# 科学研究費助成事業

# 研究成果報告書



平成 26 年 5月 30 日現在

機関番号: 13901 研究種目: 基盤研究(B) 研究期間: 2011~2013 課題番号: 23310005 研究課題名(和文)土壌圏における炭化物の動態と炭素蓄積への寄与 研究課題名(英文)Charred materials in pedosphere-Dynamics and contribution to carbon accumulation 研究代表者 渡邉 彰(Watanabe, Akira) 名古屋大学・生命農学研究科・教授 研究者番号:50231098

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 14,100,000円、(間接経費) 4,230,000円

研究成果の概要(和文):大気炭素濃度の増大を減速させる可能性を有する炭化物の土壌中における動態と土壌C 蓄積 への寄与の解明を目的とした。日本の各種土壌中の炭化物量を調べ、土壌Cの7~63%を占めることを見出した。炭化物 が土壌に吸着するのには長時間を要するが、遊離形より安定であることが示唆された。土壌との混合培養試験から各種 炭化物の半減期は25~205年と見積もられ、縮合度の高い炭素網面に富む炭化物ほど分解し難いことが分かった。縮合 芳香環の量とサイズは、炭化物の生成温度が高いほど高く、材料の違いによる差はなかった。低温で調製した炭化物は 光酸化も受け易いこと、圃場では炭化物はほとんど下方に移行しないことも明らかになった。

研究成果の概要(英文): The present study was aimed at elucidating the dynamics of char, which have a pote ntial to reduce an increasing rate of the atmospheric C concentration, in soil and the contribution of cha r C to soil C accumulation. In typical types of Japanese soils, char C accounted for 7-63% of soil C. It w as suggested that the char bound to soil minerals has a longer residence time than the free-form char alth ough the formation of bound-form char requires a long time. In an incubation of various char samples mixed with a field soil, the half-life of char in the soil was estimated to be 25-205 years, with a longer valu e for a char abundant in C-layer planes having larger sizes. Such structural characteristics were obtained by producing char at higher temperatures, which were not affected by source plant materials. The charred materials produced at a lower temperature were also sensitive to solar radiation. Chars applied to upland fields did not leach downwards significantly.

研究分野: 複合新領域

科研費の分科・細目:環境学・環境動態解析

キーワード: 環境分析 二酸化炭素排出削減 環境質定量化・予測 腐植物質 土壌学 ブラックカーボン バイオ 炭

## 1.研究開始当初の背景

温暖化は現在最も大きな地球環境問題で あり、大気中の二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>)、メタン等 いわゆる温室効果ガス濃度の増大がその有 力な原因と考えられている。陸域植物は毎年 約 120 Pg の大気 C を固定して、約 60 Pg の C を土壌に供給し、土壌からは約 60 Pg の C が大気に放出されている(Smith, 2008)。した がって、植物が固定した C の土壌中における 滞留時間を長くすることができれば、大気中 の CO2 濃度を徐々に低下させられる。土壌 中における有機 C の滞留時間は、有機物の団 粒内への隔離、土壌構成成分への吸着によっ て長くなるが、有機物の化学構造によっても 分解速度は異なる。腐植化が進んだ黒色度や 芳香族性の高い腐植物質は最も分解速度が 小さい土壌有機 C として、土壌への C 集積、 有機物集積に寄与している。腐植物質の起源、 構造、生成過程は多様であり、有機物の不完 全燃焼すなわち炭化も関連していることが 以前より指摘されてきた(Kumada, 1983; Haumaier and Zech, 1995 ).

近年、炭化物は土壌中に普遍的に存在して いることが分かってきたが(Krull et al., 2006)、 土壌の化学性や物理性の改善を期待して人 為的に各種有機物から生成させた炭化物を 施用することも行われている。しかしながら、 炭化物の土壌中における量的および質的変 化の解析は容易ではなく、世界各国で精力的 に研究が進められているものの、依然として その動態は明らかになっていない。

土壌表面を含む土壌中における炭化物の 消長には、雨や風による移動、生物的/非生物 的分解、腐植化が関与していると考えられる ため、炭化物の動態を明らかにする上でこれ らの過程の評価は欠かせない。申請者らは四 酸化ルテニウム酸化分解法(Ikeya et al., 2007) や X 線回折プロファイル解析 (Ikeya et al., 2011)を用いて、腐植物質の主画分のひとつ であるフミン酸中にペリレン以上の分子量 をもつ縮合芳香環が含まれていることを明 らかにしてきたが、特に縮合度の高い芳香環 の起源として炭化物が寄与している可能性 は高く、炭化物が腐植物質の部分構造として 長期間土壌中に滞留していることが推察さ れた。次いで、土壌から分離した炭化物の X 線回折プロファイル解析を行ったところ、フ ミン酸中の縮合芳香環よりも C 網面が大き い成分が多く検出され、部分分解、部分酸化 によってより低分子化した炭化物が腐植物 質化していることが示唆された(Sultana et al., 2010)。しかしながら、炭化物と腐植物質と の関係についての時系列的な解析は今のと ころ行われていない。

申請者はまた、以前インドネシアの丘陵地 帯において森林の伐採とコーヒー園化がフ ミン酸の分解を促進することを見出した (Watanabe et al., 2007)。しかしながら、その 後行った様々な温度(15~40°C、7段階)に よる暗所土壌培養実験ではフミン酸の分解 速度に大きな違いが認められず、森林植生に よる日陰を失ったコーヒー園土壌では増大 した日射量によるフミン酸の光分解が促進 されたのではないかと考えられた。炭化物は グラファイト様構造を主体とすることから、 炭化物の環境中における消長にも光あるい は光化学反応で生成したラジカルとの反応 が関わっていることが予想される。

炭化物の土壌への施用は、用途の無くなっ た植物バイオマスの有効利用になるが、その C貯留効果や土壌改良資材としての効果は材 料や炭化条件に依存すると予想される。高い C貯留効果を得るためには製造過程でのC損 失量と施用後の分解速度の両面から評価す る必要がある。実際には滞留時間の長い炭化 物の分解速度を短期間の培養試験のみで評 価するのには限界があるため、土壌中により 長期間滞留している炭化物および炭化物由 来Cの構造特性を明らかにし、培養試験にお ける構造特性と分解速度の関係と合わせて 解析することで、炭化物動態の全体像がより 明らかになると考えられる。

# 2.研究の目的

本研究は、1) 各種土壌中の炭化物の量およ び構造特性、2) 年代経過に伴う炭化物の構造 変化と腐植物質化の過程、3) 各種炭化物の素 材・生成条件・構造特性と土壌中における生 分解性との関係、4) 各種炭化物の光分解性、 5) 炭化物連用圃場における炭化物の動態(蓄 積、無機化、下方への移行)を明らかにする ことを通して、土壌中における炭化物の動態 と土壌 C 蓄積への寄与を明らかにすること を目的とした。

# 3.研究の方法

3-1. 土壌への C 蓄積に対する炭化物の寄与 各種土壌中の炭化物量の解析には、日本の 主要な土壌群である黒ボク土、褐色森林土、 赤黄色土各3点、灰色低地土2点および灰色 台地土1点の風乾細土を用いた。また、年代 経過に伴う炭化物の構造変化を解析するた めに、神奈川県藤沢市において黒ボク土断面 から0~8000 yBP の土壌試料8点を採取し、 現在も分析を継続中である。

炭化物の分離には、Shindo et al. (2004)の 比重分画法を一部改変して用い、比重<1.6 g cm<sup>-3</sup> 画分を"遊離形炭化物"、比重 1.6~2.0 g cm<sup>-3</sup> 画分を 0.1 M K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> を含む 2 M 硫酸 (Knicker et al., 2007)、10% (w/w) HF で処理 した後に、残さから得られた比重<1.6 g cm<sup>-3</sup> 画分を"結合型炭化物"として回収した。

また、別途土壌中のブラックカーボン(BC) 含量を Glaser et al. (1998), Brodowski et al. (2005)の方法に準じて定量した。土壌に4M トリフルオロ酢酸を加え、グラファイトブロ ック酸分解システム(Actac・エコプレ)を用 いて 105°C で4h加熱した。回収した残さに 65% HNO3を加え、エコプレ中で170°C、8h 反応させた。分解液をH<sup>+</sup>型とし、減圧乾固後、 2,3-ナフタレンジカルボン酸(内部標準I)を 加え、ジアゾメタンでメチル化した。回収し たメチル化物に ethyl nonadecanoate(内部標準 II)を加え、乾固後、DCM に溶解した。FID-GC (GC-14B、島津)により、BC の分解生成物 である各種ベンゼンポリカルボン酸(BPCA) メチルエステルを定量し、硝酸分解による損 失分を補正して BC 含量を求めた。

3-2. 炭化物の土壌中における生分解性および光分解性

材料および生成方法が異なる 5 種の炭化 物:竹炭、籾殻薫炭、バガス炭、厨芥炭、木 材チップ炭、および実験室で調製した 7 種の 炭化物:トウモロコシ茎(225°C・2 h、275°C・ 2 h、400°C・1 h、以下 Maize225/2、Maize275/2、 Maize400/1 )、スギ材(400°C・1 h およびその 硝酸酸化物、以下 JC400/1、JC/HNO<sub>3</sub> )、ハナ ミズキ材(275°C・2 h およびその H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 酸化 物、以下 GDW275/2、GDW/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> )を用いた。 各試料の全 C 含量は元素分析計 NC2500 (ThermoFisher)を用いて求め、無機 C 含量 は密閉容器中で塩酸と反応させ、発生した  $CO_2$ を定量することにより求めた。

生分解速度は以下のようにして求めた:各 炭化物を畑土壌(黄色土)に混合し、水分含 量を最大容水量の60%に調整後、三角フラス コに充填した(3速)。ブチルWゴム栓をし、 気相をCO<sub>2</sub>を含まない合成空気に置換した後、 30℃、暗所に静置した。培養2、、10、14、 17、21、28、35、42、49、56、63、78、91、 105、119日目、5~12ヶ月目までは月1回、 その後は15、18、26ヶ月目に、それぞれへ ッドスペースのCO<sub>2</sub>濃度を測定し、ガス置換 を行った。同様にして培養した炭化物未添加 土壌からのCO<sub>2</sub>生成量をブランクとした。

光分解試験は、生分解試験に用いた試料の うち、竹炭、籾殻薫炭、バガス炭、厨芥炭、 木材チップ炭、Maize225/2、Maize275/2、 Maize400/1の8試料を用いて行った。各試料 を 10 連で太陽光シミュレーター(キセノン 促進曝露装置サンテストXLS+、ATLAS)内 に静置し、キセノンランプ(300~800 nm) による照射を250 W m<sup>-2</sup>で240 h、次いで550 W m<sup>-2</sup>で1320 h 行った。550 W は、中緯度帯 における夏の日射量に相当する(Lubin et al., 1998)。装置内の温度は20°C に保った。116、 360、1080、1200、1320、1440、1560 h 後に 試料を取り出し、それぞれ105°C で24 h 乾 燥後秤量した。

#### 3-3. 炭化物の構造特性

炭化物の構造は、<sup>13</sup>C CP/PASS NMR スペ クトルから求めた C 官能基組成と X 線回折 11 バンドプロファイルの解析による縮合芳 香環構造の相対含量とC網面サイズ分布に基 づいて評価した。<sup>13</sup>C CP/PASS NMR スペク トルは、試料 20-30 mg を窒化ケイ素製の 4-mmφ 試料管に詰め、核磁気共鳴装置 ECA700 (JEOL)を用いて測定した。得られ たスペクトルを化学シフトに基づいて 0~45 ppm(飽和脂肪族 C)、45~105 ppm(置換脂 肪族 C)、105~160 ppm(芳香族 C)、160 ~190 ppm(カルボキシ C)、190~220 ppm (ケトン C)に分割し、全シグナル強度に対 する各領域の相対シグナル強度から、全 C に 占める各 C の割合を求めた。

X線回折プロファイルは、試料 17.0 mg を シリコン製試料ホルダー (Overseas X-ray Service Co.) に乗せ、X 線回折装置 XRD6100 (島津)を用いて観測範囲 20=5-100°で測定 した。11 バンドプロファイルは Carbon Analyzer DiHiGa Series 2007 (菱化システム) を用いて、ベンゼン/コロネンおよびピレンか ら始まる一連のモデル縮合環の理論散乱強 度に回帰することでC網面サイズ分布を求め、 11 バンドの積算強度から相対縮合芳香環含 量を算出した。いくつかの試料の X 線回折プ ロファイルには、金属酸化物によると推定さ れるシャープなピークが観察され (Fujimoto, 2003)、その中には 11 バンドプロファイル の解析を妨害するものが含まれていたため、 それらの試料については1MHClを加えて室 温で一晩低速振とうする洗浄処理を行った。

3-4. 材料と生成温度が炭化物の構造特性に 与える影響

アカマツ (*Pinus densiflora*)、ニセアカシア (*Robinia pseudoacacia*)、ハチク (*Phyllostachys nigra* var. Henonis)、トウモロ コシを 400°C、600°C、800°C で1時間加熱し た試料 (JRP400/1 ~ JRP800/1、LT400/1 ~ LT800/1、HB400/1 ~ HB800/1、Maize400/1 ~ Maize800/1)について、3-3.の方法にしたがっ て<sup>13</sup>C CP/PASS NMR スペクトルおよび X 線 回折プロファイルを測定し、C 官能基組成お よび C 網面の含量とサイズ分布を比較した。

3-5. 炭化物の圃場における動態

3~5作に渡って炭化物を連用した愛知(赤 黄色土)、滋賀(黒ボク土)、高知(灰色低 地土)の畑作圃場において炭化物の無機化率 と土壌への残存率および分布を調べた。愛知 圃場(F 圃場、K 圃場)では、化肥区、厩肥 区(毎作牛糞堆肥 2.5 t C ha<sup>-1</sup> と化肥を施用) 炭+厩肥区(毎作竹炭 15 t C ha<sup>-1</sup>、厩肥 2.5 t C ha<sup>-1</sup>、化肥を施用)に加え、4 作目から F 圃場 に炭+厩肥区と同量の竹炭のみを施用する 区を各3連で設けた。また、滋賀では化肥区、 厩肥区、炭(籾殻炭 18.4 t C ha<sup>-1</sup>)+厩肥区を、 高知では化肥区、厩肥区、炭( 厨芥炭 17.2 t C ha<sup>-1</sup>)+厩肥区をそれぞれ3連で設けた。

各圃場において、作付期間中、定期的にチャンバー法により CO<sub>2</sub>フラックスを測定する とともに、収穫後に土壌(0~10 および 10~ 20 cm)を採取し、仮比重と C 含量を測定し た。全作終了後には、表層から 10 cm 刻みで 40 ないし 50 cm 深まで 土壌を採取し、C 含 量を測定することで、炭化物 C の下層土への 移行を評価した。

#### 4.研究成果

4-1. 土壌へのC蓄積に対する炭化物の寄与

遊離形炭化物は黒ボク土と褐色森林土での み検出され、収量はそれぞれ18~133 mg g<sup>-1</sup>お よび22~55 mg g<sup>-1</sup>であった。結合型炭化物の 収量も、黒ボク土および褐色森林土では4~73 mg g<sup>-1</sup>と、赤黄色土、灰色低地土および灰色台 地土の0.0~0.4 mg g<sup>-1</sup>を大きく上回った。ただ し、土壌生成開始後100年未満の鹿児島県大野 原の黒ボク土は、結合型炭化物含量が0.4 mg g<sup>-1</sup>と低く、遊離形炭化物含量(33 mg g<sup>-1</sup>)を 大きく下回ったことから、結合型炭化物の形 成に長い時間が必要であることが示唆された 。結合型炭化物の収量(r=0.900; P < 0.005) および遊離形炭化物と結合型炭化物の収量の 和(r=0.966; P < 0.005)は、それぞれ土壌全 C含量との間に正の相関を示した。



**Fig. 1.** Representative FID-chromatograms of methylated derivatives of degradation products soils upon HNO<sub>3</sub> oxidation. (1) 1,2,3-benzenetricarboxylic acid (B3CA); (2) 1,3,5- B3CA; (3) 1,2,4-B3CA; (4) internal standard (i.s.)-I (2,3-naphthalenedicarboxylic acid); (5) 1,2,3,5- benzenetetracarboxylic acid (B4CA); (6), 1,2,4,5- B4CA; (7) 1,2,3,4-B4CA; (8), i.s.-II (ethylnona- decanate); (9) benzenepentacarboxylic acid (B5CA); (10) benzenehexacarboxylic acid (B6CA).

硝酸酸化分解では、カルボキシ基数3~6008 種のBPCAが全ての土壌から検出された(Fig. 1)。BPCAの収量から求めたBC含量は、黒ボ ク土4~105 mg C g<sup>-1</sup>、褐色森林土4~43 mg C g<sup>-1</sup>、赤黄色土、灰色低地土および灰色台地土 の0.6~4 mg C g<sup>-1</sup>であった。また、BCが土壌 全Cに占める割合は、黒ボク土16~63%、褐色 森林土7~58%、赤黄色土、灰色低地土および 灰色台地土の7~29%で、黒ボク土でより高い 傾向があるものの、土壌群間で有意な差は無 かった。これらの値は、これまでの外国の土 壌に対する報告値のうち相対的に高いヨーロ ッパのモリソルに対する値5~45% (Schmidt et al., 1999, 2002; Rodionov et al., 2006)に匹敵し た。最も高い値(58~63%)は、4000~10,000 年前に堆積した埋没A層から得られ、BCが土 壌Cの中で相対的に安定であることを示唆し た。BPCAの組成はいずれの土壌においても、 5環以上から成るC網面に由来するB6CAが最 も多く(35~59%)、土壌群の間で違いは見 られなかった。

BC含量は土壌全C含量との間に正の相関を 示し(r = 0.931; P < 0.005)、土壌Cに占める BCの割合も土壌全C含量との間に正の相関を 示した(r = 0.655; P < 0.05)。また、重液処 理で得られた炭化物量との関係も、一次式に 回帰され( $r^2 = 0.964$ ; P < 0.005)、C蓄積量が 大きい土壌ほど多くの炭化物Cが存在する一 方、炭化物CのC蓄積に対する相対的な寄与に は土壌群による差は無いと結論された。

4-2. 炭化物の構造特性と土壌中における生分 解性との関係

炭化物を畑土壌に混合し、30°Cで暗所培養 した際のCO2生成速度は、いずれも2日目が最 も高く(0.023~0.459% day<sup>-1</sup>)、その後急速に 低下し、14目以降は<0.005% dav<sup>-1</sup>であった。 Fig. 2に例を示す。炭化物混合土壌における積 算CO2生成量から炭化物未添加土壌における 積算CO2生成量および炭化物中の無機C量を 引くことで求めた781日目までの炭化物C無機 化率は、炭化物の生成温度が<300°Cの場合に は5.1~8.3%、400°C以上の場合には0.98~3.3% であった。また、炭化条件が同じ場合には、 無機化量は Maize275/2 > GDW275/2、 Maize400/1 > JC400/1であり、材料による違い が観察された。また、硝酸処理は残さ( JC/HNO<sub>3</sub>)の無機化速度を減速させ(2.3% vs 0.9%)、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>処理は無機化速度を増大させた (6.8% vs 5.1%).

炭化物の無機化速度の経時変化パターンより、炭化物Cが分解速度の異なる2種のグループ、すなわち培養初期に急激に分解される易分解性Cと長時間かけてわずかずつ分解される難分解C、から成ると仮定して、積算無機化



**Fig. 2.** Carbon mineralization rates of 7 char samples.  $CO_2$  produced in blank soil was subtracted. Data between 20-560 days are expanded and superimposed. Bars indicate standard errors.

率の経時変化を二項指数モデル(式1)に近似 した( $r^2$ =0.889-0.999;P<0.005):

C無機化率(%)=(100-a)(1-e<sup>-K1t</sup>)

 $+a(1-e^{-K2t})$  (式1)。

ここで、tは培養日数、(100 - a)とa、 $K_1$ と $K_2$ はそれぞれ易分解性Cと難分解性Cの存在率 (%)と分解速度定数である。a、 $K_1$ 、 $K_2$ か ら求めた各炭化物の土壌中における半減期(  $\ln(2/K)$ )は、実験室内で< $300^{\circ}$ Cで調製した試 料については25~40年、< $500^{\circ}$ Cでは77~110 年、それ以上の温度では95~205年であった。 ただし、ここで用いた培養温度( $30^{\circ}$ C)は、 温帯の平均気温よりも高いため、実際の半減 期はより長いと推察される。硝酸酸化は半減 期を約3倍まで増大させ、 $H_2O_2$ 処理は半減期を 約2/3に低下させた。

次いで、得られた半減期を構造特性に回帰 するために、<sup>13</sup>C NMRスペクトル解析で得ら れた各種C官能基の全Cに占める割合とX線回 折11バンドプロファイル解析で得られた縮合 芳香環の相対含量、平均サイズおよび各サイ ズ縮合芳香環の相対含量を説明変数として重 回帰分析を行った。その結果、縮合芳香環の 平均サイズ(nm)、相対含量(A.U. mg<sup>-1</sup>)お よび%芳香族Cを変数とした重回帰式により、 高い精度( $r^2 = 0.976$ ; P < 0.005)で、半減期の 予測が可能であることが明らかになり、より 縮合度の高いC網面構造に富み、脂肪族鎖の少 ない炭化物ほど土壌中で分解されにくいこと が示唆された。

硝酸酸化に半減期を長くする効果が認められたのは、縮合芳香環のサイズ分布が0.48~ 1.44 nmから0.96~1.68 nm、平均サイズが0.86 nmから1.01 nmに増大したことに加え、縮合度の低い芳香環の解裂に伴って生成したカルボキシ基が土壌粒子への強い吸着をもたらしたことによると推察した。H2O2処理でも縮合芳香環の相対含量と平均サイズが増大したが、同時に%置換脂肪族Cが増大したため、それらのCが培養試験中に分解したことで、半減期が短くなったものと推察した。

# 4-3. 炭化物の光分解

1560 hの光分解によって、0.6~5.0%の重量 減少が認められ、その値はMaize225/2で最も 高く、次いで Maize275/2、Maize400/1の順で あった。同じ条件で調製したGDW275/2と JC400/1はそれぞれMaize275/2、Maize400/1よ リも減少率が低かった。平均日照時間を12 h と仮定すると1560 hの照射は119日に相当す るが、生分解試験で119日に最も近い130日目 の分解率が0.01~2.9%であったことから、土 壌表面に置かれた炭化物の消長に対する光分 解の寄与は無視できないと考えられた。

有意な光分解が認められたMaize225/2、 Maize400/1と残存率99.5%の木材チップ炭に ついて、試験前後のX線回折11バンドプロフ ァイルを比較した。Maize225/2とMaize400/1 中の縮合芳香環の相対含量は、分解前の52~ 56%にまで減少し、一方、平均サイズはいず れも増大していた。したがって、低温で生成 した炭化物への太陽光照射は、無機化だけで なく、縮合度の低い芳香環の解裂等の分解も もたらすと考えられた。

4-4. 炭化物の材料、生成温度と構造との関係 アカマツ(針葉樹)、ニセアカシア(広葉 樹)、ハチクおよびトウモロコシ(草本)を 400°C、600°C、800°Cで各1時間処理した際の 炭化物の収量は22~41%で、いずれの材料で も温度が高いほど高く、C含量(471~915 mg g<sup>-1</sup>) も、トウモロコシ以外は温度が高いほど 高い傾向が認められた。<sup>13</sup>C CP/PASS NMRス ペクトルに基づくC官能基組成からは、温度の 上昇に伴う芳香族性の増大が確認された。 400°C 試料では 129~130 ppmをピークとす る強い芳香族Cのシグナルのほかに、12-20( CH<sub>3</sub>)、54-75(脂肪族C-O)、177-184(C=O)ppm にシグナルが観測された。それらは全Cの2.6 ~10.1%、1.3~5.2%、3.6~6.0%を占め、材料 間で2ないし4倍の差が認められた。しかしな がら、600°C、800°Cでは、いずれの試料もC はほぼ芳香族Cだけとなり、材料による違いは 見られなかった。

X線回折プロファイルには、いずれの試料 においても、20=23-24°(002バンド)、42-44° (01バンド)、80°(11バンド)の3つのバン ドが認められ、01および11バンドは、調製温 度の上昇に伴い増大した(Fig.3にアカマツの 例を示す)。11バンドは温度の上昇とともに 強度が増大し、縮合芳香環含量の増大を示唆 した。C網面の最大サイズも400°C、600°Cの 1.68~1.92 nm(六員環数37~52に相当)から 、800°Cの2.88~3.60 nm(六員環数114~169 に相当)へと増大した。一方、材料による縮





合芳香環の含量とサイズにはいずれの温度で も差は認められず、600°C以上では木本、草本 といった材料植物の種類に関わらず一定の構 造を持った炭化物が生成すると結論された。

4-5. 炭化物連用圃場における炭化物 C の動 態

愛知では、5作期間全てにおいて厩肥区およ び炭+厩肥区からの $CO_2$ 発生量が対照区から の発生量を上回ったが、厩肥区と炭+厩肥区と の間には差はなく、また炭区からの $CO_2$ 発生 量は対照区と差がなかった。また、化肥区作 土のC含量は実験期間中には有意に変化しな かった(F圃場1.1~1.5 kg m<sup>-2</sup>、K圃場2.4~3.0 kg m<sup>-2</sup>)。炭+厩肥区の作土C含量は対照区よ りも常に高く、かつ5回の作期の間に2~3倍に 増大した。炭+厩肥区と厩肥区の差に基づく見 かけの施用炭化物C残存量は、F圃場で101 ± 7%、K圃場で103 ± 6%であった。

滋賀および高知においては、2010年度の夏 作において、炭区の方が堆肥区よりもCO<sub>2</sub>総 発生量が高かったが、それ以外は炭施用によ るCO<sub>2</sub>発生量の差は認められなかった。10~ 20 cm層土壌のC含量が経時的に増大する一方 、無施用区との差に基づく炭化物C回収率はそ れぞれ101±7%および103±6%であった。

さらに、いずれの圃場においても、30 cm以 深の層のC含量は増大していなかったことか ら、連用された炭化物は土壌C量、呼吸量のば らつき以上に無機化することも、下方に移動 することも無かったと結論された。

#### 引用文献

Brodowski S et al. (2005) Geoderma, 128, 116-129. Fujimoto H (2003) Carbon, 41, 1585-1592. Glaser B et al. (1998) Org. Geochem., 29, 811-819. Haumaier L and Zech W (1995) Org. Geochem., 23, 191-196. Ikeya K et al. (2007) Eur. J. Soil Sci., 58, 1050-1061. Ikeya K et al. (2011) Org. Geochem., 42, 55-61. Knicker H et al. (2007) Geoderma, 142, 178-196. Krull ES et al. (2006) J. Geophys. Res., 111, G04001. Kumada L (1983) Soil Sci. Plant Nutr., 29, 383-386. Lubin D et al. (1998) J. Geophys. Res., 103, 26061-26091. Rodionov A et al. (2010) Global Biogeochem. Cy., 24, doi:10.1029/2009GB003669. Schmidt MWI et al. (1999) Eur. J. Soil Sci., 50, 351-365. Schmidt MWI et al. (2002) Global Biogeochem. Cy. 16, doi:10.1029/2002GB001939. Shindo H et al. (2004) Org. Geochem., 35, 235-241. Smith P (2008) Nutr. Cycl. Agroecosyst., 81, 169-178. Sultana N et al. (2010) Soil Sci. Plant Nutr., 56, 793-799. Watanabe A et al. (2007) Eur. J. Soil Sci., 58, 1042–1049.

# 5.主な発表論文等 (研究代表者、研究分担者及び連携研究者に は下線)

〔雑誌論文〕(計4件)

1) <u>Watanabe, A.</u>, Ikeya, K., Kanazaki, Y., Makabe, S., Sugiura, Y., and Shibata, A.: Five crop seasons' records of greenhouse gas fluxes from upland fields with repetitive applications of biochar and cattle manure. *J. Environ. Manage.*, accepted, 查読有.

- Sultana, N., Ikeya, K., Sugiura, Y., Lu, G. Y., Saito, K., and <u>Watanabe, A.</u> 2013: Production and characterization of humic-like substances from pyrolized plant materials by chemical oxidation. *Humic Sub. Res.*, 10, 11-19, 査読有..
- Ikeya, K., Sleighter, R.L., Hatcher, P.M., and <u>Watanabe, A.</u> 2012: Compositional features of Japanese Humic Substances Society standard soil humic and fulvic acids in Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry and X-ray diffraction profile analysis. *Humic Sub. Res.*, 9, 25-33, 査読有..
- <u>渡邉</u> 彰・Minori Uchimiya・池谷康祐・進藤晴 夫・平舘俊太郎 2012: 土壌有機物の蓄積に対す る燃焼生成物の寄与. 土肥誌, 83, 222-227, 査読 無..

〔学会発表〕(計6件)

- 1) 杉浦幸希・真壁周平・大槻知史・梅澤美明・柴田 晃・<u>渡邊 彰</u>:炭化物施用による畑土壌への炭素集積.日本土壌肥料学会中部支部大 93 回例会(2014年3月11日,名古屋).
- 2) 魯 冠洋・池谷康祐・<u>渡辺</u> 彰:炭素貯留能の 評価を目的としたバイオ炭の材料・調製温度と 構造特性の関係解析.日本土壌肥料学会2013年 名古屋大会(2013年9月11日,名古屋).
- 池谷康祐・P.G. Hatcher・R.L. Sleighter・<u>渡邉</u> <u>彰</u>: 土壌フルボ酸の縮合芳香族成分の構造解析.日本土壌肥料学会 2012 年鳥取大会(2012 年9月4 日,鳥取).
- 4) 杉浦幸希・真壁周平・池谷康祐・深谷啓司・柴田晃・<u>渡邊</u>彰:炭化物施用による畑土壌への炭素集積.日本土壌肥料学会2012年鳥取大会(2012年9月4日,鳥取).
- 5) <u>Akira Watanabe</u>: Structural property of char responsible for the recalcitrant nature. Asia Pacific Biochar Conference 2011(2011年9月17日, 京都).
- 6) 真壁周平・池谷康祐・Nargis Sultana・魯 冠洋・ <u>渡辺 彰</u>: 炭化物の土壌中における分解速度と 構造特性の関係.日本土壌肥料学会 2011 年つく ば大会(2011 年 8 月 8 日, つくば).

〔図書〕(計1件)

 <u>渡邉</u> 彰・平舘俊太郎・井上 弦・池谷康祐・ 進藤晴夫・Minori Uchimiya 2013: 土と炭化物 -炭素の隔離と貯留(日本土壌肥料学会編). 156 pp., 博友社(東京).

〔産業財産権〕 ○出願状況(計0件) ○取得状況(計0件)

〔その他〕 特になし

6.研究組織
(1)研究代表者
渡邊 彰(Akira Watanabe)名古屋大学大
学院生命農学研究科・教授
研究者番号: 50231098