

## (論文内容の要旨)

日本には厚い黒色の A 層を有する黒ボク土が分布している。これらの土壌における黒色の発現には極めて黒色度が高い腐植物質が関与していると考えられているが、それらの生成プロセスは未解明のままである。本論文では黒色度が高い腐植物質の生成には火が関与しているという仮説のもと、安定同位体比と X 線回折(XRD)を用いて黒ボク土の腐植物質が受けてきた火の履歴を直接的/間接的に評価し、それらの情報に基づいて腐植物質の黒色化プロセスと熱変性の関係を解析した。本論文は次の各章から成っている。

第 1 章は序論であり、この研究の背景を明示するとともに、本論文で取り扱う課題について記述している。

第 2 章では、炭素および窒素・安定同位体比分析を腐植物質の研究に適用し、その有効性を論述した。黒ボク土の腐植物質の  $\delta^{13}\text{C}$  は非黒ボク土の腐植物質の  $\delta^{13}\text{C}$  よりも有意に高く、C3 植物と C4 植物の  $\delta^{13}\text{C}$  の間に分布していた。このことは、黒ボク土の腐植物質の給源として草本植物が関与することを示している。さらに、黒ボク土の腐植物質の  $\delta^{15}\text{N}$  は非黒ボク土の腐植物質より高く、微生物による変性をより多く受けていることを明らかとした。

第 3 章では、XRD を用いて腐植物質の積層構造の解析をおこなった。その結果、積層構造の c 軸方向の大きさおよび積層数は灰色低地土および褐色森林土から抽出された腐植物質より黒ボク土から抽出された腐植物質の方が高いことが明らかとなった。さらに、積層数は黒色度との間に高い正の相関関係があった。これらのことは、縮合芳香環がナノレベルで積層した構造の集積が腐植物質の黒色化を規定していること意味する。なお、積層構造の生成プロセスには不明な点が現在も多く残されているが、非生物的な酸化反応、すなわち火が腐植物質の積層構造の生成に重要な役割を演じていることが示唆された。

第 4 章では、土壌有機物の給源となった植生が異なる 2 種類の土壌(草本および木本)を用いて、加熱による腐植物質の化学構造特性の変化を調べた。腐植物質の黒色度は加熱時間と温度の増加によって増大した。加熱による黒色化の進行に伴い、芳香族炭素割合が増大し、アルキル・O アルキル炭素割合が減少した。加熱によって草本由来の腐植物質の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルは芳香族炭素とカルボキシル炭素のみとなり、黒ボク土の腐植物質と極めて類似したスペクトルが得られた。一方、木本由来の腐植物質ではそれらの炭素種に加えてシャープなメチレン炭素のピークが残存した。さらに、草本由来の腐植物質は加熱によって積層数が黒ボク土の腐植物質と同程度まで増加したのに対し、木本由来の腐植物質の積層数は変化がなかった。以上のことから、草地土壌に熱が加わることによって黒ボク土の腐植物質に極めて類似した腐植物質が生成されることを実証した。

第 5 章では、本研究での成果のまとめを行い、黒ボク土における黒色度の高い腐植物質の生成には、草本植生を維持するために行われてきた火入れが重要な役割をしていると結論付けた。

## (論文審査の結果の要旨)

黒ボク土の腐植物質は黒色度が極めて高く、それらの生成には火が関与している可能性が指摘されてきたが、腐植物質の熱変性と黒色化プロセスの関係に関しては十分に解明されてこなかった。本論文は、黒ボク土の腐植物質が受けてきた火の履歴を直接的/間接的に証明する新たな分析手法を開発し、それらの情報をもとに、黒ボク土における腐植物質の黒色化プロセスと熱変性の関係を解析した成果を取りまとめたものである。評価される点は以下の通りである。

1. 腐植物質の研究に炭素・窒素安定同位体比分析を導入した結果、褐色森林土と灰色低地土の腐植物質は C3 植物を主要な給源としているのに対して、黒ボク土の腐植物質では C4 植物も給源として関与していることを明らかとなった。これらの知見は、黒ボク土では定期的に火入れが行われることによって、極相が森林である日本においても草本植生が維持されてきたことを示す重要な知見である。さらに、 $\delta^{15}\text{N}$  と腐植物質の化学構造特性を比較したところ、腐植化過程は芳香族炭素の濃縮と炭水化物の分解が進行するプロセスであることが示された。

2. XRD を用いて腐植物質の積層構造を解析したところ、積層構造の縦軸方向の大きさは、黒ボク土>灰色低地土>褐色森林土であることが明らかとなった。さらに解析を進めたところ、黒ボク土で平均 5 層、灰色低地土で平均 4 層、褐色森林土で平均 3 層の縮合芳香環が積層しており、黒ボク土の腐植物質では特に積層構造が特に発達していた。そして、これらの積層構造の発達には火入れ時の熱が重要な役割を演じていることが示唆された。次いで、積層数と  $^{14}\text{C}$  年代の関係を調べたところ、生成年代の古い土壤有機物ほど縮合芳香環の積層数が多かった。このことは、土壤有機物に含まれる脂肪族化合物や糖類のような成分よりも縮合芳香環が積層した構造の方が土壤中で安定であり、時間経過と共に選択的に残存することを意味し、土壤への炭素貯留技術への応用が見込まれる。

3. 加熱による腐植物質の化学構造特性の変化を調べたところ、草本由来の有機物を含む土壤を加熱する事によって、黒ボク土に含まれる腐植物質と化学構造が極めて類似した腐植物質を作成することに成功した。一方、木本植生下で生成した腐植物質は加熱によって大きく黒色化せず、積層構造も発達しなかった。これらの結果から、黒ボク土における黒色度の高い腐植酸の生成には、(1) 給源となった草本リターと、(2) 草本植生を維持するために行われてきた火入れが重要な役割を演じていることが実証された。

以上のように本論文は、日本の主要な土壤である黒ボク土における腐植物質の黒色化プロセスを、安定同位体比および XRD を用いて明示し、さらに火入れにともなう腐植物質の熱変性と黒色化プロセスの関係を実証する事に成功しており、土壤学、有機地球化学並びに環境科学の発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（生物資源環境学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成 27 年 8 月 18 日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士（生物資源環境学）の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。