



Distribution of Hydroxyanthraquinones in Soils

藤嶽，暢英

(Degree)

博士 (学術)

(Date of Degree)

1991-03-31

(Date of Publication)

2007-10-16

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲1012

(JaLCD0I)

<https://doi.org/10.11501/3057196>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1001012>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏名・（本籍）	ふじ 藤	たけ 嶽	のぶ 暢	ひで 英	（三重県）
学位の種類	学 術 博 士				
学位記番号	学博い第189号				
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当				
学位授与の日付	平成3年3月31日				
学位論文題目	Distribution of Hydroxyanthraquinones in Soils. （土壤中のヒドロキシアンスラキノンの分布）				
審 査 委 員	主査	教授	東	順	三
		教授	安	川	克 己
			教授	藤	井 聰

論 文 内 容 の 要 旨

アンスラキノン（AQ）類は、今日、多くの高等植物、糸状菌、地衣類等から検出されており、土壤有機物の研究では、腐植の構成成分として重要な化合物の一つであると考えられてきた。また、AQ類の中で最も代表的なヒドロキシアンスラキノン（HAQ）骨格を有する物質は、その化学構造に基づいてキレート作用がおこるので、多くの多価カチオンの土壤中の挙動と深く関わっていることが予想される。従って、AQ、特に HAQ の土壤中での挙動や役割を解明することは、土壤有機物の研究のみならず、土壤生成の研究の上でも、きわめて重要であると言える。

しかしながら、実際に土壤中のAQの存在を明かにした研究例は本邦ではもちろん、世界的にも1970年代前半に二三の報告があるに過ぎず、このAQに関する知見はきわめて少ない。本研究は、異なる種類の土壤における数種類の HAQ の存在を明かにすると共に、土壤中に最も多量に存在する chrysotalunin (CLN) の新しい定量方の確立を試み、さらに土壤中の CLN の分布特性を明らかにするために実施したものである。

I章の序論に続いて、II章の1では、まず、兵庫県の黒色土（牧野土壤）の表層試料（約5kg）からクロロホルム抽出ならびに各種クロマトグラフィーと再結晶などの操作を用いて7種の HAQ と推測される色素（PG-A～G）が単離できた。次いで、これらの全化合物について同定を試みた結果、PG-A, B, C, Gはそれぞれ CLN, chrysophanol (CPL), physcion (PYS), emodin (EMD) であると同定された。PG-F については CLN と類似構造を持つ 7, 7'-biphyscion (BP) で、EMD と共に土壤中で初めて著者に依って検出された化合物であることが判った。PG-D, Eは同定には至らなかったが、PG-D についてはBPと同様に CLN の関連化合物であると推論された。

次に、Ⅱ章の2で、兵庫県下の数地点の各表層土壌について、二次元薄層クロマトグラフィーを用いて、それらの HAQ の存在を半定量的に調べ、これらの土壌試料に2~7種類の HAQ が存在することを見出した。この結果の中で特に、CLN と共に、前述の牧野土壌で著者が初めて土壌から検出したBPが全ての土壌試料において検出され、CLN に次いで量的にも多いことから、土壌中の主要な HAQ は、生体の代表的な代謝産物である CPL, PYS, EMD 等ではなく、それらのダイマー(二量体)である CLN や、これの関連化合物(BP や PG-D)であることがわかった。

また、土壌中に存在する HAQ の種類や量については土壌型や炭素量, pH, 現存植生との関係は見出せず、(1) 植生が全く異なるにもかかわらず、共通した特定の数種類の HAQ が検出されたこと、(2) 最も量的に多く、共通して土壌にみられた HAQ が、構造の類似した CLN 等のダイマー化合物であったこと、などから、土壌中の HAQ の種類や量については、これらの生産者である土壌微生物の代謝活性、その化学構造に基づく土壌鉱物への吸着性、微生物分解に対する抵抗性、などが支配要因になっていると推論された。

Ⅲ章では、土壌中に存在する最も代表的な HAQ である CLN についての研究が行われている。Ⅲ章の1では、CLN が特殊な溶媒にしか溶けず、極めて強い吸着性をもつことから、従来の半定量的な方法では土壌中の CLN の分布に関する明確な知見を得ることができないので、CLN の新しい単離・定量法が検討された。その結果、CLN を誘導化(アセチル化)処理した後に、その誘導体を高速液体クロマトグラフィーに適用することによって、CLN 誘導体(CLN tetraacetate)の分離定量が可能となることを見出し、この CLN 誘導体の定量を基に土壌中の CLN 含量を算出する方法を確立できた。さらに、多数の試料について、従来の方法との比較検討の結果、この新しい方法を適用することで、より迅速、且つ、より精密に土壌中の CLN を微量定量(0.05ppm<)できることが実証された。

Ⅲ章の2では、Ⅲ章の1で確立した新しい定量法を用いて、北海道から沖縄までの広範囲にわたる日本各地の67地点の表層土壌試料について CLN の定量を行ったところ、全ての土壌試料について、この物質が検出され(0.1~29.1ppm)、これら土壌試料中には、黒色土や褐色森林土はもちろん、沖縄の酸性赤色土や黄色土、富士火山帯の火山灰未熟土、さらには砂丘未熟土などが含まれ、その範囲は温帯域のみならず亜寒帯から亜熱帯域にわたり、標高も最高二千数百メートルにもおよぶことから、CLN が土壌中に極めて普遍的に存在することが明らかとなった。

また、林野土壌の分類に基づいた土壌型別に CLN 含量の分布を見ると、黒色土(10.2±2.1ppm, mean±SE)、褐色森林土(4.8±1.8ppm)、その他の土壌型の3つの土壌型間で有意な差が見出され、一方、土地利用形態別(現存植生別)に5つのグループに区分して CLN 含量の分布を見た場合でも、分布の差が顕著に認められた。特にササ・ススキ草地下の土壌で、この色素の分布範囲が極めて高含量であることが見出された。土壌型による CLN 含量の違いは、一部の土壌型に特有なある種の無機鉱物に対する CLN の吸着性に依るところが大きく、一方、土地利用形態別(現存植生形態別)によるこの色素含量の違いは、CLN の由来が微生物であると考えられていることから、例えばササ・ススキと関連のあるマイクロフロラ(微生物相)による CLN の生産性に依るところが大き

いと考えられた。

Ⅲ章の3では、土壤断面における CLN の垂直分布状態が調べられた。前述のⅢ章の2の土壤試料中で、特に CLN 含量の高かった黒ボク土4点と褐色森林土1点、並びに酸性赤色土1点について検討した結果、いずれの土壤でも CLN 含量は最表層部よりもむしろ、次表層部にピークが存在し、それから下層に向けて減少する傾向があり、極めて特異な分布特性を持つことが見出された。

また、常法によって分画した各腐植画分のいずれに CLN が含まれているのかを上記の黒ボク土(鉢北土壤)のA層位(A₁₁, A₁₂, A₃層)について調べたところ、CLN はフルボ酸画分に殆ど存在せず、全 CLN 量の50~73%がヒューミン画分に存在することが判明した。しかしながら、腐植酸画分中の CLN 量が全 CLN 量と比例関係にあることが明かとなり、腐植酸との関わりが示唆された。さらに、この土壤について見ると、各種の抽出処理による抽出溶液中の Fe 及び Al 含量と、各層位における CLN 含量との間に明確な関係を見出すことはできなかった。従って、Fe や Al よりもむしろ粘土や他の無機鉱物と CLN は関わりをもつかもしれないと考えられた。

一方、火山性埋没土層で、年代の既知の3つの土層(6千400~1万年前、深さ17~20m)からもこの色素が検出されたことから、この物質の安定性が極めて高いことと共に、古環境を知る上で指標となりうる可能性が示唆された。

Ⅳ章では、Ⅱ~Ⅲ章で得られた知見に基づき、土壤中の HAQ に関する研究の重要性が論述された。これまで、土壤有機物の研究においてアンスラキノン類は腐植の構成成分としての重要性が間接的に示唆されてきたが、実際の土壤中のAQに関する知見は極めて少数に限られている。本研究で得られた知見で特に重要な点は、(1) 土壤中に存在する主要な HAQ が、ダイマー化合物であること、(2) ダイマー化合物の代表である CLN が、土壤断面中で極めて特異な分布(挙動)を示すこと、である。これらの結果について、本章では、土壤中の HAQ の挙動(分布)を探ることが、土壤微生物の生態や土壤全体を特徴付ける一つの指標として活用できる可能性が考えられ、また、CLN が古環境を知る指標になりうる可能性についても論及した。

論文審査の結果の要旨

土壤中の有機物に関しては、土壤の肥沃化に関連して古くから多くの研究が行われ、その成果は作物や樹木の生産の向上に大いに貢献してきた。しかし、土壤には多種類の生物が生息していることから、生物の生産物やその遺体などに由来する多種類の有機物が土壤には含まれており、そのなかには未だに実態の不明な有機物がある。

実態が不明な有機物の一つであるヒドロキシアンスラキノン(HAQ)は構造からみて、腐植の構成成分として重要な役割を果たしている可能性が高く、またキレート作用を起こしやすいので土壤中の金属イオンなどの挙動に強い影響を及ぼしていると考えられる。従って、HAQの土壤中の分布や挙動を解明することは、きわめて重要な課題である。

本論文は、まず土壤中に存在する HAQ を検索するとともに、土壤中の含量が最も多かった

chrysotalunin (CLN) について、精度の高い新しい定量法の確立を試み、その方法を適用して日本全国にわたる土壤中の CLN の分布を調べ、土壌型、現存植生型などとの関連について検討・考察を加えている。

序論を、I 章で述べた上で、II 章で黒色土の表層土壌試料からクロロホルムで抽出して得られた物質をクロマトグラフィーなどの手法を用いて分別し、HAQ を単離し、CLN, chrysophanol (CPL), physcion (PYS), emodin (EMD), 7, 7'-biphyscion (BP) の 5 種を同定している。そのうち EMD と BP は世界で初めて著者が土壌中から検出・同定した HAQ である。次に、数地点の表層土壌を試料として、二次元薄層クロマトグラフィーを用いて HAQ を検索し、数種類の HAQ が存在することを見出している。そして、土壌中の主要な HAQ は、生体の代表的な代謝産物である CPL, PYS, EMD などではなく、それらのダイマーである CLN と BP であることを指摘している。

III 章では、土壌中の主要な HAQ である CLN について研究している。従来の方法では定量的に精度が低いので、CLN の単離、定量法を新しく検討し、CLN をアセチル化処理した後に、その誘導体を高速液体クロマトグラフィーで分離することによって、CLN 誘導体の定量が可能となることを見出し、従来法にくらべて精度が高く (0.05ppm 以上)、迅速に定量できる新しい方法の確立に成功している。この新方法を用いて、北海道から沖縄までの広範囲にわたる日本各地の 67 地点の表層土壌試料について CLN を定量している。その結果、全土壌試料から CLN が検出され (0.1~29.1 ppm)、これらの試料は黒色土、褐色森林土、赤黄色土、未熟土を含むので、CLN は土壌中に普遍的に存在するとしている。また、CLN 含量を、土壌型別にみると黒色土 > 褐色森林土、現存植生別にみるとササ・ススキ草地土に多いことを見出している。さらに、土壌断面における CLN の垂直分布状態を調べ、その分布のピークが最表層部でなくて、次表層部であるという、特異な現象を見出している。また、CLN は不溶性画分といえるヒューミンに最も多く、次いで腐植酸画分にあり、フルボ酸画分にはほとんど存在しないことを見出している。さらに、一万年前の火山性埋没土層の中にもかなりの量の CLN を検出している。これらの事実から、CLN は土壌中の粘土などと複合体を形成して安定な形態で存在することを推論している。

IV 章では結論が記述されている。

以上のように、本論文は、実態がほとんど不明のままになっていた土壌中の HAQ について研究したものである。まず、土壌中に存在する HAQ を検索し、最も主要な HAQ は CLN であることを見出している。この CLN について迅速で、高精度の新しい定量法を確立し、この方法によってわが国の CLN の分布レベルを全国的に調べている。CLN 含量は土壌型としては黒色土、現存植生としては、ササ・ススキ草地の土壌にそれぞれ多いことを明らかにしている。本研究によって得られた新しい知見は土壌有機物のみならず、土壌生成や環境科学の分野に寄与するところが大きい。

よって、論文提出者 藤嶽暢英は学術博士を得る資格があると認める。