標準液においても塩酸(1+23)で希釈し, 室温(25℃以下)に保管した場合, 6ヶ月間安定であることが認められた.

4. まとめ

灰化-王水分解法(改良法)を用いて分解した方法と灰化-硝酸分解法(従来法)により汚泥肥料(34点)中のカドミウム, ニッケル, クロム及び鉛を測定した. 得られた測定値を比較したところ, 焼成汚泥肥料を除いた測定値において両方法間に高い相関が認められたが, 焼成汚泥肥料中のニッケル及びクロムは, 従来法では改良法に比較して低い測定値を示した.

汚泥発酵肥料(5点)及び工業汚泥肥料(1点)に, カドミウム, 鉛, ニッケル, クロムの規制値相当量を添加した試料及び規制値の1/10相当量を添加した試料を用いて改良法により添加回収試験を実施したところ, 平均回収率及びその標準偏差は, カドミウムでは96.7~99.7%及び0.3~2.5%, 鉛では97.5~100.6%及び0.3~3.0%, ニッケルでは97.1~100.3%及び1.3~9.4%, クロムでは95.9~101.9%及び0.6~6.7%といずれも良好な成績であった. 改良法により3種類の自然汚染試料をそれぞれ7点併行分析して得られた測定値の標準偏差より算出したところ, 本法の定量下限値はカドミウムでは0.1 mg/kg, 鉛, ニッケル, クロムでは1 mg/kgと推定された. なお, 室温(25℃以下)で保管したカドミウム標準液(0.3 mg/L), 鉛標準液(2 mg/L), ニッケル標準液(3 mg/L), クロム標準液(4 mg/L)は6ヶ月間安定であることが認められた.

以上の結果から, 改良法は, 試験法とし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.

謝 辞

この試験の実施においてご指導頂きました社団法人新潟県環境衛生中央研究所の矢島和幸氏に感謝いたします.

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) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法, p.72~118, 日本肥糧検定協会, 東京(1992)
- 3) 中野秀治, 越野正義:農技研肥料化学科資料第252号「汚泥肥料中の各種元素の迅速定量法, p.2~43 農林水産省農業環境技術研究所肥料化学科(1983)
- 4) 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)

Validation of Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Cadmium, Lead, Nickel and Chromium in Sludge Fertilizer

Yoshinari SAKAKIBARA¹, Manabu MATSUZAKI¹ and Tadao AMANO^{1,(2)}

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center Osaka Office

² (Now) Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Tokai Agricultural Administration Office, Food Safety and Consumer Affairs Department

We developed and validated a method using atomic absorption spectrometry for determination of cadmium, lead, nickel and chromium in sludge fertilizer. The sample was ashed in a furnace at 450°C. The ash was digested with hydrochloric acid—nitric acid (3+1). After the excess acid was evaporated, the residue was dissolved with diluted hydrochloric acid to prepare sample solution. Cadmium, lead, nickel and chromium were measured by an atomic absorption spectrometer at the wavelengths of 228.8, 283.3, 232.0 and 359.3 nm, respectively. The results obtained by procedure digested with hydrochloric acid—nitric acid (3+1) agreed with those obtained by procedure digested with nitric acid except nickel and chromium in calcined sludge fertilizer. The accuracy and the precision were assessed from 3 replicate determinations of 6 samples spiked with cadmium, lead, nickel and chromium at 2 different concentrations (maximum allowable level and 1/10 of MAL). The recoveries and relative standard deviations (RSD) ranged from 95.9 to 101.9% and from 0.3 to 9.4%, respectively. On the basis of 7 replicate measurements of 3 naturally contaminated samples, the LOQ values were 0.1 mg/kg for cadmium and 1 mg/kg for lead, nickel and chromium. Those results indicated that the method we developed was valid for the determination of heavy metals in sludge fertilizer.

Key words cadmium, lead, nickel, chromium, sludge fertilizer, digestion, atomic spectrometry

(Research Report of Fertilizer, 1, 41~49, 2008)