

## 論文の内容の要旨

論文題目 リグニン系土壌改良剤の開発

氏名 勝亦京子

酸性土壌は世界の農業利用可能陸地面積に対し 42%に達し、特に強い酸性土壌だけでも 31%である。酸性土壌の作物生育阻害原因は様々であるが、多くの土壌でアルミニウムの過剰害が最も深刻な問題であると考えられる。

リグニンは、セルロース、ヘミセルロースと共に植物細胞壁を形成する主要成分であり、その含有量は木材で 20～35%に達する。天然有機物として、セルロースに次ぐ存在量を誇っているにも関わらず、資源としての利用は限られている。特にクラフト蒸解排液から得られるクラフトリグニンは、蒸解排液が燃焼・薬品回収に利用されているため、よほどの収益が期待できない限り分別精製・化学変成しリグニン製品として活用する意味が薄いと考えられている。

本研究では、そのようなクラフトリグニンについて新規の有効利用法の開発を目的とした。すなわち、クラフトリグニンに親水性基を導入するためのアルカリ性酸素処理、ラジカルスルホン化処理を行い、化学改質リグニンを作成した。カルボキシル基、フェノール性水酸基などに富み土壌有機物と似た構造を持つ化学改質リグニンが、土壌有機物と同様に酸性土壌での植物の生育阻害の主要因子であるアルミ

ニウムと効果的に結合し、無毒化する機能を有するか否か、その錯体形成能の面から検討・評価した。

第2章では、未透析アルカリ性酸素処理リグニン、アルカリ性酸素処理リグニン、ラジカルスルホン化処理リグニンの三種の化学改質リグニンを調製した。クラフトリグニンのアルカリ性酸素処理で得られる前二者は、カルボキシル基やカテコール型構造に富む構造を有している。また、アルカリ性酸素処理条件に亜硫酸ナトリウムを添加して行うラジカルスルホン化処理では、スルホン酸基の導入と共に、芳香核の開裂に伴うカルボキシル基の増加が確認された。

これら化学改質リグニンにアルミニウムイオンを加えると水素イオンが放出され、遊離のアルミニウムイオン量が減少することが明らかとなった。このことは、アルミニウムイオンとリグニン中の酸性基による錯体形成を意味する。また、その際に認められるアルミニウムイオンの重合物を介したリグニンの高分子化は pH の上昇と共に顕著となり、同時に、単位リグニン量あたりのアルミニウム結合量も増大することが明らかとなった。

第3章では、化学改質リグニンの植物に対する作用を土壌系で検討するために、アルミニウムイオン過剰な土壌を調製し、その土壌中でのハツカダイコンの根の生育を中性子ラジオグラフィ法によって追跡した。その結果、中性子ラジオグラフィ法による評価は格子法と同等の結果を示し、植物を生育したまま経時的に根の生長を測定することができる極めて有効な方法であることが明らかとなった。アルミニウムイオンを添加した土壌に化学改質リグニンを加えると、ハツカダイコンの根の伸長生長がコントロール試料以上となることがわかった。化学改質リグニンの添加によるアルミニウムイオンに基因した根の伸長生長阻害の除去は、リグニンの添加により土壌 pH が上昇し、アルミニウムイオンが重合、不溶化して毒性が抑えられたことによる可能性がある。今一つの可能性としては、化学改質リグニンのアルミニウムイオンとの錯体形成によることが考えられる。

これら二つの可能性について一層詳細な知見を得るために、土壌の pH を調整し、植物生育試験を行った。その結果、pH4~6 の範囲で pH の低下とともに成長が抑制されることが判った。しかし、pH4.8 付近では pH 低下による生長抑制以上にアルミニウムの添加による生長阻害の影響が現れており、この pH 領域でアルミニウム添加

によるハツカダイコンの根の生長阻害が、アルカリ性酸素処理リグニンの添加によって改善されることが認められた。このことは、アルミニウム毒性の抑制が pH 上昇によるものだけでなく、アルミニウムイオンとリグニンによる錯体の形成によりアルミニウム毒性が抑制されたことを示している。しかし、土壌を用いた実験では、土壌 pH を厳密にコントロールすることが出来なかった。さらに、低 pH での実験では用いた土壌からのアルミニウムイオンの溶出が観察され、正確な条件での設定が非常に困難であることが明らかとなった。

このため第4章では水耕試験を行い、実験条件のより厳密なコントロールを目指した。水耕栽培でのアルミニウムイオンによる根の伸長阻害は、種々の化学改質リグニンの添加により改善された。アルカリ性酸素処理リグニンを充分量添加した場合には、水可溶区分中に高濃度のアルミニウムイオンが検出されたが、ハツカダイコンの根の伸長阻害は認められなかった。この状態では、アルミニウムイオンはリグニン中の酸性基と錯体形成しているものの、アルミニウムと結合していない過剰の酸性基の存在のために、アルミニウム-リグニン結合体自身は水可溶の状態にあると考えられ、アルミニウムイオンが錯体を形成していることが根の伸長阻害を生じない主要な理由であると考えられる。

アルミニウムイオンを含む溶液で育成したハツカダイコンの根端表面へのアルミニウムイオンの吸着の有無をヘマトキシリン染色により観察した結果、充分な量のアルカリ性酸素処理リグニンの添加によって、吸着がほとんど生じないことを確認した。このことから処理リグニンの添加によりアルミニウムイオンの根端への吸着が妨げられ、これにより根の生長阻害が抑制されたと結論づけることができる。

第5章では、アルミニウムと化学改質リグニンの間の錯体形成について pH 滴定および  $^{27}\text{Al}$  NMR により検討した。アルミニウムの添加による化学改質リグニンの滴定曲線の変化から、アルミニウムとの錯体形成にともない水素イオンが放出されたことが認められた。また、アルミニウムイオンを含む水溶液に化学改質リグニンを添加した際に認められた  $^{27}\text{Al}$  NMR シグナルの消失も錯体形成によるものと考えられる。

化学改質リグニンと各種金属イオンとの間の錯体の安定性の順序は、3価の金属イオン ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) が最も大きく、2価の金属イオンの中では  $\text{Cu}^{2+}$  が最も大きく、 $\text{Ca}^{2+}$  が最も小さいという結果であった。このことは、アルミニウムイオンが  $\text{Fe}^{3+}$  を

除いて、種々の金属イオンの中で最も安定に錯体を形成することを示している。このことは、化学改質リグニンが実際の土壌内のアルミニウムイオンを選択的に捕捉し、無毒化する上で非常に有利なものであることを示唆している。

以上の結果より、アルカリ性酸素処理、ラジカルスルホン化処理により化学改質したリグニンは酸性土壌における植物へのアルミニウム毒性を抑制するうえで有効であることが明らかとなった。毒性除去の機構は、リグニンに導入されたカルボキシル基、カテコール基といった親水性基とアルミニウムイオンとの錯体形成によると考えられ、錯体形成したアルミニウムイオンは植物の根に作用出来ないことが明らかとなった。

また、クラフトリグニン、リグノスルホン酸そのものも有効性を示したが、アルカリ性酸素処理したものが特に優れており、親水性基の導入法としてアルカリ性酸素処理に伴う環開裂によるカルボキシル基の導入が最も有効な方法であることが示された。