

氏名(本籍)	もり もと けん こ 森 本 研 吾 (茨 城 県)
学位の種類	博 士 (農 学)
学位記番号	博 甲 第 3085 号
学位授与年月日	平成15年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	農学研究科
学位論文題目	腐植物質の構造と有機塩素化合物との反応性に関する研究
主査	筑波大学教授 農学博士 黒 田 健 一
副査	筑波大学教授 農学博士 富 田 文 一 郎
副査	筑波大学教授 農学博士 前 川 孝 昭
副査	筑波大学教授 農学博士 東 照 雄

論 文 の 内 容 の 要 旨

有機塩素化合物の土壤汚染が大きな環境問題になっている。特に、一部の有機塩素化合物は土壤中で残留性が強いだけでなく、酵素反応により土壤中のフミン物質と共有結合することが知られている。しかし、フミン物質のような複雑な高分子にどのように取り込まれ、またフミン物質内でどのように存在しているかを調べることは難しい。本研究では、フミン前駆物質としてリグニンモデル化合物を用いてフミン物質と3, 4-ジクロロアニリン(DCA)およびペンタクロロフェノール(PCP)の酵素反応生成物の解析を行った。特に、有機塩素化合物とフミン前駆物質との酵素反応により生成した高分子の構造解析、フミン前駆物質の構造の違いによる有機塩素化合物の反応性や生成物の差異を熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析(GC/MS)を用いて解析した。

まず、DCAとフミン前駆物質モデルのプロトカテキユ酸の酵素反応生成物を解析し、DCAは単独でもプロトカテキユ酸共存下でも、酸素反応を受けることを明らかにした。熱分解GC/MSによる酵素反応生成物の分析結果は、両者で大きく異なり、DCA単独の場合は熱分解物としてテトラクロロジアゾベンゼンがもっとも多く検出されたのに対して、プロトカテキユ酸が共存する場合の主要熱分解物はDCAであった。したがってDCAのみの場合は互いに会合してジアゾベンゼンとなるのに対し、プロトカテキユ酸が共存すると、熱分解で開裂しやすいアニリノキノンタイプの構造が多くなることが示された。また、パイログラム上の微小なピークとして、アニリド、ジフェニルアミン、フェニルピロールなどが検出された。¹⁶N-アニリンの酵素反応生成物の核磁気共鳴スペクトルはこれらの生成物を与える起源構造がかなり存在することを示した。しかし、熱分解に安定な構造をとるためパイログラム上で微小なピークとなり、熱分解生成物の収量は小さくとも、フミン酸との反応上重要であることが示唆された。

PCPと6種類のフミン前駆物質を用いて前駆物質の構造が酵素反応に及ぼす影響について調べたところ、フミン前駆物質の水酸基に隣接するメトキシル基の影響が大きく、メトキシル基が多いと反応が阻害されることが明らかとなった。また、反応を促進する条件下ではダイマーなどの中間生成物が少ないが、反応しにくい条件下ではダイオキシシンやジフェニルエーテルのような有害なダイマーの生成が増えることが明らかになった。

PCPと*p*-クマール酸の酵素反応で得られた高分子区分の熱分解GC/MSおよびニトロベンゼン酸化の結果から、PCPの塩素が一つ脱離し、*p*-クマール酸のパラ位の水酸基と置換し、ジフェニルエーテル結合を形成することが明らかとなった。この結果は隣接するメトキシル基が反応に大きく影響することや反応液中にPCPの総塩素量の

20%にあたる塩素イオンが検出されたことなどからも支持された。したがって、酵素反応による安定化は個々の物質の化学構造による影響を大きく受けることが示された。

DCAと土壤試料の酵素反応では、全般に反応を阻害する傾向が見られたが、土壤試料によってその程度はかなり異なった。酵素の失活は見られず、モデル実験の結果と同様土壤試料の共存が反応性に影響を及ぼしていることが考えられた。

以上の結果から、有機塩素化合物は主にエーテル結合やアミノ結合などによってフミン酸と結合していることが明らかになった。これらの化合物は熱分解GC/MSで検出されやすく、フミン酸構成成分に比べ容易に検出されたが、共存するフミン前駆物質の種類により、反応速度、およびダイマー生成量ともに大きく変化することが明らかとなった。また、フミン酸への取り込み終了後も、フミン酸内部で反応が進み、フミン酸との結合が強固になることが示唆された。

審 査 の 結 果 の 要 旨

有機塩素化合物やダイオキシン問題を契機として、有害化学物質、特に有機塩素化合物の土壤汚染が関心を集めているが、共有結合により、強固にフミン酸と結びついた有機塩素化合物の除去は難しい。したがって、フミン酸中での有機塩素化合物の存在形態が明らかになれば、汚染土壤の修復などに有用な知見となる。しかし、有機塩素化合物がフミン酸にどのように取り込まれ、また結合しているのかは、フミン酸が複雑な高分子で、通常の化学分解や分光分析が困難なために、その解明は難しかった。著者は、モデル研究と熱分解GC/MS法を組み合わせ、この問題を解決し、“フミン酸-有機塩素化合物”生成に関する多くの有用な結果を得、その独創性は高く評価できる。また、複雑な固体高分子の分析法として、熱分解GC/MS法の適用の可能性を拡大した。

実際の土壤への有機塩素化合物の取り込み解明およびモデル研究で得られた結果との関連については、今後の課題となったがこれら一連の成果は今後増加する汚染土壤の修復へ貢献すると共に、土壤化学における基礎及び発展に大きく貢献するものとして高く評価できるものである。

よって、著者は博士（農学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。