

## 1. 4. 腐植物質・天然有機物化学

土壌、湖沼・海洋堆積物、天然水（海水、湖沼水、河川水、地下水）中の有機物は、生態系、人間の健康や生活とも関わっている。それゆえ、これら有機物の組成や動態を明らかにすることは地球化学的にも社会的にも重要である。また、地球上の有機物の起源、組成、動態、生命および地球の進化に果たす有機物の役割を明らかにすることは、有機地球化学の研究課題である。

地球表層で生物の死後、微生物学的・化学的分解を経て再生産および変性した有機物は、分子レベルでみた場合、特定できる分子（脂質やアミノ酸、炭水化物）、および異種原子(heteroatomic) 化学構造を持つ正体不明の分子群から成り立っている。量的には後者が大部分を占める（図1参照）。これらは、土壌や堆積物では、「腐植物質」、「不溶性有機物」、「ケロジェン kerogen」などと呼ばれ、おおむね暗褐色をした巨大分子である。なかでも土壌中の腐植物質の研究の歴史は最も古く、18世紀後半から始まった。海底堆積物の腐植物質については、歴史は浅いが Waksman (1933) の詳しい研究がある。天然水中にも無色～黄色をした有機物の存在が知られており「黄色物質 yellow substance」とも呼ばれ、研究は1960年代から盛んになった。「難分解性有機物」とも呼ばれている。近年、上記特定できる分子以外の有機物質の総称として「天然有機物 (NOM: Natural Organic Matter)」が使われているので、ここでは「NOM」を併用する。確定した NOM の分離法、同定法は現在でも無い。

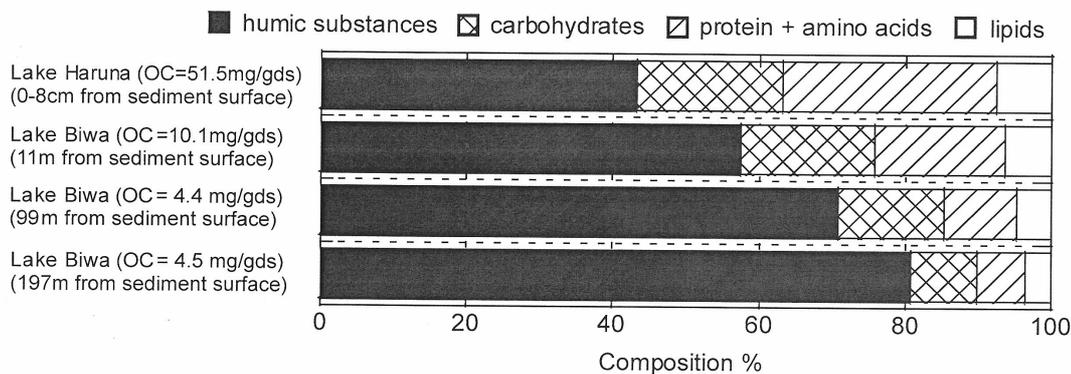


図1. 湖沼堆積物中の有機物の組成。堆積物が古くなるにつれてタンパク質・アミノ酸、炭水化物、脂質の占める割合は減少し、NOM（腐植物質）が全有機物の大半を占めることがわかる（石渡 2010）。

堆積物 NOM はどのような化学反応によって出来たかについては、(1) 植物プランクトンの死後細胞中の不飽和脂肪酸が水中の酸素と反応して高分子化する (Abelson, 1963), (2) 植物やバクテリアの細胞壁が残存する (Philp & Calvin, 1976), (3) アミノ酸、タンパク質と炭水化物間で重合（メイラード反応） (Abelson & Hare, 1971; Hoering, 1973;

Yamamoto & Ishiwatari, 1989), (4) 難分解性巨大分子の残存 (Tegelaar, 1989)など様々である。おそらくは何れの反応が起こっていると思われる。

土壌 NOM はおおむね高等植物の有機物組成に近い。湖沼や海底堆積物 NOM は水棲生物, プランクトン等の組成を反映して, 土壌 NOM に比べて窒素含有量や脂肪族結合が高い。これまでの研究から, 堆積物 NOM (ケロジェン) 中にはステロイド, ホパノイドなどが強固に結合していることが分かった(Schaeffer et al.,1995; Farrimond et al., 2003; 図2参照)。それゆえ, 地球上でのバイオマーカーの挙動の全貌を明らかにするには, 抽出可能なものだけではなく, NOM に結合状態で存在するバイオマーカーも考慮に入れる必要がある。さらに堆積物 NOM 中にタンパク分子が存在すること(Knicker et al, 2001) や, 中新世堆積物の NOM 中のステロイド・ホパノイド分子の存在が選択的分解法によって確認された (Schaeffer et al., 1995)。

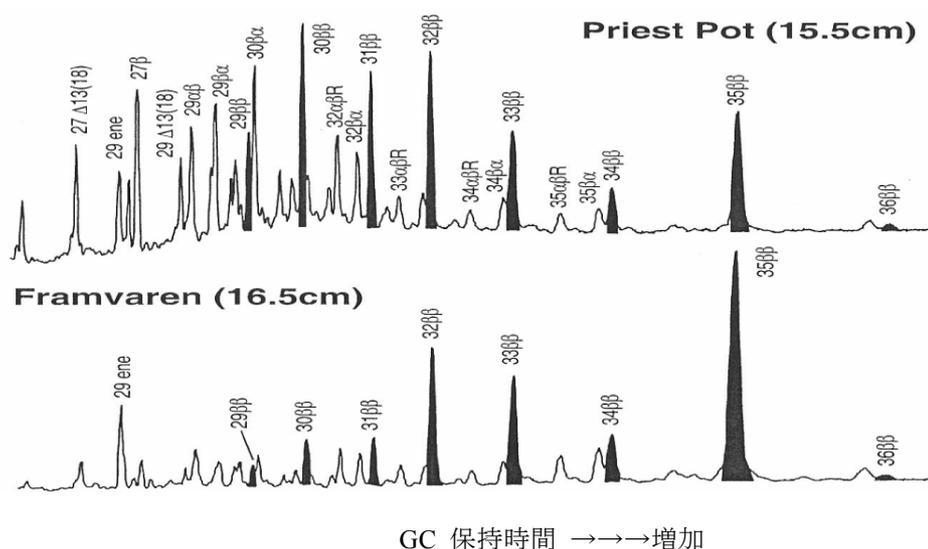


図2. 湖およびフィヨルド堆積物を水熱反応後得られた生成物の脂肪族炭化水素画分の m/z 191 マスクロマトグラムの例 (Farrimond et al., 2003)。ケロジェン中に 17β(H), 21 β(H)-ホパンが結合していたことを示している。数字は分子中の炭素数を表す。

堆積物・堆積岩中に存在する有機炭素は全地球で  $12.5 \times 10^{21}g$  と見積もられているが, その大部分は地球上の生物が作り出したものや, それらの変化産物である。したがってこれら NOM は地球上の生命の進化を調べる上での貴重な情報源である。NOM の地球化学, およびそれらが保有する古環境情報の解読は, 困難を伴ってはいるが進みつつある。さらに情報の解読には, これまでより一層高度な分子解析法を開発する必要がある。それには有機化学構造解析を専門とする研究者の協力が必要である。分子情報の解読がすすむと, これまでの常識を覆す, 新しい分野が開けるものと期待できよう。

泥炭, lignite, 石油, 石炭は人間社会にとっての重要なエネルギー源である。石油に変化するのには堆積岩中の有機炭素の存在量の2%にすぎず, 原油として人間社会で使われるのはさらにその一部である。

1960-1980年代に堆積物 NOM (不溶性有機物, ケロジェン) が石油の主要な前駆物質であり, これが地熱の作用を経て石油が生成するという「ケロジェン起源説」が提唱され, 世界的にも数多くの研究が行われた。その結果, ケロジェン起源説が広く受け入れられるようになった。埋没間もない NOM の加熱実験からも石油炭化水素の生成過程が再現可能であることも分かった。今後, 分子解析法の開発が進めば, NOM の埋没から石油生成に至る有機化学反応の詳細がさらに明らかになることが期待できる。

#### 文献

- Abelson, P.H., 1963. Organic Geochemistry and the formation of petroleum. In. Proceedings of the 6<sup>th</sup> World Petroleum Congress, Section 1. Frankfurt am Main. 397-407.
- Abelson, P.H. & Hare, P.E., 1971. Uptake of amino acids by kerogen. Carnegie Inst. Washington Year Book. 69, 297-303.
- Farrimond, P. et al., 2003. Evidence for the rapid incorporation of hopanoids into kerogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 1383-1394.
- Hoering, T.C., 1973. A comparison of melanoidin and humic acid. Carnegie Inst. Washington Year Book. 72, 682-690.
- Knicker et al, 2001. Identification of protein remnants in insoluble geopolymers using TMAH thermochemolysis/GC-MS. *Organic Geochemistry* 32, 397-409.
- Philp, R.P. and Calvin, M., 1976. Possible origin for insoluble organic (kerogen) debris in sediments from insoluble cell-wall materials of algae and bacteria. *Nature* 262, 134-136.
- Schaeffer, P., Reiss, C., Albrecht, P., 1995. Geochemical study of macromolecular organic matter from sulfur-rich sediments of evaporitic origin (Messinian of Sicily) by chemical degradations. *Organic Geochemistry* 23(6), 567-581.
- Tegelaar, E.E., et al., 1989. A reappraisal of kerogen formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 3103-3106.
- Yamamoto, R. & Ishiwatari, R., 1989. A study of the formation mechanism of sedimentary substances-II. Protein-based melanoidin model. *Organic Geochemistry* 14, 479-489.
- Waksman, S.A., 1933. On the distribution of organic matter in the sea bottom and the chemical nature and origin of marine humus. *Soil Science* 36, 125-147.
- 石渡良志. 2010. 現世堆積物有機物の地球化学的研究. *地球化学* 44, 31-42

石渡良志（著），第1部第4章 腐植物質・天然有機物化学「日本有機地球化学会監修 地球・環境有機分子質量分析マニュアル2014（暫定版）」，日本有機地球化学会，2014.

<http://www.ogeochem.jp/manual.html>