

木質土壌改良材の畑地使用時における 木材成分の経時変化

山口 彰⁽¹⁾・桜井孝一⁽²⁾・須藤賢一⁽³⁾

Akira YAMAGUCHI, Koichi SAKURAI and Ken-ichi SUDO : Change of
Wood Components of Woody Soil Conditioner with the
Lapse of Time by its Application in the Field

要 旨：木質土壌改良材を畑地に使用した場合、木材成分が時間の経過とともにどのように変化するかを検討するため、地上および地中の使用モデル試験を行った。供試土壌改良材はスギ (*Cryptomeria japonica*) のこ屑を牛舎に敷込んだ後、堆積発酵させて製造した。これをナイロン布製の袋に入れ、地表面および地中に所定期間放置後回収し、木材成分の分析を行った。

全体の重量減少率、各成分の減少率はいずれも地中放置物の方が地上放置物より大きかった。灰分は初期に水溶性成分の溶出によると思われる減少を示したが、その後の変化は少なかった。水抽出物は経時的に減少した。アルコール・ベンゼン混液抽出物は変化が少なかった。木材主要成分のうち、ヘミセルロースは早い時期から比較的容易に分解減少し、地中3年の試料では検出できなかった。セルロースは経時的に減少し、地中3年の試料では極めて少量となった。木材中の多糖類は地中で3年経過すればほとんど消失すると考えられる。リグニン多糖類より分解が遅く、アセチルプロマイド法によって測定した値では地中3年の試料で1/3程度に減少しており、残留しているリグニンには縮合型構造が多くなることが認められた。

1% NaOH 抽出物より得られる酸性油は、時間が経過しても全量に対して1%程度であって、あまり変化がなく、増加する傾向は認められなかった。全体の重量減少を考慮すると、絶対量としては減少していることになり、木材に由来する有害成分が土壌中に蓄積する恐れはないものと考えられる。

1. はじめに

近年、パーク堆肥¹⁾ および畜舎敷料²⁾ として使用された木質資材が、木質土壌改良材として畑地や果樹園、農業ハウス等に使用されている。一般に堆肥の品質判定基準³⁾ としてC/N比、CEC等が用いられ、植物の生育阻害判定のために幼植物検定法⁴⁾ が行なわれている。木質土壌改良材はまだ歴史が浅く、品質判定に従来の基準をそのまま適用しても問題があるとされ、取扱いについて十分経験の蓄積があるとは言えない。稲わら等の草本類あるいは落葉を原料とした堆肥では、施用後1年程度ではほぼ分解無機化されるものとして使用されて来たが、木質土壌改良材では使用時における木材成分の変化や、それぞれの成分が分解無機化されるに要する時間等については殆ど資料が無い状態であり、そのため適正な使用量を定めることが困難とも言われている。

著者らはこれらの問題のうち、使用時における木材成分変化に関する資料を得る目的で、木質土壌改良材の畑地における使用モデル試験を行ったのでその結果を報告する。

供試スギのこ屑調達のため、東京新木場の木材業、塩崎 昇氏 およびいわき市泉町、和田製材工業 K. K. にご協力をいただいた。釜崎町の成島 実氏には畜舎にのこ屑を敷込む便宜を計っていただいた。当场土壌部土壌肥料研究室長藤田桂治技官ならびに同研究室の方々には土壌改良材製造の指導および協力

をいただいた。上記の方々に厚くお礼を申しあげる。

2. 実験材料および実験方法

2.1 木質土壌改良材の製造

供試材料として製材工場より入手したスギ (*Cryptomeria japonica*) のこ屑は、心材、辺材および少量の樹皮の混合物であったが、それぞれの量比は不明である。床面をコンクリート打した畜舎の1枠 (3.6×7.2 m) にこの屑およそ 2 m³ を敷込み、生後5か月のホルスタイン去勢牛10頭を入れ、2週間後に敷料を回収した。これをむしろで内張した木枠 (1.2×1.2×1.2 m) 内に積込み、途中4回の切返しと水の補給を行いながら3か月間堆積発酵させた。堆積中央部の温度変化を Fig. 1 に示す。発熱発酵終了後、後熟期間として更に3か月間放置した。このようにして作られた堆肥堆積物の上部および中部の中央部分を取出して風乾し、10メッシュの篩で篩別したものを実験に供した。

2.2 野外試験方法

試料1 kg をナイロン布製の袋 (30×40 cm) に入れ、林業試験場本場構内圃場において、土壌すき込み使用モデルとして地表面下20 cmの土壤中に埋め、マルチング使用モデルとして、試料を入れた袋をプラスチック製の籠 (30×40×9 cm) に入れ地面に置いた。対照試料として無処理のスギのこ屑300 gを同様に袋に入れ、土壌中に埋めた。野外試験は1980年3月下旬に開始し、6か月、1年、2年、3年後にそれぞれ試料を回収し、分析に供した。

2.3 分析方法

回収試料は風乾後重量を測定し、ウイリーミルを用いて粉碎し、40~60メッシュの成分を分析試料とした。灰分、冷水抽出物、熱水抽出物、1%水酸化ナトリウム抽出物、アルコール・ベンゼン混液抽出物は、それぞれ JIS 法⁶⁾ によって測定した。分析試料を冷水、熱水、メタノール、アルコール・ベンゼン混液(1:2) で順次抽出した後灰分を測定し、ホロセルロースは亜塩素酸塩法⁶⁾ により、リグニンは JIS 法⁷⁾ およびアセチルプロマイド法⁸⁾ によって測定した。炭素と窒素は柳本製 MT-500 型 CN コーダーにより測定した。還元糖は試料の完全加水分解物として Klason リグニン測定時の母液を用い、日本分光製 Tri-Roter III 型 HPLC によって測定した。カラム: Finepack gel SA121 (4.6×250 mm), 硼酸緩衝液, 0.2 M, pH 9.0 展開, 呈色試薬 2-Cyanoacetoamide, 検出: UV 275 nm. Gel permiation chroma-

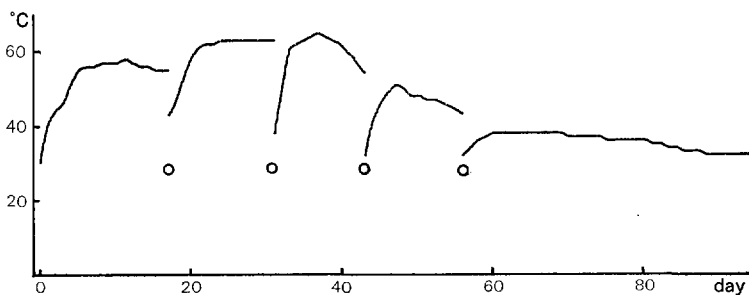


Fig. 1. スギのこ屑と牛糞混合物の堆肥化過程における温度変化
Temperature curve of a mixture of Sugi sawdust and cattle excretion at the central part of a heap during composting.

○: 切返し, Mixing.

tography (GPC) はホロセルロースをニトロ化し、THF 溶液としたものを、東洋曹達製 HLC-802 UR 型液体クロマトグラフを用いて行った。カラム：G 7000 H 6-G 6000 H 6-G 4000 H 6, 溶媒 THF。

ニトロベンゼン酸化はマイクロ法で行い、ガスクロマトグラフィーにより分析した。島津 GC8A 型, カラム：シリコン SE 30 GC grade, 5%-ユニポート HP, 80~100 メッシュ, 2.6 mm×2.5 m, 120°C ~200°C, 4°C/min, 昇温, 検出：FID, 試料処理：TMS 化。

3. 結果と考察

3.1 試料について

この試験は木質土壌改良材中の木材成分が、使用条件下で量的ならびに質的にどのように変化し、分解無機化されて行くか知ることを目的として行った。通常土壌改良材を使用する場合、畑の地表面に散布し、マルチングとして用いるか、地中にすき込んで畑土と混合して用いるか、いずれかの方法をとる。本試験においては、分析を行うため所定期間経過後試料を回収する必要がある。一旦土壌改良材を土と混合してしまうと、後で土壌改良材のみを土から分離する適当な方法がないため、2.2 で述べたようにナイロン布製の袋に入れて試験期間経過後回収する方法をとったが、これはマルチング使用モデル試験の地表面放置では実際の使用条件と著しく異なるものではない。しかし地中試験においては土と混合されないため、直接土との接触がなく、また土壌改良材が 100% 存在する状態での試験となるため、実際の使用条件とは異なって来るのは止むを得ない。試験に用いた試料は、2.1 で述べたようにこの屑と牛の排泄物を堆積発酵後、風乾して篩別したものである。堆積物中の牛糞は外見上塊状となっており、篩を通過した部分は主としてのこ屑より成るものと認められた。従って試験試料では元の堆積発酵物より牛糞部分が少く、木材に由来する部分が多くなっている。そのため試験試料は窒素含量が篩別前の堆積発酵物の平均値より少ないと考えられる。

以上述べた点を考慮すると、試験試料の土壌中における分解は、本質的には一般に使用する場合と異ならないにせよ窒素の含量が少ない土壌改良材が部分的に濃密に存在するため、微生物活動に必要な窒素や酸素の供給量が相対的に不足し、そのため一般の使用条件下より分解速度がおそくなるものと考えられる。従って一般的な使用条件においては、木材成分の分解に要する時間は、本試験で得られたものより短くなるものと推定される。

試験試料は主としてのこ屑より成るとしても、牛の排泄物や土砂が混じっており、その正確な含量を求めることは困難であった。このような試料を木材分析法によって分析することが適当かどうかについては問題があろう。そこで木材以外の成分の混入を配慮しつつ木材分析法を適用するため、次のような方法をとった。灰分および各抽出物量は、分析試料の乾燥重量に対する百分比で表した。木材の主要成分であるセルロースとリグニンは、二次的に加わった多量の灰分を含めた全重

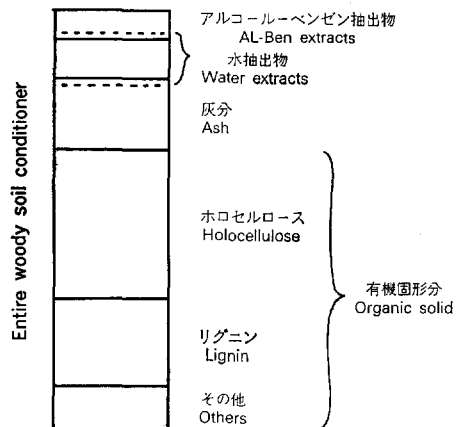


Fig. 2. 木質土壌改良材構成成分の関係
Relation of each components in woody soil conditioner.

量に対する比率で表すと、それぞれの成分の量的変化を比較するとの試験目的には不適當であるため、2.3 で述べたようにあらかじめ水と有機溶媒で十分抽出をした試料の灰分量を測定し、全重量から抽出物量と灰分量を除いた値を有機固形分と定義し、この値に対する比率で表すことにした。単離されたホロセルロースおよび Klason リグニンには、土壤改良材の場合、木材以外の成分に由来する灰分が残留していたため、秤量後灰分量を測定し、これを補正した値をそれぞれの収量とした。これらの関係を示すと Fig. 2 のようになる。

3.2 スギのこ屑の経時変化

対照試料であるスギのこ屑分析値の経時変化と重量変化を Table 1 に示す。重量減少率は時間の経過に従って大きくなるが、灰分、アルコール・ベンゼン抽出物、熱水抽出物量にはばらつきがあり、一定の変化は認められなかった。1%NaOH 抽出物は地中放置物が大となり、特に1年経過試料が大きな値を示した。ホロセルロースは経時的に減少し、リグニンはやや増加した。木材腐朽菌による腐朽試験結果⁹⁾によると、特に褐色腐朽において、腐朽の進行につれて熱水抽出物および1%NaOH 抽出物量が増加し、ホロセルロースの相対量が減少、リグニンの相対量が増加する。この試験においては、試験期間の長い割には木材成分の変化が少ないと思われるが、各分析値を見ると、1年経過試料では褐色腐朽型の腐朽がやや進んだものと考えられる。

スギのこ屑のみを単に地中に入れて置いた場合、その変化は極めてわずかつしか進まず、3年経過しても重量減少は2割程度であり、成分的に見てもあまり変化のない状態であることが明らかとなった。

3.3 各成分相対量の経時変化

土壤改良材試料の時間の経過による重量減少率、灰分および各抽出物量の変化を Table 2 に、元素分析値と有機固形分、ホロセルロースおよびリグニンの相対量を Table 3 に示す。

Table 2 に示すように、試料とした土壤改良材では、灰分が16.2%とスギのこ屑に比べ著しく多くなっており、二次的に多量の灰分が加わったことが明らかである。これは牛の排泄物に由来するものと、畜舎敷込時および堆積発酵時に混入して来た土砂より成ると思われる。2.3 で述べた抽出処理をした後の灰分は11.7%と測定されたので、約4%に当たる部分は排泄物に由来するナトリウム、カリウム等の水溶性塩類と考えられた。従って約10%を占める冷水および熱水抽出物の中には、これらの無機塩類が含ま

Table 1. スギのこ屑およびその地中放置物の分析値
Analytical data of sugi sawdust and their change by keeping in the soil. (%)

試験期間 Testing period	重量減少率 Weight decreasing ratio	灰分 Ash	アルコール・ベンゼン抽出物 Alcohol-benzene extracts	熱水抽出物 Hot water extracts	1% NaOH 抽出物 1% NaOH extracts	ホロセルロース Holo-cellulose	Klason リグニン Klason lignin
0 原試料 (original sample)	—	0.6	1.8	2.0	10.5	63.0	32.3
6 mon.	3.1	0.5	0.8	0.8	10.8	56.8	34.0
1 yr.	17.0	0.6	1.2	3.2	27.1	51.7	38.7
2 yr.	16.7	0.4	1.6	2.7	15.4	55.7	35.1
3 yr.	22.7	0.9	1.4	2.3	14.5	51.3	35.1

Table 2. 土壌改良材における重量減少率, 灰分および各種抽出物の経時変化
Weight decreasing ratio, content of ash and extractives of woody soil conditioner and their change with the lapse of time. (%)

試験場所 Testing place	試験期間 Testing period	重量減少率 Weight decreasing ratio	灰分 Ash	冷水抽出物 Cold water extracts (pH)	熱水抽出物 Hot water extracts (pH)	アルコール・ベンゼン抽出物 Alcohol-benzene extracts	1% NaOH抽出物 1% NaOH extracts
原試料 (original sample)	0	—	16.2	9.5(7.1)	11.5(6.6)	1.6	34.0
地上 on the ground	6 mon.	19.7	15.5	4.6(7.0)	7.6(6.0)	1.5	39.9
	1 yr.	26.3	16.2	4.2(7.2)	6.7(7.3)	1.9	35.4
	2 yr.	43.9	26.9	2.0(7.1)	4.2(6.6)	1.6	41.2
	3 yr.	51.2	28.9	1.9(6.8)	6.7(6.7)	1.6	46.3
地中 in the soil	6 mon.	34.8	16.7	4.2(7.0)	7.6(7.1)	1.9	38.2
	1 yr.	47.5	19.0	4.2(7.0)	7.7(7.4)	2.2	39.1
	2 yr.	55.1	28.6	3.0(7.2)	4.9(6.8)	2.3	42.0
	3 yr.	64.9	28.0	0.7(6.9)	6.5(6.5)	2.2	52.1

れることになる。堆肥の pH は 7 前後の中性域にあることが望ましいとされているが、冷水抽出物の pH はその条件を満たしていた。低分子量の有機物と考えられるアルコール・ベンゼン抽出物は低い値であり、土壌改良材としては望ましいものと思われる。1%NaOH 抽出物は原料のこ屑よりかなり高い値であった。この屑由来の成分のうち、ポリフェノール類、脂肪酸等の酸性物質の量はあまり多くないので、ある程度低分子となった木材多糖類およびリグニン分解物が主要な部分を占めるものと思われる。この稀アルカリ液抽出物は、土壌分析においては腐植酸¹⁰⁾およびフルボ酸と呼ばれる部分であるが、この試料ではこの屑由来の成分の他、家畜糞由来の成分も混じるものと思われ、その詳細は不明である。

この試料を地上および地中に放置した場合、雨水による水溶性物質の溶出および微生物の作用による有機物の分解が起る。重量減少率はいずれの時期でくравても地中の方が地上より大であった。これは地上部では乾燥しやすく、また冬期には寒気にさらされ、時には凍結状態となるのに対し、地中では常時湿った状態が保たれ、また地上ほど寒気の影響を受けないため、微生物活動にとってよりよい条件が保たれているからであると考えられる。重量減少は 3 年経過後、地上ではおよそ元の 1/2、地中では 2/3 となった。

灰分は当初水溶性塩類の溶出が起るため、有機物の減少があっても見掛けの相対量変化は少ないが、その後は有機物の減少につれて相対量が増加するものと思われる。冷水抽出物は最初の 6 か月で水溶性物質の溶出により、その量が大幅に減少し、その後は徐々に減少した。熱水抽出物は冷水抽出物と同様、最初の 6 か月でかなり減少したが、その後の変化は少なかった。冷水には難溶でも、熱水には溶出する有機成分が一定の比率で存在するものと思われる。アルコール・ベンゼン抽出物はあまり変化を示さなかった。1%NaOH 抽出物は経時的に相対量が増加する傾向が認められた。重量減少率を考慮すると、絶対量としては減少していることになるが、微生物活動により木材中の主要成分がアルカリ溶液可溶の多糖類分解物およびリグニン分解物となり、それらの分解無機化の速度との均衡からこのような結果になるものと考えられる。

Table 3 に示すように、元素分析値、ホロセルロースおよびリグニンは有機固形分に対する比率で表し

Table 3. 土 壤 改 良 材 分
Analytical data of woody soil conditioner

試験場所 Testing place	試験期間 Testing period	C	N	C/N	有機固形分 Organic solid
	0	53.2	2.8	19.0	76.3
地 上 on the ground	6 mon.	57.2	2.3	24.9	77.8
	1 yr.	55.4	2.5	22.2	75.2
	2 yr.	56.0	3.8	14.7	71.5
	3 yr.	58.9	4.1	14.4	65.8
地 中 in the soil	6 mon.	57.5	2.6	22.1	75.7
	1 yr.	57.1	2.5	22.8	72.0
	2 yr.	58.4	3.8	15.4	62.5
	3 yr.	58.1	4.4	13.2	64.6

*1 有機固形分に対する百分比 Percentage to the organic solid.

た。炭素は後述するように最初ヘミセルロースが分解されるため、やや相対量が増加し、その後はリグニンの分解よりセルロースの分解が速やかなため微増すると考えられる。木材の窒素含量は極めて低いので、試料中の窒素のほとんどは牛の排泄物に由来する。窒素を含んだ物質のうち、水溶性および易分解性のものが除かれるため、初めにやや減少し、その後は炭水化物、リグニン等の分解速度が窒素化合物のそれよりも速やかなため、窒素の相対量が徐々に増加するものと思われる。堆肥の品質の目安とされる C/N 比は最初 19 であったが、上記のような理由によって一時高くなり、その後は徐々に低下したものと思われる。今回は残留窒素の性質については検討しなかった。

有機固形分の相対量は、水溶性無機物の溶出があるため、有機物の減少があっても 6 か月経過では原試料と同程度であったが、その後は有機物のみが分解無機化されて行くため、経時的に相対量が減少するものと考えられる。

ホロセルロースは当初 53% であったが、時間の経過につれて、地上、地中ともに大幅に相対量が減少し、地中の方が減少率が高かった。経過時間が長くなるほど、単離されたホロセルロースの着色が濃くなった。木材から得られるホロセルロースより、不純物を多く含むと推定される。ホロセルロースとは逆に、Klason リグニン量は経時的に増加した。相対量では、この 2 成分はいわば表裏の関係にある。この Klason リグニンは、通常木材分析における Klason リグニンと異り、牛の排泄物に由来する蛋白質や、その分解物とリグニン分解物等より生成するとされるフミン質¹²⁾、その他の酸加水分解されない物質等全てを含むので、その実態は極めて複雑なものと思われる。堆肥の分析¹³⁾においては、80%硫酸加水分解残渣中の窒素は蛋白質によるものと仮定し、窒素量に係数を乗じて窒素化合物を算出し、測定値からこの値を差引いてリグニン量を求めている。この方法により算出した窒素化合物量と、補正したリグニン量を、Table 3 の B および A—B として示した。リグニン中の窒素化合物の量は、時間の経過とともにかなり大きく増加していることが知られる。

リグニンの測定はアセチルプロマイド法⁸⁾によっても行った。リグニンはシナミルアルコール類がラジカル反応による重合によって生成する高分子物質であり、針葉樹材ではグアイアシル基、広葉樹材では

析 値 の 経 時 変 化

and their change with the lapse of time.

(%)

ホロセルローズ*1 Holo-cellulose	Klason*1 リグニン Klason lignin (A)	アセチルプロ マイド法測定 リグニン*1 Lignin by AcBr method	Klason リグ ニンの窒素量 N content in Klason lignin	Klason リグ ニン中の窒素 化合物*1 N compound in Klason lignin (B)	A—B
52.8	37.7	31.1	2.8	6.7	31.0
40.7	45.2	35.2	2.9	8.2	37.0
46.3	41.2	30.6	3.5	8.9	32.3
32.9	48.0	36.3	3.5	10.4	37.6
27.0	51.4	39.3	4.2	13.5	37.9
41.6	42.9	30.0	3.2	8.6	34.3
39.0	47.2	35.0	3.5	10.4	36.8
32.2	53.1	37.8	3.5	11.6	41.5
18.8	57.6	35.7	4.4	16.3	41.3

グアイアシル基とシリングル基を基本骨格として持つ芳香族化合物である。木材を臭化アセチルの酢酸溶液で処理して完全に溶解し、芳香族による紫外線吸収を 280 nm で測定し、リグニンを定量する方法がアセチルプロマイド法である。Klason 法は 72% 硫酸で処理した後の不溶物をリグニンとして定量するもので、あらかじめ有機溶剤や水で十分予備抽出した木材のリグニンを定量するには正確な方法とされている。木材はセルローズ、ヘミセルローズおよびリグニンが主要成分であり、多糖類を加水分解すればリグニンが不溶物として残ることになる。しかし木質堆肥の場合には、木材以外の成分が多く混在しているため、Klason 法を適用した場合、硫酸で加水分解されない物質全てを定量することになるので、試料中の木材リグニンを定量する方法としては不適当と言わざるを得ない。多糖類以外はリグニンと蛋白質のみしか存在しないのであれば、前述のような補正を行ってリグニンを定量できる訳であるが、実際にはそれら以外の夾雑物があるので、定量値は過大な値になると考えられる。測定試料をあらかじめ十分抽出しておけば、アセチルプロマイド法を適用する場合、木材リグニン以外の成分によるリグニン定量値の妨害は少ないものと考えられる。従って、木質堆肥中の木材リグニンを定量する方法としては、アセチルプロマイド法がより正確で適していると結論されよう。

アセチルプロマイド法によって測定した値と Klason 法の窒素化合物を補正した値 A—B を比較すると、原試料ではほぼ一致したが、時間を置いた試料では一致せず、補正計算値の方が一般に高い値となった。時間が経過すると、多糖類が次第に分解消失して行くので、残留物の硫酸不溶物の相対量が増加した結果と考えられる。アセチルプロマイド法による測定値においても、リグニンは経時的に相対量が増加する傾向が認められた。また、Klason リグニンの中の窒素量が経時的に増加していることは、リグニンの分解無機化の速度が、窒素化合物のそれよりも大きいためにそのような結果になったと考えられる。

3.4 各成分絶対量の経時変化

以上述べたことは、個々の成分の相対分析値についての検討結果であるが、それぞれの成分が経時的にどのように減少するかを知るために、相対分析値を重量減少率で補正した値を Table 4 に示した。この表では供試土壌改良の全重量を 100 とした場合のそれぞれの成分量を示しており、各成分の絶対量の変化

Table 4. 土 壤 改 良 材 主 要
Absolute quantitative change of main components

試験場所 Testing place	試験期間 Testing period	重量残存率 Weight remaining ratio	灰 分 Ash	熱水抽出物 Hot water extracts	アルコール・ベンゼン抽出物 Alcohol-benzene extracts
	0	100	16.2	11.5	1.6
地 上 on the ground	6 mon.	80.3	12.4	6.1	1.2
	1 yr.	73.7	11.9	4.9	1.4
	2 yr.	56.1	15.1	2.4	0.9
	3 yr.	48.8	14.1	3.3	0.8
地 中 in the soil	6 mon.	65.2	10.9	5.0	1.2
	1 yr.	52.5	10.0	4.0	1.2
	2 yr.	44.6	12.8	2.2	1.0
	3 yr.	35.1	9.8	2.3	0.8

Data are shown entire weight of the original woody soil conditioner as 100.

を示すものと見做すことができる。灰分、熱水抽出物、アルコール・ベンゼン抽出物、有機固形分の合計はほぼ全重量に当たるが、実際は個々の測定値間に重複があるため、全重量とこの合計値は必ずしも一致しなかった。供試土壌改良材では、灰分と水抽出物にかなりの重複があるため、重複分は5.6と大きくなったが、その他の試料ではあまり大きな値とはなっていない。

灰分は初期に水溶性無機物が溶出した後は理論的には変化はないものと考えられる。地中の試料ではほぼそのような結果が得られたが、地上放置物では後半の量が多くなった。これは春先の強風によって土砂がふりかかったため、二次的に増加したものと思われる。熱水抽出物は最初の6か月で半減した後、徐々に減少した。アルコール・ベンゼン抽出物は経時的にやや減少したが、比較的变化が少なかった。

有機固形分は経時的に減少したが、減少率は地中の方が大きかった。3年経過後、地上で元の42%に、地中で30%になった。有機物のうちではホロセルロースの減少が大きかった。6か月の経過のみで地上では元の63%に、地中では51%に急減し、3年後には地上で元の22%、地中で11%になった。Klasonリグニンの相対値は時間の経過とともにかなり増加したが、絶対値として比較するとやはり経時的に減少した。しかし減少の割合はホロセルロースよりずっと小さく、3年経過後でも地上で元の57%、地中で45%に留まった。アセチルブロマイド法により測定したリグニンの値はKlasonリグニンより減少率が高く、3年経過後地上では元の53%、地中では34%であった。有機固形分からホロセルロースおよびKlasonリグニンの合計値を差引いた値をその他として示した。この値は時間の経過による差異が少なく、またどのような成分がこれに当たるか不明である。

3.5 多糖類の変化

次に多糖類の時間の経過による質的变化を検討した。

Table 5 に完全加水分解物の単糖収量を示した。対照試料のスギのこ屑では、各単糖の相対量、合計値とも時間の経過による差は殆ど認められず、糖組成と収量を比較するにすぎず、スギのこ屑を単に地中に放置しても、木材中の多糖類の変化は極めて僅かしか起らないものと結論される。

土壌改良材では有機固形分に対する糖収量で表示したが、堆積醗酵処理を行うことにより、構成糖のう

成分絶対値の経時変化
of woody soil conditioner with the lapse of time.

重複部分 Overlapping part	有機固形分 Organic roild	ホロセルロース Holo-cellulose	Klason リグニン Klason lignin	アセチルプロ マイド法測定 リグニン Lignin by AcBr method	その他 Others
5.6	76.3	40.3	28.8	23.7	7.2
1.9	62.5	25.4	28.3	22.0	8.8
—	55.4	25.7	22.8	17.0	6.9
2.5	40.2	13.2	19.3	14.6	7.7
1.5	32.1	8.7	16.5	12.6	6.9
1.2	49.3	20.5	21.1	14.8	7.7
0.5	37.8	14.7	17.8	13.3	5.3
—	28.1	9.0	14.9	10.6	4.2
0.5	22.7	4.3	13.1	8.1	5.3

Table 5. 完全加水分解による糖収量
Yield of monosaccharide obtained by hydrolysis.

試料 Sample	試験場所 Testing place	試験期間 Testing period	マンノース Mannose	アラビノ ース Arabinosa	ガラクト ース Galactose	キシロース Xylose	グルコース Glucose	合計 Total
のこ屑*1 Sawdust		0	50	9	7	42	387	501
	地中 in the soil	6 mon.	69	7	7	34	390	507
		1 yr.	71	4	7	41	408	531
		2 yr.	78	6	6	44	402	536
		3 yr.	64	8	8	45	382	507
土壌改良材*2 Woody soil conditioner		0	39	—	—	13	339	391
	地上 on the ground	6 mon.	14	—	—	4	267	285
		1 yr.	29	—	—	9	276	314
		2 yr.	9	—	—	6	165	180
		3 yr.	10	—	—	6	100	116
	地中 in the soil	6 mon.	40	—	—	12	300	352
		1 yr.	29	—	—	9	239	277
		2 yr.	13	—	—	9	143	165
		3 yr.	—	—	—	—	42	42

*1 mg of monosaccharide obtained from 1 g of sawdust.

*2 mg of monosaccharide obtained from 1 g of organic solid.

ちの少量成分であるアラビノース、ガラクトースが検出されなくなり、グルコースに対するマンノースとキシロースの相対量が減少した。糖収量は試料を地上または地中に放置する処理により、経時的に大幅に減少した。表の数値は相対量を表示したもので、重量減少率を考慮すると絶対量の減少は極めて大きなものになる。木質土壌改良材を地中に入れた場合、3年経過すれば炭水化物はほぼ消失すると考えてよからう。Table 3 に示したホロセルロース収量の経時変化は、全糖収量と対応したものになる筈である

が、表から明らかなように糖収量の減少の方が大きかった。ホロセルロースとして定量される部分には、多糖類以外の成分も含まれるのであろう。従って木質土壌改良材の炭水化物は、完全加水分解物の糖分析値から評価するのが適当であると思われる。

ホロセルロースの分子量分布を、GPCによって測定した結果を Fig. 3 に示した。Fig. 3-A は標準ポリスチレンによる検量線であり、Fig. 3-B はスギのこ屑およびこれを用いて作った土壌改良材から得られたホロセルロースの分子量分布曲線である。Fig. 3-C は土壌改良材の地上放置試料、Fig. 3-D は地中

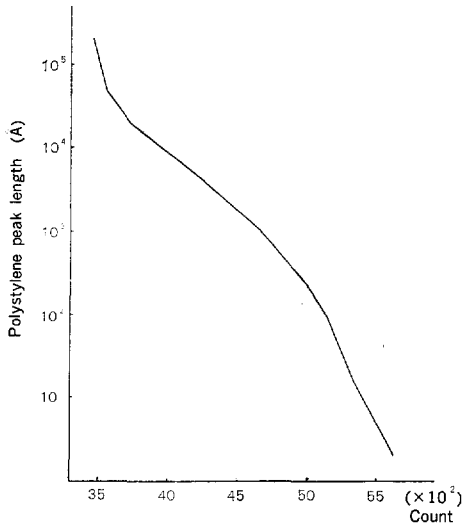


Fig. 3-A. 標準ポリスチレンによる検量線
Calibration curve obtained by using standard polystyrene samples.

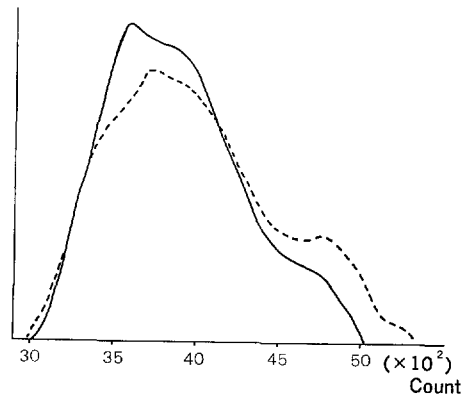


Fig. 3-B. スギのこ屑および土壌改良材から得られたホロセルロースの分子量分布曲線

Molecular weight distribution curve of nitrated holocellulose.

— : Sugi sawdust
- - - : Woody soil conditioner

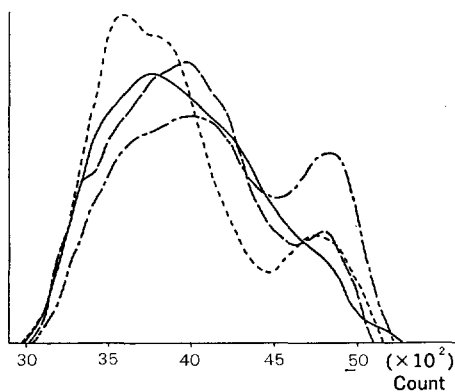


Fig. 3-C. 地上試験試料の分子量分布曲線
Molecular weight distribution curve of nitrated holocellulose of samples tested on the ground.

— : 6 mon. : 1 yr.
- - - : 2 yr. - · - · - : 3 yr.

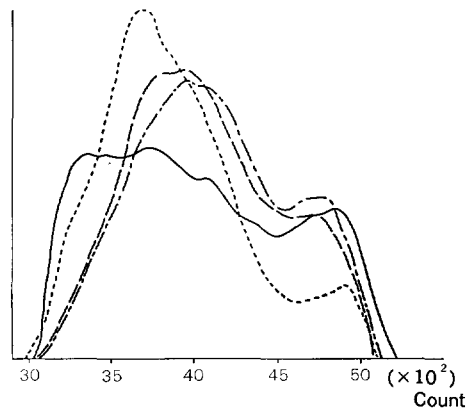


Fig. 3-D. 土壌中試験試料の分子量分布曲線
Molecular weight distribution curve of nitrated holocellulose of samples tested in the soil.

— : 6 mon. : 1 yr.
- - - : 2 yr. - · - · - : 3 yr.

放置試料の分子量分布曲線である。GPC の測定に当たっては、セルロースを有機溶媒に可溶とするため、ニトロ化を行っている。このような化学反応による分子量の低下も考えられるため、必ずしも試料中のセルロース分子量分布をそのまま表しているとは言えないかも知れないが、変化の傾向は推定できるものとする。Fig. 3-B より、堆積発酵処理により高カウント部、即ち低分子量域がやや増加するが、本質的には大きな変化をしていないことが知られる。地上および地中に放置した場合は、ともに低カウント部（高分子領域）から高カウント部（低分子領域）へ山が移る傾向が見られ、セルロースは経時的に低分子化されて行くことが知られるが、Table 5 のグルコース収量は時間の経過と共にかなり大幅に低下しているので、セルロースは時間の経過に従って徐々に低分子化されると考えるより、分解が進んだ時点で残っている比較的高分子の部分が GPC の測定で検出されており、低分子となった部分は微生物によって代謝されて除かれると考える方が適当と思われる。従って長鎖を切断する反応も起るが、ピーリング反応によるセルロースの分解がむしろ主体をなすものであろう。これらの考察から、分子量の分布の測定は、セルロース分解の評価には必ずしも有用ではないと考えられる。

3.6 リグニンの変化

リグニンの質的变化を検討するため、メトキシル基の測定およびニトロベンゼン酸化により生成する芳香族酸およびアルデヒドの定量を行った。結果を Table 6 に示す。対照試料のスギのこ屑では、地中放置によってメトキシル基がやや減少したが、その程度は僅少であった。この屑単独では脱メチル反応が進まず、リグニンの質的变化が少ないことを示している。土壌改良材試料では、メトキシル基が11%強と、この屑の値よりかなり低くなっていたが、これは Klason リグニン中に窒素化合物等のリグニン以外の物質が含まれること、および堆積発酵の過程においても脱メチル反応が起る可能性があること等によると思

Table 6. Klason リグニンのメトキシル基量およびニトロベンゼン酸化生成物収量
Methoxyl group content of Klason lignin and yield
of the nitrobenzene oxidation products. (%)

試料 Sample	試験場所 Testing place	試験期間 Testing period	メトキシル 基 含 量 Methoxyl group content	バニリン Vanilline	バニリン酸 Vanillic acid	合計 Total
のこ屑 Sawdust		0	15.52	20.73*1	2.45*1	23.18*1
	地中 in the soil	6 mon.	15.34	13.05	4.18	17.23
		1 yr.	14.78	15.94	1.87	17.81
		2 yr.	15.10	15.06	2.61	17.67
		3 yr.	14.71	15.63	3.44	19.07
土壌改良材 Woody soil conditioner		0	11.28	14.50*2	4.20*2	18.70*2
	地上 on the ground	6 mon.	11.13	9.98	2.54	12.52
		1 yr.	10.79	9.62	3.39	13.55
		2 yr.	9.25	7.09	3.49	10.58
		3 yr.	7.86	5.62	2.80	8.42
	地中 in the soil	6 mon.	10.91	9.19	4.58	13.77
		1 yr.	8.92	6.37	4.24	10.61
		2 yr.	9.29	8.79	3.68	12.47
		3 yr.	7.03	4.77	3.40	8.17

*1 Based on the Klason lignin *2 Based on the lignin determined by the acetyl bromide method.

われる。土壤改良材試料においては、地上および地中放置処理をすれば、いずれも時間の経過につれてメトキシル基が減少する傾向が明瞭に認められ、減少の割合は、この場合も地中の方が地上より大きかった。土壤改良材試料では、窒素、磷、無機塩類等が多く含まれているため、微生物活動のための条件がよく、脱メチル反応も進むのであろう。従ってカテコール核を経由する核開裂¹³⁾、低分子化の反応も進みやすくなると思われる。

ニトロベンゼン酸化生成物を見ると、スギのこ屑では原試料と地中放置物ではバニリン収率に明らかな差があったが、放置期間の差による収率の差は認められなかった。バニリン酸収率はばらつきがあったが、原試料より地中放置物の方がやや高かった。

土壤改良材試料では、Klason リグニンの値が過大となるため、アセチルブロマイド法によって定量したリグニンの値に対する割合として表した。この場合も原試料と放置試験後の試料とでは、バニリン収率に大きな差があったが、この屑とは異なり、放置試料では経時的にバニリン収率が減少した。バニリン酸の収率はややばらつきがあったが、一般に原試料よりやや低く、経時的にやや減少した。メトキシル基の場合と同様に、微生物活動のための条件が良い土壤改良材においては、リグニン中のエーテル結合の切断等の分解反応が起りやすく、その結果、放置期間が長くなるほど残存するリグニンには相対的に縮合型構造部分が増加するため、ニトロベンゼン酸化により生成するバニリン、バニリン酸の相対収率が減少するものと考えられる。

3.7 障害物質の考察

土壤中では、リグニンは蛋白質等の窒素化合物と縮合物を形成¹¹⁾し、腐植化されると言われるが、本試験における残留リグニンは、単に木材リグニンの分解残存物であるか、他の物質と縮合物を作っているかは不明で、今後の検討課題である。リグニンの分解生成物が、植物、特に野菜等の作物の生育に障害となるかどうかについては現在のところ不明である。土壤改良材を使用する場合のように、多種類の微生物が物質の分解に関与する系では、分解の様相はかなり複雑になると考えられる。リグニン分解物のうち、有害物質の可能性のあるものとして、エーテル結合の加水分解により生ずるフェノール類や、その側鎖部分が

Table 7. 土壤改良材からの酸性油収量
Yield of acidic oil from woody soil conditioner. (%)

試験場所 Testing place	試験期間 Testing period	収率 Yield
	0	0.66
地上 (on the ground)	6 mon.	1.04
	1 yr.	1.12
	2 yr.	0.85
	3 yr.	0.82
地中 (in the soil)	6 mon.	1.25
	1 yr.	0.96
	2 yr.	0.97
	3 yr.	1.00

酸化されて生ずるフェノール酸類が先ず考えられる。しかし、1%NaOH 抽出物から中性油を除いた後酸性とし、エーテル抽出して得られる酸性の低分子物質の量は、Table 7 に示すように、時間の経過による変動が少なく、多量に蓄積されることはなかった。試料全体の重量減少率を考えると、絶対量では時間の経過に従って減少していることになる。このような物質は、生成する一方では微生物の代謝経路に取り込まれて分解されて行くものと考えられる。リグニン自体は高分子物質であり、水には不溶であるので、それ自体は有害物質として作用することはないと考えられる。

5. ま と め

木質土壌改良材中の木材成分が、使用の際、時間の経過とともに量的、質的にどのように変化するかについての知見を得る目的で本試験を行った。

供試試料は、木材成分を分析するために不都合な夾雑物をなるべく少なくするため、この屑と牛の排泄物を堆積発酵させて製造した土壌改良材から、主としてこの屑より成ると思われる部分を篩別して調製した。この試料の糖分析値、メトキシル基量、ニトロベンゼン酸化生成物量等から概算すると、試料中の有機物のうち、およそ80%を木材成分が占めるものと考えられる。試料は、回収を容易にするためナイロン布製の袋に入れて試験に供したが、地中試験においては土と混合されないため、実際の使用条件とは異ならざるを得なかった。上記の試験条件から判断すると、今回の試験条件においては、通常の場合と比べ木材成分の分解に要する時間がやや長くなるものと考えられる。なお、より実際に近い分解の状態を知るためには、木材の炭水化物部分およびリグニン部分をそれぞれ別個に放射性炭素で標識した試料を用いて土壌改良材を調製し、実際の使用条件に近い状態で、土壌呼吸法により放射性二酸化炭素の発生量を測定し、炭水化物とリグニンのそれぞれの分解の状態を解析する必要がある。

今回の試験結果を要約すると、木質土壌改良材中の木材成分は、使用条件下では時間の経過するに従って分解、無機化される。木材主要成分のうち、ヘミセルロースは比較的速やかに分解される。堆積、発酵処理の過程でおよそ半減し、残った部分も使用後2年で殆ど消失する。セルロースはヘミセルロースより時間を要するが、かなり速やかに分解される。堆積、発酵の過程ではあまり変化はないが、使用後は1年でおよそ半減し、3年経過するとほぼ消失する。リグニンは一般に難分解性であると言われるが、使用条件においては、やはり時間の経過とともに分解される。3年経過すれば元のおよそ1/3に減少し、残留しているリグニン中には縮合型構造部分が相対的に増加する。

これに対し、対照試料として用いたスギのこ屑では、各分析値を検討した結果、地中に3年間放置しても木材成分の変化は極めて僅かしか起きないことが明らかとなった。木材は窒素、燐、無機塩等の微生物活動に必要な成分を極めて少量しか含まないため、これらの要素が不十分な状態ではスギの場合、木材成分は容易に変質しないものと思われる。

木質土壌改良材を使用するに当たっては、木材や樹皮の抽出成分による植物の生育障害が生じないかどうかを、幼植物検定により確かめる必要がある。また、使用後1年くらいはかなり急速に炭水化物部分が分解されるので、土壌中の窒素不足が生じないように注意が必要であろう。以上の点に気を付ければ、木質土壌改良材を用いても、木材成分による植物に対する障害はないものと考えられる。リグニンはある程度残留するが、これの分解により生ずる可能性のある低分子のフェノール類は極めて少量であり、多量に蓄積することはなかった。残ったリグニンは腐植物質の形成に関与しながら、徐々に分解されていくものと思われる。

引 用 文 献

- 1) 河田 弘：パーク（樹皮）堆肥，博友社，p. 13，（1981）
- 2) 桜井孝一・山口 彰：茨城県下畜産業におけるこの屑の使用，林試研報，326，169～187，（1984）
- 3) 河田 弘：パーク（樹皮）堆肥，博友社，p. 108～114，（1981）
- 4) 高橋和彦：複合肥料，1976（1），33～38

- 5) JIS P 8003-1959, P 8004-1959, P 8005-1959, P 8006-1959, P 8010-1961
- 6) WISE, L. E., MURPHY, M. and D'ADDIECO, A. A. : Paper Trade J, 122, 35~43, (1946)
- 7) JIS P 8008-1961
- 8) JOHNSON, D. B., MOORE, W. E. and ZANK, L. C. : Tappi, 44, 793~798, (1961)
- 9) 香山 強 : 木材学会誌, 7, 161~166, (1961)
- 10) 熊田恭一 : 土壤有機物の化学, 学会出版センター, p. 5~7, (1979)
- 11) 右田伸彦・米沢保正・近藤民雄 (編) : 木材化学 (下), 共立出版, p. 54, (1968)
- 12) 農林水産省農蚕園芸局農産課堆きゅう肥等有機物分析法, p. 49~50, (1979)
- 13) 中野準三 (編) : リグニンの化学, ユニ広報, p. 310, (1979)

**Change of Wood Components of Woody Soil Conditioner with
the Lapse of Time by its Application in the Field**

Akira YAMAGUCHI⁽¹⁾, Koichi SAKURAI⁽²⁾ and Ken-ichi SUDO⁽³⁾

Summary

In an attempt to explain the quantitative and qualitative change of wood components in woody soil conditioner when it is applied in the field, the following experiment was carried out. About two cubic meters of sugi (*Cryptomeria japonica*) sawdust were applied as bedding for a cattle barn (3.6×7.2 m) with a concrete flat floor for two weeks keeping ten 5 month old calves, then the mixture of sawdust and cattle manure were collected and subjected to exothermic fermentation by heaping them in a cubic wooden frame (1.2×1.2×1.2 m) with an inside cover of straw-mats for three months with occasional mixing (four times). After the exothermic fermentation was over, the heap was kept for further three months for subsequent fermentation.

The woody soil conditioner thus prepared was air-dried and a portion passed through a ten-mesh sieve was collected. Judging from the appearance, the sieved material consisted mainly of sawdust. The sieved material was put in nylon sacks and placed both on the ground and in the soil for six months, one year, two years and three years, respectively. Sugi sawdust was treated analogously in the soil as a control sample. The tested samples were recovered after a lapse of a predetermined period and submitted to the chemical analyses.

As shown in Table 1, the weight decreasing ratio of sugi sawdust amounted to 22% after a lapse of three years, however, the change of wood components with the lapse of time was rather small except for the case of extractives with 1% NaOH solution.

The eight decreasing ratio and relative content of ash and extractives of woody soil conditioner are shown in Table 2. The high content of ash was caused mainly by the contamination of sand and earth added during the time of bedding and heaping and partly by the addition of inorganic salts which came from the cattle dung. The relative amount of ash decreased a little in the first six months by the elution of water soluble salts, but it increased with the lapse of time by the decrease of organic components caused by the degradation with micro-organisms. The relative amount of cold water extracts decreased and extracts with 1% NaOH solution increased respectively with the lapse of time. Extracts with a mixture of ethanol and benzene showed small change.

The relative content of carbon, nitrogen, holocellulose and lignin was shown in Table 3 by indicating the ratio to the organic solid which was calculated by subtracting the amount of ash from pre-extracted samples. The relative content of nitrogen decreased in the first six months and then increased after that time probably because of the elution of the water soluble and easily decomposable nitrogen compound at an early stage and the decomposition of non-nitrogen compounds such as polysaccharides and lignin at later stage. The relative content of holocellulose decreased remarkably and, on the contrary, Klason lignin increased gradually with the lapse of time. The value of lignin measured by the acetylbromide method

Received August 9, 1985

(1) (2) (3) Wood Utilization Division

was less than that of Klason lignin. Substances other than wood lignin are considered to be contained in the Klason lignin.

The absolute quantitative change of each component is shown in Table 4 in which the whole weight of original woody soil conditioner tested is indicated as 100 and each value is calculated by the consideration of the relative value and weight remaining ratio of the component concerned. The ash content decreased in the first six months and became stable after that time by the samples tested in the soil. But on the ground, the ash increased later a little probably because of the secondary addition of sand and earth brought about by strong wind. Water extractable materials decreased with the lapse of time. Both holocelluloses and lignin decreased with the lapse of time and the decreasing ratio was larger in the samples in the soil than in the samples on the ground. The phenomenon will be explained as follows, namely, testing samples are apt to be in a dry state on the ground and, in addition, they are exposed to very cold air in winter, but the samples in the soil are kept wet all the time and the influence of cold air is less than in the case of samples on the ground. Hence, the action of micro-organisms should be more effective in the soil than on the ground. In the soil, holocellulose decreased to one tenth of the original amount after three years, but lignin measured by the acetyl bromide method became about one third of the original amount after the same lapse of time.

Yields of monosaccharides obtained by hydrolysis are given in Table 5. Yields of monosaccharides from sawdust were almost the same even though the testing period was extended. In the case of the woody soil conditioner, the decrease of the yields with the lapse of time was remarkable.

Methoxyl group content of Klason lignin and yields of the nitrobenzene oxidation products are given in Table 6. In the case of sawdust, the change of methoxyl group content by the difference of testing period was very small. But in the case of the woody soil conditioner, the content decreased with the lapse of time. Concerning the yields of nitrobenzene oxidation products, there was a clear difference between the original sawdust and the tested samples. But in the case of the tested samples, the yields were almost the same even though the testing period was extended. In the case of the woody soil conditioner, the yields decreased with the lapse of time.

From the results above mentioned, the following is concluded. The chemical components of sugi sawdust changed little when they were kept in the soil. But in the case of the woody soil conditioner, the main components of wood were significantly changed by the action of micro-organisms when they were kept in the soil and on the ground. Among them, hemicellulose was decomposed the most easily. Cellulose required more time than hemicellulose for decomposition, but it was decomposed almost completely after the lapse of three years. Lignin was the most resistant against decomposition among the three components. After the lapse of three years, about one third of the original lignin remained and the relative amount of the structural unit of the condensed type was observed to increase in the residual lignin.