

## 7 汚泥肥料施用土壌におけるカドミウムの溶出形態の推移

### －抽出法の検討－

井塚進次郎<sup>1</sup>, 及川裕美<sup>1</sup>, 白井裕治<sup>1</sup>, 阿部文浩<sup>1</sup>, 藤田卓<sup>2</sup>

キーワード 形態別カドミウム, 汚泥肥料, 原子吸光光度法, 誘導結合プラズマ質量分析法

#### 1. はじめに

肥料中のカドミウムは肥料取締法に基づく公定規格により, 複合肥料, 汚泥肥料等で含有を許される最大量が定められているが, 過度の施用や長年の連用により土壌に蓄積する可能性がある. 施肥によって土壌に負荷されたカドミウムが作物に吸収される場合, 水溶性の状態では土壌溶液に溶解している. 有機物に結合した状態や難溶性の塩に吸蔵された状態で固相に束縛されたカドミウムもまた, pH や酸化還元電位の変化あるいは微生物による有機物の分解を経て, 水溶性となると考えられる<sup>1)</sup>. 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC)では, 平成 19, 20 年度に, 有機物を 20 %程度含有する黒ボク土に施用された汚泥肥料由来のカドミウムの溶出形態の推移を約 1 年間のインキュベーション試験及び誘導結合プラズマ質量分析(以下, ICP-MS)による定量により調査し, インキュベーション期間中において, 汚泥肥料由来のピロリン酸カリウム可溶カドミウムは培養期間の初期で一度増加してから徐々に減少し, やがて肥料添加直後の状態に戻って一定になる傾向があり, クエン酸可溶カドミウムは培養期間中ほとんど変化せず, 水溶性カドミウムはほとんど検出されないという結果が得られた<sup>2)</sup>. しかし, 汚泥肥料の有機物が分解されて放出されたカドミウムが, 土壌中の豊富な腐植質に再び束縛されていることが推察された. また溶出方法が肥料分析法を基にしており, 既存の土壌に関する研究との比較が容易ではないという課題が残された.

平成 21 年度は, 引き続きインキュベーション試験を有機物含有量の少ない土壌に対して, カドミウムの溶出形態を測定するため, 新たなカドミウム抽出法(以下「抽出法」という)で調査することとし, 抽出法の検討を行った. また, 施用する肥料の選定のために, 検討した抽出法について汚泥肥料のみへ適用し, 汚泥肥料中の形態別カドミウムについて調査したので併せて報告する.

#### 2. 材料及び方法

##### 1) 試料の採取及び調製

###### (1) 汚泥肥料

し尿汚泥肥料(4 点), 焼成汚泥肥料(2 点), 汚泥発酵肥料(9 点)及び公定規格上の汚泥肥料等に含まれる水産副産物発酵肥料(1 点)の計 16 点を次のとおり収集して分析に供した.

試料 0.5~1.5 kg 程度を採取し, ビニール袋に入れて密封し, 分析時まで保存し, 0.5 mm のふるいを全通するまで粉砕して分析用試料を調製した. ただし, 湿潤な試料については採取後に 40~65 °C で予備乾燥を実施した. 参考として肥料等試験法(2009)によるカドミウム測定値を表 1 に示した.

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> 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

(2) 土壌

インキュベーション試験供試土壌として有機物の少ない灰色低地土1点を選定し、その他に 19~20 年度検討で用いた黒ボク土1点をそれぞれ風乾し、2 mm のふるいを通して分析用試料を調製した。理化学性を表 2 に示した。

肥料の種類	試料名	灰化-王水抽出Cd (mg/kg)
し尿汚泥肥料	a-1	2.1
	a-2	2.0
	a-3	2.5
	a-4	4.6
焼成汚泥肥料	b-1	1.4
	b-2	3.5
汚泥発酵肥料	c-1	2.6
	c-2	2.6
	c-3	4.2
	c-4	2.0
	c-5	3.3
	c-6	2.7
	c-7	0.5
	c-8	0.6
	c-9	1.2
水産副産物発酵肥料	d-1	4.0

試料名	S-1	S-2
土壌の種類	灰色低地土	黒ボク土
土性	LS	L
水分(%)	1.1	22.4
pH (1+5)	7.0	5.9
有機物(%乾土)	2.6	22.3
硝酸-過塩素酸Cd <sup>a)</sup> (mg/kg乾土)	0.14	0.49

a) フレーム原子吸光測定

2) 分析法の選択

(1) 抽出法

土壌中カドミウムの形態別評価法については、土壌の種類による溶出傾向や作物体の吸収との相関などに対応するための様々な方法が検討されているものの、万能と呼べる方法がない状況にある。そこで統一的な尺度として、政令<sup>3)</sup>で定められた 0.1 mol/L 塩酸による抽出(以下、塩酸可溶)を選択した。その他に、土壌中で容易にイオン交換を受け溶出するカドミウムとして、イオン交換容量の測定に用いられる 1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液(pH 7.0)抽出(以下、pH 7.0 酢安可溶)、また、硝酸化成や根酸の分泌等を原因とする pH の低下により溶出するカドミウムとして、1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液(pH 4.8)抽出(以下、pH 4.8 酢安可溶)、さらに、腐植などの土壌中有機物と錯化合物を形成しているカドミウムとして、0.1 mol/L ピロリン酸カリウム溶液抽出<sup>4)</sup>(以下、ピロリン酸塩可溶)をそれぞれ選択した。

(2) 測定法

肥料取締法に基づき定められた普通肥料の公定規格において、汚泥肥料中カドミウムの含有を許される最大量は 0.0005 % (5 mg/kg 相当)とされており、肥料等試験法(2009)において汚泥肥料中カドミウム試験法がフレーム原子吸光(以下、AAS)を用いて 0.1 mg/kg 程度の定量下限であるため、本検討においても AAS により測定することとした。

土壌については過塩素酸分解法によるカドミウム定量値が最大 0.5 mg/kg 程度であり、AAS による詳細な検討が困難であるため、ICP-MS により測定した。

### 3) 装置及び器具

- (1) フレーム原子吸光分析装置:日立ハイテクノロジーズ製 Z-2310 (ゼーマン分裂補正方式)
- (2) 誘導結合プラズマ質量分析装置:島津製作所製 ICPM-8500 (四重極型質量分析計, チャンネル型二次電子増倍管検出器)
- (3) ICP 用自動希釈装置:島津製作所製 ADU-1
- (4) 往復振り混ぜ機:井内盛栄堂製 AS-1
- (5) 遠心分離機:コクサン製 H-26F
- (6) ヒートブロック型加熱分解装置:ジーエルサイエンス製 Digi PREP Jr.
- (7) DigiTUBEs:ジーエルサイエンス製 ポリプロピレン製ねじ口容器

DigiTUBEs は, 洗剤, 水道水, 超純水の順で洗浄し, 1 mol/L 硝酸に数日間浸漬した後, 超純水で洗浄したものをを用いた.

### 4) 試薬等

- (1) カドミウム標準液 (0.1 mg/mL):和光純薬工業製 JCSS
- (2) ロジウム標準液 (1 mg/mL):和光純薬工業製 原子吸光用 (硝酸 2 mol/L 溶液)
- (3) 硝酸 (68 %):多摩化学工業製 TAMAPURE-AA100
- (4) 塩酸 (36 %):和光純薬工業製 有害金属測定用
- (5) 酢酸アンモニウム:和光純薬工業製 特級
- (6) 酢酸:和光純薬工業及び関東化学製 特級
- (7) ピロリン酸カリウム:関東化学製 特級
- (8) 酢酸アンモニウム溶液 (pH 7.0):酢酸アンモニウム 77.08 g を水 900 mL に溶かし, 酢酸を加えて pH 7.0 に調整し, 水を加えて 1,000 mL とした.
- (9) 酢酸アンモニウム溶液 (pH 4.8):酢酸アンモニウム 77.08 g を水 900 mL に溶かし, 酢酸を加えて pH 4.8 に調整し, 水を加えて 1,000 mL とした.
- (10) ピロリン酸カリウム溶液 (0.1 mol/L):ピロリン酸カリウム 33.03 g を水に溶かし, 1,000 mL とした.

### 5) 分析

#### (1) 試料液の調製

土壌試料と各抽出溶媒の混合比は定められた方法の他は 5 g + 50 mL とした. 汚泥肥料にあつては, 通常土壌に施用される量は土壌全体に対して微量であること及び AAS での定量可能な濃度範囲での検討を目的としたことから, 1 g + 50 mL とした.

#### (a) 塩酸 (0.1 mol/L) による試料溶液の調製

DigiTUBEs 125 mL に分析試料 (汚泥肥料 1.00 g 又は土壌 10.00 g) をはかりとり, 塩酸 (0.1 mol/L) 50 mL を正確に加え, 約 200 往復/分 (振幅 5 cm) で 60 分間振り混ぜた. ろ紙 5 種 B でろ過し試料溶液とした.

#### (b) pH 7.0 酢安可溶カドミウム試料溶液の調製

DigiTUBEs 125 mL に分析試料 (汚泥肥料 1.00 g 又は土壌 5.00 g) をはかりとり, 酢酸アンモニウム溶液 (pH 7.0) 50 mL を正確に加え, 約 200 往復/分 (振幅 5 cm) で 60 分間振り混ぜた. ろ紙 5 種 B でろ過し試料溶液とした.

## (c) pH 4.8 酢安可溶カドミウム試料溶液の調製

DigiTUBEs 125 mL に分析試料(汚泥肥料 1.00 g 又は土壌 5.00 g)をはかりとり、酢酸アンモニウム溶液(pH 4.8) 50 mL を正確に加え、約 200 往復/分(振幅 5 cm)で 60 分間振り混ぜた。ろ紙 5 種 B でろ過し試料溶液とした。

## (d) ピロりん酸塩可溶カドミウム試料溶液の調製

DigiTUBEs 125 mL に分析試料(汚泥肥料 1.00 g 又は土壌 1.00 g)をはかりとり、ピロりん酸カリウム溶液(0.1 mol/L) 50 mL を正確に加え、約 200 往復/分(振幅 5 cm)で 24 時間振り混ぜた。3,000 回転/分(約 1,600×g)で 5 分間遠心分離し、上澄み液を試料溶液とした。植物質等の比重の小さな物質が遠心分離により分離不可能な場合には遠心分離後にろ紙 5 種 B でろ過し試料溶液とした。

(a)～(d)において、同時に、試薬のみの空試験溶液の調製を行った。また、(a)～(c)においてろ過操作が困難な場合には、3,000 回転/分(約 1,600 g)で 5 分間遠心分離した後、ろ過を行った。

## (2) カドミウムの測定

## (a) AAS による汚泥肥料試料溶液の測定

試料溶液 25 mL を DigiTUBEs 65 mL に正確にとり、塩酸(5+7) 5 mL を加え、105 °C のヒートブロック型加熱分解装置で 10 分間煮沸した後放冷し、50 mL の標線まで水を加えて測定用溶液とした。加熱により沈殿が生じた場合は、標線まで水を加え混合した後、ろ紙 5 種 B でろ過し測定用溶液とした。測定用溶液をフレイム原子吸光分析装置に導入し、波長 228.8 nm の吸光度を測定した。同時にカドミウム標準液(0, 20, 40, 60, 80 µg/L)を測定し、検量線を作成して試料中のカドミウム濃度を算出した。カドミウム標準液については、塩酸(5+7)を 50 mL あたり 5 mL 添加した。

## (b) ICP-MS による土壌試料溶液の測定

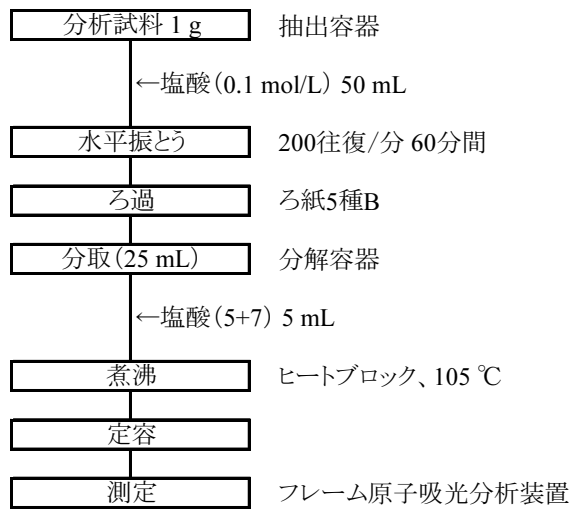
塩酸可溶では塩化物除去のため、試料溶液 25 mL を PTFE ビーカー 300 mL にとり、硝酸 10 mL を加え、PTFE 時計皿で覆いホットプレート上で 10～15 mL 程度まで加熱濃縮し、放冷後 DigiTUBEs 125 mL に移し込み、100 mL の標線まで水を加えて測定用溶液とした。他の抽出法では試料溶液 25 mL を DigiTUBEs 65 mL に正確にとり、硝酸 1 mL を加え、105 °C のヒートブロック型加熱分解装置で 10 分間煮沸した後放冷し、50 mL の標線まで水を加えて測定用溶液とした。加熱により沈殿が生じた場合は、標線まで水を加え混合した後ろ紙 5 種 B でろ過し測定用溶液とした。測定用溶液及びロジウム内標準溶液(100µg/L)を自動希釈装置で混合した後 ICP-MS に導入し、<sup>111</sup>Cd を測定し、<sup>103</sup>Rh で内標準補正した。

同時に、カドミウム標準液(0, 0.5, 5.0, 50 µg/L)を測定し、検量線を作成して試料中のカドミウム濃度を算出した。カドミウム標準液は形態別ごとに、試料液と同量の硝酸及び抽出溶媒を添加したが、塩酸可溶では硝酸のみを添加した。

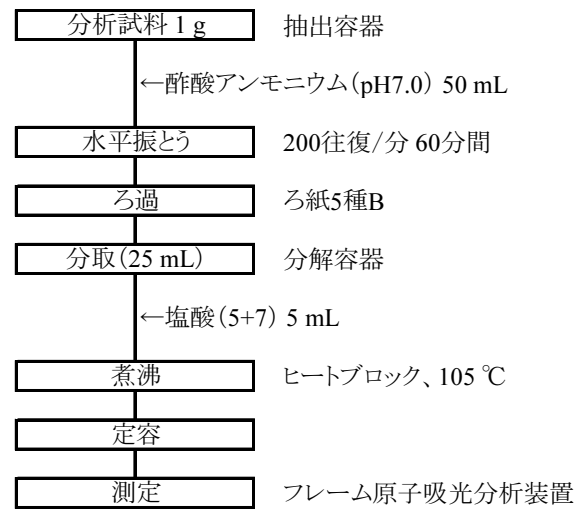
ICP-MS の測定条件は以下のとおり。

高周波出力	1.2 kW
サンプリング深さ	3.5 mm
クーラントガス流量	7.0 L/分
プラズマガス流量	1.50 L/分
キャリアガス流量	0.60 L/分

図 1 及び図 2 に分析フロー図を示した.



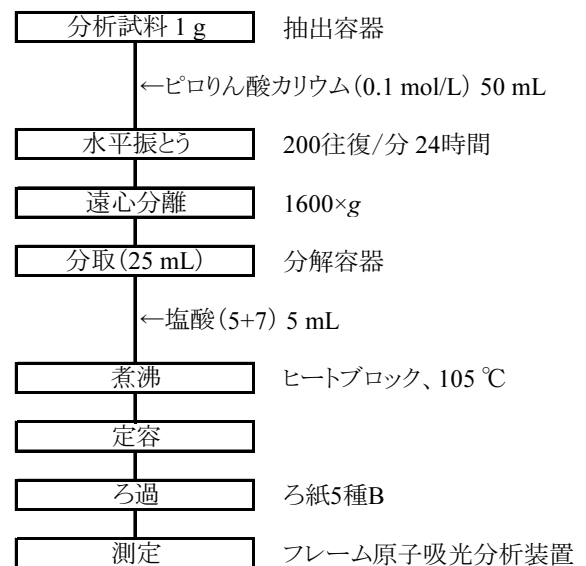
塩酸可溶カドミウム分析フロー



pH7.0酢安可溶カドミウム分析フロー

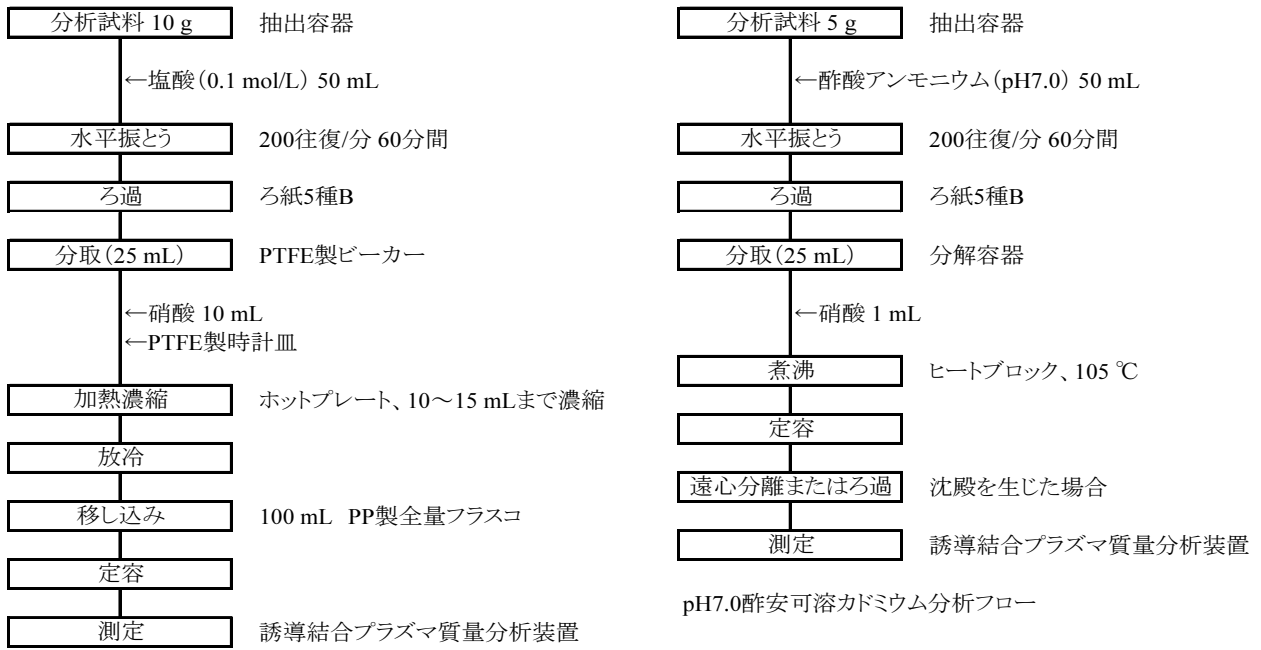


pH4.8酢安可溶カドミウム分析フロー

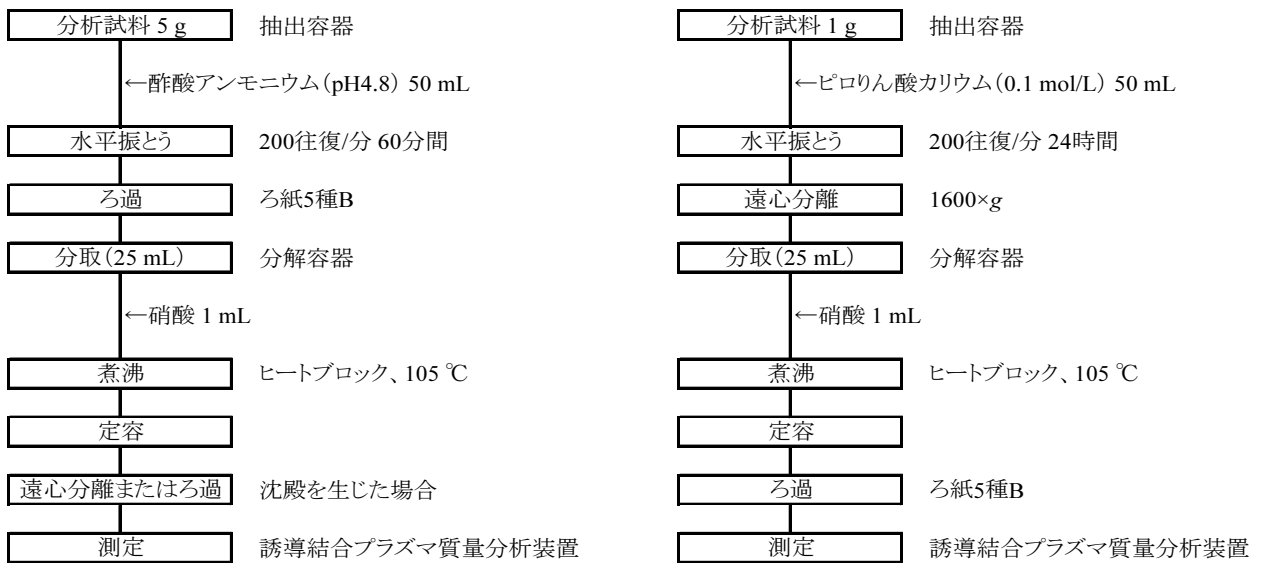


ピロリン酸塩可溶カドミウム分析フロー

図 1 汚泥肥料中カドミウムの形態別分析フロー図



塩酸可溶カドミウム分析フロー



pH4.8酢安可溶カドミウム分析フロー

ピロリン酸塩可溶カドミウム分析フロー

図2 土壌中カドミウムの形態別分析法フロー図

### 3. 結果および考察

#### 1) 添加回収試験

回収率及び繰返し精度を確認するため、添加回収試験を実施した。

(1) 汚泥肥料の結果を表3に示した。2種類の供試試料を用い、カドミウムとして2 mg/kg相当量のカドミウム標準液を抽出後の試料溶液に添加し、試験した。回収率は92.6~105.7%，その繰返し精度は相対標準偏差(以下、RSD)として0.2~1.8%であった。

(2) 土壌の結果を表4に示した。カドミウムとして50及び500 µg/kg相当量のカドミウム標準液を抽出後の

試料溶液に添加し、試験した。回収率は塩酸可溶、pH 7.0 酢安可溶及び pH 4.8 酢安可溶でそれぞれ 106 ~ 113 %, 101 ~ 106 %, 109 ~ 121 %, その繰返し精度は RSD としてそれぞれ 0.3 ~ 3.7 %, 0.5 ~ 1.3 %, 0.6 ~ 4.9 %であった。

表3 各種汚泥肥料抽出液の標準液添加回収試験結果

形態	試料	無添加 <sup>a)</sup> (mg/kg)	RSD (%)	添加濃度 (mg/kg)	添加 <sup>a)</sup> (mg/kg)	RSD (%)	回収率 (%)
塩酸可溶	a-4	4.37	0.2	2	6.42	0.3	103
	b-2	2.78	0.4	2	4.81	0.2	101
pH7.0酢安可溶	a-4	0.26	4.8	2	2.27	0.3	101
	b-2	0.28	3.7	2	2.27	0.6	100
pH4.8酢安可溶	a-4	2.80	0.8	2	4.72	0.3	96
	b-2	0.77	4.2	2	2.62	0.5	93
ピロリン酸塩可溶	a-4	2.87	0.7	2	4.77	0.8	95
	b-2	0.28	4.7	2	2.40	1.8	106

a) 3点併行分析成績の平均値

表4 各種土壌抽出液の標準液添加回収試験結果

形態	試料	無添加 <sup>a)</sup> (µg/kg)	RSD (%)	添加濃度 (µg/kg)	添加 <sup>a)</sup> (µg/kg)	RSD (%)	回収率 (%)
塩酸可溶	S-1	64	4.2	50	121	2.2	113
				500	605	2.3	108
	S-2	155	1.1	50	209	0.3	108
				500	687	3.7	106
pH7.0酢安可溶	S-1	19	1.8	50	66	0.8	95
				500	532	0.6	103
	S-2	25	1.3	50	78	1.3	106
				500	548	0.5	105
pH4.8酢安可溶	S-1	52	3.7	50	113	3.2	121
				500	620	0.8	113
	S-2	101	0.9	50	160	0.6	119
				500	647	4.9	109

a) 3点併行分析成績の平均値

## 2) 定量下限の確認

汚泥肥料における定量下限(以下、LOQ という)を確認するため、低濃度の分析用試料について、7点併行分析して得られた結果を表5に示した。LOQは標準偏差(以下、SD)×10として示されるので、塩酸可溶、pH 7.0 酢安可溶、pH 4.8 酢安可溶及びピロリン酸塩可溶カドミウムの LOQ はそれぞれ、0.1 mg/kg, 0.2 mg/kg, 0.1 mg/kg, 0.1 mg/kg 程度と推定された。

表5 汚泥肥料定量下限確認試験の結果

形態	試料	平均定量値 <sup>a)</sup> (mg/kg)	SD (mg/kg)	LOQの推定値 <sup>b)</sup> (mg/kg)
塩酸抽出	c-7	0.28	0.01	0.1
	c-8	0.34	0.01	0.1
pH7.0酢安可溶	a-4	0.20	0.02	0.2
	d-1	0.24	0.01	0.1
pH4.8酢安可溶	c-9	0.40	0.01	0.1
	a-2	0.34	0.01	0.1
ピロリン酸塩可溶	a-1	0.44	0.01	0.1
	b-2	0.32	0.01	0.1

a) 7点併行分析成績の平均値, b) SD×10

3) 汚泥肥料中カドミウムの形態別調査

肥料等試験法による灰化-王水抽出カドミウムの測定値が 1 mg/kg 以上の汚泥肥料について、形態別カドミウムの分析結果を表 6 に、各形態別カドミウムの灰化-王水抽出カドミウムに対する割合(以下、抽出率)を図 3 にそれぞれ示した。なお、表中において、測定値が LOQ 未満の場合には N.D.と表記した。

表6 汚泥肥料中の形態別カドミウム溶出量

	a-1		a-2		a-3		a-4	
	測定値	RSD <sup>c)</sup>	測定値	RSD <sup>c)</sup>	測定値	RSD <sup>c)</sup>	測定値	RSD <sup>c)</sup>
塩酸抽出 <sup>a,b)</sup>	1.6 (76)	0.5	1.4 (71)	1.5	2.2 (88)	0.3	4.4 (96)	1.0
塩酸抽出液のpH	1.5		1.8		2.1		1.8	
pH 7.0酢安可溶 <sup>a,b)</sup>	N.D. (0)	-	N.D. (0)	-	N.D. (0)	-	0.2 (4)	10.8
pH 4.8酢安可溶 <sup>a,b)</sup>	0.7 (31)	1.6	0.4 (19)	6.4	0.7 (27)	2.3	2.2 (49)	3.1
ピロりん酸塩可溶 <sup>a,b)</sup>	0.5 (22)	5.6	0.6 (30)	1.8	1.1 (44)	0.8	2.8 (62)	1.2
灰化-王水抽出 <sup>a,d)</sup>	2.1		2.0		2.5		4.6	
	b-1		b-2		c-1		c-2	
	測定値	RSD <sup>c)</sup>	測定値	RSD <sup>c)</sup>	測定値	RSD <sup>c)</sup>	測定値	RSD <sup>c)</sup>
塩酸抽出 <sup>a,b)</sup>	0.8 (55)	0.8	2.8 (80)	1.4	2.0 (78)	1.4	1.3 (52)	1.7
塩酸抽出液のpH	2.6		1.9		1.8		1.7	
pH 7.0酢安可溶 <sup>a,b)</sup>	N.D. (0)	-	0.2 (7)	6.1	N.D. (0)	-	N.D. (0)	-
pH 4.8酢安可溶 <sup>a,b)</sup>	N.D. (0)	8.3	0.7 (21)	2.9	1.0 (37)	1.7	0.3 (11)	4.8
ピロりん酸塩可溶 <sup>a,b)</sup>	N.D. (0)	-	0.3 (9)	4.8	1.0 (40)	1.4	1.1 (41)	2.2
灰化-王水抽出 <sup>a,d)</sup>	1.4		3.5		2.6		2.6	
	c-3		c-4		c-5		c-6	
	測定値	RSD <sup>c)</sup>	測定値	RSD <sup>c)</sup>	測定値	RSD <sup>c)</sup>	測定値	RSD <sup>c)</sup>
塩酸抽出 <sup>a,b)</sup>	2.7 (64)	1.1	1.9 (95)	0.6	3.1 (95)	0.3	2.5 (93)	0.3
塩酸抽出液のpH	2.9		1.9		1.7		1.8	
pH 7.0酢安可溶 <sup>a,b)</sup>	0.4 (10)	2.9	N.D. (0)	-	N.D. (0)	-	N.D. (0)	-
pH 4.8酢安可溶 <sup>a,b)</sup>	1.5 (37)	0.4	1.2 (58)	0.6	0.7 (22)	0.9	1.0 (36)	1.3
ピロりん酸塩可溶 <sup>a,b)</sup>	2.7 (63)	0.8	0.9 (44)	1.6	1.5 (47)	1.9	0.6 (22)	1.2
灰化-王水抽出 <sup>a,d)</sup>	4.2		2.0		3.3		2.7	
	d-1							
	測定値	RSD <sup>c)</sup>						
塩酸抽出 <sup>a,b)</sup>	0.1 (2)	19.0						
塩酸抽出液のpH	6.0							
pH 7.0酢安可溶 <sup>a,b)</sup>	N.D. (0)	-						
pH 4.8酢安可溶 <sup>a,b)</sup>	0.6 (16)	1.7						
ピロりん酸塩可溶 <sup>a,b)</sup>	1.8 (46)	1.3						
灰化-王水抽出 <sup>a,d)</sup>	4.0							

a) 単位はmg/kg, b) カッコ内は灰化-王水抽出に対する割合[%] c) 単位は% d) 表1より再掲  
 試料記号はそれぞれ, a:し尿汚泥肥料, b:焼成汚泥肥料, c:汚泥発酵肥料, d:水産副産物発酵肥料である。



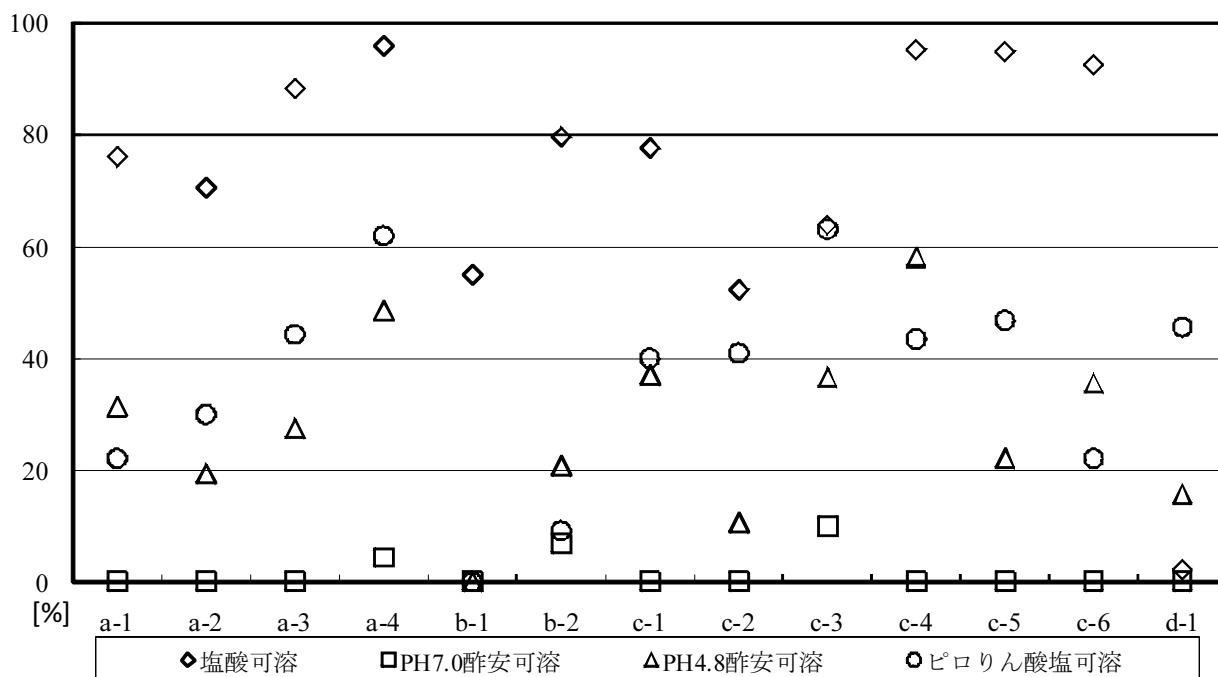


図3汚泥肥料中の形態別カドミウム含有量の灰化-王水抽出量に対する割合(抽出率)[%]

塩酸可溶 Cd は 2~96 % の抽出率であった。焼成汚泥肥料 b-1, 汚泥発酵肥料 c-2, c-3, 水産副産物発酵肥料 d-1 を除く 7 点で, 汚泥肥料中 Cd は含有量の 7 割以上が塩酸可溶であった。

pH 7.0 酢安可溶 Cd を LOQ 以上含有する汚泥肥料は 13 点中 3 点で, 抽出量は最大でも c-3 の 0.4 mg/kg であった。この溶出形態の Cd は汚泥肥料中にはほとんど含まれていなかった。

pH 4.8 酢安可溶 Cd は 0~58 % の抽出率で, a-2, b-1, c-2 及び d-1 は 20 % 以下と少なく, 特に b-1 は全く抽出されなかった。抽出後の試料液の pH は 4.5~4.6 とほぼ一定であり, 抽出量及び抽出率との相関は見られなかった。

ピロリン酸塩可溶 Cd は 0~63.1 % の抽出率で, 特に焼成汚泥肥料は 10 % 以下で顕著に低かった。塩酸抽出液の pH から, 水産副産物発酵肥料 d-1 を除けば,

塩酸可溶 Cd > pH 4.8 酢安可溶 Cd > pH 7.0 可溶 Cd

のような包含関係にあると推察される。希塩酸による抽出は, 塩酸の水素イオンによる交換, 塩化物錯体生成による溶出の他に, 一部の鉄, アルミニウムの酸化物や水酸化物に吸蔵されたカドミウムの溶出をも生じていると考えられている<sup>5)</sup>。試料-溶媒比 1:50 で抽出した場合に, 抽出溶媒中の塩酸がこれらの反応について不足していれば, Cd の抽出率は下がる。

塩酸可溶率 2 % と極端に少なかった水産副産物発酵肥料 d-1 は, ヒトデ等を原料としており, 石灰全量 (CaO) として 30 % 程度含有しているため抽出溶媒の塩酸が中和されていることが明らかであった。しかし塩酸可溶率は低いものの, d-1 中には pH 4.8 酢安可溶やピロリン酸塩可溶の Cd が含まれるため, 少なくとも 50 % 程度は植物が取り込み可能な形態であると思われる。

pH 4.8 可溶 Cd とピロリン酸塩可溶 Cd は、a-3 や c-4 でそれらの抽出率の和が 100 %を超えることから、必ずしも互いに排他的な関係ではなく、一部は重複している可能性がある。しかしながら、これら 2 つの抽出率の和が塩酸可溶 Cd の抽出率を下回った試料が 13 点中 7 点あり、4 種の溶媒のうち塩酸のみに溶出する Cd が存在していることがわかる。

焼成汚泥肥料 b-1 に含有される Cd は、塩酸以外の全ての抽出溶媒に難溶であり、容易に溶出する状態ではなくなっており、また塩酸可溶率も 55 %と比較的低値である。酸化カドミウムはアンモニウム水溶液に溶解することが知られているが<sup>7)</sup>、pH 7 及び pH4.8 の酢安溶液に不溶であることから、b-1 中の Cd は単純な酸化カドミウムとしてはほとんど存在していないことがうかがえる。一方 b-2 では、pH 4.8 酢安可溶 Cd を含むため、塩酸可溶 Cd の抽出率が高くなっていると考えられる。また焼成により有機物を含有しない b-2 でピロリン酸塩可溶 Cd が 0.3 mg/kg 抽出されている。ピロリン酸カリウムは合成洗剤の助剤として、泥汚れなどの無機粒子を分散させる目的で用いられていたこともあり、抽出液中に分散した試料中の無機性の微粒子が遠心分離及びろ過で除去されず、その後の塩酸処理によりカドミウムを分離したことにより、Cd が測定されたものと推察される。

汚泥発酵肥料 c-3 の、塩酸可溶 Cd 以外の溶媒による Cd の抽出率については、いずれも本検討に供した試料中では高い水準にあった。しかし、ピロリン酸塩可溶率が同水準にある a-4 と比較すると、c-3 は塩酸可溶率が低い。このことによりピロリン酸塩溶液可溶 Cd の、0.1 mol/L 塩酸への溶出傾向は試料により異なっていることがわかる。ピロリン酸塩溶液は、腐植の溶解に用いられることもある溶媒であり<sup>8)</sup>、本法では、腐植に結合したまま溶出する Cd を酸処理によって分離させ測定している。汚泥肥料中の有機物は、菌体を主体として高分子系凝集剤なども含み、狭義の腐植とは必ずしも一致しないが、ピロリン酸塩溶液がこれらの有機物を溶解していることがうかがえる。しかし前述した無機物の分散効果や有機物が Cd を束縛する強さの違いにより、試料ごとに異なる傾向を見せるものと思われる。また、c-3 の塩酸抽出液は pH 2.9 と、d-1 を除けば最高値である。pH 3 付近では水酸化鉄の溶解度が低いため、その構造に束縛された Cd は溶出しにくいと考えられる。

汚泥発酵肥料中 c-2 の Cd は低い塩酸可溶率を示したが、pH は塩酸可溶率の高い a-4、c-5 等と同程度であり、アルカリ成分の影響は認められない。c-2 は他の汚泥発酵肥料と比較すると pH 4.8 酢安可溶率が 11 %と低値であり、このことが直接的に塩酸可溶率の低さに影響しているものと思われる。一方 a-4 及び c-4 を始めとして、pH 4.8 酢安可溶率が最大で 58 %に及ぶ試料もあり、これらの汚泥肥料中では、有機性汚泥を主体としていながら、カドミウムが炭酸塩結合などの無機的な束縛状態で存在していることが示唆される。

これらのことから、公定規格上の肥料の種類ごとに特徴的な溶出傾向は見られなかった。いずれの溶出形態においても、抽出される絶対量及び抽出率は様々であり、また pH 4.8 酢安可溶 Cd とピロリン酸塩可溶 Cd との間の関係も一様ではなかった。

#### 4) 汚泥肥料添加土壌中における形態別カドミウム

インキュベーション試験に供する試料として、既報<sup>2)</sup>で黒ボク土を用いたインキュベーション試験に供した試料と同一のものである、し尿汚泥肥料 a-4 及び、焼成汚泥肥料 b-2 を選択した。塩酸可溶カドミウムの抽出率が比較的高く、pH 7.0 酢安可溶カドミウムをそれぞれ 0.2 mg/kg 含有するため、インキュベーションを通じ

て、初期に溶出可能であった Cd の不溶化が生じるのであれば、その形態変化が追跡しやすいと考えられる。また、b-1 は塩酸に不溶な Cd が含有量の 20 %あり、この部分が可溶化されるかどうかを観測できる。

黒ボク土での検討と同様に、乾土 50 g あたり汚泥肥料 2.5 g を施用量とした<sup>2)</sup>。土壌 S-1 に汚泥肥料 a-4 及び b-2 をそれぞれ添加し、これらの混合物について形態別カドミウムを測定した結果を表 7 に示した。また、汚泥肥料無添加土壌で抽出されたカドミウムを添加土壌の測定値から差し引いて算出した汚泥肥料由来カドミウムの抽出率も表 7 に示した。

表7 汚泥肥料添加土壌中における形態別カドミウム

添加された肥料	添加されたCd <sup>a)</sup> (µg/kg)	形態	無添加 <sup>b)</sup> (µg/kg)	RSD (%)	添加 <sup>b)</sup> (µg/kg)	RSD (%)	汚泥由来Cd 抽出率 (%)	汚泥肥料Cd 抽出率 <sup>c)</sup> (%)
し尿汚泥 肥料a-4	217	塩酸可溶	64	2.3	274	8.3	97	96
		pH7.0酢安可溶	18	1.3	35	6.8	8	4
		pH4.8酢安可溶	47	4.8	172	4.0	58	49
		ピロリン酸塩可溶	40	1.9	232	3.5	88	62
焼成汚泥 肥料b-2	164	塩酸可溶	68	2.3	194	3.3	79	80
		pH7.0酢安可溶	19	1.3	25	8.4	5	7
		pH4.8酢安可溶	49	4.8	84	7.5	23	21
		ピロリン酸塩可溶	40	1.9	92	7.1	31	9

a) 混合比から算出, b) 3点併行分析成績の平均値, c) 表6より再掲

本検討では、一般的な施肥量を大きく上回るものの、汚泥肥料添加土壌について測定値がいずれの形態においても RSD 10 %以下であったことから、カドミウム形態変化の追跡は可能であると考えられた。

汚泥肥料由来の塩酸可溶、pH 7.0 酢安可溶及び pH 4.8 酢安可溶カドミウムは、汚泥肥料単独で測定した抽出率とほぼ同様の値であった。ピロリン酸塩可溶では、し尿汚泥肥料添加区、焼成汚泥肥料添加区ともに抽出率の上昇が見られた。黒ボク土でのインキュベーション試験の 0 日目の汚泥肥料由来ピロリン酸塩可溶 Cd 抽出率は、し尿汚泥肥料添加土壌で 55 %、焼成汚泥肥料添加土壌で 30 %であり<sup>2)</sup>、異なる土壌を用いているものの、焼成汚泥肥料添加土壌では本検討とほぼ同様の傾向を示している。

#### 4. まとめ

汚泥肥料施用土壌のインキュベーション試験のための形態別カドミウムの分析法を検討し、供試試料選定のために汚泥肥料中の形態別カドミウムを調査した。

##### (1) 汚泥肥料

添加回収試験(標準液添加)の結果、塩酸可溶、pH 7.0 酢安可溶、pH 4.8 酢安可溶及びピロリン酸塩可溶で良好な回収率であった。7 点併行試験によって定量下限がそれぞれ、0.1 mg/kg, 0.2 mg/kg, 0.1 mg/kg, 0.1 mg/kg 程度と推定された。

流通している汚泥肥料 13 点についてこれらの抽出法を用いて調査したところ、試料ごとに異なる溶出を示し、汚泥肥料の種類ごとに特徴的な傾向はなかった。7 点の試料で Cd の塩酸可溶率が 70 %以上であった。塩酸可溶 Cd 抽出率の低い試料においても、pH 4.8 酢安可溶 Cd やピロリン酸塩可溶 Cd を含有しており、汚泥肥料中 Cd の少なくとも 50 %程度は長期的には土壌中で溶出するものと思われる。

##### (2) 土壌及び汚泥肥料添加土壌

2種類の土壌についての添加回収試験(標準液添加)の結果, 塩酸可溶, pH 7.0 酢安可溶及び pH 4.8 酢安可溶で良好な回収率であった。汚泥肥料添加土壌中における形態別カドミウムの測定は良好な併行精度であった。

灰色低地土に添加された汚泥肥料由来カドミウムは, 塩酸可溶, pH 7.0 酢安可溶及び pH 4.8 酢安可溶では, 汚泥肥料単独での形態別抽出率に対してほぼ同程度抽出された。ピロリン酸塩可溶では, 汚泥肥料単独での抽出率とは異なる傾向が見られた。今後 1 年間のインキュベーション試験を実施し, カドミウムの溶出形態変化を追跡することとする。

## 文 献

- 1) 植物栄養・肥料の事典編集委員会編:植物栄養・肥料の事典, p.43~44(2002)
- 2) 藤田卓, 井上智江, 松崎学:肥料研究報告, **2**, p.58~69(2009)
- 3) 農用地土壌汚染対策地域の指定用件に係るカドミウムの量の検定の方法を定める省令, 昭和 46 年 6 月 24 日農林省令第 47 号, 最終改正:平成 12 年 6 月 1 日総理府令第 58 号
- 4) 定本裕明・飯村康二・本名俊正・山本定博:日本土壌肥料学雑誌, **65**(6), p.645~653 (1994)
- 5) 土壌環境分析法編集委員会編:土壌環境分析法, p.341(1997)
- 6) Kawasaki, A. and Arai, S., *Soil Sci. Plant Nutl.*, **42**(2), p.251~260(1996)
- 7) 化学大辞典編集委員会編:化学大辞典 縮刷版 第 3 巻, p.900 (1963)
- 8) 植物栄養・土壌・肥料大辞典編集委員会編:植物栄養・土壌・肥料大辞典 第1版, p.341(1976)

## **Determination of elution forms of cadmium in sludge fertilizers using atomic absorption spectrometry**

Shinjiro IDUKA<sup>1</sup>, Yumi OIKAWA<sup>1</sup>, Yuji SHIRAI<sup>1</sup>, Fumihiro ABE<sup>1</sup> and Taku FUJITA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

<sup>2</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center

The chemical forms of cadmium in 13 sludge fertilizers were determined in order to evaluate their availability. Four types of solvents were used for extraction of cadmium; 0.1mol/L Hydrochloric acid, pH 7 ammonium acetate solution, pH 4.8 ammonium acetate buffer and 0.1mol/L potassium pyrophosphate solution, associated with an analysis criterion for farmland in Japan, exchangeable, carbonate bound and organic matter bound, respectively. Cadmium in Night soil sludge fertilizers and sludge compost was eluted mainly in carbonate bound form and organic matter bound form. Calcined sludge fertilizers included a little content of easily soluble forms of cadmium. Cadmium in sludge fertilizers was mostly extracted by 0.1 mol/L Hydrochloric acid. Exchangeable forms of cadmium were scarcely included in sludge fertilizers. These results indicate that cadmium in sludge fertilizers is mostly available in soil in the mid and long term.

*Key words* Cadmium, sludge fertilizer, atomic absorption spectrometry

(Research Report of Fertilizer, **3**, 60~72, 2010)