

各種温度でのススキの燃焼過程における元素組成と腐植組成の変化

本間洋美*・丸本卓哉**・西山雅也**・進藤晴夫**

キーワード 黒ボク土, A型腐植酸, ススキの燃焼過程, 元素組成, 腐植組成

1. はじめに

周知のように、わが国には、北海道から九州にかけて黒ボク土が広く分布しており、その腐植は、腐植化度の高いA型腐植酸の卓越により特徴づけられている¹⁾。

Shindoら²⁻⁵⁾の草原植生炭化物およびKumada^{6,7)}の森林植生炭化物の研究によれば、草原植生および森林植生の燃焼によって生じた炭化物中には、A型によく似た腐植酸が含有されていることが明らかにされている。また、本間・進藤^{8,9)}および山野井^{10,11)}の重液を用いた土壌分画物の研究によれば、黒ボク土中には植物の燃焼によって生じた炭化物粒子が広く分布していること、この炭化物は土壌有機物の構成成分として看過しえないことも報告されている。これらの報告は、A型土壌腐植酸の生成に対して植物の燃焼過程が関与している可能性を示唆するものであるが、植物の燃焼過程それ自体についてはほとんど研究されていない。

そこで、本研究では、黒ボク土の腐植の主要な給源として考えられているイネ科植物¹²⁾の中から代表的な草原植生であるススキ^{13,14)}を選び、各種の温度条件下におけるススキの燃焼過程を、主として元素組成および腐植組成の変化の面から解析した。

2. 試料および実験方法

1) ススキ試料 (非加熱試料) の調製

ススキ (*Miscanthus sinensis* A.) の茎葉部を風乾後、ウィレー型粉砕機で粉砕し、2 mm の篩を通して供試した。

2) 加熱試料の調製

100 mL 容の磁製ルツボにススキ試料 5.000 g を秤取

した後、蓋を被せず、あらかじめ所定の温度 (150, 200, 250, 300, 350, 400 および 450°C) に保った電気炉 (Yamato 科学製, ELECTRIC FURNACE MODEL FA-21) 内に置き、炉内が再び所定の温度に達してから、1時間加熱した。加熱後、デシケーター中に取り出し、放冷後、重量を測定した。試料の加熱は、いずれの温度でも4連で行った。なお、500°C以上の温度で加熱した場合、容易に灰化が進行したので、本研究では加熱温度は450°Cまでとした。また、非加熱および各加熱試料には、第1表に示した試料No.を付し、以下の表記に用いた。

3) 元素分析

非加熱および各加熱試料をメノウ乳鉢中で磨砕し、これらの磨砕物を90°Cで24時間乾燥後、五酸化二リン (P₂O₅) を入れたデシケーター内でさらに乾燥させ、有機微量元素および灰分分析用の試料とした。

試料中の炭素、水素および窒素は、PERKIN ELMER elemental analyzer 2400 CHN で定量した。一方、灰分は試料を電気炉 (Yamato 科学製, MUFFLE FURNACE FM48) 内に置き、400°Cで1時間加熱後、さらに600°Cで4時間加熱・灰化し、灰分量とした。非加熱試料および加熱試料の重量 (無水・無灰分) より炭素、水素および窒素量を差し引いて酸素量とした。また、炭素、水素および酸素量から原子数比 [H]/[C] と [O]/[C] を算出した¹⁵⁾。

4) 腐植組成

抽出溶媒として0.1 M水酸化ナトリウム (NaOH) 溶液を用い、非加熱および各加熱試料から熊田・太田法¹⁶⁾に準じて腐植を抽出した。この腐植溶液 100 mL に濃硫酸 1 mL を加えて一夜放置した。その後、乾燥ろ紙 (東洋濾紙製 No. 6) でろ過し、腐植酸とフルボ酸に分別した。ろ紙上の腐植酸画分は希硫酸 (1:100) と水で順次洗浄後、0.01 M の NaOH で溶解し、日本分光 U best-50 型分光光度計を用い、波長 230~700 nm にわたって吸光曲線を測定した。

* 山口県警察本部刑事部科学捜査研究所 (753-8504 山口市滝町1-1)

** 山口大学農学部 (753-8515 山口市吉田 1677-1)

1997年10月30日受付・受理

日本土壌肥科学雑誌 第69巻 第5号 p. 429~434 (1998)

試料の全腐植量 (H_T) と水酸化ナトリウム抽出部の腐植酸量 (a) およびフルボ酸量 (b) は、0.02 M 過マンガン酸カリウム (KMnO_4) 酸化分解法で測定した。これらの定量値から水酸化ナトリウム抽出部の抽出腐植量 ($H_{E(OH)}$)、腐植抽出割合 ($H_{E(OH)}/H_T$)、沈殿部割合 (PQ) などを算出した。また、腐植酸の相対色度 (RF): $[K_{600}/\text{吸光度の測定に用いた腐植酸溶液 } 30 \text{ mL 当たりの } 0.02 \text{ M KMnO}_4 \text{ 消費量 (mL)}] \times 1000$ および色調係数 ($\Delta \log K$): $\log K_{400} - \log K_{600}$ を求めた。

3. 結果および考察

1) 加熱によるススキの形態変化と灰分含量の変化

加熱温度が 150°C および 200°C の試料 (試料 No. 2 と 3) の場合、両試料とも燃焼には至らなかったが、後者ほど褐変が進行していた。これらの未燃焼試料と非加熱試料 (試料 No. 1) の灰分含量は、第 1 表に示したように、 $70 \sim 77 \text{ g kg}^{-1}$ の範囲内に分布しており、試料間で大きい差は認められなかった。一方、加熱温度を 250°C 以上にした試料 (試料 No. 4~8) の場合には、ススキ磨砕物が白煙を生じて燃焼したために、黒色の炭化物和白色の灰が混在するようになった。これらの燃焼試料の灰分含量は、 $250 \sim 420 \text{ g kg}^{-1}$ の範囲内に分布しており、加熱温度の上昇とともに増加する傾向を示した。

2) 非加熱試料に対する加熱試料の重量、灰分および各元素の残存率の変化

第 1 図には、非加熱試料 (試料 No. 1) に対する加熱試料 (試料 No. 2~8) の重量、灰分、炭素、水素、窒素および酸素の残存率を示した。残存率は、例えば灰分の場合、(加熱試料の灰分量/非加熱試料の灰分量) $\times 100$ として算出した。

まず、重量についてみると、未燃焼試料 (試料 No. 2 と 3) の場合、残存率は 95% 以上であった。これに対して、燃焼試料 (試料 No. 4~8) の場合、残存率は 15~27% に激減し、より高温で低い値が示された。

加熱による灰分の残存率の変化のパターンは、重量の場合と顕著に異なっていた。すなわち、灰分の残存率は、温度の上昇とともに一般に減少するが、 450°C 加熱 (試料 No. 8) の場合でも 85% であった。

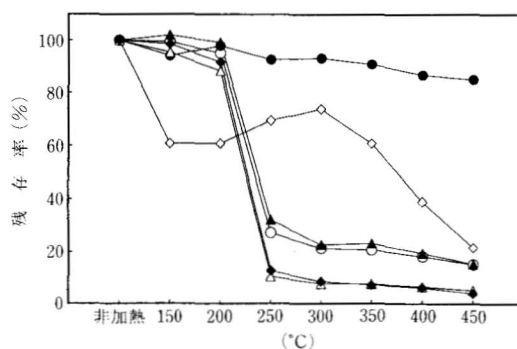
加熱による炭素の残存率の変化のパターンは、重量の場合とほぼ同様であった。すなわち、未燃焼試料の場合、炭素の残存率は 99% 以上であるが、燃焼試料の場合には、15~33% に激減し、より高温で低い値が示された。

各加熱温度における水素および酸素の残存率は、いずれも炭素の残存率と比べ、低い値を示すが、それらの変

第 1 表 非加熱および加熱試料の灰分含量*

試料 No.	加熱温度 ($^\circ\text{C}$)	灰分 (g kg^{-1})
1	非加熱	75.1
2	150	70.9
3	200	77.2
4	250	254
5	300	327
6	350	327
7	400	356
8	450	420

* 非加熱および加熱試料 (無水) 1 kg 当たり。



第 1 図 非加熱試料に対する加熱試料の重量、灰分、炭素、水素、窒素および酸素の残存率
○重量、●灰分、▲炭素、△水素、◇窒素、◆酸素。

化のパターンは、炭素の場合と類似していた。すなわち、水素の場合、未燃焼試料における残存率は 88% 以上であるが、燃焼試料では 5~11% に激減し、より高温で低い値が示された。また、酸素の場合、未燃焼試料における残存率は 91% 以上であるが、燃焼試料では、4~13% に激減し、より高温で低い値が示された。

各加熱温度における窒素の残存率は 20~74% の範囲内に分布しているが、加熱による変化のパターンは、上述したいずれの元素とも全く異なっていた。すなわち、 150°C から 300°C にかけて残存率は増加したが、 300°C 以上では、温度の上昇とともに減少した。

3) 加熱によるススキの元素組成の変化

第 2 表には非加熱および加熱試料 (無水・無灰分) 1 kg 当たりの炭素、水素、窒素および酸素含量を示した。

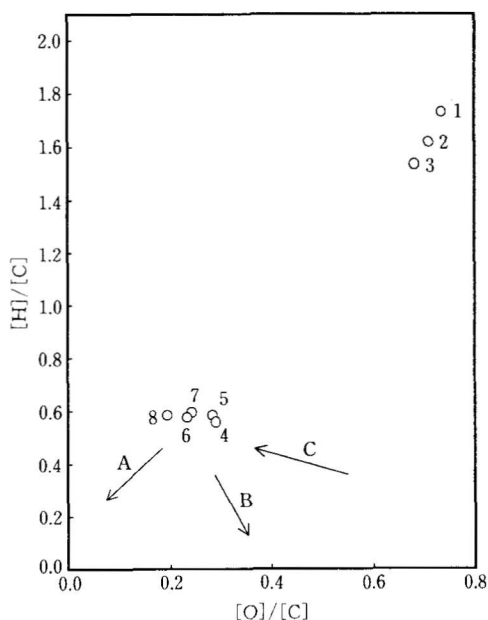
非加熱および加熱試料中の各元素の含量をみると、炭素は 468~757, 水素は 32~67, 窒素は 3.4~26, 酸素は 195~459 (g kg^{-1}) の範囲内であった。

各試料の元素分析値を比較すると、未燃焼試料 (試料

第2表 非加熱および加熱試料の元素組成*

試料 No.	炭素 (g kg ⁻¹)	水素 (g kg ⁻¹)	窒素 (g kg ⁻¹)	酸素 (g kg ⁻¹)
1	468	67.4	5.40	459
2	479	64.5	3.40	453
3	490	62.8	3.60	444
4	685	32.0	17.7	265
5	685	33.3	26.0	256
6	720	34.5	22.4	223
7	719	35.5	17.7	228
8	757	36.9	11.5	195

* 非加熱および加熱試料 (無水・無灰分) 1 kg 当たり。



第2図 非加熱および加熱試料の原子数比 $[H]/[C]$ と $[O]/[C]$ 数字は試料 No. (第1表) を示す。矢印 A, B, C は、それぞれ脱水, 脱メタン, 脱炭酸反応の方向を示す。

No. 2 と 3) と燃焼試料 (試料 No. 4~8) の間で顕著な相違が認められた。しかしながら、炭素は、一般に加熱温度の高い試料ほど高い値を示し、逆に酸素は、加熱温度の高い試料ほど低い値を示した。水素と窒素の場合、加熱温度との間に一定の関係は認められなかった。

Van Krevelen¹⁵⁾ は、原子数比 $[H]/[C] - [O]/[C]$ 図上において脱水, 脱メタン, 脱炭酸の反応を直線的変化で表した。第2図に示したように、非加熱および加熱試料の $[H]/[C]$ は 0.56~1.73, また、 $[O]/[C]$ は 0.19~0.74 の範囲内に分布した。加熱試料のうち、未燃焼試料と燃焼試料を比較すると、後者の方がはるかに

低い原子数比を示し、本実験条件下でのスキの燃焼過程は、主として脱水方向に配列された。

4) 加熱によるスキの腐植組成の変化

第3表に非加熱および加熱試料 (無水・無灰分) 1 g 当たりの腐植組成を示した。

非加熱および加熱試料の全腐植量 (H_T) は、723~905 mL の範囲内に分布するが、加熱温度との間で一定の傾向は示されなかった。

抽出腐植量 ($H_{E(OH)}$)、腐植酸量 (a)、フルボ酸量 (b) および腐植抽出割合 ($H_{E(OH)}/H_T$) についてみると、非加熱および未燃焼試料の場合 (試料 No. 1~3)、 $H_{E(OH)}$ は 428~491 mL、 a は 179~244 mL、 b は 247~264 mL、 $H_{E(OH)}/H_T$ は 53~59% の範囲内にそれぞれ分布していた。また、燃焼試料の場合 (試料 No. 4~8)、 $H_{E(OH)}$ は 12~58 mL、 a は 2~34 mL、 b は 10~24 mL、 $H_{E(OH)}/H_T$ は 1~7% の値を示し、未燃焼試料に比べてそれぞれ激減した。また、これらの分析値は、より高温で低い値が示された。

沈殿部割合 (PQ) は 19~67% の範囲内に分布しているが、加熱温度との間で一定の傾向は示されなかった。

色調係数 ($\Delta \log K$) および相対色度 (RF) についてみると、非加熱および未燃焼試料の場合、 $\Delta \log K$ は 1.08~1.19, また、 RF は 5~13 の範囲内に分布した。一方、試料 No. 8 を除く燃焼試料の場合には、 $\Delta \log K$ は 0.59~0.65, また、 RF は 94~125 を示し、未燃焼試料に比べて、 $\Delta \log K$ は激減し、逆に RF は激増した。なお、試料 No. 8 は腐植酸抽出量が少なく (第3表)、後述する吸光曲線が測定できなかったため、 $\Delta \log K$ および RF は算定されなかった。

第3図に非加熱および加熱試料から抽出した腐植酸の吸光曲線を示した。非加熱および未燃焼試料の場合、280 nm 付近にリグニン中のフェノール性水酸基に起因すると考えられる吸収帯⁷⁾を有するが、燃焼試料では、この吸収帯が消失して滑らかとなった。また、加熱温度の上昇とともに吸光曲線の傾きは緩やかとなった。

木材の燃焼過程に関する既往の研究¹⁷⁾によれば、100°C 付近で水分の放出、120°C での酢酸の分解、さらに、高温になるとリグニンなどの有機成分が分解し、メチルアルコール、酢酸メチルなどの可燃性ガスが生成され、240~270°C でこれら可燃性ガスに引火するとされている。この結果を参考にすると、本実験条件下の場合、スキは 250°C 以上の加熱温度において、リグニン、セルロースなどの有機成分の熱分解により可燃性ガスを生成し、生成したガスに引火、燃焼するものと推察される。

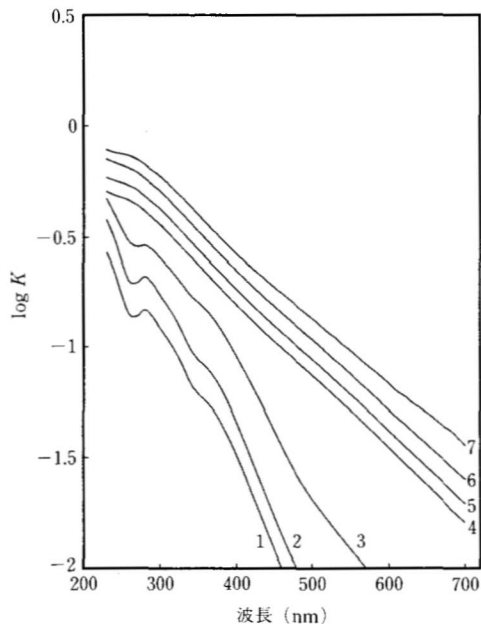
第 3 表 非加熱および加熱試料の腐植組成*

試料 No.	H_T (mL)	$H_{E(OH)}$ (mL)	$H_{E(OH)}/H_T$ (%)	a (mL)	b (mL)	PQ (%)	$\Delta \log K$	RF	型
1	905	482	53.3	218	264	45.2	1.176	6	Rp
2	837	491	58.7	244	247	49.7	1.192	5	Rp
3	723	428	59.2	179	249	41.8	1.082	13	Rp
4	890	58.4	6.56	34.4	24.0	58.9	0.648	105	A
5	892	47.3	5.30	31.7	15.6	67.0	0.643	112	A
6	898	27.8	3.10	15.2	12.6	54.7	0.635	125	A
7	780	22.8	2.92	8.98	13.8	39.4	0.592	94	A
8	798	12.3	1.54	2.29	9.96	18.7	—**	—**	—**

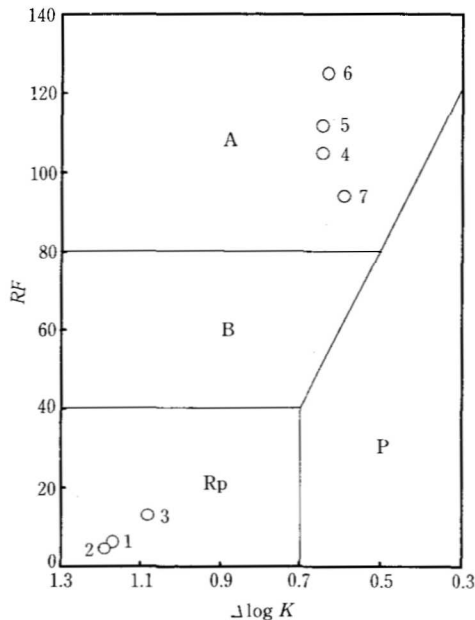
* 非加熱および加熱試料 (無水・無灰分) 1 g 当たり。

** 腐植酸量 (a) が微量であるため算定されなかった。

H_T : 全腐植量, $H_{E(OH)}$: 抽出腐植量, $a+b$, $H_{E(OH)}/H_T$: 腐植抽出割合, a : 腐植酸量, b : フルボ酸量, PQ : 沈殿部割合, $a/(a+b)$, $\Delta \log K$: 色調係数, $\log K_{400} - \log K_{600}$, K は波長 400 または 600 nm における吸光係数, RF : 相対色度, [K_{600} /吸光度の測定に用いた腐植酸溶液 30 mL 当たりの 0.02 MKMnO₄ 消費量 (mL)] $\times 1000$, 型: 腐植酸の型。



第 3 図 非加熱および加熱試料中の腐植酸の吸光曲線 (濃度は適宜) 数字は試料 No. (第 1 表) を示す。



第 4 図 非加熱および加熱試料中の腐植酸の $\Delta \log K$ 値と RF 値数字は試料 No. (第 1 表) を示す。A, B, P および Rp は腐植酸型を示す。

RF - $\Delta \log K$ 図 (第 4 図) から Kumada ら¹⁸⁾ の方法に従って分類した腐植酸型は、非加熱および未燃焼試料の場合は Rp, 燃焼試料の場合は A に属した。

以上に得られた結果を総合すると、スキの燃焼過程は脱水反応を伴った炭化物の形成過程とその後の灰化過程を包含していること、また、この燃焼過程は約 250°C

で開始され、より高温で速やかに進行することが推測される。さらに、炭化過程に A 型に属する腐植酸が生成されるが、高温で燃焼される場合には、炭化物の重縮合度が増すため腐植酸抽出量は減少するものと推定される。

4. 要 約

ススキを種々の温度 (150, 200, 250, 300, 350, 400 および 450°C) で加熱し、ススキの燃焼過程を、主として元素組成および腐植組成の面から解析した。

1) ススキ試料は 200°C 以下の加熱条件では燃焼に至らなかった (未燃焼試料) が、250°C 以上の温度では燃焼して炭化物および灰を生成した (燃焼試料)。

2) 非加熱試料に対する燃焼試料の重量、炭素、水素および酸素の残存率は、未燃焼試料の場合と比べて極めて低い値を示したが、このような変化は、窒素および灰分に対しては認められなかった。

3) 元素分析の結果によれば、非加熱および加熱試料の炭素含量は、一般により高温で高い値を示し、逆に酸素含量は、より高温で低い値を示した。また、水素および窒素含量の場合には、加熱温度との間に一定の傾向は示されなかった。燃焼試料の原子数比 $[H]/[C]$ および $[O]/[C]$ は、非加熱試料および未燃焼試料に比べてはるかに低い値を示し、本実験条件下でのススキの燃焼過程は、 $[H]/[C]-[O]/[C]$ 図上において、主として脱水反応の方向に配列された。

4) 腐植分析の結果によれば、非加熱および加熱試料の抽出腐植量、腐植酸量およびフルボ酸量は、燃焼試料の方が未燃焼試料に比べて顕著に低い値を示したが、このような関係は、全腐植量に対しては認められなかった。

5) 非加熱および未燃焼試料から抽出された腐植酸は Rp 型、燃焼試料の腐植酸は A 型に属したが、腐植酸抽出量はより高温で減少した。

謝 辞 本研究を実施するにあたり、山口大学農学部木原澄恵さんから実験の一部に協力を得た。記して感謝する。

文 献

1) Arai, S., Honna, T. and Oba, Y.: Humus characteristics; in Ando Soils in Japan, ed. K. Wada, p. 57~68,

Kyushu University Press, Fukuoka (1986)
 2) Shindo, H., Higashi, T. and Matsui, Y.: Comparison of humic acids from charred residues of Susuki (*Eulalia*, *Miscanthus sinensis* A.) and from the A horizons of volcanic ash soils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **32**, 579~586 (1986)
 3) Shindo, H., Matsui, Y. and Higashi, T.: Humus composition of charred plant residues. *ibid.*, **32**, 475~478 (1986)
 4) Shindo, H., Matsui, Y. and Higashi, T.: A possible source of humic acids in volcanic ash soils in Japan—Charred residue of *Miscanthus sinensis*. *Soil Sci.*, **141**, 84~87 (1986)
 5) Shindo, H.: Elementary composition, humus composition, and decomposition in soil of charred grassland plants. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **37**, 651~657 (1991)
 6) Kumada, K.: Carbonaceous materials as a possible source of soil humus. *ibid.*, **29**, 383~386 (1983)
 7) Kumada, K.: Chemistry of soil organic matter, p. 241, Japan Scientific Societies Press, Tokyo and Elsevier, Amsterdam (1987)
 8) 本間洋美・進藤晴夫：火山灰土壌中の炭化物の分離に及ぼす 3 種類の重液の比較, 土肥誌, **67**, 686~691 (1996)
 9) 本間洋美・進藤晴夫：黒ボク土における炭化物の分布と腐植組成, 同上, **68**, 667~673 (1997)
 10) 山野井徹：クロボク土とその形成環境, 東北日本における環境変化に関する研究, 山形大学特定研究報告書, p. 27~57 (1994)
 11) 山野井徹：黒土の成因に関する地質学的検討, 地質学雑誌, **102**, 526~544 (1996)
 12) 加藤芳朗：東海地方の「黒ボク」土壌の分布・断面形態・母材についての考察, 土肥誌, **41**, 89~94 (1970)
 13) 山根一郎：黒ボク土の生成におけるススキの意義, ベドロジスト, **17**, 84~94 (1973)
 14) 庄子貞雄：黒ボク土—その今日の課題を探る, 化学と生物, **22**, 242~250 (1984)
 15) Van Krevelen, D.W.: Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. *Fuel*, **29**, 269~284 (1950)
 16) 熊田恭一・太田信婦：豊橋市近郊の石灰岩に由来する土壌における腐植化過程 (第 2 報), 土肥誌, **36**, 57~62 (1965)
 17) 東京消防庁火災調査研究会編著：火災調査技術教本 (第 2 巻), p. 4, 東京法令出版, 東京 (1986)
 18) Kumada, K., Sato, O., Ohsumi, Y. and Ohta, S.: Humus composition of mountain soils in central Japan with special reference to the distribution of P type humic acid. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **13**, 151~158 (1967)

Changes in Elementary Composition and Humus Composition in the Burning Process of Susuki (*Miscanthus sinensis* A.) Plants at Various Temperatures

Hiromi Honma, Takuya Marumoto*, Masaya Nishiyama* and Haruo Shindo*
(Forensic Sci. Lab., Yamaguchi Pref. Police H.Q., *Fac. Agric., Yamaguchi Univ.)

We investigated the burning process of Susuki plants at various temperatures (150, 200, 250, 300, 350, 400 and 450°C) giving special attention to the elementary composition and humus composition. (1) When the Susuki samples (non-heated samples) were heated at 150 and 200°C, the samples were not burned and changed to brown in color due to heat applied (non-burned samples). At the temperature of 250°C or higher, the samples were burned, and consequently charred residues and ash were produced (burned samples). (2) The ratios of amounts of dry material, carbon, hydrogen and oxygen remaining in the heated samples, as compared to those originally present in the non-heated samples, were much lower in the burned samples than in the non-burned samples. Such a relationship was not found for nitrogen or ash. (3) The results of an elementary analysis indicated that the carbon content (ash-free oven-dried basis) tended to increase with the increase of heating temperature, but the reverse was true for oxygen content. There was no regular relationship between the hydrogen and nitrogen contents and the heating temperature. The atomic $[H]/[C]$ and $[O]/[C]$ ratios in the burned samples were much lower than those in the non-burned and non-heated samples. The burning process of Susuki plants was mainly arranged in the direction of dehydration on the $[H]/[C]$ versus $[O]/[C]$ diagram. (4) The results of humus analysis indicated that the extracted humus, humic acid and fulvic acid contents (ash-free oven-dried basis) in the burned samples were much lower than those in the non-burned samples. There was no relationship between the total humus content and heating temperature. (5) The humic acids extracted from the non-heated and non-burned samples were of the Rp type. The humic acids in the burned samples were A type, and the amount of acid decreased with the increase of heating temperature.

Key words A-type humic acid, burning process of Susuki plant, elementary composition, humus composition, Kurobokudo (Ando soil)

(Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutr., 69, 429-434, 1998)