

オゾンファインバブル水による畜産現場からのアンモニア臭低減効果

合田 修三

Effect of ozone fine bubble water to reduce ammonia odor from livestock operations

Shuzo Goda

要 約

畜産環境問題の苦情のうち 50%以上を占める畜産臭気の主成分であるアンモニアに対するオゾンファインバブル水の効果について調査したところ、以下の結果を得た。

- 1 採卵鶏ふんをオガ粉で水分調整し、50℃で 24 時間加温したものから採取した臭気を用い、10ppm のオゾンを含むオゾンファインバブル水と対照として水道水による臭気低減効果についてアンモニアを指標として調査したところ、無処理の臭気に対してオゾンファインバブル水は 96.3%、水道水は 94.3%低減効果があり、オゾンファインバブル水は水道水に対して危険率 5% で有意に高い結果となった。
- 2 臭気低減に水を利用し、臭気成分を含んだ処理水のオゾンファインバブル処理による浄化の可能性を検討するため、水道水 40L と 25%アンモニア水を用いて調製した水 (pH10) を処理水に見立ててオゾンファインバブル処理を行ったところ、一般排水基準上限である pH8.6 以下になるまで 6.5 時間を要した。

キーワード：畜産臭気、オゾン、ファインバブル、アンモニア

結 言

近年、畜産経営において、経営規模の拡大や住宅地が郊外にまで広がり、一般住宅と混在化するようになった結果、畜産環境問題が顕在化するようになった。畜産環境問題は、主には家畜排せつ物が起因となっているが、排水、臭気、衛生害虫等多岐にわたっており、「家畜排せつ物の管理の適正化及び利用の促進に関する法律」や「廃棄物処理法」、「水質汚濁防止法」、「悪臭防止法」によって規制されている⁴⁾。これらの法律と関係者の努力により令和 2 年の全国の苦情発生戸数は 1,396 戸と平成 2 年の 3,443 戸に対して約 6 割低減するまでになっている⁴⁾。苦情の内容については、臭気に係るものが 842 戸と全体の 52%を占めており⁴⁾、府内においても臭気に関するものが半数を占めるようになってきていることから、今後の畜産経営の継続を考えていく上で、臭気問題の解決が重要であると考えられる。

畜産臭気的主要成分は表 1 のとおりで、低減方法としては、①洗浄法、②吸着法、③生物脱臭法、④燃焼法、⑤オゾン酸化法、⑥希釈・拡散法、⑦マスキング法⁴⁾がある。中でもオゾン酸化法はオゾンの酸化力で臭気成分を分解し、最終的には分解物と酸素になり、環境への負荷が低い点が優れている。また、殺菌・殺ウイルス効果も確認され

表 1 主な畜産臭気成分の性質と低減方法に対する効果

臭気成分	臭気低減方法			
	水	酸・アルカリ	活性炭	微生物
窒素化合物 アンモニア トリメチルアミン	水によく溶ける	アルカリ性酸性液(物質)に吸収(吸着)される	吸収される	硝化菌による酸化 一部微生物による菌体への変換
硫黄化合物 硫化水素 メチルメルカプタン 硫化メチル 二硫化メチル	水に少ししか溶けない	酸性	吸収される	硫黄酸化細菌による酸化 光合成細菌による酸化 一部微生物による分解
	水に溶けない	中性		
	水に溶けない			
低級脂肪酸 プロピオン酸 n-酪酸 n-吉草酸 i-吉草酸	水によく溶ける	酸性アルカリ液(物質)に吸収(吸着)される	吸収される	多種類の微生物による好氣的分解 メタン細菌によるメタンへの変換
	水に溶ける			
	水に少ししか溶けない			
	水に溶けない			

ており、その作用機序が細胞膜を直接攻撃し、消毒剤のように耐性ができることがない点が優れている¹⁵⁾。これらのことから過去にも豚や鶏でオゾンによる臭気低減や殺菌に関する研究¹⁵⁾⁶⁾⁸⁾¹⁰⁾¹¹⁾が行われているが、これらには主にオゾンガスが使用されている。オゾンガスは人体にとっても有害であり、日本における作業環境中の許容濃度は 1963 年に提案された 0.1ppm 以下¹³⁾となっている。

そのため、0.1ppm 以上の濃度のオゾンガスを扱う場合には水に溶解したオゾン水で利用する

必要があるが、オゾン水を生成するためには、ガス溶解方式と直接電解式の 2 種類¹²⁾となる。しかし、オゾンガスは水に難溶解性であり、いずれも時間経過によるオゾン濃度の維持が困難であった。

一方、1990 年代に日本において微細な気泡であるマイクロバブル(直径 1 μ m 以上 100 μ m 未満)やウルトラファインバブル(直径 1 μ m 未満)を合わせたファインバブル³⁾に関する研究がなされ、特にウルトラファインバブルについては、水中において数か月間安定的に存在し得ることが明らかになっている⁹⁾。このことから企業ではオゾンファイナバブル化することにより水中で高濃度かつ安定的な濃度を維持させて殺菌や有機物分解による排水処理等を目的にオゾンファインバブル生成装置の開発、製品化を行うまでになっている。

そこで、オゾンファインバブル(以下 OFB とする)水の畜産資材としての可能性を検討するため、畜産臭気に対する効果について検討を行った。

なお、本稿は令和 3 年度農林水産技術センター FS 研究課題として実施した「オゾンファインバブルの畜産利用に向けた基礎的研究」の内容を報告したものである。

材料及び方法

1 OFB 水の調製

今回の調査に用いた OFB 水生成装置は、写真 1 のとおり、マイクロナノバブル発生システム (TFBS-2: 株式会社クリーンバブル研究所) とオゾンガス発生装置 (WINMG-2000V: ウィンテック株式会社)、酸素ポンベからなり、この生成装置は発生するオゾンとマイクロナノバブル発生システムでファインバブルとして水に溶解し、その水を循環させる事でオゾン濃度を上げていくことから、70L の



写真 1 OFB 水生成装置
① マイクロナノバブル発生システム、② オゾン発生装置、③ 酸素ポンベ、④ 調製バケツ

プラスチックバケツを調製槽として使用した。

この OFB 水生成装置で調製した OFB 水のオゾン濃度を把握するため、調製バケツに 40L の水道水を投入し、OFB 水生成装置を稼働、経時的にオゾン濃度を防水溶存オゾン計 (DOZ-1000PE: 株式会社カスタム) で測定した。なお、OFB 水生成装置による OFB 水調製過程でオゾンガスが調整槽から発生するため、換気を行った。

測定した結果が図 1 で 40L の水道水を用いた場合、稼働時間が 40 分以上で防水溶存オゾン計の測定上限である 10ppm になり、以降は 10ppm 以上の表示が継続されることが明らかとなった。そこで、OFB 水生成装置の稼働時間 40 分を基本とし、防水溶存オゾン計でモニタリングして 10ppm となった状態の OFB 水を溶存オゾン濃度 10ppm として以下の臭気低減調査に用いた。

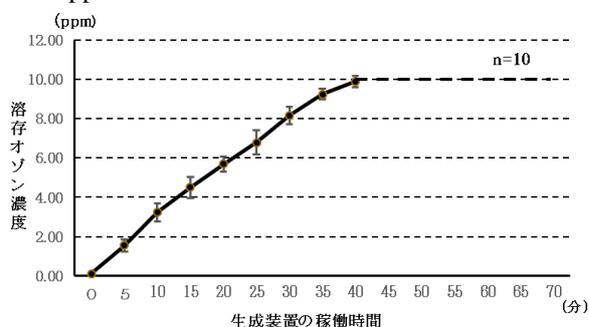


図 1 OFB 水生成装置の稼働時間による OFB 水の溶存オゾン濃度の推移

2 OFB 水による臭気低減調査

(1) 調査に用いた臭気

畜産臭気の中でも堆肥化過程で排出される臭気濃度が高く、鶏ふんや豚ふんの方が乳牛ふんより臭気成分濃度が高いことから、当センター内で飼養している採卵鶏のふんを用いて以下の方法で臭気を採取し、調査に用いた。

ア 当センター内低床鶏舎で排出されてから 24 時間以内の鶏ふんとオガ粉を重量比 9:1 の割合で混合し、堆肥発酵の最適水分の 60~70% にした物を 2,000 g ホーロー引角型バット四つ切りに入れた。

イ 鶏ふん混合物を入れた角型バットを 45L のポリ袋 (800 mm × 650 mm 厚さ 0.08 mm) に封入、養生テープで密封状態にした。

ウ 密封状態にした角型バットを送風定温高温器 (DKN912: ヤマト科学株式会社) で 50℃、24 時間加温した。

エ 24 時間後にバットを取出し、電磁式エアポンプ (MV-6005VP: 株式会社 E.M.P) と樹脂製フローメーター (RK200-V-B-AIR-5L/min: コフロク株式

会社)とクロマトグラフ管に活性炭を封入した臭気トラップからなる無臭空気供給装置を用いて無臭空気を 20 分間充填した後 10 分間静置し、シリコンチューブを付けた臭気採取ポンプ(フレックスポンプ DC1-NA 型:近江オドエアサービス株式会社)を用いてチャック式フリーザーバッグ(280 mm×260 mm 厚さ 0.065 mm)に臭気を採取した。

(2) 調査方法

臭気を捕集したフリーザーバッグに 10ppm のオゾンを含む OFB 水 5ml、対照区として水道水 5ml を 10ml シリンジで注入したもの、なにも処理しない無処理の 3 つを注入後 60 分間静置し、検知管式気体測定器(JIS K 0804:株式会社ガステック)とアンモニア検知管(3M、3La:株式会社ガステック)を用いてアンモニア濃度を測定した。また、OFB 水と水道水の注入前と注入後の pH をコンパクト pH メータ(LAQUAtwin pH-22B:株式会社堀場アドバンステクノ)で測定した。

調査した数値については一元配置の分散分析を行った。

3 畜産臭気を吸着した水の OFB 水生成装置による浄化の可能性調査

OFB 水による臭気低減調査時に対照区として水道水を設定したが、臭気成分の中にはアンモニアのように水によく溶けるものも存在し、調査結果からも水による臭気低減は十分可能であることが示唆された。

しかし、臭気成分を溶解した水については、水域に排水として放流する場合は一般排水基準を満たすように処理する必要があり、実際に上下水道処理にオゾンが利用されている²⁾ことから水処理に OFB 水生成装置が利用できないか調査した。

調査方法は、2 の結果から OFB 処理開始時の pH を 10.0 に設定し、OFB 生成装置の調製バケツに水道水 40L と 25%アンモニア水 8ml で調製した水を臭気成分を含んだ処理水に見立てて投入し、OFB 水生成装置により OFB 処理を行った。

オゾンによる処理過程のモニターとしてコンパクト pH メータを用いて 10 分間隔で pH を測定し、一般排水基準の pH の上限である 8.6 以下⁷⁾になった時点処理完了としてその時間を計測した。

結果及び考察

1 OFB 水による臭気低減調査

アンモニア濃度の変化を表 2 に示した。
表 2 臭気に含まれるアンモニア濃度の処理による変化

調査回	アンモニア濃度(ppm)		
	無処理	水道水処理	OFB水処理
1	1000	40	20
2	400	20	15
3	1000	75	40
4	1000	75	30
5	700	30	35
6	700	40	30
平均	800	47	28
標準偏差	245	23	9

無処理の臭気のアンモニア濃度は 400~1,000ppm で平均 800ppm に対して水道水処理は平均 47ppm、OFB 水処理は平均 28ppm まで低くなり、OFB 水処理が低い傾向を示した。

次に、無処理のアンモニア濃度からみた除去率を図 2 のグラフで示した。除去率については、OFB 水が平均 96.3%と水道水より有意に高くなったが、アンモニアは水によく溶けることから、水道水でも 94.3%と高い除去率となった。

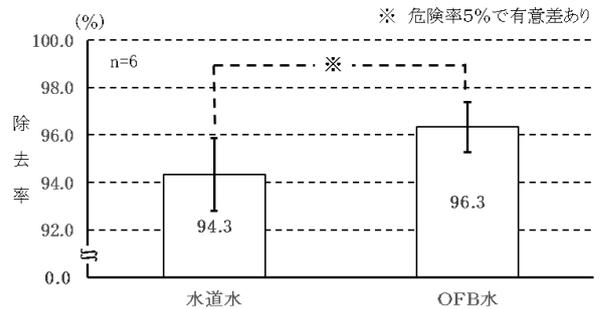


図 2 無処理の臭気に含まれるアンモニア濃度に対する除去率

水道水と OFB 水の臭気処理前後の pH の変化を表 3 に示した。

表 3 臭気への注入前後の pH の変化

	注入前	注入後	前後の差
水道水	6.96±0.31	9.56±0.92	2.60±0.31
OFB水	7.32±0.33	9.61±0.38	2.29±0.24

n=6 平均±標準偏差

注入前の水道水、OFB 水とも pH としては中性であったが、数値としては異なる結果となった。これは OFB 水の生成過程で水道水に含まれる残留塩素等がオゾンにより酸化分解された結果であると考えられた。次に注入後の pH は、どちら

らも pH としては弱アルカリ性であり数値としても変わらない結果となった。しかし、注入前の pH が水道水と OFB 水が異なることから注入前後の差をみたところ、OFB 水よりも水道水の方が高い傾向となった。この差はオゾンによりアンモニアが分解された結果であると考えられ、pH の変化の点からも OFB 水のアンモニアに対する低減効果が裏付けられた。

以上の結果から OFB 水による臭気低減効果については確認できたが、処理後の pH から臭気に含まれる高い濃度のアンモニアに対しては 10ppm のオゾンでは酸化分解による低減効果は低く、より低減効果を高くするにはオゾン発生装置の能力を上げることが必要と考えられる。しかし、今回のような開放状態での調製は結果として、空气中に放出されるオゾン濃度も高くなり、作業環境中の許容濃度上限 0.1ppm 以上になると思われることから密閉状態での調製か調製場所と周囲の人の安全を確保した上で換気する必要があると考えられた。

2 畜産臭気を吸着した水の OFB 水生成装置による浄化の可能性調査

水道水と 25%アンモニア水で調製した処理水の OFB 水生成装置による pH の変化を図 3、温度の変化を図 4 のグラフに示した。

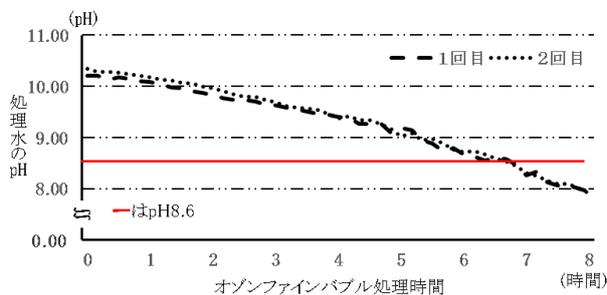


図 3 OFB 処理による処理水の pH の推移

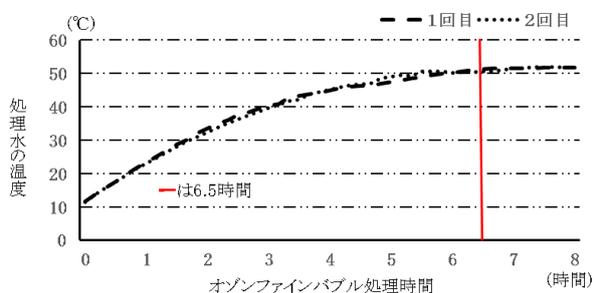


図 4 OFB 処理による処理水の温度の推移

スタート時点の pH は 10.20、10.35 であったが、処理時間とともに pH は緩やかに低下し、開始か

ら 6.5 時間で排水処理基準の上限である pH8.6 に到達した。また、OFB 処理が循環処理であるため経過時間とともに処理水の温度も上がり、6.5 時間後には 51°C を超えるまでになった。

以上の結果から臭気成分を含んだ水を OFB 処理で処理することは可能であることが明らかとなったが、水中のオゾンは水温の上昇により自己分解が促進すると考えられる¹⁴⁾ことから効率的に処理するには、処理時間を短縮して水温の上昇を抑えることが必要と考えられる。これには、オゾン発生装置の能力を上げることが必要であり、高濃度の OFB 水の生成の場合と同様に密閉状態での処理か処理場所と周囲の人の安全を確保した上で換気する必要があると考えられた。

本稿の結びに当たり、オゾンナノバブル発生システム及びオゾン発生装置を貸し出させていただきました農林水産技術センター農林センター園芸部及び OFB 水調製に助言いただきましたオゾンナノバブル発生システムの開発者である株式会社クリーンバブル研究所の平賀哲男氏に謝意を表します。

引用及び参考文献

- 1) Fahad Nasser Alkoaik. Ozone. Treatment of Animal Manure for Odor Control. American Journal of Environmental Science 5(6) 765~771 2009.
- 2) 本多敏一、廣辻淳二. オゾンによる水処理. 電気学会誌. 119(5) 281~284(1999).
- 3) 一般社団法人ファインバブル産業会. ファインバブルの歴史
<https://fbia.or.jp/fine-bubble/fine-bubble-knowledge/history/>
- 4) 一般財団法人 畜産環境整備機構. 畜産悪臭対策マニュアル 2022..
- 5) Jerry J. Wu et.al. The Use of Ozone to reduce the Concentration of Malodorous Metabolites in Swine Manure Slurry. Journal of Agricultural Engineering Research 72(4) 317~327 1999.
- 6) 川村英輔. 畜産経営を実現するオゾンの可能性. 月刊養豚界(11) 26~28 1999.
- 7) 環境省. 一般排水基準
<https://www.env.go.jp/water/impure/haisui.html>
- 8) 小嶋信雄ら. 養豚施設へのオゾンガス利用方法の検討. 神畜技セ研報 1 5~10 2007.
- 9) 久保和弘. ファインバブルの機能特性. 日本家政学会誌 71(2) 124~128 2020.
- 10) 丸山義人、森満佐美. 薬剤に代わる殺菌法としての養鶏へのオゾンの利用について(第一報). 静岡中小試研報 4 39-44 1991.

- 11) 長嶋克典、池谷守司.養鶏へのオゾン利用について(第二報).静岡中小試研報 5 63~66 1992.
- 12) 西村ら.新しい展開に入ったオゾン水の利用技術.日本食品工学会誌 2(3) 103-113 2001.
- 13) 日本産業衛生学会.許容濃度等の勧告(2022年度).産業衛生学雑誌 64(5) 253~285 2022.
- 14) 杉光英俊.オゾンの基礎と応用 株式会社光琳.1996.
- 15) 高木昌美ら.超微細高密度オゾン水の *Salmonella Enteritidis* に対する殺菌効果と応用.鶏病研究会報.44(4) 150~157 2008.