

(千葉大学審査学位論文)

メタン発酵消化液を濃縮・炭化した資材の肥料的効果と
温室効果ガスの発生に及ぼす影響

Fertilizer efficacy of concentrated and carbonized materials
derived from methane fermentation digested slurry and their effect on
greenhouse gas emission

2015年1月

千葉大学大学院園芸学研究科
環境園芸学専攻 生物資源科学コース

岩佐 博邦

目次

第1章 緒言

1.1	研究の背景	1
1.2	メタン発酵技術の概要	3
1.3	メタン発酵処理の現状	3
1.4	メタン発酵消化液の利活用に関する技術開発	4
1.5	バイオ炭に関する研究の現況	6
1.6	本論文の目的および概要	10

第2章 メタン発酵消化液由来の濃縮液肥の窒素肥料的効果

(論文「メタン発酵消化液由来の液肥を利用したトマトの灌水同時施肥栽培」の内容)

2.1	はじめに	14
2.2	濃縮液肥を施用してかん水同時施肥栽培したトマトの生育収量および窒素吸収量	14
2.3	濃縮液肥を施用してトマトをかん水同時施肥栽培した土壌へのアンモニア態窒素および加里の蓄積	18
2.4	まとめ	18

第3章 メタン発酵消化液脱水ケーキ炭化物のリン酸肥料的効果

(論文「メタン発酵消化液脱水ケーキ炭化物のリン酸肥効」の内容)

3.1	はじめに	28
3.2	材料および方法	29
3.3	結果	
3.3.1	脱水ケーキ炭のリン酸含量	30
3.3.2	脱水ケーキ炭の施用がコマツナの生育とリン酸吸収量に及ぼす影響	31
3.3.3	脱水ケーキ炭の施用が土壌の pH およびリン酸肥沃度に及ぼす影響	32
3.4	考察	
3.4.1	脱水ケーキ炭に含まれるリン酸の有効性	33
3.4.2	リン酸固定力の異なる土壌における脱水ケーキ炭のリン酸肥効	34
3.4.3	脱水ケーキ炭の施用が土壌の pH およびリン酸肥沃度に及ぼす影響	35
3.5	まとめ	36

第4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

4.1	はじめに	45
4.2	材料および方法	46
4.3	結果および考察	
4.3.1	濃縮液肥添加脱水ケーキ炭作成時のアンモニア態窒素の動態	48
4.3.2	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	49
4.4	まとめ	51

第5章 メタン発酵消化液由来資材の環境負荷低減効果

5.1	はじめに	57
5.2	濃縮液肥もしくは化学肥料を施用したコマツナ栽培土壌からの一酸化二窒素フラックス発生量の比較	
5.2.1	はじめに	57

5.2.2	材料および方法	58
5.2.3	結果および考察	59
5.2.4	まとめ	62
5.3	脱水ケーキ炭および濃縮液肥の施用が一酸化二窒素および二酸化炭素の発生と 3連作したコマツナの収量に及ぼす影響 (論文「Effect of biogas digested slurry based-biochar and digested liquid on N ₂ O, CO ₂ flux and crop yield for three continuous cropping cycles of komatsuna (<i>Brassica rapa</i> var. <i>perviridis</i>)」の内容)	
5.3.1	はじめに	63
5.3.2	材料および方法	65
5.3.3	結果	67
5.3.4	N ₂ Oフラックス, CO ₂ フラックス, 土壌無機態窒素および土壌有機炭素の 動態に関する考察	68
5.3.5	植物バイオマスと作物の収量に関する考察	70
5.3.6	まとめ	71
5.4	脱水ケーキ炭の施用が土壌の炭素貯留量に及ぼす影響	
5.4.1	はじめに	72
5.4.2	材料および方法	72
5.4.3	結果	73
5.4.4	考察	73
5.4.5	まとめ	74
第6章 総合考察		
6.1	メタン発酵消化液由来資材の肥料的効果	84
6.2	メタン発酵消化液由来資材の施用が温室効果ガスの発生に及ぼす影響	86
6.3	メタン発酵消化液由来資材の農業利用に関する課題	92
6.4	結論	94
要旨		100
謝辞		102
引用文献		103

第1章 緒言

1.1 研究の背景

1.1.1 循環型社会の構築とリン資源の枯渇

大量生産・大量消費・大量廃棄を基本とした経済活動は、資源の枯渇や廃棄物処理の限界といった問題を生み出している。このような問題に対応するために、再生可能な資源を有効利用する循環型社会の構築が必要とされている。循環型社会の構築には、自然の恵みとしてもたらされるバイオマスの有効利用が必須である。こういった状況を踏まえ、日本政府は2006年にバイオマス・ニッポン総合戦略を打ち立て、バイオマスの利活用を図るための方策を打ち出した(農林水産省, 2007)。

バイオマス・ニッポン総合戦略においては、地域内で発生するバイオマスをエネルギーや素材として利用する仕組みを構築するバイオマス・タウンの策定を推進している。バイオマス・タウンとは、「域内において、広く地域の関係者の連携の下、バイオマスの発生から利用までが効率的なプロセスで結ばれた総合的利活用システムが構築され、安定的かつ適正なバイオマス利活用が行われているか、あるいは今後行われることが見込まれる地域」と定義され(農林水産省, 2007)、2013年4月末時点では、日本全国で318地区がバイオマス・タウン構想を発表している。

バイオマス・タウン構想でうたわれるバイオマス利活用の技術としては、様々なものがあるが、バイオマスをエネルギー変換する技術として、メタン発酵技術が有望視されている。本論文では研究の対象をメタン発酵の副産物として発生するメタン発酵消化液由来の資材としており、メタン発酵技術の概要については第1.2節、その現況については第1.3節で後述する。また、メタン発酵消化液は農地への施用が可能であり、技術開発が進められている。その概況については第1.4節で後述する。本論文ではメタン発酵消化液の液体分を濃縮した資材の窒素肥料的効果を明らかにした。その詳細については第2章で後述する。

また、現代の農業は化学肥料の利用によりその生産性を飛躍的に向上させてきたが、リン酸肥料の原料となるリン鉱石の枯渇が懸念されている(黒田ら, 2005)。リン鉱石は偏在していることが知られており、中国、モロッコ、アメリカ、南アフリカの4ヵ国に、全世界に存在するリン鉱石の80%以上が埋蔵されていると考えられている(U.S.Geological survey, 2004)。リン酸資源を持たない我が国は、リン酸肥料の原料をすべて輸入に依存しており、2008年におけるリン鉱石の年間輸入量は約78万tにのぼる(農林水産省, 2009)。したがって、今後は国内におけるリン資源の有効利用が必要となる。再利用できるリン資源としては、下水汚泥が有望とされているが(黒田ら, 2005)、

畜ふんも重要なリン資源であり，その排出量はリン成分として年間 22 万 t と推定されている(水谷, 1997)．本論文で取り上げる畜ふん尿を原料としたメタン発酵消化液の固体分にもリンが含まれており，その農地施用はリン資源の有効利用につながる．本論文ではメタン発酵消化液の固体分を炭化した資材のリン酸肥料的効果を明らかにした．その詳細については第 3 章で後述する．

1.1.2 温室効果ガスの削減

IPCC(2013)は，温室効果ガスである CO₂ と N₂O の大気中濃度が，産業革命前の 280 ppm および 270 ppb から，2011 年にはそれぞれ 391 ppm と 324 ppb に増加したと報告している．このように人間の経済活動により，温室効果ガスが排出され，地球温暖化が進んでいることは明らかである．温室効果ガスを排出する人間の経済活動には，様々なものがあるが，農業もその例外ではない．大気中に放出される温室効果ガスの 10～12 %は農業によるものとされている(FAO, 2014)．

一方，農業には温室効果ガスの削減効果もあると考えられており，1997 年に開催された COP3 を踏まえた京都議定書には，農地土壌への炭素貯留が温室効果ガスの削減方法として取り上げられている．具体的な方法としては炭化物の農地施用が考えられ，バイオマスを炭化したバイオ炭の施用は，温室効果ガスの削減につながると期待されている(Lehmann, 2007)．バイオ炭には，温室効果ガスの削減以外にも，肥料としての効果や重金属の吸着効果などが期待され，研究が進められている．その概況については第 1.5 節で後述する．本論文ではメタン発酵消化液由来資材の施用が温室効果ガスの発生に及ぼす影響を明らかにするとともに，その炭素貯留効果について検討した．その詳細については第 5 章で後述する．

1.1.3 プロジェクト「地域活性化のためのバイオマス利用技術の開発」

本研究は，農林水産省農林水産技術会議の委託プロジェクト「地域活性化のためのバイオマス利用技術の開発」の一環として行われた(農林水産省農林水産技術会議事務局・独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構, 2012)．同プロジェクトは，2007 年から 2011 年にかけて，全国 6 カ所の研究拠点において，バイオマス原料の利用技術を開発し，その環境影響を評価することを目的として実施された．

本論文は，研究拠点の一つとして千葉県香取市に建設されたメタン発酵実験プラント「山田バイオマスプラント」において発生したメタン発酵消化液に由来する資材を研究対象とした．メタン発酵技術およびメタン発酵消化液については第 1.2 節で後述する．

山田バイオマスプラントを研究拠点とする「チーム関東」は、農研機構農村工学研究所を中心に、山田バイオマスプラントを管理運営する農事組合法人「和郷園」、プラントの設計に関わった東京大学生産技術研究所、バイオマスプラントから発生するメタン発酵消化液およびそれに由来する資材の農業利用について評価した千葉県農林総合研究センター等の機関により構成された。

1.2 メタン発酵技術の概要

1.2.1 メタン発酵とは

メタン発酵は、有機物を嫌気性微生物の働きにより分解し、メタンと二酸化炭素を主成分とするバイオガスを取り出す技術である（図 1.1, 李, 2005）。メタン発酵の材料としては、畜ふん尿や食品残さ、生ゴミ等が用いられている（柚山ら, 2006）。材料により、有機物のガス化率は異なり、畜ふんの中では、牛ふんと比較して豚ふんや鶏ふんのガス化率が高い。発酵温度により中温発酵と高温発酵に分けられ、中温発酵では 30～40 °C、高温発酵では 50～60 °C である。高温発酵は、中温発酵と比較して、処理にかかる日数が短くて済むという利点があるが、有機酸が蓄積しやすいという欠点がある（李, 2005）。メタン発酵槽内の固形物含量により、湿式発酵と乾式発酵に分けられ、湿式発酵では 6～10 %、乾式発酵では 25～40 % である（帆秋ら, 2005）。

1.2.2 メタン発酵消化液の特性

メタン発酵消化液の利用に関する研究に供試された資材の特性を表 1.1 に示した。メタン発酵消化液は大量の水分を含んでおり、その水分率は 90 % を超える。メタン発酵消化液には窒素分が含まれており、無機態窒素はアンモニウム態の形を取っている。全窒素に占めるアンモニウム態窒素の割合は 50～70 % である。また、リン酸、加里を含むため、農地での利用が期待される。窒素、リン酸、加里の比率などはメタン発酵の原料によって変化する（（独）農研機構農村工学研究所, 2012）。水分を大量に含むメタン発酵消化液の農地施用を推進するには輸送コストの低減や散布時のハンドリング向上を目指した減容化が重要であると考えられる。

1.3 メタン発酵処理の現状

2010 年時点において日本国内では 59 カ所のメタン発酵施設が建設されている。メタン発酵消化液の処理方法としては、浄化したのちに水系に放出する方法と、農地施用する方法が主なものである（柚山ら, 2006）。メタン発酵消化液を水処理し、河川放流する

施設が 13 カ所，農地利用する施設が 31 カ所である．水処理を行うと多大なコストが発生し，メタン発酵施設の運営を圧迫することが指摘されている(米田ら, 2012)．

ヨーロッパにおいては，オイルショック後の 1980 年代にメタン発酵処理施設の建設が進んでおり，ドイツとデンマークを中心に廃食油と畜ふんを原料としたメタン発酵が推進されている(益田, 2009)．中国においては，農村地域を中心に小規模なメタン発酵施設が多数建設されている．都市近郊地域においては，より大規模なメタン発酵施設を建設し，処理を集約化することで，より効率のよい運営が可能になるとの指摘も見られる(楠部ら, 2010)．

1.4 メタン発酵消化液の利活用に関する技術開発

1.4.1 水田利用を目的とした技術開発

メタン発酵消化液に含まれる無機態窒素の大半がアンモニウム態窒素であることから，水稻栽培への利用が期待されている．水田におけるメタン発酵消化液の連用は，土壌の窒素肥沃度を向上させる(城戸ら, 2008)．また，メタン発酵消化液は pH が 8 前後と高いために，散布直後のアンモニウム態窒素の揮散が窒素肥料的効果を下げ的原因となっており，散布直後に土壌と混和することが肥料的効果を高める上で有効である(善明ら, 2009; 上岡・亀和田, 2011)．メタン発酵消化液の施用が土壌の還元を促進し，玄米に含まれるカドミウム含量を低減させる(稲村ら, 2006)．

このように，メタン発酵消化液の水田利用においては，散布直後のアンモニア揮散を防ぐことがポイントとなる．

1.4.2 畑地利用を目的とした技術開発

大量に発生するメタン発酵消化液の活用を促進するために，露地栽培における利用法が検討されている．また，施設野菜栽培においては，メタン発酵消化液を活用した灌水同時施肥栽培法が開発されている．さらに，メタン発酵消化液の原料が畜ふん尿であるケースが多いことから，家畜のエサとなる牧草地での活用に関する研究も行われている．

秋まき小麦栽培において，全窒素ベースで化学肥料と同量のメタン発酵消化液を施用したところ，小麦の収量および品質は，化学肥料区と同等である．ただし，散布直後には，微生物バイオマス窒素への移行とみられる硝酸態窒素量の減少が認められる(梅津ら, 2003)．

キャベツ栽培において，メタン発酵消化液施用後のアンモニア揮散を防ぐためには，キャベツ苗を植える位置にあらかじめ溝を掘り，そこにメタン発酵消化液を流し込んだ

直後に覆土することが有用である。また、化学肥料窒素の全量をメタン発酵消化液で代替しても、キャベツの生育収量は化学肥料で栽培した場合と同等である(徳田ら, 2010)。

コマツナ栽培においては、メタン発酵消化液の施用量を増やすほど、コマツナは増収するが、メタン発酵消化液による窒素施肥量が、施肥基準の2倍を超えると収量の増加は見られない。メタン発酵消化液の散布直後にロータリー耕を行うことで、肥料的効果は高まる(藤川・中村, 2010)。

施設トマトの栽培においては、土壌の持つ硝酸化成能が大きく影響し、硝酸化成能の低いマサ土においては、メタン発酵消化液の施用により、アンモニア過剰害が発生するが、硝酸化成能の高い褐色低地土においては、問題なく栽培が可能である(宮田・池田, 2006)。

牧草の栽培においては、メタン発酵消化液の施用により、無窒素区と比べてオーチャードグラスの収量は増加するが、同量のアンモニウム態窒素を施用した化学肥料区に比べると劣る。しかし、メタン発酵消化液を施用した区と化学肥料を施用した区の単位アンモニウム態窒素施肥量あたりの刈り取り部乾物重増加量は一定であることから、メタン発酵消化液区の収量が化学肥料区と比べて劣ったのはアンモニアの揮散が原因と考えられる(松中ら, 2003)。

このように、畑地施用においても、メタン発酵消化液散布直後のアンモニア揮散を抑制することが、窒素肥料的効果を高めるうえで重要である。また、施用する圃場の硝酸化成能を考慮することが必要である。

1.4.3 メタン発酵消化液の減容化を目的とした技術開発

メタン発酵消化液は90%を超える水分を含むことが多いため、肥料としての輸送効率や散布効率を高めるためには、減容化がポイントとなる。減容化の手法としては、メタン発酵消化液を固液分離したうえでの、固体分の炭化、液体分の濃縮が挙げられる。

メタン発酵消化液を固液分離した液体分である脱水ろ液を100~400 hPaまで減圧して蒸留することで、脱水ろ液の量の6割に相当する蒸留液を得られる。この蒸留液に含まれるアンモニウム態窒素濃度は、10.5 ppmであるため、水系への放流が可能である(山岡ら, 2006)。

メタン発酵消化液を固液分離した固体分である脱水ケーキを、風乾処理後に過熱水蒸気式炭化装置で、330℃、6~7分間処理することで、脱水ケーキ炭化物を作成することができる。原料となる脱水ケーキの水分率は45%程度が望ましく、10 kgの脱水ケーキから3 kg程度の脱水ケーキ炭化物が得られる(迫田ら, 2007)。

このように、液体分については原料比 40 %、固体分については原料比 70 %の減容化が可能となっている。

1.5 バイオ炭に関する研究の現況

本論文においては、メタン発酵消化液の脱水ケーキを原料とした炭化物の肥料的効果と温室効果ガス発生に及ぼす影響について論じている。生物資源を炭化原料とした炭化物はバイオ炭と総称され、その施用による作物生産の向上や温室効果ガスの削減に関する研究が推進されている。

2014年6月に開催された第20回世界土壌科学会議(20th World Congress of Soil Science)においては、バイオ炭に関連する研究の口頭発表が22課題、ポスター発表が156課題行われた。中国、韓国を始めとして、26カ国の研究者が発表を行い、世界的にバイオ炭への関心が高いことがうかがわれた。以下、同会議で発表された主な研究成果について記す。

1.5.1 バイオ炭の原料や製造方法がその特性に及ぼす影響

バイオ炭の原料と炭化温度により、リン酸の形態が異なる。650℃以上で炭化された畜ふんに含まれるリンは、非晶質リン酸カルシウムが中心で、350~500℃で炭化された植物体に含まれるリンは、強く結合したピロリン酸である(Uchimiya, 2014)。300℃程度の低温で炭化されたバイオ炭は、よくスルファメタゾールを吸着するが、600℃程度の高温で炭化されたバイオ炭はあまり吸着しない。これは低温で炭化されたバイオ炭の炭素が非晶質であるためと考えられる(Xing et al., 2014)。米、コムギ、トウモロコシおよびパールミレットを原料に、400~600℃でバイオ炭を製造したところ、炭化温度が高いほどpHとECは高まった。炭化温度が高まるほどpHが上昇するのは、塩化カリウムや炭酸カルシウムといった物質の結晶が増加するためである(Bera et al., 2014)。乳牛ふん尿を原料としたバイオ炭の製造にあたり、炭化温度と炭化時間が長いほど、製造されるバイオ炭の量は減少した。450℃と550℃の炭化温度で比較すると、550℃の方がpHは高いが、リン、カリウム、カルシウムといった養分含量は減少した(Nguyen et al., 2014)。下水汚泥を300℃と800℃で炭化したバイオ炭に含まれるリン酸の可給性を比較すると、300℃で炭化した場合の方が、可給性が高かった(Sato and Kawamata, 2014)。炭化時間、炭化温度および原材料を変えて様々なバイオ炭を作成したところ、600℃で60分間炭化したリグノセルロース前駆体および鶏の敷料を原料としたバイオ炭が、作物の発芽と初期生育を最も促進した。これらのバイオ

炭は多くの孔げきと広い表面積を持っていた(Hayes and Swift, 2014). 400~700 °Cでダイズの茎葉を炭化してバイオ炭を作成したところ、炭化温度が高いほど pH および EC は高まった. 炭化温度が高いほど全窒素含量は減少し、全リン含量およびカリウム含量はやや増加した. また、低温で炭化したバイオ炭は、ハクサイの生育収量を増加させた(Kang et al., 2014). イチョウ、プラタナスなどの街路樹剪定枝を 300 °C, 500 °C, 700 °Cで炭化したバイオ炭のアンモニア態窒素およびカドミウム吸着特性を評価したところ、アンモニア態窒素吸着量は 500 °C, カドミウム吸着量は 700 °Cで炭化したものが最も多かった. また、イチョウを原料としたバイオ炭は他の樹種を原料とした物よりも、アンモニア態窒素およびカドミウムの吸着量が多かった(Yoon and Kim, 2014).

1.5.2 バイオ炭の施用が作物の養分吸収および生育収量に及ぼす効果

畜ふんを 550 °Cで炭化したバイオ炭を 10 t ha⁻¹ 施用した牧草地における牧草の収量およびリンの利用効率は 7 年にわたって高まった. これは、バイオ炭の施用がリン酸肥料や土壤に含まれるリンの可給性を高めたためと考えられる(Zwieten et al., 2014). もみがらを原料としたバイオ炭の単独施用ではポット栽培された水稻の収量および養分吸収量への影響は認められなかったが、バイオ炭と植物生育促進性根圏細菌を同時施用したところ、水稻の収量と養分吸収量が増加した(Singh et al., 2014). 赤色土ではラッカセイの殻を原料としたバイオ炭の施用量が増えるほど、ラッカセイの生育収量が直線的に増加したが、酸性砂壤土では、少量施用では影響が認められず、多量に施用することによって生育収量が増加した. この理由は pH の変化ではなく、土壤物理性の変化によると推測される(Xu et al., 2014). バイオ炭は塩類土のナトリウムイオンを吸着し、ポット栽培された小麦の収量を増加させた(Akhtar et al., 2014). 3 種類の植物体を原料としたバイオ炭を施用して、ワタ、トウモロコシおよびトマトのポット栽培を行ったところ、バイオ炭の原料ではなく、施用量により、各作物の収量は変化した. この理由としては、リンの利用効率が高まったためと考えられる(Sellamuthu et al., 2014). 石灰質土壤に 30 t ha⁻¹, 60 t ha⁻¹, 90 t ha⁻¹ のバイオ炭を施用して小麦とトウモロコシを 4 連作したところ、個々の作においては収量に影響が無かったが、4 作の合計収量は、バイオ炭の施用により有意に増加した. 90 t ha⁻¹ のバイオ炭を施用した区では、土壤容積重が減少し、土壤保水力が高まった(Liang et al., 2014). 飼料用トウモロコシの茎葉をマルチングした区と、飼料用トウモロコシを原料としたバイオ炭を施用した区の飼料用トウモロコシの収量を比較したところ、茎葉をマルチングした区の方が多かった. しかし、茎葉マルチは分解して CO₂ を生成するため、土壤炭素貯留の観点からは、バイオ

炭の施用が望ましい(Dugan et al., 2014). 鶏ふんもしくはコムギのもみがらを原料としたバイオ炭を 75 t ha^{-1} 施用してコムギを栽培したところ、窒素吸収量および収量への影響は認められなかったが、窒素の溶脱量は減少した(Solaiman et al., 2014). 塩類土に 12 t ha^{-1} の鶏ふん由来のバイオ炭と 0.15 t ha^{-1} の木酢液を施用してコムギとトウモロコシを栽培したところ、収量が増加した. また、収穫物に含まれる窒素、リン、カリウムが増加し、ナトリウムが減少した(Lashari et al., 2014). ヤシガラを原料としたバイオ炭を赤色土に 30 t ha^{-1} 施用してササゲを栽培したところ、 5 t ha^{-1} のミミズ堆肥を併せて施用した区において、最も収量が高まった. また、バイオ炭の施用により、作物の窒素吸収量、土壌の有機態炭素、可給態リン酸、有効態塩基および陽イオン交換容量が増加した(Dainy and Usha, 2014). 数種類のバイオ炭を施用し、種子の発芽に及ぼす影響を評価したところ、カラシナとアブラナは、トキワススキ、一般廃棄物もしくは下水汚泥を原料としたバイオ炭の施用により、発芽が阻害された(Kim et al., 2014).

1.5.3 バイオ炭の施用が温室効果ガスの発生に及ぼす影響

稲わらを原料としたバイオ炭 11.2 t ha^{-1} を水田に施用し、水稻を栽培したところ、バイオ炭の施用により、 CH_4 および N_2O の発生量が減少した. また、サトウキビの茎葉もしくはマツを原料としたバイオ炭 8.9 t ha^{-1} を施用してサトウキビを栽培したところ、 CH_4 および N_2O の発生量が減少した. しかし、 CO_2 の発生量に変化は見られなかった(Jeong et al., 2014). 牛のふん尿 300 L が蓄積されたタンクに、アブラナの茎を原料として $550 \text{ }^\circ\text{C}$ で炭化したバイオ炭 19 kg を添加したところ、タンクからの CO_2 、 N_2O およびメタンガスの発生が減少した. 特に N_2O の発生量が大きく減少したのは、バイオ炭が硝酸とアンモニアを吸着したためと考えられる(Winning et al., 2014). 石灰質土壌でのトウモロコシ栽培において、 $20\sim 40 \text{ t ha}^{-1}$ のバイオ炭を窒素肥料と併せて施用することにより、 N_2O の放出量が減少した(Zhang et al., 2014). 酸性土壌での野菜栽培において、コムギ由来のバイオ炭を施用したところ、 N_2O 発生量の少ない時期においてのみ、バイオ炭の施用が N_2O 発生量を有意に減少させたが、全体的にはほとんど効果が認められなかった(Wang et al., 2014). 物理性の異なる水田土壌にわらを原料としたバイオ炭を重量比で土壌の $1\sim 2\%$ 施用して培養試験を行ったところ、メタンガスの発生量が減少した. この原因はバイオ炭の施用がメタン生成菌の活性を低下させたためと考えられる. また、粘質土におけるメタンガス削減効果は砂質土と比べて高かった(Liu et al., 2014).

1.5.4 バイオ炭の施用が土壌炭素貯留に及ぼす影響

^{14}C でラベルされたバイオ炭を 9 年間培養したところ、バイオ炭に含まれていた炭素のわずか 6 % が分解した。グルコースのような微生物活性を高める資材を添加すれば分解速度が高まるが、その効果は 1 か月以内である。このことから、バイオ炭に含まれる炭素は、土壌中に 1,000 年程度留まると考えられる (Kuzyakov, 2014)。木質バイオ炭に含まれるグラファイトのような構造の炭素は土壌中で微生物分解や非微生物的な分解により、より細かなものになっていく。こうして腐植酸やフルボ酸が形成され、これらの酸を含む物質がシルトサイズまで細くなり、火山灰土の活性アルミナやチェルノーゼムのカルシウムのような無機物と結合することにより安定化する (Yanagi et al., 2014)。

1.5.5 バイオ炭の施用が土壌に含まれる重金属に及ぼす影響

竹もしくは稲わらを 500 °C で炭化したバイオ炭を、重金属汚染された土壌に重量比で 1 % もしくは 5 % 添加して、重金属蓄積植物であるセダムを栽培した。バイオ炭の施用により、栽培跡土壌から抽出される重金属およびセダムの吸収した重金属の量は減少した。また、バイオ炭を粉砕することにより、亜鉛の吸収抑制効果は高まったが、カドミウム、銅および鉛の吸収には影響が無かった (Lu et al., 2014)。カドミウム汚染土壌に 600 °C で炭化した 6 種類のバイオ炭 (鶏ふん炭、スギ木炭、ヒノキ木炭、竹炭、もみがら炭、下水汚泥炭) を土壌重量比 3 % で施用し、コマツナをポット栽培したところ、鶏ふん炭の施用により、コマツナのカドミウム吸収量が最も減少した。これは、バイオ炭の施用により土壌 pH が上昇したためと考えられる (Kameyama et al., 2014)。バイオ炭を 10~40 t ha⁻¹ 施用して水稻およびコムギを栽培したところ、土壌 pH が上昇し、水稻およびコムギのカドミウム吸収量が減少した (Cui et al., 2014)。蛇紋岩由来の土壌に、木質バイオ炭を土壌重量比 1~5 % 施用し、ニッケル、クロム、マンガンおよびコバルトの添加回収試験を行ったところ、バイオ炭の施用量が多いほど、土壌の重金属吸着量が増加した (Herath and Vithanage, 2014)。トウガラシの茎を原料としたバイオ炭の重金属 (鉛、銅、カドミウムおよび亜鉛) 吸着特性を評価したところ、鉛の吸着効果が最も高く、次いでカドミウムが高かった (Park et al., 2014)。ピートモスとピートモス由来のバイオ炭の重金属吸着特性を比較したところ、炭化により鉛の吸着効果は高まるが、カドミウムと銅の吸着効果は変化しなかった。鉛の吸着効果が高まったのは、炭化により資材の pH が上昇したためと考えられる (Lee et al., 2014)。

1.6 本論文の目的および概要

本論文は、第 1.1 節で示したとおり、メタン発酵消化液由来資材の活用が循環型社会の構築と温室効果ガスの削減に寄与できる可能性を明らかとするため、その肥料的効果およびその施用が温室効果ガスの発生に及ぼす影響を評価することを目的とした。

具体的には、千葉県香取市に建設されたメタン発酵処理実験プラント「山田バイオマズプラント」で試作されたメタン発酵消化液を濃縮・炭化した資材の肥料的効果とその施用が温室効果ガスの発生に及ぼす影響について論じた。

本研究で用いたメタン発酵消化液のメタン発酵処理実験プラントにおける処理フローを図 1.2 に示した。同プラントにおいては、乳牛ふん尿と野菜残さを原料としてメタン発酵処理を行い、バイオガスを得ている。

まず、第 2 章においては、メタン発酵残さとして発生した消化液を固体と液体に分離し、液体分を減圧蒸留処理により濃縮した「濃縮液肥」の窒素肥料的効果をトマトの灌水同時施肥栽培により評価した。なお、第 2 章に示した試験を実施した当時は、乳牛ふん尿のみをメタン発酵の原料としていた。また、減圧蒸留処理ではなく、膜処理による濃縮が行われていた。

続いて、第 3 章においては、消化液の固体分である消化液脱水ケーキを風乾後に炭化処理した「脱水ケーキ炭」のリン酸肥料的効果を評価した。

さらに、第 4 章においては、窒素と加里主体の濃縮液肥を、リン酸と加里主体の脱水ケーキ炭に添加し、窒素・リン酸・加里の揃った資材の作成を目的として「濃縮液肥添加脱水ケーキ炭」を試作し、その窒素保持・放出特性を評価した。

第 5 章においては、メタン発酵消化液由来資材の環境負荷低減効果として、濃縮液肥および脱水ケーキ炭の施用が温室効果ガスである一酸化二窒素および二酸化炭素の放出に及ぼす影響と、脱水ケーキ炭の施用が土壌炭素貯留に及ぼす影響について評価した。

第 6 章においては、これまでの結果を踏まえて、メタン発酵消化液由来資材の活用が循環型社会の構築と温室効果ガスの削減に寄与できる可能性を論じるとともに、農業利用上の課題について言及した。

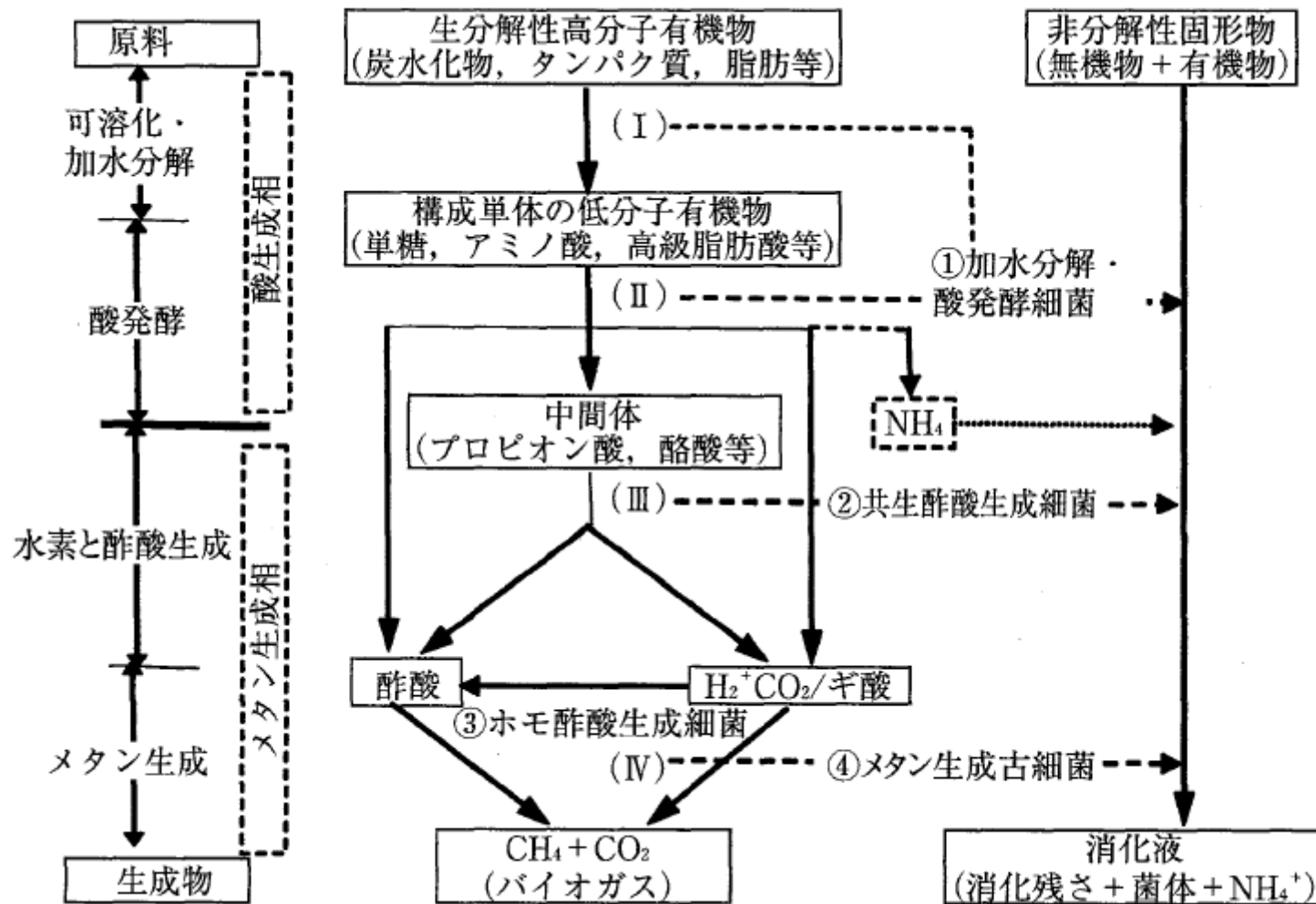


図 1.1 バイオマスのメタン発酵における物質変換の概要 (李, 2005)

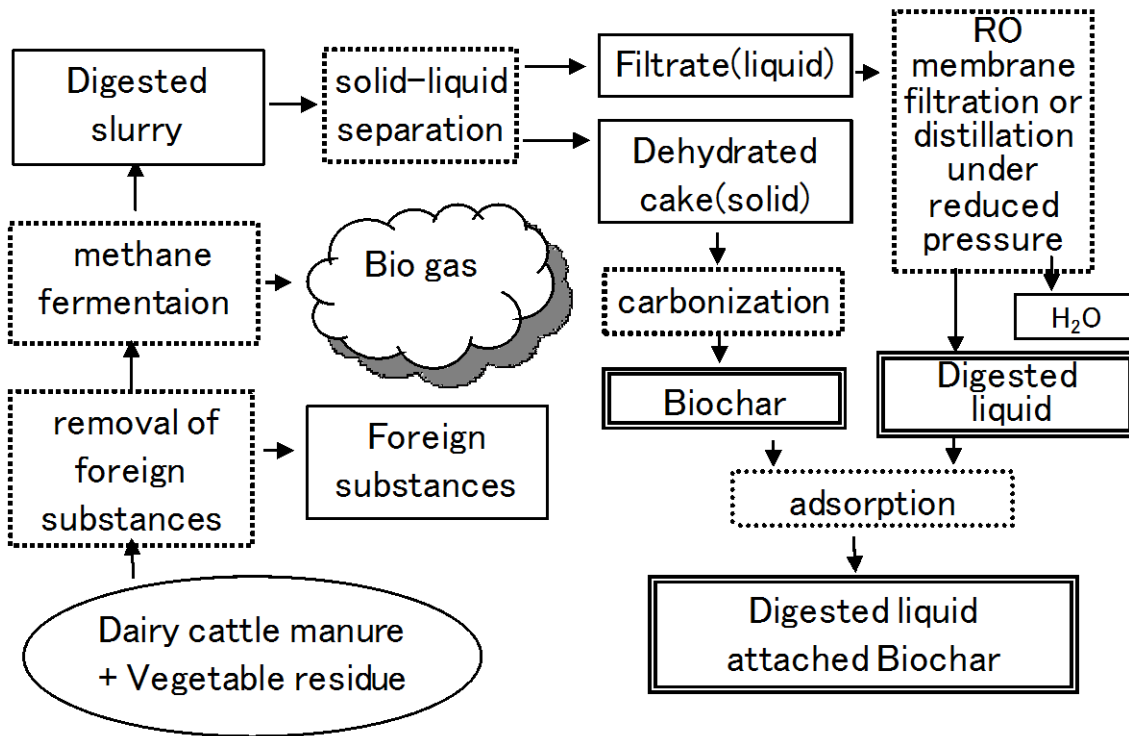


図 1.2 メタン発酵実験施設におけるメタン発酵消化液の処理フロー

表 1.1 メタン発酵消化液の特性

Reference	Raw materials of methane fermentation	Water content (%)	pH	T-C (mg L ⁻¹)	T-N (mg L ⁻¹)	NH ₄ -N (mg L ⁻¹)	T-P ₂ O ₅ (mg L ⁻¹)	T-K ₂ O (mg L ⁻¹)
Miyata et al., 2005	Cow manure	no data	no data	no data	3,040	1,420	1,280	1,540
	Swine manure	no data	no data	no data	6,810	4,760	7,040	1,220
	Fowl droppings	no data	no data	no data	4,330	1,980	11,160	2,040
	Raw garbage	no data	no data	no data	2,460	1,850	670	240
Inamura et al., 2006	Cow manure, Swine manure, Soy Pulp	96.1	7.5	no data	3,300	2,200	500	3,130
Matsunaka et al., 2006	Cow manure	93.9	7.8	23,700	3,500	1,500	1,830	4,340
Zenmyo et al., 2009	Unknown	no data	8.7	no data	2,850	1,800	210	2,180
Tokuda et al., 2009	Cow manure	98.8	7.7	no data	968	446	20	43
Fujikawa and Nakamura, 2010	Cow manure	96.0	7.6	6,600	3,100	1,600	1,351	3,854
Kamioka and Kamewada, 2011	Dehydrated filtrate of cow manure, Raw garbage	98.5	8.4	no data	1,393	1,034	504	1,896

第2章 メタン発酵消化液由来の濃縮液肥の窒素肥料的効果

2.1 はじめに

本章では、メタン発酵実験プラント「山田バイオマスプラント」で製造される各種のメタン発酵消化液由来資材のうち、メタン発酵消化液を固液分離し、液体分を濃縮した液肥(図 1.2)の窒素肥料的効果について論じる。

バイオマスの資源化においては、その効率的利用の観点から、地域内で得られるバイオマスから、その地域で必要とされるエネルギーを得る仕組みを構築する必要がある(望月・迫田, 2004)。

その実験的施設として、2005年に千葉県香取市に乳牛ふん尿のメタン発酵プラントが建設された。このプラントは地域の酪農施設で発生する乳牛ふん尿を原料にしてメタン発酵を行い、燃料用のメタンガスを製造している。メタンガスを回収した後の残さは、畜ふん尿由来のメタン発酵消化液となる。このメタン発酵消化液は窒素、リン酸、加里を含むため、肥料としての利用が期待されており、これまでに、果菜類では、ドレンベッドに細粒黄色土を充填し、メタン発酵消化液を施用してメロンを栽培した事例(中野・上原, 2003)、発泡スチロール製ベッドに褐色低地土を充填し、 $0.40 \mu\text{m}$ の精密ろ過膜を透過したメタン発酵消化液を施用してトマトを栽培した事例(宮田・池田, 2006)が報告されている。

一般的に、果菜類の栽培において、効率的な養分および水分管理を行うには、灌水同時施肥という手法が有効である。灌水同時施肥を行う場合には、チューブを通して液体肥料を施用するのが一般的である。液体肥料に固形分が混和していると、チューブの目詰まりを起こすリスクがあり、メタン発酵消化液をそのまま灌水同時施肥に利用することは困難であると考えられる。しかし、本試験に供したメタン発酵消化液由来の液肥は、メタン発酵消化液を固液分離した液体分を濃縮したものであり、灌水同時施肥が可能であると判断された。

そこで、市販の灌水同時施肥システムを用い、トマト半促成栽培におけるメタン発酵消化液由来の液肥の実用性を表層腐植質黒ボク土のハウス圃場において検証したので報告する。

2.2 濃縮液肥を施用してかん水同時施肥栽培したトマトの生育収量および窒素吸収量

2.2.1 栽培条件

2006年11月から2008年6月にかけてトマト(*Lycopersicon esculentum* Mill.)の半促成栽培を千葉県農林総合研究センター内の小型ガラスハウス(96 m²)で、2作実施した。

土壌は表層腐植質黒ボク土（米神統）である。土壌の化学性は表 2.1 に示した。pH が高い理由は、試験開始の前年まで 5 作続けてトマトの栽培試験が実施されており、毎作 100 g m^{-2} の苦土石灰が施用されていたためであると考えられる。施肥法は市販のシステム(養液土耕栽培用液肥混入機,大塚化学社製)を用いた灌水同時施肥とした。品種は‘ハウス桃太郎’（タキイ種苗）、台木は‘影武者’（タキイ種苗）を供試し、栽植様式は畦幅 1.3 m, 株間 0.35 m (2.2 株 m^{-2}) の 1 条植えとした。主枝 1 本仕立ての斜め誘引整枝を行い、9 段果房の上の葉 2 枚を残して摘心した。

第 1 作では、2006 年 11 月 8 日に播種、12 月 27 日に定植した。第 2 作では、2007 年 10 月 2 日に播種、11 月 29 日に定植した。

2.2.2 メタン発酵消化液由来の液肥

本試験では、千葉県香取市のメタン発酵施設で発生した乳牛ふん尿由来のメタン発酵消化液を固液分離し、この液体分をポリプロピレン製不織布フィルター(100 micron-double-length, Hayward 社製)によりろ過して濃縮した液肥(以下、「濃縮液肥」とする)を供試した。その主成分はアンモニウム態窒素と加里であり、リン酸含有量は 19 mg L^{-1} であった(表 2.2)。同一の施設で発生したメタン発酵消化液の成分(中村ら, 2007a)と比較すると、全窒素に占める無機態窒素の割合が高く、リン酸含有量が低い傾向になった。

2.2.3 試験区の構成

試験区として濃縮液肥区と標準液肥区を設置した。濃縮液肥区には生育全期間を通じて、濃縮液肥を硫酸で pH 7 に調整して施用した。また、濃縮液肥はリン酸を含まないため、基肥として 30 g m^{-2} のリン酸を熔リン(N-P₂O₅-K₂O=0-20-0)で施用した。標準液肥区には、定植直後から収穫開始まで大塚養液土耕 5 号(N-P₂O₅-K₂O=12-20-20)、収穫開始から栽培終了まで大塚養液土耕 2 号(N-P₂O₅-K₂O = 14-8-25)を施用した。株当たりの施用量と無機態窒素濃度は千葉県施肥基準(千葉県, 2009)に準じた。濃縮液肥の希釈倍率は、濃縮液肥のアンモニウム態窒素含有量から、標準液肥区の液肥と同等の無機態窒素濃度になるように設定した。第 2 作における窒素施肥量と灌水量は図 2.1 に示した。

第 2 作の 1 作を通じた濃縮液肥区の窒素, リン酸, 加里の施肥量はそれぞれ 17.0 g m^{-2} , 30.2 g m^{-2} , 48.1 g m^{-2} であった。トマトの半促成栽培における千葉県施肥基準(千葉県, 2009)は窒素 31 g m^{-2} , リン酸 34 g m^{-2} , 加里 31 g m^{-2} であるため、本試験では、灌水同時施肥法により、全面施肥を前提とした千葉県施肥基準と比べて窒素の施用量は削減されたが、加里は過剰施用となった。

試験規模は1区8株(3.6 m²)の3反復とした。なお、第1作および第2作は、濃縮液肥区、標準液肥区とも同一ハウス内で行った。

2.2.4 調査項目および調査方法

a 葉柄汁液中の硝酸イオン濃度調査

山田ら(1995)の方法に準じ、第2作の生育中期にあたる2008年1月22日から4月9日まで、週1回の割合で汁液栄養診断を行い、各株のピンポン玉程度に肥大した果房直下の葉の葉柄汁液に含まれる硝酸イオン濃度を小型反射式光度計(RQフレックスシステム,メルク社製)で測定した。

b 生育調査

各株ごとにトマトの草丈、葉身長、葉身幅、莖径および葉色を第2作の摘心直前である2008年3月13日に測定した。草丈は地際から生長点までの長さとし、葉身長と葉身幅は第5果房直下の本葉、莖径は第5果房直下で測定した。葉色は、第5果房直下の本葉を葉緑素計(SPAD-502, コニカミノルタ社製)を用いて測定した。

c 窒素吸収量調査

第2作の栽培終了時に、各区ごとに2株を葉、莖、根に分けて採取し、70°Cの通風乾燥器内で3日間以上乾燥させた後、乾物重を測定した。果実と側枝は各区の2株を対象に生育中に採取し、葉、莖および根と同様に乾燥させた後、乾物重を測定した。葉、莖、根、果実および側枝の全窒素含有率は、これらの乾燥試料を粉碎し、乾式燃焼法で測定した。測定にはNCアナライザー(SUMIGRAPH NC900, 住化分析センター製)を用いた。乾物重に全窒素含有率を乗じて窒素吸収量を算出した。

d 果実の収量および品質調査

収穫開始(第1作:2007年3月26日,第2作:2008年2月14日)から収穫終了(第1作:2007年6月18日,第2作:2008年6月2日)まで果実の等級別収量を毎週2回調査した。等級区分は千葉県園芸作物出荷規格(千葉県,2006)に準じてA・B級品およびC・D級品に分類し、個数と重量を調査した。

収穫後期(第1作:2007年5月22日,第2作:2008年5月14日)に果実の糖度および硬度を調査した。糖度はデジタル糖度計(PR-101, ATAGO社製)で測定した。硬度は直径8mmの円錐型先端を装着したデジタルフォースゲージ(DPS II-R, IMADA社製)で測定した貫入抵抗値とした。調査個数は各区8個とした。

栽培圃場の無機態窒素含有量および加里含有量調査

第2作において、栽培前後における圃場のアンモニウム態窒素含有量および硝酸態窒

素含有量を深さ 0~15 cm および 15~30 cm で調査した。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、アンモニウム態窒素はインドフェノール青吸光光度法(土壤環境分析法編集委員会, 1997), 硝酸態窒素は銅・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)で測定した。

また, 栽培後の圃場の深さ 0~15 cm の加里含有量を原子吸光分光光度計 (Z-5010, 日立ハイテクノロジーズ社製)を用い, 原子吸光法(土壤環境分析法編集委員会, 1997)で測定した。

2.2.5 葉柄汁液中の硝酸イオン濃度および植物体の生育

第 2 作において, 濃縮液肥区の葉柄汁液中の硝酸イオン濃度は, 収穫開始前日の 2 月 13 日において $3,900 \text{ mg L}^{-1}$ であり, 摘心前日の 3 月 12 日までは $2,500 \text{ mg L}^{-1}$ 前後であった(図 2.2)。山本・松丸(2005)は, トマト葉柄汁液の硝酸イオン濃度を収穫始期から摘心期において $1,000 \sim 2,000 \text{ mg L}^{-1}$ に維持することで, 目標収量を確保できるとしており, 本試験においても十分な収量を確保できる葉柄汁液中の硝酸イオン濃度を維持できた。

また, 第 1 作および第 2 作のいずれにおいても, 収穫中期の草丈, 葉身長×葉身幅, 茎径および葉色について試験区間に有意差はみられなかった(表 2.3)。

第 2 作の栽培終了後の面積当たり窒素吸収量は, 濃縮液肥区が 23.1 g m^{-2} , 標準液肥区が 21.9 g m^{-2} であり, 試験区間に有意差はみられなかった(表 2.4)。これらの結果から, 濃縮液肥の窒素肥料としての効果は標準液肥と同等と判断された。なお, 窒素吸収量が窒素施肥量の 17.0 g m^{-2} を上回ったが, 栽培圃場の深さ 0~15 cm における可給態窒素含有量が 0.09 g kg^{-1} であったことから, 地力窒素の無機化による窒素供給が原因と考えられた。

2.2.6 果実の収量および品質

果実の A・B 級品収量は, 第 1 作では濃縮液肥区が 9.0 kg m^{-2} , 標準液肥区が 8.7 kg m^{-2} となり, 第 2 作では濃縮液肥区が 9.2 kg m^{-2} , 標準液肥区が 9.9 kg m^{-2} であった(表 2.5)。果実の A・B 級品収量と C・D 級品収量を合計した総収量は, 第 1 作では濃縮液肥区が 12.1 kg m^{-2} , 標準液肥区が 12.0 kg m^{-2} , 第 2 作では濃縮液肥区が 10.4 kg m^{-2} , 標準液肥区が 11.0 kg m^{-2} であった。A・B 級品収量, 総収量ともに, いずれの作においても試験区間に有意差はみられなかった。なお, 千葉県の中促成トマトの目標収量は 12 段収穫で 12.0 kg m^{-2} であるため(千葉県・千葉県農林水産技術会議, 2009), 1 段当た

り 1 kg m^{-2} となる。したがって、9 段で収穫を終えた本試験における総収量が 9 kg m^{-2} を超えていることから、一般的な栽培と同等以上の収量が得られたといえる。

また、果実の糖度および硬度は、収穫中期および収穫後期のいずれの時期においても、試験区間に有意差はみられず、標準液肥を施用した場合と同等の品質が得られた。

2.3 濃縮液肥を施用してトマトをかん水同時施肥栽培した土壌へのアンモニウム態窒素および加里の蓄積

栽培前後の土壌の無機態窒素含有量を表 2.6 に示した。栽培前および栽培後の土壌におけるアンモニウム態窒素含有量について試験区間に有意差がみられないことから、濃縮液肥により施用されたアンモニウム態窒素は栽培期間中に完全に硝化され、圃場への蓄積は認められないと判断された。その結果、表 2.5 に示したとおりアンモニウム態窒素の施用によるカルシウムの吸収抑制が原因とされる(池田, 1988)尻腐れ果の発生はほとんど認められなかった。

本試験と同様に、マサ土に定植したトマトに硫酸で pH 補正したメタン発酵消化液を施用した宮田・池田(2006)は、アンモニウム態窒素の蓄積が認められ、尻腐れ果が発生したと報告している。本試験との結果が異なった原因は、主に供試土壌の違いにあると考えられる。西尾・荒尾(2002)は、黒ボク土と灰色低地土および台地黄色土の硝酸化成速度を測定し、黒ボク土の硝酸化成速度がもっとも速いことを認めている。したがって、本試験においてアンモニウム態窒素の蓄積が認められなかった原因は、表層腐植質黒ボク土における硝酸化成速度が、マサ土と比較して高かったためと考えられる。

また、加里含有量については標準液肥区が 0.19 g kg^{-1} であったのに対し、濃縮液肥区は 0.36 g kg^{-1} と 2 倍近い値になり、圃場への蓄積が認められた。したがって、濃縮液肥の施用にあたっては土壌診断を行い、圃場の加里含有量が適正值を超えないように留意する必要がある。

2.4 まとめ

メタン発酵消化液由来の濃縮液肥を黒ボク土に定植されたハウス半促成栽培のトマトに灌水同時施肥し、その実用性を検討したところ、下記の結果を得た。

1 作を通しての施肥量は、窒素 17.0 g m^{-2} 、リン酸 30.2 g m^{-2} 、加里 48.1 g m^{-2} となり、慣行栽培の施肥基準と比較して窒素の施用量は削減されたが、加里は過剰施用となった。

汁液栄養診断法に準じて、葉柄汁液中の硝酸イオン濃度を測定したところ、収穫開始

期から摘心期において $2,500\sim 3,900\text{ mg L}^{-1}$ となり、十分な収量を確保できる濃度を維持できた。

収穫中期の生育状況および栽培終了時の全窒素吸収量は、同量の窒素を灌水同時施肥用の標準液肥を施用した場合と差が無かった。

果実の A・B 級品収量は $9.0\sim 9.2\text{ kg m}^{-2}$ 、総収量は $10.4\sim 12.1\text{ kg m}^{-2}$ 、収穫中期および収穫後期の果実糖度は Brix 値で $5.0\sim 5.6$ となり、灌水同時施肥用の標準液肥を施用した場合と差が無かった。

濃縮液肥により施用されたアンモニウム態窒素は表層腐植質黒ボク土壌において栽培期間中に硝化され、栽培終了後の土壌における蓄積は認められなかった。加里は土壌への蓄積が認められた。

以上のことから、表層腐植質黒ボク土でのハウス半促成トマト栽培において、加里の蓄積に留意する必要があるものの、メタン発酵消化液由来の濃縮液肥を灌水同時施肥でできることが明らかとなった。また、濃縮液肥の窒素肥料的効果は、無機態窒素施用量を慣行の液肥と揃えた場合、化学肥料と同等であることが明らかとなった。

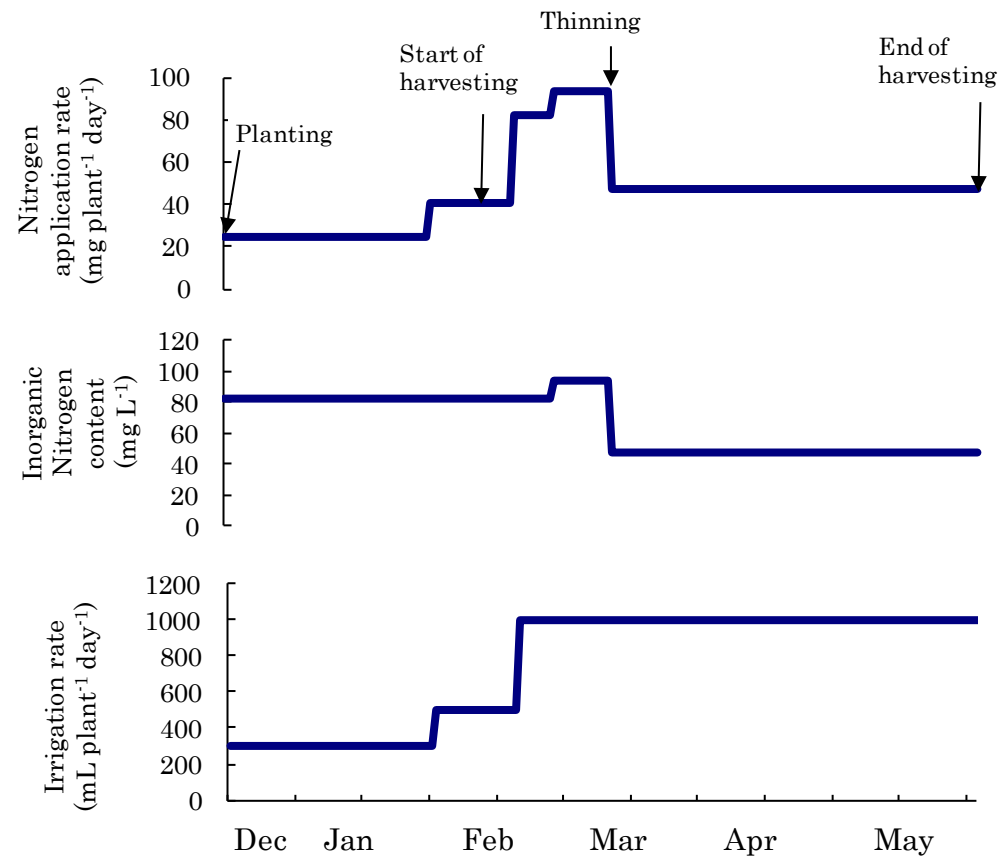


図 2.1 窒素施肥量と無機態窒素濃度および灌水量の推移(第 2 作)

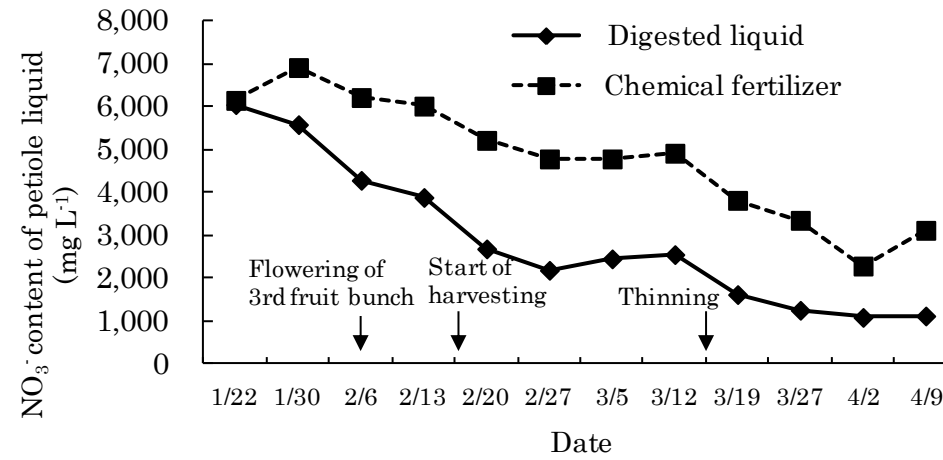


図 2.2 濃縮液肥の施用がトマトの葉柄汁液硝酸イオン濃度の推移に及ぼす影響(第 2 作)

表 2.1 供試土壌の化学性

pH (H ₂ O)	EC (S m ⁻¹)	T-C (g kg ⁻¹)	T-N (g kg ⁻¹)	C/N	NO ₃ -N (g kg ⁻¹)	NH ₄ -N (g kg ⁻¹)
7.6	0.017	44.3	3.6	12.2	0.06	0.01

Phosphate absorption coefficient	Truog P ₂ O ₅ (g kg ⁻¹)	CEC (cmol _c kg ⁻¹)	Exchangeable cation (g kg ⁻¹)			
			CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
1,869	0.50	41.0	6.09	1.24	0.19	0.25

表 2.2 濃縮液肥の成分含有量

	pH	EC (S m ⁻¹)	T-N (mg L ⁻¹)	NH ₄ -N (mg L ⁻¹)	NO ₃ -N (mg L ⁻¹)	P ₂ O ₅ (mg L ⁻¹)	K ₂ O (mg L ⁻¹)
Digested liquid	8.0 ±0.3	2.1 ±0.6	1,780 ±640	1,330 ±250	90 ±120	19 ± 10	3,310 ±1,100
Digested slurry ^a	7.7 ±0.1	2.0 ±0.2	3,340 ±976	1,690 ±329	< 0.6	1,643 ±593	3,650 ± 934

Mean value ± standard deviation(n=6)

^a Content of digested slurry was quoted from "Nakamura et al.(2007)"

表 2.3 濃縮液肥の施用が摘心直前のトマトの生育に及ぼす影響 (第2作)

Experimental plot	Plant length (cm)	Leaf length × Leaf width (cm ²)	Stem diameter (mm)	Leaf color (SPAD value)
Digested liquid	230 ±15	2,403 ± 79	12.2 ±0.9	40.6 ±1.1
Chemical fertilizer	228 ± 3	2,487 ±148	12.5 ±1.2	40.9 ±1.1
t-test	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

Mean value ± standard deviation(n=3)

表 2.4 濃縮液肥の施用が栽培終了時のトマトの窒素吸収量に及ぼす影響(第 2 作)

Experimental plot	Nitrogen uptake rate (g m ⁻²)					
	Leaf	Stem	Root	Fruit	Lateral shoot	Total
Digested liquid	8.2 ±0.9	2.6 ±0.3	0.4 ±0.0	8.3 ±0.8	3.6 ±0.3	23.0 ±2.2
Chemical fertilizer	7.1 ±0.6	2.4 ±0.5	0.3 ±0.1	8.5 ±0.1	3.7 ±0.1	21.9 ±1.1
t-test	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

Mean value ± standard deviation(n=3)

表 2.5 濃縮液肥の施用がトマトの収量および品質に及ぼす影響

1st cultivation						
Experimental plot	Yield (kg m ⁻²)			Sugar content of fruit (brix)	Hardness of fruit (g cm ⁻²)	Blossom-end rot rate ^a (%)
	A·B class	C·D class	Total			
Digested liquid	9.0 ±0.4	3.1 ±0.5	12.1 ±0.2	5.6 ±0.2	694 ±32	0.2
Chemical fertilizer	8.7 ±0.3	3.3 ±0.3	12.0 ±0.4	5.6 ±0.1	650 ±14	0.1
t-test	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
2nd cultivation						
Experimental plot	Yield (kg m ⁻²)			Sugar content of fruit (brix)	Hardness of fruit (g cm ⁻²)	Blossom-end rot rate ^a (%)
	A·B class	C·D class	Total			
Digested liquid	9.2 ±0.4	1.3 ±0.4	10.4 ±0.1	5.3 ±0.1	762 ±15	0.0
Chemical fertilizer	9.9 ±0.3	1.1 ±0.5	11.0 ±0.5	5.2 ±0.0	743 ±39	0.0
t-test	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-

Mean value ± standard deviation(n=3)

^a Blossom-end rot rate(%)= number of blossom-end rot fruits / number of total harvested fruits×100

表 2.6 濃縮液肥の施用が栽培前後の土壤中無機態窒素含有量に及ぼす影響

Experimental plot	NH ₄ -N content (×10 ⁻³ g kg ⁻¹)				NO ₃ -N content (×10 ⁻³ g kg ⁻¹)			
	0-15cm		15-30cm		0-15cm		15-30cm	
	Before cultivation ^a	After cultivation ^b	Before cultivation	After cultivation	Before cultivation	After cultivation	Before cultivation	After cultivation
Digested liquid	1.0±0.4	5.6±0.3	0.8±0.5	6.1±0.9	0.8±0.4	0.5±0.4	0.6±0.5	0.7±0.3
Chemical fertilizer	1.2±0.2	7.7±4.6	0.8±0.1	4.2±1.9	1.1±0.3	1.7±0.8	0.5±0.1	1.2±0.4
t-test	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

Mean value ± standard deviation(n=3)

^a sampled Nov. 2007

^b sampled Jun. 2008

第3章 メタン発酵消化液脱水ケーキ炭化物のリン酸肥料的効果

3.1 はじめに

本章では、山田バイオマスプラントで発生したメタン発酵消化液の固体分である消化液脱水ケーキを炭化した資材(図 1.2)のリン酸肥料的効果について論じた。

メタン発酵技術は、微生物反応により家畜ふん尿等の生物由来資源からバイオガスを取り出すものであり、バイオマス利活用において重要な役割を果たしている(李, 2005)。一方で、バイオガスを取り出した残さであるメタン発酵消化液が大量に発生し、その処理が問題となっている(中村ら, 2007a)。消化液を浄化し、水系に放流すると多大なコストがかかることや(柚山ら, 2011)、窒素、リン酸および加里の肥料成分が含まれることから、農地施用が望ましい(柚山ら, 2007)。

しかし、消化液は多量の水分を含むため(中村ら, 2007a)、農業資材として流通利用するには輸送・散布の取り扱いに難点がある。そこで、濃縮等による消化液の減容化が試みられている(山岡ら, 2008)。減容化の一手法として、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、消化液を固体と液体に分離し、固体分である脱水ケーキを過熱水蒸気法で炭化して脱水ケーキ炭が試作されている(迫田ら, 2007)。

炭化は、汚泥状の物質を減容化する技術として広く用いられており、下水汚泥については、減量化・悪臭除去を目的として行われている。下水汚泥は貴重なリン酸資源として期待されているが(水谷, 1997)、その炭化物のリン酸肥効がほとんど認められないことが報告されている(久保山ら, 2007)。一方、牛ふん炭化物および除塩牛ふん炭化物については、リン酸肥効が認められている(真行寺ら, 2009)。

横田ら(2003)は、製造条件の異なる牛ふん堆肥中の無機態リン酸を Frossard et.al(1994)の方法で逐次抽出し、その形態別リン酸含有率を明らかにし、有効性を評価している。また、伊藤ら(2010)は、同法により豚ふんおよび鶏ふん堆肥に含まれる有効態リン酸を評価している。また、早川・渡辺(1990)は下水汚泥焼却灰の形態別リン酸含量を明らかにし、その肥料的効果について論じている。しかし、メタン発酵消化液脱水ケーキの炭化物に含まれる有効態リン酸含量を測定し、リン酸肥効を評価した事例は見られない。

そこで、脱水ケーキ炭に含まれる有効態リン酸含量を明らかにするために、逐次抽出法でリン酸含量を評価した。あわせて、リン酸固定力の異なる2種類の土壌(黒ボク土および褐色低地土)においてコマツナのポット栽培試験を行い、脱水ケーキ炭のリン酸

肥効を明らかにしたので報告する。

3.2 材料および方法

3.2.1 脱水ケーキ炭の概要

脱水ケーキ炭は、乳牛ふん尿と野菜残さを現物重で約 7 : 1 の割合で混合し、メタン発酵した消化液の脱水ケーキを(中村ら, 2007a), 飽和水蒸気を 100 °C 以上に加熱した過熱水蒸気中で炭化して製造されたものである。炭化温度は 230~330 °C, 処理時間は 6~7 分間である(迫田ら, 2007)。

脱水ケーキ炭およびメタン発酵原料である乳牛ふん尿と野菜残さの化学性を表 3.1 に示した。脱水ケーキ炭の含水率は 0.015 kg kg⁻¹, pH は 8.8 である。全窒素含量は 33,200 mg kg⁻¹ であるが、アンモニウム態窒素含量は 20 mg kg⁻¹, 硝酸態窒素含量は 2 mg kg⁻¹ であり、全窒素に占める無機態窒素の割合は極めて低い。ク溶性加里含量は 9,480 mg- K₂O kg⁻¹ である。メタン発酵原料である乳牛ふん尿は、全窒素含量が 26,000 mg kg⁻¹, 全加里含量が 22,887 mg- K₂O kg⁻¹ である。同じくメタン発酵原料である野菜残さは、含水率が 0.969 kg kg⁻¹ と高く、pH が 4.4 と低い。

3.2.2 脱水ケーキ炭および各種リン酸資材のリン酸含有率

脱水ケーキ炭および比較対象としたリン酸肥料(過リン酸石灰, 重焼リン, 熔性リン肥)の全リン酸含量, ク溶性リン酸含量および水溶性リン酸含量を測定した。

全リン酸含量は、粉砕した現物 100 mg に 60 %硝酸を 8 mL 添加し、マイクロウェーブサンプルプロセッサ(ETHOS 900, マイルストーン社製)で分解したサンプルを、脱イオン水で希釈後にモリブデン青法(土壤環境分析法編集委員会, 1997)で測定した。

ク溶性リン酸含量は、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、粉砕した現物 1 g に 2 %クエン酸液 150 mL を添加し、30 分振とう後に、ろ過した溶液をモリブデン青法で測定した。

水溶性リン酸含量は、粉砕した現物 1 g に脱イオン水 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含量と同様に測定した。

有効態リン酸含量を評価するために、Frossard et al.(1994)による逐次抽出法に従って、脱イオン水, 0.5 mol L⁻¹ 重炭酸ナトリウム溶液(pH8.5), 0.1 mol L⁻¹ 水酸化ナトリウム溶液, 1.0 mol L⁻¹ 塩酸で順次抽出し、各リン酸含量をモリブデン青法で測定した。

3.2.3 コマツナのポット栽培によるリン酸肥効評価

1/5000a ワグネルポット(底部排水栓開放)に湿重量で黒ボク土(土性 L)2.5 kg もしくは褐色低地土(土性 LS)5.0 kg を入れ、千葉県農林総合研究センター内のハウス圃場においてコマツナ(品種：夏楽天)を無加温で栽培した。供試土壌の化学性は表 3.2 に示した。

試験区は脱水ケーキ炭をポット当たり全リン酸で 300 mg-P₂O₅相当施用した脱水ケーキ炭区(以下, BC 区), 過リン酸石灰, 重焼リンおよび熔性リン肥をそれぞれク溶性リン酸で 300 mg-P₂O₅相当施用した過石区, 重焼リン区および熔リン区, リン酸肥料を施用しない無リン酸区とした。BC 区のク溶性リン酸施用量は, ポット当たり 192 mg-P₂O₅であった。窒素および加里はすべての試験区にポット当たり 300 mg をそれぞれ硫安および塩化加里で施用した。

試験規模は 1 区 3 ポットで 3 反復とした。2010 年 12 月 21 日にポット当たり 13 粒を播種し, 2011 年 1 月 12 日にポット当たり 5 株に間引いた。かん水は土壌の表面が乾かない程度に適宜行った。

2011 年 3 月 10 日にコマツナを収穫し, 地上部の新鮮重, 乾物重およびリン酸吸収量を調査した。リン酸吸収量は乾燥粉碎サンプルをマイクロウェーブサンプルプロセッサで硝酸分解し, モリブデン青法で測定した。

コマツナ収穫後に栽培跡土壌の pH および可給態リン酸含量を測定した。可給態リン酸は, トルオーグ法(土壌環境分析法編集委員会, 1997)で抽出し, モリブデン青法で測定した。

3.3 結果

3.3.1 脱水ケーキ炭のリン酸含量

脱水ケーキ炭の全リン酸含量は 74.1 g-P₂O₅ kg⁻¹, ク溶性リン酸含量は 40.9 g-P₂O₅ kg⁻¹, 水溶性リン酸含量は 2.0 g-P₂O₅ kg⁻¹であった(表 3.3)。ク溶率(全リン酸に占めるク溶性リン酸の割合)は 55.2 %であった。ク溶性リン酸に占める水溶性リン酸の割合は 4.9 %で, 過リン酸石灰の 61.2 %の約 1/12, 熔性リン肥の約 8 倍であった。

Frossard et al.(1994)の方法による脱水ケーキ炭の水抽出リン酸含量(以下, H₂O-P)は 1.7 g-P₂O₅ kg⁻¹, 0.5 mol L⁻¹重炭酸ナトリウム溶液抽出リン酸含量(以下, NaHCO₃-P)は 13.7 g-P₂O₅ kg⁻¹, 0.1 mol L⁻¹水酸化ナトリウム溶液抽出リン酸含量(以下, NaOH-P)は 17.1 g-P₂O₅ kg⁻¹, 1.0 mol L⁻¹塩酸抽出リン酸含量(以下, HCl-P)は 42.2 g-P₂O₅ kg⁻¹であった。抽出されたリン酸の合計量は 74.7 g-P₂O₅ kg⁻¹で, 全リン酸含量とほぼ等しかった。合計量に占める割合は H₂O-P が 2 %, NaHCO₃-P が 18 %, NaOH-P が 23 %, HCl-P が 57 %であった。

HCl-P が 56 %であった。

過リン酸石灰は、 $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{P}$ が $170.6 \text{ g}\cdot\text{P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1}$ で、抽出されたリン酸の合計量 $203.1 \text{ g}\cdot\text{P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1}$ の 84 %を占めた。重焼リンは、 $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{P}$ が $408.4 \text{ g}\cdot\text{P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1}$ で、抽出されたリン酸の合計量 $525.4 \text{ g}\cdot\text{P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1}$ の 78 %であった。熔性リン肥は、 $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{P}$ が $0.1 \text{ g}\cdot\text{P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1}$ とわずかであった。HCl-P が $167.6 \text{ g}\cdot\text{P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1}$ で、抽出されたリン酸の合計量 $188.4 \text{ g}\cdot\text{P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1}$ の 89 %であった。

3.3.2 脱水ケーキ炭の施用がコマツナの生育とリン酸吸収量に及ぼす影響

黒ボク土で栽培したコマツナの地上部新鮮重は、無リン酸区が 8.9 g pot^{-1} 、BC 区が 76.1 g pot^{-1} 、過石区が 79.1 g pot^{-1} 、重焼リン区が 76.4 g pot^{-1} 、熔リン区が 57.7 g pot^{-1} であった(表 3.4)。地上部乾物重は、無リン酸区が 2.47 g pot^{-1} 、BC 区が 6.58 g pot^{-1} 、過石区が 6.25 g pot^{-1} 、重焼リン区が 6.51 g pot^{-1} 、熔リン区が 5.28 g pot^{-1} であった。地上部リン酸吸収量は、無リン酸区が $4.0 \text{ mg}\cdot\text{P}_2\text{O}_5 \text{ pot}^{-1}$ 、BC 区が $46.9 \text{ mg}\cdot\text{P}_2\text{O}_5 \text{ pot}^{-1}$ 、過石区が $49.0 \text{ mg}\cdot\text{P}_2\text{O}_5 \text{ pot}^{-1}$ 、重焼リン区が $51.6 \text{ mg}\cdot\text{P}_2\text{O}_5 \text{ pot}^{-1}$ 、熔リン区が $38.3 \text{ mg}\cdot\text{P}_2\text{O}_5 \text{ pot}^{-1}$ であった。BC 区の地上部新鮮重、地上部乾物重および地上部リン酸吸収量は、無リン酸区と比べて有意に多かった。

褐色低地土で栽培したコマツナの地上部新鮮重は、無リン酸区が 39.9 g pot^{-1} 、BC 区が 92.6 g pot^{-1} 、過石区が 94.4 g pot^{-1} 、重焼リン区が 85.9 g pot^{-1} 、熔リン区が 68.8 g pot^{-1} であった。地上部乾物重は、無リン酸区が 3.62 g pot^{-1} 、BC 区が 9.28 g pot^{-1} 、過石区が 8.76 g pot^{-1} 、重焼リン区が 8.26 g pot^{-1} 、熔リン区が 6.48 g pot^{-1} であった。地上部リン酸吸収量は、無リン酸区が $34.0 \text{ mg}\cdot\text{P}_2\text{O}_5 \text{ pot}^{-1}$ 、BC 区が $84.0 \text{ mg}\cdot\text{P}_2\text{O}_5 \text{ pot}^{-1}$ 、過石区が $86.0 \text{ mg}\cdot\text{P}_2\text{O}_5 \text{ pot}^{-1}$ 、重焼リン区が $78.0 \text{ mg}\cdot\text{P}_2\text{O}_5 \text{ pot}^{-1}$ 、熔リン区が $66.8 \text{ mg}\cdot\text{P}_2\text{O}_5 \text{ pot}^{-1}$ であった。BC 区の地上部新鮮重、地上部乾物重および地上部リン酸吸収量は、無リン酸区と比べて有意に多かった。

このように、黒ボク土および褐色低地土のいずれにおいても、脱水ケーキ炭を施用した区は、リン酸を施用しない区と比較して、コマツナの地上部重および地上部リン酸吸収量が有意に増加した。

各区の地上部リン酸吸収量から無リン酸区の地上部リン酸吸収量を引き、リン酸施用量で除して施肥リン酸利用率を求めた。施肥リン酸利用率は、全リン酸、可溶性リン酸および無機態リン酸(逐次抽出法による $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{P}$ 、 $\text{NaHCO}_3\cdot\text{P}$ 、 $\text{NaOH}\cdot\text{P}$ および HCl-P の和)を施用量とした場合についてそれぞれ求めた。なお、BC 区のリン酸施用量は全リン酸でポット当たり $300 \text{ mg}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ を意図していたが、ポット試験実施後に脱水ケー

キ炭を再分析して得られた全リン酸含有率を反映させた結果、ポット当たり 347.9 mg-P₂O₅ となった(表 3.5)。このため、脱水ケーキ炭の施肥リン酸利用率の算出に当たっては、ポット当たりの全リン酸施用量を 347.9 mg-P₂O₅ とした。

黒ボク土における施肥リン酸利用率は、全リン酸を施用量とした場合、BC 区が 12.3 %、過石区が 13.7 %、重焼リン区が 15.3 %、熔リン区が 10.6 %であった。ク溶性リン酸を施用量とした場合、BC 区が 22.3 %、過石区が 15.0 %、重焼リン区が 15.9 %、熔リン区が 11.5 %であった。BC 区の施肥リン酸利用率は、過石区および熔リン区より有意に高かった。無機態リン酸を施用量とした場合、BC 区が 12.2 %、過石区が 12.9 %、重焼リン区が 13.9 %、熔リン区が 10.3 %であった。

褐色低地土における施肥リン酸利用率は、全リン酸を施用量とした場合、BC 区が 14.4 %、過石区が 15.8 %、重焼リン区が 14.1 %、熔リン区が 10.1 %であった。ク溶性リン酸を施用量とした場合、BC 区が 26.0 %、過石区が 17.3 %、重焼リン区が 14.7 %、熔リン区が 10.9 %であった。BC 区の施肥リン酸利用率は、熔リン区より有意に高かった。無機態リン酸を施用量とした場合、BC 区が 14.2 %、過石区が 14.9 %、重焼リン区が 12.8 %、熔リン区が 9.9 %であった。

BC 区の施肥リン酸利用率を過石区の施肥リン酸利用率で除して、脱水ケーキ炭のリン酸肥効率を求めた。全リン酸を施用量とした場合、黒ボク土では 90.1 %、褐色低地土では 92.6 %であった(図 3.1)。ク溶性リン酸を施用量とした場合、黒ボク土では 149.1 %、褐色低地土では 153.2 %であった。無機態リン酸を施用量とした場合、黒ボク土では 94.8 %、褐色低地土では 97.4 %であった。

3.3.3 脱水ケーキ炭の施用が土壌の pH およびリン酸肥沃度に及ぼす影響

コマツナ栽培跡の黒ボク土の pH は、無リン酸区が 6.2、BC 区が 6.5、過石区が 6.7、重焼リン区が 6.7、熔リン区が 6.8 であった(図 3.2)。無リン酸区と BC 区および他のリン酸肥料を施用した区との間には、有意な差が認められなかった。褐色低地土の pH は、無リン酸区が 6.5、BC 区が 6.9、過石区が 6.8、重焼リン区が 7.0、熔リン区が 7.0 であった。BC 区の pH は、無リン酸区と比較して有意に上昇した。BC 区と他のリン酸肥料を施用した区との間には、有意な差が認められなかった。

BC 区の栽培跡土壌の可給態リン酸含量は、黒ボク土では 35.1 mg-P₂O₅ kg⁻¹、褐色低地土では 379.1 mg-P₂O₅ kg⁻¹ であった(図 3.3)。無リン酸区の栽培跡土壌の可給態リン酸含量は、黒ボク土では 34.7 mg-P₂O₅ kg⁻¹、褐色低地土では 346.1 mg-P₂O₅ kg⁻¹ であった。黒ボク土および褐色低地土のいずれにおいても無リン酸区と BC 区や他のリン酸

肥料を施用した区の栽培跡土壌の可給態リン酸含量には、有意な差が認められなかった。

3.4 考察

3.4.1 脱水ケーキ炭に含まれるリン酸の有効性

一般的に、有機物の炭化処理による全リンの減少はほとんど認められない。Bridle and Pritchard(2004)は、450 °Cで生ゴミを炭化した場合における全窒素の減少は55%であったが、全リンの減少はほとんど認められなかったと報告している。

しかし、炭化原料の違いにより、炭化物に含まれるリンの可給性は大きく異なる。本稿で示したク溶性リン酸とは2%のクエン酸溶液に溶出するリン酸のことであり(農林水産省農業環境技術研究所, 1992), 肥料や資材に含まれるリン酸のうち、作物の根から分泌される有機酸の影響で溶解・吸収されるリン酸とされている。したがって、肥料や資材に含まれるリン酸のうち、作物の生育に有効な画分がク溶性リン酸であると考えて良い。歌野ら(2007)は、250~800 °Cでの牛ふんの炭化において、炭化物に含まれるリン酸のほぼ全量がク溶性であると報告している。一方、大津ら(2011)は、300 °Cで炭化した廃棄バレイショに含まれるリン酸のク溶率が20%程度であるとの結果を得ている。230~330 °Cで乳牛ふん尿と野菜残さのメタン発酵消化液脱水ケーキを炭化した脱水ケーキ炭のク溶率は55.2%であり、中間的な値を示した。水不溶性でク溶性を示すリン酸について、小柳ら(2005)は、第2リン酸カルシウムか第3リン酸カルシウムではないかと推定している。Uchimiya and Hiradate(2014)は、畜ふん炭化物中のリン酸が非晶質のリン酸カルシウム主体であるのに対し、植物質炭化物中のリンは、縮合リン酸が主体であると報告しており、このような理由で、畜ふんと野菜残さの炭化物に含まれるリン酸の可給性が大きく異なると考えられる。

横田ら(2003)は、堆肥に含まれる無機態リン酸のうち、水抽出画分と0.5 mol L⁻¹重炭酸ナトリウム溶液抽出画分を非常に可給性の高いリン酸、0.1 mol L⁻¹水酸化ナトリウム溶液抽出画分をアルミニウムもしくは鉄と結合した形態のリン酸、1.0 mol L⁻¹塩酸抽出画分をアパタイトリン酸としている。また、伊藤ら(2005)は、堆肥に含まれる無機態リン酸のうち、水抽出画分と0.5 mol L⁻¹重炭酸ナトリウム溶液抽出画分の和を有効態リン酸としている。これらの評価に基づくと、脱水ケーキ炭に含まれる有効態リン酸は15.4 g-P₂O₅ kg⁻¹となり、連続抽出により抽出されたすべてのリン酸の合計量74.7 g-P₂O₅ kg⁻¹の21%となる(表 3.3)。同様に供試したリン酸肥料中の有効態リン酸の割合は、過リン酸石灰が87%、重焼リンが81%、熔性リン肥が10%となる。

また、横田ら(2003)は、水抽出画分は可給性が高いが、土壌に固定されやすいため、

植物への肥料的効果を考える上では 0.5 mol L^{-1} 重炭酸ナトリウムで抽出されるリン酸が重要であると述べている。脱水ケーキ炭に含まれる $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ は $13.7 \text{ g-P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1}$ であり、抽出されたリン酸合計量の 18% である。同様に、 $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ が抽出されたリン酸合計量に占める割合は、過リン酸石灰および重焼リンが 3%、溶性リン肥が 10% となる。これらの結果から、脱水ケーキ炭は、リン酸固定力の高い圃場においても有効なリン酸資材であると推測される。

3.4.2 リン酸固定力の異なる土壌における脱水ケーキ炭のリン酸肥効

本試験に供した土壌のリン酸吸収係数は、黒ボク土が $22.70 \text{ g-P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1}$ 、褐色低地土が $1.85 \text{ g-P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1}$ であった(表 3.2)。リン酸吸収係数の大きく異なるいずれの土壌においても、無リン酸区と比較して BC 区のコマツナの地上部新鮮重および地上部リン酸吸収量が有意に増加したことから(表 3.4)、土壌のリン酸固定力にかかわらず、脱水ケーキ炭にはリン酸肥料としての効果が認められた。

一般的にリン酸肥料の肥料的効果は、ク溶性リン酸等の保証成分に基づいて評価される。しかし、堆肥等の資材のリン酸肥効については、小柳ら(2005)が各種畜ふん堆肥を対象に行ったコマツナのポット試験のように、全リン酸に基づいた評価の事例も見られる。これは小柳ら(2005)が述べているとおり、家畜ふん堆肥等では、クエン酸不溶性の有機態リン酸も土壌微生物により無機化され、肥料的効果を持つ可能性があるためと考えられる。脱水ケーキ炭に含まれる有機態リン酸は炭化物の形態を取っているため、容易に無機化する可能性は低いと推測される。その点も含め、本試験では脱水ケーキ炭中の有機態リン酸を含めた肥効を評価することをねらいとして、脱水ケーキ炭施用量を全リン酸でポット当たり 300 mg、その他のリン酸肥料の施用量をク溶性リン酸でポット当たり 300 mg とした。

ク溶性リン酸に基づいた脱水ケーキ炭の施肥リン酸利用率は、黒ボク土および褐色低地土において、溶性リン肥と比べて有意に高かった(表 3.5)。ただし、BC 区のク溶性リン酸施用量が他の区と大きく異なることから、この結果のみから脱水ケーキ炭のリン酸肥効が溶性リン肥と比較して高いと判断することは難しいと考えられる。

全リン酸および無機態リン酸に基づいた脱水ケーキ炭の施肥リン酸利用率には、比較対象としたリン酸肥料と比べて、黒ボク土および褐色低地土において有意な差が認められなかった(表 3.5)。逐次抽出法により得られた結果では、脱水ケーキ炭の無機態リン酸に占める $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ の比率が高いことから、過リン酸石灰や重焼リンと比較して、黒ボク土での施肥リン酸利用率が高まることが期待された。しかし、ポット栽培された

コマツナの無機態リン酸に基づいた施肥リン酸利用率には、BC区と過石区および重焼リン区の間での有意差は認められなかった。この理由に関しては不明であるが、松丸・真行寺(2005)は本試験と同様に牛ふん炭化物のリン酸肥効を黒ボク土におけるコマツナのポット栽培試験で評価し、1月中旬播種、栽培日数40日程度で、乾物重で株当たり2g程度のコマツナを収穫している。一方、本試験では、12月下旬播種で栽培日数が80日に達したにもかかわらず、収穫されたコマツナの乾物重は、リン酸資材を施用した区においても株当たり1.0~1.3g程度と少なかった。この理由は、松丸・真行寺(2005)が夜温を14℃に設定し、加温を実施したのに対し、本試験では昼夜にわたって無加温としたため、低温条件が生育を制限したからであると想定される。このために、気温が著しく低下する期間においては、植物体の生長が制限されるとともに、リン酸の吸収が抑えられた可能性がある。低温期には水溶性リン酸の施用が効果的とされており(加藤, 2008)、水溶性リン酸主体の過リン酸石灰と脱水ケーキ炭の間での施肥リン酸利用率に差が見られなかったと考えられる。

しかし、BC区の無機態リン酸に基づいた施肥リン酸利用率は、過石区や重焼リン区と比較して有意に高くはないものの、黒ボク土および褐色低地土のいずれにおいても過石区や重焼リン区と同程度であった(表 3.5)。この結果から、脱水ケーキ炭は、土壌のリン酸固定力にかかわらず、慣行のリン酸肥料と同等の肥料的効果を持つと判断してよいと考えられる。

なお、脱水ケーキ炭の窒素および加里の肥料的効果を評価するための栽培試験は実施していない。しかし、脱水ケーキ炭を黒ボク土に施用し、圃場容水量60%の水分条件で30℃の恒温培養を4週間おこなったところ、窒素の無機化が認められた。また、歌野ら(2007)は250℃の比較的低温で炭化した牛ふんを施用したコマツナのポット栽培試験において、ある程度の窒素肥効を認めている。これらのことから、230~330℃の比較的低温で炭化された脱水ケーキ炭は、若干の窒素肥効を持つことが推測される。また、9,460 mg-K₂O kg⁻¹の可溶性加里を含むことから(表 3.1)、わずかながら加里肥効も期待できると判断される。

3.4.3 脱水ケーキ炭の施用が土壌のpHおよびリン酸肥沃度に及ぼす影響

脱水ケーキ炭はpHが8.8と高く(表 3.1)、本試験での施用量は2.3 Mg ha⁻¹に相当する。しかし、黒ボク土においては、脱水ケーキ炭の施用による土壌pHの有意な上昇は認められなかった(図 3.2)。一方、褐色低地土においては、脱水ケーキ炭の施用により土壌pHが上昇したが、その度合いは慣行のリン酸肥料と同程度であった(図 3.2)。こ

の結果から、リン酸肥料の代替資材とする程度の量の脱水ケーキ炭を施用する場合には、土壌 pH の上昇に留意する必要はないと考えられる。

栽培跡土壌の可給態リン酸含量について、BC 区と無リン酸区の間で、有意な差が認められなかったことから(図 3.3)、脱水ケーキ炭の施用により、コマツナ栽培跡土壌のリン酸肥沃度が向上したとはいえない。

真行寺ら(2009)は、牛ふん炭化物を黒ボク土に 33 Mg ha^{-1} 相当施用してコマツナを 4 作栽培した試験において、栽培跡土壌の可給態リン酸含量が増加しなかったと報告し、その原因をリン酸施用量が不足しているためとしている。本試験における脱水ケーキ炭の施用量は、 2.3 Mg ha^{-1} にとどまることから、栽培跡土壌の可給態リン酸含量に影響を及ぼすには不十分な量であったと推測される。

3.5 まとめ

乳牛ふん尿と野菜残さのメタン発酵消化液を固液分離し、固体分を過熱水蒸気式炭化装置により $230\sim 330 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で炭化した脱水ケーキ炭のリン酸肥効を評価した。

脱水ケーキ炭の全リン酸含量は $74.1 \text{ g-P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1}$ 、ク溶性リン酸含量は $40.9 \text{ g-P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1}$ 、水溶性リン酸含量は $2.0 \text{ g-P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1}$ であった。全リン酸に占めるク溶性リン酸の割合は 55.2% であった。ク溶性リン酸に占める水溶性リン酸の割合は 4.9% で、過リン酸石灰の約 $1/12$ 、溶性リン肥の約 8 倍であった。

水、 0.5 mol L^{-1} 重炭酸ナトリウム溶液、 0.1 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム溶液および 1.0 mol L^{-1} 塩酸溶液で脱水ケーキ炭を逐次抽出したところ、それぞれの溶液で抽出されたリン酸量は、 $1.7 \text{ g-P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1}$ 、 $13.7 \text{ g-P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1}$ 、 $17.1 \text{ g-P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1}$ および $42.2 \text{ g-P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1}$ であった。抽出されたリン酸の合計量に占める有効態リン酸量(水および 0.5 mol L^{-1} 重炭酸ナトリウム溶液で抽出されたリン酸量の和)の比率は 21% であった。

コマツナのポット栽培試験により、脱水ケーキ炭のリン酸肥効を評価したところ、黒ボク土(土性 L)および褐色低地土(土性 LS)のいずれにおいてもリン酸肥料としての効果を示した。そのリン酸肥効は、慣行のリン酸肥料(過リン酸石灰、重焼リンおよび溶性リン肥)と同等であった。

なお、脱水ケーキ炭はリン酸を含むが、作物栽培において最も重要な養分である窒素の肥料的効果はほとんど無いと想定される。脱水ケーキ炭の肥料としての価値を高めるためには、無機態窒素を含む濃縮液肥を添加することが有用であると考えられる。そこで、次章においては、濃縮液肥を脱水ケーキ炭に添加した資材を試作し、その窒素保持・放出特性について論じる。

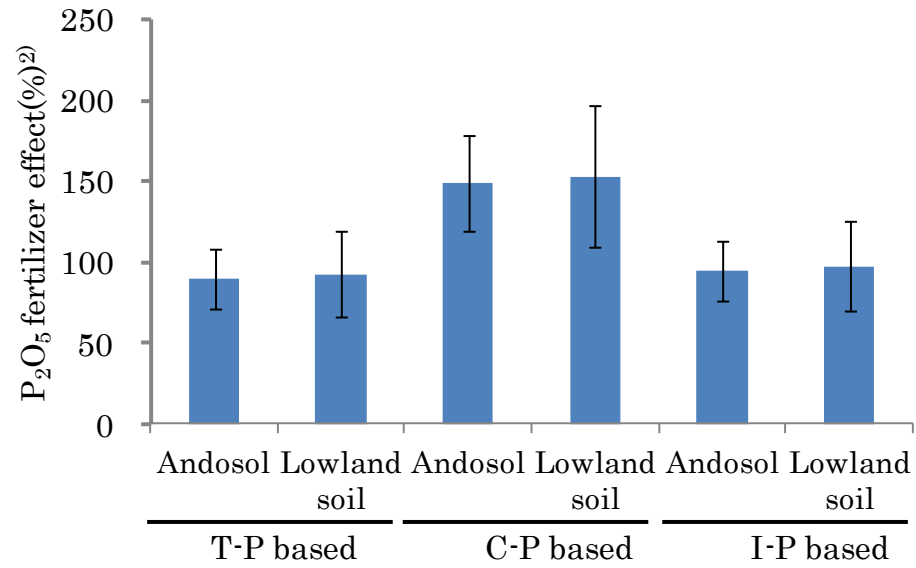


図 3.1 コマツナ栽培における脱水ケーキ炭のリン酸肥効率

1) Error bars denote S.D.(n=3)

2) P_2O_5 fertilizer effect = Recovery rate of applied P_2O_5 of BC plot ÷ Recovery rate of applied P_2O_5 of Super phosphate plot × 100

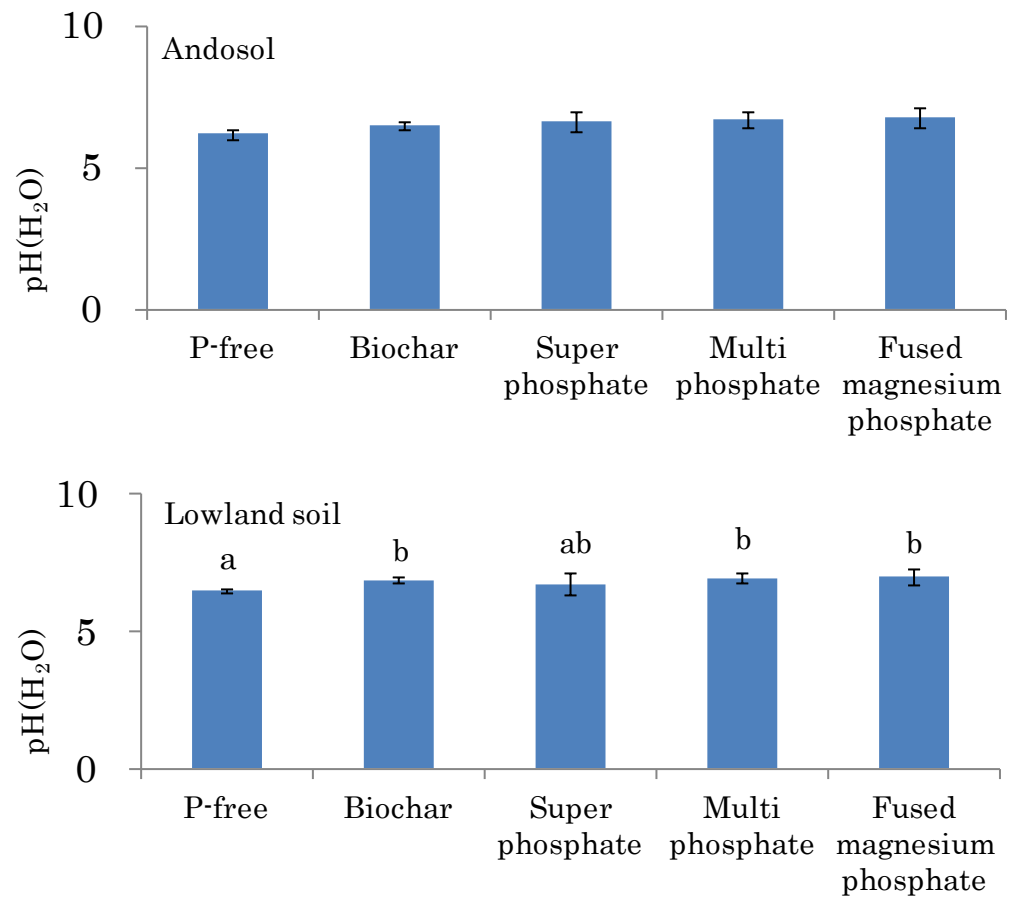


図 3.2 脱水ケーキ炭および各種リン酸肥料を施用したコマツナ栽培跡土壌の pH

Error bars denote S.D. (n=3), Different letters denote significant differences (P<0.05) among the plots according to a Tukey'sHSD test

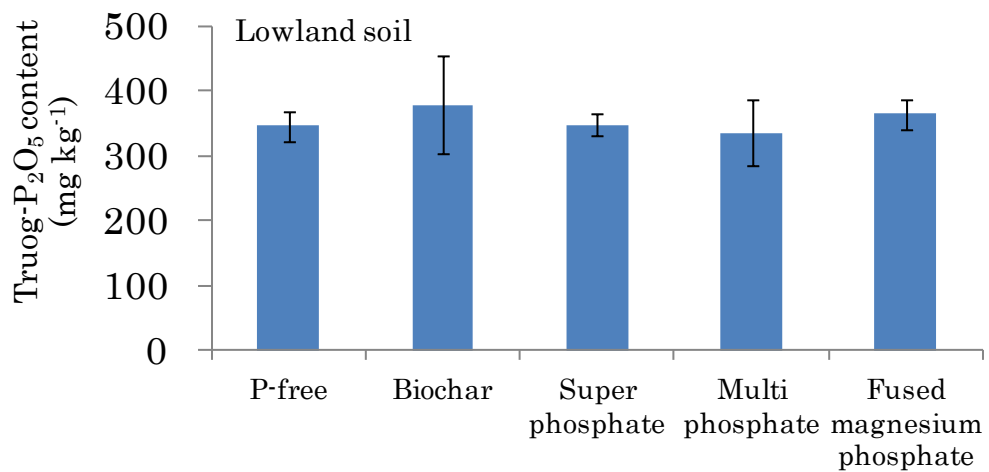
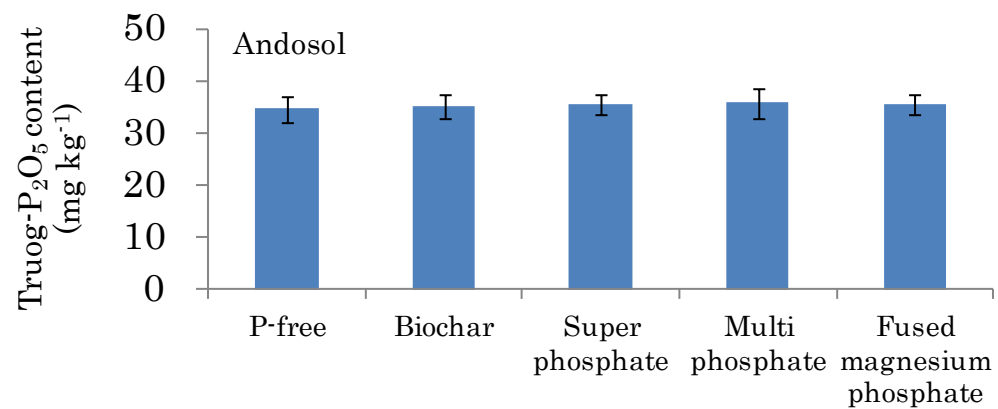


図 3.3 脱水ケーキ炭および各種リン酸資材を施用したコマツナ栽培跡土壌の可給態リン酸含量
Error bars denote S.D.(n=3)

表 3.1 脱水ケーキ炭およびその原料の化学性

	Water content (kg kg ⁻¹)	pH (H ₂ O)	EC (mS m ⁻¹)	T-C (mg kg ⁻¹)	T-N (mg kg ⁻¹)	NH ₄ -N (mg kg ⁻¹)	NO ₃ -N (mg kg ⁻¹)	Citric acid soluble K ₂ O (mg kg ⁻¹)
Biochar	0.015	8.8	390	337,000	33,200	19.9	2.2	9,460
	Water content (kg kg ⁻¹)	pH (H ₂ O)	EC (mS m ⁻¹)	T-C (mg kg ⁻¹)	T-N (mg kg ⁻¹)	NH ₄ -N (mg kg ⁻¹)	NO ₃ -N (mg kg ⁻¹)	Total-K ₂ O (mg kg ⁻¹)
Cow manure ^a	0.85	no data	no data	419,000	26,000	no data	no data	22,887
	Water content (kg kg ⁻¹)	pH (H ₂ O)	EC (mS m ⁻¹)	T-C (mg L ⁻¹)	T-N (mg L ⁻¹)	NH ₄ -N (mg L ⁻¹)	NO ₃ -N (mg L ⁻¹)	Total-K ₂ O (mg L ⁻¹)
Vegetable residue ^b	0.969	4.4	790	14,900	1,490	209	<0.6	2,963

a,b:quoted from "Nakamura et al.(2007)"

表 3.2 ポット栽培試験に供した土壌の化学性

Soil	pH (H ₂ O)	EC (mS m ⁻¹)	T-C (mg kg ⁻¹)	T-N (mg kg ⁻¹)	NO ₃ -N (mg kg ⁻¹)	NH ₄ -N (mg kg ⁻¹)
Andosol (soil texture:L)	6.4	7.4	43,800	3,160	26.6	16.0
Lowland soil (soil texture:LS)	6.7	1.6	2,100	170	1.6	13.8

Soil	Phosphate absorption coefficient (gP ₂ O ₅ kg ⁻¹)	Truog P ₂ O (mg kg ⁻¹)	CEC (cmol _c kg ⁻¹)	Exchangeable cation (mg kg ⁻¹)		
				CaO	MgO	K ₂ O
Andosol (soil texture:L)	22.70	32.5	44.5	3,274	191	289
Lowland soil (soil texture:LS)	1.85	289.6	6.5	553	66	48

表 3.3 脱水ケーキ炭および比較対象としたリン酸肥料のリン酸含有量(下段は逐次抽出法による)

Experiment material	Total-P ₂ O ₅ (g kg ⁻¹)	Citric-acid soluble P ₂ O ₅ (g kg ⁻¹)	Water soluble P ₂ O ₅ (g kg ⁻¹)	Water soluble/ Citric-acid soluble(%)	Citric-acid soluble/ Total (%)
Biochar	74.1	40.9	2.0	4.9	55.2
Super phosphate	191.4	174.9	107.0	61.2	91.4
Multi phosphate	481.3	463.8	354.0	76.3	96.4
Fused magnesium phosphate	190.3	176.8	1.0	0.6	92.9

Experiment material	Water extracted P ₂ O ₅ (g kg ⁻¹)	NaHCO ₃ extracted P ₂ O ₅ (g kg ⁻¹)	NaOH extracted P ₂ O ₅ (g kg ⁻¹)	HCl extracted P ₂ O ₅ (g kg ⁻¹)	Total extracted P ₂ O ₅ (g kg ⁻¹)
Biochar	1.7(2%)	13.7(18%)	17.1(23%)	42.2(56%)	74.7
Super phosphate	170.6(84%)	6.1(3%)	4.5(2%)	22.0(11%)	203.1
Multi phosphate	408.4(78%)	17.9(3%)	8.6(2%)	90.5(17%)	525.4
Fused magnesium phosphate	0.1(0.1%)	18.4(10%)	2.3(1%)	167.6(89%)	188.4

表 3.4 脱水ケーキ炭および各種リン酸肥料を施用して栽培したコマツナの生育とリン酸吸収量

Experimental plot	Fresh weight of aerial part (g pot ⁻¹)		Dry weight of aerial part (g pot ⁻¹)		P ₂ O ₅ uptake rate of aerial part (mg P ₂ O ₅ pot ⁻¹)	
	Andosol	Lowland soil	Andosol	Lowland soil	Andosol	Lowland soil
P-free	8.9 a	39.9 a	2.47 a	3.62 a	4.0 a	34.0 a
Biochar	76.1 b	92.6 b	6.58 b	9.28 b	46.9 b	84.0 b
Super phosphate	79.1 b	94.4 b	6.25 b	8.76 b	49.0 b	86.0 b
Multi phosphate	76.4 b	85.9 b	6.51 b	8.26 b	51.6 b	78.0 b
Fused magnesium phosphate	57.7 b	68.8 ab	5.28 b	6.48 ab	38.3 ab	66.8 b

Mean value (n=3), Different letters in each row denote significant differences (P<0.05) among the treatments according to a Tukey's HSD test

表 3.5 脱水ケーキ炭および各種リン酸肥料を施用して栽培したコマツナの施肥リン酸利用率

Experimental plot	Phosphate application rate (mg P ₂ O ₅ pot ⁻¹)			Recovery rate of applied P ₂ O ₅ (%) ^a					
	Total P ₂ O ₅	Citric acid soluble P ₂ O ₅	Inorganic P ₂ O ₅	Total-P ₂ O ₅		Citric acid soluble P ₂ O ₅		Inorganic-P ₂ O ₅	
				Andosol	Lowland soil	Andosol	Lowland soil	Andosol	Lowland soil
P-free	0.0	0.0	0.0	-	-	-	-	-	-
Biochar	347.9	192.0	350.7	12.3	14.4	22.3 b	26.0 b	12.2	14.2
Super phosphate	328.3	300.0	348.4	13.7	15.8	15.0 a	17.3 ab	12.9	14.9
Multi phosphate	311.3	300.0	342.1	15.3	14.1	15.9 ab	14.7 ab	13.9	12.8
Fused magnesium phosphate	322.9	300.0	332.5	10.6	10.1	11.5 a	10.9 a	10.3	9.9
ANOVA	-	-	-	n.s.	n.s.	*p<0.05	*p<0.05	n.s.	n.s.

a: Recovery rate of applied P₂O₅=(P₂O₅ uptake rate of each plot - P₂O₅ uptake rate of P-free plot)/Phosphate application rate×100

Mean value(n=3), Different letters in each column denote significant differences (p<0.05) among the treatments according to a Tukey's HSD test

第4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

4.1 はじめに

本章では、第2章で取り上げた濃縮液肥を、第3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た。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要素が揃った資材を作成することと、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が実証されている(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要素が揃った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 °C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。

4.2 材料および方法

4.2.1 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 °C 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、未調整のまま供した。

4.2.2 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 50 mm、長さ 400 mm の円筒形ガラス製カラムに脱水ケーキ炭 100 g を充填し、濃縮液肥 100 mL 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 100 g に保持された濃縮液肥は 27.6 ± 0.8 mL であったため、本試験においては、脱水ケーキ炭 1,000 g をアルミ製バットに薄く広げ、濃縮液肥 276 mL 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。

4.2.3 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 5 g 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 5 g 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)および八槇(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 1 g 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。

4.2.4 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．試験区の概要は表 4.1 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容水量の 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．

4.3 結果および考察

4.3.1 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表 4.2 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 態窒素は土壌に施用されると，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 $1,760 \text{ mg kg}^{-1}$ 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 要素が揃った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。

4.3.2 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(図 4.1)。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。

pH は硝酸化成に影響を及ぼすことが知られており、pH6.0 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、土壌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、土壌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、土壌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} 、硫安区が 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 %、硫安区が 104 % であった(図 4.2)。

アンモニウム態窒素量は、DL 区および硫安区において、培養開始時から培養 3 日目にかけて減少した。硫安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ことから、土壌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キ炭に添加することにより、土壌微生物による有機化が抑制されたと考えられる。また、DL 区および硫安区では培養 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キ炭に含まれる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} 、硫安区が 22 mg kg^{-1} 、無添加区が 13 mg kg^{-1} であった(図 4.3)。

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} 、硫安区が 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、土壌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 区のアム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 日目にかけてアム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。

4.4 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ム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ムモニウム態窒素の 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ムモニアの硝酸化成が抑制された。

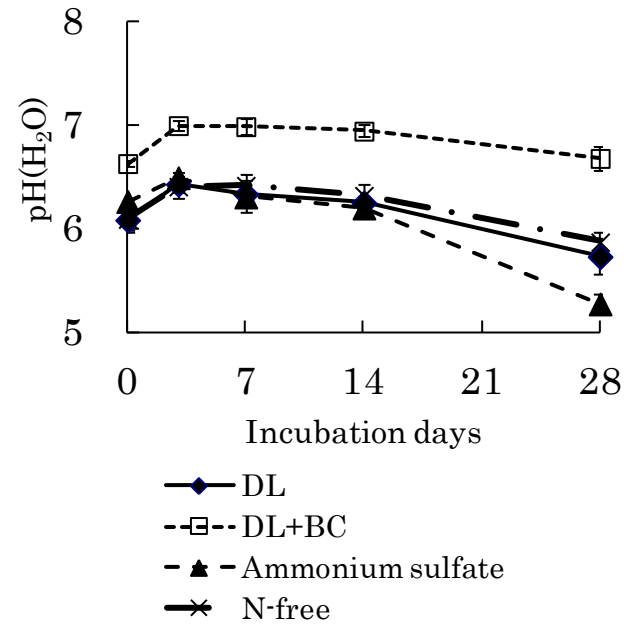


図 4.1 培養日数と pH の関係
 Error bars denote S.D. (n=3)

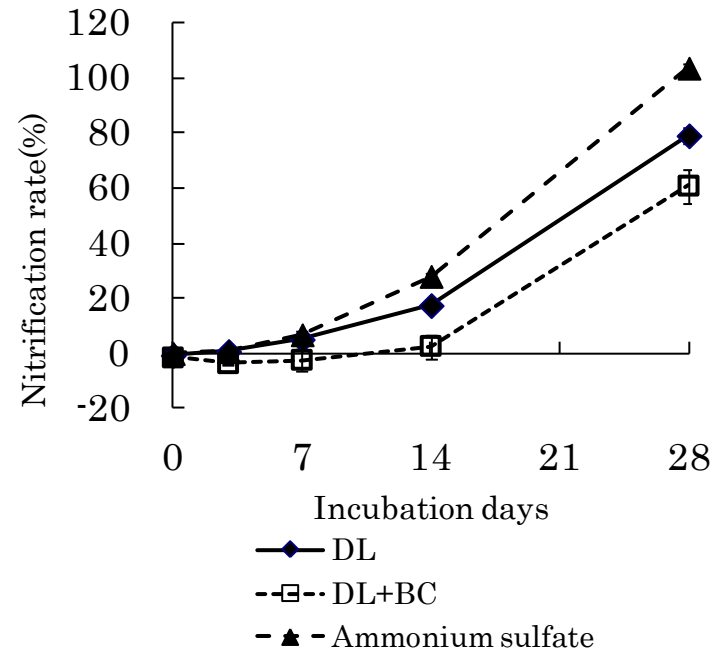


図 4.2 培養日数と硝化率の関係

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)

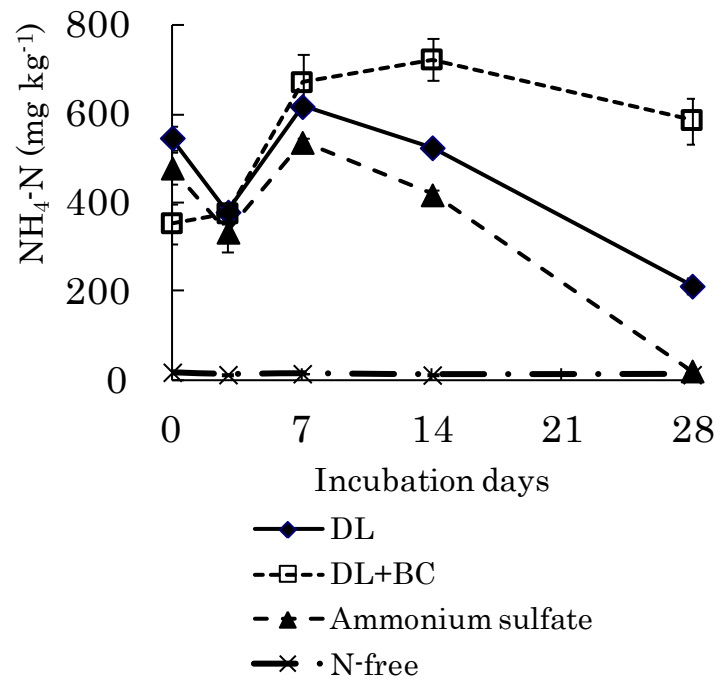


図 4.3 培養日数とアンモニウム態窒素量の関係
Error bars denote S.D. (n=3)

表 4.1 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

表 4.2 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

第5章 メタン発酵消化液由来資材の環境負荷低減効果

5.1 はじめに

第4章までは、メタン発酵消化液由来資材の肥料的効果について論じてきた。本章では、本論文のもう一つの主題であるメタン発酵消化液由来資材の施用が温室効果ガス発生に及ぼす影響について論じる。また、脱水ケーキ炭の土壤炭素貯留効果についても論じる。

5.2 濃縮液肥もしくは化学肥料を施用したコマツナ栽培土壌からの一酸化二窒素フラックス発生量の比較

5.2.1 はじめに

エネルギー需要の増加は、バイオ燃料を化石燃料の代替として利用するニーズを高めている(Singla et al., 2012)。バイオ燃料の生産増加は、同時に、バイオガス生成後に発生する消化液のような副産物の生成量を増加させている(Alotaibi and Schoenau, 2011)。この消化液は、植物の必須栄養素を含んでいることから、他の有機質資材とやや似ている(Sasada et al., 2011)。したがって、この消化液は、濃縮液肥(以下、DL)に変換することにより、肥料としての利用が可能である。有機肥料の土壌への施用は、土壌の劣化を抑制することができる(Mishra et al., 2009)。さらに、DLの施用は、化学肥料の削減による一酸化二窒素(以下、 N_2O と表記)を含む温室効果ガスの排出量を減らせる可能性がある(Arthurson, 2009)。

一般的な葉菜であるコマツナは、短期間の栽培にもかかわらず多量の窒素施肥を要求する(Ebid et al., 2008)。一般的に、大部分の作物は、施肥した窒素の半分以下しか吸収せず、残った施肥窒素は、硝酸として地下水に溶脱するか、 N_2O として放出されるか、アンモニアとして揮散する。大気中の N_2O 濃度は、産業革命以前の270 ppbから、2005年には約319 ppbに増加している(IPCC, 2007)。分子レベルでは、 N_2O は、二酸化炭素と比べて約298倍の温室ガス効果を持つ。したがって、 N_2O の排出量を軽減する適切な戦略が不可欠である。生ゴミ堆肥の施用(Ebid et al., 2008)、畜ふん堆肥の施用(Hayakawa et al., 2009)、被覆尿素の施用(Amkha et al., 2009)は、 N_2O の排出を削減し、土壌中の硝酸濃度を減少させることが報告されている。しかしながら、コマツナ栽培における窒素肥料として、DLを施用した効果に関する報告は認められない。そこで、本研究において、コマツナを2連作した場合において、DLの施用が、 N_2O フラックス、土壌中無機態窒素およびコマツナ収量に及ぼす影響を化学肥料と比較した。

5.2.2 材料および方法

試験は2012年1月から4月に、千葉大学の松戸キャンパスの実験圃場で実施した。コマツナ(*Brassica rapa var. perviridis*)を、深さ20 cmに30 kgの土壌を充てんしたプラスチックコンテナ(長さ42 cm×幅32 cm×深さ30 cm)で2作栽培した。土壌は千葉県九十九里地域で採取した砂丘未熟土を用いた。土壌の理化学性は次の通りである。土性は砂質、粒径組成は砂が97.3%、シルトが2.7%、粘土が0.01%未満であった。pHは6.6、ECは21.4 mS m⁻¹であった。全炭素含量は1.19%、全窒素含量は0.11%であった。アンモニウム態窒素含量は6.5 μg g⁻¹、硝酸態窒素含量は5.4 μg g⁻¹であった。DLは千葉県の山田バイオマスプラントにおいて、メタン発酵消化液から固形分を除去して製造された。メタン発酵消化液の液体分を蒸留により濃縮し、施用するまでは4℃で貯蔵した。DLの化学性は下記のとおりで、pH(H₂O)が6.4、ECが12,420 mS m⁻¹、全炭素が0.71%、全窒素が1.35%、アンモニウム態窒素が12,836 mg L⁻¹、硝酸態窒素が13.6 mg L⁻¹、リン酸が11.2 mg L⁻¹、加里が8,352 mg L⁻¹であった。

窒素施用に関する3つの試験区を下記のとおり設定した。(1)無窒素施用区(対照区)、(2)DL区、(3)化学肥料区(窒素8%-リン酸8%-加里8%、主成分はリン酸アンモニウムと塩化加里)。対照区とDL区には、過リン酸石灰と塩化加里をリン酸および加里肥料として施用した。各区の窒素、リン、カリウム施用量は対照区の窒素施用量を除いて、すべて12 g m⁻² (120 kg ha⁻¹)とした。各区には、作物が栽培されている土壌(以下、栽培土壌)と栽培されていない土壌(以下、無栽培土壌)からのN₂O発生量を比較するために、無栽培のコンテナを設定した。有機質肥料と無機質肥料の両方を最初の移植日の2日前に施用した。各区のコンテナには、9株のコマツナ(育苗日数14日)を定植した。定植12日後にコンテナ当たり6株に間引いた。第1作は2012年1月12日から3月13日に実施した。栽培期間は61日間であった。第2作の苗は、第1作の収穫日と同じ日に定植した。第2作は2012年3月13日から4月25日に実施した。栽培期間は43日間であった。試験期間を通じて、コンテナの水分含量をpF 0.7から2.14に維持した。

高さ20 cm、直径17.4 cmのチャンバーによるクローズド・チャンバー法で、5日から13日に1回の割合で、各コンテナから発生するガスをサンプリングした。基肥施用日に、各コンテナの中心部にチャンバーの基部を設置した。チャンバーの基部は試験終了までそのままにした。集められた空気サンプルのN₂O濃度を、ECDガスクロマトグラフ(GC-14B、島津製作所製)により測定した。N₂Oフラックス(単位はμg m⁻² hour⁻¹)は単位時間におけるチャンバー内の一時的なガス増加量から算出した。栽培土壌もしくは無栽培土壌からの積算N₂O発生量は、それぞれの測定時における日フラックスと測

定間隔を乗じて計算し、その値の合計値として示した。排出係数は、施肥した土壌からの全 N_2O フラックスから対照土壌(無窒素施肥土壌)の N_2O フラックスを引いた値を、土壌への全窒素施肥量で除して求めた(Amkha et al., 2009)。

土壌サンプル(3 反復)は、最初の定植から 32 日後および栽培終了時に採取した。採土深は 0-20 cm で、作物が栽培されたコンテナでは根圏土壌、無栽培のコンテナでは非根圏土壌を採取した。土壌のアンモニウム態窒素および硝酸態窒素含量は 1 mol KCl により固液比 1:5 で抽出後、それぞれニトロプルシッド法(Anderson and Ingram, 1989)、ヒドラジン還元法(Carole and Scarigelli, 1971)で測定した。収穫したコマツナの地上部乾物重は、80 °C の通風乾燥機で 7 日間乾燥した後に測定した。栽培されたコンテナにおける収量(単位: g m^{-2})は、それぞれの株の乾物重を合計して算出した。窒素肥効率は、窒素施用区のコマツナの窒素吸収量から対照区のコマツナの窒素吸収量を引き、全窒素施肥量で除して求めた。

観測値に対する処理の効果の有無を評価するために、統計解析を行った。処理による効果の有意性は、一元配置の分散分析を行い、処理区間の比較は 5 % の有意水準で Tukey の多重比較により実施した。すべての統計解析は SPSS Statistics 20(IBM 社製)で行った。

5.2.3 結果および考察

5.2.3.1 窒素施肥が N_2O フラックスに及ぼす影響

各処理区において、定植 7 日後に最大の N_2O フラックスが認められた(図 5.1)。無栽培土壌からの N_2O フラックスは、栽培土壌と比べて大きかった(図 5.1 ; 表 5.1)。栽培土壌、無栽培土壌の両方において、栽培開始 14 日目までは、DL 区の N_2O 放出量が化学肥料区を上回った(図 5.1)。104 日間の全試験期間の積算 N_2O 放出量は、対照区が最も少なかったが、DL 区と化学肥料区の間には、栽培土壌、無栽培土壌のいずれにおいても有意差が認められなかった(表 5.1)。したがって、DL 区と化学肥料区の排出係数は同等であった。最初の 14 日間の栽培土壌における積算 N_2O 放出量は、対照区が 6.0 mg m^{-2} (全 N_2O フラックスの 23.6 %), DL 区が 224.5 mg m^{-2} (全 N_2O フラックスの 51.9 %), 化学肥料区が 193.5 mg m^{-2} (全 N_2O フラックスの 50.2 %)であった。同時期における無栽培土壌からの N_2O 放出量は、各区において、栽培土壌と比べて大きく、対照区が 70.2 mg m^{-2} (全 N_2O フラックスの 84.3 %), DL 区が 305.8 mg m^{-2} (全 N_2O フラックスの 56.6 %), 化学肥料区が 266.6 mg m^{-2} (全 N_2O フラックスの 51.6 %)であった。

土壌における N_2O の生成は、硝化や脱窒といった微生物的反応によるが、それには

無機態窒素含量，有効態炭素含量，酸素分圧，土壤水分，pH，地温などの様々な要因が関与している(Inubushi et al., 1996 ; Hayakawa et al., 2009). 慣行の窒素肥料を施用した直後に， N_2O 放出量が増加したという報告が認められ，その理由は，作土にアンモニウムイオンが施用されることで，硝酸化成が活発になるためとされている(Amkha et al., 2007, 2009). 本試験でも，試験初期に高い N_2O 放出が認められた. コンテナの土壤中の水分含量は，どの区においても試験期間を通じて同等に維持され，pF 値は 0.7 から 2.14 であった(図 5.2). pF 値が増加すると，土壤の水分張力が増加する. 本試験における pF 値は，土壤の水分含量が，水分保持容量の 60~70 %に維持されていたことを示す(Goyal et al., 2000). 土壤水分が，水分保持容量の 60~80 %である時には，硝化が N_2O の主要な生成過程である. 一方，土壤水分が水分保持容量の 90~100 %である時には，脱窒が主な生成過程となる(Inubushi et al., 1996, 1999 ; Zhu et al., 2013). 各区の栽培土壤，無栽培土壤の両方において，実験開始時および 7 日目では，土壤水分の影響が明らかに認められる(図 5.1). 実験開始時および 7 日目の地温はほとんど同じだが(図 5.2)，7 日目の土壤水分の増加により，栽培土壤および無栽培土壤の両方で N_2O 放出量が増加している(図 5.1).

生ゴミ堆肥，畜ふん尿，作物残さ，一般廃棄物および堆肥といった有機物の施用は，化学肥料の施用と比べて，大気への N_2O 放出量を増加させる(Inubushi et al., 2000 ; Johnson et al., 2007 ; Jones et al., 2007 ; Hayakawa et al., 2009 ; Alotaibi and Schoenau, 2013). 相対的に N_2O 放出量が増える理由としては，窒素無機化量の増加が考えられ，それにより硝化，脱窒が盛んになり，結果的に N_2O 生成量が増えると考えられている(Akiyama et al., 2004). 有機質肥料は，窒素だけではなく，有機態炭素を土壤に供給し，それにより土壤中の従属栄養微生物の活性が高まる可能性がある(Velthof et al., 2002). Cabrera et al.(1994)は，畜ふん堆肥を施用した土壤からの N_2O 放出量の増加に対して，硝化と脱窒の両方が寄与する可能性があると報告している. 硝化は，酸化状態に置かれている土壤と資材の接触面において促進され，脱窒は，還元状態に置かれている資材内部で促進される可能性がある. さらに，有機物の施用は，土壤に炭素を供給することにより，脱窒活性を高める可能性がある(Kamewada, 2007). 脱窒微生物は，これらの炭素を電子供与体として利用すると考えられている(Aulakh et al., 1992). 本試験においては，試験初期の N_2O 放出量の増加に，DL 区における窒素とともに有効な炭素の存在が影響したと推測される. 本試験における DL の C/N 比は 0.52 と小さく，同じく小さな C/N 比を持つ蒸留廃液と比較できる. Alotaibi and Schoenau(2013)は，炭素および窒素の枯渇により，蒸留廃液を施用した土壤からの N_2O

放出量が、実験が進むにつれ減少したと報告している。本試験においても、実験後期に DL 区からの N_2O 放出量が化学肥料区と同等かそれ以下になるという似た現象が見られた(図 5.1)。栽培土壌および無栽培土壌に窒素を施用した 2 つの区と対照的に、対照区の N_2O 放出量は最も少なかった(表 5.1)。これは、土壌に施用された窒素が無いと考えられる。各区において、栽培土壌からの N_2O 放出量が非栽培土壌と比べて少なかったのは、施用された窒素が作物に吸収されたことを示している(表 5.1)。無栽培土壌における実験 7 日目の小さなピークは(図 5.1)、窒素サイクルにより微生物活性が上昇したためかもしれない。無機化過程の増大が、窒素サイクルを釣り合わせるために、作物が無い状態での N_2O 放出量の増加を引き起こしたかもしれない。一方、対照区の栽培土壌では、作物により養分が利用された可能性がある。

5.2.3.2 土壌中の無機態窒素量の変動

一度しか施肥を行っていないことから、土壌のアンモニウム態窒素および硝酸態窒素含量は、時間とともに減少すると予測された(表 5.1)。栽培土壌および無栽培土壌の両方で、硝酸態窒素含量はアンモニウム態窒素含量と比べて常に多かった。また、対照区の硝酸態窒素含量およびアンモニウム態窒素含量は、DL 区および化学肥料区と比べて常に少なかった。ただし、DL 区と化学肥料区の間には有意な差が認められなかった(表 5.1)。

DL に含まれるアンモニアは、好氣的条件下では揮散することが知られている(Watanabe et al., 2012)。本試験においては、アンモニア揮散量を測定していないが、DL を土壌中に施用することで、土壌表面への散布と比べて揮散量が減少すると推測される(中村ら, 2012)。このことから、DL および化学肥料ともに十分に土壌と混和して施用されたため、アンモニアの揮散量は最小化されたと判断される。試験 32 日目には、硝酸態窒素含量は各区において、窒素施肥前よりも増加した。また、アンモニウム態窒素含量も増加した。このことは、主に試験の初期において硝化が起こり、その結果、試験の後期よりも初期における N_2O 放出量の増大が起こった可能性を示している。試験開始 32 日目以降のアンモニウム態窒素および硝酸態窒素の減少は、おそらく硝化と同時に脱窒が起こっていることを示している。Muller et al. (2004) は、脱窒による硝酸態窒素の還元は、好氣的条件下においてさえも N_2O の生成における支配的なメカニズムであると報告している。このように、硝化に好適な条件下においても、局所的に存在する還元的な部位において、脱窒が引き起こされている可能性がある(Cannavo et al., 2004)。栽培土壌の硝酸態窒素含量が、無栽培土壌と比べて少ないのは、やはり作物に

よる養分の吸収を示している(表 5.1).

5.2.3.3 植物バイオマスと作物の収量について

対照区の収量は、DL 区および化学肥料区と比較して有意に少なかった(表 5.1). これは対照区における窒素の施用が無く、農業において窒素が作物の生育を制限する最も一般的な要因だからである(Moller and Stinner, 2009). 1 作目のコマツナの乾物重は DL 区が最も大きかったが、2 作目においては DL 区と化学肥料区に有意差が認められなかった(表 5.1). また、すべての試験区において、2 作目の乾物重は 1 作目を下回った. 一度の基肥施用で連続的に栽培し、野菜の乾物重が減少したとの既報は見られる(Ebid et al., 2008). しかしながら、1 作目の収穫は移植後 61 日、2 作目の収穫は移植後 43 日であった. 天候やコマツナの品種にもよるが、栽培日数は 40 日前後とされている(Ebid et al., 2008 ; Amkha et al., 2009). 本試験においては、1 作目が、低い地温で示されるように冬で寒い時期の栽培であったことから(図 5.2), 2 作目と比べて収穫までの期間が長かった. 1 作目と 2 作目の合計収量は、DL 区が化学肥料区を上回った. 窒素肥効率も DL 区が化学肥料区と比べて有意に高かった(表 5.1). Walsh et al.(2012) は、本試験のものと似たメタン発酵消化液の施用により、イネ科牧草およびイネ科牧草とクローバーを混播した圃場で、収量が増加したと報じている. 彼らは、メタン発酵消化液の施用は、化学肥料と比較して、土壌の細菌や糸状菌群集に対して影響を及ぼさなかったとも報告している. 有機質肥料の施用は、無機質肥料と比べて窒素吸収量を増大させると報告されている(Ebid et al., 2008). また、収量も増大させるとの報告がある(Singla and Inubushi, 2013). DL は、他の有機質資材と同様に、土壌の種類によって肥効率を向上させる可能性がある(Antil et al., 2011). 有機態炭素の施用は、土壌微生物を活性化させることにより、土壌の肥沃度を向上させられる(Gupta et al., 1992 ; Antil and Singh, 2007). これにより、養分の再利用が増加する(Chan et al., 2007 ; Antil et al., 2009). さらに、有機質資材の施用により、アルカリホスファターゼ、アミノペプチダーゼ、N-アセチルグルコースアミニダーゼ、ウレアーゼといった酵素活性が向上すると報告されている(Goyal et al., 1999 ; Bailey et al., 2010).

5.2.4 まとめ

メタン発酵消化液の施用が N_2O の放出および土壌無機態窒素含量に及ぼす影響は、化学肥料とほぼ同等であった. しかしながら、2 連作したコマツナの合計収量は、消化液を施用した区が最も多かった. このことは、圃場レベルでの試験が必要であるが、消

化液を施用したコマツナの栽培は、施肥管理上有用であることを示している。

5.3 脱水ケーキ炭および濃縮液肥の施用が一酸化二窒素および二酸化炭素の発生と 3 連作したコマツナの収量に及ぼす影響

5.3.1 はじめに

エネルギー需要の増加は、化石燃料の代替物としてのバイオ燃料の需要を高めている (Singla et al., 2012). 日本, インド, 中国, ヨーロッパ諸国を含む多くの国において, 環境にやさしい手法で再生可能エネルギーを得られる畜ふん尿や植物残さの嫌氣的発酵技術は注目を集めている (Albuquerque et al., 2011). バイオ燃料生産の増加は, 同時にバイオガス生成後に残る消化液のような残さの発生量を増やしている (Alotaibi and Schoenau, 2013). この消化液は, 濃縮液肥 (Singla et al., 2013 ; Singla and Inubushi, 2014b) や脱水ケーキ炭 (Singla and Inubushi, 2013, 2014a) に変換することで, 土壌改良資材として利用できる. これらを土壌改良資材として利用することは, 化学肥料の削減につながるのみならず (Singla et al., 2013), 消化液の処理問題の解決にもなると考えられる.

水蒸気とメタンを除けば, 二酸化炭素 (以下, CO_2 と表記) と一酸化二窒素 (以下, N_2O と表記) は, 2 つの重要な温室効果ガス (以下, GHG と表記) である (IPCC, 2013). CO_2 と N_2O の大気中濃度は, 産業革命前の 280 ppm および 270 ppb から, 2011 年にはそれぞれ約 391 ppm と 324 ppb に増加している (IPCC, 2013). N_2O の大気中濃度は, CO_2 と比べて非常に低いが, その温室効果は CO_2 の約 298 倍である (IPCC, 2013). 農耕地土壌は N_2O の主要な発生源である (Ebid et al., 2008). N_2O は主に相反する 2 つの微生物的過程により, 土壌から発生する. すなわちアンモニウム態窒素 (以下, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ と表記) を硝酸態窒素 (以下, $\text{NO}_3\text{-N}$ と表記) に変化させる硝化と, $\text{NO}_3\text{-N}$ を N_2O へ, 最終的には N_2 に変化させる脱窒である. 硝化は好氣的条件下で優勢であり, 脱窒は嫌氣的条件下で支配的な反応である (Inubushi et al., 1996). 農耕地土壌に $\text{NH}_4^+\text{-N}$ を施用することで硝化が活発になったため, 窒素肥料の施用直後に N_2O の発生量が増加したとの報告が認められる (Amkha et al., 2009 ; Singla et al., 2013). 一般的に, 大部分の作物は施肥窒素のすべてを利用することができず, 残った窒素は, 硝酸 (NO_3) として地下水に浸透するか, N_2O として放出されるか, アンモニア (NH_3) として揮散する (Amkha et al., 2009). コマツナは, 国内で栽培されている一般的な葉菜であるが, 短期間の栽培において多量の窒素施肥を要求するため, 大気への N_2O 放出の原因となっている (Ebid et al., 2008 ; Amkha et al., 2009 ; Singla et al., 2013).

有機物を無酸素状態で加熱(炭化)して製造するバイオ炭は、土壌改良資材として利用されている(Lehmann et al., 2011). バイオ炭の施用が土壌の質を高めたり、作物生産を増進したとの研究報告が多数認められる(Jones et al., 2012 ; Kammann et al., 2012 ; Wang et al., 2012 ; Saarnio et al., 2013 ; Singla and Inubushi, 2013, 2014a). その影響は、肥沃度が低く、かつもしくは pH が低い土壌においてより顕著である. その理由は、それらの土壌の養分保持能力が低いからである(Lehmann, 2007). 明らかにされている土壌肥沃度への効果は、主に酸性土壌の pH 上昇か、陽イオン吸着による養分保持能力の向上である(Lehmann et al., 2011). Asai et al. (2009) および Wang et al. (2012) は、窒素肥料を同時施用しないでバイオ炭を施用したところ、窒素肥料を同時施用した場合と比較して、作物の収量が減少したと報告している. これは、バイオ炭とともに窒素源を施用することが、作物の生育増進に不可欠であろうことを示している. バイオ炭の施用によって、農耕地土壌に炭素を貯留することが、気候変動を緩和させる可能性があることについての関心も高まっている (Lehmann et al., 2011).

しかし、GHG フラックスに対するバイオ炭の効果については、論議がなされている. いくつかの研究では、バイオ炭の施用は、N₂O 放出量を減少させ(Singh et al., 2010 ; Bruun et al., 2011 ; Kammann et al., 2012 ; Wang et al., 2012), CO₂ 放出量を増加させる(Bruun et al., 2011, 2012 ; Jones et al., 2011, 2012 ; Wang et al., 2012) 可能性があるとしている. しかしながら、いくつかの論文では、バイオ炭の施用は N₂O 放出量を増加させるか(Yanai et al., 2007 ; Singh et al., 2010 ; Bruun et al., 2011 ; Kammann et al., 2012 ; Saarnio et al., 2013 ; Xie et al., 2013), あるいは N₂O 放出量に全く影響を及ぼさない可能性が高い(Kammann et al., 2012 ; Xie et al., 2013)と述べられている. これは、N₂O と CO₂ の放出量がバイオ炭の物理性や化学性、バイオ炭の原料、土壌の種類、微生物の活性や構成、かん水や施肥管理といったことに影響されるためと思われる(Yanai et al., 2007 ; Kammann et al., 2012 ; Saarnio et al., 2013). さらに、メタン発酵消化液由来のバイオ炭が N₂O 放出に及ぼす影響についての文献はほとんど見られない. しかしながら、水田状態でのメタン発酵消化液由来バイオ炭の施用が N₂O 放出に及ぼす影響については、Singla and Inubushi(2013, 2014a)が報告している. しかし、異なった条件下における N₂O 放出への影響ははっきりとしていない. 水田では、土壌は湛水状態で、長期間にわたって嫌气的状態におかれる. そして窒素の動態は、大部分の時間において好气的条件下にある草地や畑地とは明らかに異なると推測される(Win et al., 2009). コマツナを用いた別の研究では(Singla et al., 2013), 窒素肥料としての濃縮液肥の施用は、化学肥料と比較して、コマツナの収量を有意に増加させたが、積算

N₂O 放出量と土壌の無機態窒素含量には影響を及ぼさなかった。

既往の報告に基づいて、濃縮液肥と脱水ケーキ炭の施用により、無機質肥料の代替と N₂O 放出量の削減および作物収量の増加を目的とした。コマツナの栽培土壌に脱水ケーキ炭を施用すると、N₂O と CO₂ の放出量に影響を及ぼし、その程度は施用される脱水ケーキ炭の量に依存するとの仮説を立てた。コマツナを 3 連作する小規模栽培試験を実施し、濃縮液肥および化学肥料の窒素肥料的効果の評価と、濃縮液肥とともに炭素源として様々な濃度の脱水ケーキ炭を施用して、N₂O および CO₂ フラックス、土壌の化学性および作物収量に及ぼす影響を調査した。

5.3.2 材料および方法

試験は千葉大学の松戸キャンパスの圃場において、2013 年 4 月から 7 月に実施した。コマツナは、深さ 20 cm になるように約 32 kg の土壌を入れたプラスチックコンテナ(長さ 42 cm×幅 32 cm×深さ 30 cm)で 3 連作(1 作は 30 日)した。土壌(砂丘未熟土)は、千葉県九十九里地域で採取し、その理化学性は以下の通りである。粒径組成は砂が 97.3 %、シルトが 2.7 %、粘土が 0.01 %未満である(Singla and Inubushi, 2013)。pH(H₂O)は 6.6、電気伝導度は 21.4 mS m⁻¹、全炭素含量は 1.19 %、全窒素含量は 0.11 %、アンモニウム態窒素含量は 6.5 μg g⁻¹ 乾土、硝酸態窒素含量は 5.4 μg g⁻¹ 乾土である(Singla et al., 2013)。脱水ケーキ炭と濃縮液肥(以下、DL)は、千葉県の山田バイオマスプラントから入手した。製造過程と消化液脱水ケーキから脱水ケーキ炭を作成する際の炭化温度については、Singla and Inubushi(2013, 2014a)に記されている。山田バイオマスプラントでは、一日当たり 4 t の乳牛ふん尿と 0.6 t の食品残さから 0.1 t のバイオガスを生産している。この過程で一日当たり 3.8 t の消化液が発生する。脱水ケーキ炭は、消化液の固形分で水分率 45 %程度まで乾かされる。炭化は過熱水蒸気によりなされ、330 °C から 370 °C で行われる。消化液の液体分を蒸留して、DL が得られる。250 L の脱水ろ液を蒸留装置に入れ、228 L の蒸留水が得られるまで作動させる。したがって、250 L の脱水ろ液から 22 L の DL が得られる。得られた DL は施用するまで 4 °C で保存した。DL の化学性は下記の通りである。pH(H₂O)が 6.35、EC(H₂O)が 12,500 mS m⁻¹、全炭素含有率が 0.83 %、全窒素含有率が 1.45 %、アンモニウム態窒素含有量が 14,400 μg ml⁻¹、硝酸態窒素含量が 2.30 μg ml⁻¹、リン酸含量が 15.40 μg ml⁻¹、加里含量が 33.80 mg ml⁻¹ である。脱水ケーキ炭の化学性は表 5.2 に示した。

6 つの試験区(3 反復)は下記の通りである。1)無窒素施肥区(対照区)、2)化学肥料区(CF 区)(N-P₂O₅-K₂O:8 %-8 %-8 %、主成分はリン酸アンモニウムと塩化加里で、窒素、リ

ン酸および加里を 120 kg ha^{-1} 施用), 3)濃縮液肥区(DL 区)(窒素量として 120 kg ha^{-1} 施用), 4)脱水ケーキ炭少量区(BL 区)(DL 区と同量の DL を施用し, さらに 180 kgC ha^{-1} 相当(コンテナ当たり 7.72 g)の脱水ケーキ炭を施用. 脱水ケーキ炭に含まれる炭素と DL に含まれる窒素の C/N 比が 1.5), 5)脱水ケーキ炭中量区(BM 区)(DL 区と同量の DL を施用し, さらに 360 kgC ha^{-1} 相当(コンテナ当たり 15.44 g)の脱水ケーキ炭を施用. 脱水ケーキ炭に含まれる炭素と DL に含まれる窒素の C/N 比が 3.0), 6)脱水ケーキ炭多量区(BH 区)(DL 区と同量の DL を施用し, さらに 720 kgC ha^{-1} 相当(コンテナ当たり 30.88 g)の脱水ケーキ炭を施用. 脱水ケーキ炭に含まれる炭素と DL に含まれる窒素の C/N 比が 6.0). 各区の詳細については, 表 5.3 に示した. CF 区と BH 区を除いて, 各区の土壌におけるリンの含有量が 120 kg P ha^{-1} になるように, 過リン酸石灰を施用した. また, 対照土壌のカリウム含有量が 120 kg K ha^{-1} になるように塩化加里を施用した. 脱水ケーキ炭は全量を, 第 1 作の定植 2 日前に基肥として施用した. 一方, 対照区のリンとカリウム, CF 区の化学肥料, DL 区, BL 区, BM 区および BH 区の DL は第 1 作の定植 2 日前と第 2 作の定植 2 日前の 2 回に分けて, 半量ずつ施用した. 第 3 作においては, 各資材の残効を評価するために, すべての試験区において肥料的資材を施用しなかった. 各コンテナに 6 株のコマツナ(育苗日数 14 日)を定植した. コンテナは無加温のガラスハウスに設置した.

各コンテナの土壌水分を測定するために, 土壌水分センサー(6450WD, スペクトラムテクノロジー社製)を, 深さ $0\sim 8 \text{ cm}$ に, 最初と 2 回目の施肥時から実験終了まで設置した. 土壌水分(深さ $0\sim 8 \text{ cm}$)と地温(深さ $0\sim 5 \text{ cm}$)は, デジタルサーモレコーダー(TR-71Ui, T&D 社製)で記録した. 試験期間を通じて, コンテナの土壌水分含量は最大容水量の 60%に維持した(Singla et al., 2013).

各コンテナからのガスサンプルは 2 日から 7 日に一度の割合でクローズドチャンバー(高さ 20 cm , 直径 17.4 cm)法により採取した(Singla et al., 2013). 施肥時から実験終了まで, チャンバー基部を各コンテナの中心部に設置した. 各測定時には, チャンバー基部にふたをしてから 0 分, 10 分および 20 分後に, ガスサンプルをサンプリングチャンバーからディスポーザブルシリンジに採取した. その後, サンプルを速やかに真空バイアル瓶に移した(Singla et al., 2013). 採取したガスサンプルの N_2O と CO_2 濃度を, それぞれ ECD と TCD を装備したガスクロマトグラフ(GC-14B, 島津製作所製)で測定した(Singla and Inubushi, 2013). N_2O フラックス(単位: $\mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)と CO_2 フラックス(単位: $\text{mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)は, 単位時間当たりのチャンバー内濃度増加量から計算した. N_2O と CO_2 の積算放出量は, 各測定時における 1 日当たりのフラックスに, 測定間隔日数

を乗じて計算し、得られた値を合計して求めた(Singla et al., 2013).

深さ 0-20 cm の土壌サンプル(3 反復)を実験開始後 5 日, 30 日, 37 日, 62 日および 92 日後に採取し, 1 M 塩化カリウム溶液で抽出(土壌 1 に対して溶液 5 の比率)し, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含有量をニトロプルシッド法(Anderson and Ingram, 1989), $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含有量をヒドラジン還元法(Carole and Scarigelli, 1971)でそれぞれ測定した. 0.5 M 硫酸カリウム溶液で抽出(土壌 1 に対して溶液 5 の比率)後に(Vance et al., 1987), TOC 計(TOC-5000, 島津製作所製)で土壌有機炭素量を測定した. 収穫された作物の地上部の乾物重を 80 °C で 7 日間, 通風乾燥した後に測定した. 収量(g m^{-2})は, 3 株分の乾物重を合計して計算した.

処理による効果の有意性は, 一元配置の分散分析(ANOVA)を行い, 平均値の違いを 5 % の有意水準で Tukey の HSD テストにより比較した. すべての統計解析は SPSS Statistics 20(IBM 社製)で行った.

5.3.3 結果

施肥後, 初期において N_2O フラックスの最大値が認められ(図 5.2a), 地温の影響を受けた(図 5.2c). 脱水ケーキ炭を施用した区からの N_2O 放出量が最も大きくなり, 脱水ケーキ炭濃度の増加に伴って有意に増加した(表 5.3). DL 区と CF 区の N_2O 放出パターンは非常に似ており, N_2O の積算放出量は等しかった(表 5.3). 第 2 作においては, 資材を施用した区は同様の N_2O 放出量および放出パターンを示し, 第 3 作においてはどの区においても N_2O の発生ピークは認められなかった.

N_2O フラックスとは対照的に, 各区からの CO_2 フラックスは, 施肥の時期とは関係なく, 地温に多大な影響を受けた(図 5.2b, 5.2c). 第 3 作において最も地温は高くなり, その時期に CO_2 フラックスの最大値も認められた. N_2O 放出と同様に, どの作においても DL 区と CF 区の CO_2 放出パターンは似ていた. また, 両区の 92 日間における積算 CO_2 放出量は等しく, 対照区と比べて有意に増加した(図 5.2b). 季節的な CO_2 フラックスおよび積算 CO_2 放出量は, 脱水ケーキ炭施用区が最も多く(図 5.2b), 施用量が多いほど増加した(表 5.3).

試験開始後 5, 37 および 62 日においては, 脱水ケーキ炭施用区の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含有量は, CF 区および DL 区と比べて少なかった. 一方, 試験開始後 30 日および 92 日においては, 資材を施用した区の間における有意差は認められなかった(図 5.3a). 試験開始後 5, 30, 37 および 62 日においては, 脱水ケーキ炭施用区の $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含有量は, CF 区および DL 区と比べて多かった. 一方, 最後のサンプリング時には, 資材を施用した区の間

における有意差は認められなかった(図 5.2b). どの区においても $\text{NO}_3\text{-N}$ 含有量は $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含有量と比べて常に多かった(図 5.3a, 5.3b). 各区の土壤有機炭素含量は, 試験開始時に最も多く, 時間とともに減少した. 脱水ケーキ炭施用区の土壤有機炭素含量は, すべての測定時において他の区よりも有意に多く, 最終サンプリング時の BM 区と BH 区を除いて, 脱水ケーキ炭施用量が多いほど増加した(図 5.3c). DL 区の土壤有機炭素含量は, 30 日目を除いて, CF 区より有意に多かった.

窒素を施用した区は, 対照区と比較して植物バイオマス量と収量が増加した(表 5.3). 施用量により, 脱水ケーキ炭の施用は植物バイオマスと収量にマイナスの効果を及ぼした. BL 区と DL 区は, 第 2 作において最大の植物バイオマス量となり, 3 作を通した収量においても, 対照区, CF 区, BM 区および BH 区と比べて有意に多かった. BM 区の植物バイオマス量と収量は, DL 区および BL 区と比べて少なかった. 一方, BM 区と BH 区の植物バイオマス量は CF 区とほぼ等しかった. 各区の植物バイオマス量は第 2 作で最大となり, 第 3 作で最小となった.

5.3.4 N_2O フラックス, CO_2 フラックス, 土壤無機態窒素および土壤有機炭素の動態に関する考察

N_2O は, 土壤において, 主に硝化および脱窒という微生物的反応により生成するが, 土壤の無機態窒素含量, 有効態炭素含量, 酸素分圧, 土壤水分, pH および地温といった様々な要因に影響される(Inubushi et al., 1996 ; Hayakawa et al., 2009). 最大容水量の 60~80 %の土壤水分時には, 硝化が N_2O 生成の主要な過程であるが, 最大容水量の 90~100 %の土壤水分時には, 脱窒が主な過程となる(Inubushi et al., 1996). 試験全体を通して土壤水分が最大容水量の 60 %に設定されていたことから, 各区において窒素施肥を行った直後における高い N_2O 放出の主因は硝化であると推測される(図 5.1a). 土壤の硝酸態窒素含量の増加(図 5.2a, 5.2b)は, 初期において硝化が主に起こり, 後期と比べて前期におけるより高い N_2O 放出に影響したと推察される. 生ゴミ堆肥, 畜ふん尿, 作物残さ, 一般廃棄物および堆肥といった有機物は, 無機質肥料と比べて大気への N_2O 放出量を増加させる(Hayakawa et al., 2009 ; Alotaibi and Schoenau, 2013). 脱水ケーキ炭施用区において, 脱水ケーキ炭非施用区と比べて $\text{NO}_3\text{-N}$ 含有量が増加し, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含有量が減少したことは(図 5.2a, 5.2b), 脱水ケーキ炭の施用により硝化速度が増加し, 脱水ケーキ炭非施用区と比べて N_2O 放出量も増加したことを示している(図 5.1a). 最近の培養試験では, 特に実験の初期において, バイオ炭の施用により硝化菌が増加し, 硝化速度が高まったとの知見が得られている(Song et al., 2014). 他

にもバイオ炭の施用により N_2O フラックスが増加したとの報告が見られる(Yanai et al., 2007 ; Bruun et al., 2011 ; Saarnio et al., 2013).

30, 62 および 92 日目における土壌の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含有量および $\text{NO}_3\text{-N}$ 含有量の減少は、硝化と同時に脱窒も起こっていた可能性を示している。土壌の無機態窒素が減少した他の原因としては、作物による吸収が考えられる。Muller et al.(2004)は、好氣的条件下においてさえも、脱窒による硝酸態窒素の還元が N_2O 生成の主要なメカニズムであると報告している。したがって、硝化に適した条件下においても、部分的な嫌氣的部位において、実験後期には脱窒が引き起こされた可能性がある(Cannavo et al., 2014)。硝化は好氣的である土壌と資材の境界において促進され、脱窒は嫌氣的になっている資材の内部で促進されたかもしれない。それは微好氣的な部位を嫌氣的に変える水分の存在により起こる場合が多い(Cabrera et al., 1994)。有機質資材は、窒素だけでなく有機態炭素も供給する。これにより、従属栄養微生物の活性を高め、土壌における脱窒活性を高める可能性がある(Velthof et al., 2002)。このメカニズムは、新たな有効態炭素源への迅速な反応に適応した微生物の成長を含み、土壌養分の再無機化と土壌のより分解され難い有機物の共代謝を引き起こす(Kuzyakov, 2010)。しかしながら、本試験における DL の C/N 比は 0.57 と低く、他の研究と同様であり(Alotaibi and Schoenau, 2013 ; Singla et al., 2013), 低い C/N 比を持つ物質を添加しても窒素の無機化に影響し、無機質肥料と比較して N_2O や CO_2 の放出量を増大させるほどではない(図 5.2a, 5.2b)。バイオ炭は N_2O 放出に対して、正と負の影響を及ぼすことが報告されている(Yanai et al., 2007 ; Bruun et al., 2011 ; Jones et al., 2012 ; Kammann et al., 2012 ; Saarnio et al., 2013)。土壌における有機物の無機化速度の変化とバイオ炭自身の分解が、土壌中の窒素サイクルに影響している可能性がある。Bruun et al.(2012)は、短時間の炭化により製造されたバイオ炭の施用が無機態窒素の固定を進め、時間をかけて炭化されたバイオ炭(本研究に供したものと同様)の施用が窒素の無機化を進めたと報告している。これが脱水ケーキ炭施用量の増加とともに有意に N_2O 放出量が増加した(図 5.2a, 表 5.3)理由と推測される。複数の要因がバイオ炭を施用した土壌からの温室効果ガスの放出に影響することがよく知られている。物理的、化学的特性の他に、バイオ炭の製造過程、炭化したバイオマスの種類、バイオ炭の化学性や土壌の特性が GHG 放出に強く影響している(Lehmann, 2007)。Bruun et al.(2002)の試験に用いられたバイオ炭の原料は麦わらで、短時間の炭化により N_2O 放出量を減少させた。 N_2O 放出量を増大させたバイオ炭の原料は、畜ふん尿(Singh et al., 2010)やトウモロコシ(Xie et al., 2013)であった。Singh et al.(2010)の結果は、バイオ炭の原料が似ていることから、本研究と近い可能

性がある。したがって、脱水ケーキ炭の原料とゆっくりした炭化速度が本試験におけるガス発生量の増加につながったと考えられる(図 5.1a, 5.1b)。

脱水ケーキ炭の施用により CO₂ 発生量が増加した主な理由は、脱水ケーキ炭に含まれる易分解性炭素の微生物分解か非生物的な炭素の放出に起因する土壤呼吸速度の増加が原因かもしれない(Zimmerman et al., 2011 ; Jones et al., 2012)。バイオ炭の施用により、土壤有機炭素量が増加したとの報告が多数見られる(Kolb et al., 2009 ; Prabha et al., 2013 ; Xie et al., 2013)。一部の研究者は、土壤へのバイオ炭の施用が土壤にもともと存在する有機物(以下, SOM と表記)の分解に対して正のプライミング効果を引き起こす可能性があるとして指摘している。10年間の圃場埋設試験により, Wardle et al.(2008)は, 試験期間を通じてバイオ炭そのものは見かけ上ほとんど分解されなかったが, バイオ炭が土壤中の腐植の分解を促進したように見えたとして報告している。SOMの無機化に対するバイオ炭の影響は, バイオ炭の炭化温度に影響される。250~400 °Cの低温で炭化されたバイオ炭は炭素の分解を促進し, 525~600 °Cの高温で炭化されたバイオ炭は, 土壤において炭素の分解を抑制した(Saarnio et al., 2013)。高温で炭化されたバイオ炭は, 多くの芳香族炭素を含み, カルボキシル炭素が少なく, 低温で炭化されたバイオ炭と比べてより化学的に安定していることが明らかになっている(Bruun et al., 2008)。低温で炭化されたバイオ炭は, 炭化の十分でない炭化水素を含んでいる(Bruun et al., 2011)。本研究に供した脱水ケーキ炭は, 330~370 °Cという比較的低温で炭化されたことから, 炭素の無機化を促進した可能性があり, これにより CO₂ 放出量が増加したと考えられ, この結論に一致する(図 5.1b, 表 5.3)。Bruun et al. (2011)は, 窒素に富んだバイオガス残さを施用した土壤からの CO₂ 放出量は, 無施用の土壤と比べて増加しなかったと報告しているが, 本研究では, 脱水ケーキ炭施用量が増えるほど, CO₂ 放出量は増加した。炭化の十分でない炭化水素の分解と脱水ケーキ炭の施用による有効態炭素の増加が, CO₂ の生成を増加させた(図 5.1b)。

5.3.5 植物バイオマスと作物の収量に関する考察

バイオ炭の施用は, 作物の収量を増加させるか(Kammann et al., 2012 ; Rajkovich et al., 2012 ; Saarnio et al., 2013 ; Singla and Inubushi, 2014a), 減少させる(Zwieten et al., 2010 ; Rajkovich et al., 2012 ; Xie et al., 2013)が, バイオ炭の原料, 炭化条件, 土壤の種類, 作物の種類など様々な要因に影響される(Kolb et al., 2009 ; Bruun et al., 2012)。有機態炭素の施用は土壤微生物活性を高め, 養分のリサイクルを活発にする可能性がある(Antil et al., 2009)。さらにある種の酵素, 例えばアルカラインホスフォタ

一ゼ, アミノペプチダーゼ, N-アセチルグルコースアミニダーゼ, ウレアーゼといった酵素の活性が土壌に有機物を施用することにより高まったとの報告が見られる(Goyal et al., 1999; Bailey et al., 2010). 同様な結果が土壌への DL 施用により認められ(Singla et al., 2013 ; Singla and Inubushi, 2014b), 本研究においては BL 区で認められた. どちらの区においても CF 区と比べて作物収量は増加した(表 5.3, 図 5.2c).

土壌へのバイオ炭の施用が作物収量を増加させ, N_2O 放出量を減少させたとの報告が一部認められる(Kammann et al., 2012 ; Saarnio et al., 2013). 興味深いことに, バイオ炭の施用が N_2O 放出量を増加させ, 作物収量を増加させなかったとの報告も認められる(Xie et al., 2013). この結果は本研究の BM 区と BH 区に当てはまる. どちらの区においても DL 区および BL 区と比べて収量は低下した. しかし, どちらの区の収量も CF 区との有意差は認められなかった(表 5.3). Rajkovich et al.(2012)は, 乳牛ふん尿, 製紙残さおよび食品残さから作られたバイオ炭を多量施用した区で, 収量が減少したと報告している. 一方, Zwieten et al.(2010)は, 製紙工場廃棄物を原料としたバイオ炭の施用が収量に及ぼす結果は, 作物の種類によって異なると報告している. 硝化もしくは脱窒による N_2O -N 損失の増加(Xie et al., 2013)は, バイオ炭を多量施用した区で収量が増えない理由の一つである可能性がある(図 5.1a). バイオ炭の表面への無機態窒素の吸着も, バイオ炭を多量施用した区で作物収量が減少するメカニズムである可能性があり(Steiner et al., 2008), これにより作物の窒素吸収量が減少したかもしれない(Rajkovich et al., 2012 ; Xie et al., 2013). 農業において, 窒素が作物の生育を制限する最も重要な養分であることも知られている(Ebid et al., 2008 ; Amkha et al., 2009 ; Singla et al., 2013). これは対照区で最も収量が低い理由である(表 5.3). バイオ炭の多量施用が作物の生育に影響した別の理由としては, バイオ炭に含まれるナトリウムの存在が考えられる(表 5.1). ナトリウムによる作物生育の低下は, 土壌水の浸透ポテンシャルの増大により, 作物の水吸収量が減少するために引き起こされる(Rajkovich et al., 2012).

5.3.6 まとめ

濃縮液肥の施用が N_2O および CO_2 の放出と土壌無機態窒素量に及ぼす影響は, 化学肥料と同程度であった. しかしながら, 濃縮液肥を施用した土壌は, 化学肥料を施用した土壌と比べて, 溶存有機態炭素量が増加し, 全体的な収量も優った. このことは, 結果の信頼性を高めるための圃場試験が必要とはいえ, 化学肥料の代わりに濃縮液肥を施用したコマツナの栽培が可能であることを示している. 脱水ケーキ炭施用の影響は, そ

の施用量により異なった。脱水ケーキ炭の施用量が多いほど、土壌の溶存有機態炭素量、 N_2O および CO_2 放出量が増加した。脱水ケーキ炭の少量施用は作物収量に影響せず、中量および多量施用は作物収量を減少させた。

5.4 脱水ケーキ炭の施用が土壌の炭素貯留量に及ぼす影響

5.4.1 はじめに

バイオ炭の利用目的の一つとして、温室効果ガスである CO_2 を削減するために、そのままでは土壌中で簡単に分解されてしまう植物バイオマスを炭化して、土壌に炭素を貯留することが挙げられる(Lehmann, 2007)。バイオ炭に含まれる炭素の安定性は炭化温度による影響が大きく、高温で炭化されたバイオ炭は、多くの芳香族炭素を含み、カルボキシル炭素が少なく、低温で炭化されたバイオ炭と比べてより化学的に安定している(Bruun et al., 2008)との報告や、低温で炭化されたバイオ炭は、炭化の十分でない炭化水素を含んでいる(Bruun et al., 2011)との報告が認められる。

そこで、比較的低温で炭化されている脱水ケーキ炭の土壌中における安定性を評価し、その施用が土壌炭素貯留量に及ぼす影響を明らかにする。

5.4.2 材料および方法

試験に供した脱水ケーキ炭は、第3章で取り上げたものと同一で、乳牛ふん尿と野菜残さを現物重で約7:1の割合で混合し、メタン発酵した消化液の脱水ケーキを(中村ら, 2007a)、過熱水蒸気中で炭化して製造されたものである。炭化温度は230~330°C、処理時間は6~7分間である(迫田ら, 2007)。

1/5000a ワグネルポット(底部排水栓開放)に湿重量で黒ボク土(土性 L)2.5 kg もしくは褐色低地土(土性 LS)5.0 kg を入れ、千葉県農林総合研究センター内のハウス圃場においてコマツナ(品種：夏楽天)を無加温で栽培した。供試土壌の化学性は表 3.2 に示した。

試験区は、脱水ケーキ炭をポット当たり 4.7 g(全リン酸で 347.9 mg- P_2O_5 相当)施用した脱水ケーキ炭区(以下、BC 区)、脱水ケーキ炭をポット当たり 14.1 g 施用した脱水ケーキ炭 3 倍区(以下、BC3 倍区)、リン酸肥料を施用しない無リン酸区とした。ポット当たりの全炭素施用量は、BC 区が 1,582 mg、BC3 倍区が 4,746 mg であった。窒素および加里はすべての試験区にポット当たり 300 mg をそれぞれ硫安および塩化加里で施用した。

試験規模は 1 区 3 ポットで 3 反復とした。2010 年 12 月 21 日にポット当たり 13 粒

を播種し、2011年1月12日にポット当たり5株に間引いた。かん水は土壌の表面が乾かない程度に適宜行った。2011年3月10日にコマツナを収穫し、栽培を終了した。

コマツナの栽培終了後にポット内のすべての土壌をサンプリングした。風乾、粉碎後に、全炭素含量を乾式燃焼法(土壌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。

5.4.3 結果

栽培終了後の土壌における全炭素含量は、黒ボク土においては、無リン酸区が 42.3 g kg^{-1} 、BC区が 44.2 g kg^{-1} 、BC3倍区が 43.7 g kg^{-1} であった(図 5.5)。試験区間における有意差は認められなかった。褐色低地土においては、無リン酸区が 2.2 g kg^{-1} 、BC区が 2.4 g kg^{-1} 、BC3倍区が 2.9 g kg^{-1} であった。BC3倍区的全炭素含量は、無リン酸区およびBC区と比較して有意に増加した。

5.4.4 考察

ポットに充填した土の湿重量は、黒ボク土が 2.5 kg 、褐色低地土が 5.0 kg であることから、千葉県畑地の作土における一般的な黒ボク土の仮比重 0.67 、褐色低地土の仮比重 0.93 (千葉県・千葉県農林水産技術会議, 2011)を乗じて、ポット当たりの乾土重は黒ボク土が 1.68 kg 、褐色低地土が 4.65 kg となる。ポット当たりの全炭素施用量は、BC区が $1,582 \text{ mg}$ 、BC3倍区が $4,746 \text{ mg}$ である。乾土 1 kg 当たりの全炭素施用量を算出すると、黒ボク土においては、BC区が 0.94 g 、BC3倍区が 2.83 g となる。同様に、褐色低地土においては、BC区が 0.34 g 、BC3倍区が 1.02 g となる。本試験に供した黒ボク土の乾土 1 kg に含まれる全炭素量は、無リン酸区で 42.3 g とあり、脱水ケーキ炭で添加した $0.94 \sim 2.83 \text{ g}$ と比べて遙かに大きいことから、栽培後土壌における全炭素含量の有意な増加は認められなかったと考えられる。一方、褐色低地土の乾土 1 kg に含まれる全炭素量は、無リン酸区で 2.2 g とあり、脱水ケーキ炭で添加した $0.34 \sim 1.02 \text{ g}$ と近い。したがって、脱水ケーキ炭の添加による全炭素量の増加が明らかに認められたと判断される。

バイオ炭により土壌に添加された炭素は、ほとんど分解されず、 $1,000$ 年単位で土壌中に残存するとされている(Kuzyakov, 2014)。しかし、本試験の褐色低地土においては、乾土 1 kg に対して、BC区では添加した炭素量が 0.34 g であったが、増加した土壌全炭素量は 0.2 g 、BC3倍区では添加した炭素量が 1.02 g であったが、増加した土壌全炭素量は 0.7 g であった。このように、脱水ケーキ炭により土壌に添加された炭素の一部

は土壤に貯留されない可能性が高い。この現象は、前節で記した脱水ケーキ炭の施用量が多いほど、土壤からの CO₂ 放出量が増加したという事実とも一致する(図 5.3b)。この原因は、脱水ケーキ炭の炭化温度が低いことから、炭化の十分でない炭化水素の分解が生じたことと、有効態炭素の増加によるものと推察される。

5.4.5 まとめ

黒ボク土もしくは褐色低地土に脱水ケーキ炭を施用して、約 70 日間、コマツナをポット栽培した。栽培跡の土壤において増加した全炭素量と、脱水ケーキ炭により施用した炭素量を比較すると、黒ボク土では、もともと土壤中に含まれる炭素量が多いため、脱水ケーキ炭の施用による土壤炭素量の増加は判然としなかった。褐色低地土では、脱水ケーキ炭の施用により土壤炭素量が増加した。しかし、脱水ケーキ炭により施用した炭素量が乾土 1 kg あたり 0.34~1.02 g であったのに対し、増加した土壤炭素量は、乾土 1 kg あたり 0.2~0.7 g にとどまった。このことから、230~330 °C という比較的低温で炭化された脱水ケーキ炭に含まれる炭素の一部が土壤中で分解されたと推察される。

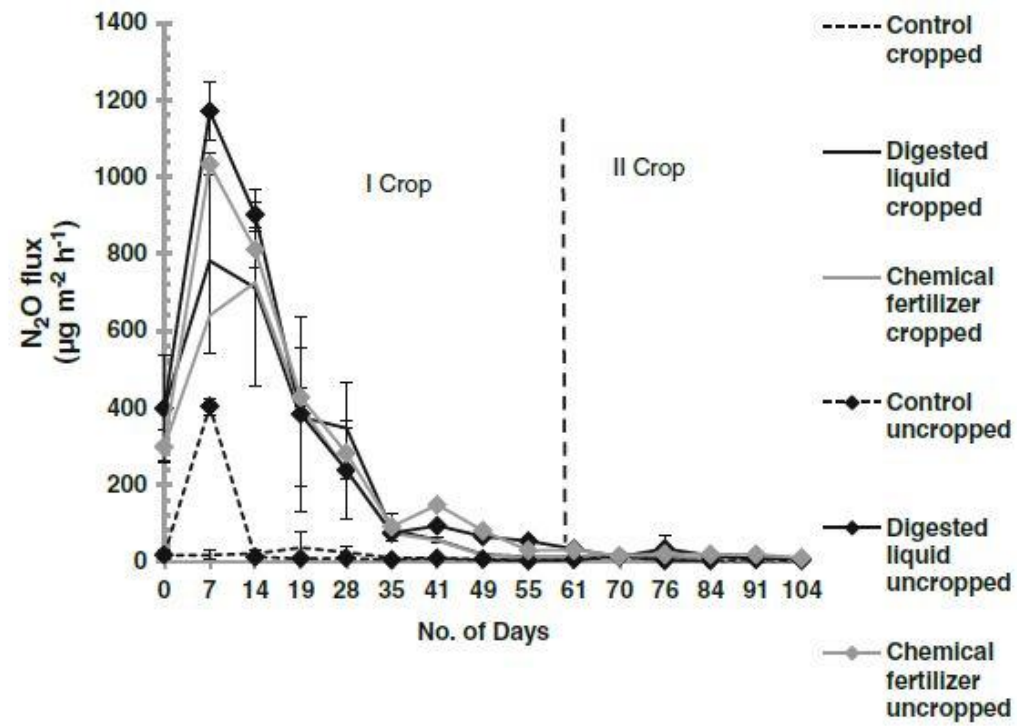


図 5.1 2連作したコマツナ栽培における窒素施用とコマツナの作付けが N₂O 発生量に及ぼす影響
Error bars denote S.D. (n=3)

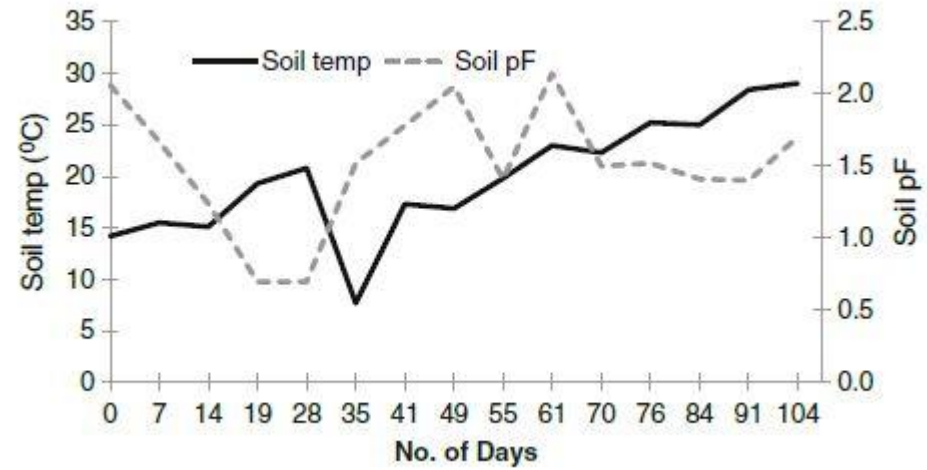


図 5.2 試験期間における地温と土壌 pF

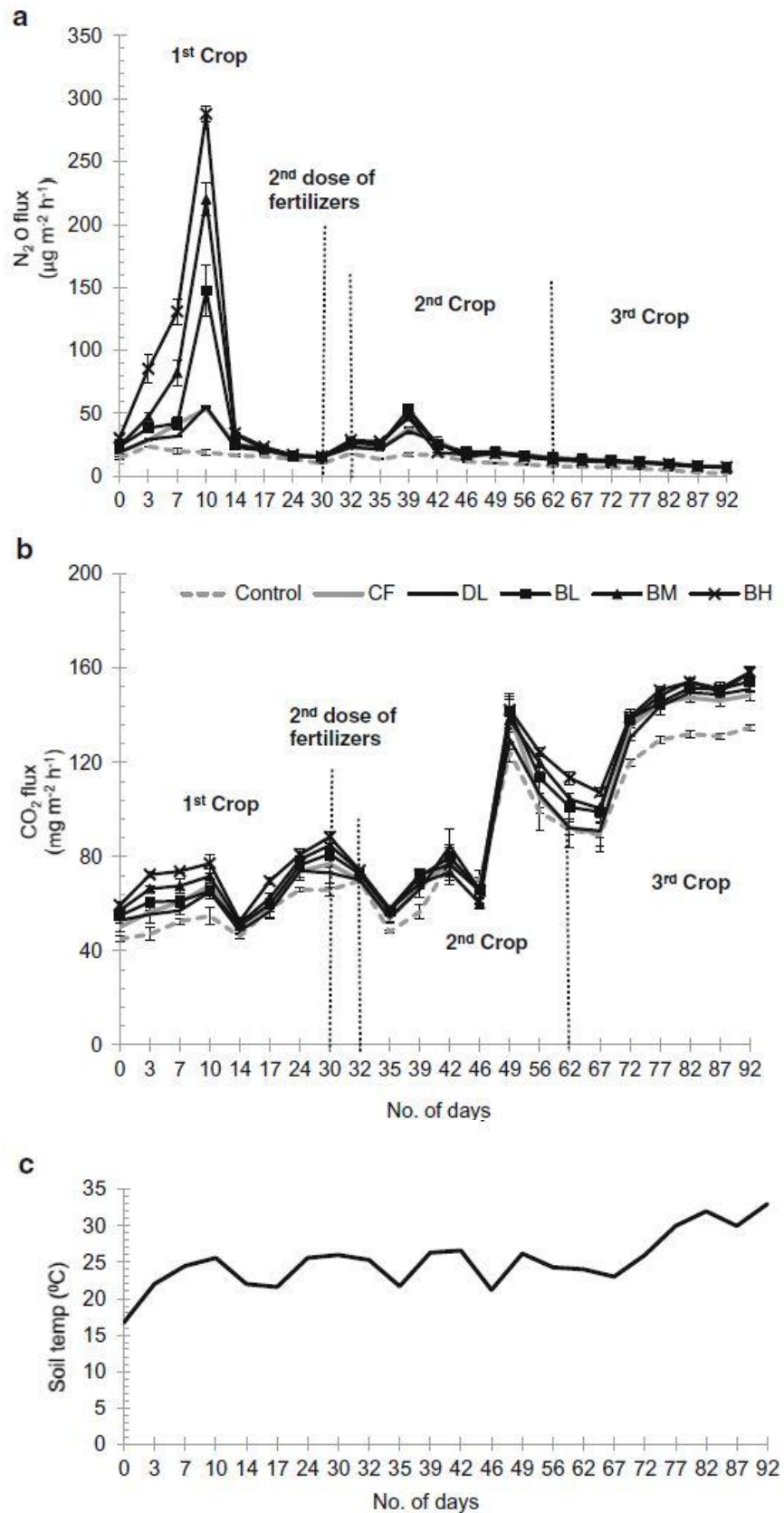


図 5.3 処理を異にするコマツナ栽培土壌における(a) N_2O 発生量(b) CO_2 発生量(c)地温
Error bars denote S.D. (n=3)

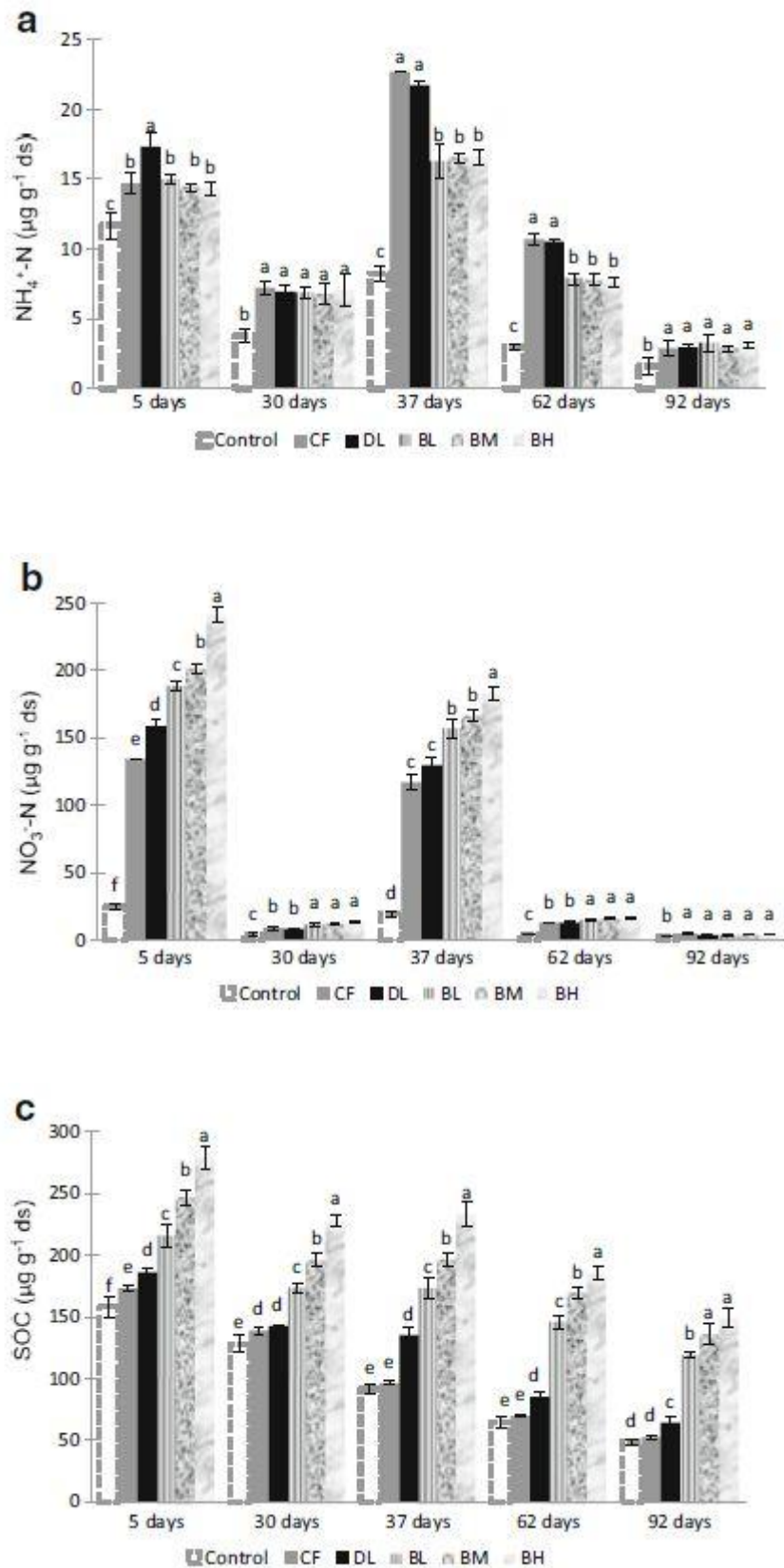


図 5.4 処理を異にするコマツナ栽培土壌における(a)交換性アンモニウム態窒素含量(b)硝酸態窒素含量 (c)土壌有機炭素量

Error bars denote S.D. (n=3)

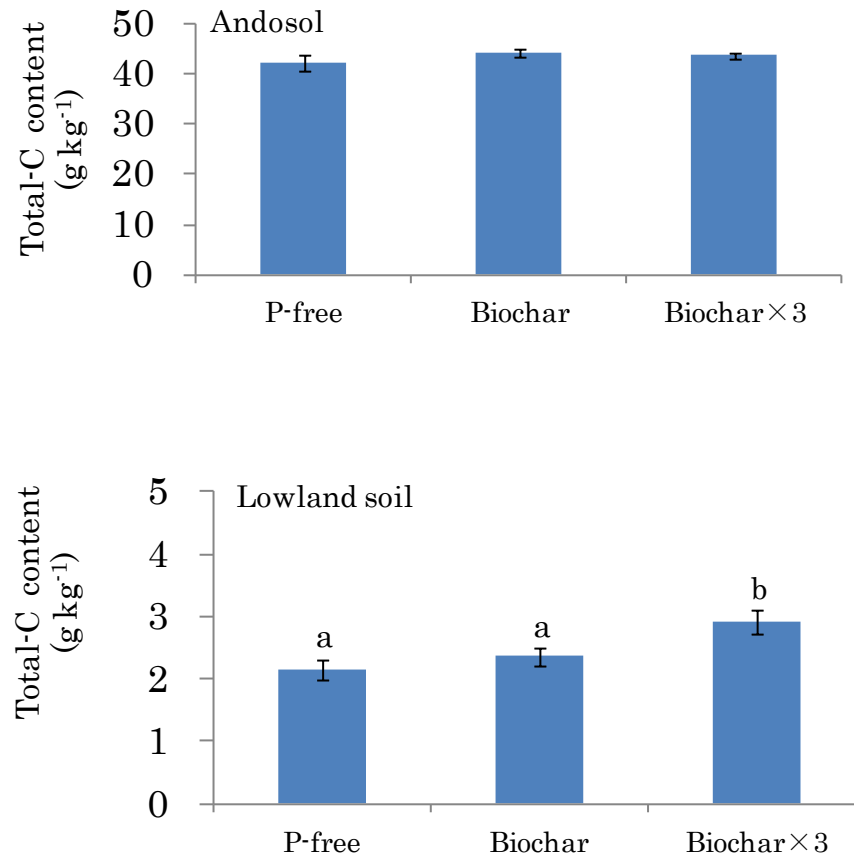


図 5.5 脱水ケーキ炭を施用したコマツナ栽培跡土壌における全炭素含量

Error bars denote S.D. (n=3), Different letters denote significant differences (P<0.05) among the plots according to a Tukey'sHSD test

表 5.1 濃縮液肥および化学肥料の施用による各種パラメータの変化

Parameters	Cropped soil			Uncropped soil		
	Control	Digested liquid	Chemical fertilizer	Control	Digested liquid	Chemical fertilizer
Cumulative N ₂ O evolution (gNm ⁻²)	0.03±0.01 b	0.43±0.14 a	0.39±0.05 a	0.08±0.01 y	0.54±0.11 x	0.52±0.01 x
EF (%)	–	3.35	2.96	–	3.83	3.64
NH ₄ ⁺ -N (μgg ⁻¹ ds) (32 days)	6.9±0.7 b	32.3±2.3 a	31.8±0.9 a	10.9±0.7 y	42.3±2.3 x	41.8±0.9 x
NO ₃ ⁻ -N (μgg ⁻¹ ds) (32 days)	8.1±0.2 b	75.7±6.4 a	68.5±1.9 a	12.8±0.2 y	95.9±2.9 x	89.6±1.3 x
NH ₄ ⁺ -N (μgg ⁻¹ ds) (61 days)	2.5±0.6 b	5.2±0.9 a	5.4±0.8 a	4.0±0.1 y	15.2±0.9 x	15.4±0.8 x
NO ₃ ⁻ -N (μgg ⁻¹ ds) (61 days)	1.2±0.1 b	2.7±0.2 a	2.6±0.1 a	4.9±0.1 y	9.6±0.9 x	10.5±1.4 x
NH ₄ ⁺ -N (μgg ⁻¹ ds) (104 days)	0.5±0.1 b	0.7±0.1 a	0.6±0.01 a	2.0±0.6 y	5.8±0.1 x	5.6±0.1 x
NO ₃ ⁻ -N (μgg ⁻¹ ds) (104 days)	1.0±0.1 b	1.5±0.2 a	1.3±0.1 a	1.4±0.1 y	8.4±0.3 x	9.1±0.6 x
Dry weight (g plant ⁻¹) (first crop)	2.23±0.26 c	5.59±0.16 a	4.78±0.09 b	–	–	–
Dry weight (g plant ⁻¹) (second crop)	1.08±0.08 b	2.79±0.62 a	1.96±0.21 a	–	–	–
Yield ^a (gm ⁻²)	191±13 c	458±14 a	389±09 b	–	–	–
NAE	–	22.2±0.6 a	16.5±1.8 b	–	–	–

Different letters in each row denote significant differences ($P<0.05$) among the treatments according to a Tukey's HSD test. Mean value ± standard deviation ($n=3$)

EF emission factor, NAE nitrogen agronomic efficiency

^a Yield was calculated by summing up the dry weight of both crops

表 5.2 脱水ケーキ炭の化学性

Parameters	Value	Parameters	Value
pH (H ₂ O)	8.81	Cd (mg kg ⁻¹)	0.4
EC (H ₂ O) (mS m ⁻¹)	386	Cr (mg kg ⁻¹)	3.7
Total C (%)	31.72	Cu (mg kg ⁻¹)	76
Total N (%)	3.4	Pb (mg kg ⁻¹)	2.5
NH ₄ ⁺ -N (μg g ⁻¹)	19.90	Hg (mg kg ⁻¹)	0.1
NO ₃ ⁻ -N (μg g ⁻¹)	2.20	Mo (mg kg ⁻¹)	0.02
P ₂ O ₅ (%)	6.4	Ni (mg kg ⁻¹)	2.1
K ₂ O (%)	2.2	Zn (mg kg ⁻¹)	317
H (%)	2.5	B (mg kg ⁻¹)	5
Total mg (%)	2.2	Cl (mg kg ⁻¹)	10
As (mg kg ⁻¹)	0.5	Na (mg kg ⁻¹)	25

表 5.3 各区における窒素, リン, カリウムおよび炭素の施用量と供給源

Treatments	Total N ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) application (g m^{-2}); source	Total P (P_2O_5) application (g m^{-2}); source	Total K (K_2O) application (g m^{-2}); source	Total C application (g m^{-2}); source
Control	— ^a	12; calcium superphosphate	12; potassium chloride	— ^a
CF	12; mineral fertilizer	12; mineral fertilizer	12; mineral fertilizer	— ^a
DL	12; DL	12; calcium superphosphate	28; DL	— ^b
BL	12; DL	12; biochar + calcium superphosphate	28; DL	18; biochar
BM	12; DL	12; biochar + calcium superphosphate	28; DL	36; biochar
BH	12; DL	12; biochar	28; DL	72; biochar

^a No external addition

^b The small fraction of C of the DL was not taken into consideration as DL was applied in DL, BL, BM and BH treatments

CF chemical fertilizer, DL digested liquid, BL biochar at low concentration, BM biochar at medium concentration, BH biochar at high concentration

表 5.4 化学肥料，濃縮液肥および脱水ケーキ炭の施用が積算 N₂O 放出量，積算 CO₂ 放出量およびコマツナの収量に及ぼす影響

Treatments	Cumulative N ₂ O evolution (mg m ⁻²)	Cumulative CO ₂ evolution (g m ⁻²)	Dry weight (g plant ⁻¹)			Yield ^a (g m ⁻²)
			1st crop	2nd crop	3rd crop	
Control	25.1±0.3 e	186.8±2.3 e	3.13±0.17 c	4.07±0.14 d	2.63±0.08 b	366±05 d
CF	42.9±0.8 d	204.3±2.1 d	5.29±0.13 b	6.37±0.14 bc	3.35±0.07 a	559±08 c
DL	41.1±0.1 d	203.1±1.2 d	6.04±0.44 a	7.71±0.88 a	3.39±0.27 a	638±54 ab
BL	52.3±1.8 c	212.0±1.2 c	6.28±0.32 a	7.89±0.44 a	3.76±0.04 a	667±29 a
BM	63.6±1.4 b	215.5±0.7 b	5.99±0.24 ab	6.11±0.20 c	3.63±0.23 a	585±15 c
BH	77.9±2.1 a	223.5±1.5 a	6.05±0.20 a	6.49±0.22 b	3.79±0.40 a	608±23 bc

CF chemical fertilizer, DL digested liquid, BL biochar at low concentration, BM biochar at medium concentration, BH biochar at high concentration

^aYield was calculated by summing up the dry weight of three crops

Different letters in each column denote significant differences ($p < 0.05$) among the treatments according to a Tukey's HSD test. Mean value±standard deviation ($n=3$)

第6章 総合考察

6.1 メタン発酵消化液由来資材の肥料的効果について

6.1.1 メタン発酵消化液の固液分離が肥料的効果に及ぼす影響

中村ら(2007a)によれば、乳牛ふん尿と野菜汁を原料とするメタン発酵消化液を固液分離することにより、メタン発酵消化液に含まれる全窒素の1/3が液体分に、2/3が固体分に移行する。また、アンモニウム態を主体とする無機態窒素の大部分は液体分に移行する。リン酸は、大部分が固体分に移行する。加里は2/3が液体分に、1/3が固体分に移行する(表5.1)。したがって、メタン発酵消化液を固液分離することにより、アンモニウム態窒素と加里を含む速効性の液肥である脱水ろ液と、有機態窒素とリン酸および加里を含む脱水ケーキが生成する。

脱水ろ液については、エダマメおよびキャベツにおいて、脱水ろ液に含まれる窒素分で基肥窒素のすべてを代替しても良好な生育が得られることが明らかにされている(草川ら, 2007)。脱水ろ液に含まれる窒素の大部分がアンモニウム態窒素であることから、慣行の液体肥料と同様に活用することが可能であると考えられる。ただし、宮田・池田(2006)が報じているとおり、硝酸化成能の低い土壌においては、その利用を避ける必要がある。

一方、脱水ケーキそのものを農地に施用して肥料的効果を評価した事例は認められず、その他の材料と混合して堆肥化されている事例が多い(白石ら, 2007; 中村, 2012)。中村ら(2007a)によれば、脱水ケーキのC/N比は8程度で、メタン発酵の原料となっている乳牛ふん尿のC/N比16と比べて低い。しかし、脱水ケーキに含まれる窒素の大部分は有機態であると考えられる。そのため、短期的な窒素肥料的効果は期待できず、リン酸および加里資材としての活用が現実的であると考えられる。

6.1.2 脱水ろ液の濃縮処理が肥料的効果に及ぼす影響

脱水ろ液を濃縮処理することにより、本研究に供試した濃縮液肥が得られる。濃縮処理の方法としては逆浸透膜を用いたろ過(迫田ら, 2007)と減圧蒸留(山岡ら, 2006)がある。どちらの濃縮処理を行った場合でも、脱水ろ液から除去した水にアンモニウム態窒素が移行する。そのアンモニウム態窒素濃度は、逆浸透膜ろ過で数百 mg L^{-1} 、減圧蒸留では蒸留初期で10,000 mg L^{-1} 程度、最終的には10 mg L^{-1} 程度となる(迫田ら, 2007; 山岡ら, 2006)。しかし、脱水ろ液そのものが減容化されるため、脱水ろ液のアンモニウム態窒素濃度は増加し、逆浸透膜ろ過では1,000~3,500 mg L^{-1} 、減圧蒸留では10,000 mg L^{-1} 程度となる。したがって、脱水ろ液を濃縮処理することにより、より高濃度のア

ンモニウム態窒素を含む液肥が得られ、その特性は脱水ろ液と同様と考えられる。

6.1.3 消化液脱水ケーキの炭化処理が肥料的効果に及ぼす影響

炭化処理においては、炭化条件の違いが、炭化物の性質に大きな影響を及ぼす。炭化温度が高いほど、炭化処理による窒素の消失量は大きい(Chan and Xu, 2009 ; Shinogi, 2004)。また、畜ふん炭化物における無機態窒素含量は極めて低く、450 °Cで炭化された畜ふんの無機態窒素含量は 2 mg kg⁻¹(Chan et al., 2007)、500 °Cで炭化された牛ふんの無機態窒素含量は 1mg kg⁻¹(真行寺・松丸, 2007)との報告がある。牧ら(2009)は、おがくず入り牛ふん堆肥を 300 °Cで炭化すると無機態窒素含量がゼロになり、500 °Cで炭化するとすべての窒素が不可給態になると報告している。また、横山ら(2009)は、300 °C、350 °Cおよび 400 °Cで炭化した鶏ふん炭化物を恒温培養し、炭化温度が高いほど、無機化する窒素量が減少することを認めている。生ゴミの炭化物についても、炭化により窒素の可給性が低下するとの報告が得られており、炭化の過程において、600 °Cを超える高温により表面の塩基度が上昇し、アミン官能基として存在する有機態窒素がピリジン様化合物に変化するためである(Bagreev et al., 2001)。この有機態窒素の形態変化は 400 °Cから 600 °Cの間に起こると考えられ、脱水酸基反応のために炭化物の pH は 7.7 から 11.5 に一気に上昇する。小林(2009)は、500 °Cで炭化したタマネギ残さ炭化物には窒素肥効が全く認められないと報告している。

これらの報告から 600 °Cを超える温度で、脱水ケーキを炭化した場合には、その窒素肥効はほとんど期待できないと考えられる。一方、比較的低温域で炭化された場合には、その窒素肥効を考慮しなければいけない可能性がある。歌野ら(2007)は、コマツナ栽培において、牛ふん炭化物の窒素肥効率を化学肥料の 10 %と想定して栽培試験を行った。その結果、400 °Cで炭化された牛ふん炭化物は、窒素肥料的効果をほとんど持たないが、250 °Cで炭化された牛ふん炭化物を施用した区のコマツナ新鮮重は化学肥料区と同等になり、一定の窒素肥料的効果を認めている。本試験においても 4 週間の恒温培養の結果、濃縮液肥のみの DL 区と比べて濃縮液肥を脱水ケーキ炭に添加した DL+BC 区のアンモニウム態窒素量は明らかに多くなっている (図 4.3)。これは、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。本試験に供した炭化物は 330 °Cという比較的低温で炭化されていることから、歌野ら(2007)が供した 250 °Cで炭化された牛ふん炭化物と同様に、肥料的効果を示す可能性がある。

以上のように、消化液脱水ケーキ炭化物の窒素肥料的効果については、その炭化温度により大きく変化し、炭化温度が 600 °Cを超える場合には、窒素肥料的効果は期待で

きないが、炭化温度が 400 °C 以下の場合、ある程度の窒素肥料的効果を期待することができる。

炭化処理による全リンの減少はほとんど認められない。450 °C で生ゴミを炭化した場合における全窒素の減少は 55 % であったが、全リンの減少はほとんど認められなかったとの報告がある(Bridle and Pritchard, 2004)。しかし、炭化処理の前後におけるリンの可給性は大きく異なり、炭化処理前の原料の全リンに占める有効態リンの割合が 40 % あったのに対し、炭化物の全リンに占める有効態リンは 13 % に減少した(Pritchard, 2003)。Shinogi(2004)は、生ゴミを 250 °C で炭化処理した時のク溶性リン含有率が 0.98 % であったのに対し、800 °C で炭化処理した時には 0.06 % に低下したと報じている。

このように、炭化処理を行うことにより、炭化物中の全リンはほとんど減少しないものの、その可給性は低下する。

炭化処理により、全カリウムの含有率はわずかに上昇するが、その可給性は低下する。Shinogi(2004)は、生ゴミの炭化処理により、250 °C においては全カリウム含量が 0.51 %、600 °C においては 1.12 % と倍増したが、有効態カリウムは 14 分の 1 以下に減少したと報告している。また、Yu et al.(2005)は、炭化温度を変化させた稲わら炭化物において、炭化温度を上昇させるほど、全カリウムおよび水溶性カリウムが減少するが、ク溶性カリウムはほとんど変化しないと報告している。

このように、炭化処理により有効態カリウム、なかんずく水溶性カリウムは減少する。それは炭化により、水分が失われる際に、水溶性の養分が同時に失われるためであると考えられる。

6.2 メタン発酵消化液由来資材の施用が温室効果ガスの発生に及ぼす影響

6.2.1 濃縮液肥の施用が温室効果ガスの発生に及ぼす影響

濃縮液肥の原料となる消化液の施用は、化学肥料を施用した場合と比較して N_2O の放出量を増大させることが明らかとなっており、その原因は消化液の施用による土壤水分の増加が硝酸化成を活発にしたためとされている(中村ら, 2009)。本論文においても濃縮液肥の施用により、試験初期においては N_2O の放出量が増大した(図 5.1)。この原因としては、土壤水分の増加(図 5.2)と併せて、濃縮液肥に含まれる有機態炭素が硝酸化成に関与する微生物の活動を活発にしたためと推測される。ただし、濃縮液肥の C/N 比は 0.52 と低いため、短期間のうちに有機態炭素は分解されてしまい、硝酸化成を促進する効果は一時的なものとなる。C/N 比の低い蒸留廃液を施用し、土壤からの N_2O

放出量を測定した Alotaibi and Schoenau(2013)は、炭素および窒素の枯渇により、土壌からの N_2O 放出量が、実験が進むにつれ減少したと報告している。実験後期において、濃縮液肥を施用した土壌からの N_2O 放出量が化学肥料区と同等以下になったことから(図 5.1)、有機態炭素を含む濃縮液肥の施用は、一時的に土壌からの N_2O 放出量を増大させるものの、長期的には化学肥料を施用した場合と同等の放出量になると結論づけられる。

また、 CO_2 の放出量は化学肥料を施用した場合とほとんど変わらなかった(図 5.3b)。これは、Alotaibi and Schoenau(2013)の蒸留廃液を用いた試験事例と同様に、濃縮液肥の C/N 比が低く、分解されて CO_2 として放出される炭素量がわずかであるためと推察される。

以上より、濃縮液肥の施用は、化学肥料を施用した場合と比較して、 N_2O および CO_2 の放出量を増大させないと判断される。

6.2.2 脱水ケーキ炭の施用が温室効果ガスの発生に及ぼす影響

バイオマスを炭化したバイオ炭の施用が温室効果ガスの発生に及ぼす影響は、炭化原料と炭化条件によって異なるとされている(Lehmann, 2007)。炭化温度が低く、易分解性炭素を多く含むバイオ炭は、その施用により従属微生物の活動を活発にし、硝化や脱窒を促進する可能性が高い(Kamewada, 2007 ; Velthof et al., 2002)。これにより、脱水ケーキ炭を施用した土壌からの N_2O 放出量が増加したと考えられる(図 5.3a)。同様に、易分解性炭素を含む脱水ケーキ炭の施用により、微生物分解を受けて放出される CO_2 の発生量も増加したと推測される(図 5.3b)。

以上より、易分解性炭素を含む脱水ケーキ炭の施用は、化学肥料を施用した場合と比較して、 N_2O および CO_2 の放出量を増大させると判断される。

6.2.3 メタン発酵消化液由来資材と化学肥料の製造時における温室効果ガス排出量の比較

メタン発酵消化液に由来する濃縮液肥は、①メタン発酵②消化液の固液分離③脱水ろ液(消化液の液体分)の濃縮という過程を経て製造される。

乳牛ふん尿および野菜残さのメタン発酵過程における CO_2 発生量は、メタン発酵槽を加熱するための電力消費量から求められる。山田バイオマスプラントで得られたメタン発酵槽の消費電力量は約 40 kWh である(中村ら, 2007b)。これは、メタン発酵槽の加熱に電気ヒーターを用いているためである。菱沼ら(2008)の事例にならって、系統電力

1 kWh 当たりの CO₂ 排出係数を 0.41 kg とすると、1 時間当たり 16.4 kg の CO₂ が排出される。

メタン発酵消化液の容量は 135 m³、メタン発酵槽での滞留日数は 27 日を想定しているため(市原・矢野, 2007)、消化液 1 m³ 当たりの滞留時間数は(27 日×24h)÷135=4.8 h となる。消化液の水分率は 96.3 % と高いため(中村, 2010)、比重を 1 と仮定すると、消化液 1 kg 当たりの滞留時間数は 0.0048h となる。したがって、メタン発酵過程における消化液 1kg 当たりの CO₂ 発生量は、0.0048 h×16.4 kg/h=0.079 kg となる。

消化液の固液分離過程においては、固液分離装置の電力消費に伴う CO₂ 発生のみを考慮する。山田バイオマスプラントで得られた消化液脱水機(消化液を固液分離する装置)の消費電力量は約 0.8 kWh である(中村ら, 2007b)。系統電力 1 kWh 当たりの CO₂ 排出係数を 0.41 kg とすると、1 時間当たり 0.328 kg の CO₂ が排出される。消化液脱水機の処理能力は 1 時間当たり 16 kg であるため(市原・矢野, 2007)、消化液 1 kg 当たりの CO₂ 排出量は 0.328÷16=0.021 kg である。1 kg の消化液から 870 g の脱水ろ液が得られるため、脱水ろ液 1 kg 当たりの固液分離過程での CO₂ 排出量は 0.021 kg÷870 g×1,000 g=0.024 kg である。また、脱水ろ液 1 kg 当たりのメタン発酵過程での CO₂ 排出量は 0.079 kg÷870 g×1,000 g=0.091 kg となる。

脱水ろ液の濃縮過程においては、濃縮装置の電力消費に伴う CO₂ 発生のみを考慮する。山田バイオマスプラントで得られた RO(脱水ろ液を濃縮する装置)の消費電力量は約 4 kWh である(中村ら, 2007b)。系統電力 1 kWh 当たりの CO₂ 排出係数を 0.41 kg とすると、1 時間当たり 1.64 kg の CO₂ が排出される。1 分間あたりの処理量は 1.5~2.5 L とされているため(市原・矢野, 2007)、仮に 2.5 L/min の速度で濃縮処理がなされるとすると、1 時間で 150 L の脱水ろ液を処理できる。脱水ろ液の比重を 1 とすると、脱水ろ液 1 kg 当たりの CO₂ 排出量は、1.64 kg÷150=0.011 kg となる。RO 膜ろ過を行った場合、脱水ろ液の 68.5% が濃縮液肥となる(市原・矢野, 2007)。したがって濃縮過程における濃縮液肥 1kg 当たりの CO₂ 排出量は、0.011 kg÷0.685=0.016 kg となる。同様にメタン発酵過程における CO₂ 排出量は 0.091 kg÷0.685=0.133 kg、固液分離過程における CO₂ 排出量は 0.024 kg÷0.685=0.035 kg となる(表 6.1)。

このように計算すると、濃縮液肥 1 kg を製造する過程における CO₂ 排出量は、0.133 kg+0.035 kg+0.016 kg=0.184 kg となる。濃縮液肥 1 kg には無機態窒素が 1.3 g 含まれることから(表 2.2)、無機態窒素 1 kg を製造するために排出される CO₂ の量は、0.184 kg÷1.3 g×1,000 g=142 kg となる。

一方、窒素 1 kg に相当する硫酸を合成するために必要なエネルギーは、60.6 MJ で

ある(越野, 1992). 1 MJ を CO₂ 排出量に換算すると約 70 g に相当することから, 約 4.2 kg となる. したがって, 窒素 1kg に相当する濃縮液肥を製造するために排出される CO₂ の量は, 化学肥料の約 30 倍となる.

メタン発酵消化液に由来する脱水ケーキ炭は, ①メタン発酵②消化液の固液分離③脱水ケーキの乾燥④脱水ケーキの炭化という過程を経て製造される.

前記のとおり, メタン発酵過程における消化液 1 kg あたりの CO₂ 発生量は, 0.079 kg である. 同じく, 消化液の固液分離過程における消化液 1 kg 当たりの CO₂ 排出量は 0.021 kg である. 1 kg の消化液からは 130 g の脱水ケーキが得られるため, 脱水ケーキ 1 kg 当たりの固液分離過程での CO₂ 排出量は $0.021 \text{ kg} \div 130 \text{ g} \times 1,000 \text{ g} = 0.162 \text{ kg}$ である. また, 脱水ケーキ 1 kg 当たりのメタン発酵過程での CO₂ 排出量は $0.079 \text{ kg} \div 130 \text{ g} \times 1,000 \text{ g} = 0.608 \text{ kg}$ となる.

脱水ケーキの乾燥は天日で行われるため, CO₂ の排出を伴うエネルギー投入は行われ
ない. したがって, 脱水ケーキの乾燥過程での CO₂ 排出はゼロと仮定する. なお, 乾
燥前の脱水ケーキの含水率は 78 %, 乾燥後の含水率は 40 % である(中村ら, 2007b). し
たがって, 乾燥前の脱水ケーキ 1 kg から乾燥後の脱水ケーキ 367 g が得られる. 乾燥
後の脱水ケーキ 1 kg あたりの固液分離過程での CO₂ 排出量は, $0.162 \text{ kg} \div 367 \text{ g} \times 1,000 \text{ g} = 0.441 \text{ kg}$, メタン発酵過程での CO₂ 排出量は, $0.608 \text{ kg} \div 367 \text{ g} \times 1,000 \text{ g} = 1.657 \text{ kg}$
となる.

脱水ケーキの炭化過程においては, 資材に含まれる炭素の 73 % が排ガスとして大気
に放出されることが明らかになっている(中村ら, 2007b). 乾燥後の脱水ケーキ 1 kg は
380 g の炭素を含むので, その 73 % に相当する 277 g の炭素が炭化時に CO₂ として放
出される. 277 g の炭素は 1,017 g の CO₂ に相当する. 乾燥後の脱水ケーキ 1 kg を原
料として, 脱水ケーキ炭 290 g が作成される(中村ら, 2007b). したがって, 脱水ケーキ
1 kg を炭化する過程における CO₂ 排出量は $1,017 \text{ g} \div 290 \text{ g} \times 1,000 \text{ g} = 3,507 \text{ g}$ となる.
ただし, 炭化過程で排ガスとして放出される CO₂ は, 乳牛ふん尿および野菜残さに由
来するものであるため, ここでは菱沼ら(2008)の試算と同様に, カーボンニュートラル
の考え方からカウントしない. また, 炭化装置の消費電力量は 10.3 kWh である(市原・
矢野, 2007). 系統電力 1 kWh 当たりの CO₂ 排出係数を 0.41 kg とすると, 1 時間当
たり 4.22 kg の CO₂ が排出される. 炭化装置の処理能力は 1 時間あたり 45 kg であるた
め(市原・矢野, 2007), 乾燥後の脱水ケーキ 1 kg 当たりの CO₂ 排出量は $4.22 \text{ kg} \div$
 $45 = 0.094 \text{ kg}$ である. 乾燥後の脱水ケーキ 1 kg を原料として, 脱水ケーキ炭 290 g が
作成されることから, 脱水ケーキ炭 1 kg あたりの固液分離過程での CO₂ 排出量は 0.441

$\text{kg} \div 290 \text{ g} \times 1,000 \text{ g} = 1.521 \text{ kg}$, メタン発酵過程での CO_2 排出量は $1.657 \text{ kg} \div 290 \text{ g} \times 1,000 \text{ g} = 5.714 \text{ kg}$, 炭化過程での CO_2 排出量は $0.094 \text{ kg} \div 290 \text{ g} \times 1,000 \text{ g} = 0.324 \text{ kg}$ である(表 6.1).

このように計算すると、脱水ケーキ炭 1kg を製造する過程における CO_2 排出量は、 $5.714 \text{ kg} + 1.521 \text{ kg} + 0.324 \text{ kg} = 7.559 \text{ kg}$ となる。脱水ケーキ炭 1 kg にはク溶性リン酸が 40.9 g 含まれることから(表 3.3), ク溶性リン酸 1 kg を製造するために排出される CO_2 の量は、 $7.559 \text{ kg} \div 40.9 \text{ g} \times 1,000 \text{ g} = 185 \text{ kg}$ となる。

一方、リン 1 kg に相当する過リン酸石灰を製造するために必要なエネルギーは、18.9 MJ である(越野, 1992)。リン 1 kg はリン酸 2.29 kg に相当するため、リン酸 1 kg に相当する過リン酸石灰を製造するためのエネルギーは、 $18.9 \div 2.29 = 8.3 \text{ MJ}$ となる。1 MJ を CO_2 排出量に換算すると約 70 g に相当することから、約 0.58 kg となる。

このように計算すると、ク溶性リン酸 1kg を製造するうえでの CO_2 排出量は、脱水ケーキ炭が、過リン酸石灰の約 300 倍となる。

以上より、窒素 1 kg, リン酸 1 kg に相当するメタン発酵消化液由来資材を製造するために排出される CO_2 の量は、それぞれ、化学肥料を用いる場合の約 30 倍, 300 倍となる。この原因は、メタン発酵消化液由来資材の養分含有率が、化学肥料と比べて低いことと、メタン発酵過程における電力消費が大きいことが原因と考えられる。ただし、この試算ではメタン発酵施設で製造されるバイオガスにより発電した電気の供給および発電時の余熱によるメタン発酵槽の加温を前提としていない。仮に、バイオガス発電や熱利用により、メタン発酵槽の加温装置等に必要なエネルギーを補うことができれば、メタン発酵消化液由来資材の製造過程における化石燃料由来の CO_2 排出量をゼロに近づけることができる。その結果、メタン発酵消化液由来資材の製造過程における温室効果ガス発生量は、化学肥料と比べて小さくなる可能性がある。

山田バイオマスプラントで得られたバイオガスを発電に利用した場合、メタン発酵槽の加温等に必要な系統電力量を削減できる。仮に発生するバイオガスをすべて発電利用した場合の系統電力削減量は、以下のとおり計算できる。

山田バイオマスプラントで発生するバイオガスの量は、 $120 \text{ Nm}^3/\text{day}$ と設定されている(関・若松, 2007)。バイオガスのメタン含有率は約 60%で、メタンの高位発熱量は 39.7 MJ/Nm^3 である(中村, 2007)。したがって、バイオガスの高位発熱量は約 24 MJ/Nm^3 となる。ガス発電機の発電効率を 30%と仮定すると、 $120 \times 24 \times 0.3 = 864 \text{ MJ/day}$ の発電が可能である。864 MJ/day は 240 kWh/day に相当する。メタン発酵槽の消費電力量は 40 kWh すなわち 960 kWh/day となるので、その 25%をバイオガス発

電により補うことができる。

6.2.4 メタン発酵消化液由来資材の製造過程と圃場施用後の温室効果ガス発生量の比較

前項で示したとおり、濃縮液肥および脱水ケーキ炭の製造過程においては、資材 1 kg に対して、それぞれ 0.184 kg, 7.559 kg の CO₂ が発生する(表 6.1)。ここでは、これらの数値を圃場施用後の温室効果ガス発生量と比較する。なお、温室効果ガスが地球温暖化に及ぼす影響の強さは、その種類により異なる。IPCC(2013)によれば、CH₄は CO₂ の 28 倍、N₂O は CO₂ の 265 倍の温室効果を持つ。これらの数値は地球温暖化係数と呼ばれる。ここでは、圃場施用後に発生する N₂O に地球温暖化係数を乗じ、CO₂ 相当量に変換して試算する。

試算における濃縮液肥および脱水ケーキ炭の圃場への施用量は、5.3.2 項に示した脱水ケーキ炭中量区(BM 区)と同量とする。すなわち、窒素で 12 g m⁻²、炭素で 36 g m⁻² とする(表 5.3)。窒素 1 g に相当する濃縮液肥の製造過程で排出される CO₂ の量は、前項で示したとおり、142 g である。したがって、1 m² に施用する濃縮液肥の製造過程で排出される CO₂ の量は 142×12=1,704 g となる(表 6.2)。また、脱水ケーキ炭の全炭素含量は、337 mg kg⁻¹ である(表 3.1)。したがって、炭素 1 g に相当する脱水ケーキ炭の量は、1÷337×1,000=2.97 g となる。脱水ケーキ炭 1 kg の製造過程で排出される CO₂ の量は、前項で示したとおり、7.559 kg である。したがって、1 m² に施用する脱水ケーキ炭の製造過程で排出される CO₂ の量は 2.97×36×7.559=808 g となる(表 6.2)。一方、脱水ケーキ炭中量区からの積算温室効果ガスフラックスは、N₂O が 63.6 mg m⁻²、CO₂ が 215.5 g m⁻² であった(表 5.4)。N₂O の数値に地球温暖化係数を乗ずると、63.6×265÷1,000=16.8 g m⁻² となり、合計量は 16.8+215.5=232.3 g m⁻² となる。

これらの試算結果から、メタン発酵消化液由来の製造過程と圃場施用後の温室効果ガス発生量を比較すると、製造過程における発生量がより大きいことが明らかとなった。ただし、前項でも記したとおり、バイオガス発電や発電時の余熱利用によりメタン発酵消化液由来製造過程の消費電力を補うことができれば、製造過程における温室効果ガス発生量を削減でき、圃場施用後の発生量がより大きな比率を占めることとなる。

Nakamura et al. (2014) は、山田バイオマスプラントから発生するメタン発酵消化液を直接農地に散布した場合、メタン発酵消化液の輸送過程、散布過程および施用後の圃場から発生する CO₂ の合計量を消化液 1 t あたり 8.1 kg とし、その 67% がメタン発酵消化液の輸送過程で発生すると試算している。その量は 8.1×0.67=5.43 kg となる。

一方、固液分離およびRO膜ろ過を経て、濃縮液肥を製造した場合、1 tのメタン発酵消化液は約600 kgの濃縮液肥に変換される。前項で示したとおり、エネルギーをすべて外部電力に依存した場合の消化液の固液分離と脱水ろ液の濃縮過程における濃縮液肥1 kgあたりのCO₂排出量は0.051 kgである。したがって、濃縮液肥600 kgあたりに換算すると $0.051 \times 600 = 30.6$ kgとなる。この値は、Nakamura et al. (2014) が試算した消化液の輸送過程において発生するCO₂量5.43 kgと比べて大きい。このように、メタン発酵消化液の減容化を目的とした処理過程におけるCO₂発生量は、消化液の輸送過程におけるCO₂発生量と比べて大きくなるため、温室効果ガス削減の観点からは、メタン発酵消化液を直接農地に散布することが望ましいと判断される。

6.3 メタン発酵消化液由来資材の農業利用における課題

6.3.1 圃場への重金属および塩素の蓄積

本研究で取り上げたメタン発酵消化液由来資材の原料は、乳牛ふん尿と野菜残さをメタン発酵した消化液である。乳牛ふん尿をはじめとする家畜ふん尿には重金属が含まれることが知られており、その含有率は畜種によって異なる(森, 2010)。本研究に供した脱水ケーキ炭の炭化原料である山田バイオマスプラントで生産された消化液の乾物1 kgあたりに含まれる重金属の量は、カドミウムが0.4 mg、ヒ素が0.5 mg、鉛が3.5 mg、銅が81 mg、亜鉛が330 mgである(中村, 2010)。炭化処理により、炭化温度より沸点の低い重金属含量は減少する可能性がある。なお、主要な重金属の沸点は、カドミウムが766.8 °C、ヒ素が613 °C、鉛が1,750 °C、銅が2,562 °C、亜鉛が907 °Cである。本研究に供した脱水ケーキ炭の炭化温度は230~330 °Cであり、重金属の沸点と比べて低い。したがって、炭化処理による重金属含量の減少は期待できず、脱水ケーキ炭に含まれる重金属含量は、消化液と同等以上であると判断される。

国内においては、「農用地における土壌中の重金属等の蓄積防止に係る管理基準について」により、表層土壌における亜鉛の管理基準値が乾土1 kg当たり120 mg以下と定められている(環境省, 1984)。千葉県のある農耕地土壌における全亜鉛含量の平均値は、黒ボク土では乾土1 kg当たり103 mgと報告されている(在原ら, 1992)。作土深を15 cm、土壌の仮比重を0.67と仮定すると、10a当たり1.7 kgが平均的な千葉県の黒ボク土圃場における亜鉛の施用限界量となる。仮に脱水ケーキ炭に含まれる亜鉛の量が330 mg kg⁻¹とすると、10a当たり5.2 tが脱水ケーキ炭の施用限界量となる。このように、脱水ケーキ炭に含まれる亜鉛が、施用におけるボトルネックとなる可能性が高い。

しかし、バイオ炭に含まれる重金属は安定性が高く、重金属を含む都市ゴミ炭化物を施

用してコマツナをポット栽培したところ、収穫物の重金属含量には影響を及ぼさなかったとの報告が認められる(山下ら, 2007). また, バイオ炭の施用により土壌の pH が変化し, 作物の重金属吸収量が減少したとの報告も見られる(Kameyama et al., 2014 ; Cui et al., 2014). バイオ炭の施用と重金属の関係については, バイオ炭そのものに含まれる重金属の影響と, バイオ炭の施用が作物の重金属吸収に及ぼす影響を併せて考慮する必要があるといえる.

本研究に供したメタン発酵消化液の原料である乳牛ふん尿は, 塩素を多く含むことが知られている(野口・久保, 1998). 乳牛ふん尿をメタン発酵原料とした消化液の液体分を濃縮した濃縮液肥には, $1,520 \text{ mg L}^{-1}$ の塩素が含まれている. トマトの半促成栽培 1 作を通した塩素の施用量は 21 g m^{-2} となった. また, トマトの 1 作あたりの塩素吸収量は 15.9 g m^{-2} であった. これによりトマトの半促成栽培 1 作あたり, 5.1 g m^{-2} の塩素が圃場に残存すると計算される. 作土深を 15 cm, 土壌の仮比重を 0.67 と仮定すると, 濃縮液肥を用いた半促成栽培を 1 作実施するごとに, 乾土 1 kg あたり 51 mg の塩素が投入される. 土壌中の塩素はトマトの収量に影響を及ぼし, 乾土 1 kg あたりの塩素含量が 1,050 mg を超えると, 収量が 10 %減少するとの報告が見られる(古川ら, 1994). したがって, 仮に栽培前の作土における塩素含量がゼロであったとしても, 20 作程度の栽培を行うことで, トマトの収量に影響を及ぼすことが予想される. このように, 濃縮液肥の施用にあたっては, 含まれる塩素に留意する必要がある.

6.3.2 メタン発酵消化液の処理コスト

メタン発酵消化液の処理方法としては, 浄化後に水系に放流するか, 肥料的資材として農用地に施用するかのいずれかがある. 柚山ら(2006)は, 乳牛ふん尿を原材料としたメタン発酵を行うと仮定して, 牛ふん尿の受け入れ費を 500 円/t, メタン発酵消化液を液肥として販売した場合の価格を 1,000 円/t とした場合, 処理規模 25 t/日の施設では, 年間 1,000 万円の赤字になると試算している. 本研究の対象となった山田バイオマスプラントから産出されるメタン発酵消化液は, 1 L あたり 1,690 mg のアンモニア態窒素を含んでいる(表 2.2). したがって 1 t の消化液には約 1.7 kg のアンモニア態窒素が含まれることとなる. アンモニア態窒素 1 kg あたりの価格は 588 円となる. 一方, アンモニア態窒素を 21 %含む硫安の農家販売価格は約 1,200 円/20kg である((一財)肥料経済研究所, 2014). アンモニア態 1kg あたりの価格は 286 円となる. このように試算に用いられたメタン発酵消化液の液肥としての価格は, 化学肥料の単肥と比較しても割高である.

また, 柚山ら(2006)は, 乳牛ふんを直接炭化処理すると仮定して, 牛ふんの受け入れ費を

500 円/t, 炭化物を販売した場合の価格を 10,000 円/t とした場合, 処理規模 25 t/日の施設では, 年間 7,600 万円の赤字になると試算している. 本研究の対象とした脱水ケーキ炭のク溶性リン酸含量は 4.09%である(表 3.3). したがって, 脱水ケーキ炭 1 t には 40.9 kg のク溶性リン酸が含まれる. 脱水ケーキ炭の販売価格を 10,000 円/t と仮定すると, リン酸 1kg あたりの価格は 244 円となる. 一方, 可溶性リン酸を 17%含む過リン酸石灰の農家販売価格は約 1,500 円/20kg である((一財)肥料経済研究所, 2014). リン酸 1kg あたりの価格は 442 円となる. 今後, リンの枯渇が進み, 炭化物のリン資材としての価値が高まる可能性はある. 仮に脱水ケーキ炭の販売価格を 20,000 円/t(リン酸 1kg あたりの価格は 488 円)とした場合, 柚山ら(2006)の計算式に当てはめると, 処理規模 25t/日の施設での年間赤字試算額は 7,100 万円となる.

このように, メタン発酵消化液および消化液由来資材の利用にあたっては, 処理コストの高さが問題となる.

6.4 結論

本論文において取り上げた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由来資材のうち, 消化液の液体分を濃縮した「濃縮液肥」は, アンモニア態窒素と加里を含む速効性肥料であり, その窒素肥料的効果は, 無機態窒素をベースとした場合, 化学肥料と同等であった(表 6.3). また, 施設栽培における灌水同時施肥が可能であった(第 2 章). 消化液の固体分を炭化した「脱水ケーキ炭」はク溶性リン酸を含み, そのリン酸肥料的効果は, 慣行のリン酸肥料と同等であった. また, リン酸固定力の異なる黒ボク土および褐色低地土のいずれにおいてもリン酸肥料的効果を示した(第 3 章). 窒素・リン酸・加里が揃った資材とすることを目的として試作した「濃縮液肥添加脱水ケーキ炭」は, 窒素・リン酸・加里を 1:9:12 の比率で含む資材となった. また, 作成時に濃縮液肥に含まれるアンモニアの一部が MAP 態に変化した(第 4 章). なお, 濃縮液肥添加脱水ケーキ炭の窒素肥料的効果は濃縮液肥と同等, リン酸肥料的効果は脱水ケーキ炭と同等と判断された.

このように, メタン発酵消化液由来資材の肥料的効果は化学肥料と同等であり, その活用により, 化学肥料の代替が可能であるとともに, バイオマス由来資材として, 循環型社会の構築に資するものであると考えられる.

また, 濃縮液肥の畑地への施用による一酸化二窒素および二酸化炭素の発生量は化学肥料を施用した場合と同等であった(表 6.4). 一方, 脱水ケーキ炭の施用は, 一酸化二窒素および二酸化炭素の発生量を化学肥料と比べて増加させた. 脱水ケーキ炭の施用により土壤に貯留される炭素は, 施用量の 7 割程度であると推定された(第 5 章). ただし, 一酸化二窒

素および二酸化炭素の発生を増加させた原因は、炭化温度が低いことによる易分解性炭素の存在であると推定されるため、炭化条件を変化させることにより、温室効果ガスの発生量を低減できる可能性がある。

このように、メタン発酵消化液由来資材の畑地への施用による温室効果ガスの発生量は、化学肥料と同等かそれ以上であった。したがって、化学肥料の代替物としてメタン発酵消化液由来資材の施用を推進することによる温室効果ガス削減効果は低いと考えられる。

表 6.1 濃縮液肥および脱水ケーキ炭の製造過程における二酸化炭素発生量

Experimented material	Manufacturing process	Electric power consumption ¹⁾ (kWh)	CO ₂ emission ²⁾ (kg/kg)
Digested liquid	Methane fermentation	40.0	0.133
	Solid-liquid separation	0.8	0.035
	Concentration	4.0	0.016
	total	-	0.184
Biochar	Methane fermentation	40.0	5.714
	Solid-liquid separation	0.8	1.521
	Drying	0	0.000
	Carbonization	10.3	0.324
	total	-	7.559

1) quoted from "Ichihara and Yano(2007)"and "Nakamura et al.(2007b)"

2) per 1kg of experimented material

表 6.2 メタン発酵消化液由来資材の製造過程と圃場施用後の温室効果ガス発生量

Manufacturing process				
Experimented materials	CO ₂ emission per 1g of material(g/g)	CO ₂ emission per 1g of nitrogen(g/gN)	CO ₂ emission per 1g of carbon(g/gC)	CO ₂ emission from the amount of material per unit area ¹⁾ (g/m ²)
Digested liquid	0.184	142	—	1,704
Biochar	7.559	—	2.97	808
total	—	—	—	2,512
After application				
Experimented materials	N ₂ O flux per area(g/m ²)	N ₂ O flux per area(CO ₂ conversion) ²⁾ (g/m ²)	CO ₂ flux per area(g/m ²)	Total (g/m ²)
Digested liquid and Biochar	0.064	16.8	215.5	232.3

1)Application rate is assumed that digested liquid:12gN/m², biochar:36gC/m²

2)Multiplied by 265 as global warming potential

表 6.3 メタン発酵消化液由来資材の肥料的効果

Experimented material	Nitrogen	Phosphate
Digested liquid	As much as chemical fertilizer ¹⁾	Almost not contained
Biochar	Inorganic nitrogen is not contained but some NH ₄ mineralized ³⁾	Equal or more than chemical fertilizer ²⁾
Digested liquid attached biochar	As much as digested liquid ³⁾	Possibly as much as biochar

1)obtained by field cultivation test in Andosol

2)obtained by pot cultivation test in Andosol and Lowland soil

3)obtained by incubation test in Andosol

表 6.4 メタン発酵消化液由来資材の畑地への施用が温室効果ガスの発生に及ぼす影響

Experimented material	CO ₂ flux	N ₂ O flux
Digested liquid	As much as chemical fertilizer	As much as chemical fertilizer
Biochar	More than chemical fertilizer	More than chemical fertilizer

1) results were obtained by container cultivation test in sand dune Regosol

要旨

メタン発酵は、有望なバイオマス利活用技術だが、残さである消化液が大量に発生する。窒素、リン酸、加里を含む消化液の利用性を高めるため、濃縮・炭化処理が行われているが、処理後の資材の肥料的効果は明らかでない。そこで、消化液を固液分離し、液体分を濃縮した「濃縮液肥」、固体分を炭化した「脱水ケーキ炭」、「濃縮液肥」を「脱水ケーキ炭」に添加した「濃縮液肥添加脱水ケーキ炭」の肥料的効果と、これらの資材の施用が、圃場からの温室効果ガス発生に及ぼす影響を評価した。

濃縮液肥は、アンモニウム態窒素と加里を多く含み、慣行の液体肥料と無機態窒素施用量を揃えてトマトの灌水同時施肥栽培を実施したところ、生育収量および窒素吸収量は化学肥料区と同等であり、無機態窒素ベースの窒素肥効率は100%であった。脱水ケーキ炭は水溶性のリンを多く含み、コマツナのポット栽培試験でリン酸肥効を評価したところ、慣行のリン酸肥料と同等以上の効果を示した。濃縮液肥添加脱水ケーキ炭は、作成時に、濃縮液肥に含まれるアンモニウム態窒素の3割程度が揮散もしくは 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、窒素と比べてリン酸および加里含量の高い資材となった。

また、畑条件において、濃縮液肥と脱水ケーキ炭を施用してコマツナを栽培し、土壌からの N_2O および CO_2 放出量を測定したところ、濃縮液肥の施用が N_2O および CO_2 の放出に及ぼす影響は、化学肥料と同程度であった。脱水ケーキ炭は施用量が多いほど、土壌からの N_2O および CO_2 放出量が増加した。

Abstract

Methane fermentation is a promising biomass utilization technology, but disposing of the digested slurry is a serious problem. Since digested slurry contains nitrogen, phosphate and potassium, it may be used as agricultural amendments. To improve the value of digested slurry as agricultural amendments, concentration and carbonization were conducted. But fertilizer efficacy of concentrated or carbonized slurry is not clear. This dissertation aims to evaluate the fertilizer efficacy of : (1)“digested liquid” (concentrated liquid part of digested slurry) , (2) “biochar” (carbonized solid part of digested slurry) and (3) “digested liquid attached biochar”.

Because application of biochar is said to reduce greenhouse gas emission, the N₂O and CO₂ emission from applying “digested liquid” and “biochar” were measured.

“Digested liquid”, which contains a lot of ammonium nitrogen and potassium, was applied as fertilizer to tomato plants. The growth, yield and amounts of nitrogen uptake of tomatoes applied with digested liquid were equal to those of chemically-fertilized tomatoes. While nitrogen present in inorganic fertilizers assumed to be potentially 100% available to the plant, this was similar for digested liquid which seemed to have 100% efficacy.

“Biochar” contains a lot of citric acid -soluble phosphate which was evaluated for its phosphorus fertilizer efficacy in Japanese mustard spinach. The results showed that biochar’s phosphorous fertilizer efficacy was equal or even more than that of the chemical phosphorus fertilizer.

“Digested liquid attached biochar” contains nitrogen, and higher amounts of phosphate and potassium. Nitrogen is low because 30% of ammonium nitrogen contained in digested liquid was volatilized or changed state that is not extracted by 100 g L⁻¹ potassium chloride solution, when digested liquid was attached to biochar.

After applying digested liquid and biochar, to field-grown Japanese mustard spinach, N₂O and CO₂ flux from the soil was monitored. Digested liquid had similar effects on N₂O and CO₂ flux with that of chemical fertilizer. On the other hand, application of biochar increased N₂O and CO₂ flux from the soil.

謝辞

本論文は、農林水産省農林水産技術会議事務局の委託プロジェクト研究「地域活性化のためのバイオマス利活用技術の開発（バイオマス利用モデルの構築・実証・評価）」の成果の一部を取りまとめたものです。

本研究のとりまとめにあたり、千葉大学大学院園芸学研究科教授犬伏和之先生には、終始暖かいご指導とご助言をいただきました。ここに深く感謝申し上げます。また、本論文のご校閲と貴重なご助言を賜った同研究科教授坂本一憲先生，同研究科教授松岡延浩先生，同研究科教授丸尾達先生に心より感謝申し上げます。また，同研究科博士後期課程に同時期に在籍された Ankit Singla 博士(現：Arni 大学助教授)には，暖かい励ましをいただくとともに，本論文の骨子となるデータを快く提供していただき，感謝の念に堪えません。また，八島未和講師をはじめとする土壌学研究室の皆様には様々ご指導，ご協力をいただきました。心より感謝申し上げます。

千葉県農林総合研究センター土壌環境研究室の斉藤研二前室長(現：千葉県農林水産部担い手支援課技術振興室長)，八槇敦室長をはじめとする研究室の皆様には，研究の遂行ととりまとめにあたり，多大なご協力をいただきました。前千葉県農林総合研究センター長金子文宜博士(現：全農関東肥料農薬事業所主席技術主管)，前同センター生産環境部長真行寺孝博士(現：千葉県海匝農業事務所次長)には数々の暖かいご指導と励ましをいただきました。前同センター次長片瀬雅彦博士(現：千葉県立農業大学校副校長)には統計処理に関する貴重なご助言をいただきました。また同センターの OB である安西徹郎博士，松丸恒夫博士，山本二美博士には折に触れ，暖かい励ましをいただきました。独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構農村工学研究所の中村真人博士，山岡賢博士には，研究の推進にあたり様々なご助言をいただきました。また，農事組合法人と郷園の相原秀基博士には，貴重なご助言と研究サンプルを快く提供していただきました。ここに厚く感謝申し上げます。

最後に，終始私を励まし，支えてくれた家族，そして師と友人たちに心から御礼申し上げます，謝辞とさせていただきます。

引用文献

- 相原秀基・阿部邦夫 2011. 農家圃場におけるメタン発酵消化液を用いた栽培実証試験, 平成 23 年度農業農村工学会大会講演要旨集, 16-17.
- Akhtar S.S., Andersen M.N., Liu F. 2014. Biochar mitigates negative effect of salinity on growth, physiology and yield of wheat. 20th WCSS, P2-96, Jeju, Korea.
- Akiyama H., McTaggart I.P., Ball B.C., Scott A. 2004. N₂O, NO, and NH₃ emissions from soil after the application of organic fertilizers, urea and water. *Water, air, and soil pollution*, 156, 113-129.
- Albuquerque J.A., de la Fuente C., Bernal M.P. 2011. Chemical properties of anaerobic digestates affecting C and N dynamics in amended soils. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 160, 15-22.
- Alotaibi K.D., Schoenau J.J. 2011. Enzymatic activity and microbial biomass in soil amended with biofuel production byproducts. *Applied Soil Ecology*, 48, 227-235.
- Alotaibi K.D., Schoenau J.J. 2013. Greenhouse gas emissions and nutrient supply rates in soil amended with biofuel production by-products. *Biology and Fertility of Soils*, 49, 129-141.
- Amkha S., Inubushi K., Takagaki M. 2007. Effects of controlled-release nitrogen fertilizer application on nitrogen uptake by a leafy vegetable (*Brassica campestris L.*), nitrate leaching and N₂O emission. *Jpn J. Trop Agr.*, 51, 152-159.
- Amkha S., Sakamoto A., Tachibana M., Inubushi K. 2009. Controlled mineralizing acetaldehyde condensation urea (CM-CDU) fertilizer can reduce nitrate leaching and N₂O emission from an Andisol with continuous cropped komatsuna (*Brassica napa L.*). *Soil Science and Plant Nutrition*, 55, 772-777.
- Anderson J.M., Ingram J.S.I. 1989. Colorimetric determination of ammonium. In: ISSS (ed) A handbook of methods, tropical soil biology and fertility. CAB International, Wallingford, pp 42-43.
- Antil R.S., Bar-Tal A., Fine P., Hadas A. 2011. Predicting nitrogen and carbon mineralization of composted manure and sewage sludge in soil. *Compost science and utilization*, 19, 33-43.
- Antil R.S., Janssen B.H., Lantinga E.A. 2009. Laboratory and greenhouse assessment of plant availability of organic N in animal manure. *Nutrient cycling in agroecosystems*, 85, 95-106.

- Antil R.S., Singh M. 2007. Effects of organic manures and fertilizers on organic matter and nutrients status of the soil. *Arch Agron Soil Sci.*, 53, 519-528.
- 在原克之・八槇敦・渡辺春朗 1992. 千葉県 of 耕地土壌における全亜鉛含量の実態. 千葉県農業試験場研究報告, 33, 123-132.
- Arthurson V. 2009. Closing the global energy and nutrient cycles through application of biogas residue to agricultural land-potential-benefits and drawback. *Energies*, 2, 226-242.
- Asai H., Samson K.B., Stephan M.H., Songyikhangsuthor K., Homma K., Kiyono Y., Inoue Y., Shiraiwa T., Horie T. 2009. Biochar amendment techniques for upland rice production in Northern Laos: 1. Soil physical properties, leaf SPAD and grain yield. *Field crops research*, 111, 81-84.
- Aulakh M.S., Doran J.W., Mosier A.R. 1992. Soil denitrification: significance, measurement, and effects of management. *Advances in Soil Science*, 18, 1-58.
- Bagreev A., Bandosz T.J., Locke D.C. 2001. Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by pyrolysis of sewage-derived fertiliser, *Carbon*, 39, 1971-1979.
- Bailey V.L., Fansler S.J., Smith J.L., Bolton H. Jr. 2010. Reconciling apparent variability in effects of biochar amendment on soil enzyme activities by assay optimization. *Soil biology and biochemistry*, 43, 296-301.
- Bera T., Patra A., Purakayashita T.J., Datta S.C. 2014. Pyrolysis temperature affects alkalinity and inorganic minerals formation in biochar prepared from different crop residues. 20th WCSS, P2-120, Jeju, Korea.
- Bridle T.R., Pritchard D. 2004. Energy and nutrient recovery from sewage sludge via pyrolysis, *Water science and Technology*, 50, 169-175.
- Bruun E.W., Ambus P., Egsgaard H., Hauggaard-Nielsen H. 2012. Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics. *Soil biology and biochemistry*, 46, 73-79.
- Bruun E.W., Muller-Stover D., Ambus P., Hauggaard-Nielsen H. 2011. Application of biochar to soil and N₂O emissions: potential effects of blending fast-pyrolysis biochar with anaerobically digested slurry. *European Journal of Soil Science*, 62, 581-589.
- Bruun S., Jensen E., Jensen L. 2008. Microbial mineralization and assimilation of

- black carbon: dependency on degree of thermal alteration. *Organic geochemistry*, 39, 839-845.
- Cabrera M.L., Chiang S.C., Merka W.C., Pancorbo O.C., Thompson S.A. 1994. Nitrous oxide and carbon dioxide emissions from pelletized and nonpelletized poultry litter incorporated into soil. *Plant and Soil*, 163, 189-195.
- Cannavo P., Richaume A., Lafolie F. 2004. Fate of nitrogen and carbon in the vadose zone: in situ and laboratory measurements of seasonal variations in aerobic respiratory and denitrifying activities. *Soil biology and biochemistry*, 36, 463-478.
- Carole R.S., Scarigelli F.P. 1971. Colorimetric determination of nitrate after hydrazine reduction to nitrite. *Microchemical journal*, 16, 657-672.
- Chan K.Y., Xu Z. 2009. Biochar: Nutrient Properties and Their Enhancement. Biochar for environmental management. p70. Earthscan, London.
- Chan K.Y., Zwieten V.L., Meszaros I., Downie A., Joseph S. 2007. Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research*, 45, 629-634.
- 千葉県 2009. 主要農作物等施肥基準. p.93, p.181.
- 千葉県 2006. 千葉県園芸作物出荷規格(青果物編). p.19.
- 千葉県・千葉県農林水産技術会議 2009. 野菜ハンドブック. p.6-7.
- 千葉県・千葉県農林水産技術会議 2011. 土壌モニタリング調査2巡目(2004~2007)による千葉県耕地土壌の現状.
<https://www.pref.chiba.lg.jp/ninaite/seikafukyu/documents/kouchidojo.pdf>(2014年10月16日最終確認)
- Cui L., Pan G., Li L., Yan J., Chang A. 2014. Reduction of rice and wheat Cd uptake via biochar amendment in contaminated paddy soil. 20th WCSS, P2-55, Jeju, Korea.
- Dainy M., Usha P.B. 2014. Soil fertility status, nutrient uptake and yield of cowpea by tender coconut husk biochar application in ferralitic soils. 20th WCSS, P2-160, Jeju, Korea.
- 土壌環境分析法編集委員会編 1997. 土壌環境分析法. p.176-185, p.231-233, p.243-245, p.251-253. 博友社. 東京.
- (独) 農研機構農村工学研究所 2012. メタン発酵消化液の畑地における液肥利用—

- 肥料効果と環境への影響－. pp22.
- Dugan E., Verhoef A., Robinson J.S., Sohi S.P. 2014. Effect of biochar and maize stover mulch on the physical properties of a sandy loam soil and maize yield. 20th WCSS, P2-137, Jeju, Korea.
- Ebid A., Ueno H., Ghoneim A., Asagi N. 2008. Uptake of carbon and nitrogen derived from carbon-13 and nitrogen-15 dual-labeled maize residue compost applied to radish, komatsuna, and chingensai for three consecutive croppings. *Plant and Soil*, 304, 241-248.
- FAO 2014. Mitigation of Climate Change in Agriculture (MICCA) Programme, <http://www.fao.org/climatechange/micca/en/>(2014年10月16日最終確認)
- Frossard E., Tekely P., Grimal J.Y. 1994. Characterization of phosphate species in urban sewage sludges by high-resolution solid-state ³¹P NMR. *European Journal of Soil Science*, 45,403-408.
- 藤川智紀・中村真人 2010. 乳牛ふん由来のメタン発酵消化液の施用方法がコマツナの収量と亜酸化窒素発生量に与える影響. 日本土壌肥料学雑誌, 81, 240-247.
- 古川雅文・鈴木秀章・松丸恒夫 1994. 塩化ナトリウムを含むかんがい水の長期連用が施設栽培のキュウリおよびトマトの生育, 収量に及ぼす影響. 千葉県農業試験場研究報告, 35, 9-19.
- Goyal S., Chander K., Mundra M.C., Kapoor K.K. 1999. Influence of inorganic properties under tropical conditions. *Biology and Fertility of Soils*, 29, 196-200.
- Goyal S., Sakamoto K., Inubushi K. 2000. Microbial biomass and activities along an Andosol profile in relation to soil organic matter level. *Microbes and environments*, 15, 143-150.
- Gupta A.P., Narwal R.P., Antil R.S., Dev S. 1992. Sustaining soil fertility with organic-C, N, P and K by using farmyard manure and fertilizer-N in a semi-arid zone: a long-term study. *Arid soil research and rehabilitation*, 6,243-251.
- 服部勉・宮下清貴 1996.土の微生物学. p68, 養賢堂, 東京.
- Hayakawa A., Akiyama H., Sudo S., Yagi K. 2009. N₂O and NO emissions from an Andisol field as influenced by pelleted poultry manure. *Soil biology and biochemistry*, 41, 521-529.
- 早川修・渡辺紀元 1990. 下水汚泥の理化学的性状に対する焼却処理の影響. 日本土壌肥料学雑誌, 61, 127-133.

- Hayes M.H.B, Swift R.S. 2014. Characterizations of biochars and their influence on plant growth when added to soil. 20th WCSS, P2-126, Jeju, Korea.
- Herath I., Vithanage M. 2014. Role of biochar on metal ion release kinetics and phytotoxicity reduction in serpentine soils in Sri Lanka. 20th WCSS, P2-59, Jeju, Korea.
- 菱沼竜男・栗島英明・楊翠禁・玄地裕 2008. LCA 手法を用いたメタン発酵施設によるふん尿処理・利用方式の環境影響の評価—堆肥化・液肥化処理との比較—. *Animal behaviour and management*, 44, 7-20.
- 帆秋利洋・天石文・小嶋令一・羽川富夫・大原孝彦 2005. メタン発酵の研究開発の現状と課題, 大成建設技術センター報, 38, 24-1-4.
- 本間千晶 2013. 木質チップ熱処理物によるアンモニア揮散抑制と土壌改良効果. 林産試だより, 2013年1月号, 2-3.
- 本間千晶・佐野弥栄子・窪田実・梅原勝雄・駒澤克己 2001. 窒素および空気雰囲気下で製造したトドマツ材炭化物の化学構造とアンモニア吸着能. 北海道立林産試験場報, 15, 1-7.
- 堀間久己・濱戸もえぎ 2009. バイオガスプラント由来消化液の飼料作物における利用効果. 東北農業研究, 62, 93-94.
- (一財)肥料経済研究所 2014. 肥料の農家購入価格情報(平成 26 年).
http://www.hi-kei-ken.jp/hiryou/price/hiryou_1.html(2014年10月8日最終確認)
- 池田英男 1988. そ菜の無機態窒素利用に関する研究—特に施用窒素形態と関連して—. 大阪府立大学紀要, 40, 89-94, 105-110.
- 稲村達也・陳福剛・間藤徹・井上博茂・山末祐二 2006. 玄米中に低濃度レベルで含まれるカドミウムのメタン発酵消化液による抑制. 日本作物学会紀事, 75, 273-280.
- Inubushi K., Barahona M.A., Yamakawa K. 1999. Effects of salts and moisture content on N₂O emission and nitrogen dynamics in Yellow soil and Andosol in model experiments. *Biology and Fertility of Soils*, 29, 401-407.
- Inubushi K., Naganuma H., Kitahara S. 1996. Contribution of denitrification and autotrophic and heterotrophic nitrification to nitrous oxide production in andosols. *Biology and Fertility of Soils*, 23, 292-298.
- Inubushi K., Goyal S., Sakamoto K., Wada Y., Yamakawa K., Arai T. 2000. Influences of application of sewage sludge compost on N₂O production in soils. *Chemosphere. Global change science*, 2, 329-334.

- IPCC. 2007. Climate change 2007: the physical science basis. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. In: Solomon S.D. et al. (eds) Climate change 2007: the physical science basis. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- IPCC. 2013. Anthropogenic and natural radiative forcing. In: Cambridge University Press (Ed) Climate change 2013. The physical science basis, contribution of working group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- 市原昭・矢野聡 2007. 個別変換技術. 農林業バイオリサイクル研究「システム実用化千葉ユニット」編 アグリ・バイオマスタウン構築へのプロローグ,18-53.
- 伊藤豊彰・小宮山鉄兵・三枝正彦 2005. 黒ボク畑におけるリン酸ベースでの家畜ふん堆肥連用がデントコーンの収量および土壌無機態リン酸蓄積に与える影響－施用1年目での評価. 東北大学複合生態フィールド教育研究センター報告, 21, 27-31.
- 伊藤豊彰・小宮山鉄兵・三枝正彦・森岡幹夫 2010. 豚ふんおよび鶏ふん堆肥のリン酸組成. 日本土壌肥料学雑誌, 81, 215-223.
- 岩佐博邦・斉藤研二・犬伏和之 2014. メタン発酵消化液脱水ケーキ炭化物のリン酸肥効. 日本土壌肥料学雑誌, 85, 439-445.
- 岩佐博邦・山本二美・斉藤研二 2010. メタン発酵消化液由来の液肥を利用したトマトの灌水同時施肥栽培. 日本土壌肥料学雑誌, 81, 248-251.
- Jeong C., Wang J., Harrell D. 2014. Effect of biochar amendment on greenhouse emissions from rice paddy and sugarcane soils in the subtropical region of USA. 20th WCSS, O43-7, Jeju, Korea.
- Johnson J.M.F., Franzluebbbers A.J., Weyers S.L., Reicosky D.C. 2007. Agricultural opportunities to mitigate greenhouse gas emissions. *Environmental Pollution*, 150, 107-124.
- Jones D.L., Murphy D.V., Khalid M., Ahmad W., Edwards-Jones G., DeLuca T.H. 2011. Short-term biochar-induced increase in soil CO₂ release is both biotically and abiotically mediated. *Soil biology and biochemistry*, 43, 1723-1731.
- Jones D.L., Rousk J., Edwards-Jones G., DeLuca T.H., Murphy D.V. 2012. Biochar-mediated changes in soil quality and plant growth in a three year field trial. *Soil biology and biochemistry*, 45, 113-124.

- Jones S.K., Rees R.M., Skiba U.M., Ball B.C. 2007. Influence of organic and mineral N fertiliser on N₂O fluxes from a temperate grassland. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 121, 74-83.
- 甲斐秀昭 1978. 水田土壤中における窒素の形態変化と有効性. 川口桂三郎編 水田土壌学, p233. 講談社, 東京.
- Kamewada K. 2007. Vertical distribution of denitrification activity in an Andisol upland field and its relationship with dissolved organic carbon: effect of long-term organic matter application. *Soil Science and Plant Nutrition*, 53, 401-412.
- Kameyama K., Miyamoto T., Iwata Y., Shiono T. 2014. Effects of biochar incorporation on Cd bioavailability in a Cd-contaminated agricultural soil. 20th WCSS, P2-49, Jeju, Korea.
- 上岡啓之・亀和田國彦 2011. 水稲コシヒカリに対するメタン発酵消化液の基肥利用. 日本土壌肥料学雑誌, 82, 31-40.
- Kammann C., Ratering S., Eckhard C., Müller C. 2012. Biochar and hydrochar effects on greenhouse gas (carbon dioxide, nitrous oxide, and methane) fluxes from soils. *Journal of Environmental Quality*, 41, 1052-1066.
- Kang S.W., Seo D.C., Park J.W., Yang J.D., Seo Y.J., Lee S.G., Heo J.S., Sik J. 2014. Effect of soybean stover biochar on growth of chinese cabbage under different pyrolysis temperatures. 20th WCSS, P2-192, Jeju, Korea.
- 環境省. 1984. 農用地における土壤中の重金属等の蓄積防止に係る管理基準について. <http://www.env.go.jp/hourei/syousai.php?id=06000049>(2014年10月3日最終確認)
- 加藤哲郎 2008. リン酸質肥料. 塩崎尚郎編 肥料便覧 第6版, p13-25. 農山漁村文化協会, 東京.
- 城戸薫・西川知宏・井上博茂・廣岡博之・山末祐二・稲村達也 2008. メタン発酵消化液の連用水田土壌からの窒素の無機化と水稲による利用. 日本作物学会紀事, 77(別1), 170-171.
- Kim Y.S., Kim J., Hwang W., Hyun S. 2014. Assessment of potential risk of biochar from different biomass sources with seed germination test. 20th WCSS, P2-178, Jeju, Korea.
- 小林尚司 2009. タマネギ残さ炭化物の露地野菜への効果的施用法. 農業および園芸 84, 1199-1203.

- Kolb S.E., Fermanich K.J., Dornbush M.E. 2009. Effect of charcoal quantity on microbial biomass and activity in temperate soils. *Soil Science Society of America journal*, 73, 1173-1181.
- 今野一男 1994. 木炭の品質と活用. 農業技術大系土壌施肥編 7, 資材の特性と活用, p156. 農山漁村文化協会, 東京.
- 越野正義 1992. 農業生産における肥料に関するエネルギー投入について 1 肥料製造に必要なエネルギー投入量. 日本土壌肥料学雑誌, 63, 479-486.
- 久保山周子・吉田綾子・後藤逸男 2007. 下水処理場からの回収したリン酸資材の農業利用(その3) - 下水汚泥炭化処理物の肥効 -. 日本土壌肥料学会講演要旨集, 53, 251.
- 黒田章夫・滝口昇・加藤純一・大竹久夫 2005. リン資源枯渇の危機予測とそれに対応したリン有効利用技術開発. 環境テクノロジー学会誌, 4, 87-94.
- 草川知行・松丸恒夫・山本二美・中村耕士 2007. 消化液・脱水ろ液・濃縮液肥の利用. 農林業バイオリサイクル研究「システム実用化千葉ユニット」編 アグリ・バイオマスタウン構築へのプロローグ, 70-73.
- 楠部孝誠・稲田義久・下田充 2010. 中国農村地域におけるメタン発酵装置の導入効果と持続可能な発展. 環境科学会誌, 23, 351-362.
- Kuzyakov Y. 2010. Priming effects: interactions between living and dead organic matter. *Soil biology and biochemistry*, 42, 1363-1371.
- Kuzyakov Y. 2014. Biochar stability in soils: Mechanisms of C sequestration and fertility improvements. 20th WCSS, O67-1, Jeju, Korea.
- Lashari M.S., Pan G., Lu H., Ji H., Kibue G.W., Ye Y., Li L., Yu X. 2014. Effect of biochar amendment on major soil properties, crop yield under saline cropland from central china great plain. 20th WCSS, P2-156, Jeju, Korea.
- Lee S.J., Park J.H., Lee M.E., Chung J.W. 2014. Comparative sorption of Cd, Cu and Pb by peat moss and peat moss derived biochar. 20th WCSS, P2-177, Jeju, Korea.
- Lehmann J. 2007. A handful of carbon. *Nature*, 447, 143-144.
- Lehmann J., Rillig M.C., Thies J., Masiello C.A., Hockaday W.C., Crowley D. 2011. Biochar effects on soil biota - a review. *Soil biology and biochemistry*, 43, 1812-1836.
- 李玉友 2005. メタン発酵技術, 講座「バイオマス利活用」(その3). 農業土木学会誌,

- 73, 77-82.
- Liang F., Li G., Zhao X. 2014. Biochar effects on crop yields in a calcareous soil. 20th WCSS, P2-128, Jeju, Korea.
- Liu J., Shen J., Li Y., Tang H., Wang C., Wu J. 2014. Effects of biochar amendment on CO₂ and CH₄ emissions from two paddy soils in subtropical China. 20th WCSS, P2-158, Jeju, Korea.
- Lu K., Yang X., Shen J., Robinson B., Liu D., Wang H. 2014. Effect of bamboo and rice straw biochars on the bioavailability of Cd, Cu, Pb and Zn in soils. 20th WCSS, O43-8, Jeju, Korea.
- 牧浩之・河野哲・永井耕介 2009. 熱および炭化処理による牛ふん堆肥の無機元素収支と溶解性の変化. 日本土壤肥料学雑誌 80, 257-262.
- 益田光信 2009. 固形有機物高温メタン発酵を用いたバイオマス利用システムに関する研究. 京都大学学位論文, pp8-9.
- 松丸恒夫・真行寺孝 2005. 牛ふん炭化物中リン酸, カリの肥料効果—特にコマツナに対する多量施用の影響—. 日本土壤肥料学雑誌, 76, 53-57.
- 松中照夫・熊井美鈴・千徳あす香 2003. バイオガスプラント消化液由来窒素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, 74, 31-38.
- Mishra M., Sahu R.K., Sahu S.K., Padhy R.N. 2009. Growth, yield and elements content of wheat (*Triticum aestivum*) grown in composted municipal solid wastes amended soil. *Environment, Development and Sustainability*, 11, 115-126.
- 宮田尚稔・池田英男 2006. メタン発酵消化液が養液土耕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, 77, 619-626.
- 水谷潤太郎 1997. 総窒素・総リンの物質循環図. 土木学会論文集, 566, 103-108.
- 望月和博・迫田章義 2004. 「バイオマスタウン」シミュレータの構築. 生産研究, 56, 148-151.
- Moller K., Stinner W. 2009. Effects of different manuring systems with and without biogas digestion on soil mineral nitrogen content and on gaseous nitrogen losses (ammonia, nitrous oxides). *European journal of agronomy*, 30, 1-16.
- 森昭憲 2010. 家畜ふん尿の新処理・利用技術と課題 2. 家畜ふん尿に含まれる重金属元素. 日本土壤肥料学雑誌, 81, 413-418.
- Muller C., Stevens R.J., Laughlin R.J., Jäger H.J. 2004. Microbial processes and the site of N₂O production in a temperate grassland soil. *Soil biology and*

biochemistry, 36,453–461.

- 中村真人 2007. バイオマスの含有エネルギー. 農林業バイオリサイクル研究「システム実用化千葉ユニット」編 アグリ・バイオマスタウン構築へのプロローグ,31.
- 中村真人 2010. メタン発酵消化液の液肥利用とその環境影響に関する研究. 神戸大学学位論文, pp36.
- 中村真人・藤川智紀・柚山義人・前田守弘・山岡賢 2009. メタン発酵消化液の施用が畑地土壌からの温室効果ガス発生と窒素溶脱に及ぼす影響. 農業農村工学会論文集, 77, 17-26.
- 中村真人・藤川智紀・柚山義人・山岡賢・折立文子 2012. メタン発酵消化液の施用方法がアンモニア揮散および亜酸化窒素の発生に及ぼす影響. 日本土壌肥料学雑誌, 83, 139-146.
- 中村真人・柚山義人・山岡賢・藤川智紀 2007a. メタン発酵プラントにおける物質収支と消化液及び消化液脱水ろ液の肥料特性. 農業土木学会論文集,75,107-113.
- 中村真人・山岡賢・柚山義人・藤川智紀 2007b. 多段階利用システムの評価. 農林業バイオリサイクル研究「システム実用化千葉ユニット」編 アグリ・バイオマスタウン構築へのプロローグ,57-67.
- Nakamura M., Yuyama Y., Yamaoka M., Shimizu N. 2014. Global warming impacts of the process to utilize digested slurry from methane fermentation as a fertilizer: Case Study of the Yamada Biomass Plant. *Paddy and water environment*, 12 (Supp.2), S295-299.
- 中村稔 2012. 酪農バイオガスシステムにおけるメタン発酵由来消化液の活用効果. 酪農学園大学研究報告, 36, 77-122.
- 中野明正・上原洋一 2003. かん水同時施肥栽培におけるコーンステーパーリカーおよびメタン消化液の利用がメロンの生育および収量に及ぼす影響. 園学研, 2, 175-178.
- Nguyen H.P., Tran T.T., Hoang T.D., Phan T.L., Pham H.M. 2014. Study on the effects of temperature and residence time in slow pyrolysis on physico-chemical properties of biochar derived from dairy farming waste. 20th WCSS, P2-142, Jeju, Korea.
- 西尾隆・荒尾知人 2002. 土壌中の施肥アンモニア窒素有機化量の推移に関する土壌間差異. 日本土壌肥料学雑誌,73, 493-499.
- 野口毅・久保研一 1998. 家畜糞尿処理水の時期別養分濃度変化と利用上の問題点. 九

- 州農業研究, 58, 55.
- 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. アグリ・バイオマスタウン構築へのプロローグ, pp14-67.
- 農林水産省 2007. バイオマス・ニッポン,
<http://www.maff.go.jp/j/biomass/index.html>(2014年10月16日最終確認)
- 農林水産省 2009. 肥料および肥料原料をめぐる事情,
http://www.maff.go.jp/j/seisan/sien/sizai/s_hiryu/senryaku_kaigi/pdf/01_siryu3.pdf
 (2014年10月16日最終確認)
- 農林水産省農業環境技術研究所 1992. 肥料分析法(1992年版),
http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub6_data/sub6_analyze.html(2013年5月27日最終確認)
- 農林水産省農林水産技術会議事務局・独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構
 2012. 地域活性化のためのバイオマス利用技術の開発 (バイオマス利用モデルの構築・実証・評価) 研究成果ダイジェスト,
<http://www.naro.affrc.go.jp/org/nkk/soshiki/soshiki07-shigen/01shigen/pdf/digest/siryu.pdf> (2014年11月26日最終確認)
- 大津善雄・永田浩久・里脇岩男・大井義弘・大井由紀子・藤山正史 2011. 廃棄バレイショ炭化物の特性とバレイショ, レタスおよびダイコンへの施用効果. 長崎県農林技術開発センター研究報告, 2, 63-78.
- 小柳渉・和田富弘・安藤義昭 2005. 家畜ふん堆肥中リン酸の性質と肥効. 新潟県農業総合研究所畜産研究センター研究報告, 15, 5-9.
- Park J.W., Seo D.C., Kang S.W., Yang J.D., Seo Y.J., Lee S.G., Heo J.S., Cho J.S.
 2014. Adsorption characteristics of heavy metals by pepper stalk biochar. 20th WCSS, P2-193, Jeju, Korea.
- Prabha S., Renuka R., Sreekanth N.P., Babu P., Thomas A.P. 2013. A study of the fertility and carbon sequestration potential of rice soil with respect to the application of biochar and selected amendments. *Annals of environmental science*, 7, 17-30.
- Pritchard D. 2003. Nutrient Properties of Char. Report prepared for ESI by Curtin University of Technology, Perth, Western Australia.
- Rajkovich S., Enders A., Hanley K., Hyland C., Zimmerman A.R., Lehmann J. 2012. Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying

- properties to a temperate soil. *Biology and Fertility of Soils*, 48, 271-284.
- Saarnio S., Heimonen K., Kettunen R. 2013. Biochar addition indirectly affects N₂O emissions via soil moisture and plant N uptake. *Soil biology and biochemistry*, 58, 99-106.
- 三枝俊哉・渡辺敢 2006. 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.
- 迫田章義・望月和博・佐藤伸明 2007. バイオマス多段階利用の変換技術. 農林業バイオリサイクル研究「システム実用化千葉ユニット」編 アグリ・バイオマスタウン構築へのプロローグ,32-38.
- Sasada Y., Win K.T., Nonaka R., Win A.T., Toyota K., Motobayashi T., Hosomi M., Dingjiang C., Lu J. 2011. Methane and N₂O emissions, nitrate concentrations of drainage water, and zinc and copper uptake by rice fertilized with anaerobically digested cattle or pig slurry. *Biology and Fertility of Soils*, 47, 949-956.
- Sato S., Kawamata H. 2014. Phosphorus bioavailability of sewage sludge biochar applied to temperate and tropical soils in Japan. 20th WCSS, P2-98, Jeju, Korea.
- 関孝司・若松孝彦 2007. バイオマス多段階利用の変換技術. 農林業バイオリサイクル研究「システム実用化千葉ユニット」編 アグリ・バイオマスタウン構築へのプロローグ,25-32.
- Sellamuthu K.M., Duraisami V.P., Venkatachalam P. 2014. Characterization of biochar and its effect on crops and soil properties. 20th WCSS, P2-100, Jeju, Korea.
- Singh A., Singh A.P., Singh S.K., Singh C.M. 2014. Effect of rice husk biochar and pgpr on rice yield, nutrient uptake and nutrient availability in alluvial soil. 20th WCSS, P2-44, Jeju, Korea.
- Singh B.P., Hatton B.J., Singh B., Cowie A.L., Kathuria A. 2010. Influence of biochars on nitrous oxide emission and nitrogen leaching from two contrasting soils. *Journal of Environmental Quality*, 39, 1224-1235.
- Singla A., Dubey S.K., Iwasa H., Inubushi K. 2013. Nitrous oxide flux from komatsuna (*Brassica rapa*.) vegetated soil: a comparison between biogas digested liquid and chemical fertilizer. *Biology and Fertility of Soils*, 49, 971-976.

- Singla A., Inubushi K. 2013. CO₂, CH₄ and N₂O production potential of paddy soil after biogas byproducts application under waterlogged condition. *International Journal of Agriculture, Environment & Biotechnology*, 6, 233-239.
- Singla A., Inubushi K. 2014a. Effect of biochar on CH₄ and N₂O emission from soils vegetated with paddy. *Paddy and water environment*, 12, 239-243.
- Singla A., Inubushi K. 2014b. Effect of biogas digested liquid on CH₄ and N₂O flux in paddy ecosystem. *Journal of Integrative Agriculture*, 13, 635-640.
- Singla A., Paroda S., Dhamija S.S., Goyal S., Shekhawat K., Amachi S., Inubushi K. 2012. Bioethanol production from xylose: Problems and possibilities. *J. Biofuels*, 3, 39-49.
- 真行寺孝・松丸恒夫 2007. 牛ふん炭化物の施用量および多量施用土壌の除塩がコマツナの生育と養分吸収および溶脱塩類に及ぼす影響. 日本土壌肥料学雑誌, 78, 355-362.
- 真行寺孝・松丸恒夫・犬伏和之 2009. 牛ふんの炭化物および除塩炭化物のコマツナに対するリン酸肥効の持続性と除塩炭化物による塩類障害軽減効果. 日本土壌肥料学雑誌, 80, 355-364.
- Shinogi Y. 2004. Nutrient leaching from carbon products of sludge. ASAE/CSAE Annual International Meeting, Paper number 044063, Ottawa, Canada.
- 白石誠・滝本英二・高取健治・小林宙・疇地勲和 2007. メタン発酵施設実証試験. 岡山県総合畜産センター研究報告, 17, 103-106.
- Solaiman Z., Blackwell P., Abbott L., Murphy D. 2014. Biochars influence nitrogen leaching and availability to wheat plants. 20th WCSS, P2-146, Jeju, Korea.
- Song Y., Zhang X., Ma B., Chang S.X., Gong J. 2014. Biochar addition affected the dynamics of ammonia oxidizers and nitrification in microcosms of a coastal alkaline soil. *Biology and Fertility of Soils*, 50, 321-332.
- Steiner C., Glaser B., Teixeira W.G., Lehmann J., Blum W.E.H., Zech W. 2008. Nitrogen retention and plant uptake on a highly weathered central Amazonian Ferralsol amended with compost and charcoal. *Journal of plant nutrition and soil science*, 171, 893-899.
- 鈴木一好 2002. 結晶化法による豚舎汚水中リンの除去及び回収. 日本養豚学会誌, 39, 101-111.
- 棚橋寿彦・矢野秀治・伊藤元・小柳渉 2010. 牛ふん堆肥・豚ふん堆肥中のリン酸マ

- グネシウムアンモニウムの存在とその評価のための抽出法. 日本土壤肥料学雑誌, 81, 329-335.
- 徳田進一・田中康男・東尾久雄・村上健二・相澤証子・浦上敦子・國久美由紀 2010. キャベツの露地栽培におけるメタン発酵消化液の効果的な施用方法. 日本土壤肥料学雑誌, 81, 105-111.
- Uchimiya M. 2014. Influence of dissolved organic and inorganic compounds on the function of biochar in amended soils. 20th WCSS, O43-4, Jeju, Korea.
- Uchimiya M., Hiradate S. 2014. Pyrolysis temperature-dependent changes in dissolved phosphorus speciation of plant and manure biochars. *Journal of agricultural and food chemistry*, 62, 1802-1809.
- 梅津一孝・山縣真人・岸本正・谷昌幸・林峰之・三崎卓也 2003. 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, 38, 199-205.
- U.S.Geological survey 2004. Mineral commodity summaries, January 2004.
- 歌野裕子・三牧奈美・郡司掛則昭・凌祥之 2007. 牛ふん炭化物の肥効特性と露地野菜に対する効果的な施用法. 熊本県農業研究センター研究報告, 14, 104-110.
- Vance E.D., Brookes P.C., Jenkinson D.S. 1987. An extraction method for measuring soil microbial biomass-C. *Soil biology and biochemistry*, 19, 703-707.
- Velthof G.L., Kuikman P.J., Oenema O. 2002. Nitrous oxide emission from soils amended with crop residues. *Nutrient cycling in agroecosystems*, 62, 249-261.
- Walsh J.J., Rousk J., Edwards-Jones G., Jones D.L., Williams A.P. 2012. Fungal and bacterial growth following the application of slurry and anaerobic digestate of livestock manure to temperate pasture soils. *Biology and Fertility of Soils*, 48, 889-897.
- Wang J., Chen Z., Kuzyakov Y., Xiong Z. 2014. Biochar amendment effects on nitrous oxide and net greenhouse gas balance from an acidic vegetable field in southeast China. 20th WCSS, P2-80, Jeju, Korea.
- Wang J., Pan X., Liu Y., Zhang X., Xiong Z. 2012. Effects of biochar amendment in two soils on greenhouse gas emissions and crop production. *Plant and Soil*, 360, 287-298.
- Wardle D.A., Nilsson M., Zackrisson O. 2008. Fire-derived charcoal causes loss of forest humus. *Science*, 320, 629.

- Watanabe S., Nakamura K., Ryu C.S., Lida M., Kawashima S. 2012. Effects of different timings of methane fermentation digested liquid to paddy plots on soil nitrogen and rice yield. *Soil Science and Plant Nutrition*, 58, 224-237.
- Win K.T., Toyota K., Motobayashi T., Hosomi M. 2009. Suppression of ammonia volatilization from a paddy soil fertilized with anaerobically digested cattle slurry by wood vinegar application and floodwater management. *Soil Science and Plant Nutrition*, 55, 190-202.
- Winning N., Cloy J., Rees R., Sohi S. 2014. Evaluation of the effect of biochar on greenhouse gas emissions from slurry storage and slurry amended arable soil. 20th WCSS, P2-45, Jeju, Korea.
- Xie Z., Xu Y., Liu G., Liu Q., Zhu J., Tu C., Amonette J.E., Cadisch G., Yong J.W.H., Hu S. 2013. Impact of biochar application on nitrogen nutrition of rice, greenhouse-gas emissions and soil organic carbon dynamics in two paddy soils of China. *Plant and Soil*, 370, 527-540.
- Xing B., Wang Z., Zheng H., Su X. 2014. Pyrolytic temperature affects sulfamethoxazole adsorption by plant-derived biochars. 20th WCSS, O43-5, Jeju, Korea.
- Xu C.Y., Hosseini-Bai S., Hao Y., Rachaputi R.C.N., Xu Z., Wallace H. 2014. 20th WCSS, P2-67, Jeju, Korea.
- 山田良三・加藤俊博・井戸豊・関稔・早川岩夫 1995. リアルタイム土壌・栄養診断に基づくトマトの効率的肥培管理（第1報）葉柄汁液の硝酸濃度に基づく診断基準の作成. 愛知農総試研報, 27, 205-211.
- 八槇敦 2009. 煮沸浸出法による畑土壌の可給態窒素量の推定. 日本土壌肥料学雑誌, 80, 173-176.
- 山本二美・松丸恒夫 2005. 施設トマトにおける施肥前の土壌中硝酸態窒素量が栄養診断に基づく施肥量に及ぼす影響. 日本土壌肥料学雑誌, 76, 825-831.
- 山岡賢・柚山義人・中村真人 2006. メタン発酵消化液の脱水ろ液の減圧蒸留による減量. 農業土木学会論文集, 245, 807-808.
- 山岡賢・柚山義人・中村真人・上田達己 2008. メタン発酵消化液ろ液の蒸留処理技術の開発展望. 農業農村工学会誌, 76, 25-28.
- 山下浩一・平浩一郎・竹中勲・藤田奈都 2007. 都市ゴミ炭化物の施用による土壌および作物体への影響. 奈良県農業総合センター研究報告, 38, 1-4.

- Yanagi Y., Shindo H., Nishimura S. 2014. Production of charred plants and subsequent their distribution, behavior and function in soils. 20th WCSS, O67-8, Jeju, Korea.
- Yanai Y., Toyota K., Okazaki M. 2007. Effects of charcoal addition on N₂O emissions from soil resulting from rewetting air-dried soil in short-term laboratory experiments. *Soil Science and Plant Nutrition*, 53, 181-188.
- 横田剛・伊藤豊彰・小野剛志・高橋正樹・三枝正彦 2003. 製造条件の異なる牛ふん堆肥の無機態リン酸組成. 日本土壤肥料学雑誌, 74, 133-140.
- 横山明敏・川崎佳栄・西原基樹・上田重英・黒木正晶・宮本裕子 2009. 家畜ふん堆肥等有機質資材の窒素無機化特性. 宮崎県総合農業試験場研究報告, 44, 1-13.
- 米田太一・杉田秀雄・岡庭良安 2012. 日本におけるメタン発酵消化液の液肥利用の現状. 平成 23 年度農業農村工学会大会講演会講演要旨集, 8-9.
- Yoon J., Kim KH. 2014. Effect of wood waste biochar from roadside trees on adsorption of NH₄-N and Cd. 20th WCSS, P2-194, Jeju, Korea.
- Yu C., Tang Y., Fang M., Luo Z., and Cen K. 2005. Experimental study on alkali emission during rice straw pyrolysis. *Journal of Zhejiang University (engineering Science)*, 39, 1435-1444.
- 柚山義人・生村隆司・小原章彦・小林久・中村真人 2006. バイオマス再資源化技術の性能・コスト評価. 農工研技報, 204, 61-103.
- 柚山義人・中村真人・山岡賢 2007. メタン発酵消化液の利活用技術. 農業土木学会論文集, 75, 119-129.
- 柚山義人・山岡賢・中村真人・清水夏樹 2011. メタン発酵プラントの経済性評価. 平成 23 年度農業農村工学会大会講演会講演要旨集, 638-639.
- 善明嵩英・山川武夫・菊池政道 2009. メタン発酵消化液の施用方法の違いが水稻の生育に及ぼす影響. 九州大学大学院農学院学芸雑誌, 64, 1-5.
- Zhang D., Wu G., Pan G., Li L., Zheng J., Zheng J., Zhang X. 2014. Effect of combined use of biochar and fertilizer on maize yield and greenhouse gas emission in calcareous soil: 2 consecutive maize growing cycling. 20th WCSS, P2-68, Jeju, Korea.
- Zhu T., Zhang J., Yang W., Cai Z. 2013. Effects of organic material amendment and water content on NO, N₂O, and N₂ emissions in a nitrate-rich vegetable soil. *Biology and Fertility of Soils*, 49, 153-163.

- Zimmerman A.R., Gao B., Ahn M.Y. 2011. Positive and negative carbon mineralization priming effects among a variety of biochar-amended soils. *Soil biology and biochemistry*, 43, 1169-1179.
- Zwieten L.V., Farrell M., Rose M., Fornasier F., Dougherty W., Rose T., Kimber S., Rust J., Morris S., Cowie A. 2014. Assessing long-term impacts of contrasting biochars on soil functionality and P availability. 20th WCSS, O67-3, Jeju, Korea.
- Zwieten L.V., Kimber S., Morris S., Chan K.Y., Downie A., Rust J., Joseph S., Cowie A. 2010. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant and Soil*, 327, 235-246.