

13 燃焼法による汚泥肥料及びたい肥中の有機炭素測定

—燃焼法全窒素全炭素測定装置の適用—

秋元里乃¹

キーワード 有機炭素, 汚泥肥料, たい肥, 燃焼法, ニクロム酸酸化法

1. はじめに

肥料取締法に基づき, たい肥等特殊肥料には品質表示制度が創設され¹⁾, また, 汚泥肥料に対しては主要な成分の含有量(窒素全量, リン酸全量, 加里全量)等の他, 腐熟度を表す炭素窒素比の表示が義務づけられている^{2, 3)}.

これらの汚泥肥料について主要な成分の含有量の定量法は農林水産省の告示により制定されており, 炭素窒素比の公定法はニクロム酸酸化法により有機炭素を定量し, 供試試料の重量に対する百分率を求め, 窒素全量で除することと定められている^{4, 5)}. しかしながら, ニクロム酸酸化法では大量のニクロム酸カリウム及び硫酸を用いることから, 試薬及び廃液の管理が求められる. それに対し, 燃焼法は, 純粋な酸素ガス中にて試料を高温で燃焼させ, 遊離する窒素ガス及び炭酸ガスを熱伝導度検出器(TCD)で測定する方法であり, 試薬をほとんど必要とせず, 測定時間が短いことに特徴がある.

これまで, 窒素全量の測定方法として燃焼法の適用の検討がされ, 採用できることとなり, 肥料等試験法(2011)⁶⁾に記載されている. このことから, 有機炭素についても同様の分析方法を採用し, 炭素窒素比を求める際に, 燃焼法のみを採用することが可能になれば, 分析の迅速化並びに試薬・廃液等の問題が減少することとなる. しかしながら, 佐藤ら¹⁰⁾の報告において燃焼法による炭素全量とニクロム酸酸化法による有機炭素量に満足する相関が得られておらず, 燃焼法を有機炭素の測定に適用するには改良が必要と考えられた.

そこで, 今回, 炭素全量(TC:Total Carbon) = 有機炭素(OC:Organic Carbon) + 無機炭素(IC:Inorganic Carbon)¹¹⁾の考えに基づき, また, 堆肥等有機物分析法⁸⁾及び飼料分析法⁷⁾等における粗灰分の定量方法を参考にし, 試料の前処理として電気炉で有機炭素を灰化させ, 残った無機炭素を燃焼法により定量し, 別試料で測定する炭素全量より差し引いて有機炭素量とする方法を検討することとした.

この手法を検討することにより分析時間の迅速化及び簡素化を目的とし, 燃焼法とニクロム酸酸化法により測定された汚泥肥料及びたい肥中の有機炭素の定量値を比較したところ, 改良の効果が認められた肥料があったので生産事業場における品質管理の方法としての性能の確認を行ったのでその概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 分析用試料の調製

流通している汚泥発酵肥料 13 点, し尿汚泥肥料 10 点, 焼成汚泥肥料 4 点, 混合汚泥肥料 1 点, 工業汚泥肥料 6 点, 下水汚泥肥料 1 点及び牛ふんたい肥 6 点(計 41 点)を試験品として採取し, 必要に応じて定温乾燥機により 40 °C で 60 時間~70 時間または 65 °C で 5 時間~24 時間乾燥し, 超遠心粉砕機で粉砕し, 目開き 500 µm のふるいを全通するように分析用試料を調製しよく混合した.

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) 装置及び器具

- (1) 定温乾燥機: ヤマト科学 DF62
- (2) 超遠心粉碎機: Retsch ZM100, Retsch ZM1
- (3) 電気炉: ADVANTEC KL-420 及び ヤマト科学 F0-810
- (4) 燃焼法全窒素全炭素測定装置: 住化分析センターSUMIGRAPH NC-220F
- (5) ホットプレート: AS ONE THI-1000
- (6) 電位差自動滴定装置: 京都電子 AT610
- (7) 石英ボート
- (8) 磁性皿
- (9) ニクロム酸酸化法用ガラス器具

3) 燃焼法による炭素量及び窒素全量の測定

(1) 検量線の作成

DL-アスパラギン酸標準品(純度99.0%以上)を用い、Table 1の条件で炭素量及び窒素全量を測定して関係線を作成した。

Table 1 Measurement conditions for total nitrogen and carbon analyzer by the combustion method

Combustion gas	Highly pure oxygen, purity not less than 99.99995 %, flow rate 200 mL/min
Carrier gas	Highly pure helium, purity not less than 99.9999 %, flow rate 80 mL/min
Separation column	Silica gel stainless column
Detector	Thermal conductivity detector (TCD)
Measurement cycle	Purge time = 60 seconds, circulation combustion time = 300 seconds, measurement time = 270 seconds
Temperature conditions	Reaction furnace temperature: 870 °C, Reduction furnace temperature: 600 °C, Column oven temperature: 70 °C, Detector temperature: 100 °C

(2) 試料の前処理及び測定

分析試料 0.1 g~0.3 g を 0.1 mg の桁まで石英ボートに 2 つずつ量り取り、一方を磁性皿に載せ 550 °C の電気炉で 2 時間灰化させた。Table 1 の条件に設定した装置を用いて分析試料中の炭素量及び窒素全量を測定した。求められた炭素全量(TC)より無機炭素量(IC)を差し引き、有機炭素量(TC-IC)とした (Fig. 1)。

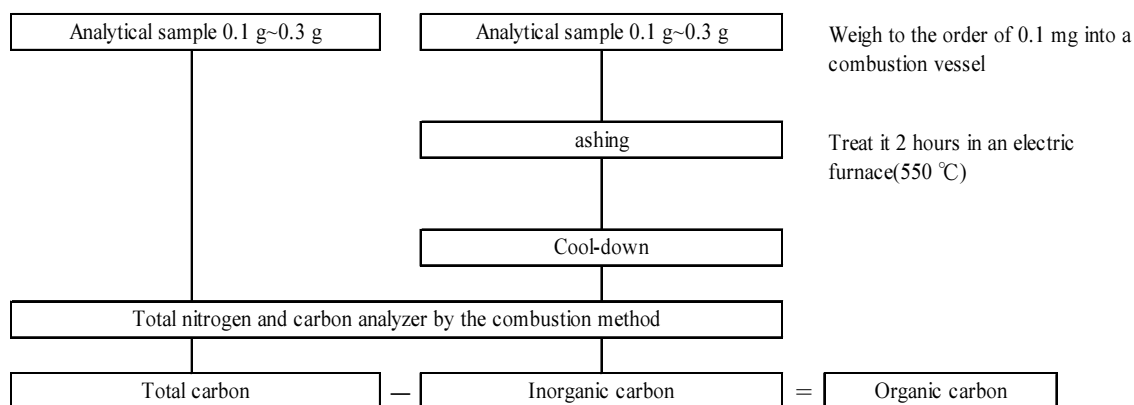


Fig. 1 Flow sheet for organic carbon in compost and sludge fertilizers by the combustion method

4) ニクロム酸酸化法による有機炭素量の測定

肥料等試験法(ニクロム酸酸化法)に従って分析試料中の有機炭素量を測定した⁶⁾。参考として、試験法のフローを Fig. 2 に示した。

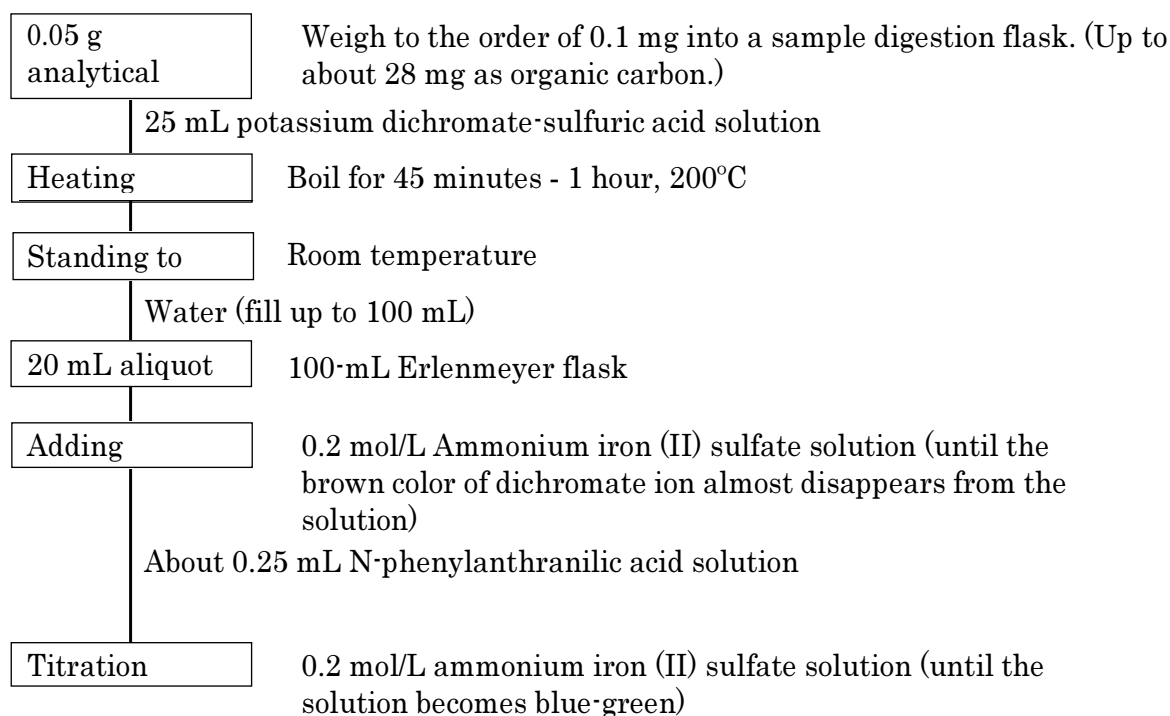


Fig. 2 Flow sheet for organic carbon in sludge fertilizers and composts, etc.

3. 結果及び考察

1) 前処理温度の検討

試料を電気炉において灰化させる処理条件について検討するにあたって、粗灰分の分析方法として、飼料分析法⁷⁾及び堆肥等有機物分析法⁸⁾、また、灰分の分析方法として下水汚泥分析方法⁹⁾及び肥料等試験法を

参考とした (Table 2). 分析試料量が 0.1 g~0.3 g であることから処理時間については 2 時間と決め、前処理温度の検討をした.

Table 2 Measurement methods of crude ash and ash

Component	Measurement methods	Sampling amount (g)	Temperature(°C)	Treatment time(h)
Crude ash	Methods of Analysis of Feeds	2 ~ 5	550~600	2
	Taihitouyuukibutubunnsekihohou	5	550	4
Ash	Gesuideibunsekihohou	2 ~ 5	600	1
	Testing Methods for Fertilizers	2	550	4

2.1)の分析用試料のうち、し尿汚泥肥料(1点)、工業汚泥肥料(2点)、汚泥発酵肥料(4点)、たい肥(1点)の試料を複数連で石英ボードに量り取り、1連ずつ 450 °C、500 °C、550 °C及び 600 °Cで 2 時間灰化した。残りの 1 連と同時に燃焼法で測定し、炭素全量(TC)から灰化残分となった無機炭素量(IC)を差し引いた物を有機炭素量(TC-IC)とし、二クロム酸酸化法で測定した有機炭素量(OC)と比較した。無機炭素量(IC)の定量値範囲は 550 °Cで 0.1 %~7.2 %であり、600 °Cで 0.0 %~6.4 %であった。有機炭素量(TC-IC)としての定量範囲 15.0 %~43.8 %、450 °C~600 °Cの範囲内であれば大きな変動は見られなかった (Fig. 3)。

また、無機炭素量(IC)が多く(7 %程度)含まれていた汚泥発酵肥料を用い、処理温度 350 °C~600 °Cでの有機炭素量(TC-IC)について測定したところ、450 °C~550 °Cの範囲で有機炭素量(OC)に近い値であることが分かった (Fig. 4)。

以上の結果を踏まえ、この後の検討では 550 °Cで 2 時間灰化することとした。

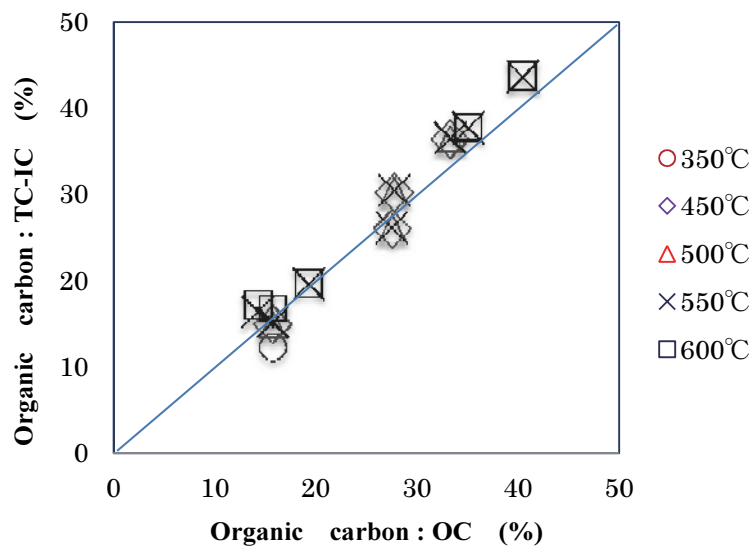


Fig. 3 Amount of organic carbon under different temperature pretreatment, comparison organic carbon between TC-IC and OC (n=8)

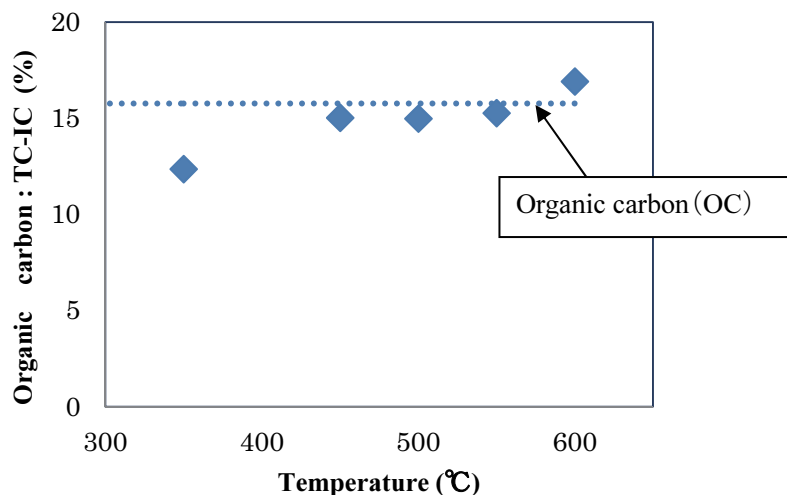


Fig. 4 Fluctuation of TC-IC in the composted sludge fertilizer affected by pretreatment temperature

2) 燃焼法とニクロム酸酸化法の比較

ニクロム酸酸化法による分析試料中の有機炭素量(OC)及び燃焼法による炭素全量(TC)の定量値の関係を Fig. 5 に、また、有機炭素量(OC)及び本法による有機炭素量(TC-IC)の定量値との関係を Fig. 6 に示した。これらの定量値の関係の回帰式を求めたところ、前者の回帰係数は 1.077 で相関係数は 0.978 であり、後者の回帰係数は 1.063 で相関係数は 0.989 であった。炭素全量から無機炭素量を差し引くことによって、有機炭素量 25 %以下の試料についてはニクロム酸酸化法の測定値と一致することが確認されたが、有機炭素量が 25 %以上の試料には無機炭素量を差し引く効果は認められないものがあった。このことから、燃焼法とニクロム酸酸化法との測定値を一致させるため、燃焼法の前処理方法の更なる改良が必要となった。しかしながら、炭素窒素比を迅速に把握することにおいて、一定の原料を使用する堆肥及び汚泥肥料の生産事業場の品質管理の方法としての適用が考えられた。このことから、本法の併行精度等の性能を調査することとした。

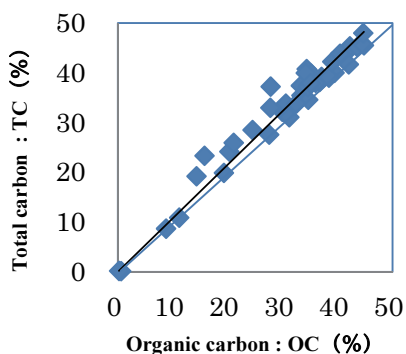


Fig. 5 Comparison OC with TC

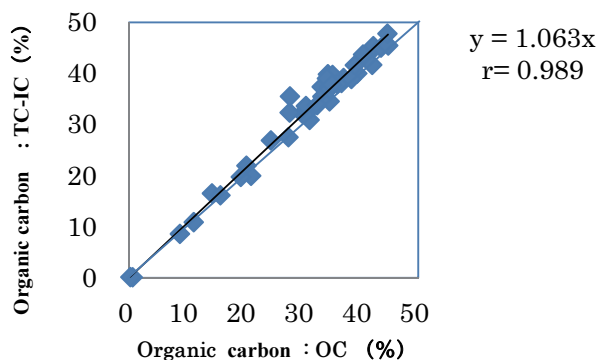


Fig. 6 Comparison OC with TC-IC

3) 燃焼法による有機炭素測定の併行試験

2.1)の分析用試料のうちたい肥, 下水汚泥肥料, し尿汚泥肥料, 工業汚泥肥料, 焼成汚泥肥料及び汚泥発酵肥料各1点について, 炭素全量(TC), 無機炭素量(IC)を3回繰返し測定して得られた併行試験結果をTable 3に示した. 炭素全量(TC)の標準偏差は0.01%~0.83%, 相対標準偏差は0.12%~3.35%, 無機炭素量(IC)の標準偏差は0.00%~0.08%, 相対標準偏差は0.75%~8.44%であった. 有機炭素量(TC-IC)について合成標準偏差を求め, それを元に合成相対標準偏差を求めたところ, 焼成汚泥肥料以外では0.53%~3.7%と良好な併行精度が得られた. 焼成汚泥肥料については有機炭素量(TC-IC)が0.13%と低いいため, 合成相対標準偏差が7.7%と低い併行精度となった.

Table 3 Replicate testing on carbon in sludge fertilizers and compost by the combustion method.

Type of fertilizer	Total carbon(TC)			Inorganic carbon(IC)			Organic carbon(TC-IC)		
	Mean ¹⁾ (%) ²⁾	SD ³⁾ (%) ²⁾	RSD ⁴⁾ (%)	Mean ¹⁾ (%) ²⁾	SD ³⁾ (%) ²⁾	RSD ⁴⁾ (%)	Remainder ⁵⁾ (%) ²⁾	CSD ⁶⁾ (%) ²⁾	CRSD ⁷⁾ (%)
compost	24.6	0.83	3.4	2.35	0.06	2.5	22.3	0.83	3.7
Sewage sludge fertilizer	48.2	0.72	1.5	0.09	0.01	8.4	48.1	0.72	1.5
Human waste sludge fertilizer	37.0	0.73	2.0	0.10	0.00	3.7	36.9	0.73	2.0
Industrial sludge fertilizer	18.1	0.02	0.12	2.49	0.08	3.1	15.6	0.08	0.53
Calcined sludge fertilizer	0.21	0.01	3.4	0.08	0.00	1.9	0.13	0.01	7.7
Composted sludge fertilizer	22.8	0.24	1.1	7.44	0.06	0.75	15.3	0.25	1.6

1) Mean of triplicates

2) Mass fraction

3) Standard deviation

4) Relative standard deviation

5) Remainder of means

6) Combined standard deviation

7) Combined relative standard deviation

4) 定量下限の確認

定量下限を求めるのに適した試料として, 2.1)の分析用試料のうち窒素量(N)や有機炭素量(OC)を含む焼成汚泥肥料5gに炭酸カルシウム(CaCO₃)1gを良く混合し調製した.

燃焼法により炭素全量(TC), 無機炭素量(IC)を繰返し7回測定して得られた有機炭素量(TC-IC)の定量下限の確認試験結果をTable 4に示した. 有機炭素量(TC-IC)は7.36%であり, その合成相対標準偏差は0.05%であった. 定量下限値は(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¹²⁾ので, 本法の定量下限値は0.5%程度, 検出下限値は0.1%程度と推定された.

これらの値は, ニクロム酸酸化法における有機炭素量(OC)の定量下限値及び検出下限値が下水汚泥肥料において1.5%程度及び0.8%程度と推定された¹³⁾ことと比較して, かなり低いものとなった.

Table 4 Method quantitation limit and method detection limit							(mass fraction %)	
Sample name	Total carbon (TC)		Inorganic carbon (IC)		Organic carbon(TC-IC)			
	Mean ¹⁾	SD ²⁾	Mean ¹⁾	SD ²⁾	Remainder ³⁾	CRSD ⁴⁾	estimate of the MQL ⁵⁾	estimate of the MDL ⁶⁾
Calcined sludge fertilizer +CaCO ₃	9.32	0.05	1.96	0.01	7.36	0.05	0.5	0.1

1) Mean obtained was repeatedly measured seven times

2) Repeatability standard deviation

3) Remainder of means

4) Combined relative standard deviation

5) Method quantitation limit

: repeatability standard deviation×10

6) Method detection limit

: repeatability standard deviation×2×t(n-1,0.05)

5) 無機炭素量(IC)と石灰含有率との関係

燃焼法と二クロム酸酸化法の差を検討した報告⁸⁾では、石灰含有率が高い肥料ほどこれら分析法による差が大きくなる傾向があることが指摘されている。そこで、今回の分析試料中の石灰全量(CaO)と無機炭素量(IC)との比較を行った。

その結果、石灰含有率の高い試料において無機炭素量(IC)との相関が見られた(Fig. 7)。このことから、石灰含有率の高い試料においては無機炭素量(IC)が高いと推測され、今回の報告で行っている前処理によって無機炭素量(IC)を求め、TC-ICを有機炭素量とすることがより望ましいと考えられた。

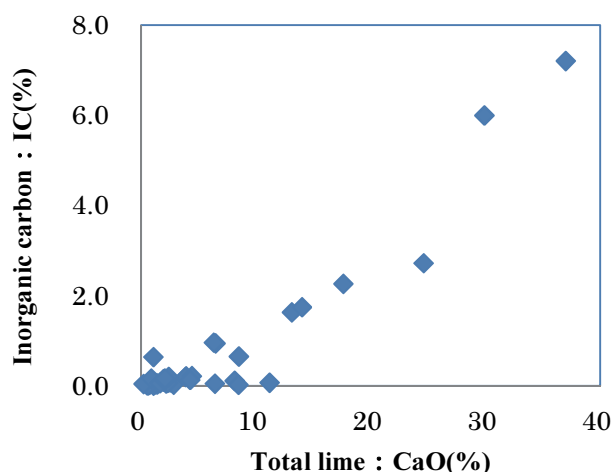


Fig. 7 Relation total lime and inorganic carbon (IC)

4. まとめ

普通肥料の汚泥肥料及び特殊肥料の動物の排泄物、たい肥に成分表示義務が課せられているが、肥料取締法上で示されている公定法である二クロム酸酸化法では多量の濃い酸・アルカリ等の試薬を必要としている。それに対し、燃焼法では酸化窒素を還元する還元銅などの廃棄物は発生するが少量であり、酸・アルカリ等の試薬を必要としない。これまで窒素全量を測定する方法として燃焼法について検討され、その妥当性が確認されているため、有機炭素の測定にも同様に安全で簡易な方法の適用が求められている。

粗灰分を求める飼料分析法を参考にし、電気炉で試料を灰化させて残存する炭素を無機炭素量とする方法を提示した。すなわち、原試料より炭素全量を求め、無機炭素量を差し引いて得られた測定値を有機炭素量とし、二クロム酸酸化法の定量値と比較した結果、有機炭素含有量が低い(25%以下)の試料について2方法の

測定値が一致する傾向が認められた。併行試験を実施したところ、満足する併行精度が得られた。また、定量下限は0.5%程度と推定された。

二クロム酸酸化法は試料調製及び滴定に数時間程度必要とし、その間、作業者は拘束される。また、炭素窒素比を求める際に窒素全量を他方法により測定する必要がある。

一方、今回の燃焼法では、試料量の分取操作を行った後、無機炭素量測定用試料を電気炉で灰化・放冷等に2時間程度要するが、その後は全窒素全炭素測定装置により自動的に測定される。検量線の作成を含めた装置の調整に1時間～1.5時間程度必要とするが、1分析試料につき数分で測定が出来る。作業者が拘束されることなく一度に大量の試料を測定し、また同時に窒素全量も測定することが可能である。

よって、当該前処理方法を用いた有機炭素量を求める燃焼法は、生産事業場における有機炭素量の推移を管理していく分析方法として有効であり、迅速化及び簡素化に有用な手法と考えられる。なお、有機炭素量25%以上の試料について二クロム酸酸化法との測定値の差が改善されなかったことから、前処理方法の改良を今後検討することとした。

文 献

- 1) 肥料取締法:昭和25年5月1日,法律第127号,最終改正平成23年8月30日,法律第105号(2011)
- 2) 農林水産省告示:特殊肥料の品質表示基準,農林水産省告示第1163号,最終改正平成17年2月28日,農林水産省告示第364号(2005)
- 3) 農林水産省告示:肥料取締法第十七条第一項第三号の規定に基づき,肥料取締法第四条第一項第三号に掲げる普通肥料の保証票にその含有量を記載する主要な成分を定める件,平成12年1月27日,農林水産省告示第96号,最終改正平成13年3月15日,農林水産省告示第337号(2001)
- 4) 農林水産省告示:肥料取締法施行規則第十一条の二第一項及び第二項の規定に基づき原料及び材料の保証票への記載に関する事項を定める件,昭和59年3月16日,農林水産省告示第700号,最終改正平成16年1月15日,農林水産省告示第74号(2004)
- 5) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法,p.11~13,財団法人日本肥糧検定協会,東京(1992)
- 6) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法(2012)
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub9.html>>
- 7) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター飼料分析基準検討会編:飼料分析法・解説,p.33~35,(2009)
- 8) 財団法人日本土壌協会:堆肥等有機物分析法(2010年版)p.71~72(2010)
- 9) 社団法人日本下水道協会:下水汚泥分析方法,p.7~8,(2007)
- 10) 佐藤一弘,柳川道夫,田中耕一,田島美代子:乾式燃焼法およびチューリン法による堆肥等の有機質資材中の炭素含有率分析の差異,日本土壌肥料学雑誌,72(6),780~782,(2001)
- 11) 地盤工学会基準:土の有機炭素含有量試験方法,JGS 0231-2000
- 12) 環境省水・大気環境局水環境課:要調査項目等調査マニュアル(水質,底質,水生生物),p.8~11,(2008)
- 13) 白井裕治,関根優子,廣井利明:肥料研究報告,3,117~122,(2010)

Measurement of organic carbon in sludge fertilizer and compost by combustion method

Satono AKIMOTO¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

About the amount of organic carbon involved in the sludge fertilizer and compost, official method (dichromate acid oxidation method) is in need of a large amount of reagents such as dense acid and alkali. The safe and simple method for measurement of organic carbon is required. The amount of inorganic carbon is crude ash by the feed analysis. And organic carbon was measured quantity of residuals obtained by subtracting from the total amount of carbon the amount of inorganic carbon in an electric furnace of ash sample was obtained by combustion method. I compared the organic carbon with the quantitative value of the dichromate acid oxidation method. As a result, it has been confirmed that you can have a certain correlation, obtain a measure of the amount of organic carbon between both methods ($r=0.989$) were present. In the sample of the organic carbon content less than 25 %, the measurements by the combustion method were agreed with the measurements by the dichromate acid oxidation method. In addition, the lower limit of quantification was estimated to be approximately 0.5 %. Dichromate acid oxidation method requires technique for sample preparation and titration, during which the worker is restrained. In addition, it is necessary to measure the total amount of nitrogen by the other method when determining the carbon-nitrogen ratio. On the other hand, this method does not need technique, and measuring device can be measured automatically. The total amount of nitrogen being measured at the same time is also possible. Therefore, determine the amount of organic carbon combustion method using the pretreatment method is valid as analytical methods continue to manage the organic carbon content in manufacturing facilities of compost and sludge fertilizer, is considered a useful technique to simplify and accelerate. It should be noted, from the fact that difference between the measurements by two methods of organic carbon of the samples more than 25 % was not improved; further study of pretreatment was required.

Key words organic carbon, sludge fertilizer, compost, combustion method,
dichromate acid oxidation method

(Research Report of Fertilizer, 5, 138~146 2012)