

12 汚泥肥料中のクロム試験法の妥当性確認

—測定操作の評価—

榊原良成¹, 井上智江²

キーワード クロム, 汚泥肥料, 原子吸光光度法

1. はじめに

平成 11 年7月の肥料取締法¹⁾の改正により, 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し, 公定規格²⁾において含有の許される有害成分の最大量を定め, 品質保全の強化措置がとられることとなった. このことにより, 肥料の品質を保全し, その公正な取引と安全な施用の確保を期すため, 汚泥肥料中の重金属(カドミウム, 鉛, ニッケル及びクロム)の検査はより重要な役割を担うようになった.

汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定の迅速化のため, 灰化した後王水で加熱する試料溶液の調製法(改良法)による重金属試験法について, 公定法(肥料分析法 1992 年版)^{3, 4)}との比較試験, 繰返し性試験, 定量下限の確認等の ISO/IEC 17025⁵⁾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⁶⁾. 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⁷⁾を参考に汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの試験法の共同試験を実施して, 室間再現精度の調査を行い, 満足する成績であったことを報告⁸⁾し, 平成 19 年度肥料等技術検討会において承認を得た. しかしながら, 共同試験の結果, カドミウム, 鉛及びニッケルについては室間再現精度(相対標準偏差)が 3.2~7.0 %, その評価に用いる HorRat 値は 0.25~0.70 であったのに対し, クロムについては室間再現精度(相対標準偏差)が 11.0~18.7 %, その評価に用いる HorRat 値は 1.20~1.92 であり, 許容限界値の 2.0 は下回っていたが, 他の元素と比較して高い値であった.

AOAC の公式メソッドによると, HorRat 値が 1.5 を超えた場合にはその原因を調査するように記載されている⁹⁾ことから, クロムについて調査を行ったところ, HorRat 値が高くなった原因は, 測定にある可能性が考えられた. このため, 測定機種及び測定条件について追加検討を行ったので, 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

流通している汚泥肥料 2 点(汚泥発酵肥料 1 点, 下水汚泥肥料 1 点)を試験品として収集し, 冷蔵庫に保管した. 試験品を 65 °C で 24 時間乾燥し, 目開き 0.5 mm 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.

¹ (独)農林水産消費安全技術センター神戸センター (現)名古屋センター

² (独)農林水産消費安全技術センター神戸センター

2) 装置及び器具

- (1) 原子吸光分析装置：日立ハイテクノロジーズ製 Z-5010 及び Z-2310 形，日本ジャーレル・アッシュ株式会社製 SOLAAR M5 形，島津製作所製 AA-6400F 及び AA-6800F 形
- (2) 電気炉：ヤマト科学製 FO 610
- (3) 砂浴

3) 試薬

- (1) クロム標準液：和光純薬工業株式会社製クロム標準液(1 mg/mL, JCSS)をそれぞれの標準原液として用いた。標準原液を塩酸(1+23)で希釈して標準液(1~20 µg Cr/mL)を調製した。また，干渉抑制剤溶液を1/10容量加えられた標準液(1~20 µg Cr/mL)を調製した。
- (2) 干渉抑制剤溶液：二硫酸カリウム 100 g を水に溶かして 1,000 mL とした。
- (3) 塩酸(含量 35%)及び硝酸(含量 60%)は精密分析用試薬を用いた。
- (4) 水は JIS K 0557 に規定する A3 相当の水を用いた。

4) 試料溶液の調製

分析試料 5.00 g を 200 mL 容トルビーカーにとり，電気炉で緩やかに加熱して炭化させた後，約 450°C で強熱して灰化させた。放冷後，少量の水で残留物を潤し，硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加えて時計皿で覆い，砂浴上で加熱分解した。分解が終了したら，時計皿をずらし，酸をほとんど蒸発させた。放冷後，塩酸(1+5) 25 mL を残留物に加え，トルビーカーを時計皿で覆い，静かに加熱して溶かした。放冷後，水で全量フラスコ 100 mL に移し，標線まで水を加え，ろ紙 3 種でろ過した溶液を混合して試料溶液とした。(図 1)

5) クロムの測定

クロムの測定にあたっては，各原子吸光分析装置のデフォルトの条件(表 1)に従った。

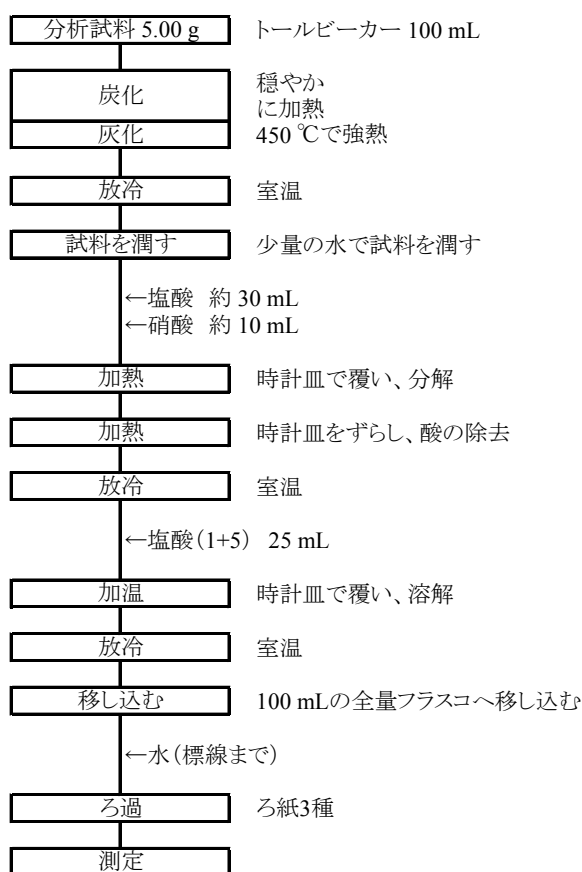


図1 汚泥肥料中のクロム試験操作手順

表1 原子吸光分析装置の分析条件

設定項目	装置 ¹⁾	装置 ²⁾	装置 ³⁾
分析波長(nm)	359.3	357.9	357.9
スリット幅(nm)	1.3	0.5	0.5
ランプ電流(mA)	7.5	10	10
フォトマル電流	330		
ウォームアップ		75%	
バックグラウンド補正方法	ゼーマン補正	D2補正	D2補正
原子化装置	フレイム	フレイム	フレイム
フレイムの種類	エア-アセチレン	エア-アセチレン	エア-アセチレン
燃料ガス流量(L/min)	2.8	1.4	2.8
助燃ガス圧力(kPa)	160		
助燃ガス流量(L/min)	15.0		9
バーナー高さ(mm)	7.5	8.0	

1) 日立ハイテクノロジーズ製 偏光ゼーマン原子吸光分析装置 Z-5010 及び Z-2310

2) 日本ジャーレルアッシュ製 原子吸光分析装置 SOLAAR M5

3) 島津製作所製 原子吸光分析装置 AA-6400F 及び AA-6800F

3. 結果及び考察

1) 共同試験結果の再解析

平成 19 年度に行った共同試験において、HorRat 値が高くなった原因を追究するため、共同試験の結果を測定機種ごとに解析し、表 2 に示した。原子吸光分析装置 AAS-1 及び AAS-2 での測定値に比べ、原子吸光分析装置 AAS-3 及び AAS-4 での測定値のほうが高い値となっており、機種間で差が見られた。このことから、汚泥肥料中のクロムの測定は測定機種、あるいは測定条件の影響を受ける可能性が考えられた。

表2 共同試験成績のクロムの機種別解析結果

試料の種類	メーカー名	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (mg/kg)	RSD _r ³⁾ (%)	RSD _R ⁴⁾ (%)
下水汚泥肥料a	AAS-1	7	31.6	3.1	11.7
	AAS-2	2	32.9	7.2	9.3
	AAS-3	2	41.3	0.6	1.4
	AAS-4	1	41.2	0.1	—
下水汚泥肥料b	AAS-1	7	25.0	5.0	16.1
	AAS-2	2	23.8	4.4	6.8
	AAS-3	2	33.4	5.3	4.5
	AAS-4	1	32.6	0.03	—
汚泥発酵肥料a	AAS-1	7	38.5	4.4	8.4
	AAS-2	2	41.7	3.6	6.8
	AAS-3	2	47.0	0.9	7.9
	AAS-4	1	45.3	0.02	—
汚泥発酵肥料b	AAS-1	7	28.8	5.4	10.7
	AAS-2	2	28.7	3.7	3.8
	AAS-3	2	35.7	5.4	7.1
	AAS-4	1	36.8	0.07	—
汚泥発酵肥料c	AAS-1	7	81.8	6.7	12.6
	AAS-2	2	82.9	1.6	5.4
	AAS-3	2	95.9	8.2	6.9
	AAS-4	1	98.5	0.04	—

1) 解析に用いた試験室数

2) 総平均値 ($n = \text{試験室数} \times \text{繰り返し数}(2)$)

3) 室内繰り返し精度(相対標準偏差)

4) 室間再現精度(相対標準偏差)

2) マトリクス干渉の調査

汚泥肥料におけるマトリクス干渉について調査を行うため、汚泥肥料を王水分解した試料溶液を、5/4、2 及び 10 倍に希釈し、それぞれの濃度に干渉抑制剤溶液を添加した溶液、2 mg/kg の標準液を添加した溶液、干渉抑制剤溶液と 2 mg/kg の標準液を添加した溶液、何も添加しない溶液の 4 種類の溶液を作成し、原子吸光分析装置で測定を行った。2 mg/kg の標準液を添加した溶液の測定値から、何も添加していない溶液の測定値を、干渉抑制剤溶液と 2 mg/kg の標準液を添加した溶液の測定値から、干渉抑制剤溶液を添加した溶液の測定値を引き、回収率を求めることでマトリクス干渉の度合いを調査した。

その結果は表 3 に示したとおりであり、干渉抑制剤溶液を添加しない場合は、希釈倍率が高いほど回収率が良好であった。また、干渉抑制剤溶液を添加した場合は、希釈倍率が異なる場合でも回収率の差がなかった。

表3 3種類の希釈倍率における干渉抑制剤溶液の有無によるクロムの回収率(%)

試料溶液の 希釈濃度	下水汚泥肥料 ¹⁾		汚泥発酵肥料	
	干渉抑制剤		干渉抑制剤	
	無添加	添加	無添加	添加
5/4倍希釈	93.1	102.9	85.5	105.7
2倍希釈	94.6	103.9	88.2	105.7
10倍希釈	98.4	106.3	96.0	107.4

1)共同試験での下水汚泥肥料 bと同じサンプル
測定には原子吸光分析装置 AAS-1(01)を使用した

3) 簡易共同試験

3.2) マトリクス干渉の調査で使用した汚泥肥料を再度王水分解し、4及び10倍希釈した試料溶液及び標準液を、独立行政法人農林水産消費安全技術センターの各試験室(札幌センター、仙台センター、本部、名古屋センター、福岡センター、神戸センター)に送付し、3.2)と同一の方法で測定を行い、測定試料中のマトリクスの影響と、原子吸光分析装置の機種間の違いについて試験室間で調査し表 4-1~4-3 に示した。干渉抑制剤溶液を添加しないで測定した場合において、原子吸光分析装置 AAS-1 及び AAS-2 では良好な回収率が得られた。原子吸光分析装置 AAS-3 では回収率が明らかに 127~150 %と高い値を示し、試験室間の変動も大きかった。干渉抑制剤溶液を添加して測定した場合は、いずれの機種についても良好な回収率が得られた。

なお、参考のため、各試験室で簡易共同試験に使用した原子吸光分析装置のメーカーと型式を表 5 に示した。

表4-1 原子吸光分析装置 AAS-1 でのクロムの回収率(%)

共同試験結果	干渉抑制剤なし		干渉抑制剤あり		
	4倍希釈	10倍希釈	4倍希釈	10倍希釈	
下水汚泥肥料 ¹⁾	試験室A	108	111	102	101
	試験室C	115	117	106	105
	試験室D	99	99	100	99
	試験室E	99	102	107	109
	試験室F	100	99	100	101
	試験室A	111	113	102	105
汚泥発酵肥料	試験室C	115	118	109	109
	試験室D	99	101	107	107
	試験室E	97	102	113	110
	試験室F	102	103	100	102

1)共同試験での下水汚泥肥料 bと同じサンプル

表4-2 原子吸光分析装置 AAS-2 でのクロムの回収率(%)

共同試験結果	干渉抑制剤なし		干渉抑制剤あり		
	4倍希釈	10倍希釈	4倍希釈	10倍希釈	
下水汚泥肥料 ¹⁾	試験室B	109	115	103	101
	試験室C	98	107	100	105
汚泥発酵肥料	試験室B	113	112	98	101
	試験室C	98	105	104	105

脚注1)は表3-1を参照

表4-3 原子吸光分析装置 AAS-3 でのクロムの回収率(%)

共同試験結果	干渉抑制剤なし		干渉抑制剤あり	
	4倍希釈	10倍希釈	4倍希釈	10倍希釈
試験室A	132	134	104	106
下水汚泥肥料 ¹⁾ 試験室E	140	145	104	105
試験室F	131	127	106	106
試験室A	117	127	103	105
汚泥発酵肥料 試験室E	133	143	99	104
試験室F	150	141	105	105

脚注1)は表4-1を参照

表5 共同測定試験に使用した原子吸光分析装置

試験室1)	メーカー名(型式)	メーカー名(型式)	メーカー名(型式)
A	AAS-1(02)		AAS-3(01)
B		AAS-2(01)	
C	AAS-1(02)	AAS-2(02)	
D	AAS-1(01)		
E	AAS-1(01)		AAS-3(01)
F	AAS-1(02)		AAS-3(01)

1) 共同測定試験に参加した試験室の記号(順不同)

4. まとめ

平成 19 年度に実施した共同試験の測定値を、測定に使用した機種別に解析したところ、原子吸光分析装置 AAS-3 及び AAS-4 による測定値は、原子吸光分析装置 AAS-1 及び AAS-2 による測定値より、値が高くなる傾向があった。

汚泥肥料を王水分解した試料溶液を、5/4、2 及び 10 倍希釈し、それぞれの濃度において干渉抑制剤溶液の添加の有無によるクロム標準液の添加回収率を求めた結果、干渉抑制剤溶液を添加しない場合は、10 倍希釈した溶液で良好な回収率を得た。また、干渉抑制剤溶液を添加した場合は、希釈倍率による回収率の差は見られなかった。

汚泥肥料を王水分解した試料溶液を 4 及び 10 倍希釈し、同一の標準溶液と試料液を用いて共同試験を行い、添加した標準液の回収率を求めたところ、干渉抑制剤溶液を添加して測定した場合は、いずれの機種についても良好な回収率が得られた。しかしながら、干渉抑制剤溶液の添加を行わずに測定した場合は、原子吸光分析装置 AAS-3 において回収率が明らかに高い値となり、値もばらばらであった。

以上の結果から、平成 19 年度に実施した共同試験において、クロムの HorRat 値が他の元素と比較して高い値となった原因は、干渉抑制剤溶液の添加をしなかったために一部の機種で測定における干渉があったと考えられた。

干渉抑制剤溶液を添加することにより AAS-1、AAS-2 及び AAS-3 のいずれの機種においても、希釈倍率を気にすることなく正確に測定できたことから、汚泥肥料を王水分解した試料溶液を原子吸光分析装置で測定する場合には、干渉抑制剤溶液を添加することが望ましいと考えられた。

文 献

- 1) 肥料取締法:改正平成 11 年 7 月 28 日, 法律第 111 号
- 2) 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件:改正平成 12 年 8 月 31 日, 農林水産省告示第 1161 号
- 3) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992 年版), p.81~85, p.88~93, p.119~120, p.123~126, 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.202~207, p.213~216, p.256~258, p.265~266, 養賢堂, 東京 (2005)
- 5) ISO/IEC 17025: General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. (1999)
- 6) 榊原良成, 松崎学, 天野忠雄:汚泥肥料中の重金属測定 ー分解方法の改良ー, 肥料研究報告, **1**, 41~49 (2008)
- 7) Horwitz, W.: Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67** (2), 331~343 (1995)
- 8) 榊原良成, 松崎学:汚泥肥料中の重金属測定 ー共同試験成績ー, 肥料研究報告, **1**, 50~59 (2008)
- 9) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guideline for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)