

5-1 汚泥肥料中の水銀測定

— 分解方法の改良 —

阿部文浩^{1,(2)}, 橋本健志¹, 杉村 靖^{2,(3)}

キーワード 水銀, 汚泥肥料, 還元気化方式原子吸光光度法

1. はじめに

平成 11 年に農業の自然循環機能の発揮と持続的発展を図ることを目的とした環境 3 法^{1~3)}が成立した。うち肥料取締法及びその関連法令の改正により、従来、特殊肥料であった汚泥を原料とする肥料(汚泥肥料)が普通肥料となり、その公定規格において含有を許される有害成分の最大量が定められた。汚泥肥料の生産量は、平成 11 年の 50 万トン強から平成 15 年の 100 万トン強と 5 年間で倍増した⁴⁾。このことから、肥料の安全な施用を確保するため、汚泥肥料の重金属の検査はより重要な役割を担うようになった。

水銀の前処理方法として、還流冷却器を用いて加熱する方法(還流法)⁵⁾と長首の分解フラスコを用いて加熱する方法(簡易法)⁶⁾が肥料分析法^{6, 7)}に記載されている。しかしながら、還流法は、専用の還流装置を必要し、更に試料溶液の調製に長時間かかることから、多数の検体を一斉に分析することができない。一方、硝酸-硫酸を用いて熱して抽出する簡易法は一部の汚泥肥料中の水銀について十分な抽出効率が得られなかった。そこで、硝酸-過塩素酸を用いて高温で加熱して抽出する飼料分析基準^{8, 9)}を汚泥肥料中の水銀の測定に適用できるか検討することとした。なお、飼料分析基準は特定化学物質の五酸化バナジウムを分解促進剤として使用しているが、この物質は労働安全衛生法関連法令¹⁰⁾に定める特定化学物質に指定されている。このため、分解促進剤を使用せずに汚泥肥料中の水銀を抽出できる条件を確認し、その改良した試験法の妥当性を確認したので、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

市販のし尿汚泥肥料, 工業汚泥肥料, 汚泥発酵肥料及び水産副産物発酵肥料を試験品として収集し, ビニール袋に入れて密封し, 冷暗所で保存した。試験品を室温まで戻し, 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

分解装置はガスバーナーにより加熱する砂浴を用いた。砂浴の温度は放射温度計で測定し, 180~200°C になるようガス量及びけい砂の量を調整した。

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター名古屋センター

² (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

³ (現) 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

水銀用原子吸光分析装置は日本インスツルメンツ製、還元気化水銀分析装置 RA-3 を使用した。

3) 試料溶液の調製

(1) 還流法

分析試料 2.00 g を還流冷却管付分解フラスコにとり、硝酸(1+1) 50 mL を加えて加熱し、穏やかに煮沸した。放冷後、過マンガン酸カリウム溶液(30 g/L) 20 mL を加え、3 時間加熱した。過マンガン酸カリウムの色が消える場合は、放冷後、更に過マンガン酸カリウム溶液(30 g/L) 10 mL を加え、再び加熱した。溶液温度を 40℃ に保ち、尿素溶液(100 g/L) 10 mL を加え、塩化ヒドロキシルアンモニウム液(200 g/L) 10 mL を滴下し、過剰の過マンガン酸カリウムを還元後、ガラス繊維ろ紙でろ過した。ろ液を全量フラスコに入れ、水を標線まで加えた。

(2) 飼料分析基準

分析試料 1.00 g を分解フラスコ(全量フラスコ 100 mL)にとり、五酸化バナジウム 50 mg 及び硝酸 10 mL を加えて、時々振り混ぜながら泡の発生が少なくなるまで少時加熱した。放冷後、過塩素酸 10 mL を加え 180~200℃ で 1 時間加熱分解した。放冷後、水を標線まで加えた。

(3) 改良法

分析試料 1.00 g を分解フラスコ(全量フラスコ 100 mL)にとり、硝酸 10 mL 加え、時々振り混ぜながら泡の発生が少なくなるまで少時加熱した。放冷後、過塩素酸 10 mL を加え、180~200℃ で 30 分~1 時間加熱して分解した。放冷後、水を標線まで加えた。(図 1)

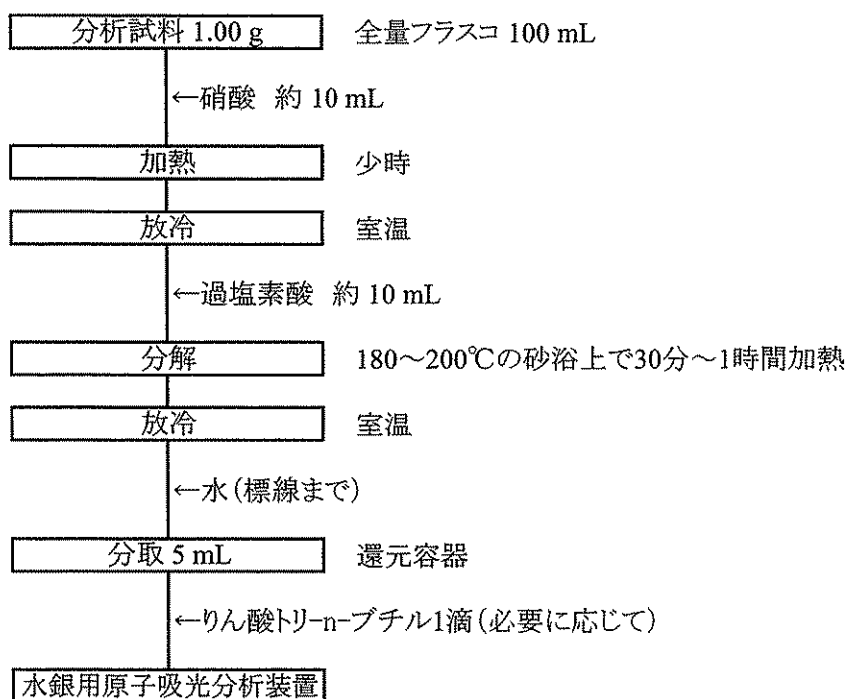


図1 汚泥肥料中の水銀分析改良法の手順

4) 水銀の測定

試料溶液 5 mL を還元容器に入れ、必要に応じてりん酸トリ-n-ブチル 1 滴を加え、水銀用原子吸光分析装置に連結し、硫酸(1+1)及び塩化すず(II)溶液を添加した後、空気を循環させ、波長 253.7 nm の吸光度を測定した。

3. 結果及び考察

1) 試料溶液の調製(分解方法)

(1) 還流法及び飼料分析基準の分解方法の比較

水銀の前処理方法として、還流法⁵⁾は操作が複雑であることから、その処理時間に 2 日間を必要とする。また、還流法は還流冷却管、分解フラスコ及びそれを加熱するヒーター等の設備を必要とすることから、多検体の前処理を同時に実施することが困難である。一方、簡易法⁵⁾は、前処理時間が短く、また、長首の分解フラスコ(全量フラスコ 100 mL)を用いることから、十数検体の前処理を同時に行うことができる。しかしながら、簡易法では水銀を十分に抽出できない汚泥肥料があったことから、同様に操作が簡便な飼料分析基準^{8, 9)}の前処理の適用を検討することとした。

還流法及び飼料分析基準による汚泥肥料(し尿汚泥肥料(6点), 工業汚泥肥料(1点), 汚泥発酵肥料(12点)及び水産副産物発酵肥料(1点))中の水銀の定量値の比較を図 2 に示した。それらの定量値の一次回帰式の回帰係数及び切片は 1.013 及び 0.037 であった。その相関係数(r)は 0.991 であり、高い相関が認められた。飼料分析基準の加熱温度は簡易法に比べ高温(180~200℃)であり、この際の液温を棒状温度計で測定したところ約 123℃であった。硝酸の沸点が約 123℃であることから、分解を促進するためには適した溶液温度と考えられた。

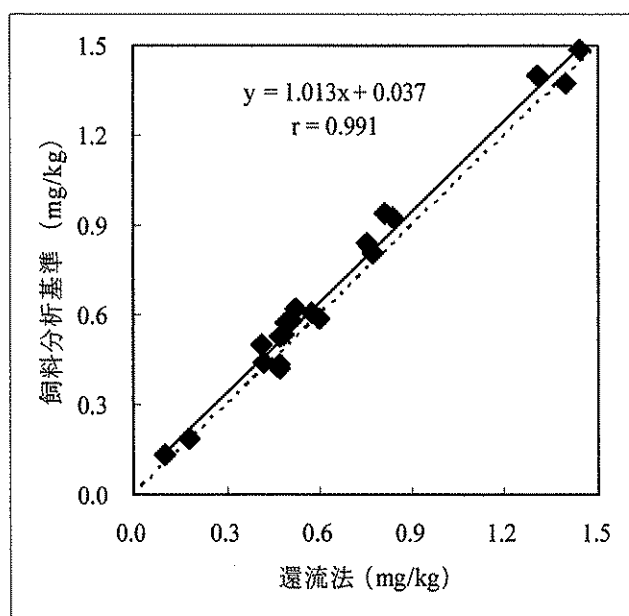


図 2 還流法及び飼料分析基準による汚泥肥料中の水銀定量値の比較

実線: 双方の定量値による回帰直線 ($n=20$)

破線: $y=x$ の直線

(2) 分解条件の改良

還流法と改良法の水銀の定量値の比較を図3に示した。還流法に対する定量値の一次回帰式の回帰係数及び切片は0.992及び0.041であり、その相関係数(r)は0.993であった。五酸化バナジウムを添加しない前処理操作による定量値が還流法と高い相関が認められたことから、加熱温度を180~200℃にすることにより、分解促進剤としての五酸化バナジウムの添加の有無が水銀の定量値に与える影響はないと考えられた。なお、五酸化バナジウムは、労働安全衛生法関連法令¹⁰⁾に定める特定化学物質に指定されており、環境関連の水銀分析法^{11, 12)}では用いられていない。

また、改良法における分解時間を1時間から30分間に短縮した場合の汚泥肥料中の水銀の定量値を図4に示した。還流法に対する定量値の一次回帰式の回帰係数及び切片は1.010及び0.042であり、その相関係数(r)は0.992であった。分解時間30分間の定量値に高い相関が認められたことから、砂浴温度が180~200℃になった後30分~1時間加熱することにより、安定した定量値が得られると考えられた。

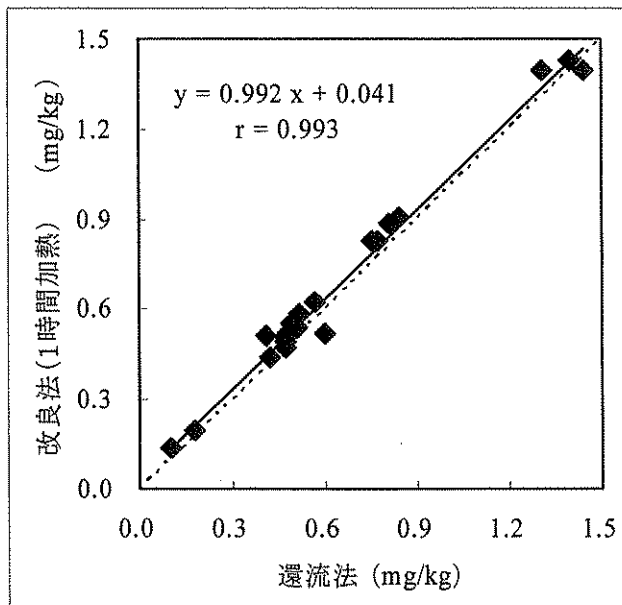


図3 改良法(1時間加熱)及び還流法による汚泥肥料中の水銀定量値の比較

実線:双方の定量値による回帰直線(n=20)
破線:y=xの直線

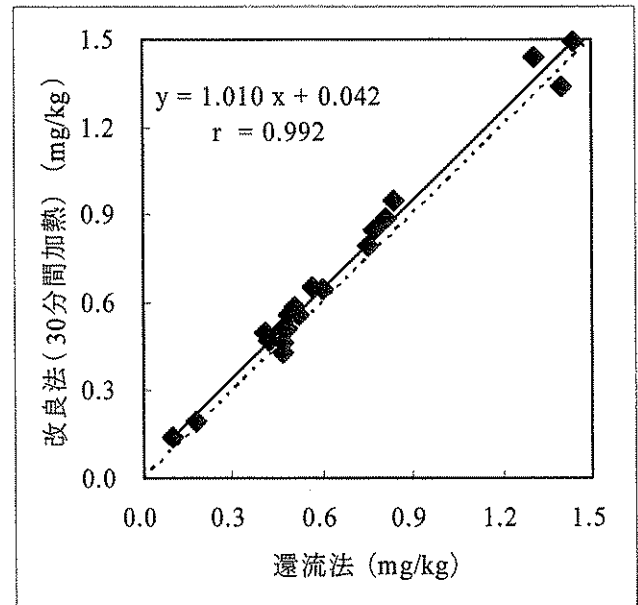


図4 改良法(30分加熱)及び還流法による汚泥肥料中の水銀定量値の比較

実線:双方の定量値による回帰直線(n=20)
破線:y=xの直線

2) 添加回収試験

工業汚泥肥料(1点)、汚泥発酵肥料(3点)及び下水汚泥肥料(1点)に水銀として2及び0.2 mg/kg相当量を添加した試料について、繰り返し3回分析して得られた回収試験結果を表1に示した。平均回収率及び相対標準偏差は、水銀2 mg/kg添加区では98.7~101.6%及び0.3~1.4%であり、水銀0.2 mg/kg添加区では100.7~105.4%及び1.4~2.5%であった。肥料の公定規格の有害成分の制限事項に定められている汚泥肥料中の水銀の上限値は0.0002%(2 mg/kg)であり、この濃度及び1/10の濃度において、水銀の気散等による損失は認められず良好な正確さ(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1 添加回収試験の結果

試料名	添加濃度 (mg/kg)	平均回収率 ¹⁾ (%)	相対標準偏差 (%)
工業汚泥肥料	2	99.5	1.3
	0.2	102.4	1.9
汚泥発酵肥料A	2	98.7	0.8
	0.2	100.8	1.6
汚泥発酵肥料B	2	101.6	1.4
	0.2	105.4	2.5
汚泥発酵肥料C	2	100.1	0.3
	0.2	105.3	1.4
下水汚泥肥料	2	100.5	0.9
	0.2	100.7	2.4

1) 3点併行分析成績の平均回収率

3) 定量下限の確認

し尿汚泥肥料及び汚泥発酵肥料について、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 2 に示した。平均定量値は 0.094 mg/kg 及び 0.041mg/kg であり、その標準偏差はいずれも 0.001 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 0.01 mg/kg 程度及び 0.005 mg/kg 程度と推定された。

表2 定量下限確認試験の結果

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)
し尿汚泥肥料	0.094	0.001	0.01	0.005
汚泥発酵肥料	0.041	0.001	0.01	0.005

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×t(n-1,0.05)

表3 水銀標準液の安定性試験

標準液の水銀濃度	保管期間	定量値(µg/mL)
10 µg/mL	1 ヶ月	9.94
	2 ヶ月	9.88
	3 ヶ月	9.91
	4 ヶ月	9.98
	5 ヶ月	9.64
	6 ヶ月	8.02
0.1 µg/mL	10 日	0.101
	20 日	0.100
	30 日	0.100

4) 標準液の安定性

冷蔵庫(4℃)に保管された水銀標準液(10及び0.1 µg/mL)の経時変化を表 3 に示した。水銀標準液(10

μg/mL)の1~4ヶ月後の定量値は9.88~9.98 μg/mLであった。しかしながら、5ヶ月後の定量値は9.64 μg/mLと若干低値を示し、6ヶ月後の定量値は8.02 μg/mLと8割程度になった。また、水銀標準液(0.1 μg/mL)の10~30日後の定量値は0.100~0.101 μg/mLであった。

このことから、L-システイン(10 mg/L) -硝酸(0.2%)溶液で希釈し、冷蔵庫(4℃)に保管した場合、水銀標準液(10 μg/mL)については4ヶ月間、水銀標準液(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。

4. まとめ

汚泥肥料中の水銀の分析の改良法について検討を行った。

- (1) 改良法による定量値は、還流法による定量値との間に高い相関関係が認められた。
- (2) 5種類の汚泥肥料に2及び0.2 mg/kg相当量の水銀を添加した試料を用いて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98.7~105.4%及び0.3~2.5%と良好な成績であった。
- (3) 2種類の汚泥肥料をそれぞれ7回分析して得られた定量値の標準偏差より算出したところ、改良法の定量下限は0.01 mg/kgと推定された。
- (4) 特定化学物質の五酸化バナジウムを使用せずに迅速に前処理することが可能となった。

文 献

- 1) 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)
- 2) 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)
- 3) 肥料取締法:改正平成11年7月28日,法律第111号(1999)
- 4) 農林水産省消費・安全局農産安全管理課:2005年ポケット肥料要覧, p. 8~9, 農林統計協会, 東京(2005)
- 5) 豊田友子, 伊沢清美, 富岡 昇:無炎原子吸光測光法による肥料中の全水銀の定量について, 肥検回報, 27(2), 19~30(1974)
- 6) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992年版), p.102~105, 日本肥糧検定協会, 東京(1992)
- 7) 越野正義:第二改訂詳解肥料分析法, p.226~234, 養賢堂, 東京(2005)
- 8) 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)
- 9) 飼料分析基準研究会:飼料分析法・解説-2004-, p.4-45~4-47, 日本科学飼料協会, 東京(2004)
- 10) 労働安全衛生法:法律第66条, 施行令第22条, 別表第3特定化学物質二, 第2類物質
- 11) 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.197~201(2001)
<<http://w-chemdb.nies.go.jp/bunseki-asp/pdfs/water/teisitutyousa/0103>>
- 12) 労働安全衛生法施行令別表3環境省:水銀分析マニュアル(平成16年3月), p.10~27(2004)
<<http://www.env.go.jp/chemi/report/h15-04/index.html>>

Development and Validation of a Rapid Digestion Procedure and Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Mercury in Sludge Fertilizer

Fumihiko ABE^{1, (2)}, Takeshi HASHIMOTO¹ and Yasushi SUGIMURA¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Nagoya Regional Center

² (Now) Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

³ (Now) Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sendai Regional Center

A study was conducted to evaluate the applicability of atomic absorption spectrometry for determination of mercury in sludge fertilizer. A rapid open digestion method with nitric acid and perchloric acid was used to solubilize mercury in a sample. The samples were then subjected to a atomic absorption spectrometer connected with a reduced atomic vapor producing device. A good linear correlation was observed over the range of 0.1~1.5 mg/kg between the data obtained by rapid open digestion and those obtained by reflux digestion according to the Official Method of Analysis of Fertilizers published in December 1992. The accuracy and the precision were assessed from 3 replicate determinations of 5 samples spiked with mercury at 2 different concentrations (2 and 0.2 mg/kg). The recoveries from samples of concentration at 0.2 and 2 mg/kg mercury ranged from 100.7 to 105.4% and from 98.7 to 101.6%, respectively. The relative standard deviations (RSD) were from 1.4 to 2.5% and from 0.3 to 1.4%, respectively. On the basis of 7 replicate measurements of 2 naturally contaminated samples, the LOQ values were 0.01 mg/kg. The rapid method was evaluated for accuracy, precision, and sensitivity and proved to be a simple and time saving method particularly in simultaneously preparing a large number of samples.

Key words mercury, sludge fertilizer, rapid digestion, producing the atomic vapor by reduction, atomic spectrometry

(Research Report of Fertilizer, 1, 60~66, 2008)