

有機物の腐熟度判定における 半導体ガスセンサの利用について

石井孝昭・門屋一臣*

(愛媛大学教育学部技術科)

(平成元年10月6日受理)

Use of Semiconductor Gas Sensors for Determination of Organic Material Fermentation

Takaaki ISHII and Kazuomi KADOYA*

Department of Technology, Faculty of Education,

Ehime University, Matsuyama 790, Japan

(Received October 6, 1989)

Summary

1. In order to determine the fermentation of organic materials, we have developed an apparatus for the detection of gasses evolved from organic materials, by using a semiconductor gas sensor (type TGS823).
2. This semiconductor gas sensor has high sensitivity to reducing gasses, such as gaseous hydrocarbons, alcohol, and H₂S. The gas sensor can detect even 1 ppm of ethylene in soils supplied with unfermented organic materials.
3. Evolution of gasses from waterlogging soils supplied with organic materials was monitored by using the gas sensor. Output voltage of the gas sensor in soils supplied with unfermented organic materials markedly increased to near the maximum voltage of the gas sensor. No remarkable increase in the output voltage, however, was observed in the case of fermented organic materials or control (no organic material application).
4. For determination of the quality of compost varied with the degree of fermentation, the results of gas measurement by the apparatus equipped with the semiconductor gas sensor were compared with those of *Brassica rapa* bioassay. Hemlock spruce sawdust (1 tonFW) and fowl faeces (600 kgDW) were mixed, and then fermented for a year. During the period of fermentation treatment, the compost was sampled at intervals. The compost which was fermented for a short period (less than 6 months) inhibited root elongation of *Brassica rapa*. Output voltages of the gas sensor on these types of the compost were high. In particular, the output voltage on the compost fermented for three months was 0.46. When the output

* 愛媛大学農学部 (College of Agriculture, Ehime University, Matsuyama 790, Japan)

voltage was near 0.12, the inhibitory effect of the compost was not observed. Similarly, in the case of sawdust or bark compost offered for sale, the output voltages were high when seed germination and root growth of *Brassica rapa* were inhibited.

5. The results showed that the apparatus equipped with the semiconductor gas sensor was useful for determination of the fermentation of organic materials.

緒 言

土壌への有機物施用は、樹園地の地力の維持・管理のために、必要不可欠な農作業の一つである。しかし、有機物の取り扱い方を誤ると樹の生育を阻害することがある。1) 重金属を含む有機物、2) C/N 率が高い有機物、3) 未熟あるいは生の有機物、の施用に当たっては特に注意を払う必要がある。一般に、未熟あるいは生の有機物を施用した土壌では、嫌気状態に陥る⁹⁾とともに、エチレンなどの低級炭化水素⁴⁾、硫化水素などの還元性のガスが発生し、作物の生育が阻害されることが知られている。特に、このような土壌がたん水状態になった場合、これらのガスの発生は著しい^{3,7,8)}。

最近、園地に施される有機物としては、稲ワラの入手が難しいために、おがくずあるいはパーク（樹皮）などの木材片に家畜ふん尿を混入したものが多くなってきている。木材片は C/N 率が高く、また腐熟しにくい。さらに、抑制物質を多量に含んでいる木材片も多い¹⁰⁾。そのため、木材片を用いた堆肥の場合、家畜ふん尿を加え、見かけ上 C/N 率が調整されていても、堆積期間が短いときには、阻害ガスの発生あるいは抑制物質の存在によって、根の生長が著しく阻害されることがある⁶⁾。市販の堆肥の中には、このようなことが原因となって、樹の生育に悪影響を及ぼすものがある^{6,7)}。

木材片などを使用した堆肥の腐熟度の判定法として、幼植物を用いた生物検定法が現在のところ適しているように思われるが、この手法はやや不便である。そこで、本研究では最近改良された半導体ガスセンサを用い、有機物からのガス発生の程度を調査することによって、有機物の腐熟度の判定機器としての利用を検討した。

材料及び方法



Fig. 1 A semiconductor gas sensor used in this study.

ガスセンサ

半導体ガスセンサには、TGS823 型 (SnO_2 焼結体、傍熱型) センサを用いた (第 1 図)。センサ部を厚さ 13μ のテフロン膜で被い防水処理した後、ステンレス金網で保護した。センサからの出力電圧は、A/D コンバーター付きのパソコンレコーダーで計測した。

実験 1

有機物には、第 3 図に示すように、生のブドウ枯葉及びカンキツせん定くず、並びに尿素を加え半年間腐熟処理したケヤキ枯葉を用いた。これらの有機物と花こう岩土壌 (500 g FW, 有機炭素: 0.06%含有) を混合したものを 1 l のビンに入れた後、ビンの空間が 100ml になるように水を加え、たん水状態にした。供試有機物の施用量は、カンキツせん定くず及びケヤキ枯葉で 10% (重量比)、ブドウ枯葉で 5% 施用とした。たん水処理後、センサを取り付けた蓋 (ふた) でビンを閉じ、28℃下で土壌から発生するガスを調査した。

また、このような条件下での土壌から発生するエチレンなどの低級炭化水素の変化を調査するために、蓋の小孔 (直径 2 mm, 2 ヶ所) から注射器でビン気相部の空気 2 ml を採取し、活性アルミナを充てん剤とした FID ガスクロマトグラフを用いて分析した。ガス採取後は蓋の小孔を閉じた。なお、エチレン濃度と半導体ガスセンサの出力電圧との関係も調査した。

実験 2

第 2 図に示す装置を作り、腐熟の程度が異なるおがくず堆肥、並びに市販のおがくずあるいはバーク堆肥からのガスの発生状態を調査した。

おがくず堆肥の作製には、米ツガおがくず 1 ton に鶏ふん 600kg DW を混合し、一年間野外に堆積した。切りかえしは堆積 3 及び 6 ヶ月後の 2 回行った。堆積期間中、定期的におがくず堆肥を採取し、実験に供するまで冷凍庫に保存した。さらに、市販のおがくずあるいはバーク堆肥も購入し調査に用いた。第 2 表に示す堆肥 A (おがくずに家畜ふん尿を混合) は堆積期間がおよそ 4 ヶ月であったが、堆肥 B (バークに家畜ふん尿を混合) の堆積期間は不明であった。なお、堆肥 A は前報 6) で用いた堆肥 C と同じものであり、5% 施用量 (重量比) 以上になるとカンキツ根の生育が著しく阻害された。

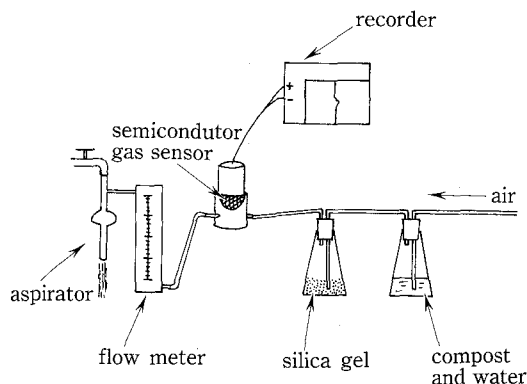


Fig. 2 Diagram of an apparatus developed for the detection of gasses evolved from organic materials.

これら各種類の有機物 10 g FW を 300ml の三角フラスコに入れた後、100ml の蒸留水を加え、第 2 図に示すようなガラス管 (管の片方にシリコンチューブを取り付けて、ピンチコックで閉じたもの) 付きのシリコン栓でフラスコを密閉した。その後、有機物からのガスの発生を促進させるために、60℃下で 30 分間加熱させた。ガス発生後、シリカゲルを入れた三角フラスコにおける片方のガラス管に、ガス発生用の三角フラスコにおける短い方のガラス管をつなぎ、0.5 l /min の流量で外気を取り込み、発生したガスによるセンサからの出力電圧の変化をレコーダーで記録した。

一方、前述に用いた堆肥の品質判定のために、コマツナによる生物検定²⁾も行い、半導体ガスセンサから得られたデータと比較検討した。

結 果

第3図は、実験1における有機物施用土壌から発生するガスを半導体ガスセンサで経時的に調査した結果を示している。すなわち、腐熟処理したケヤキ枯葉施用区や有機物をほとんど含まない花こう岩土壌のみの対照区では、センサからの出力電圧の変化が極めて小さかった。しかし、未熟な有機物（ブドウ枯葉及びカンキツせん定くず）を施用した場合、センサ出力電圧はおよそ1日でセンサの最大出力電圧（5V）近くまで急激に増大した。その後、ブドウ枯葉

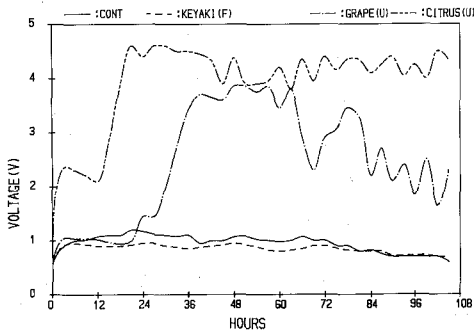


Fig. 3 Changes in the output voltage of semiconductor gas sensors in soils supplied with organic materials.
 KEYAKI(F) : fermented *Zelkova serrata* leaves,
 GRAPE(U) : unfermented grapevine leaves,
 CITRUS(U) : unfermented citrus leaves and shoots.

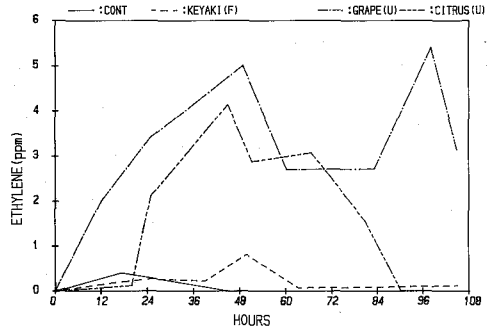


Fig. 4 Changes in the concentration of ethylene evolved from organic materials applied to soil. Three kinds of organic materials were shown in Fig. 3.

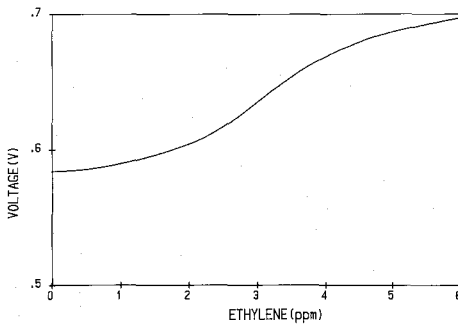


Fig. 5 The relationship between ethylene concentration and the output voltage of semiconductor gas sensors used in this study.

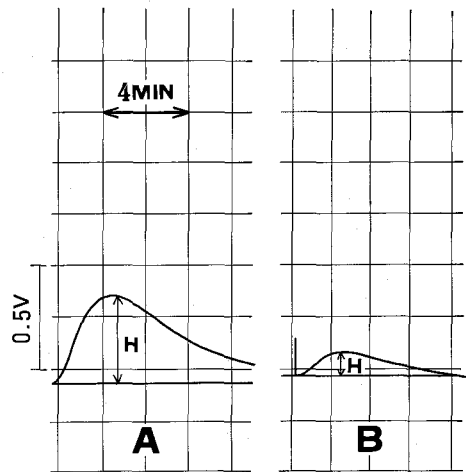


Fig. 6 Measurement of gasses evolved from compost by means of the apparatus shown in Fig. 2.
 The period of fermentation on compost A and compost B is 3 and 12 months, respectively.
 The voltage at the peak(H) was measured.

では実験開始後3日目から出力電圧がわずかに減少する傾向がみられたが、カンキツせん定くずでは実験期間中出力電圧が4V付近にあった。このような条件下での有機物施用土壌から発生するエチレンをガスクロマトグラフで調査した結果が第4図である。すなわち、ケヤキ枯葉施用区や対照区におけるエチレンの発生は調査期間中極めてわずかであった。しかし、未熟な有機物を施用した土壌からは実験開始後1日目から多量のエチレンが発生していた。エチレン以外にも、メタン、プロピレン、プロパン、ブタンなどのガスが検出された。エチレン濃度と半導体ガスセンサの出力電圧との関係を調査したところ、第5図に示すように、本実験に用いたセンサの検出限界は1ppm程度であった。この結果に基づいて第4図の結果を検討すると、本センサは未熟な有機物を施した区から発生するエチレンを検出していることが判断された。

実験2の装置におけるセンサからの出力電圧は、第6図に示すように、ピーク時の高さを計ることによって求めた。この方法で腐熟度の異なるおがくず堆肥や市販のおがくずあるいはバーク堆肥から発生するガスを調査した結果、並びにこれらの堆肥の阻害効果をコマツナによる生物検定で調べた結果は、第1表及び第2表に示すとおりである。すなわち、センサからの出力電圧は堆積3ヵ月後において最も高く、その後堆積期間が長くなるにつれて低下した。特に堆積9及び12ヵ月後になると堆積開始前の電圧(0.26V)の半分以下になった。コマツナによる生物検定において、発芽率は腐熟度の異なるいずれの堆肥の間にも明らかな差異がみられなかった。しかし、根の伸長は堆積開始6ヵ月目までの堆肥で阻害された。堆積9ヵ月後になると、根における伸長阻害効果は観察されなくなった(第1表)。一方、市販の堆肥における

Table 1. The growth of *Brassica rapa* and the output voltage of semiconductor gas sensors as influenced by sawdust compost varied with the degree of fermentation.

The period of fermentation (months)	% of seed germination	Root length (cm)	Voltage (V) at the peak ^y
0	100	2.4 b ^z	0.26 c
3	100	3.1 b	0.46 d
6	100	2.6 b	0.16 b
9	100	5.1 a	0.13 a
12	100	5.3 a	0.12 a
Control (water)	100	5.0 a	—

^z Mean separation within column by Duncan's multiple range test, at 5% level.

^y See Fig. 6.

Table 2. The growth of *Brassica rapa* and the output voltage of semiconductor gas sensors as influenced by sawdust or bark compost offered for sale.

	% of seed germination	Root length (cm)	Voltage (V) at the peak ^x
Sawdust compost	15	0.0 b ^z	0.32±0.01 ^y
Bark compost	40	0.1 b	0.16±0.00
Control (water)	100	5.0 a	

^z Mean separation within column by Duncan's multiple range test, at 5% level.

^y Mean ± standard error.

^x See Fig. 6.

出力電圧は、堆肥Aで0.32V、堆肥Bで0.16Vであった。コマツナの検定において、堆肥A、Bともに、対照区と比べて、発芽率や根の伸長が阻害されたが、特に堆肥Aにおいては著しかった。

考 察

半導体ガスセンサは、現在、ガスもれ警報器、アルコール検出器、センサガスクロマトグラフなどに広く使用されている¹²⁾。この種のガスセンサは、普通、可燃性ガス、アンモニア、一酸化炭素に対しては敏感である¹²⁾。しかし、センサ材料によっては、このようなガスに対するセンサの特性がわずかず異なることが知られている¹²⁾。本実験に用いた半導体ガスセンサTGS823型は、エチレンなどの低級炭化水素、エタノール、硫化水素などの還元性ガスの検知能力を高めたものである¹¹⁾。しかし、半導体ガスセンサは、一般に、(1)ガスの選択性が小さい、(2)温湿度の影響を受けやすい¹²⁾、という短所を有している。ただし、本実験に用いたセンサのように、テフロン膜でセンサ部を被うことによって、湿度の影響が少なくなった。森ら¹¹⁾は、814D型と812型の半導体ガスセンサの中で、特に814D型センサは、活性汚泥もみから堆肥の通気発酵過程におけるガス、特にアンモニアの消長を連続的に計測することに適していること、また堆肥の腐熟度を判定するための簡便な機器としての実用が考えられることを報告している。814D型センサは極低濃度域のアンモニア(30–100 ppm)に、また812型センサはアルコール、一酸化炭素などに対して高感度である¹²⁾。今回使用の823型センサは812型を改良したものである¹¹⁾。なお、814D型と823型センサを比較したとき、実験2のようにアンモニアの発生が多いことが予想される家畜ふん尿などを加えた堆肥では、両センサからの出力電圧の変化の差異は小さかった。しかし、実験1のようにアンモニアの発生が少ない未熟な有機物の場合、814D型センサは、823型センサと比べて、土壌から発生するガスを検知するのに劣っていた。

土壌からは様々な種類のガスが発生している。これらのガスの中で、エチレンは、植物ホルモンの一つであり、低濃度で植物の生育に影響を及ぼす。筆者ら^{4,5)}は、未熟な有機物を土壌に施したとき、作物の生育に悪影響を及ぼすほどのエチレンが発生することを報告している。カンキツ樹では0.5 ppm以上になると樹体生長、特に根の伸長が阻害される⁵⁾。本実験で用いたガスセンサは0.5 ppmのエチレンを検出することができなかったが、未熟な有機物を土壌に施用したときには、普通、本センサの検出限界(1 ppm)以上のエチレンが発生するので、本センサによって、このガスが関与する生育阻害を予測することが可能のように思われる。さらに、未熟な有機物を施用した土壌からはエチレン以外にもメタン、エタン、プロピレン、プロパン、ブタンなどの低級炭化水素、エタノール、硫化水素などのガスも発生しており、本センサがこれらの還元性のガスを検知していることが考えられる。本実験の未熟有機物施用区におけるガスセンサの出力電圧がエチレン発生量に対する出力電圧よりも高かったことは、前述の推測を裏付けている。このように、本実験に用いた半導体ガスセンサは、ある特定のガスのみを検出することができないが、還元性のガスに対しては敏感であり、排水不良な土壌などにおけるガスの発生様相を計測する機器としての利用が可能であると思われる。

木材片に家畜ふん尿を混ぜた堆肥の施用による作物の生育障害は、普通、堆肥から発生するガスあるいは堆肥中に含まれるフェノール物質、タンニン物質などの抑制物質によってもたら

されることが明らかになっている^{6,10)}。しかし、堆積期間中十分に発熱すると、堆肥からのガスの発生が少なくなり、同時に抑制物質の含量も減少する。本実験における堆肥の腐熟度の判定結果、つまり、コマツナの生物検定による結果とガスセンサを用いた装置による結果において、ガスセンサの出力電圧が0.16V以上になると、コマツナの生育が著しく阻害されており、センサによってガスの発生状態を探ることで堆肥の使用可能時期を知ることができるものと考えられた。市販のおがくずあるいはパーク堆肥を用いた調査においても同様に、腐熟度の判定が可能であった。市販の木材片を用いた堆肥の中には堆積期間が短くて未熟なものが見かけられ、堆肥施用前に腐熟度の判定を早急に行いたい場合には、本装置の利用は有効と思われた。今後、この装置を野外でも使用できるように、ポータブルな機器に改良していかなければならないだろう。

摘 要

半導体ガスセンサ (TGS823 型) を用いて、有機物からのガス発生を調査するとともに、有機物の腐熟度の判定機器としての利用を検討した。この半導体ガスセンサは、エチレンなどの低級炭化水素、硫化水素などの還元性ガスを高感度で検出する能力を有していた。特に、エチレンに対する検出限界は1 ppm程度であった。有機物施用土壌から発生するガスの変化をこのガスセンサを用いて調査したところ、未熟な有機物を施用した土壌における出力電圧は、澁水後このセンサの最大出力電圧近くまで急激に増加した。しかし、よく腐熟させた有機物施用区や対照区では、このような急激な電圧の増加は観察されなかった。このガスセンサは、排水不良な土壌などにおける還元性ガスの発生様相を計測する機器としての利用が可能と考えられた。一方、この半導体ガスセンサを用いた堆肥の熟度判定装置を作製し、腐熟度の異なる堆肥から発生するガス検出の結果とコマツナによる生物検定の結果とを比較調査したところ、この装置によっても堆肥の使用時期を知ることができ、簡便な堆肥の熟度判定機器としての利用が可能であることが明らかとなった。

引 用 文 献

1. フィガロ技研社内資料
2. 藤原俊六郎. 1986. 堆肥の品質判定. 農業技術大系土壌施肥編 7:(資料) 61-63.
3. 林真二・脇坂律雄 (1956) 果樹の湿害について 土壌酸化還元電位の低下及び有害還元物質との関係. 園芸学会雑誌 25 : 59-68.
4. ISHII, T. and K. KADOYA. 1984. Ethylene evolution from organic materials applied to soil and its relation to the growth of grapevines. J. Japan. Soc. Hort. Sci. 53 : 157-167.
5. ISHII, T. and K. KADOYA. 1984. Growth of citrus trees as affected by ethylene evolved from organic materials applied to soil. J. Japan. Soc. Hort. Sci. 53 : 320-330.
6. 石井孝昭・門屋一臣. 1986. 鶏ふんおがくず堆肥施用がカンキツ樹の生育に及ぼす影響. 愛媛大学教育学部紀要(自然科学) 6 : 45-58.
7. 石井孝昭・門屋一臣・秋好広明・渡部潤一郎・天野勝司. 1986. カンキツ樹における湿害と有機物施用. 愛媛大学農学部附属農場報告 7 : 41-50.
8. 石井孝昭・門屋一臣. 1987. 有機物施用による果樹の生育障害の事例とエチレン生成. 園芸学会研究発表要旨(春) 64-65.
9. 石井孝昭・門屋一臣. 1988. セラミック酸素センサによるカンキツ樹栽植土壌中の酸素濃度の測定. 園芸

学会研究発表要旨（春） 4-5.

10. 石井孝昭・門屋一臣. 1989. ヒノキ及びスギバーク中の生育阻害物質. 園芸学会雑誌 58 別冊 2 110-111.
11. 森敏・木村郁彦. 1984. 堆肥の腐熟検定のためのガスセンサーの開発. 土肥誌 55(1) : 23-28.
12. 沖野一雄. 1981. 半導体ガス・センサ. トランジスタ技術 4月号 : 1-16.