

## 5 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル, クロム, 銅及び亜鉛の同時測定

— ICP 発光分光分析装置の適用 —

惠智正宏<sup>1</sup>, 井上智江<sup>2</sup>, 田淵 恵<sup>3</sup>, 野村哲也<sup>4</sup>

キーワード ICP-AES, 汚泥肥料, 標準添加法, マトリックス効果

### 1. はじめに

汚泥肥料は公定規格により含有を許される有害成分の最大量が定められており<sup>1)</sup>, その定量法として肥料分析法<sup>2)</sup>が定められている. 現在, 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC) では, 肥料分析法との整合性に配慮しながら新たな試験法等の妥当性を確認し, 「肥料等試験法」<sup>3)</sup>を策定し, ホームページに掲載している.

肥料分析法では有害重金属の機器分析法として, 原子吸光測光法を主に記載しているが, 誘導結合プラズマ発光分光法 (ICP 発光分光法) による各種元素の定量 (参考) も可能としている. しかし, その付記には「微量元素の測定の場合には, スペクトル干渉, バックグラウンド干渉があるので, あらかじめそれらの影響の大きさを調べて補正することが必要である」と記載されている. これまでの著者らの検討では, 汚泥肥料を ICP 発光分析装置 (ICP-AES) で検量線法により測定すると, マトリックス効果により正確な値が得られなかった. また, 内標準法及びカルシウムを添加したマトリックスマッチング法による測定でも有効な結果が得られなかった. 本報では, 標準添加法による ICP-AES の適用について検討したところ, 有効な結果が得られたので報告する.

### 2. 材料及び方法

#### 1) 試料の採取及び調製

流通している下水汚泥肥料, し尿汚泥肥料, 工業汚泥肥料, 混合汚泥肥料, 焼成汚泥肥料及び汚泥発酵肥料を試験品として収集し, それぞれ肥料等試験法により予備乾燥をした後, 粉碎機で目開き 500  $\mu\text{m}$  の網ふるいを通過するまで粉碎して分析用試料とした.

#### 2) 試薬等

試料の分解に用いる塩酸及び硝酸は, 精密分析用 (和光純薬工業) 又は有害金属測定用 (関東化学) を使用した. 標準液は, カドミウム (Cd), 鉛 (Pb), ニッケル (Ni), クロム (Cr), 銅 (Cu) 及び亜鉛 (Zn) の 1,000 mg/L (和光純薬工業) を塩酸 (1+23) で希釈して使用した. 水は, ICP-AES の測定には超純水製造装置 (Millipore Milli-Q Labo) により精製した超純水 (>18M $\Omega\text{cm}$ ) を使用した. それ以外の試料溶液, 試薬の調製には純水製造装置 (ADVANTEC RFD240NA) により精製した JIS K 0557 に規定する A3 相当の水<sup>4)</sup> を使

<sup>1</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 (現) 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 (現) 表示監視部

<sup>3</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  
(現) 岡山県農林水産総合センター

<sup>4</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

用した。

### 3) 装置

ICP-AES は ICPS-8100 (島津製作所) を使用し、各元素の測定波長は Cd 228.802 nm, Pb 220.351 nm, Ni 231.604 nm, Cr 205.552 nm, Cu 324.754 nm, Zn 206.191 nm とした。原子吸光光度計はゼーマン原子吸光光度計として Z-5010 及び Z-2310 (いずれも日立ハイテクノロジー) を使用した。

### 4) 試料溶液の調製

#### (1) 硝酸－塩酸分解液

肥料等試験法により、分析試料 5.00 g をトールビーカー 300 mL に量りとり、450 °C で 10 時間灰化した後、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を添加して、時計皿で覆い砂浴上でシロップ状になるまで加熱分解した。放冷後、塩酸 (1+5) 50 mL を加えて加熱し、全量フラスコ 200 mL に移し込み水で定容し、ろ紙 3 種でろ過して試料溶液とした。

#### (2) ICP 発光分光法による測定 (標準添加試料溶液の作成)

Cd, Pb, Ni, Cr, Cu 及び Zn の各 1,000 mg/L の標準液を、Cd 0.25 mg/L, Pb・Ni・Cr 2.5 mg/L, Cu・Zn 25 mg/L となるよう一定量採取し、塩酸 (1+23) で希釈したものを混合標準液とした。標準添加試料は、全量フラスコ 10 mL に、2.4) (1) で調製した試料溶液を 5 mL 採取し、混合標準液を 0, 2 及び 4 mL と段階的に添加し、標線まで塩酸 (1+23) を加えたものを標準添加試料溶液とした。表 1 に標準添加試料溶液ごとの各元素濃度を示した。

表1 混合標準液添加量と標準添加試料中の各元素の濃度

	混合標準液 添加量 (mL)	各元素の添加濃度 (mg/L)					
		Cd	Pb	Ni	Cr	Cu	Zn
標準添加試料1	0	0	0	0	0	0	0
標準添加試料2	2	0.05	0.5	0.5	0.5	5	5
標準添加試料3	4	0.1	1	1	1	10	10

#### (3) 原子吸光測光法による測定

各元素の標準液を用いて検量線を作成し、2.4) (1) で調製した試料溶液を用いて、原子吸光光度計で測定した。Cr に関しては干渉抑制剤として二硫酸カリウムを、最終希釈液の 1/10 容量を添加し、水で定容したものを試料溶液とした。

## 3. 結果及び考察

### 1) ICP 発光分光法 (標準添加法) と原子吸光測光法との比較

汚泥肥料 49 点 (下水汚泥肥料 3 点, し尿汚泥肥料 12 点, 工業汚泥肥料 3 点, 混合汚泥肥料 1 点, 焼成汚泥肥料 7 点及び汚泥発酵肥料 23 点) を供試して、ICP 発光分光法 (標準添加法) と原子吸光測光法 (検量線法) による Cd, Pb, Ni, Cr, Cu 及び Zn の測定値を比較した (図 1)。相関係数は、Cd は 0.996, Pb は 0.993, Ni は 0.995, Cr は 0.991, Cu は 0.997 及び Zn は 0.995 であり、いずれも高い相関が認められた。

なお、ICP-AES で分析する際にその他の方法として、検量線法、インジウム (In) 又はイットリウム (Y) を添

加した内標準法及びカルシウム添加マトリックスマッチング法について検討した(表 2). 検量線法は比較的良好な値を示したが、元素毎に偏りが認められた。

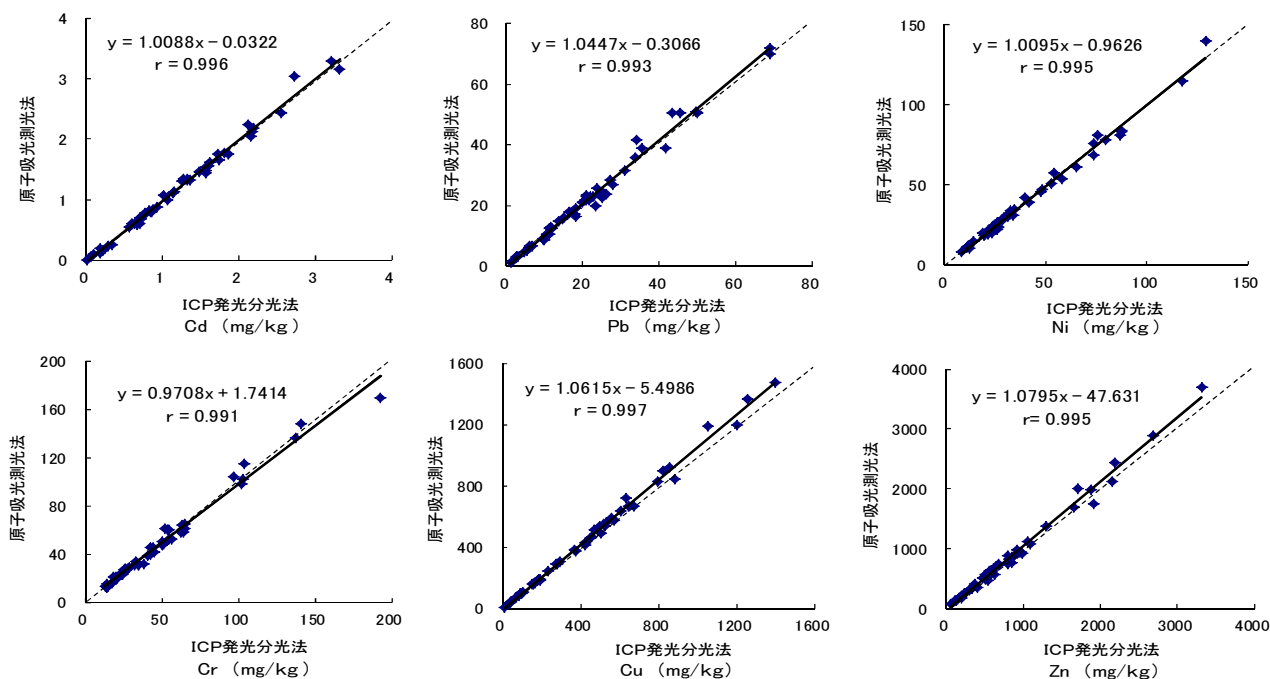


図 1 ICP 発光分光法と原子吸光測光法の分析値の比較 (n=49)

表2 ICP各種測定方法と原子吸光法との測定値の比較

	Cd	Pb	Ni	Cr	Cu	Zn
検量線法	△	△	△	○	○	△
内標準	In添加	×	○	×	×	△
	Y添加	○	×	×	○	△
マッチング法(Ca添加)	×	×	×	×	×	×
標準添加法	○	○	○	○	○	○

凡例 ○ 相関係数が $r=0.990$ 以上

△ 相関係数が $r=0.990$ 以上だが、原子吸光またはICPのうち一方の測定値が高くなる

× 相関係数が $r=0.990$ 未満

## 2) 併行精度の確認

3.1)の汚泥肥料から無作為に選定した下水汚泥肥料, し尿汚泥肥料, 工業汚泥肥料, 混合汚泥肥料, 焼成汚泥肥料及び汚泥発酵肥料各 1 点を供試して, Cd, Pb, Ni, Cr, Cu, 及び Zn を ICP 発光分光法により 3 点併行で測定して得られた平均値, 標準偏差及び相対標準偏差を表 3 に示した. 併行精度は相対標準偏差で 0.1~4.1%であり全体的に良好な精度を示した.

表3 ICP発光分光法による汚泥肥料中のCd, Pb, Ni, Cr, Cu及びZnの併行試験

試料名			Cd	Pb	Ni	Cr	Cu	Zn
下水汚泥肥料	平均値 <sup>1)</sup>	(mg/kg)	2.14	86.4	86.7	80.8	929.7	1278.6
	標準偏差	(mg/kg)	0.09	0.79	1.05	0.69	5.11	1.23
	相対標準偏差	(%)	4.1	0.9	1.2	0.9	0.6	0.1
し尿汚泥肥料	平均値 <sup>1)</sup>	(mg/kg)	1.06	6.92	22.9	38.0	157.3	638.8
	標準偏差	(mg/kg)	0.01	0.23	0.34	0.45	1.02	3.68
	相対標準偏差	(%)	1.3	3.3	1.5	1.2	0.6	0.6
工業汚泥肥料	平均値 <sup>1)</sup>	(mg/kg)	3.30	17.2	163.6	381.8	38.6	583.8
	標準偏差	(mg/kg)	0.05	0.30	1.61	9.51	0.71	13.4
	相対標準偏差	(%)	1.6	1.7	1.0	2.5	1.8	2.3
混合汚泥肥料	平均値 <sup>1)</sup>	(mg/kg)	1.38	18.4	21.3	20.3	614.1	539.3
	標準偏差	(mg/kg)	0.03	0.33	0.37	0.27	6.65	1.91
	相対標準偏差	(%)	2.1	1.8	1.7	1.4	1.1	0.4
焼成汚泥肥料	平均値 <sup>1)</sup>	(mg/kg)	2.75	46.4	77.8	102.2	1092.7	1710.5
	標準偏差	(mg/kg)	0.02	0.95	0.91	2.15	13.0	12.8
	相対標準偏差	(%)	0.8	2.1	1.2	2.1	1.2	0.7
汚泥発酵肥料	平均値 <sup>1)</sup>	(mg/kg)	1.60	28.7	87.7	65.4	504.6	829.6
	標準偏差	(mg/kg)	0.03	0.92	2.25	1.58	7.18	8.21
	相対標準偏差	(%)	1.8	3.2	2.6	2.4	1.4	1.0

1) 3点併行で測定して得られた値の平均値

### 3) 定量下限の確認

ICP-AES による Cd, Pb, Ni, Cr, Cu, 及び Zn の定量下限値について, 7 点併行で測定した値の標準偏差の 10 倍を定量下限値として確認を行った. Cd, Pb, Ni 及び Cr については, 各元素が公定規格で定める含有を許される有害成分の最大量(以下規制値)の 1/10 程度を含有する汚泥発酵肥料 1 点を用いて検討した. Cu 及び Zn については, 農林水産省告示<sup>5)</sup>で保証票に記載が必要となる濃度 (Cu 300 mg/kg, Zn 900 mg/kg) から, 1/10 程度となるよう調製して測定した. 調製には大豆油かす (Cu 0.15 mg/kg, Zn 0.58 mg/kg を含有) をマトリックスとして, 汚泥発酵肥料 0.5 g に対し大豆油かすを 4.5 g 加えて 2.4) (1) に示した方法により分解した. 各元素の平均値, 標準偏差及び定量下限値について表 4 に示した. 本法の定量下限値は, Cd が 0.2 mg/kg, Pb が 5 mg/kg, Ni が 8 mg/kg, Cr が 4 mg/kg, Cu が 3 mg/kg, Zn が 8 mg/kg と推定された.

表4 定量下限確認試験の結果

元素	規制値等	平均値 <sup>1)</sup>	標準偏差	定量下限値 <sup>2)</sup>
		(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
Cd	5	0.12	0.02	0.2
Pb	100	2.59	0.50	5.0
Ni	300	8.38	0.76	7.6
Cr	500	10.21	0.43	4.3
Cu	300	5.27	0.34	3.4
Zn	900	15.21	0.75	7.5

1) 7点併行で測定して得られた値の平均値

2) 標準偏差×10

#### 4. まとめ

ICP-AES による汚泥肥料中の Cd, Pb, Ni, Cr, Cu, 及び Zn の測定について、精度良く測定する方法を検討した。ICP-AES による標準添加法と従来の原子吸光測光法とで測定値を比較したところ、いずれの元素も相関係数は 0.990 以上であり、両法間に良好な相関性が認められた。

併行精度についても各汚泥肥料及び各元素で良好な結果が得られた。定量下限値は、Cd, Pb, Ni, Cr は規制値の 1/10 以下まで定量可能と推定され、Cu, Zn については、生産業者保証票に記載が必要となる含有量の 1/100 付近まで定量可能と推定された。標準添加法は、1 試料の測定に 2~3 点の標準添加試料が必要となるため、試料調製に時間を要するが、汚泥肥料のようにマトリックスの多い試料を他元素同時測定するには有効な方法であると考えられる。

#### 文 献

- 1) 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, 昭和 61 年 2 月 22 日, 農林水産省告示第 284 号, 改正平成 12 年 8 月 31 日, 農林水産省告示第 1161 号 (2000)
- 2) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992 年版), p.179~180, 日本肥糧検定協会, 東京 (1992)
- 3) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法 (2010)  
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub9.html>>
- 4) JIS K 0557, 用水・排水の試験に用いる水 (1998)
- 5) 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 (2000)

**Simultaneous Determination of Cadmium, Lead, Nickel, Chromium, Copper and  
Zinc in Sludge Fertilizer using Inductively Coupled Plasma-Atomic  
Emission Spectrometry (ICP-AES)**

Masahiro ECHI<sup>1</sup>, Tomoe INOUE<sup>2</sup>, Megumi TABUCHI<sup>3</sup>, Tetuya NOMURA<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center  
(Now) Fertilizer and Feed Inspection Department

<sup>2</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center  
(Now) Food Labeling Monitoring Department

<sup>3</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center  
(Now) Okayama Prefectural Technology Center for Agriculture, Forestry, and Fisheries

<sup>4</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center

This research examined the measurement method of heavy metals using the ICP-AES in the sludge fertilizer. The measured heavy metal is cadmium, lead, nickel, chromium, copper and zinc. This examination uses six kinds of sludge fertilizer, and they are produced from sewage sludge, human waste sludge, industrial sludge, mixing sludge, calcining sludge and composting sludge. Forty nine sludge fertilizers were measured by the standard addition method of ICP-AES and the calibration curve method of atomic absorption method. Both methods had similar results. The correlation coefficient was cadmium 0.996, lead 0.993, nickel 0.995, chromium 0.991, copper 0.997 and zinc 0.995. The relative standard deviation choose one sample of each from six kinds of sludge at random, and it was analyzed in three parallel by the ICP-AES. The relative standard deviation is from 0.1 to 4.1, respectively. The determination limit was 10 times the standard deviation. It was estimated cadmium 0.2mg/kg, lead 5mg/kg, nickel 8mg/kg, chrome 4mg/kg, copper 3mg/kg and zinc 8mg/kg. Standard addition method is cumbersome because it takes time for sample preparation. But, it is assumed to be an effective way to accurately measure the sludge fertilizer.

*Key words* ICP-AES, sludge fertilizer, standard addition method, matrix effect

(Research Report of Fertilizer, 4, 30~35, 2011)