

## 乳牛ふん尿消化液に含まれる有機物の化学的特徴

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
巻/号	753
掲載ページ	p. 321-327
発行年月	2004年6月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター  
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council  
Secretariat



# 乳牛ふん尿消化液に含まれる有機物の化学的特徴\*1

—曝気処理液および未処理液との比較—

保井聖一\*2・筒木 潔\*2・明石憲宗\*3・木村義彰\*4

キーワード 乳牛ふん尿消化液, 腐植酸, PVP 吸着フルボ酸, 非腐植物質, FT-IR スペクトル

## 1. はじめに

北海道では近年、乳牛ふん尿スラリーを処理するための嫌気発酵処理施設、いわゆるバイオガスプラントが注目を浴びており、その建設数が増加している<sup>1)</sup>。この施設は発生するメタンを石油代替燃料として利用できるため、炭酸ガスの排出量削減に効果があり、環境への負荷の少ない点が利点とされている<sup>1)</sup>。また、乳牛ふん尿スラリーを嫌気発酵させて生成した消化液は、未発酵スラリー（未処理液）に比べ悪臭物質の含有量が著しく少なく<sup>2)</sup>、かつ窒素、リン酸、カリウムなどの肥料成分に富む<sup>3)</sup>といった利点を備えている。一般に、消化液の固形物含有量は40~60 g L<sup>-1</sup>程度であり<sup>4)</sup>、その内の約80%が有機物で構成される<sup>2)</sup>。したがって、消化液は肥料成分と有機物を併せ持つ液状有機質肥料と見なすことができる。肥料成分から見ると、消化液は未処理液や曝気処理スラリー（曝気処理液）に比べ、pHが高く、アンモニア態窒素の含有割合が高いことが特徴である<sup>3,5)</sup>。このため、消化液に関する最近の研究は、土壌施用後のアンモニア揮散<sup>6)</sup>、亜酸化窒素フラックス<sup>7)</sup>、作物に対する窒素の肥料的効果<sup>8,9)</sup>など窒素に関する試験が多い。これに対し、消化液に含まれる有機物、特に腐植物質に関する研究事例は見あたらない。

家畜ふん尿の堆肥化に関する研究例を見ると、発酵の進んだ家畜ふん尿には腐植物質が多く含まれ、腐熟した堆肥は土壌還元する上で有効な資材となることが示されている<sup>10)</sup>。Inbarら<sup>11)</sup>は、固液分離された乳牛ふん尿の固形分を堆肥化した結果、堆肥の発酵に伴い腐植酸およびフルボ酸中の腐植物質が増加することを報告している。また、Hsu and Lo<sup>12)</sup>も豚ふん堆肥の腐植物質を抽出した結果、発酵に伴い易分解性有機物が減少する一方で、腐植物質割合が増加することを認めている。腐植物質は、土壌団粒の形成促進、作物や微生物への養分供給、環境変化に対する緩衝作用、金属との錯体形成、農薬など人工有機物の吸

着、植物生育促進効果等の機能を担う重要な土壌構成成分である<sup>13)</sup>。したがって、堆肥と同様、消化液に含まれる有機物の組成や土壌中における機能を明らかにすることは、消化液の農地還元を促進する上で極めて重要である。

本研究では、乳牛ふん尿の嫌気発酵消化液に含まれる有機物の化学的特徴を曝気処理液および未処理液との比較の下に明らかにするため、アルカリで抽出される腐植物質、および非腐植物質の組成を分析した。また、各処理液の赤外吸収スペクトルを測定し、これらの特性が処理方法の違いおよび発酵の進行とどのように関係しているかを検討した。

## 2. 試料および方法

### 1) 供試スラリー

供試したスラリーは、北海道内の嫌気発酵処理施設（バイオガスプラント）および好気発酵処理施設（曝気処理施設）から採取した。すなわち、嫌気発酵処理施設7施設の発酵槽から採取した消化液7点、好気発酵処理施設9施設の発酵槽から採取した曝気処理液9点である。また、両タイプの施設において、それぞれ4施設の原料槽から採取した未処理液8点も供試した。各施設の概要を表1に示したが、嫌気発酵施設の発酵温度はほとんどの施設で38°Cであり、平均滞留日数は17~83日であった。これに対して、好気発酵施設では発酵温度が11~35°C、平均滞留日数12~139日と処理日数の幅が大きく、かつ曝気強度は施設により大きく異なった。曝気強度は、3施設（H, I, J）が一般値（12 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>）より高く、その他の施設では低かった。

### 2) フーリエ変換赤外吸収 (FT-IR) スペクトル

凍結乾燥スラリー30 mgと赤外線吸収スペクトル測定用臭化カリウム (KBr) 4 gを、タングステンカーバイドをコーティングした振とうミル中 (HEIKO TI-100型) で粉砕混合したのち、その一部を取り、マイクロ錠剤成型器を用いてKBr錠剤を作成した。FT-IRスペクトルの測定は日本分光製FT-IR 400型赤外線分光光度計を用いて透過法で行った。測定波数は400~4,000 cm<sup>-1</sup>、分解能4.0 cm<sup>-1</sup>とした。積算回数は測定の度に自動的に決まるが約100回程度であった。得られたスペクトルは日本分光製FT-IRスペクトル解析ソフト「Spectra Manager」により透過度から吸光度に変換した後、各ピークの面積を測定した。

\*1 本報告の一部は2003年度日本土壌肥料学会神奈川大会において発表した。

\*2 帯広畜産大学 (080-8555 帯広市稲田町西2-11)

\*3 株式会社ズコーシャ (080-0048 帯広市西18条北1-17)

\*4 北海道立根釧農業試験場 (現在、北海道立中央農業試験場 069-1395 北海道夕張郡長沼町東6線北15号)

2003年11月10日受付・受理

日本土壌肥料学雑誌 第75巻 第3号 p.321~327 (2004)

表1 スラリー処理施設の概要

施設名	発酵温度* °C	平均滞留 日数**	曝気強度*** m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup>
嫌気発酵 処理施設	A	38	80
	B	38	83
	C	38	28
	D	38	22
	E	38	25
	F	38	31
	G	55	17
好気発酵 処理施設	H	35	30
	I	27	60
	J	35	139
	K	25	116
	L	18	12
	M	13	19
	N	12	23
	O	11	21
	P	12	24

\* 好気発酵施設の発酵温度は発酵槽内の平均温度。

\*\* スラリー原料が発酵槽内に滞留する期間であり、処理日数に相当する。

\*\*\* 曝気強度はスラリー-m<sup>3</sup>当りの送気量を表す。好気発酵処理施設ではスラリーの臭気が低減されるまで曝気を行い、嫌気発酵処理施設ではバイオガスの安定生産を目的に発酵処理する。処理条件は酪農家の営農条件によって異なるが、一般に好気発酵処理施設の平均滞留日数は14日、曝気強度は12 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>、嫌気発酵処理施設の平均滞留日数は中温発酵 (38°C前後) 20~30日、高温発酵 (55°C前後) 15~20日である。

### 3) スラリーの理化学性

スラリー中の固形物量を示す全蒸発残留物 (TS) および pH は工場排水試験方法<sup>14)</sup>に従い分析した。有機炭素含量はチューリン法<sup>15)</sup>により定量した。

### 4) 腐植物質の抽出

(1) 腐植の抽出：炭素含量 100 mg 相当量のスラリーを 50 mL 容ナルゲン管に採り、0.1 mol L<sup>-1</sup> 水酸化ナトリウム 20 mL を加え、密栓後、室温で1時間振とう抽出した。その後、16,000×gで10分間遠心分離し、抽出液 (アルカリ抽出画分) と抽出残渣に分けた。抽出残渣には 0.1 mol L<sup>-1</sup> 水酸化ナトリウム 20 mL を加え、数分間振とう後、16,000×gで10分間遠心分離し、上澄液を抽出液に合わせた。この操作を2回繰り返した。抽出液を 100 mL に定容後、低級脂肪酸分析用として 10 mL を採取し、残りの 90 mL に濃硫酸 1 mL を加え pH 1.0 として定容した。その後 24 時間放置し、濾過により沈殿部 (腐植酸画分) および濾液 (フルボ酸画分) に分画した。腐植酸画分は、沈殿部を 0.1 mol L<sup>-1</sup> 水酸化ナトリウムで溶解し、アルカリ溶解試料とした。

フルボ酸はさらに、その一部をポリビニルピロリドン (PVP) を充填したカラムに通し、吸着する画分 (PVP 吸着フルボ酸画分) と通過する画分 (PVP 非吸着フルボ酸画分) とに区分した。カラムは、pH 1.0 の 0.05 mol L<sup>-1</sup> 硫酸溶液で洗浄し、洗浄液は PVP 非吸着フルボ酸画

分に合わせた。PVP 吸着フルボ酸画分は、0.1 mol L<sup>-1</sup> 水酸化ナトリウムによって脱着し、50 mL に定容した。なお、PVP 吸着フルボ酸画分はフルボ酸中の腐植物質に富む画分であり、PVP 非吸着フルボ酸画分はフルボ酸中における糖、ペプチド、アミノ酸などの非腐植物質に富む画分である<sup>16)</sup>。

(2) 炭素の分配割合およびスラリーの腐植物質割合：各画分の炭素分配割合は、重クロム酸カリウム硫酸混液による比色法<sup>17)</sup>で有機炭素含量を求めて算出した。スラリーの腐植物質割合 (DH) は、各画分の炭素含有量から次式により算出した。

$$\text{DH}\% = (\text{腐植酸画分} + \text{PVP 吸着フルボ酸画分}) \times 100 / \text{アルカリ抽出画分}$$

これは、Ciavatta ら<sup>18)</sup>によって提示された有機性廃棄物のアルカリ抽出画分に占める腐植物質の割合を示す概念であり、有機物の安定度を表すものである。

### 5) スラリー中の非腐植物質

(1) 低級脂肪酸：低級脂肪酸は、アルカリ抽出画分について、ガスクロマトグラフ法<sup>19)</sup>により分析し、スラリー中含有量とした。すなわち、スラリーのアルカリ抽出画分 1 mL にトリフルオロ酢酸 0.1 mL を添加して低級脂肪酸をプロトン型とし、直ちにガスクロマトグラフに導入した。分析条件は、以下のとおりである。機器：島津 GC 14 A、カラム：Restek 社 Stabilwax-DA (長さ 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm)、カラム温度：注入後 145°C で 11 min 保持、その後 40°C min<sup>-1</sup> で 250°C まで昇温、250°C で 3 min 保持、注入部温度：200°C、検出器温度：250°C、キャリアーガス：ヘリウム 1.5 kg cm<sup>-2</sup>、メークアップガス：窒素 0.3 kg cm<sup>-2</sup>、検出器：FID。なお、前報<sup>19)</sup>では水抽出による低級脂肪酸の定量法を提案したが、アルカリ抽出法においても水抽出法とほとんど同じ結果が得られることを確認している。

(2) 中性糖：中性糖は、PVP 非吸着フルボ酸画分に含まれるヘキソースをアンソロン-硫酸比色法<sup>17)</sup>によって定量し、スラリー中の含有量とした。

### 6) PVP 非吸着フルボ酸の紫外外部吸光度

日立 UV1100 紫外可視分光光度計により、PVP 非吸着フルボ酸の紫外外部吸光度を各波長で測定した。吸光度は炭素濃度 1 g L<sup>-1</sup> 相当の値に換算して表した。本研究では炭素濃度当りの 280 nm 吸光度 ( $A_{280}/C$ ) の結果についてのみ示した。

## 3. 結果および考察

### 1) スラリーの理化学性

乳牛ふん尿スラリーの理化学性を表 2 に示した。消化液の pH は平均 7.7 であり、未処理液 pH (平均 7.0) よりも高かったが、曝気処理液 pH (平均 7.6) との差は小さかった。これは、嫌気条件・好気条件にかかわらず酸性有機物の分解およびアンモニアの生成が pH の上昇をもたら

表2 スラリーの理化学性、炭素組成および  $A_{280}/C$ 

	pH	TS g L <sup>-1</sup>	有機炭素量 g L <sup>-1</sup>	アルカリ 抽出炭素量 g L <sup>-1</sup>	低級脂肪酸 態炭素割合 %	中性糖態 炭素割合 %	$A_{280}/C$
消化液 ( $n=7$ )	7.7±0.3 <sup>a</sup>	57.7±27.7 <sup>ab</sup>	19.8±10.2 <sup>a</sup>	5.7±1.9 <sup>b</sup> (28.8%)	3.6±1.9 <sup>b</sup>	3.4±0.6 <sup>a</sup>	7.9±0.5 <sup>a</sup>
曝気処理液 ( $n=9$ )	7.6±0.6 <sup>ab</sup>	39.0±16.6 <sup>b</sup>	15.3±7.9 <sup>a</sup>	5.3±2.6 <sup>b</sup> (34.6%)	25.9±14.6 <sup>a</sup>	4.0±0.7 <sup>a</sup>	6.6±2.1 <sup>b</sup>
未処理液 ( $n=8$ )	7.0±0.4 <sup>b</sup>	69.5±21.9 <sup>a</sup>	24.8±7.8 <sup>a</sup>	8.3±1.6 <sup>a</sup> (33.5%)	32.9±5.7 <sup>a</sup>	4.1±1.3 <sup>a</sup>	4.3±0.5 <sup>c</sup>

数値は平均値±標準偏差を表す。異なる英小文字は、母集団間に5%水準で有意差があることを示す(Mann-WhitneyのU検定により2群間の差を検定した)。表中の( )はスラリー中有機炭素のアルカリ抽出割合を示す。低級脂肪酸態炭素および中性糖態炭素はアルカリ抽出炭素に占める割合。 $A_{280}/C$ はPVP非吸着フルボ酸画分における炭素1g L<sup>-1</sup>当りの280 nm吸光度。

したためと考えられる。ただし曝気処理液においてはpHの変動が大きかったために、未処理液と有意差が認められなかった。消化液のTSは平均57.7 g L<sup>-1</sup>であり、曝気処理液(平均39.0)より高く、逆に未処理液(平均69.5)より低い値を示した。一般に、乳牛ふん尿スラリーのTSは90~110 g L<sup>-1</sup>であり<sup>20)</sup>、発酵槽に送られる直前の原料槽において嫌気発酵処理施設では60~80 g L<sup>-1</sup>に<sup>4)</sup>、好気発酵処理施設では約50 g L<sup>-1</sup>まで<sup>20)</sup>加水や発酵液返送による希釈がそれぞれ行われる。また、発酵過程においてスラリー中有機物は、30~40%が分解される<sup>2,5)</sup>。このためスラリーのTSは、通常、未処理液>消化液>曝気処理液の順となり、本研究の結果もこの傾向とはほぼ一致した。

## 2) スラリー中の炭素組成および紫外部吸光度

表2にスラリーの炭素組成を示した。消化液の有機炭素量は曝気処理液よりも高く、逆に未処理液に比べ低かったが、この結果はTSとよく対応していた。アルカリ抽出炭素量も有機炭素量と同様の傾向を示した。スラリー中に含まれる有機炭素のアルカリ抽出割合は、消化液では平均28.8%、曝気処理液では平均34.6%、未処理液では平均33.5%であり、消化液が低い値を示した。アルカリ抽出画分に占める低級脂肪酸態炭素の割合は、消化液<曝気処理液≤未処理液の順となり、消化液において最も低かった。スラリーの嫌気発酵では、ふん尿に含まれる低級脂肪酸、あるいは有機物の分解過程で生成される低級脂肪酸がメタン生成菌により分解され、メタンが発生する<sup>21)</sup>。このために、消化液中の低級脂肪酸割合が減少したと判断される。アルカリ抽出画分に占める中性糖態炭素の割合は、消化液が曝気処理液および未処理液に比べ低く、この傾向は低級脂肪酸の結果と同様であった。このような中性糖態炭素の減少は、メタン発酵における低分子脂肪酸の分解に伴い、原料となる中性糖の分解も促進された<sup>21)</sup>ためと考えられる。一方、スラリーの好気発酵では一般に、曝気強度が高いほど好気性微生物の活性が高まり、易分解性有機物が消費され減少する<sup>20)</sup>。本研究では、曝気強度が低級脂肪酸態炭素量( $r=-0.919^{***}$ )、中性糖態炭素量( $r=-0.923^{***}$ )とそれぞれ高い負の相関関係にあった。したがって、曝気処理液では施設間における曝気強度の差が著しいために(表1)、好気性微生物の活性に差が生じ、低級脂肪酸態炭素および中性糖態炭素の割合が大きく変動したと考えられる。その結果、両形態の炭素割合が消化液と

未処理液の中間的な値を示したと推測される。

表2に各種スラリーにおけるPVP非吸着フルボ酸画分の280 nm吸光度を示した。一般に土壌抽出液および水質試料の280 nm吸光度は腐植物質およびタンパク質の指標として取り扱われている。また、フェニルアラニン、チロシン、トリプトファン等のアミノ酸も280 nmに強い吸収を示す<sup>22)</sup>。

本研究において、各種スラリーの $A_{280}/C$ は、消化液>曝気処理液>未処理液の順となり、発酵の種類によって異なった。本研究では吸光度の測定はPVP非吸着フルボ酸画分について行ったため、280 nm吸光度への腐植物質の貢献は比較的少ないと考えられる。他方、嫌気発酵では、スラリーに含まれるタンパクが分解され、アミノ酸が生成するとされている<sup>21)</sup>。このため、消化液の $A_{280}/C$ が高い値を示したのは、アミノ酸含有量が増加したためと考えられる。一方、曝気処理液の $A_{280}/C$ は曝気強度と高い正の相関関係( $r=0.887^{**}$ )にあり、曝気強度が高いほどタンパクが分解され、アミノ酸含量が高くなることが推測された。

## 3) アルカリ抽出炭素の分配割合

図1にアルカリ抽出炭素の各画分への分配割合を示した。各画分の炭素回収率は95~105%と高かったため、この図には各画分の炭素量の合計を100として表した。各スラリーの炭素組成は、発酵の種類によって明確に異なった。すなわち、未処理液では、腐植酸画分の割合が平均33.1%、PVP吸着フルボ酸画分が平均10.7%であり、両画分を合わせた腐植物質割合DHは41~46%であった。これに対し、消化液は、PVP吸着フルボ酸画分の割合が平均3.5%と未処理液に比べ小さいものの、腐植酸の割合が平均63.4%と著しく大きく、DHは64~74%と安定的に高い割合を示した。このような発酵に伴うDHの増加は、製紙工場および乳製品製造工場における排水処理施設の汚泥を原料とした堆肥化においても認められている<sup>23)</sup>。本研究の消化液では、アルカリ抽出炭素に占める低級脂肪酸態炭素および中性糖態炭素の割合は未処理液に比べ著しく低かった(表2)。また、嫌気発酵処理施設の消化液および未処理液に含まれる低級脂肪酸態炭素量、中性糖態炭素量は、PVP非吸着フルボ酸炭素量とそれぞれ高い正の相関関係(嫌気発酵処理施設 $n=11$ 、低級脂肪酸態炭素 $r=0.954^{***}$ 、中性糖態炭素 $r=0.899^{***}$ )を示した。し

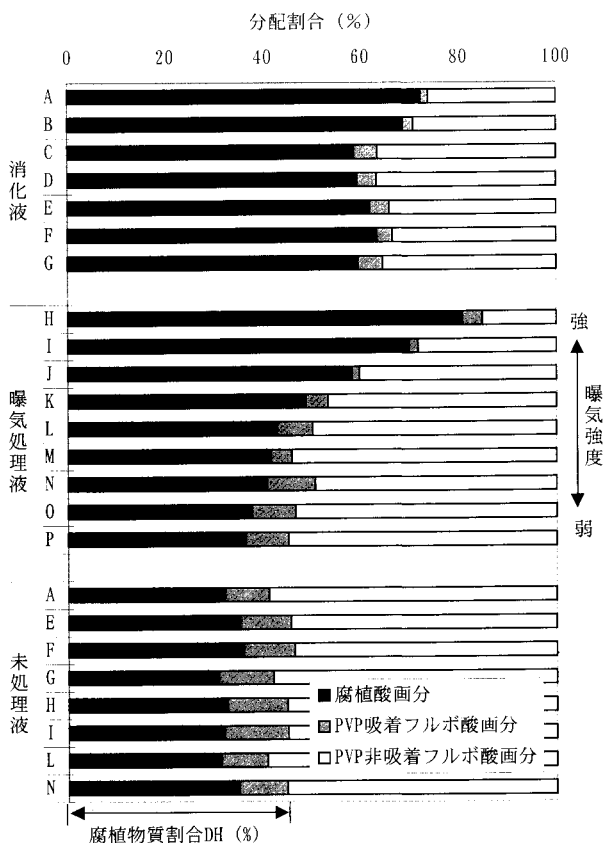


図1 アルカリ抽出炭素の各画分への分配割合  
英文字は表1に示した施設名を示す。

たがって、PVP非吸着フルボ酸画分に含まれる低級脂肪酸および中性糖がメタン発酵の過程で消費されて著しく減少したために、消化液中の腐植物質の割合が相対的に増大し、DHが高くなったと考えられる。なお、上述のように消化液中のPVP吸着フルボ酸画分の割合は未処理液に比べ小さかった。消化液では腐植酸の割合が逆に増大していたことから、PVP吸着フルボ酸の減少は、発酵過程においてフルボ酸が微生物の分解を受け、さらにその一部が腐植酸に変化したことによるものと考えられる。発酵に伴う腐植酸およびフルボ酸の化学的変化については現在解析中であり、その結果は別途報告したい。

一方、曝気処理液のDHは45~85%とバラツキが見られた。好気発酵処理施設(表1,  $n=9$ )では、曝気強度がDHと高い正の相関関係( $r=0.965^{***}$ )にあり、曝気強度の高い施設ではDHが消化液と同等以上の値を、逆に低い施設では未処理液と同等の値を示した。曝気強度は発酵温度とも高い正の相関関係( $r=0.899^{***}$ )を示したことから、施設間におけるDHの違いはスラリー中の微生物活性、すなわち微生物による非腐植物質の消費量の差異であると考えられる。

#### 4) FT-IR スペクトル

図2に代表的なスラリーとして、消化液A、曝気処理液Hおよび同施設の原料槽から採取した未処理液A、HのFT-IRスペクトルを示した。曝気処理液Hは、供試ス

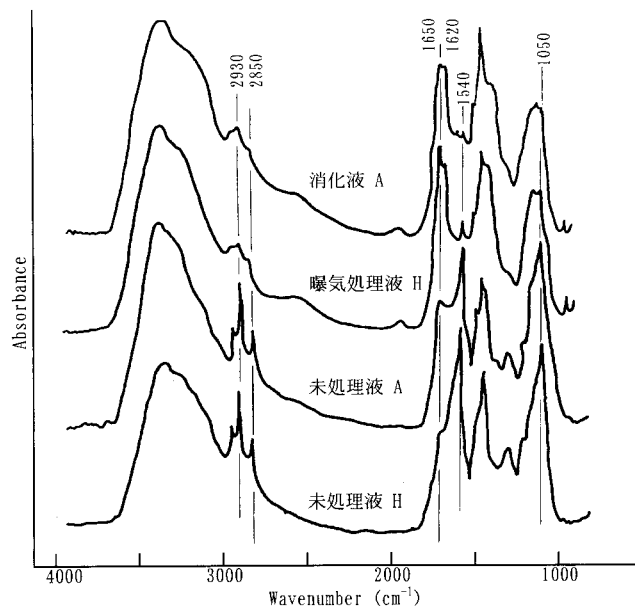


図2 スラリーのFT-IRスペクトル  
英文字は表1に示した施設名を示す。

ラリーの内、曝気強度が最も高いスラリーである(表1)。消化液AのFT-IRスペクトルは曝気処理液Hとよく類似していたが、未処理液と比べるとピークの出現波数や強度が異なった。Stevenson<sup>13)</sup>およびInbarら<sup>11)</sup>によると、FT-IR吸収に対する帰属は次のとおり推測されている。  
3,300~3,400  $\text{cm}^{-1}$ : 水素結合したO-H伸縮振動, 3,090  $\text{cm}^{-1}$ : 芳香族C-Hの伸縮振動, 2,930  $\text{cm}^{-1}$ および2,850  $\text{cm}^{-1}$ : 脂肪族C-Hの伸縮振動, 1,720  $\text{cm}^{-1}$ : カルボキシル基のC=O伸縮振動, 1,655  $\text{cm}^{-1}$ : 芳香族C=C, COO<sup>-</sup>および水素結合したC=Oの伸縮振動, 1,540  $\text{cm}^{-1}$ : アミドのN-H変角振動, 1,520  $\text{cm}^{-1}$ : 芳香環のC=C, 1,450  $\text{cm}^{-1}$ : CH<sub>2</sub>あるいはCH<sub>3</sub>, 1,425  $\text{cm}^{-1}$ : CH<sub>2</sub>あるいはCOO<sup>-</sup>, 1,385  $\text{cm}^{-1}$ : COO<sup>-</sup>あるいはCH<sub>3</sub>, 1,240~1,200  $\text{cm}^{-1}$ : 芳香族CあるいはC-O伸縮, 1,150~1,160  $\text{cm}^{-1}$ : 脂肪族CH<sub>2</sub>, OH基あるいはC-O伸縮, 1,100~1,040  $\text{cm}^{-1}$ : 多糖類のC-O伸縮振動。

未処理液Aのスペクトルは、2,930, 2,850, 1,540  $\text{cm}^{-1}$ の鋭いピークおよび1,050  $\text{cm}^{-1}$ の強いピークが認められた。これらの結果は、未処理液には低級脂肪酸を含む脂肪酸、タンパクおよび多糖類が多く含まれることを示している。これに対し、消化液Aではこれらの波長の吸収帯が消失または相対的に弱くなり、新たに1,620~1,660  $\text{cm}^{-1}$ の吸収帯に強いピークが現れた。他の全ての消化液試料においても、同様の特徴が認められた。これらのことから、消化液は、嫌気発酵の過程でこれらの易分解性有機物が微生物により分解されて減少し、芳香族成分、カルボキシル基およびカルボニル基に富む有機物の割合が高くなると考えられた。この結果は、スラリー中の低級脂肪酸含量および中性糖含量の結果と対応していた(表2)。

なお、曝気処理液Hのスペクトルは消化液Aと極めて

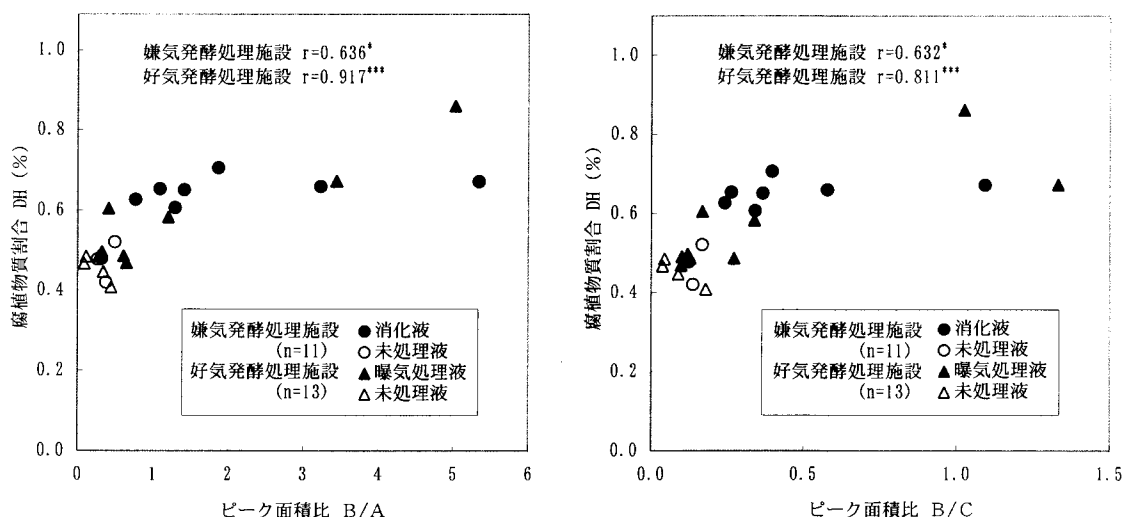


図3 FT-IR スペクトルのピーク面積比と腐植物質割合 DH の関係

A: 脂肪酸成分 ( $2,800\sim 3,000\text{ cm}^{-1}$ ), B: 芳香族, カルボキシレート, カルボニル基成分 ( $1,600\sim 1,700\text{ cm}^{-1}$ ), C: 多糖類成分 ( $950\sim 1,170\text{ cm}^{-1}$ ).

類似しており, スラリーの好気発酵においても嫌気発酵と同様の易分解性有機物の分解が生じていることが推察される。ただし, 各吸収帯の強度は曝気強度により異なり, 曝気強度が弱いほど未処理液のスペクトルに近似する傾向が認められた(データ略)。

このような消化液および曝気強度の高い曝気処理液のスペクトルは, 固液分離された乳牛ふん尿を原料とした腐熟堆肥<sup>11)</sup>のものと同様に類似していた。したがって, スラリーの発酵過程における有機物変化は, 堆肥化と共通する部分のあることが推測された。

#### 5) FT-IR スペクトルピーク面積比と DH の関係

上記の結果から, 発酵によって著しく変化した脂肪酸成分 ( $2,900\sim 3,000\text{ cm}^{-1}$ ), 多糖類成分 ( $950\sim 1,170\text{ cm}^{-1}$ ) および芳香族, カルボキシレート, カルボニル基成分 ( $1,600\sim 1,700\text{ cm}^{-1}$ ) の吸収帯<sup>11,13)</sup>を選定し, ピーク面積を求めた。図3は, 芳香族, カルボキシレート, カルボニル基成分/脂肪酸成分のピーク面積比, 芳香族, カルボキシレート, カルボニル基成分/多糖類成分のピーク面積比と DH の関係を表したものである。各ピーク面積比は, 嫌気および好気発酵にかかわらず DH とそれぞれ正の相関関係を示した。このことは, スラリー中の脂肪酸成分および多糖類成分が減少し, 逆に芳香族, カルボキシレート, カルボニル基成分が増加すると, 腐植物質割合が高まることを意味している。

家畜ふん尿や有機性廃棄物の堆肥化では, このような有機物変化は一般的に認められている。Inbar ら<sup>11)</sup>は乳牛ふん尿の堆肥化試験において, 堆肥試料 FT-IR スペクトルの  $1,655\text{ cm}^{-1}$  (芳香族, カルボキシレート, カルボニル基成分)/ $2,930\text{ cm}^{-1}$  (脂肪酸成分) ピーク高比と腐植物質量, 塩基置換容量との間にそれぞれ高い正の相関関係を認めている。また, Hsu and Lo<sup>12)</sup>も豚ふんの堆肥化試験において, 堆肥の  $1,650\text{ cm}^{-1}/1,050\text{ cm}^{-1}$  (多糖類成分)

ピーク高比および  $1,650\text{ cm}^{-1}/2,930\text{ cm}^{-1}$  ピーク高比が炭素率とそれぞれ高い負の相関関係を示すことを報告している。さらに, ワイン醸造所の有機性廃棄物を原料とした堆肥化試験においても, 堆肥の発酵に伴う脂肪酸成分および多糖類成分に由来する FT-IR 吸収ピークの減少, ならびに芳香族, カルボキシレート, カルボニル基成分に由来するピークの増加が示されている<sup>24)</sup>。本研究で対象とした乳牛ふん尿スラリーの発酵過程においては, 関与する微生物は堆肥化とは異なると想定されるものの, 有機物組成の変化は堆肥化と類似していると考えられる。すなわち, スラリーの発酵は, 易分解性有機物の減少と有機物の安定化と表現することができる。

以上のように, 消化液は, 未処理液や曝気強度の低い曝気処理液に比べ易分解性有機物の含有量が少なく, 腐植物質割合が処理条件にかかわらず安定的に高いことが明らかとなった。曝気処理液の DH は曝気強度の影響を強く受け, 曝気強度が高い場合には消化液と同等以上の値を, 低い場合は未処理液と同等の値を示し, 施設間のバラツキが大きかった。今後は, 消化液に含まれる腐植酸およびフルボ酸中の腐植物質の特徴を明らかにするとともに, 団粒形成能や養分供給能など土壌における機能性を検討する必要がある。

#### 4. 要 約

乳牛ふん尿消化液に含まれる有機物の化学的特徴を明らかにするため, 消化液の腐植物質および非腐植物質の組成を分析するとともに, 赤外吸収スペクトルを測定し, 未処理液および曝気処理液と比較した。分析試料は, 北海道内のスラリー処理施設から採取した消化液7点, 曝気処理液9点, 未処理液8点である。消化液のアルカリ抽出画分に占める低級脂肪酸態炭素および中性糖態炭素の割合は, 未処理液および曝気強度の低い曝気処理液に比べ著しく低

かった。アルカリ抽出画分の腐植物質割合は、スラリーの種類によって明確に異なった。消化液では、PVP吸着フルボ酸の割合は未処理液および曝気強度の低い曝気処理液に比べ小さかったが、腐植酸の割合が著しく高く、その結果腐植物質割合 (DH) が大きかった。曝気処理液では、腐植物質割合はスラリーの曝気強度と対応していた。消化液の FT-IR スペクトルは、脂肪酸成分、タンパクおよび多糖類の減少、ならびに芳香族、カルボキシレートおよびカルボニル基成分の増加を示した。FT-IR スペクトルにおける芳香族、カルボキシレート、カルボニル基成分/脂肪酸成分のピーク面積比、ならびに芳香族、カルボキシレート、カルボニル基成分/多糖類成分のピーク面積比は、DH とそれぞれ高い正の相関関係を示した。以上の結果から、消化液は、未処理液や曝気強度の低い曝気処理液に比べ易分解性有機物の含有量が少なく、腐植物質の含有割合が処理条件にかかわらず高いことが明らかとなった。

**謝 辞** 本研究を進めるにあたり帯広畜産大学の近藤鎌三教授、谷 昌幸助教授から貴重なご助言をいただいた。独立行政法人北海道開発土木研究所の石渡輝夫室長、株式会社コーンズ・エージーの内ヶ島輝美氏から消化液および未処理液試料を快く提供していただいた。また、分析の一部を株式会社ズコーシャの山田直子氏、山川 恵氏に協力していただいた。ここに記して謝意を表します。

#### 文 献

- 1) 松田従三：北海道のバイオガスプラントの現状，積雪寒冷地におけるバイオガスプラントの利用に関する国際シンポジウム，p. 103~109，独立行政法人北海道開発土木研究所，札幌 (2003)
- 2) Kimura, Y., Takahashi, K., Umetsu, N., Amano, T., Ozaki, T., Yasui, S. and Kasuya, H.: Farm scale biogas production system of dairy manure slurry using unused tower silos in cold region. Proceedings of the 10th AAAP Animal Science Congress, p. 131 (2002)
- 3) 松中照夫・成瀬往代・熊井実鈴：乳牛ふん尿のメタン発酵処理に伴う性状変化，土肥誌，**73**，297~300 (2002)
- 4) 渡部 敢：消化液の利用技術，バイオガスシステムによる家畜ふん尿の有効活用，p. 48~53，酪農学園大学エクステンションセンター，江別 (2002)
- 5) 中野益男：スラリー処理における曝気と腐熟の関係，平成9年度十勝地域環境保全型農業高度化検討委員会報告書，p. 82~108，北海道開発局帯広開発建設部，帯広 (1998)
- 6) 笹木伸彦・谷 昌幸・中津智史・筒木 潔・近藤鎌三：黒ボク土に表面施用された各種窒素資材からのアンモニア揮散，土肥要旨集，**49**，129 (2003)
- 7) 松中照夫・石村博之・繁田 誠：バイオガスプラント消化液を施与したチモシー草地からの亜酸化窒素フラックスとその変動要因，同上，**49**，191 (2003)
- 8) 松中照夫・熊井実鈴・千徳あす香：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，土肥誌，**74**，31~38 (2003)
- 9) 三枝俊哉：チモシー草地に対する消化液の施用効果，積雪寒冷地におけるバイオガスプラントの利用に関する国際シンポジウム，p. 262~265，独立行政法人北海道開発土木研究所，札幌 (2003)
- 10) Senesi, N., Miano, T. M. and Brunetti, G.: Humic-like substances in organic amendments and effects on native soil humic substances; in Humic Substances in Terrestrial Ecosystems, ed. A. Piccolo, p. 531~593, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1996)
- 11) Inbar, Y., Chen, Y. and Hadar, Y.: Solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy of composted organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **53**, 1695~1701 (1989)
- 12) Hsu, J.-H. and Lo, S.-L.: Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformations during composting of pig manure. *Environ. Pollut.*, **104**, 189~196 (1999)
- 13) Stevenson, F. J.: Humus Chemistry, 2nd ed., 495 pp., John Wiley & Sons, Inc., New York (1994)
- 14) 日本規格協会編：環境測定 II，水質，JIS ハンドブック，p. 365~372，日本規格協会，東京 (2001)
- 15) 山口武則：チューリン法，堆肥等有機物分析法，p. 143~146，財団法人日本土壤協会，東京 (1999)
- 16) Watanabe, A. and Kuwatsuka, S.: Chemical characteristics of soil fulvic acids fractionated using polyvinylpyrrolidone (PVP). *Soil Sci. Plant Nutr.*, **38**, 31~41 (1992)
- 17) 立川 涼：土壌および液体試料中の有機物の迅速定量法ならびに糖類に関する二，三の定量法，土肥誌，**37**，28~33 (1966)
- 18) Ciavatta, C., Vittori Antisari, L. and Sequi, P.: A first approach to the characterization of the presence of humified materials in organic fertilizers. *Agrochimica*, **32**, 510~517 (1988)
- 19) 保井聖一・筒木 潔・明石憲宗・木村義彰：乳牛ふん尿スラリーに含まれる低級脂肪酸のキャピラリーガスクロマトグラフによる簡易定量法，土肥誌，**75**，83~86 (2004)
- 20) 小菅定雄・山本義弘：スラリーかんがい (スラリイゲーション) その理論と実際，p. 95~102，227~235，312~340，北海道開発局農業水産部，札幌 (1997)
- 21) 羽賀清典：バイオガスシステムの基本原理，バイオガスシステムによる家畜ふん尿の有効活用，p. 16~26，酪農学園大学エクステンションセンター，江別 (2002)
- 22) 菅原 潔・福島正美：生物化学実験法7，タンパク質の定量法，第3版，p. 131~144，学会出版センター，東京 (1990)
- 23) Elvira, C., Sampedro, L., Benitez, E. and Nogales, R.: Vermicomposting of sludges from paper mill and dairy industries with *Eisenia Andrei*: a pilot-scale study. *Bioresour. Technol.*, **63**, 205~211 (1998)
- 24) Inbar, Y., Chen, Y. and Hadar, Y.: Carbon-13 CPMAS NMR and FTIR spectroscopic analysis of organic matter transformations during composting of solid wastes from wineries. *Soil Sci.*, **152**, 272~282 (1991)

### Chemical Characteristics of Organic Matter Contained in the Anaerobically Digested Slurry of Dairy Cow Manure in Comparison to Untreated Slurry and Aerated Slurry

Seiichi Yasui, Kiyoshi Tsutsuki, Norimune Akashi\* and Yoshiaki Kimura\*\*

(*Obihiro Univ. Agric. Vet. Med.*, \**Zukosha Co. Ltd.*, \*\**Hokkaido Pref. Kon-sen Agric. Exp. Stn.*)

In order to characterize the chemical properties of the anaerobically digested slurry of dairy cow manure, in comparison with those of the aerated slurry and untreated slurry, we analyzed the composition of humic and non-humic components contained in these slurries. Fourier-transform infrared (FT-IR) spectra of the slurries were also compared. Among the slurry samples collected from various slurry treatment facilities in Hokkaido, Japan, seven samples of digested slurry, nine samples of aerated slurry, and eight samples of untreated slurry were included. The rates of low molecular weight fatty acids and neutral sugars in the total alkali extractable components of the digested slurries were much lower than those in untreated slurries and aerated slurries with low aeration intensity. The rates of humic substances differed considerably according to the type of slurry. In the digested slurries, the rates of humic acid were much higher, while the rates of PVP-adsorbed fulvic acid were much lower than those of untreated slurries and aerated slurries with low aeration intensity. In consequence, the rate of humic substances in the total alkali extractable substances (DH) was very high in the digested slurry. In the aerated slurry, the rate of humic substances increased with the increase in the intensity of aeration. The FT-IR spectrum of digested slurry showed that the peaks representing aliphatic, protein, and carbohydrate components were extremely low and the peak representing aromatic, carboxylate, and hydrogen-bonded carbonyl group was very high. The ratios of the peak area of aromatic, carboxylate, and hydrogen-bonded carbonyl group over that of the aliphatic group or that of polysaccharides showed a highly significant positive correlation with DH. From these results, it became clear that digested slurry contained lower amounts of easily decomposable organic matter and larger amounts of humic substances independently of the conditions of treatments in comparison to untreated slurry and aerated slurry with low aeration intensity.

*Key words* anaerobically digested slurry of dairy cow manure, Fourier-transform infrared spectra, humic acid, non-humic substances, PVP-adsorbed fulvic acid

(*Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutr.* **75**, 321-327, 2004)