

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 勝 亦 京 子

酸性土壌は世界の農業利用可能陸地面積の42%に達しており、特に強い酸性土壌に限っていても31%に及ぶことが報告されている。酸性土壌の作物生育阻害要因は様々であるが、土壌中のアルミニウムの過剰によるものが最も多く、かつ深刻であると考えられる。

一方、セルロース、ヘミセルロースとともに植物細胞壁の主要構成成分であるリグニンは、豊富な資源量にもかかわらず有効な利用がなされているとはいえない。本研究では、製紙用パルプの製造工程で副成するクラフトリグニンに各種の化学的処理を加え、アルミニウムによる生育阻害を抑制する機能を有するリグニン系土壌改良剤を開発することを目的とした。第1章では本研究の社会的位置づけについて述べるとともに、関連する既往の知見について概観している。

第2章においては、本研究で採用したクラフトリグニンの化学的処理法であるアルカリ性酸素酸化法およびラジカルスルホン化法によって各種の処理リグニンを調製し、それらの化学構造について詳細に検討している。後者はアルカリ性酸素酸化法の条件に亜硫酸塩共存させて処理するものである。アルカリ性酸素酸化法では、カルボキシル基やカテコール構造に富む構造を有する処理リグニンが得られており、処理過程にリグニン芳香核の開裂反応や脱メチル反応が進行していることを示している。また、相当量の低分子有機酸類が副成していることも明らかとなった。ラジカルスルホン化法では、リグニン芳香核の開裂に伴うと考えられるカルボキシル基の増加とともに、スルホン酸基の導入が特徴的に認められた。

第3章ではアルミニウムによる植物の生育阻害に対する化学的処理リグニンの影響について、土壌系での検討を行っている。植物としてハツカダイコン (*Raphanus sativa* var. *radicula* Pers.) を、土壌として豊浦標準砂を使用し、アルミニウムとして硫酸アルミニウムを添加した系での生育が、各種化学改質リグニンの添加によってどのように影響を受けるかを、中性子ラジオグラフィ法および格子法により求めた根の生長量から評価した。その結果、アルミニウム添加によって対照試料の半分程度にまで低下した根の伸長生長が、化学改質リグニンの添加によって回復するのみでなく、対照試料以上の生長を示す場合が多いことを見出した。このような化学改質リグニンの効果には、アルミニウムイオンの化学改質リグニンとの錯体形成による無毒化、および化学改質リグニンの添加による土壌 pH の上昇に伴うアルミニウムイオンの重合、不溶化による無毒化の両者が考えられる。この点について慎重に pH 調整した土壌による検討を重ねた結果、pH 4-6 の範囲で pH 低下による生長抑制が認められるが、pH 4.8 付近では pH 低下による生長抑制以上の生長阻害が、アルミニウムイオンの存在によって現れること、その生長阻害が化学改質リグニンの添加によって軽減できることを確認した。このことは化学改質リグニンの添加によるアルミニ

ウム毒性の軽減が、pH 上昇によるのみではなく、アルミニウムイオンと化学改質リグニンとの錯体形成によることを示している。

第4章ではこれらの点について一層詳細な知見を得ることを目的として、水耕試験による検討を行っている。その結果、一定の pH 条件におけるハツカダイコンの根の生長が、アルカリ性酸素酸化処理リグニンの添加によって明瞭に改善されること、および十分な量の化学改質リグニンの存在する条件では高濃度のアルミニウムイオンが溶存している場合においても、根の伸長阻害が認められないことから、リグニンとの錯体形成によってアルミニウムイオンが無毒化されていると結論した。ヘマトキシリン染色を用いた根端へのアルミニウムの吸着状況の検討の結果、充分量の化学改質リグニンの存在によって、アルミニウムの吸着が著しく低減されており、このことにより化学改質リグニンによるアルミニウム毒性が抑制されたものとしている。

第5章では化学改質リグニンとアルミニウムイオンとの間の錯体形成によって放出される各種水素イオンの pH 滴定法による定量から、化学改質リグニン中の各種酸性基量について検討している。また、 $^{27}\text{Al-NMR}$ によって認められる遊離のアルミニウムイオンに由来するシグナルが、化学改質リグニンの添加によって消失することも、錯体形成を裏付けているとしている。各種金属イオンと化学改質リグニンとの錯体の安定性は、3価の金属イオン (Al^{3+} , Fe^{3+}) で最も大きく、2価金属イオンでは Cu^{2+} で最も大きく Ca^{2+} で最も小さいとの結果を得ている。このことは土壤改良剤としての化学改質リグニンがアルミニウムイオンをほぼ選択的に土壤水中から除去できることをしめしている。

以上要するに本論文は、化学改質リグニンの土壤改良剤としての機能と利用の可能性について基礎的視点から詳細に検討したものであり、学術上また応用上価値あるものと認められた。よって、審査委員一同は本論文が博士（農学）に相応しいものであると認めた。