

機関番号：12102
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20510002
 研究課題名（和文） 堆積物中のマレイミド類の分析による地球環境変動解析法の開発とその検証
 研究課題名（英文） Development of novel analytical method of global environmental change by determination of maleimides in sediments.
 研究代表者
 野本 信也（NOMOTO SHINYA）
 筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授
 研究者番号：30133028

研究成果の概要（和文）：クロロフィル由来物質であるマレイミド類を堆積岩試料中から抽出し分析することにより，光合成生物の時間的変化及び堆積環境の変遷を解明しひいては古環境の解析を行う新たな手法を開発することを目的として研究を行なった。地質学的年代の堆積岩試料より得た結合態マレイミド類とフタルイミド類を分析した結果，新たな地層有機物の熱成熟度指標を3種類見い出した。また堆積岩の酸化抽出により得られるマレイミド類の中で，側鎖の増炭した物質及びベンゼン環を持つ物質の生成機構と地球化学的意義を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In order to develop a novel analytical method for global environmental change, determination of maleimides in sedimentary rocks as well as simulation experiments of diagenesis of sedimentary porphyrins were performed. In these studies, three new thermal maturity indices of sedimentary organic material have been established. Further, formation mechanisms of sedimentary porphyrins with extended side chains and benzoporphyrins have been elucidated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,100,000	4,810,000

研究分野：有機地球化学

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：環境動態解析，環境変動，クロロフィル，マレイミド，フタルイミド

1. 研究開始当初の背景

生物を構成する分子の大部分は，生体の死後堆積層表層において微生物などにより分解されるが，一部分は堆積層に取り込まれ何千万年も年代を経た堆積岩からも当時の生体物質が検出される。堆積層中に残る過去の生体分子を分析することにより地球環境の変動の履歴を解明することも可能であり，実際に多くの地層有機物が分析されてきた。この環境変動の影響が最も顕著に現れるの

は第1次生産者である光合成生物であることから，各時代における光合成生物の量と種類に関する情報を得ることは環境変動の履歴を知る上で大きい意義を有するといえる。しかしながら，それらに関する情報を得る効果的な方法はこれまで国内外共に提案されていなかった。光合成生物に特有の生体分子であるクロロフィル（図1）は化学的に不安定な部分構造を多く有する為に，堆積層において速やかに化学変化を起こし多様な物質へ

と変換される為である。

(1) 申請者は、クロロフィル由来物質であるマレイミド類を堆積層の柱状試料中から抽出し分析することにより光合成生物量の時間的変化を解明することが可能であることを示した。光合成生物はクロロフィルの代謝において2-エチル-3-メチルマレイミドを放出することが知られているが、この分子を分離、定量することでクロロフィル量の時間的推移を明らかにすることができた。即ち、東京湾海底堆積物の柱状試料の分析においてこのマレイミドの深度分布はクロロフィルに由来するポルフィリン物質の総量と相関関係があることを明らかにした。この結果は、東京の人口増加と共に河川汚濁が進行することにより、河川からの富栄養化物質が東京湾に流入して植物プランクトンの増加をもたらした事実をよく説明できる。従来のクロロフィル関連物質の分析は、ポルフィリン骨格を持つ物質を抽出して液体クロマトグラフィーで定量する方法を取っていたが、これは非常に煩雑である。また抽出物の可視部吸光度測定による定量法は簡便であるが精度に欠ける。マレイミド分析法(図2)によれば、抽出物のガスクロマトグラフィー-マススペクトロメトリー(GC-MS)測定により非常に簡便かつ高精度の分析が可能である。

(2) 一方、クロロフィルなどの反応性の高い官能基を有する物質は、堆積後比較的速やかに堆積層中の不定形高分子物質である腐植物質に取り込まれるため抽出不可能になることが知られている。腐植物質は地質学的年代を経るとケロジェンと呼ばれるより単純な構造の高分子物質となる。従って、これらの不定形高分子物質中にも光合成生物即ちクロロフィル含有生物の情報が秘められている。申請者は、堆積岩中のこの高分子物質から従来のクロム酸酸化法を利用してマレイミド類を抽出して分析してきた。この手法によれば、より古い時代の光合成生物に関する情報を得ることが可能となった。原油や堆積岩中にはベンゼン環を持つポルフィリンであるベンゾポルフィリンの存在が知られてきた。

(3) 申請者はまたクロロフィルを加熱後クロム酸化するとフタルイミド類が得られることを見出し、堆積岩のクロム酸酸化でマレイミド類と共に得られるフタルイミド類もクロロフィル由来物質である可能性が高いことを示した。前述の遊離の状態では堆積物中に存在するマレイミド類に対して、堆積岩のクロム酸酸化で得られるものを結合態マレイミド類、結合態フタルイミド類と呼ぶ。

地層有機物の分析に基づいて地球環境の変動を解明する研究は、多くの研究者により多くの種類の生体分子に関して行なわれてきた。最近では地層有機物の安定同位体比の

測定による地球環境変動の解明も盛んである。しかし本研究で目指すようにバクテリオクロロフィル棲息域をも視野に入れた光合成生物の質的・量的変動の解明を基盤とした地球環境変動解析法は例を見ない。マレイミド類分析法によれば簡便かつ迅速に多数の試料を分析することが可能であるため柱状試料をより細かく分画して分析することで、より精密な環境変動の解明を容易にすることができると期待される。また結合態マレイミド類と結合態フタルイミド類の分析例を積み重ねることにより、これらが光合成生物の指標分子としての地位を確立できれば、地質学的年代試料について地球環境解析が可能となることも期待できる。

2. 研究の目的

本研究の目的は次の通りである。

- (1) 現世堆積物中のマレイミド類をより多くの湖底・海底堆積物の柱状試料について分析を行なうことで、マレイミド類分析法を新たな地球環境変動解析法として確立する。
- (2) 2-エチル-3-メチルマレイミドのみならずバクテリオクロロフィル由来マレイミド類の分析を行なうことで、光合成バクテリアの棲息した特殊な環境の特定法を確立する。
- (3) より多くの堆積岩試料について結合態マレイミド類、結合態フタルイミド類の分析を行なうことで、これら为先カンブリア時代に至る古い時代に光合成生物が存在したことを示す新たな指標分子となり得ることを実証する。
- (4) クロロフィル由来のマレイミド類8種とフタルイミド類6種の標準物質の合成法をすでに確立した。これらをGC-MSにより一斉自動分析するシステムを開発する。

3. 研究の方法

堆積物中のマレイミド類分析法を新たな地球環境変動解析法として確立するために以下に挙げた研究を行なった。

- (1) 恒常的な分析態勢を取る為には定量するマレイミド類とフタルイミド類の十分な量の標準物質が必要である。次の標準物質の合成経路は開発したので、これらの大量合成を行なった。
- (2) 堆積岩中の結合態マレイミド類・フタルイミド類を可能な限り多くの試料について分析した。試料として石油天然ガス・金属鉱物資源機構から供与された国内での基礎試料などを用いた。これらは数千~1億年程度の年代の試料であるので、分析対象は主として結合態マレイミド類とした。
- (3) 以下の情報を得る目的で、クロロフィル類に存在する官能基を持つポルフィリンの加熱による地層中の化学変化のシミュレー

ション実験を行った。

地層ポルフィリン側鎖にベンゼン環が発生してベンゾポルフィリンが生成することが知られていたが、その生成機構は未解明であった。その機構の解明を行う。

地層中に存在する側鎖アルキル基が伸張したポルフィリンの生成機構の解明を行う。

4. 研究成果

本研究の成果は、以下の通りである。

(1) 地層有機物中のクロロフィル関連物質をマレイミド類分析法で定量するために、マレイミド類とフタルイミド類の標準物質の合成を行ない、従来の合成品と合わせて 25 物質の標品を得た。これにより、地層ポルフィリン類に存在するほぼ全てのピロール部分の分析が可能となった。市販品は無置換のフタルイミドのみであり、世界におけるこの分野の研究者でこれらの標品を保有するグループは他にいない。

(2) 堆積岩のマレイミド分析には、仁賀保地域堆積岩、留萌地域堆積岩、相馬沖地域堆積岩、夕張地域堆積岩を用いた。これらの分析により、地層ポルフィリンのエチルメチルピロール部分の脱メチル化、マレイミド類とフタルイミド類の存在比、及びメチルフタルイミドの異性体比は、地層有機物の熱熟成度と良い相関があることを見出した。即ち、上述の指標は、新たな熱熟成度指標として地層有機物の分析による堆積環境の解析に有用なツールといえる。

(3) 地層ポルフィリンモデルの加熱による地層反応のシミュレーション実験によって、以下の成果を得た。

地層中に存在するベンゾポルフィリンは、地層ポルフィリンのメチルエチルピロール構造からのみならず、メチルビニルピロール構造からも生成することを明らかにした。また出発物質の違いが、生成するジメチルピロール構造の異性体比に影響することも見出したが、この知見を堆積岩より得たフタルイミド類の解析に応用した結果、地層中のベンゾポルフィリンは、主として地層中に最も多く存在するメチルエチルピロール構造から生じたものであるという結果を得た。これは堆積岩を直接クロム酸酸化して得られるフタルイミド類がクロロフィルのバイオマーカーと認められることを意味し、ごく古い堆積岩中の光合成生物の痕跡を分析することを可能とする意義を有するものである。

地層試料から得られる 3 種の C8 マレイミド(メチル-n-プロピルマレイミド、メチル-i プロピルマレイミド、ジエチルマレイミド)は、メチルエチルピロール構造からもメチルビニルピロール構造からも生成しうることを、モデル実験で解明した。この知見を

元に、堆積岩の分析結果を解析すると、地層中に存在する C8 ピロール構造は、若い時代にメチルビニルピロール構造から生成したものであることが、推定された。この事実は、初期続成過程の産物が、地層有機物の分布を支配する稀な例を提供するものといえる。

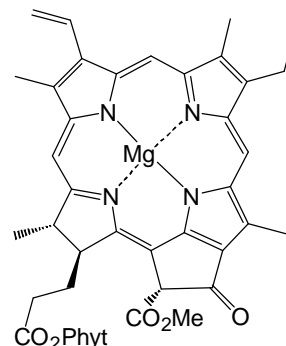


図 1. クロロフィル a の構造

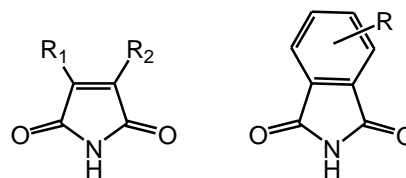


図 2. マレイミド類(左)とフタルイミド類(右)の構造

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 4 件)

野本信也, 熊谷現, 朝比奈健太, 地層ベンゾポルフィリンの起源と地球化学的意義. 地球化学, 査読有, 44 巻, 2010, 221-232.

Kenta Asahina, Junya Asano, Gen Kumagai, Mitsuru Satou, Kouichi Nomoto, Yuichiro Kashiya, Hajime Mita, and Shinya Nomoto, The First Experimental Demonstration of Side Chain Extension of Geoporphyrins in Sediments. Chemistry Letters, 査読有, 39 巻, 2010, 1267-1269.

Shinya Nomoto, Junya Asano, Kenta Asahina, Hajime Mita, and Yuichiro Kashiya, Total Synthesis of 17-nor-Deoxophylloerythroetioporphyrin. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 査読有, 83 巻, 2010, 819-821.

Shinya Nomoto, Mitsuru Satou, Takahiro Yoshida, Hajime Mita, Gen Kumagai, Kouichi Nomoto, Hideo Kigoshi, and Yuichiro Kashiya, The First Experimental Demonstration of Benzoporphyrin Formation from Sedimentary Porphyrins. Chemistry Letters, 査読有, 37 巻, 2008, 490-491.

〔学会発表〕(計 15 件)

野本信也, 地層中におけるビニルポルフィリンの反応挙動の解明, 2010 年度日本地球化学会年会, 平成 22 年 9 月 7 日, 立正大学。

野本信也, 地層アルキルポルフィリン側鎖の伸張機構の解明. 日本化学会 2010 年関東支部大会, 平成 22 年 8 月 30 日, 筑波大学。

野本信也, 地層中に存在する 3-, 8-又は 17-ノルポルフィリンの生成機構の解明. 日本化学会 2010 年関東支部大会, 平成 22 年 8 月 30 日, 筑波大学。

野本信也, 地層ポルフィリン側鎖の伸張反応の解明, 第 28 回日本有機地球化学会名古屋シンポジウム, 平成 22 年 8 月 5 日, 石油資源開発株式会社 長岡鉱業所。

野本信也, 地層ノルポルフィリンの生成機構の解明, 第 28 回日本有機地球化学会名古屋シンポジウム, 平成 22 年 8 月 5 日, 石油資源開発株式会社 長岡鉱業所。

野本信也, 地層中に存在する 3-, 8-又は 17-ノルポルフィリンの地球化学的意義の解明(2) - 3-, 8-又は 17-ノルポルフィリンの生成機構の解明 -, 2009 年度日本地球化学会年会, 平成 21 年 9 月 15 日, 広島大学理学部。

野本信也, 炭素数 33 以上の地層ポルフィリンの地球化学的意義の解明, 2009 年度日本地球化学会年会, 平成 21 年 9 月 15 日, 広島大学理学部。

野本信也, 地層ベンゾポルフィリン中のベンゾピロール骨格の生成機構, 2009 年度日本地球化学会年会, 平成 21 年 9 月 15 日, 広島大学理学部。

野本信也, 地層中に存在する 3-, 8-又は 17-ノルポルフィリンの地球化学的意義の解明(1) - 17 nor DPEP の全合成 -, 第 27 回有機地球化学シンポジウム, 平成 21 年 8 月 6 日, くにびきメッセ(松江市)。

野本信也, 地層ベンゾポルフィリン中に存在するベンゾピロール骨格の生成機構の化学的解明, 第 27 回有機地球化学シンポジウム, 平成 21 年 8 月 6 日, くにびきメッセ(松江市)。

野本信也, 炭素数 33 以上の地層ポルフィリンの起源物質の解明, 第 27 回有機地球化学シンポジウム, 平成 21 年 8 月 6 日, くにびきメッセ(松江市)。

野本信也, 仁賀保堆積岩及び相馬沖堆積岩中の結合態マレイミド類とフタルイミド類の分析, 2008 年度日本地球化学会年会, 平成 20 年 9 月 17 日, 東京大学教養学部。

野本信也, クロロフィル由来物質に基づく地層有機物の熱熟成度指標, 2008 年度日本地球化学会年会, 平成 20 年 9 月 17 日, 東京大学教養学部。

野本信也, 堆積岩のクロム酸酸化で得られ

るフタルイミド類の起源物質, 2008 年度日本地球化学会年会, 平成 20 年 9 月 17 日, 東京大学教養学部。

野本信也, 堆積岩のクロム酸酸化で得られるフタルイミド類の起源物質の解明, 第 26 回日本有機地球化学会名古屋シンポジウム, 平成 20 年 7 月 24 日, 名古屋大学環境総合館。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野本 信也 (NOMOTO SHINYA)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授

研究者番号: 30133028