

木質物の堆肥化過程の解析と木質系堆肥の 熟度の基準値策定に関する研究

佐 藤 俊⁽¹⁾

Takashi Sato: Studies on Analysis of Compostization Process
in Woody Materials, and on Establishment of Guideline
of Maturity in Woody Composts Series

要 旨: 木質物は堆肥資材として優れているが欠点もあり、未熟な堆肥を施用すると植物の生育に障害が発生する。したがって熟度の判定が重要であり、そのため本研究では木質物および畜糞尿との混合物の堆肥化過程における現象を明らかにすると共に、その結果を解析して熟度判定の基準値を策定することを主目的とした。

木質物の堆肥化過程では、各溶媒抽出物やヘミセルロースの分解が比較的早く、次にセルロースが分解したが、リグニンの分解はかなり劣った。CEC やその他の化学的性質についても明らかにした。堆肥化過程で生成する腐植酸の推移状態と、木質物中の有機成分を使った腐植酸様物質（仮称）の生成実験から、堆肥化の実態を明らかにした。木質物中の単純フェノール類が植物に対して生育阻害性を示したが、堆肥化過程で微生物分解され、阻害性が軽減、消失することがわかった。畜糞尿と木質物混合の堆肥化過程についても、物理、化学的变化を追跡して、その実態を明らかにした。

熟度の基準値を策定するにあたっては、その重点を堆肥を施用した場合植物の生育に障害を起こさないこと、堆肥材料の持つ地力増強機能が一定レベルまで高められていることの2点とした。これまでの結果から木質堆肥については、1) 施与無機態窒素の有機化率、2) CEC 値、3) 0.5% NaOH 抽出物含量、4) ヘミセルロース含量の4因子を指標として基準値を策定したが、そのほか4つの参考値も提案した。畜糞尿・木質複合堆肥については、1) 粒径組成、2) $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量、3) CEC 値、4) ヘミセルロース含量の4因子を指標として基準値を策定したが、そのほか2つの参考値も提案した。以上の基準値および参考値に合格した堆肥でも、なお植物の生育に対する阻害性の有無を確かめるために、種子や幼植物を用いて生物検定を行う必要がある。

目 次

I 緒 言	54
II 木質系堆肥に関する試験、研究経過	56
III 木質系堆肥の名称についての提案	56
IV 木質系堆肥の熟度についての考え方	57
V 木質物の堆肥化過程における化学的性質の変化	57
V-1 堆 積 実 験	57
V-2 木質材料の化学的性質	58
V-3 有機成分の量的変化	60
V-4 炭素および窒素形態の変化	62
V-5 塩基置換容量 (CEC) の変化	65
V-6 有機成分組成の変化	66
V-7 リグニンの質的变化	68
V-8 木質堆肥の土壤中における分解と施与した無機態窒素の有機化	72

VI 木質物の堆肥化過程における腐植の生成と推移	76
VI-1 腐植組成	76
VI-2 腐植酸様物質および腐植酸の推移	77
VI-3 有機成分から腐植酸様物質の生成に関する実験	92
VII 木質物の植物に対する生育阻害性と堆肥化の関係	98
VII-1 木質物および木質堆肥の植物に対する生育阻害性	98
VII-2 木質物および木質堆肥に含まれるフェノール酸	101
VII-3 フェノール類の植物に対する生育阻害性	103
VII-4 フェノール類の微生物分解と堆肥化の関係	105
VIII 畜糞尿・木質混合物の堆肥化過程における理化学的性質の変化	107
VIII-1 実験材料	107
VIII-2 粒径組成の変化	108
VIII-3 主な化学的性質の変化	110
VIII-4 塩基置換容量 (CEC) の変化	114
VIII-5 有機成分組成の変化	116
VIII-6 リグニンの質的变化	117
VIII-7 無機成分組成の変化	120
IX 畜糞尿・木質混合物の植物に対する生育阻害性と堆肥化の関係	123
X 木質系堆肥の熟度指標の選定と基準値および参考値の策定	126
X-1 木質堆肥の熟度指標と基準値	127
X-2 畜糞尿・木質複合堆肥の熟度指標と基準値	129
X-3 木質系堆肥の熟度の参考値	132
X-4 生物検定による熟度判定	133
XI 摘 要	134
引用文献	138
Summary	144

I 緒 言

腐植は土壌の通気性、保水性などの物理性や、養分の保持能、供給能などの化学性、さらには土壌小動物、微生物の住みかや活動にかかわる生物性に影響を与えるばかりでなく、直接植物の生育に作用⁴⁵⁾するなど多面的な地力増強機能を持っている。そのため農林業や果樹園芸業では、植物の栽培で消耗する腐植の補給に、従来から堆肥を施用して地力の低下を防ぎ、また積極的に増進することに努力してきた。

自然界では、例えば林床にもたらされた落枝葉などの新鮮な植物遺体は、土壌小動物や微生物によって形態的に細片されたり、分解、合成が繰り返されて、次第に腐植が生成されてゆくが、この一連の過程を分解過程および腐植化過程と呼んでいる。堆肥化とはわら、落葉、青草、木質物などの農林廃棄物や、最近では都市および工場排水汚泥なども材料にして、微生物作用に有利な条件を人為的に作り、分解を促進させて腐植を生成することである。したがって自然界で行われている分解、腐植化と同一視できるが、比較的短時間に堆肥化を終了することが多いので、一般的にみて分解、腐植化の初期段階でとどまることが多い。すなわち堆肥は未分解の有機成分から腐植が生成する過程に存在する全ての有機成分の集合群であるが、堆肥化の条件からみて未分解の有機成分や分解過程における中間生成物がかなり多い。したがって良質の堆肥を作るためには、従来からできるだけ分解されやすい稲わらや青草などが材料に用いられてき

た。ところが近年になって農家労働力の減少や、稲わらの不足など幾つかの事情が背景になって、農家ではほとんど自家用堆肥を作らなくなり、それに代わる安価で良質な堆肥の供給が強く要望されるようになった。

一方木材工業の副産物であるおがくず、樹皮、チップくずなどは、最近までいわゆる廃材としてほとんど利用されずに焼却したり、堆積放置されていた。ところが木質物の勝れた吸水性や塩基置換能などの特性が、土壌改良に適することに着目し、農林水産省林業試験場が中心になって1960年代から堆肥化の試験、研究に着手した。以来20年経過したが、この間において一応実用的見地から堆肥化の体系が確立され、現在では工場規模で堆肥の製造が行われている。

また近年になって畜産業界では、家畜、家禽の多頭羽飼育による多量の糞尿処理に、おがくずや粉碎樹皮が利用されるようになり、処理後に堆肥の製造が行われている。さらにまた最近では都市の下水汚泥や工場排水汚泥などのコンポスト化が行われつつあるが、この場合も木質物を利用する方法が一部で実行されている。以上のように木質物の堆肥化ばかりでなく、木質物を他の廃棄物処理に利用した後堆肥化することが盛んに行われており、木質系堆肥の生産量は年々増大しつつある。

木質物は堆肥材料として勝れた性質を持っているが欠点もあり、未熟な堆肥を使用したためにしばしば植物に生育障害を与えることが知られており、報告¹²⁰⁾もみられる。生育障害は堆肥の熟度が関係するので、熟度判定方法の確立が要望されている。これまでも木質系堆肥に関する報告や解説書¹⁰⁰⁾¹⁰¹⁾¹⁰⁷⁾¹⁰⁸⁾は幾つかみられるが、自家用堆肥の作り方や実用的見地からの熟度の見分け方、あるいは無機成分を主とした一般的な化学性や腐植などについての個々の報告が多い。しかし、木質系堆肥全般について堆肥化過程における現象を総合的に解析したり、特に利用者、供給者、研究者など各方面から要望の強い、熟度判定方法と基準値の策定に関する報告はほとんどみられない。わずかに高橋が主に感覚的判定法を取り入れて基準値を設定した報告¹⁰⁰⁾がある。また井ノ子らが都市廃棄物コンポスト化製品の腐熟度についての報告⁸¹⁾のなかで、多少木質物混合のコンポストの腐熟度にふれているに過ぎない。そこで本報告では、木質物および畜糞尿混合の堆肥化過程を追跡して、その現象を明らかにするとともに、それらの結果に基づいて熟度判定の指標を選定し、基準値を策定することを目的にした。

本研究は1966～1970年まで在勤した林業試験場土壌微生物研究室において最初に実施した。その後一時中断したこともあったが、1970～1977年まで同四国支場および1977～1982年まで同関西支場に在勤中に継続して実施した。研究の着手は筆者が土壌微生物研究室に在勤当時の研究室長故植村誠次農学博士（前玉川大学農学部教授）のご指示によるもので、研究の遂行にあたって終始ご指導を賜った。論文全般にわたる取りまとめについては、北海道大学農学部教授榊原 彰工学博士に適切なご教示とご指導を賜った。また同農学部教授岡島秀雄農学博士、同農学部教授香山 彊農学博士には、ご助言とご校閲を賜った。ここに心から感謝の意を表します。

研究の実行にあたっては、在勤各研究室の皆様にご協力をいただいた。特に培養、堆積実験には土壌部土壌微生物研究室山家義人主任研究官、堆積実験には四国支場土壌研究室岩川雄幸主任研究官、分析実験には関西支場土壌研究室衣笠忠司主任研究官、西田豊昭主任研究官に多大のご援助をいただいた。また徳島県農業試験場黒島忠司研究員には、実験材料の提供にご協力いただいた。ここに皆様方に心からお礼を申し上げます。

II 木質系堆肥に関する試験, 研究経過

林業試験場が試験, 研究に着手した当時は, 廃材利用による自家用堆肥の製造が目的であった。したがって少量で容易に入手でき, 粉碎や選別を必要としないおがくずやスラッジなどを用いた自家堆肥の作り方や, 現場での実用的な熟度判定方法が試験, 研究の主体であった。詳細は植村¹⁰⁶⁾~¹⁰⁹⁾および高橋ら⁹⁹⁾¹⁰¹⁾によって報告されている。

樹皮堆肥については, 当初パルプ会社や製紙会社が長年堆積放置していた樹皮のなかから, 自然発酵でかなり腐熟した部分だけを選別して再発酵させた後に製品化した程度であり, したがって試験, 研究はほとんど行われなかった。しかしその後木質堆肥の需要が増大したことや, おがくずの入手が困難になってきたことなどから, 次第に多量に放置されている樹皮の利用に着目するようになり, 1970年代からは樹皮堆肥の工業的製造に推移している。試験, 研究もこれに対応して実施されたが, 残廃材量の多いヘムロック樹皮の堆肥化に関する報告⁸⁴⁾⁸⁶⁾⁸⁸⁾¹¹⁹⁾が多く, また日本産広葉樹パークの堆肥化に関する報告⁸⁵⁾もみられる。

次に畜産業界で問題になっている家畜糞尿処理に木質物を使用した後, 堆肥化が行われるようになってきた。農林水産省では昭和48年から5か年にわたって「農林漁業における環境保全的技術に関する総合研究」を実施したが, その一環として家畜排泄物の処理利用技術の開発のなかで, おがくずや樹皮を利用した堆肥化試験を行い, 木質物の植物に対する生育阻害性と堆肥化の関係の報告⁸⁹⁾や, 炭素, 窒素形態および無機成分の変化などに関する報告¹⁶⁾⁸⁸⁾がある。その他畜糞尿と木質物混合の堆肥化に関する研究¹⁴⁾¹¹⁶⁾も, 次第に多くなってきている。

最近では都市の下水汚泥や工場排水汚泥などの処理が重要視されている。これら都市および産業廃棄物の堆肥化におがくずや粉碎樹皮を利用する方法が一部で行われている。農林水産省ではこれらの社会的ニーズに対応して, 昭和51年度から5か年間にわたって「都市廃棄物のコンポスト処理方式の改善並びに農業利用に関する研究」を行った。さらに昭和56年度から5か年計画で「有機性汚泥の環境保全的評価及び農林業への利用に関する研究」に着手した。これらの研究成果のなかに, 木質物を利用した堆肥化に関する報告⁸¹⁾¹¹⁰⁾¹¹⁷⁾や, そのほかにも2, 3の報告⁴⁾¹⁴⁾がある。またきのこ類をおがくずやホダ木栽培した後の廃物についても, 堆肥化試験が進められている。

III 木質系堆肥の名称についての提案

現在木質堆肥の原料はほとんど樹皮が使用されているので, 木質原料に関係なくパーク堆肥の名称が用いられているが, 必ずしも適切とはいえない。また最近盛んに製造, 販売されている畜糞尿と木質物の混合原料から作られた堆肥については, 従来の堆きゅう肥と区別して内容を明確にした統一的名称が必要であると考え, 次のような名称を提案することにした。

木質物を主原料か, 原料の比率が高い場合, これらの原料から作られる堆肥を総称して木質系堆肥とする。すなわち木質系堆肥には, 木質物を主原料としてこれに発酵促進のために少量の畜糞尿か肥料を添加して作った堆肥と, 畜糞尿処理の水分調整材や, 畜舎の敷料に使用した木質物を堆肥化した堆肥が現在主に販売, 使用されている。前者については, 主原料の木質物のうち, おがくずやチップくずなどの材部分と, 樹皮部分では性質が異なり, これらの性質が堆肥に反映するので, 両者を区別しておがくず(のこく

ず）堆肥および樹皮（パーク）堆肥とした。後者について、農畜産サイドでは、従来の堆きゅう肥と区別する意味で、例えば豚糞尿とおがくずを原料にした場合は、おがくず入り豚糞尿堆きゅう肥の名称が用いられている¹⁶⁾¹¹⁶⁾。堆積初期段階は畜糞尿の比率が高いが、堆肥化過程では畜糞尿の分解が早いので、堆肥化終了段階では相対的に木質物の比率が高くなる。また畜糞尿と木質物の両方の性質を持った堆肥であるから、複合堆肥の名称が適切である。畜糞尿の種類、おがくず、樹皮などの特質が堆肥に反映するので、具体的に豚糞尿・おがくず複合堆肥や、牛糞尿・樹皮複合堆肥などと表示することがより適切である。

下水汚泥や工業排水汚泥などの処理に木質物が利用され、堆肥化して堆肥（コンポスト）として一部販売されている。この場合も木質堆肥としての特質を持っているので、複合堆肥（複合コンポスト）の名称が適切である。

IV 木質系堆肥の熟度についての考え方

木質物や未熟な堆肥はフェノール類やテルペン類などの植物の生育を阻害する物質を含んでおり、これらの物質による阻害作用のほかに炭素率や未分解成分の分解速度が関係して、植物が窒素飢餓を起こすことが考えられる。これらの障害は、稲わら堆肥ではあまり問題にはならなかったが、木質系堆肥ではしばしば問題になっており、安全性の上から重要な事柄である。

一方木質物は比重が小さくて多孔質であるから、適量を土壤に施用すると容積重が小さくなり、また保水性が高まる。塩基置換能が大きいので肥料養分を保持したり、緩衝作用が強いことなどの地力増強にかかわる機能を持っており、堆肥化することによってその機能が一層高まる。このように欠点が除かれ、機能が高まることから、木質系堆肥の熟度の概念として植物に対する安全性と地力増強機能を取り上げた。すなわち普通の栽培管理のもとで木質系堆肥を施用した場合に、植物に対する種々の障害が起こらない状態まで堆肥化が進んでいることと、材料の持っている地力増強機能が一定レベル以上に向上していることを完熟状態とした。このように熟度の概念を設定し、到達目標を定めることによって、堆肥化過程における種々の現象をとらえるいくつかの因子のなかから、熟度判定指標を選定できる。さらに選定した指標を用いて計測することによって、熟度判定の基準値を策定することが可能になる。

V 木質物の堆肥化過程における化学的性質の変化

木質物は従来から堆肥材料に用いられてきた稲わら、青草などに比べて、堆肥化しにくい。その原因として炭素含量に比べて窒素含量が極めて低く、炭素率が100以上の高い値を示すことや、難分解成分のリグニンやポリフェノール類を多く含有することなどが挙げられる。また材部分と樹皮部分で有機成分組成が異なるので、当然堆肥化過程における諸性質の変化には材料の特徴が現われる。この章では材部分としてラワンおがくず、樹皮部分としてヘムロック樹皮を実験材料に用い、堆肥化過程における化学的性質の変化を明らかにした。特に窒素については形態別変化や、有機・無機化を検討した。また有機成分組成の変化を明らかにするなかで、リグニンについては腐植の出発物質として重要であり、量的に多い特徴から質的变化を詳細に検討した。

V-1 堆積実験

ラワンおがくずの堆積実験は次の条件で行った。堆積量：500 g（30～60メッシュ部分を使用）、副原料の添加割合：天日乾燥鶏糞を重量割合で15%、水分約60%、堆積温度：45℃、好気状態を保つために10

日ごとに切り返し、また水分調整を行った。

ヘムロック樹皮の堆積実験条件は、堆積量：500 g（粉碎して 5 mm 目以下の部分を使用）、副原料の添加割合：天日乾燥鶏糞を重量割合で 10% と尿素 1.5%，水分：約 60%，堆積温度：60°C（50 日まで）、45°C（100 日まで）、30°C（150 日まで）、その後は常温（30°C 以下）で約 200 日間放置した。堆積温度を段階的に変えたことは、次のような理由による。さきに培養温度と木質物中の有機成分の分解についての試験結果⁹⁰⁾では、中温（45°C 前後）と常温（30°C 前後）発酵が、高温（60°C 以上）発酵よりも良好であった。しかし 50 kg 以上の堆積量で実施した試験⁹¹⁾や、これまでの多くの実用化試験の結果⁸⁴⁾では、堆積初期段階は 60°C 以上の高温状態が続き、次第に中温から常温に低下する温度経過を示した。そこでこの実験でも、実用的見地から、段階的に温度変化を与えた。堆積状態を好氣的に保つために 10 日ごとに切り返し、また水分調整を行った。

V-2 木質材料の化学的性質

(1) 分析方法

エタノール・ベンゼン混液抽出物は常法⁶⁷⁾によった。冷水、熱水および 1% NaOH 抽出物は JIS 法^{68)~69)}で求めた。ホロセルロースの定量は WISE の方法⁹⁴⁾で測定した。通常亜塩素酸ナトリウムと酢酸による繰り返し処理は 3~4 回であるが、この条件では脱リグニンが不十分で着色しているため、5 回処理とした。 α -セルロースの定量は田島の方法¹⁰⁸⁾で行った。リグニンは JIS 法⁶⁶⁾により KLASON リグニンとして定量した。

(2) 結果および考察

ラワンおがくずの有機成分組成を Table 1 に示した。日本産主要木材に比べて熱水抽出物含量が多く、1% NaOH 抽出物含量が少ない⁶⁶⁾⁶⁹⁾。ホロセルロース、リグニン含量は日本産針葉樹と広葉樹の中

Table 1. ラワンおがくずの有機成分組成
Composition of organic component in Lauan sawdust.

(Ash free and dry)

Extractive in				Holocellulose (%)	α -Cellulose (%)	Lignin (%)
Et. OH Benzen (%)	Cold water (%)	Hot water (%)	1% NaOH (%)			
1.6	2.4	4.6	6.8	70.1	42.5	26.6

Table 2. ヘムロック樹皮の有機物組成
Composition of organic component in Hemlock bark.

(Ash free and dry)

Extractive in						Lignin (%)
n-Hexan (%)	Benzen (%)	Ether (%)	Et. OH (%)	Hot water (%)	1% NaOH (%)	
5.9	1.6	3.7	12.4	7.9	31.5	55.7

注：順次抽出法で行った。

Remark : Determination was made by sequential extraction method.

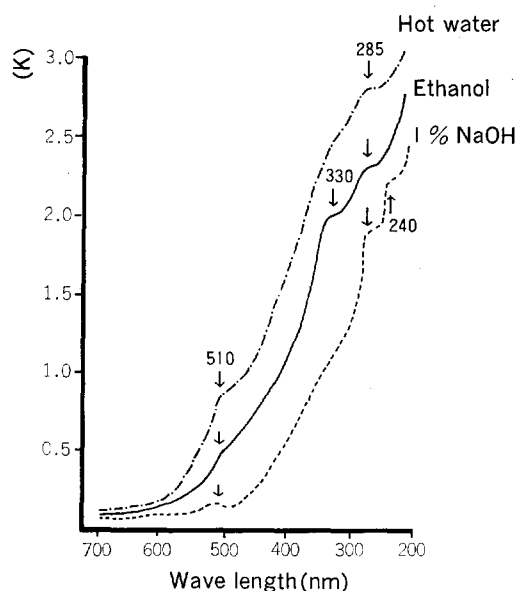


Fig. 1. ラワンおがくずの各抽出液の吸収スペクトル

Absorption spectra of each extractive solution of Lauan saudust.

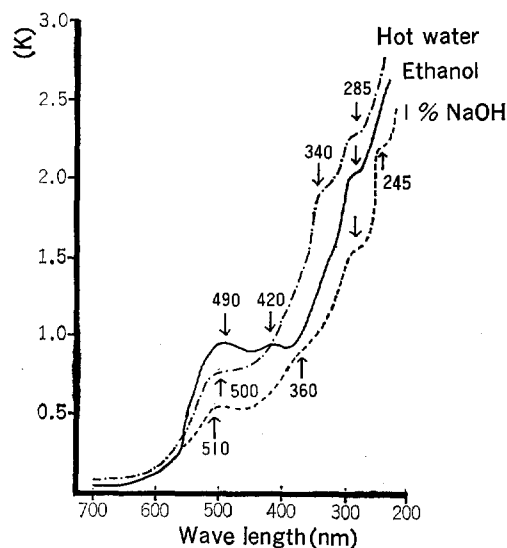


Fig. 2. ヘムロック樹皮の各抽出液の吸収スペクトル

Absorption spectra of each extractive solution of Hemlock bark.

間的な値を示している。

ヘムロック樹皮の順次抽出法による有機成分組成を Table 2 に示した。各抽出物含量ともラワンおがくずに比べて多いが、特に 1% NaOH 抽出物の多い特徴がある。またリグニン含量が多い結果が得られたが、KLASON 法ではタンニン、樹皮フェノール酸その他のポリフェノール類が縮合、不溶化し、リグニンとして定量されたためであり、真のリグニンが多いとは思われない。

原料から各溶媒で順次抽出した溶液の可視部、紫外部の吸収スペクトルを測定し、抽出成分を推定した。Fig. 1, 2 に示すように、ラワンおがくずのエタノール抽出液では、波長 330 nm と 285 nm にやや強い吸収帯と、510 nm 附近に小さい吸収帯がみられる。熱水抽出液では波長 285 nm と 510 nm に吸収帯があり、510 nm の吸収帯はエタノール抽出液より強い。これらの吸収帯の特徴からみて、おそらくタンニンが熱水に最も多く抽出されるが、一部エタノールでも抽出されたものと思われる。1% NaOH 抽出液には波長 285 nm と 240 nm に強い吸収帯と、510 nm 附近にブロードな弱い吸収帯が認められ、フェノール酸類と推定される。ヘムロック樹皮のエタノール抽出液は波長 490 nm にかなり強い吸収帯があり、その他 420 nm と 285 nm にもややブロードな吸収帯が認められるが、その特徴からフロバフェンと推定される²⁰⁾。熱水抽出液には波長 500 nm に強い吸収帯と 340 nm, 285 nm に肩状の吸収帯があり、タンニンと推定される²⁰⁾。1% NaOH 抽出液では波長 510 nm と 285 nm 以外に、245 nm にもそれぞれ強い吸収帯が、さらに 360 nm には弱いブロードの吸収帯が認められる。これらの特徴から十河ら⁹⁷⁾の提唱する樹皮フェノール酸Ⅲ型と推定される。以上のように各原料中にはフェノール類が存在するが、特にヘムロック樹皮に多い。

V-3 有機成分の量的変化

(1) 分析方法

エタノール・ベンゼン混液、冷水、熱水および各濃度の NaOH による抽出方法は V-2 の分析方法と同様であるが、各々個別に抽出して求めた。その他の分析方法も全て V-2 の分析方法と同様である。

(2) 結果および考察

ラワンおがくずの堆積時間の経過に伴う有機成分の量的変化を、原料中の各成分量に対する変化率で現わし Table 3 に示した。

エタノール・ベンゼン混液抽出量は堆積初期から急減し、100 日後は 78% の減少率を示した。冷水、熱水抽出量も堆積初期に急減するが、次第に緩慢になる。1% NaOH 抽出量は堆積初期に減少するが、その後次第に増加して 100 日後には当初の約 2 倍に達している。ホロセルロースは 100 日間で 36% の減少率であるが、 α -セルロースは 27% でやや減少率が小さい。リグニンはさらに小さくて約 8% であり、また全有機物量は 29% の減少率である。

木質物の堆肥化過程では、まず微生物によって有機成分が分解されるが、成分によって分解速度が異なる。さきに筆者が温度別に行ったラワンおがくずの堆肥化実験⁸⁴⁾でも、エタノール・ベンゼン、冷水、熱水抽出物が非常に早く減少するが、冷水および熱水抽出物はある時期から増加する傾向がみられた。可溶性糖類は微生物代謝で消費されるために、最も早く減少するが、ヘミセルロース、セルロース、ペクチン質の分解が盛んに行われることによって、可溶性糖類や有機酸が生成される。その他フェノール類、着色有機物なども冷水および熱水で抽出されるために、これらの抽出量がある時期から増加する傾向にあるものと思われる。

エタノール・ベンゼン混液抽出量が比較的早く減少する傾向について、小野⁷⁴⁾はスギ、ヒノキの樹皮

Table 3. 各堆積段階におけるラワンおがくずの各有機成分量および全有機物量の変化率

Changing rate on the amount of each organic component and total organic matter in Lauan sawdust under different piling stage.

(Ash free and dry)

Piling period	Extractive in				Holo cellulose (%)	α -Cellulose (%)	Lignin (%)	Total organic metter (%)
	Et. OH-Benzen (%)	Cold water (%)	Hot water (%)	1% NaOH (%)				
Raw material	(1.8)	(3.5)	(6.2)	(8.1)	(70.1)	(42.5)	(26.6)	(97.8)
25 days after	-44.4	-34.3	-53.2	- 9.9	-23.0	—	—	-12.3
50 days after	-44.4	-28.6	-50.0	28.4	-31.5	—	- 3.0	-17.1
75 days after	-61.1	-20.0	-30.6	92.6	-32.8	—	—	-24.0
100 days after	-77.8	- 2.0	- 8.1	109.9	-35.5	-27.1	- 7.9	-29.0

Remarks: () の数字は原料 100 g 中の含有量 g を示す。変化率については次のようにして算出された。

$$\text{変化率} = \left(\frac{\text{各段階の成分含量}}{\text{原料中の成分含量}} \times 100 \right) - 100$$

: Figures in parentheses mean the amount contained in the 100 g raw material, and changing rates are calculated as follows.

$$\text{Changing rate} = \left(\frac{\text{Content of component in each stage}}{\text{Content of component in raw material}} \times 100 \right) - 100$$

表中のリグニンは“KLASON リグニン”として示した。

Lignin in the table means the “KLASON lignin”.

はエタノール・ベンゼン処理で著しく分解されやすくなることから、エタノール・ベンゼン混液抽出物は難分解性であることを報告している。高橋ら¹⁰⁰⁾は各樹種の材や樹皮の土壤中における分解試験で、ミズナラ以外はエタノール・ベンゼン混液抽出物が、他の成分に比べて易分解性であることを報告している。この抽出液には分解速度の異なる多くの成分が存在し、また樹種や材、皮で成分の種類や量が異なるので、抽出物が必ずしも難分解性とは断定できない。

次にヘミセルロース、セルロースおよびリグニン量の変化について考察する。DAVEY¹²⁾はHard maple, Red Oak, Jack pineのおがくずに、ヒトヨタケ属の一種である *Coprinus ephemerus* を接種菌体源として、16週間堆肥化した試験結果では、 α -セルロースやホロセルロースの分解は良好であるが、リグニンの重量減少はほとんど認められないことを報告している。香山⁴⁰⁾によるとアカマツとブナ材のチップにカミカワタケ、ワタグサレタケ、カワラタケ菌を接種培養して化学的組成を追跡した結果、カミカワタケ、ワタグサレタケによりホロセルロース、 α -セルロースはかなり分解されたが、リグニンの変化はわずかであった。これらの報告はいずれも30°C前後の最適温度条件下で木材腐朽菌を純粋培養した結果である。筆者の実験は鶏糞を菌体源とした混合フロラによるものであり、温度条件も異なるので単純に比較できないが、中温（45°C前後）や高温（60°C以上）発酵では、主に高熱性セルロース分解菌や随伴菌が関与しているので、木材腐朽菌による分解に比べてやや劣るものと思われる。

ヘムロック樹皮の堆積時間の経過に伴う各抽出物の量的変化を、原料中の各抽出物量に対する変化率で現し Table 4 に示した。

エタノール・ベンゼン混液抽出物量は経時的に減少しており、熱水抽出物量も減少傾向にあるが、規則性はみられない。

Table 4. 各堆積段階におけるヘムロック樹皮の各抽出物量および全有機物量の変化率

Changing rate on the amount of each extractive and total organic matter in Hemlock bark under different piling stage.

(Ash free and dry)

Piling period	Extractive in					Total organic matter (%)
	Et. OH Benzen (%)	Hot water (%)	0.5% NaOH (%)	1% NaOH (%)	5% NaOH (%)	
Raw material	(18.1)	(13.0)	(30.3)	(32.8)	(40.0)	(100.0)
25 days after	-48.6	10.8	-9.6	-6.4	24.0	-14.5
50 days after	-68.5	-20.8	-5.0	-7.0	44.5	-20.7
75 days after	-79.6	-11.5	-6.6	10.7	61.3	-24.8
100 days after	-83.4	-13.1	-7.9	11.6	73.3	-27.7
150 days after	-83.4	-22.3	-7.6	4.0	89.3	-35.0

Remarks: () の数字は原料 100 g 中の含有量 g を示す。変化率については次のようにして算出された。

$$\text{変化率} = \left(\frac{\text{各段階の成分含量}}{\text{原料中の成分含量}} \times 100 \right) - 100$$

: Only figures in parentheses mean the amount contained in the 100 g raw material, and changing rate are calculated as follow.

$$\text{Changing rate} = \left(\frac{\text{Content of component in each stage}}{\text{Content of component in raw material}} \times 100 \right) - 100$$

表中のリグニンは“KLASON リグニン”として示した。

Lignin in the table means the “KLASON lignin”.

NaOH 抽出物量についてみると、0.5% 濃度ではやや減少し、1% 濃度では増加している。十河ら⁹⁶⁾はアカマツの外皮から 35°C で 0.1% 濃度の NaOH では樹皮フェノール酸 I 型、次に 35°C で 1% 濃度では樹皮フェノール酸 II 型、最後に 100°C で 1% 濃度では樹皮フェノール酸 III 型を分離している。また幡ら²¹⁾はアカマツの樹皮を 1% 濃度の NaOH で処理すると、ペントザンは約 1/2 量、リグニンは大半が溶出されることを報告している。したがってこの場合も 0.5% および 1% 濃度の NaOH 抽出物としては、樹皮フェノール酸 I、II 型と一部 III 型およびヘミセルロース、リグニンも溶出される。5% 濃度ではこれらの成分の大部分が溶出されるので、抽出物量が特に多いものと思われる。

以上の結果から推定すると、タンニン、フロバフェンなどのフェノール類以外のエタノール・ベンゼン混液抽出成分は、易分解性で比較的早く分解されるが、タンニン、樹皮フェノール酸はやや難分解性であるといえる。また堆積時間の経過に伴って、5% NaOH 抽出物量が増加することについては、次のようなことが考えられる。木材セルロースが腐朽菌の作用で分解されて重合度が減少すること⁴¹⁾や、リグニンも腐朽菌の作用でカルボニル基、カルボキシル基が増大する⁶¹⁾ことから、5% NaOH によって各成分間の結合が解除したり、セルロースやリグニンも変質、分解した結果と思われる。アルカリ抽出物量は腐朽が著しい程増大することから、堆肥化過程における有機物の分解や腐朽の程度を示す因子として指標性がある。全有機物量はラワンおがくずとほぼ同程度の減少率で、150 日間で約 35% を示した。

V-4 炭素および窒素形態の変化

V-4-1 全炭素、全窒素含量および炭素率

(1) 分析方法

全炭素、全窒素の定量は柳本 C・N コーダー MT 500 で行い、さらに全窒素含量はこの分析値に別に BREMNER の方法¹⁸⁾で定量した硝酸態窒素含量を加算して求めた。

(2) 結果および考察

分析結果を Table 5 に示した。全炭素含量はラワンおがくず、ヘムロック樹皮とも、堆積時間の経過に伴い低下している。360 日後のラワンおがくずでは原料より約 5%、ヘムロック樹皮では約 3.5% の低下がみられる。

Table 5. 木質物の堆積段階における全炭素、全窒素含量および炭素率

Contents of total carbon, total nitrogen and C : N ratio in woody materials under different piling stage. (On a dry basis)

Piling period		T-C (%)	T-N (%)	C/N
Lauan sawdust	Raw material	47.5	0.77	61.7
	50 days after	46.8	0.72	65.0
	100 days after	44.7	0.75	59.6
	150 days after	44.1	0.83	53.1
	360 days after	42.5	0.90	47.2
Hemlock bark	Raw material	49.7	1.30	38.2
	50 days after	48.8	1.30	37.5
	100 days after	48.6	1.43	34.0
	150 days after	47.0	1.52	30.9
	360 days after	46.2	1.55	29.8

原料中の全窒素含量は添加する副原料の種類や量で異なるが、堆積時間の経過に伴いいずれも高くなっている。堆肥化過程で有機物が分解するため重量が減少し、さらに窒素の揮散、流亡が少ないので濃縮された状態になるためと思われる。したがって炭素率は小さくなる傾向にあるが、360日後でも約10～14の低下に過ぎない。

V-4-2 窒素形態

木質物や未熟な木質堆肥を土壤に施用すると、植物に窒素飢餓の生育障害が起こりやすい⁷⁰⁾⁷¹⁾。一般に窒素飢餓は窒素含量が少く炭素含量の多い有機物、つまり炭素率の高い有機物が土壤中で分解する際、分解に関与する微生物が無機態窒素を摂取して増殖するため、植物に吸収される無機態窒素が不足して起こる現象と考えられている。このように窒素の行動は、堆肥の安全性や植物に対する供給機能の両面にかかわる問題であるから、堆肥化過程における窒素形態の変化を明らかにする必要がある。

(1) 分析方法

アンモニア態および硝酸態窒素の分析は、生試料を10% KClで浸出した後、浸出液を濾過しBREMNER¹²⁾の方法で行った。

有機態窒素の分画分析は、風乾試料に6NのHClを約100倍量加えて、110°Cの油浴中で24時間加水分解した後濾過し、濾液を土壤養分分析書¹²⁾にしたがって行った。

(2) 結果および考察

Table 6に堆積時間の経過に伴う無機態、加水分解性および有機態窒素含量の変化を示した。堆積初期は添加した鶏糞や尿素などの含窒素化合物が速やかに分解して無機化し、アンモニア態窒素が増加する。特にヘムロック樹皮の場合は、添加した尿素の急激な分解に伴うアンモニアの発生が著しく、堆積時の含量がかなり高い。

堆積時間の経過に伴って次第にアンモニア態窒素含量が低下する。このことは窒素化合物が分解して減少するばかりでなく、微生物の体構成に使用されて有機化したり、一部はアルカリ域における中・高温発酵過程で、アンモニアガスとして揮散放出されることも考えられる。

Table 6. 木質物の堆積段階における無機態、加水分解性および有機態窒素含量
Contents of inorganic, hydrolyzable and organic nitrogen in woody materials under different piling stage. (On a dry basis)

Piling period		NH ₄ -N (mg/100g)	NO ₃ -N (mg/100g)	Hydrolyzable- N (H-N) (%)	H-N/T-N (%)	Organic N (%)
Lauan sawdust	Raw material	19	0	0.59	76.6	0.75
	50 days after	21	0	0.52	72.2	0.70
	100 days after	21	9	0.54	72.0	0.82
	150 days after	17	12	0.49	59.0	0.80
	360 days after	13	37	0.55	61.1	0.85
Hemlock bark	Raw material	420	0	0.72	55.4	0.92
	50 days after	315	25	0.73	56.2	0.96
	100 days after	95	28	0.76	53.1	1.32
	150 days after	74	47	0.77	50.7	1.40
	360 days after	45	65	0.81	52.3	1.42

Table 7. 木質物の堆積段階における加水分解性窒素形態
Hydrolyzable nitrogen form of woody materials under different
piling stage. (On a dry basis)

Piling period		Composition of hydrolyzable N					Nonhydro- lyzable N (%)
		Ammonia- amide (%)	Amino sugar (%)	Amino acide (%)	Unidenti- fied (%)	Total (%)	
Rauan sawdust	Raw material	10.5	2.0	26.4	39.4	78.3	21.7
	50 days after	28.7	2.4	21.3	22.1	74.5	25.5
	100 days after	22.9	2.7	19.6	21.6	68.8	31.2
	150 days after	25.5	2.1	21.2	12.9	61.7	38.3
	360 days after	23.8	1.8	26.5	12.3	64.4	35.6
Hemlock bark	Raw material	9.2	2.8	29.5	39.1	80.6	19.4
	50 days after	26.8	2.6	13.0	32.8	75.2	24.8
	100 days after	18.7	2.7	10.1	20.1	53.1	46.9
	150 days after	19.5	1.9	16.3	18.7	56.4	43.6
	360 days after	20.5	2.2	21.0	14.1	57.8	42.2

注：加水分解性窒素組成は、有機態窒素に対するパーセントで示した。

Remark: Hydrolyzable nitrogen is expressed as percentage to organic nitrogen.

硝酸態窒素含量は、50～100 日頃から認められ、時間の経過と共に次第に増加している。この頃から微生物の交替が起こり、アンモニア態窒素を基質にして、硝酸化成菌の活動が活発になるためと思われる。

加水分解性窒素含量および同窒素の全窒素含量に対する割合をみると、ラワンおがくずでは原料配合時に最も高いが、次第に低下して 150 日頃に最低となり、その後やや増加傾向にある。しかし、360 日後でも原料配合時の含量や割合に達しない。ヘムロック樹皮の含量は、堆積時間の経過に伴って次第に高くなる傾向にある。しかし全窒素含量に対する割合は逆に低下して 150 日頃に最低となり、その後やや増加している。堆積期間中の変動を割合で示すと、ラワンおがくずでは 61～77%，ヘムロック樹皮では 51～56% の範囲であり、ヘムロック樹皮の方が割合も変動幅も小さい。

有機態窒素含量は全窒素含量と同様に、堆積時間の経過に伴い増加する傾向にある。

加水分解性窒素を形態別に分画し、有機態窒素含量に対する割合で求め Table 7 に示した。全加水分解性窒素含量の有機態窒素含量に対する割合は、Table 6 に示した全窒素含量に対する割合と同様の变化傾向にある。

アンモニア・アミド態窒素含量の割合は両材料とも原料配合時に最も低く、堆積時間の経過に伴い増加するが一定の傾向はみられない。アミノ糖態窒素含量の割合は 2～3% の範囲で他の形態別窒素含量の割合に比べて小さく、また堆積時間の経過に伴う変化に一定の傾向がみられない。アミノ酸態窒素含量の割合は配合時に最も高く、100 日後までは低下するが、その後は増加傾向にある。未同定窒素含量の割合は原料配合時に最も高く、約 40% であるが、堆積時間の経過に伴い減少して 360 日後は 12～14% まで低下している。

以上の結果を考察すると、堆積初期には無機態窒素は微生物の体構成に使用されて有機化するが、大部分は分解されやすい加水分解性窒素の形態で存在する。一方分解生成物は菌体構成窒素と結合して腐植の生成が始まり、腐植化が進行するにつれて腐植量が増加するとともに、窒素の結合形態が強固になるた

め、非加水分解性窒素の割合が高くなる。しかし分解速度の異なる種々の有機成分から構成されているので、ほぼ分解速度の早い成分から分解が行われる。一方分解物による腐植の生成が同時併行的に行われるために、微生物の増殖による加水分解性窒素の増加と、腐植化の進行に伴う非加水分解性窒素の増加が、分解と腐植生成の状態に応じて相対的に変化するものと思われる。難分解成分の多い木質物の堆肥化過程では、分解が長期間にわたるためにこのような現象がかなりの期間みられるものと思われる。

各窒素形態のうちでアミノ酸態窒素含量が最も加水分解性窒素含量と類似した変化がられるが、微生物の増殖と腐植化の進行に伴う菌体による腐植形成の相対的变化が反映しているものと思われる。アミノ酸態窒素は有機態窒素のうちで最も無機化されやすく⁴²⁾、植物が利用する上で重要である。窒素含量の低い堆肥中の窒素を有効に活用するためには最も無機化しやすい段階まで堆肥化する必要がある。この実験結果では少なくとも150日以上での堆積期間が必要であろう。

V-5 塩基置換容量 (CEC) の変化

おがくずの塩基置換容量（以下 CEC とする）は他の堆肥材料と大差ないが、樹皮はかなり大きく堆肥材料の一つの特徴といえる。木質物の堆肥化過程では、木質物を構成する各有機成分の水酸基やアルデヒド基が微生物によってカルボキシル基まで酸化され、その結果 CEC が増加するものと思われる。そこでおがくずと樹皮の違いや堆肥化による変化を明らかにし、熟度との関係を検討した。

(1) 分析方法

分析は原田らの方法¹⁸⁾により測定した。

(2) 結果および考察

ラワンおがくず、ヘムロック樹皮および日本産広葉樹（コナラ、シイを主体に屋外で約2t堆積して堆肥化試験を行ったもの）について、堆積時間の経過に伴う CEC の変化を Fig. 3 に示した。材料によってかなりの違いがあり、ヘムロック樹皮>広葉樹皮>ラワンおがくずの傾向にある。有機物の CEC はカルボキシル基、フェノール性水酸基などの官能基によるが、特にカルボキシル基との関係が深い⁸⁰⁾。これらの官能基を持つ成分として、おがくずではフェノール酸が存在するが量的に少ない。樹皮にはこのほかにタンニン、樹皮フェノール酸などが存在しており、特にヘムロック樹皮にはこれらの成分が、かなり多く含むことに基因するものと思われる。

CEC は各材料とも堆積時間の経過に伴い増加するが、各段階とも材料の CEC の大きさが反映して、ヘムロック樹皮が最も大きい。またいずれの材料も堆積初期100~150日頃までは急激に増加し、その後はやや緩慢になる。DAVEY¹¹⁾はおがくずの堆肥化試験で、CEC はホロセルロースの分解が盛んに行われる堆肥化過程の初期に増加することからホロセルロースと関係があることを報告している。筆者の実験結果ではヘミセルロース含量が堆積の初期段階に急減する傾向にあることから

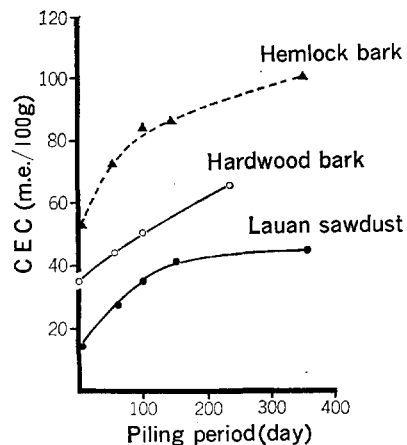


Fig. 3. ラワンおがくず、ヘムロック樹皮および広葉樹皮の堆積段階における CEC

CEC of Lauan sawdust, Hemlock bark and hardwood bark under different piling stage.

(Table 8 参照), ヘミセルロースの分解過程で有機酸が生成され, カルボキシル基が増加することが考えられる。このほかリグニンやポリフェノール類の分解もかなり関係している。Fig. 4 に堆積時間の経過に伴うリグニンの CEC の変化を示した。各堆積段階の材料の CEC に比べてかなり大きく, 変化傾向が材料の変化傾向と極めて類似していることから, ヘミセルロースの分解の影響もさることながら, リグニンやポリフェノール類の変質, 分解による影響が大きいように思われる。MILLER⁶⁷⁾ は有機物の分解に伴う CEC とリグニン含量との間に, 正の相関関係を認めており, また BARTLETT⁷⁾ らはわらのリグニンの CEC はわらの分解が進むと増加することを認めている。堆積初期段階ではリグニン含量はあまり増加しないので, むしろ変質や部分分解して官能基が増加するためと考えた方が妥当と思われる。

一方有機成分の分解で生じた官能基を持つ分解物は, さらに分解して減少したり, 腐植の生成に関与するものと思われるものと思われる。KONONOVA⁴⁸⁾ や他の研究者によって炭水化物をエネルギー源として利用する微生物の再合成や代謝生成物を経て, 腐植の生成に関与することが証明されていることなどからみて, 筆者の実験でもヘミセルロース由来の腐植の生成は十分考えられる。このほかリグニンやポリフェノール類の分解による腐植の生成が行われる。堆肥化過程において有機成分の分解が活発に行われる初期段階は, 官能基の増加に伴い CEC も増加するが, ある程度分解が進行して腐植が生成される段階では, 重・縮合して官能基が消失するため CEC は減少する。しかし分解と腐植の生成が同時併列的に行われる段階から, 次第に腐植の生成が優先する堆肥化の後期段階では, 官能基が相対的に減少するために CEC の増加が緩慢になるものと思われる。

V-6 有機成分組成の変化

木質物を土壤に施用した場合に起こりやすい植物の窒素飢餓障害を防ぐには, 易分解成分のセルロースやヘミセルロースをできるだけ分解, 減少させる必要がある。しかしこれらの成分は木質物中では難分解成分のリグニンと化学的, 物理的に結合しているので, 分解されにくいことは既に述べた。V-3 では堆積後 100~150 日程度の初期段階における主な有機成分の量的変化を明らかにしたが, ここでは堆積 360 日間における有機成分含量の変化について検討した。

(1) 分析方法

風乾試料をエタノール・ベンゼン混液, 熱水で順次抽出して乾燥後, 2% HCl 溶液で加水分解した。残渣は 105°C で乾燥後, 5 ml の 80% H₂SO₄ 溶液を加えて 12~14°C で 2.5 時間放置した後, 175 ml の脱イオン水を加えて 5 時間加水分解した。HCl 加水液および H₂SO₄ 加水液中の還元糖を SOMOGYI 法²⁸⁾ で定量し, それぞれの値を 0.9 倍してヘミセルロースおよびセルロース含量を算出した。80% H₂SO₄ 加水分解残渣は, 水洗, アセトン洗浄して乾燥後重量を求めた。窒素化合物含量は, この残渣の全窒素含量を測定し, その値に 6.25 を乗じて蛋白質とみなして求めた。リグニン含量は 80% H₂SO₄ 加水分解残渣物含量から窒素化合物含量を差し引いて求めた。

(2) 結果および考察

Table 8 に堆積時間の経過に伴う有機成分組成の変化を示した。

ラワンおがくずについてみると, 窒素化合物以外の各成分はいずれも経時的に減少傾向にある。ヘミセルロース含量は 100 日頃まではやや急減し, その後の減少は緩慢になる。300 日後の含量は原料中の含量に比べて約 6% の低下がみられた。セルロース含量は堆積初期にはあまり変化しないが, 100 日以降にやや急激に減少する傾向にあり, 300 日後にはヘミセルロースとほぼ同程度の低下がみられた。リグニン含

Table 8. 木質物の堆積段階における有機成分組成
Composition of organic component in woody materials under
different piling stage. (Ash free and dry)

Piling period		Hemicellulose (%)	Cellulose (%)	Lignin (%)	N-compound (%)
Lauan sawdust	Raw material	16.14	45.20	31.40	tr.
	50 days after	14.10	45.02	30.66	3.13
	100 days after	12.40	43.65	31.85	4.75
	200 days after	11.72	40.50	30.06	7.13
	300 days after	10.34	39.78	29.51	9.30
Hemlock bark	Raw material	17.31	30.61	49.58	1.31
	50 days after	13.65	31.17	43.78	8.54
	100 days after	14.05	28.82	42.67	12.69
	200 days after	10.02	26.70	42.25	14.06

量はほとんど減少せず、300日後においても約2%の低下に過ぎない。窒素化合物含量は堆積初期段階から増加し、300日後には9%に達している。

ヘムロック樹皮の場合も窒素化合物以外の成分は、いずれも減少している。ヘミセルロース含量の減少が最も大きく、200日後の含量は原料中の含量に比べて約7%低下している。ラワンおがくずと同様、堆積初期にやや急激な減少傾向にある。セルロース含量の低下は小さく、200日後において約4%である。リグニン含量の低下はやや大きく、200日後において約6%を示した。窒素化合物は堆積初期段階から急激に増加しており、200日後において約14%に達している。

TENNEY¹⁰⁴⁾、WAKSMAN¹¹²⁾らは植物遺体の分解についての全般的な傾向としては、水溶性物質が最も早く消失し、次にヘミセルロース、セルロースなどの多糖類が消失し、リグニンが最も抵抗力が強いことを報告している。しかしヘミセルロースの分解速度は分解期間によって異なるといわれており、WAKSMANやTENNEY¹¹⁴⁾は短期間ではヘミセルロースはセルロースより容易に分解されるが、長期間ではむしろセルロースの分解が良好で、ついには完全に消失することを明らかにしている。このような両者の分解傾向の違いは、TENNEYおよびWAKSMAN¹⁰⁴⁾によれば、ヘミセルロース中には難分解性の物質が存在し、分解に対して抵抗性を示すことや、微生物によってヘミセルロースが再合成されることを挙げている⁹¹⁾、¹⁰⁴⁾、¹¹⁸⁾。これに対してセルロースは微生物の体構成物質として含まれないことが、植物遺体の長期にわたる分解では、完全に消失する理由であるとしている。以上のように木質物の堆肥化においても、初期段階はヘミセルロースの分解がセルロースよりも優先し、200日頃からはセルロースの分解速度が増加傾向を示すことが理解できる。

次にリグニン含量の変化についてみると、ヘムロック樹皮では減少度が比較的大きく、堆積初期段階で急激に減少する傾向にある。これはKLASONリグニンとして分離する場合に、多量に含まれているタンニン、樹皮フェノール酸などのポリフェノール類が不溶化して随伴するが、これらの成分は真のリグニンに比べて分解されやすい。したがってこれらの成分を随伴しないラワンおがくずのKLASONリグニンよりも、減少度が大きくなっている。またこれらの成分は官能基、特にカルボキシル基が多いので交換吸着するアンモニヤ態窒素も多くなり、窒素化合物として測定されるため、堆積初期段階から急増するものと思われる。

V-7 リグニンの質的变化

木質物はリグニン含量が多いので稲わらや青草などに比べて分解が悪い。しかし反面リグニン含量が多いことは堆肥の形がくずれにくいので、土壤に施用した場合に長期間にわたって物理性を改善する上で有効である。また有機成分のうち最も腐植の生成に関与することは周知の事実であるから、堆肥化過程におけるリグニン含量の変化とともに、質的变化を明らかにすることは、腐植生成の面からも木質堆肥の特徴を把握する上で重要である。ここではリグニンの質的变化を化学的、熱学的手法によって検討した。

V-7-1 元素組成および炭素、窒素の結合状態

(1) 分析方法

リグニンは JIS 法⁶⁶⁾により KLASON リグニンとして求めた。元素分析は柳本 C. H. N. コーダー MT 3 で測定した。メトキシ基の定量は本田の方法²⁹⁾を参考にして JIS 法⁶⁷⁾で求めた。

加水分解は試料 100 mg に対して 6 N の HCl を 100 倍加えて、110°C の油浴で 24 時間行った。濾液中の炭素の定量は TYURIN 法⁴⁴⁾、窒素の定量は KJELDAHL 法¹²⁾により行い、残渣部分は柳本 C. N. コーダー MT 500 で測定した。

(2) 結果および考察

前節ではリグニンを KLASON リグニンから窒素化合物を計算上差し引いて求めたが、実際は両者は結合状態で定量される。したがって以後はリグニン・窒素化合物を KLASON リグニンとして検討することとした。Table 9 に KLASON リグニン（以下リグニンとする）の元素組成、メトキシ基含量を示した。

ラワンおがくず原料から分離したリグニンは、日本産針葉樹リグニンの元素組成やメトキシ基含量に類似している⁵⁵⁾。堆積時間の経過に伴う変化をみると、炭素含量が減少し、水素、酸素含量が増加している。これらの関係を原子数比で示すと、C : H, C : O, C : N 比はいずれも低下傾向にあり、メトキシ基含量は減少している。

ヘムロック樹皮原料から分離したリグニンは、幡ら²¹⁾がアカマツの外皮から分離したリグニン物質のうち、塩酸リグニンに最も近い値を示している。0.2% の窒素を含んでいるが、堆積時に添加した尿素や鶏糞中の窒素化合物が、リグニンを分離する際に夾雑物として随伴したと思われる。水素、酸素、窒素含量が増加している。この関係を原子数比で現わすと、C : H, C : O, C : N 比はいずれも低下傾向にあ

Table 9. リグニンの堆積段階における元素組成
Elemental composition of lignin under different piling stage.

(Ash free and dry)

Piling period	Weight ratio (%)				Atomic ratio			OCH ₃ (%)
	C	H	O	N	C : H	C : O	C : N	
Lauan sawdust								
Raw material	64.22	5.72	30.06	tr.	0.94	2.85		17.05
150 days after	60.66	5.85	32.57	0.92	0.86	2.48	76.20	13.85
360 days after	58.32	6.56	32.65	1.35	0.74	2.38	50.48	10.21
Hemlock bark								
Raw material	59.55	5.11	35.13	0.21	0.97	2.25	336.25	5.62
150 days after	57.87	5.46	34.52	2.15	0.88	2.23	32.17	5.30
360 days after	56.14	5.77	35.80	2.27	0.81	2.09	29.14	4.47

Table 10. リグニンおよび加水分解処理リグニンの堆積段階における
全炭素，全窒素含量
Contents of total carbon, total nitrogen in lignin and hydrolytically
treated lignin under different piling stage. (Ash free and dry)

Piling period		Lignin			Hydrolytically treated lignin			Rate of non- hydrolyzable N Content b/a (%)
		T-C (%)	T-N (a) (%)	C:N (%)	T-C (%)	T-N (b) (%)	C:N (%)	
Lauan sawdust	Raw material	64.22	tr.	—	63.72	—	—	—
	50 days after	63.81	0.63	101.3	62.68	0.27	232.1	42.9
	150 days after	60.66	0.92	65.9	59.97	0.47	127.6	50.5
	360 days after	58.32	1.32	43.2	56.41	0.78	72.3	57.8
Hemlock bark	Raw material	59.55	0.21	283.6	59.06	0.07	843.7	33.3
	50 days after	58.80	1.71	34.4	58.11	0.73	79.6	42.7
	150 days after	57.87	2.15	26.9	55.67	1.64	33.9	76.3
	360 days after	56.14	2.27	24.7	54.29	1.90	28.6	83.7

り，メトキシル基含量はやや減少している。

次に堆積時間の経過に伴う炭素，窒素の結合状態を明らかにするため加水分解処理を行い，その結果を Table 10 に示した。加水分解処理リグニンは，無処理リグニンと同様に堆積時間の経過に伴って炭素含量は減少し，窒素含量は増加する傾向にある。また同じ堆積段階で比較すると，処理によって炭素，窒素含量はいずれも低下傾向にある。処理リグニンの炭素含量，つまり非加水分解性炭素含量を無処理リグニンの炭素含量に対する割合で示すと，堆積時間の経過に伴い低下する傾向にあり，また非加水分解性窒素の割合は逆に高くなる傾向にある。以上のことは木質物の堆肥化過程では，リグニンも次第に分解されやすい形に変化するが，リグニンに附加する窒素が増加し，結合状態が強固になる傾向といえる。

KONONOVA⁴⁵⁾ は FLAIG の行った小麦わらの分解実験結果を引用して，わらの分解が進むにつれてリグニン中の炭素含量は低下し，窒素含量の増大が認められたことを述べている。以上のような傾向は筆者の実験結果でも認められるので，リグニン分解は確かであるといえる。ただしヘムロック樹皮ではメトキシル基含量の減少が小さい。樹皮中にメトキシル基を持つ成分として，リグニン以外にフェノール類が存在することは既に述べたが，リグニンを分離する際にこれらの成分が随伴してくる⁸⁷⁾が，分解が比較的早いので真のリグニン分解までには至らないため，メトキシル基含量の減少は顕著な傾向を示さないものと思われる。

V-7-2 C E C

(1) 分析方法

CEC の測定は原田らの方法¹⁸⁾によった。

(2) 結果および考察

Fig. 4 に堆積時間の経過に伴うリグニンの CEC の変化を示した。

ラワンおがくずの場合は堆積 50 日頃までは急激に増加した後 150 日頃までやや減少し，再び増加するがその傾向は緩慢になる。300 日後の CEC は 80 m. e./100 g に達している。ヘムロック樹皮の場合は 100 日頃までは急激に，その後 200 日頃までは緩かに増加した後ほぼ一定の値で推移している。300 日後

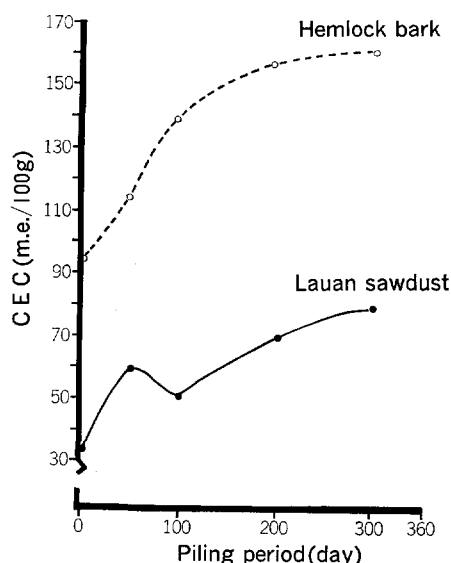


Fig. 4. リグニンの堆積段階における
CEC
CEC of lignins under different
piling stage.

の CEC は 170 m. e./100 g に達している。両材料とも堆積時間の同じ堆肥に比べて、かなり高くなっている。また堆積時間が同じ場合は、常にヘムロック樹皮がラワンおがくずの約 2 倍程度高い値を示している。

幡ら²¹⁾がアカマツの外皮から分離した樹皮フェノール酸、ジオキサンリグニン、塩酸リグニンの官能基を測定した結果によれば、アルコール性水酸基含量は 3 者ともほぼ等しいが、カルボキシル基含量はジオキサンリグニンがやや少い。フェノール性水酸基については樹皮フェノール酸は、他の 2 者に比べて顕著に多いことを報告している。以上のことから推察すると、ヘムロック樹皮ではリグニン以外に樹皮フェノール酸の官能基が影響しているために、CEC がかなり高い。また KONONOVA⁴⁵⁾ は植物遺体の腐植化におけるリグニンの変化について、GOTTLIEB, BROADBENT, FLAIG

および HAIDER その他多くの研究者の研究結果を引用し、リグニンは他の成分との結合から解除されて $-OCH_3$ 基と $-CH_3$ 基が消失し、リグニン中に $-COOH$ 基が現れ、腐植化の程度に応じて増加することを述べている。以上のことから堆積時間の経過に伴い CEC の増加が理解されよう。しかし一方腐植が生成される段階では重・縮合によって官能基が少くなり、CEC は減少する。したがって、ある程度堆肥化が進行すると CEC の増加と減少が相殺されるために、ほぼ一定の値で推移するものと思われる。

V-7-3 熱 特 性

1955 年に MORITA ら⁶⁰⁾によるセルロース、ヘミセルロースなどの多糖類や、1957 年には渡辺¹¹⁸⁾によるカラマツの組成成分や糖類についての示差熱分析の報告があり、その他いくつかの報告²⁾⁹⁰⁾において、木材に関する熱的性質が論じられている。この項ではリグニンの質的変化を熱特性から検討した。

(1) 分析方法

熱分析装置は理学電機製走査型差動熱量計（以下 DSC とする）を使用した。

測定条件は低温で十分乾燥した試料 1.5 mg を白金パンに入れ、その上に焼成した Al_2O_3 粉末約 15 mg を充填して表面を軽く押し、平にする方法を採用した。昇温速度が早くなるとピークがシャープになり、ピーク温度が高くなる既往の報告⁶⁾と一致する結果が得られた。通常 $10^\circ C/min$ で行われているが、この実験では $20^\circ C/min$ で行った。その他 DSC Rang : 16 mcal/min, 感度 : $\pm 50 \mu V$, 雰囲気 : 空気, などの条件で行った。

熱量計算はあらかじめ熱量のわかっている標準物質を用いて装置常数 K 値 (0.895 の値が得られた) を求めておき、熱特性曲線（以下 DSC 曲線とする）の発熱ピーク面積 $A \text{ mm}^2$ と試料重量 $M \text{ mg}$ から発熱量 $H \text{ mcal} = (K \times A)/A$ の式で算出した。

Table 11. リグニンの熱分解における重量および発熱量の変化
Changes of weight and calorific value in pyrolysis process of lignin.

(Ash free and dry)

Lignin	Total calori- metry A (mcal/ mg)	Low temperature fraction			High temperature fraction		
		Peak temp. (°C)	Weight (%)	Calorimetry B (mcal/mg) [B/A(%)]	Peak temp. (°C)	Weight (%)	Calorimetry C (mcal/mg) [C/A(%)]
Lauan sawdust							
Raw material	4830	374	29.9	1376 [28.5]	530	70.1	3454 [71.5]
50 days' piling	4492	380	31.9	1397 [31.1]	530	68.1	3095 [68.9]
150 days' piling	4415	375	37.5	1448 [32.8]	527	62.5	2967 [67.2]
360 days' piling	3939	373	45.2	1626 [41.3]	520	54.8	2313 [58.7]
Hemlock bark							
Raw material	4600	374	33.0	1605 [34.9]	523	67.0	2995 [65.1]
50 days' piling	4269	374	35.7	1524 [35.7]	524	64.3	2745 [64.3]
150 days' piling	3975	371	40.0	1454 [36.6]	524	60.0	2521 [63.4]
360 days' piling	3823	371	41.8	1490 [39.0]	516	58.2	2333 [61.0]

注：重量は全重量に対するパーセントで示した。

Remark : Weight is given as percentage to total weight.

(2) 結果および考察

原料および360日後の堆肥から分離したリグニンのDSC曲線をFig. 5に、発熱反応による重量および発熱量をTable 11に示した。

原料から分離したリグニンのDSC曲線をみると、ラワンおがくずでは365°C付近に中心を持つ肩状の発熱帯と、530°Cにやや明瞭な発熱ピークがみられる。ヘムロック樹皮では368°Cに発熱帯と523°Cに発熱ピークがみられるが、両者とも共通したパターンを示している。これに対して360日後のDSC曲線は、両材料とも低温部の発熱帯がやや明瞭なピーク状に変化し、高温部の発熱ピーク温度が低下する傾向にある。

発熱量についてみると、ラワンおがくず原料から分離したリグニンは4800 mcal/mg、ヘムロック樹皮原料から分離したリグニンは4600 mcal/mgで、ラワンおがくずリグニンがやや高い。堆積時間の経過に伴い両者とも低下し、360日後では原料リグニンに比べて約800~900 mcal/mg減少している。

次にDSC曲線にみられる低温部の発熱部分と、高温部の発熱部分を比較すると、堆積時間の経過に伴い低温部の重量比率および発熱量比率が増加する傾向にある。以上のことはリグニンが次第に劣化、分解して熱抵抗が弱まったものと思われ、質的に変化していることが熱分析の結果から一層明らかになった。

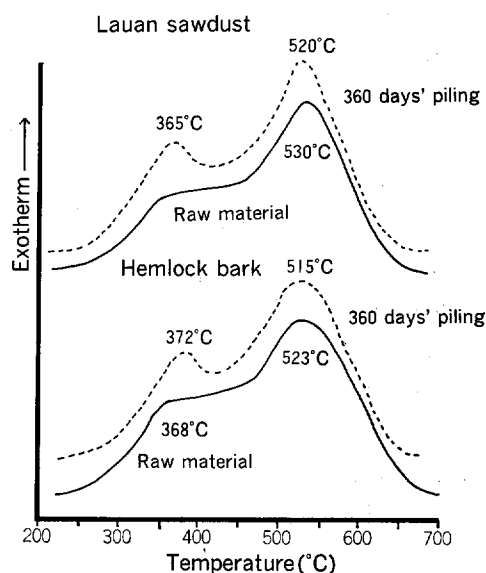


Fig. 5. リグニンのDSC曲線
DSC curves of lignins.

V-8 木質堆肥の土壌における分解と施与した無機態窒素の有機化

有機物が土壌中で分解する際に、微生物がエネルギーとして必要な炭素量に相当する窒素量も体構成に必要であり、両者が満たされない場合は分解が進行しないか、または周囲から窒素を摂取しながら分解が進行する。もし土壌中の窒素や施与した窒素が十分でない場合は、植物と微生物との間に窒素の争奪が起こり、植物は窒素に不足する結果となる。炭素率の高い有機物、つまり窒素含量の低いもの程、分解に際して外部の窒素をより多く要求することになり、それだけ植物は窒素飢餓になる可能性が大きい。そのほかの因子として分解速度が問題になる。易分解性有機物は分解が速いので、微生物は早く窒素を必要とするため、十分な窒素量が存在しない場合は、植物に窒素飢餓が起こりやすい状態になる。反対に難分解性有機物では窒素の要求が緩慢で少く、したがって窒素飢餓が起こりにくい。

有機物の分解速度を比較する方法は、土壌呼吸法による場合が都合よく、吉田ら¹²¹⁾、BELLEN ら⁸⁾、高橋ら¹⁰⁰⁾による報告がある。これらの報告によれば木質物は他の有機物に比べて分解しにくく、特にリグニンやリグニン質に富む褐色腐朽材の分解は、著しく劣る結果が得られている。筆者も木質堆肥の土壌中における分解については、CO₂ ガス発生量を測定して検討した。

(1) 実験方法

測定は坂井ら⁸⁸⁾の装置を用い、苗畑の生土壌 5g と生試料を絶乾重換算 1g 相当量を混合して 200 ml の三角フラスコに入れ、水分を最大容水量の 60% 程度として 28°C で培養した。測定は経時的に行い、CO₂ ガス量を乾物堆肥 1g 当りの mg で表示した。

施与した無機態窒素の有機化実験は、乾物重で 1g 相当の生試料を 3G3 のガラス濾過器に採取した。この試料にあらかじめ水を加えて 28°C で培養中の木質堆肥の上澄液を 0.5 ml とり、さらに硫安液 1 ml (N 5 mg 相当) を加えて 28°C で培養した。1 週間ないし 10 日ごとに、10% KCl と脱イオン水で洗浄して両液の含量を 100 ml とし、BREMNER の方法で無機態窒素を測定した。測定後は堆肥の上澄液 0.5 ml と硫安液 1 ml を加えて繰り返し培養し、抽出される窒素を測定した。施与した窒素量よりも減少した場合は、堆肥が吸収したものとみなし、吸収窒素量をパーセントで表示して有機化率とした。施与窒素量以上の場合は、堆肥が放出したものとみなし、無機化率として現した。

(2) 結果および考察

各堆積段階および 0.5% NaOH 溶液を用いて沸騰水中で 30 分間処理し、抽出物を除いた堆肥（以下 NaOH 処理堆肥とする）の CO₂ ガス発生量は、対照土壌の CO₂ 発生量を差し引き乾物堆肥 1g 当たりで現し、Fig. 6, 7 に示した。

両材料とも堆積時間の経過に伴い CO₂ ガス発生量が少くなっている。Table 12 に CO₂ ガス発生量から消費炭素含量を求め、全炭素含量に対する割合を分解率として表示した。最も分解率の高いラワンおがくずの 50 日後の堆肥でも約 10% であり、最も低いヘムロック樹皮の 360 日後の堆肥では、わずかに 2.6 % に過ぎない、同じ堆積時間では、ヘムロック樹皮の分解率が低くなっている。高橋ら¹⁰⁰⁾ はミズナラ、シナノキ、シラカンバ、トドマツの材、皮について、土壌中における分解性を比較し、トドマツ以外は樹皮の方が難分解性であることを報告しているが、筆者の実験でも同様の傾向がみられた。

NaOH 処理堆肥についてみると、両材料とも堆積時間の経過に伴い CO₂ ガス発生量が少くなっている。また同じ堆積時間では NaOH 処理堆肥が多い。これらのことを炭素、窒素含量の関係からみると、ヘムロック樹皮の 360 日後の堆肥以外は、いずれも NaOH 処理によって、炭素、窒素含量が高くなってい

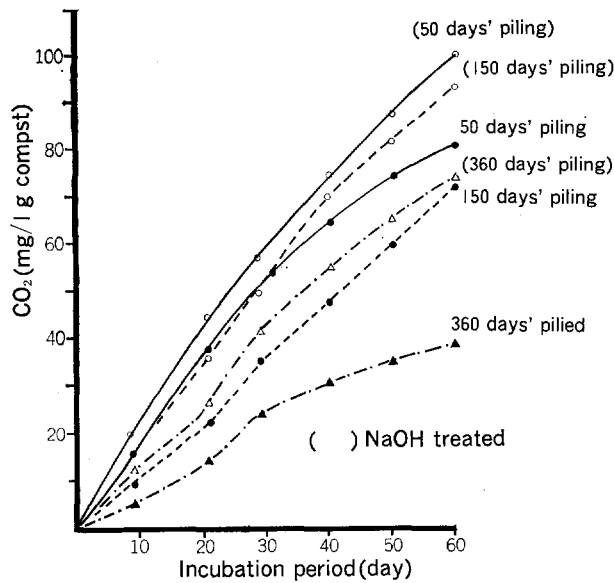


Fig. 6. ラワンおがくず堆肥の分解率に対する堆積期間の違いと0.5% NaOH 処理の関係

Influence of difference of piling period and treatment with 0.5% NaOH on the rate of decomposition as CO₂ release in Luan sawdust composts.

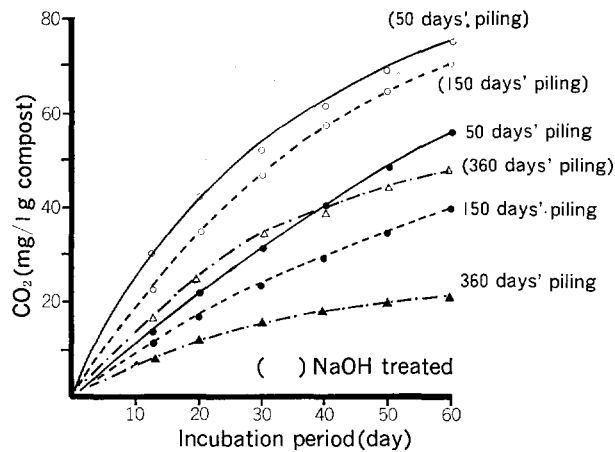


Fig. 7. ヘムロック樹皮堆肥の分解率に対する堆積期間の違いと0.5% NaOH 処理の影響

Influence of difference of piling period and treatment with 0.5% NaOH on the rate of decomposition as CO₂ release in Hemlock bark composts.

Table 12. 木質堆肥および NaOH 処理堆肥の炭素率、分解率、無機態窒素の有機化の関係

Relations among C:N ratio, decomposition rate and immobilization rate of inorganic nitrogen of woody composts and composts treated by NaOH solution.

(On a dry basis)

Substance		T-C (%)	T-N (%)	C:N	Decomposition rate C/T-C (%)	Immobilization rate of nitrogen (%)
Lauan sawdust composts	50 days' piling	46.80	0.72	65.0	10.3	47.6
	Treated by NaOH	48.21	0.71	67.9	12.5	28.2
	150 days' piling	44.11	0.83	53.1	9.4	40.7
	Treated by NaOH	49.11	0.94	52.2	11.2	23.8
	360 days' piling	42.50	0.90	47.2	5.1	22.3
	Treated by NaOH	50.41	1.11	45.4	8.7	0.3
Hemlock bark	50 days' piling	48.83	1.30	37.5	6.8	40.7
	Treated by NaOH	49.99	1.24	40.3	8.9	10.4
	150 days' piling	47.05	1.52	31.0	5.1	20.6
	Treated by NaOH	48.03	2.87	16.7	8.8	4.6
	360 days' piling	46.21	1.55	29.8	2.6	16.6
	Treated by NaOH	44.87	2.95	15.2	6.3	(-1.4)

注：分解率 (%) = CO_2 発生量から求めた炭素含量/全炭素含量

Remark : Decomposition rate (%) = C mg estimated from the CO_2 release/Total carbon content.

：窒素の有機化率は60日間の培養期間中に添加した窒素量に対する固定した窒素量をパーセントで示した。

：Immobilization rates of nitrogen are given as percentage of fixed amount of N to added N amount in cultivation period.

る。炭素率は両材料とも、50日後の堆肥が処理によって高くなっている以外は、逆に低くなっている。炭素率と分解率の関係を Table 12 に示した。おがくずや樹皮ごとの NaOH 処理、無処理の系列では、炭素率が小さい程分解率も小さい傾向にあるが、全体的にみると相関がみられない。このことは有機物の分解は、必ずしも炭素率だけで説明できない他の要因があるものと思われる。すなわち NaOH 処理で可溶性糖類、ヘミセルロースなどの易分解成分のほかに、アルカリ可溶腐植およびリグニンの一部も除かれるために、成分間の結合が解除されて、残存するヘミセルロースやセルロースが微生物の分解を受けやすくなったものと思われる。また同じ炭素率でも材料や処理の違いで、堆肥を構成する有機成分の割合や成分間の結合状態がそれぞれ異なるので、分解度も違ってくる。したがって他の系列とは比較できないものと思われる。

次に窒素の有機化について述べる。Fig. 8, 9 に CO_2 ガス発生量の試験に用いた木質堆肥および NaOH 処理堆肥について、施与無機態窒素の有機化率の経時変化を示した。また Table 12 にはそれらの堆肥の炭素率、分解率および培養 60 日間における無機態窒素の有機化率との関係を示した。

これらの図や表にみられるように、無処理の堆肥はいずれも培養当初から窒素の有機化が起こり、培養後 10~20 日頃にピークに達する。その後は徐々に有機化率は低下するが、60 日間でもなおわずかながら有機化現象がみられる。NaOH 処理堆肥のうち 360 日後の堆肥は、10 日ないし 20 日頃までは無機化が行われるが、その後は有機化の傾向にある。60 日間の有機・無機化率をみると、ヘムロック樹皮の 360 日後の NaOH 処理堆肥のみがわずかに 1.4% の無機化率を示したに過ぎず、他の堆肥では全て有機化現

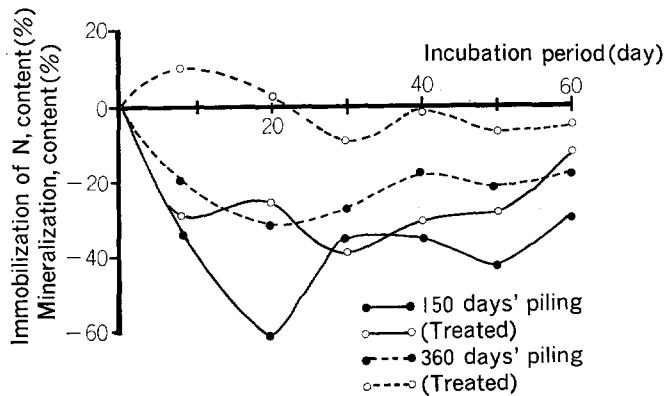


Fig. 8. ラワンおがくず堆肥の無機態窒素の有機化に対する堆積期間の違いと NaOH 処理の影響

Influence of difference of piling period and treatment with 0.5% NaOH on immobilization of inorganic nitrogen in Lauan sawdust composts.

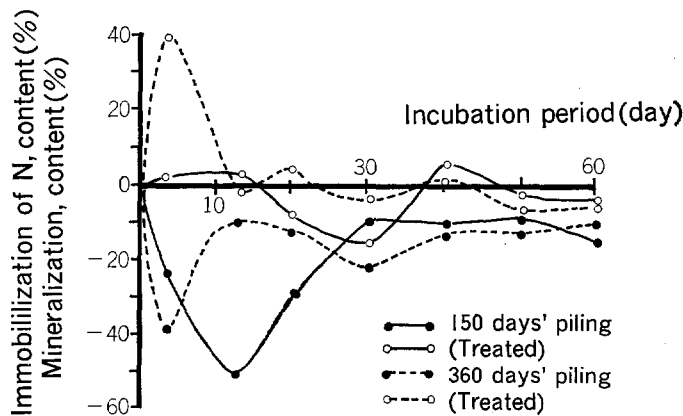


Fig. 9. ヘムロック樹皮堆肥の無機態窒素の有機化に対する堆積期間の違いと NaOH 処理の影響

Influence of difference of piling period and treatment with 0.5% NaOH on immobilization of inorganic nitrogen in Hemlock bark composts.

象がみられる。有機化率は堆積時間の経過に伴い低下するが、炭素率や分解率との関係からみると、材料ごとの NaOH 処理、無処理別の系列では、炭素率、分解率が共に小さい堆肥程、窒素の有機化率も小さい傾向にある。このことについては易分解成分の残存量が関係しており、広瀬ら²⁶⁾²⁷⁾の報告からも一応説明できる。しかし堆肥全体を通した場合は、炭素率、分解率、有機化率の3者間に相関が認められない。

木質物のようにリグニンやポリフェノール類などの難分解成分の多い材料では、窒素は易分解成分の分解に伴って有機化されるだけでなく、難分解成分の変質、部分分解で生ずる官能基と反応する窒素量も無視できない。堆積時間の経過に伴い KLASON リグニン中の窒素含量が増加するが、特に樹皮フェノール酸

含量の高いヘムロック樹皮では、堆積初期段階から顕著に多い傾向にある。リグニンや樹皮フェノール酸の量はおがくずと樹皮で異なり、また NaOH 処理と無処理でも異なるので、木質物の種類や堆肥化の進行状態に応じて、結合する窒素量も当然異なってくる。全炭素、全窒素含量を基にして求めた炭素率や、主に易分解成分の分解が関係する分解率からだけでは、窒素の有機化を説明することは難しいように思われる。

VI 木質物の堆肥化過程における腐植の生成と推移

今日までの土壌有機物研究において、腐植と土壌有機物を同義とすべきか、区別すべきかについて、多くの論議⁽⁴⁶⁾⁽⁵¹⁾⁽⁷⁹⁾がなされているところである。また腐植の中には土壌固有の暗色無定形の有機物を想定して、研究が続けられてきているが依然として腐植の区分については異論があり、その本質は不明な点が多い。しかし腐植の定義や区分は別にして、現在腐植に関する研究の主体は腐植酸を腐植の代表として進められている。さきに筆者は堆肥化と腐植化は本質的に変わらないことを述べた。また堆肥化の進行に伴って腐植酸が生成し、次第にその量を増すことや、堆肥および腐植酸の色調が暗さを増す傾向にあることなどから、腐植のなかで暗色有機物の本体を腐植酸に求めることとした。以上のような観点から、木質物の堆肥化過程における腐植の変化のなかで、腐植酸に重点をおいて生成や推移を検討することにした。

VI-1 腐植組成

(1) 分析方法

腐植の抽出および腐植酸の分離は、弘法・大羽の方法⁷⁵⁾で行った。

アルカリ可溶腐植、腐植酸およびフルボ酸の全炭素含量は TYURIN 法⁴⁴⁾で測定した。

(2) 結果および考察

Table 13 に堆積時間の経過に伴うアルカリ可溶腐植、フルボ酸の各含量を示した。

アルカリ可溶腐植含量は経時的に増加するが、その傾向はラワンおがくずでは50日後から100日後に

Table 13. 木質物の堆積段階における腐植組成
Humus composition of woody materials under different piling stage.
(On a dry basis)

Piling period		Alkali soluble humus (%)	Humic acid-C* (%)	Fulvic acid-C* (%)	Humic acid-C / Fulvic acid-C
Lauan sawdust	Raw material	6.5	2.9	3.9	0.7
	50 days after	9.2	4.1	4.2	1.0
	100 days after	20.8	7.1	6.4	1.1
	150 days after	21.7	7.0	5.9	1.2
	360 days after	22.6	8.4	5.5	1.5
Hemlock bark	Raw material	30.3	17.8	9.2	1.9
	50 days after	36.3	19.8	7.7	2.6
	100 days after	38.6	20.6	6.1	3.4
	150 days after	43.1	23.8	5.9	4.0
	360 days after	45.2	25.1	6.4	3.9

* 全炭素含量に対する割合で示した。

Ratio is given as percentage to total carbon amount.

かけて急激に増加し、その後は緩慢になる。ヘムロック樹皮は50日頃まではやや急激に増加し、その後は緩慢になる。0.5% NaOHによる熱抽出物をアルカリ可溶腐植として分析しているが、このなかには有機酸、フェノール類さらにはヘミセルロース、セルロース、リグニンなどの一部も含まれる。また前述のように木質物中の有機成分は、腐朽、分解に伴い希アルカリに溶解しやすくなることから、分解と腐植化の程度を知る目安になり得る。

堆積時間の経過に伴う腐植組成の変化をみると、腐植酸炭素割合は増加する傾向にあるが、フルボ酸炭素割合には一定の傾向がみられない。両者の割合をみると経時的に腐植酸の割合が高くなるが、特にヘムロック樹皮に顕著な傾向がみられた。腐植酸はフルボ酸よりも分子量が大きく、腐植化が進行するにつれて増加する一般的傾向から考えると、この場合も腐植化が進行しているといえる。

VI-2 腐植酸様物質および腐植酸の推移

VI-2-1 元素組成および化学的性質

(1) 分析方法

元素分析は柳本 C. H. N コーダー MT3 で測定した。メトキシル基の定量は本田の方法²⁰⁾を参考にし、JIS 法⁶⁷⁾で、CEC は熊田の方法⁴⁸⁾で測定した。アミノ酸の検出は奥田らの方法⁷²⁾に準じ、100mg の腐植酸に 10ml の 6N の HCl で 24 時間加水分解した後、分解液を中和して濾過し蒸発乾固した。乾固した試料は 1ml の 10% イソプロパノールに溶解してペーパークロマトグラフィーに供した。ペーパークロマトグラフィーの展開は二次元法で行った。発色は 0.2% ニンヒドリンの 95% エタノールで行い、同時に標準アミノ酸のクロマトグラムと比較して検出した。

(2) 結 果

ほとんど腐朽されていない新鮮な材料から、腐植酸抽出方法で抽出分離した物質は、厳密には腐植酸といい難いので、腐植酸様物質と仮称した。実験には新鮮物を使用したので、以下原料については腐植酸様物質とした。

腐植酸様物質および堆積時間の経過に伴う腐植酸の元素組成、メトキシル基含量、CEC の変化を Table 14 に示した。

Table 14. 腐植酸の堆積段階における元素組成および CEC
Elemental composition and CEC of humic acids under different
piling stage. (Ash free and dry)

Piling period	Weight ratio (%)				Atmic ratio			OCH ₃ (%)	CEC (m. e./ 100g)
	C	H	O	N	C:H	C:N	C:O		
Lauan sawdust									
Raw material*	55.28	5.25	39.47	tr.	0.88		1.87	6.10	375
150 days after	54.26	5.52	37.59	2.63	0.82	24.01	2.09	6.94	573
360 days after	54.25	5.59	36.66	3.50	0.81	18.05	1.97	7.67	747
Hemlock bark									
Raw material*	50.31	4.83	44.26	0.60	0.87	37.37	1.85	1.10	697
150 days after	48.29	4.48	43.93	3.30	0.90	17.09	1.47	1.36	760
360 days after	47.50	4.43	43.49	4.78	0.87	11.60	1.46	2.32	816

* 腐植酸様物質 Humic acid like substance.

腐植酸様物質はいずれも炭素、水素、酸素元素から構成されているが、ラワンおがくずはヘムロック樹皮に比べて、炭素、水素含量が高く、酸素含量は低い。しかし元素組成を原子数比で現すと、両者ともC:H比、C:O比にほとんど差がなく、ほぼ同一組成と思われる。ヘムロック樹皮は約0.6%の窒素を含んでいるが、副原料中の窒素化合物が夾雑物として随伴したものであろう。メトキシ基含量はラワンおがくずが高く、CECはヘムロック樹皮が高い。

堆積時間の経過に伴う腐植酸の元素組成の変化をみると、各堆積段階とも腐植酸様物質に比べて炭素含量は低く、低下度はヘムロック樹皮が大きい。水素含量はラワンおがくずでやや高く、ヘムロック樹皮でやや低いが、いずれも変化は小さい。酸素含量はいずれも低く、低下度はラワンおがくずが大きい。また窒素含量は経時的に高くなっており、同じ堆積段階ではヘムロック樹皮が高い傾向にある。

元素組成の変化を原子数比で示すと、ラワンおがくずでは各堆積段階の腐植酸とも、腐植酸様物質に比べてC:H比とC:N比が小さく、C:O比は大きい。つまり堆積時間の経過に伴って相対的に水素、窒素元素が増加し、酸素元素が減少する傾向にある。ヘムロック樹皮の150日後の腐植酸のC:H比は、腐植酸様物質に比べてやや大きい、360日後では同程度の比率である。C:N比とC:O比は次第に小さくなる。つまり相対的に窒素、酸素元素が増加傾向にある。メトキシ基含量とCECはいずれも経時的に増加しており、リグニンやフェノール類が積極的に腐植酸の生成に関与しているものと思われる。

(3) 考 察

腐植酸様物質はメトキシ基を含有することから、木質物中に遊離の状態が存在するフェノール類や、アルカリ処理でリグニンと結合しているフェノール類が遊離して構成しているものと思われる。そのほか樹皮には樹皮フェノール酸がかなり存在することは既に明らかになった。十河ら²⁰⁾はアカマツの外皮から抽出した樹皮フェノール酸をNaOHの濃度や抽出温度の違いで、I、II、III型に分類している。これらの成分はリグニンに比べて炭素含量やメトキシ基含量が低い。ヘムロック樹皮の腐植酸様物質は、抽出条件や元素組成、メトキシ基含量などからみると、主に十河らの提唱する樹皮フェノール酸I、II型と、一部III型から構成されているものと思われる。腐植酸は堆積時間の経過に伴いメトキシ基含量が増加することなど質的に変化する結果が得られたが、リグニンも質的に変化する事が明らかであり、リグニン分解物が腐植酸の生成に関与し、次第にその量が増加するが、ヘムロック樹皮ではそのほかに樹皮フェノール酸III型も生成にかなり関与しているものと思われる。

以上のことについて、さらにCECから検討した。CECに関係する官能基についてみると、樹皮フェノール酸のフェノール性水酸基は木材リグニンに比べて著しく多い。また幡ら²¹⁾はアカマツ外皮から分離したフェノール酸、ジオキサリグニン、塩酸リグニンの官能基を測定した結果によれば、アルコール性水酸基はフェノール酸が他の二者に比べて顕著に多いことを報告している。ラワンおがくずの腐植酸様物質は、元素組成やメトキシ基含量などからも推定したように、遊離の状態が存在するフェノール類や、アルカリ処理でリグニンの結合から遊離し、あまり分解の進まない状態のフェノール類が主体と思われる。またCECの増大は、リグニン分解物の参加に伴うカルボキシ基の増加と思われる。ヘムロック樹皮の腐植酸様物質および堆積初期段階の腐植酸は、官能基の多い樹皮フェノール酸類が主体であるから、CECはかなり高い。しかしこれらの成分は反応性が高く窒素化合物と結合しやすいため、堆積時間の経過に伴い比較的早くCECが減少する。したがって分解と腐植化が同時併行的に行われる堆肥化の中期以降では、官能基の増加と減少が相殺される結果、あまり増加しないものと思われる。

白谷ら⁸⁶⁾は土壤腐植酸の元素組成を、熊田の方式⁸¹⁾による腐植酸の型と腐植化度に関連させて検討した。筆者の結果を原子数比で現すと、ラワンおがくずの360日後の腐植酸では、炭素含量36.0~36.5%, 水素含量44.0~44.5%, 酸素含量17.5~18.0%, 窒素含量1.5~2.0%であり、またヘムロック樹皮の360日後の腐植酸では、炭素含量34.5~35.0%, 水素含量39.0%, 酸素含量24.0%, 窒素含量2.0%の値が得られた。これらの値を白谷らの分離した型と比較してみると、ラワンおがくずの炭素、水素含量はR_P型、酸素含量はB型に相当する。ヘムロック樹皮の炭素含量はP型以下の低い値であるが、水素含量はB型、酸素含量はA型に相当する。このように土壤腐植酸とは質的に異なり、さらに堆肥化が進行するにつれて変化することも考えられるので、かなり長期間にわたって不安定な状態が続くものと思われる。

KONONOVA⁴⁶⁾はクローバの葉や根およびルーサンの根を腐植化した場合に、初期段階で生成された腐植物質の元素組成、メトキシル基含量、CECを分析した結果、ポドゾル性土から得た腐植酸よりもやや炭素含量が低く、水素含量と酸素含量の高い値が得られた。またメトキシル基含量が高くCECが低いことから、ポドゾル性土から得られたものよりも、成熟度の低い腐植酸のカテゴリーに属するものであることを述べている。

以上の文献なども参照して、筆者の結果から腐植酸の元素組成をさらに検討すると、熊田⁴⁷⁾の提唱するR_P型腐植酸よりも腐植化度の低い腐植酸に属している。またメトキシル基含量、CECは材料によってそれぞれ固有の値を示すことから、腐植酸の生成に関与する有機成分の特徴を、かなり強く持つ極めて初期段階の形態といえる。

一方窒素含量の増加は、腐植酸の生成に窒素化合物が関与していることを示している。堆積時間の経過に伴い腐植酸の非加水分解性窒素含量および全窒素含量に対する割合は、いずれも経時的に増加している。この傾向はさきに述べた堆肥中の窒素の変化とはほぼ同様であるが、窒素の大部分は有機態の形で存在するから、その行動は腐植酸の窒素形態で規定されるものとみなし得る。熊田⁴⁸⁾は腐植酸の加水分解性窒素含量の全窒素含量に対する割合が、腐植化度の上昇に逆比例して低下することについて、おそらく蛋白態を主体とする有機態窒素は初期段階では単なる混合かあるいは緩く結合した状態にあるが、腐植化が進むにつれて一部は離脱するとともに、残る窒素は次第に強固な結合状態に移行することを意味すると述べている。KONONOVA⁴⁶⁾は種々の土壤腐植酸について、加水分解性窒素割合の少いチェルノーゼムの腐植酸の窒素は、主に環状形態で分布することを述べている。筆者の実験でも、堆積の初期段階では、加水分解性窒素が大部分を占めていることは、添加した鶏糞や尿素などの含窒素化合物が分解して、主としてアンモニア態窒素に変化し、微生物の取り込みが始まる。そして菌体構成の蛋白態やアミノ酸態の形で腐植酸生成に関与し、初期は芳香核間を結ぶ架橋部分や外縁部の鎖状部分などに比較的分解されやすい形で結合する。しかし次第に腐植化が進むにしたがって環状形態にも転移するため、非加水分解性窒素割合が増加するものと思われる。

次にアミノ酸組成について述べる。腐植酸のアミノ酸組成の研究は、奥田ら⁷⁸⁾により加水分解液中には極めて多くのアミノ酸が認められ、種々の土壌から得た腐植酸のアミノ酸組成がほぼ同一であることを指摘している。KONONOVAら⁴⁵⁾も土壤腐植酸、フルボ酸および*Aspergillus niger*の培養液中に形成された腐植物質などの研究でも、同様の結論に達している。筆者もこの点を確認するために、ラワンおがくずとヘムロック樹皮の360日後の腐植酸および比較のため淡黒色土の腐植酸を用い、構成するアミノ酸をペー

Table 15. 腐植酸の加水分解によって得られたアミノ酸類（ペーパー
クロマトグラフィー法による）Amino acids produced in hydrolysis of humic acids
(by paperchromatography method)

Amino acid	Lauan sawdust compost in 360 days' piling	Hemlock bark compost in 360 days' piling	Ligh colored black soil
Cystine	+	+	+
Lysine			+
Histidine		+	+
Arginine	+		+
Asparagic acid	+	+	+
Grisine	+	+	+
Serine	+	+	+
Glutamic acid	+	+	+
Threonine	+	+	+
Alanine	+	+	+
Proline	+	+	+
Tyrosine	+	+	+
Valine	+	+	+
Metyonine	+	+	+
Leucine	+	+	
Isoleucine		+	+
Phenylalanine	+		

パークロマトグラフィーで検索した。その結果を Table 15 に示したが、いずれの腐植酸もほぼ 10 数種類のアミノ酸組成であることを確認した。

VI-2-2 可視部、紫外部の吸収スペクトルおよび光学的性質

腐植化の概念は暗色有機物が生成し、その色調が黒みを増すことともいえる。また堆肥化と腐植化は本質的には同一視することができる。このような観点にたてば、堆肥化過程における腐植酸の暗色の程度を、光学的手法で解析することによって、腐植酸の特質を明らかにすることができる。この項では暗さの程度や腐植酸構成成分の存在形態を可視部、紫外部の吸収スペクトルから検討することにした。

(1) 分析方法

吸収スペクトルの測定は、腐植酸の濃度が 0.01% になるように 0.1% の NaOH に溶解し、島津分光光度計 UV 210 で行った。腐植化度を現す方法としては、熊田の相対色度 (RF) と色調係数 ($4 \log K = \log K_{400 \text{ nm}} - \log K_{600 \text{ nm}}$) を採用した。

(2) 結果

腐植酸様物質および各堆積段階の堆肥から抽出分離した腐植酸の吸光度を測定し、 $\log K$ で現した吸収曲線を Fig. 10 に示した。いずれも長波長域から短波長域に向って、ほぼ直線的に吸光度が強くなっているが、腐植酸やまたは腐植酸様物質によっては特定波長に吸収帯がみられる。

ラワンおがくずの腐植酸様物質には、360, 245 nm の波長に肩状の吸収帯と、500 nm 附近に幅広いブロードの吸収帯がみられる。ヘムロック樹皮の腐植酸様物質には、510, 350, 285 nm の各波長に肩状の吸収帯がみられる。

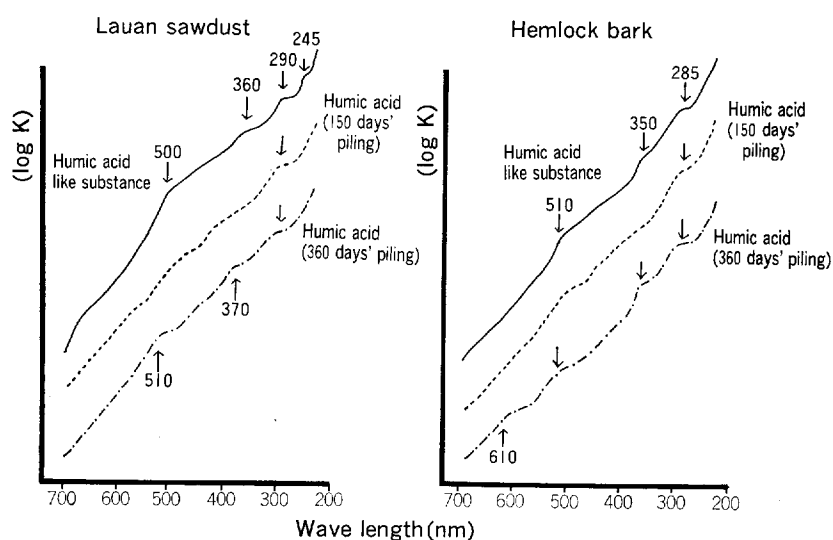


Fig. 10. 腐植酸および腐植酸様物質の吸収スペクトル
Absorption spectra of humic acids and humic acid like substances.

Table 16. 腐植酸の堆積段階における光学的性質
Optical properties of humic acids under different piling stage.

Humic acid		RF	$\Delta \log K$ 400—600
Lauan sawdust	Raw material*	30.2	0.815
	50 day's piling	43.2	0.880
	100 day's piling	48.0	0.875
	150 day's piling	46.6	0.851
	360 day's piling	40.5	0.889
Hemlock bark	Raw material*	108.0	0.803
	50 day's piling	93.2	0.771
	100 day's piling	101.4	0.757
	150 day's piling	92.8	0.732
	360 day's piling	103.2	0.784

* 腐植酸様物質 Humic acid like substance.

ラワンおがくずの150日後の腐植酸についてみると、波長500, 340, 245 nm 附近の吸収帯は認められず、290 nm の吸収帯はかなりブロードで不明瞭になっている。しかし堆積360日後では290 nm のほかに、再び510, 370 nm 附近にも吸収帯は認められる。ヘムロック樹皮の150日後の腐植酸では、510, 350 nm 附近の吸収帯は認められない。しかし360日後には285 nm の吸収帯のほかに、再び510, 350 nm 附近と新たに610 nm 附近にも吸収帯が認められる。

次にRFと $\Delta \log K$ を求めTable 16に示した。ラワンおがくずのRFは堆積時間の経過に伴い増大するが、規則性はみられない。ヘムロック樹皮では堆積時間の経過に伴い増大する傾向も規則性もみられない。 $\Delta \log K$ についてみると、ラワンおがくずでは堆積時間の経過に伴い増大する。ヘムロック樹皮ではむしろ減少する傾向にあるが、いずれも変化の幅は小さい。

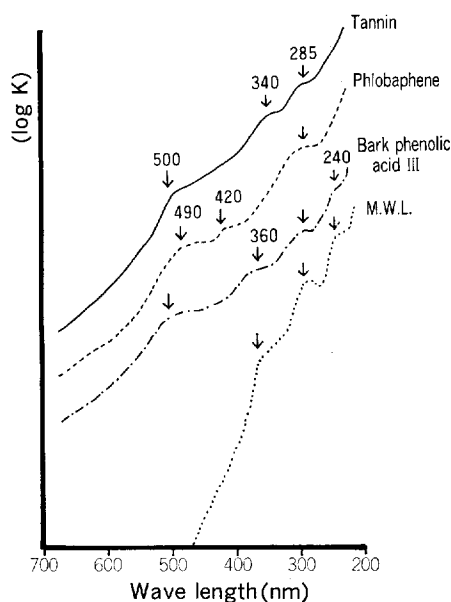


Fig. 11. 有機成分の吸収スペクトル
Absorption spectra of organic components.

150 日後の腐植酸は、両材料とも腐植酸様物質に認められた吸収帯が認められなくなる場合や、かなりブロードで不明瞭になっている。しかし、360 日後の腐植酸には再び特定の波長に吸収帯が認められ、その特徴からラワンおがくずではリグニン分解に伴うフェノール類が、ヘムロック樹皮では新たにタンニンや樹皮フェノール酸Ⅲ型が関与しているものと思われる。

以上のように堆積時間の経過に伴い吸収帯が消失したり不明瞭になることは、腐植酸が次第に重・縮合して構成成分の特徴が失われるためであろう。しかし一方、木質物中の有機成分はそれぞれ分解速度が異なるので、分解速度に応じて分解しながら腐植酸の生成に関与するため、各段階に応じて特徴ある吸収帯が再び出現したり、新たに認められることになる。難分解成分の多い木質物の堆肥化過程では、かなり長期間にわたってこのような現象がみられるものと思われる。

ヘムロック樹皮の360 日後の腐植酸に認められた610 nm 附近の吸収帯については、次のようなことが推定される。熊田ら⁶⁰⁾はP型腐植酸のうちで、615, 550, 450 nm 附近の吸収帯、すなわち緑色部分(Pg)が存在する腐植酸について研究し、これらの吸収を示す物質は菌核のみならず黒色菌糸部分や、子実体にも含まれていることを推論した。また佐藤⁸⁸⁾は数種の木材腐朽菌の子実体から、Pg様物質が得られたことを報告している。さらに大角・太田ら⁷⁰⁾はネパール最西部地域の森林土壌では、Pg含量は亜高山帯以上で顕著であることを報告している。筆者の結果でも常温における後熟期間をかなり経過した堆肥から分離した腐植酸にのみみられることから、この間において多種類の糸状菌の代謝産物として生成される可能性が考えられる。

次にRFと $\Delta \log K$ から求めた腐植化度について述べる。RFと $\Delta \log K$ は逆比例的な関係にあり、RFが大きく $\Delta \log K$ が小さい程、つまり色の濃い腐植酸程吸収曲線の傾きが小さい。腐植化の概念には暗さが増すことの意味もあるから、色の濃さで示す腐植化度についても設定し得る。したがって腐植酸の

(3) 考 察

ラワンおがくずの腐植酸様物質の吸収帯からは、タンニン、フェノール酸が関与しているものと思われる。さらにFig. 11に腐植酸の生成に関与すると思われる有機成分について、腐植酸抽出分離と同様の方法で行い、吸収スペクトルを $\log K$ で示した。ラワンおがくずの腐植酸様物質は、カツラ材から抽出分離したmilled wood lignin (MWL)の吸収スペクトルとかなり類似していることから、リグニンの性質の強い特徴を持っているものと思われる。

ヘムロック樹皮の腐植酸様物質にみられる吸収帯からは、フロバフェン、樹皮フェノール酸Ⅱ、Ⅲ型の各成分が関与しているものと思われる。先に化学的性質から関与する成分をある程度推定したが、可視部、紫外部の吸収スペクトルによって一層明らかにすることができた。

光吸収性について、 RF や $\Delta \log K$ で腐植化度をある程度定量的に表現できるものと思われる。すなわち RF が大きく $\Delta \log K$ が小さい程、腐植化度が高いことになる。

Table 16 に示すように、ラワンおがくずの RF は堆積時間の経過に伴い大きくなる傾向にあるが、規則性はみられない。ヘムロック樹皮では大きくなる傾向も規則性もみられない。しかしラワンおがくずに比べて各堆積段階とも、かなり大きい値を示している。炭素含量は両者ともそれ程大きな違いがみられないが、ヘムロック樹皮の 600 nm における吸光度はかなり大きい。つまり暗さの度合いが大きいことによるものと思われる。また両者とも RF と $\Delta \log K$ との間に逆比例的関係が認められず、これらのことから堆肥化に伴う腐植酸の質的变化傾向や、腐植化の程度を明らかにすることはできなかった。

この原因としては $\log K - \lambda$ の吸収曲線にみられるように、 600 , 500 , 340 nm 附近に吸収帯が存在するため直線性を示さない腐植酸があり、直線性を示す腐植酸のように $\Delta \log K$ で比較することはできない。直線性を示さない理由は、さきにも述べたように有機物の分解過程と腐植化過程が同時併行的に行われるために、常に分解物が腐植酸の生成に参加することに基因しており、木質物のような難分解物の堆肥化過程の特徴である。

RF の変化に規則性がみられない理由として、次のようなことが考えられる。腐植酸の中に波長 600 nm の波長点における光吸収に無関係の有機物が共存すると RF は変化する。分解と腐植化が同時併行的に行われる過程では、生成される腐植酸に腐植部分と非腐植部分が存在し、その境界が判然としない。特に成分間の結合が解除したり、多くの成分の分解が活発に行われる堆肥化の初期段階では、成分の種類や分解の程度が腐植酸に影響するため、 RF は規則性を示さないものと思われる。

VI-2-3 赤外部の吸収スペクトル

(1) 分析方法

吸収スペクトルは日本分光製 IRA-1 型赤外分光光度計を用い、KBr 錠剤法で測定した。

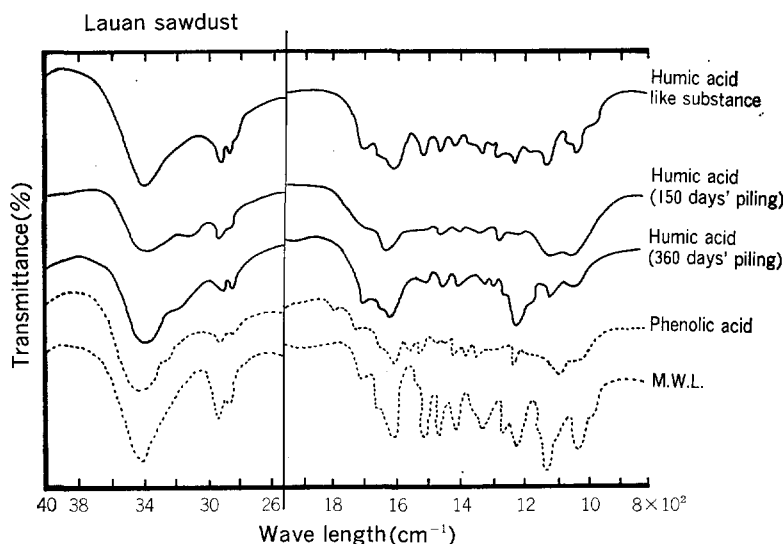


Fig. 12. 腐植酸、腐植酸様物質および有機成分の IR スペクトル
IR spectra of humic acids, humic acid like substances and organic components.

(2) 結 果

ラワンおがくずの腐植酸様物質および各堆積段階における腐植酸の赤外部吸収スペクトルを Fig. 12 に示した。

腐植酸様物質には、波数 3,400, 2,920, 2,860, 1,700, 1,600, 1,500, 1,420, 1,360, 1,270, 1,220, 1,120, 1,020 cm^{-1} に比較的吸収強度の強い吸収帯が認められる。150 日後の腐植酸は、腐植酸様物質に認められた波数 1,600, 1,220 cm^{-1} の吸収帯は認められない。また波数 3,400, 2,920, 2,860, 1,700, 1,620, 1,510, 1,460, 1,420, 1,320, 1,270, 1,120, 1,020 cm^{-1} に認められる吸収帯は、強度も弱く肩状を示す場合が多い。360 日後の腐植酸は、150 日後の腐植酸にみられなかった波数 1,650, 1,500, 1,270 cm^{-1} の吸収帯が、再び強い強度で認められる。そのほか腐植酸様物質や 150 日後の腐植酸に認められた吸収帯とほぼ同じ位置に、やや明瞭な吸収帯が認められる。

ヘムロック樹皮の腐植酸様物質および各堆積段階の腐植酸の赤外部吸収スペクトルを Fig. 13 に示した。腐植酸様物質の吸収パターンは、ラワンおがくずの腐植酸様物質と比較的類似しているが、各吸収帯とも強度が弱く肩状の吸収帯が多い。150 日後の腐植酸には腐植酸様物質に認められた波数 1,650, 1,430, 1,000 cm^{-1} の吸収帯は認められない。そのほかの吸収帯はほぼ同じ位置に認められるが、強度が弱く不明瞭な肩状を呈している。360 日後の腐植酸には、150 日後の腐植酸にみられなかった波数 1,280 cm^{-1} の吸収帯が、やや明瞭に認められるほかに、波数 1,650, 1585 cm^{-1} に肩状の吸収帯が新たに認められる。その他の吸収帯はほとんど吸収強度が強くなっている。

(3) 考 察

腐植酸様物質および各堆積段階の腐植酸に認められた吸収帯について、HERBERT²⁴⁾ やその他の文献⁹⁾⁴⁹⁾⁵⁸⁾⁹⁸⁾¹¹¹⁾からその帰属を推定した。

波数 3,400 cm^{-1} の吸収帯は OH の伸縮振動であり、波数 2,920, 2,860 cm^{-1} の吸収帯は CH_2 , CH_3 な

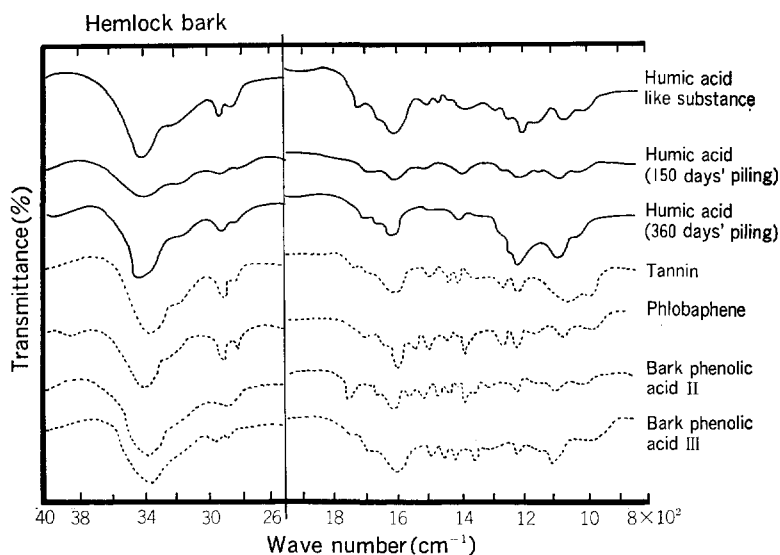


Fig. 13. 腐植酸、腐植酸様物質および有機成分の IR スペクトル
IR spectra of humic acids, humic acid like substance and organic components.

どの CH 伸縮振動である。波数 $1,700\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯は、 β -ケト基の非共役 $\text{C}=\text{O}$ 伸縮伸動である。波数 $1,600$ と $1,500\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯は芳香族化合物の特性を示す吸収帯であり、ベンゼン核の $\text{C}=\text{C}$ 振動によるものである。波数 $1,460\text{ cm}^{-1}$ に芳香環の骨核振動がみられる。波数 $1,270\text{ cm}^{-1}$ の吸収は $\text{C}-\text{O}$ 伸縮を含む環脈動振動によるもので、 $1,120$, $1,020\text{ cm}^{-1}$ の吸収はグアイアシル型 $\text{C}-\text{H}$ の面内変角振動および $\text{C}-\text{O}$ 変角、1級アルコール基に基づくものであろう。波数 $1,360\text{ cm}^{-1}$ は対称 $\text{C}-\text{H}$ 変角振動で、脂肪族の CH_3 , CH_2 に基因するものであり、 $1,220\text{ cm}^{-1}$ の吸収は $\text{C}-\text{O}$ 伸縮振動を伴うグアイアシル環の脈動振動によるものであろう。

祖父江ら⁹⁸⁾はブナ、アカマツ、竹、エゾマツ材から、BRAUNSの方法で抽出したリグニンを測定した結果、波数 $2,940$, $2,860$, $1,460$, $1,365$, $1,270$, $1,220$, $1,120$, $1,030\text{ cm}^{-1}$ などの吸収は、メトキシ基に関係があるとしている。以上のようにラワンおがくずの腐植酸様物質は、各種の原子団やかなり複雑な構成状態を示しているが、カツラ材から分離した MWL の吸収パターンと極めて類似しており、リグニンの特徴を強く持っているものとみてさしつかえないであろう。

150 日後の腐植酸にみられる波数 $1,650$, $1,510\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯は、ベンゼン核の $\text{C}=\text{C}$ 振動によるものであるが、 $1,620\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯は極めてブロードであり、 $1,510\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯は肩状にわずかに認められる程度であるから、芳香族化合物の特性がかなり失われたものと思われる。熊田⁴⁷⁾は各種の土壌腐植酸を測定した結果、波長 $6.6\mu\text{m}$ ($1,510\text{ cm}^{-1}$) の吸収帯が明瞭に認められる場合と、認められない場合や、あるいは弱く認められる場合を指摘し、後者は前者に比べて芳香環とくに多環縮合構造が勝れていることを予想した。150 日後の腐植酸は、各吸収帯から判断すれば脂肪族および芳香族 CH 基グループ、カルボニル基、カルボキシ基、メトキシ基、キノン、エーテル、アルコールなどの構造を持つ各種の化合物が単独か、または重・縮合した物質群であることが想像される、また生成に関与するリグニンの特徴はかなり失われているが、なおその性格が現れている。

360 日後の腐植酸には、150 日後の腐植酸にみられなかった吸収帯が、再び強い強度で現れる。メトキシ基に関係する波数 $2,860$, $1,450\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯の強度が強く、ベンゼン核の $\text{C}=\text{C}$ 振動に由来する $1,610$, $1,500\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯や、さらにベンゼン核と共軛するケト基 $\text{C}=\text{O}$ 、伸縮振動に基づく $1,710$, $1,660\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯も明瞭に認められる。これらのことは再びリグニン分解物が、腐植酸の生成に関与していることを示すものであり、先に紫外部の吸収スペクトルで確認した事実が一層裏付けられた。

ヘムロック樹皮の腐植酸様物質はリグニンと異なり、むしろタンニン、フロバフェンと類似した吸収パターンを示している。

150 日後の腐植酸の吸収帯から判断すると、ラワンおがくずの 150 日後の腐植酸と同様の原子団や、複雑な構造を持った脂肪族や芳香族化合物が、単独かまたは重・縮合の形で結合している物質群であり、タンニン、低分子のフェノール類の特徴が認められる。

360 日後の腐植酸の吸収帯からは、150 日後の腐植酸の生成に関与した成分と異なる成分が、新たに關与していることを示している。しかし腐植酸様物質とは異なる吸収パターンであり、波数 $1,710$, $1,650\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯などのベンゼン核に関係した特徴が認められることから、おそらく樹皮フェノール酸Ⅲ型やリグニン分解物が関与しているものと推定される。また波数 $1,585\text{ cm}^{-1}$ にやや不明瞭であるが、肩状の吸収帯が認められることから、次のような可能性も考えられる。

KONONOVA⁴⁸⁾は波数 $1,585\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯は共役二重結合炭素 $\text{C}=\text{C}$ 原子価振動であり、芳香族炭素網

の存在を示すが、強度が強い場合はキノンおよびオキシキノン、さらに $C=N$ 窒素の存在が考えられるとしている。また波数 $1,650\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯についても、芳香族構造の共役二重結合 $C=C$ の原子価振動であるが、窒素含量が多い場合はヘテロ環状窒素 $C=N$ 原子価振動、第1級、第2級アミン NH_2 の変角振動および第1級アミド NH_2 の変角振動に由来する可能性があることを指摘している。

360日後の腐植酸は4.8%の窒素を含んでいるが、そのうち非加水分解性窒素の割合が約50%を占めていることなどから、赤外部の吸収スペクトルで示されるような、窒素形態による構造変化が考えられる。

VI-2-4 熱 特 性

1957年にMITCHELL⁵⁹⁾が数種のピートやピートから分離した腐植酸の示差熱分析についての報告や、森林土壌の熱量測定に関する木立の報告⁴⁸⁾がある。しかし熱分析法を応用して腐植酸の生成を解析した報告はみられない。前項までに化学分析、光学分析によって堆肥化に伴う腐植酸の推移を解析したが、この項では熱分析によってさらに検討することにした。

(1) 分析方法

分析方法および熱量計算は、V-7-1の項のリグニンの熱分析と同様である。

同定に用いた有機成分は、次のような方法で木質物から分離、精製した。

フェノール酸はラワンおがくずをエタノール・ベンゼン混液、 50°C の温水で順次抽出した後、抽出残渣に1% NaOH 溶液を加えて 35°C で24時間浸出後濾過し、濾液に酸を加えてpH 2で沈澱する部分を用いた。

フロバフェン、タンニン、フェノール酸II, IIIは、ヘムロック樹皮から幡²²⁾、十河ら⁹⁷⁾の方法に準じて抽出分離した。

ホロセルロースはWiseの方法⁹⁸⁾により、ラワンおがくずから分離、精製した。

リグニンはラワンおがくずから、JIS法⁶⁸⁾によりKLASONリグニンとして分離した。

腐植酸の加水分解はSAEMANの方法⁸⁰⁾で行い、ペーパークロマトグラフィー用試料とした。ペーパークロマトグラフィーは東洋濾紙 No. 50 を用い、下降法により50時間展開した。展開溶媒として、*n*-酢酸ブチル・ピリジン-95% エタノール水 (8:2:1:1 V/V) を用いた。展開後は標準糖および試料に塩酸アニリン・メタノール (1%) を噴霧して、呈色反応と標準物質の移動距離から判断した。

(2) 結 果

ラワンおがくずの腐植酸様物質および150, 360日後の堆肥から分離した腐植酸のDSC曲線をFig. 14に示した。

腐植酸様物質は 452°C に極めてシャープな発熱ピークと、 468°C 附近および 340°C 附近に肩状の発熱帯があり、さらに 496°C に小さな発熱ピークがみられる。

150日後の腐植酸は460, 529, 568°C に、360日後の腐植酸は463, 533, 574°C にそれぞれ発熱ピークを持つパターンに変化している。また発熱部分の温度範囲が堆積時間の経過に伴い高温側に広がり、腐植酸様物質の約 550°C に対し、360日後の腐植酸では約 630°C に達している。

ヘムロック樹皮の腐植酸様物質および150, 360日後の腐植酸のDSC曲線をFig. 15に示した。

腐植酸様物質は 422°C に極めてシャープな発熱ピークと 433°C にシャープな発熱ピークが、また 485°C 附近に肩状の、さらに 350°C 附近を中心とした幅広い発熱帯がみられる。

腐植酸のDSC曲線をみると、腐植酸様物質とは明らかに異なる熱特性パターンに変化している。150

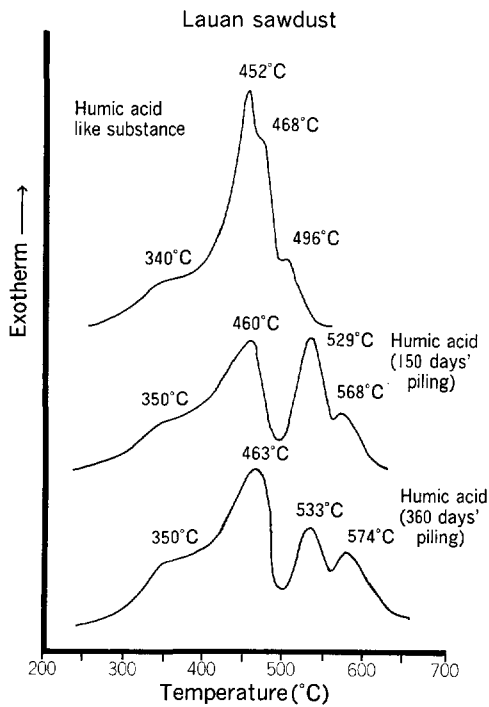


Fig. 14. 腐植酸および腐植酸様物質の DSC 曲線

DSC curves of humic acids and humic acid like substances.

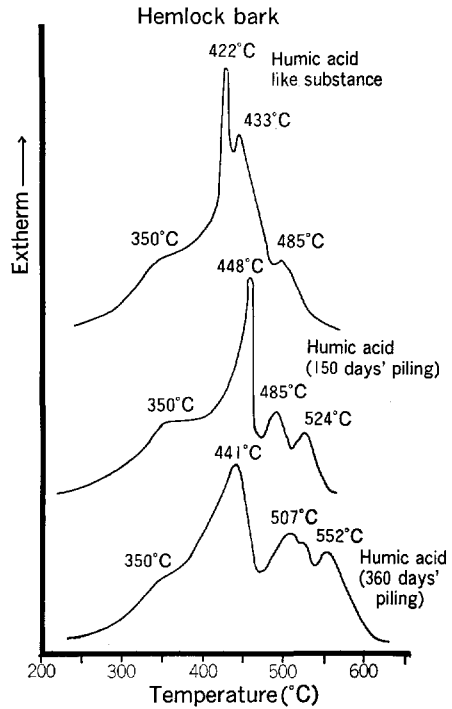


Fig. 15. 腐植酸および腐植酸様物質の DSC 曲線

DSC curves of humic acids and humic acid like substances.

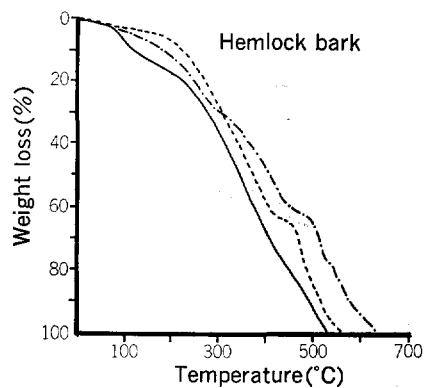
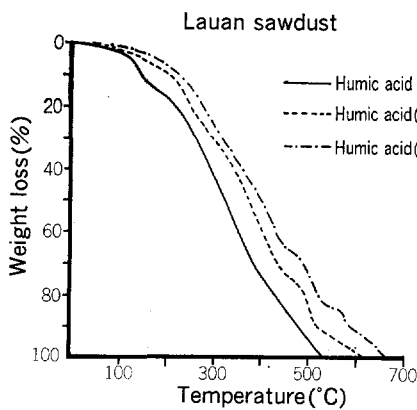


Fig. 16. 腐植酸および腐植酸様物質の TG 曲線

TG curves of humic acids and humic acid like substances.

日後の腐植酸では 448°C に極めて シャープな発熱ピークがあり, 485, 524°C にはやや鈍頂な 発熱ピークが, さらに 350°C 附近を中心とした肩状の発熱帯がみられる。

360 日後の腐植酸では, 441°C にややシャープさに欠けるが明瞭な発熱ピークが, 507, 552°C には鈍頂な発熱ピークがみられる。これら 3 つの発熱ピークはいずれも堆積 150 日後の腐植酸にみられた発熱ピークよりも, 高温側に存在する。

DSC と同時測定した熱重量変化曲線 (以下 TG 曲線とする) を Fig. 16 に示した。ラワンおがくずの腐植酸様物質の重量減少は, 80~100°C からやや急激に始まり, 130°C 附近で緩やかになるが, 250°C 附近から急激になって約 530°C で終了している。

150 日後の腐植酸は 130°C 附近から重量減少が始まり, 250°C 附近からやや急激になるが, 450, 520°C 附近の 2 か所に減少速度が緩やかになる変換点がみられる。

360 日後の腐植酸も 130°C 附近から重量減少が始まり, 270°C 附近から急激になるが, 460, 540, 580°C 附近の 3 か所に, 減少速度が緩やかになる変換点がみられる。重量減少終了温度は, 150 日後の腐植酸では 620°C, 360 日後の腐植酸では 660°C を示している。

ヘムロック樹皮の腐植酸様物質は, 100°C 附近から重量減少が始まり, 520°C で重量減少が終了するが, 重量減少速度の変換点はみられずほぼ一定の速度で減少している。

150 日後の腐植酸は 130°C 附近から重量減少が始まり, 250°C 附近から急激になるが, 420°C 附近でやや緩やかになり, 450°C 附近から再び急激になる重量減少の変換点がみられる。重量減少終了温度は 580°C を示している。

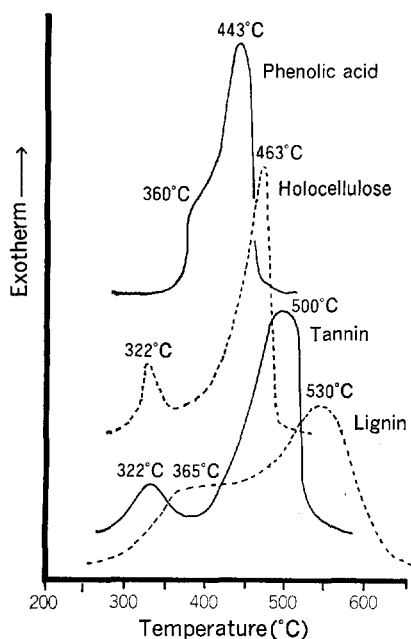


Fig. 17. ラワンおがくずから分離した有機成分の DSC 曲線

DSC curves of organic components isolated from Lauan sawdust.

360 日後の腐植酸は 130°C 附近から急激に始まり, 450°C 附近で緩やかになって, 500°C 附近から急激になり, さらに 530°C 附近で再び緩やかになって, 550°C 附近からやや急激な減少を示している。重量減少終了温度は 630°C を示している。

以上のように両材料の各腐植酸とも, 重量減少速度の変換点が 1~3 か所みられるが, 変換点の温度は先に DSC 曲線で示した 発熱ピーク間の谷部の温度にほぼ一致する。したがって 腐植酸の DSC 曲線の各発熱ピークは, その発熱ピークに相当する構成成分の熱分解によるものと思われる。

(3) 考 察

腐植酸様物質の DSC 曲線にみられる 発熱ピークや発熱帯について, 生成に関与すると思われる有機成分の DSC 曲線から推定した。Fig. 17 にラワンおがくずから分離した主な有機成分の DSC 曲線を示した。

ラワンおがくずの 腐植酸様物質にみられる 452°C の発熱ピークは, 443°C に発熱ピークを示すフ

フェノール酸と思われる。フェノール酸より高温であるが、腐植酸様物質を構成する成分の発熱ピーク温度が、全般的に高温であるため、高温側にシフトしたと思われる。468°Cの肩状発熱帯は463°Cに発熱ピークを示すホロセルロース、496°Cの小発熱ピークは500°Cに発熱ピークを示すタンニンと思われる。340°C附近の発熱帯は、フェノール酸、ホロセルロース、タンニン、さらにはリグニンの低温部の発熱帯や、小ピークが相互に重複して340°C附近を中心に幅広い発熱帯として示されるものと思われる。

150日後の腐植酸にみられる462°Cの発熱ピークは、ホロセルロースの発熱ピークにほぼ一致するが、フェノール酸の発熱ピークと重なったため、やや鈍頂なピークとして示されるものと思われる。533°Cの発熱ピークはリグニンの高温部の発熱ピーク温度とほぼ一致する。また350°C附近の発熱帯は、フェノール酸、ホロセルロース、タンニンの低温部の発熱帯が重複したものと思われる。腐植酸様物質より約10°C高温であるが、おそらくリグニンが優先するためであろう。

360日後の腐植酸にみられる468°C附近の発熱ピークは、150日後の腐植酸よりやや高温側に移行しているが、形状は鈍頂である。このことはフェノール酸よりも劣化分解したセルロースが優先しているものと思われる。529°Cの発熱ピークはリグニンと思われるが、463°Cの発熱ピークと同様に鈍頂な形状を示している。

150日後の腐植酸にみられた568°Cの肩状の発熱帯は、堆肥化の進行に伴って574°Cと高温側に移行し、形状が鈍頂であるが明瞭なピークに変化している。このピークに相当する成分は木質物中にみられない。おそらく腐植酸のなかの腐植物質と推定され、堆肥化が進行するにしたがってさらに重合度を増し、熱抵抗が強くなって高温部に移行するものと思われる。

ヘムロック樹皮の腐植酸様物質および各堆積段階の腐植酸の発熱ピークや発熱帯について、ヘムロック樹皮から分離した有機成分のDSC曲線（Fig. 18）からその成分の帰属を推定した。

腐植酸様物質の422°Cの発熱ピークは、419°Cに発熱ピークを示すフェノール酸Ⅱ型、433°Cの発熱ピークはフロバフェンの発熱ピークとほぼ一致する。485°C附近の肩状の発熱帯はフェノール酸Ⅲ型にみられる486°Cの発熱ピークに相当し、350°C附近を中心とした発熱帯としては、フロバフェンの発熱帯が優先しているものと思われる。

以上のように腐植酸様物質の発熱ピークや発熱帯の中心温度は、木質物中の有機成分の熱分解温度と一致する部分が多いことから、これらの成分が単なる混合物か、あるいは各成分の本質に影響しない形で結合しているものと思われる。発熱帯に相当する成分のピークはいくつかみられるが、各成分のピークが相互に重複したり、近接していると分離が悪く、さらにピーク形状の違いや量的

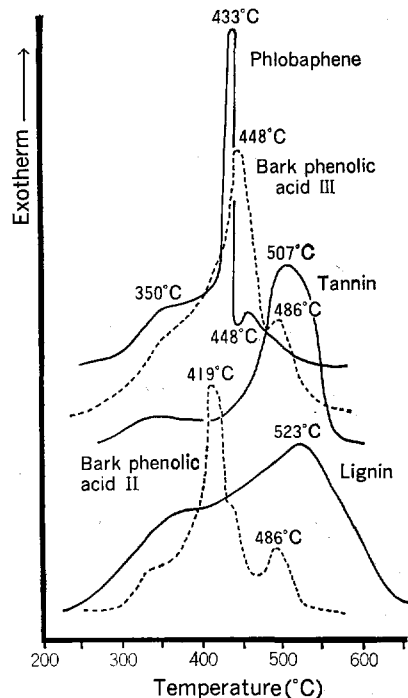


Fig. 18. ヘムロック樹皮から分離した有機成分のDSC曲線
DSC curves of organic components isolated from Hemlock bark.

関係などの要因が重なるために、発熱帯として示されるものであろう。また単離成分のピーク温度と必ずしも一致しない場合がある。阿部²³⁾は木材および木材成分のDTAにおいて、木材のピーク温度と相当する単離フラクションのピーク温度にずれのあることを述べている。沢辺²⁰⁾は木材のDTAにおいて、リグニンと他の構成成分との関係を求めた結果、リグニン含量が減少するにつれて他の成分のピーク温度が低温側に移行する傾向を認め、木材中のリグニンが他の成分の熱分解反応を抑制している。またヘミセルロースはセルロースの熱分解反応に影響していることを報告している。このようなことは腐植酸様物質を構成している有機成分間でも考えられることであり、したがって単離成分と必ずしも一致しないものと思われる。

150日後の腐植酸にみられる極めてシャープな448°Cの発熱ピークは、フェノール酸Ⅲ型の発熱ピーク(448°C)に一致する。485°Cの発熱ピークはフェノール酸Ⅱ型およびⅢ型の小発熱ピーク(486°C)に、524°Cの発熱ピークはリグニンの発熱ピーク(523°C)にほぼ一致する。

360日後の腐植酸にみられる441°Cの発熱ピークは、フェノール酸Ⅲ型の発熱ピーク(448°C)より低く、腐植酸様物質や150日後の腐植酸の発熱ピークに比べて鈍頂である。おそらく劣化分解したフェノール酸Ⅲ型を主体にして、これに劣化分解したフェノール酸Ⅱ型の発熱ピークが重複したものと思われる。507°Cの鈍頂な発熱帯はタンニンの発熱ピーク(507°C)に相当する。

最も高温側にみられる552°Cの発熱ピークに相当する有機成分は木質物中にみられない。ラワンおがくずの360日後の腐植酸にみられた574°Cの発熱ピークと同様、腐植物質の発熱ピークと思われる。ラワンおがくずの腐植物質に比べて低温であるが、構成成分の違いや重・縮合の程度が異なるためであろう。

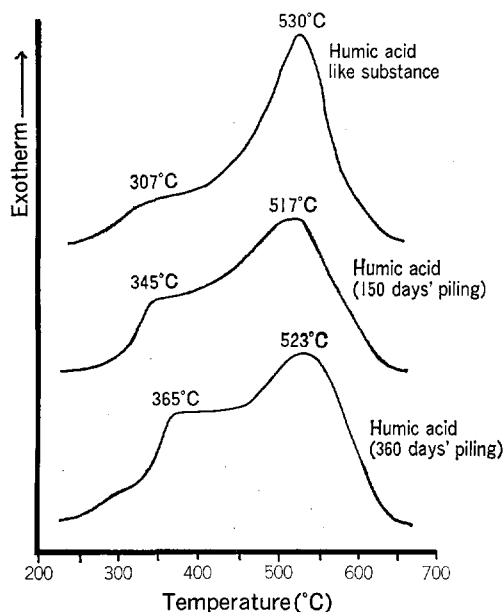


Fig. 19. 希硫酸処理した腐植酸および腐植酸様物質のDSC曲線(ラワンおがくず)
DSC curves of humic acids and humic acid like substance treated with dilute H_2SO_4 (Lauan sawdust).

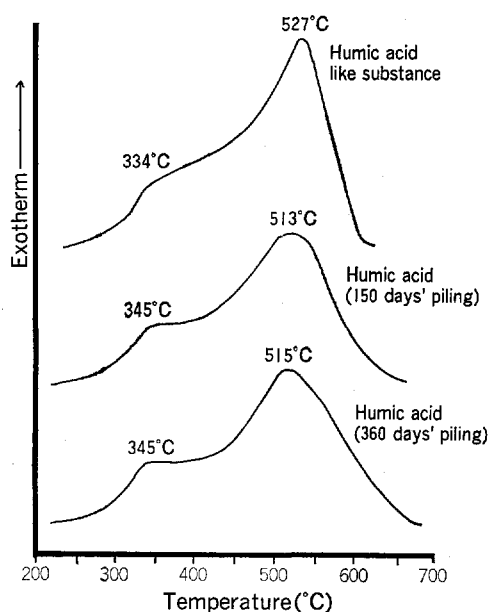


Fig. 20. 希硫酸処理した腐植酸および腐植酸様物質のDSC曲線(ヘムロック樹皮)
DSC curves of humic acids and humic acid like substance treated with dilute H_2SO_4 (Hemlock bark).

熊田⁶⁾は腐植酸を精製する際、各溶媒による前処理が非腐植物質の除去に有効であるが、完全に除去できないので、腐植酸は腐植物質と非腐植物質から成ることを述べている。筆者の実験では前処理を行っていないので、DSC 曲線に現われる有機成分は非腐植物質とも考えられる。そこでこれらの成分を除去した場合、熱特性がどのように変化するか、さらに腐植酸の構成状態の把握に役立つかどうかを検討した。

非腐植物質や結合の弱い部分を除去する方法として、2.5%の H_2SO_4 を加えて煮沸湯溶液中で30分間加水分解を行った。処理後の腐植酸のDSC曲線を示すと Fig. 19, 20 のとおりである。

両材料とも未処理の腐植酸にみられた特徴的な発熱ピークは消失し、処理前と異なる位置に2つの鈍頂な発熱ピークや発熱帯を持つパターンに変化した。先に堆積時間の経過に伴うリグニンのDSC曲線の変化を示したが、かなり類似していることから次のように推定した。希硫酸処理した腐植酸の高温部の発熱ピーク温度は、ほぼリグニンと一致しており、低温部の発熱ピーク形状も類似している。低温部の発熱ピーク温度は、ラワンおがくずの360日後の腐植酸ではほぼ一致するが、腐植酸様物質ではかなり低温側に位置する。ヘムロック樹皮の場合は、腐植酸様物質、腐植酸ともかなり低温側にみられる。以上のことから考えると、腐植酸様物質にも多少リグニンが存在しており、堆肥化の過程ではさらに変質、分解した形で腐植酸の生成に関与するものと思われる。低温部の発熱ピーク温度がリグニンのそれと一致しないのは、腐植酸構成成分として先に考えられた糖類、タンニンなどが、弱度の加水分解では除去されずに残存するためと思われる。

次に未処理の腐植酸様物質や腐植酸のDSC曲線にみられた多糖類や腐植物質と思われる発熱ピークが、希硫酸処理でみられなくなっているが、これらのピークが多糖類や窒素化合物からなる腐植物質かどうかを確かめるため、加水分解液中の糖をペーパークロマトグラフィーで検索し、また窒素の測定を行った。Table 17 に示すようにいずれの加水分解液からも、それぞれ単糖類が確認された。これらの単糖類は未処理のDSC曲線にみられたように、セルロースやヘミセルロースなどの多糖類の形か、または多少変質、分解された形で腐植酸様物質や腐植酸に関与しているものと思われる。

加水分解液の窒素を測定した結果、ラワンおがくずの腐植酸様物質からは確認できなかったが、その他

Table 17. 腐植酸の加水分解液中に含まれる糖のペーパークロマトグラフィーと加水分解残渣割合

Paperchromatography of sugars in hydrolytic solution and the rate of residue after hydrolysis of humic acids.

Suger	Xylose	Arabinose	Gulcose	Residue rate (%)
Humic acid				
Lauan sawdust				
Raw material*	+	+	+	53.6
150 days' piling	+	+	+	55.3
360 days' piling	+	+	+	56.5
Hemlock bark				
Raw material*	±	+	+	68.5
150 days' piling		+	+	58.9
360 days' piling		+	+	55.5

注：+は各糖の存在を示す。

Remark: The mark (+) shows "existence".

* 腐植酸様物質 Humic acid like substance.

Table 18. 腐植酸の発熱量
Calorific value of humic acids. (Ash free and dry)

Humic acid	Calorimetry (mcal/mg)	Humic acid	Calorimetry (mcal/mg)
Lauan sawdust Raw material*	3,720	Hemlock bark Raw material*	4,089
150 days' piling	3,500	150 days' piling	4,000
360 days' piling	3,504	360 days' piling	3,614

* 腐植酸様物質 Humic acid like substance.

の全ての試料からは確認された。これらの加水分解性窒素含量は、それぞれの全窒素含量の約50～60%に相当する。このことは腐植酸中の窒素化合物の約50%は、弱度の加水分解で容易に分解される結合状態にあり、発熱ピークに示される部分の腐植物質は、極めて初期段階のものと思われる。

腐植酸様物質や腐植酸の熱分解は発熱反応で示されることから、熱特性をさらに発熱量から検討し、その結果を Table 18 に示した。

両材料とも腐植酸様物質が最も高く、堆積時間の経過に伴いやや低下傾向にある。このことは DSC 曲線では堆積時間の経過に伴い発熱終了温度が高温側に移行し、また高温部に腐植物質と思われる発熱ピークがみられたことなどからは、むしろ相反するように思われる。しかし腐植酸の生成に関係の深いリグニンは、堆積時間の経過に伴って発熱量が低下しており (Table 11 参照)、腐植酸は各分解段階のリグニンで占められていることから、腐植酸の発熱量の低下は理解できる。腐植酸の発熱量は、同じ堆積段階のリグニンより小さいことは、腐植酸がリグニン以外の発熱量の小さい他の成分からも構成されていることによる。関与する有機成分の発熱量を測定した結果、フェノール酸 3,875, ホロセルロース 2,500, タンニン 3,400, フロブフェン 3,000 mcal/mg であり、いずれもリグニンの 4,600～4,800 mcal/mg に比べてかなり小さい。また堆積時間の経過に伴い発熱量が低下する原因として、発熱量と負の相関にある窒素含量が高くなり、相対的に炭素含量が低くなることも原因の一つと考えられる。

VI-3 有機成分から腐植酸様物質の生成に関する実験

前節までにおいて、木質物の堆肥化過程で生成される腐植酸の推移を追跡した。その結果初期段階では生成に関与する有機成分の性質が比較的明瞭に認められるが、次第にその特徴が失われ、また黒みが増大することが判明した。以上のことを裏付けるために、木質物中の主な有機成分を出発物質とした腐植酸様物質の生成実験を行った。

VI-3-1 フェノール類からの生成

(1) 実験方法および分析方法

材料として木質物中に存在するバニリン酸、フェルラ酸、シリング酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸およびバニリンなどの単純フェノール類を用いた。フェノール類の標品をおのおの 25 mg とペプトン 10 mg を脱イオン水 50 ml に溶かし、これに樹皮堆肥に水を加えてあらかじめ 28℃ で培養した液から、上澄液 2 ml を採取して加えた。これらの液を 100 ml の三角フラスコに入れ、口をポリプロピレン製マイクロポーラスフィルムでシールした。また脱イオン水 50 ml にペプトン 10 mg と堆肥上澄液 2 ml を加えたものを対照とした。これらの試料は微生物による分解実験に供した。

別にシリング酸、バニリン酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、バニリンの各 100 mg に、ペプトン 30 mg と

堆肥上澄液 2 ml を 50 ml の脱イオン水に溶かして 28°C で培養し、腐植酸様物質の生成実験に供した。

さらに別の試料各 100 mg を同様の条件で培養し、坂井ら⁸¹⁾の使用した CO₂ ガス発生量測定装置を用いて、定期的にガス量を測定した。

可視部、紫外部の吸収スペクトルの測定は、培養液を直接測定する場合は 25,000 回転で 10 分間遠心分離した後、上澄液を日立 200-20 型ダブルビーム分光光度計で測定した。

腐植酸様物質の抽出分離は各溶液に 0.5% NaOH を 50 ml 加え、さらに濃硫酸で pH 2.0 で沈澱する部分を遠心分離し、脱イオン水で洗浄して低温乾燥した。

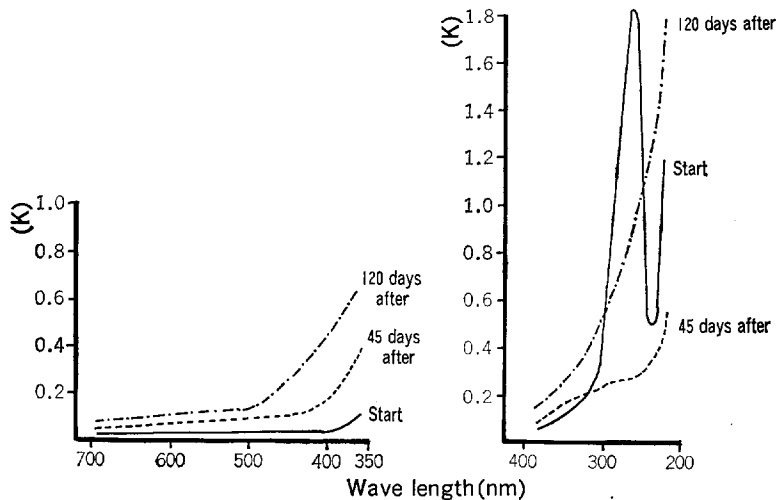


Fig. 21. *p*-ヒドロキシ安息香酸の微生物分解による吸収スペクトルの変化
Change of absorption spectra of *p*-hydroxybenzoic acid in the course of microbial decomposition.

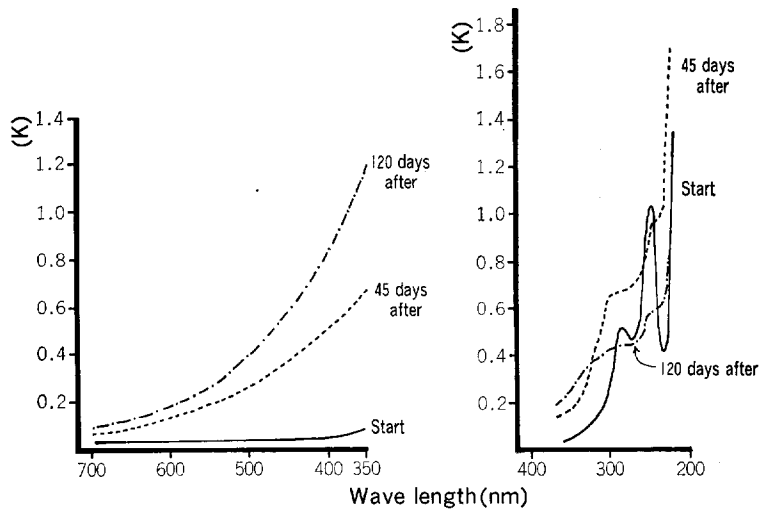


Fig. 22. バニリン酸の微生物分解による吸収スペクトルの変化
Change of absorption spectra of vanillic acid in the course of microbial decomposition.

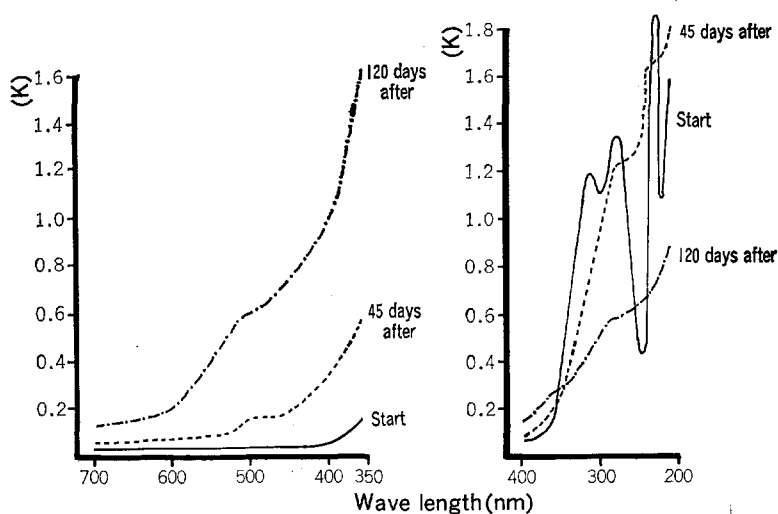


Fig. 23. バニリンの微生物分解による吸収スペクトルの変化
Change of absorption spectra of vanillin in the course of microbial decomposition.

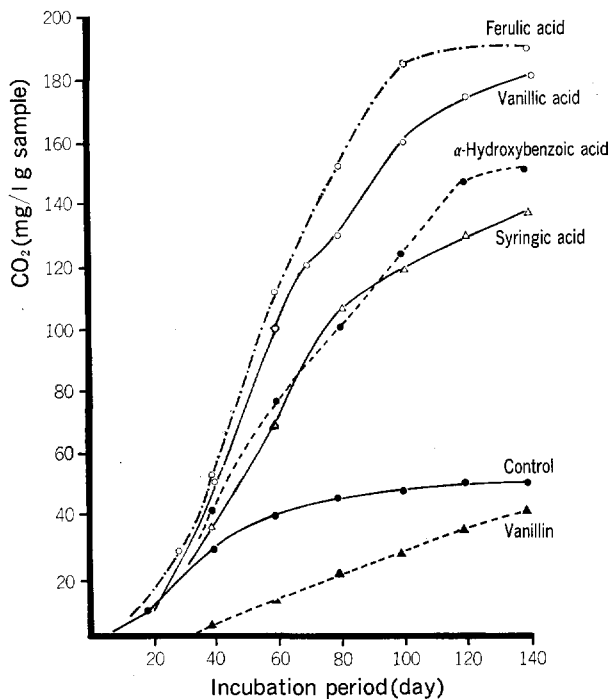


Fig. 24. フェノール類の微生物分解における培養期間と CO_2 発生量の関係
Relation between incubation period and the amount of CO_2 release in the process of microbial decomposition of phenols.

(2) 結 果

各フェノール類の培養液について、可視部、紫外部の吸収スペクトルを測定した結果を Fig. 21, 22, 23 に示した。培養 45 日後はフェノール類特有の紫外部の吸収スペクトルがブロードになり、120 日後にはほとんどその特徴がみられない。可視部では培養開始時は全波長域とも吸光度が極めて低く、ほとんど無色透明であるが、培養期間が長くなると各波長域とも吸光度が増加した。肉眼的にはシリング酸が比較的早く褐色から黒褐色に変色したが、*p*-ヒドロキシ安息香酸は淡色調であった。

次に分解実験を行った濃度の 4 倍濃度のシリング酸、バニリン酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、バニリンを 140 日間 28°C で培養した後、培養液から腐植酸様物質を分離し光学的性質を測定した。その結果 $\Delta \log K$ 0.514~0.755, RF 27.9~72.8 の範囲を示した。また同様の条件で培養し、CO₂ ガス発生量を測定した結果を Fig. 24 に示した。バニリンを除く他のフェノール酸は培養後 40 日頃から CO₂ ガスの発生量が多くなり、100 日頃まで続いた後急激に減少する傾向がみられる。バニリンは培養後 30 日頃まではほとんど CO₂ ガスの発生がみられず、その後は徐々に発生するが常に対照を下まわった。

VI-3-2 α -セルロースおよびホロセルロースからの生成

(1) 実験方法および分析方法

α -セルロース、ホロセルロースはラワンおがくずから I-2 の方法で分離した。これらの成分 500 mg にペプトン 30 mg を三角フラスコにとり、堆肥上澄液 2 ml を加えてさらに脱イオン水で湿潤状態とし、フラスコの口をポリプロピレン製マイクロポーラスフィルムでシールして 28°C で培養した。腐植酸様物質の抽出分離方法は III-3-1 の方法で行った。

(2) 結 果

培養 140 日後に腐植酸様物質を抽出分離して光学的性質を測定した。その結果を Table 19 に示したが、 α -セルロースからは $\Delta \log K$ 0.923, RF 6.5 の性質が、ホロセルロースからは $\Delta \log K$ 1.024, RF 7.6 の性質で淡褐色の腐植酸様物質が得られた。

VI-3-3 リグニンからの生成

(1) 実験方法および分析方法

リグニンはラワンおがくずおよびヘムロック樹皮原料から I-2 の方法で KLASON リグニンとして分離した。各リグニン 500 mg にペプトン 30 mg と堆肥上澄液 2 ml を加えて、前記と同様の条件で培養した。腐植酸様物質の抽出分離方法は III-3-1 の方法で行った。

Table 19. 有機成分の培養によって得られた腐植酸様物質の光学的性質
Optical properties of humic acid like substances produced
during cultivation of organic components.

Organic component	K		$\Delta \log K$	RF
	400 nm	600 nm		
Syringic acid	0.323	1.055	0.514	72.8
Vanillic acid	0.294	1.673	0.755	72.6
<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid	0.087	0.400	0.662	22.9
Vanillin	0.100	0.455	0.658	26.7
α -Cellulose	0.193	1.617	0.923	6.5
Holocellulose	0.165	1.742	1.024	7.6

(2) 結 果

2 か月間培養した後腐植酸様物質を抽出分離して、可視部の吸収スペクトルおよび $\Delta \log K$ を測定した。その結果は Fig. 25 に示すとおりである。

原料のリグニンから分離した培養前の腐植酸様物質は、各波長とも吸光度が低く、特にラワンおがくずにその傾向が強い。ヘムロック樹皮では、500 nm 附近に樹皮フェノール酸と推定されるブロードな吸収帯がみられる。

2 か月間培養後分離した腐植酸様物質は、各波長域にわたって吸光度が増大し、特に短波長域にその傾向が強い。ヘムロック樹皮はラワンおがくずに比べて全波長域とも吸光度が大きき、500 nm 附近の吸収帯は培養前に比べて顕著に大きい。このように可視部の吸光度や肉眼的観察による暗さの増加傾向からは、腐植化が進行しているように思われる。しかし $\Delta \log K$ は培養後はいずれも増加しており、この点からは腐植化の判定は困難である。

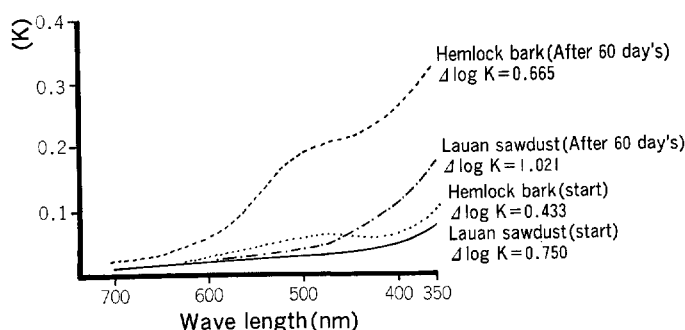


Fig. 25. リグニンの微生物分解によって生成された腐植酸様物質の吸収スペクトル

Absorption spectra of humic acid like substances produced in the process of microbial decomposition.

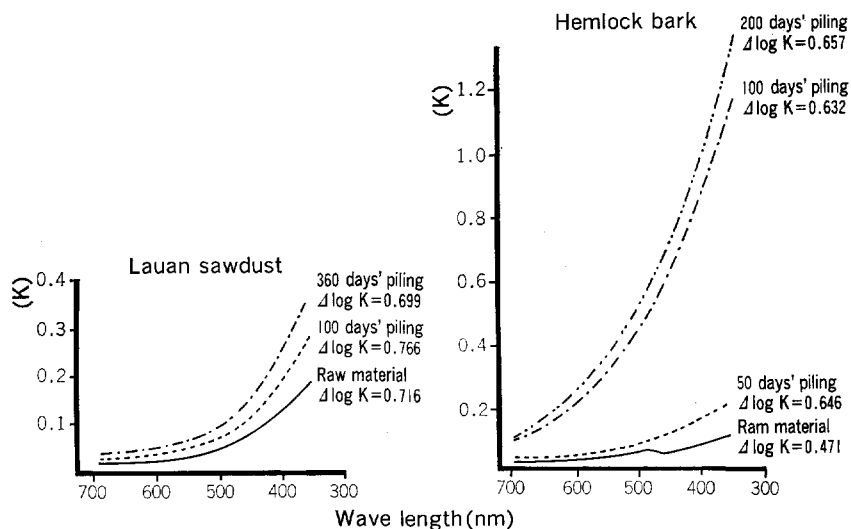


Fig. 26. 各堆積段階のリグニンから分離した腐植酸様物質の吸収スペクトル
Absorption spectra of humic acid like substances isolated from lignin under different piling stages.

次に各堆積段階のリグニンから、腐植酸抽出分離法で分離した熱アルカリ可溶、酸不溶部分を腐植酸様物質とみなし、可視部の吸収スペクトルおよび $\Delta \log K$ の測定結果を Fig. 26 に示した。

吸光度はラワンおがくず、ヘムロック樹皮とも、堆積時間の経過に伴い全波長域にわたって大きくなり、特に短波長域に顕著な傾向が認められる。同じ堆積時間ではヘムロック樹皮の吸光度が、ラワンおがくずより大きい。 $\Delta \log K$ は堆積後 100 日位の初期段階では、ラワンおがくずがやや大きい、堆積時間が長くなるとほとんど差がみられない。

VI-3-4 総 合 考 察

以上のように培養実験の結果、いずれの成分からも淡褐色ないし黒褐色の腐植酸様物質が生成された。この過程をフェノール類の培養における CO_2 ガス発生量からみると、次のようなことが考えられる。添加したペプトンを窒素源として微生物の増殖、活動が活発になり、フェノール類が分解されるが、分解物や微生物の代謝産物などが重・縮合して腐植酸様物質が生成される。 CO_2 ガスは培養直後から急激に発生するが、100 日頃から急激に減少傾向がみられた。この頃を境にして有機成分の分解が一段落し、分解物と窒素化合物による腐植酸様物質が生成される段階と思われる。バニリンの培養液では初期段階において CO_2 ガスの発生がみられなかったが、実験に供した濃度では微生物に対して阻害作用があるために、初期段階では微生物が増殖、活動できなかったが、ある程度の時間を経過すると環境に順応して、徐々に増殖し活動した結果と思われる。

α -セルロースやホロセルロースからの腐植酸様物質の生成については次のように考えられる。既に述べたように KONONOVA⁴⁶⁾ やその他の研究者が、炭水化物をエネルギー源として利用する微生物の再合成や代謝生成物を経て、腐植の生成に関与することが証明されている。したがってこの実験で得られた物質は、 α -セルロースやホロセルロース由来の腐植酸様物質と考えられる。

生成された各腐植酸様物質の $\Delta \log K$ と RF との間には一定の傾向がみられず、これらの因子からは腐植化度を判定することは困難である。色調の暗さからみた場合は、600 nm の吸光度が一つの目安となる。この点からはシリング酸、バニリン酸由来の腐植酸様物質が最も大きく、*p*-ヒドロキシ安息香酸、バニリン由来のものが最も小さい。多糖類由来のものはこれらの中間的な値を示した。

α -セルロースとホロセルロースから生成された腐植酸様物質の全炭素、全窒素含量の分析結果を Table 20 に示した。培養前の材料に比べて炭素含量、窒素含量とも高く、特に窒素含量の増加が顕著にみられる。また各堆積段階の堆肥から分離したリグニンについて、さらに腐植酸抽出分離と同様の方法で得たア

Table 20. 炭水化物および炭水化物の培養に得られた腐植酸様物質の
炭素、窒素含量
Contents of carbon and nitrogen of carbohydrates and humic acid like
substances produced during cultivation of carbohydrates.

(Ash free and dry)

Substance	C (%)	N (%)
Humic acid like substance produced from α -Cellulose	41.28	0.04
α -Cellulose	44.13	5.75
Humic acid like substance produced from holocellulose	45.63	0.02
Holocellulose	47.62	6.08

ルカリ可溶、酸不溶物を腐植酸様物質とみなし、吸収スペクトルおよび $\Delta \log K$ を示した (Fig. 26 参照)。堆積時間の経過に伴い各波長域とも吸収強度が強くなり、特に短波長域の強度が強いために $\Delta \log K$ は大きくなっている。先に堆肥化に伴う腐植酸の $\Delta \log K$ が大きくなる結果が得られたことから、リグニン分解物が腐植酸の生成や腐植化度に影響を与えているものと思われる。

VII 木質物の植物に対する生育阻害性と堆肥化の関係

新鮮な木質物を土壤に施用した場合、その量や植物の種類にもよるが、一般に発芽や芽ばえ時の生育が不良になる経験例はかなり知られており、報告¹⁾¹¹⁷⁾もみられる。この原因は木質物に含まれる生育阻害物質によるものと考えられており、主な生育阻害物質としては精油、タンニン、フェノール酸、フェノールアルデヒドなどが知られている。なかでもフェノール酸に関する報告¹⁷⁾⁸³⁾⁵³⁾はかなりみられるが、これらの報告は作物残渣に由来するものが多く、木質物に関連した報告⁸⁷⁾⁹²⁾は比較的少い。ほとんどの木質物は数種類の単純フェノール酸を含んでおり、またリグニンの微生物分解でバニリン酸や *p*-ヒドロキシ安息香酸などのフェノール酸が得られた報告⁸²⁾もあり、木質物や木質堆肥中のフェノール酸に原因すると考えられる生育阻害は無視できない。以上の観点から木質物の生育阻害性や堆肥化との関係を検討することにした。

VII-1 本質物および木質堆肥の植物に対する生育阻害性

(1) 実験方法

植物の種子の発芽や芽ばえ時の生長に対する阻害物質の影響は、植物の種類によって異なる。一般に検定用植物としてハツカダイコン、小麦、キウリ、トマト、ハクサイのどの種子や幼苗が用いられているが、筆者はハツカダイコンの種子を用いた。

種子はあらかじめ 5% NaClO 液に 30 分間浸漬した後、殺菌水で洗浄して用いた。試験方法は各生試料を絶乾重で 1g 相当をシャーレにとり、水道水で湿潤状態にした後種子を 20 粒まき、28°C の定温器に入れて明るい状態で 1 週間培養した。別に水道水のみで培養したものを対照とした。養分を与えなかった理由は、富栄養状態が阻害症状に影響する恐れがあり、また 7~10 日程度の生育期間では種子中の貯蔵養分で十分生育可能と考えられた。調査は全本数の絶乾重に対して、対照の絶乾重を 100 とした重量比較を生育指数として表示した。そのほか葉に現われる症状や、根系状態などから阻害性を判断した。

木質物の各溶媒抽出物についての生物検定は、生試料を絶乾重で 1g 相当量用い、各々 100 ml のベンゼン、エタノール、60°C の温水で順次抽出した。各抽出液を 20 ml まで減圧濃縮してから 5 ml をシャーレにとり、溶媒を蒸発させた後脱イオン水 5 ml を加えた。検定方法は前述のとおりである。

温水抽出物については水溶性陽イオンの影響を調べるため、脱塩基処理した抽出物についてもテストした。脱塩基処理は温水抽出液 50 ml を 2g のアンバーライト IRA-410 を通した、処理液と洗浄液を蒸発させ、乾燥後未処理と同様の濃度で行った。

(2) 結果および考察

木質物に直接播種してテストした結果を Table 21 に示した。いずれの木質物も対照区を下まわっており、生育阻害性が認められる。特に阻害性の強いのがくずとしてはカラマツ、アメリカ産ヒノキ、樹皮ではヒノキ、ヘムロック、カシ類が顕著である。堆積時間と阻害性の関係を知るために、数種類の木質堆肥についてテストした。Table 22 に示すように、各木質物とも堆積時間の経過に伴い阻害性が軽減したり、認められなくなる傾向にある。しかし阻害性の強い木質物では、阻害性が認められなくなるまでに

Table 21. ハツカダイコンの生育に対する木質物の影響
Influence of woody materials on the growth of radish seedlings.

Woody substance	Growth index
Sugi (<i>Cryptomeria japonica</i>) sawdust	83.9
Hinoki (<i>Chamaecyparis obtusa</i>) sawdust	81.0
Lauan sawdust	95.9
Douglas Fir sawdust	82.8
Karamatsu (<i>Larix leptolepis</i>) sawdust	75.6
Port-Orford-Cedar (<i>Chamaecyparis lawsoniana</i>) sawdust	60.4
Akamatsu (<i>Pinus densiflora</i>) sawdust	84.7
Tsuga (<i>Tsuga sieboldii</i>) sawdust	93.5
Spruce sawdust	87.1
Sugi bark	91.4
Karamatsu bark	75.6
Hinoki bark	81.6
Hemlock (<i>Tsuga heterophylla</i>) bark	71.4
Kashi (<i>Cyclobalanopsis</i> spp.) bark	80.5

注：生育指数（%）＝試料の乾物重/対照区の乾物重（0.232g）

Remark : Growth index (%) = Dry weight of sample plants / Dry weight of the plants in control test (0.232g).

Table 22. ハツカダイコンの生育に対する木質物および木質堆肥の影響
Influence of woody materials and woody composts on the growth of radish seedlings.

Substance		Growth index
Hemlock bark	Raw material	71.4
	100 days piling	86.3
	360 days piling	102.6
Hinoki sawdust	Raw material	81.0
	100 days piling	90.7
Port-Orford-Cedar sawdust	Raw material	69.4
	100 days piling	92.3
Kashi bark	Raw material	84.9
	240 days piling	110.8
Hardwood bark	Raw material	101.1
	30 days piling	112.4
Waste of oyster mushroom sawdust cultivation	Raw material	99.7
	100 days piling	104.7
Waste of winter mushroom sawdust cultivation	Raw material	91.0
	100 days piling	114.8

注：生育指数（%）＝試料の乾物重/対照区の乾物重（0.204g）

Remark : Growth index (%) = Dry weight of sample plants / Dry weight of the plants in control test (0.204g).

Table 23. ハツカダイコンの生育に対する各抽出物の影響
Influence of earch extractive on the growth of radish seedlings.

Substance	Benzen extractive	Ethanol extractive	Hot water extractive	Note
Hemlock bark No. 1	111.6	58.5	97.0	This test was made with 1/10 amount of No. 1 test
Hemlock bark No. 2		83.8		
Karamatsu bark No. 1	120.8	68.4	90.1	This test was made with 1/10 amount of No. 1 test
Karamatsu bark No. 2		91.5		
Douglas Fir sawdust	118.6	90.4	96.2	
Karamatsu sawdust	108.0	92.1	95.7	
Port-Orford-Cedar sawdust	115.9	84.8	82.7	
Hinoki sawdust	100.9	86.8	94.7	
Hemlock bark compost				
100 days' piling	111.2	84.5	98.1	
Douglas Fir sawdust compost				
100 days' piling No. 1	117.7	93.4	100.4	
100 days' piling No. 2			108.5	Cation removed
Port-Orford-Cedar sawdust compost				
100 days' piling No. 1	111.9	96.6	105.1	
100 days' piling No. 2			105.0	
Hinoki sawdust compost				
100 days' piling No. 1	122.2	87.1	101.0	Cation removed
100 days' piling No. 2			101.0	

注：数字は生育指数で表示，生育指数（%）＝試料の乾物重/対照区の乾物重（0.202g）

Remark : Figures mean growth index. Growth index (%) = Dry weight of sample plants/Dry weight of the plants in control test (0.202g).

Table 24. ハツカダイコンの生育に対する各抽出物の影響
Influence of earch extractive on the growth of radish seedlings.

Substance	Benzen extractive	Ethanol extractive	Hot water extractive
Hemlock bark No. 1		根端の切断多い Many torn-off root tips 褐変根多い Many browned roots	
Hemlock bark No. 2		褐変根多い Many browned roots 根が細い Fine roots	
Karamatsu bark No. 1	短根多い Many short roots	根端の切断多い Many torn-off root tips 褐変根多い Many browned roots	短根多い Many short roots 褐変根あり Browned roots
Karamatsu bark No. 2		褐変根多い Many browned roots 根が細い Fine roots	
Dauglas Fir sawdust		短根あり Short roots	短根あり Short roots

Table 24. (つづき) (Continued)

Substance	Benzen extractive	Ethanol extractive	Hot water extractive
Karamatsu sawdust		短根あり Short roots	短根多い Many short roots
Hinoki sawdust		短根あり Short roots	短根あり Short roots
Hemlock bark compost (100 days' piling)		短根あり Short roots	

注：No. 2 は No. 1 の 1/10 量で試験した。

Remark: No. 2 is tested with 1/10 amount of No. 1 test.

は、かなり長期間堆積する必要がある。

各抽出物についてテストした結果を Table 23, 24 に示した。ベンゼン抽出物には各木質物とも生育阻害性は認められず、むしろ対照区以上の生育状態を示す場合もみられる。エタノール抽出物の生育が不良であるが、堆積時間の経過に伴い阻害性が軽減する傾向がみられる。温水抽出物のうちアメリカ産ヒノキにやや阻害性が強い傾向があるが、全般的にはわずかに対照区を下まわる程度であり、また堆積時間の経過に伴い阻害性はみられなくなる。脱塩基処理した温水抽出物では、無処理の場合とほとんど差がみられなかった。したがって堆肥化する場合に添加した副原料の量では、陽イオン濃度の影響は問題にならないものと思われる。

VII-2 木質物および木質堆肥に含まれるフェノール酸

(1) 実験方法

風乾試料 3g に脱イオン水 100ml を加えて 1 時間振盪後濾過し、さらに 50ml の脱イオン水で洗浄した。全濾液に HCl を加えて pH 2.0 とし、エチルエーテルで抽出した。エーテル抽出液は 5% NaHCO₃ 溶液で振り、エーテルと分離した。アルカリ抽出液は HCl で pH 2.0 として再びエーテル抽出を行い、この抽出液を約 10ml まで濃縮してクロマトグラフィー分析に供した。

アルカリ加水分解は風乾試料 3g に 2N の NaOH 100ml を加えて、室温で 4 時間の加水分解を行った。分解液はガラス濾過器で濾過し、残渣を 50ml の脱イオン水で洗浄して濾液に HCl を加えて pH 2.0 とし、水抽出と同様にエーテル抽出を行い、10ml に濃縮してクロマトグラフィー分析に供した。

ペーパークロマトグラフィーは東洋濾紙 No. 50 を用い、3% アンモニヤ水を飽和した *n*-ブタノールを展開溶媒として、下降法で 48 時間展開した。フェノール酸の発色はジアゾルスファニル酸で行い、呈色、移動距離を標準物質と比較して決定した。

(2) 結果および考察

Table 25, 26 に木質物および堆積 100 日後の堆肥の水抽出液と アルカリ加水分解溶液中のフェノール酸を、ペーパークロマトグラフィーで検出した結果を示した。

水抽出液のフェノール酸についてみると、バニリン酸は全ての木質物および堆肥から、*p*-ヒドロキシ安息香酸は全ての木質物と一部の堆肥から検出された。その他フェルラ酸、*p*-クマル酸および R_F 値 0.17 と 1.89 に未同定のフェノール酸が木質物から検出されたが、堆肥についてはヘムロック樹皮から R_F 値 0.17 のスポットが検出されただけで、他の堆肥からは検出されなかった。

Table 25. 木質物および木質堆肥の水抽出液中のフェノール酸
(ペーパークロマトグラフィー法による)

Phenolic acids in cold water extractive of woody materials and
woody composts (by paperchromatography method).

Phenolic acid	Unknown (Rp 0.17)	Vanillic acid	<i>p</i> -Hydroxy- benzoic acid	Ferulic acid	<i>p</i> -Couma- ric acid	Unknown (Rp 1.89)
Colouration by the Siazo-reagent	Brown	Orange	Yellow	Red- Purple	Red	Brown- Yellow
Sugi swdust						
Raw material		+	+			
100 days' piling		++	+			
Hinoki sawdust						
Raw material	+	++	+		++	
100 days' piling		++				
Spruce sawdust						
Raw material	+	++	+		+++	+
100 days' piling		++				
Port-Orford-Cedar sawdust						
Raw material	++	++	+	++		
100 days' piling		+++				
Hemlock bark						
Raw material	++	+++	+++	+	+	
100 days' piling	+	+	++			

注：Rp は *p*-ヒドロキシ安息香酸の移動距離を 100 として計算した。

Remark : Rp is calculated as shift length of *p*-Hydroxybenzoic acid is 100.

Table 26. 木質物および木質堆肥の水酸化ナトリウムによる加水分解液
中のフェノール酸 (ペーパークロマトグラフィー法による)

Phenolic acids in hydrolytic liquid with NaOH of woody materials
and woody composts (by paperchromatography method).

Phenolic acid	Unknown (Rp 0.17)	Vanillic acid	<i>p</i> -Hydroxy- benzoic acid	Ferulic acid	<i>p</i> -Couma- ric acid	Unknown (Rp 1.89)
Colouration by the Siazo-reagent	Brown	Orange	Yellow	Red- Purple	Red	Brown- Yellow
Sugi sawdust						
Raw material		++	++	+		
100 days' piling		+++	+	+		
Hinoki sawdust						
Raw material	++	+++	+		+++	
100 days' piling		++	++	++	++	
Spruce sawdust						
Raw material		++	+	++		
100 days' piling		++	++	+++		
Port-Orford-Cedar sawdust						
Raw material	+	+++	+	++	++	
100 days' piling		++	++	+++		
Hemlock bark						
Raw material	++	+++	+	+	++	+
100 days' piling	++	++	+++	++	+	

注：Rp は *p*-ヒドロキシ安息香酸の移動距離を 100 として計算した。

Remark : Rp is calculated as shift length of *p*-Hydroxybenzoic acid is 100.

生物検定の結果と照合すると、阻害性の強い木質物からは、多数のフェノール酸が検出され、また定性的ではあるがスポットも大きい傾向にある。エタノール抽出液に強い阻害性がみられたが（Table 23 参照）、阻害物質の大部分はエタノールで抽出される遊離状態のフェノール酸の種類や濃度との関係が深いものと思われる。

アルカリ加水分解液から検出されるフェノール酸について述べる。木質物についてみるとバニリン酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、フェルラ酸が、ヒノキ以外の全ての木質物から検出された。*p*-クマル酸と R_F 値 0.17 のフェノール酸がヒノキおがくずと、ヘムロック樹皮から、 R_F 値 1.89 のフェノール酸はヘムロック樹皮から検出された。

バニリン酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、フェルラ酸は全ての堆肥から検出されたほか、ヒノキおがくず堆肥、ヘムロック樹皮堆肥では *p*-クマル酸と R_F 値 0.17 のフェノール酸が検出された。加水分解によって得られるフェノール酸の種類は、木質物、堆肥とも水抽出液から検出されるものよりも多く、また定性的であるが、堆肥の方がスポットが大きい傾向にある。草野ら⁶⁸⁾は成熟期の陸稻茎葉中に確認できたフェノール酸の含量は、アルカリ加水分解の方が水抽出よりも多いことを報告している。SMITH⁹⁷⁾は木材のアルカリ処理で *p*-クマル酸とフェルラ酸を分解物中に見だし、中野⁶⁹⁾も各樹種をアルカリ処理で同様の芳香族類を同定した。SMITH⁹⁷⁾はさらにリグニンの側鎖には、*p*-ヒドロキシ安息香酸、バニリン酸、シリンガ酸、フェルラ酸などがエステル型で存在することを報告している。PEARL⁷⁷⁾らは30種の広葉樹材を1NのNaOHで煮沸し、分解物中にクマル酸、フェルラ酸などを検出しているが、これらのフェノール酸はリグニン中のエステル群であることを報告している。したがって筆者の実験結果でもリグニン構成成分として、エステル型で存在するフェノール酸が温和なアルカリ加水分解で遊離し、抽出したものと思われる。

次にリグニンの微生物分解について述べる。石川ら⁸⁹⁾は数種の白色腐朽菌により *Pine* や *Spruce* の天然リグニンとMWLを分解し、バニリン酸や *p*-ヒドロキシ安息香酸などが少量得られることを確認しており、さらに針葉樹リグニンは白色腐朽菌の分解作用でフェルラ酸、バニリン酸その他のフェノール類の生成を確認している。またCHEN¹⁰⁾は *Spruce* 材のリグニンを白色腐朽菌で分解し、バニリンが主に生成されたことを報告している。筆者の実験結果をみると、水抽出液のフェノール酸は堆積時間の経過に伴い、種類や量が減少傾向にあるが、アルカリ加水分解液中のフェノール酸含量は、むしろ多くなる傾向がみられた。このことは堆肥化過程では抽出されやすい遊離状態の単純フェノール酸は、微生物によって容易に分解²⁴⁾⁸⁹⁾されるが、リグニンと結合しているフェノール酸を完全に分解するまでには至らなかったものと思われる。生物検定の結果、堆肥時間の経過に伴い阻害性が軽減し認められなくなることから、阻害作用は温和な条件で容易に抽出される状態にある遊離のフェノール酸が影響するものと思われる。またリグニンとエステル状に結合しているか、微生物によりリグニン分子内に生じたフェノール酸は、阻害作用を与えないものと思われる。

VII-3 フェノール類の植物に対する生育阻害性

(1) 実験方法

実験用のフェノール類として、バニリン酸、シリンガ酸、フェルラ酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、桂皮酸およびバニリンの標品を用いた。フロバフェンはヘムロック樹皮から幡の方法²²⁾に準じて抽出分離したものをを用いた。これらの試料を脱イオン水に溶解して、それぞれ所定の濃度に調製した。難溶性のフェノー

Table 27. ハツカダイコンの生育におよぼすフェノール類の濃度の影響
Influence of each phenolic substance in different concentrations
on the growth of radish seedlings.

Phenolic substance	Growth index (%)				Growth condition after 7 day's cultivation (1,000 ppm)
	250 ppm	500 ppm	750 ppm	1,000 ppm	
Vanillic acid	99.3	91.0	85.0	80.3	Many yellowed leaves Browned-and-withered root tips and leaves
Syringic acid	92.2	94.0	87.4	76.2	
Ferulic acid	95.8	95.3	85.5	82.0	Many yellowed leaves
<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid	93.1	92.9	84.6	77.9	Browned root tips and leaves
Coumaric acid	97.2	98.0	87.3	84.6	Browned root tips and leaves
Vanillin	90.6	88.1	90.6	77.2	
Phlobaphene	94.3	88.6	—	83.1	

注：生育指数 (%) = 試料の乾物重 / 対照区の乾物重 (0.212 g)

Remark : Growth index (%) = Dry weight of sample plant / Dry weight of plant in control (0.212 g).

Table 28. 木質物の水抽出液からペーパークロマトグラフィー法で
分離したフェノール酸のハツカダイコンによる生育テスト
Growth test on radish seedlings with phenolic acids separated
with paperchromatography method out of cold water extractive
of woody substances.

Phenolic acid fraction	Germination rate (%)	Growth index (%)	Note
Hemlock bark			
Vanillic acid	22	0	Browned-and-stained roots, no grow
<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid	90	118	
Ferulic acid	30	18	Browned-and-stained roots
<i>p</i> -Coumaric acid	30	25	
Rp 1.89	16	0	Browned-and-stained roots, no grow
Hinoki sawduts			
Rp 0.17	65	68	Browned-and-stained roots, no grow
Vanillic acid	10	0	
<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid	47	55	Browned-and-stained roots, no grow
<i>p</i> -Coumaric acid	33	0	
Douglas Fir sawdust			
Rp 0.17	68	66	Browned-and-stained roots, no grow
Vanillic acid	90	73	
<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid	54	56	Browned-and-stained roots, no grow
Ferulic acid	41	0	
<i>p</i> -Coumaric acid	38	0	Browned-and-stained roots, no grow

注：5g の木質物を用いた。

Remark : Used 5g woody substance.

ルは少量のメタノールに溶解した後、脱イオン水を加えて所定の濃度にした。

各濃度のフェノール類を 5 ml づつシャーレに入れ、V-1 と同様に生育阻害性の生物検定を行った。

（2）結果および考察

Table 27 に各濃度のフェノール類について、ハツカダイコンの種子による生物検定結果を示した。

各フェノール酸は濃度 250 ppm で生育阻害性が現われ、濃度が高くなるにつれて強くなっている。特に 1,000 ppm 濃度のシリング酸、バニリン、*p*-ヒドロキシ安息香酸などに強い阻害性がみられた。草野ら⁵⁸⁾はフェルラ酸、*p*-クマル酸は 400 ppm の濃度で陸稲の根の伸長を阻害し、地上部の伸長は 50~200 ppm で阻害することを報告している。初田ら²⁸⁾は小麦、大麦の生育阻害に対するバニリン酸の濃度は 1,000 ppm 以上であるとしている。さらにカラマツ幼苗の生育におよぼす影響についての報告⁷⁸⁾によれば、バニリン酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、フェルラ酸、クマル酸とも 500, 1,000 ppm で根の褐変萎縮が起こり、枯死するものもあることを述べている。以上のようにフェノール類の阻害性は、その種類や濃度ばかりでなく、対象植物の種類や生育状況でも異なることが判明した。

次に木質物の阻害性とフェノール酸の種類との関係を確認するために実験を行った。阻害性の強い木質物の水抽出液から得たフェノール部分をペーパークロマトグラフィー法で分離し、各フェノール酸の標品のスポットと対応した画分の濾紙を切り取った。切り取った濾紙をシャーレに入れて少量の脱イオン水を加え、その上にハツカダイコンの種子を播種して、これまでと同様の方法で生物検定した。その結果を Table 28 に示したが、全ての木質物の各フェノール酸に相当する画分とも阻害性がみられた。特にヘムロック樹皮ではバニリン酸と R_F 値 1.89 部分に、ヒノキおがくずではバニリン酸と *p*-クマル酸部分に、さらにベイマツのおがくずでは *p*-クマル酸部分の根に褐変が生じ、茎葉部の成長はみられなかった。以上のように木質物の生育阻害性は、各樹種に含有するフェノール酸の種類と量で異なるが、一般に数種類のフェノール酸の相乗作用によるものと思われる。

VII-4 フェノール類の微生物分解と堆肥化の関係

前節において、木質物の植物に対する生育阻害性は、材料中に遊離の状態で存在する数種類の単純フェノール類の相乗作用によることが判明した。また堆肥化に伴い阻害作用が軽減、消失するが、このことはフェノール類が微生物によって分解されるためと思われるので、この点を確認めるとともに、フェノール類の分解にかかわる堆肥化の条件を検討するため、次のような実験を行った。

（1）実験方法

風乾重で 10 g の苗畑土壌を 100 ml の三角フラスコに取り、これにバニリン酸 0.7 mg を含む脱イオン水を 50 ml 加えて 30°C で培養し、一定時間ごとに濾液の紫外部の吸収スペクトルを測定して追跡した。また 100°C で乾熱殺菌した土壌および 0.1% 昇汞水で殺菌した土壌についても、同様の方法で培養して紫外部の吸収スペクトルを測定した。

（2）結果および考察

Fig. 27 に殺菌方法の違いとバニリン酸の分解の関係についての実験結果を示した。無殺菌土壌では、バニリン酸の特徴を示す波長 285, 255 nm の吸収極大値が、48 時間後には認められなくなっている。100°C で 1 時間殺菌した土壌の吸収極大値は、無殺菌土壌よりもやや遅く、72 時間後にピーク形状が変化している。0.1% の昇汞水で殺菌した土壌では、72 時間後でも吸収スペクトルにほとんど変化が認められない。樋口ら²⁶⁾がバニリン酸の畑状態における分解性について行った実験結果では、易分解有機物の分解

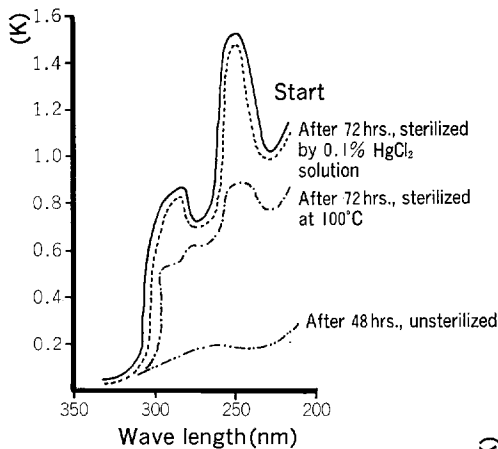
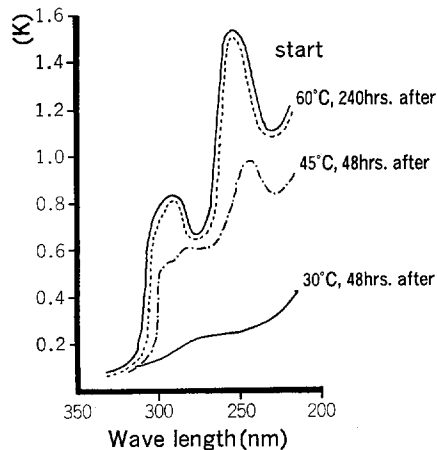


Fig. 28. バニリン酸の微生物分解による吸収スペクトルの変化 (培養温度の違い)
Change of absorption spectra of vanillic acid in the course of microbial decomposition (Difference of cultural temperature).

Fig. 27. バニリン酸の微生物分解による吸収スペクトルの変化 (殺菌方法の違い)

Change of absorption spectra of vanillic acid in the process of microbial decomposition (Difference of sterilization method).



率にほぼ等しい程度の値を得ている。以上のようにバニリン酸は、土壤中の微生物によって分解されることは確かである。

培養温度とバニリン酸の分解の関係についての実験結果を Fig. 28 に示した。温度 30°C では 48 時間後にバニリン酸の特徴がみられなくなっている。これに対して 60°C の温度では、240 時間後においてもほとんど変化がみられない。

リグニン分解には担子菌、特に白色腐朽菌の分解力が強力であるが、細菌による生分解の報告もみられる。川上⁹⁶⁾は *Pseudomonas* 属細菌を多量に接種して、短時間にリグニンおよびリグニンモデル物質の分解について研究し、バニリンやバニリン酸などの芳香核は易開裂性であり、シリンガ酸などもバニリン酸が共存すると、極めて容易に開裂することを報告している。また *Pseudomonas* 属細菌でも菌株によってバニリン酸から直接プロトカテキン酸に至る経路を確認⁹⁷⁾した。さらに *Pseudomonas oralis* 細菌によるフェニルプロパン体の生分解についての報告⁹⁸⁾がある。以上のことは木質物中のフェノール酸は担子菌ばかりでなく、細菌によっても比較的容易に分解されることを示唆するものである。これらの微生物は自然界に広く存在し、活動の最適温度は 30°C 以下といわれている。

堆肥化が順調に進行している場合の温度経過をみると、60°C 以上の高温から始まり、中温 (45°C 前後) から常温 (30°C 以下) の連続的な段階を経て終了するが、この間におけるフェノール類やリグニン分解

Table 29. 温水 (60°C) および 0.1% NaOH 溶液で洗浄した木質物のハツカダイコンによる生育テスト

Growth test on radish seedlings with woody materials washed with hot water (60°C) and 0.1% NaOH solution

Woody substance	Treatment	Germination rate (%)	Growth index (%)
Port-Orford-Cedar sawdust	Untreated	20	35
	Treated with hot water	95	48
	Treated with 0.1% NaOH	90	60
Douglas Fir sawdust	Untreated	35	54
	Treated with hot water	100	90
	Treated with 0.1% NaOH	100	70
Hemlock bark	Untreated	40	37
	Treated with hot water	95	76
	Treated with 0.1% NaOH	100	100

は、関与する微生物の生育条件から主に堆肥化の中・後期に行われる。しかし実際に行われている堆肥製造では、堆積物の温度経過や温度分布は必ずしも一定均質でないから、堆積初期段階から徐々に、あるいは部分的に分解されるものと思われる。また Table 29 に木質物を温水や希 NaOH で洗浄処理した後生物検定した結果を示したが、かなり阻害性が軽減することが判明した。堆肥の副原料として添加した鶏糞や尿素が速やかに分解して、堆積物はアルカリ性になり、初期段階は高温、アルカリ条件下で堆肥化が行われることになる。遊離のフェノール類ばかりでなく、結合形態のフェノール類も一部溶出、除去されるので、このような条件は堆肥化に役立つものと思われる。

VIII 畜糞尿・木質混合物の堆肥化過程における理化学的性質の変化

前章までの結果から木質系堆肥の熟度判定は、生成される腐植の代表として腐植酸を主体にした腐植化過程を解析するよりも、むしろ生育障害や地力増強機能に関係の深い有機成分の分解過程を主体に解析することが、より適確であると思われる。また易分解性の畜糞尿と難分解性の木質物の混合における堆肥化過程では、易分解成分の分解や腐植化が優先、先行するため、難分解成分は遅れる可能性がある。さらに畜糞尿や木質物の両方の性質が堆肥に反映するので、木質堆肥とは違った熟度判定指標の選定や基準値の策定が必要である。したがってこの章では主に分解過程を中心に諸性質の変化を解析することとした。

VIII-1 実験材料

豚糞尿とおがくず混合物、牛糞尿とおがくずおよび牛糞尿と広葉樹皮の混合物の各実験材料は、年間生産量 10,000 t 規模の製造工場における製造工程から適宜採取した。製造概要は次のとおりである。

おがくずはラワンを主体にヘムロック、ベイマツの混合材料であり、樹皮はカン類、ナラなどの日本産広葉樹を用いている。畜糞尿と木質物の混合割合は容積比で 1:1 程度になるように、スクリュコンベアで混合し、混合物をパネル発酵槽に入れて堆積発酵を行っている。混合割合が 1:1 の場合は粘性が少いので混合しやすく、また混合物の含水率は約 60~70% となるが、この程度の含水率が最も発熱発酵に

適する報告⁵²⁾もみられる。発酵槽で約 30 日間堆積して 1 次発酵を行った後、スクリーコンベアで切り返し、2 次発酵を約 30 日間行っている。通常 2 次発酵で堆肥化を終了し、スクリーコンベアで取り出して製品にしている。堆積温度は 1 次発酵中の 20~30 日間は 60°C 前後の高温が続き、切り返しで 2 次発酵の初期は温度が低下するが、その後 50°C 前後まで上昇した後は々に低下する。2 次発酵終了時までの試料は、製造工程から採取した。その後は堆肥を実験室に運び、約 1 kg を単位としてさらにポットで堆積実験を行い分析に供した。実験は水分を 60~70% に保ちながら、常温で時々攪拌しながら好氣的に行った。

牛糞尿とスギ樹皮混合物の実験材料は、年間生産量 1,000~3,000 t 規模の製造工場における製造工程から採取した。製造方法は粉碎したスギ樹皮を牛舎の敷料として、約 2 週間使用した後取り出し、さらに水分調整のために少量の粉碎したスギ樹皮を加えて、ショベルローダーで混合し、堆肥舎で堆積発酵している。牛糞尿と樹皮の混合割合は、容積比で牛糞尿 1.0 に対し 0.7 ないし 1.0 程度である。切り返しは堆積後 20 日頃に第 1 回、第 2 回はそれより 30 日後、第 3 回はさらに 30 日後に、いずれもショベルローダーで行い、120 日間で堆肥化を終了している。この間の水分は 60~70% に保たれ、堆積温度は第 1 回の切り返しまでは約 60°C 以上が続き、切り返し後一時低下するが、再び最高 50°C 程度まで上昇している。第 3 回の切り返し以降は常温まで低下している。堆積後 120 日までの試料は、製造工程から採取した。その後は堆肥を実験室に運び、約 1 kg を単位にポットで堆積実験を行い分析に供した。実験は水分を 60~70% に保ち、常温で時々攪拌しながら好氣的に行った。

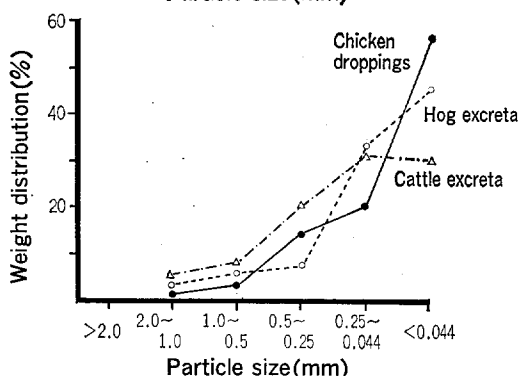
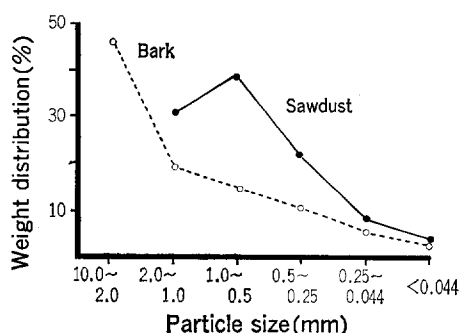


Fig. 29. 木質物および畜糞尿の粒径組成
Weight distribution in each fraction divided by the size of particle in woody material and livestock excreta.

鶏糞とおがくず混合物の堆肥化は、天日乾燥鶏糞とラワンおがくずを重量比で 1:1 に混合して、全量約 500 g をポットに入れ、大型定温器内で行った。水分を 60~70% に調整し、温度は最初の 30 日間で 60°C、次の 30 日間で 45°C、その後は 30°C とし、時々攪拌しながら好氣的に行った。

VII-2 粒径組成の変化

堆肥材料として一般に用いられている木質物および畜糞尿の粒径組成を示すと、Fig. 29 のとおりである。粉碎樹皮 (10.0 mm 以上の部分を除いたもの) は 1.0 mm 以上の画分が、おがくず (2.0 mm 以上の部分を除いたもの) は 0.5 mm 以上の画分が 70% 以上を占めている。これに対して畜糞尿は 0.5 mm 以下の画分が、90% 以上を占める微細な材料である。このような粒径組成の極端に異なる混合材料について、堆積時間の経過に伴う粒径組成の変化を把握し、さらに粒径組成が熟度判定の指標になり得るかを検討

した。

（１）分析方法

粒径分画は水中における物理分画法で行った。すなわち生試料 40～50 g を大型ビーカーに採り、約 1,000 ml の水道水を加えて手でもみほぐしながら懸濁させる。粒径 0.044, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 10.0 mm のふるいを下から順に重ねて、最上部のふるいに懸濁させた試料を移し、さらに約 30°C の温水を流しながらもみ洗う。このような操作を順次ふるいごとに行い、分画した有機物を 70°C の熱風乾燥で乾燥させ、別に水分と灰分を求めて無灰分乾物重量として算出した。

（２）結果および考察

堆積時間の経過に伴う粒径組成の変化を全重量に対する割合で求め、Fig. 30, 31 に示した。

畜糞尿とおがくずが等容量の場合は、畜糞尿の種類に関係なく材料の粒径組成はほぼ等しく、2.0～0.5 mm の画分は約 30%，0.5～0.044 mm の画分は約 50%，0.044 mm 以下の画分は約 20% の割合を占めている。おがくずの比率が少くなると、2.0～0.5 mm の画分はあまり変わらないが、0.5～0.044 mm の画分は約 30% まで減少し、0.044 mm 以下の画分は約 55% まで相対的に増加する。

畜糞尿と樹皮が等容量の場合は、10.0～1.0 mm の画分は約 30%，1.0～0.044 mm の画分は約 55%，0.044 mm 以下の画分は約 10% の割合を占めている。樹皮の比率が

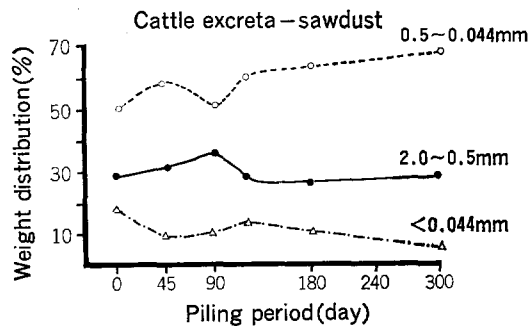
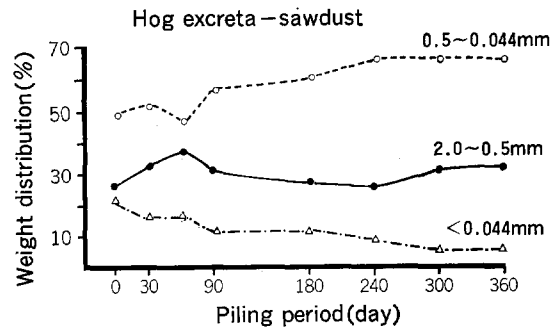


Fig. 30. 畜糞尿とおがくず混合物の堆積段階における粒径別重量配分割合

Weight distribution in each fraction divided by the size of particle in the mixtures of livestock excreta and sawdust under different piling stage.

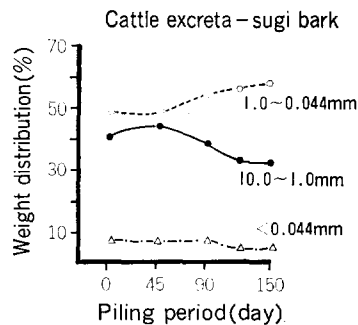
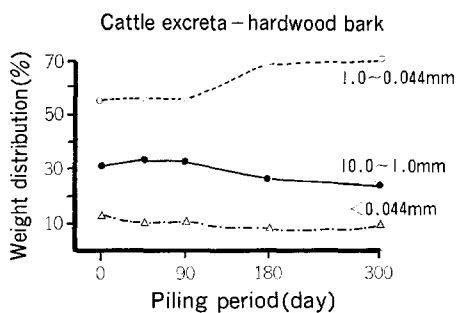


Fig. 31. 畜糞尿と樹皮混合物の堆積段階における粒径別重量配分割合
Weight distribution in each fraction divided by the size of particle in the mixtures of livestock excreta and bark under different piling stage.

少くなると、おがくずの場合とほぼ同様の傾向にある。

堆積時間の経過に伴う変化をみると、おがくず材料では 2.0~0.5 mm の画分は堆積初期に増加した後減少するが、90~120 日頃からはほぼ一定の割合を示している。0.5~0.044 mm の画分は堆積初期から増減変動しながら増加傾向にあり、180~240 日頃からはほぼ一定の割合になる。0.044 mm 以下の画分は増減変動を繰り返しながら、減少傾向にある。

樹皮材料では 10.0~1.0 mm の画分が堆積初期にやや増加した後減少するが、堆積後 120~180 日頃からはほぼ一定の割合を示している。1.0~0.044 mm の画分は堆積初期にはほとんど変動しないが、45~90 日頃から増加し、150~180 日頃からは一定の傾向になる。0.044 mm 以下の画分は堆積当初からほとんど変動がみられない。

青山⁴⁾が堆きゅう肥を物理分画した結果では、堆積時間の経過に伴い 500~105 μ m 画分の増加が顕著であり、25 週後でも 2,000~1,000 μ m の画分が最も多いことについて、おがくずの難分解性によるものと考えた。筆者の実験結果をみると、ほとんど木質物で占められる粗粒径画分（おがくずは 0.5 mm 以上、樹皮は 1.0 mm 以上）が減少し、中粒径画分（おがくずは 0.5~0.044 mm、樹皮は 1.0~0.044 mm）が増加するが、各画分割合がほぼ一定になる時期がみられる。この時期は豚糞尿とおがくず混合物では 240~300 日後、牛糞尿とおがくず混合物では 120 日後、牛糞尿と広葉樹皮混合物では 180 日後、さらに牛糞尿とスギ樹皮混合物では 150 日以降のようで、材料や製法で多少異なるが一般的傾向としておよそ 200 日程度と思われる。

粒径画分の物理的変動がほぼ一定になる時期は、化学的性質の変動が安定する時期か、あるいは安定化の方向に指向する時期とも関係があるものと思われる。後述するように X 章では、物理的変動が安定する時期を熟度の目安と考え、化学的性質からみた熟度との整合性を検討することにした。

VIII-3 主な化学的性質の変化

VIII-3-1 pH および EC（電気伝導度）

（1）分析方法

pH は試料と脱イオン水の重量割合を 1:5 とし、ガラス電極 pH メーターで測定した。EC は pH 測定後の試料を用い、伝導度計で測定して 20°C 時の値に換算した。

（2）結 果

各材料の堆積時間の経過に伴う pH (H_2O) および EC の変化を Table 30 に示した。

pH についてみると、牛糞尿材料ではいずれも原料配合時に最も高く、8.0 台のアルカリ性を示している。堆積時間の経過に伴い 7.0 台まで低下するが、160~180 日後でも酸性を示すまでに至らない。豚糞尿材料では原料配合時よりも 60~90 日後に最高に達し、その後低下するが顕著な傾向はみられず、180 日後でもかなり高い値を保っている。pH は木質物よりも畜糞尿の量がほぼ等しい場合は、その種類に影響されており、豚糞尿が各堆積段階とも高い。

EC は pH の高い豚糞尿材料では高いが、必ずしも関連性はみられず、また堆積時間の経過に伴う変化に一定の傾向がみられない。

VIII-3-2 全炭素、全窒素含量および炭素率

（1）分析方法

分析方法は V-4-1 と同様の方法である。

Table 30. 畜糞尿と木質混合物の堆積段階における pH および EC
pH and EC of the mixtures of livestock excreta and woody
material at different piling stages.

Piling period		pH (1 : 5)	EC (1 : 10) (mV/cm)
Hog excreta- sawdust	Raw material	8.82	1.80
	30 days after	8.75	2.15
	60 days after	9.06	2.20
	90 days after	8.89	3.40
	180 days after	8.57	2.00
Cattle excreta- sawdust	Raw material	8.53	1.00
	30 days after	7.48	0.80
	100 days after	7.35	0.95
Cattle excreta- bark	Raw material	8.27	1.35
	90 days after	8.20	1.35
	180 days after	7.83	1.30

Table 31. 畜糞尿と木質混合物の堆積段階における全炭素,
全窒素含量および炭素率
Contents of total carbon, total nitrogen and C : N ratio of the mixtures
of livestock excreta and woody material at different piling stages.

(Ash free and dry)

Piling period		T-C (%)	T-N (%)	C/N
Hog excreta-sawdust	Raw material	49.49	2.35	21.1
	30 days after	50.23	1.49	33.7
	90 days after	50.46	1.60	31.5
	180 days after	50.85	1.69	30.1
	240 days after	48.56	1.59	30.5
	300 days after	48.16	1.87	25.8
	360 days after	49.01	1.95	25.1
Cattle excreta- sawdust	Raw material	47.07	1.40	33.6
	45 days after	48.65	1.76	27.6
	90 days after	48.47	2.70	18.0
	180 days after	51.54	2.59	19.9
	240 days after	49.20	2.57	19.1
	300 days after	49.61	2.38	20.8
Cattle excreta- hard wood bark	Raw material	48.95	1.66	29.5
	45 days after	46.67	2.06	22.7
	90 days after	50.01	2.14	23.4
	180 days after	49.16	1.88	26.1
	300 days after	49.14	2.08	23.6
Cattle excreta- sugi bark	Raw material	51.55	1.94	26.6
	45 days after	50.75	2.17	23.4
	90 days after	50.39	2.02	24.9
	150 days after	48.87	2.05	23.8

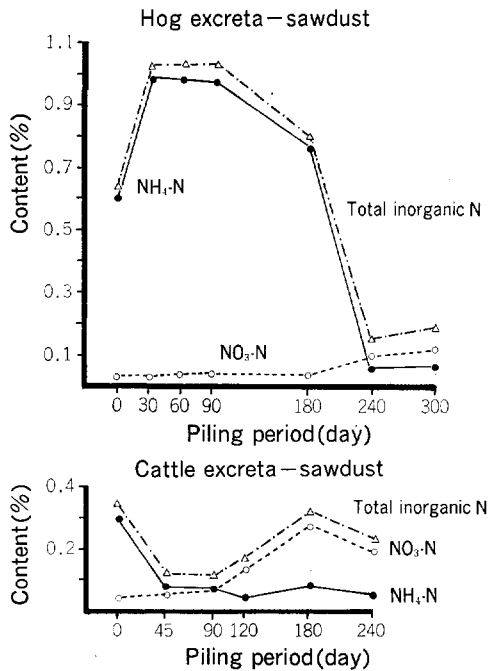


Fig. 32. 畜糞尿と木質混合物の堆積段階における無機態窒素含量 (その 1)

Contents of inorganic nitrogen in the mixtures of livestock excreta and woody material at different piling stages (Part 1).

(2) 結 果

各材料について堆積時間の経過に伴う全炭素、全窒素含量および炭素率の変化を Table 31 に示した。

全炭素含量は堆積時よりも堆積初期から中期にかけて高くなり、その後減少傾向にあるが、最も高くなる時期は畜糞尿の種類よりも木質物が関係しており、おがくずでは 180 日頃、樹皮では 90 日頃にみられる。しかし全堆積期間を通じて 47～52% の範囲内にあり、あまり大きな変化はみられない。

全窒素含量は豚糞尿とおがくず混合物を除き、いずれも堆積時間の経過に伴い高くなるが、最も高くなる時期は全炭素含量が最も高くなる時期とほぼ一致する。豚糞尿とおがくず混合物では堆積時に最も高いが、30 日後には最低となり、その後徐々に高くなる傾向にある。

炭素率は豚糞尿とおがくず混合物を除くと堆積時間の経過に伴い小さくなるが、あまり大きな変化はみられない。豚糞尿とおがくず混合物では全窒素含量の最も低い 30 日後に最も高くなり、その後低下するが、360 日後でも原料配合時より高

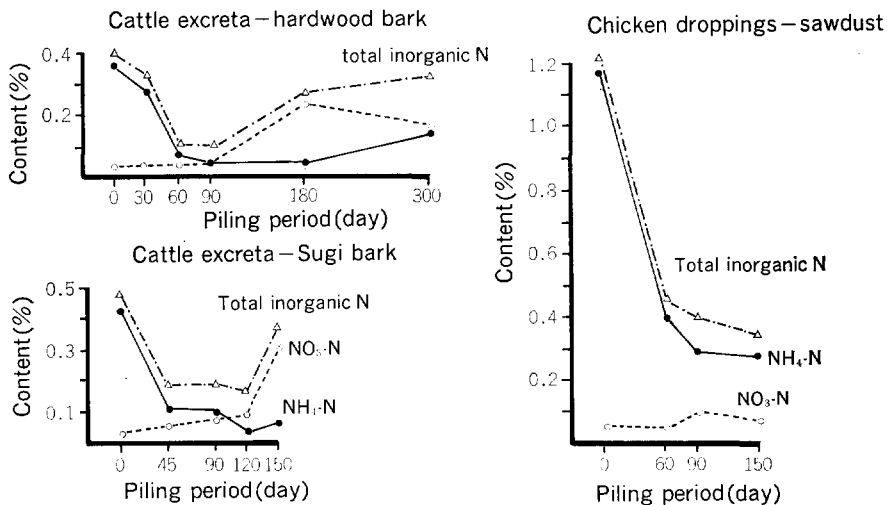


Fig. 33. 畜糞尿と木質混合物の堆積段階における無機態窒素含量 (その 2)

Contents of inorganic nitrogen in the mixtures of livestock excreta and woody material at different piling stages (Part 2).

い値を示している。しかし炭素率は 25 程度であり、窒素飢餓が起こりにくいといわれている限界炭素率 20⁷⁸⁾ には近い値を示している。

VIII-3-3 無機態窒素含量

(1) 分析方法

分析方法は V-4-2 と同様の方法である。

(2) 結 果

堆積時間の経過に伴う無機態窒素含量の変化を Fig. 32, 33 に示した。

豚糞尿とおがくず混合物のアンモニア態窒素含量は、堆積当初から他の材料に比べてかなり高いが、30～90 日頃にかけてさらに高くなり、その後は急激に減少して 240 日後には最高値の 1/10 以下まで低下している。硝酸態窒素含量は堆積当初は極めて低く、180 日頃まではほとんど変化しないが、240 日頃からは徐々に増加する傾向にある。

牛糞尿とおがくず混合物のアンモニア態窒素含量は、堆積当初に最も高いが、45 日頃までに急激に減少し、その後はほぼ一定の含量で推移している。硝酸態窒素含量は堆積当初は極めて低いが、90 日頃までは徐々に、その後急激に増加して 180 日後にピークに達する。

鶏糞とおがくず混合物のアンモニア態窒素含量は、堆積当初かなり高いが、60 日頃までは急激に、その後は徐々に減少する傾向にある。硝酸態窒素含量は堆積当初から 60 日頃までは極めて低いが、90 日頃からはやや増加する。しかし全期間を通してあまり大きな変化はみられない。

牛糞尿と広葉樹皮混合物のアンモニア態窒素含量は、60 日頃までは急激に、その後 180 日頃までは徐々に減少するが、180 日以降はやや増加する傾向にある。硝酸態窒素含量は堆積当初から 60 日頃までは極めて低く、かつほとんど変化もみられないが、その後 180 日頃までは急激に増加した後やや減少傾向にある。

牛糞尿とスギ樹皮混合物のアンモニア態窒素含量は、45 日頃までは急激に、その後は徐々に減少している。硝酸態窒素含量は堆積当初はかなり低いが、その後徐々に、さらに 120 日頃からは急激に増加する傾向にある。

VIII-3-4 総 合 考 察

全炭素含量は堆積当初よりも 90～180 日頃に高い傾向にあるが、易分解性の畜糞尿が早く分解、減少することによって、難分解性で炭素含量の高い木質物の比率が、相対的に高くなることによるものであろう¹¹⁶⁾。その後徐々に減少する傾向については、木質物も次第に分解され始めた結果と思われる。

全窒素含量は豚糞尿とおがくず混合物を除き、堆積時間の経過に伴い高くなる一般的な傾向にある。豚糞尿とおがくず混合物は 30 日頃までの低下が大きく、その後徐々に増加する傾向にある。この原因として 30 日頃までは易分解性窒素化合物の分解が激しく、それに伴ってアンモニア態窒素含量は増加するが、アルカリ域の中・高温発酵過程であるから、ガスとして揮散する窒素が多いためであろう。Table 31 にみられるように、この時期の pH は 8.8～9.0 の高い値を示しており、また Fig. 32 にみられるように、アンモニア態窒素含量も極めて高いことから理解される。

全無機態窒素含量の変化パターンをみると、牛糞尿混合のように堆積時間の経過に伴い堆積当初や初期段階よりも著しく減少する時期がみられるが、その後増加してほぼ当初の含量に達する。豚糞尿や鶏糞混合では、堆積当初や初期段階はかなり高く、堆積時間の経過に伴い急激に減少するが、減少後はほとんど増加傾向を示さない。

青山ら⁸⁾⁴⁾もコンポストの腐熟化過程で同様の傾向を認めている。牛糞尿混合の場合のアンモニア態窒素含量の減少は、ガスとして揮散したり有機化によるものであるが、その後硝酸態窒素含量の増加は、アンモニア態窒素を基質にして硝酸化成菌が増殖し、硝酸化成作用が活発になるためと思われる。豚糞尿や鶏糞混合の場合のアンモニア態窒素含量の減少は、牛糞尿の場合と同様であるが、硝酸態窒素含量の増加がほとんどみられないことから、堆積期間中には硝酸化成作用がほとんど行われずに、アンモニアの揮散や有機化に終始しているものと思われる。熊田⁵⁾は有機物分解に伴う窒素の形態変化の第 1 段階では、窒素はアンモニアの形態にとどまるが、窒素化合物がある程度以下まで分解される第 2 段階では、アンモニア態窒素も硝酸態窒素へ変化することを述べている。窒素化合物の多い豚糞尿や鶏糞では、長期間窒素化合物の分解が続き、アンモニア態窒素が高濃度で存在するために、硝酸化成菌の活動が遅れるものと思われる。

VII-4 塩基置換容量 (CEC) の変化

V-5 において木質物の堆肥化過程における CEC の変化は、ヘミセルロースやリグニンの変質、分解と密接な関係があることを明らかにした。さらに変化傾向に規則性があることなどからも、熟度判定の指標になり得るものと思われる。そこでこの節でも畜糞尿と木質混合物の堆肥化過程における CEC の変化を明らかにし、熟度判定の可能性を検討した。

(1) 実験材料および分析方法

CEC の測定は各堆積段階の試料のほか、粒径別に分画した画分についても行った。測定は V-5 の方

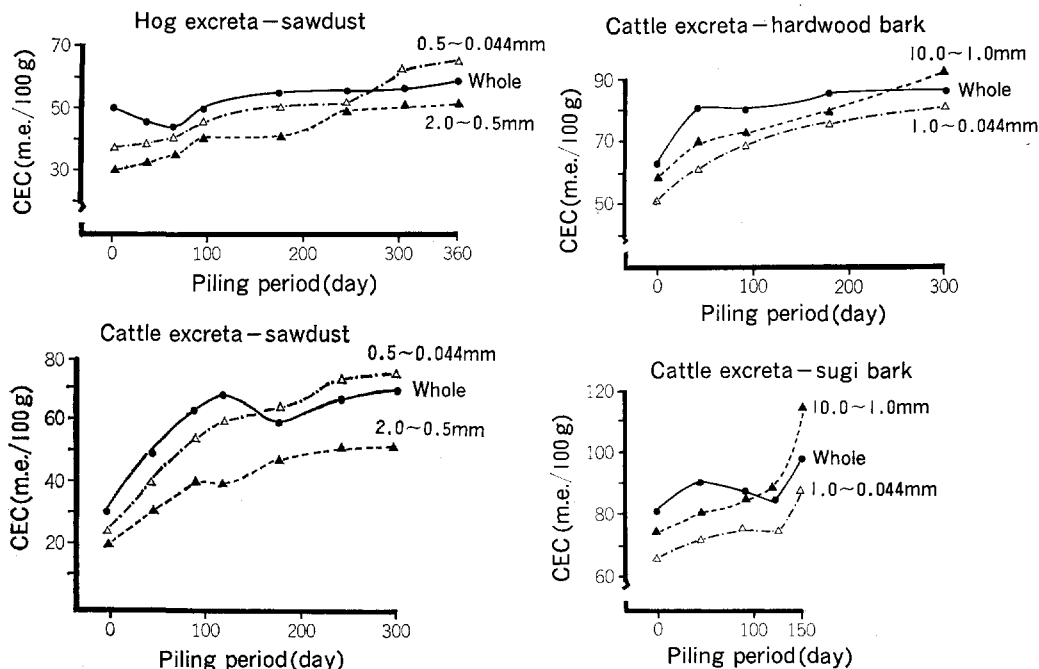


Fig. 34. 畜糞尿とおがくず混合物の堆積段階における CEC

CEC of the mixtures of livestock excreta and sawdust at different piling stages.

Fig. 35. 畜糞尿と樹皮混合物の堆積段階における CEC

CEC of the mixtures of livestock excreta and bark at different piling stages.

法と同様である。

（２） 結果および考察

堆肥および粗粒徑画分と中粒徑画分について、堆積時間の経過に伴う CEC の変化を Fig. 34, 35 に示した。

堆肥についてみると、各材料とも堆積時間の経過に伴い増加するが、増加傾向に 2 つの型がみられる。牛糞尿とおがくずおよび樹皮混合物では、原料が最も小さく、次第に増加するが、100～180 日頃にいったん低下した後再び増加する。豚糞尿とおがくず混合物では原料よりも 80 日頃に最低となり、その後増加する。この両者のパターンの違いは、飼料の違いや動物体内における消化力の違い¹¹⁶⁾が、糞尿を構成する各成分の比率や分解度に影響しているように思われる。

粒徑画分には堆肥にみられるようなパターンの違いはみられず、いずれも経時的に増加している。次に堆肥と各粒徑画分について、材料ごとに変化傾向をみてみることにする。おがくず材料では、畜糞尿に関係なく、150～250 日頃までは堆肥の CEC が最も大きく、堆肥＞中粒徑画分＞粗粒徑画分の傾向にある。樹皮を材料にした場合も 100～250 日頃までは堆肥の CEC が最も大きい、粒徑画分別ではおがくずと逆になり、堆肥＞粗粒徑画分＞中粒徑画分の傾向にある。しかしこれらの傾向もおがくずでは 150～250 日頃から中粒徑画分が、樹皮の場合は 100～250 日頃から粗粒徑画分が、それぞれの堆肥を上まわり、以後この状態で推移する。

畜糞尿と木質混合物の堆肥化過程において、ヘミセルロース含量は堆積当初から中期段階にかけて急激に減少し、その後はほぼ一定の含量で推移した。CEC は堆積当初から中期段階にかけて増加するので、ヘミセルロースの分解に伴うカルボキシル基の増加が関係するものと思われる。また CEC がいったん低下して再び増加することについては、堆積初期段階は畜糞尿中のヘミセルロースの分解が大きく影響するが、分解が比較的早い時期に終了し、次の段階として木質物中のヘミセルロースの分解に切り替わる時期に、時間的ずれが生じて CEC の増加が緩慢になるものと思われる。木質物の堆積段階で CEC の増加が緩慢になってほぼ一定の値で推移する時期と、ヘミセルロース含量が減少して一定の値で推移する時期は、ほぼ一致する傾向がみられたが、糞尿と木質物混合の場合は必ずしも一致しない。分解過程における CEC の増加方向と腐植化過程における減少方向¹⁸⁾が、木質物のみの堆肥化に比べてより複雑な形をとるものと思われる。

また堆積初期段階の堆肥の CEC は、水洗物理分画法で分画した画分より高い傾向にあることについては、主にヘミセルロースなどの易分解成分の分解物や、分解物から生成される腐植は、分子量も小さく水に溶けやすいために、水洗によって容易に除去され、残渣の大部分は未分解で官能基の少い成分で占められていることによるものと思われる。100～250 日頃からは逆に分画した画分の CEC が高くなることについては、次のようなことが考えられる。堆積時間の経過に伴ってリグニンも次第に変質、部分分解し、CEC が増加することは実験結果から明らかであり（Fig. 36 参照）、報告^{61) 62)}もみられる。変質や部分分解段階のリグニンは水に溶けにくい、生成された初生段階の腐植は水に溶けやすい状態になり、水洗によって変質、部分分解されたリグニンが相対的に多くなるため、水洗法で分画した画分の CEC がむしろ高くなるものと思われる。したがって堆肥と画分の CEC が逆転する時期は、分解の主体が易分解成分から難分解成分に移行していることを示す一つの現象と考えられるので、この時期を目安とした CEC の変化を熟度の指標にすることが可能であろう。スギ樹皮材料ではこの時期が他の材料に比べて比較的早い

傾向にある。針葉樹の樹皮にはカルボキシル基などの官能基の多い樹皮フェノール酸、その他のポリフェノール類が多い。またこれらの成分は比較的分解されやすいので官能基も多くなることなどが原因と考えられる。

VII-5 有機成分組成の変化

堆肥化過程における有機成分組成の変化を明らかにすることは、堆肥の熟度を判定する上で重要である。また窒素化合物を多量に含む易分解性の畜糞尿と、難分解性の木質物の混合材料では、堆肥化過程における有機成分組成の変化は、おのおのを単独で堆肥化する場合と違った過程も予想されるので、この点からも明らかにする必要がある。

(1) 分析方法

有機成分の分析方法は V-6 と同様である。

(2) 結果および考察

各材料別に堆積時間の経過に伴う有機成分組成の変化を Fig. 36, 37 に示した。また堆肥化終了時点の各有機成分含量を、原料中の含量に対する変化率で現し、Table 32 に示した。

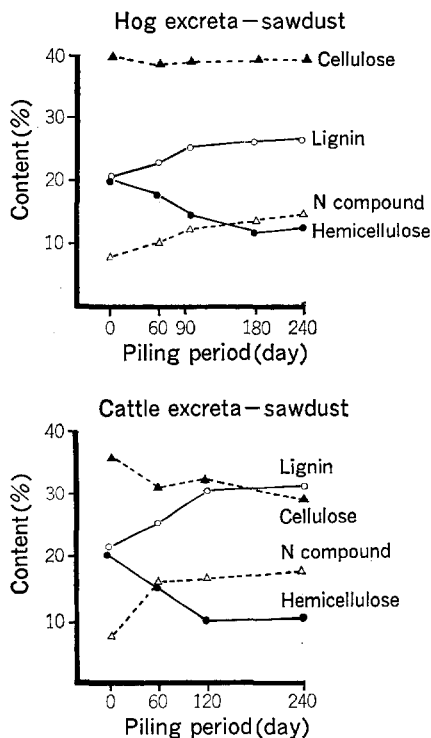


Fig. 36. 畜糞尿とおがくず混合物の堆積段階におけるヘミセルロース、セルロース、リグニンおよび窒素化合物含量

Contents of hemicellulose, cellulose, lignin and N compound in the mixtures of livestock excreta and sawdust at different piling stages.

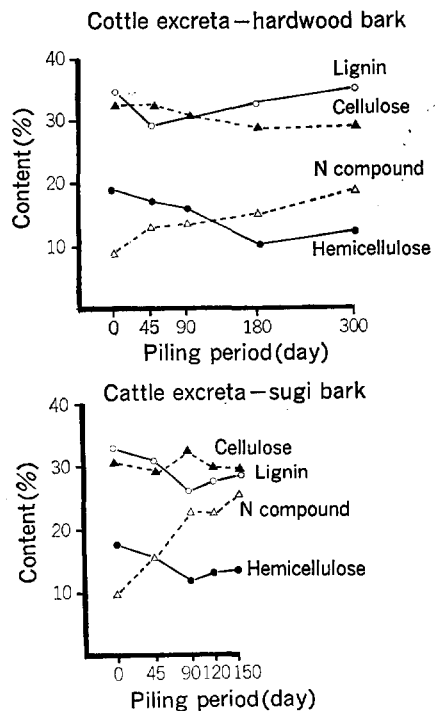


Fig. 37. 畜糞尿と樹皮混合物の堆積段階におけるヘミセルロース、セルロース、リグニンおよび窒素化合物含量

Contents of hemicellulose, cellulose, lignin and N compound in the mixtures of livestock excreta and bark at different piling stages.

ヘミセルロース含量は各材料とも 17～20% でほぼ同程度である。堆積時間の経過に伴い減少するが、その傾向は 90～180 日位までは急激で、その後は緩慢になってほぼ一定の値に達した後この状態で推移している。有機成分のうちで最も変化が大きく、240～300 日後に 31～49% の減少率を示している。

セルロース含量はおがくず材料では 37～40%、樹皮材料では 30～32% であり、材料によって多少異なる。堆積時間の経過に伴い減少するが、ヘミセルロースのような特徴的な変化傾向は認められず、また減少率も 4～19% 程度に過ぎない。

リグニン含量はおがくず材料では約 20%、樹皮材料では約 32% であり、材料によってかなり異なる。堆積時間の経過に伴う変化は、ヘミセルロースとやや異なる。おがくず材料では 90～120 日にかけて急激に増加するが、次第に緩慢になり、ほぼ一定の値に達した後この状態で推移する。堆肥化終了時点の増加率は 30～40% を示している。樹皮材料では 45～90 日頃までは堆積時より減少し、その後増加する傾向にあるが、300 日後でも当初の含量程度にとどまっている。堆積初期に減少することについては、随伴するポリフェノール類の一部が分解して減少するが、また一部は不溶化して残存するため、他の成分の減少に伴い相対的に増加するものと思われる。

WAKSMAN ら¹¹⁴⁾は植物遺体の分解に伴いリグニン含量が増大することから、分解に関与する微生物によってリグニン類似物質の再合成を推定した。おがくず材料では堆積初期段階から急増しているが、この時期のヘミセルロース含量は急減しているので、再合成よりもヘミセルロース含量の減少による相対的増加と思われる。

窒素化合物は堆積当初から増加し、堆肥化終了時の増加率は 60～70% を示している。特に牛糞尿とスギ樹皮混合物の増加が著しいが、他の材料に比べて官能基の多い樹皮フェノール酸含量が多いために窒素の附加が多く、これらが窒素化合物として定量されるものと思われる。

VIII-6 リグニンの質的变化

リグニンは一般に難分解成分と考えられており、セルロースやヘミセルロースに比べて分解が悪い。し

Table 32. 最終堆積段階における畜糞尿と木質混合物の各有機成分量の変化率
Changing rate on the amount of each organic component in the mixtures
of livestock excreta and woody material at final piling stage.

(Ash free and dry)

Piling period	Hemicellulose (%)	Cellulose (%)	Lignin (%)	N compound (%)
Hog excreta·sawdust				
240 days after	—30.78	— 3.75	29.24	66.83
Cattle excreta·sawdust				
240 days after	—48.79	—18.61	53.81	128.43
Cattle excreta·hardwood bark				
300 days after	—36.34	—14.15	2.39	100.67
Cattle excreta·sugi bark				
150 days after	—22.35	— 4.43	—12.52	168.62

注：変化率は次のようにして算出された。変化率＝ $\left(\frac{\text{最終段階の成分含量}}{\text{原料中の成分含量}} \times 100\right) - 100$

Remark: Changing rates are calculated as follow.

$$\text{Changing rate} = \left(\frac{\text{Content of component at final stage}}{\text{Content of component in raw material}} \times 100 \right) - 100$$

かし堆肥化によって質的に変化することが V-7 で明らかになった。また腐植の生成にリグニン分解物が最も関与しており、生成される腐植酸はリグニンの性質の強いことが判明した。以上の結果をふまえて、ここでは畜糞尿と木質物混合の堆肥化過程におけるリグニンの質的变化を明らかにすることにした。

VIII-6-1 全炭素、全窒素および加水分解性窒素含量

(1) 分析方法

リグニンは JIS 法⁶⁶⁾により KLASON リグニンとして求めた。

全炭素、全窒素含量は、柳本 CN コーダー MT 500 で測定した。

リグニンの加水分解は、試料に 6 N の HCl を 100 倍量加えて、110°C の油浴中で 24 時間行った。加水

Table 33. リグニンおよび加水分解処理リグニンの各堆積段階における

全炭素、全窒素含量、炭素率、非加水分解性窒素割合

Contents of total carbon, total nitrogen, C : N ratio and rate of unhydrolyzable nitrogen of lignin and hydrolytically treated lignin at different piling stages.

(Ash free and dry)

Lignin		T-C (%)	T-N (%)	C/N	Rate of unhydrolyzable N (%)
Cattle excreta-sawdust	Raw material	61.15	1.26	48.5	
	60 days' piling	61.42	2.64	23.3	
	120 days' piling	58.53	2.74	21.4	
	240 days' piling	59.15	2.88	20.5	
	300 days' piling	57.09	3.43	16.6	
Hydrolytically treated	Raw material	61.55	0.49	125.6	38.9
	60 days' piling	61.01	1.24	49.2	47.0
	120 days' piling	60.11	1.50	40.1	54.7
	240 days' piling	59.65	1.83	32.6	63.5
	300 days' piling	57.02	2.31	24.7	67.4
Hog excreta-sawdust	Raw material	63.73	1.34	47.6	
	90 days' piling	63.42	2.15	29.5	
	180 days' piling	60.93	2.25	27.1	
	300 days' piling	60.01	2.74	21.0	
Hydrolytically treated	Raw material	61.37	0.51	120.3	38.1
	90 days' piling	59.56	1.11	53.7	51.6
	180 days' piling	56.12	1.48	37.9	65.8
	300 days' piling	56.29	1.93	29.2	70.4
Cattle excreta-bark	Raw material	59.84	1.56	38.4	
	90 days' piling	58.85	3.81	15.4	
	150 days' piling	57.01	4.19	13.6	
Hydrolytically treated	Raw material	56.71	0.75	76.6	48.1
	90 days' piling	55.52	2.51	22.1	65.9
	150 days' piling	55.03	3.22	17.1	76.9

注：非加水分解性窒素割合は加水分解処理リグニン中の全窒素含量のリグニン中の全窒素含量に対するパーセント。

Remark : Rate of unhydrolyzable nitrogen is equal to the percentage of total amount of nitrogen in lignin recieved hydrolytic treatment to one not treated.

分解性窒素の定量は土壤養分分析の方法書¹⁹⁾に基づいて行った。

（２） 結果および考察

リグニンおよび加水分解処理リグニンについて、堆積時間の経過に伴う全炭素、全窒素含量、炭素率の変化を Table 33 に示した。

全炭素含量は両リグニンとも経時的に減少し、全窒素含量は増加するので、炭素率は低下傾向にある。加水分解処理リグニンの全炭素、全窒素含量は、各堆積段階とも未処理リグニンに比べて低い。しかし炭素率は全炭素含量の低下よりも全窒素含量の低下が大きいので、高い傾向にある。

原料から分離したリグニンの全窒素含量に対する加水分解処理リグニンの窒素含量の割合をみると、おがくず材料では約 38%，樹皮材料では約 48% の割合を占めている。堆積時間の経過に伴いおがくず、樹皮材料とも、加水分解処理リグニンの窒素含量が増加する傾向にあり、また同じ堆積時間では樹皮材料の方が高い。樹皮リグニンには水酸基やカルボキシル基の多い樹皮フェノール酸が随伴するので、窒素が結合しやすく、結合した窒素は次第に強固になって、加水分解しにくい形態に変化するためと思われる。

樹皮材料の両リグニンとも炭素含量はおがくず材料に比べて低い。このことは炭素含量の低い樹皮フェノール酸などのポリフェノール類が、縮合して不溶化するためであり、木質物の堆肥化過程におけるリグニンの元素分析結果と同様の結果が得られた。

VII-6-2 熱 特 性

（１） 分析方法

熱分析および発熱量計算は V-7-3 と同様である。

Table 34. リグニンの熱分解における重量および発熱量の変化
Changes of weight and calorific value in pyrolysis process of lignin.
(Ash free and dry)

Lignin	Total calorific value A (mcal/ mg)	Low temperature fraction			High temperature fraction		
		Peak temp. (°C)	Weight (%)	Calorific value B (mcal/mg) [B/A (%)]	Peak temp. (°C)	Weight (%)	Calorific value C (mcal/mg) [C/A (%)]
Cattle excreta- sawdust							
Raw material	4873	365	45.7	2237 [45.9]	529	54.5	2636 [54.1]
60 days' piling	4618	366	48.0	2124 [46.0]	529	52.0	2494 [54.0]
120 days' piling	4650	367	48.0	2222 [47.8]	530	52.0	2428 [52.2]
240 days' piling	4297	366	45.3	2041 [47.5]	513	53.7	2256 [52.5]
300 days' piling	3949	363	47.7	2033 [51.5]	508	52.3	1916 [48.5]
Cattle excreta- hardwood bark							
Raw material	4740	363	43.6	2142 [45.2]	520	56.4	2598 [54.8]
90 days' piling	4488	362	44.9	1992 [44.4]	523	55.1	2496 [55.6]
180 days' piling	4191	360	47.9	1911 [45.6]	518	52.1	2280 [54.4]
300 days' piling	3993	363	48.0	1920 [48.1]	518	52.0	2073 [51.9]
Cattle excreta- sugi bark							
Raw material	4930	363	42.0	2144 [43.5]	519	58.0	2786 [56.5]
150 days' piling	3863	365	51.8	2043 [52.9]	502	48.2	1820 [47.1]

注：重量は全重量に対するパーセントで示した。

Remark : Weight is given as percentage to total weight.

(2) 結果および考察

各原料から分離したリグニンおよび堆積時間の経過に伴うリグニンの発熱量、重量変化を Table 34 に示した。

各原料から分離したリグニンの発熱量は、4,740~4,930 m cal/mg の範囲にある。DSC 曲線から求めた低温部および高温部の発熱量の全発熱量に対する割合をみると、低温部の 43.5~45.9% に対して、高温部は 54.1~56.5% であり、いずれも高温部の割合が高い。発熱ピーク温度についてみると、低温部は 363~365°C、高温部は 519~529°C を示している。また TG 曲線の重量変化から求めた低温部の重量割合は 42.0~45.7%、高温部の重量割合は 54.5~58.0% の範囲である。熱特性からみて、各原料から分離したリグニンは、畜糞尿の種類、おがくず、樹皮などに関係なく同質とみなし得る。

次に堆積時間の経過に伴う熱特性の変化について述べる。全発熱量は減少傾向にあり、低温部の発熱量割合が増加し、高温部の発熱量割合が減少している。発熱ピーク温度は低温部ではほとんど変化しないが、高温部のピーク温度は低温側に移行している。重量変化についてみると、高温部の割合が減少し、低温部の割合が増加する傾向にある。以上のように熱特性からみると、堆積時間の経過に伴ってリグニンの熱抵抗性が弱くなったものと思われる。既に明らかにしたように、窒素含量の増加や炭素含量の減少傾向などから総合的に考えると、リグニンが変質、分解するとともに、窒素化合物と結合するなどの質的变化

が—層明らかになった。

VIII-6-3 C E C

分析方法は V-5 と同様である。

(2) 結果および考察

原料から分離したリグニンおよび堆積時間の経過に伴うリグニンの CEC 変化を Fig. 38 に示した。

おがくず原料から分離したリグニンは 35~50 m. e./100 g、樹皮原料から分離したリグニンは 100~110 m. e./100 g であり、畜糞尿の種類よりもおがくずや樹皮の違いが大きく影響している。樹皮リグニンの CEC は、リグニンに随伴する官能基の多い樹皮フェノール酸に起因するので、ラワンおがくずのリグニンに比べてかなり大きい。

堆積時間の経過に伴い各材料とも増加するが、おがくず材料では 60 日後に、樹皮材料では 30 日後にそれぞれピークに達し、その後 90 日頃まではやや減少して再び増加するが、150 日ぐらいからの増加は緩慢になる。各堆積段階とも樹皮材料がおがくず材料より高い。

VIII-7 無機成分組成の変化

畜糞尿は無機成分含量が高いので堆肥化した場

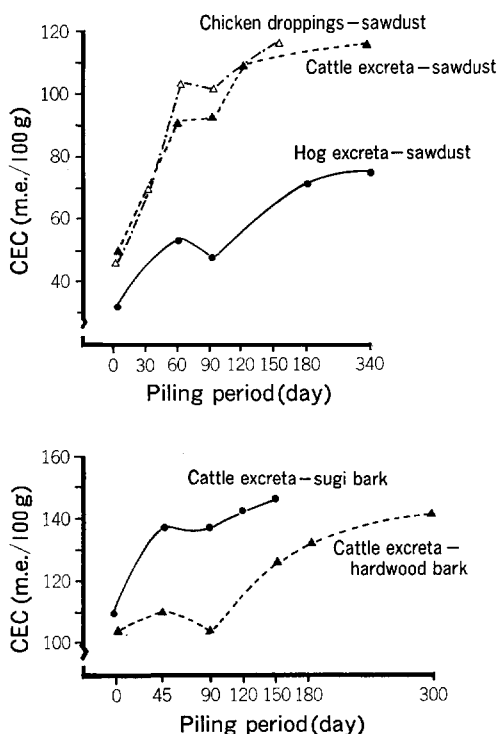


Fig. 38. 畜糞尿と木質混合物の堆積段階におけるリグニンの C E C

CEC of lignin in the mixtures of livestock excreta and woody material at different piling stages.

合も肥料効果が期待できるものと思われる。しかしすべての無機成分が有効態とは考えられないので、堆肥化に伴う各無機成分の形態変化を明らかにすることは、肥料効果を判断する上で大切である。また肥料効果とは反対に、未熟な状態で施用した場合、高濃度の水溶性陽イオンによる生育障害が懸念されるので、安全性の点からも堆肥化過程における無機成分の動態を明らかにする必要がある。

（１）分析方法

全無機成分の定量は、試料を $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ による湿式灰化法で分解した後行った。

可給態リン酸の分析法は種々提案されているが、筆者は 2.5% の酢酸で抽出されるリン酸を可給態リン酸として定量¹³⁾した。

交換性カリウム、カルシウム、マグネシウムは、中性酢酸アンモニウム溶液で浸出して交換される各成分を表示した。カリウム、カルシウム、マグネシウムの定量は原子吸光法で、リン酸はバナドモリブデン酸法および塩酸-モリブデン法¹²⁾で比色定量した。

（２）結果および考察

原料および堆積時間の経過に伴う全リン酸、全カリウム、全カルシウム、全マグネシウム、可給態リン酸および交換性カリウム、カルシウム、マグネシウムの各含量の変化を Table 35 に示した。

原料中の各無機成分含量とも、かなり高い値を示している。木質物の無機成分含量は極めて低いから、畜糞尿の混合量に影響されるが、それらの特徴は特に認められなかった。

堆積時間の経過に伴う無機成分の変化をみると、牛糞尿とおがくず混合物の全カリウム含量を除き、いずれも経時的に高くなっている。堆肥化が順調に進行すると易分解性の畜糞尿の分解が著しいので重量減少が大きくなり、各成分が濃縮された状態になるためと思われる。

全カリウム含量はむしろ低下しているが、堆積中に水分調整のために行う散水などで、移動しやすいカリウムが系外に流出したためと思われる。堆積終了時（150～300 日後）の各全無機態成分含量は鶏糞材料が最も高く、豚糞尿、牛糞尿の順に低くなっている。

有効態リン酸含量は、各材料とも堆積時間の経過に伴い高くなっている。全リン酸含量に対する割合で示すと、各原料とも 62～79% でかなり高いが、堆積時間の経過に伴いさらに高くなり、堆積終了時には 78～87% に達している。

交換性カリウム含量は堆積時間の経過に伴い高くなっている。全カリウム含量に対する割合をみると、原料では 57～93% でかなりの幅がみられる。牛糞尿とおがくず混合材料の割合は次第に高くなっているが、その他の材料では低くなっている。

交換性カルシウム含量の堆積時間の経過に伴う変化には、明瞭な傾向がみられない。全カルシウム含量に対する割合で示すと、各原料とも 66～81% の範囲にある。堆積時間の経過に伴い、いずれも割合が低くなっており、特に鶏糞とおがくず混合物が顕著である。

交換性マグネシウム含量の堆積時間の経過に伴う変化には、明瞭な傾向がみられない。全マグネシウム含量に対する割合で示すと、原料では 33～68% でかなりの幅がみられる。堆積時間の経過に伴い各材料とも割合が低くなっている。

以上の結果を総合してみると、各原料中の有効態や交換性成分含量のおのおの全無機成分含量に対する割合は、同じ畜種でもかなりの幅がみられる。このことは畜糞尿と木質物の混合割合に違いがあることや、堆積条件が必ずしも同一でないことによるものであろう。しかし堆積時間の経過に伴う全般的傾向と

Table 35. 畜糞尿と木質混合物の堆積段階における各形態別リン酸、カリウム、カルシウム、マグネシウム含量
 Contents of phosphorous, potassium, calcium and magnesium in different forms in the mixtures of
 livestock excreta and woody material at different piling stages.

(On a dry basis)

Piling period	Total P ₂ O ₅ (A) (%)	2.5% acetic acid soluble P ₂ O ₅ (B) (%)	B / A (%)	Total K ₂ O (C) (%)	Exchan- geable K (D) (%)	D / C (%)	Total CaO (E) (%)	Exchan- geable Ca (F) (%)	F / E (%)	Total MgO (G) (%)	Exchan- geable Mg (H) (%)	H / G (%)
Hog excreta- sawdust												
Raw material	3.20	1.98	61.9	1.00	0.65	65.0	2.59	1.33	51.4	1.34	0.27	20.2
90 days after	2.96	2.23	75.3	0.90	0.60	66.7	1.85	0.87	47.0	1.14	0.21	18.4
180 days after	4.33	3.46	79.9	1.11	0.82	73.9	2.81	1.02	36.3	1.61	0.36	22.4
240 days after	3.46	2.85	82.4	1.56	0.89	57.0	2.33	0.88	37.8	1.65	0.24	14.6
360 days after	3.54	2.75	77.7	1.60	1.01	63.1	2.53	0.87	34.4	1.40	0.22	15.7
Cattle excreta- sawdust												
Raw material	1.22	0.89	73.0	2.55	1.20	47.1	1.28	0.67	52.3	0.52	0.21	40.4
60 days after	2.59	1.91	73.8	2.21	1.12	50.7	2.07	1.16	56.0	0.96	0.36	37.5
120 days after	2.72	2.25	82.7	2.00	1.23	61.5	2.16	0.99	45.8	0.98	0.37	37.8
180 days after	2.31	1.90	82.3	2.03	1.39	68.5	1.89	0.88	48.1	0.93	0.36	38.7
300 days after	2.65	2.30	86.8	1.97	1.43	72.6	2.19	1.01	46.1	0.89	0.34	38.2
Cattle excreta- hardwood bark												
Raw material	1.69	1.33	78.7	2.23	1.60	71.8	2.74	1.64	59.9	0.52	0.19	36.5
90 days after	1.90	1.52	80.0	3.32	1.95	58.7	3.01	1.49	49.5	0.61	0.21	34.4
180 days after	2.66	2.23	83.8	2.94	1.82	62.2	3.75	1.66	44.3	1.12	0.24	21.4
300 days after	2.80	2.29	81.8	2.76	1.77	64.1	3.49	1.44	41.3	0.95	0.17	17.9
Chicken droppings- sawdust												
Raw material	1.91	1.40	73.3	2.27	1.75	77.1	2.89	1.66	57.4	0.90	0.31	34.4
60 days after	7.79	6.42	82.4	6.05	3.87	64.0	7.78	2.04	26.2	1.73	0.45	26.0
90 days after	7.77	6.78	87.3	6.01	4.12	68.6	8.10	2.09	25.8	2.15	0.58	27.0
150 days after	8.47	7.08	83.6	6.57	3.98	60.6	8.42	2.12	25.2	1.89	0.50	26.5

しては、有効態リン酸含量や全リン酸含量に対する割合は高くなっている。交換性カリウム含量は高くなるが、全カリウム含量に対する割合は低下している。交換性カルシウムおよびマグネシウム含量は一定の傾向がみられないが、おのおのの全無機成分含量に対する割合は低下している。

堆積終了時における有効態 および 交換性成分含量の、おのおのの全無機成分含量に対する 割合を示すと、有効態リン酸、交換性カリウムは70～90%で高い。交換性カルシウムとマグネシウムは64%以下であり、最低26%まで低下している。植物に対する肥料効果からみれば、堆積時間の経過に伴い主成分のリン酸とカリウムが有効化し、副次的成分と考えられるカルシウムとマグネシウムの大部分が不溶化の傾向にあるが、このことによって特に肥料効果が低下することは考え難い。一方では生糞尿の土壤施用にしばしばみられる高濃度の陽イオンによる障害が、軽減、消失することになるから、既に述べたように高濃度のアンモニア態窒素が低下することと関連して、堆肥化することは安全性の上からも効果的である。

IX 畜糞尿・木質混合物の植物に対する生育阻害性と堆肥化の関係

畜糞尿と木質混合物の植物に対する生育障害は、次のようなことが考えられる。

第1点は木質物に含まれるフェノール類などの生育阻害物質による障害であるが、この点に関してはV章で詳細に検討した。畜糞尿と木質混合物では、木質物が大部分を占める木質堆肥に比べて阻害性は低い。したがって通常行われている堆積期間を経過すれば、問題ないものと思われる。

第2点は窒素飢餓による生育障害であるが、畜糞尿混合の場合は窒素含量が高いので、材料の炭素率は30以下が多い。また比較的短期間の堆積で限界炭素率20程度まで低下する。したがってある程度の堆積期間を経過した堆肥を、通常の施用量で施用する場合は問題ないものと思われる。

第3点は土壤の還元状態による根の呼吸障害である。水田のように酸素供給の制約された環境で、かつ易分解成分が多量に存在する時は、土壤が還元状態になり、根の呼吸が衰えて障害を起こしやすい。また有機物が異常分解して植物に有害な物質を生成することも起こり得る。しかし畑地のように酸化状態の所に、通常の量を施用する場合はあまり問題ないものと思われる。

第4点は窒素含量の高い畜糞尿が無機化する際放出するアンモニアのガス障害と、高濃度の水溶性陽イオンによる障害が考えられる。この点が最も可能性が高いので、特に生物検定によって検討した。

(1) 実験方法

各試料とも絶乾重で1g相当の風乾物に、脱イオン水100ml加えて1時間振盪して濾過し、濾液を100mlまで減圧濃縮した液について、ハツカダイコンの種子を用いて生物検定を行った。

脱塩基処理は水浸出液50mlに2gのアンバーライトIRA410を加えて、攪拌しながら15分後に濾過し、濾液および洗浄液を10mlまで減圧濃縮して同様に行った。

直接堆肥について行った生物検定方法は、VII-1と同様である。

(2) 結果および考察

原料および各堆積段階の試料について行った生育テストの結果をTable 36に示した。

各原料とも発芽率、成長比数は不良であり、特に豚糞尿とおがくず混合物の原料ではまったく発芽しなかった。

堆積時間の経過に伴い発芽率、成長指数とも良好になるが、豚糞尿とおがくず混合物の場合は、180日後でもなお発芽しなかった。

Table 36. ハツカダイコンの生育に対する畜糞尿と木質混合物の影響
Influence of the mixtures of livestock excreta and woody material on the growth of radish seedlings.

Substance	Germination rate (%)	Growth index (%)
Cattle excreta-sawdust		
Raw material	75	94.8
45 days' piling	100	130.4
90 days' piling	100	164.4
Hog excreta-sawdust		
Raw material	0	—
60 days' piling	0	—
90 days' piling	0	—
180 days' piling	0	—
Cattle excreta-hardwood bark		
Raw material	55	68.4
90 days' piling	85	92.1
180 days' piling	95	111.4

注：成長指数 (%) = 試料の乾物重/対照区の乾物重 (0.192 g)

Remark : Growth index (%) = Dry weight of sample plant/Dry weight of the plant in control test (0.192 g).

Table 37. ハツカダイコンの生育に対する畜糞尿と木質混合物の水抽出液
および脱塩基処理の影響
Influence of coldwater extract and cation removal of the mixtures of livestock excreta and woody material to growth of radish seedlings.

Substance	Germination rate (%)	Growth index (%)	Short root rate (%)
Cattle excreta-sawdust			
Raw material	90	80.3	35
Raw material (Cation removed)	85	91.2	30
90 days' piling	100	129.0	10
90 days' piling (Cation removed)	100	114.9	0
Hog excreta-sawdust			
Raw material	100	92.4	20
Raw material (Cation removed)	100	98.4	10
90 days' piling	0	—	—
90 days' piling (Cation removed)	100	128.9	10

注：成長指数 (%) = 試料の乾物重/対照区の乾物重 (0.195 g)

塩基類はアンバニライト IR 410 で除去した。

Remark : Growth index (%) = Dry weight of sample plant/Dry weight of the plant in control test (0.195 g).
Cations are removed by Amberrit IR 410.

次に牛糞尿とおがくずおよび豚糞尿とおがくず混合物の原料と 90 日後の試料について、水浸出液、脱塩基処理液の生育テスト結果を Table 37 に示した。

牛糞尿とおがくず混合物では、発芽率には脱塩基処理の影響がみられなかったが、成長指数はむしろ低下する傾向にある。豚糞尿とおがくず混合物の場合、原料については処理の影響がみられなかったが、90 日後の試料では、発芽率、成長指数とも脱塩基処理によって著しく上昇した。水浸出液の pH はかなりアルカリであるが、脱塩基処理液はほぼ中性に近い値を示している（Table 38 参照）。以上のことは水溶性陽イオン濃度がかなり影響しており、濃度があまり高くない場合は成長が促進されるが、許容限界以上になると障害を与えるものと思われる。豚糞尿とおがくず混合物の場合、90 日後にアンモニア態窒素含量がかなり高い値を示すことから考えると、アンモニアを主体に他の水溶性陽イオンが相乗して阻害したものと思われる。

Table 38. 畜糞尿と木質混合物の pH に対する塩基除去の影響
Influence of cation removal on pH of the mixtures of livestock excreta and woody material.

Substance	Befor treament	After treatment
Cattle excreta-sawdust	8.50	7.50
Hog excreta-sawdust	8.87	7.42

Table 39. 堆肥化に伴う各性質の変化と熟度判定の手掛り（木質堆肥）
Changes in properties after compostization and clues to determine maturity (Woody compost).

Factor	Changes in properties	Clues to determine
Feel	hard to soft	quantification is difficult
Smell	woody to rotted	do
Total C content	decrease	low-level change
Total N content	increase	influenced by added materials
C/N ratio	fall	do
CEC	increase	different among law materials characteristic change
Alkali extractive	do	do
RF (humic acid)	do	irregular change
$\Delta \log K$ (humic acid)	decrease	do
CEC (humic acid)	increase	different among law materials
Ethanol-Benzen extractive	decrease	low-level change
Hemicellulose content	do	regular and comparatively high change
Cellulose content	do	different among law materials low-level change
Lignin content	increase	do
Elementary composition of lignin	increase of N content	different among law materials
Thermal property of lignin	slowdown of shape	quantification is difficult
CO ₂ release	decrease	different among law materials
Hydrolizable N content	do	do
Immobilized amount of inorganic N	do	high-level change

X 木質系堆肥の熟度指標の選定と基準値および参考値の策定

従来から稲わら堆肥の熟度は、手ざわり、材料の形状、色調などの感覚的判断によることが多かった。木質系堆肥についてもこのような方法を応用して判断してきたが、稲わら堆肥以上に経験を必要とする。このような方法は簡便であり、自家用堆肥の熟度の目安として実用的価値がある。しかし今日木質系堆肥の大部分は工業的規模で製造されており、商品化する際は熟度も科学的根拠に基づいて数値化し、客観的、普遍的に示す必要がある。

木質系堆肥の熟度の概念に植物に対する安全性と地力増強機能を取り入れた。このように熟度の到達目標が定まると、次に熟度を測定する因子の選択が必要になってくる。測定因子のなかには測定しにくいも

Table 40. 堆肥化に伴う各性質の変化と熟度判定の手掛り (畜糞尿・木質複合堆肥)

Changes in properties after compostization and clues to determine maturity (Composts composed of livestock excreta with woody material).

Factor	Changes in properties	Clues to determine
pH	fall	different among livestock species
EC	do	irregular change
Particle size distribution	livestock excreta-sawdust, large size fraction: increase livestock excreta-bark, middle size fraction: increase	high-level change do
Inorganic N content	NH ₄ -N : decrease NO ₃ -N : increase	regular change high-level change
Total C content	decrease	low-level change
Total N content	increase	different among livestock species
C/N ratio	fall	irregular change
CEC	increase	different between wood and bark characteristic change
Hemicellulose content	decrease	comparatively high-level change
Cellulose content	do	low-level change different between wood and bark
Lignin content	increase	different between wood and bark
Elementary composition of lignin	increase of N content	different between wood and bark, and among livestock species
CEC of lignin	increase	different among wood, bark and livestock species
Available P content	do	different among livestock species
Exchangeable K content	do	do
Exchangeable Ca content	decrease	do irregular change
Exchangeable Mg content	do	do

の、変化量の小さいもの、材料によって変化傾向が異なるものなど、指標になりにくい因子が多いので、指標の設定はかなり限定される。そこでこれまで明らかにしてきた堆肥化過程における種々の現象を解析し、熟度指標の選定と基準値の策定を検討した。Table 39, 40 にこれまでの実験結果や実用化試験および市販堆肥の調査結果を総合して、堆肥化に伴う主な性質の変化傾向と、その変化をとらえる因子を選出して、基準化が可能か否かの手掛りを記載した。そしてこれらの因子のなかから、さらに指標性の高いものを選定して基準値を策定した。

X-1 木質堆肥の熟度指標と基準値

X-1-1 施与した無機態窒素の有機化率

植物の窒素飢餓障害は、施用有機物の分解に伴う無機態窒素の有機化と密接な関係があるが、土壌中の無機態窒素の絶対量やその他気象条件、対象植物の種類、施用量、栽培管理など多くの条件が関係するので、有機化現象が直ちに窒素飢餓障害に結びつかないが、有機化率が高いと窒素飢餓の起こる可能性が高い。また堆肥化が進行するにつれて有機化が低下することは既に明らかになった。したがって有機化率を熟度指標として、基準値を策定する必要がある。

無機態窒素の有機化には主に易分解成分の分解が関係するので、稲わらなどに比べて難分解成分の多い木質物では、測定する場合の培養時間が問題である。筆者の実験では60日間とした。すなわち乾物1g相当の生試料に硫酸を $\text{NH}_4\text{-N}$ として30mg添加して、水分を最大容水量の約60%に調整しながら、28℃で培養した。培養後試料を10% KClで浸出し、浸出液の無機態窒素含量を測定して、試料が吸収する窒素含量の添加窒素含量に対する割合を有機化率とした。浸出液中の窒素含量が添加窒素含量と試料中の無機態窒素含量の合計以上の場合には、窒素が放出されたものと考えて無機化率として現した。

これまでの実験結果（V-8参照）や堆肥製造における調査結果などから、かなり堆肥化が進行して他の熟度の基準値に到達した堆肥でも、有機化率が20%程度を示す場合が多くみられた。これらの堆肥について、ハツカダイコンの種子を用いた生物検定の結果、特に窒素飢餓症状が認められなかったことなどから、有機化率20%以下（乾物当り）の堆肥を通常の栽培管理下で使用した場合は、窒素飢餓障害が起こりにくいので、この値を許容限界値と考え熟度の基準値とした。もちろん有機化の起こらないことや、無機化現象を示すことが望ましいが、木質物の特性を考慮した通常の栽培管理下における基準値と考えたい。

X-1-2 CEC および 0.5% NaOH 抽出物含量

さきの実験結果（V-5参照）から CEC は堆積初期段階の急激な増加が堆積時間の経過に伴い次第に緩慢になり、ほぼ一定の値で推移する傾向が認められた。このことについては初期段階におけるヘミセルロースの急激な分解から、リグニンの変質、分解に伴う官能基の増加によるが、分解がある程度まで進行すると、分解物による腐植の生成が始まり、官能基が減少するためと思われる。したがって CEC の変化傾向は分解過程と腐植化過程を反映しているものと思われるので、CEC の増加が緩慢になり一定の値に達した時点をも、腐植化過程が分解過程より優先する時期と考え、熟度の到達目標として基準値を策定した。木質物の CEC はおがくずと樹皮、または樹種によって異なるが、巨視的にみるとおがくずは樹種の違いがみられないので一括した。樹皮はヘムロックと広葉樹でかなり違いがみられるので区別し、3グループごとに基準値を策定して Table 41 に示した。

CEC に関与する成分はアルカリで抽出されるから、CEC とアルカリ抽出物量とは関係が深い。さきに筆者らの行ったラワンおがくずの堆肥化実験では、5%濃度の NaOH 抽出物量と CEC との間に相関が

Table 41. CEC と 0.5% NaOH 抽出物含量による木質堆肥の熟度の基準値
Guideline for determination of maturity on woody composts, based
on the content of 0.5% NaOH extractive and CEC value.

(Ash free and dry)

Kind of compost	Index of judgment	Raw material	Un-matured compost	Matured compost
Sawdust compost	Content of 0.5% NaOH extractive (%)	<13	14~25	>26
	CEC (m.e./100g)	<13	14~45	>46
Hardwood bark compost	Content of 0.5% NaOH extractive (%)	<15	16~22	>23
	CEC (m.e./100g)	<40	41~65	>66
Softwood bark compost	Content of 0.5% NaOH extractive (%)	<30	31~40	>41
	CEC (m.e./100g)	<42	43~85	>86

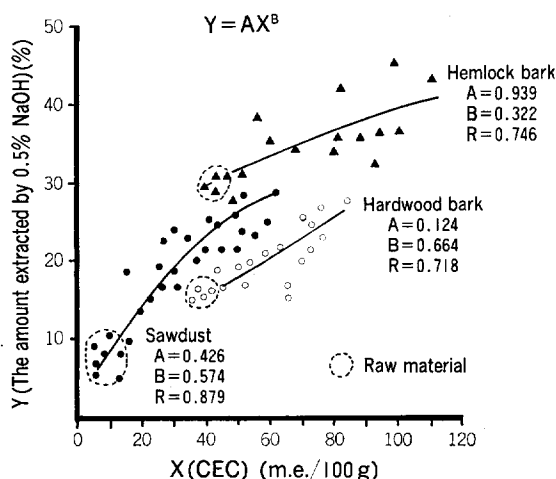


Fig. 39. CEC と 0.5% NaOH 抽出物含量の相関関係
Correlation between CEC and the content of 0.5% NaOH extractive.

みられた。しかし樹皮の場合、この濃度ではポリフェノール類のかかなりの部分が加水分解されて溶出するため、おがくずとは異なる傾向にある。また濃度が低い程リグニンの溶出量も少いので、腐植の抽出と同様に 0.5% NaOH を用いて沸騰浴中で 30 分間抽出を行い、抽出物含量と CEC の関係を検討した。

材料の CEC 値で区分したグループごとに各堆積段階の CEC を X 軸に、0.5% NaOH 抽出物含量を Y 軸にとり、図示すると Fig. 39 のとおりである。この図から両者の関係を求めると、3 グループとも最も相関の高い式として $Y = AX^B$ が成立し、相関係数はおがくず 0.879、ヘムロック樹皮 0.746、広葉樹皮 0.718 の値が求められた。以上のような相関が得られたことから、0.5% NaOH 抽出物含量を熟度判定の指標に採用した。CEC との関連で関係式から求めた基準値を Table 41 に示した。

X-1-3 ヘミセルロース含量

ラワンおがくず、ヘムロック樹皮とも材料中のヘミセルロース含量は 16~18% でほぼ等しく、他の堆肥材料に用いられる木質物も平均 20% 程度⁵⁵⁾ で大差ない。堆積時間の経過に伴い減少するが、その傾向はセルロースやリグニンに比べてかなり大きい結果が得られた。堆肥化の第一段階は易分解成分を出来る

だけ分解させることであるから、ヘミセルロースの減少は熟度の目安として重要である。既に述べたように短期間における植物遺体の分解では、ヘミセルロースの消費はセルロースより良好であるが、ヘミセルロース中には難分解性の多糖類が存在するため、一部が分解に対して抵抗力があることや、分解過程で微生物によって再合成されることが、WAKSMAN¹¹⁸⁾やその他の研究者によって明らかにされている。これに対してセルロースは微生物による再合成がないこと、難分解性の多糖類を含まないことなどから、長期間の分解過程ではヘミセルロースよりも指標性が高いことも考えられる。しかし木質堆肥の熟度判定は、易分解成分がほぼ完全に分解、消失する時点を目安とするものではなく、主として易分解成分の分解に基因する窒素飢餓障害が起こらない程度まで、できるだけすみやかに易分解成分を減少させることをねらいとしているから、堆肥化の初期段階から比較的速やかに分解するヘミセルロースを指標として、その含量から基準値を設定することは妥当性がある。特に他の有機成分に比較して変化が規則的であり、材料による含量の違いも少ないので指標設定しやすい。

原田ら¹⁹⁾は炭水化物含量の高い都市ごみコンポストの腐熟度の指標として、ヘミセルロースとセルロース態炭素の全炭素に占める割合をパーセントで表示して還元糖割合とした。稲わら、都市ごみとも還元糖割合は熟度の進行に伴い低下するので、堆肥の腐熟度判定の目標値として提唱している。井ノ子ら²¹⁾は炭素率 20 以下、全炭素含量 2% 以上のものでは、還元糖割合はほとんど 35% 以下の値を示したことから、この値以下が目標値として妥当であると述べている。

筆者の実験結果ではヘミセルロース含量が 12% 程度まではやや急激に減少するが、次第に緩慢になった後はあまり変動なく推移する傾向にある。含量 12% は原料中のヘミセルロース含量に対する分解率が 25~30% に相当し、この時点におけるセルロースとリグニンの 3 主成分を合計した分解率は、おがくずで約 43%、樹皮で約 59% となり、主成分の約 50% が分解されたことになる。またヘミセルロース含量 12% 以下の堆肥は、窒素の有機化率を基にした熟度判定の基準値とも、ほぼ一致することなども勘案して 12% 以下（無灰分乾物当たり）を基準値とした。

X-2 畜糞尿・木質複合堆肥の熟度指標と基準値

X-2-1 粒 径 組 成

ある程度堆積時間が経過すると、粗粒径画分割率が減少して相対的に中粒径画分割率が増加するが、両画分とも一定の値に達するとはほぼこの状態で推移する傾向がみられた。この傾向は畜糞尿や木質物の分解に伴う物理的性質が安定方向にある結果であるが、同時に化学的性質の変化も関連しているものと思われる。そこで化学的性質を CEC で現わし、両者の関係を求めた。Fig. 40, 41 に堆積後 30 日経過ごとの粗粒径画分と中粒径画分の全重量に対する重量割合の変化を X 軸に、CEC の変化を Y 軸にとり図示した。重量割合についてみると、粗粒径画分はいずれも 30~90 日後までは増加するが、その後減少して再び増加する傾向にある。この場合の増減幅は、堆積初期から 180~240 日後までは大きく、その後小さくなる。中粒径画分についてみると、豚糞尿とおがくず混合物では 30 日後、牛糞尿とおがくず混合物では 60 日後に一時減少するが、増加幅は堆積初期に大きく次第に小さくなり、ほとんど変動がみられなくなる。増加幅が小さくなる時期は粗粒径画分の変動幅が小さくなる時期とほぼ一致している。

一方 CEC についてみると、粗粒径、中粒径画分とも、堆積初期から増加傾向にある。その程度は 30~90 日後にかなり小さくなる時期もみられるが、全般的には初期から 180~240 日頃までは大きく、その後小さくなる。増加幅が小さくなる時期は、重量割合の変動幅が小さくなる時期とほぼ一致する傾向にある。

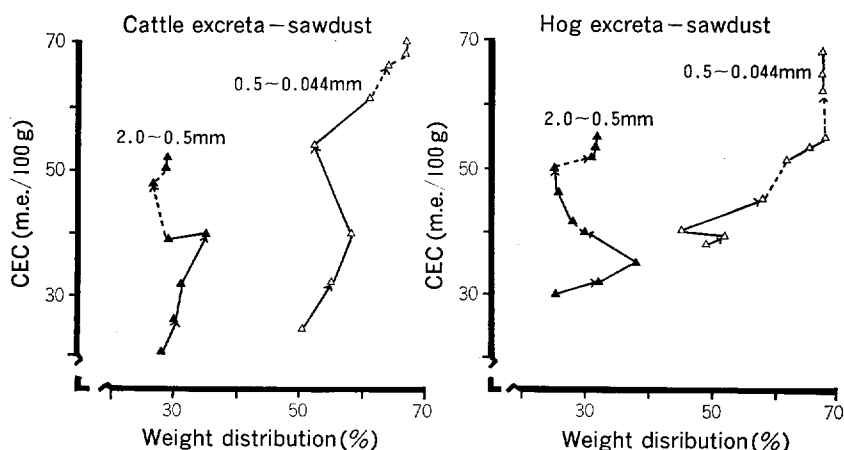


Fig. 40. 畜糞尿とおがくず混合物の C E C と粒径別重量配分割合の関係
Relation between weight distribution and CEC in 2 fractions divided by
the size of particle of the mixtures of livestock excreta and sawdust.

注：図中の測定値は30日ごとに示した。

Remark : Measuring values in the figure are given every 30 days.

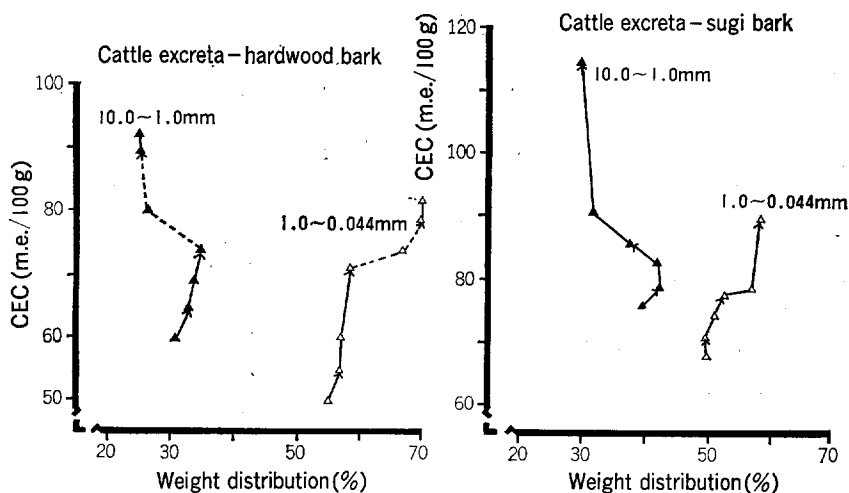


Fig. 41. 畜糞尿と樹皮混合物の C E C と粒径別重量配分割合の関係
Relation between CEC and weight distribution in 2 fractions divided by
the size of particle of the mixtures of livestock excreta and bark.

注：図中の測定値は30日ごとに示した。

Remark : Measuring values in the figure are given every 30 days.

牛糞尿とスギ樹皮混合物では、このような傾向が認められなかった。堆積期間が150日程度で他の材料に比べて短期間であることによるが、さらに堆積時間の経過に伴って同様の傾向を示すものと思われる。

以上のことから粗粒径画分、中粒径画分割合の変化は、CECで現した化学的性質の変化に反映しているものと思われるので、CECの基準値を基にした粒径組成の基準値を策定することは可能である。CECの変動幅および粗粒径画分、中粒径画分の変動幅が最小となる時点を末熟状態と完熟状態の界として基準値を示すと Table 42 のとおりである。

Table 42. 有機物の粒径組成による畜糞尿・木質複合堆肥の熟度の基準値

Guideline about maturity on the composts composed of livestock excreta with woody material particle size classes based on weight distribution. (Ash free and dry)

Kind of compost	Section	2.0~0.5mm (%)	0.5~0.044mm (%)	<0.044mm (%)
Composts composed livestock excreta with sawdust	Unmatured compost	>30	50	>20
	Matured compost	<25	>65	10
Kind of compost	Section	10.0~1.0mm (%)	1.0~0.044mm (%)	<0.044mm (%)
Composts composed livestock excreta with bark	Unmatured compost	30~40	50~55	10~15
	Matured compost	<25	>65	10

X-2-2 無機態窒素含量の全窒素含量に対する割合

生の畜糞尿を直接土壤に施用すると、植物に対して生育障害を起こす危険性がある。易分解性含窒素化合物に富む畜糞尿の急激な分解で、発生する多量のアンモニアの濃度障害と、異常還元が原因であるが、堆積初期段階の堆肥でもアンモニア態窒素含量がかなり高い結果が得られているから、このような障害の起こる可能性は十分考えられる。さきの実験結果から堆積時間の経過に伴い減少した後に、ほぼ一定の低レベルで推移する傾向がみられた。この時点の含量は畜糞尿の種類、混合量、堆肥化の方法などでやや異なるが、全窒素含量に対する割合で示すと、各堆肥とも大差なく約5%である。この割合に達した堆肥について、ハツカダイコンの種子による生物検定の結果では、特に異常が認められなかった。以上のことからアンモニア態窒素含量を熟度判定の指標とし、全窒素含量に対する割合が5%以下を基準値とした。しかし基準値に達した場合でも、アンモニア態窒素含量の高い堆肥では、なお還元状態が懸念される。実験結果が示すように、アンモニア態窒素含量と硝酸態窒素含量の推移からみて、硝酸態窒素含量は指標性が高結いので指標に採用し、全窒素含量に対する割合が5%以上を基準値とした。

X-2-3 C E C

堆積初期段階の CEC の増加は、ヘミセルロースの分解で生ずるカルボキシル基の増加と関係の深いことは、既に VI-5-(2) で明らかにした。さらに堆積時間が経過すると、水洗法で分画した画分の CEC が、堆肥の CEC を上回る現象については、リグニンの変質、分解がかなり進行している結果と考えられる。しかしその後は堆積時間が経過しても、あまり変動なく推移する傾向にあるが、このことについては分解に伴う官能基の増加が鈍化したことや、腐植の生成に伴う減少が考えられる。したがって分解と腐植化が同時併行的に進行する過程を把握できる因子として、CEC は指標性が高い。実験結果 (Fig. 36, 37 参照) から、おがくず材料では中粒径画分 (粒径 0.5~0.044 mm)、樹皮材料では粗粒径画分 (粒径 10.0~1.0mm) の CEC が、堆肥の CEC 値より高くなる時点は、腐植化過程が優先し始めた時点と考えられるので、この時点の CEC を基準値とした。おがくず材料では 61 m. e./100 g 以上 (無灰分乾物当たり)、樹皮材料では 86 m. e./100 g 以上 (無灰分乾物当たり) を基準値とした。

X-2-4 ヘミセルロース含量

主な堆肥材料の有機成分組成を Table 43 に示した。ヘミセルロース含量は他の有機成分に比べて材料

Table 43. 堆肥原料の有機成分組成
Composition of organic component in raw materials for compost.

Raw material	Hemicellulose (%)	Cellulose (%)	Lignin (%)
Buna (<i>Fagus</i> spp.) wood ⁵⁶⁾	21.4~27.8	51.9~61.2	18.3~24.2
Akamatsu (<i>Pinus densiflora</i>) wood ²⁰⁾	13.7~23.8	48.6~58.3	24.9~31.6
Akamatsu outer bark ²⁰⁾	13.5	23.4	55.8
Akamatsu inner bark ²⁰⁾	19.4	24.8	20.4
Hog excreta ³¹⁾	23.4	3.6	20.1
Cattle excreta ³¹⁾	23.0	6.1	20.5

による違いが比較的小さく、14~28%の範囲であり、筆者の実験材料でも18~20%の含量である。このように材料が違っても含量にあまり大差ないことは、基準値設定には好都合である。

堆肥化の第一段階は易分解成分をできるだけ分解、減少させることであるから、易分解性で初期段階に最も減少するヘミセルロース含量を因子として指標を検討し、基準値を設定することは妥当と考えられる。実験結果によれば指標の一つであるCECと関係があり、変化傾向が規則的であることから指標性が高い。含量の急激な減少が緩慢になってはば一定の値に達する時期は、初期段階の分解が一段落した時期と考えられるので、この時期の含量を到達目標とした。材料によって多少異なるが、約12%であるから12%（無灰分乾物当たり）を上限として、それ以下を基準値とした。この基準値は木質堆肥の基準値と一致したが、材料中の含量に大差なく、堆肥化に伴う変化傾向が類似しているためと思われる。

X-3 木質系堆肥の熟度の参考値

従来から窒素飢餓障害にかかわる熟度を判定する指標として、窒素率が採用されており、炭素率20を限界炭素率としてこれ以下を熟度判定の目標値としている報告^{18) 61)}がある。また全窒素含量2%程度を熟度判定の目標値として提唱している報告^{31) 73)}もみられる。これらの目標値はいずれも易分解成分の多い稲わら堆肥や、下水汚泥を含めた都市ごみコンポストの値であるから、木質系堆肥のように難分解成分の多い材料から作った場合は、必ずしも適用し難い。高橋¹⁰¹⁾は木質堆肥について全窒素含量1.25%以上、炭素率35以下を「良」として品質判定規準を設定している。そのほか特例として広葉樹皮を10数年以上自然発酵させたものは炭素率が50~70で高いが、十分木材質の分解が進んでいるので、心配ないとしており、また全窒素含量や炭素率は添加材料の種類、配合量、作業管理の影響が大きく、必ずしも熟度を忠実に現しているとは限らないと述べている。

筆者の実験結果によると、ラワンおがくずとヘムロック樹皮別の堆肥では、炭素率と無機態窒素の有機化との間に相関がみられたが、木質堆肥全体では相関がみられなかった。堆肥化の進行に従って炭素含量が減少し、全窒素含量は増加するので炭素率は低下するが、360日間堆積した場合でも全炭素含量の減少は4%、全窒素含量の増加は0.2%程度であり、したがって炭素率は10~20程度低下するに過ぎない。このように堆肥化によって炭素含量を減少させ、炭素率を下げることはあまり期待できない。反対に窒素含量は窒素源を添加することによって高めることはできるが、このような手段は必ずしも堆肥化を促進する有効な手段とはいえない。単に窒素を添加して見かけ上の炭素率を低下させるだけでは、熟度のねらいとする安全性についての保障も得られない。したがって全窒素含量や炭素率は、堆肥化と関係なく人為的にコントロールできるので、熟度判定の指標に採用することには問題がある。しかし、従来から慣例的に

用いられている因子であり、堆肥化の進行状態を知る上での目安になり得るものと思われる。この場合に窒素については、堆肥化過程を経過した窒素が添加直後の窒素かをチェックする必要がある。堆積時間の経過に伴ってアンモニア態窒素含量が減少し、硝酸態窒素含量は増加するが、堆積 150～360 日後は、アンモニア態窒素含量の全窒素含量に対する割合が 3 % 以下に低下し、硝酸態窒素含量の割合が 3 % 以上に増加する傾向がみられた（Table 6 参照）。この状態まで堆積すると、他の基準値もほぼ満足する結果が得られるので、これらの数値からみた窒素形態は堆肥過程を経過したものと判断できる。

木質堆肥の製造にあたっては、分解促進に必要最低限の窒素含量として、原料配合時の含量が 1.0～1.3 % になるように添加量を調整している。堆肥化によって窒素含量は 1.2～1.5 % まで増加するので、上限をとって 1.5 % を参考値とした。したがって堆肥の全炭素含量を 45 %、全窒素含量を 1.5 % を目標に炭素率を計算すると 30 が参考値となる。

以上のことを取りまとめると、全窒素含量：1.5 % 以上（乾物当り）、アンモニア態窒素含量の全窒素含量に対する割合：3 % 以下、硝酸態窒素含量の全窒素含量に対する割合：3 % 以上、炭素率：30 以下を参考値とした。

次に畜糞尿・木質複合堆肥の参考値について述べる。Table 31 に示したように畜糞尿の種類や配合割合で違いがみられるが、原料中の全窒素含量は 1.4～2.4 %、炭素率は 21～33 の範囲である。堆積 45 日後にはその差が小さくなって全窒素含量 1.5～2.2 %、炭素率 23～30 を示した。これらの数値からは木質堆肥の参考値に達したことになる。しかしこの程度の堆積期間では堆肥化はあまり進行せず、特にアンモニア態窒素含量がかなり高いので（Fig. 34, 35 参照）、高濃度のアンモニアによる生育障害が問題になる。このように畜糞尿・木質複合堆肥でも、全窒素含量や炭素率は熟度判定因子としての指標性が低い。しかし反面窒素飢餓障害の目安になり得るので、参考値として全窒素含量 1.5 % 以上（乾物当り）、炭素率 30 以下を提案した。さきに基準値としたアンモニア態および硝酸態窒素含量の全窒素含量に対する割合と併用すれば、一層熟度判定に役立つものと思われる。

各堆肥ごとに選定した各指標は、相互に関係が深いので、一つの指標が基準値に達した場合は、他の指標もおおよそ基準値に達することが多い。しかし必ずしも個々の指標が堆肥全体の熟度を代表するものとは限らない。したがってチェックした堆肥が全ての基準値に適合する場合は問題ないが、必ずしもそのようなケースばかりとは限らないから、分析結果を検討して総合的に判断することが大切である。

X-4 生物検定による熟度判定

堆肥の安全性は基準値に照合して十分判断できるが、なお一層この点を確かめるためには、種子や幼植物を用いて生物検定を行うことが必要である。

木質系堆肥の植物に与える生育障害は、生育阻害物質の影響、無機態窒素の有機化に伴う窒素飢餓、アンモニアやその他の水溶性陽イオンによる濃度障害等が考えられる。これらの障害はそれぞれ単独で発現したり、重複して発現する場合もみられる。検定結果を定量的に把握する必要がなければ、生育状態から定性的に判定する方法が、実用上問題ないと考えられるので、この方法について述べる。

方法：農林水産省野菜試験場では、トマトやキュウリの幼苗を用いて幼植物検定法¹⁰²⁾で行っている。そのほかコマツナ、ハクサイなどでも検定しているが、筆者は以前からハツカダイコンの種子を用いて、発芽および生育状態から検定を行っている。方法として基土は特に限定せずに、現場で得られる畑地の表層土を 5 mm 目のふるいでふるって用いる。検定用資材と基土の配合比率は客積比で 1 : 1 としてよく混

合する。そのほかに基土のみを対照に用いる。各土を直径 10 cm、深さ 7 cm の素焼鉢につめて灌水し、土を落ち着かせてから、あらかじめ選別したハツカダイコンの種子 20 粒を播種する。栽培中の温度は 28 ~ 10°C に保つことが望ましい。約 20 日間栽培し、この間の発芽および生育状態を観察する。さらに検定終了時に注意深く掘り取って、根の状態や苗高、乾物重などを調査する。

判定基準：発芽率の極端に悪いものや生育の遅れるもの、葉色が黄褐色を呈するものや緑色の淡いもの、クロロシス症状を呈するもの、根の先端が丸味を帯びたり、褐変しているもの、根が土に侵入できないものなどの観察結果と、苗高、乾物重が対照区に比較して極度に不良なものは、未熟な堆肥として不適当とする。

XI 摘 要

この報告では木質物および畜糞尿と木質物混合の堆肥化過程における種々の現象を明らかにした。さらにそれらの結果から熟度判定の指標を選定して基準値を策定した。

1. 木質系堆肥の名称について

木質物を主原料とした堆肥および木質物と他の堆肥材料の混合物を原料とした堆肥を総称して木質系堆肥とした。

前者は従来通りおがくず（のこくず）堆肥および樹皮（パーク）堆肥とした。

後者のうち今日最も多く販売、使用されている畜糞尿との混合物から製造される堆肥は、両者の特質を具えた堆肥であるから、複合堆肥と呼ぶことにした。下水汚泥などの都市ごみと木質物から製造される堆肥についても、複合堆肥（複合コンポスト）の名称が適当と考えられる。

2. 木質系堆肥の熟度についての考え方

熟度の概念に安全性と地力増強機能を取り上げ、普通の栽培管理下で堆肥を施用した場合、植物の生育に障害を起こさないことと、地力増強機能が一定レベルまで向上している状態を完熟とした。

3. 木質物の堆肥化過程における化学的性質の変化

実験に用いたラワンおがくず、ヘムロック樹皮とも、エタノール・ベンゼン混液、冷水および熱水の各抽出物含量は、堆積時間の経過に伴い減少し、1%, 5% NaOH 抽出物含量は増加した。

全炭素含量は減少し、全窒素含量は増加するので炭素率は低下するが、いずれも顕著な傾向はみられなかった。

アンモニア態窒素含量は堆積初期段階でかなり高く、その後次第に低下した。硝酸態窒素含量はアンモニア態窒素含量が低レベルに達すると徐々に増加するが、顕著な傾向はみられなかった。

加水分解性窒素含量は堆積時に最も高く、次第に低下して 150 日頃に最低となり、その後やや増加傾向がみられた。

CEC は堆積初期段階は急増するが、その後次第に緩慢になり、ほぼ一定の値で推移した。

ラワンおがくずのヘミセルロース含量は、堆積初期段階に急減し、300 日後は 10% の含量まで低下した。セルロースおよびリグニン含量の減少には特徴的傾向はみられず、2 ~ 5% の減少に過ぎない。

ヘムロック樹皮のヘミセルロースも堆積初期段階に急減し、200 日後は 10% の含量まで低下した。セルロース含量の低下は約 4%, リグニン含量の低下は約 7% に過ぎない。

窒素化合物は両材料とも増加したが、特にヘムロック樹皮は堆積初期段階から急増する傾向がみられ

た。

リグニン（KLASON リグニン）の質的变化についてみると、両材料とも C : H, C : O, C : N 比およびメトキシ基含量は低下した。窒素含量は増加すると共に、次第に強固な結合形態に変化した。発熱量は低下傾向にあり、CEC は堆積初期段階で急増するが、いったん減少した後再び徐々に増加した。

4. 木質堆肥の土壌における分解と施与した無機態窒素の有機化

分解率は両材料とも堆積時間の経過に伴い小さくなる傾向を示した。0.5% NaOH で処理（抽出物および腐植除去）した堆肥は、無処理の堆肥よりも分解率が小さかった。

おがくずや樹皮別の NaOH 処理、無処理の系列では、炭素率が小さい程分解率も小さいが、堆肥全般については相関がみられなかった。

窒素の有機化現象は、かなり堆積時間の経過した堆肥でもみられず、有機化現象を示したが、有機化率は時間の経過に伴い低下した。

同一材料の同一処理系列の場合は、炭素率が小さい程分解率、有機化率が小さいが、堆肥全般については相関がみられなかった。

5. 木質物の堆肥化過程における腐植の生成と推移

腐植組成：アルカリ可溶腐植含量は堆積時間の経過に伴い段階的に増加した。

腐植酸の元素組成および化学的性質：腐植酸様物質（原料から分離した腐植酸の仮称）の元素組成は、両材料ともほぼ同一組成と思われた。メトキシ基含量はラワンおがくずが高く、CEC はヘムロック樹皮が高かった。

腐植酸の元素組成はラワンおがくずで H, N 元素が増加し、O 元素が減少傾向を示した。ヘムロック樹皮では N, O 元素が増加した。メトキシ基含量と CEC は両材料とも増加した。

堆積 360 日後の腐植酸でも土壌腐植酸より腐植化度が低く、メトキシ基含量や CEC は材料の影響を受けて固有の値を持った極めて初期段階の形態を示した。

腐植酸の熱特性：ラワンおがくずの腐植酸様物質の DSC 曲線から、フェノール酸、タンニン、ホロセルロース、リグニンの特徴が認められた。

ラワンおがくず堆肥の腐植酸の DSC 曲線からは、ホロセルロース、フェノール酸、タンニン、リグニンの特徴が認められたが、堆積時間の経過に伴いホロセルロースは劣化、分解状態で存在しており、またリグニンがかなり優先しているものと思われた。また腐植物質と思われる発熱ピークが出現し、次第に明瞭な形状に変化した。

ヘムロック樹皮の腐植酸様物質の DSC 曲線からは、樹皮フェノール酸 II, III 型、フロバフェンなどの特徴が認められた。

ヘムロック樹皮堆肥の腐植酸の DSC 曲線からは樹皮フェノール酸 II, III 型、リグニン、タンニンなどが劣化、分解した状態で存在するものと思われた。また腐植物質と思われる発熱ピークが出現し、次第に明瞭な形状に変化した。

発熱量は両材料とも腐植酸様物質が最も高く、腐植酸では堆積時間の経過に伴い次第に低下した。

6. 有機成分から腐植酸様物質の生成実験

p-ヒドロキシ安息香酸、バニリン酸およびバニリンの各水溶液に、ペプトンを加えて 28°C で培養した。濃度 500 ppm では 120 日後にフェノールの特徴が消失した。2,000 ppm で 140 日間培養した結果、 $\Delta \log$

K 0.514~0.755, RF 27.9~72.8 の性質を示す腐植酸様物質が得られた。

α -セルロースとホロセルロースを前記と同様の条件で 140 日間培養した結果, RF 6.5, 7.5 および $\Delta \log K$ 0.923, 1.024 の性質を示す腐植酸様物質が得られた。

両材料から分離した KLASON リグニンを前記と同様の条件で 60 日間培養した結果, それぞれ $\Delta \log K$ 1.021, 0.665 の性質を示す腐植酸様物質が得られた。

7. 木質物の植物に対する生育阻害性と堆肥化の関係

新鮮な木質物について, ハツカダイコンの種子による生物検定の結果, おがくずではカラマツ, 日本産およびアメリカ産ヒノキ, 樹皮では日本産ヒノキ, ヘムロック, カラマツ, カシ類などに阻害性が顕著に認められた。

木質物のエタノール抽出部分に阻害性が強く, 特にヒノキおがくず, カラマツ樹皮に顕著に認められた。

5 樹種のおがくずと樹皮およびこれらの木質物から作った堆肥 (100 日間堆積) の水抽出液から, パーパクロマトグラフィー法でバニリン酸, p -ヒドロキシ安息香酸のほか 2, 3 のフェノール酸を検出した。希 NaOH による加水分解液から検出されたフェノール酸の種類は, 各材料とも水抽出液よりも多く, 木質物よりも堆肥に多い傾向がみられた。

主なフェノール類について生物検定の結果, いずれも濃度 250 ppm で阻害性が現れ, 1,000 ppm でかなり強く認められた。

バニリン酸の微生物による分解実験の結果, 殺菌培地ではまったく分解しなかったが, 無殺菌培地では比較的速く分解した。培養温度 30°C が最も分解がよく, 45°C, 60°C の順に劣る結果が得られた。

8. 畜糞尿・木質混合物の堆肥化過程における理化学的性質の変化

各材料の粒径組成は, 堆積初期段階から中期段階は著しく変動するが, その後はほぼ一定になりこの状態で推移した。

全炭素含量は堆積初期段階から中期段階は堆積時より高くなるが, その後は減少傾向を示した。

全窒素含量は豚糞尿材料では堆積時に最も高く, 増減変動しながら推移するが, 360 日後において堆積時より低かった。牛糞尿材料では 45~90 日頃に最高に達し, その後やや低下したが, 300 日後には原料よりもかなり高かった。

炭素率は各材料とも 25 程度の値で推移するが, 規則性はみられなかった。

アンモニア態窒素含量は堆積時か堆積初期段階に最も高いが, 堆積時間の経過に伴い急激に低下した後ほぼ一定の低レベルで推移した。

硝酸態窒素含量はアンモニア態窒素含量が低レベルに達した頃から増加する傾向を示した。

CEC は次第に増加してほぼ一定のレベルに達した後この状態で推移した。各粒径画分の CEC も増加するが, 初期段階は常に堆肥の方が大きかった。しかし 150~250 日頃からはおがくずは中粒径画分, 樹皮は粗粒径画分の CEC が堆肥を上廻った。

ヘミセルロース含量は次第に減少し, 240~300 日後の減少率は 31~49% を示した。

セルロース含量も減少するが, 減少率は低く 4~9% に過ぎなかった。

リグニン含量はおがくず材料では 30~54% の増加率を示した。樹皮材料では堆積初期段階で原料よりも低くなり, その後増加したが原料程度の含量に過ぎなかった。

各原料から分離したリグニンの発熱量が最も高く、次第に低下した。またおがくずから分離したリグニンの CEC は 35~50 m. e./100 g, 樹皮から分離したリグニンの CEC は 100~110 m. e./100 g 値を示したが、堆積時間の経過に伴いさらに増加した。

全カリウムおよび交換性カリウム含量は、全般的に高くなる傾向を示した。交換性カリウム含量の全カリウム含量に対する割合は、特に大きな変化がなく、150~300 日後で 60~70% の範囲にとどまった。

全カルシウム含量は高くなり、特に鶏糞材料で顕著な傾向がみられた。交換性カルシウム含量にははっきりした傾向がみられなかったが、全カルシウム含量に対する割合は次第に低下して、150~300 日後に 25~40% を示した。

全マグネシウム含量はやや高くなるが、交換性マグネシウム含量はあまり変化がみられなかった。交換性マグネシウム含量の全マグネシウム含量に対する割合はやや低下して、150~300 日後は 16~36% を示した。

9. 畜糞尿・木質混合物の植物に対する生育阻害性の生物検定

ハツカダイコンの種子を用いた生物検定の結果、ほとんどの原料に阻害性がみられた。

堆積時間の経過に伴い次第に阻害性は軽減したが、豚糞尿とおがくず混合物では 180 日後でもまったく発芽せず、かなり強い阻害性を示した。

10. 木質堆肥の熟度指標と基準値

1) 施与無機態窒素の有機化率 施与した無機態窒素の有機化率が高いと植物に窒素飢餓を与える可能性が高い。しかし堆肥化に伴って有機化率が低下することから、有機化率は熟度の重要な指標である。実験結果や生物検定結果から、施与した無機態窒素の有機化率 20% 以下（乾物当たり）を基準値とした。

2) CEC CEC はヘミセルロースやリグニンの分解および腐植の生成と関係が深く、変化傾向が規則的であることから指標に採用した。変化傾向が急激な増加から緩慢になり、一定の値に達した時点を、未熟状態と完熟状態の界として基準値を策定し Table 41 に示した。

3) 0.5% NaOH 抽出物含量 0.5% NaOH 抽出物は官能基を有するので CEC との関係が深い。両者間に相関性が高いので指標に採用し、CEC との関連で策定した基準値を Table 41 に示した。

4) ヘミセルロース含量 ヘミセルロース含量は植物の窒素飢餓と関係が深い。堆肥化の初期段階での減少が大きく規則的であることから、指標に採用した。急激な減少が緩慢になる時点の含量は、CEC の基準値とほぼ一致することから、この時点の含量を上限として、12% 以下（無灰分乾物当たり）を基準値とした。

11. 畜糞尿・木質複合堆肥の熟度指標と基準値

1) 粒径組成 堆積時間の経過に伴う粒径組成の変化と CEC で示した化学的变化に整合性が認められたので、粒径組成を指標として策定した基準値を Table 42 に示した。

2) 無機態窒素含量 アンモニア態窒素含量が高いと植物に生育障害をおこす可能性があるが、堆積時間の経過に伴い減少するので、熟度の指標に採用した。減少傾向と生物検定の結果から、全窒素含量に対する割合が 5% 以下を基準値とした。

硝酸態窒素含量は堆肥の酸化状態を示す因子として指標性が高いので採用し、全窒素含量に対する割合が 5% 以上を基準値とした。

3) CEC CEC の増加はヘミセルロースやリグニンの分解および腐植の生成と関係が深く、傾向が規

則的であることから熟度の指標に採用した。木質材料別に策定した基準値は、次のとおりである。畜糞尿・おがくず複合堆肥：61 m. e./100 g 以上（無灰分乾物当たり）、畜糞尿・樹皮複合堆肥：86 m. e./100 g 以上（無灰分乾物当たり）。

4) ヘミセルロース含量 堆積初期段階の減少率が大きく、傾向が規則的であるから指標に採用し、CEC との関連で含量 12% 以下（無灰分乾物当たり）を基準値とした。

12. 木質系堆肥の熟度の参考値

以上の基準値のほか、窒素飢餓障害にかかわる要素をとりあげ、熟度の参考値を提案した。

1) 木質堆肥の熟度の参考値

全窒素含量：1.5% 以上（乾物当たり）

アンモニア態窒素含量の全窒素含量に対する割合：3% 以下

硝酸態窒素含量の全窒素含量に対する割合：3% 以上

炭素率：30 以下

2) 畜糞尿・木質複合堆肥の熟度の参考値

全窒素含量：1.5% 以上（乾物当たり）

炭素率：30 以下

13. 生物検定による熟度判定

各基準値に合格した堆肥でも、なお一層安全性を確認するために生物検定を必要とする。

生物検定はハツカダイコンの種子を用い、発芽および生育状態から判定する方法を採用した。

判定基準は、発芽率の極端に悪いものや遅れるもの、葉が黄褐色や緑色の淡いもの。クロロシス症状を呈するもの、対照区より極端に生育の劣るものなどは未熟な堆肥であり、不適当とした。

引 用 文 献

- 1) AARON, J. A., DEMAR, W. H. and J. H. SMITH : Toxicity to garden pease of certain finely ground wood and barks mixed with Soil. *Agron. Jour.* **55**, 358~360, (1963)
- 2) 阿部房子：木材および木質材料の熱的性質に関する研究（第 1 報），木材の示差熱分析について，*木材誌*，**14**，98~103，(1968)
- 3) 青山正治・熊田恭一：コンポスト腐熟過程における窒素形態変化能の推移，*日土肥誌*，**53**，142~148，(1982)
- 4) ———・柴田三香・熊田恭一：物理分画した数種の堆肥の性状とコンポストの腐熟過程の解析，*日土肥誌*，**53**，337~343，(1982)
- 5) 有馬孝禮：木材および木材構成成分の示差走査熱量測定（第 1 報），木材の熱重量測定および示差走査熱量測定，*木材誌*，**19**，435~442，(1973)
- 6) 麻生末雄・境 功：フミン酸の肥効発現に関する研究（第 1 報），作物根によるフミン酸の吸収とその体内における行動について，*土肥誌*，**34**，49~52，(1963)
- 7) BARTLETT, J. B. and A. G. NORMAN : Changes in the lignin of some plant materials as a result of decomposition. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* **3**, 210~216, (1938)
- 8) BELLEN, W. B. and D. W. GLENNIE : Sawdust, bark and other wood wastes for soil conditioning and mulching, *For. Prod. J.* **11**, No. 1, 38~46, (1961)
- 9) BALKER, H. I. and N. G. SOMENILLE : Infrared spectroscopy of lignins Part II. Lignins in unbleached pulps. *Pulp and Paper Mag. Can.*, **64**, 4, 187~193, (1963)

- 10) CHEN-LOUNG CHEN and HOU-MIN CHANG : Aromatic acids produced during degradation of lignin in spruce wood by *Phenerochrates chrysosporium*, *Holzforschung*, **36**, 3~9, (1982)
- 11) DAVEY, C. B. : Transformation of sawdust in the course of its decomposition under the influence of *Coprimus ephemerus*. *Soil Sci. Soc. of Am. Proc.*, **19**, 376~377, (1955)
- 12) 土壤養分測定法委員会編 : 土壤養分分析法, 430, 養賢堂, (1970)
- 13) DUBACH, P. and N. C. MEHTA : The chemistry of soil humic substances. *Soil and Fertilizer*, **26**, 293~300, (1963)
- 14) 藤原俊六郎・鎌田春海・井ノ子昭夫 : おがくず混合鶏ふん堆積物の腐熟に伴うおがくずの分解, 走査電子顕微鏡による微細形態変化の観察, *日土肥誌*, **51**, 203~209, (1980)
- 15) 藤田桂治・佐藤久男 : ふん尿のきゆう肥化, 農林漁業における環境保全発技術に関する総合研究試験成績書 (第6集), 173~177, (1979)
- 16) 藤田桂治 : 鶏ふんとオガクズ入り豚・牛ふんきゆう肥の林木に対する施用技術, 農林漁業における環境保全の技術に関する総合研究試験成績書 (第6集), 461~465, (1979)
- 17) GUERY, W. D. and T. M. McCALLA : Phytotoxic substances extracted from Soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **30**, 214~216, (1966)
- 18) HARADA, Y. and A. INOKO : The measurement of the Cation-exchange capacity of compost for the estimation of the degree of maturity. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **26**, 127~134, (1980)
- 19) 原田靖生・井ノ子昭夫・菅原和夫・宮松一夫・伊藤敏彦 : 都市ごみコンポストの有機成分組成の特徴と腐熟度の判定, *日土肥誌*, **53**, 116~122, (1982)
- 20) 幡 克美・十河村男 : 樹皮の化学的研究 (第1報), アカマツの樹皮の化学的組成並びに2, 3の化学的性質, *日林誌*, **38**, 473~478, (1956)
- 21) ———— : 樹皮の化学的研究 (第3報), アカマツ樹皮リグニンについて, *木材誌*, **4**, 5~9, (1958)
- 22) ———— : 樹皮の化学的研究 (第7報), ミズナラの外皮のリグニンについて, *木材誌*, **6**, 71~75, (1960)
- 23) HATSUDA, Y., NISHIMURA, S., HAMASAKI, T. and M. REUBUTSU : *J. Faculty Agr. Tottori Univ.*, **IV**, 3, 183, (1963)
- 24) HERBERT, H. L. In : SARKMAN, K. V., LUDWIG, C. H. (Ed.) : *Lignins*, New York, Wiley Interscience, 267~297, (1971)
- 25) 樋口太重・栗原 淳 : 有機物の形態と施肥窒素の行動に関する研究 (第6報), 土壌中のバニリンおよびバニリン酸の分解性と窒素代謝に与える影響, *日土肥誌*, **51**, 36~42, (1980)
- 26) 広瀬春朗・山田昌俊・熊田恭一 : 畑状態におけるアンモニア態窒素の有機化過程と再無機化過程について (その1), 水田土壌の窒素経済に関する研究 (第3報), *日土肥誌*, **38**, 11~15, (1967)
- 27) ————・熊田恭一 : 畑状態におけるアンモニア態窒素の有機化過程と再無機化過程について (その2) 水田土壌の窒素経済に関する研究 (第4報), *日土肥誌*, **38**, 194~197, (1967)
- 28) HODGE, J. E. and B. T. HOPCRITER : Determination of reducing sugars and carbohydrates, in *method in carbohydrate chemistry*, Vol. I. ed. R. L. Whistler et al., 380~386, Academic Press, N. Y., (1962)
- 29) 本田親史 : メトキシ基定量法, *ペトロジスト*, **8**, 60~63, (1964)
- 30) 細田克美・高田秀夫 : 黒土の腐植に関する研究 (第5報) 腐植酸及びリグニンの反応基と塩基置換容量について, *日土肥誌*, **27**, 20~24, (1959)
- 31) 井ノ子昭夫・原田靖生・菅原和夫 : 都市廃棄物コンポスト化製品の農業的利用—腐熟度の観点から—, *農投研報告*, **B**, **33**, 165~213, (1982)
- 32) ISHIKAWA, H., SCHUBERT, W. J. and F. F. NORD : Investigation on lignins and lignification XXVII, The enzymic degradation of softwood lignin by white-rot fungi. *Arch. Biochem.*

- Biophys., **100**, 131~139, (1963)
- 33) 石塚昭三・近藤晴夫：日土肥要旨集, **17**, 24, (1971)
 - 34) 河田 弘：木質廃材堆肥に関する研究（第 1 報）ヘムロックパーク堆肥について, 林試研報, **300**, 47~78, (1978)
 - 35) ———・白井喬二・赤間亮夫・佐藤久男：木質廃材堆肥に関する研究（第 3 報）広葉樹パーク堆肥について, 林誌研報, **313**, 53~78, (1981)
 - 36) 川上日出国：細菌によるリグニンモデル化合物の分解（第 1 報）芳香核の開裂, 木材誌, **21**, 93~100, (1975)
 - 37) ———：細菌によるリグニンモデル化合物の分解（第 4 報）バニリン酸の芳香核開裂, 木材誌, **22**, 246~251, (1976)
 - 38) ———：細菌によるリグニンの分解（第 1 報）*Pseudomonas ovalis* による M. W. L. の分解, 木材誌, **22**, 252~257, (1976)
 - 39) KENT, T. K., HIGUCHI, T. and HOU-MIN CHANG : Lignin biodegradation, Microbiology, chemistry and potential applications. Vol. 1, 77~100, (1980)
 - 40) 香山 彊：腐朽材の化学的研究（第 1 報）腐朽材の化学的組成および腐朽材パルプの二・三の性質について, 木材誌, **7**, 161~166, (1961)
 - 41) ———：パルプ原木としての腐朽材の化学的研究（第 5 報）腐朽材セルロースの重合度の変化および生成パルプの重合度, 結晶領域におよぼす腐朽の影響, 木材誌, **8**, 197~203, (1962)
 - 42) KEENEY, D. R. and J. M. BREMNER : Characterization of mineralizable nitrogen in soils. Soil Sci. Amer. Proc., **30**, 714~719, (1966)
 - 43) 木立正嗣・吉筋正二：土壌の発熱量と含有炭素量との相関について, 日林講集, **83**, 118~119, (1972)
 - 44) 国有林林野土壤調査方法書：林野庁・林業試験場, (1955)
 - 45) KONONOVA, M. M. 著, 菅野一郎・久馬一剛・徳留昭一・有村玄洋共訳：土壤有機物, 新科学文献刊行会, **300**, (1963)
 - 46) KONONOVA, M. M. : Soil organic matter, its nature, its role in soil formation and in soil fertility, 2nd Eng. Ed., Pergaman Press, 544, (1966)
 - 47) KUMADA, K., SATO, O., Y. OHSUMI : Humus composition of mountain soils in central Japan with special reference to the distribution of type humic acid. Soil Sci. Plant Nutr., **13**, 151~158, (1967)
 - 48) 熊田恭一：腐植酸の形成に関する物理化学的研究（第 8 報）腐植化の進行に伴う性状変化, 日土肥誌, **26**, 287~290, (1955)
 - 49) KUMADA, K. and K. AIZAWA : The infrared spectra of soil components. Soil Plant Food, **3**, 152~159, (1958)
 - 50) ——— and O. SATO : Chromatographic separation of green humic acid from podzol humus. Soil Sci. Plant Nutr., **8**, 31~33, (1962)
 - 51) 熊田恭一：土壤有機物の化学 第 2 版, 学会出版センター, 253, (1981)
 - 52) 黒島忠司・大江 哲・豊田壮逸：パネル発酸方法による堆肥化の実態, おがくずふん尿混合物の堆肥化Ⅱ, 徳島県農業試験場研究報告, **16**, 58~65, (1978)
 - 53) 草野 秀・小川和夫：作物に含まれるフェノール性酸について, 日土肥誌, **45**, 29~36, (1974)
 - 54) 前田末吉：おがくず堆肥製造試験, 和歌山県林試報告, **19**, 40~43, (1963)
 - 55) 右田伯彦・米沢保正・近藤民雄編：木材化学, 上巻, 共立出版社, 537, (1968)
 - 56) ———・———・———編：木材化学, 下巻, 共立出版社, 457, (1968)
 - 57) MILLAR, H. C., SMITH, F. B. and D. E. BROWN : The base exchange capacity of decomposing organic materials. J. Ameri. Soc. Agron., **28**, 753~766, (1936)

- 58) MITCHELL, A. J., WATSON, A. J. and H. G. HIGGINS : An infrared spectroscopic study of de-lignification of *Eucalyptus regnans*. *Tappi*, **48**, 9, 20~32, (1965)
- 59) MITCHELL, B. D. : Differential thermal Characteristics of part. *Nature*, **180**, 1414~1415, (1957)
- 60) MORITA, H. and A. M. Rice : Characterization of organic substance by defferential thermal analysis. *Anal. Chem.*, **27**, 336~339, (1955)
- 61) 中野準三編 : リグニンの化学, 基礎と応用, 453, ユニ出版, (1982)
- 62) ———・右田伸彦 : 各種木材のエステルグループ, *木材誌*, **4**, 1~4, (1958)
- 63) 日本工業規格 JIS P 8004, (1959)
- 64) 日本工業規格 JIS P 8005, (1959)
- 65) 日本工業規格 JIS P 8006, (1959)
- 66) 日本工業規格 JIS P 8008, (1961)
- 67) 日本工業規格 JIS P 8010, (1961)
- 68) 日本工業規格 JIS P 8013, (1963)
- 69) 西田屹二 : 木材化学工業, 上巻, 38~39, 朝倉書店
- 70) 小田島輝一・高橋弘行・山本勇夫 : 土壌改良剤としての木質廃材の利用に関する研究 (第2報), *日林北支講*, **13**, 71~73, (1963)
- 71) ———・————— : 土壌改良剤としての木質廃材の利用に関する研究 (第3報), *日林北支講*, **13**, 74~75, (1963)
- 72) 奥田 東・堀 士郎 : 腐植酸に含まれるアミノ酸の検出, *日土肥誌*, **26**, 8~10, (1956)
- 73) ——— : 肥料学概論, 養賢堂, 353, (1963)
- 74) 小野昌孝 : ヒノキ, スギ樹皮の微生物による重量減少について, *日林誌*, **46**, 60~62, (1964)
- 75) 大羽 裕 : 土壌腐植研究法Ⅱ, 弘法・大羽法, ペドロジスト, **8**, 108~116, (1964)
- 76) 大角泰夫・太田誠一 : ネパール最西部地域の森林下の土壌の一般的性質について, *ペドロジスト*, **19**, 80~92, (1975)
- 77) PEARL, I. A., BEYER, D. L., JOHNSON, B. and S. WILKINSON : Alkaline hydrolysis of representative hardwoods. *Tappi*, **40**, 374~378, (1957)
- 78) 連作障害要因に関する研究 : 農林水産技術会議研究成果, **98**, 192~197, (1977)
- 79) RUSSELL, E. W. and E. J. RUSSELL : "Soil conditions and plant growth", *Langman*, 849, (1973)
- 80) SAERMAN, J. F., MOORE, W. E., MITSCHELL, R. L. and M. A. MILLET : Techniques, for the de-termination of pulp constituents by quantitative paper chromatography, *Tappi*, **37**, 336~343, (1954)
- 81) 坂井 弘・池盛 重 : 十勝火山灰地における有機物の施用効果に関する研究 (第2報) 十勝火山灰土壌における施用有機物の分解過程, *日土肥誌*, **31**, 383~386, (1960)
- 82) ——— : 好熱性細菌によるセルローズ分解に関する研究, *北海道農業試験場報告*, **61**, 1~93, (1963)
- 83) SATO, O. : A green pigment similar to the Pg fraction of P-type humic acids and related compounds produced by litter-decomposing fungi. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **22**, 269~275, (1976)
- 84) 佐藤 俊・植村誠次 : 木質廃材の醗酵堆肥化に関する研究 (Ⅰ), 異なる温度過程における木材組成成分の変化, 79回日林講集, 330~331, (1968)
- 85) ——— : 木質廃材の醗酵堆肥化に関する研究 (Ⅲ) ヘムロックパークの堆肥化, 80回日林講集, 152~153, (1969)
- 86) ——— : 木質廃材の醗酵堆肥化に関する研究 (Ⅳ) 堆肥化に伴うN形態の変化, 80回日林講集, 154~155, (1969)
- 87) ——— : 木質廃材の醗酵堆肥化に関する研究 (Ⅶ) 木質物および堆肥の生育阻害, 86回日林講集, 93~94, (1975)

- 88) ————: 木質物(オガクズ, 粉碎樹皮)を利用した鶏ふんの堆肥化, 農林漁業における環境保全の技術に関する総合研究試験成績書(第6集), 178~180, (1979)
- 89) ————: 木質物(オガクズ, 粉碎樹皮)の作物生育阻害性と堆肥化の関係, 農林漁業における環境保全の技術に関する総合研究試験成績書(第6集), 181~182, (1979)
- 90) 沢辺 攻・佐道 健・北尾弘一郎・佐藤 惺: 木材の熱分解に及ぼす木材構成成分の影響, 木材誌, 14, 104~109, (1968)
- 91) SCHMIDT, E. G., PETERSON, W. H. and E. B. FRED: The destruction of pentosans by mold and other micro organisms. Soil Sci., 15, 479~487, (1923)
- 92) SCROGGINS, T. L. and R. CURRIER: Agricultural use for western red cedar residues shake and single mills. For. Prod. J., 21, 11, 17~24, (1971)
- 93) SIEBER, R. 著, 訳文委員会: パルプおよび製紙工業化学技術研究法, 上巻, 148, (1958)
- 94) 示差走査熱量天秤の取扱説明書, MJ 800 DQ 4-11-13, 理学電機
- 95) 白谷良輔・熊田恭一: 腐植酸の元素組成, 腐植酸の化学的性質に関する研究(第2報), 日土肥誌, 44, 121~125, (1973)
- 96) SMITH, D. C. C.: *p*-Hydroxyl-benzoate groups in the lignin of *Aspen* (*Populus tremula*). Chem. Soc., 2347~2351, (1955)
- 97) 十河村男・幡 克美: 樹皮の化学的研究(第8報)アカマツ樹皮フェノール酸について, 木材誌, 8, 112~117, (1962)
- 98) 祖父江 寛・福原節雄: 天然リグニンの赤外線吸収スペクトル, 工化誌, 61, 9, 1070~1073, (1958)
- 99) 高橋弘行: 木質廃材の堆肥化について, 北方林業, 20, 21~23, (1964)
- 100) ————・山本勇夫・小田島輝一: 土壤改良剤としての木質廃材の利用に関する研究(第4報)土壌中における木質物の分解速度, 北海殖立林産試験場月報, No. 168, 8~12, (1965)
- 101) ————: 廃材堆肥の作り方, テクニカルノート No. 3, 北海道立林産試験場, (1977)
- 102) 高橋和彦: 培土資材検定法, 複合肥料(1), 35~38, (1976)
- 103) 田島俊雄: 林木の生長と材質, 東京教育大学農学部記要, No. 3, 56, (1967)
- 104) TENNEY, F. G. and S. A. WAKSMAN: Composition of natural organic materials and their decomposition in the soil: IV. The nature and rapidity of decomposition of the various organic complexes in different plant materials, under aerobic conditions. Soil Sci., 28, 55~84, (1929)
- 105) ———— and ————: Composition of natural organic materials and their decomposition in the soil: V. Decomposition of various chemical constituents in plant materials, under anaerobic conditions. Soil Sci., 30, 143~160, (1930)
- 106) 植村誠次: オガクズ堆肥の製造と施用効果, 農業技術, 18, 472~474, (1963)
- 107) ————・山家義人: おがくずその他廃材の堆肥化について, 74回日林講集, 148~150, (1964)
- 108) ————: おがくず堆肥の作り方, 蚕糸科学と技術, 7, 2, 49~52, (1968)
- 109) ————編著: 廃材堆肥—その製法と使い方—, 林業改良普及双書, 271, 全国林業改良普及協会, (1968)
- 110) 有機性汚泥の環境保全的評価および農林業への利用に関する研究, 昭和56年度推進会議資料, 農業技術研究所, (1982)
- 111) WAGNER, G. H. and E. J. STEVENSON: Structural arrangement of functional groups in soil humic acid as revealed by infrared analyses. Soil Sci. Soc. Proc., 29, 43~48, (1965)
- 112) WAKSMAN, S. A. and F. G. TENNEY: On the origin and nature of the soil organic matter or soil "Humus": IV. The decomposition of the various ingredients of straw and of alfalfa meal by mixed and pure cultures of microorganisms. Soil Sci., 22, 395~406, (1926)

- 113) ————— and ————— : The composition of natural organic materials and their decomposition in the soil : II. Influence of age of plant upon the rapidity and nature of its decomposition rye plants. *Soil Sci.*, **24**, 317~334, (1927)
- 114) ————— and ————— : Composition of natural organic materials and their decomposition in the soil : III. The influence of nature of plant upon the rapidity of its decomposition, **26**, 155~171, (1928)
- 115) ————— and K. R. STEVENS : Contribution to the chemical composition of peat : V. The role of microorganisms in peat formation and decomposition. *Soil Sci.*, **28**, 315~340, (1929)
- 116) 渡辺 実・板川秀雄・矢崎仁也：おがくず牛ふん堆積物の腐熟過程，*日土肥誌*，**52**，339~346, (1981)
- 117) 渡辺光昭・栗原 淳：都市廃棄物コンポスト化製品の理化学性，*農技研報告*，B，**33**，95~164, (1982)
- 118) 渡辺常樹：心材，辺材別の木材成分に関する研究（第8報）示差熱分析による落葉松組成成分の熱反応の比較，*九大演習報告*，No. 9，35~60, (1957)
- 119) 山口 彰・桜井孝一・須藤賢一：木質廃材堆肥の化学成分（第1報）野外堆積した米ツガ樹皮，*林試研報*，**315**，67~92, (1980)
- 120) 吉田方重：オガクズ堆肥施与による作物の生育障害とその発生原因，*農業および園芸*，**50**，517~522, (1979)
- 121) 吉田富雄・坂井 弘：北海道における火山灰土壌の腐植形成に関する土壤微生物的考察，*日土肥誌*，**34**，198~202, (1963)

Studies on Analysis of Compostization Process in Woody Materials, and on Establishment of Guideline of Maturity in Woody Composts Series

Takashi SATO⁽¹⁾

Summary

Many studies were made on compostization of woody waste materials like sawdust or bark, in order to effectively utilize them. Consequently, industrial production of compost is possible today. Woody waste materials are also useful for disposal of livestock excreta, and are used as composts, too. These composts are widely used in agriculture, forestry and horticulture.

It is well known that the use of immature composts causes many kinds of growth troubles to plants. Thus, the determination of maturity is very important and indispensable for use as real compost. Unfortunately, no studies have been made on scientific determination of compost maturity.

In this paper, the author selected some factors by clarifying the compostization process of woody materials, and at the same time giving a guideline for determining this.

1. Changes of chemical properties in compostization process of wood materials

The amount of ethanol benzen extractive decreased rapidly from the first stage compostization process. Hemicellulose decomposed easily. Cellulose and lignin also decomposed. The total carbon content decreased. The $\text{NH}_4\text{-N}$ content was rather high at the first stage, but gradually fell after that. Hydrolizable nitrogen content was maximum at the piled time and fell with the progress of compostization. The value reached a minimum about 150 day's after, and seemed to increase slightly after that.

Due to decomposition of hemicellulose and lignin CEC increased with the progress of compostization. This phenomenon involves -COOH groups and other functional 3 groups. As for Klason lignin, C/H ratio, C/O ratio, C/N ratio and -OCH_3 group content decreased, thermal properties changed and caloric values fell. Compost progress varied inversely with decomposition rate (CO_2 release) and immobilization rate of inorganic nitrogen.

2. Formation and transition of humus in the compostization process of woody materials

The amount of alkali soluble humus increased with the progress of compostization. No difference was found in the element composition of humic acid-like substances* between Lauan sawdust and Hemlock bark. The -OCH_3 group content in the former was higher than the latter. The CEC relationship was opposite. Judging from the results of optical analysis (absorption spectra of ultraviolet, visible parts and infrared) and thermal analysis, characteristics of holocellulose, phenolic acids, tannin and lignin were found in humic acid-like substances separated from the Lauan sawdust, the property as lignin especially was clearly found in them. The caloric value was $3720 \text{ m}\cdot\text{cal/mg}$. On the other hand, characteristics of tannin, phorbaphene and bark phenolic acid II and III were found in the Hemlock bark. The caloric value was $4089 \text{ m}\cdot\text{cal/mg}$.

The caloric value fell gradually. The author studied the formation of humic acid-like

* unnamed substances separated from fresh woody materials, approximating humic acid.

Received February 8, 1985

(1) Forest Soil Division

substances by action of microorganisms from phenolic acids, lignin, cellulose and hemicellulose which are organic components in woody materials. It was found that, humic acid-like substances were formed from all components, but all optical properties were different. Those from syringic acid, vanillic acid and lignin of the Hemlock bark were high in humification.

3. Relationships between compostization level of woody substances and plant growth troubles

Biological tests were carried out using raddish seeds with each substance extracted from the wood or bark of 6 tree species. It was found that phenolic substance (especially syringic acid, *p*-hydroxybenzoic acid and vanillic acid) worked as inhibitors to plant growth. It is assumed that the growth troubles were caused by the synergism among these phenolic substances in woody materials or immature composts. These substances are generally decomposed by microorganisms in the process of compostization, and their properties as inhibitors become extinct. They have decomposition resistant properties, when they combine with lignin, but such high molecular compounds do not seem to disturb the growth.

4. Changes of physical and chemical properties in compostization process of the mixture of livestock excreta and woody materials

With the progress of compostization, middle size particles (as classified by diameter) increased at a nearly fixed rate and stabilized at about 65%, on the other hand small size particles decreased to about 25%. The carbon content decreased and total nitrogen content increased. Thus, the C/N ratio fell until it reached a constant value of about 25. The $\text{NH}_4\text{-N}$ content was at its maximum in the first stage of piling, but decreased gradually with constant speed and equilibrated at a low level. When $\text{NH}_4\text{-N}$ content reached minimum, $\text{NO}_3\text{-N}$ content began to increase. CEC increased but some differences were found between wood and bark. The differences in the decomposing process of hemicellulose and cellulose also influenced the change of CEC. The amount of hemicellulose decreased rapidly. The amount of lignin increased in the case of sawdust, but did not change in the case of bark. Nitrogen compounds increased in all cases. Nitrogen amount added to lignin increased and the combination between them became strong. Caloric values fell. As for inorganic components, the amount of available P and K increased, but exchangeable Ca and Mg decreased.

5. Biological tests of the mixtures of livestock excreta and woody materials to plant growth trouble

All raw materials acted as inhibitors to plant growth. With the mixture of cattle excreta and woody material, growth trouble disappeared in the early period, but in the mixture of hog excreta and woody material acted as an inhibitor for long time. When cations were removed by using ion exchange resin, the properties as inhibitors died away.

6. Selection of factors and establishment of guideline for determination of maturity on woody compost series

The following 2 points are considered to be very important for determination of maturity. Firstly, composts must not cause growth problems for plants in any way. Secondly, composts must function as the materials for improvement of soil fertility or productivity. With the results obtained from these experiments, the author selected some factors and a set of guidelines for determination of maturity of woody composts.

- 1) The rate of immobilization of inorganic nitrogen (on a dry basis) : below 20%
- 2) CEC value (ash free and dry) : above 46 m. e./100 g in compost from sawdust, above 66 m. e./100 g in compost from hardwood bark and above 86 m. e./100 g in compost from softwood

bark

3) 0.5% NaOH extractive content (ash free and dry) : above 26% in compost from sawdust, above 23% in compost from hardwood bark and above 40% in compost from softwood bark

4) Hemicellulose content (ash free and dry) : below 12%

In addition, the following 4 factors are shown for reference.

1) Total nitrogen content (on a dry basis) : above 1.5%

2) The percentage of $\text{NH}_4\text{-N}$ to the total amount of nitrogen : below 3%

3) The percentage of $\text{NO}_3\text{-N}$ to the total amount of nitrogen : above 3%

4) C/N ratio : below 30

Some factors and a set of guidelines are shown for determination of maturity on the composts composed of livestock excreta with woody materials as follows :

1) Distribution of particle size (ash free and dry) :

1/ in the case of composts composed of livestock excreta with saw dust 2.0~0.5 mm ; below 25% , 0.5~0.044 mm ; above 65% , below 0.044 mm ; above 10%

2/ in the case of composts composed of livestock excreta with bark 10.0~1.0 mm ; below 25% , 1.0~0.044 mm ; above 65% , below 0.044 mm ; about 10%

2) The percentage of $\text{NH}_4\text{-N}$ to the total amount of nitrogen : below 5%

3) The percentage of $\text{NO}_3\text{-N}$ to the total amount of nitrogen : above 5%

4) CEC value (ash free and dry) : above 61% in composts composed of livestock excreta with sawdust and above 86% in composts with bark

5) Hemicellulose content (ash free and dry) : below 12%

In addition, the following 2 factors are shown for reference.

1) Total nitrogen content (on a dry basis) : above 1.5%

2) C/N ratio : below 30

Biological tests are necessary for a safety check, even if composts pass the criteria mentioned above. From the growth tests with raddish, the author found that immaturred composts lead to the following phenomena ;

1) Germination rate is exceedingly low and germination speed is very slow.

2) Leaf color turns yellowish brown or light green, and often develops chlorosis symptoms.

3) Growth is not normal in comparison with the control.