

3 肥料中の水銀測定

—改良分解法の適用範囲拡大—

清水 昭¹, 岡田かおり¹, 橋本健志¹, 井手康人¹, 廣井 利明²

キーワード 水銀, 肥料中, 還元気化方式原子吸光光度法

1. はじめに

平成 16 年, 複合肥料中に下水汚泥を原料に用いる熔成汚泥灰複合肥料及びし尿汚泥を腐熟させた汚泥発酵肥料を原料に用いる混合汚泥複合肥料が新たに公定規格に定められ¹⁾, 含有を許される有害成分の最大量のうち水銀が定められた. これに伴い, 化成肥料, 配合肥料, 成形複合肥料, 液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料の公定規格に含有を許される有害成分の最大量に水銀が定められた.

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)²⁾と全量プラスコタイプの分解フラスコを用いて加熱する方法(簡易法)²⁾が肥料分析法^{3, 4)}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とし, 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-過塩素酸を加えて高温で加熱して抽出する方法(改良法)について汚泥肥料中の水銀の測定法を用いて方法間の比較, 繰返し精度, 定量下限の確認及び試験所間の比較をしたところ, 試験法としての妥当性を確認した⁵⁾. 今般, この改良法について, 汚泥肥料以外の肥料への適用範囲の拡大を検討したので, 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

市販の魚かす粉末, 魚廃物加工肥料, 大豆油かす, なたね油かす, 混合有機質肥料, 化成肥料, 副産複合肥料, 指定配合肥料及びたい肥を試験品として収集し, 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 $^{\circ}\text{C}$ になるようガス量及びけい砂の量を調整した.

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.

¹ (独)農林水産消費安全技術センター名古屋センター

² (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

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)約 50 mL を加えて加熱し、穏やかに 5 時間煮沸した。放冷後、過マンガン酸カリウム溶液(30 g/L)約 20 mL を加え、1 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)約 10 mL を加え、再び加熱した。溶液温度を 40 °C 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)を過マンガン酸カリウムの赤紫色が消えるまで滴下し、過剰の過マンガン酸カリウムを還元後、全量フラスコ 200 mL に移し込み、水を標線まで加え、ガラス繊維ろ紙でろ過して試料溶液とした。(図 1)

(2) 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、硝酸約 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、過塩素酸約 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とした。(図 2)

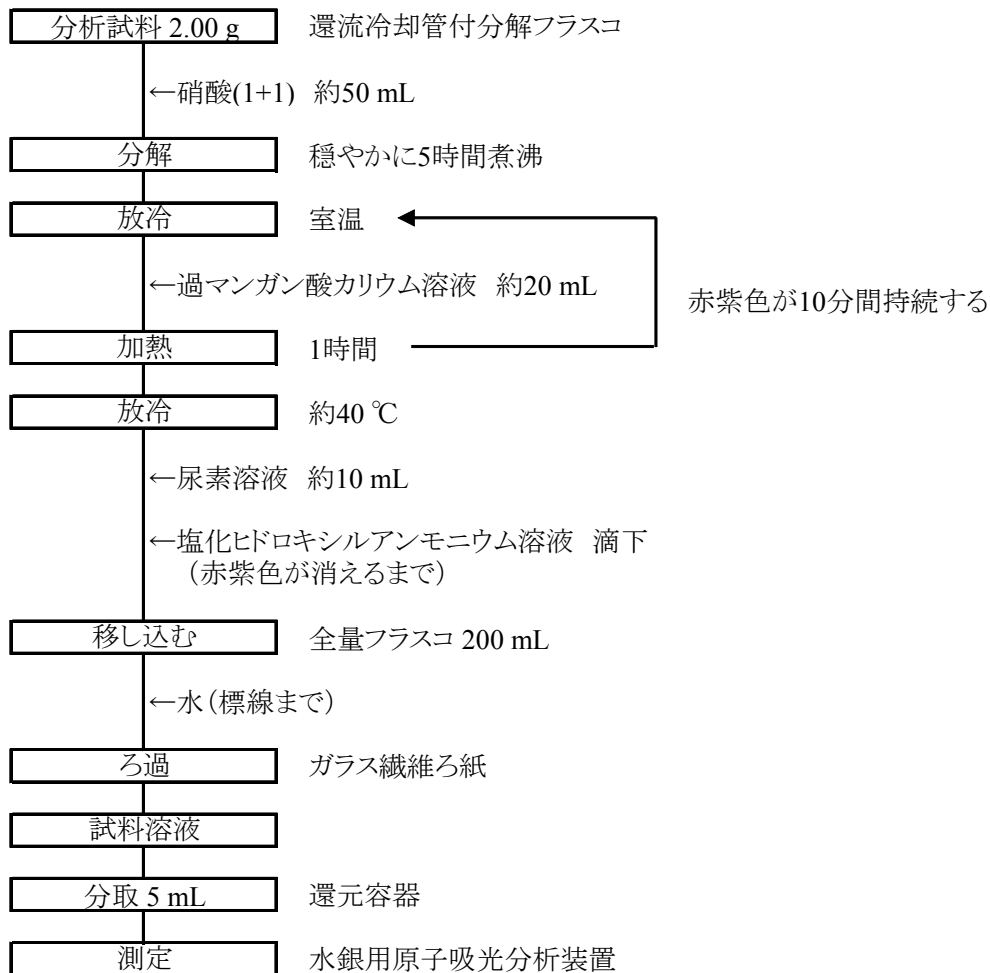


図 1 肥料中の水銀還流法手順

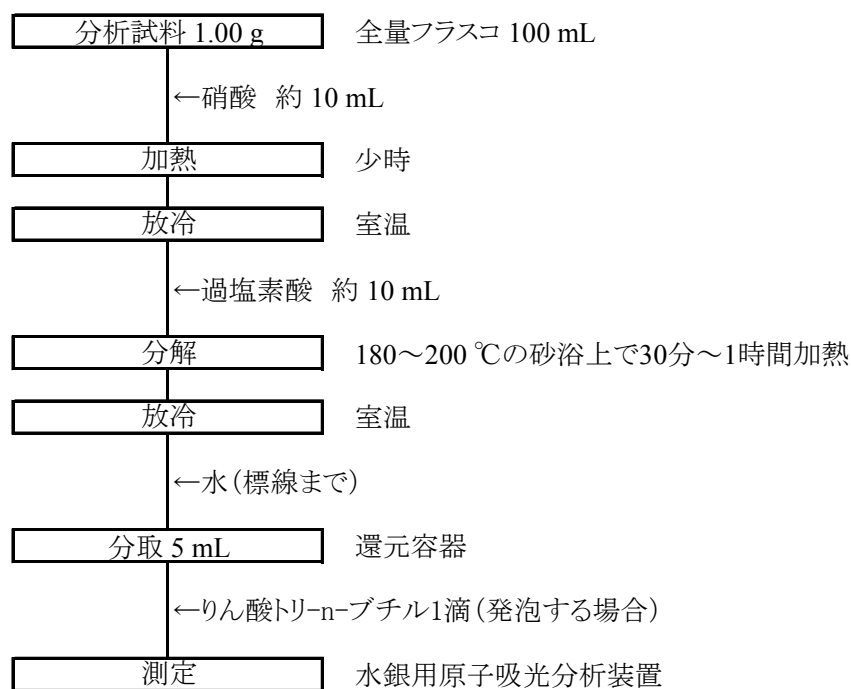


図 2 肥料中の水銀分析改良法の手順

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) 還元法及び改良法の分解方法の比較

還元法及び改良法による肥料(魚かす粉末(5点), 魚廃物加工肥料(2点), 混合有機質肥料(2点), 化成肥料(3点), 副産複合肥料(2点), 指定配合肥料(5点)及びたい肥(1点))中の水銀の定量値の比較を図 3 に示した。それらの定量値(0.07~1.3 mg/kg)の一次回帰式の回帰係数及び切片は 1.004 及び -0.005 であった。その相関係数(*r*)は 0.999 であり、高い相関が認められた。

2) 添加回収試験

水銀に汚染されていない大豆油かす, なたね油かす, 化成肥料(2点)及び配合肥料に 40 mg/kg 及び 0.5 mg/kg 相当量を添加した試料について, 繰返し 3 回分析して得られた回収試験結果を表 1 に示した。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化成肥料中の水銀の上限値は窒素, りん酸又は加里の合計量 1%につき 0.00005%(0.5 mg/kg)であり, 現在の登録で窒素, りん酸又は加里の合計量の最大のもので 80%近いものがあることから 0.004%(40 mg/kg)を, また, 窒素, りん酸又は加里の合計量が最低 10%であることからその 1/10 の濃度である 0.00005%(0.5 mg/kg)をそれぞれ添加濃度に設定した。これらの濃度における平均回収率及び相対標準偏差は, 水銀 40 mg/kg 添加相当量を添加した試料では 98.5~

101.5 % 及び 0.2~2.1 % であり、水銀 0.5 mg/kg 相当量を添加した試料では 100.4~103.3 % 及び 0.8~2.8 % であった。水銀の気散等による損失は認められず良好な真度(平均回収率)及び繰返し精度(相対標準偏差)が得られた。

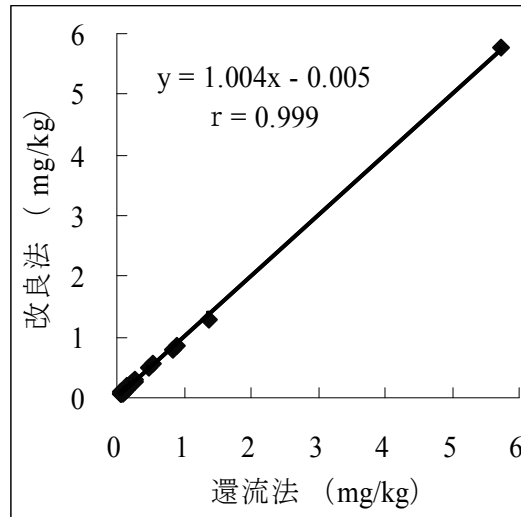


図 3 還流法及び改良法による肥料中の水銀定量値の比較

実線: 双方の定量値による回帰直線 (n=20)

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 (%)
大豆油かす及びその粉末	40	101.5	0.7
	0.5	103.3	1.2
なたね油かす及びその粉末	40	100.6	1.7
	0.5	101.6	1.3
化成肥料A	40	100.7	0.2
	0.5	100.4	2.5
化成肥料B	40	98.5	0.7
	0.5	102.6	0.8
配合肥料	40	99.9	2.1
	0.5	102.4	2.8

1) 3点併行分析成績の平均回収率

3) 定量下限の確認

定量下限を確認するため、化成肥料 A 及び化成肥料 B について、繰返し 7 回分析して得られた結果を表 2 に示した。平均定量値は 0.010 mg/kg 及び 0.013 mg/kg であり、その標準偏差は 0.0003 mg/kg 及び 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 0.003 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)
化成肥料A	0.010	0.0003	0.003	0.001
化成肥料B	0.013	0.001	0.01	0.003

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)

4. まとめ

水銀の分析の改良法について汚泥肥料以外の肥料への適用の検討を行ったところ、(1)～(3)の結果を得た。

(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) 2種類の有機質肥料及び3種類の無機質肥料に40 mg/kg及び0.5 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98.5～103.3%及び0.2～2.8%と良好な成績であった。

(3) 2種類の化成肥料を用いて繰り返し試験を実施したところ、定量下限は試料中で0.01 mg/kg程度と推定された。

また、既報⁶⁾により室間再現精度が検討されており、本試験法は有機質肥料及び無機質肥料中の水銀測定に適用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、2008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(2009)に記載された⁷⁾。

文 献

- 1) 農林水産省令:改正平成16年4月23日,農林水産省告示第971号(2004)
- 2) 豊田友子,井澤清美,富岡 昇:肥検回報,27,p.19~30(1974)
- 3) 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)
- 4) 越野正義:第二改訂詳解肥料分析法,p.226~234,養賢堂,東京(2005)
- 5) 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)
- 6) 阿部文浩,橋本健志,引地典雄:汚泥肥料中の水銀測定—共同試験成績—,肥料研究報告,1,67~73(2008)
- 7) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法(2009)
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/bunnseki/sub9.html>>

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

Akira SHIMIZU¹, Kaori OKADA¹, Takeshi HASHIMOTO¹, Yasuto IDE¹ and Toshiaki HIROI²

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Nagoya Regional Center

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

A study was conducted to evaluate the applicability of atomic absorption spectrometry for determination of mercury in fertilizers. 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 0.07~1.3 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 (40 and 0.5 mg/kg). The recoveries from samples of concentration at 40 and 0.5 mg/kg mercury ranged from 98.5 to 101.5 % and from 100.4 to 103.3 %, respectively. The relative standard deviations (RSD) were from 0.2 to 2.1 % and from 0.8 to 2.8 %, 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, fertilizer, rapid digestion, producing the atomic vapor by reduction, atomic spectrometry

(Research Report of Fertilizer, 2, 12~17, 2009)