

# 牛舎から発生するアンモニアガスの消臭剤による消臭効果の検証

土手 裕<sup>a)</sup>・濱田 京平<sup>b)</sup>・伊藤 健一<sup>c)</sup>・関戸 知雄<sup>d)</sup>

## Estimation of the effect of deodorant on deodorization of ammonia gas generated from cow barn

Yutaka DOTE, Kyohei HAMADA, Kenichi ITO, Tomoo SEKITO

### Abstract

The purpose of this research was to confirm the deodorizing effect of Deodorant-A on ammonia gas generated from a cow barn and to clarify its deodorizing mechanism. A survey of this research was conducted in Cow barn A. As a deodorizing mechanism of Deodorant-A, physicochemical absorption and decomposition, biological decomposition of ammonia were also examined. In Cow barn A, the concentration of ammonia gas just above the bedding in the deodorant spraying area was higher than that in the unsprayed area. The difference in the ammonia gas concentration could be caused by the difference in bedding temperature due to sunlight conditions of each area. Since no difference in the number of ammonia oxidizing bacteria between both area was observed, the effect of Deodorant-A on deodorization of ammonia gas could not be confirmed in Cow barn A. One of the reason why the deodorizing effect could not be confirmed in Cow barn A might be a survey period in winter when the activity of the microorganisms was low. Deodorant-A would have no effect on absorption and physicochemical decomposition of ammonia gas. The result of biological decomposition experiments showed that no effect of Deodorant-A on increase the number of ammonia oxidizing bacteria was recognized.

**Keywords:** Cow barn, Ammonia gas, Deodorant, Ammonia-oxidizing bacteria, Chamber

### 1. はじめに

畜産業における主要な環境問題の一つに悪臭問題がある。農林水産省の調査によると、平成 28 年における畜産経営に起因する苦情 1532 戸の内、50.6%は悪臭関連であった<sup>1)</sup>。悪臭の苦情発生割合を畜種別に見ると、牛 46.4% (乳用と肉用の合計)、豚 30.4%、鶏 20.7%、馬 0.4%、その他 2.1%となっており、牛舎がおおよそ半数を占める。牛舎から発生する悪臭成分としては、アンモニアがその多くを占める<sup>2)</sup>。アンモニアは悪臭の原因物質である共に牛の代謝に異常を起こし<sup>3)</sup>、人間に対しても有害であるため<sup>4)</sup>、牛舎から発生するアンモニアへの対策が必要となる。

日本では、悪臭防止法によって規制地域の悪臭排出基準が定められている<sup>5)</sup>。規制地域や規制方法は、都道府県知事、市及び特別区の長が決める。規制方法には特定悪臭物質の濃度による規制と、臭気指数(嗅覚測定法による基準)による規制があり、いずれかの規制手法を選択することが

できる。特定悪臭物質とは、アンモニア、メチルメルカプタンその他 22 物質の不快感におい原因となり、生活環境を損なうおそれのある物質であり、政令で定めるものをいう。都道府県知事、市及び特別区の長が当該区域の実情に応じて臭気強度 2.5~3.5 の範囲内で敷地境界線上の規制を定める。アンモニアの場合、1ppm~5ppm が範囲となる。一方、臭気指数とは人間の嗅覚を用いて悪臭の程度を数値化したものであり、試料を臭気を感じられなくなるまで無臭空気で希釈したときの希釈倍率の対数値に 10 を乗じた値である。臭気指数の 10~21 が臭気強度の 2.5~3.5 に匹敵する。宮崎県では、9 市 22 町が規制地域に指定されている<sup>6)</sup>。畜産農家はこれらの基準を遵守する必要があるが、完全な対策は未だに見つかっておらず、またコストや手間も掛かるため、長期に渡って畜産農家を悩ませている。

畜産業における脱臭処理方法を大きく分けると、物理的な脱臭、化学的な脱臭、生物脱臭という 3 つの方法に分類される<sup>7)</sup>。物理的な脱臭は、活性炭や水といった資材に吸着や吸収させることによって臭気を捕らえて脱臭する方法であり、化学的な脱臭は、酸・アルカリの中和反応を利用して臭気を捕捉するものや、薬剤の酸化力により臭気を酸化分解する方法である。また、生物脱臭は微生物を使っ

a) 社会環境システム工学科教授  
b) 社会環境システム工学科学部生  
c) 国際連携センター准教授  
d) 社会環境システム工学科准教授

臭気を体内に取り込ませるか、あるいは分解させることによって脱臭する方法である。市販されている脱臭剤の1つを挙げると、日本デオドール社では活性炭にヨウ素を染込ませることで吸着、酸化分解ができる物理化学的な脱臭メカニズムを有する脱臭剤(ヨウ素炭)を使用している。エフテック社ではアンモニアを中和分解できる脱臭剤(畜産用二価鉄消臭剤ニオイKC)を開発しており、これは化学的な脱臭メカニズムと言える<sup>9)</sup>。トヨタルーフガーデン社では、アンモニアの他、酪酸やプロピオン酸など悪臭のもととなる低級脂肪酸を強力分解する微生物を含んだ脱臭剤(豚レスキュー)を開発しており<sup>10)</sup>これは生物学的な脱臭メカニズムを利用した脱臭剤である。

一方で、消臭剤 A は消臭効果は認められているものの、消臭メカニズムは不明である。微生物は含まれていないが、床替えの頻度が減少したという報告があることから、消臭剤 A によって牛舎での微生物反応が促進され、微生物によりアンモニアが分解された可能性がある。このような、微生物を含まない薬剤の散布によるアンモニア分解という消臭メカニズムは前例がない。

本研究では、牛舎における主要な臭気ガスであるアンモニアに対して消臭剤 A の消臭効果を確認し、その消臭メカニズムを明らかにすることを目的とした。そのために、牛舎で消臭剤 A 散布区と未散布区を設定し、アンモニア濃度を測定することで消臭効果の確認実験を行った。また、消臭メカニズムとして、物理化学的吸収および分解、生物学的分解の3通りを検討した。

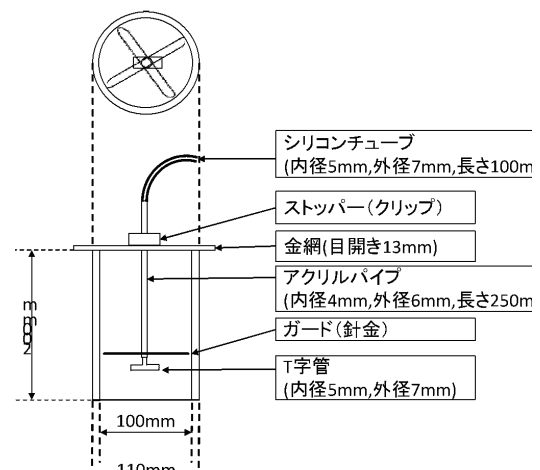
## 実験方法

### 1 消臭剤 A の成分分析

消臭剤 A の成分を明らかにするための分析をおこなった。まず ICP-AES (SHIMADZU、ICPS-8100)による定性分析を行い、その結果を参考に分析項目を決定した。ICPS-8100では、重金属元素 11 種類 (Al、Pb、Fe、Zn、Mn、Ni、Cu、Co、B、Cd、Mo)、金属以外の元素 3 種類 (Si、T-P、T-S) を測定した。フレーム原子吸光測定方法 (日立、Z-2000) により、Na、K、Ca、Mg を測定した。イオンクロマトグラフ (日本ダイオネクス(株)、ICS-1100、カラムは InPacAS4ASC (4mm × 250mm、溶離液: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1.8mol/L、0.1M HCO<sub>3</sub> 1.7mol/L、溶離液流量 1.5L/min)) により、Cl、NO<sub>3</sub>-N、PO<sub>4</sub>-P、SO<sub>4</sub>-S を測定した。NH<sub>4</sub>-N はインドフェノール青吸光度法により測定した。全窒素及び TOC は TOC ナライザー (SHIMADZU、TNM-1、TOC-VCPH) で測定した。また、pH、EC はガラス電極法 (HORIBA、D-55) を用いて測定した。蒸発残留物は、消臭剤 A を約 80°C に設定したホットプレートで乾固させ、105°C で 5 時間乾燥後の重量を測定して求めた。

### 2 牛舎での消臭剤 A の消臭効果確認実験

#### 2.1 実験装置について



#### 4

に示

ルカラムを用いた。カラムの上部に、金網を接着剤で固定した。チャンバー内の臭気を吸引するため、アクリルパイプの一方に T 字管を装着し、他方にはガス検知管を装着するために、シリコンチューブを繋いだ。T 字管の位置をカラム中央で固定させるため、カラム内壁に接する長さの T 字型に折った針金を T 字管上部に取り付けた。また、直上でアクリルパイプをクリップで挟むことで、高さの調節が行えるようにした。

### 2.2.2 予備実験

測定条件を決定するため、2017 年 10 月 31 日に畜産学農学部住吉フィールドで予備実験を行った。当日は晴れ、地温は 16.8°C であった。検討項目は、濃度別の放置時間と測定高さである。放置時間は、1、5、15 分の 4 種類とし、測定高さは敷床表面を基準に、0、5、10cm の 3 種類で実験を行った。測定の手順は、まずガスを敷床に押し付けて埋没させ、カラム下部 1cm 程度の隙間を敷床で覆った。次に敷床表面を基準に、ガス部分が高さになるように設置した。以上の作業が完了した時刻を 0 として、所定時間放置後に T 字管、アクリルパイプ、チューブ内の空気を排除するために 20mL/分で吸引し、チューブをピンチロックで留めた。その後、ガス検知管 (株式会社ガステック、No. 3Le) をパイプに繋ぎ、自動ガス採取装置 (株式会社ガステック、GSP-300FT) を用いて 100mL/分で 1 分間吸引してガス濃度を測定し、測定後、チャンバー内の空気を入れ替えるためにチャンバーを敷床から取り外して、次の測定を行った。

### 2.2.3 牛舎でのアンモニアガス濃度測定および敷床採取

消臭剤 A の効果を測定するため、小林市の牛舎 A (床敷料としておが屑ともみ殻を使用) でアンモニアガス

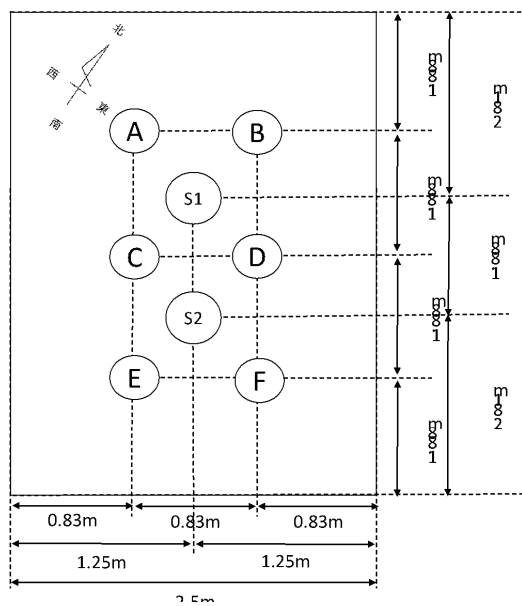


図2. 牛舎Aのガス測定、サンプリングポイント

3月20日行った。当時の天候は晴れ、風はほとんど無かった。対とする区域は消臭剤A散布区と未散布区とし、散布区は臭剤Aの1500倍希釈を4カ月間、1 $\text{m}^2$ 当たり約0.2 $\text{m}^3$ を回に分けて散布していた。図2にガス測定場所とサンプリングを行った場所を示す。測定は、消臭剤A未散布区と臭剤A散布区ともA~Fの6か所でアンモニアガスを測定し、S1、S2の2か所から敷床試料を回収した。未散布は通路をはさんで牛舎Aの北東側、散布区は南西側に位置していた。調査時刻は未散布区で11時~12時、散布区12時~13時であった。未散布区は日光は当たらなかったが、散布区では測定箇所E、Fで日光が当たっていた。また、未散布区では測定箇所中央で高さ1.5mの位置で気が5.3 $^{\circ}\text{C}$ 、散布区で7.0 $^{\circ}\text{C}$ であった。アンモニアガス測定用チャンバーを所定の位置に配置させ、測定高さを0cm設定した。最後のチャンバーをセットしてから10分経過後、設置順にアンモニア濃度を測定した。測定方法は予実験と同様とした。ただし、散布区ではガス濃度が低かったため吸引時間は2分とした。測定終了後、チャンバー撤去し、設置場所の表面温度を非接触赤外線温度計(株式会社マザーツール、MT-10)で、敷床内温度として深さ3cmの位置に棒状温度計(シンワ測定株式会社、H-1S)刺して測定した。

採取した敷床試料は実験室に持ち帰り、9.5mmの篩で篩た後、分析用試料とし、2.3.3と同様に含水率、溶出量、アンモニア酸化菌数を測定した。

### 3 消臭剤Aの消臭メカニズム

#### 3.1 物理化学的吸収の検討

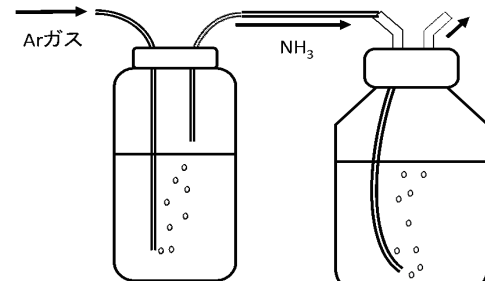


図3. アンモニアガス吸収実験装置.

消臭剤Aのアンモニア吸収能を明らかにするため、図3に示す実験装置を用いた。アンモニア溶液は $\text{NH}_4\text{-N}$  1000 $\text{mg/L}$ を塩化アンモニウムを用いて調整し、500 $\text{mL}$ のガス洗浄瓶(ポリカーボネート製)に250 $\text{mL}$ 加えた。吸収液は、消臭剤A濃度0、1、10%の3種類を用意し、500 $\text{mL}$ のガス洗浄瓶(ガラス製)に250 $\text{mL}$ 加えた。アンモニア溶液に1Mの水酸化ナトリウム溶液20 $\text{mL}$ をシリンジで通気パイプから加えた後、すぐにアルゴンガスのチューブをアンモニア溶液の瓶に繋ぎ、3 $\text{L/min}$ の流量で60分間通気した。通気前後のアンモニア溶液と吸収液をそれぞれ50 $\text{mL}$ 採取し、濃硫酸を0.5%加えて保存し、アンモニア分析用のサンプルとした。また残った溶液で、それぞれのpHを測定した。

#### 2.3.2 物理化学的分解の検討

消臭剤Aによるアンモニアの物理化学的分解能を明らかにするための実験を行った。500 $\text{mL}$ のビーカー3つに、アンモニア溶液に消臭剤Aの濃度が、0、1、10%となるように消臭剤Aを加えて最終体積を500 $\text{mL}$ とした。 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度は最終的に100 $\text{mg/L}$ となるように調整した。2分間攪拌後、25 $\text{mL}$ を採取し濃硫酸を0.5%加えて保存した。このときを0分として、1、2、3、時間目に同様に試料を採取した。3時間目の採取終了後、ビーカーに残った溶液のpHを測定し、採取した試料のアンモニア濃度を分析した。

#### 2.3.3 生物学的分解の検討

消臭剤Aにアンモニアの生物学的分解の促進効果があるか検討するため、生物分解評価実験を行った。住吉フィールドから敷床(敷料としておが粉、わらを使用)を採取し、目開き9.5 $\text{mm}$ の篩で粗大物を取り除いた後、約500 $\text{g}$ ずつ3分割した試料に蒸留水、1%および10%に希釈した消臭剤Aをそれぞれ50 $\text{mL}$ 加え、よく混合した。次に重量を計測した500 $\text{mL}$ の三角フラスコに試料を100 $\text{g}$ ずつ加え、通気性能のあるかぶせ式シリコン栓(信越ポリマー株式会社、C-40)をして28 $^{\circ}\text{C}$ のインキュベーターに入れ、3週間養生させた。養生中、1週間毎に金属製のさじを用いて切り返しを行った。その際、さじに付着した試料の乾燥重量

表1. 消臭剤Aの成分分析結果 ※pH, EC以外の単位はmg/L.

0.23		0.06	10		1.1		699		0.12	7.1

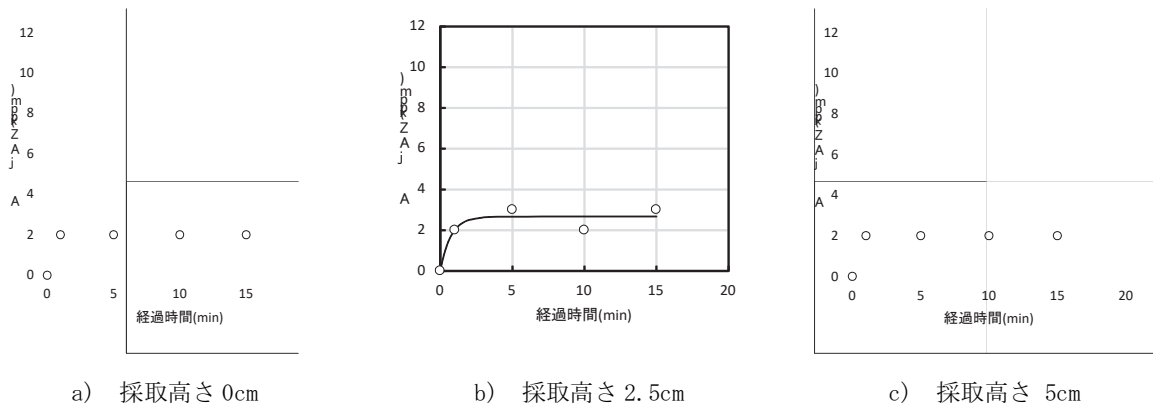


図4. 採取高さ毎のアンモニア濃度経時変化 (○:実濃度, -:計算値).

社ガステック、No. 3Lc)を用いてアンモニアガス濃度を定した。その後、フラスコ全体の重量を測定し、内部をく攪拌し分析試料を採取した。

生物分解評価実験前後の試料の含水率、VS、溶出量、アモニア酸化菌数の測定を行った。含水率は、105℃の乾燥機で24時間乾燥させた試料の乾燥前重量と乾燥後重量測定して求めた。VSは、乾燥後の試料を580℃の電気マフル炉で2時間強熱減量後の重量を測定して求めた。溶試験は、500mLのポリ瓶に試料を30g 試料重量の10倍蒸留水を加え、200rpmで4時間振とうさせた。振とう後にpHを測定し、500mLの遠心管に試料水を移し00Gで10分間遠心分離を行った。遠心分離終了後、定ろ紙(アドバンテック製、No. 5C)を用いて吸引濾過しろ液を100mL採取した。それを100mLのポリ瓶2つにmLずつ入れ、金属系の分析に用いる試料には濃硝酸を素系の分析に用いる試料には濃硫酸をそれぞれ0.5%加て冷蔵庫で保管した。

アンモニア酸化菌数測定は、土壤微生物実験法<sup>12)</sup>に従った。ただし、培養期間は21日とした。培養終了後、MPNに従って菌数を計算した。

結果と考察

1 消臭剤Aの成分分析結果

消臭剤Aの成分分析結果を表1に示す。消臭剤AはpH 1.77と低く、酸性の溶液であった。Ca、Al、Si、SO<sub>4</sub>が特に多く含まれていた。T-SよりもSO<sub>4</sub>-Sの方が多いが、これは分析上の誤差であり、消臭剤Aに含まれるT-S中のほとんどがSO<sub>4</sub>-Sであると考えられた。

3.2 牛舎での消臭剤Aの消臭効果確認実験

3.2.1 予備実験結果

高さ毎に測定したアンモニア濃度の経時変化を図示す。計算線は、式(1)の微分方程式をt=0でC=0の条件で解いて得られた式(2)によって計算した値でありk及びC<sub>∞</sub>は、実測値と計算値の残差自乗和が最小のようにExcelのソルバーを用いて求めた。

$$\frac{dC}{dt} = -k(C_{\infty} - C)$$

ただし、C:アンモニア濃度(ppm)、t:時間(min)、k(1/min)、C<sub>∞</sub>:定数(ppm)である。

$$C = (1 - e^{-kt})C_{\infty}$$

どの条件においても経過時間と共に濃度は増加し、以降は、ほぼ一定の濃度を示すことが分かった。また一定となる濃度は高さ0cmが最も大きく、高さが上昇すると濃度は低下した。以上より、アンモニア濃度測定時定高さは0cm、放置時間は5分以上が適当であると考れた。

3.2.2 消臭剤効果確認結果

チャンバーによりアンモニアガス濃度を測定したを表2に示す。アンモニアガス濃度の平均値は、未散布より散布区の方が低かった。

敷床表面温度・敷床内部温度ともに散布区の方が高かった。また、未散布区では設置地点の温度分布は小さく散布区では大きかった。未散布区で温度が低く温度が小さかった理由は、未散布区には日光が当たらない



表 2. 牛舎 A での測定箇所ごとのアンモニアガス濃度と敷床温度.

設置地点	未散布区			散布区		
	アンモニア濃度 (ppm)	敷床表面温度 (°C)	敷床内部温度 (°C)	アンモニア濃度 (ppm)	敷床表面温度 (°C)	敷床内部温度 (°C)
A	2.0	3.8	3.0	2.0	7.6	6.0
B	3.0	3.8	3.0	2.0	9.6	8.0
C	2.0	3.8	3.0	1.5	8.3	7.0
D	3.0	3.8	3.0	1.0	9.9	7.0
E	2.0	3.8	3.0	1.0	10.0	8.0
F	3.0	3.1	3.0	0.5	12.2	9.0
平均	2.5	3.7	3.0	1.3	9.6	7.5
標準偏差	0.5	0.3	0.0	0.6	1.6	1.0

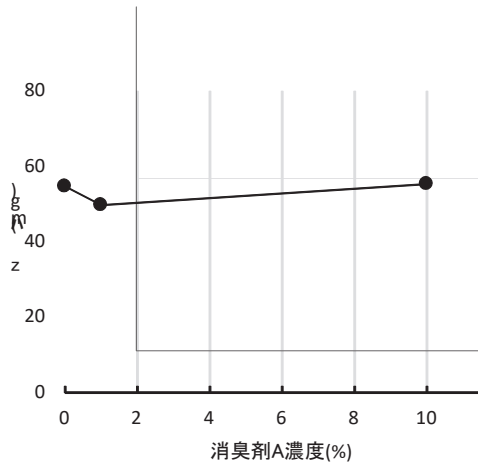
表 3. 牛舎 A 敷床試料の溶出量, アンモニア酸化菌数, VS ( ( ) 内は標準偏差) ※pH, アンモニア酸化菌数, VS, 溶出量比以外の単位は全て mg/kg-dry).

	pH	Na	K	Ca	Mg	Al	Si	
未散布	7.87(0.26)	854(96.6)	12200(1650)	539(154)	775(85.5)	278(39.5)	509(48.9)	
散布	7.90(0.03)	1660(82.6)	18000(474)	1340(33)	1400(39.7)	106(4.2)	748(44.6)	
溶出量比		1.94	1.47	2.49	1.80	0.38	1.47	
	Fe	Zn	Mn	Cu	Cl	PO <sub>4</sub> -P	T-P	
未散布	8.7(1.5)	4.6(0.0)	16.6(0.5)	0.7(0.1)	6120(738)	617(37.6)	578(72.6)	
散布	6.5(0.2)	7.7(0.5)	17.1(1.0)	1.0(0.1)	9120(295)	1030(11.1)	920(9.3)	
溶出量比	0.75	1.67	1.03	1.43	1.49	1.67	1.59	
	SO <sub>4</sub> -S	T-S	T-N	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	TOC	アンモニア酸化菌数	VS (%)
未散布	12.8(2.5)	159(28.4)	820(349)	380(71.3)	191(17.8)	3410(250)	1.6×10 <sup>5</sup> (3.8×10 <sup>4</sup> )	52(1.4)
散布	32.2(0.1)	347(10.9)	601(10)	134(23.7)	339(47.6)	4320(70)	1.4×10 <sup>5</sup> (2.7×10 <sup>4</sup> )	83(0.8)
溶出量比	2.52	2.18	0.73	0.35	1.77	1.27		

になっていたためである。一方、散布区は日光が当たり、日向は A から E 方向に時間と共に移動していた。そのため、敷床表面・内部温度の平均は未散布区よりも高くなり、散布区では測定時点で日陰になっていた地点 A、B よりも日向になっていた地点 E、F の敷床表面・内部温度が高くなった。

散布区では敷床表面温度・敷床内部温度の高い設置地点でアンモニアガス濃度が低かった。散布区の地点 A、B の敷床表面・内部温度は未散布区平均温度よりも 3~6°C 程度高かったが、アンモニアガス濃度は未散布区のガス濃度と同程度であった。なお、敷床から高さ 1.5m 地点でのアンモニアガス濃度は 0ppm であった。敷床試料の溶出試験結果およびアンモニア酸化菌数測定結果、VS 測定結果を表 3 に示す。溶出量については未散布区溶出量に対する散布区溶出量の比も表中に示した。pH に差はなく約 7.9 と

弱アルカリ性を示した。VS は未散布区は 52%、散布区は 83% で散布区の方が多く、散布区は有機物が多く含まれていた。測定したほとんどの成分が、未散布区よりも散布区の方が溶出量が多く、その成分の内 PO<sub>4</sub>-P 以外は消臭剤 A に含まれている成分であり、溶出量の比はほとんどが 1.5~2 程度であった。消臭剤 A に含まれていない PO<sub>4</sub>-P に着目すると、溶出量比は 1.67 であることから、溶出量比 1.7 程度までは消臭剤 A の添加の影響ではなく、実験区のおん尿の違いと考えられる。含水率も未散布区が 64%、散布区が 70% であり、大きな違いはなかった。T-S は消臭剤 A に最も多く含まれ、溶出量比も 2.2 と高いことから T-S については散布区で溶出量が多い理由は消臭剤 A の散布が原因と考えられた。一方で Al、Fe は消臭剤 A に含まれている成分であるが散布区の方が少なく、溶出量の比はそれぞれ 0.38、0.75 であった。また、窒素成分に着目すると、



N、NH<sub>4</sub>-Nは散布区の方が少なく、NO<sub>3</sub>-Nは散布区の方がかった。この結果から、散布区の方でより多くのNH<sub>4</sub>-N NO<sub>3</sub>-Nに分解されていると考えられた。アンモニア酸化数は未散布区、散布区の差はなく、1×10<sup>5</sup>であった。こ値は報告されている牛舎内敷床中の菌数(9×10<sup>4</sup>~1×10<sup>6</sup>)<sup>13), 14)</sup>の範囲にあった。

未散布区と散布区では、アンモニア酸化菌数が同じであるにもかかわらず散布区の方がNH<sub>4</sub>-Nが少なく、NO<sub>3</sub>-Nがかった。未散布区の方が敷床表面・内部温度が低かったことから、両実験区でアンモニア酸化菌数は同程度で存在したが、温度の低い未散布区でアンモニア酸化菌の活性が高く、温度の高い散布区でアンモニア酸化菌の活性が高かたために散布区でアンモニア酸化が進み、NH<sub>4</sub>-Nの減少NO<sub>3</sub>-Nの増加が生じたと考えられた。また、アンモニア濃度が低いことも同様の理由と考えられた。

以上より、消臭剤A散布区、未散布区でアンモニア酸化数に差はなかったため牛舎Aでの消臭剤Aによるアンモニアガスの消臭効果は確認できなかった。アンモニアガ濃度の低下は確認したが、それは日光が当たり敷床の温が上がった影響で菌が活性化されたからであると考えられた。

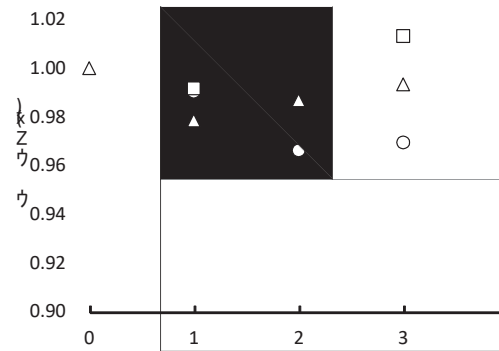
### 3 消臭剤Aの消臭メカニズム

#### 3.1 物理化学的吸収の検討

消臭剤A濃度とアンモニア吸収量の関係を図5に示す。臭剤A濃度が0%の場合、アンモニア吸収量は55mgであ、消臭剤A濃度が10%まで増加しても吸収量はほぼ一定であった。また、アンモニア通気前後の吸収液のpHを表に示すが、消臭剤Aは酸性であるため、通気前の吸収液は吸収剤濃度が増加すると低くなった。通気後の吸収液pHは、通気前と比べて高くなった。これは、吸収されたアンモニアがアルカリ性であるためである。また、通後の吸収液pHは消臭剤A濃度が10%で他の濃度よりpHが低かった。今回の条件では、濃度0%条件で発生したアンモニアのほぼ全てが吸収されたことから、消臭剤Aアンモニア吸収量向上効果は確認できなかった。消臭剤

表4. アンモニア通気前後の吸収液 pH.

10	2.3	10.2



6. NH<sub>4</sub>-N 残存濃度経時変化(○：消臭剤A濃度, □：消臭剤A濃度1%, △：消臭剤A濃度10%)

AのpHが低いことから、物理化学的にアンモニアの吸収量が増加する可能性はあると考えられるが、牛舎Aの敷床pHが消臭剤散布区でも弱アルカリ性であり、消臭剤Aを散布しても酸性にはならないので、消臭剤AによるNH<sub>4</sub>-N吸収の効果は小さいと考えられた。

#### 3.3.2 物理化学的分解の検討

消臭剤の濃度別に測定したNH<sub>4</sub>-N残存濃度の経時変化を図6に示す。残存濃度は、それぞれの0時間目のNH<sub>4</sub>-N残存濃度で除すことで無次元濃度として示した。これらと比較すると、消臭剤A濃度0%は僅かにNH<sub>4</sub>-N量が減少しているが、溶液は蒸留水であるため物理化学分解が行われたとは考えにくい。したがってほぼ一定であったとみなせる。一方で、消臭剤A濃度1%ではNH<sub>4</sub>-N量が僅かに増加しているが、攪拌中にNH<sub>4</sub>-Nが生成されたとは考えられないため、ほぼ一定とみなせる。また、消臭剤A濃度10%では若干の変動は見られるが、ほぼ一定濃度であったとみなせる。したがって、消臭剤Aによる物理化学的分解は行われていないと考えられた。

#### 3.3.3 生物学的分解の検討

養生開始時の試料の溶出試験結果およびアンモニア酸化菌数測定結果を表5に示す。測定したすべての成分において、消臭剤Aの添加濃度を増やしても溶出量に大きな違いは見られなかった。その理由として、敷床試料の重量に対し添加した消臭剤Aの量が少なかったため、溶出成分に大きな影響を与えなかったと考えられた。例えば、Siに

表 5. 養生開始時の溶出量, アンモニア酸化菌数 ( ) 内は標準偏差) ※pH, アンモニア酸化菌数以外の単位は全て mg/kg-dry).

消臭剤 A 濃度 (%)	pH	Na	K	Ca	Mg	Al	Si
0	7.47 (0.01)	3340 (12)	16000 (904)	1630 (104)	1620 (137)	106 (26)	489 (15)
1	7.51 (0.01)	3090 (58)	15100 (824)	1480 ( 3)	1480 (53)	87 ( 2)	468 ( 6)
10	7.54 (0.02)	3180 (60)	15900 (155)	1520 ( 4)	1550 (18)	89 ( 2)	458 ( 4)
	Fe	Zn	Mn	Cu	Cl	PO <sub>4</sub> -P	T-P
0	38 (5)	8 (2)	12 (2)	0.2 (0.2)	8200 (1610)	905 ( 1)	1150 (65)
1	34 (0)	6 (0)	11 (0)	0.1 (0.0)	7260 (1460)	823 (54)	1100 ( 5)
10	36 (1)	7 (0)	11 (0)	0.1 (0.0)	8040 (1340)	865 (46)	1070 (14)
	SO <sub>4</sub> -S	T-S	T-N	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	TOC	アンモニア酸化菌数 (MPN/g-dry)
0	118 ( 6)	243 (5)	591 (21)	7 (2)	234 (20)	6960 (167)	$1.8 \times 10^5 (4.1 \times 10^4)$
1	106 (16)	236 (9)	575 (10)	6 (1)	226 ( 2)	6620 ( 61)	$1.9 \times 10^5 (1.1 \times 10^5)$
10	102 ( 2)	236 (4)	573 (16)	6 (1)	211 (10)	6830 (128)	$2.8 \times 10^5 (7.2 \times 10^4)$

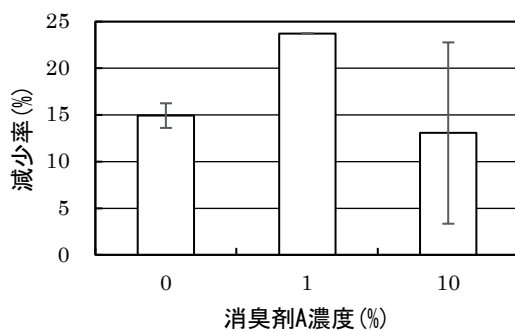


図 7. 固形物の減少率.

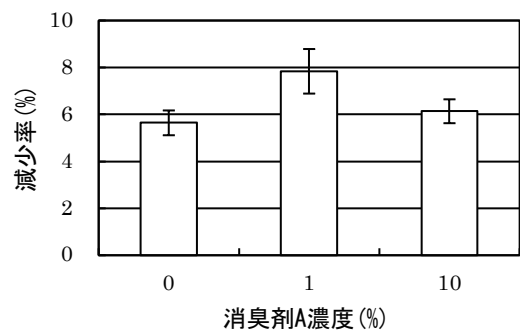


図 8. VS の減少率.

については、消臭剤 A 濃度 10% の場合、乾燥敷床重量当たりの添加量は 4.9mg/kg-dry であり、蒸留水添加時の溶出量の 1% しかならない。pH についても消臭剤 A 濃度による大きな差は見られず、pH7.5 程度であった。その理由は、添加した消臭剤 A の量が少なかったことや、敷床の pH 緩衝能によると考えられた。NH<sub>4</sub>-N 溶出量は 7mg/kg とわずかであったが、NO<sub>3</sub>-N の溶出量は高く T-N の 40% を占めた。アンモニア酸化菌数はどの濃度条件でも  $2 \times 10^5$  (MPN/g-dry) で一定であった。この値は、表 3 で示した牛舎 A の未散布区の値と同程度であった。また、表には載せないが、VS も消臭剤 A 濃度 0、1、10% でそれぞれ 84、86、84% であり消臭剤 A 濃度によらず一定であった。以上から、養生開始時において消臭剤 A 濃度による試料性状の違いは見られなかった。

固形物と VS の養生終了時の減少率を図 7、図 8 に示す。

どの消臭剤 A 濃度においても、固形物が 10~25% 程度、VS は、5~8% 程度減少していた。このことから、培養期間中に微生物による有機物の分解が行われていると考えられた。しかし、消臭剤 A の添加濃度の増加に伴う固形物および VS の減少率の増加は見られなかったことから、消臭剤 A により生物分解が促進されたとは考えられなかった。

養生終了時にアンモニアガス濃度を測定したが、どの消臭剤 A 濃度の条件においても、アンモニアガスは検出されなかった。

養生後のアンモニア酸化菌数 (MPN/g-dry) は、消臭剤 A 濃度 0、1、10% でそれぞれ  $1.2 \times 10^7$  以上、 $1.0 \times 10^7$  以上、 $1.1 \times 10^7$  以上であり、希釈倍率が足りず菌数を確定できなかった。そのため、消臭剤 A によってアンモニア酸化菌数の増加が促進されたかどうかは判断できなかった。消臭剤 A の濃度によらず、養生前の菌数と比べると 100 倍以

表6. 養生後溶出量 ( ) 内は標準偏差) ※pH以外の単位は全て mg/kg-dry.

消臭剤 A	pH	Na	K	Ca	Mg	Al	Si
0	8.03(0.01)	3430(90)	18200(426)	1050(48)	1190(79.1)	68(5.5)	357(7.7)
1	8.17(0.02)	3540(116)	18400(703)	991(82)	1130(28.1)	58(5.2)	373(28.5)
10	8.18(0.04)	3270(615)	16000(1600)	949(135)	1030(88.1)	55(1.5)	326(37.4)
	Fe	Zn	Mn	Cu	Cl	PO <sub>4</sub> -P	T-P
0	7.1(2.0)	6.7(0.7)	4.8(0.4)	0.6(0.0)	12500(356)	1110(14)	1140(29)
1	7.0(3.3)	5.2(0.4)	3.4(0.3)	0.3(0.2)	13300(40)	1160(81)	1120(18)
10	9.3(1.5)	5.0(0.1)	3.5(0.1)	0.3(0.1)	12600(2080)	1130(226)	1030(124)
	SO <sub>4</sub> -S	T-S	T-N	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	TOC	
0	33(1.0)	102(0.4)	579(3.5)	82(13.6)	64(4.2)	3770(199)	
1	40(9.7)	115(9.9)	555(23.0)	63(0.6)	72(30.7)	3650(4)	
10	28(2.4)	96(9.5)	474(74.1)	81(24.9)	54(10.9)	3270(428)	

上増加したことから養生によるアンモニア酸化菌数の増加は確認できた。

養生終了後の試料の溶出試験結果を表6に示す。pHは消臭剤A濃度に関わらず8.0程度で、養生開始時よりも上昇した。理由は、アルカリであるNH<sub>4</sub>-Nが増加したためと考えられた。また、養生開始時と同様に測定したすべての成分において、消臭剤Aの添加濃度を増やしても溶出量に大きな違いは見られなかった。窒素成分に着目しても、T-N、NH<sub>4</sub>-N、NO<sub>3</sub>-N共に消臭剤A濃度の違いによる大きな差は見られなかった。もし消臭剤Aの添加によってアンモニア酸化菌が増殖していたとしたら、消臭剤A濃度の増加に伴いNH<sub>4</sub>-Nが減少しNO<sub>3</sub>-Nが増加すると考えられるが、そのような現象は見られなかったことから消臭剤Aの添加によるアンモニア酸化菌の増加はなかったと考えられた。今回100g当たり10mLの添加率は消臭剤Aのメーカーからの聞きとりによる結果であるが、消臭剤Aの効果を評価するためには添加量が少なかった可能性がある。

養生開始時の溶出量と比較すると、TOCの量は半分以下に減少していた。また、NH<sub>4</sub>-Nが増加した原因は、有機態窒素が分解されてNH<sub>4</sub>-Nになっているからと考えられた。また、T-NやNO<sub>3</sub>-Nが減少している原因は、試料内部に嫌気的な領域があり、そこで脱窒が生じているからと考えられた。

以上より、今回の養生条件では消臭剤Aの添加量が少なかったため、消臭剤A濃度の増加に伴うNH<sub>4</sub>-Nの減少やNO<sub>3</sub>-Nの増加は見られなかった。このことから消臭剤A濃度の増加に伴うアンモニア酸化菌数の違いはなかったと推定でき、消臭剤Aの効果はなかったと考えられた。

#### 4. おわりに

本研究では、牛舎から発生するアンモニアに対して消臭

剤Aの消臭効果を確認し、その消臭メカニズムを明らかにすることを目的として、牛舎での消臭効果の確認実験を行った。また、消臭メカニズムとして、物理化学的吸収および分解、生物学的分解を検討した。得られた主な知見を以下に示す。

- 1) 消臭剤A散布区、未散布区でアンモニア酸化菌数に差はなかったので牛舎Aでの消臭剤Aによるアンモニアガスの消臭効果は確認できなかった。アンモニアガス濃度の低下は確認したが、それは日光が当たり敷床の温度が上がった影響で菌が活性化されたからであると考えられた。
- 2) 消臭剤AによるNH<sub>4</sub>-N吸収の効果は小さいと考えられた。
- 3) 消臭剤Aによる物理化学的分解は行われていないと考えられた。
- 4) 生物学的分解実験の結果、消臭剤A濃度の増加に伴うアンモニア酸化菌数の違いはなかったと推定でき、消臭剤Aの効果はなかったと考えられた。

実際の牛舎での消臭剤Aの効果は確認できなかった理由の1つとして、実験が冬期であり微生物の活性が落ちていたことが考えられるので、夏期で実験を行う必要がある。また、生物学的分解実験において消臭剤Aの効果を確認できなかった理由の1つに、消臭剤Aの添加量が少なかったことが考えられ、添加量を増やした実験を行う必要がある。

謝辞: 本研究は宮崎県小林市からの受託研究によって行われた。ここに記して感謝します。

#### 参考文献

- 1) 農林水産省: 畜産経営に起因する苦情発生状況、農林水産省ホームページ、



- [http://www.maff.go.jp/j/chikusan/kankyo/taisaku/pdf/kujou\\_2.pdf](http://www.maff.go.jp/j/chikusan/kankyo/taisaku/pdf/kujou_2.pdf) (閲覧日：2017.7.15)
- 2) 田中 博：畜産臭気の特徴について、農業機械学会誌、Vol.51、No.4、pp.99-104、1989.
  - 3) 石田 聡一：イオンバランスを知って乳牛を健康に飼おう、牧草と園芸、第54巻、第6号、pp.11-14、2006.
  - 4) Qiuji Xie, Ji-qin Ni, Zhongbin Su: A prediction model of ammonia emission from a fattening pig room based on the indoor concentration using adaptive neuro fuzzy inference system, Journal of Hazardous Materials, 325, pp.301-309, 2017.
  - 5) 環境省：大気環境・自動車対策、環境省ホームページ、[http://www.env.go.jp/air/akushu/law\\_tebiki/](http://www.env.go.jp/air/akushu/law_tebiki/) ( 観 覧 日 : 2017.8.1)
  - 6) 宮崎県：宮崎県環境基本計画、宮崎県ホームページ、<http://www.pref.miyazaki.lg.jp/>(閲覧日：2017.8.12)
  - 7) 代永 道裕：資源環境対策、特集/畜産バイオマス臭気対策の現状と技術、Vol.46、No.9、pp14-21、2010.
  - 8) 日本デオドール株式会社：吸着脱臭フィルター、日本デオドール株式会社ホームページ、<https://www.deodor.co.jp/kcf.htm>(閲覧日：2017.8.15)
  - 9) エフデック農産開発：畜産用 二価鉄消臭剤ニオイ KC、エフデック農産開発ホームページ、<http://fdeq.com/>(閲覧日：2017.8.17)
  - 10) トヨタルーフガーデン株式会社：商品紹介、豚レスキュー、トヨタルーフガーデン株式会社ホームページ、<http://www.resq45.jp/buta/product.html>(閲覧日：2017.8.11)
  - 11) 株式会社オーレック：畜産消臭システム「Dr.MIST (ドクターミスト)」共同検証結果報告書、2017
  - 12) 土壤微生物研究会：土壤微生物実験法、pp.210-213、養賢堂、1992.
  - 13) 南部奈津紀、村田文彦：福井県畜産試験場研究報告(24)、土壤微生物活用による畜舎内アンモニア臭気の抑制効果(第1報)、pp29-34、2011.
  - 14) 大石竜：家畜排泄物処理過程におけるアンモニア酸化古細菌および真性細菌の種構成および機能、東北大学大学院農学研究科、博士論文、2011.