

第IV章 濃縮液肥をメタン発酵消化液脱水ケーキ炭化物に添加した資材の窒素保持・放出特性

第1節 はじめに

本章では、第II章で取り上げた濃縮液肥を、第III章で取り上げた脱水ケーキ炭に添加した資材の窒素保持・放出特性について論じる。濃縮液肥と脱水ケーキ炭は、山田バイオマスプラントで製造されたメタン発酵消化液由来資材である。メタン発酵消化液を固液分離して、液体分を濃縮した濃縮液肥と固体分を炭化した脱水ケーキ炭を、再び合わせる目的としては、窒素・リン酸・加里の3要素が同等に含まれる資材を作成すること、液体分を炭化物に吸着させることで散布時のハンドリングを向上させることである。

家畜ふん尿等からバイオガスを取り出すメタン発酵は、バイオマス資源の利活用において重要な役割を果たしている(李, 2005)。メタン発酵の際には消化液が多量に排出されるが、これには肥料成分が含まれるため、農業利用が期待されている(柚山ら, 2007)。このため、消化液そのものを圃場に散布し、その肥料的効果を露地野菜や飼料作物で評価した事例が報告されている(三枝・渡辺, 2006; 堀間・濱戸, 2009; 徳田ら, 2010)。

しかし、消化液は多量の水分を含むため、輸送・散布の取り扱いに難点がある。そこで、これらを改善するために、成分の濃縮が試みられている(山岡ら, 2008)。独立行政法人農業・食品技術総合研究機構農村工学研究所が、千葉県香取市に設置した乳牛ふん尿等を原材料とするメタン発酵プラント(農林水産バイオリサイクル研究「システム実用化千葉ユニット」, 2007)では、メタン発酵により発生する消化液を固体と液体に分離し、液体分を液肥(以下、脱水ろ液)としている。さらに脱水ろ液を濃縮することにより肥料分の含有率を高めた液肥(以下、濃縮液肥)を製造している(迫田ら, 2007)。脱水ろ液および濃縮液肥はアンモニウム態窒素と水溶性カリウムを多く含むことが明らかにされている(中村ら, 2007a)。濃縮液肥に含まれるアンモニウム態窒素については、トマトの灌水同時施肥栽培において、慣行の液肥と同等の窒素肥効を示すことを著者らは実証した(岩佐ら, 2010)。また、消化液から分離した固体分(以下、消化液脱水ケーキ)は、リン酸を多く含む(中村ら, 2007a)。そこで、消化液脱水ケーキを土壌改良資材として活用するために、乾燥後に過熱水蒸気法により230~330℃の比較的低温で炭化した資材(以下、脱水ケーキ炭)が試作されている(迫田ら, 2007)。

この窒素とカリを含む濃縮液肥を、リン酸を含む脱水ケーキ炭に添加することで(以下、濃縮液肥添加脱水ケーキ炭)、窒素、リン酸、カリの3要素が同等に含まれる資材となるこ

とが期待される。濃縮液肥添加脱水ケーキ炭は粉粒状の資材であるため、液肥と比べて散布が容易であり、濃縮液肥と脱水ケーキ炭を別々に施用する場合と比較して、散布労力が軽減されるというメリットがある。

しかし、炭化物は一般的にアルカリ性であり、脱水ケーキ炭に濃縮液肥を添加する際にアンモニアが揮散する恐れがある。木質炭化物によるアンモニアの吸着・固定については、本間ら(2001)がトドマツ材の炭化物を対象に炭化温度とアンモニア吸着能について評価し、炭化温度300℃前後が最もアンモニア吸着能が高まるとしているが、メタン発酵消化液脱水ケーキの炭化物について評価した事例はない。

また、このような資材を生産現場で利用するには、その窒素肥効を把握する必要があるが、濃縮液肥添加脱水ケーキ炭の窒素肥効を評価した事例はない。

そこで、脱水ケーキ炭に濃縮液肥を添加した際のアンモニウム態窒素の動態と、濃縮液肥添加脱水ケーキ炭に含まれる窒素の無機化および硝化特性を明らかにしたので報告する。

第2節 材料および方法

1. 濃縮液肥および脱水ケーキ炭の概要

濃縮液肥は、乳牛ふん尿と野菜残さをメタン発酵した際に発生した消化液の脱水ろ液を、減圧蒸留濃縮して製造されたものである(相原・阿部, 2011)。アンモニアの揮散を防ぐために、脱水ろ液に希硫酸を添加してpHを5.5に低下させた後、減圧蒸留濃縮を行っている。脱水ケーキ炭は、消化液脱水ケーキを過熱水蒸気法により、230~330℃で6~7分間処理して作成されている(迫田ら, 2007)。本試験には、脱水ろ液のpHを未調整のまま供した。

2. 濃縮液肥添加脱水ケーキ炭作成のカラム試験

濃縮液肥添加脱水ケーキ炭を作成する上で、濃縮液肥と脱水ケーキ炭の混合比を決定するため、カラム試験を行った。内径50mm、長さ400mmの円筒形ガラス製カラムに脱水ケーキ炭100gを充填し、濃縮液肥100mLを添加した。24時間後にカラムから排出された濃縮液肥の体積を測定し、添加量から差し引いて、脱水ケーキ炭に保持される濃縮液肥の体積を求めた。試験は3反復で実施した。

その結果、脱水ケーキ炭100gに保持された濃縮液肥は27.6±0.8mLであったため、本試験においては、脱水ケーキ炭1,000gをアルミ製バットに薄く広げ、濃縮液肥276mLを散布して風乾し濃縮液肥添加脱水ケーキ炭を作成した。粒度の調整は行わなかった。

3. 分析方法

pHおよびECは、濃縮液肥では原液を用い、脱水ケーキ炭および濃縮液肥添加脱水ケーキ炭では、現物で5g に対して脱イオン水50 mL を加えて測定した。培養試験では、培養サンプルに脱イオン水50 mL を加えてpHを測定した。

無機態窒素は、以下の要領で分析した。濃縮液肥、脱水ケーキ炭および濃縮液肥添加脱水ケーキ炭の各資材のアンモニウム態窒素の分析には、濃縮液肥では100 g L⁻¹ 塩化カリウム溶液による1,000倍希釈液を、脱水ケーキ炭および濃縮液肥添加脱水ケーキ炭では現物10 g に100 g L⁻¹ 塩化カリウム溶液100 mL を加えて抽出した溶液を用いた。硝酸態窒素は、濃縮液肥 では100 g L⁻¹ 塩化カリウム溶液による 10倍希釈液を、脱水ケーキ炭および濃縮液肥添加脱水ケーキ炭ではアンモニウム態窒素と同様に抽出した溶液を分析した。培養試験では、アンモニウム態および硝酸態窒素を 100 g L⁻¹ 塩化カリウム溶液100 mL で抽出した。

濃縮液肥および濃縮液肥添加脱水ケーキ炭の0.5 M塩酸で抽出されるアンモニウム態窒素（以下、0.5 M塩酸抽出アンモニウム態窒素）の分析は、棚橋ら（2010）の方法に準じた。現物5g を0.5 M塩酸50 mL で抽出し、アンモニウム態窒素量を測定し、この数値を0.5 M塩酸抽出アンモニウム態窒素量 とした。アンモニウム態および硝酸態窒素の分析は、フローインジェクション分析装置（FA-100, アクア・ラボ社製）を用いて、それぞれインドフェノール青法および銅・カドミウム還元—ナフチルエチレンジアミン吸光光度法（土壤環境分析法編集委員会, 1997）で行った。

全窒素および全炭素含量は、乾式燃焼法（土壤環境分析法編集委員会, 1997, SUMIGRAPH NC900, 住化分析センター製）で測定した。

濃縮液肥の全リン酸含量は、工場排水試験方法（JIS-K-0102）および八楨（2009）に準じ、濃縮液肥の20倍希釈液5 mL にペルオキシ二硫酸カリウム溶液5 mL を加え、耐圧性ガラス瓶に封入し、120 °Cの送風定温乾燥機で3時間加熱した後に、モリブデン青法（土壤環境分析法編集委員会, 1997, U-2900, 日立ハイテクノロジーズ社製）で測定した。濃縮液肥のオルトリン酸含量は10倍希釈液をモリブデン青法で測定した。脱水ケーキ炭および濃縮液肥添加脱水ケーキ炭のク溶性リン酸およびク溶性加里含量については、農林水産省農業環境技術研究所（1992）による肥料分析法に準じ、粉碎したサンプル1 g に対して2 %クエン酸液150 mL を添加し、30分振とう後に、ろ過した溶液を、リン酸はモリブデン青法、加里は原子吸光法で測定した。脱水ケーキ炭および濃縮液肥添加脱水ケーキ炭の水溶性リン酸含量は、粉碎したサンプル1g に対して脱イオン水150 mL を添加し、30分振とう後に、ろ過した溶液をク溶性リン酸と同様に測定した。濃縮液肥の水溶性加里含量は、1,000倍希釈液を原子吸

光法で測定した。

4. 培養試験

表層腐植質黒ボク土の表土（以下、黒ボク土）の風乾細土12 g を100 mL 容量のガラス培養ビン（UMサンプルビン）に入れ、濃縮液肥 514 mg, 濃縮液肥添加脱水ケーキ炭 2,230 mg, 硫安24 mg を添加し、それぞれをDL区, DL+BC区, 硫安区とした。また、土壌のみの無添加区を設定した。硝酸態窒素と0.5 M塩酸抽出アンモニウム態窒素との合計である無機態窒素添加量は、DL区が493 mg kg⁻¹, DL+BC区が568 mg kg⁻¹, 硫安区が494 mg kg⁻¹ であった。各区3反復とした。試験区の概要は第4-1表に示した。供試した黒ボク土のpHは6.3, ECは4.5 mS m⁻¹, 硝酸態窒素含量は13.4 mg kg⁻¹, アンモニウム態窒素含量は8.6 mg kg⁻¹, リン酸吸収係数は18.2 gP₂O₅ kg⁻¹ であった。

培養は、以下の要領で行った。培養ビンに入れた土壌が最大含水量の60 %となるように脱イオン水を添加し、ビンの口をポリエチレンフィルムで覆い、30 °Cの恒温条件で培養した。培養開始時, 3日後, 7日後, 14日後および28日後に pH, アンモニウム態および硝酸態の窒素量を測定した。

第4-1表 培養試験における試験区の概要

Experimental plot	Additive quantity	
	Tested material (mg bottle ⁻¹)	Inorganic-N ^a (mg kg ⁻¹)
DL	514	493
DL+BC	2,230	568
Ammonium sulfate	24	494
N-free	0	0

a: Sum of NO₃-N + 0.5mol HCl extracted NH₄-N

第3節 結果および考察

1. 濃縮液肥添加脱水ケーキ炭作成時のアンモニウム態窒素の動態

濃縮液肥, 脱水ケーキ炭および濃縮液肥添加脱水ケーキ炭の化学性を第4-2表に示した。濃縮液肥, 脱水ケーキ炭の全窒素含量は14,900 mg kg⁻¹ および33,200 mg kg⁻¹, アンモニウム態窒素含量は10,400 mg kg⁻¹ および20 mg kg⁻¹ であり、硝酸態窒素はほとんど含まれなかった。脱水ケーキ炭の0.5 M塩酸抽出アンモニウム態窒素含量は343 mg kg⁻¹ であった。濃縮液肥添加脱水ケーキ炭の0.5 M塩酸抽出アンモニウム態窒素含量は2,580 mg kg⁻¹ であった。棚橋ら（2010）は、0.5M塩酸で抽出されるアンモニウム態窒素をリン酸マグネ

第 4-2 表 供試資材の化学性

	Experimented material		
	DL	BC	DL+BC
Water content (%)	84.2	1.5	21.0
pH	6.4	8.8	8.4
EC (mS m ⁻¹)	12,400	390	680
T-N (mg kg ⁻¹ F.W.)	14,900	33,200	27,700
T-C (mg kg ⁻¹ F.W.)	10,600	337,000	247,000
NH ₄ -N (mg kg ⁻¹ F.W.)	10,400	20	1,760
NO ₃ -N (mg kg ⁻¹ F.W.)	1	2	4
0.5M HCl extracted NH ₄ -N (mg kg ⁻¹ F.W.)	- ^a	343	2,580
T-P ₂ O ₅ (mg kg ⁻¹ F.W.)	21	—	—
Ortho P ₂ O ₅ (mg kg ⁻¹ F.W.)	10	—	—
Citric acid soluble P ₂ O ₅ (mg kg ⁻¹ F.W.)	—	41,000	22,680
Water soluble P ₂ O ₅ (mg kg ⁻¹ F.W.)	—	1,400	4,200
Citric acid soluble K ₂ O (mg kg ⁻¹ F.W.)	—	—	35,400
Water soluble K ₂ O (mg kg ⁻¹ F.W.)	7,520	—	—

^a "—" means not yet measured

シウムアンモニウム態窒素 (MAP態窒素) であるとしており、MAP態窒素は土壤に施用されると、比較的速やかにアンモニア化成することが知られている。したがって、MAP態窒素は、100 g L⁻¹ 塩化カリウム溶液で抽出される無機態窒素に準じて、速やかな肥料的効果を示す窒素成分と判断される。なお、リン酸マグネシウムアンモニウムの結晶化は、リンやアンモニウムを含む畜舎汚水を浄化する技術として実用化されている (鈴木, 2002)。濃縮液肥の全窒素含量はアンモニウム態窒素含量の1.4倍であり、有機態窒素を含んでいた。また、今野 (1994) が示しているとおおり、比較的低温で炭化した脱水ケーキ炭は有機態窒素を含む可能性がある。したがって、濃縮液肥、脱水ケーキ炭および濃縮液肥添加脱水ケーキ炭のすべてが有機態窒素を含むと考えられる。

前述のとおり、脱水ケーキ炭 1,000 g に濃縮液肥 276 mL (比重1.11) を添加し、濃縮液肥添加脱水ケーキ炭を作成した。作成時の風乾処理による含水率の変化は認められず、濃縮液肥添加脱水ケーキ炭の重量は1,306 g となった。濃縮液肥 276 mL に含まれるアンモニウム態窒素量は3,185 mg であるため、濃縮液肥添加脱水ケーキ炭 1,306 g に含まれるアンモニウム態窒素量は、濃縮液肥由来の3,185 mg と脱水ケーキ炭由来の20 mg の和、3,205 mg となると想定される。

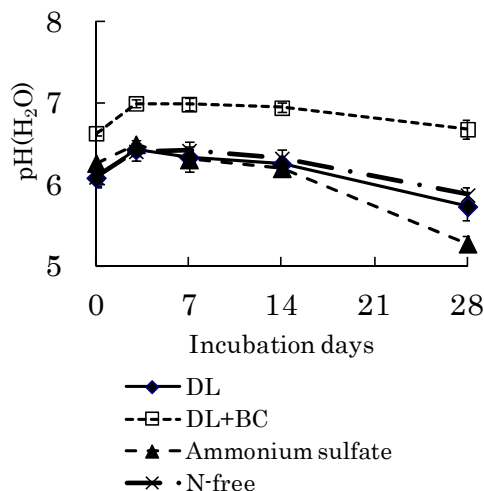
しかし、濃縮液肥添加脱水ケーキ炭のアンモニウム態窒素含量は1,760 mg kg⁻¹ であり、これを濃縮液肥添加脱水ケー

キ炭の現物重 1,306 g 当たりには換算すると、アンモニウム態窒素含量は2,299 mg となる。この値を想定値と比較すると、906 mg 少ない。これは、濃縮液肥を脱水ケーキ炭に添加した際に、濃縮液肥由来のアンモニウム態窒素の一部が揮散するか、100 g L⁻¹ 塩化カリウム溶液で抽出されない形態に変化したためと考えられる。

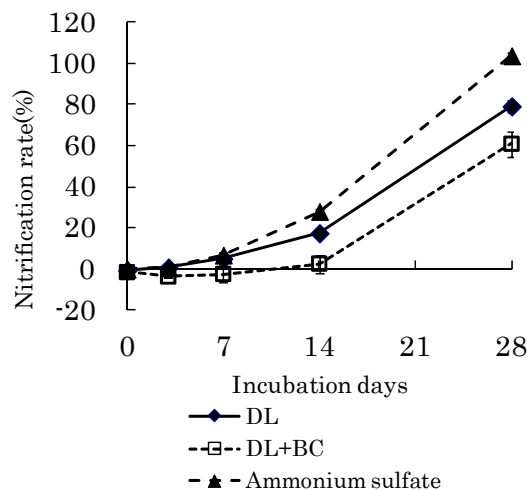
濃縮液肥添加脱水ケーキ炭は、現物1 kg 当たりの無機態窒素含量 (硝酸態窒素と0.5 M塩酸抽出アンモニウム態窒素の和) が2,584 mg、ク溶性リン酸含量が22,680 mg、ク溶性加里含量が35,400 mg であり、窒素：リン酸：加里を1：9：12の割合で含む資材となった。濃縮液肥添加脱水ケーキ炭の試作は、窒素、リン酸、加里の3要素が同等に含まれる資材となることを目的としたものであったが、窒素の含有率は期待と比べて低かった。これは、濃縮液肥の窒素含有率が低いことと、脱水ケーキ炭が保持できる濃縮液肥の量に限界があることによるもので、やむを得ないと判断された。この結果、濃縮液肥添加脱水ケーキ炭はリン酸・加里資材としての活用が望ましいと考えられた。

2. 濃縮液肥添加脱水ケーキ炭に含まれる窒素の無機化および硝化特性

培養期間中のpHはDL+BC区が培養開始時の6.6から培養3日目には7.0に上昇し、その後6.7に下降した (第4-1図)。DL区は培養開始時の6.1から培養3日目には6.4に上昇し、28日目には5.7に下降した。これは無添加区とほぼ同様であった。



第4-1図 培養日数とpHの関係
Error bars denote S.D.(n=3)

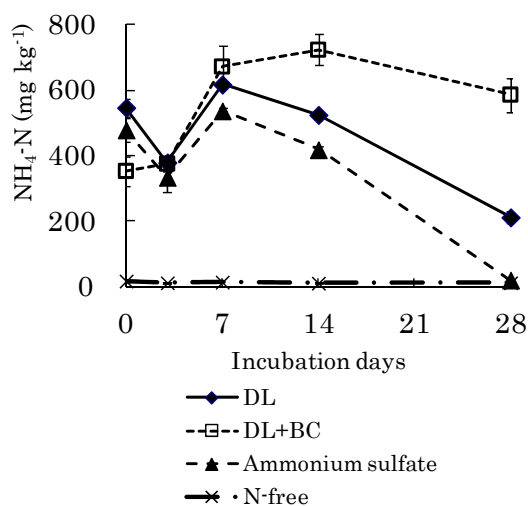


第4-2図 培養日数と硝化率の関係

Nitrification rate = $(\text{NO}_3\text{-N rate of each plot} - \text{NO}_3\text{-N rate of N-free plot}) \div \text{applied inorganic N rate} \times 100$,
Error bars denote S.D. (n=3)

pHは硝酸化成に影響を及ぼすことが知られており、pH 6.0以下では硝酸化成速度が急速に低下し、pH4.5以下ではほとんど起こらない(服部・宮下, 1996)。本試験におけるDL+BC区のpHは、培養全期間を通して6.0を上回っていることから、十分に硝酸化成が進む条件であったといえる。また、pHが7.0を超えると、土壤中の有機態窒素の無機化が促進される、いわゆる「アルカリ効果」が発生するとされている(甲斐, 1978)。しかし、本試験においては、いずれの区においてもpHが7.0を超える期間がほとんど認められなかったため、土壤に含まれる有機態窒素の無機化が、資材の添加により促進されることは無かったと判断される。したがって各資材に含まれる窒素の無機化特性を判断する上で、土壤由来窒素の無機化を考慮する必要は無いと考えられる。

培養28日目の硝酸態窒素量は、DL+BC区が437 mg kg⁻¹、DL区が482 mg kg⁻¹、硫酸区が604 mg kg⁻¹、無添加区が91 mg kg⁻¹であった。各区の硝酸態窒素量から無添加区の硝酸態窒素量を引き、培養開始時に添加した無機態窒素量(硝酸態窒素と0.5M 塩酸抽出アンモニウム態窒素の和)で除して硝化率を求めた。培養28日目における各区の硝化率はDL+BC区が61%、DL区が79%、硫酸区が104%であった(第4-2図)。アンモニウム態窒素量は、DL区および硫酸区において、培養開始時から培養3日目にかけて減少した。硫酸区における硝酸態窒素の増加量と比較して、アンモニウム態窒素の減少量が大きいため、土壤微生物による有機化が起こったと判断される。DL+BC区では同様の現象が認められなかったことから、濃縮液肥を脱水ケーク炭に添加することにより、土壤微生物による有機化が抑制されたと考えられる。また、DL区および硫酸区では培養7日目から28日目にかけてアンモニウム態窒素量が減少したが、DL+BC区では培養7日目から14日目にかけて671 mg kg⁻¹から723 mg kg⁻¹へ増加した。これは、濃縮液肥添加脱水ケーク炭に含まれる



第4-3図 培養日数とアンモニウム態窒素量の関係
Error bars denote S.D.(n=3)

アンモニウム態窒素の硝酸化成を上回る速度で、有機態窒素のアンモニア化成が進んだためと考えられる。

培養28日目のアンモニウム態窒素量はDL+BC区が586 mg kg⁻¹、DL区が213 mg kg⁻¹、硫酸区が22 mg kg⁻¹、無添加区が13 mg kg⁻¹であった(第4-3図)。

培養28日目の各区の硝酸態およびアンモニウム態窒素の合計量から無添加区の硝酸態およびアンモニウム態窒素の合計量を引いた値は、DL+BC区が919 mg kg⁻¹、DL区が590 mg kg⁻¹、硫酸区が521 mg kg⁻¹である。これらは添加した無機態窒素量のそれぞれ1.6倍、1.2倍、1.0倍である。前述のとおり、土壤に含まれる有機態窒素の無機化が資材の添加により促進されることはなかったと判断されるため、4週間の培養で添加無機態窒素量を上回る窒素が無機化したこと

は、濃縮液肥もしくは脱水ケーキ炭に含まれる有機態窒素の無機化を示すと考えられる。

濃縮液肥の硝酸化成が硫安より遅れる理由は、上記のとおり、濃縮液肥に含まれる有機態窒素の一部が無機化し、アンモニアに変化するためと推測される。

培養28日目の硝化率がDL+BC区で61%、DL区で79%であったことから、濃縮液肥を脱水ケーキ炭に添加することにより、硝酸化成が抑制されることが明らかとなった。この理由は、本間（2013）が、メタン発酵消化液中に木質炭化物を添加することにより、アンモニアが吸着され、消化液からのアンモニア揮散が抑制されることを報告した事例と同様に、炭化物である脱水ケーキ炭がアンモニアを吸着しているためと考えられる。

また、培養28日目のDL+BC区のアンモニウム態窒素量がDL区および硫安区と比べて多く、培養14日目から28日目にかけてアンモニウム態窒素量が減少していることから、培養日数を延長するとさらに硝酸化成が進むことが予想される。

第4節 まとめ

乳牛ふん尿および野菜残さを原料としたメタン発酵消化液の液体分を濃縮した「濃縮液肥」を、固体分を炭化した「脱水ケーキ炭」に添加し、「濃縮液肥添加脱水ケーキ炭」を作成した。濃縮液肥添加脱水ケーキ炭作成時のアンモニウム態窒素の動態を調べるとともに、同資材に含まれる窒素の無機化および硝化特性を培養試験により評価した。

その結果、脱水ケーキ炭および濃縮液肥添加脱水ケーキ炭は、0.5 M塩酸で抽出されるが、100 g L⁻¹ 塩化カリウム溶液で抽出されない窒素を含んでいた。また、脱水ケーキ炭へ濃縮液肥を添加した時に、濃縮液肥に含まれるアンモニウム態窒素の3割が揮散もしくは100 g L⁻¹ 塩化カリウム溶液で抽出されない形態に変化した。濃縮液肥もしくは脱水ケーキ炭に含まれる有機態窒素の一部は土壤中で無機化し、濃縮液肥を脱水ケーキ炭に添加することで、濃縮液肥に含まれるアンモニアの硝酸化成が抑制された。