

[ 別紙 2 ]

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 王 東香

論文題目 Utilization of Lignin Fragments in Alkaline-Oxygen Stage Waste Liquor as Soil Conditioning Agent

(アルカリ性酸素漂白排液リグニンからの土壌改良剤の開発)

作物生産性あるいは森林の生育に問題を有する劣悪土壌の利用のための技術開発は、現在、世界的に緊急の課題となっている。劣悪土壌の一つである酸性土壌においては、作物生産性が通常の耕地の 30–40%程度に過ぎないことが指摘されているが、そのような地域が地球上の陸地の約 30%をも占めていることは大いに注目する必要がある。酸性土壌の抱える問題は、酸性であるために土壌水中のアルミニウムイオン (Al)濃度が高い場合が多いことであり、Al による植物生育阻害の防止技術の開発が待たれているといえる。

本研究は、健全な森林において表層土壌中の腐植物質が土壌水中の金属イオン濃度の調整機能を有していることが、樹木の健全な生育の重要な要因となっていること、および部分酸化リグニンの化学構造が腐植物質に類似していることに着目し、製紙用パルプ製造工程の一つであるアルカリ性酸素脱リグニン工程排液中のリグニンの土壌改良剤としての利用の可能性を明らかにしようとしたものである。

アルカリ性酸素脱リグニン工程排液を実操業工程から入手し、セファデックス G - 25 を用いたゲルろ過法による分子量分別によって 4 画分 (F1–F4) を得るとともに、各画分に含まれる部分酸化リグニンの化学的性状を、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、 $^1\text{H-NMR}$ 、FT-IR、電位差・電

動度同時滴定、キャピラリー電気泳動などによって検討している。最も高分子量の画分である F1 が元の芳香核構造をある程度保持しているのに対し、F2、F3、F4 と低分子量になるにしたがって、より高度に酸化構造変化を受けていることがわかった。また、F3 および F4 には相当量の強酸性基を有しており、その構造としては、F3 ではシュウ酸および硫酸が、F4 では塩酸およびギ酸が特徴的であった。

各画分が Al 共存下での植物の生育に及ぼす影響を、培養液上に浮遊させたネット上で生育させた二十日大根の根の伸長生長に基づいて検討している。本実験条件では、培養液中の Al 濃度 0.5ppm で根の伸長が著しく阻害されたが、F1 を 12.5ppm 濃度で添加することで、この阻害は実質的に除去された。F2 および F3 の場合にも同様の効果が確認された。また、Al 無添加条件に比較して、F1、F2、あるいは F3 と Al 共存させた条件では、根の伸長が一層増大し、根の密度が増大することが認められたことは注目される。F4 の場合に同様の効果を得るためには、F3 の 8 倍程度の添加が必要であった。興味深いことは、分別して得られた 4 画分が Al による植物の生育阻害の抑制に異なった性能を有していること、および F3 に関しては添加量が一定量以上に増大した場合に、逆に生育阻害を示したことである。

このように画分によって異なる Al 生育阻害抑制能力は、基本的にはそれぞれの画分中の部分酸化リグニンの性状によると考えられるが、さらに各画分に特徴的に含まれる低分子有機化合物の影響に注目し、特に存在量の多いシュウ酸を中心にその影響を検討し、F3 添加量の増大に伴って認められた生育阻害作用の顕在化は、F3 中に含まれるシュウ酸ナトリウムに起因していると結論している。シュウ酸ナトリウムの存在量が、Al : シュウ酸ナトリウムのモル比 1 : 2 の近傍では、Al による生育阻害をほぼ消去できるのに対し、それ以上に増大した場合には、シュウ酸ナトリウム自身による生育阻害が顕在化することを見出している。また、 $^{27}\text{Al-NMR}$  スペクトルを用いて Al : シュウ酸ナトリウムのモル比によって形成される多様な錯体の存在を明らかにするとともに、シュウ酸ナトリウムによる Al 生育阻害の抑制を  $^{27}\text{Al-NMR}$  スペクトルの変化から説明している。

以上、本研究はアルカリ性酸素脱リグニン排液中のリグニンが Al による植物の生育阻害抑制作用を有していることを確認するとともに、共存する低分子有機酸塩、特にシュウ酸塩の存在量を適切にコントロールすることで、土壌改良剤としての利用が可能であることを示したもので、木材化学の基礎および応用上極めて有用であり、審査委員一同は申請者が博士（農学）に相当すると判断した。