

称号及び氏名	博士(緑地環境科学)	佐久間 哲
学位授与の日付	2025年3月31日	
論文名	メタン発酵消化液に由来する養液栽培液肥の生成におけるリン可溶化に関する研究	
論文審査委員	主査	渋谷 俊夫
	副査	堀野 治彦
	副査	坂田 賢
	副査	遠藤 良輔

## 論文要旨

### 第1章 研究の背景および目的

植物生産における化学肥料の利用は、二酸化炭素の排出や水環境へのリンおよび窒素負荷の一因となっている。化学肥料への依存度が高い養液栽培では、環境負荷低減のためにリン・窒素の循環利用が求められており、枯渇資源を用いてつくられる化学液肥から、有機物からつくられる再生液肥への転換が提案されている。メタン発酵消化液に生物酸化を施すことでつくられる生物酸化消化液は、化学液肥を代替する再生液肥の候補のひとつである。メタン発酵は、有機性廃棄物をバイオガスと肥料成分を含む消化液に変換する処理であり、メタン発酵消化液に生物酸化を施すことで養液栽培の液肥としての利用性が向上することが明らかとなっている。さらに生物酸化消化液をろ過し、固形分を取り除くことで既存の養液栽培施設でも利用しやすい液肥となる。一方で、生物酸化消化液を用いて栽培された植物にはリン欠乏症状が起きることが指摘されている。この症状は、ろ過の過程で非溶存リンが取り除かれ、ろ過生物酸化消化液のリン含量が低下したことで発生した可能性がある。本研究では、生物酸化消化液を生成する過程において、pHを制御することで、生物酸化消化液のリン溶存割合を増加させることができると考えた。第2章では、生物酸化消化液のリン動態を明らかにし、その特徴からリンを効果的に溶存させるpH制御方法を確立した。第3章ではその方法を応用し、生物酸化消化液中の微生物の活動を利用してpHを制御し、

外部から資源を投入せずに生物酸化消化液の溶存リン濃度の増加を試みた。第4章では、pH制御による生物酸化消化液の溶存リン濃度の上昇が植物のリン欠乏症状の緩和に及ぼす影響を調べ、さらに本研究の手法を用いてつくられた生物酸化消化液による化学肥料の削減効果を試算した。

## 第2章 生物酸化消化液の pH 制御がリン動態に及ぼす影響

生物酸化消化液の前段階であるメタン発酵消化液では、リンはアパタイトリンとして沈殿していることが多い。アパタイトリンは酸性化で可溶化しやすいことから、生物酸化消化液においてもアパタイトリンが支配的であれば、酸性化がリンを可溶化する可能性がある。一方で、液肥の pH は 5.5–6.5 であることが植物生育にとって望ましいため、過度の酸性化には液肥としての質を低下させるというトレードオフが存在すると考えられる。本章では、このトレードオフを回避するため、アパタイトリンの主な構成物質と考えられるヒドロキシアパタイトの pH に対する反応特性に着目した。ヒドロキシアパタイトは pH 6 未満での溶存速度が高い一方で、その沈殿は pH 7 以上で起こる可能性が示されている。したがって、pH を 2 付近まで酸性化させてヒドロキシアパタイトを溶存させた後に、pH を再沈殿が起こらない 6 付近に上昇させる処理は、植物生育に望ましい pH でリン溶存割合が高い生物酸化消化液をつくれると考えられる。生物酸化消化液のリン動態を分析した結果、生物酸化消化液に含まれるリンの 58% がアパタイトリンとして沈殿していた。このように沈殿割合が大きいことは、生物酸化処理前のメタン発酵消化液に含まれるアパタイトリンが溶けずに残っていたこと、生物酸化処理中に加えたアルカリ剤に含まれるカルシウムがアパタイトリンの形成を促進したことが原因と考えられる。酸滴定に続く塩基滴定によって pH 制御を行った結果、pH 2 付近への酸性化によってリンの溶存割合が 18% から 77% まで増加した。その後の pH 6 付近への pH 上昇によるリンの再沈殿の割合は小さく、リンの溶存割合は 62% となった。このとき、酸性化によって溶存したリンのほとんどはアパタイトリンに由来していた。したがって、酸性化に続いて pH を 6 付近に上昇させる処理によって、生物酸化消化液のリン溶存割合が増加したのは、アパタイトリンの pH に対する反応特性に起因すると考えられる。

## 第3章 好酸性硝化と静置処理による生物酸化消化液の pH 制御

酸塩基滴定による pH 制御は生物酸化消化液のリン溶存割合を増加させた一方で、Na や Cl の蓄積回避や省資源の観点からは、酸剤やアルカリ剤の投入を避けることが望ましい。そこで第3章では、生物酸化処理で発生する硝化反応と静置によって生じる可能性のある脱窒反応に着目した。硝化反応では、アンモニウムを酸化する際に発生する  $H^+$  が酸性化を引き起こす。硝化の最適 pH は 7–8 とされており、一般にはアルカリ剤で硝化による pH 低下を防ぐ。一方で近年、pH が 3–4 の範囲まで低下しても硝化が進行する、いわゆる好酸性硝化が報告されている。この好酸性硝化を利用す

ることで、硝化と酸性化を両立できる可能性がある。他方で、硝化処理の曝気環境から取り出された生物酸化消化液では、静置処理を行うと嫌気性微生物が硝酸イオンの酸素を消費して脱窒反応を起こす可能性がある。脱窒反応では  $\text{OH}^-$  が産生し、pH が上昇する。そのため好酸性硝化の後に脱窒が発生すれば、酸剤やアルカリ剤を投入せずに第2章と同様の pH 変化が起こり、生物酸化消化液の溶存リン濃度が増加すると考えられる。本章では、アルカリ剤として炭酸カルシウムを用いて pH 6-7 でメタン発酵消化液を硝化した生物酸化消化液（好中性硝化液）と、アルカリ剤を用いずに pH 3 で好酸性硝化を行い、その後に静置処理を施した生物酸化消化液（好酸性硝化・静置液）を作製し、それぞれの生物酸化消化液に含まれるリン・窒素の動態を明らかにした。好酸性硝化を施した生物酸化消化液の pH は 3.3 であった。その後の静置処理は、pH を 6.0 に上昇させ、 $\text{NO}_3^-$ -N 濃度を 23% 低下させた。この pH 上昇と硝酸濃度の低下は、静置処理によって好酸性硝化液内で脱窒が起きた可能性を示す。リン溶存割合は、好中性硝化液では 22%、好酸性硝化・静置液では 77% であった。これは好酸性硝化・静置処理が酸塩基滴定によるリン溶存割合の増加と同様の効果をもたらしたことを示す。好酸性硝化・静置液に含まれるアパタイトリンの割合は全リンの 0.7% であった。この割合の低さは低 pH 条件で硝化を施したことに加え、カルシウムを含むアルカリ剤を用いなかったことに起因すると考えられる。ただし、好酸性硝化における硝化速度は好中性硝化の 55% であり、アンモニウム濃度は好中性硝化液の約 60 倍であった。したがって、好酸性硝化・静置処理による pH 制御は、リン溶存割合の増加に有効な一方で、低い硝化速度が生物酸化消化液の生成速度の低下やリン以外の液肥成分の変化を引き起こす可能性があることに留意する必要がある。

#### 第4章 生物酸化消化液の溶存リン濃度の上昇がレタスの生育に及ぼす影響

本章では、ろ過生物酸化消化液を液肥として用いたときにみられるリン欠乏症状を、第2章および第3章の手法で溶存リン濃度を高めることで解消できるかを試みた。さらにその栽培結果から、ろ過生物酸化消化液による化学液肥の代替に必要な前提を導き、代替によって化学肥料をどの程度削減できるかを試算した。ろ過好中性硝化液およびろ過好酸性硝化・静置液を用いてレタスの養液栽培を行ったところ、後者のレタスの生体重は、前者と比較して 1.85 倍となった。後者のレタスのリン含量は、生育速度が低下しないと考えられている範囲まで増加していた。しかし、両者のレタスともに、市販液肥で栽培したレタスと比較して葉が黄化していた。これは、ろ過好酸性硝化・静置液の溶存リン濃度が、レタスのリン欠乏症状を緩和するものの、完全に解消するほど大きくなかったことを示唆する。そこで、栽培溶液からリンが枯渇しないように栽培溶液を交換しながら栽培を行うと、ろ過好酸性硝化・静置液で栽培したレタスは、生体重と葉色ともに市販液肥で栽培したレタスと同様になった。これは栽培溶液の交換によってリンを枯渇させなければ、ろ過生物酸化消化液が市販液肥を代替できる可能性を示す。しかし、栽培溶液の交換は、排水基準値を上回る窒素濃度のろ過

好酸性硝化・静置液を排液として発生させた。これらの結果から、リン不足を避けながら排液による環境負荷を減らすためには、植物の要求する窒素量を含んだろ過生物酸化消化液に、不足するリンを外部から添加することが望ましいと考えられた。この前提に基づいて、ろ過生物酸化消化液が、市販液肥と同等の窒素量を供給する場合におけるリンの供給可能量を試算した。その結果、好酸性硝化・静置処理で溶存リン濃度が増加したろ過生物酸化消化液は必要量の 50%のリンを供給できると算出された。これは本研究の手法によってつくられた再生液肥によって、市販液肥に必要なリン化学肥料を 50%削減できる可能性を示す。

## 第 5 章 結論

本研究は、酸性化に続いて pH を 6 付近に上昇させる処理が生物酸化消化液の溶存リン濃度を増加させることを明らかにした。それにはアパタイトリンの pH に対する反応特性が関与することが示唆された。pH を低下・上昇させる処理は、酸剤やアルカリ剤を使用しなくても、好酸性硝化と静置処理によって実現可能であると示された。pH 制御によってろ過生物酸化消化液の溶存リン濃度を増加させることで、従来のろ過生物酸化消化液を植物栽培に用いたときのリン不足が緩和できた。このような再生液肥の利用性向上は、化学液肥の利用量を削減すると共に、養液栽培における有機性廃棄物の再利用を促進し、都市に新たな栄養塩の循環を生み出す可能性を提示する。

## 審査結果の要旨

養液栽培は化学肥料への依存度が高いことから、枯渇資源由来の化学液肥を有機物由来の再生液肥で代替し、リンや窒素などを循環利用することが求められている。メタン発酵消化液に生物酸化を施すことでつくられる生物酸化消化液は、化学液肥を代替する再生液肥の候補のひとつである。メタン発酵消化液に生物酸化を施し、さらにろ過によって固形分を取り除くことで、既存の養液栽培施設でも利用しやすい液肥となる。一方で、生物酸化消化液を用いて栽培された植物には、リン欠乏症状が起きることが報告されている。この症状は、ろ過の過程で非溶存リンが取り除かれ、ろ過生物酸化消化液のリン含量が低下したために発生した可能性がある。本研究では、生物酸化消化液を生成する過程において、リン動態にもとづいて pH を制御することで、生物酸化消化液のリン溶存割合を増加させる方法を確認するとともに、生物酸化消化液の溶存リン濃度を上昇させた再生液肥を用いてレタス栽培を行い、リン欠乏症状の緩和効果ならびに化学肥料の削減効果を調べた。

生物酸化消化液の前段階であるメタン発酵消化液では、リンはアパタイトリンとして沈殿していることが多い。そこで、アパタイトリンの主な構成物質と考えられるヒ

ドロキシアパタイトの pH に対する反応特性に着目し、生物酸化消化液を pH2 付近まで酸性化させてヒドロキシアパタイトを溶存させた後に、pH をリンの再沈殿が生じにくい 6 付近に上昇させる処理方法を考案した。有機性廃棄物由来の生物酸化消化液に対して、酸滴定に続く塩基滴定によって pH 制御を行った結果、pH 2 付近への酸性化によってリンの溶存割合が 18%から 77%まで増加した。その後の pH 6 付近への pH 上昇によるリンの再沈殿の割合は小さく、リンの溶存割合は 62%となった。このとき、酸性化によって溶存したリンのほとんどはアパタイトリンに由来していた。したがって、酸性化に続いて pH を 6 付近に上昇させる処理によって、生物酸化消化液のリン溶存割合が増加したのは、ヒドロキシアパタイトの pH に対する反応特性に起因すると考えられた。

酸塩基滴定による pH 制御は、生物酸化消化液のリン溶存割合を増加させたが、Na や Cl の蓄積回避や省資源化のためには、酸・アルカリ剤の投入を避けることが望ましい。そこで生物酸化処理で発生する硝化反応と静置によって生じる可能性のある脱窒反応による pH 変化に着目した。アルカリ剤を用いて pH 6-7 でメタン発酵消化液に好中性硝化を施した生物酸化消化液と、アルカリ剤を用いずに好酸性硝化を行い、その後静置処理を施した生物酸化消化液をつくり、それぞれの生物酸化消化液に含まれるリン・窒素の動態を調べた。好酸性硝化を施した生物酸化消化液の pH は 3.3 であった。その後の静置処理は、pH を 6.0 に上昇させ、NO<sub>3</sub>-N 濃度を 23%低下させた。この pH 上昇と硝酸濃度の低下は、静置処理によって生物酸化消化液内で脱窒が起きた可能性を示す。リン溶存割合は、好中性硝化を施した生物酸化消化液では 22%、好酸性硝化の後に静置処理を施した生物酸化消化液では 77%であった。このことから、好酸性硝化とそれに続く静置処理はリン可溶化に有効であることが示された。一方で、好酸性硝化における硝化速度は好中性硝化の 55%であり、アンモニウム濃度は好中性硝化よりも高くなった。したがって、好酸性硝化とそれに続く静置処理による pH 制御は、リン溶存割合の増加に有効な一方で、低い硝化速度が再生液肥の生成速度の低下や、リン以外の液肥成分の変化を引き起こす可能性がある。

次に、pH 制御によって溶存リン濃度を高めた生物酸化消化液を用いてレタスの養液栽培を行い、好中性硝化による生物酸化消化液を液肥として用いたときに現れるリン欠乏症状を緩和できるかを調べた。栽培終了時のレタスの生体重は、好酸性硝化の後に静置処理を施してからろ過した生物酸化消化液を用いると、好中性硝化を施してからろ過した生物酸化消化液を用いた場合に比べて 1.85 倍となった。しかし、両者のレタスともに、市販液肥で栽培したレタスと比較して葉が黄化していた。これは、好酸性硝化とそれに続く静置処理によって高めた溶存リン濃度が、レタスのリン欠乏症状を緩和するものの、完全に解消するほど高くなかったことを示唆する。そこで、リンが枯渇しないように栽培溶液を交換しながら栽培を行うと、レタスの黄化症状が改善された。これは栽培溶液の交換によってリンを枯渇させなければ、生物酸化消化液が市販液肥を代替できる可能性があることを示す。しかし、栽培溶液の交換は、排水基準値を上回る窒素濃度を含む排液を生じさせた。この結果から、リン不足を避けながら排液による環境負荷を減らすためには、植物の要求する窒素量を含んだ再生液肥に、不足するリンを外部から補うことが望ましいと考えられた。この前提に基づいて、再

生液肥のリンの供給可能量を試算したところ、pH 制御によって溶存リン濃度を増加させた再生液肥は、植物が要求するリンを最大で約 50%供給できると算定された。これは本研究の手法によってつくられた再生液肥によって、レタス栽培に必要なリン化学肥料を大きく削減できる可能性を示す。

本研究は、メタン発酵消化液の生物酸化処理において、pH をリン動態にもとづいて適切に制御することで、溶存リン濃度を増加させることができることを明らかにした。この手法によって有機性廃棄物由来の再生液肥の植物利用性を向上させることは、化学液肥の利用量を削減すると共に、養液栽培における有機性廃棄物の再利用を促進し、都市に新たな栄養塩の循環をもたらす可能性を示す。本研究成果は、持続可能な社会の構築、さらには緑地環境科学の発展に大きく貢献するものであり、本論文の審査ならびに最終試験の結果とあわせて、博士（緑地環境科学）の学位を授与することを適当と認める。