

5-2 汚泥肥料中の水銀測定

— 共同試験成績 —

阿部文浩^{1,(2)}, 橋本健志¹, 引地典雄^{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, 共同試験

1. はじめに

近年、環境問題への関心が高まり、排水がもたらす環境負荷の低減のための方法として、活性汚泥による廃水の浄化がある。また、それに伴って排出される汚泥については、脱水・乾燥、更には発酵させて各種の汚泥肥料として農耕地土壌へ還元されている。汚泥肥料の施肥は、農産物の生産増進や地力維持を目的に行われているが、長期間連用すると重金属等の蓄積が懸念されるようになった^{1, 2)}。このことにたいして、肥料取締法³⁾においては、平成 11 年 7 月より、汚泥肥料等有害物質を含むおそれのある一部の肥料が特殊肥料から普通肥料へ移行することとなり、品質保全の強化措置がとられることとなった。これに伴い、普通肥料の公定規格⁴⁾において、汚泥肥料(乾物)中に含有が許される水銀の最大量は 0.0002%と規定された。

汚泥肥料中の水銀測定の迅速化及び簡便化のため、長首の分解フラスコを用いて加熱する方法(改良法)による水銀全量試験法について、還流法⁵⁾との比較、繰返し性、定量下限の確認等の ISO/IEC 17025⁶⁾で要求されている試験室内の妥当性確認の試験を実施し、満足する結果が得られた⁷⁾。更に同基準の要求事項である試験所間の比較試験について、IUPAC の共同試験プロトコル⁸⁾を参考に汚泥肥料中の水銀全量試験法の共同試験を実施し、試験室間再現精度を調査したので、その概要を報告する。

2. 材料及び方法

1) 試料の採取、調製等

市販のし尿汚泥肥料(2 点)及び汚泥発酵肥料(3 点)を収集し、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、密封状態で採取した肥料を室温まで戻し、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、よく混合した。混合された試料約 2 g をビニール袋に入れ、ヒートシールして分析用試料とした。一対のブラインド試料を提供するため、それぞれの汚泥肥料の分析用試料の容器に 2 シリーズの番号のラベルを付けた。分析用試料(10 点)を参加試験室に送付した。

2) 装置

分解装置はガスバーナーにより加熱する砂浴又はホットプレートを用いた。砂浴の温度は放射温度計で測定し、規定の温度範囲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) 農林水産省消費・安全局農産安全管理課

各試験室に設置されている水銀用原子吸光分析装置を使用した。

3) 試料溶液の調製

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°C で 30 分~1 時間加熱して分解した。放冷後、水を標線まで加えて試料溶液を調製した。なお、試料溶液の調製にあたり、空の全量フラスコ 100 mL を用いて同様の操作を実施し、空試験溶液を調製した。(図 1)

4) 水銀の測定

水銀の測定にあたっては、各試験室の水銀用原子吸光分析装置の操作方法に従った。

なお、日本インスツルメンツ製の還元気化水銀分析装置 RA-3 を用いた場合の測定の一例を次に示した。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)溶液を導入し、空気を循環させ、波長 253.7 nm の吸光度を測定した。

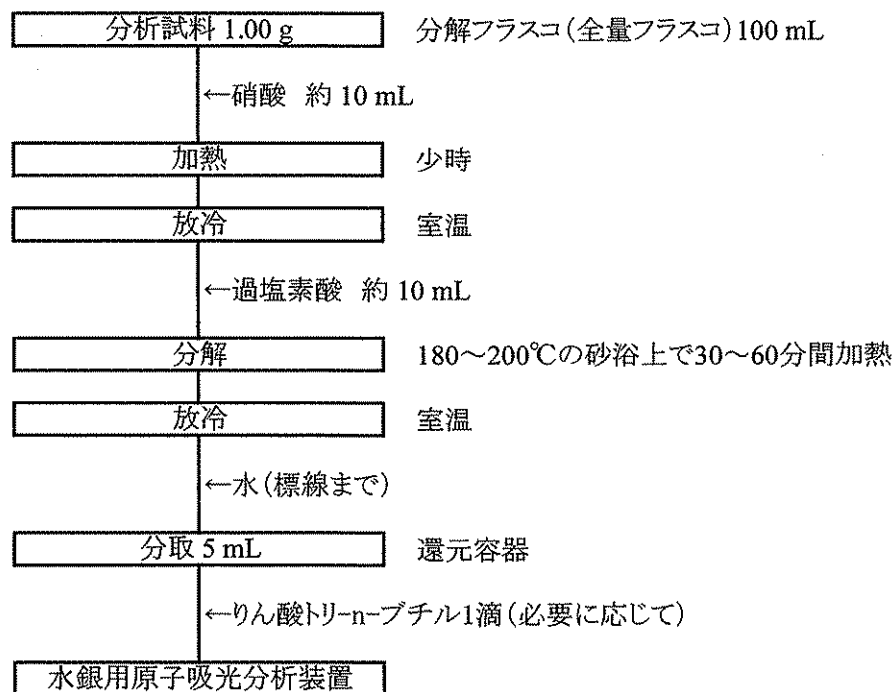


図1 汚泥肥料中の水銀全量試験法の手順

5) 均質性の確認

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル⁹⁾の均質性試験に従い、各系列の分析用試料からそれぞれ 10 試料を抜き取り、各試料につき 2 点併行で 3)~4)に従って分析した。

6) 共同試験

次の 11 試験室において、郵送した 10 試料を 3)~4)に従って共同試験を実施した。

- ・ 千葉県農業総合研究センター

- ・ 社団法人新潟県環境衛生中央研究所
- ・ 財団法人日本食品分析センター
- ・ 財団法人日本肥糧検定協会 本部及び関西支部
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター 本部肥飼料安全検査部, 札幌センター, 仙台センター, 名古屋センター, 神戸センター大阪事務所及び福岡センター
(50音順)

3. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認

均質性試験の成績及び繰り返し2回×10試料の一元配置による分散分析から得られた統計量を表1に示した。いずれの試料においても、F値がF(9,10;0.05)を下回ったことから、有意水準5%において試料間に有意な差は認められなかった⁹⁾。また、試料間の相対標準偏差は3.0~7.8%であり、全ての分析用試料が共同試験に用いることができる均質性を有していることを確認した。

表1 水銀の均質性確認試験の結果

肥料の種類	平均定量値 ¹⁾ (mg/kg)	相対標準偏差 ²⁾ (%)	F値 ³⁾	F値限界 ⁴⁾
し尿汚泥肥料A	0.687	7.8	1.93	3.02
し尿汚泥肥料B	1.19	5.3	0.80	3.02
汚泥発酵肥料C	0.453	4.7	1.29	3.02
汚泥発酵肥料D	0.810	5.0	0.84	3.02
汚泥発酵肥料E	0.196	3.0	1.77	3.02

- 1) 10試料2点併行分析の総平均定量値
- 2) 試料間の相対標準偏差
- 3) 一元分散分析値により算出された分散比
- 4) F(9,10;0.05)

2) 共同試験成績及び外れ値検定

各試験室から報告された共同試験成績を表2に示した。各系列の分析試料の試験結果をIUPACの共同試験プロトコル^{8, 10)}に従って統計処理した。試験成績の外れ値を検出するために Cochran の検定及び Grubbs の検定を実施したところ、11試験室の試験成績のうち汚泥発酵肥料Cで2試験室の試験成績が外れ値と判別された。

3) 併行精度及び室間再現精度

外れ値を除外した試験成績より算出した平均値、室内繰り返しの相対標準偏差(RSD_r)及び HorRat 値(Ho_r)並びに室間再現の相対標準偏差(RSD_R)及び HorRat 値(Ho_R)を表3に示した。HorRat 値は分析方法の精度の評価をするために用いられており、Ho_rはRSD_r/RSD_r(P)及びHo_RはRSD_R/RSD_R(P)により求められる。なお、RSD_R(P)は平均定量値から Horwitz 式¹¹⁾により求め、RSD_r(P)は Horwitz 式に係数(5/8)を乗じて求めた^{12, 13)}。外れ値を除外した試験成績の平均値は0.182~1.10 mg/kgであり、そのRSD_r及びRSD_Rは5.3~10.6%及び10.2~13.1%であった。また、RSD_r及びRSD_Rの評価に用いるHo_r及びHo_Rは0.50~0.82及び0.51~0.80であり、いずれも2以下であった¹⁴⁾。

表2 汚泥肥料中の水銀の共同試験成績

(mg/kg)

試験室 ¹⁾	し尿汚泥肥料A		し尿汚泥肥料B		汚泥発酵肥料A	
A	0.493	0.612	1.00	1.11	0.448	0.514
B	0.710	0.672	1.10	1.13	0.487	0.512
C	0.578	0.569	1.07	1.12	0.484	0.572
D	0.584	0.571	0.976	0.902	0.414	0.382
E	0.625	0.602	1.06	1.10	0.462	0.447
F	0.680	0.700	1.18	1.36	0.508	0.576
G	0.670	0.694	1.00	1.05	0.493	0.538
H	0.801	0.778	1.26	1.26	0.519	0.546
I	0.705	0.734	1.11	1.25	0.532	0.489
J	0.686	0.606	0.972	1.11	0.468	0.440
K	0.642	0.612	1.09	1.00	0.464	0.453
試験室	汚泥発酵肥料B		汚泥発酵肥料C			
A	0.775	0.690	0.194 ³⁾	0.286 ³⁾		
B	0.885	0.820	0.176 ²⁾	0.567 ²⁾		
C	0.686	0.703	0.176	0.174		
D	0.902	0.742	0.171	0.184		
E	0.750	0.848	0.220	0.167		
F	0.872	0.874	0.164	0.192		
G	0.817	0.722	0.159	0.179		
H	0.854	0.914	0.188	0.209		
I	0.980	1.13	0.201	0.179		
J	0.863	0.742	0.177	0.167		
K	0.733	0.773	0.203	0.165		

1) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

2) Cochranテストによる外れ値

3) Grubbsテストによる外れ値

表3 共同試験成績の解析結果

試料の種類	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (mg/kg)	RSD _r ³⁾ (%)	RSD _R ⁴⁾ (%)	Ho _r ⁵⁾	Ho _R ⁶⁾
し尿汚泥肥料A	11	0.651	5.3	11.6	0.50	0.68
し尿汚泥肥料B	11	1.10	6.3	10.2	0.63	0.65
汚泥発酵肥料A	11	0.489	6.8	10.2	0.61	0.57
汚泥発酵肥料B	11	0.822	8.1	13.1	0.79	0.80
汚泥発酵肥料C	9	0.182	10.6	10.6	0.82	0.51

1) 解析に用いた試験室数

2) 総平均値(n =試験室数×繰返し数(2))

3) 室内繰返し精度(相対標準偏差)

4) 室間再現精度(相対標準偏差)

5) 室内繰返しHorRat値

6) 室間再現HorRat値

4. まとめ

11 試験室において 5 銘柄(10 点)の汚泥肥料を用いて水銀全量試験法の共同試験を実施し、本分析法の評価を行った。その結果、室間再現精度(相対標準偏差)は 10.2~13.1%であった。また、その評価に用いる HorRat 値は 0.51~0.80 であり、2 を下回っていた。このことから、試験所間の比較による本試験法の室間再現精度は満足する成績であった。

既報により測定範囲、公定法との整合性等が検討されており、本試験法は汚泥肥料中の水銀測定に用いることができる十分な性能を有することが確認された。このことから、2007 年度肥料等技術検討会の審議を受け、本試験法は肥料等試験法(2008)に記載された¹⁵⁾。

謝 辞

共同試験にご協力頂いた千葉県農業総合研究センター、社団法人新潟県環境衛生中央研究所、財団法人日本食品分析センター並びに財団法人日本肥糧検定協会本部及び関西支部の各位に謝意を表します。

文 献

- 1) 三島慎一郎, 川崎 晃, 駒田充生: 下水汚泥コンポストの重金属含有率の傾向と利用における問題点の評価, 日本土壤肥料学雑誌, **77**, 83~86, (2006)
- 2) 後藤茂子, 茅野充男, 山岸順子, 熊澤喜久雄: 下水汚泥コンポストの長期連用に伴う重金属の土壌への蓄積, 日本土壤肥料学雑誌, **68**, 156~161, (1997)
- 3) 肥料取締法: 改正平成 11 年 7 月 28 日, 法律第 111 号 (1999)
- 4) 農林水産省告示: 肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件: 改正平成 12 年 8 月 31 日, 農林水産省告示第 1161 号 (2000)
- 5) 農林水産省農業環境技術研究所: 肥料分析法(1992 年版), p.102~104, 日本肥糧検定協会, 東京 (1992)
- 6) ISO/IEC 17025: General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. (2005)
- 7) 阿部文浩, 橋本健志, 杉村靖: 汚泥肥料中の水銀測定 — 分解方法の改良 —, 肥料研究報告, **1**, 60~66, (2008)
- 8) Horwitz, W.: Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67** (2), 331~343 (1995)
- 9) Thompson, M., R.Ellison, S., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemical Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78** (1), 145~196 (2006)
- 10) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guideline for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)
- 11) Thompson, M.: Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing, *Analyst*, **125**, 385~386 (2000)
- 12) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix E: Laboratory Quality Assurance, AOAC

INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)

- 13) Horwitz, W., Kamps, L.R., Boyer, K.W.: Quality control. Quality assurance in the analysis of foods for trace constituents, *J. AOAC Int.*, **63** (6), 1344~1354 (1980)
- 14) Codex Alimentarius: "Recommendation for a checklist of information required to evaluate method of analysis and submitted to the Codex Committee on Method of Analysis and Sampling for endorsement", Vol.13, p.129 (1994)
- 15) 農林水産消費安全技術センター (FAMIC): 肥料等試験法 (2008)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/bunseki/sub9_shiken2008.html>

Determination of Mercury in Sludge Fertilizer by Atomic Absorption Spectrometry: A Collaborative Study

Fumihiro ABE^{1,(2)}, Takeshi HASHIMOTO¹ and Norio HIKICHI^{2,(3)}

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) Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Food Safety and Consumer Affairs Bureau, Plant Product Safety Division

A collaborative trial was conducted to evaluate an atomic absorption spectrometry method for determination of mercury in fertilizer. A rapid open digestion with nitric acid and perchloric acid were used to solubilize mercury in a sample. The samples were then subjected to an atomic absorption spectrometer connected with reduced atomic vapor producing device. The study involved 11 participants representing official control and research institutes. 5 kinds of sludge fertilizer contaminated naturally by mercury were used as samples. The samples were analyzed as blind duplicates. Mean values reported ranged from 0.182 to 1.10 mg/kg for each kind of sludge fertilizer. The relative standard deviation (RSD_r) for repeatability ranged from 5.3 to 10.6%. The relative standard deviation (RSD_R) for reproducibility ranged from 10.2 to 13.1%. The HorRat values (RSD_R/predicted RSD_R) ranged from 0.51 to 0.80. These HorRat values indicated that this method had an acceptable precision for determination of mercury.

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

(Research Report of Fertilizer, **1**, 67~73, 2008)