

13 汚泥肥料と堆肥の鑑定

—顕微鏡観察及び FT-IR による同定—

平田絵理香¹, 小堀拓也², 吉村英美², 八木啓二², 白井裕治¹

キーワード 肥料鑑定, 実体顕微鏡, 汚泥肥料, フーリエ変換形赤外分光光度計 (FT-IR)

1. はじめに

農林水産消費安全技術センター (FAMIC) では, 肥料中の原材料等の判別に資するため平成 23 年度から平成 26 年度にかけて肥料 (現物) の写真, 酸又はアルカリ処理した動植物等の組織を顕微鏡で観察した写真等を取りまとめて鑑定データベースを作成し, FAMIC 内部資料として登録見本品の調査等に活用している。

平成 30 年度調査研究¹⁾において, 下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料の顕微鏡観察における特徴として, 繊維状の物体や色のついた混入物を確認することができ, これらが汚泥肥料の鑑定における指標となるのではないかと推察した。

本研究では, この下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料の特徴として報告した繊維状の物体及び色のついた混入物を同定するために, 肥料の鑑定方法²⁾の酸又はアルカリ処理, あるいは過酸化水素による処理をした後にフーリエ変換形赤外分光光度計 (以下, FT-IR とする。)を用いた測定を行った。また, 昨年度に引き続き, 鑑定データベースに掲載していない堆肥等の特徴的な部分を把握するため, 酸又はアルカリ処理を行った後に実体顕微鏡で観察し写真を撮影したので, その結果を報告する。

2. 材料及び方法

1) 対象肥料

下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料特有の混入物を確認するために, 下水汚泥肥料 (2 点) 及びし尿汚泥肥料 (7 点) について, 下記の 4) 試験方法の図 1~3 で示す酸, アルカリ又は過酸化水素処理を行い FT-IR で測定した。また, 流通している堆肥及び動物の排せつ物を収集し, 顕微鏡による観察を実施した。堆肥等の内訳は牛ふん堆肥 (5 点), 豚ふん堆肥 (4 点), 鶏ふん堆肥 (5 点) 及び動物の排せつ物 (3 点) である。

2) 装置及び器具

- (1) 煮沸装置: 電熱器 (柴田科学社)
- (2) 実体顕微鏡: ケニスズーム式実体顕微鏡 LZ-LED-T (ケニス株式会社), 観察は 23 インチのモニターに接続して行った。なお, 図 42 及び図 43 は SZX 7 (OLYMPUS 社製), 観察は 15 インチのモニターに接続して行った。
- (3) 顕微鏡デジタルカメラ: 1 インチ カラー-CMOS センサーカメラ (Sony)
- (4) フーリエ変換形赤外分光光度計 (FT-IR): IRPrestige-21 (島津製作所), ATR ユニットは SensIR Technologies 製 DuraSamIR II を使用した。

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 独立行政法人農林水産消費安全技術センター福岡センター

3) 試薬の調製

- (1) 水: 純水製造装置(日本ミリポア Elix Advantage 5)を用いて精製した JIS K 0557 に規定する A3 の水
- (2) 硫酸: JIS K 8951 有害金属測定用試薬(関東化学)
- (3) 水酸化ナトリウム: JIS K 8576 特級試薬(富士フィルム和光純薬)
- (4) 過酸化水素: JIS K 8230 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

4) 試験方法

肥料の鑑定方法に記載されている処理方法によって酸、アルカリ処理を行い、その残留物を観察した。参考のために、各処理方法のフローシート(図 1 及び図 2)を示す。

また、下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料においては、色のついた混入物を FT-IR で測定するために、有機物を除去する目的で分析試料 5 g に過酸化水素 30 mL を加え、反応が収まるまで 1 日以上放置する処理を行った。この過酸化水素による処理方法のフローシートを図 3 で示す。

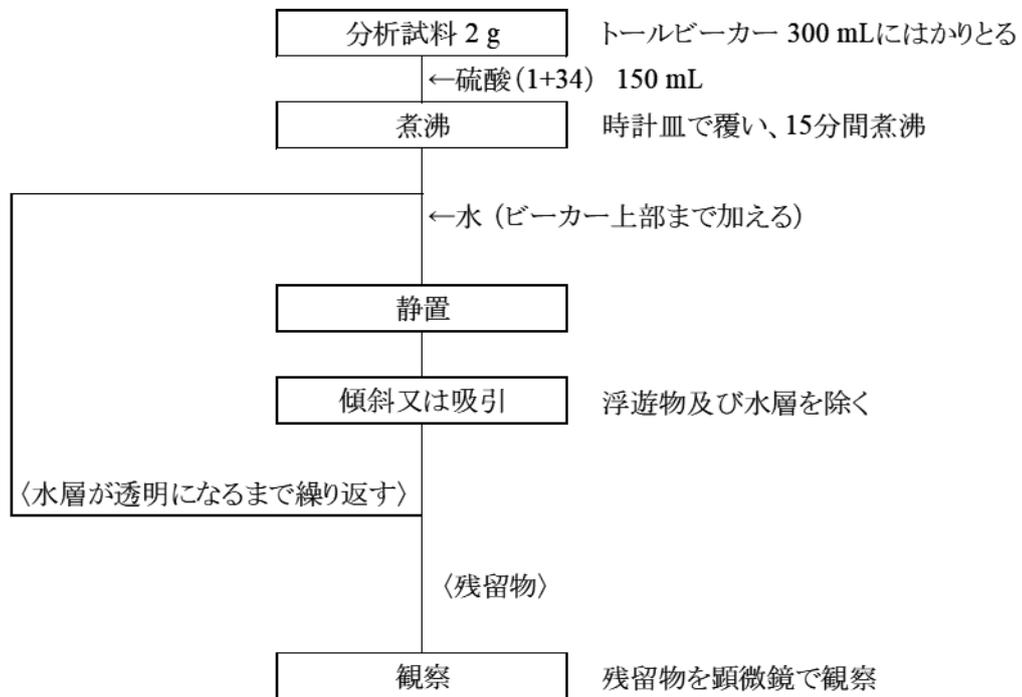


図 1 酸による前処理方法

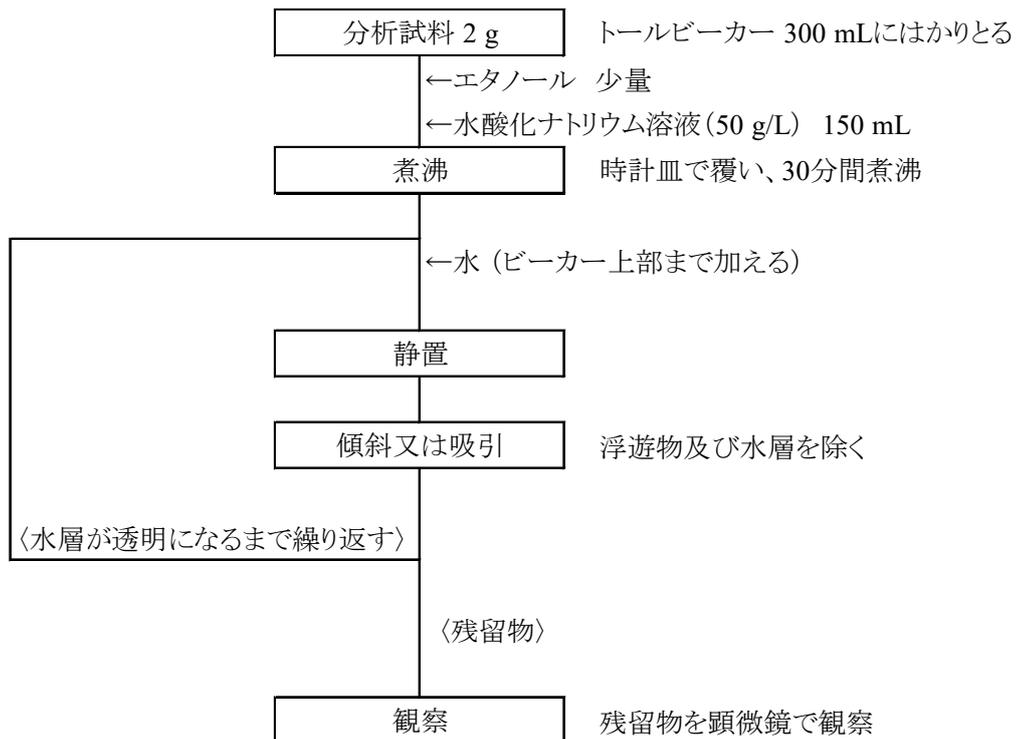


図2 アルカリによる前処理方法

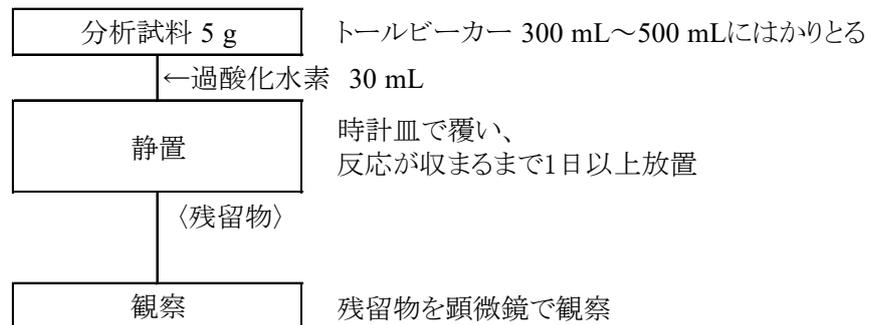


図3 過酸化水素による前処理方法

3. 結果及び考察

1) 下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料に見られた特徴の科学的検討について

(1) 過酸化水素を用いた前処理方法の検討

既報¹⁾により、下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料において繊維状の物体及び色のついた混入物が見られることが報告されている。これらの肥料の原料や生産工程から、繊維状の物体はトイレトペーパー由来の紙繊維、色のついた混入物は家庭雑排水等由来のマイクロプラスチックではないかと推察されていた。

マイクロプラスチックの分析方法として FT-IR による測定が多く用いられているが、測定にあたっては分析試料中から対象とするプラスチックを分離する必要がある。既報で示した酸処理(図1)及びアルカリ処理(図2)では混入物等に汚泥が付着したり、繊維状の物体が汚泥内に取り込まれた状態であったりしたため、混入物のみを抽出することは困難であった。そこで、汚泥を構成する有機物を分解し除去するために、本研究では新たに過酸化水素による抽出方法(図3)を検討した。

過酸化水素で処理した残留物を顕微鏡で観察した結果、図 4～8 で示すように過酸化水素により汚泥が分解されたことで、酸又はアルカリ処理と比較して色のついた混入物が明瞭に確認しやすくなった。参考として、下水汚泥肥料の酸処理及びアルカリ処理の顕微鏡写真を図 4-1 及び図 4-2 に示す。図 9 のように過酸化水素の量が 30 mL では分解が不十分だったと思われる試料も一部見られたが、多くの試料においては汚泥の茶色が薄くなることで混入物を確認しやすくなった。

下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料について図 1～3 の各処理を行い、それぞれの残留物を実体顕微鏡で観察しながら特徴となる対象物である繊維状の物体及び色のついた混入物をピンセットで取り出して抽出した。これらの対象物について顕微鏡で観察できた試料数及びピンセットで取り出すことができた試料数は表 1 のとおりであった。

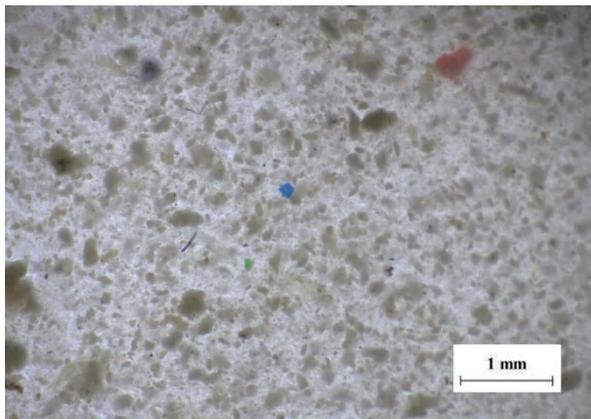


図 4 下水汚泥肥料(1), 約 55 倍, 過酸化水素処理

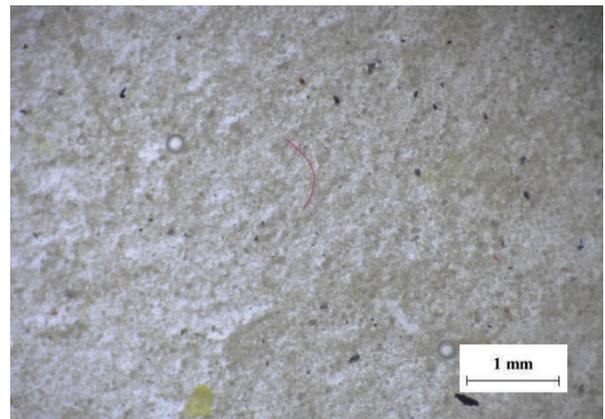


図 5 下水汚泥肥料(2), 約 55 倍, 過酸化水素処理

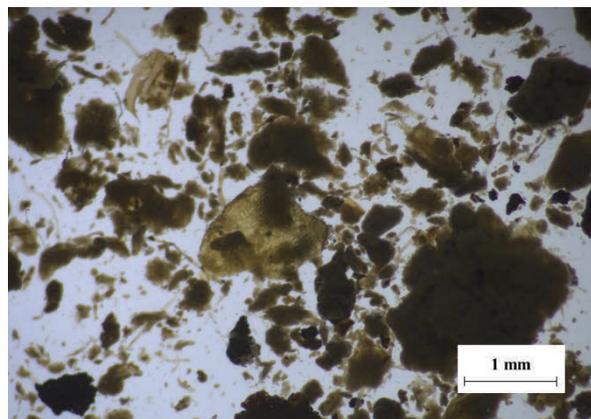


図 4-1 下水汚泥肥料(1), 約 55 倍, 酸処理

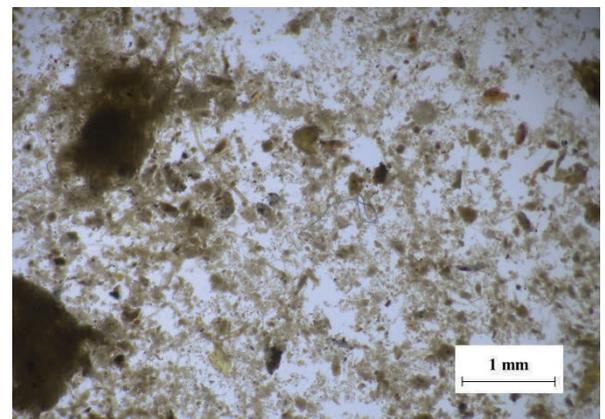


図 4-2 下水汚泥肥料(1), 約 55 倍, アルカリ処理

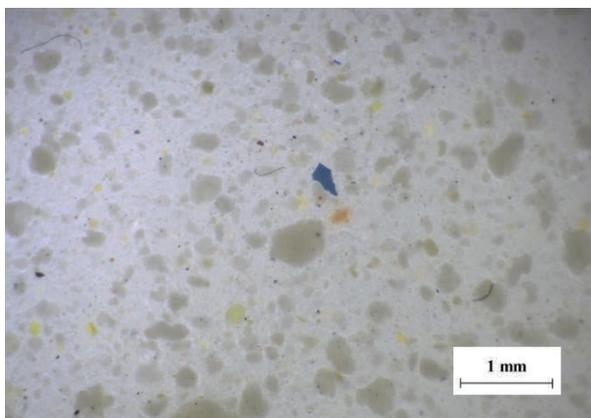


図 6 し尿汚泥肥料(1), 約 55 倍, 過酸化水素処理

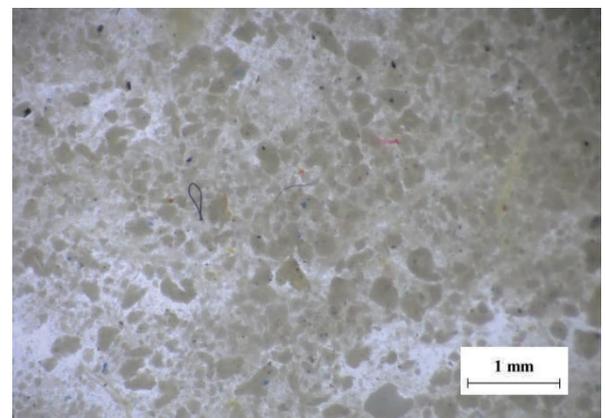


図 7 し尿汚泥肥料(2), 約 55 倍, 過酸化水素処理

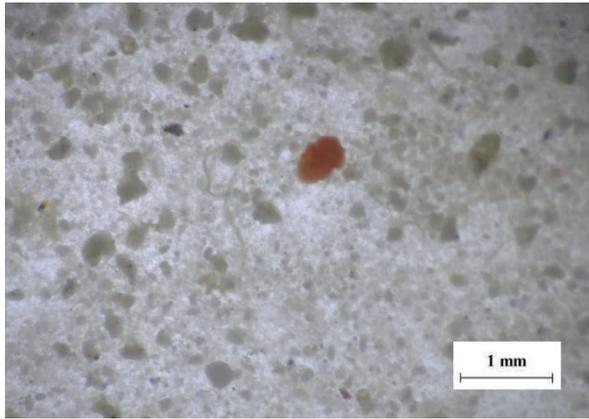


図8 し尿汚泥肥料(3), 約 55 倍, 過酸化水素処理

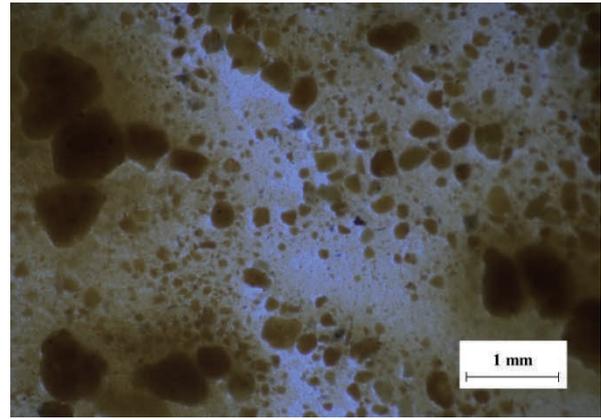


図9 し尿汚泥肥料(4), 約 55 倍, 過酸化水素処理

表1 各処理方法での観察及び抽出可能な試料数

| 試料の種類 | 試料数 | 処理方法 | 顕微鏡で観察できた 試料数 ^{a)} | | ピンセットで取り出せた (> 1 mm) 試料数 ^{b)} | |
|--------|-----|---------|--------------------------------|-------------|---|-------------|
| | | | 繊維状の 物体 | 混入物又は 異物 | 繊維状の 物体 | 混入物又は 異物 |
| 下水汚泥肥料 | 2 | 酸処理 | 2 | 2 | — ^{c)} | 2 |
| | | アルカリ処理 | 2 | 2 | — | - |
| | | 過酸化水素処理 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| し尿汚泥肥料 | 7 | 酸処理 | 6 | 6 | — | 5 |
| | | アルカリ処理 | 6 | 6 | — | — |
| | | 過酸化水素処理 | 6 | 7 | — | 2 |

a) 顕微鏡観察で繊維状の物体あるいは混入物を1つ以上確認できた試料数

b) 繊維状の物体あるいは混入物を1つ以上ピンセットで抽出できた試料数

c) 抽出不可

(2) FT-IR による繊維状の物体の同定

表1において、ピンセットで取り出せた図10及び図12で示す繊維状の物体についてFT-IRで測定し、図11及び図13の赤外吸収スペクトルを得た。FT-IRの測定条件は表2のとおりである。図11及び図13のスペクトルについて、下水汚泥肥料と同様に過酸化水素による処理を行ったトイレtpーパーの赤外吸収スペクトル(図15)と比較すると 1000 cm^{-1} 付近に類似したピークが見られた。しかし、下水汚泥肥料の繊維では 1600 cm^{-1} に大きなピークが見られた一方で、トイレtpーパーではわずかなピークしか見られなかったこと、また $3500\text{ cm}^{-1}\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ のピークの形状が異なることから、下水汚泥肥料から取り出した繊維状の物体とトイレtpーパーのスペクトルが一致するとは判断できなかった。

この検出ピークの違いが生じた原因として、下水汚泥肥料の生産工程において乾燥工程等があることから、生産時の温度変化による影響を受けて性質が変化した可能性があるとして推測した。なお、図14及び図15で示すように、赤外吸収スペクトルにおいて過酸化水素処理が及ぼす影響はほとんど見られなかった。

表 2 FT-IR の測定条件

| 項目 | 測定条件 |
|---------|---|
| 測定方法 | 全反射測定法(ATR法) |
| 測定モード | Absorbance |
| アポダイズ関数 | Happ-Genzel |
| 測定範囲 | 4000 cm ⁻¹ ~650 cm ⁻¹ (中赤外領域) |
| 積算回数 | 10 回 |
| 分解能 | 4.0 cm ⁻¹ ~ 2.0 cm ⁻¹ |



図 10 下水汚泥肥料(2)で見られた繊維状の物体(1), 約 55 倍, 過酸化水素処理

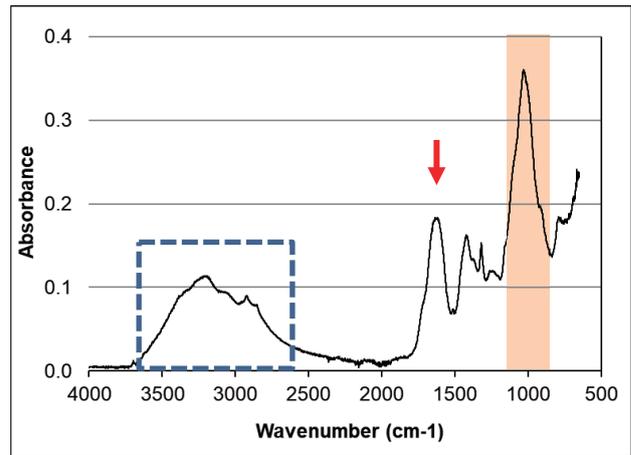


図 11 下水汚泥肥料(2)繊維状の物体(図 10)の赤外吸収スペクトル



図 12 下水汚泥肥料(2)で見られた繊維状の物体(2), 約 55 倍, 過酸化水素処理

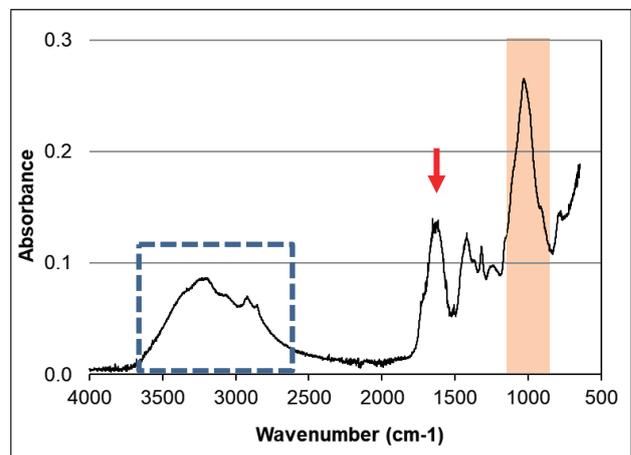


図 13 下水汚泥肥料(2)繊維状の物体(図 12)の赤外吸収スペクトル

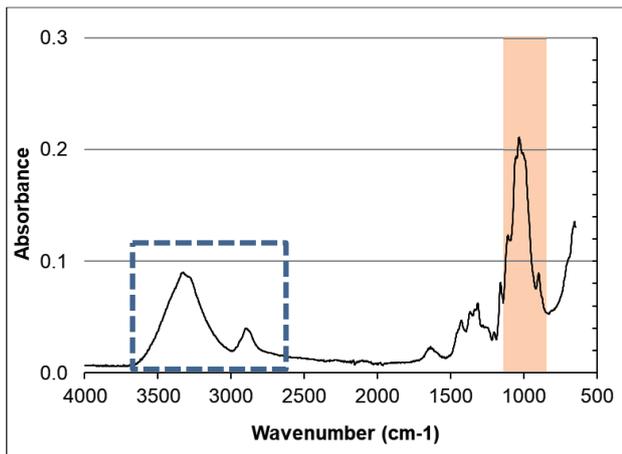


図 14 トイレtpーパー(現物)の赤外吸収スペクトル

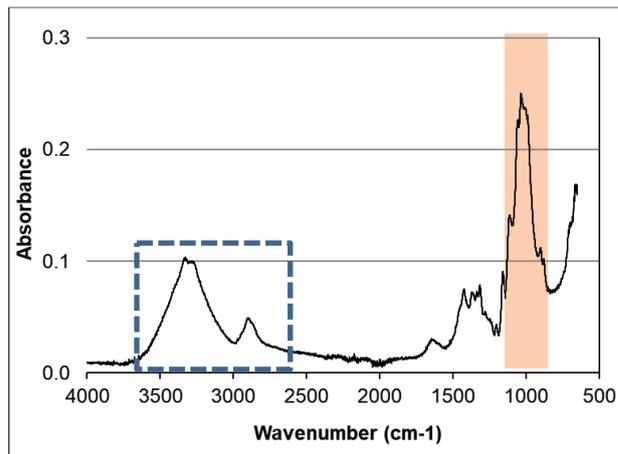


図 15 トイレtpーパー(過酸化水素処理)の赤外吸収スペクトル

(3) FT-IRによる色のついた混入物の同定

表 1 におけるピンセットで採取できた色のついた混入物又は異物について、表 2 の条件により FT-IR で測定した。その結果、図 16、図 20、及び図 25 のような一部の混入物において、ポリプロピレンやポリエチレンの赤外吸収スペクトルと類似した結果となった。図 17 で示した緑色の混入物のスペクトルでは、 $3000\text{ cm}^{-1}\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ 付近でピークが検出され、ポリプロピレン(図 19)と同様のスペクトルであったことから、図 16 の混入物はポリプロピレン等由来のマイクロプラスチックであることが推定された。別途、し尿汚泥肥料(1)を酸処理した汚泥を FT-IR で測定し、図 17 のスペクトルから差し引いた結果を図 18 に示した。減算した図 18 のスペクトルと図 19 を比較すると、 $1500\text{ cm}^{-1}\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークも類似していることが確認できた。

しかし、図 27 又は図 29 のようにプラスチック類と異なる赤外吸収スペクトルをもつ混入物も確認できたことから、下水汚泥肥料やし尿汚泥肥料で観察できた混入物が全てマイクロプラスチック由来であると断定することはできなかった。その原因として、比較の対照とした物質がポリエチレンのような単体のプラスチックだったことから、混入物が複数プラスチックの混合品であった場合の同定が困難だったためではないかと考えられた。また、汚泥肥料からピンセットで抽出できた混入物が少なく、繊維や混入物の赤外吸収スペクトルに関する知見が少なかったことから判断材料の少なさも要因だと考えられた。同定に当たり、対照となるプラスチックや様々な汚泥から抽出したスペクトルデータをさらに蓄積し、これらの判断材料を増やすことが今後の課題である。

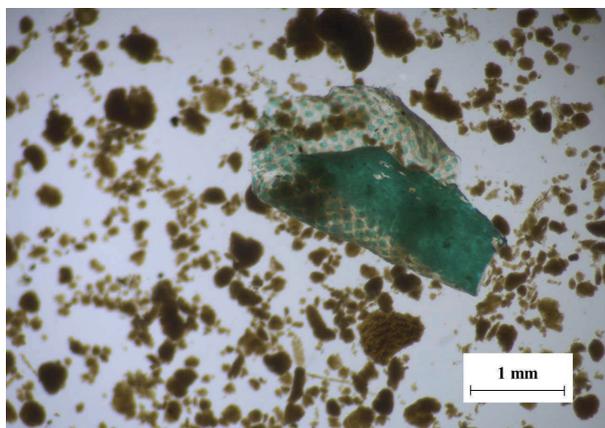


図 16 し尿汚泥肥料(1)で見られた緑色の混入物、約 55 倍、酸処理

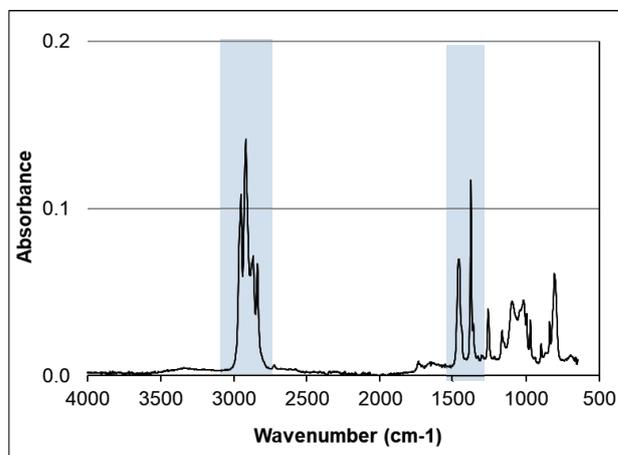


図 17 し尿汚泥肥料(1)の混入物(図 16)における赤外吸収スペクトル

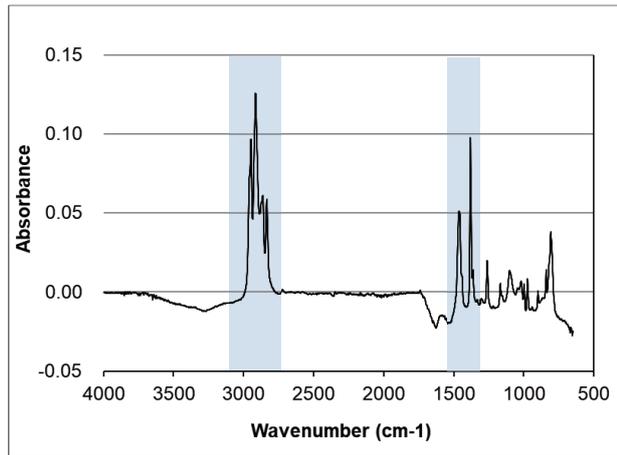


図 18 し尿汚泥肥料(1)の混入物からし尿汚泥肥料(1)を差し引いた減算スペクトル

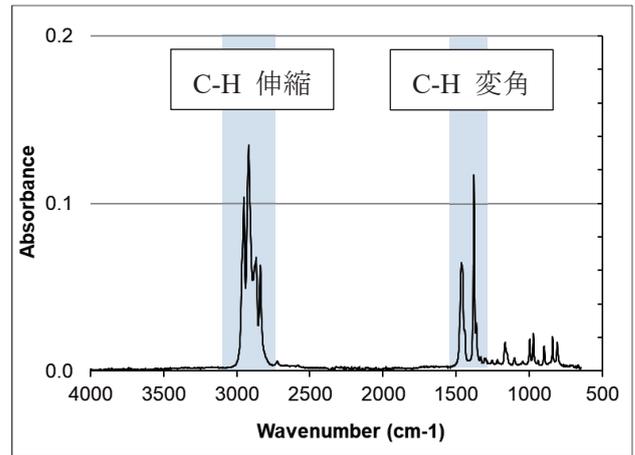


図 19 市販されているポリプロピレン製袋の赤外吸収スペクトル



図 20 し尿汚泥肥料(2)で見られた水色の混入物, 約 55 倍, 過酸化水素処理

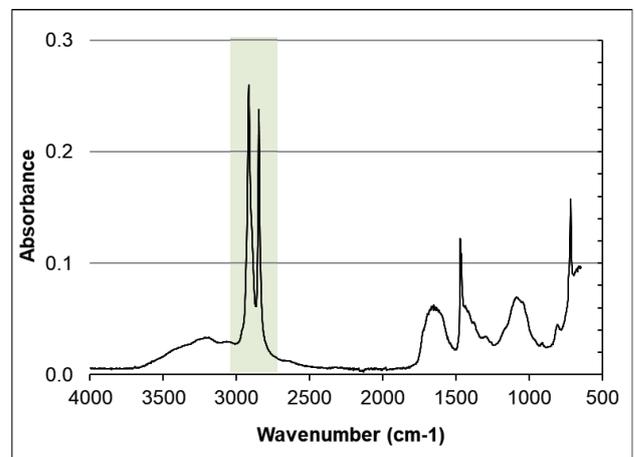


図 21 し尿汚泥肥料(2)混入物(図 20)の赤外吸収スペクトル

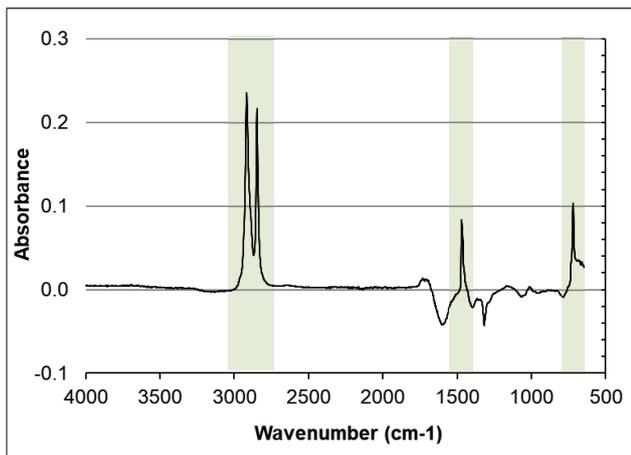


図 22 し尿汚泥肥料(2)の混入物からし尿汚泥肥料(2)を差し引いた減算スペクトル

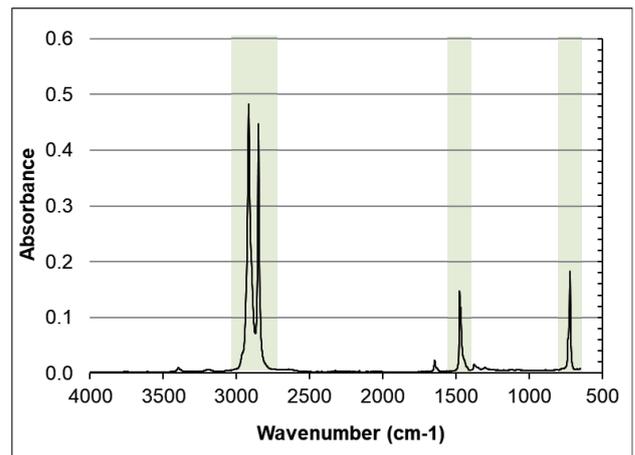


図 23 市販されているポリエチレン製袋の赤外吸収スペクトル

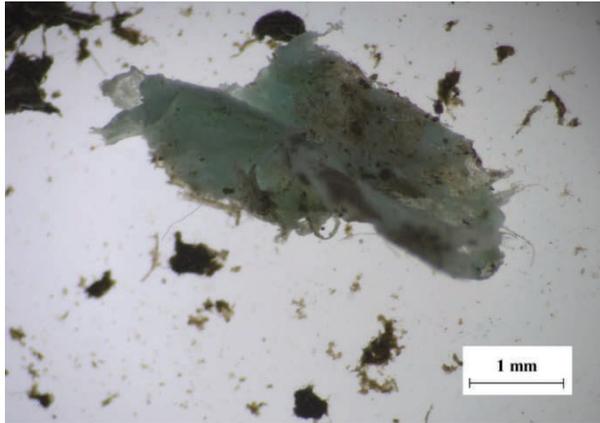


図 24 下水汚泥肥料(2)で見られた水色の混入物, 約 55 倍, 酸処理

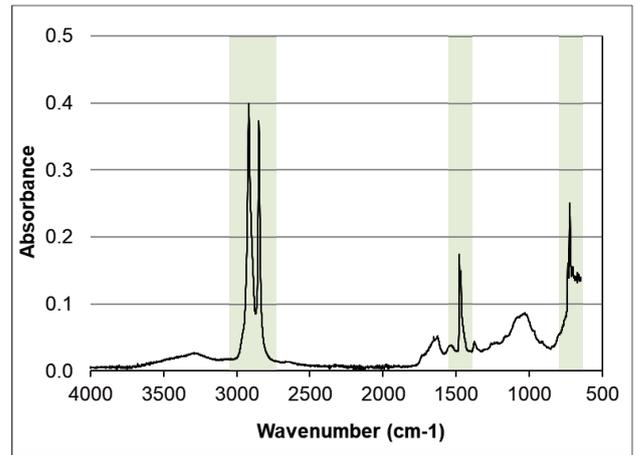


図 25 下水汚泥肥料(2)の混入物(図 24)における赤外吸収スペクトル

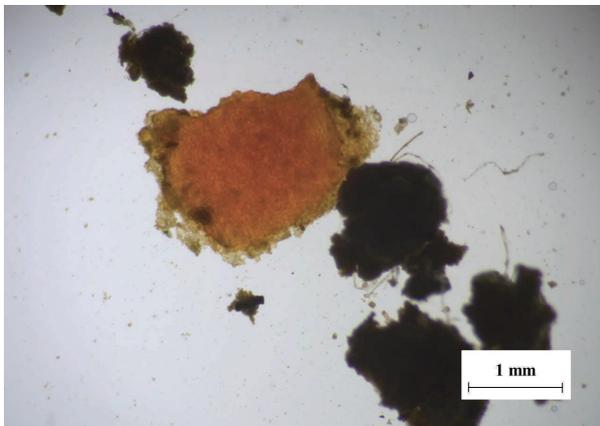


図 26 し尿汚泥肥料(2)で見られた赤茶色の混入物, 約 55 倍, 酸処理

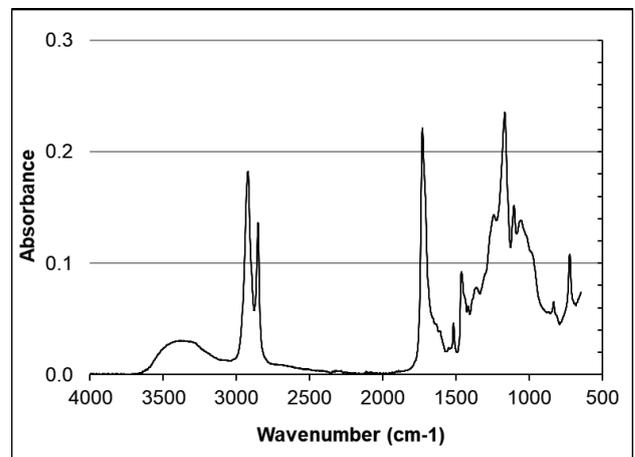


図 27 し尿汚泥肥料(2)の混入物(図 26)における赤外吸収スペクトル



図 28 し尿汚泥肥料(3)で見られた黄色の混入物, 約 30 倍, 過酸化水素処理

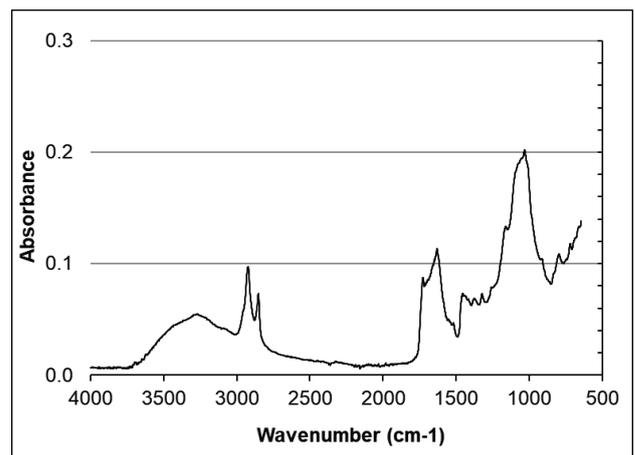


図 29 し尿汚泥肥料(3)の混入物(図 28)における赤外吸収スペクトル

2) 堆肥等の顕微鏡による観察結果

牛ふん堆肥, 豚ふん堆肥, 鶏ふん堆肥及び動物の排せつ物について, 酸又はアルカリ処理を行った後に実体顕微鏡で観察し, 写真を撮影した. 図 30~33 が牛ふん堆肥, 図 34~37 が豚ふん堆肥, 図 38~43 が鶏ふん

堆肥, 図 44~47 が動物の排せつ物(全て乾燥鶏ふん)の顕微鏡写真である.

堆肥全体の特徴として, 茶色の塊が見られた. また, 堆肥を生産する際に副資材として使用されている植物質を確認することができた. 植物質の一例として, 図 31 で示すような樹皮の繊維や図 39 で示すようななたね油かす由来と思われる種子表皮を確認できた. また, 動物の排せつ物でも堆肥と同様に, 排せつ物由来と思われる茶色の塊を確認することができた. しかし, 堆肥及び動物の排せつ物において, 既報¹⁾で示した下水汚泥肥料等と同じような繊維状の物体及び色のついた混入物を確認することはできなかった.

主に, 堆肥は家畜ふんを主原料として副資材(植物質類又は動物質類)を混合し, 堆積発酵等の処理を行って作られている. そのため, 家庭雑排水を下水処理した汚泥を原料とする下水汚泥肥料等と比較して, 異物や混入物となるプラスチック類が混入する可能性が低いと思われる. そのため, 今回の顕微鏡観察においても, 堆肥ではプラスチックのような色のついた混入物等を確認されなかったのだと考えられる. また, 動物の排せつ物も堆肥と同様に家畜ふんを原料としているため異物や混入物等が混入しにくいことから, 今回の顕微鏡観察においてプラスチック様物質が確認されなかったのではないかと考えられた.

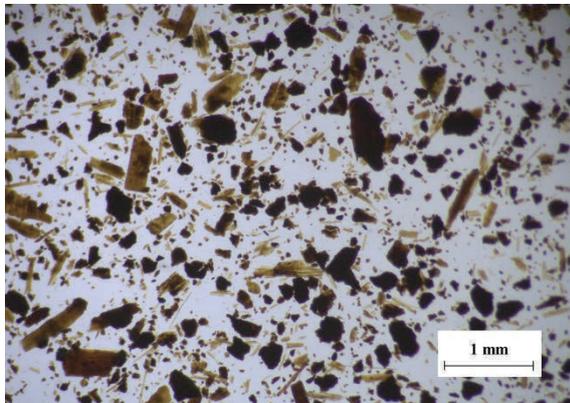


図 30 牛ふん堆肥(1), 約 55 倍, 酸処理

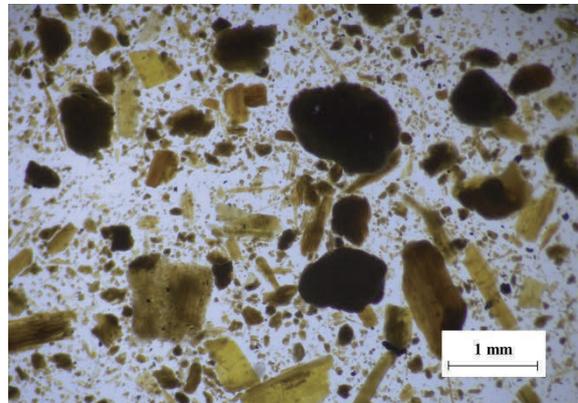


図 31 牛ふん堆肥(1), 約 55 倍, アルカリ処理

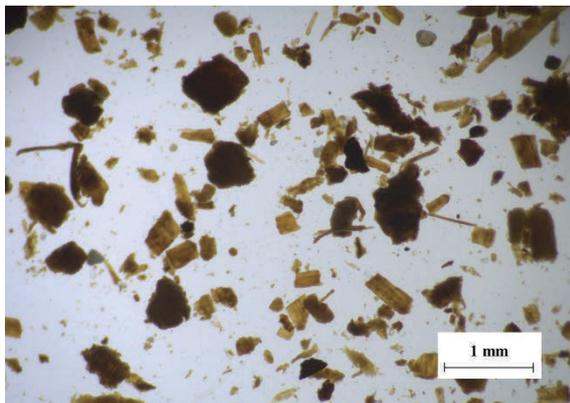


図 32 牛ふん堆肥(2), 約 55 倍, 酸処理

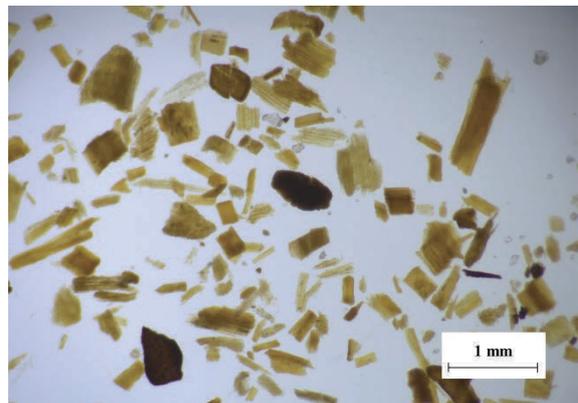


図 33 牛ふん堆肥(2), 約 55 倍, アルカリ処理

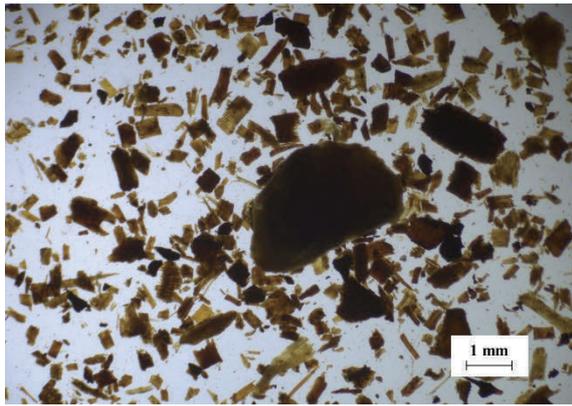


図 34 豚ふん堆肥(1), 約 30 倍, 酸処理

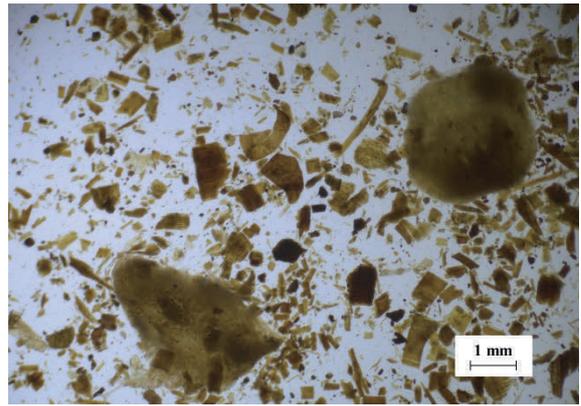


図 35 豚ふん堆肥(1), 約 30 倍, アルカリ処理

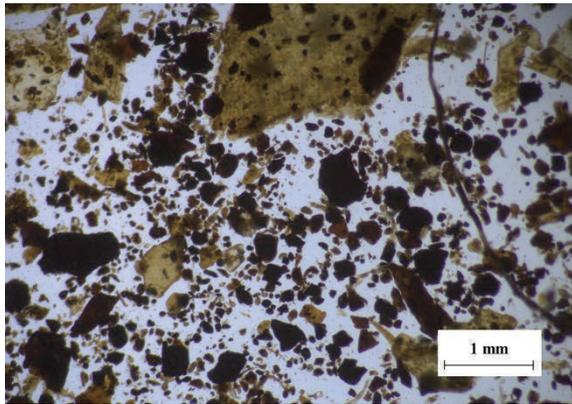


図 36 豚ふん堆肥(2), 約 55 倍, 酸処理

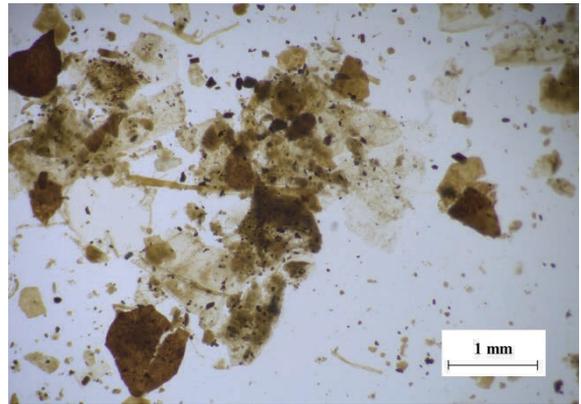


図 37 豚ふん堆肥(2), 約 55 倍, アルカリ処理

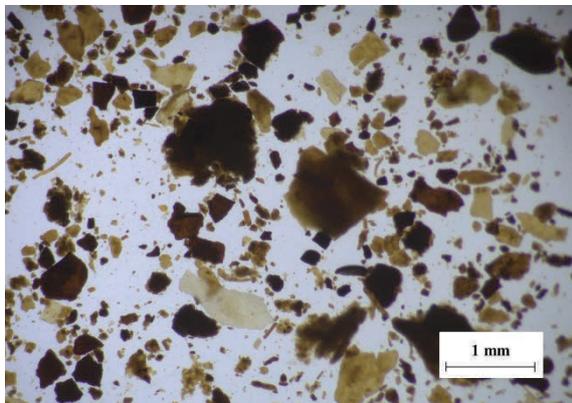


図 38 鶏ふん堆肥(1), 約 55 倍, 酸処理

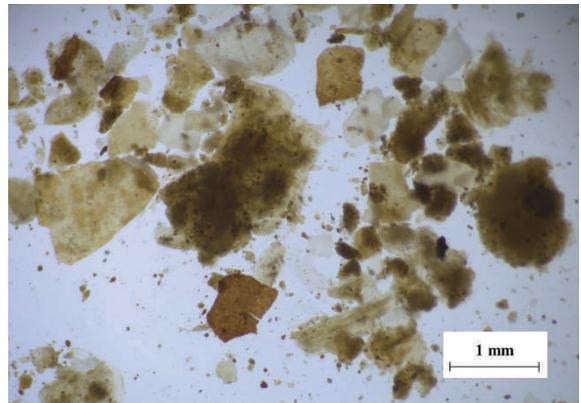


図 39 鶏ふん堆肥(1), 約 55 倍, アルカリ処理

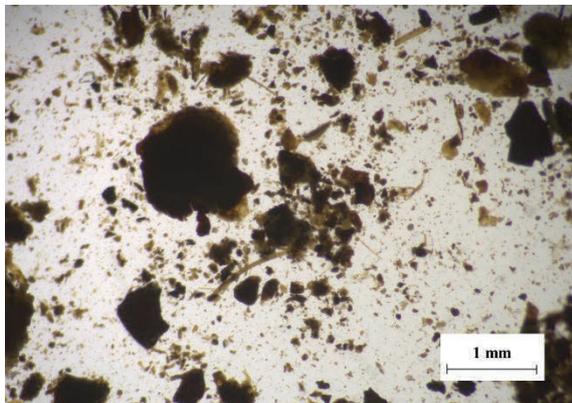


図 40 鶏ふん堆肥(2), 約 55 倍, 酸処理

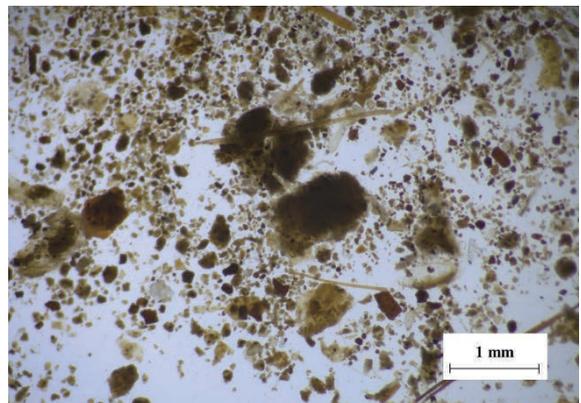


図 41 鶏ふん堆肥(2), 約 55 倍, アルカリ処理

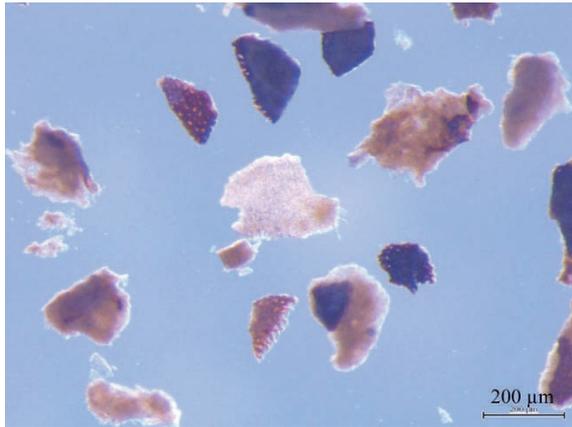


図 42 鶏ふん堆肥(3), 約 214 倍, 酸処理

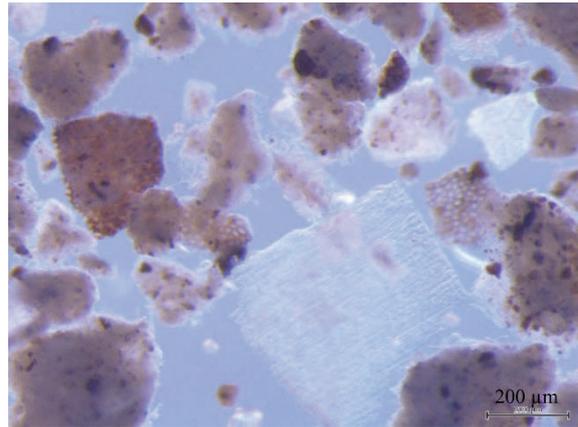


図 43 鶏ふん堆肥(3), 約 214 倍, アルカリ処理

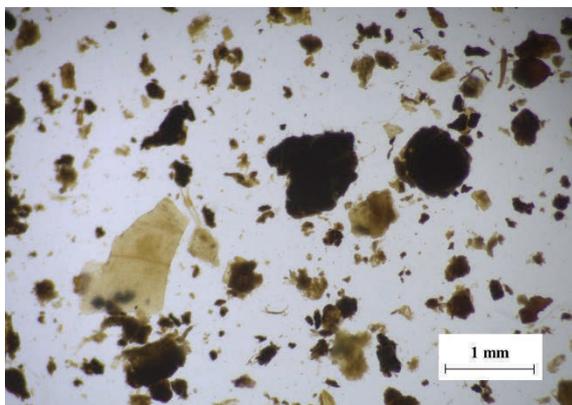


図 44 動物の排せつ物(1), 約 55 倍, 酸処理

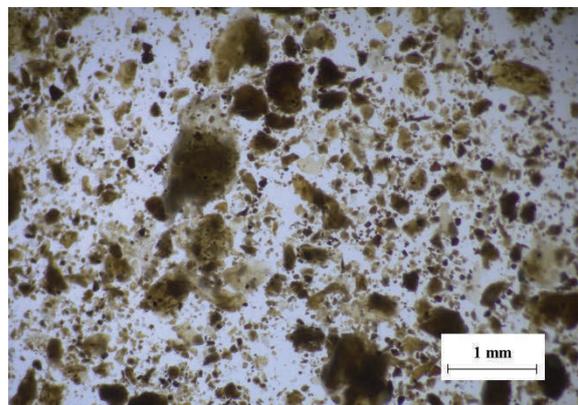


図 45 動物の排せつ物(1), 約 55 倍, アルカリ処理

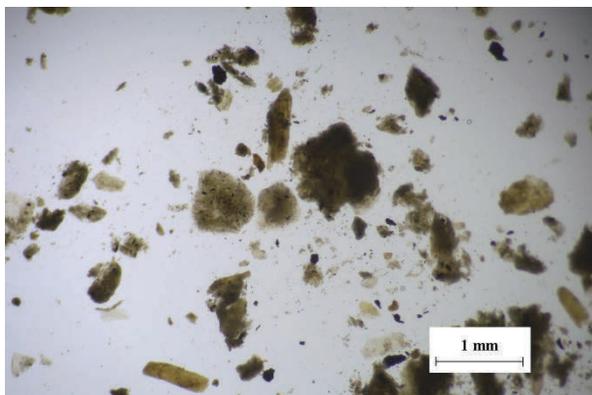


図 46 動物の排せつ物(2), 約 55 倍, 酸処理

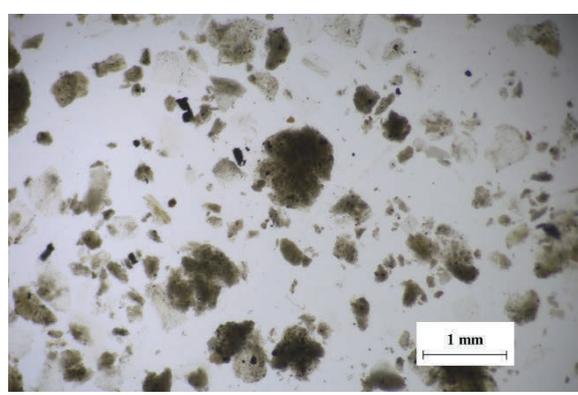


図 47 動物の排せつ物(2), 約 55 倍, アルカリ処理

3) 下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料を対象とした顕微鏡観察フローチャートの作成

既報¹⁾で示した顕微鏡観察フローチャートに加え、本研究の結果を踏まえて下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料を対象とした顕微鏡観察フローチャートを図 48 のとおり作成した。既報¹⁾で示した繊維状の物体に関する記述に加えて、本研究で示した混入物がマイクロプラスチックに該当する可能性についてフローチャートに示した。

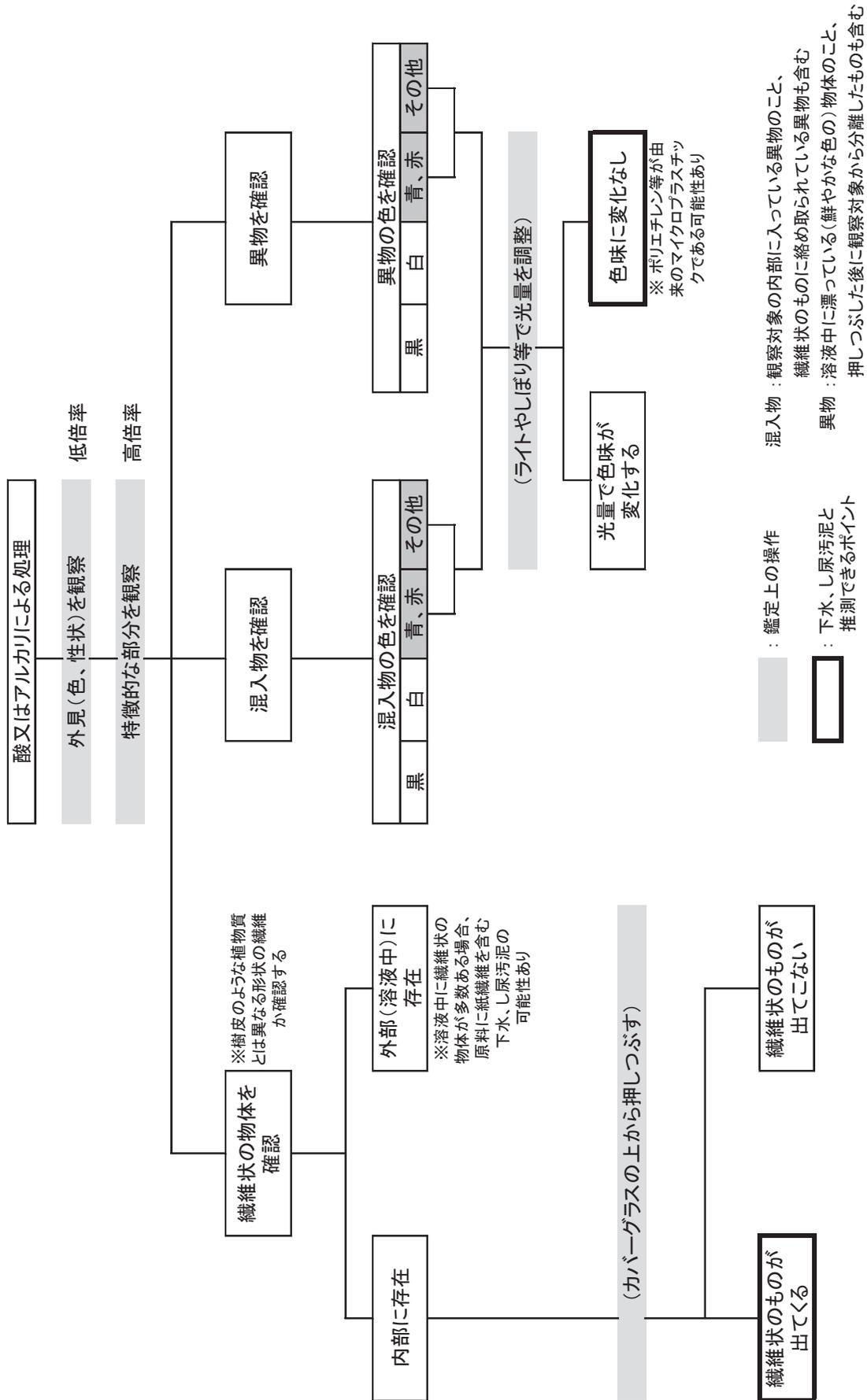


図 48 下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料を対象とした顕微鏡観察フローチャート

4. まとめ

顕微鏡観察による肥料鑑定データベースの拡充を図るために、以下の検討を行い、次の結果を得た。

(1) 下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料で特徴的に見られた繊維状の物体及び色のついた混入物において、原料や生産工程より家庭雑排水等に含まれる紙繊維やマイクロプラスチックである可能性が既報¹⁾により示唆されていた。これを検証するために、酸又はアルカリ、過酸化水素の3通りの処理を実施し、処理後の残留物から採取できた繊維状の物体及び色のついた混入物をフーリエ変換形赤外分光光度計(FT-IR)で測定した。

その結果、ポリプロピレンやポリエチレンと同様の赤外吸収スペクトルが確認された色のついた混入物があった。しかしながら、これらの赤外吸収スペクトルと完全には一致しない混合物もあった。一方で、繊維状の物体とトイレットペーパー単体との赤外吸収スペクトルと比較した結果、完全には一致しなかった。これは、採取した繊維状の物体が汚泥肥料における生産工程中の乾燥処理等による影響を受けたことが要因だと考えられた。

また、過酸化水素処理を実施した下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料の残留物を実体顕微鏡で観察した結果、色のついた混入物が明瞭に確認しやすくなることが多くの試料で確認できた。

(2) 堆肥14点及び動物の排せつ物3点について酸又はアルカリ処理を行った後、実体顕微鏡を用いて観察し写真を撮影した。その結果、堆肥及び動物の排せつ物において、下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料の特徴として見られたような繊維状の物体、色のついた混入物を確認することはできなかった。

(3) 既報¹⁾による結果に本研究の検討結果を加え、下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料を対象とした顕微鏡観察フローチャートを作成した。

文 献

- 1) 平田絵理香, 添田英雄, 吉村英美, 八木啓二: 肥料鑑定データベースの拡充—顕微鏡観察—, 肥料研究報告, 12, 195-206
- 2) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC): 飼料分析基準
- 3) 古川行夫: 分光法シリーズ第4巻 赤外分光法, 講談社, 東京(2018)

Identification for sludge fertilizers and composts; Observation by Stereomicroscopy and Fourier Transform Infrared Spectroscopy

HIRATA Erika¹, KOBORI Takuya², YOSHIMURA Hidemi²,
YAGI Keiji² and SHIRAI Yuji¹,

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Fertilizer and Feed Inspection Department

² FAMIC, Fukuoka Regional Center

We observed 9 sludge fertilizers with a stereomicroscope by acid treatment using sulfuric acid (1+34), alkali treatment using 5 % sodium hydroxide solution or treatment using hydrogen peroxide. In addition, we analyzed picked fibers and impurities from the sludge fertilizers by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). As a result, IR spectrum that a part of impurities was similar to one that each plastic, like polyethylene or polypropylene. We guessed that these impurities were micro-plastic came from sludge derived from domestic effluent. However, we could not guess all fibers and impurities by IR spectrums. In order to guess those materials, it is future issue that we accumulate IR spectrums which impurities from sludge fertilizer and contrasting plastic. We observed 14 composts and 3 excrements of livestock by acid treatment using sulfuric acid (1+34) or alkali treatment using 5 % sodium hydroxide solution peroxide with a stereomicroscope. As result of observation for them by both treatments, we could not observe that composts and excrements of livestock contained fibers and impurities like sewage sludge fertilizers and human waste sludge fertilizers. We added these results to the previously reported flow chart, and the observation flow chart for sewage sludge fertilizer and human waste sludge fertilizer by microscopy was completed.

Key words Observation of fertilizer, stereoscope, sludge fertilizer,
Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

(Research Report of Fertilizer, **13**, 210-224, 2020)