

砂カラムを用いた牛糞堆肥からの初期の水溶性成分溶出パターンの測定法

原口暢朗*・荒川祐介*・田中章浩*・草場 敬*・薬師堂謙一*・山田一郎*

A New Method for Measuring Early Nutrient Release Pattern from Manure Compost Using Sand Column and its Application to Some Kinds of Cattle Manure Compost

Noburo HARAGUCHI*, Yusuke ARAKAWA*, Akihiro TANAKA*, Takashi KUSABA*,
 Ken-ichi YAKUSHIDO* and Ichiro YAMADA*

* National Agriculture and Food Research Organization, National Agricultural Research Center for Kyushu Okinawa Region, 2421 Suya, Koshi, Kumamoto 861-1192, Japan

Abstract

Currently, various types of livestock manure composts have been developing for application to farmlands as an organic fertilizer. Nutrients released from these newly developed composts play an important role in the overall chemical dynamics in soils. In the traditional methods, such as an incubation method, the nutrient release patterns were measured under soil-compost mixing conditions, in which the major cations and anions were not analyzed precisely. Thus, in this study, a new method for measuring early nutrient release pattern from composts was developed using sand column mixed with manure compost and was applied for analyzing the nutrient release patterns for four kinds of cattle manure compost. A sand column of 9.3 cm height and of 5 cm diameter, having the unsaturated sand layer of 2.3 cm height mixed with compost overlain the saturated sand layer of 7 cm height, was prepared. Distilled water was supplied to the top of the column at a constant rate and the pattern of the nutrient concentration in drained water was measured. This could be evaluated as BTC normalized with pore volume. This method performed well in detecting the delayed release of nutrients and the increase in the released K in the pelletized composts compared with the traditional ones.

Key words : Livestock manure compost, Nutrient release pattern, Sand column, Breakthrough curve (BTC)

1. はじめに

近年、資源循環型社会の実現、畜産廃棄物による環境汚染への対策、CO₂排出の軽減による地球温暖化防止など様々な問題解決のため、作物残渣、食品残渣、家畜排泄物など有機性廃棄物の循環利用が国家的に推進されている。2002年に策定されたバイオマスマスニッポン総合戦略によれば、家畜排泄物の発生量は約9,000万トンと見積られており、下水汚泥と並んで発生量の多い有機性廃棄

物であるため、その有効利用はきわめて重要である。

従来、家畜糞堆肥は、土壤改良資材として利用されてきた。しかし、「家畜排泄物の管理の適正化および利用の促進に関する法律」(1998)を契機として更なる利用拡大が求められ、ここ数年、有機質肥料としての利用を目指した家畜糞堆肥の製造・利用に関する研究が盛んに行われている。これらの研究では、(i)肥料価値を高めるため成分調整された堆肥の製造・利用(薬師堂, 2002; 山本・土屋, 2004)、(ii)輸送性・散布性の向上や肥料成

* 独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構九州沖縄農業研究センター 〒861-1192 熊本県合志市須屋 2421

キーワード: 家畜糞堆肥, 養分溶出パターン, 砂カラム, 流出濃度曲線 (BTC)

分の溶出パターン制御のための堆肥の成型（特にペレット化）（葉師堂ら，2000；山本，2001；原ら，2004）に焦点が当てられている。これら新しいタイプの家畜糞堆肥の化学組成や主要な化学成分（以下、「成分」）の放出挙動は、従来の堆肥と異なっている（Wang *et al.*, 2001；原ら，2003）。適切な土壌管理の観点から、これらの新しい堆肥中の成分の土壌中での動態を明らかにすることは重要である。

堆肥からの成分の溶出は、これらの土壌中での動態における最初の過程であり、培養法、ガラス繊維濾紙法によって土壌との混合系で測定されてきた。しかし、測定対象とされた項目は窒素成分である場合がほとんどあり、塩基類や硝酸以外の陰イオンの測定例は少ない。その理由は、一部の成分は土壌中に多量に存在し、差し引き法による堆肥からの溶出量の測定精度が低いためである（後藤・江口，1997）。

南條・山田（2005）は、堆肥と土壌とを分離したカラムを用いて、堆肥からの溶出成分と土壌との相互作用を検討した。彼らのアプローチは、土壌と混和しない系において堆肥から溶出する成分の観測が、これらの成分の土壌中での動態の検討に有用であることを示唆した。

堆肥のみからの初期溶出成分を最も簡便に測定する方法は、堆肥を水中に投入して溶出した成分を分析することである。しかしながら、この方法では、バラ堆肥とペレット堆肥との時間的な溶出パターンの違いを検出することが困難である。ほ場に施用されたペレット堆肥は、土壌水を吸収して膨潤しながら徐々に成分を放出すると考えられており、このような溶出挙動を反映するためには、土壌との混合系において成分の溶出を測定する必要がある。しかし、前述したように、土壌と堆肥を混和すると測定項目が限られるというジレンマがある。

堆肥から初期に溶出する多様な成分の測定を可能にし、かつバラ堆肥とペレット堆肥との溶出パターンの違いを検出できる実験系の要件として2点を挙げることができる。第1に、水抽出性の塩基類を含まず吸着容量がきわめて小さい砂と堆肥との混合系を用いることにより、測定項目が限られるという問題は解決されと考えられる。第2に、堆肥から溶出する成分を時間的に連続して抽出することができれば、初期溶出パターンの測定にとって好都合である。この条件は、水移動が適切に制御されたカラム実験系により実現されと考えられる。このような実験系において、堆肥の分解による長期的な溶出特性を扱うことは難しいが、多様な堆肥から溶出する成分の組成の違いや施用後ごく短期間におけるペレット堆肥とバラ堆肥の溶出挙動の違いなどを扱うことが可能であり、成分動態の研究に有用であると考えられる。

本研究では、(i) 砂カラムを用いた堆肥からの成分の初期溶出パターン測定のための実験装置と実験方法を提案すること、(ii) これを成分組成や形状の異なる牛糞堆肥に適用して、これらの資材からの初期の成分溶出の特徴を明らかにすること、を目的とした。

2. 実験材料および方法

2.1 堆肥からの初期の成分溶出パターン測定のための装置構成

通常、溶液を用いた溶質移動実験では、流出水の成分濃度の時間変化が観測され、時間もしくはPore Volume（流入端から流出端までの水分量）を横軸に取った流出濃度曲線（Break through Curve : BTC）として解析される（石黒，1994）。本研究では、堆肥などからの成分の溶出パターンを、BTCとして測定・解析することを意図し、図-1に示す装置を考案した。この装置において、砂中に埋設された堆肥などの資材から溶出する成分は、上部からの散水により形成される下方への水移動によって連続的に流出口へ輸送される。従って、堆肥などの資材からの成分の溶出量の時間変化、すなわち溶出パターンはBTCに反映される。また、ペレット化による溶出の遅延など溶出パターンの資材間の差は、BTCの形状によって議論することが可能であると考えられる。

実験材料と実験手順を次項以下に記す。便宜上、溶出実験に供する堆肥などを「資材」と記す。

2.2 充填材および実験資材

内径5 cm、高さ3, 4, 5 cmのアクリルカラムを下から順に1個ずつ重ねた高さ12 cmのカラムを実験に使用した。

カラムへの充填材として、純水で洗浄した豊浦標準砂（以下、「標準砂」）を用いた。カラムに均一に充填された標準砂の飽和透水係数は約 10^{-2} cm/s、空気侵入圧は約-3.94 KPa（-40 cm H₂O）である（塩沢ら，1987）。

窒素の含有率を高めた新しいタイプの家畜糞堆肥と慣行堆肥との溶出挙動の差、並びに堆肥の形状（バラとペレット）による溶出挙動の差を検討するため、窒素付加牛糞堆肥（バラ状態および5 mmのペレット）、慣行牛糞堆肥（バラ状態および5 mmのペレット）の4種類、および対照資材として市販の化成肥料（くみあい48、全農：以下「化成肥料」）、の合計5種類の資材を実験に供した。窒素付加牛糞堆肥は、一次発酵中の堆肥から揮発するアンモニアを4週間の発酵過程を経た出来上がり堆肥に吸着させて窒素含量を増やしたものであり（田中，2006；田中・葉師堂，2007）、慣行牛糞堆肥はアンモニアが吸着される前の堆肥である。また、2種類のペレット

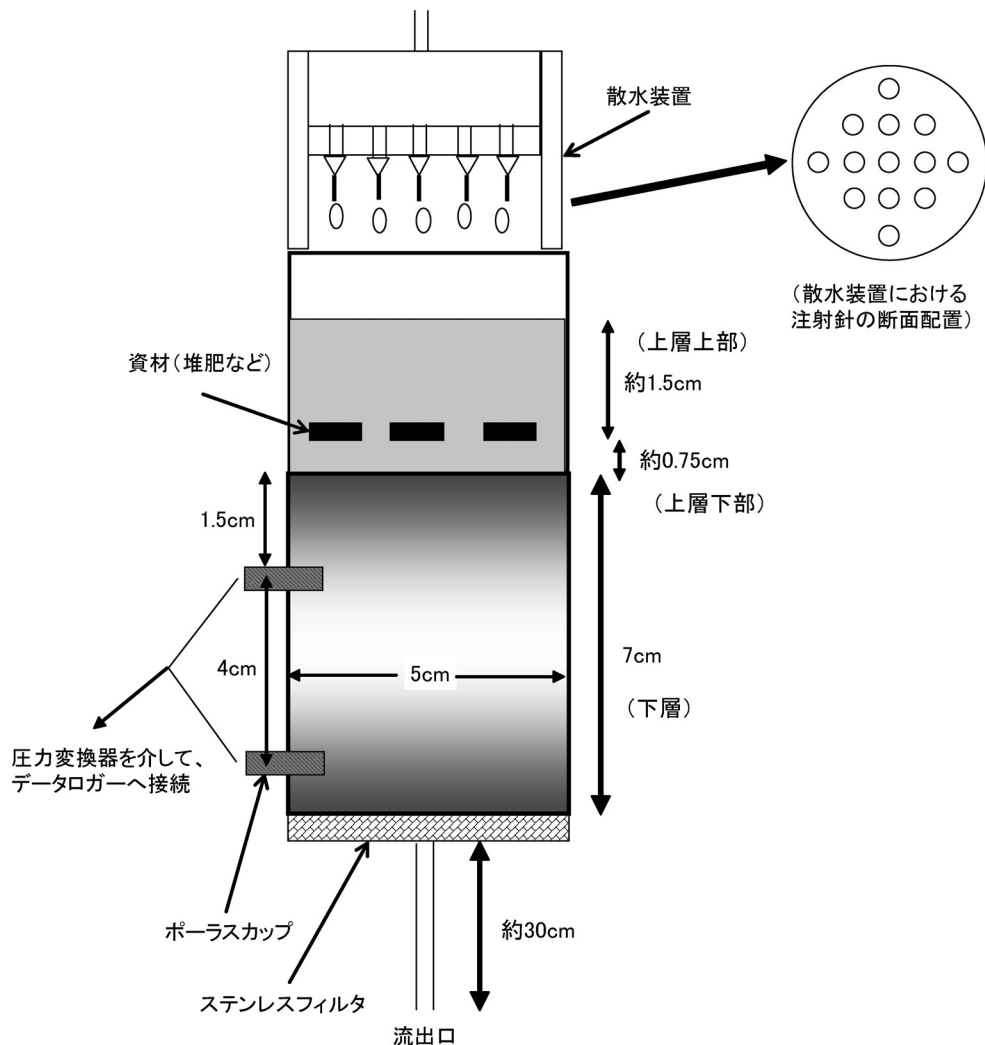


図-1 実験装置の模式図

Fig. 1 Schematic view of experimental setup

堆肥は、各々のバラ堆肥にオガクズを添加してディスクペレッター（乾式造粒法）で作成された直径 5 mm、長さ 8.5 mm のペレットである。4 種類の堆肥の主要な理化学性を表-1 に示す。窒素付加牛糞堆肥は、無機態窒素、特に硝酸態窒素（ $\text{NO}_3\text{-N}$ ）の含有量が高いことが特徴である。なお、化成肥料の保証成分は、窒素 16%（アンモニア 8% および尿素）、可溶性リン酸 16%（水溶性 13.5%）、く溶性カリ 16%（水溶性 15.5%）である。

2.3 成分溶出実験の条件と手順

図-1 に示す装置において、資材からの成分溶出パターンを BTC として測定・解析するためには、一定の水フラックス条件下で流出水の成分濃度の変化が観測される

ことが望ましい。しかしながら、堆肥など固形の資材を扱う場合には、資材をカラムに充填した後に水フラックスを与えなくてはならない。この操作は、実験期間を通じて水フラックスを一定とすることを困難にする。このことから、本研究では、溶出実験のごく初期を除いて水フラックスが一定となるよう、資材および砂が充填された上の層が不飽和、砂のみが充填された下の層が飽和なカラムによる成分溶出実験を行った。実験手順は、以下のとおりである。

マリオート管を用いて、カラム下部から脱気した純水（以下、「純水」）を供給し、予め真空飽和したステンレス製フィルター（空気侵入圧は約 -9.84 KPa（-100 cm

表-1 供試した

Table 1 Selected properties of four

	含水比 ($10^{-2} \text{ kg kg}^{-1}$)	pH (H_2O) ²⁾	EC ²⁾ (dS m^{-1})	T-C ³⁾ ($10^{-3} \text{ kg kg}^{-1}$)	T-N ³⁾ ($10^{-3} \text{ kg kg}^{-1}$)
窒素付加牛糞堆肥 (バラ)	28.44	6.86	11.24	328.5	40.8
窒素付加牛糞堆肥 (ペレット) ¹⁾	18.93	6.42	13.11	329.9	39.7
慣行牛糞堆肥 (バラ)	14.75	8.13	12.28	365.3	28.7
慣行牛糞堆肥 (ペレット) ¹⁾	12.61	6.48	9.37	358.1	26.8

¹⁾ ディスクペレッターで作成した直径5mmのペレット

²⁾ 堆肥：水の比率＝1：10で測定（堆肥等有機物分析法，2000に準拠）

³⁾ 乾式燃焼法で測定（同上）

⁴⁾ 硝酸-過塩素酸分解（同上）

⁵⁾ 2MKCl抽出（同上）

H_2O)と空のカラムをセットした。約5mm湛水したカラムに乾燥した標準砂を少量ずつ投入し、約7cm厚さの飽和した標準砂の層（以下、「下層」）を作成した。次いで、マリオット管を切り離し、飽和砂層の上端から約37cm下方（標準砂の空気侵入圧よりわずかに小さい値）にセットされた流出口を開放すると同時に、ペリスタポンプに接続された内径0.1mmの注射針13本を有する試作の散水装置（図-1）を用いて、上部から約 $1.57 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ のフラックスで純水を供給し、下層が飽和を保った状態で定常な水移動状態を作った。この水フラックスは、後述する溶出実験で用いる値と等しく、各資材からの成分の流出濃度の時間変化が的確に捉えられるよう予備実験によって決定された。

散水を最低4時間継続し、下層中の標準砂にごく少量残存している水溶性成分を洗い流した後、いったん流出口を閉じ、散水を停止した。このとき、下層は飽和のままであるので、散水停止に伴う余分な水分移動は生じないと考えられた。下層の上に、含水比約10%の標準砂を約7.5mm、堆肥などの資材、含水比約10%の標準砂を約1.5cm、の順に充填した。便宜上、各部位の名称を「上層下部」、「上層上部」、もしくは両者を合わせて「上層」とする（図-1）。バラ堆肥は断面に均一に散らばるように充填し、ペレット堆肥および化成肥料はそれぞれ5粒を断面に均等になるように配置した。2種類のバラ堆肥の乾燥ベースの投入量は約0.35g、2種類のペレット堆肥のそれは約0.8g、化成肥料のそれは約0.25gとなった。

充填時の資材からの成分の溶出を抑えるためには、上層の初期含水比が小さいほど良い。しかし、含水比が小さすぎると、散水再開後の定常な水移動（後述）への移行に支障が生じる。ここでは、散水再開に先立つ資材からの成分の溶出を極力抑え、かつ散水再開後における水

分変化を小さくするため、上層の初期含水比を約10%とした。また、資材が充填されている断面において水フラックスが偏らないよう、上層上部の厚さを上層下部より大きくした（図-1）。

次いで、前述した水フラックス（約 $1.57 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ ）で散水を再開した。流出口から下層上端までの距離は、標準砂の限界負圧より小さく設定されているため、散水再開と同時に流出口を開放しても、ただちに流入と流出が釣り合う定常な水移動状態に移行しない。ここでは散水再開から一定時間経過した後に流出口を開放することとした。この措置により、流出口の開放直後に非定常な水移動が生じるが、その後速やかに定常な水移動状態に移行すると考えた。本研究では、安全を見て、散水再開から5.5分後に流出口を開放した。流出口の開放後、約8～100 cm^3 ずつ流出水を採水した。採水量を採水時間で除して、流出フラックスを求めた。採水の合間に、流出水の電気伝導度（以下、「EC」）をコンパクトな電気伝導度計（コンパクト伝導率計 B-173, Horiba）を用いて測定し、ECが $20 \mu\text{S/cm}$ 以下（化成肥料では $50 \mu\text{S/cm}$ 以下）になったとき、流出口を閉じ、散水を停止して実験を終了した。実験終了後速やかにカラムを解体し、上層上部、上層下部および下層の含水比を炉乾燥法により測定した。測定された含水比と標準砂の投入量に基づき、各部位における水分量、仮比重および飽和度を計算した。

採水した流出液中のCa, Mg, K, Naイオン濃度を原子吸光装置（SOLAAR M6, UNICAM）、Clおよび SO_4 イオン濃度をキャピラリー電気泳動装置（Quanta 4000E, Waters）、 $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$, T-N, T-P濃度を吸光光度装置（TRAACS 800, BRAN-LUEBBE）、EC（25℃）をEC計（前出のコンパクト伝導率計）により、それ

堆肥の理化学性

kinds of cattle manure compost

C/N	P ₂ O ₅ ⁽⁴⁾	K ₂ O ⁽⁴⁾	CaO ⁽⁴⁾	MgO ⁽⁴⁾	NH ₄ -N ⁽⁵⁾	NO ₃ -N ⁽⁵⁾
	(10 ⁻³ kg kg ⁻¹)				(10 ⁻³ kg kg ⁻¹)	
8.1	19.3	32.1	21.7	10.1	8.4	17.6
8.3	17.1	29.5	20.4	9.8	8.2	17.4
12.7	32.7	33.3	17.5	12.1	1.7	1.7
13.4	38.4	36.6	16.5	14.5	1.2	4.2

ぞれ測定した。Ca, Mg, K, Na および NO₃-N, PO₄-P, T-N, T-P の測定は、土壤環境分析法 (1997) に準拠した。また、NH₄-N の測定は、インドフェノール法の改良法に依った (荒川ら, 2003)。

上記した一連の操作の間の下層内の水分圧力の変化をチェックするため、図-1 に示す下層内の 2 点に外径 2 mm, 長さ 1.5 cm の素焼きカップを設置した。これらを圧力変換器 (HTV N-100KP, HY-NET) とデータロガー (CR10X, Campbell) に接続し、資材の充填に先立つ下層への散水から実験の終了までの間、1 分間隔で水分圧力を測定した。

1 種類の資材につき、2 反復の実験を行った。実験に要した時間は、3.5~10.5 時間であり、資材によって異なった。すべての実験を 25℃ の恒温室内で行った。なお、流出水の pH (25℃) を pH 計 (コンパクト pH メータ B-212, Horiba) によって測定した結果、すべての資材について概ね 6.5~7.4 の範囲であった。

2.4 溶出実験における Pore Volume の推定および移流分散挙動検討のための補足実験

図-1 および 2.3 で記した実験系は、短いカラム長、飽和 (下層)・不飽和層 (上層) の混在、流出口の開放直後の非定常な水移動などの点において、溶質移動研究で用いられてきた従来の実験系と異なっている。この系における溶質移動の特性を確認するため、濃度既知の溶液を用いた以下の 2 種類の補足実験を実施した。

＜補足実験 1＞：溶出実験における Pore Volume の推定

溶出実験においては、上層下部から流出口までの間の水分量が Pore Volume に相当すると考えられる。これを確認するため、砂層の表面下約 1.5 cm 付近に濃度既知の溶液を含む砂を埋設し、この溶液の BTC の観測を

通じて、Pore Volume を検討した。手順は以下のとおりである。2.3 に記した手順に従い、厚さ約 7 cm の飽和した下層を作成した後、含水比約 10% (純水) の標準砂を約 7.5 mm, 含水比約 10% (約 10 mmol/l の KNO₃ 溶液) の標準砂を約 7.5 mm, 含水比約 10% (純水) の標準砂を約 10 mm, の順に充填した。その後、散水を再開し、流出口を開放して、流出水の EC の変化を測定した。

＜補足実験 2＞：カラムにおける溶質の移流分散挙動の推定

溶出実験と同じサイズで資材を含まないカラムに、濃度既知の溶液をパルス状に投入し、この溶液の BTC の観測により、実験系の移流分散挙動を検討した。手順は以下のとおりである。2.3 に記した手順に従い、厚さ約 7 cm の飽和した下層を作成した後、含水比約 10% の標準砂を約 2.3 cm 充填した。このカラムに、約 10 mmol/l の KNO₃ 溶液を 15 分間・純水を 60 分間流す操作を 3 回繰り返す、この間の流出水の NO₃ 濃度を測定した。

3. 結果および考察

3.1 溶出実験における水移動過程

下層中の 2 点の水分圧力の時間変化の測定例を図-2 に示す。資材の充填に先立つ下層への定常散水時において、2 点の水分圧力は、静止水圧分布に近い圧力分布となった。この理由は、実験に用いた水フラックス (約 1.57×10^{-3} cm/s) が標準砂の飽和透水係数より約 1 オーダー小さいことによると考えられる (塩沢ら, 1987)。散水の一時停止と流出口の閉鎖に伴い、2 点の水分圧力はやや上昇した (図-2 の ①)。この時、水移動は生じていないので、理論上 2 点の水分圧力分布は静止水分圧力分布になるはずであり、実測値も概ねそのようになった (図-2 の ①)。散水再開から流出口を開放するまでの間、

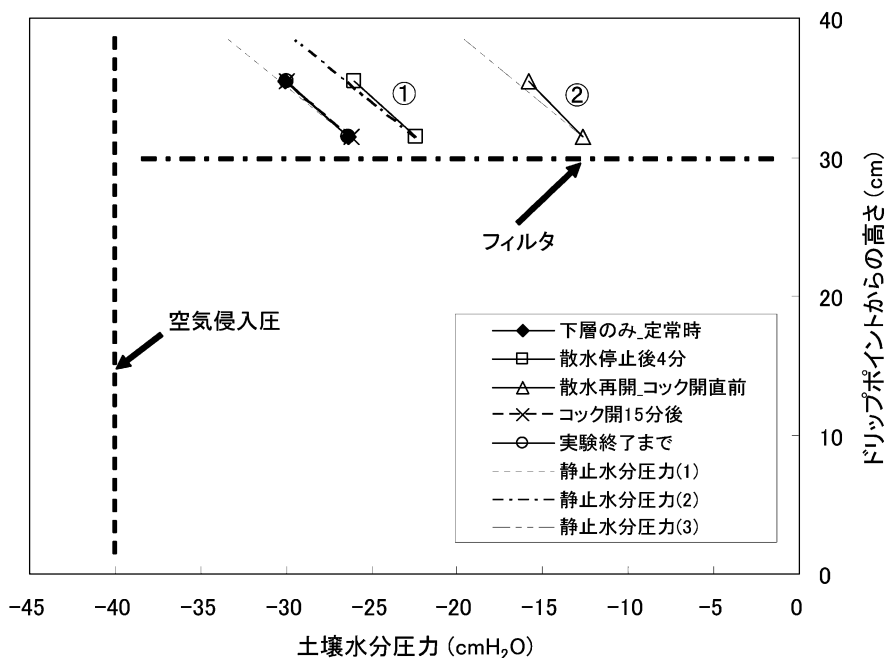


図-2 カラム下層の水圧分布の変化

Fig. 2 Change in pore water pressure at two points in the saturated sand layer during the nutrient release experiment

2点の水分圧力はさらに上昇した (図-2の②)。この理由は、散水によってカラムに流入した水が、下層内に貯留されたためと考えられる。流出口の開放後、2点の水分圧力は速やかに低下し、散水再開から15分後 (流出口開放から9.5分後) に資材充填前の値に回復し、以後実験の終了時までこの値が維持された。これらは、(a) 実験を通じて下層の水分はほぼ飽和状態にあり、定常な水移動時の水分分布および圧力分布は流出口の開閉操作に影響されないこと、(b) 流出口の再開後一時的に非定常な水移動が生じるが、速やかに定常な水移動状態になること、を示している。流出フラックス変化の測定例を図-3に示す。図から明らかなように、流出フラックスは水圧の変化に対応して流出口の開放直後に高いが、その後速やかに低下して、散水再開から15分後以降ほぼ一定となった。

表-2に、カラムに充填した標準砂の主要な物理性を示す。表から、実験終了時の下層の飽和度は概ね100%であり、この層が常時飽和状態であったことを裏付けた。また、上層の水分は散水によって若干増加したが、実験を通じて不飽和状態が保たれた。

以上述べたように、溶出実験において、上層は不飽和、下層は飽和の状態を保ったまま、ごく初期の段階を除

き、概ね定常な水移動が生じていることが確認された。

3.2 Pore Volumeならびに移流分散挙動

補足実験1によって得られた積算流出量と流出水のECとの関係を図-4に示す。カラムに埋め込まれたKNO₃溶液の濃度中心に対応する積算流出量は約76 cm³と推定された (図のA点)。一方、KNO₃溶液の濃度中心からフィルターまでの間の砂層の水分量 (55.4 cm³: 砂の投入量と含水比から計算) と流出口からフィルターまでの水分量 (20.4 cm³: 別途測定) の和は75.8 cm³であった。両者がほぼ一致したことから、上層下部 (資材充填位置の直下) から流出口までの間の水分量をPore Volumeと見なしてBTCを規格化できることが確認された。また、図のB点からC点までの間のNO₃-N流出量の測定値は0.33 mgであり、予め砂層にあったNO₃-N量の推定値0.29 mgに匹敵した。このことは、カラム内に存在した溶液中のKNO₃が、B点からC点に至る間にすべて押し出されたことを示唆し、ピストン的な水移動を裏付けた。

補足実験2によって得られたNO₃の流入濃度曲線およびBTCを図-5に示す。図では、カラムの表面から流出口までの初期の水分量を1PVとし、縦軸を流入水のNO₃濃度で規格化した。約0.4PVに相当する3回のNO₃

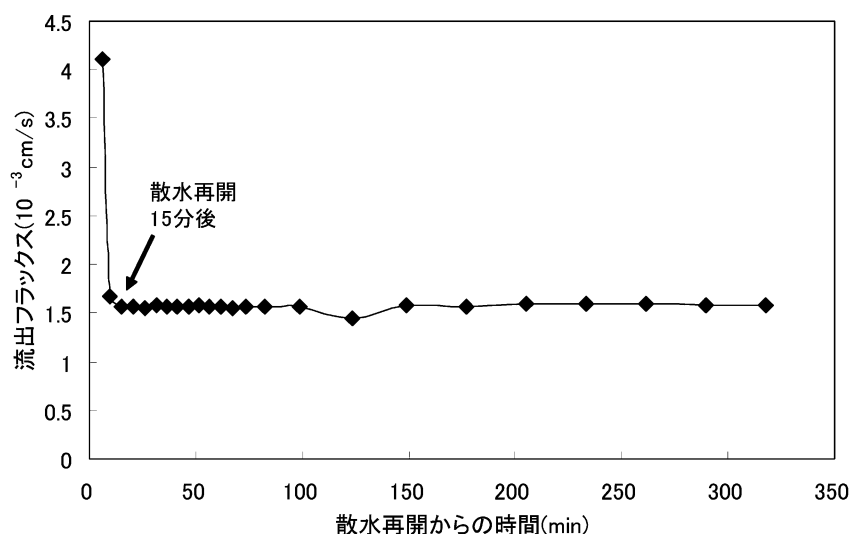


図-3 流出フラックスの変化

Fig. 3 Typical pattern of drainage flux versus time during the nutrient release experiment

表-2 カラムに充填された砂層の物理性

Table 2 Selected physical properties of the sand column

	高さ (mm)	含水比 ($10^{-2} \text{ kg kg}^{-1}$)		仮比重	飽和度	
		充填時	実験終了時		充填時	実験終了時
上層上部	14.4	10.2	13.7	1.22	0.23	0.31
上層下部	7.8	10.2	12.5	1.27	0.25	0.31
下層	70.7	—	23.6	1.61	—	0.97

表中の数値は 10 回の実験の平均値

イオンのパルス流入に対する BTC は概ね左右対称で顕著な tailing は見られず、 NO_3 イオンの流出率（回収率）は図の左から 98.6, 98.8, 98.9% であった。このことから、カラムを通過するイオン成分の移動は移流分散的であると判断された。また、流入溶液の濃度を基準とした BTC のピーク濃度は、図の左から 0.88, 0.90, 0.91 であった。このことは、溶出実験において、流出水の成分濃度が資材から溶出する成分濃度をやや過小評価することを示唆する。なお、1 回目の流入に対する BTC は、ほぼ 1PV 付近から立ち上がっているが、2 回目と 3 回目の BTC は 1PV よりわずかに遅く立ち上がる傾向であった。この原因は、散水に伴う上層の水分量のわずかな増加（表-2）によって、2 回目と 3 回目の BTC に対応する Pore Volume が 1 回目よりわずかに増加したことによると推察される。

補足実験 1 の結果に基づき、標準砂の投入量と含水比

を用いて、各実験における Pore Volume を計算した。下層の水分量の計算には実験終了時の含水比、上層下部の水分量の計算には初期の含水比を用いた。Pore Volume の計算値は、 $74.2 \sim 75.8 \text{ cm}^3$ の範囲であり、実験ごとのばらつきは小さかった。これらの値を、次項以下に示す BTC の規格化に用いた。

3.3 成分溶出パターン

3.3.1 流出水の EC 変化曲線

5 つの資材における流出水の EC 変化曲線を図-6 (a) ~ (e) に、各曲線における EC のピークに対応する Pore Volume を表-3 に示す。EC 変化曲線は、各資材からの総合化されたイオン成分の溶出パターンを表す。

第 1 に、2 回の反復実験における EC 変化曲線はほぼ一致しており、本研究で提案した方法による資材からの溶出パターンの測定は高い再現性を有することが示された。慣行牛糞堆肥（ペレット）で観測された 2 つの EC

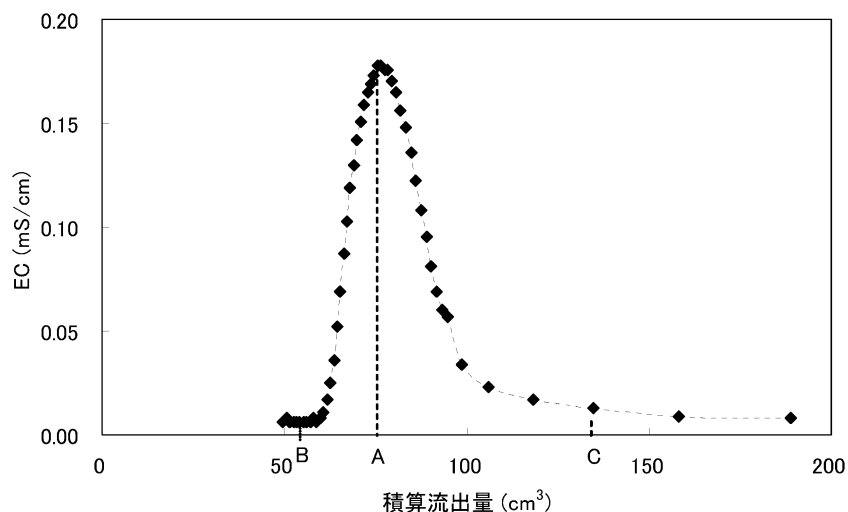


図-4 Pore volume 検討実験における流出水の EC と積算流出量の関係

Fig. 4 EC versus cumulative drainage in the experiment for determining pore volume

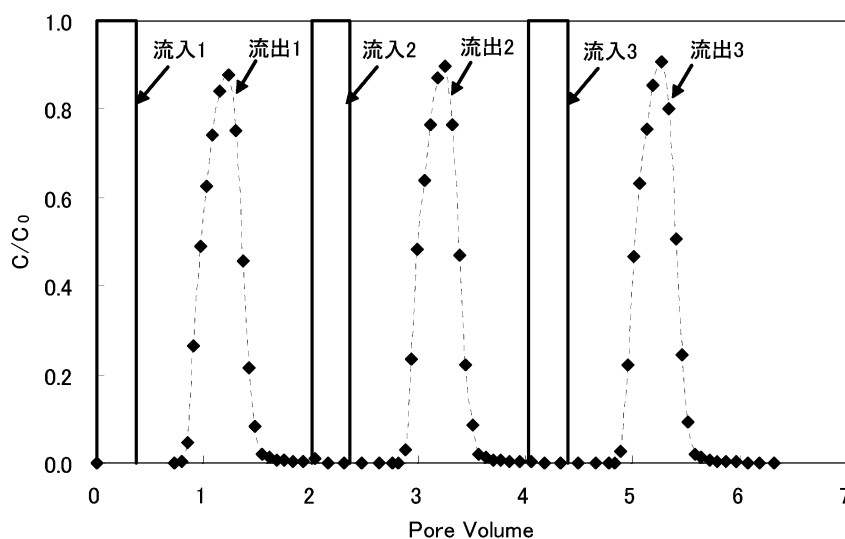


図-5 KNO₃ 溶液のパルス入力に対する流出濃度曲線

Fig. 5 Breakthrough curves in response to the pulse-like inputs of KNO₃ solution

変化曲線の若干の不一致は、資材の吸水性のばらつきによると推察される。第2に、化成肥料の EC 変化曲線は、急速にピークに到達した後、漸減する傾向を示した（図-6 (a)）。このような曲線の形状は、粒状の固形物の溶解に伴う典型的な成分放出パターンを反映していると推察された。第3に、2種類のバラ堆肥の EC 変化曲線は、ピークに到達した後、化成肥料やペレット堆肥に比べて

早く低減する傾向を示した（図-6 (b) および (d)）。中でも、窒素付加牛糞堆肥（バラ）の EC 変化曲線は、きわめて早い立ち上がりとい早い低減傾向を示した。このような曲線の形状から、バラ堆肥からの成分溶出は、遊離成分が速やかに水中に放出される過程であることが示唆された。第4に、2種類のペレット堆肥の EC 変化曲線におけるピークの出現は、2種類のバラ堆肥よりやや遅れ、

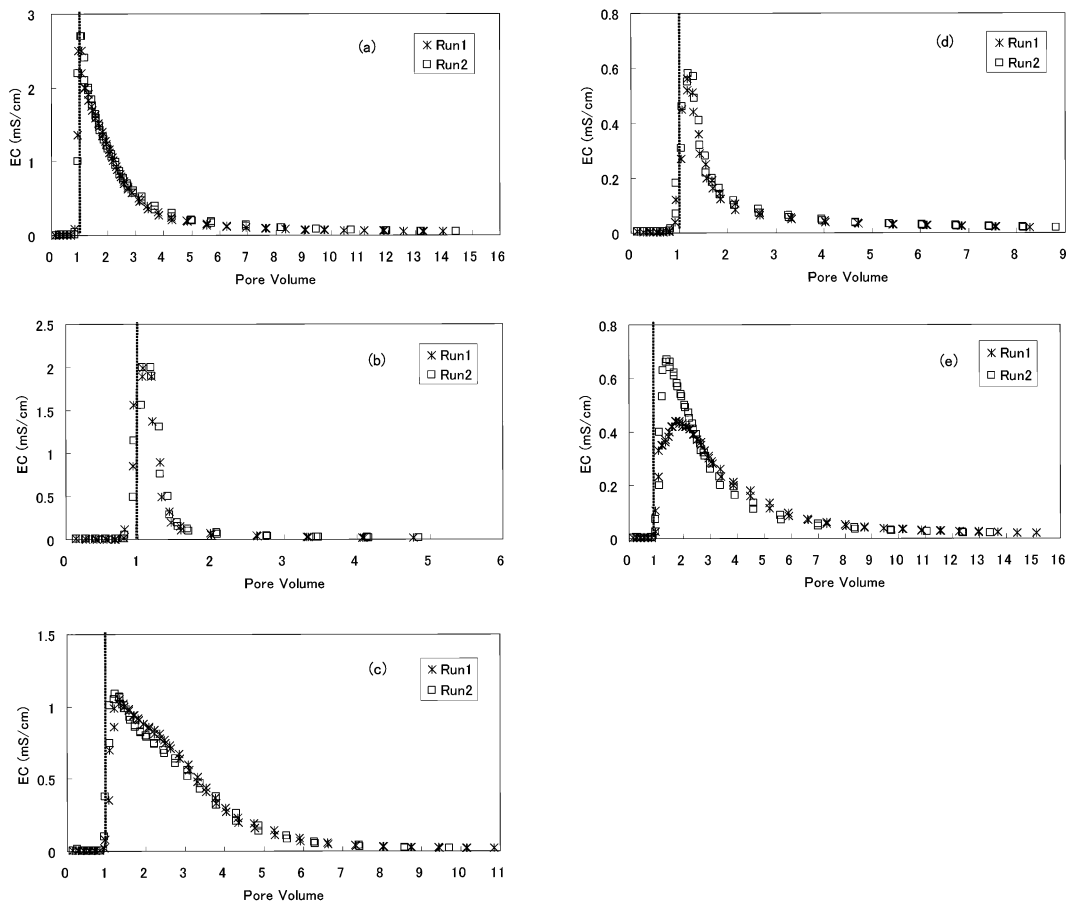


図-6 流出水の EC 変化曲線：(a) 化成肥料，(b) 窒素付牛糞堆肥（バラ），(c) 窒素付牛糞堆肥（ペレット），(d) 慣行牛糞堆肥（バラ），(e) 慣行牛糞堆肥（ペレット）

Fig. 6 Breakthrough curves for EC of drained water: (a) chemical fertilizer, (b) N-enriched cattle manure compost, (c) N-enriched cattle manure compost pellet, (d) cattle manure compost, (e) cattle manure compost pellet

ピーク到達後はバラ堆肥や化成肥料に比べて緩慢な低下傾向を示した（表-3、図-6 (c) および (e)）。実験に供したペレット堆肥は、ディスクペレッターによって作成されたものであり、吸水膨潤による形状変化が大きいと報告されている（原ら，2003）。バラ堆肥と同様、ペレット堆肥からの溶出は、水と接触した資材表面からの遊離成分の放出過程であると考え、溶出量は膨潤に伴って新たに水と接触するペレットの表面積に比例する。膨潤の初期には新たに水と接触するペレットの表面積が増大するため、溶出量は増大する。しかし、膨潤が進むと水と接触するペレットの総表面積は引き続き増大するが、すでに遊離成分を放出した表面積も同時に増大するため、溶出に寄与する表面積はいずれかの時点で減少し

転じる。このことから、水と接触したペレット堆肥からの成分の溶出量は、吸水膨潤のある段階でピークに達し、その後漸減する、と考えられる。このような挙動が、EC ピークの若干の遅れとその後の緩やかな EC の低減に反映したと推察される。第 5 に、2 種類の窒素付加牛糞堆肥におけるピーク時の EC は、2 種類の慣行牛糞堆肥のそれより顕著に高かった（図-6 (b)～(e)）。両者の違いは、次項で示す NO_3 の初期溶出濃度の違いによると推察される。

以上述べたように、各資材の EC 変化曲線は、各資材からの成分溶出パターンの特徴を精度良く表現したと判断された。3.2 に記したように、流出水で観測される成分溶出パターンと資材からの溶出パターンとは必ずしも

表-3 EC のピークを観測した pore volume
Table 3 Pore volumes at which the peak ECs were observed in the nutrient release experiments

化成	Run1	1.00
	Run2	1.07
窒素付加牛糞堆肥 (バラ)	Run1	1.06
	Run2	1.10
窒素付加牛糞堆肥 (ペレット)	Run1	1.33
	Run2	1.21
慣行牛糞堆肥 (バラ)	Run1	1.17
	Run2	1.18
慣行牛糞堆肥 (ペレット)	Run1	1.74
	Run2	1.39

一致しない。しかしながら、ここで述べた結果は、流出水の BTC が資材からの溶出パターンの特徴付けに有効であったことを示唆するとともに、本研究で提案したカラム実験系と実験手順の妥当性を支持した。

3.3.2 イオン成分の BTC

2 回の実験における各資材からの陽イオンおよび陰イオンの BTC は同様な傾向であったことから、1 回目の実験結果を図-7 (a)~(e) にそれぞれ示す。

また、これらの図の各点に対応するイオン濃度から、電荷バランスを計算した。計算にあたり、形態と価数が pH に依存するリン酸イオンを以下のように取り扱った。リン酸イオンの乖離平衡は、以下の 3 式で表される。



(1), (2) および (3) 式に対応する平衡定数の逆数の常用対数 (以下, 「pK」と記す) は、それぞれ 2.15, 7.20, 12.35 である (化学便覧 基礎編 II, p. 317, 1999)。活動度 = 濃度と仮定すると、2.3 に記した pH の範囲 (6.5~7.4) における主要なイオン形態は $H_2PO_4^-$ と HPO_4^{2-} であると考えられる (土壌環境分析法, p. 205, 1997)。そこで、流出液ごとに、実測 $PO_4\text{-P}$ 濃度, pH および (1)~(3) 式の pK を用いて $H_2PO_4^-$ と HPO_4^{2-} の濃度を計算し、これらに価数を乗じた負電荷量を電荷バランスの計算に使用した。電荷バランスの計算結果を図-8 に示す。実験に供した 5 種類の資材に関して、分析の対象とした陽イオン (Ca, Mg, K, NH_4 , Na) および陰イオン (NO_3 , Cl, SO_4 , H_2PO_4 および HPO_4) 由来の電荷のバランスはほぼ取れていた。このことは、図-7 (a)~(e) に示された各イオ

ン成分の BTC の信頼性を保証すると考えられた。

図-7 (a)~(e) から、以下の傾向が認められた。第 1 に、化成肥料からのイオンの溶出パターンは、リン酸イオン (H_2PO_4 および HPO_4) の若干の遅れを除き、ほとんど同じ PV でピークを持ちその後低減する傾向を示した (図-7 (a))。この傾向は、EC の変化傾向 (図-6 (a)) と類似し、化成肥料からのイオンの溶出が単純な溶解過程であることを裏付けた。第 2 に、窒素付加牛糞堆肥 (バラ) においては、 NO_3 , Cl と 2 価陽イオン (Ca, Mg) が他のイオンより早く溶出し、これらの溶出パターンが EC 変化曲線の形状を支配した (図-7 (b))。また、1 価陽イオン (K, NH_4 , Na) の溶出は 2 価陽イオンより遅れ、 NO_3 の溶出の低減に伴い低減した。慣行牛糞堆肥 (バラ) においても Cl, NO_3 と 2 価陽イオンの早い溶出が観測された (図-7 (d))。また、慣行牛糞堆肥 (バラ) において、K の溶出は NH_4 , Na に比べてさらに遅れる傾向が見られた。第 3 に、窒素付加牛糞堆肥 (ペレット) において、 NO_3 の溶出パターンは EC 変化曲線 (図-6 (c)) と類似した形状であり、このイオンの溶出が資材からの初期溶出パターンを支配した (図-7 (c))。また、2 価陽イオンは 1 価陽イオンに比べて早い溶出ピークと早い低減を示し、逆に 1 価陽イオンは遅い溶出ピークとその後の緩やかな低減を示した。慣行牛糞堆肥 (ペレット) においても Cl, NO_3 の溶出パターンは EC 変化曲線と同様な傾向を持ち、2 価および 1 価陽イオンの溶出傾向も窒素付加牛糞堆肥 (ペレット) とほぼ同様であった (図-7 (e))。第 4 に、4 種類の堆肥において、2 価の SO_4 イオンの溶出は NO_3 もしくは Cl の溶出よりわずかに遅れ、リン酸イオン (H_2PO_4 および HPO_4) の溶出はこれらより大きく遅れる傾向が見られた (図-7 (b)~(e))。

原ら (2003) は、豚糞堆肥ペレットにおいて、 NH_4 の硝化による NO_3 の溶出量の増加に伴って 2 価陽イオン (Ca, Mg) の溶出量が増加する傾向を見いだした。彼らは、 NH_4 の硝化に伴い生成された H^+ イオンと電気的中性を維持するために交換性の 2 価陽イオンが遊離したことにより、このような傾向が生じたと考察した。本報で実験に供した 4 種類の堆肥、特に 2 種類の窒素付加牛糞堆肥から 2 価陽イオンが NO_3 に随伴して溶出した傾向 (図-7 (b) および (c)) は、彼らの考察によって説明されると思われる。すなわち、実験前の窒素付加牛糞堆肥に含まれる多量の NO_3 (表-1) は、堆肥舎中で吸着されたアンモニアの硝化に由来すると考えられる。仮に、十分に熟した堆肥が少なからぬ陽イオン交換容量を持つとすれば (Harada and Inoko, 1980)、硝化過程で発生した H^+ イオンが堆肥に吸着した結果、実験前の窒素付加牛糞堆肥において少なからぬ 2 価陽イオンが遊離した状態

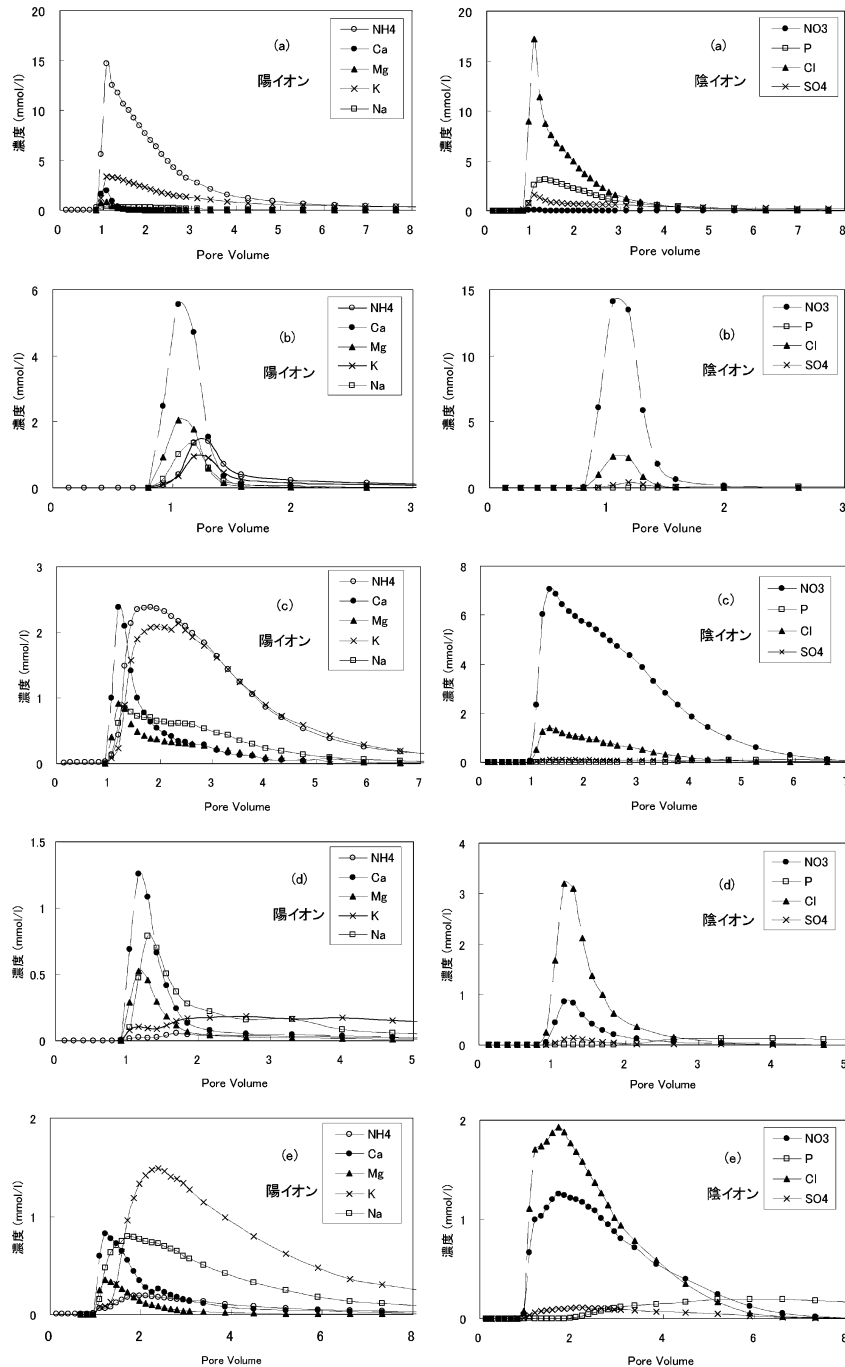


図-7 陽イオンおよび陰イオンのBTC：(a) 化成肥料，(b) 窒素付加牛糞堆肥（バラ），(c) 窒素付加牛糞堆肥（ペレット），(d) 慣行牛糞堆肥（バラ），(e) 慣行牛糞堆肥（ペレット）
 (*陰イオンのP濃度は、 H_2PO_4^- と HPO_4^{2-} 由来のP濃度の和を表す)

Fig. 7 Breakthrough curves for the cations and anions: (a) chemical fertilizer, (b) N-enriched cattle manure compost, (c) N-enriched cattle manure compost pellet, (d) cattle manure compost, (e) cattle manure compost pellet
 (*P: The sum of phosphorous concentration originated from H_2PO_4^- and HPO_4^{2-})

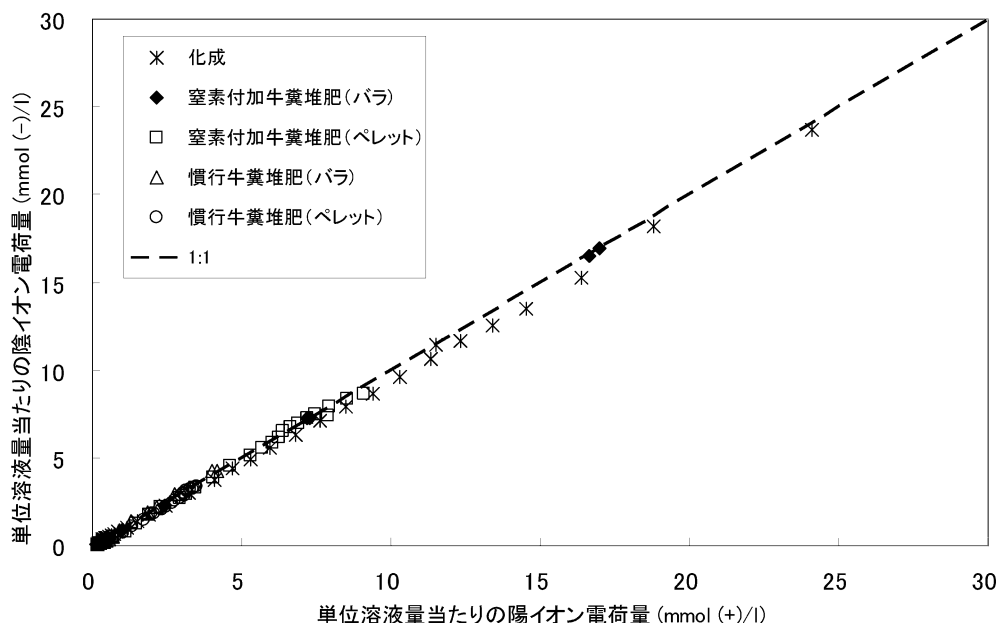


図-8 流出水の単位体積当たりの陽イオン由来電荷量と陰イオン由来電荷量との関係

Fig. 8 The relationship between the positive and negative charge in the drained water collected during the nutrient release experiments

で存在したと考えることができる。本研究では、土壌の代わりに砂を用いているため、溶出した2価陽イオンが堆肥由来であることが明らかであり、原らの考察を強く支持するものと思われる。一方、1価陽イオンの溶出が2価陽イオンより遅れた原因や、慣行牛糞堆肥(バラ)からのKの溶出に見られるように、1価陽イオンの溶出パターンが化学種や資材間で異なった要因は、現時点で不明である。

3.4 初期溶出量

各成分のBTCを積算して得られた初期溶出量、ならびに実験前の含有量(表-1)を基準とした溶出率を表-4に示す。表にはイオン成分に加え、T-NとT-Pの結果を掲載した。第1に、4種類の堆肥において、 NO_3 の溶出率はほぼ100%であった。また、 NH_4 の溶出率も高く、特にペレット堆肥において約90%の溶出率が観測された。第2に、窒素付加牛糞堆肥(ペレット)からのKの溶出量は、窒素付加牛糞堆肥(バラ)より顕著に大きかった。反対に、窒素付加牛糞堆肥(バラ)からの2価陽イオンの溶出量(特に、Ca)は、窒素付加牛糞堆肥(ペレット)より顕著に大きかった。慣行牛糞堆肥(バラ)と慣行牛糞堆肥(ペレット)からの塩基類の溶出に関しても、これと同様な傾向であった。第3に、 NO_3 以外の陰イオン(Cl , SO_4 , H_2PO_4 および HPO_4)の溶出量は、2種類の窒

素付加牛糞堆肥間でほぼ等しかった。2種類の慣行牛糞堆肥間でも同様な傾向が見られた。第4に、無機態窒素($\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{NO}_3\text{-N}$ の合計)の溶出量とT-N溶出量の比は、2種類の窒素付加牛糞堆肥でほぼ1であり(0.96–0.98)、2種類の慣行牛糞堆肥でこれよりやや低かった(0.59–0.72)。このことは、窒素付加牛糞堆肥における溶存有機物含量がきわめて小さいことを示唆した。第5に、いずれの堆肥においても、リン酸イオン(H_2PO_4 および HPO_4)の溶出量とT-P溶出量の比は1に近く、Pの初期溶出はほとんど無機態であることが示唆された。

無機態窒素の初期溶出量に堆肥の形状の差が顕著に見られなかった原因の一つは、先に述べたように、実験に供したペレットが吸水膨潤によって形状変化しやすいことと関係する。無機態窒素の溶出はペレット化によって緩慢になるが(例えば、図-7(c))、本実験の時間内(<10h)にペレットは十分に吸水膨潤して溶出がほぼ終了し、バラ堆肥と同様な溶出量になったと考えられる。

一方、塩基類の初期溶出量に関しては、不明な点が多い。原ら(2003)は、豚糞堆肥(バラ)からのKの初期溶出量は大きく、ペレット化によって初期溶出が抑制される傾向を見いだした。彼らは、バラ堆肥の表面積がペレットに比べて大きいことが、溶解度の大きいKの大きな溶出の原因となったと考察した。一方、表-4に示さ

表-4 化学成分の初期溶出量

Table 4 The amount of early released nutrients for chemical fertilizer and the four kinds of cattle manure compost

	陽イオン					陰イオン				T-N	T-P
	NH ₄ -N	Ca	Mg	K	Na	NO ₃ -N	P	Cl	SO ₄		
	10 ⁻³ kg kg ⁻¹					10 ⁻³ kg kg ⁻¹				10 ⁻³ kg kg ⁻¹	
化成	93.55	8.47	2.30	92.14	5.16	0.16	49.79	134.55	144.46	155.50	50.53
窒素付加牛糞堆肥（バラ）	3.99 (0.47)	16.62 (1.07)	3.70 (0.61)	6.37 (0.24)	3.04 (—)	17.32 (0.98)	1.53 (0.18)	7.02 (—)	3.40 (—)	21.66 (0.53)	1.58 (0.19)
窒素付加牛糞堆肥（ペレット）	7.50 (0.91)	6.09 (0.42)	2.37 (0.40)	18.90 (0.77)	3.67 (—)	17.62 (1.01)	1.20 (0.16)	6.75 (—)	3.33 (—)	26.04 (0.66)	1.28 (0.17)
慣行牛糞堆肥（バラ）	1.14 (0.66)	6.85 (0.55)	1.64 (0.23)	8.46 (0.31)	4.92 (—)	1.68 (0.98)	4.30 (0.30)	14.74 (—)	2.15 (—)	4.76 (0.17)	4.59 (0.32)
慣行牛糞堆肥（ペレット）	1.07 (0.88)	4.13 (0.37)	0.96 (0.11)	21.32 (0.74)	5.87 (—)	4.68 (1.13)	4.70 (0.30)	13.31 (—)	3.50 (—)	7.96 (0.29)	4.91 (0.31)

* 2 回の実験の平均

** 下段の括弧内の数字は表 1 に示した数値との比率

*** 陰イオンの P の値は、H₂PO₄⁻ と HPO₄²⁻ 由来の P の和

れた K の初期溶出量は、彼らの実験結果と逆の傾向、すなわちペレット堆肥で相対的に大きく、バラ堆肥で相対的に小さい傾向であった。この傾向を窒素付加牛糞堆肥からの成分溶出パターンから見ると、バラ堆肥からの K の溶出は、NO₃ の早い溶出低減に随伴して短時間で終了したのに対し（図-7（b））、ペレット堆肥では NO₃ の緩慢な溶出低減に随伴して K の溶出が長時間継続した（図-7（c））。ペレット堆肥はバラ堆肥を単に高密度化したものと考えれば、水と接触したペレット堆肥の表面からの溶出は、図-7（b）と同じパターンになるはずである。バラ堆肥とペレット堆肥との K の溶出量の差に関する有効な解釈は、今後の検討課題である。

3.5 本研究で提案した実験方法の特徴

本研究で提案した溶出測定法の特徴は、砂と資材の混合系において、資材周辺の水分を不飽和に保った状態で、資材から溶出した成分を散水抽出する点にある。この方法の第 1 の長所は、本報で示したように、溶出パターンを BTC として解析・評価できることである。第 2 の長所は、砂との混合系において、資材と水との比率を大きく変えずに成分抽出できることである。今後、カラムの上層を砂から土壌に変え、土壌と堆肥との混合系における土壌溶液の成分分析を通じて、堆肥から溶出する成分の動態を検討することが可能であると考えられる。水抽出による土壌溶液の分析において、土壌と水との比率がイオン組成に影響することが知られている（和

田ら, 1994）。本測定法は、土壌もしくは資材と水との比率を大きく変えずに土壌溶液を抽出できる点で優れていると考えられる。

図-4 および図-5 に示されたように、本研究で提案した実験方法において、流出水の BTC は資材からの溶出パターンと若干異なる。両者をできるだけ等しくするための実験方法の改良、流出水の成分濃度から資材周辺の成分濃度を予測する解析方法の確立も残された課題である。

4. 摘 要

堆肥からの水溶性成分の初期溶出パターンの測定のため、砂カラムを用いた実験方法を考案した。この方法を成分組成や形状の異なる 4 種類の牛糞堆肥と 1 種類の速効性化成肥料に適用し、各資材からの溶出パターンと初期溶出量の違いを検討した。

1. 不飽和な上層に資材を埋設し、下層を飽和条件とした長さ約 9.3 cm、直径 5 cm の砂カラムに一定流量で散水し、資材から溶出する成分を連続的に抽出することにより、資材からの成分溶出パターンを流出濃度曲線（BTC）として解析・評価する方法を考案した。

2. 濃度既知の溶液を用いた溶質移動実験により、このカラムで観測される溶質の BTC は、ピストン的な水移動の下に生じる移流分散的な過程のみに支配されていることを確認し、Pore Volume を用いて BTC を規格化

できることを明らかにした。

3. 5種類の資材からの流出水のEC変化曲線は、化成肥料における成分の溶解、バラ堆肥における遊離成分の速やかな溶出、ペレット堆肥におけるバラ堆肥と比べた溶出の遅延など、各資材からの総合的な溶出パターンの特徴を良く表現した。

4. イオン成分のBTCの観測結果から、以下の傾向が検出された：(i) 化成肥料におけるイオンの溶出パターンは、イオン種によらずECの変化とほぼ同じ傾向であった。(ii) 一方、堆肥からのイオンの溶出パターンは、イオン種により異なった。陽イオンでは2価イオンが1価イオンより早く溶出し、陰イオンではNO₃、Clの溶出が早く、リン酸イオン(H₂PO₄およびHPO₄)の溶出は顕著に遅れた。

5. ペレット堆肥からのKの初期溶出量はバラ堆肥より大きく、Ca、Mgの初期溶出量はバラ堆肥より小さい傾向が見られた。また、無機態窒素、特にNO₃-Nの初期溶出量にバラ堆肥とペレット堆肥との差は見られなかった。

謝 辞

本研究の遂行に当たり、ヒロセ理化(有)の廣瀬次郎氏にカラム実験に用いた部品のすべてを作成していただいた。堆肥ペレットの作成には、九州沖縄農業研究センター業務第1科の多大な協力を得た。九州沖縄農業研究センターの中野恵子博士には、土壌水分圧力測定に関する技術的な支援をいただいた。契約職員の前田真由美氏と古川圭子氏にはイオンの分析にご協力いただいた。また、農林水産省「地域活性化のためのバイオマス利用技術の開発(マテリアル)」による資金的な補助を受けた。ここに記して謝意を表する。

引 用 文 献

- 荒川祐介・赤木 功・山本克己 (2003)：2-ヒドロキシビフェニルナトリウム塩を用いたインドフェノール法による農耕地土壌のアンモニウム態窒素の定量法，日土肥誌，**74** (5)：657-660。
- 土壌環境分析法編集委員会編 (1997)：土壌環境分析法，博友社。
- 後藤 忍・江口 洋 (1997)：圃場条件における緑肥および有機質肥料からの塩基類の溶出，日土肥誌，**68** (6)：640-644。
- 原 正之・石川裕一・小畑 仁 (2003)：豚ふんペレツ

ト堆肥の畑土壌中における肥料成分の溶出特性，日土肥誌，**74** (4)：453-458。

原 正之・古市幸生・小畑 仁 (2004)：単軸エクストルーダーでの成型条件がペレット堆肥の肥効に与える影響，日土肥誌，**75** (2)：223-228。

Harada, Y. and Inoko, A. (1980)：The measurement of the cation-exchange capacity of composts for the estimation of the degree of maturity, Soil Sci. Plant Nutr., **26** (1)：127-134。

石黒宗秀 (1994)：土壌中の溶質移動におよぼす粗間隙の影響，日土肥誌，**65** (3)：349-356。

日本土壤協会編 (2000)：堆肥等有機物分析法，日本土壤協会。

日本化学会編 (1999)：化学便覧 (改訂第4版) 基礎編II，丸善。

南條正巳・山田恵子 (2005)：牛ふんコンポストの積載・灌水による土壌の化学性と水浸透性の変化，土壌の物理性，**99**：45-54。

塩沢 昌・井本博美・中野政詩 (1987)：フラックス制御定常流による不飽和透水係数の測定，農土誌，**55** (9)：23-28。

田中章浩 (2006)：堆肥吸着による家畜ふん尿堆肥の悪臭防止と窒素回収技術，畜産技術，**611**：27-30。

田中章浩・薬師堂謙一 (2007)：堆肥脱臭による悪臭防止と高窒素濃度堆肥生産，畜産の研究，**61** (2)：271-274。

和田信一郎・角藤やす子・小田原孝治・吉村秀磨 (1994)：7点の施設土壌における水分含量変化にともなう土壌溶液イオン組成の変化，日土肥誌，**65** (5)：530-537。

Wang, Y., Yamamoto, K. and Yakushido, K. (2001)：N Release from Livestock Waste Compost Pellets in Barley Fields, Soil Sci. Plant Nutr., **47**：673-683。

薬師堂謙一・田中章浩・山本克己 (2000)：乳牛ふん堆肥の成型特性，九州農業研究，**62**：143。

薬師堂謙一 (2002)：成分調整堆肥の生産・利用技術の開発，農機誌，**64**：25-29。

山本克己 (2001)：家畜ふん堆肥ペレットの現状と課題—耕畜連携の促進に向けて—，圃場と土壌，**33**：22-27。

山本克己・土屋一成 (2004)：成分調整成型堆肥による大豆および小麦の減化学肥料栽培技術，日土肥誌，**75** (4)：501-504。

要 旨

有機質肥料としての利用を目指して近年製造されている様々な家畜糞堆肥からの化学成分の溶出は、土壌中での成分動態に影響する重要な要因である。土壌と堆肥の混合系を用いる従来の溶出測定法では、測定可能な化学成分が限られていた。本研究では、砂と堆肥を混合したカラムを用いた堆肥からの主要な水溶性成分の初期の溶出パターンの測定法を考案し、これを数種類の牛糞堆肥からの成分溶出の測定に適用した。上層に不飽和な砂と堆肥を、下層に飽和した砂を充填した長さ約 9.3 cm, 直径 5 cm のカラムに一定流量で散水することにより、堆肥からの水溶性成分の溶出パターンを pore volume によって規格化された BTC として評価できることを明らかにした。この方法によって、ペレット化による溶出の遅延や K の初期溶出の増大など初期溶出過程の資材間差が検出された。

受稿年月日：2008 年 6 月 20 日

受理年月日：2008 年 8 月 8 日