

貯留中の乳牛ふん尿スラリーから発生する
環境負荷ガスの抑制技術の開発と評価

2008

岩手大学大学院
連合農学研究科
生物環境科学専攻
(帯広畜産大学)

坂本 直久

目次

第1章 序論	1
1-1 乳牛ふん尿スラリーの現状	1
1-1-1 家畜ふん尿	1
1-1-2 乳牛ふん尿	2
1-2 乳牛ふん尿スラリーの課題	2
1-2-1 乳牛ふん尿スラリーから発生する環境負荷ガス	2
1-2-2 乳牛ふん尿スラリーの処理と利用	3
1-3 乳牛ふん尿スラリーの課題に対する取り組み	4
1-3-1 乳牛ふん尿スラリーから発生する環境負荷ガスの抑制	4
1-3-2 乳牛ふん尿スラリーの肥料としての利用	4
1-4 本研究の目的	5
第2章 撥水加工肥料資材の技術開発	6
2-1 はじめに	6
2-2 肥料の撥水加工技術	6
2-2-1 撥水加工肥料資材の原料	6
2-2-2 撥水加工処理方法	6
2-3 試作品の特性	7
2-4 要約	11
第3章 乳牛ふん尿スラリーから発生する環境負荷ガスの 測定および撥水加工肥料資材の抑制効果	12
3-1 はじめに	12
3-2 実験材料	12
3-2-1 供試乳牛ふん尿スラリー	12
3-2-2 撥水加工肥料資材（カバー資材）	14
3-3 実験方法	14
3-3-1 実験器具	14
3-3-2 ガス測定方法	15
3-3-3 スラリー中の肥料成分の測定	15
3-4 実験結果	15
3-4-1 乳牛ふん尿スラリーから発生する環境負荷ガスの 経時変化	15

3-4-2	カバー資材を用いた環境負荷ガスの抑制	20
3-4-3	カバー資材の溶解に伴うスラリー中の肥料成分量の変化	27
3-5	考察	28
3-6	要約	31
第4章	環境負荷ガスの抑制メカニズム	32
4-1	はじめに	32
4-2	実験材料	33
4-2-1	供試乳牛ふん尿スラリー	33
4-2-2	撥水加工肥料資材（カバー資材）	33
4-3	実験方法	33
4-3-1	カバー資材の空気拡散性（溶存酸素量の変化）	33
4-3-2	カバー資材の溶解性	34
4-3-3	カバー資材のガス吸着性	34
4-4	実験結果	36
4-4-1	カバー資材の空気拡散性（溶存酸素量の変化）	36
4-4-2	カバー資材の溶解性	36
4-4-3	カバー資材のガス吸着性	36
4-5	考察	42
4-6	要約	44
第5章	実用化に向けた取り組み	45
5-1	はじめに	45
5-2	実験材料および実験貯留槽	45
5-2-1	乳牛ふん尿スラリーと貯留槽	45
5-2-2	撥水加工肥料資材（カバー資材）	47
5-3	実験方法	48
5-3-1	散布実験Ⅰ（2006年12月6日）	48
5-3-2	散布実験Ⅱ（2007年7月19日）	49
5-4	実験結果	51
5-4-1	散布実験Ⅰ	51
5-4-2	散布実験Ⅱ	51
5-5	考察	55
5-6	今後の課題	56
5-7	要約	57

第6章 総合考察	59
第7章 要約	64
謝辞	67
引用文献	68

第1章 序論

1-1 乳牛ふん尿スラリーの現状

1-1-1 家畜ふん尿

人間が生活を営み、生産活動を続けるかぎり必ず不要物が排出される。不要物は歴史的に見ると、人口が特定地域に集中する都市の形成とともに発生する傾向がある。しかし、家畜ふん尿については昭和36年制定の農工間の所得格差是正を目的として需要の増加が見込める農産物の生産を重点的に伸ばす選択的拡大を目標にした「農業基本法」に遡り、一戸当たりの飼養頭数が増え大規模経営に移行したことが家畜ふん尿量の増加の原因である(藤田・志賀1997)。

一方、平成14年に閣議決定された「バイオマス・ニッポン」の総合戦略構想は「化石資源を除く、再生可能な生物由来の有機性資源」であるバイオマスを最大限活用し、持続的な社会の実現を求めるものである。バイオマスの年間発生量統計(農林水産省ホームページ2007)によると、家畜ふん尿の年間発生量は約8,700万トンと推計され、容積に直すと東京ドーム75個分に相当する。この量は、同じくバイオマス資源として期待されている食品廃棄物、間伐材・被害木を含む林地残材と比較しても顕著に多く、我が国におけるバイオマス資源の全体量(約34,000万トン/年)の概ね1/4を占める。家畜ふん尿量を家畜別に見ると、乳用牛が最も多く、以下肉用牛、豚、採卵鶏、ブロイラーの順となっている(図1)。

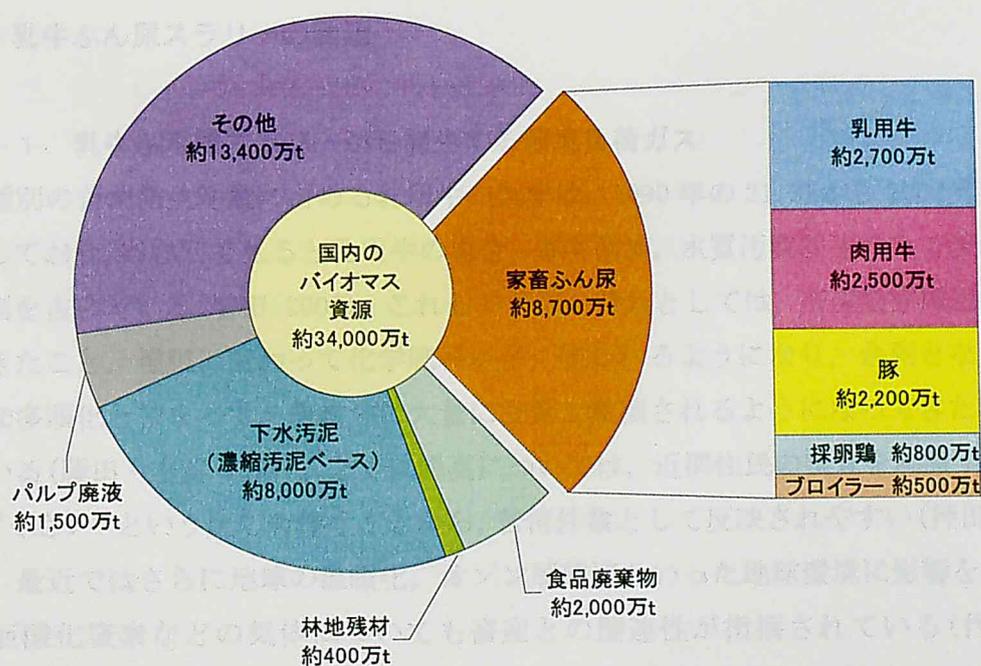


図1 バイオマスの年間発生量統計 (2007年)

1-1-2 乳牛ふん尿

北海道では、全国の乳用牛の約 52%に相当する 856,000 頭(2006 年現在)を飼養しており(北海道農林統計協会協議会 2007)、国内の生乳生産基地として重要な役割を担っている。北海道酪農では、都府県よりも相対的に多く賦存する農地を利用することで自給飼料生産に依存した土地利用型酪農を展開してきた。しかし、近年にみられる北海道酪農の乳牛頭数の規模拡大は、耕地面積の拡大以上に乳牛頭数規模が拡大するという傾向がみられる(増田 2007)。とくに、“人の数より牛の数の方が多い”といわれる根釧の酪農専業地域をはじめとする草地型酪農地帯は、一段と規模の大型化が進んでおり、飼養形態も従来のつなぎ方式から省力を考えたフリーストール方式へと移行されつつある(藤田・志賀 1997)。これに伴い麦稈やオガクズなどの敷料使用量が極端に少なくなり、牛舎から排出される乳牛ふん尿の状態は固形状から液状(ふん・尿混合)スラリーへと大きく変化している(保井 2005)。

ところで、人間のトイレもいわゆるふん尿混合である。人間の 1 日当たりの排せつ量は 1.3kg/人(押田ら 2002)であるため、日本人 1 億 2776 万人(平成 17 年国政調査)の年間し尿排せつ量はおよそ 6000 万トンと算出される。しかし、人間の場合はこれを多額な費用をかけて下水道や浄化槽、汲み取り方式で適切に処理している(清水 1999)。

一方、乳用牛においては規模拡大による家畜頭数の増加に伴い、毎日排出されるふん尿量は膨大なものとなり(乳用牛 1 頭あたりふん尿排せつ量は約 50~60kg/日)、また労働力不足、敷料不足、水分調整材の入手困難なども重なり、適正な処理ができず、畜舎周辺への堆積、放置、一部圃場への集中施用が行われるというような例も少なくない(藤田・志賀 1997)。

1-2 乳牛ふん尿スラリーの課題

1-2-1 乳牛ふん尿スラリーから発生する環境負荷ガス

全畜種別の苦情発生件数に占める乳用牛の比率は、1990 年の 21.3%から 2002 年には 32.1%に増加しており、内容別で見ると乳用牛の場合、悪臭関連、水質汚濁関連のみで苦情発生件数の約 9 割を占めている(増田 2007)。これらの苦情の背景としては、畜産農家周辺の混住化が進んできたこと、堆肥に変わって化学肥料が多く使われるようになり、余剰となったふん尿が急激な多頭化と相まって、農耕地に大量に投棄、集積されるようになってきたことが挙げられている(藤田・志賀 1997)。とくに悪臭については、近隣住民の嗅覚を刺激するため、いわゆる“くさい”という反応を伴うことから、苦情件数として反映されやすい(押田ら 2002)。一方で、最近ではさらに地球の温暖化、オゾン層破壊といった地球環境に影響をおよぼすメタンや亜酸化窒素などの気体についても畜産との関連性が指摘されている(代永 1996; Takahashi and Young 2002; Soliva et al. 2005)。メタンと亜酸化窒素については、同じ温室効果ガスである二酸化炭素の膨大な発生量と比較すると発生量は少ないが、今後は温暖化への寄与率が高まる(西岡・諸住 2000)。IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change;

気候変動に関する政府間パネル) によれば、大気中のメタンの濃度は年率約 0.8~1.0%の割合で、亜酸化窒素については 0.2~0.3%の割合で増加している(畜産技術協会 2001)。大気中の亜酸化窒素濃度の増加については家畜ふん尿の寄与率は明らかになってはいないが、メタンについては、大気中のメタンの 5%が家畜ふん尿に由来している(押田ら 2002)。

国内においては、1999年に「家畜排泄物の処理の適正化及び利用の促進に関する法律」が施行され、畜産農家はふん尿の野積み、素掘りラグーンへの貯留、周囲への垂れ流しが出来なくなった。この法律の管理基準によれば、北海道では2004年までに約6ヶ月分のふん尿を貯留する施設を整備することを畜産農家に義務付けている(石渡 2003)。しかし、ふん尿の場合、単に貯留している状態においてもふん尿由来の窒素化合物の分解に伴うアンモニアや亜酸化窒素が発生する(Amon et al. 2006)。さらに、貯留槽に溜まったスラリーは嫌気状態になりやすいため、温室効果ガスであるメタンが発生する(畜産技術協会 2001)。また、スラリーストアーと呼ばれるふん尿の貯留槽は上部開放型のため、貯留中のふん尿スラリーから発生する環境負荷ガスは常に周辺環境に揮散している。

1-2-2 乳牛ふん尿スラリーの処理と利用

北海道では、ふん尿スラリー散布に要する広い耕地面積を確保しやすく、乳牛ふん尿の処理方法の一つとしてスラリー処理は比較的適していると考えられている(志賀ら 2001)。近年、乳牛ふん尿処理技術としてメタン発酵施設、さらにエネルギー回収装置を併置したいわゆるバイオガスプラントが注目を浴びているが、処理後の消化液の農地還元方法の確立が大きな課題となっている(松田 2003)。また、バイオガスプラントによる処理においてふん尿の質量には大きな変化はない(市川 2006)。

ところで、乳牛ふん尿スラリーは含まれる肥料成分の成分バランスに偏りがあり(藤田・志賀 1997; 羽賀 1998; 松中ら 1998; 松中ら 2002; Umetsu et al. 2002)、とくにカリの含量が高く、リン酸の含量が低いため、乳牛ふん尿スラリー単独では十分な肥料成分を補うことができない。結果的に、化学肥料の併用などにより肥効調整する必要がある(梅津ら 2003)。一方、北海道施肥ガイド(北海道農政部 2002)では、乳牛ふん尿スラリーをはじめとする有機物の施用に関する施肥対応を示している。この施肥ガイドでは、施用する有機物の分析結果による推定式または、早見表により有機物の施用上限量を算出し、化学肥料補給量を求める手順を公開している。しかし、夏の短い北海道において牧草の収穫調製は一時期に集中したきつい労働であり、さらにふん尿スラリーの散布と肥料施用の二つの農作業は一層の重労働である(藤田・志賀 1997)。よって、この施肥ガイドに準拠した乳牛ふん尿スラリーの施用が現実的に行われているとは思えない。

1-3 乳牛ふん尿スラリーの課題に対する取り組み

1-3-1 乳牛ふん尿スラリーから発生する環境負荷ガスの抑制

乳牛ふん尿スラリーを圃場へ散布するまでの過程には、ただ貯留するだけのものから、曝気を行う強制発酵ならびに、燃料となるメタンガスを採るためのメタン発酵法などがある(畜産技術協会 2001)。しかし、どの過程においても、圃場へ散布するまではスラリーストアーと呼ばれる貯留槽に一時的に貯めることになる。スラリーストアーは一般的に上部開放型のため、先に述べたとおり、圃場へ散布するまでの貯留中には、臭気および環境負荷ガスを広く環境中に拡散している(Amon et al. 2006; Berg and Pazsiczki 2006)。

日本では、このスラリーストアーから発生するガスについての規制は定められていない。一方、欧州では貯留中の家畜ふん尿に対しても環境規制が定められており、ドイツのガイドラインでは、ふん尿を屋外に貯留する際には密閉タンクの使用を命じている(Hörnig et al. 1999)。しかし、既存のスラリー貯留槽を密閉化することは容易ではなくかつ、多くの費用を要するため、現実的ではない(Balsari et al. 2006)。そこで欧州では、簡易カバー資材の研究が行われており、油、麦稈、発泡スチロール、粘土資材などをスラリー上部にカバー資材として積層させることによるアンモニアやメタンなどの環境負荷ガスの発生を抑制する効果を報告している(Sharpe and Harper 1999; Martinez et al. 2003; Portejoie et al. 2003; Balsari et al. 2006)。しかし、このようなカバー資材を用いた場合、環境負荷ガスの低減効果は期待出来るものの、畜産業における経営メリットはなく、環境規制がない日本の状況下において、このようなカバー資材の利用が普及するとは思えない。

1-3-2 乳牛ふん尿スラリーの肥料としての利用

乳牛ふん尿スラリーを主体としたメタン発酵施設すなわちバイオガスプラントが北海道には建設中を含めて約 40 プラントある(松田 2006)。そこで乳牛ふん尿を主体としたメタン発酵消化液の肥料利用が報告されており(新良ら 2003; 梅津ら 2003; 三枝 2005; 宮田・池田 2006; 三枝・渡部 2006)、幅広い作物種への利用を促している。

一方著者らは、1-2-2 項のとおり肥料成分に偏りがある乳牛ふん尿スラリーを有用な液肥として草地および畑地へ還元させることを目的に、化学肥料をあらかじめスラリーに溶解させてスラリーの肥料成分調整を図る研究を行ってきた(谷ら 2004)。この研究ではスラリーに窒素およびリン酸を供給するためにリン酸二水素アンモニウムと硫酸アンモニウムの混合物を溶解させた。肥料成分調整後の効果についてはポット栽培試験にて、チモシーならびにコマツナの成育および肥料利用率を検証した。検証の結果、乳牛ふん尿スラリーのメタン発酵消化液を草地に還元する場合、消化液に対して質量比約 1%のリン酸二水素アンモニウムと硫酸アンモニウムの混合物を溶解させることにより肥料成分の調整が可能であることを示した。さらに、この研究成果について実際の農業技術としての適応性を確認するため、採草地圃場

にて同様の実験を行い、牧草収量および土壌・牧草に与える影響も調べた(坂本 2005)。これら一連の実験結果により、乳牛ふん尿スラリーの肥効調整剤としてリン酸二水素アンモニウムと硫酸アンモニウムの混合物をあらかじめ溶解させた液肥が、化学肥料の代替として十分満足できることを明らかにした。しかも、この場合には乳牛ふん尿スラリーの散布と肥料施用の二つの農作業工程を一つにまとめて簡素化することが可能となるので、農作業の効率化と省力化が図れる。

1-4 本研究の目的

家畜ふん尿は廃棄物であるという現実を我々国民一人ひとりが直視した上で、ふん尿の有効利用と適正処理を考える必要がある。また家畜ふん尿に由来する環境問題においても、もはや局所的な課題ではなく、今や地球全体で対処すべき大きな課題となっており、二酸化炭素やメタンガスなどの温室効果ガスの排出量を一定水準まで引き下げることを義務付けた「京都議定書」が提起している理念についても深く受け止める必要がある。したがって、これら家畜ふん尿の有効利用と適正処理ならびに、環境負荷ガスの抑制については複合的に取り組むべき課題であると考えられる。

そこで本研究では、これら家畜ふん尿が直面している課題を背景にして、乳牛ふん尿スラリーを対象に、スラリーの肥料成分調整を行うことでスラリーから発生する環境負荷ガスも抑制するという、言わば一石二鳥の技術構築を目的とした。具体的には、乳牛ふん尿スラリーの圃場還元の際に必要なた肥料成分調整剤(化学肥料)に撥水加工を施し、撥水加工肥料資材に改質させる。次に、この撥水加工肥料資材を貯留中のスラリー上にカバー資材として積層させてスラリーから発生する環境負荷ガスを抑制する。スラリーの圃場還元時には、肥料成分調整剤であるカバー資材とスラリーの混合物を有用な液肥として施用するという一連のシステムである。はじめに、肥料原料が乳牛ふん尿スラリー上に積層可能となるよう撥水加工肥料資材への改質を図った(第2章)。この改質された撥水加工肥料資材を乳牛ふん尿スラリー上にカバー資材として積層させ、貯留中のスラリーから発生する環境負荷ガスの抑制効果と、カバー資材の緩やかな溶解に伴うスラリー中の肥料成分の変化について調べた(第3章)。次に、カバー資材がスラリーのガス発生挙動に影響する要因を想定し、ガス発生の抑制メカニズムについて検討した(第4章)。最後に、本研究成果の実用化を目指し、実用規模における乳牛ふん尿スラリー貯留槽にてカバー資材の散布実験を行い、問題点や課題などを抽出した(第5章)。

第2章 撥水加工肥料資材の技術開発

2-1 はじめに

1-3-1 項で述べたとおり，欧州では貯留中のふん尿スラリーから発生している環境負荷ガスを抑制するため，スラリー上に積層させる油，麦稈，発泡スチロール，粘土資材などの簡易カバー資材の研究が行われている。

一方著者らは，これら欧州におけるカバー資材とは視点を変え，乳牛ふん尿スラリーの肥料成分を調整する化学肥料に撥水加工を施し，スラリー上に積層可能とする革新的なカバー資材を考案した。本章では，考案したカバー資材の技術開発を行うべく，乳牛ふん尿スラリーの肥料成分調整剤として必要な化学肥料に撥水加工処理を施し，乳牛ふん尿スラリー上に積層可能となる撥水加工肥料資材の試作を行った。なお，この化学肥料を撥水性に改質する手段として，消火器に充填されている粉末消火薬剤の撥水処理方法を参考にした。

2-2 肥料の撥水加工技術

2-2-1 撥水加工肥料資材の原料

本研究では，撥水加工肥料資材となる化学肥料の原料として以下の3点を供試した。まず，窒素とリン酸をスラリーに供給するためにリン酸二水素アンモニウムと硫酸アンモニウムの混合物(重量比 1:1)を供試した。次に，リン酸とカルシウムを供給することを目的にリン酸肥料として一般的に用いられている過リン酸石灰を，さらにカルシウムを補給することを目的に土壌酸性矯正資材として広く用いられている炭酸カルシウムを供試した。また，撥水性への改質剤には粉末消火薬剤の撥水性処理剤として使用されている疎水性シリカ(日本アエロジル製；AEROSIL R972)を用いた。なお，リン酸二水素アンモニウムは三井化学製，硫酸アンモニウムは東亜合成化学製，過リン酸石灰は多木化学製，炭酸カルシウムは白石カルシウム製を用いた。また，本論文ではリン酸二水素アンモニウムと硫酸アンモニウムの混合物，過リン酸石灰，炭酸カルシウムを原料として試作したカバー資材を，それぞれカバー資材 NP，資材 SP，資材 CC と表記した。

2-2-2 撥水加工処理方法

化学肥料の撥水加工肥料資材への改質手順は以下のとおりとした。

原材料となる化学肥料と総質量に対して 8wt%の疎水性シリカを 15 分以上混合した後，この混合品を粉砕機にて 2 回粉砕し微細な粉末とした。次に，この微細粉末の均一化ならびに含水分の除去を行うために 105℃の状態での 1 時間の加熱攪拌をした。加熱攪拌終了後に呼び寸法 180 μm のふるい処理を行い，通過した粉末のみを撥水加工肥料資材の試作品とした。な

お、原材料の化学肥料と疎水性シリカの混合は混合機(ホソカワミクロン製；ナウタミキサ，5L 容量)を，粉碎は粉碎機(ホソカワミクロン製；バンタムミル AP-B，ライナー2mm)を用いた。粉碎品は，2L 容量のセパラブルフラスコに入れてマントルヒータで加熱を行い，攪拌はスリーワンモータ (Beh600) を使用した。ふるい機は JIS-Z8801 の呼び寸法 180 μm のふるいを用いた。

2-3 試作品の特性

試作した撥水加工肥料資材の名称，資材に用いた肥料原料，撥水加工肥料資材の肥料成分を表 1 に示した。カバー資材の形状は，粒度分布の測定と，走査電子顕微鏡による表面観察により評価した。粒度分布測定は，マイクロトラック (Leeds & Northrup 社製 FRA9220，測定方式：レーザー回折／錯乱式，測定範囲：0.12~704 μm ，溶媒：エタノール)を用いた。表面観察には，電界放射型走査電子顕微鏡(日立製作所製 S-4500，加速電圧：10kV，撮影方法：二次電子像，撮影倍率：3,000 倍，30,000 倍，100,000 倍)を用いた。

マイクロトラックによる粒度分布測定の結果を図 2 に示した。カバー資材の平均粒子径は，資材 NP は 55.58 μm ，資材 SP は 30.93 μm ，資材 CC は 10.47 μm であった。次に，走査電子顕微鏡によるカバー資材の表面観察の結果を図 3 に示した。すべてのカバー資材において，粒子径が数 10 μm 程度の一次粒子である化学肥料の表面に，数 nm の非常に微細な疎水性シリカが均一に付着している様子が観察された。

表1 撥水加工肥料資材(カバー資材)の概要

資材名	原料に用いた化学肥料	資材に含まれる肥料成分含量*		
		N	P ₂ O ₅	CaO
(%)				
NP	リン酸二水素アンモニウム 硫酸アンモニウム	15	25	—
SP	過リン酸石灰	—	16	19
CC	炭酸カルシウム	—	—	52

* 肥料成分量は肥料取締法に基づく表記法に準じ，窒素はN，リン酸はP₂O₅，カルシウムはCaOとして表記した。

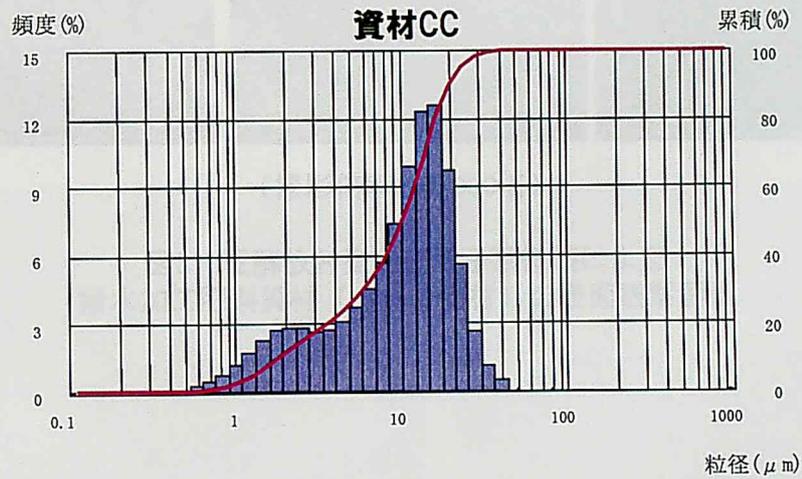
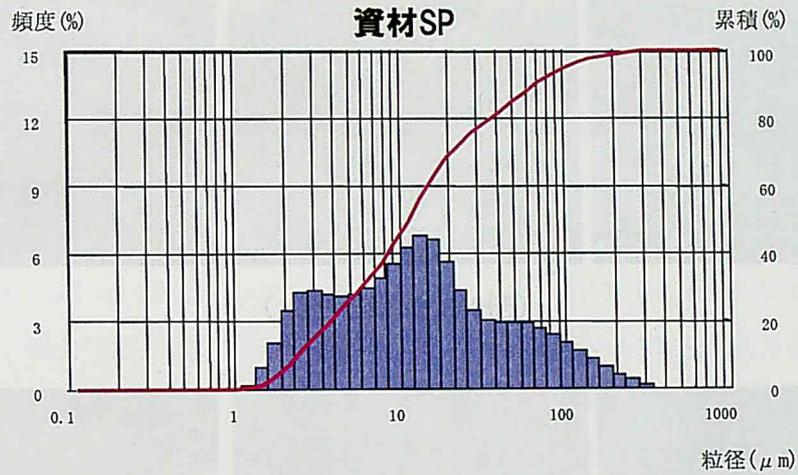
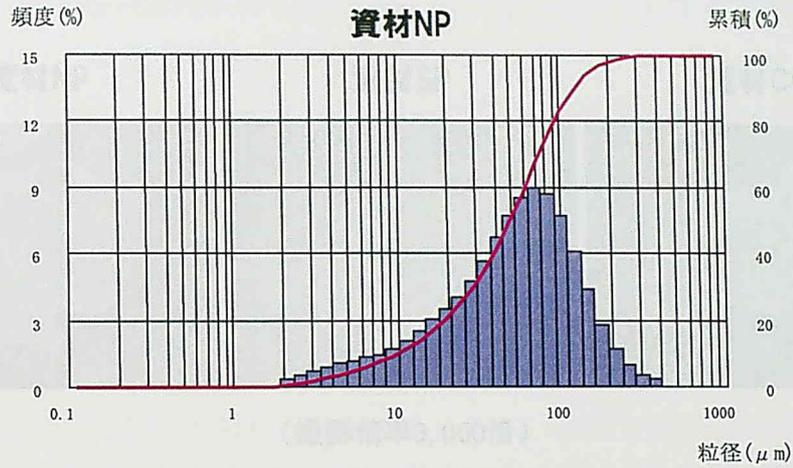
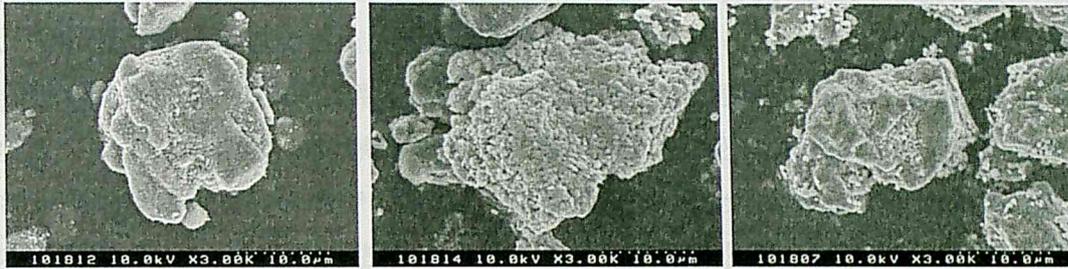


図2 マイクロトラックによる
撥水加工肥料資材(カバー資材)の粒度分布測定

資材NP

資材SP

資材CC



(撮影倍率3,000倍)



(撮影倍率30,000倍)



(撮影倍率100,000倍)

図3 電解放射型走査電子顕微鏡による
撥水加工肥料資材（カバー資材）の表面観察画像

図4 撥水加工肥料資材（カバー資材）の水面への展開状況
（左から、カバー資材NP、資材SP、資材CC）

本章では、消火器用粉末消火薬剤の撥水処理方法を参考にして化学肥料に撥水加工を施し、乳牛ふん尿スラリー上に積層可能となる革新的なカバー資材の試作化を図った。参考にした消火器用粉末消火薬剤とは、消防法(昭和23年法律第186号)第21条の2第2項の規定に基づき、「消火器用消火薬剤の技術上の規格を定める省令」のもと運用されている。粉末消火薬剤については、消火器の設置期間(有効年限は概ね8年)、風雨問わずあらゆる場所に静置される状況下においても適切に薬剤が噴射する性状であることを求められている。このため、粉末消火薬剤は消火器容器内での吸湿ならびに固化を防止する目的で撥水処理を施している。本研究では、この撥水処理技術を参考にして化学肥料を撥水性に改質させた。この技術については特許として出願しており、現在公開中である(特開2007-21295)。

試作したカバー資材の表面観察より、撥水性を示す疎水性シリカが数nmの微細粉末として満遍なく化学肥料粉砕物に付着していることが観察された。そこで撥水性を確認するため、カバー資材を水面上に散布したところ、すべてのカバー資材が水面上に均一に積層可能であった(図4)。したがって、今回供試した肥料以外についても同じ処理を施すことで、撥水性への改質が可能であることが示された。一方、試作したカバー資材について「消火器用消火薬剤の技術上の規格を定める省令」(第7条の1の2)に基づく吸湿試験を参考として行った。試験方法は、試料を温度30℃および相対湿度60%の恒温恒湿槽中に48時間以上恒量になるまで静置した後に、温度30℃および相対湿度80%の恒温恒湿槽中に48時間静置する試験において、質量増加率が2%以下であることとされている。試作したカバー資材NPの質量増加率は1.02%、資材SPは0.45%、資材CCは0.28%であり、消火薬剤の撥水性の基準となる吸湿試験を満足していた。

そこで次章では、この試作したカバー資材NP、資材SP、資材CCを乳牛ふん尿スラリー上に積層させて乳牛ふん尿スラリーから発生する環境負荷ガスの抑制効果を評価した。

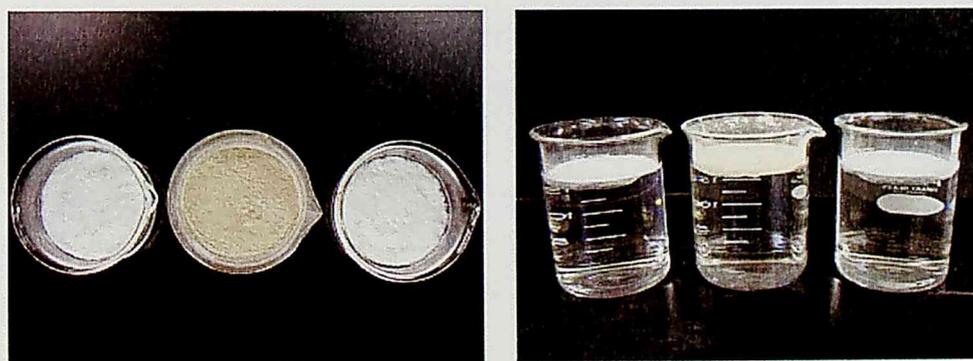


図4 撥水加工肥料資材(カバー資材)の水面上への積層状況
(左から、カバー資材NP、資材SP、資材CC)

2-4 要約

本章では、乳牛ふん尿スラリーの肥料成分を調整する化学肥料に撥水加工を施し、乳牛ふん尿スラリー上に積層可能となる撥水加工肥料資材(カバー資材)の試作を行った。原料となる化学肥料は、乳牛ふん尿スラリーの肥料成分に、窒素とリン酸を供給するためにリン酸二水素アンモニウムと硫酸アンモニウムの混合物を、リン酸とカルシウムを供給することを目的に過リン酸石灰を、カルシウムを供給することを目的に炭酸カルシウムを供試した。これら化学肥料を撥水性に改質する手法として消火器に充填される粉末消火薬剤の撥水処理方法を参考にした。撥水性処理剤には疎水性シリカを用いた。試作したカバー資材の形状を、マイクロトラックによる粒子径測定ならびに、走査電子顕微鏡による表面観察を行った。これによると、撥水性を示す疎水シリカが数 nm の非常に微細粒子として、一次粒子である化学肥料の表面に均一に付着している様子が観察された。また、試作したカバー資材 NP、資材 SP、資材 CC をそれぞれ水面上に散布したところ、いずれの資材も均一に積層させることできた。

第3章 乳牛ふん尿スラリーから発生する環境負荷ガスの測定および 撥水加工肥料資材の抑制効果

3-1 はじめに

畜産に関係する悪臭は、アンモニア、メチルメルカプタン、硫化水素、二硫化メチル、トリメチルアミン、プロピオン酸、ノルマル酪酸、ノルマル吉草酸、イソ吉草酸などの物質である(志賀ら 2001)。また、悪臭を呈するガスの中には、同時に家畜の生産性や飼育管理者の健康に影響を与える有害ガスとしての性格をもっているものもある(代永 1996)。

欧州では、ふん尿に伴うアンモニアの発生を酸性降下物として位置づけている。それは欧州がSO_xやNO_xなどの酸性降下物による土壌や湖沼の酸性化の被害が多く、ときには隣国からの降下物に敏感な状況があるためである(畜産技術協会 2001)。一方、日本は周囲を海に囲まれており、隣国と国境を接し合っている欧州とは状況が異なっているものの、アンモニアの揮散低減に取り組むことは重要である。硫化水素については悪臭問題もさることながら、人や家畜に対して有害なガスであり非常に危険である(代永 1996)。また無臭ではあるが二酸化炭素と同様、温室効果ガスであるメタンもふん尿中に含まれる有機物の分解に伴い発生する。

IPCCによれば、大気中のメタンの濃度は1.7~1.8ppmvの範囲で、年率約0.8~1.0%の割合で増加しており(畜産技術協会 2001)、大気中のメタンの5%が家畜ふん尿に由来している(押田ら 2002)。同じく温室効果ガスであり、オゾン層破壊にも寄与している亜酸化窒素も、ふん尿中の窒素化合物が酸化や還元される過程で発生する。大気中の亜酸化窒素の濃度は約310ppbで、家畜ふん尿の寄与率は明らかになってはいないが年々0.2~0.3%の割合で増加している(押田ら 2002)。

そこで本章では、まず貯留中の乳牛ふん尿スラリーから発生している環境負荷ガスの実態を確認した。次に、第2章で試作したカバー資材を乳牛ふん尿スラリー上に積層させ、スラリーから発生する環境負荷ガスの抑制効果を検証した。なお、実験は2回実施した。実験Ⅰではカバー資材NPのみを供試試料とし、実験Ⅱではカバー資材NP、資材SP、資材CCの3資材すべてを供試試料とした。また実験Ⅱでは、カバー資材の溶解に伴うスラリー中の肥料成分量の変化についても評価した。

3-2 実験材料

3-2-1 供試乳牛ふん尿スラリー

実験Ⅰおよび実験Ⅱともに、帯広畜産大学附属畜産フィールド科学センター内のバイオガスプラントにおいて、原料受入ピット内の未発酵ふん尿ならびに、メタン発酵槽から発酵済スラリーを採取し、それぞれ発酵前スラリー、発酵後スラリーとして用いた。ただし、実験

Iと実験IIに供試した発酵前後の両スラリーは別の日に採取したために若干性状が異なっていた。実験Iで供試したスラリーの理化学性とスラリー中に含まれる揮発性脂肪酸濃度(VFA)を表2と表3に、実験IIで供試したスラリーの理化学性を表4に示した。スラリーの理化学性の測定において、pHはガラス電極法、全固形物率(Total solid; TS)は乾燥重量法で行った。また、スラリーに含まれる全窒素量はケルダール分解による水蒸気蒸留法により測定した。リン酸は比色法、カリウム、カルシウム、マグネシウムについては原子吸光光度計(HITACHI;Z-5010)で測定した。揮発性脂肪酸濃度の測定は、スラリーを遠心分離にかけた後の上澄み液をろ過したろ液を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)分析システム(TOSHO;電気伝導度検出器CM-8020,デュアルポンプCCPS,システムコントローラーSC-8010)にて測定した。採取したスラリーは実験直前まで2°Cで保存した。

表2 実験Iで供試した乳牛ふん尿スラリーの理化学性

	pH	TS	T-N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO
発酵前スラリー	5.7	6.5	0.245	0.063	0.247	0.122	0.055
発酵後スラリー	7.3	5.3	0.250	0.084	0.268	0.143	0.059

表3 実験Iで供試した乳牛ふん尿スラリー中に含まれる揮発性脂肪酸(VFA)濃度

	ギ酸	酢酸	プロピオン酸	n-酪酸
	(mmolL ⁻¹)			
発酵前スラリー	1.32	20.40	26.50	14.30
発酵後スラリー	0.14	3.24	N. D.	0.18

	iso-酪酸	n-吉草酸	iso-吉草酸	総VFA濃度
	(mmolL ⁻¹)			
発酵前スラリー	0.57	7.38	1.17	71.64
発酵後スラリー	0.14	0.17	0.18	4.05

表4 実験IIで供試した乳牛ふん尿スラリーの理化学性

	pH	TS	T-N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO
発酵前スラリー	6.2	5.9	0.270	0.279	0.279	0.104	0.064
発酵後スラリー	7.4	5.1	0.320	0.449	0.332	0.119	0.074

3-2-2 撥水加工肥料資材(カバー資材)

実験Ⅰでは、第2章で試作したカバー資材 NP のみを供試試料とした。実験Ⅱでは、同じく第2章で試作したカバー資材 NP、資材 SP、資材 CC の3資材すべてを供試試料とした。

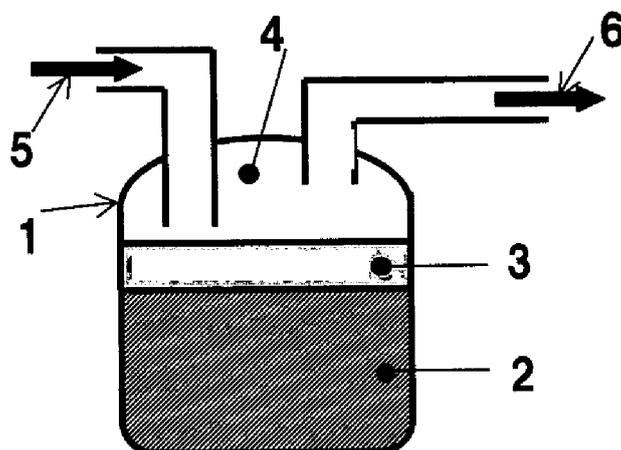
3-3 実験方法

3-3-1 実験器具

実験Ⅰおよび実験Ⅱともに、乳牛ふん尿スラリーから発生するガスの採取と濃度の測定は、図5に示した実験器具を用いて以下の手順で行った。

実験Ⅰは、5L容のセパラブルフラスコ(以下、容器と記載)に供試スラリー4.0L を入れ、その上に400ml のカバー資材 NP(スラリー容量比10%、積層高さ23mm)を静かに加えた。なお、カバー資材 NP を加えない容器も対照として用意した。次に、容器を30℃の恒温槽に入れて保温した。容器上部の空間に5L/日流量で二酸化炭素を含まない合成空気を連続的に供給するとともに、排出されたガスをテドラーバッグに捕集した。

実験Ⅱの手順において実験Ⅰと異なる項目は、供試スラリー量を4.0L から2.5L に、容器上部の空間への二酸化炭素を含まない合成空気の連続供給量を5L/日から1L/日に変更した2項目であり、その他の項目は実験Ⅰと同じとした。これらの変更は、実験Ⅱにおける供試カバー資材数の増加に対して発生ガス試験数と分析が極端に増えるのを防ぐために行った。



- | | |
|----------|--------------|
| 1: フラスコ | 2: 乳牛ふん尿スラリー |
| 3: カバー資材 | 4: エアースペース |
| 5: 合成空気 | 6: 採取ガス |

図5 実験器具の概略図

3-3-2 ガス測定方法

実験Ⅰでは、テドラーバッグに捕集されたガス濃度の測定を試験開始から1日後、3日後、6日後、9日後、13日後の5回とした。測定対象は、温室効果ガスであるメタンと亜酸化窒素、酸性雨ならびに悪臭物質であるアンモニア、その他ふん尿由来の環境負荷ガスとされる硫化水素、メチルメルカプタンおよびn-酪酸とした。各物質の濃度は、アンモニアとメチルメルカプタンはガス検知管法(ガステック製)により、その他のガスはガスクロマトグラフ(柳本製作所製 G2800 型, 検出器; 熱伝導度検出器)により測定した。

実験Ⅱのガス測定において実験Ⅰとは異なる項目は、ガス濃度の測定回数を試験開始から1日後、7日後、13日後の3回としたことおよび、測定対象ガスに二酸化炭素を追加したことであり、その他項目は実験Ⅰと同じとした。なお、二酸化炭素はガスクロマトグラフ(柳本製作所製 G2800 型, 検出器; 熱伝導度検出器)により測定した。

3-3-3 スラリー中の肥料成分の測定

実験Ⅱでは、実験前後のスラリーについて、カバー資材の溶解に伴う窒素、リン酸、カルシウムの肥料分量の変化を調べた。窒素はケルダール分解による水蒸気蒸留法、リン酸とカルシウムは硝酸一過塩素酸分解法により湿式灰化した後に、リン酸については比色法、カルシウムについては原子吸光光度法により測定した。

3-4 実験結果

3-4-1 乳牛ふん尿スラリーから発生する環境負荷ガスの経時変化

一般的に、乳牛ふん尿スラリーを貯留槽に入れ、曝気や攪拌を行わずに放置すると有機物の分解に溶存酸素が消費されるため、スラリー内部は嫌氣的な状態となる(押田ら 2002)。実験Ⅰおよび実験Ⅱともに曝気は行わず、また微生物活性などを促進するために30℃条件下としたため、試験容器内はより嫌氣的な条件となったと考えられる。

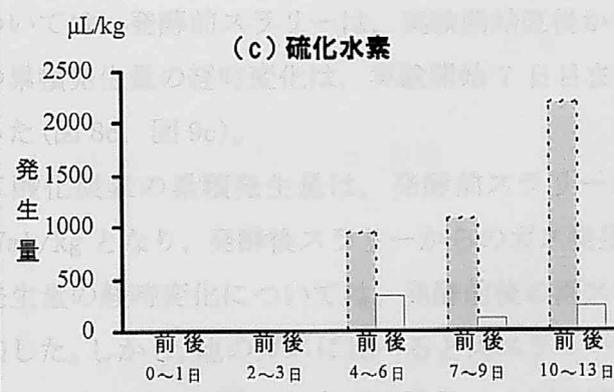
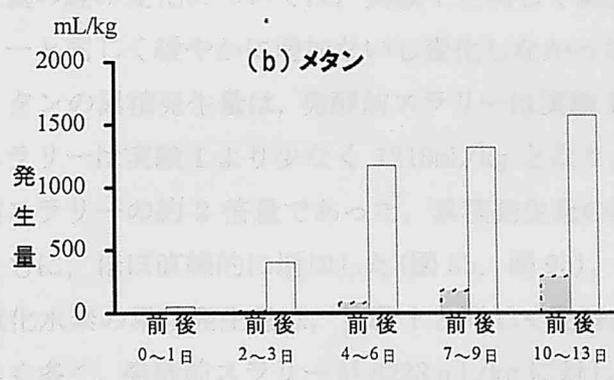
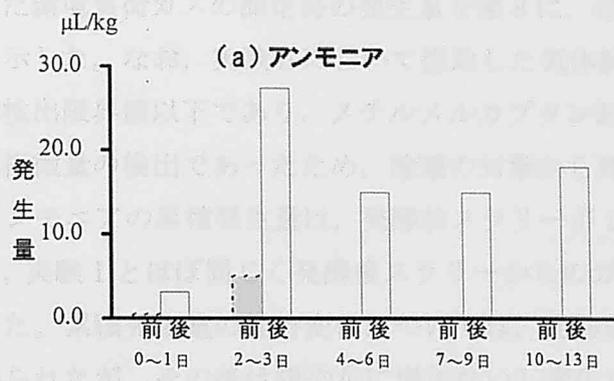
実験Ⅰにおいて、カバー資材を使用しなかった発酵前後の乳牛ふん尿スラリーから発生した環境負荷ガスの測定毎の発生量を図6に、13日間における累積発生量の経時変化を図7に示した。なお、本実験条件において採取した気体試料に含まれる亜酸化窒素は検出限界値(ガスクロマトグラフ法, 熱伝導度検出器「TCD」, 検出限界値: 0.5vol%)以下であり、メチルメルカプタン(検出限界値: 0.3 μ L/kg)およびn-酪酸(検出限界値: 0.7 μ L/kg)においても検出限界値以下または極微量の検出であったため、実験Ⅰでは論議の対象から外した。

アンモニアの累積発生量は、発酵前スラリーが5.5 μ L/kg, 発酵後スラリーは78.7 μ L/kgとなり、発酵後スラリーは発酵前スラリーより約15倍のガス発生量であった。累積発生量の経時変化については、発酵前スラリーは実験開始時に若干の発生量が認められたが、その後は緩やかに増加ないし変化しなかった。一方、発酵後スラリーの累積発生量の経時変化は、

試験開始時に急激に増加し、その後は少し緩やかな発生になるものの13日間は直線的に増加し続けた(図6a, 図7a)。

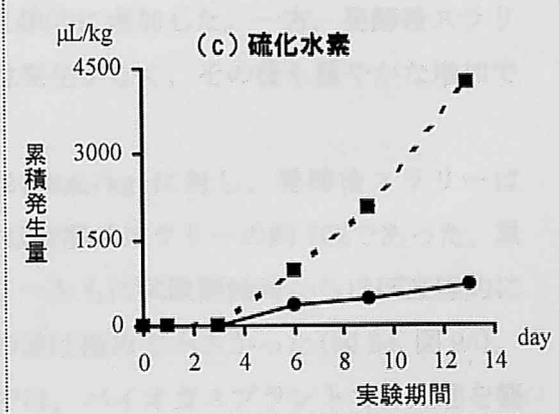
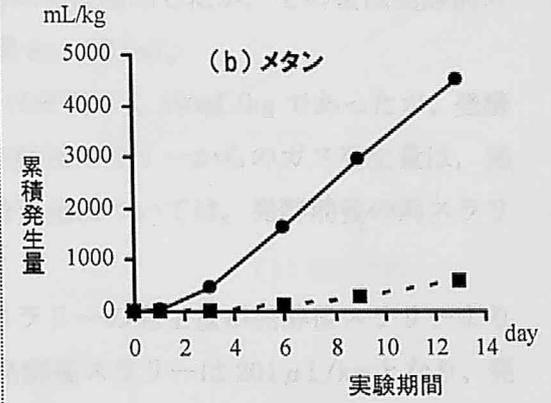
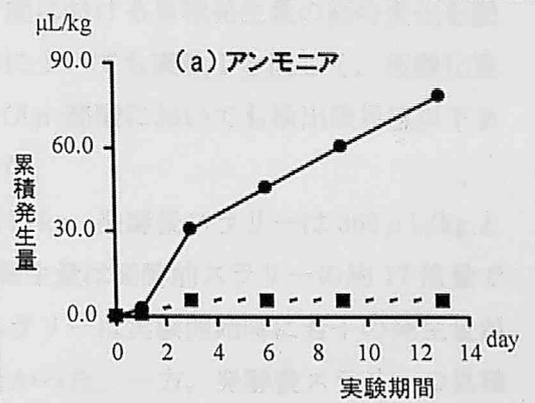
メタンの累積発生量は、発酵前スラリーが576.5mL/kg、発酵後スラリーは4530.4mL/kgとなり、発酵後スラリーは発酵前スラリーより約8倍のガス発生量であった。累積発生量の経時変化については、発酵前スラリーは実験開始時より緩やかに増加ないし変化がなかったが、実験開始6日目から少しずつ発生量が増加した。一方、発酵後スラリーの累積発生量の経時変化は、試験開始3日目から急激に増加した(図6b, 図7b)。

硫化水素の累積発生量は、アンモニアおよびメタンの結果とは異なり、発酵前スラリーが4241.5 μ L/kgに対し発酵後スラリーは693.8 μ L/kgとなり、発酵後スラリーからのガス発生量は発酵前スラリーの約1/6であった。累積発生量の経時変化については、発酵前スラリーは実験開始3日目から急激に増加した。一方、発酵後スラリーの累積発生量の経時変化は、実験開始3日目までは発生がなく、その後も緩やかな増加であった(図6c, 図7c)。



 発酵前スラリー
 発酵後スラリー

図6 実験 I における
 発酵前後の乳牛ふん尿スラリーから
 発生した環境負荷ガスの
 測定毎の発生量
 (a) アンモニア, (b) メタン, (c) 硫化水素



■ 発酵前スラリー
● 発酵後スラリー

図7 実験 I における
 発酵前後の乳牛ふん尿スラリーから
 発生した環境負荷ガスの
 累積発生量の経時変化
 (a) アンモニア, (b) メタン, (c) 硫化水素

次に、実験Ⅱにおけるカバー資材を使用しなかった発酵前後の乳牛ふん尿スラリーから発生した環境負荷ガスの測定毎の発生量を図 8 に、13 日間における累積発生量の経時変化を図 9 に示した。なお、実験Ⅱにおいて採取した気体試料についても実験Ⅰと同じく、亜酸化窒素は検出限界値以下であり、メチルメルカプタンおよび n-酪酸においても検出限界値以下または極微量の検出であったため、論議の対象から外した。

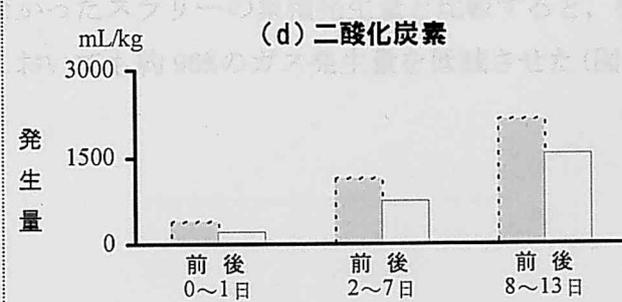
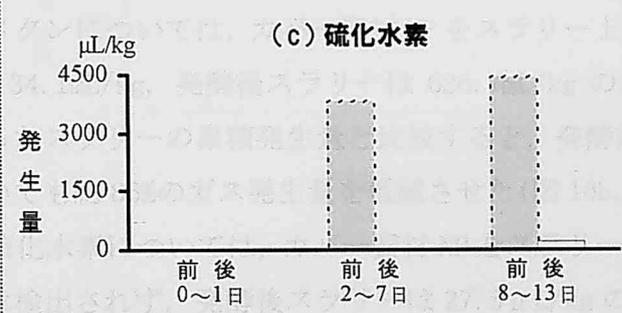
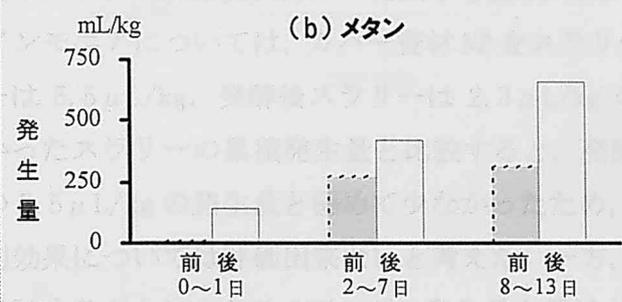
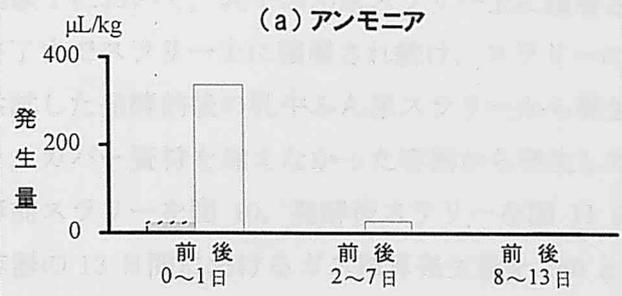
アンモニアの累積発生量は、発酵前スラリーが $21 \mu\text{L}/\text{kg}$ 、発酵後スラリーは $366 \mu\text{L}/\text{kg}$ となり、実験Ⅰとほぼ同じく発酵後スラリーからのガス発生量は発酵前スラリーの約 17 倍量であった。累積発生量の経時変化については、発酵前スラリーは実験開始時に若干の発生量が認められたが、その後は緩やかに増加ないし変化しなかった。一方、発酵後スラリーの累積発生量の経時変化については、実験Ⅰと同じく試験開始時に増加したが、その後は発酵前スラリーと同じく緩やかに増加ないし変化しなかった(図 8a, 図 9a)。

メタンの累積発生量は、発酵前スラリーは実験Ⅰとほぼ同じく $593\text{mL}/\text{kg}$ であったが、発酵後スラリーは実験Ⅰより少なく $1218\text{mL}/\text{kg}$ となり、発酵後スラリーからのガス発生量は、発酵前スラリーの約 2 倍量であった。累積発生量の経時変化については、発酵前後の両スラリーともに、ほぼ直線的に増加した(図 8b, 図 9b)。

硫化水素の累積発生量は、実験Ⅰと同じく発酵前スラリーの発生量が発酵後スラリーより著しく多く、発酵前スラリーが $8228 \mu\text{L}/\text{kg}$ に対して発酵後スラリーは $201 \mu\text{L}/\text{kg}$ となり、発酵後スラリーからのガス発生量は発酵前スラリーの約 2.5%であった。累積発生量の経時変化については、発酵前スラリーは、実験開始直後から直線的に増加した。一方、発酵後スラリーの累積発生量の経時変化は、実験開始 7 日目までは発生がなく、その後も緩やかな増加であった(図 8c, 図 9c)。

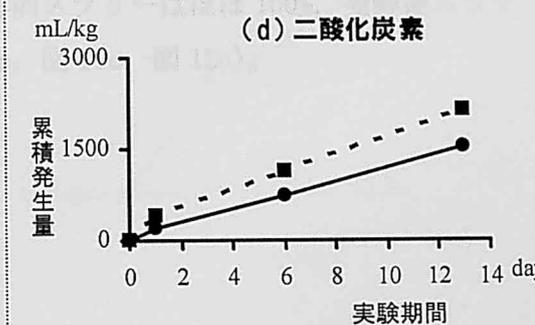
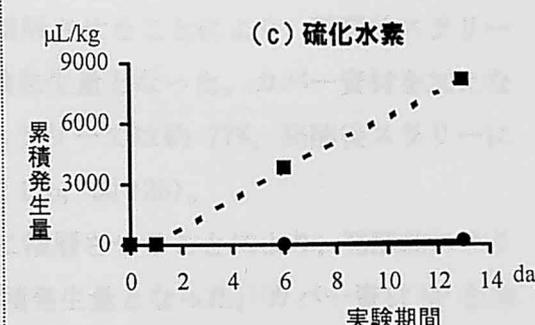
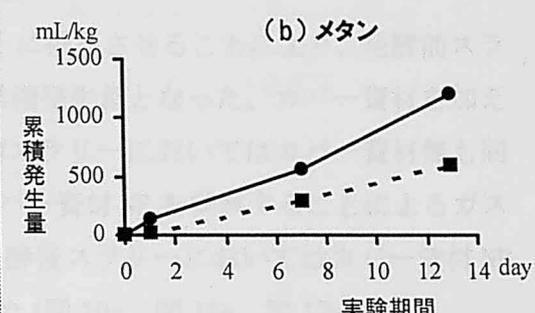
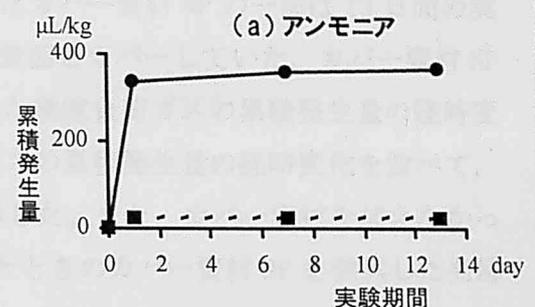
二酸化炭素の累積発生量は、発酵前スラリーが $2138\text{mL}/\text{kg}$ に対し、発酵後スラリーは $1547\text{mL}/\text{kg}$ となり、発酵後スラリーからのガス発生量は発酵前スラリーの約 70%であった。累積発生量の経時変化については、発酵前後の両スラリーともに試験開始時からほぼ直線的に増加した。しかし、他のガスに比べると両スラリー間の差は極めて小さかった(図 8d, 図 9d)。

以上のように、実験Ⅰおよび実験Ⅱの 2 回の実験では、バイオガスプラントでの処理を経て貯留される発酵後の乳牛ふん尿スラリーは、硫化水素の発生量は少ないものの、未発酵のまま貯留されている乳牛ふん尿スラリーより、アンモニアとメタンの発生量が著しく高いことが明らかとなった。



発酵前スラリー
 発酵後スラリー

図8 実験Ⅱにおける
 発酵前後の乳牛ふん尿スラリーから
 発生した環境負荷ガスの
 測定毎の発生量
 (a) アンモニア (b) メタン
 (c) 硫化水素 (d) 二酸化炭素



■ 発酵前スラリー
 ● 発酵後スラリー

図9 実験Ⅱにおける
 発酵前後の乳牛ふん尿スラリーから
 発生した環境負荷ガスの
 累積発生量の経時変化
 (a) アンモニア (b) メタン
 (c) 硫化水素 (d) 二酸化炭素

3-4-2 カバー資材を用いた環境負荷ガスの抑制

実験 I において、乳牛ふん尿スラリー上に積層されたカバー資材 NP の一部は 13 日間の実験終了までスラリー上に積層され続け、スラリーの全表面をカバーしていた。カバー資材 NP を供試した発酵前後の乳牛ふん尿スラリーから発生した環境負荷ガスの累積発生量の経時変化と、カバー資材を加えなかった容器から発生したガスの累積発生量の経時変化を並べて、発酵前スラリーを図 10、発酵後スラリーを図 11 に示した。また、カバー資材を加えなかった容器の 13 日間におけるガス積算発生量を 100 としたときのカバー資材 NP を供試した発酵前後のスラリーの環境負荷ガス発生率を図 12 に示した。

アンモニアについては、カバー資材 NP をスラリー上に積層させることにより、発酵前スラリーは $5.5 \mu\text{L}/\text{kg}$ 、発酵後スラリーは $2.3 \mu\text{L}/\text{kg}$ の累積発生量となった。カバー資材を加えなかったスラリーの累積発生量と比較すると、発酵前スラリーにおいてはカバー資材無も同様の $5.5 \mu\text{L}/\text{kg}$ の発生量と極めて少なかったため、カバー資材 NP を供試することによるガス抑制効果については評価出来ないと考えた。一方、発酵後スラリーにおいてはカバー資材 NP を供試することにより約 97% のガス発生量を低減させた(図 10a, 図 11a, 図 12a)。

メタンについては、カバー資材 NP をスラリー上に積層させることにより、発酵前スラリーは $134.1 \text{mL}/\text{kg}$ 、発酵後スラリーは $626.7 \text{mL}/\text{kg}$ の累積発生量となった。カバー資材を加えなかったスラリーの累積発生量と比較すると、発酵前スラリーでは約 77%、発酵後スラリーにおいても約 86% のガス発生量を低減させた(図 10b, 図 11b, 図 12b)。

硫化水素については、カバー資材 NP をスラリー上に積層させることにより、発酵前スラリーは検出されず、発酵後スラリーは $27.5 \mu\text{L}/\text{kg}$ の累積発生量となった。カバー資材 NP を加えなかったスラリーの累積発生量と比較すると、発酵前スラリーはほぼ 100%、発酵後スラリーにおいても約 96% のガス発生量を低減させた(図 10c, 図 11c, 図 12c)。

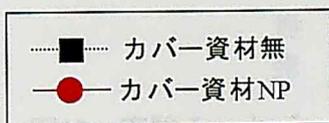
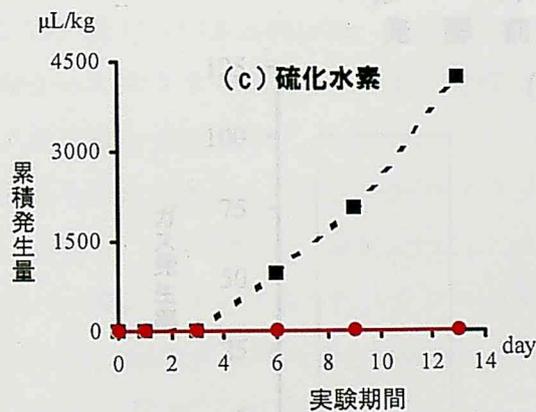
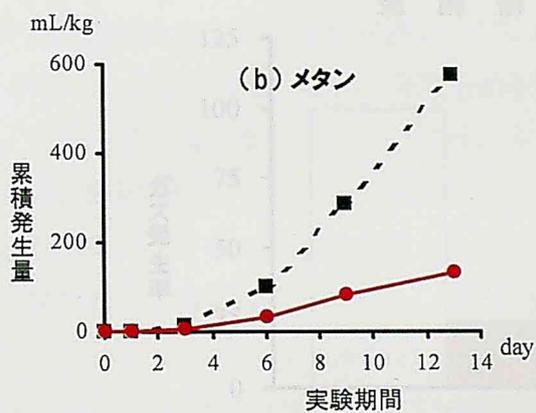
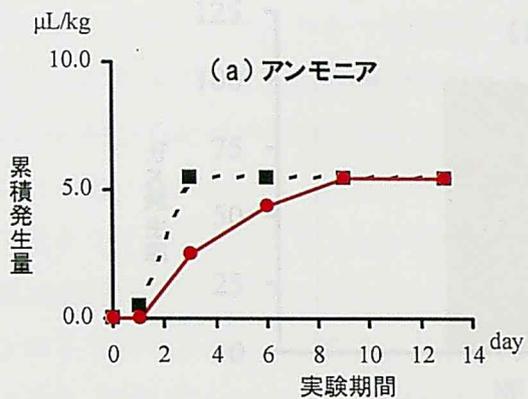


図10 実験 I ; 発酵前の乳牛ふん尿スラリーにカバ-資材NPを供試したときの環境負荷ガスの累積発生量の経時変化 (a)アンモニア, (b)メタン, (c)硫化水素

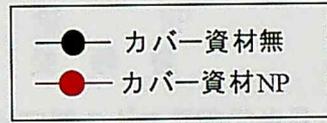
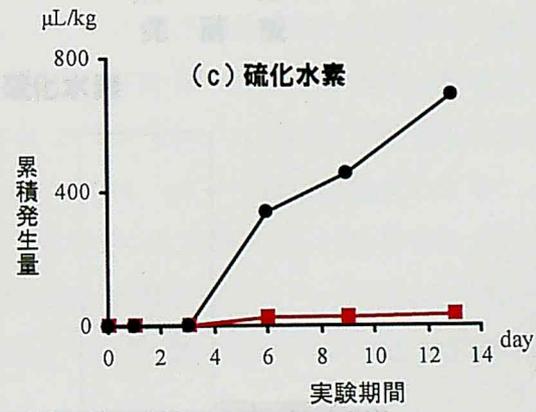
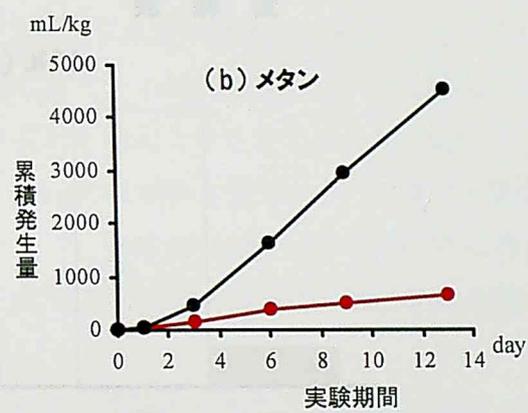
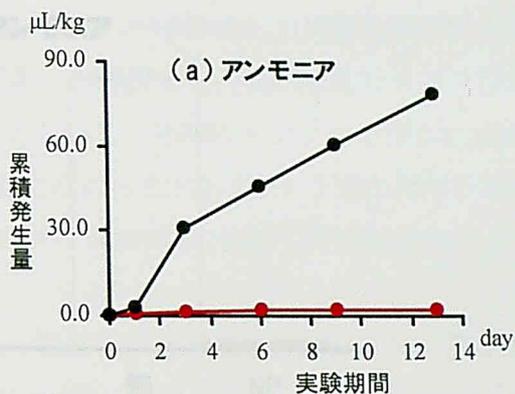


図11 実験 I ; 発酵後の乳牛ふん尿スラリーにカバ-資材NPを供試したときの環境負荷ガスの累積発生量の経時変化 (a)アンモニア, (b)メタン, (c)硫化水素

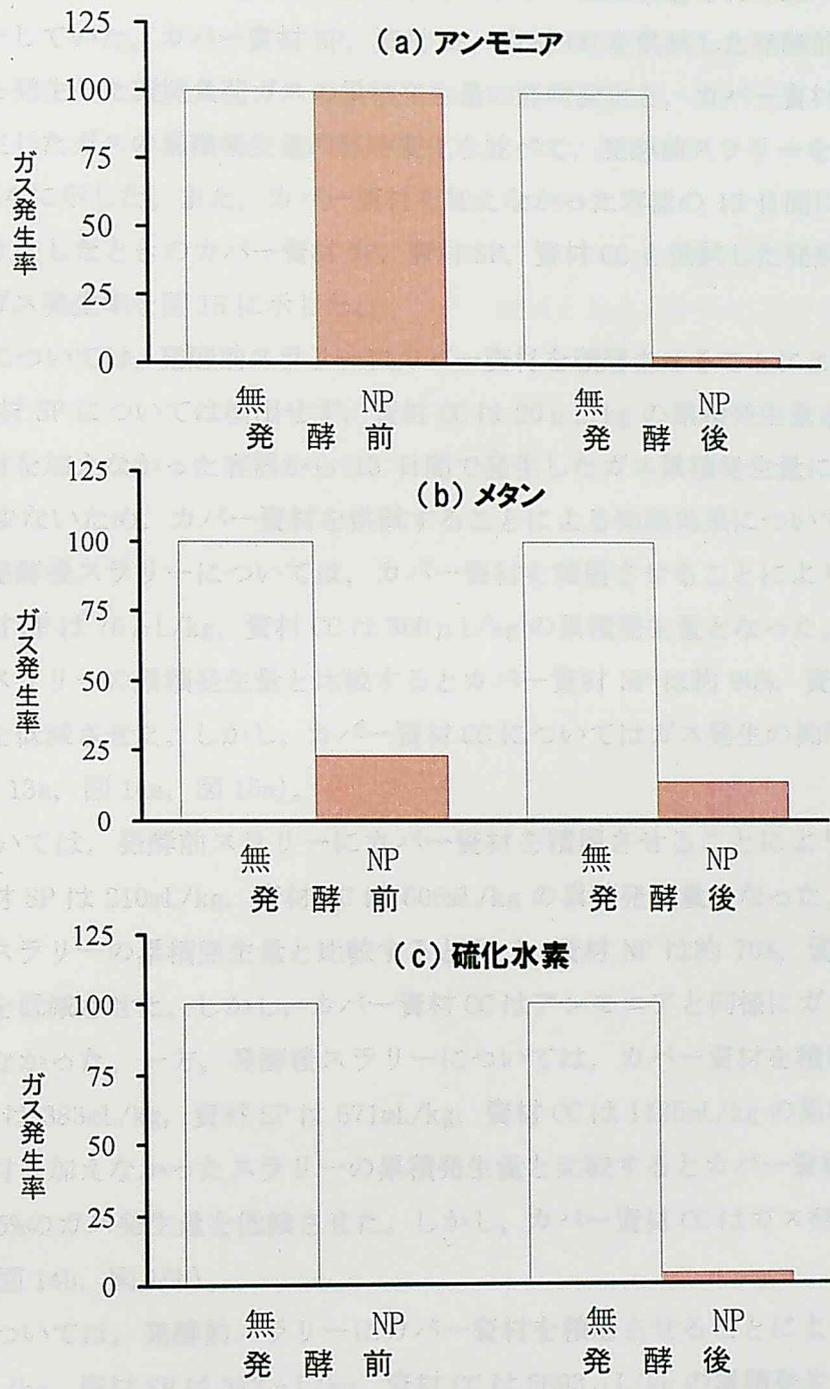


図12 実験 I ; カバー資材を加えなかった容器のガス累積発生量を100としたときのカバー資材NPを供試した発酵前後のスラリーのガス発生率
 (a) アンモニア, (b) メタン, (c) 硫化水素

実験Ⅱについても実験Ⅰと同じく、乳牛ふん尿スラリー上に積層されたカバー資材 NP、資材 SP、資材 CC は、すべて 13 日間の実験終了までスラリー上に積層されており、スラリーの全表面をカバーしていた。カバー資材 NP、資材 SP、資材 CC を供試した発酵前後の乳牛ふん尿スラリーから発生した環境負荷ガスの累積発生量の経時変化と、カバー資材を加えなかった容器から発生したガスの累積発生量の経時変化を並べて、発酵前スラリーを図 13、発酵後スラリーを図 14 に示した。また、カバー資材を加えなかった容器の 13 日間におけるガス積算発生量を 100 としたときのカバー資材 NP、資材 SP、資材 CC を供試した発酵前後のスラリーの環境負荷ガス発生率を図 15 に示した。

アンモニアについては、発酵前スラリーにカバー資材を積層させることにより、資材 NP は $3.2 \mu\text{L}/\text{kg}$ 、資材 SP については検出せず、資材 CC は $20 \mu\text{L}/\text{kg}$ の累積発生量となった。しかし、カバー資材を加えなかった容器から 13 日間で発生したガス累積発生量についても $21 \mu\text{L}/\text{kg}$ と極めて少ないため、カバー資材を供試することによる抑制効果については評価しなかった。一方、発酵後スラリーについては、カバー資材を積層させることにより、資材 NP は $32 \mu\text{L}/\text{kg}$ 、資材 SP は $76 \mu\text{L}/\text{kg}$ 、資材 CC は $360 \mu\text{L}/\text{kg}$ の累積発生量となった。カバー資材を加えなかったスラリーの累積発生量と比較するとカバー資材 NP は約 90%、資材 SP は約 80% のガス発生量を低減させた。しかし、カバー資材 CC についてはガス発生の抑制効果は認められなかった(図 13a, 図 14a, 図 15a)。

メタンについては、発酵前スラリーにカバー資材を積層させることにより、資材 NP は $176\text{mL}/\text{kg}$ 、資材 SP は $210\text{mL}/\text{kg}$ 、資材 CC は $606\text{mL}/\text{kg}$ の累積発生量となった。カバー資材を加えなかったスラリーの累積発生量と比較するとカバー資材 NP は約 70%、資材 SP は約 65% のガス発生量を低減させた。しかし、カバー資材 CC はアンモニアと同様にガス発生の抑制効果は認められなかった。一方、発酵後スラリーについては、カバー資材を積層させることにより、資材 NP は $383\text{mL}/\text{kg}$ 、資材 SP は $671\text{mL}/\text{kg}$ 、資材 CC は $1425\text{mL}/\text{kg}$ の累積発生量となった。カバー資材を加えなかったスラリーの累積発生量と比較するとカバー資材 NP は約 69%、資材 SP は約 45% のガス発生量を低減させた。しかし、カバー資材 CC はガス発生が約 17%増加した(図 13b, 図 14b, 図 15b)。

硫化水素については、発酵前スラリーにカバー資材を積層させることにより、カバー資材 NP は $10294 \mu\text{L}/\text{kg}$ 、資材 SP は $377 \mu\text{L}/\text{kg}$ 、資材 CC は $5693 \mu\text{L}/\text{kg}$ の累積発生量となった。カバー資材を加えなかったスラリーの累積発生量と比較すると、カバー資材 NP は実験Ⅰの結果とは異なり、ガス発生量が約 25%増加した。しかし、カバー資材 SP は約 95%、資材 CC は約 31%のガス発生量を低減させた。一方、発酵後スラリーについては、カバー資材を積層させることにより、資材 NP は $90 \mu\text{L}/\text{kg}$ 、資材 SP は $651 \mu\text{L}/\text{kg}$ 、資材 CC は $146 \mu\text{L}/\text{kg}$ の累積発生量となった。カバー資材を加えなかったスラリーの累積発生量と比較するとカバー資材 NP は約 54%、資材 CC は約 28%のガス発生量を低減させた。しかし、カバー資材 SP は約 3.2 倍量となった。ただし、同じくカバー資材を加えなかった発酵前スラリーのガス発生量 $8228 \mu\text{L}/\text{kg}$ と

比べると発酵後スラリーの発生量は $201 \mu\text{L}/\text{kg}$ (約 1/40 量) と極めて低かったため、カバー資材 SP の発生量の評価については検討課題と考えた (図 13c, 図 14c, 図 15c)。

二酸化炭素については、発酵前スラリーにカバー資材を積層させることにより、資材 NP は $2300\text{mL}/\text{kg}$ 、資材 SP は $2005\text{mL}/\text{kg}$ 、資材 CC は $2625\text{mL}/\text{kg}$ の累積発生量となった。カバー資材を加えなかったスラリーの累積発生量もほぼ同じ $2138\text{mL}/\text{kg}$ であり、カバー資材 NP、資材 SP および資材 CC すべてにガス発生抑制効果は認められなかった。一方、発酵後スラリーにカバー資材を積層させることにより、カバー資材 NP は $7486\text{mL}/\text{kg}$ 、資材 SP は $5712\text{mL}/\text{kg}$ 、資材 CC は $1276\text{mL}/\text{kg}$ の累積発生量となった。カバー資材を加えなかったスラリーと比較すると、アンモニアやメタンの結果とは大きく異なり、カバー資材を加えない容器より資材 NP は約 4.8 倍、資材 SP は約 3.7 倍のガス発生量となった。しかし、カバー資材 CC は約 18% のガス発生量を低減させた (図 13d, 図 14d, 図 15d)。

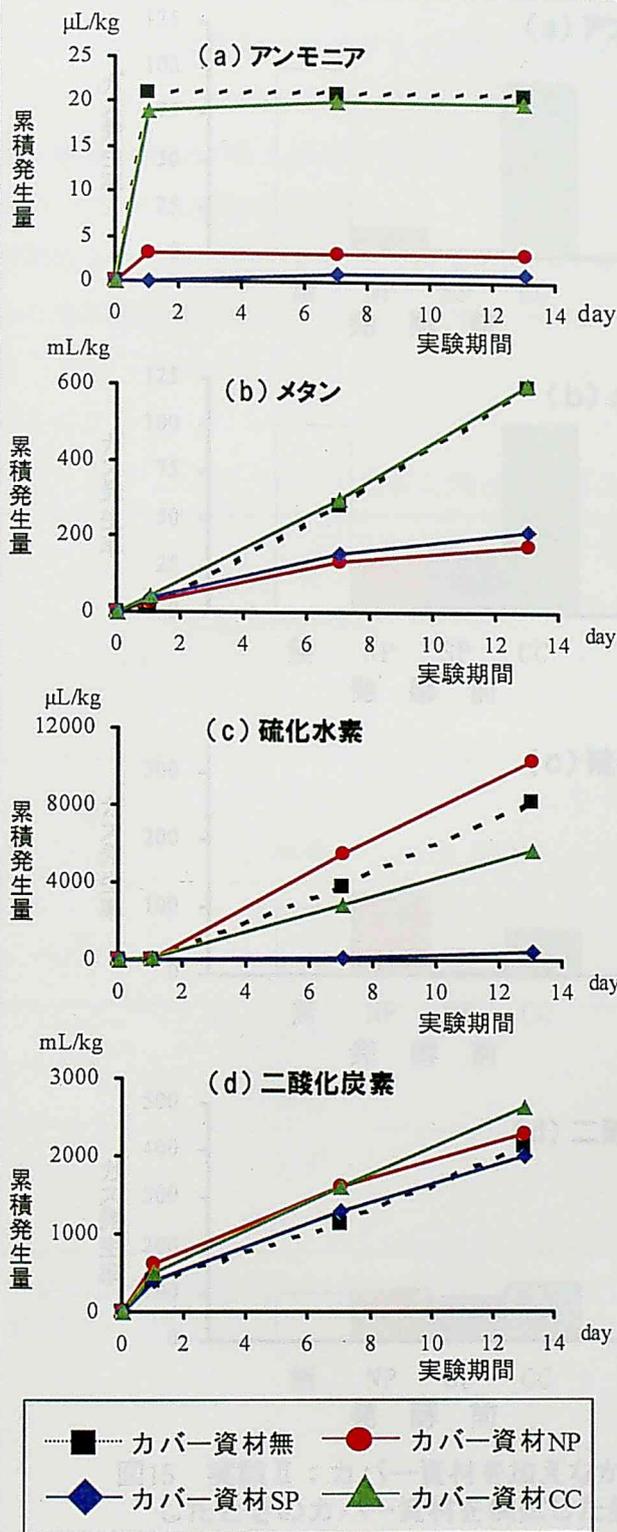


図13 実験Ⅱ:発酵前の乳牛ふん尿スラリーにカバー資材を供試したときの環境負荷ガスの累積発生量の経時変化
(a) アンモニア, (b) メタン
(c) 硫化水素, (d) 二酸化炭素

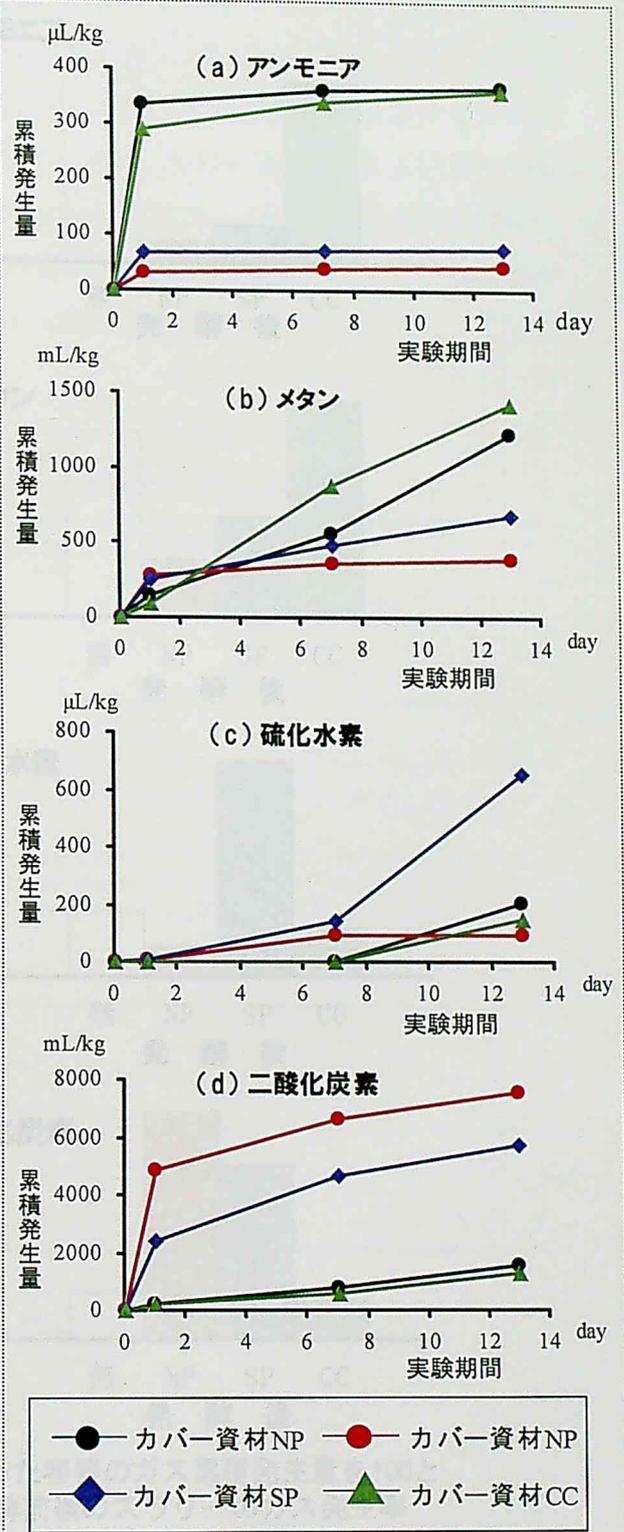


図14 実験Ⅱ:発酵後の乳牛ふん尿スラリーにカバー資材を供試したときの環境負荷ガスの累積発生量の経時変化
(a) アンモニア, (b) メタン
(c) 硫化水素, (d) 二酸化炭素

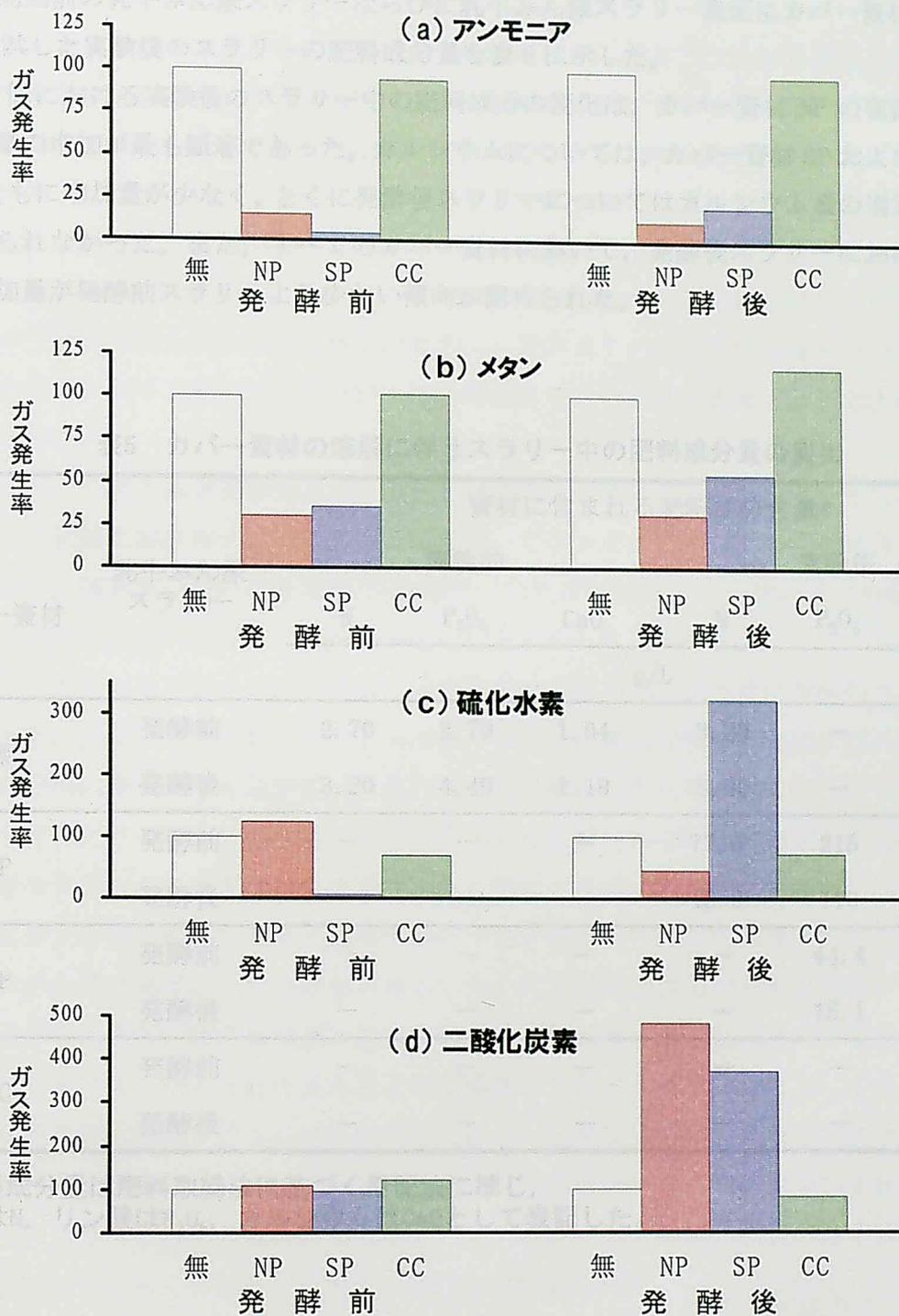


図15 実験Ⅱ；カバー資材を加えなかった容器のガス累積発生量を100としたときのカバー資材を供試した発酵前後のスラリーのガス発生率
 (a) アンモニア, (b) メタン, (c) 硫化水素, (d) 二酸化炭素

3-4-3 カバー資材の溶解に伴うスラリー中の肥料成分量の変化

実験開始前の乳牛ふん尿スラリーならびに乳牛ふん尿スラリー表面にカバー資材 NP, SP, CC を供試した実験後のスラリーの肥料成分量を表5に示した。

13日間における実験後のスラリー中の肥料成分の変化は、カバー資材 NP の窒素量およびリン酸量の増加が最も顕著であった。カルシウムについては、カバー資材 SP およびカバー資材 CC とともに増加量が少なく、とくに発酵後スラリーについてはカルシウム量の増加がほとんど認められなかった。また、すべてのカバー資材において、発酵後スラリーにおける肥料成分の増加量が発酵前スラリーより少ない傾向が認められた。

表5 カバー資材の溶解に伴うスラリー中の肥料成分量の変化

カバー資材	乳牛ふん尿 スラリー	資材に含まれる肥料成分含量*					
		実験前			実験後		
		N	P ₂ O ₅	CaO	N	P ₂ O ₅	CaO
g/L							
無	発酵前	2.70	2.79	1.04	3.20	—	—
	発酵後	3.20	4.49	1.19	3.90	—	—
NP	発酵前	—	—	—	77.0	215	—
	発酵後	—	—	—	46.0	110	—
SP	発酵前	—	—	—	—	44.4	2.94
	発酵後	—	—	—	—	15.1	1.02
CC	発酵前	—	—	—	—	—	1.40
	発酵後	—	—	—	—	—	1.19

* 肥料成分量は肥料取締法に基づく表記法に準じ、窒素はN、リン酸はP₂O₅、カルシウムはCaOとして表記した。

3-5 考察

実験Ⅰおよび実験Ⅱでは、まず貯留されている乳牛ふん尿スラリーから発生している環境負荷ガスの実態を把握することを目的に、メタン発酵施設すなわちバイオガスプラントにおける発酵前後の乳牛ふん尿スラリーを用いて環境負荷ガスの発生量の測定を行った。

バイオガスプラントは、ふん尿をメタン発酵処理することによって再生可能なエネルギーを生産するだけでなく、ふん尿それ自身を比較的悪臭の少ない有機質肥料に変換させることから、今後に大いに期待がかけられている(松田 2003)。しかし本章における2回の実験結果は、カバー資材を加えなかった発酵後の乳牛ふん尿スラリーは、硫化水素の発生量は低減するものの、アンモニアやメタンについては発酵前スラリーより発生量が著しく多いことが明らかとなった。

アンモニアの発生量が発酵前スラリーより発酵後スラリーの方が多くなったことについては、メタン発酵におけるメタンの生成過程においてアンモニア態窒素の含有割合が高くなる(谷ら 2004, 保井ら 2004)ことならびに、揮発性脂肪酸の減少とアンモニアの生成に伴う pH 値の上昇(松中ら 2002, 宮田・池田 2006)に起因すると考えられる。

メタンについてもアンモニアと同様、発酵後スラリーの累積発生量は発酵前スラリーよりも高かった。先に述べたとおり、乳牛ふん尿スラリーは曝気や攪拌を行わずに放置すると、有機物の分解に伴って溶存酸素が消費され速やかに嫌気的な状態となる。つまり、メタン発酵後スラリーだけでなく、発酵前スラリーも嫌気的な状態であり、その結果として本実験条件下では両スラリーからメタンが生成され発生し続けたと考えられた。発酵後スラリーについては、メタン生成に関与する嫌気性微生物の活性が高かったことによりメタンの発生量が発酵前スラリーよりも多かったと推測される。とくに、実用規模のバイオガスプラントでは、原料となるふん尿が一定量発酵槽へ投入され、それまで発酵槽にあったスラリーと混ざり合いながら、一方では投入されたふん尿とほぼ同量のスラリーが排出される。つまり、発酵槽内には滞留日数を異にするふん尿が混在しており、完全には発酵しきらないスラリーが排出されることになる(松中ら 2002)。したがって、実用規模のバイオガスプラントから排出された発酵後スラリーは、その後の貯留槽においても依然として発酵に関わる微生物の活性が高く、二次的により多くのメタンが発生し続けたと考えられた。

硫化水素については、アンモニアやメタンとは全く異なり、発酵後スラリーからの発生量が極めて低かった。硫化水素は、ふん尿中のたんぱく質が分解することにより発生する(Schulz and Eder 2002)。バイオガスプラントでの嫌気発酵では、ふん尿中のたんぱく質の分解に伴う含硫化合物の還元が促進されて硫化水素が発生するため、発酵後スラリーには硫化水素の発生源となる含硫化合物が少なかったと考えられた。発酵前スラリーについては、貯留中の緩やかな嫌気的な発酵に伴って、残存する含硫化合物の還元により硫化水素が生成されて発生したと考えられた。

二酸化炭素については、発酵後スラリーの累積発生量が発酵前スラリーよりやや少なかった。累積発生量の経時変化は両スラリーとも試験開始時からほぼ直線的に増加した。しかし、他の測定ガスに比べると両スラリー間の差は極めて小さかった。発酵後スラリーについては、メタン発酵に伴って易分解性有機物が分解され、二酸化炭素の発生源となる基質が減少したことにより発酵前スラリーより二酸化炭素発生量が少なかったと考えられた。

廃棄物であるふん尿から再生可能なエネルギーを生産するバイオガスプラントの普及は大いに期待するところであるが、建設費および維持コストと生産されるエネルギーの費用対効果が最優先であることは否定出来ない。しかし、発酵前スラリーより発酵後スラリーの方がアンモニアやメタンの発生量が多くなる現状を加味すると、発酵後スラリーから発生する環境負荷ガスの抑制まで包括したシステムとすることが真のバイオガスプラントではないだろうか。

次に、欧州におけるふん尿スラリーへのカバー資材の研究事例(Sharpe and Harper 1999 ; Martinez et al. 2003 ; Portejoie et al. 2003 ; Balsari et al. 2006)を参考に、試作したカバー資材を発酵前後の乳牛ふん尿スラリー上に均一に積層させてスラリーから発生する環境負荷ガスを測定した。なお、実験Ⅰおよび実験Ⅱともに、発酵前スラリーから発生したアンモニアと発酵後スラリーから発生した硫化水素については、カバー資材を供試しなかった場合においても累積発生量が極めて低かったため、カバー資材による抑制効果については議論の対象から外した。

実験Ⅰでは、カバー資材 NP をスラリー上に積層させることにより、ほとんどすべてのガス発生量を抑制した。しかし、このカバー資材 NP がスラリーから発生する環境負荷ガスを抑制したことは、カバー資材が単なる物理的な蓋として機能したことによるものとは考えられない。また、実験Ⅰでは測定しなかったが嫌気性発酵に伴う有機物のガス化を踏まえると、メタンと同じ温室効果ガスである二酸化炭素についての測定も必要であると考えた。さらに、実験Ⅰでは乳牛ふん尿スラリーを草地還元することを想定したため、窒素とリン酸を含む化学肥料を撥水加工したカバー資材 NP を供試したが、対象とするスラリーの原料や処理方法ならびに、圃場において栽培する作物種によってはスラリーの養分調整に用いる化学肥料の種類が多岐にわたる可能性が高い。この場合、本実験結果と同じ環境負荷ガスの抑制効果を得られるとは限らない。

そこで実験Ⅱでは、カバー資材 NP に加えて撥水加工肥料資材の原料となる化学肥料を変更したカバー資材 SP、資材 CC を供試し、乳牛ふん尿スラリーから発生するアンモニア、メタン、硫化水素および二酸化炭素のガス抑制効果を評価した。また、カバー資材の溶解に伴うスラリー中の肥料成分量の変化についても合わせて評価した。

アンモニアについては、カバー資材 NP または資材 SP を発酵後スラリーに供試することにより著しくガス発生量が減少した。しかし、カバー資材 CC にはガス発生量の抑制効果は見られなかった。ガス発生を抑制したカバー資材 NP および資材 SP の原料に用いた肥料はいずれも

酸性塩であり、抑制効果が認められなかったカバー資材 CC の原料に用いた炭酸カルシウムは塩基性塩である。これらの結果から、アンモニアはスラリー中の水分を介して酸性塩であるカバー資材 NP または資材 SP に吸着され、ガス発生量が抑制された可能性が高いと考えられた。

メタンについては、発酵前スラリーならびに発酵後スラリーともに、カバー資材 NP および資材 SP を供試することにより著しくガス発生量が減少した。しかし、カバー資材 CC はガス発生量が増加した。アンモニアと同じく、酸性塩のカバー資材 NP、資材 SP に抑制効果が認められたが、メタンは中性かつ親水性が低いため、アンモニアの抑制メカニズムとは異なることが示唆された。4-5 節で述べるように、酸性塩のカバー資材がメタンのガス発生挙動に何らかの影響を及ぼした可能性があると考えられた。

硫化水素については、発酵前スラリーはカバー資材 NP を供試することによりガス発生量が増加した。一方で、カバー資材 CC はガス発生量を抑制し、とくにカバー資材 SP については著しく発生量を抑制した。硫化水素はアンモニアと同様に親水性は高いが、弱酸性の無機物質である。本実験におけるアンモニアやメタンの結果から推察すると、酸性塩のカバー資材であれば同じ抑制メカニズムを示すと考えられたが、カバー資材 NP と資材 SP は異なる結果となった。硫化水素のガス発生抑制メカニズムについては、さらなる検証が必要である。

二酸化炭素については、発酵前スラリーはカバー資材 SP にガス発生の抑制効果は認められず、カバー資材 NP および資材 CC を供試するとガス発生量が増加した。発酵後スラリーについては、カバー資材 CC に抑制効果は認められなかったが、カバー資材 NP および資材 SP を供試することにより、対照と比べて発生が促進された。先に述べたとおり、乳牛ふん尿スラリーを貯留槽に入れ、曝気や攪拌を行わずに放置すると有機物の分解に溶存酸素が消費されるため、スラリー内部は嫌氣的な状態となりメタンが生成する。一般的に、メタンは酸素の存在下においてメタン酸化菌により酸化される(伊藤ら 2005)。メタンを著しく抑制したカバー資材 NP と資材 SP がいずれも二酸化炭素の発生量を増加させていることから、これらの資材を供試した場合には、カバー資材の空隙に存在する酸素を介してメタン酸化が活発となり、二酸化炭素に変換されている可能性が考えられた。

一方、実験期間中に撥水加工肥料資材の一部がスラリーに溶解したが、実験終了時においてもその大部分がスラリー上に浮いた状態で残っていた。これらの結果から、水に溶けやすい肥料であってもスラリー表面に浮いた状態で積層可能なカバーとするためには、原料に用いる化学肥料を数 $10\mu\text{m}$ 程度の粒子径に粉碎し、その表面上に疎水性シリカを均一に付着させることが重要であると判断された。したがって、今回供試した肥料以外についても同じ処理を施すことで、スラリー上を覆うカバー資材として使用可能となると判断できた。また、カバー資材がスラリーとの界面で緩やかに溶解することにより、スラリー中の肥料成分含有量の増加も可能とした。しかし、カバー資材 NP、SP、CC とともに、発酵後スラリーにおける肥料成分の増加量が発酵前スラリーより少ない傾向が認められ、同じカバー資材を供試しても、発酵前後のスラリーへの溶解量に差が生じた。これは、発酵に伴うスラリーの乾物率と炭素

含有量の減少、pH 値の上昇などスラリー理化学性の変化が影響していると考えられた。

そこで次章では、カバー資材を乳牛ふん尿スラリー上に積層することによるスラリーの理化学性の変化を想定し、これらカバー資材種の違いにより乳牛ふん尿スラリーから発生する環境負荷ガスの抑制効果が異なることについて検証した。

3-6 要約

本章では、まず貯留中における発酵前後の乳牛ふん尿スラリーから発生している環境負荷ガスの実態を確認した。バイオガスプラントにおける発酵後の乳牛ふん尿スラリーは、硫化水素の発生量は低減するものの、アンモニアやメタンについては発酵前スラリーより発生量が著しく多いことが明らかとなった。二酸化炭素については、他のガスに比べると発酵前後スラリー間の差は小さかった。次に、第 2 章で試作したカバー資材を発酵前後のスラリー上に供試して、スラリーから発生する環境負荷ガスの抑制効果を検証した。試作したカバー資材 NP および、資材 SP は貯留中の乳牛ふん尿スラリーから発生するアンモニアやメタンの発生を著しく抑制させたが、二酸化炭素については発生量を増加させた。カバー資材 CC は資材 NP および、資材 SP と比較するとガス発生量の抑制効果は少なかった。一方、アンモニアとメタンのガス発生量を抑制したカバー資材 NP と資材 SP については、実験後の乳牛ふん尿スラリー中の肥料成分が増加していたが、カバー資材 CC の増加量は少なかった。

第4章 環境負荷ガスの抑制メカニズム

4-1 はじめに

前章で述べたように、貯留中の乳牛ふん尿スラリーから発生する環境負荷ガスは、バイオガスプラントにおけるメタン発酵の発酵前と発酵後では発生するガスの種類ならびにガス発生挙動が大きく異なることが明らかとなった。また、乳牛ふん尿スラリーから発生する環境負荷ガスを抑制する目的でスラリー上に積層したカバー資材についても、カバー資材が異なればガスの抑制効果が違うことを認めた。とくに、酸性塩を原料とするカバー資材を供試した場合に、アンモニアやメタンなどの発生を効果的に抑制した。この結果は、カバー資材がスラリー上に浮遊する単なる物理的な蓋としてガス発生を抑えているわけではないことを示している。図16に、乳牛ふん尿スラリーにカバー資材を積層させた状態において想定されるスラリーのガス発生挙動に与える影響因子の概念図を示した。これら想定されるガス発生挙動の影響因子による寄与の有無および寄与率は定かでない。

そこで本章では、ガス発生挙動の影響因子として想定したカバー資材の空気拡散性と溶解に伴う発酵挙動の変化、およびカバー資材のガス吸着性について調べ、実用化に向けてのカバー資材種選定の指標となるガス抑制メカニズムの解明を試みた。なお、乳牛ふん尿スラリーは、アンモニアやメタンなどの環境負荷ガスの発生量が著しく多かった発酵後スラリーのみを実験に供試した。

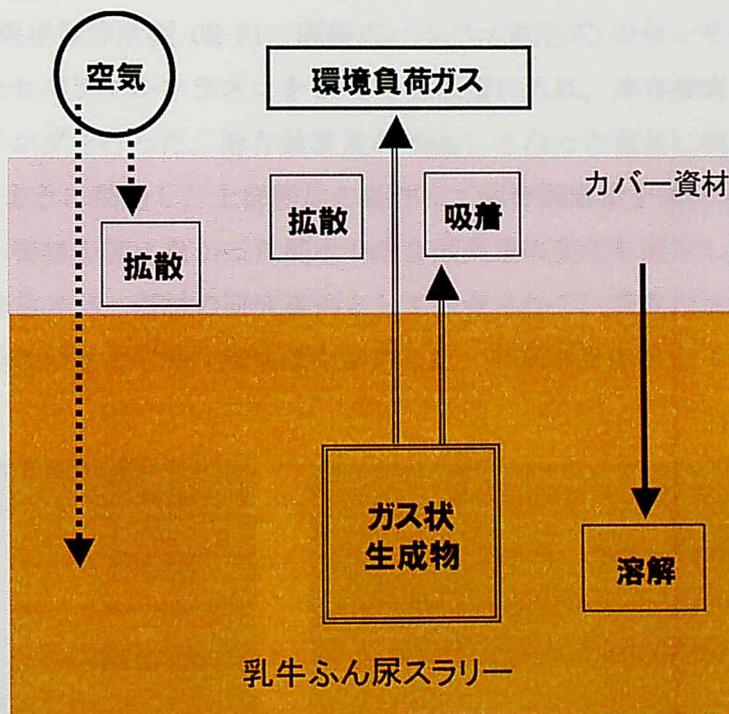


図16 カバー資材を乳牛ふん尿スラリー上に積層させた状態において想定されるガス発生挙動に与える影響の概念図

4-2 実験材料

4-2-1 供試乳牛ふん尿スラリー

帯広畜産大学附属畜産フィールド科学センター内の乳牛ふん尿を原料とするバイオガスプラントにおいて、第3章および第4章と同じくメタン発酵槽から発酵済スラリーを採取した。使用直前まで、2°Cで保存した。

4-2-2 撥水加工肥料資材(カバー資材)

第3章の実験IIと同じく、カバー資材 NP, 資材 SP, 資材 CC の3資材すべてを供試試料とした。

4-3 実験方法

4-3-1 カバー資材の空気拡散性(溶存酸素量の変化)

カバー資材がスラリーへの外気の流入(拡散)に与える影響を把握するために、乳牛ふん尿スラリーの代わりに水を供試し、カバー資材が水の溶存酸素量に与える影響を調べた。実験は以下の手順で行った。

300mL のセパラブルフラスコに、蒸留・脱イオン処理を行った純水 200mL を入れ、純水の中に溶存酸素計(堀場製作所製 OM-51, 隔膜式バルバニ電池式)のセンサー部を挿入した。次に、純水の入ったセパラブルフラスコを 25°C の恒温槽に入れ、溶存酸素量が 0mg/L となるまで窒素にてバブリングを行った。溶存酸素量が 0mg/L となった直後に純水上にカバー資材を厚み 10mm となるように積層し、上部開放の条件にて溶存酸素量を連続的に測定した。なお、対照としてカバー資材を加えなかった純水の溶存酸素量の変化も測定した。さらに参考試験として、欧州で簡易カバー資材の研究事例として報告されている食用油についても純水上に積層させ、同じ条件のもとで溶存酸素量を測定した。実験概要を図 17 に示した。

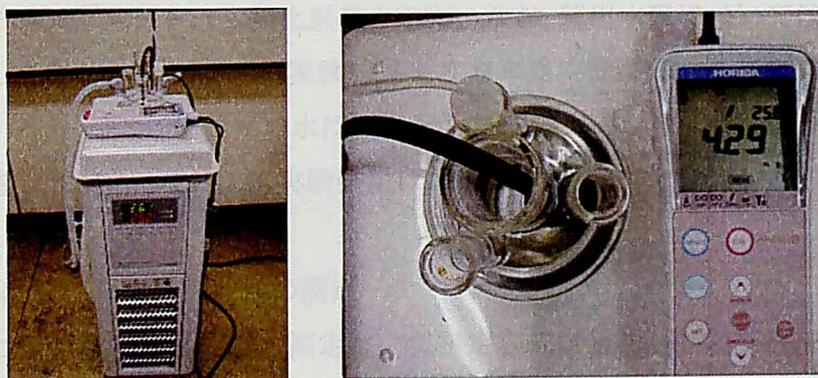


図17 溶存酸素量の測定実験概要

4-3-2 カバー資材の溶解性

カバー資材が乳牛ふん尿スラリーに溶解することによるスラリーの成分含量や発酵挙動への影響を確認するために、カバー資材に含まれる肥料成分(窒素, リン酸, カルシウム)の乳牛ふん尿スラリーへの溶解量を調べた。実験は以下の手順で行った。

300ml のトールピーカーに 200ml の乳牛ふん尿スラリーを入れ、スラリー上にカバー資材を積層厚み 10mm となるように加え密閉した。25℃条件下で 7 日間静置した後、カバー資材およびカバー資材に接触していたスラリー一部を取り除いた後、残ったスラリーをよく混合してろ過前試料とした。次に、このろ過前試料を遠心分離機で処理を行い半透明の懸濁液を得た。この懸濁液をテフロン製メンブランフィルタ(孔径 0.45 μm)でろ過を行い、ろ過後試料(ろ液)を得た。このろ過前試料およびろ過後試料(ろ液)について 3-3-3 項と同様の方法で窒素, リン酸, カルシウムを測定した。

4-3-3 カバー資材のガス吸着性

スラリーから発生するガス生成物の拡散に与える影響として、カバー資材のガス吸着性を検討した。ただし、本研究におけるカバー資材は、乳牛ふん尿スラリー上に積層させることを前提としているので、カバー資材とスラリーとの界面における水分(水蒸気)の影響は無視できない。すなわち、カバー資材とスラリー上の界面は相対湿度 100%の環境下であることが想定され、スラリーから発生するガスは水との競争吸着の状況にあるものと考えられる。また、アンモニアと二酸化炭素は親水性の高いガスであり、水と凝縮的にカバー資材上に固定されるものと示唆された。そこで、カバー資材の吸着性を確認するため、水を共存させた平衡吸着量と乾燥雰囲気での平衡吸着量をそれぞれ測定した。

(1) 水共存下における平衡吸着量の測定

水共存下における平衡吸着量の測定は図 18 に示した実験器具を用いて以下の手順で行った。デシケータ容器(容積 20.27L)に、所定量のカバー資材と水を入れた。容器を密閉した後、既知濃度の対象ガスを注入して 1 日以上放置した。この操作を繰り返し行い、水への吸収量を考慮して平衡吸着量を算出した。なお、実験は 25℃の恒温槽にて行った。測定対象としたガスは、アンモニア、メタン、二酸化炭素とした。なお、硫化水素については発酵後スラリーを供試試料としたため、これまでの実験結果よりガス発生量が著しく少ないと判断したため測定は行わなかった。また、加湿用の水は 5ml とした(25℃-20.27L の飽和水蒸気量は約 0.5ml であり、10 倍量に設定)。なお、本実験装置におけるガス平衡濃度の最大設定は 1,000ppm とした。

(2) 乾燥条件下における平衡吸着量の測定

乾燥条件下における平衡吸着量の測定は、気相定容式定量法(古谷 1999)に準じ図 19 に示した実験器具を用いて以下の手順で行った。カバー資材 0.2g を秤量し吸着管に充填した。吸着管を 25℃に調整した後、測定管内を真空脱気した。図 19 のバルブ 2 を閉にしてバルブ 1

を開き、所定圧の対象ガスをバルブ 2 の手前まで供給し圧力測定を行った。つぎに、バルブ 1 を閉にバルブ 2 を開にして所定圧の対象ガスをカバー資材に供給した。この操作を繰り返して、カバー資材の平衡圧を測定して測定系内の容積と圧力の関係からカバー資材の吸着量を算出した。測定対象としたガスは、上記(1)と同じくアンモニア、メタン、二酸化炭素とした。なお、本実験装置におけるガス平衡濃度の最大値は上記(1)の 100 倍量となる 100,000ppm とした。

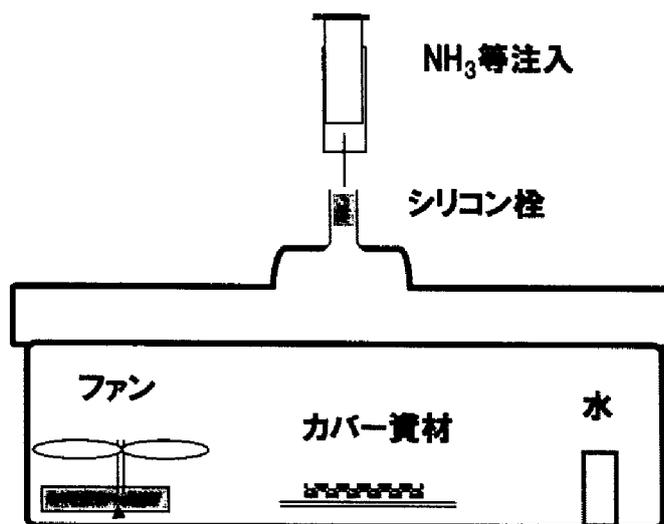


図18 水共存下における平衡吸着量の測定器具

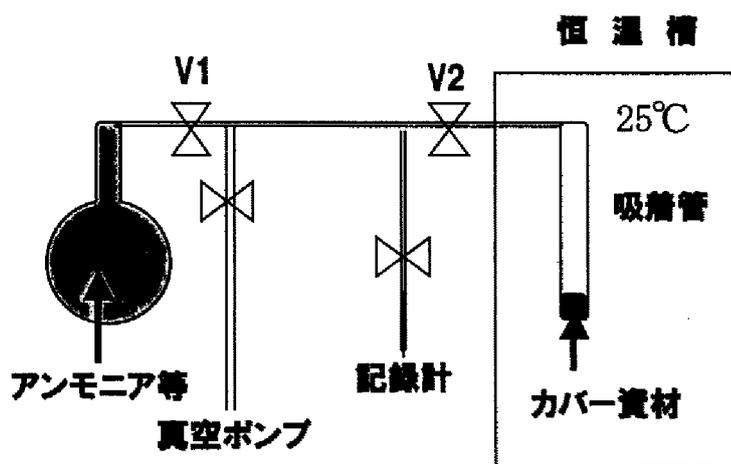


図19 乾燥条件下における平衡吸着量の測定器具

4-4 実験結果

4-4-1 カバー資材の空気拡散性(溶存酸素量の変化)

対照としてカバー資材を加えなかった純水の溶存酸素量の経時変化を図 20 に示した。溶存酸素量は概ね 24 時間で飽和し、実験開始後 100 時間から 150 時間の溶存酸素量の平均値は 4.59mg/L であった(図 20a)。

カバー資材 NP を供試した純水の溶存酸素量の実験開始後 100 時間から 150 時間の平均値は 3.36mg/L であり、対照としたカバー資材無よりも空気の拡散(流入)が阻害されていることが認められた。しかし、カバー資材 SP は 4.68mg/L、資材 CC は 4.84mg/L の溶存酸素量となり、カバー資材無の溶存酸素量と変わらなかった(図 20b)。また、参考実験として実施した食用油をカバー資材として供試した溶存酸素量の平均値についてもカバー資材無と変わらず 4.54mg/L であった(図 20c)。

4-4-2 カバー資材の溶解性

4-3-2 項記載の方法で採取したスラリーのろ過前とろ過後(ろ液)に含まれる窒素、リン酸、カルシウムの濃度測定結果を表 6 に示した。

カバー資材 NP は、ろ過前およびろ過後(ろ液)スラリーとともに資材 NP の含有成分である窒素とリン酸の濃度が著しく増加した。また、ろ過前とろ過後(ろ液)の成分量に差異がなかったことより、窒素とリン酸はスラリーに溶解していることが認められた。

カバー資材 SP は、ろ過前スラリーにおいて含有成分であるリン酸とカルシウムの濃度増加は認められたが、資材 NP ほど顕著には増加しなかった。また、ろ過後(ろ液)スラリーのリン酸とカルシウムの濃度はろ過前スラリーより著しく少ないことから、リン酸とカルシウムはスラリー中に資材 SP の粒子として、あるいは資材 SP がスラリーに溶解後、スラリー中の含有物質との反応に伴う再結晶物として析出し、スラリー中に浮遊していることが考えられた。

カバー資材 CC についても、カバー資材 SP と同じくろ過前スラリーで資材 CC の含有成分であるカルシウム濃度が若干増加した。しかし、ろ過後(ろ液)スラリーについては濃度が低下した。この濃度低下は、スラリー液相中の含有成分であるカルシウムが何らかの要因で析出(固体化)したことを示している。したがって、カバー資材 CC については、その構成成分である炭酸カルシウムがスラリーに溶解することにより、スラリーの基質を変化させることが示された。

4-4-3 カバー資材のガス吸着性

(1) 水共存下における平衡吸着量

デシケーター内での水共存下におけるアンモニアの吸着量の測定結果に基づく両対数グラフ

を図 21 に示した。水蒸気飽和雰囲気におけるアンモニアの吸着性の序列は、カバー資材 SP、資材 NP、資材 CC の順となった。しかし、カバー資材 CC は資材 SP および資材 NP に比べてアンモニア吸着力が顕著に低かった。なお、加湿水 (5ml) のアンモニア濃度は 0.008mmol であり、カバー資材の吸着量に比べて約 1/1000 量であったため測定結果には考慮しなかった。なお、メタンおよび二酸化炭素についても同様の測定を実施したが、吸着量が極めて低く有意な結果が得られなかった。

(2) 乾燥条件下における平衡吸着量

乾燥条件下における平衡吸着量の測定結果を図 22 に両対数グラフにて示した。

アンモニアの吸着量の序列は水蒸気飽和雰囲気における実験結果と同じくカバー資材 SP、資材 NP、資材 CC の順であったが、吸着量の絶対値は水共存下に比べてはるかに低い値であった (図 22a)。

メタンの吸着量の序列はカバー資材 NP, SP, CC とともにアンモニアの吸着量に比べて 1/1000 以上低くかつ、アンモニアと比べるとカバー資材による吸着量の差は極めて小さかった (図 22b)。

二酸化炭素の吸着量の序列は、アンモニアでは一番低かったカバー資材 CC が高く、以下カバー資材 SP、資材 NP の順であったが、メタンと同じくアンモニア吸着量に比べて 1/1000 以上低かった (図 22c)。

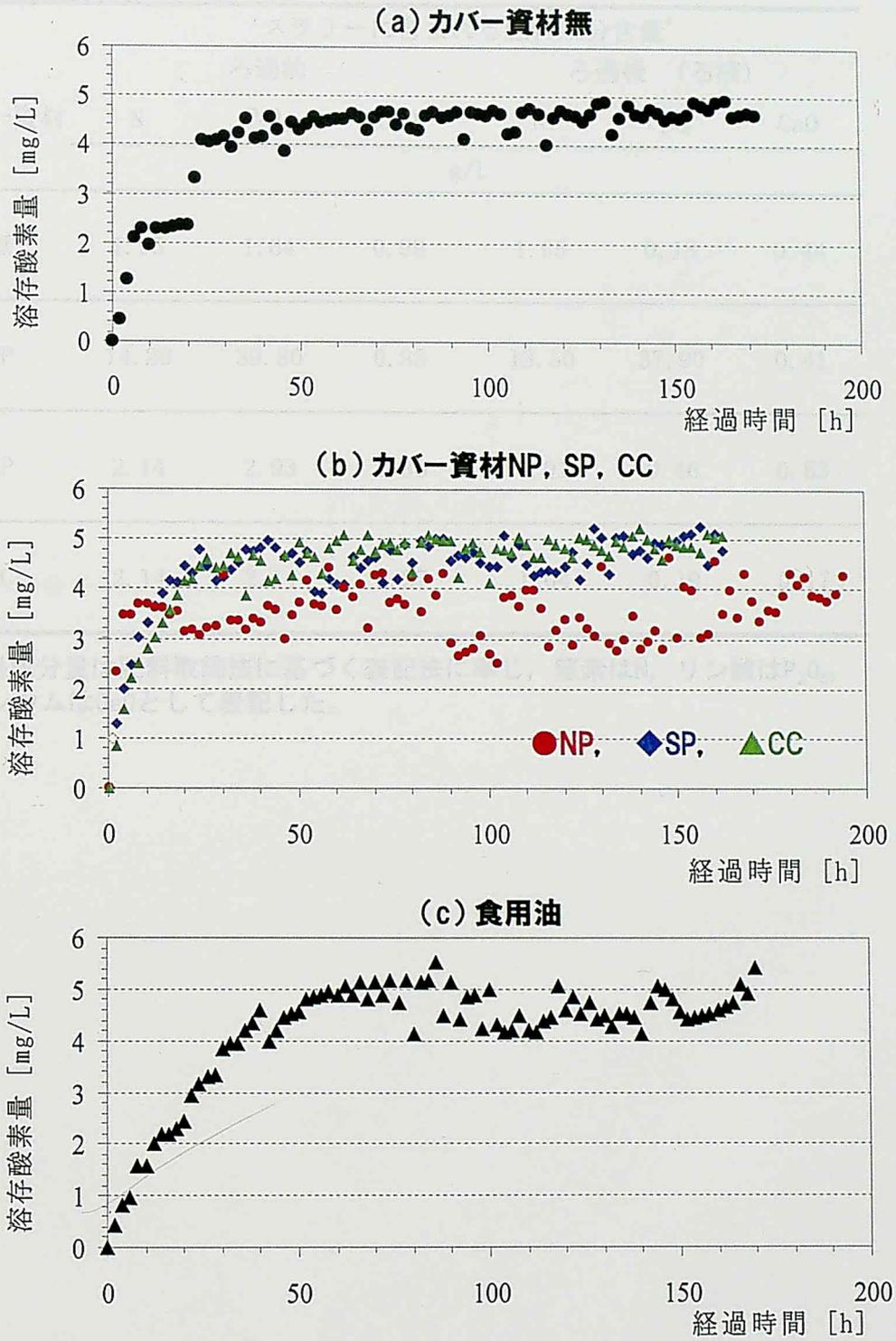


図20 溶存酸素量の経時変化
 (a) カバ-資材無, (b) カバ-資材NP, SP, CC, (c) 食用油

表6 カバー資材を溶解させたときのスラリーの肥料成分量

カバー資材	スラリーに含まれる肥料成分含量*					
	ろ過前			ろ過後 (ろ液)		
	N	P ₂ O ₅	CaO	N	P ₂ O ₅	CaO
	g/L					
無	1.95	1.64	0.99	1.05	0.18	0.44
NP	14.20	39.80	0.85	13.50	37.90	0.41
SP	2.14	2.93	1.38	1.01	0.46	0.53
CC	2.14	2.14	1.27	1.04	0.19	0.17

* 肥料成分量は肥料取締法に基づく表記法に準じ、窒素はN、リン酸はP₂O₅、カルシウムはCaOとして表記した。

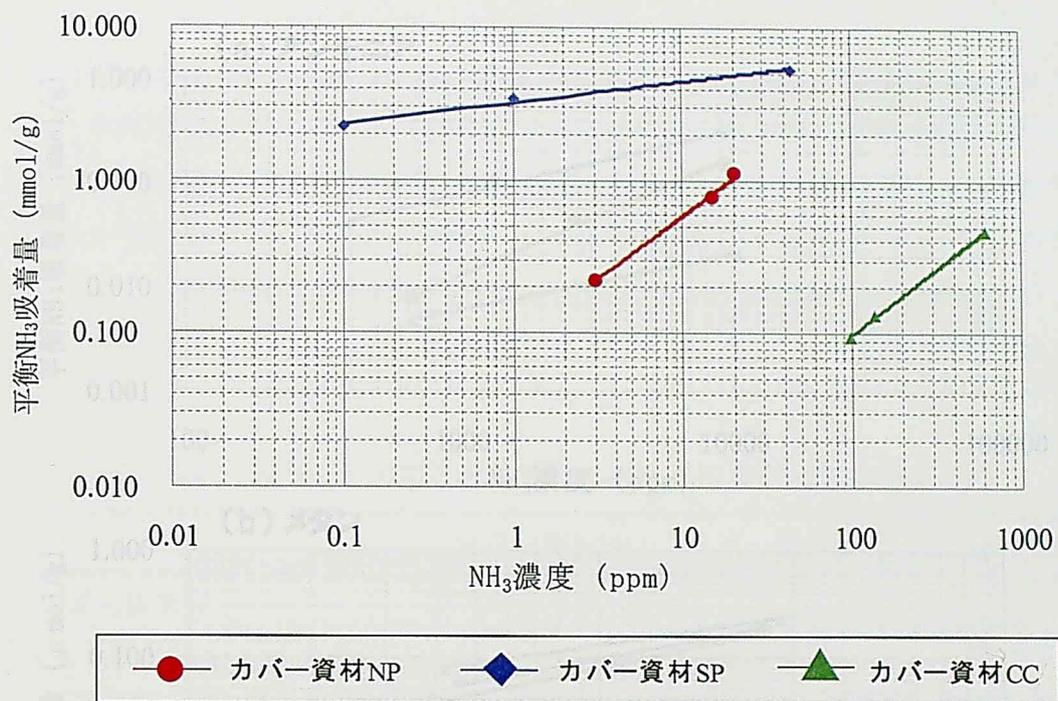


図21 水共存下におけるアンモニアの吸着量

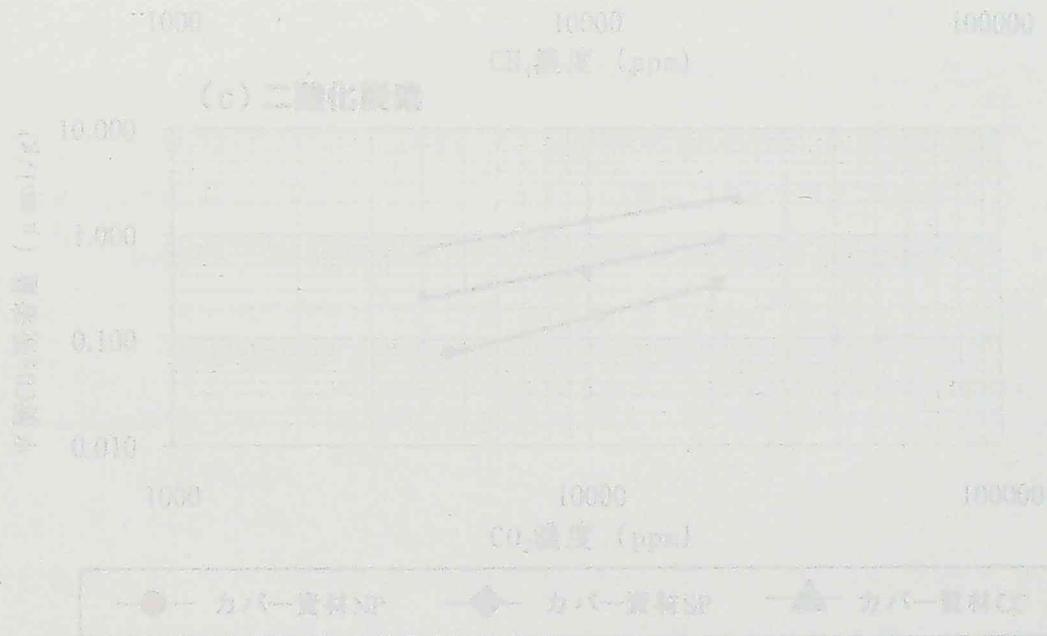


図22 乾燥条件下における環境負荷ガスの吸着量
(a) アンモニア、(b) メタン、(c) 二酸化炭素

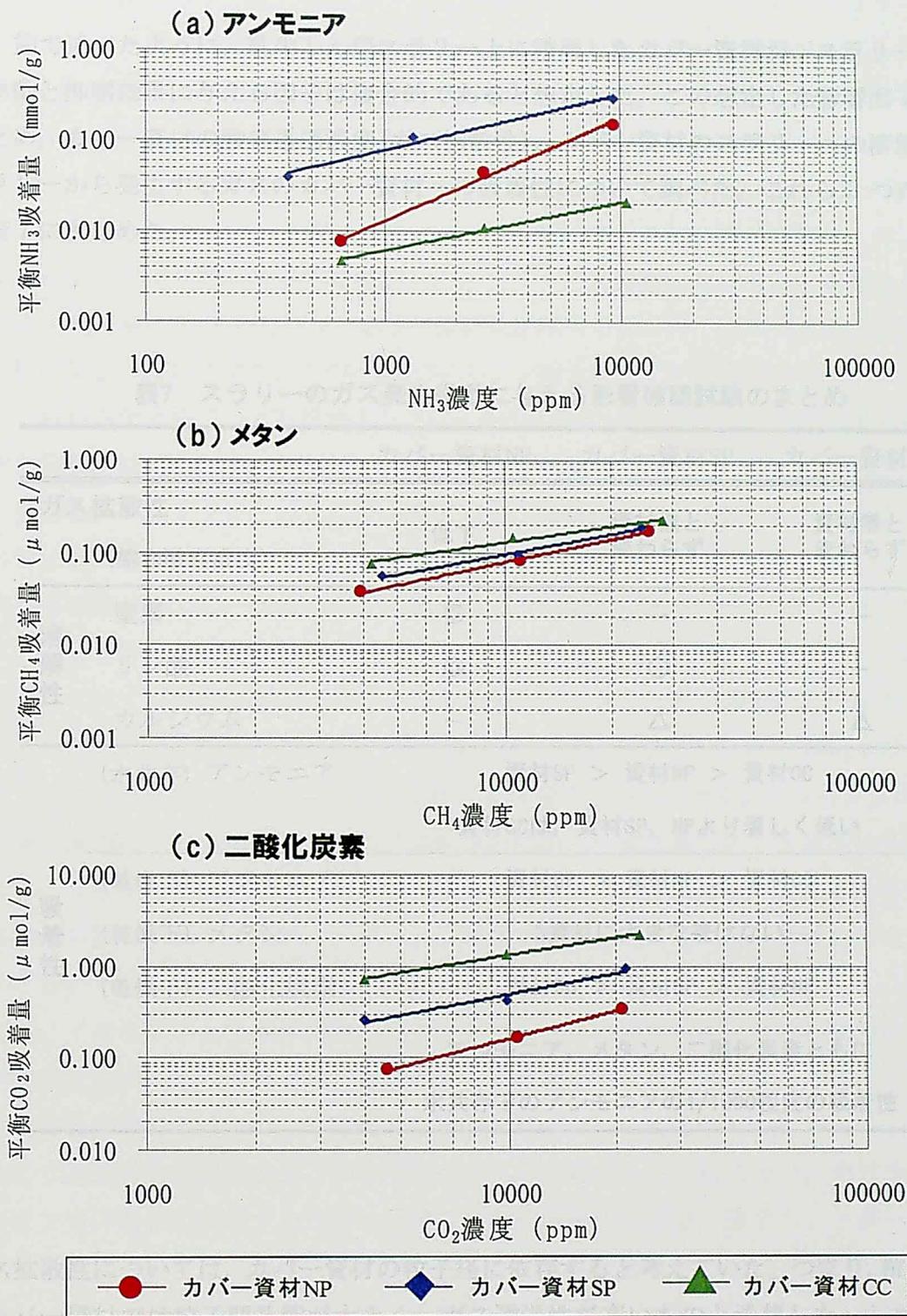


図22 乾燥条件下における環境負荷ガスの吸着量
 (a) アンモニア, (b) メタン, (c) 二酸化炭素

4-5 考察

4-1 節で述べたように、乳牛ふん尿スラリー上に積層したカバー資材が、スラリーのガス発生挙動と抑制効果に与える因子は複合的であると想定した。この想定した影響因子を検証するため、カバー資材の酸素透過濃度(ガス拡散性)、カバー資材のスラリーへの溶解性およびスラリーから発生するガスのカバー資材への吸着性について調べた。これら3つの実験結果を表7にまとめた。

表7 スラリーのガス発生挙動に与える影響確認試験のまとめ

		カバー資材NP	カバー資材SP	カバー資材CC
ガス拡散性 (飽和酸素濃度)		低下	資材無と変わらず	資材無と変わらず
溶解性	窒素	◎	—	—
	リン酸	◎	○	—
	カルシウム	—	△	△
(水共存) アンモニア		資材SP > 資材NP > 資材CC 資材CCは、資材SP, NPより著しく低い		
吸着性	(乾燥下) アンモニア	資材SP > 資材NP > 資材CC		
	(乾燥下) メタン	3資材に大きな差はない		
	(乾燥下) 二酸化炭素	資材CC > 資材SP > 資材NP		
	アンモニア, メタン, 二酸化炭素ともに 水共存下のアンモニアの1/1000程度の吸着性			

ガス拡散性については、カバー資材の粒子径に依存すると考えていた。つまり、粒子径が大きいカバー資材では粒子間孔隙が大きく、ガス透過性が高いものと予想した。しかし、2-3 節で測定したカバー資材の平均粒子径(資材 NP: 55.58 μm, 資材 SP: 30.93 μm, 資材 CC: 10.47 μm)では、平均粒子径が一番大きいカバー資材 NP の溶存酸素量が一番低い結果となった。一方、参考実験として行った食用油の積層においても溶存酸素濃度の低下が認められなかった。このことは、本測定方法の妥当性に課題があることを示しており、ガス透過性に及ぼす影響については今後の検討が必要である。

溶解性の実験では、カバー資材 NP の窒素とリン酸はスラリーへの溶解が認められた。したがって、カバー資材 NP についてはスラリーに溶解した窒素とリン酸成分が、スラリーの発酵挙動すなわちガス発生挙動に何らかの影響を及ぼしていることが示唆された。しかし、カバー資材 SP のリン酸は溶解量が少なかった。これは、カバー資材 SP のリン酸成分である過リン酸石灰がスラリーへの溶解に伴い、スラリー中のカルシウムとの反応が起こり、不溶性のリン酸カルシウムとして再結晶化したと推察された。一方、カバー資材 SP および資材 CC のカルシウムについては、カバー資材の粒子としてあるいは、スラリーへの溶解に伴うスラリーの基質の変化により結晶物として析出し、スラリー中に浮遊していることが考えられた。このカルシウム結晶物の組成については今後の調査課題であるが、カルシウムがスラリー中のリン酸成分との反応により、カバー資材 SP のリン酸と同じく不溶性であるリン酸カルシウムとして再結晶化されていると推察された。しかし、カバー資材 CC は二酸化炭素と硫化水素の発生を抑制した。これは、スラリーの pH 上昇などに起因し、スラリーの基質の変化(微生物挙動、有機物がカルシウムとの反応により安定化、硫黄化合物の挙動)など、複合的な要因が寄与していると推察された。

水共存下におけるカバー資材へのガス吸着性については、カバー資材 SP と資材 NP のアンモニアの吸着量がカバー資材 CC の吸着量に比べて著しく大きかった。一方、メタンと二酸化炭素についてはすべてのカバー資材で吸着量が極めて小さく、本実験条件下では有意な結果が得られなかった。乾燥条件の吸着性は、水共存下の 100 倍量となる 100,000ppm のガス平衡濃度まで測定できたが、アンモニアも水共存下より極めて小さい吸着量となった。また、メタンと二酸化炭素については、アンモニアよりさらに小さい吸着量であり有意な結果が得られなかった。したがって、スラリーから発生するアンモニアの抑制については水共存下において吸着効果の寄与が示されたが、メタンと二酸化炭素についてはカバー資材への吸着効果はほとんど無いと判断された。水共存下における吸着性が乾燥条件下より大きくなったことについては、アンモニアと二酸化炭素の場合、カバー資材の原料表面に有する吸着水とアンモニアが水素結合のような形態で結び付くことによる補足(吸着)と示唆された。しかし、メタンは疎水性物質であるため、吸着水の直接の影響は少ないと考えられた。

今回の実験条件とは異なるが、嫌気性消化ガスの分離プロセスによると、嫌気性消化ガス中のメタンガスを回収濃縮するために炭酸ガスを活性炭にて吸着分離することが示されており、二酸化炭素とメタンの混合ガスにおいてメタンは殆ど吸着されないガスと報告されている(春名 1999)。よって、酸性カバー資材である資材 NP および資材 SP による乳牛ふん尿スラリーから発生するメタンの抑制効果については、3-5 節で考察したようにメタン酸化菌の関与も含めてさらなる検証が必要である。

4-6 要約

本章では、カバー資材の違いにより乳牛ふん尿スラリーから発生する環境負荷ガスの抑制メカニズムについて検討した。そのため、カバー資材を乳牛ふん尿スラリー上に積層させた状態におけるスラリーのガス発生挙動の影響因子を想定した。実験は、カバー資材の酸素透過濃度(ガス拡散性)とスラリーへの溶解性およびスラリーから発生するガスのカバー資材への吸着性について調べた。なお、吸着性については水共存下と乾燥条件の2条件にて行った。

ガス拡散性については、溶存酸素量をゼロにした純水上にカバー資材を積層させて溶存酸素量の変化を連続的に測定した。カバー資材 NP を供試した純水については対照より溶存酸素量が少なく、空気の拡散(流入)が阻害されていることが認められた。しかし、カバー資材 SP および資材 CC については対照の溶存酸素量とほぼ同じ値を示した。一方、参考実験として実施した食用油においても溶存酸素量が対照と差がなかったため、測定方法の妥当性に課題が残った。

溶解性については、乳牛ふん尿スラリー上に7日間積層させていたカバー資材を取り除いたスラリーと、このスラリーを遠心分離ならびにろ過処理を行ったろ液について肥料成分を測定した。カバー資材 NP の窒素とリン酸および資材 SP のリン酸については、ろ過前およびろ過後(ろ液)スラリーともに濃度の増加が認められ、窒素とリン酸はスラリー中に溶解していることが示された。しかし、カルシウムについては、カバー資材 SP および資材 CC ともにろ過前スラリーでは濃度が増加したが、ろ過後(ろ液)スラリーにおいては、資材 SP はほとんど濃度の増加は認められず、資材 CC においては濃度が減少した。このカルシウムについては、カバー資材の粒子として、あるいはスラリーへの溶解に伴うスラリーの基質の変化により結晶物として析出し、スラリー中に浮遊していることが考えられた。またカルシウムについては、スラリーへの溶解によりスラリーの基質が変化し、その結果としてスラリーのガス発生挙動に影響を与えていることが示唆された。

吸着性については、水共存下と乾燥条件下にて実験した。水共存下における吸着性については、カバー資材 SP と資材 NP にアンモニアの吸着性が認められた。しかし、メタンと二酸化炭素については吸着性が認められなかった。乾燥条件下においては、アンモニアについても極めて小さい吸着量であった。また、メタンと二酸化炭素の吸着量はアンモニアよりさらに小さかった。したがって、スラリーから発生するアンモニアの抑制については吸着効果の寄与が示されたが、メタンと二酸化炭素についてはカバー資材への吸着効果はほとんど無いと判断された。

第5章 実用化に向けた取り組み

5-1 はじめに

これまで、実験室規模にて乳牛ふん尿スラリーにカバー資材を供試し、乳牛ふん尿スラリーから発生する環境負荷ガスの抑制効果ならびに、スラリーの肥効成分の変化について検証した。また、カバー資材がスラリーのガス発生挙動に与える影響要因を調査して環境負荷ガスの抑制メカニズムについても検討した。今後も引き続き、カバー資材種の仕様(原料種、粒径など)を検討するとともに、ガス抑制のメカニズムについても精査する予定である。

一方、本研究で得られた技術と成果の実用化を目指す場合、実用規模におけるスラリー貯留槽での実験検証が必要である。実用規模のスラリー貯留槽は直径が数十m以上、高さも数mにおよび、貯留量は数千トン規模となる。また、毎日新たなふん尿スラリーが投入され続けている。これまでの実験では、カバー資材をスラリー上に均一に積層させることは容易に行えたが、実用規模のスラリー貯留槽では資材の散布と均一な積層が容易ではないことが予想される。さらに、気温、風雨、雪などの外的要因によるカバー資材の積層状況についての検証も必要となる。これら実用規模での実験を行うことで予期せぬ問題点が抽出され、課題毎のコストと酪農家が取組むメリットを精査することで事業化の可否が判断できると考えられる。

そこで本章では、実用化ならびに事業化を見据えて、実用規模におけるスラリー貯留槽へのカバー資材の積層実験を行い、実験室規模では想定できない問題点ならび課題を抽出した。実験は2006年12月と2007年7月の2回実施した。

5-2 実験材料および実験貯留槽

5-2-1 乳牛ふん尿スラリーと貯留槽

実験は、伊藤牧場(北海道野付郡別海町別海)の乳牛ふん尿スラリー貯留槽にて行った。伊藤牧場の家畜乳用牛頭数はおよそ70頭規模である。伊藤牧場における乳牛ふん尿は、まず固液分離機で処理され、固体部は堆肥化工程に、液体分は曝気槽(50m³×6槽)に移送される。曝気槽での好気性処理期間は21日間であり、処理後にスラリー貯留槽に貯められる。スラリー貯留槽は直径23m、高さ4.6mであり最大貯留量はおよそ2000m³である。スラリー貯留槽の外観写真を図23に示した。貯留槽にはタンク内部が見渡せる立ち台(梯子で昇降する貯留槽の上部にある1m×1m程度の架台)が対角に2ヶ所ある。本報告書では、この立ち台を以下では架台と記載した。

5-2-2 流水加工
 本工場で4-1-2乳の
 ながら、カバー資材取
 置が多いため、本工
 原料料であるサン
 合は混合機(ホフカワ
 システム製)の
 ースヤナ 3000L 容量
 るいを用いた。製作した
 フレコンパックの外観

架台 →

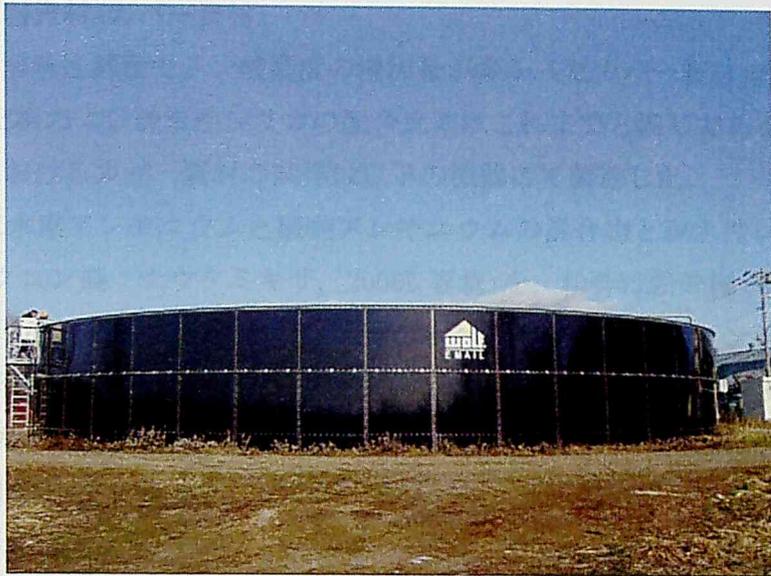


図23 伊藤牧場の乳牛ふん尿スラリー貯留槽

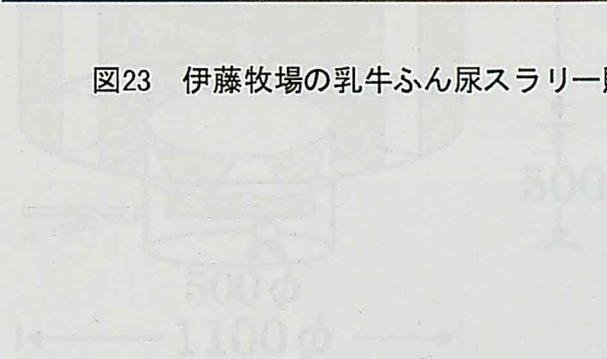


図24 カバー資材1P 100kg入りのフレコンパック

5-2-2 撥水加工肥料資材(カバー資材)

本実験では4-4-2項の溶解性試験でリン酸濃度の増加量が多かったカバー資材NPを用いた。なお、カバー資材NPの肥料および疎水性シリカの配合比率はこれまでと同じであるが、使用量が多いため、本実験におけるカバー資材の試作は以下の機器にて製造した。

原材料であるリン酸二水素アンモニウムと硫酸アンモニウムの混合物と疎水性シリカの混合は混合機(ホソカワミクロン製;ナウタミキサ, 2000L容量)を、粉碎は粉碎機(ホソカワミクロン製;ACM100)を用いた。粉碎品の加熱は蒸気加熱混合機(ホソカワミクロン製;ナウターミキサ 3000L容量, ジャケット付)を用いた。ふるいはJIS-Z8801の呼び寸法 $180\mu\text{m}$ のふるいを用いた。試作したカバー資材NPは800kgずつフレコンバック(1000L容量)に充填した。フレコンバックの外観図を図24に示した。

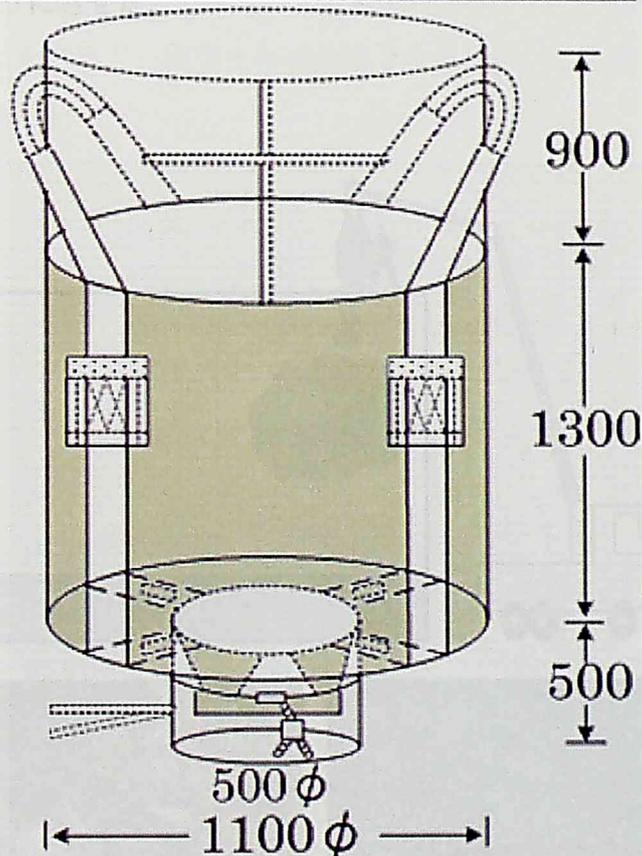


図24 カバー資材NP 800kg入りのフレコンバック

5-3 実験方法 (2007年7月10日)

5-3-1 散布実験 I (2006年12月6日)

実験は積雪の直前に行った。また、実験日におけるスラリー量は概ねスラリー貯留槽の1/3程度であった。

実験を始めるにあたり、カバー資材 NP が 800kg 入ったフレコンバック 15 袋を 10 トン増屯車トラック (積載重量 12 トン) に積載し、小型移動式クレーン車と並列してスラリー貯留槽に横付けした。次に、トラックに積載されたフレコンバックを 1 袋ずつクレーンにてスラリー貯留槽の上方まで吊り上げ、架台の近くまで移動させた。そして、架台上にいる作業者がフレコンバック下部の吐出口をカッターナイフで開口させてカバー資材 NP をスラリー上に散布 (投入) した。実験概要を図 25 に示した。この作業は 1ヶ所の架台上で実施したため、カバー資材 NP はスラリー貯留槽全体に行き渡らない。そこで、カバー資材を投入している間、貯留槽に備え付けられている攪拌装置を稼働させ、1箇所投入しているカバー資材 NP がスラリー表面全体を被うようにさせた。

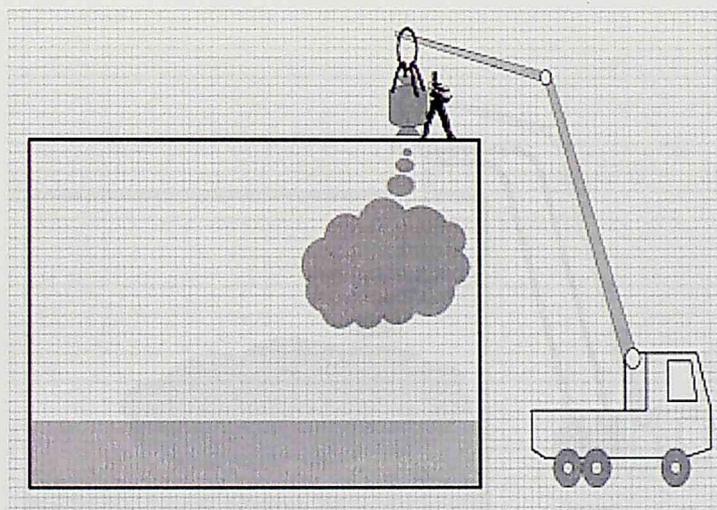


図25 散布実験 I の概要

5-3-2 散布実験Ⅱ (2007年7月19日)

実験は気温が高くなる初夏に行った。また、実験日におけるスラリー量は概ねスラリー貯留槽の1/3程度であった。

本実験では電源不要でエアバルブ対応の自動散布機を用いる手法を試みた。自動散布機は粉粒体真空搬送装置(ジャパンマシナリー製; VOLKMANN-VR450)を用いた。この粉粒体真空搬送装置(以下、装置と記載)は、コンプレッサーのエアを利用して装置内を真空にして粉体を吸引し、一定時間後に真空を停止させて排出口から粉体を排出する操作を繰り返す自動制御機である。本装置の仕様書によると吸引量は40~50kg/minである。具体的には、まずカバー資材 NP が800kg 入ったフレコンバック 15袋およびエンジン付コンプレッサーを積載したトラックと小型移動式クレーン車をスラリー貯留槽に横付けした。コンプレッサーのエア配管を装置に接続し、装置をクレーンにてスラリー貯留槽上に吊り上げた。次に、コンプレッサーを稼働させて装置の吸引筒からフレコンバック内のカバー資材を吸引し、断続的にカバー資材をスラリー上に散布(投入)した。実験概要を図26に、自動散布機の仕様図を図27に示した。なお、散布実験Ⅰと同じくカバー資材 NP をスラリー貯留槽に投入している間、散布したカバー資材 NP をスラリー表面全体に積層させるため、貯留槽に備え付けられている攪拌装置を稼働させた。

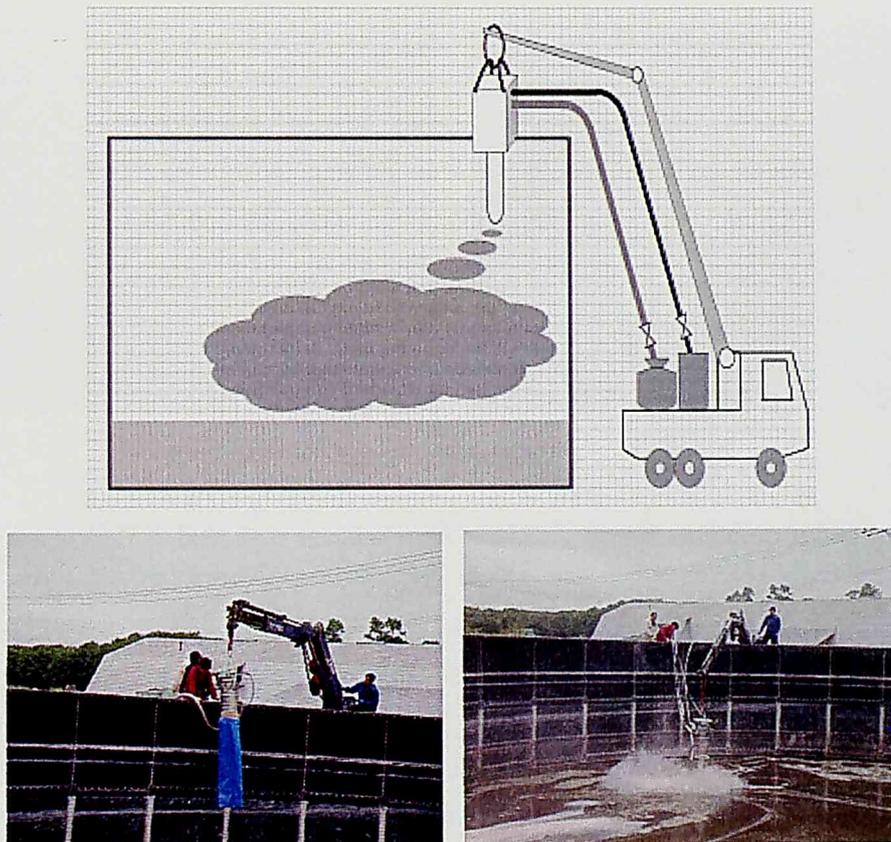


図26 散布実験Ⅱの概要

5-4-1 実験結果

5-4-1-1

5-4-1-2

5-4-1-3

5-4-1-4

5-4-1-5

5-4-1-6

5-4-1-7

5-4-1-8

5-4-1-9

5-4-1-10

5-4-1-11

5-4-1-12

5-4-1-13

5-4-1-14

5-4-1-15

5-4-1-16

5-4-1-17

5-4-1-18

5-4-1-19

5-4-1-20

5-4-1-21

5-4-1-22

5-4-1-23

5-4-1-24

5-4-1-25

5-4-1-26

5-4-1-27

5-4-1-28

5-4-1-29

5-4-1-30

5-4-1-31

5-4-1-32

5-4-1-33

5-4-1-34

5-4-1-35

5-4-1-36

5-4-1-37

5-4-1-38

5-4-1-39

5-4-1-40

5-4-1-41

5-4-1-42

5-4-1-43

5-4-1-44

5-4-1-45

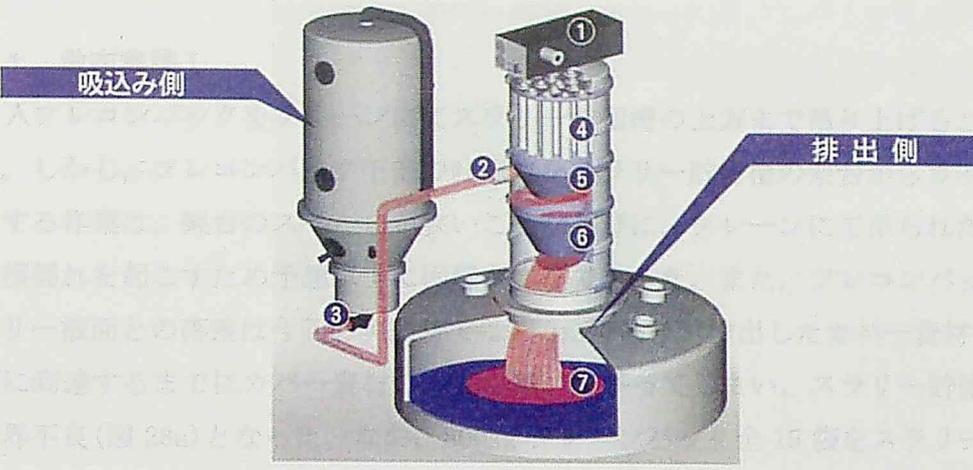


図27 自動散布機

- ①真空ポンプ, ②吸込口, ③吸込側, ④フィルター
- ⑤サイクロン, ⑥排出コーン, ⑦吐出口



図28 散布実験 I

(a) 視界不良状況, (b) カバー資材がスラリー表面を覆った状況

5-4-2 散布実験 II

カバー資材の舞い上がりを防ぐ目的で、装置の吐出口に布製のシートをスカート状に取り付けた。クレーンにて装置をスラリー貯留槽の上方に吊り上げた後、スカート状のシートが液面近くに位置するようにゆかって落とすした。この作業は容易に行えた。装置の機台はトレッタの荷台上でフレコンパックの上部に挿入し、吸込作業を行った。カバー資材の

5-4 実験結果

5-4-1 散布実験 I

800kg 入フレコンバックをクレーンにてスラリー貯留槽の上方まで吊り上げることは容易に行えた。しかし、フレコンバック下部の吐出口をスラリー貯留槽の架台からカッターナイフで開口する作業は、架台のスペースが狭いことならびに、クレーンにて吊られたフレコンバックは横揺れを起こすため予想以上に困難な作業であった。また、フレコンバックの吐出口とスラリー液面との落差は今回の実験時では約3mであり、排出したカバー資材 NP がスラリー液面に到達するまでにカバー資材の一部が舞い上がってしまい、スラリー貯留槽の周りは一時的に視界不良(図 28a)となった。なお、800kg フレコンバック全 15 袋をスラリー貯留槽に散布する作業は、3 名の人員でおよそ 5 時間を要したが、カバー資材 NP はスラリー表面(表面積 415m²)全体を被うことができた(図 28b)。このスラリー貯留槽は、カバー資材 NP を散布した以降も毎日ふん尿が投入され続け、数日後にはカバー資材は積雪(積雪量は不明)により覆われた。カバー資材を積層した 2006 年 12 月初旬から、貯留槽からスラリーを排出した 2007 年 5 月初旬の約 5 ヶ月間、カバー資材の一部はスラリー上に積層され続けていた。



図28 散布実験 I

(a)視界不良状況, (b)カバー資材がスラリー表面を覆った状況

5-4-2 散布実験 II

カバー資材の舞い上がりを防ぐ目的で、装置の排出口に塩ビ製のシートをスカート状に取り付けた。クレーンにて装置をスラリー貯留槽の上方に吊り上げた後、スカート状のシートが液面近くに位置するようにゆっくりと降ろした。この作業は容易に行えた。装置の吸引筒はトラックの荷台上でフレコンバックの上部口に挿入し、吸引作業を行った。カバー資材の

吸引時間と装置からの排出時間の時間設定は7秒と3秒にした。フレコンバックの吸引口から装置までは貯留槽の壁面を跨ぐため、約1mの揚程があったが、カバー資材の吸い上げに問題は無かった。しかし、フレコンバック内のカバー資材量が少なくなると吸引筒がフレコンバック自体を吸引してしまうことが頻繁に起こり、作業性が著しく低下した(図29a)。仕様書に基づく吸引量は40~50kg/minのため、800kg量では約20分の作業時間と計算していたが、今回の実験では約2倍の40分間を要した。装置の操作性に不慣れであることも否定できないが、吸引筒とホースが重くて長いため、取り回し操作が容易でなかったことが時間超過の原因と考えられた。結果として、長時間の作業となったが、カバー資材 NP はスラリー表面(表面積415m²)全体を被うことができた(図29b)。

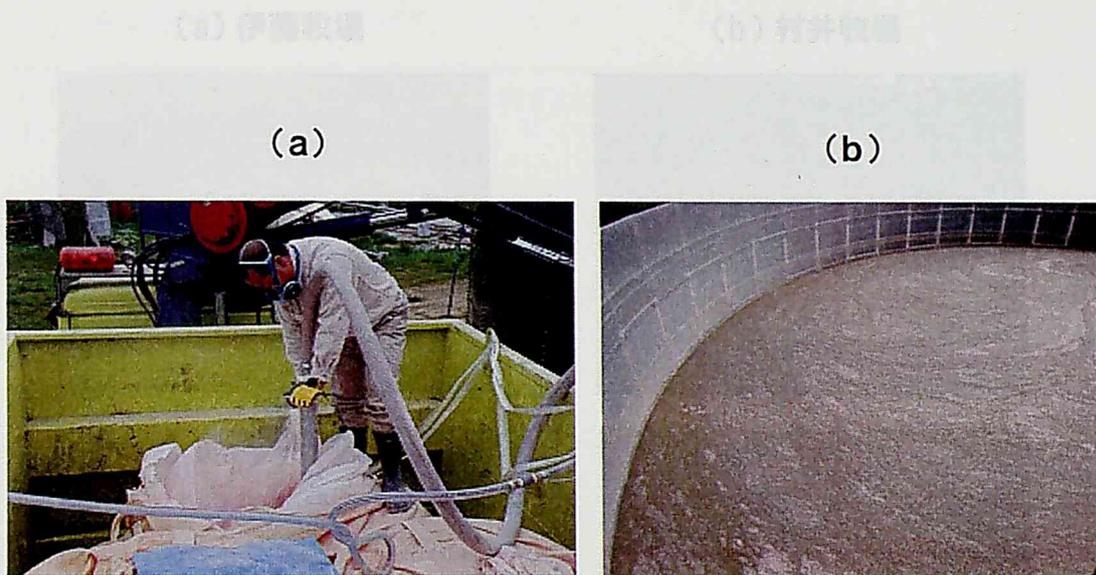


図29 散布実験Ⅱ

(a)吸引, 取り回し状況, (b)カバー資材がスラリー表面を覆った状況

スラリー貯留槽は、散布実験Ⅰと同じくカバー資材 NP を供試した以降も毎日ふん尿が投入され続けた。カバー資材 NP を散布した2ヶ月後、スラリーの積層状況を確認したところ、スラリーは貯留槽のおよそ1/2容量近くまで増えていた。また、スラリー表面は乾燥しており、厚みのあるスカムで被われていた。貯留槽の架台から柄の長いスコップでスカムを採取したところ、スカムの厚みはおよそ30cmであった。採取したスカムを砕いて観察するとカバー資材 NP がスカム中にたくさん混在していた。この散布2ヶ月後における伊藤牧場のスラリー貯留槽のスラリー表面ならびに、スカムの状況を図30aに示した。伊藤牧場のスカム状態を精査するため、同日伊藤牧場の隣で同じスラリー処理(固液分離と曝気処理後に貯留)を行っている村井牧場のスラリー貯留槽を観察した。村井牧場のスラリー表面は液状であり、表面全体から気泡が発生していることが明確に確認できた。また、伊藤牧場と同様に貯留槽の架台

からスカムを採取したところ、スカムは柔らかく厚みは 2cm 程度であり、伊藤牧場とは顕著な違いが認められた。村井牧場における貯留スラリーのスラリー表面ならびに、スカムの状況を図 30b に示した。このスカムの状態の違いを検証するため、同日採取した伊藤牧場と村井牧場のスカムならびに、散布実験前の伊藤牧場のスラリーについて含有する肥料成分(窒素、リン酸)を 3-3-3 項と同じ手順で分析した。分析結果を表 8 に示した。伊藤牧場における散布前のスラリーと散布 2 ヶ月後のスカムの肥料成分を比較すると、窒素は約 3 倍、リン酸は約 6 倍の増加量が認められた。また、ほぼ同じ条件でスラリーを処理している村井牧場のスカムとの比較においても、著しく窒素とリン酸成分が増加していた。

(a) 伊藤牧場

(b) 村井牧場



図30 スラリー表面とスカムの状況
(a) 伊藤牧場 (b) 村井牧場

表8 乳牛ふん尿スラリー中の肥料成分量

乳牛ふん尿 スラリー貯留槽	肥料成分含量*			
	採取日：2007年7月18日**		採取日：2007年9月18日***	
	N	P ₂ O ₅	N	P ₂ O ₅
	g/L			
伊藤牧場	3.46	5.54	10.7	36.8
村井牧場	—	—	5.60	5.68

* 肥料成分量は肥料取締法に基づく表記法に準じ、窒素はN、リン酸はP₂O₅として表記した。

** 伊藤牧場はカバー資材散布直前のスラリー

*** 伊藤牧場はカバー資材散布2ヵ月後のスカム
村井牧場は通常の貯留におけるスカム（カバー資材は散布せず）

5-5 考察

散布実験Ⅰで実施した架台上での作業による吊り上げられたフレコンバックからのカバー資材の排出は、架台のスペースが狭いことならびに、フレコンバックが横揺れを起こすため、かなり困難な作業であった。この架台は設計上、作業場としては想定されていないため安全性に欠けると判断せざるを得ない。また、フレコンバックの排出口高さスラリー液面の揚程差によっては、カバー資材がスラリー面に達するまでに舞い上がりが起こり、作業周辺環境が視界不良となることがわかった。

散布実験Ⅱでは、作業者はトラックの荷台上で作業ができ、装置もスラリー面近くまで移動することが可能であるため、安全性ならびに作業性は散布実験Ⅰより大幅に改善した。しかし、カバー資材の吸引に関しては吸引筒と吸引ホースが重くて長いため、連続の作業にはかなりの労力が必要となる。今後、吸引筒と吸引ホースの軽量化ならびに、1回あたりの排出量(吸引力と排出容量)などを再検討する必要がある。

本研究における散布実験はカバー資材の積層後の環境条件が異なるよう、気温が低く積雪がある冬(実験Ⅰ)と気温が高い夏(実験Ⅱ)の2条件で行った。

冬の実験においては、散布1週間後には積雪が始まった。積雪によるカバー資材への荷重と雪の融解にともなう水分増の影響を懸念していたが、5月初旬のスラリー散布時までカバー資材 NP はスラリー上に積層されスラリー表面をカバーしていた。

夏の実験においては、カバー資材 NP を供試した伊藤牧場の2ヵ月後のスラリー表面は明らかに乾燥状態であった。一方、カバー資材を供試していない村井牧場のスラリー表面は液状であり、両スラリーの表面状態は明らかに違った。また、村井牧場のスラリー表面からはガス(気泡)の発生が明確に認められた。伊藤牧場と村井牧場のスラリー表面のスカム部を採取したところ、厚み、硬度だけでなく、肥料成分量についても顕著な差が認められた。スカムとは排水中の有機物が腐敗、発酵することにより発生するガスにより、排水中の懸濁物質、繊維質、油脂質などが浮上して水表面に集まったものである(タクマ環境技術研究会 2000)。したがって、スカム量の多さはガスなどの気泡量に比例することになる。本研究で供試したカバー資材は微粉末であるため、散布時には多くの空気を巻き込むことが想定される。今回の実験では、装置からカバー資材を一気に排出したので、カバー資材は多くの空気を巻き込んだ状態でスラリー中に一端沈み、その後浮上した。このとき、カバー資材が抱き込んでいた空気がスラリー中の粒子を浮上させる力源となりスカム量が増えたと考えられた。また、試作したカバー資材はスラリーとの界面において緩やかに溶解する。カバー資材 NP は、リン酸二水素アンモニウムと硫酸アンモニウムを原料とする酸性資材であるため、アルカリ性を呈するスラリーとは界面上で中和反応が生じる。この反応により発生するガス(気泡)がスカム量を増加させている要因の一つであることも考えられた。今回の伊藤牧場における硬くて厚みのあるスカムの生成原因については今後の検討課題となるが、結果的にこのスカムはス

ラリーから発生する環境負荷ガスを厚みあるカバーとしての物理的抑制も高めていると判断された。

5-6 今後の課題

本章における2回の散布実験結果を踏まえて、安全性、環境面、労力負担、作業時間、設備面の評価を表9にまとめた。

表9 実規模の貯留槽における散布実験のまとめ

	散布実験 I	散布実験 II
安全性	×	○
環境面	×	○
労力負担	△	×
作業時間	○	×
設 備	○	△
	ユニック車は必要	自動散布機は市販品

散布実験 II では、散布実験 I より安全性、環境面が格段に向上した。しかし、労力負担と作業時間については劣った。散布実験 II の条件において労力負担と作業時間を向上させるには人員増が安易な策となるが、実用化を考えた場合、コスト増となる。そこで、労力負担の軽減および作業時間の低減を目的に新たな散布機を検討している(図 31)。この散布機は建設現場などで日常的に使用されている生コン排出機に別途鋭利な刃を備え付けた(以下、生コン機という)。具体的には、この生コン機にカバー資材が充填された 800kg 入りフレコンバックをクレーンにて挿入する。挿入されたフレコンバックは備え付けの鋭利な刃によりフレコンバックの下部が自重により裂ける(実験済)。裂け目からカバー資材の排出が始まったらクレーンにてフレコンバックをゆっくり引き上げる。次に、カバー資材が入った生コン機をクレーンにてスラリー貯留槽上に吊り上げ、スラリー面近くまで降ろす。その後、作業者が生コン機下部の排出口の開閉弁を紐で引くことによりカバー資材を排出するという機構である。紐で引く開閉弁の操作性については容易な力で開くことをすでに確認している。この検討案では、散布実験 II と同様に安全面を考慮して作業者の操作はすべて地上および車上で行うことを前提としている。また、作業人員についても2名での対応が可能であり、さらに散布実験 I

よりも労力負担が軽減されると考えている。

すべての作業において「安全」に勝る項目はない。また、環境面においても軽視することは許されない時代であり、作業者の労力負担にも最大限考慮しなければならない。さらに、実用化に向けてはコスト低減も不可欠の要因であり、今後も繰り返し実用規模の実験を行うことで、ひとつずつ課題を精査する予定である。

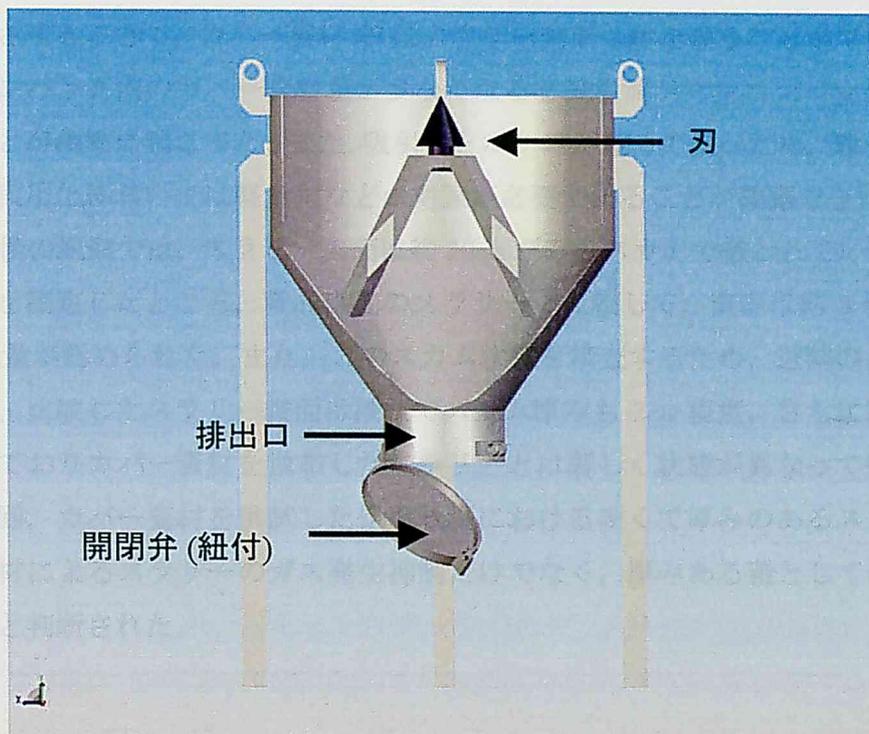


図31 検討中の散布機案

5-7 要約

本研究の実用化ならびに事業化を目標とした際に、実験室規模では想定できない問題点ならび課題を抽出するべく、実用規模におけるスラリー貯留槽へのカバー資材の散布実験を冬と夏に2回実施した。なお、カバー資材はフレコンバックに800kg充填された資材NPを用いた。

1回目の散布実験は、クレーンにて吊り上げられたフレコンバックを架台上にいる作業者がカッターナイフで開口して、スラリー上にカバー資材NPを散布(投入)した。作業中、貯留槽に備え付けられている攪拌装置を稼働させることでカバー資材NPはスラリー表面全体を被うことができた。しかし、このカバー資材の散布作業は、吊られたフレコンバックの横揺れならびに架台が狭く安全面に大きな問題があると判断した。このスラリー貯留槽は、カバー資材NPを散布した以降も毎日ふん尿が投入され続け、また数日後にはカバー資材は積雪したが、

翌年5月初旬までの約5ヶ月間、カバー資材の一部はスラリー上に積層され続けていた。

2回目の散布実験は、電源不要でエアバルブ対応の自動散布機を用いる手法を試みた。自動散布機は、クレーンにてスラリーの液面近くまで降ろせることができ、また、フレコンバックのカバー資材の吸引はトラックの荷台上で行えるので安全性には問題はなかった。また、フレコンバックの吸引口から装置まで約1mの揚程差があったが、カバー資材の吸い上げにも問題はなかった。作業中、1回目の散布実験と同じく貯留槽に備え付けられている攪拌装置を稼働させることで、カバー資材NPはスラリー表面全体を被うことができた。作業面では、フレコンバック内のカバー資材量が少なくなると吸引筒がフレコンバック自体を吸引してしまうことが頻繁に起こった。また、吸引筒とホースが重くて長いため、取り回し操作が容易でなく、実用化においては軽量化などの対策が必要であることが確認できた。

散布2ヶ月後の観察では、スラリー表面は約30cm厚みのスカムで被われていた。このスカムの肥料成分を測定したところ、散布直前のスラリーと比較して、窒素は約3倍、リン酸は約6倍の増加量が認められた。また、このスカム状態を精査するため、近隣のスラリー貯留槽と比較した。比較したスラリー表面は液状でスカム厚みも2cm程度、さらに表面全体から気泡が発生しておりカバー資材を散布したスラリーとは著しく状態が異なっていることが認められた。今回、カバー資材を供試した伊藤牧場における硬くて厚みのあるスカムについては、カバー資材によるスラリーのガス発生抑制だけでなく、厚みある蓋としての物理的抑制も高めていると判断された。

第6章 総合考察

家畜ふん尿は本来、有機質肥料として有効に活用されてきた。しかし、経営規模の拡大にともないふん尿量が増大し、施設整備のための資金的な負担増、管理する労働力の不足、化学肥料に比べた扱い難さなどから、家畜ふん尿は資源から「処分するもの」へとその性格を変えてきた(北海道立農業・畜産試験場家畜ふん尿プロジェクト研究チーム 2005)。また、家畜ふん尿を多量に投与した場合、カリウムなどの塩基類などが過剰になり、土壤中に蓄積して草体成分に影響する(加納ら 2000)。したがって、家畜ふん尿の課題は「処分する」との考え方から「資源として活用する」ことを前提とした取り組みを遂行しないと解決できない。

国内においては、家畜別のふん尿発生量は乳用牛が最も多く、この乳牛ふん尿の有効利用については、その肥料成分の成分バランスの偏り(藤田・志賀 1997;羽賀 1998;松中ら 1998;松中ら 2002;Umetsu et al. 2002)と水分量が高いことが課題である。また、全家畜別の苦情発生件数に占める割合も乳用牛が最も多く、その内容の大部分がふん尿に起因する水質汚染と悪臭である。また最近ではオゾン層破壊、地球温暖化といった地球環境に影響を及ぼす気体についてもメタンや亜酸化窒素などの家畜ふん尿の関連性が指摘されている(代永 1996;Takahashi and Young 2002;Soliva et al. 2005)。

乳牛ふん尿は、圃場へ散布するまではスラリーストアーと呼ばれる貯留槽に一時的に貯められる。スラリーストアーは一般的に上部開放型のため、先に述べたとおり、圃場へ散布するまでの貯留中には、臭気および環境負荷ガスを広く環境中に拡散している(Amon et al. 2006;Berg and Pazsiczki 2006)。アンモニアは、欧州において酸性降下物として位置づけられている。それは欧州がSO_xやNO_xなどの酸性降下物による土壌や湖沼の酸性化の被害が多く、ときには隣国からの降下物に敏感な状況があるためである(畜産技術協会 2001)。一方、地球温暖化ガスであるメタンについては、同じ温暖化ガスである二酸化炭素の膨大な発生量と比較すると発生量は少ないが、今後は温暖化への寄与率が高まる(西岡・諸住 2000)。IPCCよれば、大気中のメタンの濃度は1.7~1.8ppmvの範囲で、年率約0.8~1.0%の割合で増加しており(畜産技術協会 2001)、大気中のメタンの5%が家畜ふん尿に由来している(押田ら 2002)。このように家畜ふん尿から発生する環境負荷ガス対策として、欧州では貯留中の家畜ふん尿に対して油、麦稈、発泡スチロール、粘土資材などをスラリー上部にカバー資材として積層させることによる環境負荷ガスの発生を抑制する研究が行われている。しかし、このようなカバー資材を用いた場合、環境負荷ガスの低減効果は期待出来るものの、畜産業における経営メリットはなく、環境規制がない日本の状況下において、このようなカバー資材の利用が普及するとは思えない。そこで著者らは、これら欧州におけるカバー資材とは視点を変え、乳牛ふん尿スラリーの肥料成分を調整する化学肥料にあらかじめ撥水加工を施し、スラリー上に積層可能とする革新的なカバー資材を考案した。

カバー資材を試作するにあたり、著者が所属する株式会社モリタにおける粉末消火薬剤の

撥水処理技術を参考にした。粉末消火薬剤は消防法により、第一種粉末は炭酸水素ナトリウム、第二種粉末は炭酸水素カリウム、第三種粉末はリン酸塩類を主成分とする薬剤と規定されている。これらの原料はすべて親水性物質である。よって、粉末消火薬剤は消火器容器内に充填されかつ、長期の設置期間中に吸湿ならびに固化を防止するべく撥水処理を行っている。本研究において試作を図ったカバー資材 NP の原料であるリン酸二水素アンモニウムと硫酸アンモニウムは親水性が高く、またカバー資材 SP のリン酸カルシウムとカバー資材 CC の炭酸カルシウムも水溶性である。消火薬剤の撥水処理技術のノウハウは、疎水性シリカを原料の表面に満遍なく付着させる精密混合にある。この精密混合の手法のひとつとして原料と疎水性シリカを一緒に粉砕する方法がある。粉砕は究極の混合であり、表面積が拡大した原料の粒子ひとつひとつに疎水性シリカが満遍なく付着するので、結果的に水を弾く性質を有するようになる。本研究におけるカバー資材の試作に対しても、この粉砕工程を 2 回繰り返した。消火薬剤の場合、疎水性シリカの混合比率は総質量に対して 5~10% である。今回のカバー資材の試作については、ほぼ中間値である 8% とした。この疎水性シリカの混合比率ならびに粉砕手法についてはさらに検討の余地を残すところではあるが、今回試作した 3 種のカバー資材はすべて乳牛ふん尿スラリー上への積層が可能であったため、他の化学肥料についても同様の加工を施すことで撥水加工肥料資材として改質することができると判断された。

現在稼働中の乳牛ふん尿スラリーを対象としたバイオガスプラントの発酵方式(前処理, 発酵温度, 発酵期間など)は一様ではない。しかし、どの方式においても発生するスラリーの量的な変化はほとんどなく、通常は乾物率と炭素含有量の減少, pH の上昇, 窒素については有機態窒素が減少し, アンモニア態窒素が増加する。そこで、貯留されている乳牛ふん尿スラリーから発生している環境負荷ガスの実態を把握することを目的に、帯広畜産大学のバイオガスプラントのメタン発酵前後の乳牛ふん尿スラリーを用いて測定を行った。2 回の測定結果では、バイオガスプラントにおける発酵後の乳牛ふん尿スラリーは、硫化水素の発生量は低減するものの、アンモニアやメタンについては発酵前スラリーよりも著しく発生量が多いことが認められた。この結果は他の方式のバイオガスプラントにおいても同じであると考えられる。環境に優しいと称されているバイオガスプラント、エネルギー回収に着目すれば素晴らしい技術であるが、環境面においては疑問を感じた。

そこで、この発酵前後の乳牛ふん尿スラリーに試作したカバー資材を積層したところ、リン酸二水素アンモニウムと硫酸アンモニウムの混合物を原料とするカバー資材 NP、過リン酸石灰を原料とするカバー資材 SP については、乳牛ふん尿スラリーから発生するアンモニアとメタンを著しく減少させた。しかし、二酸化炭素の発生量は増加した。一方、炭酸カルシウムを原料とするカバー資材 CC については、ガス抑制効果は少なかった。そこで、カバー資材の違いにより乳牛ふん尿スラリーから発生するガス抑制効果が異なる原因を調べた。

貯留中のスラリーに供試するカバー資材種の気密性が高くなるとアンモニアの発生量は低減するが、亜酸化窒素は増加する (Pahl et al., 2002)。本研究において供試したカバー資材は適度な外気流入を求めていた。カバー資材の試作は、すべて同じ条件で粉碎を行ったため、カバー資材毎の平均粒径および粒度分布の違いはカバー資材の原料の仕様 (原料の粒度、硬度) に依存している。そこで、試作したカバー資材がスラリーへの外気流入に与える影響 (ガス拡散性) を調べた。ガス拡散性については、カバー資材の粒子径に依存すると考えていたが、平均粒子径が一番大きいカバー資材 NP の溶存酸素量が一番低い結果となった。一方、参考実験として行った食用油が溶存酸素濃度の低下が認められなかった。このことは、測定方法の妥当性に課題があることを示しており、今後の検討が必要である。3-4 節のとおり、スラリーから発生するメタンを抑制したカバー資材 NP および資材 SP は、二酸化炭素を増加させている。一般的に、メタンは酸素の存在下においてメタン酸化菌により酸化される (伊藤ら 2005)。メタンの抑制については、カバー資材の平均粒子径が約 $50\mu\text{m}$ の資材 NP および約 $30\mu\text{m}$ の資材 SP の粒子間孔径が、メタン酸化菌による適度な酸素状態であったとも示唆された。今後の実験となるが、カバー資材の原料および配合比率は同じで粒子径のみを変えたカバー資材を供試することによる粒子間孔径とメタンの抑制についての評価が必要である。

溶解性の実験では、カバー資材の溶解にともなうスラリーの発酵挙動の影響を調べた。カバー資材 NP の窒素とリン酸、資材 SP のリン酸はスラリーへの溶解が認められた。とくに、カバー資材 NP の窒素とリン酸の溶解量が多かった。カバー資材 NP については、この窒素とリン酸の溶解が、スラリーの発酵挙動すなわちガス発生挙動に何らかの影響を及ぼしていることが考えられた。カバー資材 SP については資材 NP より少ないがリン酸の溶解と若干のカルシウムの溶解が認められた。スラリー上にカバー資材を積層している間はスラリーの攪拌は行わない。したがって、酸性のリン酸成分と塩基性のカルシウム成分それぞれがスラリーに溶解することでスラリーの発酵挙動に何らかの影響を及ぼしていることが示唆された。一方、カバー資材 CC については、カバー資材の粒子としてあるいは、スラリーへの溶解に伴うスラリーの基質の変化により結晶物として析出し、スラリー中に浮遊していることが考えられた。このカルシウム結晶物の組成については今後の調査課題とする。しかし、カバー資材 CC は二酸化炭素と硫化水素の発生を抑制した。これは、スラリーの pH 上昇などに起因し、スラリーの基質の変化 (微生物挙動、有機物がカルシウムとの反応により安定化、硫黄化合物の挙動) など、複合的な要因が寄与していると推察された。

水共存下における吸着実験では、酸性資材である、カバー資材 SP と資材 NP にアンモニアの吸着が認められた。しかし、メタンと二酸化炭素についてはすべてのカバー資材で吸着量が極めて小さく、優位な結果が得られなかった。したがって、スラリーから発生するアンモニアの抑制については酸性カバー資材の吸着の寄与が示されたが、メタンと二酸化炭素についてはカバー資材への吸着効果はほとんど無いと判断した。メタンの抑制については更なる検証が必要であるが、メタンを抑制したカバー資材は二酸化炭素の発生量を増やしているこ

とから、メタンはカバー資材の空隙に存在する酸素を介してメタン酸化が活発となり、二酸化炭素に変換されている可能性が示唆された。

一方、二酸化炭素とメタンはともに温室効果ガスであるため、温室効果係数「二酸化炭素：メタン=1：21」（有田ら 2001）を第 3 章における実験Ⅱのガス発生量に乗じてその効果を評価した。その結果、発酵前スラリーについては、カバー資材 NP が約 60%、資材 SP は約 56% の温室効果ガスを削減し、発酵後スラリーについてもカバー資材 NP は約 43%、資材 SP は約 27% の温室効果ガスを削減した。今回の実験では乳牛ふん尿スラリーから発生する可能性のある亜酸化窒素「温室効果係数は二酸化炭素の 310 倍」（有田ら 2001）の測定も実施したが、検出限界値以下の発生量であったため、カバー資材の有無による温室効果抑制の効果は少ないと考えられた。また概算ではあるが、今回の実験結果（メタンと二酸化炭素の発生量）を北海道道東地域の平均的な乳用牛のふん尿スラリー貯留槽（100 頭規模）にて換算した。メタン発酵後の乳牛ふん尿スラリーの場合、貯留中に約 7,000kg-CO₂/槽・年の発生となり、カバー資材 NP を供試することで約 4,000kg-CO₂/槽・年となる。この温室効果削減量を一例として太陽光発電と比較すると、パネル面積約 200m² の 20kW 太陽電池「イニシャルコスト：約 2,200 万円、CO₂削減効果：8,100kg/年」（栃木県ホームページ 2007）の約 4 ヶ月分に相当することとなる。

実用規模における 2 回の散布実験では、安全でかつ効率よいカバー資材の散布方法の技術構築が必須であることを痛感させられた。また、スラリー貯留槽の大きさは一定ではなく、貯留槽の付随設備さらには、貯留槽の周辺環境（大型車の搬入用地など）も様々である。現在、生コンの排出機を改造した排出タンクを試作しており、3 回目の散布実験として準備を行っている。しかし一方で、貯留槽にカバー資材を散布するという概念を外してしまえば、日々ふん尿スラリーが排出される場所、または貯留槽に移送される途中（配管など）に一定量のカバー資材が定期的に投入されるシステムについても検討の価値があると考えている。いずれにおいても、安全が第一で次にコストである。

本研究の実用化さらには事業化を行うためには、酪農家のメリットと事業収益を精査する必要がある。企業活動においても生産能力を上げる投資には積極的であるが、負の投資には消極的となる。酪農家にとっても、家畜ふん尿にお金をかけたくないというのが本音であろう。ましてや、温室効果ガスの削減のために、乳牛ふん尿スラリーにカバー資材を投資（使用）するとは思えない。そこで本研究では、化学肥料に撥水加工を施してカバー資材とし、欧州におけるカバー資材に付加価値つけた。これにより提案ができる酪農家のメリットは、ふん尿と化学肥料それぞれの散布を一つにまとめる労力低減と、ふん尿が含有している肥料成分を有効に利用して化学肥料量を減らすコスト低減となる。事業化については、カバー資材の製造から物流、散布までのコストを如何に低減できるかであり、すなわち収益である。物流については道内の運送業者の帰り便（空便）の利活用、散布についてもクレーンなどを保有する産業廃棄物処理業者などと連携を図り、一連のコスト削減を引き続き検討する。

一方で、大企業を中心に“環境に優しく”を謳い文句とした CSR(Corporate Social Responsibility)活動が盛んになっている。現状、これらの活動はまだ企業 PR を主とした企業価値の向上が最優先と感じるところではあるが、真摯に温室効果ガスの削減に取り組んでいる企業も少なくない。しかし、地球温暖化や廃棄物の問題は、一分野の科学の域を超えた政治的、社会的問題であり、本来なら国家プロジェクトとして確固たる指針、規制がなされるべき内容である。近未来的には、生産活動における環境税の施行、二酸化炭素排出権取引(ビジネス)などの運用になると考えられるが、著者の地道な本研究活動についても、実用化を後押しする企業税制ならびに、社会システムとなることを願う。

第7章 要約

本研究では、乳牛ふん尿スラリーの肥料成分調整を行うことで、スラリーから発生する環境負荷ガスも抑制するという、言わば一石二鳥の技術構築を目的とした。そのため、乳牛ふん尿スラリー上に積層可能となるよう撥水加工肥料資材の技術開発を行った。次に、この撥水加工肥料資材を乳牛ふん尿スラリー上にカバー資材として積層させ、貯留中のスラリーから発生する環境負荷ガスの抑制効果を検証するとともに、カバー資材の緩やかな溶解に伴うスラリー中の肥料成分の変化についても調べた。これらカバー資材がスラリーから発生する環境負荷ガスを抑制した結果を精査するため、ガス発生挙動に影響する要因を想定し、ガス発生の抑制メカニズムについて検討した。最後に、本研究の成果を実用化(事業化)するべく、実際の乳牛ふん尿スラリーの貯留槽でカバー資材投入実験を行い、カバー資材の散布方法ならびにスラリー上での積層状況などを確認し、実用化における問題点などを抽出した。

化学肥料を撥水性に改質する手法として消火器に充填される粉末消火薬剤の撥水加工方法を参考にした。撥水性処理剤には疎水性シリカを用いた。原料となる化学肥料は、乳牛ふん尿スラリーの肥料成分に、窒素とリン酸を供給するためにリン酸二水素アンモニウムと硫酸アンモニウムの混合物(資材 NP)を、リン酸とカルシウムを供給することを目的に過リン酸石灰(資材 SP)を、カルシウムを供給することを目的に炭酸カルシウム(資材 CC)を供試した。試作したカバー資材は、撥水性を示す疎水シリカが数 nm の非常に微細粒子として、一次粒子である化学肥料の表面に均一に付着している様子が観察された。また、試作したカバー資材 NP、資材 SP、資材 CC をそれぞれ水面上に散布したところ、3 カバー資材すべて均一に積層させることできた。

バイオガスプラントにおける発酵後の乳牛ふん尿スラリーは、硫化水素の発生量は低減するものの、アンモニアやメタンについては発酵前スラリーより発生量が多いことが認められた。二酸化炭素については、他のガスに比べると発酵前後スラリー間の差は極めて小さかった。次に、試作したカバー資材を発酵前後のスラリー上に積層させて、スラリーから発生する環境負荷ガスの抑制効果を検証した。試作したカバー資材 NP および資材 SP は貯留中の乳牛ふん尿スラリーから発生するアンモニアやメタンの発生を著しく抑制したが、二酸化炭素については発生量を増加させた。カバー資材 CC は資材 NP および、資材 SP と比較するとガス発生量の抑制効果は少なかった。一方、アンモニアとメタンのガス発生量を抑制したカバー資材 NP と資材 SP については、実験後の乳牛ふん尿スラリー中の肥料成分が増加したが、カバー資材 CC の増加量は少なかった。

カバー資材の違いにより乳牛ふん尿スラリーから発生する環境負荷ガスの抑制メカニズムについて検討するにあたり、カバー資材を乳牛ふん尿スラリー上に積層させた状態におけるスラリーのガス発生挙動の影響因子を想定した。実験は、カバー資材の酸素通過濃度(ガス拡散性)とスラリーへの溶解性ならびに、スラリーから発生するガスのカバー資材への吸着性

(水共存下と乾燥条件)について調べた。ガス拡散性については、溶存酸素量をゼロにした純水上にカバー資材を積層させて溶存酸素量の変化を連続的に測定したが、有意な結果が得られなかった。溶解性については、乳牛ふん尿スラリー上に7日間積層させていたカバー資材を取り除いたスラリーと、このスラリーを遠心分離ならびにろ過処理を行ったろ液について肥料成分を測定した。カバー資材 NP の窒素とリン酸および資材 SP のリン酸については、ろ過前およびろ過後(ろ液)スラリーともに濃度の増加が認められ、窒素とリン酸はスラリー中に溶解していることが示された。しかし、カルシウムについては、カバー資材 SP および資材 CC とともにろ過前スラリーでは濃度が増加したが、ろ過後(ろ液)スラリーにおいては、資材 SP はほとんど濃度の増加は認められず、資材 CC においては濃度が減少した。このカルシウムについては、カバー資材の粒子として、あるいはスラリーへの溶解に伴うスラリーの基質の変化により結晶物として析出し、スラリー中に浮遊していることが考えられた。またカルシウムについては、スラリーへの溶解によりスラリーの基質が変化し、その結果としてスラリーのガス発生挙動に影響を与えていることが示唆された。水共存下における吸着性については、カバー資材 SP と資材 NP にアンモニアの吸着性が認められた。しかし、メタンと二酸化炭素については吸着性が認められなかった。乾燥条件下においては、アンモニアについても極めて小さい吸着量であった。また、メタンと二酸化炭素の吸着量はアンモニアよりさらに小さかった。したがって、スラリーから発生するアンモニアの抑制については吸着効果の寄与が示されたが、メタンと二酸化炭素についてはカバー資材への吸着効果はほとんど無いと判断された。

実用化を目指し、実用規模におけるスラリー貯留槽へのカバー資材の散布実験を行うことで問題点や課題等を抽出した。なお、カバー資材はフレコンバックに 800kg 充填された資材 NP を用いた。1 回目の散布実験は、クレーンで吊り上げたフレコンバックを架台上にいる作業者がカッターナイフで開口して、スラリー上にカバー資材 NP を散布(投入)した。作業中、貯留槽に備え付けられている攪拌装置を稼働させることでカバー資材 NP はスラリー表面全体を被うことができた。しかし、このカバー資材の散布作業は、吊られたフレコンバックの横揺れならびに架台が狭く安全面に大きな問題があると判断した。このスラリー貯留槽は、カバー資材 NP を散布した以降も毎日ふん尿が投入され続け、また数日後にはカバー資材上には積雪が認められたが、翌年 5 月初旬までの約 5 ヶ月間、カバー資材の一部はスラリー上に積層され、スラリー表面をすべて被覆していた。2 回目の散布実験は、電源不要でエアバルブ対応の自動散布機を用いる手法を試みた。自動散布機は、クレーンにてスラリーの液面近くまで降ろせることができ、フレコンバックのカバー資材の吸引はトラックの荷台上で行えるので安全性には問題はなかった。また、フレコンバックの吸引口から装置まで約 1m の揚程差があったが、カバー資材の吸い上げにも問題はなかった。作業中、1 回目の散布実験と同じく貯留槽に備え付けられている攪拌装置を稼働させることで、カバー資材 NP はスラリー表面全体を被うことができた。作業面では、フレコンバック内のカバー資材量が少なくなると

吸引筒がフレコンバック自体を吸引してしまうことが頻繁に起こった。また、吸引筒とホースが重くて長いため、取り回し操作が容易でなく、実用化においては軽量化などの対策が必要であることが確認できた。散布2ヶ月後の観察では、スラリー表面は約30cm厚みのスカムで被われていた。このスカムの肥料成分を測定したところ、散布直前のスラリーと比較して、窒素は約3倍、リン酸は約6倍の増加量が認められた。また、このスカム状態を精査するため、近隣のスラリー貯留槽と比較した。比較したスラリー表面は液状でスカム厚みも2cm程度、さらに表面全体から気泡が発生しておりカバー資材を散布したスラリーとは著しく状態が異なっていることが認められた。今回、カバー資材を供試したスラリーにおける硬くて厚みのあるスカムについては、カバー資材によるスラリーのガス発生抑制だけでなく、厚みあるカバー資材としての物理的抑制も高めていると判断された。2回の実用規模における散布実験では、安全でかつ効率よいカバー資材の散布方法の技術構築が必須であることを痛感させられた。現在、3回目の散布実験として準備を行っている。しかし一方で、貯留槽にカバー資材を散布するという概念を外してしまえば、日々ふん尿スラリーが排出される場所、または貯留槽に移送される途中(配管など)に一定量のカバー資材が定期的に投入されるシステムについても検討の価値があると考えている。いずれにおいても、安全が第一で次にコストである。

本研究の実用化さらには事業化を行うためには、酪農家のメリットと事業収益を精査する必要がある。企業活動においても生産能力を上げる投資には積極的であるが、負の投資には消極的となる。酪農家にとっても、家畜ふん尿にお金をかけたくないというのが本音であろう。ましてや、温室効果ガスの削減のために、乳牛ふん尿スラリーにカバー資材を投資(使用)するとは思えない。そのため、ふん尿と化学肥料それぞれの散布を一つにまとめる労力低減と、ふん尿が含有している肥料成分を有効に利用して化学肥料量を減らすコスト低減を酪農家のメリットとして提案し、一方で、事業化についてはカバー資材の製造から物流、散布までのコスト低減を図りつつまた、地元企業との連携を図り引き続き検討する。

謝辞

2000年7月に初めて帯広の地を踏み、早8年の歳月が過ぎようとしています。株式会社モリタに入社後、工学系の燃焼・消火に関する研究をしていた私が、今こうして帯広畜産大学で学び、研究を進捗し、そして今博士論文を提出させていただくこと、すべての皆様に感謝申し上げます。

本研究を行うにあたり、帯広畜産大学 谷昌幸准教授におきましては、共同研究から始まり、論文執筆まで懇切丁寧な指導・ご助言をいただき心から感謝申し上げます。本文面だけで8年間の感謝の想いを伝えることが出来ませんが、指導教官としての尊敬だけでなく、男として惚れました。色々ぶつかり合ったことも多々ありましたが、自身の生き方、方向性について真摯に考えた8年間でした。これからも、共同研究のパートナーとして進捗いたしたく、今後とも宜しく願いいたします！の言葉で卒業したいと考えております。

また、数々のご助言、ご指導をいただきました帯広畜産大学 梅津一孝教授、岸本正准教授、小池正徳准教授、関川三男教授、倉持勝久准教授、福島道広教授、山形大学 夏賀元康准教授、弘前大学 青山正和教授に感謝申し上げます。小池正徳准教授におきましては、公私ともども本当にお世話になりました。

本研究の実験進捗にご協力いただいた、株式会社リープス 鈴木善人社長、渡邊清掃株式会社 藤本達也専務、株式会社コベルコ科研 二木治好様、井上敏則様に感謝いたします。鈴木社長および二木様におきましては、良きアドバイザーとして多くの助言もいただき、心から感謝しております。また、スラリー貯留槽の散布実験にご協力いただいた別海町の伊藤牧場の皆様、ありがとうございました。

岩手連合大学院博士課程の李香珍さん、Ian A. Navarrete さん、帯広畜産大学修士課程の溝田千尋さん、そして環境土壌学研究室の4年生の皆様、論文の作成に関して貴重なアドバイスをいただき、ありがとうございました。

株式会社モリタで、初の社会人学生として進学することを薦めかつ、応援していただいた、新村鋭男会長、中島正博社長、中田和彦常務、岩室敏彦部長、村井信也部長、寥赤虹課長、大須賀直顧問そして環境科学研究所の皆様、岩本興一様、山田繁信様、蔵端豊弘様、山崎徹様、吉野登美子様、中出洋二様、ありがとうございました。

最後に、私ごとですが

博士課程の3年間、長女 彩優は中学生から高校生に、長男 優駆も小学生から中学生に進学した。父親として、これからも“素直に”“一生懸命”頑張ってもらいたいと願う。

妻の美津枝には、すべての面で「ありがとう」と言いたい。心から感謝している。

これからも共に歩もう！

引用文献

- Amon, B., Kryvoruchko, V. and Amon, T. : Influence of different methods of covering slurry stores on greenhouse gas and ammonia emissions, International Congress Series, 1293, 315~318 (2006)
- 有田正光, 石村多門, 白川直樹: 環境問題へのアプローチ, p. 46~62, 東京電気大学出版局 (2001)
- Balsari, P., Dinuccio, E. and Gioelli, F. : A low cost solution for ammonia emission abatement from slurry storage, International Congress Series, 1293, 323~326 (2006)
- Berg, W. and Pazziczki, I. : Mitigation of methane emissions during manure storage, International Congress Series, 1293, 213~216 (2006)
- 藤田秀保・志賀一一: 環境保全を考えた乳牛ふん尿処理と利用, 酪農総合研究所 (1997)
- 古谷英二: 最新吸着技術便覧(竹内 雍監修), エヌ・ティー・エス, p. 738~749 (1999)
- 羽賀清典: 肥料利用, 畜産環境保全論, 養賢堂, p. 124~133 (1998)
- 春名一生: 最新吸着技術便覧(竹内 雍監修), エヌ・ティー・エス, p. 144~148 (1999)
- 北海道農林統計協会協議会: なんばん BOOKVol. 13, 農林水産省北海道農政事務所 (2007)
- 北海道農政部: 北海道施肥ガイド, p. 222~226, 北海道農政部道産食品安全室 (2002)
- 北海道立農業・畜産試験場家畜ふん尿プロジェクト研究チーム: 環境に配慮した畜産農業経営を目指して, p. 3, 北海道立畜産試験場 (2005)
- Hörnig, G., Türk, M. and Wanka, U. : Slurry covers to reduce ammonia emission and odour nuisance, Journal of Agricultural Engineering Research, 73, 151~157 (1999)
- 市川治: バイオガスの経済的・複合的評価による展開の可能性, 酪農バイオガスシステムの社会的・経済的評価, p. 194~195, 酪農学園大学エクステンションセンター (2006)
- 石渡輝夫: 北海道での酪農の発展と最近の情勢及び積雪寒冷地における環境・資源循環プロジェクト研究, 積雪寒冷地におけるバイオガスプラントの利用に関する国際シンポジウム, p. 91~94, 独立行政法人北海道開発土木研究所 (2003)
- 伊藤雅之・大手信人・勝山正則・木庭啓介・川崎雅俊・谷 誠: 温帯森林地域におけるメタンフラックスの時空間変動, 水文・水質源学会誌, 第 18 巻, 第 3 号, 244~256 (2005)
- 加納昌彦・高橋敏能・萱場猛夫: 家畜ふん尿の施肥量と施肥法の違いが水稻ホールクロップの窒素利用率・無機物含有率・サイレージの発酵品質ならびに栄養収量に及ぼす影響, 日本草地学会, 第 45 巻, 第 4 号, 379~387 (2000)
- Martinez, J., Guiziou, F., Peu, P. and Gueutier, V. : Influences of treatment techniques for pig slurry on methane emissions during subsequent storage, Biosystems Engineering, 85, 347~354 (2003)
- 増田清敬: LCA を用いた酪農経営の環境影響評価, 北海道大学紀要, 203~297 (2007)

- 松田従三：利点が活かせる社会条件の整備が急務～バイオガスプラントの課題～、北海道のバイオガスプラント事例集，農業土木新聞社（2003）
- 松田従三：経済的視点からみた酪農バイオガスシステムの歴史的意義，酪農バイオガスシステムの社会的・経済的評価，酪農ジャーナル臨時創刊号，酪農学園大学エクステンションセンター，14～23（2006）
- 松中照夫・石井岳浩・岡本英竜：曝気処理した乳牛由来液状きゅう肥のオーチャードグラスに対する肥料的効果，日本土壤肥料学雑誌，第69巻，第6号，598～603（1998）
- 松中照夫・成瀬往代・熊井実鈴：乳牛ふん尿のメタン発酵処理に伴う性状変化，日本土壤肥料学雑誌，第73巻，第3号，297～300（2002）
- 三枝俊哉：北海道における牧草・飼料作物への乳牛ふん尿の肥効評価，畜産技術 5月号，9～12（2005）
- 三枝俊哉・渡部敢：乳牛ふん尿を主原料とするバイオガスプラント消化液のチモシー採草地に対する肥効と効果的分施肥法，北海道立農試集報 90，29～39（2006）
- 宮田尚稔・池田英男：メタン発酵消化液が養液土壌におけるトマトの生育と果実収量に及ぼす影響，日本土壤肥料学雑誌 第77巻，第6号，619～626（2006）
- 宮田尚稔・池田英男：貯蔵中のメタン発酵消化液からのアンモニウムの消失，日本土壤肥料学雑誌，第77巻，第5号，577～581（2006）
- 西岡秀三・諸住哲：地球環境破壊とは，東京教育情報センター（2000）
- 押田敏雄・柿市徳英・羽賀清典：畜産環境保全論，養賢堂（2002）
- Pahl, O., Williams, A.G. and Smith, R.W. : Reduction of ammonia and odour emissions from pig slurry under slats using oil and foam layers, Environmental Technology, 23, 295～403（2002）
- Portejoie, S., Martinez, J., Guiziou, F. and Coste, C.M. : Effects of covering pig slurry stores on the ammonia emission processed, Bioresource Technology, 87, 199～207（2003）
- 坂本直久：廃粉末消火薬剤の肥料リサイクルと有効活用に関する研究，帯広畜産大学大学院修士論文（2005）
- Schulz, H. and Eder, B. : バイオガス実用技術（浮田良則監訳），オーム社，p. 24～30（2002）
- Sharpe, R.P. and Harper, L.A. : Methane emissions from anaerobic swine lagoon, Atmospheric Environment, 33, 3627～3633（1999）
- 志賀一一・藤田秀保・徳永隆一・吉原大二：酪農における家畜ふん尿処理と地域利用，酪農総合研究所（2001）
- 清水徹郎：畜産環境問題の現状と課題，農林金融 9月号，44～57，農林中金総合研究所（1999）
- 新良力也・糸川信弘・池田哲也：アルファルファの生育におよぼす牛ふん尿スラリー散布の影響，北海道農研研報 178，9～19（2003）

- Soliva, C. R., Takahashi, J. and Kreuzer, M. : 2nd International Conference on Greenhouse Gases and Animal Agriculture GGAA2005 Working Papes. ETH, Zurich Switzzland (2005)
- Takahashi, J. and Young, B. A. : 1st International Conference on Greenhouse Gases and Animal Agriculture GGAA2002 Working Papes, Obihiro Japan (2002)
- タクマ環境技術研究会：水処理技術 絵とき基本用語, p.131～132 (2000)
- 谷 昌幸・坂本直久・岸本 正・梅津一孝・池滝 孝・近藤錬三：廃棄粉末消火薬剤を用いた乳牛ふん尿スラリーの肥料成分調整, 農作業研究, 第39巻, 第3号, 143～150 (2004)
- 畜産技術協会：畜産における温室効果ガスの発生制御 第六集 (2001)
- Umetsu, K., Kondo, R. , Tani, M., Hayashi, T. : Fertilizer value of anaerobically co-digested dairy manure and food processing waste. Green House Gases and Animal Agriculture, Elsevier Science B. V., Amsterdam, The Netherlands, p.331～342 (2002)
- 梅津一孝・山縣真人・岸本正・谷昌幸・林 峰之・三崎卓也：乳牛ふん尿と有機性廃棄物による混合メタン発酵消化液の秋蒔き小麦(ホクシン)への施用, 農作業研究 第38巻, 第4号 (2003)
- 保井聖一・筒木 潔・明石憲宗・木村善彰：乳牛ふん尿消化液に含まれる有機物の化学的特長, 日本土壤肥料学雑誌, 第75巻, 第3号, 321～327 (2004)
- 保井聖一：乳牛ふん尿スラリーの有機化学的特長と土壌団粒形成能, 岩手連合大学院博士論文 (2005)
- 代永道裕：悪臭と有毒ガス, 畜産環境対策大辞典第2版, 農山漁村文化協会 (1996)
- 農林水産省ホームページ：家畜排せつ物の発生と管理の状況, <http://maff.go.jp/chikukan/1.manure.html> (2007)
- 栃木県ホームページ：栃木県地域新エネルギービジョン, <http://www.pref.tochigi.jp./kankyoseisaku/home/keikaku/archive/shinenergy/pdf/1.pdf> (2007)