

イオン選択性電極を用いた養豚排水中硝酸性窒素濃度の 推定法の検討

二宮恵介 横山浩* 山下恭広* 當眞嗣平
鈴木直人

I 要 約

イオン選択性電極(イオン電極)を用いて養豚排水(処理水)の硝酸性窒素濃度を簡易に推定するため、4施設から採取した処理水48点の硝酸性窒素濃度(Y)、10倍希釈後の硝酸イオン電極値(x)および塩化物イオン電極値(z)を変数とした回帰分析を行ったところ、以下の2つの推定モデルが得られた。

1. 単回帰モデル: $Y = 7.89x - 36.0$ (決定係数 $R^2 = 0.790$)
2. 重回帰モデル: $Y = 9.32x - 1.21z - 18.8$ (自由度調整済み決定係数 $R^2 = 0.829$)

重回帰モデルの決定係数がより高くなったことから、硝酸性窒素濃度の推定においては、塩化物イオン電極による補正が有効であると考えられる。

II 緒 言

養豚を取り巻く環境規制は、近年ますます厳しくなっている。水質汚濁防止法健康項目の一つ「アンモニア、アンモニア化合物、亜硝酸化合物および硝酸化合物」(硝酸性窒素等)は、現在畜産業に対して暫定排水基準 600mg/l が適用されているが、将来的に一般排水基準 100mg/l に統合される見込みであり、規制強化への対応が喫緊の課題となっている。

畜産現場での排水処理指導においては、処理水の硝酸性窒素等を把握することが重要であるが、その測定はイオンクロマトグラフ等を用いて行うため、現場で直接測定できず、コストや時間がかかる。簡易比色法¹⁾は、処理水のアンモニア性窒素濃度(NH₄-N)、亜硝酸性窒素濃度(NO₂-N)については公定法¹⁾との相関が高いが、硝酸性窒素濃度(NO₃-N)については相関が低いことが報告されている²⁾。このことから、処理水におけるNO₃-Nの簡易測定法の確立が必要であると考えられる。

硝酸イオン電極は、電極を試料に浸すことによりNO₃-Nを簡易に測定できる機器であるが、処理水については、公定法¹⁾ではNO₃-Nが検出されない場合も高い値を示すことがあり、硝酸イオン以外の物質に反応する可能性があることが報告されている²⁾。また、羽賀³⁾によると、硝酸イオン電極を用いた測定では、処理水に含まれる塩化物イオン(Cl)とNO₂-Nの阻害が顕著であるが、Clを含むサンプルでは硫酸銀を使用することにより従来法と良く一致した測定値が得られたとしている。しかし、硫酸銀は劇物であり、現場での適用は困難である。

そこで本研究では、処理水中の硝酸イオン以外の物質の影響を低減するため、試料を10倍希釈した場合の硝酸イオン電極によるNO₃-Nの測定精度、ClおよびNO₂-Nが硝酸イオン電極値に及ぼす影響、硝酸イオン電極および塩化物イオン電極を用いたNO₃-Nの推定法の検討を行ったので報告する。

III 材料および方法

1. 硝酸イオン電極によるNO₃-Nの測定精度の検証

1) 試験期間

試験は2018年10月に行った。

2) 供試試料

供試処理水の水質を表1に示した。試料は2018年10月15日に国立研究開発法人 農業・食品産業技術総合研究機構 畜産研究部門内の養豚排水処理施設から採取した処理水を用いた。

表1 供試処理水の水質

測定項目	処理水
pH	8.1
BOD(mg/l)	8.1
SS(mg/l)	11.5
NH ₄ -N(mg/l)	N. D.
NO ₂ -N(mg/l)	N. D.
NO ₃ -N(mg/l)	32.8
Cl(mg/l)	68.0

注) N. D. : 不検出

3) 試験方法

(1) 硝酸イオン電極による NO₃-N の測定精度の検証

NO₃-N を 0~1000mg/l に調製した水溶液 (KNO₃ 溶液) と処理水を混合し、希釈した試料液 (処理水:KNO₃ 溶液:純水=1:1:8) を用いて、硝酸イオン電極 (6581S, HORIBA 社製) およびイオンクロマトグラフ (IC-2010, 東ソー社製) により NO₃-N を測定し、測定値を比較した。また、各 KNO₃ 溶液を純水で希釈した試料液 (KNO₃ 溶液:純水=1:9) を同様に測定した。

(2) Cl が硝酸イオン電極値に及ぼす影響の検証

Cl を 0~2000mg/l に調製した水溶液 (NaCl 溶液) と処理水を混合し、希釈した試料液 (処理水:NaCl 溶液:純水=1:1:8) を用いて、硝酸イオン電極で NO₃-N を測定した。また、イオンクロマトグラフにより NO₃-N および Cl を測定し、測定値を比較した。

(3) NO₂-N が硝酸イオン電極値に及ぼす影響の検証

NO₂-N を 0~1000mg/l に調製した水溶液 (NaNO₂ 溶液) を希釈した試料液 (NaNO₂ 溶液:純水=1:9) を用いて、硝酸イオン電極で NO₃-N を測定した。また、イオンクロマトグラフにより NO₃-N および NO₂-N を測定し、測定値を比較した。

2. 硝酸イオン電極および塩化物イオン電極を用いた NO₃-N 推定モデルの検討

1) 試験期間

試験は 2018 年 10 月から 2019 年 2 月に行った。

2) 供試試料

供試処理水の水質を表 2 に示した。2018 年 9 月から 2019 年 1 月に山形県、茨城県、千葉県、熊本県および本県の養豚排水処理施設 5 カ所 (A~E) から採取した処理水 60 点を用いた。

3) 試験方法

処理水を 10 倍希釈後、硝酸イオン電極、塩化物イオン電極 (6560S, HORIBA 社製) により NO₃-N, Cl を測定した。また、イオンクロマトグラフにより NO₃-N を測定した。イオンクロマトグラフにより測定した NO₃-N, 10 倍希釈後の硝酸イオン電極値および塩化物イオン電極値を変数とした回帰分析を行った。

表2 供試処理水の水質

単位:mg/l

施設	NO ₃ -N			Cl			NO ₂ -N		
	平均値	最大値	最小値	平均値	最大値	最小値	平均値	最大値	最小値
A n=9	6.6	34.3	0.1	76.6	87.3	66.4	0.2	1.6	0.0
B n=22	203.9	267.8	0.2	418.4	511.1	333.6	1.9	25.2	0.0
C n=5	4.9	9.9	1.9	599.4	748.4	475.3	1.9	6.9	0.0
D n=12	111.2	179.1	26.1	149.0	190.4	113.7	3.2	36.1	0.0
E n=12	18.2	87.5	2.2	713.4	916.8	461.2	272.9	527.5	65.0

IV 結果および考察

1. 硝酸イオン電極による $\text{NO}_3\text{-N}$ の測定精度の検証

1) 硝酸イオン電極による $\text{NO}_3\text{-N}$ の測定精度

$\text{NO}_3\text{-N}$ と硝酸イオン電極値の関係を図 1 に示した。純水では精度良く測定可能であったが、処理水では実際の濃度より約 70~130mg/l 高い値を示した。これは、過去の報告²⁾と同様の傾向であり、処理水に含まれる硝酸イオン以外の物質が硝酸イオン電極値に影響を与えたと考えられる。これらのことから、処理水の $\text{NO}_3\text{-N}$ を硝酸イオン電極で測定した場合、 $\text{NO}_3\text{-N}$ は実際より高い値を示す可能性が示唆された。

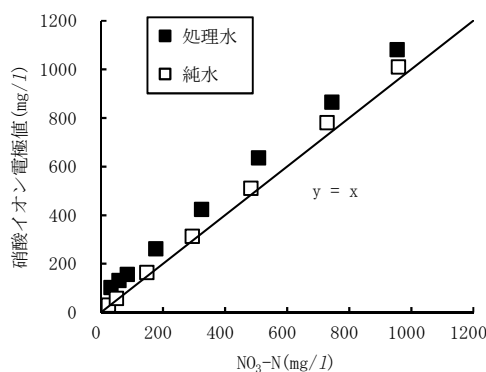


図 1 $\text{NO}_3\text{-N}$ と硝酸イオン電極値の関係

2) Cl が硝酸イオン電極値に及ぼす影響

Cl と測定法の違いによる $\text{NO}_3\text{-N}$ の関係を図 2 に示した。イオンクロマトグラフによる処理水の $\text{NO}_3\text{-N}$ は約 30mg/l であるが、Cl が約 70~180mg/l の時、硝酸イオン電極による $\text{NO}_3\text{-N}$ は約 100mg/l を示し、Cl が約 340mg/l 以上の時、Cl の上昇にともない、硝酸イオン電極による $\text{NO}_3\text{-N}$ は高くなる傾向がみられた。県外における調査⁴⁾によると、処理水の Cl は、最大で約 1200mg/l であったことが報告されている。これらのことから、処理水の $\text{NO}_3\text{-N}$ を硝酸イオン電極で測定した場合、処理水に含まれる Cl の影響を受け、 $\text{NO}_3\text{-N}$ は実際より高い値を示す可能性が示唆された。

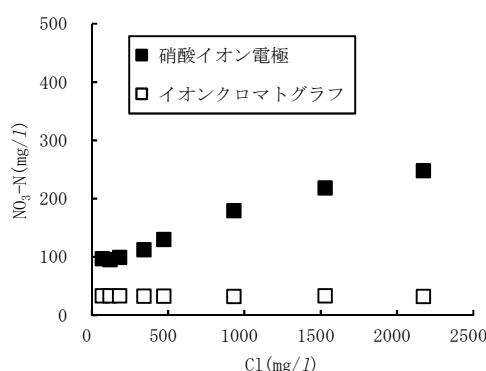


図 2 Cl と測定法の違いによる $\text{NO}_3\text{-N}$ の関係

3) $\text{NO}_2\text{-N}$ が硝酸イオン電極値に及ぼす影響

$\text{NO}_2\text{-N}$ と測定法の違いによる $\text{NO}_3\text{-N}$ の関係を図 3 に示した。 $\text{NO}_2\text{-N}$ の上昇にともない、硝酸イオン電極による $\text{NO}_3\text{-N}$ は高くなる傾向がみられた。このことから、処理水の $\text{NO}_3\text{-N}$ を硝酸イオン電極で測定した場合、処理水に含まれる $\text{NO}_2\text{-N}$ の影響を受け、 $\text{NO}_3\text{-N}$ は実際より高い値を示す可能性が示唆された。

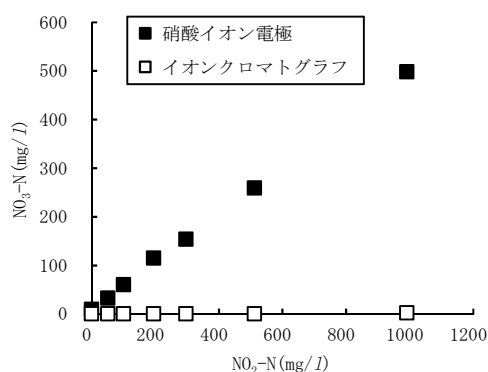


図3 NO₂-Nと測定法の違いによるNO₃-Nへの影響

以上のことから、処理水を10倍希釈し測定した場合においても、硝酸イオン電極による測定値は実際のNO₃-Nよりも高い値を示す傾向がみられた。また、硝酸イオン電極は試料中のClとNO₂-Nの影響を受けることが確認され、羽賀³⁾の報告と同様の結果であった。

2. 硝酸イオン電極および塩化物イオン電極を用いたNO₃-N推定モデルの検討

1) 処理水(n=60)の硝酸イオン電極値とNO₃-Nの関係

処理水の10倍希釈後の硝酸イオン電極値とNO₃-Nの関係を図4に示した。10倍希釈後の硝酸イオン電極値とNO₃-Nは相関係数0.5程度の相関がみられ、10倍希釈後の硝酸イオン電極値(x)から硝酸性窒素(Y)を推定する単回帰モデル $Y = 4.70x - 4.21$ (決定係数 $R^2=0.276$)が得られた。また、10倍希釈後の硝酸イオン電極値(x)および塩化物イオン電極値(z)から硝酸性窒素(Y)を推定する重回帰モデル $Y = 9.97x - 2.48z + 5.68$ (自由度調整済み決定係数 $R^2=0.730$)が得られた。単回帰モデルでは、NO₂-Nの高い施設Eの処理水の影響により決定係数が低かったと考えられる。また、施設Eは、他の施設と比較して、Clが高い傾向がみられたため、重回帰モデルでは塩化物イオン電極の補正により、決定係数が向上したと考えられる。処理水のNO₂-NとCl間には、相関係数0.6程度の相関がみられたものの、ほとんどの処理水にはNO₂-Nが含まれていないため、施設Eの処理水を除外した推定モデルの構築が有効であると考えられた。

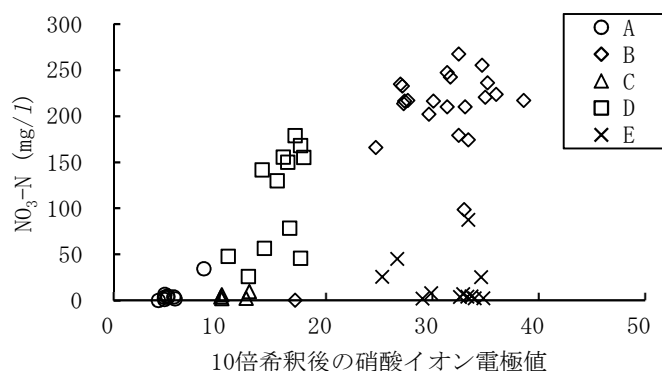


図4 処理水の10倍希釈後の硝酸イオン電極値とNO₃-Nの関係

2) NO₂-Nの高い施設Eを除外した処理水(n=48)を用いたNO₃-N推定モデル

NO₂-Nの高い施設Eを除外した処理水48点を用いて得られたNO₃-N推定モデルを図5, 6に示した。10倍希釈後の硝酸イオン電極値(x)からNO₃-N(Y)を推定する単回帰モデル $Y = 7.89x - 36.0$ (決定係数 $R^2=0.790$)が得られた。また、10倍希釈後の硝酸イオン電極値(x)および塩化物イオン電極値(z)からNO₃-N(Y)を推定する重回帰モデル $Y = 9.32x - 1.21z - 18.8$ (自由度調整済み決定係数 $R^2=0.829$)が得られた。NO₂-Nの高い施設Eの処理水を除くことで、両モデルにおいて決定係数が向上した。

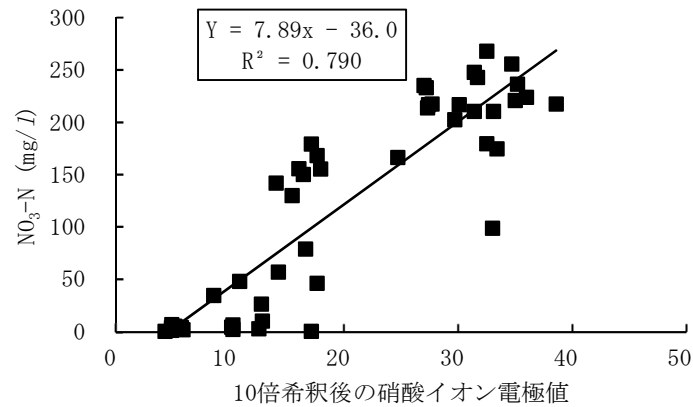


図5 NO₃-N 推定モデル(単回帰モデル, n=48)



図6 NO₃-N 推定モデル(重回帰モデル, n=48)

注)NO₃.N. IC:NO₃-N, NO₃.N. IE:10倍希釈後の硝酸イオン電極値,
Cl. IE:10倍希釈後の塩化物イオン電極値

NO₂-Nの高い施設Eを除外した処理水48点を用いて、イオン電極による処理水中NO₃-Nを推定する単回帰モデル、重回帰モデルを構築したところ、それぞれ決定係数 $R^2=0.790$ 、自由度調整済み決定係数 $R^2=0.829$ となり、当てはまりの良いモデルが得られた。重回帰モデルにおいて、より決定係数が向上したことから、イオン電極によるNO₃-Nの推定では、塩化物イオン電極値による補正が有効であると考えられる。また一般に、活性汚泥法による好気条件下では、アンモニアは硝化菌により亜硝酸を経て硝酸まで酸化される⁵⁾ため、処理水中窒素はアンモニアもしくは硝酸の形態で残存している例が多い^{1, 6)}。このことから、施設EのようにNO₂-Nが高濃度で蓄積する例は少ないと考えられる。しかし、硝酸イオン電極はNO₂-Nに反応することから、本研究で得られたNO₃-N推定モデルの適用にあたっては、公定法とNO₂-Nに高い相関のある簡易比色法^{1, 2)}等を用いてNO₂-Nを確認する必要があると考えられる。

謝 辞

本研究における試料の採取・提供にご協力いただいた養豚農家の皆様、株式会社リセルバーの鎌田様、千葉県畜産総合研究センターの長谷川様、熊本県農業研究センター畜産研究所の林田様、一般財団法人沖縄県環境科学センターの風岡様、辻本様に深く感謝いたします。

V 引用文献

- 1) 公益社団法人日本下水道協会(2012)下水試験方法上巻-2012年版-, 292-315, 公益社団法人日本下水道協会
- 2) 沖縄型畜産排水対策モデル事業共同企業体(2013)沖縄型畜産排水対策モデル事業に係る業務委託報告書, 沖縄型畜産排水対策モデル事業共同企業体
- 3) 羽賀清典(1979)イオン電極法による家畜ふん尿中の硝酸態窒素の定量, 畜産試験場研究報告, **36**, 111-119
- 4) 一般財団法人畜産環境整備機構畜産環境技術研究所(2018)畜産汚水の処理技術マニュアル-処理の基本から高度処理まで-, 136, 一般財団法人畜産環境整備機構
- 5) 農文協編(2004)畜産環境対策大事典第2版, 72-77, 社団法人農山漁村文化協会
- 6) 田邊眞・川村英輔・倉田直亮(2005)家畜用浄化槽処理水中の環境汚染物質実態調査, 神畜研研報, **90**, 46-49

研究補助：宮城広明，仲村渠稔