

## 論文

結合態フタルイミド／マレイミド比を用いる  
堆積物中の有機物の新しい熱成熟度指標\*

養田 太一\*\*・野本 信也\*\*\*

(2014年5月20日受付, 2014年9月10日受理)

## Abstract

Sedimentary rocks from the boreholes of MITI Rumoi, Soma-oki and Nikaho were analyzed for maleimides and phthalimides by the chromic acid oxidation method. These compounds have been obtained from the diagenetic products (i.e., alkylporphyrins) of sedimentary chlorophylls. Because alkylporphyrins were shown to be converted to benzoporphyrins by heating experiments, phthalimides obtained by the oxidation of sediments are likely to be of chlorophyll origin. The ratio of total phthalimides to total maleimides in these sediments is increased with the depth of sediments, which has a strong positive correlation with the vitrinite reflectance of the sediments. Therefore, we propose that the ratio of total phthalimides to total maleimides in sediments may be useful as a maturity indicator for the sedimentary organic matter.

## 1. はじめに

堆積物中には多くのポルフィリン類が分布していることが知られている。これらの地層ポルフィリン (Geoporphyrin) は、クロロフィルが長期間かけて続成変化によって変換された化合物であると考えられている (例えば, Treibs, 1936; Barker, 1966)。そのため, 地層ポルフィリンは, 光合成生産に関する古環境解析のツールとして用いられている (例えば, Pancost et al., 2002)。代表的な化合物はデオキシフィロエリトロエチオポルフィリン (Deoxophylloerythroetioporphyrin; DPEP) とエチオポルフィリン-III (Etioporphyrin-III; ETIO) であり, 微量成分として, ポルフィリン中のB環ピロール部

位にベンゼン環が縮環した構造のベンゾポルフィリンなども発見されている (Fig. 1; 例えば, Kauer et al., 1986)。それ以外にも多様な構造を有する地層ポルフィリンが知られている (例えば, Huseby et al., 1996)。堆積物中のポルフィリンの分析法として, ケロジェンに結合した抽出不可能な結合態

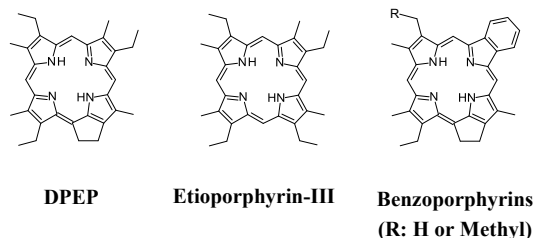


Fig. 1. Typical structures of geoporphyrins.

\*Thermal maturity index of the sedimentary organic matter using bound phthalimides/maleimides ratio

\*\*筑波大学 大学院生命環境科学研究科, 〒 305-8571 茨城県つくば市天王台 1-1-1

Taichi Yota: Graduate School of Life &amp; Environmental Sci., University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8571, JAPAN

\*\*\*筑波大学 数理物質系, 〒 305-8571 茨城県つくば市天王台 1-1-1

Shinya Nomoto: Faculty of Pure &amp; Applied Sci., University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8571, JAPAN

Corresponding author. Taichi Yota

e-mail: s1330314@u.tsukuba.ac.jp

ポルフィリンやその断片をクロム酸酸化によってクロリン骨格から切り出し、マレイミド類、フタルイミド類（以下、結合態 Mis, Pis）に変換して分析する手法が知られている（例えば、Shimoyama et al., 2001）。

生体分子の続成変化に基づいた堆積物中の有機物の熱熟成度指標は、これまでに数多く提案されており、例えば、堆積岩中に存在するメチルまたはジメチルナフタレン、フェナントレン同族体の異性体比がよく利用されている（例えば、Alexander et al., 1984; Nomoto et al., 2000）。また、ポルフィリンを用いた熱熟成度指標も提案されており、例えば Sundararaman et al. (1988) は、DPEP 型バナジルポルフィリンと ETIO 型バナジルポルフィリンの比が時間と温度に依存することを根拠に、DPEP/ETIO 比を利用した指標を提案している。

ポルフィリン類の側鎖の情報を利用する方法も提案されており、エチオポルフィリンは被熱に従い側鎖のエチル基がメチル基へと脱メチル化して行くことから、クロム酸酸化生成物中のジメチルマレイミド/エチルメチルマレイミド比を利用した脱メチル化指標が提案されている（Nomoto et al., 2001; Shimoyama et al., 2001）。

熱熟成の進んだ堆積物中においては、アルキルポルフィリンの側鎖が芳香族化することが加熱実験により実証されている（Nomoto et al., 2008）。即ち、結合態 Pis/Mis 比は、新しい熱熟成度指標になり得る可能性を持つ。本研究では、この可能性を実証することを目的として、堆積岩中の結合態 Pis/Mis 比の深度分布を測定し、ビトリナイト反射率 ( $R_o$ ) の深度分布と比較した。

## 2. 実験手法

### 2.1. 試料

本研究では、独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構より供与された北海道留萌地域の昭和 61 年基礎試錐の 8 試料（700～4500 m; 白亜紀～新第三紀）、福島県相馬沖地域の平成 2 年基礎試錐の 6 試料（900～3300 m; 白亜紀～新第三紀中新世）、秋田県仁賀保地域の昭和 63 年基礎試錐の 6 試料（500～3100 m; 新第三紀中新世～第四紀更新世）の 3 箇所の地域の堆積岩試料を分析に用いた。

### 2.2. 堆積岩の分析

各堆積岩試料の粉末（5 g）を遠沈管に取り、ベンゼン：メタノール（4：1 v/v）10 mL を加え、10 分間超音波洗浄を行い、続いて 5 分間遠心分離後、上澄みを取り除く操作を 5 回行った。最後にベンゼン 10 mL を加え、10 分間超音波洗浄し、5 分間遠心分離後上澄みを取り除き、洗浄した試料を凍結乾燥した。この試料に、25% 硫酸水溶液（v/v）5 mL と 10% クロム酸水溶液（w/v）5 mL を加え、0℃ で 2 時間攪拌後、さらに室温で 2 時間攪拌を行った。この反応溶液をベンゼン 10 mL で 5 回抽出し、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、窒素気流下で 100  $\mu$ L まで濃縮した。

分析は、ガスクロマトグラフ-質量分析計（GC-MS：Hewlett-Packard 社製 G1800AGCD System）を使用し、ガスクロマトグラフィーには FFAP FS-WCOT 化学結合型キャピラリーカラム（0.25 mm I.D.  $\times$  60 m, 膜厚 0.25  $\mu$ m : Agilent Technologies）を用いた。濃縮溶液のうち 1  $\mu$ L をスプリットレスタイプの導入口に注入した。オープン昇温条件は、50℃ で 2 分保持した後 50℃ から 180℃ まで毎分 10℃ で昇温し、また、180℃ から 230℃ まで毎分 3℃ で昇温し、230℃ で 50 分間保持した（Shimoyama et al., 2001; 野本・木越, 2005）。マレイミド類（Mis）とフタルイミド類（Pis）の同定、定量は以下に示す標品のマススペクトルとリテンションタイムとの比較によって行った。Mis については、3 種類の  $C_5$ - $C_7$  マレイミドとして、メチルマレイミド（MMMi）、ジメチルマレイミド（DMMi）、エチルメチルマレイミド（EMMi）、3 種類の  $C_8$  マレイミドとして、ジエチルマレイミド（DEMi）、メチル-iso-プロピルマレイミド（MiPrMi）、メチル-n-プロピルマレイミド（MnPrMi）、7 種類の  $C_9$  マレイミドとして、メチル-sec-ブチルマレイミド（MsecBmi）、メチル-iso-ブチルマレイミド（MiBmi）、メチル-n-ブチルマレイミド（MnBmi）、エチル-iso-プロピルマレイミド（EiPrMi）、エチル-n-プロピルマレイミド（EnPrMi）、メチル-n-ペンチルマレイミド（MnPenMi）、メチル-neo-ペンチルマレイミド（MneoPenMi）、 $C_{10}$  マレイミドとして、メチル-n-ヘキシルマレイミド（MnHexMi）、その他の Mis として、テトラヒドロフタルイミド（THPi）、3-メチル-4-メトキシカルボニルエ

チルマレイミド (MMceMi) を標品として使用した。また、9種類の Pis として、フタルイミド (Pi), 3-メチルフタルイミド (3-MPi), 4-メチルフタルイミド (4-MPi), 3-エチルフタルイミド (3-EPi), 4-エチルフタルイミド (4-EPi), 3,4-ジメチルフタルイミド (3,4-DMPi), 3,5-ジメチルフタルイミド (3,5-DMPi), 3,6-ジメチルフタルイミド (3,6-DMPi), 4,5-ジメチルフタルイミド (4,5-DMPi) を標品として使用した。

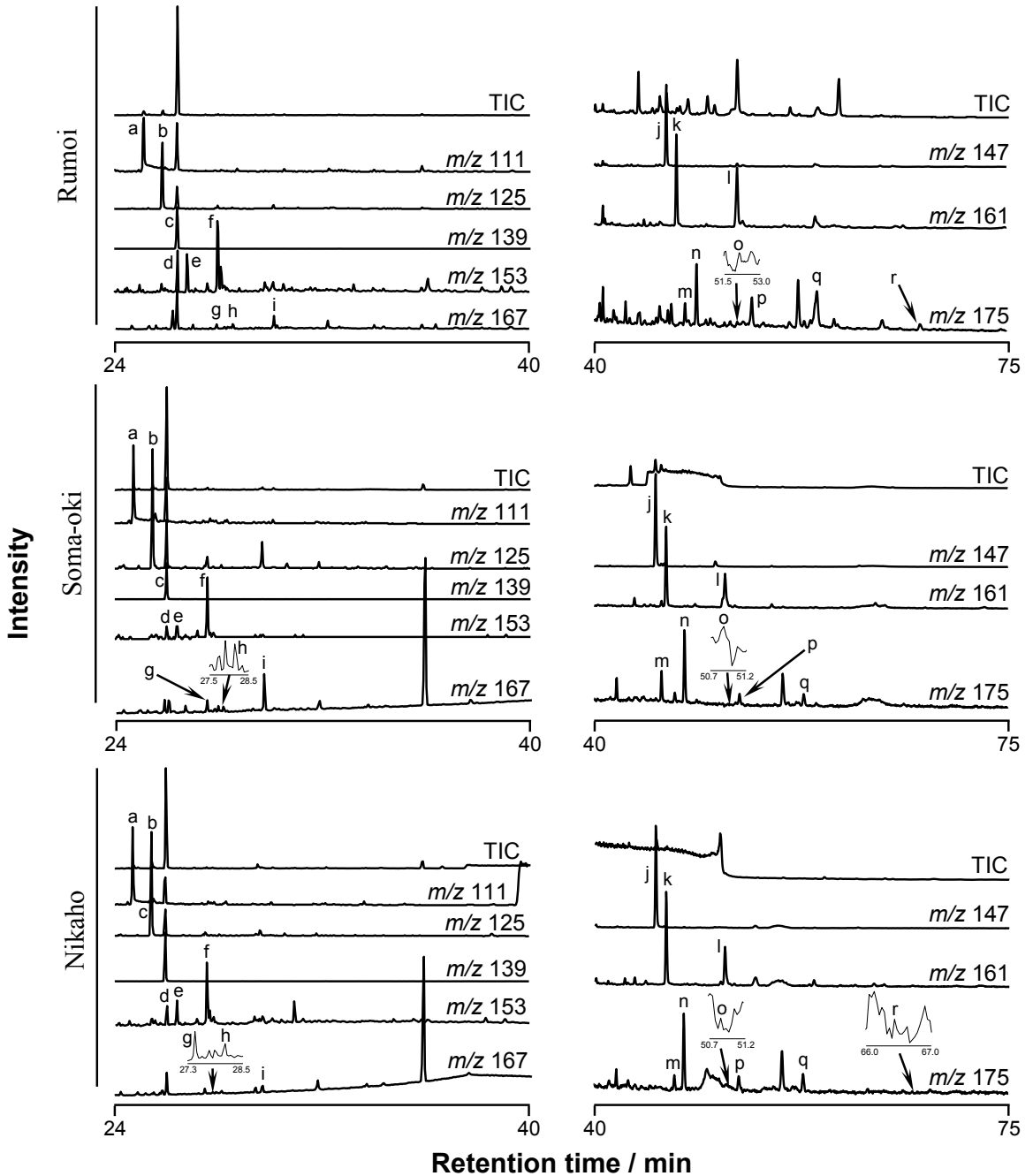
### 3. 結果と考察

#### 3.1. 存在量の深度分布

堆積岩をクロム酸酸化して得られた成分の代表的なクロマトグラムを Fig.2 に示す。仁賀保地域基礎試錐 (2400 m) の RT 40 分以降の TIC のベースラインが乱れていることについて、この保持時間にはフェノール類がよく検出されることが原因であるが、それらはここで示しているフラグメントグラムには影響しない化合物である。堆積岩を酸化抽出した試料から3種類の  $C_5, C_7$  マレイミドとして、MMM<sub>i</sub>, DMM<sub>i</sub>, EMM<sub>i</sub>, 3種類の  $C_8$  マレイミドとして、DEM<sub>i</sub>, MiPrMi, MnPrMi, 3種類の  $C_9$  マレイミドとして、MsecBM<sub>i</sub>, MiBM<sub>i</sub>, MnBM<sub>i</sub> が検出された。また、9種類の Pis として、Pi, 3-MPi, 4-MPi, 3-EPi, 4-EPi, 3,4-DMPi, 3,5-DMPi, 3,6-DMPi, 4,5-DMPi が検出された。なお、 $C_9$  マレイミドについて、同定はしたが定量までは行っていない。また、 $C_9$  マレイミドを除く各堆積岩の結合態 Mis, Pis の濃度を求めた結果 (Table 1), 全てのボーリング地点において、深度の増加と共に結合態 Mis が減少し、一方で結合態 Pis は深度が増加すると共に濃度も増加する傾向が見られた (Fig.3)。このことは、クロム酸酸化で得られる Pis の前駆体であるベンゾピロール骨格が、芳香族化合物の安定性のため、Mis の前駆体であるアルキルピロール骨格に比べて安定であることが寄与していると考えられる。一方、Nomoto et al. (2008) が明らかにしているように、堆積物中の高熱成帯ではアルキルピロール部位からもベンゾピロール構造が形成されるという説明もできる。どちらにしても、堆積物中のアルキルボルフィリンの側鎖においては、続成変化に伴って芳香環の生成が起こることが強く示唆された。

#### 3.2. 結合態フタルイミド/マレイミド比とビトリナイト反射率

堆積岩中の結合態 Pis/Mis 比の深度分布 (Fig.3) から、今回分析した全てのボーリング地点において、熟成の進んだ堆積物からは Pis の濃度が増えることがわかった。また、Pis/Mis 比とビトリナイト反射率 ( $R_o$ ) の相関関係を検討するため、本研究で得られた堆積岩分析結果と先行研究で報告されている新庄地域堆積岩の分析結果 (Shimoyama et al., 2001) を併せて考察した。この新庄地域堆積岩試料は、1980年8月29日から9月1日に亘って山形県新庄盆地大芦沢ルートの露頭から昭和57年度科学研究費補助金・総合研究 A の共通試料として採取されたものである。これらの試料は、下山・松葉谷 (1983) に報告されている下位から中新世の草薙層、古口層、野口層、中渡層からのものであり試料番号 90105 から 83110 までの18個で、ビトリナイト反射率 ( $R_o$ ) が 0.4~0.8% まで滑らかに熟成していく試料である。この分析当時は、Mis, Pis の標品がまだ少なく、同定、定量された化合物は、3種類の  $C_5, C_7$  マレイミド (MMM<sub>i</sub>, DMM<sub>i</sub>, EMM<sub>i</sub>) と3種類の Pis (Pi, 3-MPi, 4-MPi) のみであったが、その Pis/Mis 比は、0.014~0.62 と、堆積物の熟成と共に Pis の濃度が増えたことを示す結果が得られている。これらの結果を基に、各堆積岩の Pis/Mis 比をビトリナイト反射率 ( $R_o$ ) に対してプロットした (Fig.4)。その結果、各堆積岩データの相関係数 ( $R^2$ ) は、留萌地域基礎試錐が 0.78、相馬沖地域基礎試錐が 0.79、仁賀保地域基礎試錐が 0.29、新庄地域堆積岩が 0.94、そして全体の相関係数 (仁賀保地域基礎試錐 3100 m を除く) は 0.79 であり、ビトリナイト反射率 ( $R_o$ ) がおよそ 0.2~1.0% の間で明瞭な相関関係が確認された。仁賀保地域基礎試錐において相関が弱い理由として、次のことが考えられる。1) 仁賀保地域基礎試錐 2400 m までは、相関係数 ( $R^2$ ) が 0.92 と強い相関性を示しており、仁賀保地域基礎試錐 3100 m のみ非常に Pis が多かったことを示す結果が得られていること、2) Pis の前駆体であるベンゾピロール骨格を有するベンゾボルフィンは微生物分解や化学分解の初期続成作用では形成さないことから、ベンゾボルフィリンを形成しうる炭素数の側鎖を持つバクテリオクロフィルの供給がこの年代で多かった可能性、



**Fig. 2.** Mass fragmentograms of chromic acid oxidation products of the sedimentary rocks from the boreholes of MITI Rumoi at 2300 m, Soma-oki at 2700 m, and Nikaho at 2400 m. a: MMMi, b: DMMi, c: EMMi, d: MiPrMi, e: DEMi, f: MnPrMi, g: MsecBMi, h: MiBMi, i: MnBMi, j: Pi, k: 3-MPi, l: 4-MPi, m: 3,6-DMPi, n: 3-EPi, o: 4-EPi, p: 3,5-DMPi, q: 3,4-DMPi, r: 4,5-DMPi.

**Table 1.** Concentrations of maleimides and phthalimides in sedimentary rocks from the boreholes of MITI Rumoi, Soma-oki and Nikaho.

Sample depth	Region	Concentration (pmol / g-rock)																Pis	
		C <sub>5,7</sub> maleimides								C <sub>8</sub> maleimides								Phthalimides	
		MMMi	DMMi	EMMi	DEMi	MnPrMi	MiPrMi	Pi	3-MPi	4-MPi	3-EPI	4-EPI	3,4-DMPi	3,5-DMPi	3,6-DMPi	4,5-DMPi			
700	Rumoi	45780	779	21600	18.1	108	32.7	315	51.0	38.9	17.4	18.2	5.76	4.21	3.86	3.22	0.00665		
1400	Rumoi	6880	1300	23700	38.9	150	63.1	1030	114	154	30.7	42.1	10.7	8.09	5.63	5.76	0.0418		
1700	Rumoi	3900	844	13600	20.0	83.0	36.0	620	104	109	25.8	35.8	9.47	5.21	4.91	3.43	0.0473		
2300	Rumoi	5780	1400	22200	43.8	189	74.6	645	110	150	30.7	46.1	10.4	6.61	5.56	3.53	0.0328		
3600	Rumoi	405	151	474	2.53	17.3	4.31	1150	122	274	13.0	33.1	18.0	18.6	5.95	16.8	0.610		
3800	Rumoi	379	173	1290	9.46	73.1	11.6	776	138	211	35.5	56.9	13.9	12.0	7.05	5.39	0.393		
4200	Rumoi	1480	591	1810	12.3	117	10.4	1910	327	627	49.1	126	39.6	41.9	15.2	23.9	0.440		
4510	Rumoi	3820	1450	960	7.66	128	11.8	2530	531	742	95.5	168	34.7	30.3	23.4	16.1	0.395		
900	Soma-oki	11500	859	31100	0.527	2.20	0.447	140	18.1	11.1	0.16	n.d.	0.0994	n.d.	0.290	n.d.	0.00389		
1100	Soma-oki	16900	2350	77400	2.15	10.9	2.33	118	24.0	14.8	0.254	0.132	0.0926	n.d.	0.0170	n.d.	0.00162		
1700	Soma-oki	2180	382	7700	0.537	2.09	0.711	149	29.7	23.7	0.247	0.234	0.0987	0.0746	0.0689	n.d.	0.0194		
2700	Soma-oki	2200	561	7890	1.31	7.71	1.33	554	77.4	69.7	0.949	0.824	0.169	0.117	0.102	n.d.	0.0619		
3000	Soma-oki	511	165	819	0.175	0.869	0.192	207	36.1	35.5	0.268	0.483	0.0859	0.0768	0.0558	n.d.	0.157		
3300	Soma-oki	1740	486	2390	0.485	2.70	0.451	492	70.6	79.6	0.624	0.681	0.163	0.306	0.0937	n.d.	0.122		
500	Nikaho	14400	1680	6200	20.9	97.0	10.9	405	76.5	54.8	15.3	19.8	5.86	3.24	3.71	3.25	0.00746		
900	Nikaho	4880	682	25100	13.2	52.0	10.5	207	38.3	24.9	8.61	4.53	2.22	4.20	1.48	0.0990	0.00939		
1500	Nikaho	3530	804	14500	9.69	57.0	15.2	241	61.5	43.7	18.1	12.8	4.31	2.74	2.95	0.630	0.0201		
2100	Nikaho	21800	10100	77900	127	834	95.0	1820	328	274	91.8	93.5	26.6	13.3	13.9	5.64	0.0235		
2400	Nikaho	2460	1010	9140	21.4	100	23.0	395	76.8	55.0	20.9	22.2	4.40	3.33	2.58	0.161	0.0435		
3100	Nikaho	4370	4850	7540	31.5	238	20.8	5540	1440	2200	212	452	156	182	52.2	126	0.378		

n.d.: not detected

3) ビトリナイト反射率 ( $R_o$ ) から熟成の幅が小さいことも寄与すると考えられる。また、堆積有機物分子の芳香族化は、堆積物を構成する鉱物の種類の違いによる触媒能を介した反応速度差にも影響されると考えられる。今後、バクテリオクロロフィルの供給に着目した加熱実験や堆積岩分析などのより詳細な検討が必要である。しかし、複数の異なる地域の堆積岩分析結果であることを踏まえても、全体の相関係数 ( $R^2$ ) は良い値を示しているため、結合態 Pis/Mis 比を用いた芳香族化指標は熟成度指標になり得ると言える。また、本芳

香族化指標は、石油生成帯より高熟成の範囲にまで対応出来る熟成度指標になる可能性が高い。

#### 4. まとめ

本研究では、堆積岩の結合態 Pis/Mis 比 (芳香族化指標) が、新しい熟成度指標になり得ることを示唆した。この方法は、堆積岩から結合態 Mis, Pis の濃度比を得ることが、ビトリナイト反射率 ( $R_o$ ) の測定に比べて比較的容易であるため、簡便に熟成度を求める手法になり得る。また、ケロジェン

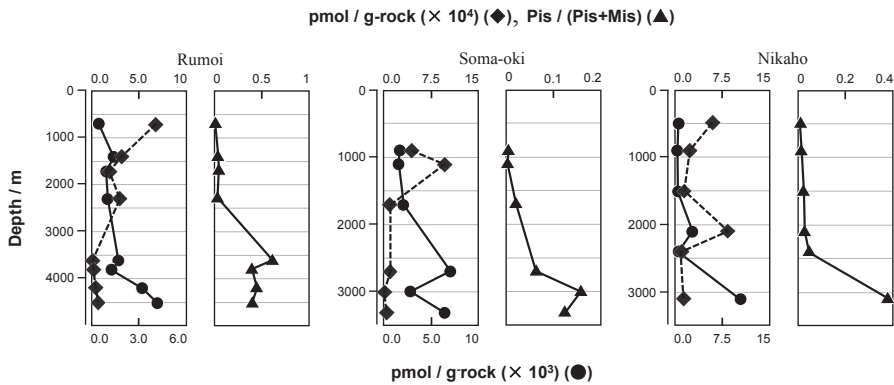


Fig. 3. Depth profiles of the concentration of total phthalimides (●) and total maleimides (◆), and the ratio of total phthalimides to total maleimides (▲) from the boreholes of MITI Rumoi, Soma-oki and Nikaho.

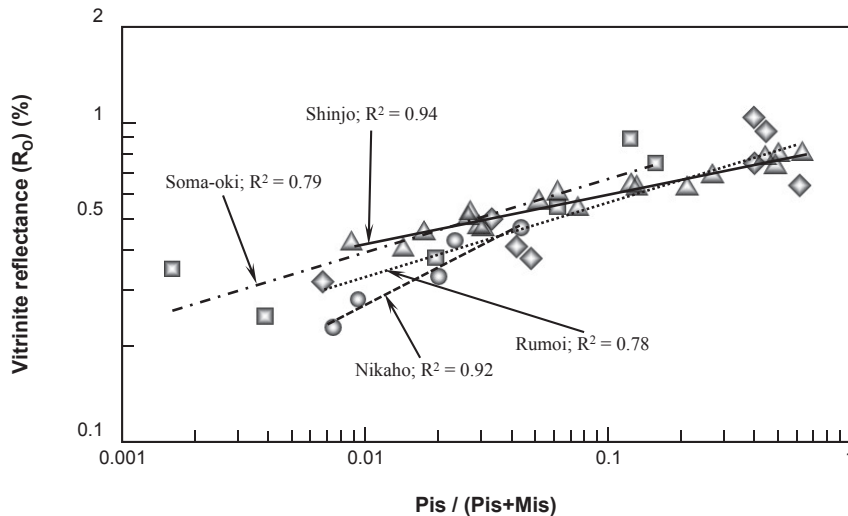


Fig. 4. Relationship between the vitrinite reflectance and the ratio of the total phthalimides to the total maleimides. ▲: Shinjo region sediments, ●: borehole of MITI Nikaho, ■: borehole of MITI Soma-oki, ◆: borehole of MITI Rumoi.



に化学結合あるいは強く保持されているポルフィリンまたはその断片のみに由来する結合態 Mis, Pis を定量しているため、この方法で求める熱熟成度指標は、他の年代からの汚染の影響の少ない地層固有性の高い値であると考えられる。ピトリナイト反射率 ( $R_0$ ) は堆積物の被熱の度合いを見る指標である一方で、芳香族化指標はベンゾポルフィリンのソース物質の供給の可能性も含めて示すことができるため、海洋無酸素事象の解明に役立つツールとなるポテンシャルも持つと考えられる。

## 謝 辞

本稿の執筆にあたり、堆積岩試料とデータを提供して頂いた独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構に謝意を表します。また力石嘉人博士(海洋研究開発機構)と沢田健博士(北海道大学)には、本稿の査読を通じて貴重なご助言を頂きました。記して厚く感謝致します。

## 引用文献

- Alexander R., Kagi R. and Sheppard P. (1984) 1,8-Dimethylnaphthalene as an indicator of petroleum maturity. *Nature* **308**, 442-443.
- Baker E. W. (1966) Mass spectrometric characterization of petroporphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2311-2315.
- Huseby B., Ocampo R., Bauder C., Callot H.J., Rist K. and Barth T. (1996) Study of the porphyrins released from the Messel oil shale kerogen by hydrous pyrolysis experiments. *Org. Geochem.* **24**, 691-703
- Kaur S., Chicarelli M. and Maxwell J.R. (1986) Naturally occurring benzoporphyrins: bacterial marker pigments? *J. Am. Chem.* **108**, 1347-1348.
- Nomoto S., Hagiwara M. and Shimoyama A. (2000) Experimental simulation of thermal alteration of naphthalenes in sediments based on isomerization of methyl- and dimethylnaphthalenes. *Res. Org. Geochem.* **15**, 43-50.
- Nomoto S., Kozono M., Mita H. and Shimoyama A. (2001) A New Maturity Indicator of Sedimentary Organic Matter Based on Thermal Fission of Allylic Bond in Porphyrins. *Chem. Lett.* **30**, 1174-1175.
- Nomoto S., Satou M., Yoshida T., Mita H., Kumagai G., Nomoto K., Kigoshi H. and Kashiya Y. (2008) The First Experimental Demonstration of Benzoporphyrin Formation from Sedimentary Porphyrins. *Chem. Lett.* **37**, 490-491.
- 野本信也・木越英夫 (2005) 現世および新第三系堆積物中の遊離態並びに結合態マレイミド類の GC/MS による解析. *Res. Org. Geochem.* **20**, 31-38.
- Pancost R. D., Crawford N. and Maxwell J. R. (2002) Molecular evidence for basin-scale photic zone euxinia in the Permian Zechstein Sea. *Chem. Geol.* **188**, 217-227.
- Shimoyama A., Kozono M., Mita H. and Nomoto S. (2001) Detection of maleimides and their characteristics in Neogene sediments of the Shinjo basin, Japan. *Geochem. J.* **35**, 225-236.
- 下山 晃・松葉谷治 (1983) 新庄盆地新第三系の堆積岩有機物の安定炭素同位体比. 堆積岩の続成作用に関する研究 (昭和 57 年度科学研究費補助金 (総合研究 A) 研究成果報告書). pp. 57-63.
- Sundaraman P., Biggs R. W., Reynolds G. J. and Fetzer C. J. (1988) Vanadylporphyrins, indicators of kerogen breakdown and generation of petroleum. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **52**, 2337-2341.
- Sweeney J. and Burnham K. A. (1990) Evaluation of a Simple Model of Vitrinite Reflectance Based on Chemical Kinetics (1). *AAPG, Bull.* **74**, 1559-1570.
- Treibs A. (1936) Chlorophyll and hemin derivatives mineral substances. *Angew. Chem.* **49**, 682-686.

**Appendix.** Structures of maleimides and phthalimides.

