

チューリン法による有機態炭素定量における簡易冷却器（水冷管）の効用について

丸本卓哉\*・進藤晴夫\*・東 俊雄\*

土壌中の有機態炭素の定量法としてのいわゆる簡易滴定法、すなわち、有機物を湿式分解したときの酸化剤の消費量から炭素量を求める方法は、有機物を酸化分解して発生した CO<sub>2</sub> を定量する方法に比べて、特殊な装置を必要とせず、かつ迅速に定量できることから広く用いられており、わが国ではその一つであるチューリン法<sup>1)</sup>が大勢を占めている。チューリン法は、数ある簡易滴定法の中で有機態炭素の回収率が高いものの一つであるが、クロム酸混液による分解処理の際、煮沸時間の5分を厳守しなければならないという難点を有する。すなわち、この種の実験では、素焼破片などの沸とう石が投入されていても、沸とう開始点の正確な判定が困難である場合をしばしば経験するものである。また、煮沸時間の延長は重クロム酸の熱分解に基因する滴定値の乱れを引き起こす。WALKLEY<sup>2)</sup>は、硫酸濃度が增大すると重クロム酸の熱分解が促進されることを見出したが、後年、TINSLEY<sup>3)</sup>は、冷却管を付してクロム酸混液の濃縮を防ぐと、重クロム酸の熱分解は極めて緩慢であることを報告している。彼の実験によると、チューリン法に用いられるクロム酸混液は、開口の三角フラスコで煮沸すれば、5分を越えると重クロム酸の熱分解が顕著となるのに対して、第1図に示すような水冷式の簡易冷却器（以下、

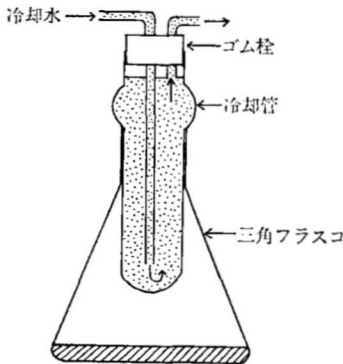
水冷管と呼ぶ）を付けると、3時間煮沸を続けても重クロム酸の熱分解はわずか0.4%にすぎないという結果が得られている。しかしながら、実際に土壌有機物を定量するときの水冷管の効用については、硫酸-過塩素酸-重クロム酸混液についてのみ試されており、他の組成の分解剤については、さらに検討が必要であると述べている。

筆者らは、以前よりチューリン法による炭素定量にこの水冷管を用いて煮沸時間の延長をしているが、再現性の良い結果を得ている。そこで、冷却器として従来使用されているロートと水冷管を用いて行なった基礎的実験結果を比較しながら、水冷管の効用について述べてみたい。

1. 重クロム酸の熱分解に及ぼす冷却器の影響

100 ml 容の三角フラスコに、チューリン法に用いる0.4 N のクロム酸混液 10 ml を入れ、水冷管またはロートを付して砂浴上で5~60分間煮沸したときの重クロム酸の回収率を第1表に示した。この際の砂浴温度 175±25°C（以下、低温区と呼ぶ）は穏やかに沸とうする状態を、225±25°C（以下、高温区と呼ぶ）はやや激しく沸とうする状態を得るために選んだ。

重クロム酸の熱分解がみられなかったのは、ロートの場合、いずれの処理温度のときも5分までで、以後は時間の経過とともに熱分解が進行し、その程度は高温区の方が大きいことが示された。処理10分後の重クロム酸の回収率は低温区：98%、高温区：85%で、60分後では、低温区：70.5%、高温区：25~50%を示した。WALKLEY<sup>2)</sup>は、クロム酸混液を煮沸するとき、硫酸と水の容量比が2以上になると、重クロム酸の熱分解が起



第1図 簡易水冷管の模式図

第1表 重クロム酸の回収率に及ぼす冷却管、処理時間および処理温度の影響 (%)

| 処理時間<br>(分) | 砂浴の温度    |       |          |       |
|-------------|----------|-------|----------|-------|
|             | 175±25°C |       | 225±25°C |       |
|             | 水冷管      | ロート   | 水冷管      | ロート   |
| 5           | 100.0    | 100.0 | 100.0    | 100.0 |
| 6           | 100.0    | 99.4  | 100.0    | 98.3  |
| 7           | 100.0    | 99.0  | 100.0    | 97.8  |
| 8           | 100.0    | 98.5  | 100.0    | 94.3  |
| 9           | 100.0    | 98.0  | 100.0    | 94.0  |
| 10          | 100.0    | 98.0  | 100.0    | 85.0  |
| 30          | 100.0    | 92.5  | 100.0    | 60.0  |
| 60          | 100.0    | 70.5  | 100.0    | 25~50 |

\* 山口大学農学部（山口市吉田 1677-1）  
昭和52年11月7日受理  
日本土壤肥科学雑誌 第49巻 第3号 p.250~252 (1978)

\* 0.4 N の重クロム酸カリ溶液 10 ml について処理を行なったのち、0.2 N の硫酸第一鉄アンモニウム液で滴定。

ことと述べているが、本実験における煮沸終了時の溶液の重量から硫酸と水の容量比を推定したところ、2以上になったと思われるのは、低温区は10分、高温区は6分前後であって、WALKLEYの見解とほぼ一致することが推察された。一方、水冷管を付した場合は、高温区で60分間煮沸した場合でも溶液の重量減はほとんどなく、重クロム酸の分解は認められなかった。なお、本実験の測定値の相対平均偏差は、いずれの処理についても0.5%以下であって、高い再現性が示された。

## 2. グルコース、セルロース、土壌および植物体の炭素定量における水冷管の効用

チューリン法によるグルコースおよびセルロース中の炭素の定量結果を第2表に示した。両試料ともに冷却器

第2表 グルコースおよびセルロースの炭素定量に及ぼす冷却管、処理時間および処理温度の影響

| 砂浴の温度<br>(°C) | 処理時間<br>(分) | グルコース |                     | セルロース |                     |
|---------------|-------------|-------|---------------------|-------|---------------------|
|               |             | 水冷管   | ロート<br>(C回収率, %)    | 水冷管   | ロート                 |
| 175±25        | 5           | 101.5 | 100.5               | 99.0  | 99.0                |
|               | 10          | 101.5 | 107.6* <sup>1</sup> | 100.0 | 104.0* <sup>1</sup> |
|               | 30          | 101.5 | × * <sup>2</sup>    | 100.0 | ×                   |
|               | 60          | 100.0 | ×                   | 100.0 | ×                   |
| 225±25        | 5           | 100.0 | 100.0               | 100.0 | 98.0                |
|               | 10          | 100.0 | ×                   | 100.0 | ×                   |
|               | 30          | 100.0 | ×                   | 100.0 | ×                   |
|               | 60          | 100.0 | ×                   | 102.0 | ×                   |

\*<sup>1</sup> 第2表に示したように、対照の重クロム酸の分解が約2%生じている。

\*<sup>2</sup> ×：重クロム酸の分解のため、定量が不可能。

第3表 土壌有機態炭素の定量に及ぼす冷却管、処理時間および処理温度の影響

| 砂浴の温度<br>(°C) | 処理時間<br>(分) | 山口大土壌* <sup>1</sup> |                   | 一宮土壌* <sup>2</sup> |                   | 長者原土壌* <sup>3</sup> |                    |
|---------------|-------------|---------------------|-------------------|--------------------|-------------------|---------------------|--------------------|
|               |             | 水冷管                 | ロート               | 水冷管<br>(C%)        | ロート               | 水冷管                 | ロート                |
| 175±25        | 5           | 2.0                 | 2.0               | 3.9                | 4.0               | 18.2                | 19.4               |
|               | 10          | 2.1                 | 2.6* <sup>4</sup> | 4.0                | 4.1* <sup>4</sup> | 18.1                | 20.0* <sup>4</sup> |
|               | 30          | 2.1                 | ×* <sup>5</sup>   | 4.1                | ×                 | 18.3                | ×                  |
|               | 60          | 2.2                 | ×                 | —* <sup>6</sup>    | —                 | 18.3                | ×                  |
| 225±25        | 5           | 2.0                 | 2.0               | 4.0                | 4.0               | —                   | —                  |
|               | 10          | 2.0                 | ×                 | 4.0                | ×                 | —                   | —                  |
|               | 30          | 2.1                 | ×                 | 4.1                | ×                 | —                   | —                  |
|               | 60          | 2.0                 | ×                 | —                  | —                 | —                   | —                  |

\*<sup>1</sup> 山口市吉田, 山口大学農学部附属農場水田作土

\*<sup>2</sup> 熊本県阿蘇郡小里一宮町水田作土

\*<sup>3</sup> 熊本県九重長者原A層土壌

\*<sup>4</sup> 第2表に示したように、対照の重クロム酸の分解が約2%生じている。

\*<sup>5</sup> ×：重クロム酸の分解のため、定量が不可能。

\*<sup>6</sup> —：未定量

第4表 植物体の炭素定量における回収率に対する水冷管とロート使用の比較

| 植物体   | 燃焼法* <sup>1</sup> | チューリン法                       |                   |
|-------|-------------------|------------------------------|-------------------|
|       |                   | 水冷管* <sup>2</sup>            | ロート* <sup>3</sup> |
| レンゲ   | 41.9              | 39.4<br>(94.0)* <sup>4</sup> | 38.6<br>(92.1)    |
| クローバー | 42.0              | 38.4<br>(91.4)               | 36.4<br>(86.7)    |

\*<sup>1</sup> 柳本社製 C, N コーダーにて定量

\*<sup>2</sup> 処理温度：180±10°C, 処理時間：30分

\*<sup>3</sup> 処理温度：180±10°C, 煮沸時間：5分

\*<sup>4</sup> 燃焼法による定量値に対する割合(%)

の種類および砂浴の温度にかかわらず、処理5分ではほぼ100%の炭素回収率を示した。そしてロートの場合、低温区の処理10分では炭素回収率が100%より高くなる結果を招き、30分、60分では両試料とも重クロム酸の熱分解のため定量不可能であった。高温区の場合も、5分を越えると重クロム酸の著しい熱分解のため定量不可能であった。これに対して水冷管を付した場合は、煮沸時間を60分まで延長しても、加熱温度に関係なくほぼ100%の炭素回収率を示した。

第3表に有機物含量の異なる3種の土壌中の有機態炭素の定量に及ぼす冷却器の影響を示した。この場合も、グルコースおよびセルロースの場合と類似の傾向が得られた。また、第4表には、レンゲとクローバーを用いて、チューリン法による炭素の回収率について、“水冷管：処理時間30分”と“ロート：煮沸時間5分”とを比較した結果を示した。これによれば、水冷管を付した場合の方がロートの場合に比べて、約2~5%炭素回収率の高いことが示された。

以上の結果によれば、この水冷管の冷却能力はロートに比べて著しく勝っており、30~60分間煮沸を行なっても重クロム酸の分解がほとんど起こらないことが明らかである。また、定量に際しての相対平均偏差が小さく、再現性が高いと同時に、ロート使用に比べて炭素回収率が上まわることも示唆された。最近、種々の冷却器が市販されているが、かなり高価であるのに対して、この水冷管は試験管を利用して実験室で手軽に、しかも比較的安価に、また、用途に応じて種々のサイズのものを作ることができる。そして、実験操作上10個前後の連結が可能であるとともに、その取扱いも極めて容易である。さらに、この水冷管は土壌や植物体の塩酸加水分解時の

冷却器としても応用でき、非常に便利である。筆者らの経験によれば、チューリン法による土壌や植物体の炭素定量に当っては、少量の沸石を加え、150~200°C の温度範囲で 20~30 分間煮沸する方法が適当であるといえる。

#### 文 献

1) KONONOVA, M. M. : Soil Organic Matter, p. 213, Par-

gamon Press, New York (1961)

- 2) WALKLEY, A. : A Critical Determination of a Rapid Method for Determining Organic Carbon in Soils. —Effect of Variations in Digestion Conditions and of Inorganic Soil Constituents. *Soil Sci.*, 63, 251~264 (1947)
- 3) TINSLEY, J. : The Determination of Organic Carbon in Soils by Dichromate Mixtures. *Trans. 4th Int. Cong. Soil Sci.*, 1, 161~164 (1950)