

異なる廃棄物原料由来のバイオ炭の化学処理によるリン酸の形態変化とリン施肥効果

増渕由香、佐藤伸二郎*

1) 創価大学大学院理工学研究科 〒192-8577 東京都八王子市丹木町 1-236

Changes in phosphorus forms and phosphorus fertilizer effect of chemically treated biochars derived from different organic waste

Yuka Masubuchi, Shinjiro Sato*

1) *Graduate School of Science and Engineering, Soka University*

* *Corresponding author: ssato@soka.ac.jp*

2025年5月18日受付, 2025年6月3日受理

Abstract As phosphorus (P) resources become increasingly depleted, biochar is attracting attention as means to recycle P resources. Biochar is a carbonized organic material at high temperatures under limited oxygen environment and can be used as P fertilizer by using P-rich biological waste as a raw material leading to effective waste management. However, the challenge has been that P in biochar is in forms that are difficult for plants to utilize. In this study, biochars were made from different raw materials such as chicken manure (CM) and sewage sludge (SS), and calcium carbonate (CaCO_3 : Ca) and potassium acetate (CH_3COOK : K) were added in an attempt to change the forms of P in biochar and make it more readily available to plants. Both raw materials were mixed at 0%, 2.5%, 5%, 10%, and 20% (w/w) CaCO_3 and 0% and 5% (w/w) CH_3COOK , then pyrolyzed at 400 °C, 600 °C, and 800 °C, followed by measurements of P availability and species in biochars. A bioassay pot experiment was conducted using K-treated SS biochar with or without nitrogen (N) fertilizer to test P fertilizer effect of biochar for a plant (Japanese mustard spinach). Experimental results showed that when CaCO_3 was added to raw materials before pyrolysis, P was fixed in biochar in a stable form and expected to be effective as a slow-release fertilizer, particularly at the highest pyrolysis temperature, confirmed by P sequential extraction and X-ray diffraction (XRD) results. On the other hand, P sequential extraction and XRD confirmed that when CH_3COOK was added, P was transformed from stable forms into forms that were readily available and easily absorbable by plants. From the bioassay experiment, the plant biomass was highest with an application of K-treated SS biochar coupled with N fertilizer, which was not significant with that with chemical fertilizer. However, SS biochar alone, Ca-treated SS biochar, or K-treated SS biochar without N fertilizer showed reduced

biomass, which was equivalent with that with no amendments at all (soil only). Nevertheless, P absorbed by the plant was not significantly different among all treatments, indicating all biochars may have provided enough P to plant. It was shown that even Ca- or K-treated biochar alone did not suffice to replace chemical fertilizer unless added with N fertilizer especially for leafy plant such as spinach. In conclusion, the study showed that Ca-treatment of raw materials with 0~5% rate could enhance stable forms of P, but K-treatment with 5% rate could improve available forms of P after high temperature pyrolysis, and that particularly K-treated biochar could be used as an alternative to P fertilizers by modifying the biochar production process.

Keywords: Biochar, chicken manure, phosphorus fertilizer, phosphorus fractions, sewage sludge

1. 序論

植物の生育に必要な土壌三大要素として窒素 (N)、リン (P)、カリウム (K) がある。近年リン資源の枯渇が示唆され、豊富なリンを含む廃棄物からのリン再利用の研究などが進められている (Rittmann et al. 2011)。豊富なリンを含む資源として下水汚泥や鶏糞などがあるが、原料のまま土壌施用すると環境汚染につながるものが指摘されている。従って、原料を熱分解しバイオ炭とし、土壌に施用する研究が行われている (Manogaran et al. 2022)。

バイオ炭中のリンはほとんどが無機リンである。無機リンは原料中に含まれる様々な金属イオンと結合していて、難溶化している (Lu et al. 2023)。その中でも、鉄 (Fe) やアルミニウム (Al) と結合した難溶性リンの形態となり微生物の分解が困難になるため、植物利用が低いことが問題である。そのため、バイオ炭にカルシウム (Ca) やカリウム (K) を添加させることで、Fe や Al との結合を防げることが知られている。炭酸カルシウムを原料と共に炭化を行うことで、緩効性リンとして期待できる Ca 結合形態のリンに移行することが知られている (Zhu et al. 2023)。また、酢酸カリウムと共に炭化を行うことで、易溶性リン形態に移行することが報告されている (Buss et al. 2022)。

バイオ炭中のリンの形態を検討することは、バイオ炭をリン肥料として利用検討する上で重要である。バイオ炭

中のリン形態は異なる溶液によって溶解された抽出液に含まれるリン量を測定することで化学的に分析することが可能である。土壌中のリン酸の形態を分析する方法として、Hedley 逐次分画法が一般的によく使われており (Xu et al. 2016)、その手法をバイオ炭のリン酸の形態の分析に応用することが可能である。しかし、これらの処理による原料による違いや、炭化温度、Ca やKの混合比によるリンの形態変化については既往研究が少ないため、さらなる研究を行う必要がある。

従って、本研究では異なる原料を用いた化学処理バイオ炭の作成と、それらのバイオ炭のリン酸形態の変動、さらに作物栽培によるバイオ炭の肥料効果を明らかにすることを目的とした。

2. 材料と方法

2.1. 実験材料

2.1.1. バイオ炭原料

リン酸形態実験に使用した鶏糞は、東京都八王子市の養鶏場から2023年6月に採取し、創価大学内屋外で初期乾燥させた後、85℃の乾燥機内で乾燥させた。乾燥させた鶏糞は篩で粒径2 mm以下に揃えた。

発酵残渣は、琵琶湖流域で回収された下水汚泥を基質とした中温メタン発酵残渣を遠心分離機 (Allegra X-30R, Beckman Coulter) を用いて4700 rpmで10分間、25℃の条件で遠心分離した。固液分離をした固形

分は、60℃の乾燥機内で乾燥させた。乾燥させた発酵残渣は篩で粒径 2 mm 以下に揃えた。

ポット栽培実験で使用した発酵残渣は、採取された下水汚泥を基質とし、滋賀県立大学内にて 200 L 中温メタン発酵槽から採取したメタン発酵汚泥を 4500 rpm で 10 分間遠心分離した。上澄み液と沈殿物に分け、遠心後の固形分を窒素でパージしたポリタンク内で 3 日間放置した。放置後、得られた上澄み液と同量の水道水を投入して軽く混ぜ、3.5 mol L⁻¹ NaOH 溶液を加えて pH を 10 に調整した。その後 1.5 日間攪拌した。pH 処理液を取り出し固液分離をした固形分を廃液タンクに保存し冷蔵した。4℃で冷蔵された発酵残渣を屋外で初期乾燥させた後、60℃の乾燥機内で乾燥させた。乾燥させた発酵残渣は篩で粒径 2 mm 以下に揃えた。

2.1.2. バイオ炭

未処理バイオ炭は 2 mm 以下に揃えた各原料を、45℃の乾燥機内で一晩乾燥させた。これを坩堝に入れ、さらに通気孔の空いた金属容器に密閉し、昇温速度 5℃ min⁻¹、炭化温度 400℃、600℃、800℃、保持時間 2 時間で電気マッフル炉 (FUW242PA, ADVANTEC) にて炭化した。作製したバイオ炭は篩で粒径を 500 μm 以下に揃えた。発酵残渣および鶏糞原料の未処理バイオ炭を、未発酵炭および未鶏糞炭と略称する。

炭酸カルシウム処理では、未処理バイオ炭と同様の手順で粒径を揃えた各原料に対して、重量比 2.5%、5%、10%、20% の混合比になるように炭酸カルシウムを加え、乾燥状態で 5 分間混合した。これを昇温速度 5℃ min⁻¹、炭化温度 400℃、600℃、800℃、保持時間 2 時間で炭化した。作製したバイオ炭は篩で粒径を 500 μm 以下に揃えた。発酵残渣および鶏糞原料の炭酸カルシウム処理バイオ炭を、Ca 発酵炭および Ca 鶏糞炭と略称する。

酢酸カリウム処理では、未処理バイオ炭と同様の手順で粒径を揃えた発酵残渣 30 g あるいは鶏糞 40 g に対して、重量比 5% の混合比となるように酢酸

カリウム 1.5 g あるいは 2 g を 20 mL あるいは 60 mL の純水に溶かして、300 mL ビーカーに移し混合した。3 時間静置し含浸させた後、60℃の乾燥機内で乾燥させた後に、昇温速度 5℃ min⁻¹、炭化温度 400℃、600℃、800℃、保持時間 2 時間で炭化した。作製したバイオ炭は篩で粒径を 500 μm 以下に揃えた。発酵残渣および鶏糞原料の酢酸カリウム処理バイオ炭を、K 発酵炭および K 鶏糞炭と略称する。

2.1.3. 供試土壌

栽培実験には、滋賀県立大学内の環境科学部圃場実験施設から 2024 年 11 月に採取した土壌を用いた。篩を用いて 9.5 mm 以下にした湿土壌を 45℃の乾燥機内で 2 ~ 3 日間乾燥させた。土壌は篩を用いて粒径を 2 mm 以下に揃えてから実験に使用した。

2.1.4. 化成肥料

栽培実験では、窒素肥料は尿素 (N 46%含有、朝日工業)、リン肥料は過リン酸石灰 (P₂O₅ 17.5%含有、朝日工業)、カリウム肥料は塩化加里 (K₂O 60%含有、たまごや) を用いた。これらを坩堝と乳鉢に取り、すりつぶして粉状にしてから使用した。

2.2. 実験方法

2.2.1. リン酸形態実験

原料およびバイオ炭のリン酸逐次抽出は、Hedley 逐次分画法をもとにバイオ炭用に改編された手法 (Xu et al. 2016) に従い測定した。

逐次抽出実験は 50 mL 遠沈管に原料およびバイオ炭 0.2 g と各溶液 20 mL を加え、往復振盪機を用いて 160 rpm で 16 時間振盪した。振盪後、遠心分離機で 30 分間遠心分離を行い、液分を PR 製フィルターホルダーに 0.8 μm メンブレンフィルターを用いてサンプルをろ過し、分析試料とした。この際に、メンブレンフィルター上に残った固形分を、遠心分離後の固形分が入った 50 mL 遠沈管に、測り取った次の溶液 20 mL を用いて流し入れた。これを 16 時間振盪し同様の操作を行っ

た。各溶液は純水、 $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ 、 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ 、 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ の順番で行った。各溶液で抽出されたろ液を $0.45 \mu\text{m}$ メンブレンフィルターを用いてサンプルをろ過し、分析試料とした。 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ 抽出後に残った固形分とろ紙に残った固形分は全量を 50 mL コニカルビーカーに純水を用いて流し入れた。ビーカーのサンプルを乾燥後、原料およびバイオ炭の全リンと同様に堆肥等有機物分析法（財団法人日本土壌協会2010）に従って、バイオ炭を分解することで得た溶液を残渣リンとして用いた。

分析試料をpH調整した後、オートアナライザー（FIAlyzer 2000, FIAlab Instruments）を用いてリン・モリブデンブルー吸光光度法によってろ液のリン酸濃度を測定した。

2.2.2. ポット栽培実験

ポット栽培実験は、創価大学工学部実験室内($25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$)に設置された光源付き3段ラック内で行われ、2024年12月2日から2025年1月7日までの36日間、コマツナ (*Brassica rapa* var. *perviridis*) を栽培した。栽培試験区は、化学肥料とバイオ炭のどちらも施用しない土壌のみの区（無肥区）、化学肥料のみの区（化肥区）、未発酵炭1% (w/w) 施用区（未発酵炭区）、Ca発酵炭1% (w/w) 施用区（Ca発酵炭区）、K発酵炭1% (w/w) 施用区（K発酵炭区）、K発酵炭1% (w/w) と窒素肥料施用区（K発酵炭N区）、K鶏糞炭1% (w/w) と窒素肥料施用区（K鶏糞炭N区）の7区とした。これらの試験区において、それぞれ5反復で栽培を行った。

ポット（4号、0.4 L）の底に軽石を敷き詰め、その上を不織布で覆い、土壌300 gを充填した。各施用物は300 gの土壌とよく混合して、ポットに充填した。化学肥料は東京都の褐色森林土におけるコマツナ施肥基準 ($\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O} = 14:12:12 \text{ kg } 10 \text{ a}^{-1}$) に合わせて施肥をした。これらのポットに土壌の最大容水量の50%になるように逆浸透膜水を加え、一晩静置した。

コマツナの種子は土壌を一晩静置した翌日に、土壌

表層約1 cmを攪拌し1ポットにつき8粒播種し、35日間、土壌水分含有量を50%に維持した。水やりは9:00～13:00の間に毎日行った。10日目に間引きを行い、生育の良い固体をポット当たり2株だけ残した。その後26日間栽培を続けた。

栽培後は地上部（葉部・茎部）と地下部（根部）に分けて収穫した。その後植物体を 45°C の乾燥機内で3日以上乾燥させてから、分析に用いた。K鶏糞炭N区は発芽して生育したのは5ポット中8株だけであり、そのうち収穫できたのは2株だけであった。K鶏糞炭N区以外の植物体は2株合計で算出し、K鶏糞炭N区は1ポット1株の2連の平均値で算出した。植物体は乾燥重量、全炭素、全窒素、全リン、全カリウムを分析した。

2.3. 分析方法

2.3.1. pHと導電率

土壌のpHは土壌環境分析法（土壌環境分析編集委員会1997）に従い、風乾土壌10 gと純水20 mLを往復振盪機で160 rpmで1時間振盪した後、pHメーター（LAQUA F-71, HORIBA）で測定した。バイオ炭のpHは標準の方法（Singh et al. 2017）に従い、風乾バイオ炭2 gと純水20 mLを往復振盪機で160 rpmで1時間振盪した後、pHメーターで測定した。

土壌の導電率は土壌環境分析法（土壌環境分析編集委員会1997）に従い、風乾土壌5 gと純水25 mLを往復振盪機で160 rpmで1時間振盪した後、ECメーター（SEVEN Easy, METTLER TOLEDO）で測定した。バイオ炭の導電率は標準の方法（Singh et al. 2017）に従い、風乾バイオ炭2 gと純水20 mLを往復振盪機で160 rpmで1時間振盪した後、ECメーターで測定した。

2.3.2. 水溶性リン酸、可給態リン酸、全リン

原料およびバイオ炭の水溶性リン酸は、風乾試料0.2 gと純水30 mLを往復振盪機で160 rpmで16時間振盪した後、遠心分離で5分間遠心分離し、上澄み液を

0.45 μm メンブレンフィルターでろ過し、分析試料とした。

土壌の可給態リンは、標準の Mehlich 3 抽出法 (Kuo 1996) に従い、風乾土壌 2 g と Mehlich 3 抽出溶液 20 mL を往復振盪機で 200 rpm で 5 分間振盪した後、0.45 μm メンブレンフィルターでろ過し、分析試料とした。原料およびバイオ炭の可給態リンは標準の 2% ギ酸抽出法 (Rajan et al. 1992) に従い、風乾試料 0.25 g と ギ酸 25 mL を往復振盪機で 160 rpm で 30 分間振盪した後、0.45 μm メンブレンフィルターでろ過し、分析試料とした。

原料およびバイオ炭の全リンは、堆肥等有機物分析法 (財団法人日本土壌協会 2010) に従い、風乾試料 0.5 g を硝酸、濃硫酸および過塩素酸で全量分解した後、0.45 μm メンブレンフィルターでろ過し、分析試料とした。植物体の全リンは、硝酸・過塩素酸分解法 (植物栄養実験法編集委員会 1990) に従い、風乾地上部試料 0.1 g を全量分解した後、0.45 μm メンブレンフィルターでろ過し、分析試料とした。

水溶性リン酸、可給態リン酸、全リンおよび逐次抽出後の分析試料は、測定前に pH 調整を行った。希釈倍率に合わせた試料量をメスフラスコに入れ、pH 指示薬 (0.25% w/v 2,4-ジニトロフェノール) を 2 滴ほど加え、NaOH あるいは HCl で調整後、純水で定量して、オートアナライザーを用いてリン・モリブデンブルー吸光光度法によって試料のリン酸濃度を測定した。

2.3.3. 表面結晶構造

バイオ炭の表面の結晶構造は、X 線回析装置 (D8 ADVANCE, BRUKER) を用いて、測定範囲は $10^\circ \sim 70^\circ$ 、電圧は 40 kV、電流は 40 mA、 2θ は 26° で測定した。

2.3.4. 植物体乾燥重量

収穫したコマツナの地上部 (葉部、茎部) と地下部 (根部) は、超音波洗浄機 (AS482, アズワン) と水道水を用いて洗浄してから重量測定に用いた。乾燥重量は洗浄後の水分を十分にふき取ってから 75°C の乾燥機内で完全に乾燥させてから電子天秤 (ASP413, アズワン)

を用いて測定した。

2.4. 統計分析

実験の分析結果は、各分析項目別に試験区に対する分散分析 (一元配置、 $p < 0.05$) を行った。また、各分析項目別に Tukey 法を用いて多重比較分析 ($p < 0.05$) を行った。統計解析には、STATISTICA 6.1 (StatSoft Inc., Tulsa, OK, USA) を用いた。

3. 結果

3.1. 炭酸カルシウム処理バイオ炭

3.1.1. pH

発酵残渣原料の pH は 7.41 で、 400°C と 600°C の発酵炭では炭酸カルシウム処理によるわずかな pH の上昇が見られ、 800°C 発酵炭では炭酸カルシウム処理による pH の大幅な上昇が見られた (Fig. 1a)。鶏糞原料の pH は 6.68 で、各温度の鶏糞炭では炭酸カルシウム処理によって pH の上昇が見られたが、炭酸カルシウム混合比による大きな変化は見られなかった (Fig. 1b)。

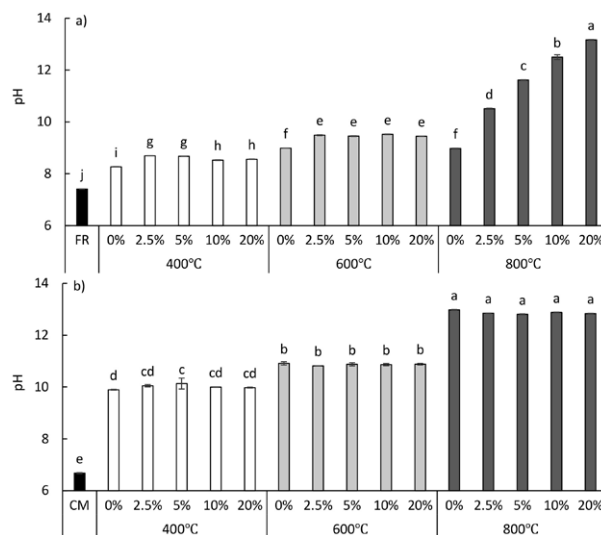


Fig 1. pH of fermentation residue (FR) and FR-biochars (a) and chicken manure (CM) and CM-biochars (b) processed with different calcium carbonate rates and pyrolysis temperatures

Different letters denote significant differences among treatments by 5%.

3.1.2. 水溶性リン酸、可給態リン酸、全リン

発酵残渣原料の水溶性リン酸は 1.57 g kg^{-1} で、炭酸カルシウム混合比の増加と共に水溶性リン酸が減少した (Fig. 2a)。鶏糞原料の水溶性リン酸は 4.03 g kg^{-1} で、炭化後に水溶性リン酸の減少が見られた (Fig. 2b)。炭化温度の上昇と共に水溶性リン酸が減少し、 800°C 鶏糞炭では水溶性リン酸がほとんど抽出されなかった。 400°C 鶏糞炭では炭酸カルシウム混合比の増加と共に、水溶性リン酸の減少が見られた。

発酵残渣原料の可給態リン酸は 9.10 g kg^{-1} で、炭酸カルシウム処理によって可給態リン酸が最大であったのは 800°C の発酵炭であった (Fig. 3a)。 400°C と 600°C の発酵炭と比較し、それぞれの炭酸カルシウム混合比で 800°C 発酵炭において可給態リン酸が高い値となった。鶏糞原料の可給態リン酸は 10.8 g kg^{-1} で、炭化後に可給態リン酸の増加が見られた (Fig. 3b)。 400°C と 600°C の鶏糞炭では、炭酸カルシウム混合比の増加と共に可給態リン酸の減少が見られた。 800°C 鶏糞炭では 2.5% および 5% の炭酸カルシウム混合比の場合において、 800°C の鶏糞炭よりも可給態リン酸が増加したが、

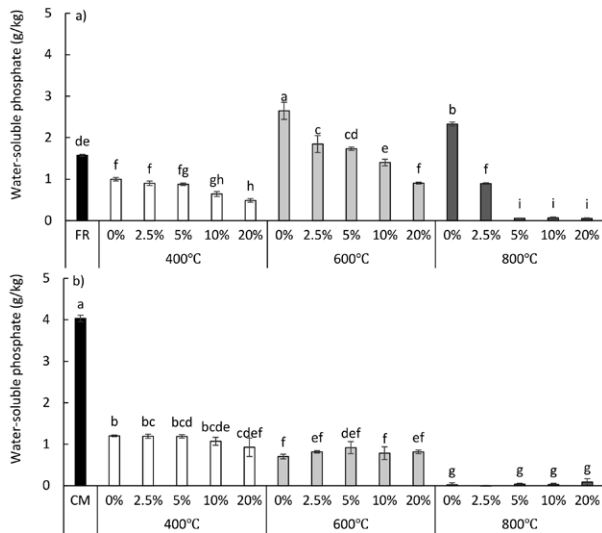


Fig 2. Water-soluble phosphate of fermentation residue (FR) and FR-biochars (a) and chicken manure (CM) and CM-biochars (b) processed with different calcium carbonate rates and pyrolysis temperatures. Different letters denote significant differences among treatments by 5%.

炭酸カルシウム混合が多いと可給態リン酸が減少した。

発酵残渣原料の全リンは 37.5 g kg^{-1} で、炭化温度の上昇と共に全リン濃度が増加した (Fig. 4a)。鶏糞

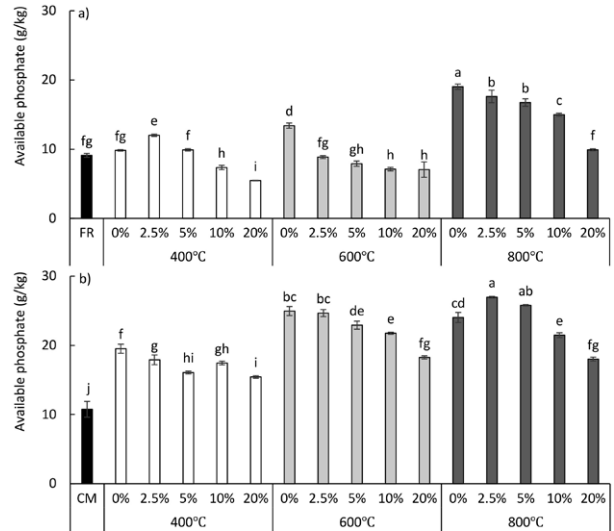


Fig 3. Available phosphate of fermentation residue (FR) and FR-biochars (a) and chicken manure (CM) and CM-biochars (b) processed with different calcium carbonate rates and pyrolysis temperatures. Different letters denote significant differences among treatments by 5%.

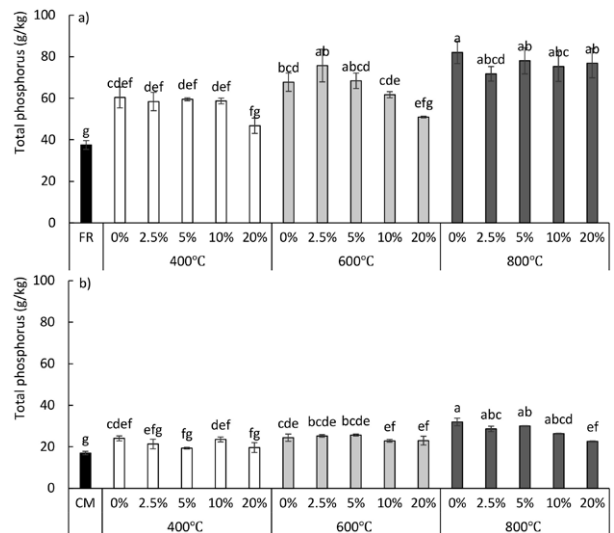


Fig 4. Total phosphorus of fermentation residue (FR) and FR-biochars (a) and chicken manure (CM) and CM-biochars (b) processed with different calcium carbonate rates and pyrolysis temperatures. Different letters denote significant differences among treatments by 5%.

原料の全リンは 17.0 g kg^{-1} で、炭化後に全リンの濃度が増加し、炭酸カルシウム混合比の増加に伴って減少傾向であった (Fig. 4b)。

3.1.3. 逐次抽出リン酸形態

発酵炭の水抽出リン酸と NaHCO_3 抽出リン酸の割合は、原料および炭酸カルシウム処理炭を通して比較的 low、それぞれ $0 \sim 3\%$ および $2 \sim 6\%$ の範囲で変動した (Fig. 5a)。 NaHCO_3 抽出リン酸は、 800°C 発酵炭で原料よりも低い割合を示した。 NaOH 抽出リン酸の割合は原料で 58% であり、 400°C および 600°C の発酵炭では大きな変化は見られなかった ($54 \sim 64\%$)。しかし、 800°C 発酵炭では炭酸カルシウム混合比の増加に伴い大幅な減少 ($21 \sim 56\%$) が観察された。 HCl 抽出リン酸の割合は、炭化により原料 (20%) と比較して増加し、 400°C および 600°C の発酵炭では炭酸カルシウム混合比の増加に伴い減少したが、 800°C 発酵炭では増加する傾向が見られた。残渣リンの割合は、原料の 14% と比較して全ての処理区で low ($2 \sim 11\%$)、炭化温度による明確な傾向は見られなかった。

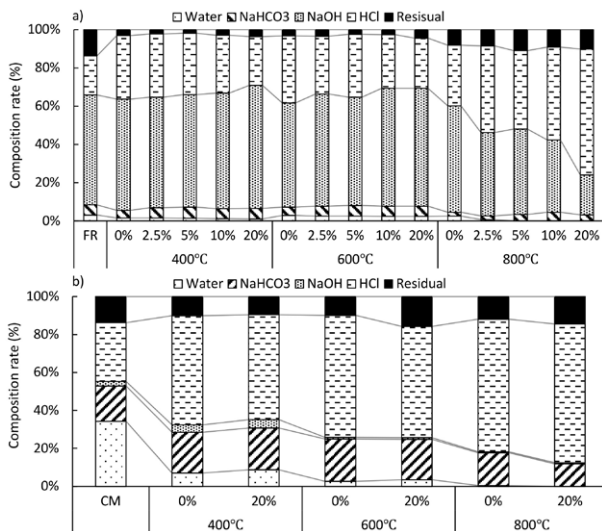


Fig 5. Phosphorus fraction composition rate of fermentation residue (FR) and FR-biochars (a) and chicken manure (CM) and CM-biochars (b) processed with different calcium carbonate rates and pyrolysis temperatures

鶏糞炭の水抽出リン酸の割合は、原料の 34% から炭化処理により大幅に減少し ($0 \sim 9\%$)、炭酸カルシウム混合による顕著な影響は見られなかった (Fig. 5b)。 NaHCO_3 抽出リン酸の割合は、 400°C および 600°C の鶏糞炭では原料 (19%) とほぼ同程度 ($21 \sim 22\%$) であったが、 800°C 鶏糞炭では減少し (17%)、炭酸カルシウム混合によりさらに低下した (12%)。 NaOH 抽出リン酸の割合は原料で 2% と low、 400°C 鶏糞炭でわずかに増加 ($4 \sim 5\%$) したものの、高温では減少し、全ての処理区で全リンに占める割合は低かった ($0 \sim 5\%$)。 HCl 抽出リン酸の割合は、炭化温度の上昇に伴い増加し、炭酸カルシウム混合による顕著な影響は見られなかった。残渣リン酸の割合は、原料 (14%) と比較して未鶏糞炭で減少し ($10 \sim 12\%$)、炭化温度の上昇に伴い減少する傾向が見られた。 600°C および 800°C の鶏糞炭では、炭酸カルシウム混合により残渣リンが増加した。

3.1.4. 表面結晶構造

400°C 発酵炭では、未処理炭において目立ったピークが見られなかったが、炭酸カルシウム処理により方解石

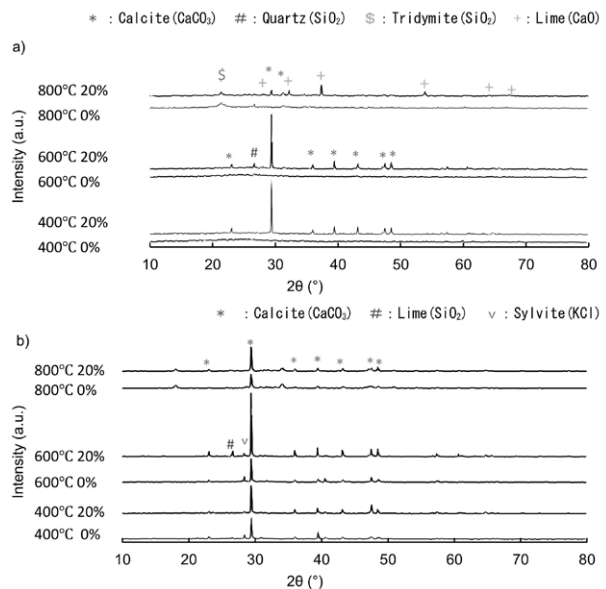


Fig 6. X-ray diffraction pattern of fermentation residue-biochars (a) and chicken manure-biochars (b) processed with different calcium carbonate rates and pyrolysis temperatures

(Calcite; CaCO_3) の結晶が見られた (Fig. 6a)。混合比の増加と共に方解石の結晶度が増加した。石英 (Quartz; SiO_2) の結晶も見られた。炭酸カルシウム処理により方解石のピークが見られたと考えられる。600°C 発酵炭では、400°C 発酵炭と同様に方解石と石英のピークが見られ、炭酸カルシウム混合比の増加に伴い結晶度が増加した。800°C 発酵炭でも同様に方解石と石英のピークが見られた。しかし、石英のピークは小さくなり、トリディマイト (Tridymite; SiO_2) のピークが強く現れた。また、10% 以上の混合比における試験区では石灰 (Lime; CaO) のピークが現れた。

400°C と 600°C の鶏糞炭では、方解石とシルバイト (Sylvite; KCl) の結晶構造が見られた (Fig. 6b)。方解石は炭酸カルシウム混合比の増加に伴って結晶度が増加したが、シルバイトは混合比の増加によって結晶度の減少が見られた。800°C 鶏糞炭ではシルバイトの結晶が見られず、方解石のピークのみ見られた。

3.2. 酢酸カリウム処理バイオ炭

3.2.1. pH

発酵残渣原料の pH は 7.5 で、原料と比較して炭化後に pH の上昇が見られた (8.45 ~ 9.44; Fig. 7a)。酢酸カリウム処理により、未処理炭よりも高い値となった (9.33 ~ 9.96)。鶏糞原料の pH は 6.94 で、炭化後に pH の上昇が見られた (10.2 ~ 13.4; Fig. 7b)。酢酸カリウム処理により、未処理炭よりも高い値となった (10.9 ~ 13.4)。

3.2.2. 水溶性リン酸、可給態リン酸、全リン

発酵残渣原料の水溶性リン酸は 1.48 g kg^{-1} で、全ての炭化温度において酢酸カリウム処理によって未処理炭よりも高い水溶性リン酸が抽出された (Fig. 8a)。鶏糞原料の水溶性リン酸は 2.68 g kg^{-1} で、炭化後に水溶性リン酸が減少した (Fig. 8b)。800°C 鶏糞炭では、水溶性リン酸がほとんど抽出されなかった。400°C と 600°C の鶏糞炭では、酢酸カリウム処理によって未処理炭よりも低い水溶性リン酸が抽出された。

発酵残渣原料の可給態リン酸は 10.1 g kg^{-1} で、全ての炭化温度において酢酸カリウム処理により未処理炭

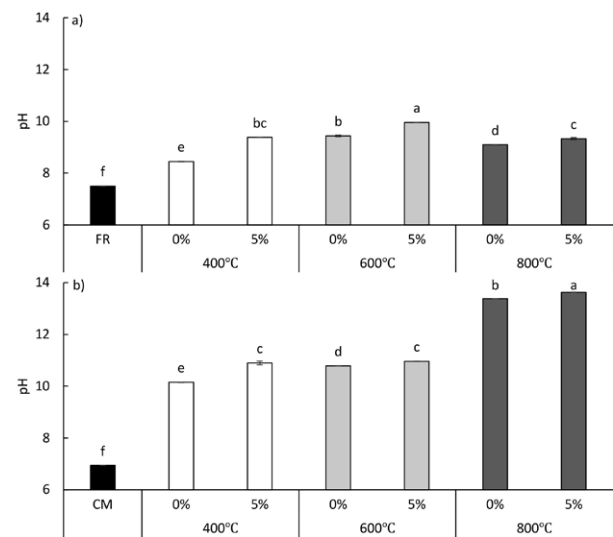


Fig 7. pH of fermentation residue (FR) and FR-biochars (a) and chicken manure (CM) and CM-biochars (b) processed with different potassium acetate rates and pyrolysis temperatures

Different letters denote significant differences among treatments by 5%.

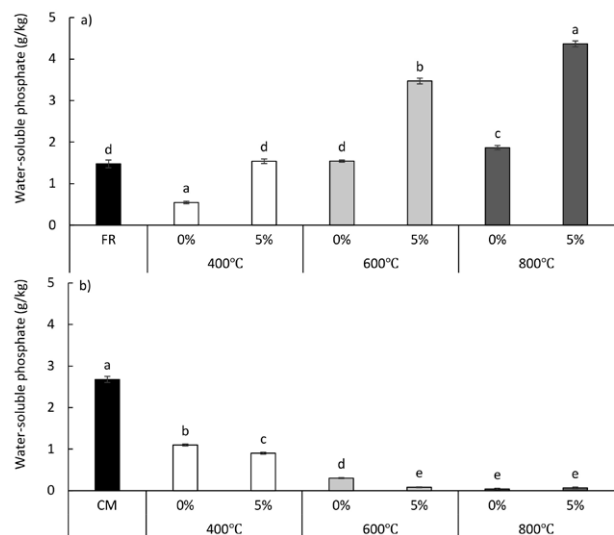


Fig 8. Water-soluble phosphate of fermentation residue (FR) and FR-biochars (a) and chicken manure (CM) and CM-biochars (b) processed with different potassium acetate rates and pyrolysis temperatures

Different letters denote significant differences among treatments by 5%.

よりも高い濃度が抽出された (Fig. 9a)。最大の可給態リン酸は、酢酸カリウム 5% 処理の 800°C 発酵炭であった (16.4 g kg⁻¹)。鶏糞原料の可給態リン酸は 10.7 g kg⁻¹ で、炭化後に高い可給態リン酸が抽出された (18.9 ~ 21.6 g kg⁻¹; Fig. 9b)。400°C と 800°C の鶏糞炭では、酢酸カリウム処理によって未処理炭よりも高い可給態リン酸が抽出された。最大の可給態リン酸は、酢酸カリウム 5% 処理の 800°C 鶏糞炭であった (21.5 g kg⁻¹)。

発酵残渣原料の全リンは 35.9 g kg⁻¹ で、炭化温度と共に全リン濃度が上昇した (57.6 ~ 83.7 g kg⁻¹; Fig. 10a)。鶏糞原料の全リンは 14.0 g kg⁻¹ で、炭化温度と共に全リン濃度が上昇した (20.5 ~ 33.0 g kg⁻¹; Fig. 10b)。

3.2.3. 逐次抽出リン酸形態

発酵残渣の水抽出リン酸と NaHCO₃ 抽出リン酸の割合は処理を通して低く (2 ~ 5%)、炭化により NaHCO₃ 抽出リン酸が減少したが、酢酸カリウム処理の影響は小さかった (Fig. 11a)。NaOH 抽出リン酸の割合も処理間で大きな変動はなかった (57 ~ 59%)。HCl

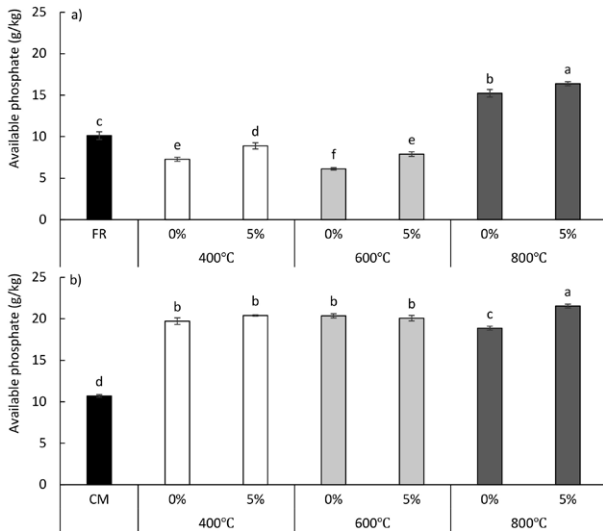


Fig 9. Available phosphate of fermentation residue (FR) and FR-biochars (a) and chicken manure (CM) and CM-biochars (b) processed with different potassium acetate rates and pyrolysis temperatures. Different letters denote significant differences among treatments by 5%.

抽出リン酸の割合は炭化により増加したが (19% から 31%)、酢酸カリウム処理でわずかに減少した (31% から 26%)。残渣リンの割合は炭化後に低下した。

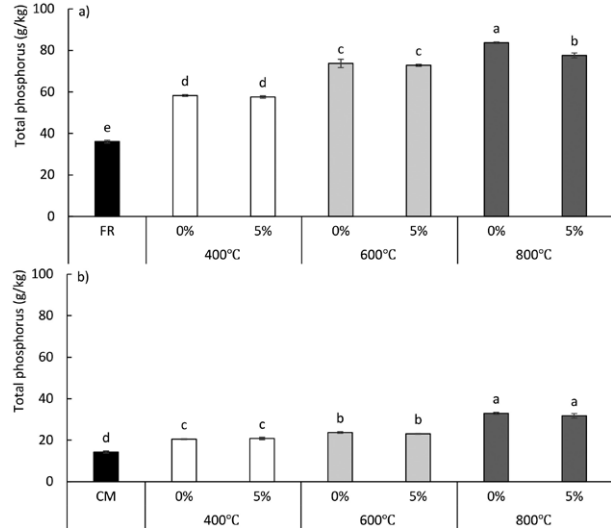


Fig 10. Total phosphorus of fermentation residue (FR) and FR-biochars (a) and chicken manure (CM) and CM-biochars (b) processed with different potassium acetate rates and pyrolysis temperatures. Different letters denote significant differences among treatments by 5%.

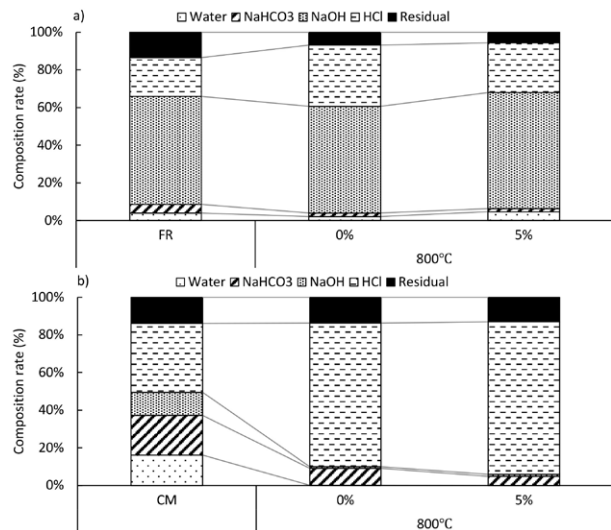


Fig 11. Phosphorus fraction composition rate of fermentation residue (FR) and FR-biochars (a) and chicken manure (CM) and CM-biochars (b) processed with different potassium acetate rates and 800°C pyrolysis temperature.

鶏糞炭の水抽出リン酸は炭化により消失した（16% から0%; Fig. 11b）。NaHCO₃ 抽出リン酸とNaOH 抽出リン酸は、炭化および酢酸カリウム処理により減少した（21% から9%から5%および12%から1%から1%）。対照的に、HCl 抽出リン酸は炭化および酢酸カリウム処理により著しく増加した（37% から76% および76% から81%）。残渣リンの割合は処理を通して安定していた（13～14%）。

3.2.4. 表面結晶構造

400℃と600℃の発酵炭において、酢酸カリウム処理によるピークの大きな変化は見られなかった（Fig. 12a）。しかし、800℃のK 発酵炭では未処理炭と比較し、トリディマイトを含めた結晶が見られず、結晶度が減少したことが示された。400℃と600℃の鶏糞炭では、方解石とシルバイトの結晶構造が見られた（Fig. 12b）。方解石は炭化温度の上昇に伴って結晶度が増加した。800℃鶏糞炭では方解石やシルバイトの結晶が見られず、新たなピークが多く見られた。

3.3. ポット栽培実験

3.3.1. 供試土壌とバイオ炭の基礎特性

栽培実験に用いた土壌は中性で、窒素濃度が低く、可給態リン酸とカリウムが高かった（Table 1）。栽培実験に用いた発酵炭はアルカリ性を示し、酢酸カリウム処

理により水溶性リン酸、可給態リン酸、全カリウムが増加した（Table 2）。鶏糞炭は高いpH、高い導電率、低い水溶性リン酸、発酵炭と同程度の可給態リン酸、高い全カリウムを特徴とした（Table 2）。発酵残渣およびその炭化物中の金属濃度はアルミニウムが最も高く、次いでナトリウムであり、一部に微量のヒ素が検出された（Table 3）。

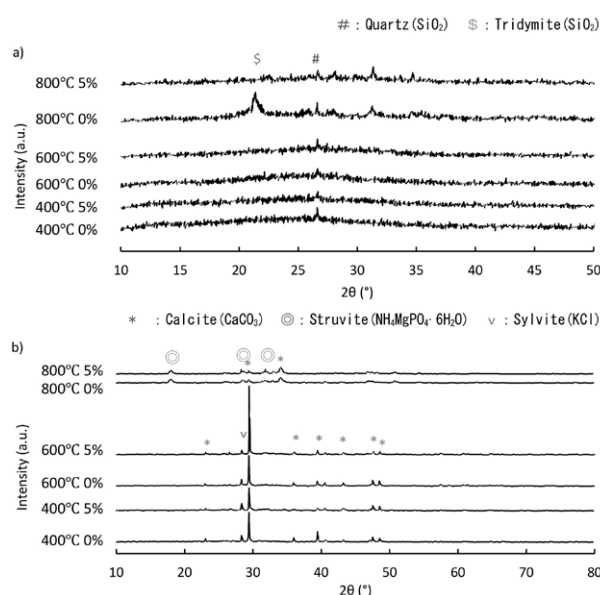


Fig 12. X-ray diffraction pattern of fermentation residue-biochars (a) and chicken manure-biochars (b) processed with different potassium acetate rates and pyrolysis temperatures

Table 1. Basic characteristics of soil sample used in bioassay experiment before experiment

pH	Electric conductivity μS cm ⁻¹	Ammonium-nitrogen mg kg ⁻¹	Nitrate-nitrogen mg kg ⁻¹	Available phosphate mg kg ⁻¹	Available potassium mg kg ⁻¹	Bulk density g m ⁻³	Cation exchange capacity cmol. kg ⁻¹
7.13	88.0	0.22	5.21	729	274	1.17	12.1

Table 2. Basic characteristics of fermentation residue, fermentation residue-biochar, and chicken manure-biochar used in bioassay experiment

	Pyrolysis temperature	Treatment	pH	Electric conductivity μS cm ⁻¹	Water-soluble phosphate g kg ⁻¹	Available phosphate g kg ⁻¹	Total phosphorus g kg ⁻¹	Total potassium g kg ⁻¹
Fermentation residue			9.7	3340	5.5	13.4	36.8	1.4
Fermentation residue-biochar	800°C	None	10.3	3023	10.2	18.4	73.7	2.8
		K	10.8	3690	9.1	18.0	73.9	3.0
Chicken manure-biochar	800°C	K	10.5	5807	17.0	23.2	76.3	31.6
			13.3	43233	0.3	22.6	31.1	65.2

3.3.2. 栽培後土壌の pH および導電率

栽培後の土壌では、化肥区では硝化による水素イオン放出で pH が低下したが、他の処理区では pH が上昇した (Table 4)。栽培実験後の各試験区の pH は、無肥区 7.15、化肥区 6.01、未発酵炭区 8.13、Ca 発酵炭区 8.28、K 発酵炭区 8.18、K 発酵炭 N 区 7.52、K 鶏糞炭 N 区 7.93 であった。栽培後の土壌の導電率

では、高い導電率を持っていた鶏糞炭区で顕著に上昇した (Table 4)。栽培実験後の各試験区の導電率は、無肥区 $82.7 \mu\text{S cm}^{-1}$ 、化肥区 $680 \mu\text{S cm}^{-1}$ 、未発酵炭区 $223 \mu\text{S cm}^{-1}$ 、Ca 発酵炭区 $262 \mu\text{S cm}^{-1}$ 、K 発酵炭区 $240 \mu\text{S cm}^{-1}$ 、K 発酵炭 N 区 $360 \mu\text{S cm}^{-1}$ 、K 鶏糞炭 N 区 $818 \mu\text{S cm}^{-1}$ であった。

Table 3. Metal concentrations of fermentation residue, fermentation residue-biochar, chicken manure, and chicken manure-biochar used in bioassay experiment

	Pyrolysis temperature	Treatment	Ca	Mg	Na	Fe	Mn	Zn	Cu	B	Al	Hg	As	Cr	Cd	Pb	Se
Fermentation residue	800°C	None	9.8	4.0	44.6	5.7	0.6	0.6	0.5	nd	80.6	nd	0.05	nd	nd	nd	nd
Fermentation residue-biochar		Ca	12.4	8.0	89.4	11.7	1.3	1.1	1.0	nd	152	nd	0.05	0.1	nd	nd	nd
		K	27.9	10.8	119	13.7	1.5	1.2	1.1	nd	155	nd	0.07	0.1	nd	nd	nd
Chicken manure	800°C		16.2	5.5	66.6	6.8	0.9	0.9	0.8	nd	107	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Chicken manure-biochar		K	31.4	8.8	4.1	1.3	0.7	0.5	0.1	nd	1.5	nd	nd	nd	nd	nd	nd
			46.5	16.2	8.4	2.7	1.3	0.9	0.1	nd	2.1	nd	nd	nd	nd	nd	nd

nd: not detectable under 0.001 g kg^{-1}

Table 4. pH and electric conductivity of soil samples used in bioassay experiment after experiment

Treatment	pH	Electric conductivity $\mu\text{S cm}^{-1}$
Control	7.15	82.7
Chemical fertilizer	6.01	680
No treatment	8.13	223
Fermentation residue-biochar	Ca-treatment	262
	K-treatment	240
	K-treatment + N	360
Chicken manure-biochar	K-treatment + N	818

Different letters denote significant differences among treatments by 5%.

3.3.3. 植物体の乾燥重量、全炭素、全窒素、全リン、全カリウム

栽培後の植物体の地上部のポット当たりの乾燥重量は、K 発酵炭 N 区 (0.94 g) で一番高く、次いで化肥区 (0.81 g) であった (Fig. 13)。無肥区 (0.39 g) と比べて、バイオ炭のみの試験区では有意な差は見られなかった。栽培後の植物体の全炭素量は、化肥区 (36.9%) 以外全ての試験区間で有意差はなかったが、Ca 発酵炭区 (40.6%) と K 発酵炭区 (40.6%) で最も高かった (Fig. 14)。

栽培後の植物体の全窒素量は、化肥区 (6.89%)、

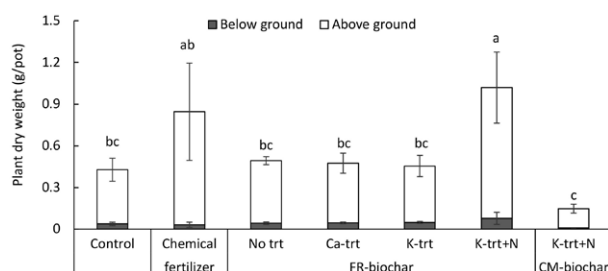


Fig 13. Plant dry weights (above ground and below ground) after bioassay experiment
Control: no amendments, FR: fermentation residue, CM: chicken manure
Different letters denote significant differences among treatments by 5%.

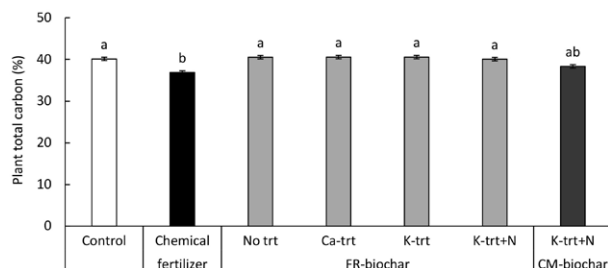


Fig 14. Plant total carbon after bioassay experiment
Control: no amendments, FR: fermentation residue, CM: chicken manure
Different letters denote significant differences among treatments by 5%.

K 鶏糞炭 N 区 (6.81%)、および K 発酵炭 N 区 (6.10%) で有意に高く、その他の試験区では有意差はなかった (Fig. 15)。N 肥料施肥区で高い全窒素量となった。

栽培後の植物体の全リン量は、全ての試験区で有意差はなかったが、K 発酵炭 N 区 (0.61%) で一番高く、次いで化肥区 (0.59%)、K 鶏糞炭 N 区 (0.58%)、K 発酵炭区 (0.53%) の順であった (Fig. 16)。

栽培後の植物体の全カリウム量は、K 鶏糞炭 N 区 (5.65%) で一番高く、次いで化肥区 (5.23%) で有意差はなかった (Fig. 17)。発酵残渣炭の中では K 発酵炭 N 区 (2.77%) が一番高く、次いで K 発酵炭区 (2.13%) で、未発酵炭区 (1.29%) および Ca 発酵炭区 (1.25%) より有意に高かった。

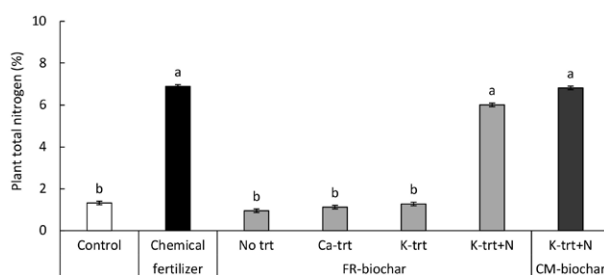


Fig 15. Plant total nitrogen after bioassay experiment

Control: no amendments, FR: fermentation residue, CM: chicken manure

Different letters denote significant differences among treatments by 5%.

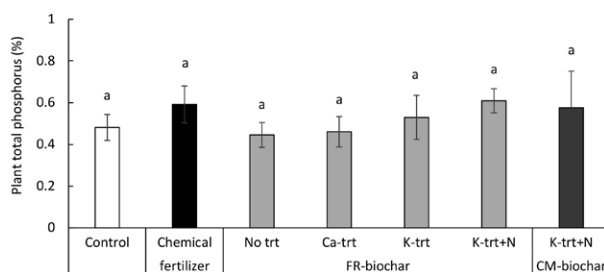


Fig 16. Plant total phosphorus after bioassay experiment

Control: no amendments, FR: fermentation residue, CM: chicken manure

Different letters denote significant differences among treatments by 5%.

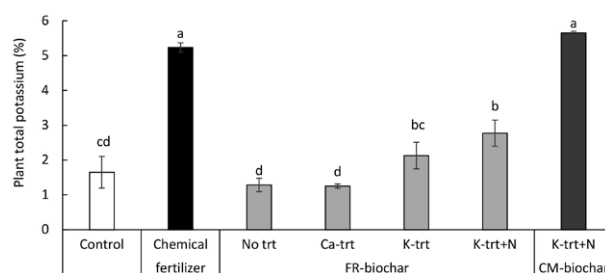


Figure 17. Plant total potassium after bioassay experiment

Control: no amendments, FR: fermentation residue, CM: chicken manure

Different letters denote significant differences among treatments by 5%.

4. 考察

4.1. 炭酸カルシウム処理バイオ炭

4.1.1. pH

発酵残渣炭の pH は、先行研究 (Adhikari et al. 2019, Liu et al. 2019) において報告されている一般的な範囲内であった。炭化処理に伴う pH の上昇は、熱分解過程における有機酸および炭酸塩の分解に起因するアルカリ性の増大として一般的に理解されている (Yuan et al. 2015)。炭酸カルシウム処理を施したバイオ炭では、pH の上昇が認められ、特に最大炭化温度 800℃においては、炭酸カルシウムの混合比率の増加に伴い、顕著な pH の増大が観察された (Fig. 1a)。この急激な pH 上昇は、後述の XRD 分析結果 (Fig. 6a) からも示唆されるように、炭酸カルシウムの分解によって生成したアルカリ性の石灰 (CaO) の析出によるものと推察される。

下水汚泥の熱分解に関する先行研究 (Adhikari et al. 2019, Méndez et al. 2013) では、灰分の減少とそれに伴う塩類および金属の溶解度低下が報告されているが、本研究における 800℃の Ca 発酵炭を除き、同様の傾向が認められた。バイオ炭の pH が炭化温度の上昇とともに増大する現象は、有機酸の揮発に加え、カルボン酸、ラクトン、フェノール、カルボニル基といった酸素含有表面官能基の分解によって引き起こされると考え

られている。

文献値として報告されている鶏糞灰の 600℃における pH 値 (8.27) に対し、本研究で得られた 600℃の鶏糞炭の pH 値 11.5 が顕著に高かった (Fig. 1b)。要因としては、塩基性窒素化合物やピリジン塩酸塩の形成が示唆される。原料の元素組成が灰の鉱物組成に影響を与えるため、初期灰分が高い原料を炭化した場合、初期灰分の低い原料と比較して、より高い pH と石灰化能を有するバイオ炭が生成されることが知られている (Hass et al. 2012)。今回作製した鶏糞炭において炭化による pH 上昇が観察されたのは、このメカニズムによるものと考えられる。

後述の XRD 分析の結果 (Fig. 6b) から、800℃の未鶏糞炭においても比較的高い方解石 (CaCO_3) のピークが検出された。このことは、炭酸カルシウム混合処理による追加的な効果が顕在化しにくい条件であった可能性を示唆している。

4.1.2. 水溶性リン酸

先行研究 (Liu et al. 2019, Qian & Jiang 2014) では、炭化温度の上昇に伴いリンが安定化し、水溶性リン酸が減少すると報告されている。しかし、本研究では 600℃および 800℃の未発酵炭において、原料よりも高い水溶性リン酸が認められた (Fig. 2a)。Ca 発酵炭では水溶性リン酸が減少し、これは原料中の PO_4^{3-} が Fe^{3+} や Al^{3+} との結合を抑制され、 Ca^{2+} と優先的に結合し安定な Ca-P を形成したためと考えられる (Liu et al. 2019)。逐次抽出実験の結果 (Fig. 5a) から、800℃の高炭酸カルシウム処理の発酵炭では Ca-P 結合リンが増加しており、水溶性リン酸の顕著な減少と整合的である。

鶏糞炭に関する先行研究 (Wang et al. 2015) では、425℃炭化バイオ炭の水抽出で有機結合リン酸の存在が示唆され、原料と比較して水溶性リン酸が大幅に減少している。本研究でも同様に、炭化により水溶性リン酸が顕著に減少した (Fig. 1b)。逐次抽出実験の結果 (Fig. 5b) からは、利用されにくい HCl 抽出リン酸画

分の増加が示唆され、これは熱分解によるリン形態の変化 (Qian & Jiang 2014) と一致する。炭化温度の上昇や炭酸カルシウム処理によるリンの難抽出性画分への移行が、水溶性リン酸の減少に寄与したと考えられる。

4.1.3. 可給態リン酸

バイオ炭のリン酸利用能評価には 2% ギ酸抽出が推奨されており (Wang et al. 2012)、これは植物による可給態リン酸の指標となる。2% ギ酸抽出リン酸量は、リン肥料としてのバイオ炭の価値を評価する上で重要である。先行研究 (Robinson & Leinweber 2023) では、炭化によりギ酸抽出リン酸量が増加することが報告されており、これは原料中の有機リン結合の切断と 250℃以上の炭化による酸可溶性塩の増加 (Wang et al. 2012) に起因する。ギ酸は Ca 結合リン鉱物も溶解可能であり (Robinson & Leinweber 2023)、本研究の逐次抽出実験 (Fig. 5a) で示唆される炭化による Ca 結合リン酸増加が、可給態リン酸増加の要因と考えられる (Fig. 3a)。しかし、炭酸カルシウム混合比の増加と共に発酵炭の可給態リン酸が減少傾向にあり、特に 800℃バイオ炭で顕著であった。

先行研究 (Wang et al. 2015) では、ギ酸が全リンと同程度のリンを抽出した例もある。ギ酸抽出画分は、逐次抽出実験における HCl 抽出の Ca 結合リン形態からも溶出されると考えられる (Wang et al. 2012)。鶏糞は Ca 結合リンが多い原料であり (Robinson & Leinweber 2023)、本研究の後述する HCl 抽出画分の多さ (Fig. 6b) と整合的である。本研究の結果から、炭化による HCl 抽出画分の増加が可給態リン酸の増加に寄与したと考えられる。

4.1.4. 全リン

発酵残渣の炭化処理により、原料と比較してバイオ炭中の全リン濃度が上昇した (Fig. 4a)。これは、炭化に伴う収量の減少、特に高温条件下での有機物分解 (Zhang et al. 2022) によるリンの濃縮に起因する。発酵炭の収量は炭化温度上昇に伴い減少し、全リン濃

度は増加する傾向を示した。炭酸カルシウム処理炭では、未処理区と比較して全リン濃度が低下した。これは、先行研究 (Zhu et al. 2023) でも報告されており、炭酸カルシウム添加による汚泥揮発の抑制と収量増加が、バイオ炭中の炭酸カルシウム割合を増やし、結果として発酵残渣由来の全リン濃度を希釈したためと考えられる。

鶏糞炭においても、炭化により全リン濃度が上昇した (Fig. 4b)。これは、熱分解炭化がリンの濃縮プロセスとなり、有機結合リンが無機リンに濃縮されるとともに一部揮発することで、相対的に全リン濃度が増加した (Zuo et al. 2020) ためと考えられる。鶏糞炭の収量も炭化温度上昇に伴い減少する傾向を示した。

4.1.5. 逐次抽出リン酸形態

炭化により下水汚泥中の有機リンは無機リンに変換され、金属陽イオンと結合して無機塩を形成する (Lu et al. 2023, Yu et al. 2021)。発酵炭では、炭化温度の上昇に伴い Fe/Al 結合リン酸 (NaOH 抽出リン酸) の割合が減少し、Ca 結合リン酸 (HCl 抽出リン酸) の割合が増加した (Fig. 5a)。これは、炭化過程で利用可能なリン酸が安定な Ca および Mg 関連形態に固定化されるという先行研究 (Nan et al. 2023, Qian & Jiang 2014) と一致する。HCl 抽出リン酸は徐放性リン肥料としての期待が高いアパタイトリンを含むが、Fe/Al 結合リンは植物による直接利用が難しい (Zhu et al. 2023)。炭酸カルシウム処理は炭化温度により影響が異なり、800℃では炭酸カルシウム混合比の増加に伴い NaOH 抽出リン酸が減少し、HCl 抽出リン酸が大幅に増加した (Fig. 5a)。これは CaO/CaCO₃ 添加による Fe/Al 結合リン減少と Ca/Mg 結合リン増加の先行研究 (Liu et al. 2019, Zhu et al. 2023) と類似する。400℃と 600℃で効果が薄かったのは、低温下では発酵残渣中のカルボキシル基やヒドロキシ基が Ca との結合を妨げたためと考えられる (Qian & Jiang 2014)。800℃ではこれらの官能基が分解され、炭酸カルシウムの効果が発現したと推察される。

鶏糞炭では炭化により HCl 抽出画分が増加した (Fig.

5b)。原料では水溶性リン酸の割合が最も高かったが (Robinson & Leinweber 2023)、炭化により大幅に減少した。これは有機結合リンの分解と、水に不溶な HCl 抽出画分の増加 (Qian & Jiang 2014, Wang et al. 2015) による。鶏糞原料中のリンは易溶解性の無機およびリン酸やリン酸カルシウムとして存在するが (Wang et al. 2015)、炭化により結晶性の高い金属リン酸鉱物に変換され、HCl 抽出画分が優勢となった。これは、炭化温度に伴う Ca/Mg の沈殿やリン酸カルシウム、アパタイトの形成 (Robinson & Leinweber 2023) と一致する。XRD で高い結晶度の方解石が確認されたことも (Fig. 6b)、原料リンや添加炭酸カルシウムの Ca との結合による Ca 結合リン形態の形成を裏付け、HCl 抽出画分の増加に寄与したと考えられる。

4.1.6. 表面結晶構造と植物利用性

植物利用可能なリン酸を評価する上で、2% ギ酸抽出による可給態リン酸の比較は重要である。800℃の未発酵炭が最大の可給態リン酸濃度を示し、逐次抽出実験でも長期利用可能な HCl 抽出リン酸の割合が増加した。炭酸カルシウム混合は HCl 抽出リン酸の割合を増加させたものの、ギ酸抽出リン酸は未処理炭より低かった。これは発酵残渣炭の結晶構造変化が影響したと考えられる。800℃の未発酵炭の XRD 分析では方解石ピークが確認されたが、炭酸カルシウム 20% 混合で石灰のピークが検出された (Fig. 6a)。これは方解石の熱分解 (式 1) によるものであり、550℃付近から分解が始まり、1027℃で酸化カルシウムに結晶化する (石澤 2013)。



また、800℃ではトリディマイトのピークが観察され、これは 400℃と 600℃で見られた石英が転移したと考えられる。CaO はトリディマイト化を促進する鉱化剤として知られ (鈴木 & 荒堀 1981)、CaCO₃ 添加により転移温度以下で結晶化したと考えられる。炭酸カルシウム混合比の増加は発酵残渣炭の結晶度を高め、より安定な形態への移行がギ酸による抽出を抑制したと考えられる。

可給態リン酸濃度が高く、炭酸カルシウム混合の効果が
見られ、石灰のピークがなく比較的結晶度の低い 800°C
発酵残渣炭の炭酸カルシウム混合 0 ~ 5% が、長期
植物利用可能なリン酸肥料代替バイオ炭として有望であ
る。

4.2. 酢酸カリウム処理バイオ炭

4.2.1. 水溶性リン酸、可給態リン酸

先行研究では炭化温度と酢酸カリウム混合が水溶性
リン酸に影響を与え、特定の条件下でリン酸の可溶化
が促進された。本研究では、発酵残渣に対し 5% の酢
酸カリウムを混合した結果、先行研究と同様、高温炭
化で最大水抽出リン酸が得られた (Fig. 8a)。これは、
揮発性物質の放出とカリウムの保持により、K-P 相互
作用が促進され、溶解性の高いリン酸カリウム形態が形
成されたためと考えられる。特に 700°C 炭を用いた先行
研究では K_2HPO_4 の生成が示唆されている。一方、炭
酸カルシウム混合実験では、炭化により難溶性の HCl 抽
出リン酸が増加し、水溶性リン酸は減少した。これは、
動物糞尿由来バイオ炭に存在する結晶性リン酸カルシ
ウムの特性による。可給態リン酸においては、800°C
酢酸カリウム混合炭で有意な増加が見られ、 KH_2PO_4 、
 K_2HPO_4 、 K_3PO_4 などの結晶の生成、あるいは高温で
の KPO_3 の形成が示唆される。また、ギ酸抽出で可給
態リン酸が増加したことから、難水溶性ながら弱酸に可
溶性な $CaKPO_4$ の生成も可能性として考えられる。

4.2.2. リン形態と植物利用性

未発酵炭と比較して、800°Cにおいて酢酸カリウム混
合は HCl 抽出リン酸の割合を減少させ、NaOH 抽出リ
ン酸と水抽出リン酸の割合を増加させた (Fig. 11a)。こ
れは、XRD の結果 (Fig. 12a) から、リンがカリウムと
結合し低結晶性の易溶性形態に移行したためだと考え
られる。この結果は先行研究とも一致し、800°C酢酸カ
リウム混合炭が即効性リン肥料としての利用を期待させ
る。

一方、鶏糞炭では酢酸カリウム混合によるリン形態の

顕著な変化は見られず、むしろ HCl 抽出リン酸の割合
が増加した (Fig. 11b)。これは、鶏糞炭の Ca 優位な
元素組成により、酢酸カリウムと反応してアルカリ溶液に
不溶性 $CaKPO_4$ が生成され、結果的に HCl 抽出リン酸
の溶出量が増加した可能性がある。このため、水溶性
リンの増加は見られず、汚泥や豚糞由来原料を用いた
先行研究とは異なる結果となった。発酵残渣炭では Fe/
Al 含有量が高く NaOH 抽出リン酸への移行が示唆され
るなど、原料の元素組成が酢酸カリウム混合の効果に
影響を与えることが示唆された。

4.3. 栽培実験

アルカリ処理された発酵残渣バイオ炭の添加は土壌
pH を上昇させ、これはバイオ炭の灰分が土壌イオンと
反応しアルカリ種を放出するためである。一方、化学肥
料の硝化作用は水素イオンを放出し土壌 pH を低下させ
る。窒素肥料の併用はバイオ炭による pH 上昇効果を
一部抑制する可能性がある。植物は酸性土壌で優位
な $H_2PO_4^-$ を吸収するが、最適 pH は 6.0 ~ 6.5 である。
バイオ炭添加による pH 上昇は、植物が利用しやすいリ
ン酸の形態を減少させる可能性がある。炭酸カルシウム
処理バイオ炭は未処理バイオ炭と同程度の pH を示す
が、難溶性のリン酸カルシウム生成により可給態リン酸と
植物体吸収リンを低下させる傾向がある。土壌がアルカ
リ性になることで、リン酸の利用可能性が低下する。酢
酸カリウム処理バイオ炭は水溶性の高いリン酸カリウムを
生成し、植物体吸収リンを増加させる可能性がある。
窒素肥料との併用は pH 低下を緩和し、可給態リン酸
を増加させ、植物体吸収リンを大幅に向上させる。鶏
糞由来バイオ炭は高 pH と高塩類濃度により発芽を阻害
することが考えられる。

酢酸カリウム処理の発酵残渣炭は水溶性リン酸を増
加させ、コマツナのリン吸収を化成肥料と同程度に向上
させたが、窒素吸収は大幅に減少した。しかし、N 肥
料を併用することで窒素吸収は化成肥料と同等となり、
コマツナの生育量も回復した。葉物野菜であるコマツナ
栽培においては N 肥料が重要であり、K 発酵炭は N

肥料との併用により化成肥料の代替となる可能性が示唆された。

5. 結論

廃棄物由来原料への炭酸カルシウム処理はリン形態を変化させ、発酵残渣の 800℃処理バイオ炭では Ca 結合リンが増加したが、高混合率で可給態リン酸は減少した。一方、酢酸カリウム処理は可給態リン酸を増加させ、特に発酵残渣の 800℃処理バイオ炭で水溶性リン酸が顕著に増加した。

栽培実験では、バイオ炭添加による pH 上昇が植物体吸収リンに大きな影響を与えず、炭酸カルシウム処理バイオ炭ではリンの難溶化が示唆されたが、酢酸カリウム処理バイオ炭ではリン酸肥料効果が示され、N 肥料との併用でその効果が高まる傾向が見られた。炭酸カルシウム処理は 800℃、0～5% 混合で緩効性リン肥料、酢酸カリウム処理は 800℃、5% 混合で即効性リン肥料としての利用が期待される。

謝辞

本研究は滋賀県下水汚泥有効利用調査研究の一環であり、滋賀県立大学および琵琶湖流域下水道東北部浄化センターの関係者には、研究試料採取・提供、誘導結合プラズマ質量分析による分析に協力いただきました。八王子市の数馬養鶏場より研究試料採取・提供にご協力いただきました。深く御礼申し上げます。本研究は、一部 JST / JICA 出資の SATREPS-EARTH プロジェクト (JPMJSA2005) の助成金によって援助されましたことに感謝申し上げます。

引用文献

Adhikari S, Gascó G, Méndez A, Surapaneni A, Jegathesan V, Shah K, Paz-Ferreiro J (2019) Influence of pyrolysis parameters on phosphorus fractions of biosolids derived biochar. *Sci Total Environ* 695: 133846.
Buss W, Wurzer C, Bach M, Heberling J, Appel T, Gerber H, Mašek O (2022) Highly efficient phosphorus

recovery from sludge and manure biochars using potassium acetate pre-treatment. *J Environ Manage* 314: 115035.

土壤環境分析法編集委員会 (1997) 土壤環境分析法, 博友社, pp. 195–196, 202–204.

Hass A, Gonzalez JM, Lima IM, Godwin HW, Halvorson JJ, Boyer DG (2012) Chicken manure biochar as liming and nutrient source for acid Appalachian soil. *J Environ Qual* 41: 1096–1106.

石澤 伸夫 (2013) 方解石の熱分解について. 先進セラミック研究センター年報 2: 19–24.

Kuo S (1996) "Phosphorus" *Methods of Soil Analysis Part 3 Chemical Methods* (eds Sparks DL, Page AL, Helmke PA, Loeppert RH, Soltanpour PN, Tabatabai A, Johnston CT, Sumner ME). Soil Science Society of America, Wiley, New Jersey, pp. 869–919.

Liu Q, Fang Z, Liu Y, Liu Y, Xu Y, Ruan X, Zhang X, Cao W (2019) Phosphorus speciation and bioavailability of sewage sludge derived biochar amended with CaO. *Waste Manage* 87: 71–77.

Lu S, Sheng Q, Wang J, Yuan S, Dong B, Xu Z (2023) A combination of conventional extraction and advanced analytical techniques afford a comprehensive understanding of phosphorus distribution and transformation in sewage sludge biochars. *Chem Eng J* 477: 146954.

Manogaran MD, Shamsuddin R, Mohd YMH, Lay M, Siyal AA (2022) A review on treatment processes of chicken manure. *Clean Circ Bioecon* 2: 100013.

Méndez A, Terradillos M, Gascó G (2013) Physicochemical and agronomic properties of biochar from sewage sludge pyrolysed at different temperatures. *J Anal Appl Pyrol* 102: 124–130.

Nan H, Yang F, Li D, Cao X, Xu X, Qiu H, Zhao L (2023) Calcium enhances phosphorus reclamation during biochar formation: Mechanisms and potential application as a phosphorus fertilizer in a paddy soil. *Waste Manage* 162: 83–91.

Qian T-T, Jiang H (2014) Migration of phosphorus in sewage sludge during different thermal treatment processes. *ACS Sustain Chem Eng* 2: 1411–1419.

Rajan SSS, Brown MW, Boyes MK, Upsdell MP (1992) Extractable phosphorus to predict agronomic effectiveness of ground and unground phosphate rocks.

- Fert Res 32: 291–302.
- Rittmann BE, Mayer B, Westerhoff P, Edwards M (2011) Capturing the lost phosphorus. *Chemosphere* 84: 846–853.
- Robinson JS, Leinweber P (2023) Effects of pyrolysis and incineration on the phosphorus fertiliser potential of bio-waste- and plant-based materials. *Waste Manage* 172: 358–367.
- 植物栄養実験法編集委員会 (1990) 植物栄養実験法, 博友社, p. 126.
- Singh B, Dolk MM, Shen Q, Camps-Arbestain M (2017) “Biochar pH, Electrical Conductivity and Liming Potential.” *Biochar: A Guide to Analytical Methods* (eds Singh B, Camps-Arbestain M, Lehmann J). CRC Press, Boca Raton, pp. 23–38.
- 鈴木 隆夫 & 荒堀 忠久 (1981) ケイ石耐火物におけるトリジマイトからクリストバライトへの転移に及ぼす Al_2O_3 の影響. *窯業協会誌* 89: 637–642.
- Wang T, Camps-Arbestain M, Hedley M, Bishop P (2012) Predicting phosphorus bioavailability from high-ash biochars. *Plant Soil* 357: 173–187.
- Wang Y, Lin Y, Chiu PC, Imhoff PT, Guo M (2015) Phosphorus release behaviors of poultry litter biochar as a soil amendment. *Sci Total Environ* 512–513: 454–463.
- Xu G, Zhang Y, Shao H, Sun J (2016) Pyrolysis temperature affects phosphorus transformation in biochar: Chemical fractionation and ^{31}P NMR analysis. *Sci Total Environ* 569–570: 65–72.
- Yu B, Luo J, Xie H, Yang H, Chen S, Liu J, Zhang R, Li Y-Y (2021) Species, fractions, and characterization of phosphorus in sewage sludge: A critical review from the perspective of recovery. *Sci Total Environ* 786: 147437.
- Yuan H, Lu T, Huang H, Zhao D, Kobayashi N, Chen Y (2015) Influence of pyrolysis temperature on physical and chemical properties of biochar made from sewage sludge. *J Anal Appl Pyrol* 112: 284–289.
- 財団法人日本土壌協会 (2010) 堆肥等有機物分析法, pp. 53–55.
- Zhang X, Zhao B, Liu H, Zhao Y, Li L (2022) Effects of pyrolysis temperature on biochar’s characteristics and speciation and environmental risks of heavy metals in sewage sludge biochars. *Environ Technol Innov* 26: 102288.
- Zhu Y, Zhao Q, Li D, Li J, Guo W (2023) Enhanced recovery of phosphorus in sewage sludge-derived biochar with $CaCO_3$: Phosphorus speciation and slow-release phosphorus behavior. *Sep Purif Technol* 311: 123325.
- Zuo L, Lin R, Shi Q, Xu S (2020) Evaluation of the bio-availability of heavy metals and phosphorus in biochar derived from manure and manure digestate. *Water Air Soil Poll* 231: 553.