

## 貯蔵中のメタン発酵消化液からのアンモニウムの消失

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者名	宮田,尚稔 池田,英男
発行元	日本土壌肥料学会
巻/号	77巻5号
掲載ページ	p. 577-581
発行年月	2006年10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



## ノ ー ト

貯蔵中のメタン発酵消化液からの  
アンモニウムの消失\*

宮田尚稔\*\*・池田英男\*\*\*

キーワード メタン発酵, 消化液, アンモニア揮散,  
pH, 溶存二酸化炭素

## 1. 緒言

これまで筆者らは、メタン発酵後に発生する消化液を液肥として利用する研究に取り組んできた。本研究で供試した消化液中の窒素 (N) は、無機態窒素が全窒素の9割近くを占め、その大部分がアンモニウム ( $\text{NH}_4^+$ ) で、硝酸 ( $\text{NO}_3^-$ ) をほとんど含まない<sup>1)</sup>。このような特性の消化液を液肥として用いた場合、貯蔵中に消化液から  $\text{NH}_4^+$  が消失することが判明した<sup>1)</sup>。

一般に、 $\text{NH}_4^+$  消失の原因には、硝酸化成後の脱窒<sup>2)</sup> やリン酸アンモニウムマグネシウム (MAP) の生成<sup>3,4)</sup>、アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) 揮散等が考えられる。本研究では、供試消化液として、メタン発酵後に  $0.40 \mu\text{m}$  の精密濾過膜 (MF 膜) を透過したものをを用いたので、液中には一般細菌は存在せず<sup>5,6)</sup>、またマグネシウム濃度は  $5\sim 20 \text{ mg L}^{-1}$  程度であった。そのため、脱窒や MAP 生成が  $\text{NH}_4^+$  消失の主因ではないと判断できる。一方、消化液を草地に表面施用すると、 $\text{NH}_3$  揮散によって消化液中の  $\text{NH}_4^+$  が消失した、とする報告がある<sup>7,8)</sup>。通常  $\text{NH}_3$  揮散は、溶液の pH が 7 を上回ると進行する<sup>9,10)</sup>。既報<sup>1)</sup> で示したとおり、消化液の pH は、あらかじめ 6.5 程度に調整したにもかかわらず、貯蔵中に 8 程度まで上昇したことから、 $\text{NH}_3$  揮散が生じた可能性が高い。

そこで本実験では、 $\text{NH}_3$  揮散が消化液からの  $\text{NH}_4^+$  消失の原因であることを検証するとともに、消化液の pH と温度が  $\text{NH}_3$  揮散に及ぼす影響を調査した。

## 2. 材料および方法

## 1) 実験 1 消化液からのアンモニア揮散

## (1) アンモニア揮散の測定

消化液からの  $\text{NH}_3$  揮散の有無を確認するために、プロムクレゾールグリーン・メチルレッド指示薬を含んだ 2% ホウ酸液を  $\text{NH}_3$  捕集液<sup>11,12)</sup> として用いた。図 1 に示すように、容積 300 mL の密閉容器に消化液 50 mL を入れ、気相部に  $\text{NH}_3$  捕集液 5 mL を入れたトレイを設置した。マグネットスターラーを用いて、500 rpm で消化液を攪拌した。室温は  $23^\circ\text{C}$  に設定した。なお、供試消化液には、乳牛ふん尿、豚ふん、鶏ふん、および生ごみを混合したものを原料として、 $55^\circ\text{C}$  の高温メタン発酵 (滞留時間: 15 日) 後、 $0.40 \mu\text{m}$  の MF 膜を透過したものをを用いた。

処理開始 30, 60, 120 分後に、 $\text{NH}_3$  捕集液中のアンモニウム態窒素 ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ) をイオンクロマトグラフ法で定量した。実験は 2 反復で実施した。

## (2) 消化液からアンモニアが揮散した時の重炭酸イオン濃度および pH の変化

上記実験で供試した消化液を用いて、N 濃度が市販培養液と同程度の  $130 \text{ mg L}^{-1}$  になるように純水で 10 倍に希釈した後、 $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  の硫酸を添加して pH を 6.5 に調整した。対照として、pH を調整しないものを用意した。これら処理液 50 mL をビーカーに入れ、500 rpm で攪拌した。蓋はせず開放とし、室温は  $23^\circ\text{C}$  に設定した。実験は 2 反復で実施した。

処理開始後 1 時間ごとに、消化液中の  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  と重炭酸イオン ( $\text{HCO}_3^-$ ) 濃度、pH を測定した。なお、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$  と  $\text{HCO}_3^-$  はイオンクロマトグラフ法で定量し、pH は pH メータで測定した。また、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$  (g)) が溶解して水和した溶存二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$  (aq)) は、 $\text{HCO}_3^-$  との間の平衡定数を用いて次式<sup>13)</sup> により濃度を算出した。

$$\gamma_0 [\text{CO}_2(\text{aq})] = \gamma_1 [\text{HCO}_3^-] \cdot \gamma_2 [\text{H}^+] / K \quad (1)$$

$$\log K = -356.3094 - 0.06091964 T + 21834.37 / T \\ + 126.8339 \log T + 1684915 / T^2 \quad (2)$$

$\gamma_0\sim\gamma_2$ : 活量係数 (本実験では 1 とした)

K: 溶存二酸化炭素と重炭酸イオンの平衡定数

T: 絶対温度 (K)

## 2) 実験 2 消化液の pH と温度がアンモニア揮散に及ぼす影響

消化液の pH と温度が消化液からの  $\text{NH}_3$  揮散に及ぼす影響を調査した。実験 1 で供試した消化液を 10 倍に純水で希釈した ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$  濃度:  $130 \text{ mg L}^{-1}$  程度) 後、pH を 4.5, 5.5, 6.5, 7.5 に調整したものと、調整しないもの (未調整) の 5 つを用意した。pH の調整には、 $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  の硫酸を用いた。各処理液は、容積 100 mL のサンプル瓶に入れた後、25, 30, 35,  $40^\circ\text{C}$  に設定した恒温器 (NK 式人工気象器 LH-300-RDSMP, 日本医化器械製作所) に、それぞれ置いた。なお、処理液を入れたサンプル瓶は、通気を妨げないようにアルミ箔で軽く蓋をした。以

Hisatoshi Miyata and Hideo Ikeda:  $\text{NH}_4^+$  Loss from the Digestion Sludge of Methane Fermentation in Strage

\* 本報告の一部は、2004 年度日本土壤肥料学会福岡大会シンポジウムにおいて発表した。

\*\* 株式会社クボタ (661-8567 尼崎市浜 1-1-1)

\*\*\* 大阪府立大学大学院生命環境科学研究科 (599-8531 堺市学園町 1-1)

2005 年 11 月 2 日 受付・受理

日本土壤肥料学雑誌 第 77 巻 第 5 号 p. 577~581 (2006)

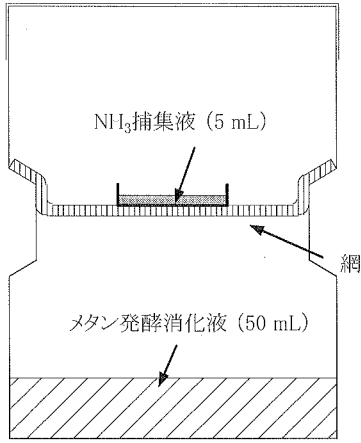


図1 メタン発酵消化液からの揮散アンモニアの捕集方法

上, pH が 4 水準, 温度が 5 水準の計 20 の処理区を設定した。

実験 1 と同様の方法で, 1 日ごとに  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  と  $\text{HCO}_3^-$  濃度, pH を測定し, また溶存  $\text{CO}_2$  濃度を算出した。実験は 2 反復で実施した。

3. 結果

1) 実験 1 消化液からのアンモニア揮散

(1) アンモニア揮散の測定

$\text{NH}_3$  捕集液は, 処理 30 分後に帯赤色から青色に変化した。 $\text{NH}_3$  捕集液に捕集された  $\text{NH}_3\text{-N}$  はしだいに増加し, 処理 120 分後には 1 mg 程度となったので, 消化液からの

$\text{NH}_3$  揮散率は 1~2% と見込まれた (図 2)。

(2) 消化液からアンモニアが揮散した時の重炭酸イオン濃度および pH の変化

図 3 および図 4 に, 消化液中の  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  濃度,  $\text{HCO}_3^-$  濃度, pH, および溶存  $\text{CO}_2$  濃度の推移を示した。

あらかじめ消化液の pH を 6.5 に調整した場合,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  濃度は, 処理 2 時間後までほとんど変化しなかったが, それ以降は低下傾向を示し,  $137 \text{ mg L}^{-1}$  から  $125 \text{ mg L}^{-1}$  となった。 $\text{HCO}_3^-$  濃度は, 処理 2 時間後まで大きく低下し,  $832 \text{ mg L}^{-1}$  から  $648 \text{ mg L}^{-1}$  となった。その後も低下傾向を示したが, 低下の程度は緩やかであった。pH は, 処理 2 時間後まで急激に上昇し, それ以降は 8.0~8.1 程度で安定した。一方,  $\text{CO}_2(\text{aq})$  濃度は処理後 30 分の間に,  $484 \text{ mg L}^{-1}$  から  $91 \text{ mg L}^{-1}$  まで急激に低下したが, 処理 2 時間以降は 8~11  $\text{mg L}^{-1}$  で安定した。

消化液の pH を調整しない場合は, pH を調整した場合に比べて  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  濃度の低下は著しく, 処理 5 時間後の  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  濃度は  $110 \text{ mg L}^{-1}$  となった。しかし,  $\text{HCO}_3^-$  濃度の低下は  $1,072 \text{ mg L}^{-1}$  から  $902 \text{ mg L}^{-1}$  と, 緩やかであった。pH と  $\text{CO}_2(\text{aq})$  濃度はほとんど変化せず, pH は 8.3~8.4,  $\text{CO}_2(\text{aq})$  濃度は 7~9  $\text{mg L}^{-1}$  で推移した。

2) 実験 2 消化液の pH と温度がアンモニア揮散に及ぼす影響

実験に先立って, 各処理液中の  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  濃度を測定し

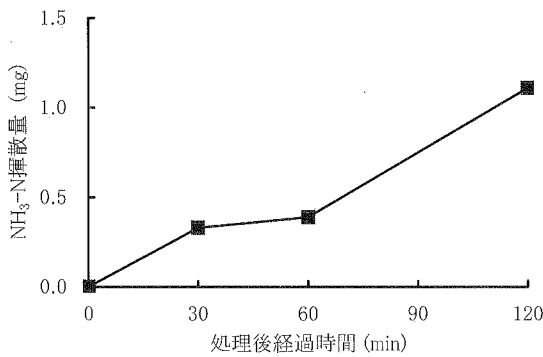


図 2 メタン発酵消化液からのアンモニア揮散

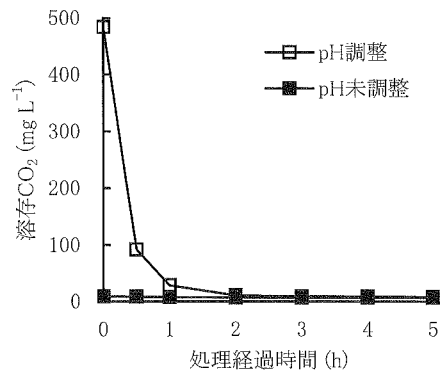


図 4 メタン発酵消化液中の溶存二酸化炭素濃度

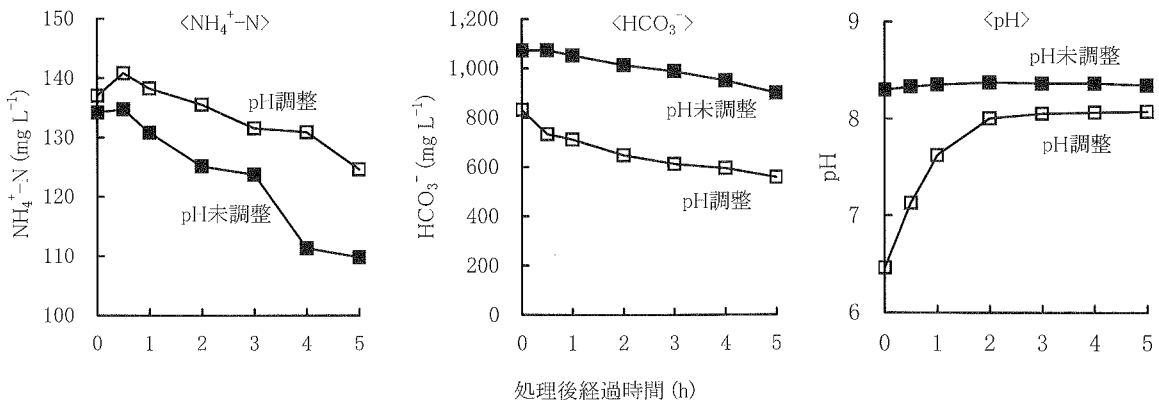


図 3 メタン発酵消化液中のアンモニウム態窒素濃度, 重炭酸イオン濃度および pH

たところ、139~149 mg L<sup>-1</sup>であった。表1に示すように、pH 6.5, 7.5および未調整では、処理4日後のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N濃度は、58~99 mg L<sup>-1</sup>と、低下の程度が著しかった。これに対し、pH 4.5と5.5では、処理4日後のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N濃度は122~139 mg L<sup>-1</sup>と、濃度の低下は抑制

表1 処理4日後のメタン発酵消化液中のアンモニウム態窒素濃度

処理区		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg L <sup>-1</sup> )
温度(°C)	pH	
25	4.5	136
	5.5	123
	6.5	97
	7.5	82
	未調整	73
30	4.5	137
	5.5	124
	6.5	94
	7.5	83
	未調整	69
35	4.5	139
	5.5	128
	6.5	99
	7.5	87
	未調整	78
40	4.5	138
	5.5	122
	6.5	84
	7.5	67
	未調整	58

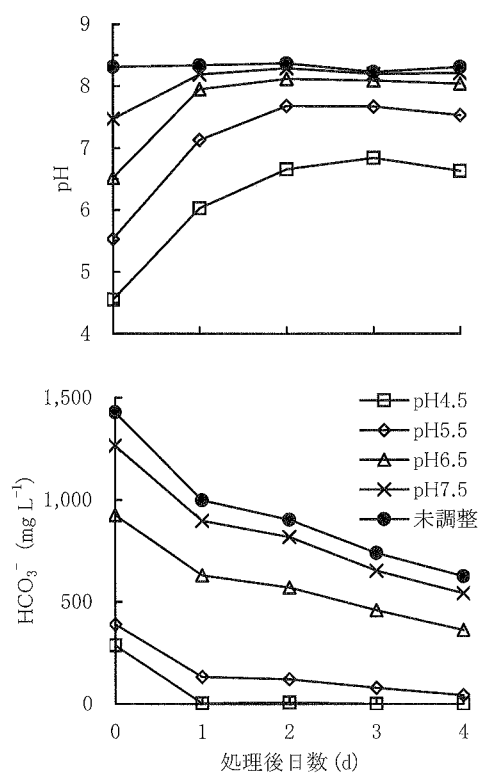


図5 メタン発酵消化液中の重炭酸イオン濃度およびpH (25°C)

された。また、温度の影響について見ると、pH 6.5, 7.5および未調整では、40°CにおけるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N濃度はそれ以外の温度の場合と比べて低かった。これに対し、pH 4.5と5.5では、温度にかかわらずNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N濃度に差はほとんど認められなかった。

図5は、25°CにおけるpHとHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度の推移を示したものである。これによると、いずれの処理区においても、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度の低下に伴って、pHが上昇することがわかった。また、消化液のpHを低く調整するほど、処理後のpH上昇は抑制された。pH 4.5と5.5では、処理4日後のHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度は0~42 mg L<sup>-1</sup>で、pHは6.6~7.5であった。実験1と同様、CO<sub>2</sub>(aq)濃度を算出したところ、処理開始時のCO<sub>2</sub>(aq)濃度は、消化液のpHを低く調整するほど高くなり、pH 4.5と5.5ではそれぞれ13,147 mg L<sup>-1</sup>, 1,873 mg L<sup>-1</sup>と、他の処理区に比べて非常に高かった(図6)。処理1日以降CO<sub>2</sub>(aq)濃度は、いずれの処理区も20 mg L<sup>-1</sup>以下で安定した。

#### 4. 考察

実験1では、2%ホウ酸液をNH<sub>3</sub>捕集液とし、密閉状態において消化液からのNH<sub>3</sub>揮散の有無を検証した。この方法は、気相中のNH<sub>3</sub>の吸収に伴って液面からの揮散が助長されるため、揮散量が過大評価される危険性があるものの、揮散の有無のみを知るには十分である。この結果より、室温でも消化液からNH<sub>3</sub>が揮散することを明らかにした。また、NH<sub>3</sub>が揮散する際には、消化液中のHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>が低下し、それに伴ってpHが上昇する現象が認められた。消化液のpHは、あらかじめ6.5に調整したにもかかわらず、処理終了時には8程度まで上昇した。一般に、こうしたpHの上昇は、CO<sub>2</sub>(aq)やHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>が多い溶液で見られる現象である<sup>14)</sup>。

炭酸化学種の変化は、以下の3つの反応に分けられ、それぞれが平衡をたもっている<sup>15,16)</sup>。

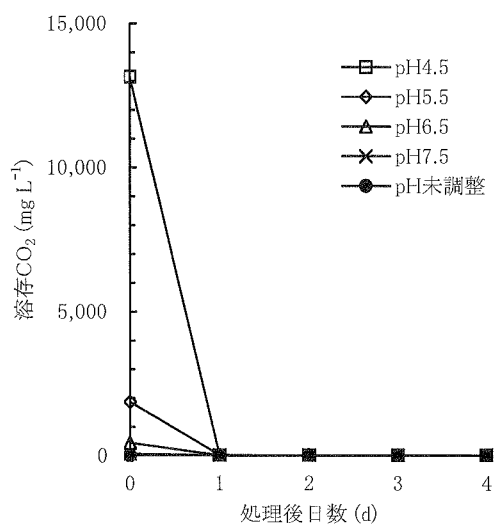
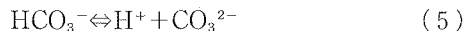
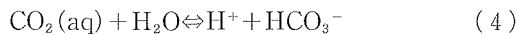


図6 メタン発酵消化液中の溶存二酸化炭素濃度 (25°C)



酸を添加すると、(4)式の左辺に向かう反応が進み、 $\text{HCO}_3^-$  は中和されて、溶液中には炭酸 ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) と、 $\text{CO}_2(\text{g})$  が溶解して水和した  $\text{CO}_2(\text{aq})$  が存在する。 $\text{H}_2\text{CO}_3$  は存在量が小さいので無視される。 $\text{CO}_2(\text{aq})$  濃度は解離平衡とは別に、大気分圧に対する溶解平衡の状態であって、大気下での飽和溶解度は温度によって決定される。したがって、酸を添加することで  $\text{HCO}_3^-$  が中和された場合、一時的に  $\text{CO}_2(\text{aq})$  の過飽和状態が生じるが、この過飽和状態を解消するまでの間は、系は変化を続けることになる。この過飽和状態の解消、つまり(3)式の左辺に向かう反応は、溶液中に生成した  $\text{CO}_2(\text{aq})$  が濃度勾配に従って拡散後、大気中へ放散するという過程を踏むため、(4)式の中和反応に比べて、かなりの時間を要する。この時間差によって、(4)式の中和反応が抑制され、水素イオン ( $\text{H}^+$ ) が蓄積する。その結果、pH は一時的に低下する。過飽和状態が解消されると、(4)式の中和反応が再び進行して、 $\text{H}^+$  の減少する分だけ pH も上昇し、本来の平衡点に戻していくことになる。

本実験では、これらの反応を検証するために、 $\text{CO}_2(\text{aq})$  と  $\text{HCO}_3^-$  との間の平衡定数によって  $\text{CO}_2(\text{aq})$  濃度を算出した。消化液の pH を酸で 6.5 に調整すると、 $\text{CO}_2(\text{aq})$  濃度は一時的に高濃度になった。2 時間後には酸を添加しない場合と同程度まで低下し、その後安定した。このことは、酸の添加によって溶液中に生成した  $\text{CO}_2(\text{aq})$  の過飽和状態を解消するために、酸添加後 2 時間を要したことを示すものである。本実験では、 $\text{CO}_2(\text{aq})$  の過飽和状態が解消され、炭酸化学種の変化が平衡状態に達した時点で、消化液の pH が 8 を超えたために、結果として、消化液からの  $\text{NH}_3$  揮散が進行したものと判断できる。

実験 2 では、消化液の pH と温度が  $\text{NH}_3$  揮散に及ぼす影響を調査した。

消化液の pH を低く調整するほど、 $\text{HCO}_3^-$  濃度の低下および  $\text{CO}_2(\text{aq})$  濃度の一時的な増加は著しく、 $\text{HCO}_3^-$  から  $\text{CO}_2(\text{aq})$  への反応は進行することが明らかになった。溶液中の  $\text{HCO}_3^-$  濃度が  $\text{H}^+$  濃度に比べて大きく低下すると、 $\text{CO}_2(\text{aq})$  の過飽和状態が解消しても追加の中和反応はあまり起こらないために、 $\text{CO}_2(\text{aq})$  が  $\text{H}^+$  の濃度変化、すなわち pH の変化に及ぼす影響は小さくなるものと考えられる。本実験における pH 4.5 と 5.5 では、他の処理区に比べて酸添加後の pH の上昇が抑えられた。また、pH 4.5 と 5.5 では、消化液中の  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  濃度はほとんど低下しなかった。このように、あらかじめ消化液の pH を酸で 5.5 以下に調整することで、pH 上昇は抑えられ、消化液からの  $\text{NH}_3$  揮散を軽減できるものと判断した。また、pH 4.5 と 5.5 では、温度を 25~40°C の範囲で変化させても、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$  濃度に差はほとんど認められず、この温度領域が  $\text{NH}_3$  揮散に及ぼす影響は小さいものと考え

えられた。

一方、酸の添加によって  $\text{HCO}_3^-$  濃度を低下させると、消化液の pH 緩衝能は小さくなる。消化液に pH 緩衝能を付与するためには、30~50 mg L<sup>-1</sup> 程度の  $\text{HCO}_3^-$  が必要である<sup>17)</sup>。本実験では、消化液の pH を 4.5 に調整すると、 $\text{HCO}_3^-$  は完全に  $\text{CO}_2(\text{g})$  として揮散したが、pH を 5.5 に調整した場合には、処理終了時の  $\text{HCO}_3^-$  濃度は 42 mg L<sup>-1</sup> であった。

以上より、消化液の pH を 5.5 程度に調整すれば、温度にかかわらず、 $\text{NH}_3$  揮散を抑制し、かつ pH 緩衝能を付与することが可能である、と結論付けることができる。

## 5. 要約

本研究では、消化液を貯蔵中に  $\text{NH}_4^+$  が消失する原因について検討した。

2% ホウ酸液を  $\text{NH}_3$  捕集液として、貯蔵中の消化液からの  $\text{NH}_3$  揮散を調査した。その結果、常温で貯蔵した消化液から多量の  $\text{NH}_3$  が揮散することが明らかになった。また、消化液に多く含まれる  $\text{CO}_2(\text{aq})$  や  $\text{HCO}_3^-$  が  $\text{CO}_2(\text{g})$  として揮散すると、消化液の pH は上昇するが、このことが  $\text{NH}_3$  揮散に起因するものと判断した。

消化液の pH と温度が  $\text{NH}_3$  揮散に及ぼす影響を調査したところ、pH 5.5 以下では、あらかじめ消化液中の大部分の  $\text{HCO}_3^-$  を  $\text{CO}_2(\text{g})$  として揮散させることで、 $\text{NH}_3$  揮散は抑制された。また pH 5.5 以下では、温度を 25~40°C の範囲で変化させても、 $\text{NH}_3$  揮散に及ぼす温度の影響は少ないものと判断された。

以上のように、 $\text{NH}_3$  揮散が貯蔵中の消化液からの  $\text{NH}_4^+$  消失の原因であることを検証した。また、消化液から  $\text{NH}_3$  が揮散するまでの過程を解明するとともに、あらかじめ消化液の pH を酸性に調整することで  $\text{NH}_3$  揮散が防止できることを明らかにした。消化液を実際に利用するに当たっては、30~50 mg L<sup>-1</sup> 程度の  $\text{HCO}_3^-$  を残して消化液に pH 緩衝能を付与するため、消化液の pH を 4.5 まで下げてしまうのではなく、5.5 程度に調整するのがよい。

## 文 献

- 1) 宮田尚稔・池田英男・小島敬良：メタン発酵消化液が土耕、やしがら耕、ロックウール耕および水耕におけるトマトの生育に及ぼす影響、土肥誌, **76**, 619~627 (2005)
- 2) 小笠原光彦・遠矢泰典：脱窒素活性汚泥法 (生物学的脱窒法), 水処理工学—理論と応用—, 井出哲夫編, p. 296~303, 技報堂出版, 東京 (1990)
- 3) Mamail, D., Pitt, A. P., Cheng, W. Y., Loiacono, J. and Jenkins, D.: Determination of ferric chloride dose to control struvite precipitation in anaerobic sludge digesters. *Water Environ. Res.*, **66**, 912~918 (1994)
- 4) 斎藤 豊・高山真紀・原田浩幸・川上正宏：下水消化汚泥の曝気によるリン酸イオン除去に関する研究, 下水道協会誌, **33**, 39~49 (1996)
- 5) 大庭真治：清澄ろ過装置, 環境技術・装置大辞典 I, 「環境技術・装置大辞典」編集委員会編, p. 670~679, 産業調査会, 東京 (2003)

- 6) 大谷敏郎・佐瀬勘紀・豊田裕道：園芸施設の動向と環境問題 (III)―膜分離技術の施設園芸への適用, 農業施設, **26**, 105~114 (1995)
- 7) 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)
- 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, 同上, **74**, 31~38 (2002)
- 9) Culp, R. L. and Culp, G. L.: アンモニア・ストリッピング, 廃水の高度浄化法, 綾日出教監訳, p. 49~64, 公害対策技術同友会, 東京 (1975)
- 10) 渡部 勇: アンモニアストリッピング, 環境技術, **112**, 132~133 (2003)
- 11) 深山政治・升田 明・徳永美治・森 哲郎・森田禧代子・赤塚 恵: 全窒素, 土壤養分分析法, 土壤養分測定法委員会編, p. 171~178, 養賢堂, 東京 (1994)
- 12) 熊沢喜久雄: 発光分光分析法による重窒素定量法, 重窒素利用研究法, 三井進午・吉川春寿・中根良平・熊沢喜久雄編, p. 31~33, 学会出版センター, 東京 (1980)
- 13) Plummer, L. N. and Busenberg, E.: The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 1011~1040 (1982)
- 14) Smith, L. D.: 用水の酸度調節, 野菜・花きのロックウール栽培, 池田英男・篠原 温訳, p. 53~60, 誠文堂新光社, 東京 (1989)
- 15) 猿橋勝子: 炭酸ガスと炭酸物質, 海水の化学, p. 242~269, 東海大学出版会, 東京 (1970)
- 16) Stumm, W. and Morgan, J. J.: Dissolved Carbon Dioxide, *Aquatic Chemistry*, p. 148~205, John Wiley & Sons, Inc., New York (1996)
- 17) 橘 昌司: 栽培ノウハウー野菜, 植物工場ハンドブック, 高辻正基編, p. 165~166, 東海大学出版会, 東京 (1997)