

2008年度柴田賞受賞記念論文

現世堆積物有機物の地球化学的研究

石 渡 良 志*

(2009年8月17日受付, 2009年12月26日受理)

Insoluble organic matter in recent sediments: characterization, formation and thermal alteration

Ryoshi ISHIWATARI*

* Emeritus Professor, Tokyo Metropolitan University,
3-16-11 Takaido-nishi, Suginami-ku, Tokyo 168-0071, Japan

It is one of the central problems in organic geochemistry to elucidate chemical structure, origins and geochemical reactions of insoluble organic matter (humic substances or kerogen) in sediments on molecular level. In this paper, studies of insoluble organic matter in recent lake and marine sediments conducted by the present author during the past 40 years are reviewed. Humic acid and kerogen from sediments shows relatively high H/C and N/C ratios. These features are associated with their relatively high contents of aliphatic and proteinaceous components and carbohydrates. Chemical and oxidative degradations of sedimentary kerogens produce a series of aliphatic carboxylic acids with lesser amounts of benzenecarboxylic acids and lignin-derived phenolic acids. These results indicate that insoluble organic matter in sediments is essentially derived from aquatic organisms (i.e. phytoplankton).

The author presented a hypothesis that Maillard-type reaction of carbohydrates with protein and lipids is responsible for production of humic substances in aquatic sediments, and a laboratory experiment was performed as a step to prove the hypothesis. A laboratory maturation experiment demonstrated that the chemical reactions associated with generation of petroleum-type alkanes from humic substances closely resembles those from fossil kerogen. An additional heating experiment of young sedimentary lipids indicated that polymethylene chains in fossil kerogen can come from condensation of young lipids.

Key words: Insoluble organic matter, humic substance, kerogen, lake sediment, marine sediment, characterization, pyrolysis, thermal alteration

1. はじめに

地殻中の有機炭素は 1.25×10^{22} gと見積もられる (Sundquist and Visser, 2005)。その大部分は堆積岩中に存在し、大部分は過去の生物によってもたらされたと考えられる。現在の海洋堆積物中の全有機炭素 (TOC) の濃度 (乾燥泥に対する重量%) は、陸棚で0.7%、大陸斜面で1.3%、遠洋堆積物では0.3%以

下である (Romankevich, 1984)。地球表層では生物の死後大部分の有機物質はCO₂まで分解するが、海洋では 0.1×10^{15} g/yの有機炭素が分解をまぬがれ化学化石その他の有機物として長期間保存されてゆく (Romankevich, 1984)。

堆積物・堆積岩中の有機物の大半は通常有機溶媒には溶解しない「不溶性有機物」として長期間にわたり存在するが、それらは「ヒューミン」とか「ケロジェン (kerogen)」とよばれて研究されてきた。ケロジェンは生命発生前後の地球や生物進化の情報を記録していると考えられ、また石油の前駆物質としても注目さ

* 東京都立大学名誉教授
〒168-0071 東京都杉並区高井戸西3-16-11

れている。地球表層では「腐植物質（後述）」は普遍的に存在する。最近では、炭素循環や物質循環へのかかわりについて研究がおこなわれている。それにも拘らずケロジェンの分子構造、起源、生成、変化過程については十分解明されておらず有機地球化学の大きな研究課題の一つとなっている。本稿では、筆者が長年興味を持ち続けてきた堆積物中の腐植物質・ケロジェンについてまとめ、今後の課題について触れたい。

2. 堆積物中の不溶性有機物の化学組成

筆者が研究を始めた1960年代、水環境の有機物汚染を化学の立場から研究することが研究室（半谷高久教授）のテーマの一つであった。検討の末、環境中の未知有機物群である「腐植物質」を様々な角度から研究することになり、筆者は「腐植物質の地球化学」（腐植物質の生成から消滅に至る過程を歴史的に把握する）を系統的に研究することにした。現世堆積物中の腐植物質については、Waksman (1933), Kato (1956) ほかの研究はあったが、研究は比較的少ない状況であった。また土壌腐植物質との違いについて明確には意識されていない状況であった。

「不溶性有機物」という術語は、あいまいな表現であるが、現世堆積物では腐植物質の「ヒューミン」画分がこれに相当する。「ケロジェン」は古くから堆積岩中の不溶性有機物に対して使われているが、本稿では現世堆積物の「ヒューミン」画分に対しても「ケロジェン」という術語を使用する。「ヒューミン」「ケロジェン」は、堆積物からアルカリ溶液によってフミン酸、フルボ酸を抽出した残りの有機物（有機溶媒、酸

にもアルカリにも不溶性有機物）を指す。

現世堆積物中の腐植物質の濃度は「脂質」「タンパク質・アミノ酸」「炭水化物」量を測定し、全有機物量からこれらの量を差し引いて求める。あるいは、堆積物から「脂質」を抽出除去した後得られた「フミン酸」「フルボ酸」「ケロジェン」を分離し、その量の和を「腐植物質」量とする。これまでの知見をまとめると、現世堆積物中では「脂質」「タンパク質・アミノ酸」「炭水化物」として測定されない有機物（腐植物質）は全有機物の40~90%を占めている (Fig. 1)。このように「腐植物質」あるいは「ケロジェン」は堆積物中の有機物の主要な部分を占めているにもかかわらず、その正体、生成や地球上での役割についての解明はいまだ不十分である。

筆者は腐植物質の特徴を知るために、湖沼や海洋堆積物からのフミン酸を取り出し化学分析することから始めた。堆積物中のフミン酸のH/C比は、土壌のそれより若干高く、N/C比は土壌のそれより高いことが分かった（下記参照）。海洋・湖沼のフミン酸のH/C比が高いのは、材料物質が脂肪族性の構造に富むことを示し、N/C比が高いのは、窒素結合（アミノ酸、タンパク質など）に富むことを示唆する。

C%: 陸上土壌 (55.1) > 海洋 (53.6)
> 湖沼 (51.8)
H/C (原子比): 湖沼 (1.33) = 海洋 (1.32)
> 陸上土壌 (1.10)
N/C (原子比): 湖沼 (0.094) > 海洋 (0.085)
> 陸上土壌 (0.054)

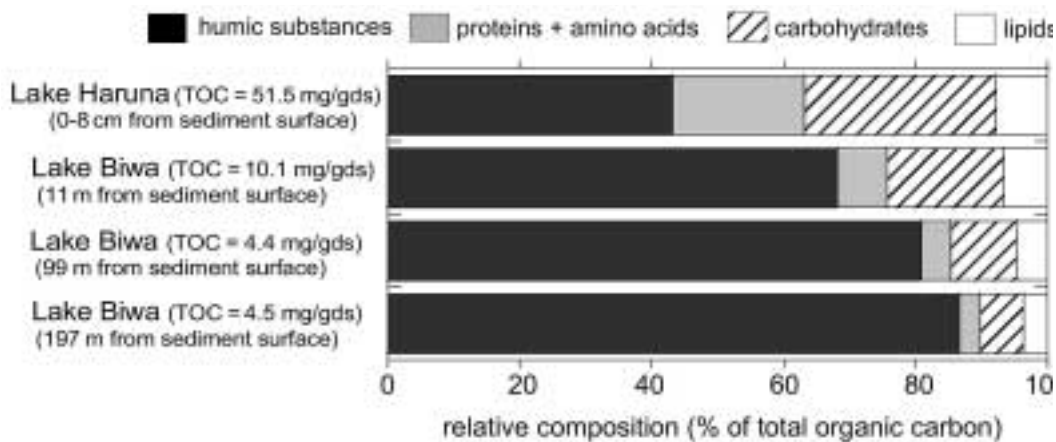


Fig. 1 Organic matter compositions in Recent lake sediments. Data of lipids, carbohydrates and proteins + amino acids are from Ishiwatari (1985) and Handa (1972, 1973).

堆積物フミン酸の可視・紫外吸収スペクトルは短波長域から長波長域に向かって減少する点では土壌フミン酸と同様であるが、炭素あたりの吸光度や光学特性は、腐植化度の低い Rp タイプに近い。また堆積物フミン酸では410 nm や670 nm 付近にフェオ色素に起因する肩あるいは僅かなピークが見られることが多い。湖沼堆積物（榛名湖:群馬県）の例では、フミン酸中のフェオ色素含有量は約0.2% (w/w: フェオフィチン α 換算) であった。赤外吸収スペクトルからは、湖沼堆積物フミン酸にはペプチド結合、水酸基、エステル、ケトン、カルボキシル基、エーテル（糖）の存在が推定された (Ishiwatari, 1970)。

湖沼堆積物（榛名湖）では、腐植物質を加水分解して得られるアミノ酸は、フミン酸の約20%、ケロジェンの16%を占める。アミノ酸組成はおおむね植物プランクトンの組成を反映したものである。フミン酸中の親水性の中性アミノ酸 (Thr, Ser など) はケロジェンに比べて若干多く、ケロジェンでは疎水性の中性アミノ酸 (Val, Leu など) が多い。中性糖はフミン酸の約4%、ケロジェンの2~4%を占める (Ishiwatari, 1985)。

1980年代に入ると、Hatcher *et al.* (1985) による

堆積物ケロジェンの固体¹³C-NMR 測定によって、アルキル-C, O-アルキル-C (主に炭水化物 C), C=C および芳香族-C, カルボキシル/アミド-C の存在が認められている。堆積物ケロジェン（黒海, Walvis 湾, Mangrove 湖）では、脂肪族炭素の全有機炭素にしめる割合は25~70%, 芳香族炭素 (C=C 結合炭素も含む) は20%以下と推定された。

1971年には、ガスクロマトグラフ・質量分析計 (GC/MS) が筆者らの研究室に設置できたことから、腐植物質の分子レベルでの情報が得られるようになった。腐植物質にたいして加水分解、酸化分解、化学分解、熱分解をおこない生成物を同定した。主な生成物を Fig. 2 に示す。フミン酸、ケロジェンを KMnO₄ 酸化分解すると、化合物として同定された生成物の約50%は CO₂ が占め、残りの45%はシュウ酸 (C₂ジカルボン酸), 5%が *n*-C₂-C₂₄ 脂肪酸および *n*-C₅-C₂₄ 脂肪族ジカルボン酸で、芳香族化合物 (ベンゼンカルボン酸) は少ない。榛名湖腐植物質では、同定された全分解生成物 (シュウ酸を除く) 中での脂肪族ジカルボン酸の占める割合は60~80%と高く、土壌腐植物質に比べて顕著な特徴を示した。さらに、脂肪族ジカルボン酸の分子分布は湖沼腐植物質と海洋腐植物質とで異なり、湖沼腐植物質の場合には C₇-C₉ジカルボン酸

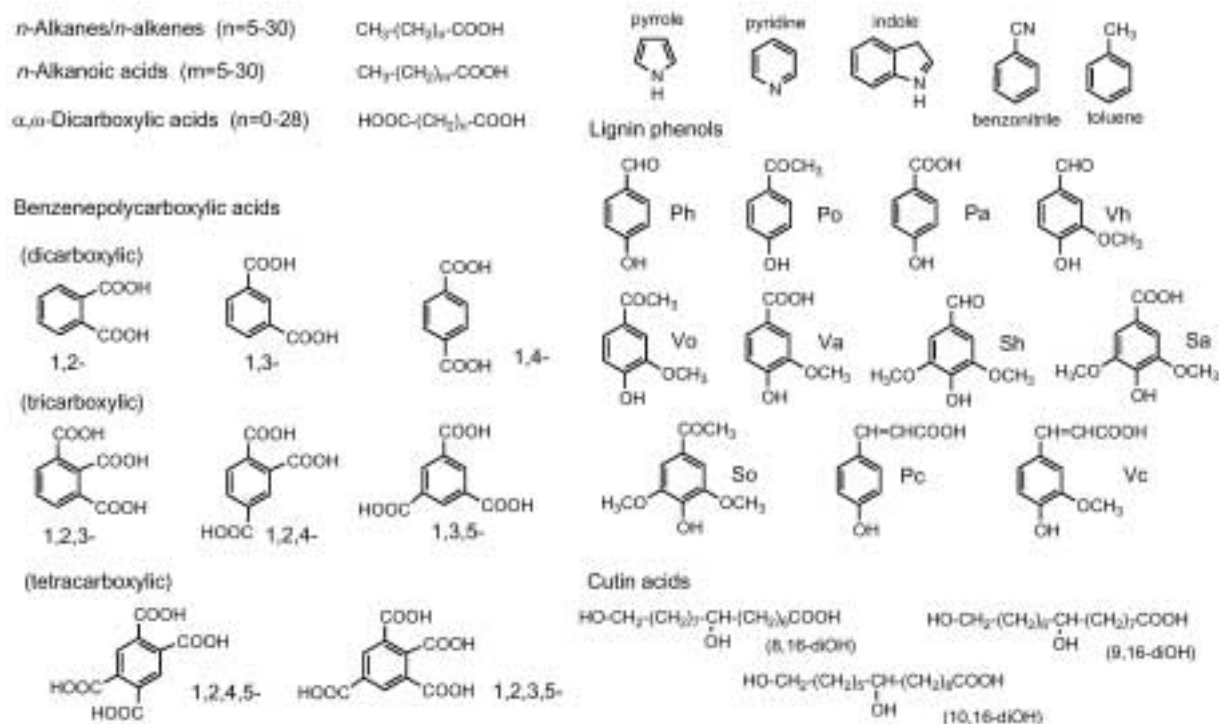


Fig. 2 Organic compounds released by degradation of humic substances in Recent sediments.

に、海洋腐植物質ではC₄ジカルボン酸を頂点として分布することが見つかった(森永ほか, 1996)。Tanner Basin (カリフォルニア沖) と榛名湖からのケロジェンの例を Fig. 3 に示す。この特徴は腐植物質の原料と考えられる植物プランクトンの脂肪酸組成を反映したものであると解釈される。つまり、海洋植物プランクトンでは4~5位置に二重結合があるものが多く、淡水性植物プランクトンに含まれる不飽和脂肪酸は炭素9の位置に二重結合があるものが多いことが知られている。したがって前者の酸化分解ではC₄-C₅ジカルボン酸が、後者からはC₈, C₉ジカルボン酸が生成する。これらの事実から、腐植物質は前駆物質である植物プランクトンの特徴を保存していることがわかった。

その後KMnO₄酸化分解よりも限定的な酸化分解法(四酸化ルテニウム酸化分解: アルキル側鎖を持つ芳香環, およびC=C結合の切断)を使って湖沼(榛名湖, 琵琶湖)および海洋(カリフォルニア沖)堆積物からのケロジェンを酸化分解した。その結果、いずれの試料からも、n-C₂-C₂₆脂肪酸ジカルボン酸, n-C₂-C₂₈脂肪酸モノカルボン酸およびベンゼンカルボン酸を生成することが確認された。酸化分解生成物の中でのベンゼンカルボン酸の割合は7%以下で、KMnO₄酸化分

解の場合とほぼ一致した結果を与えた(Yoshioka and Ishiwatari, 2005)。また、海洋腐植物質と湖沼腐植物質での脂肪酸ジカルボン酸の分子分布の違いについても、KMnO₄酸化分解生成物の場合と同様の結果が得られた。堆積物(榛名湖)腐植物質の熱分解-GCMS分析では、脂質由来のn-C₆-C₃₀アルカンやアルケン, n-C₆-C₂₆脂肪酸, タンパク質由来の化合物(ピロール, ピリジン, インドール, トルエンやキシレン), リグニン由来のメトキシフェノールが検出された(山本ほか, 1986)。酸化分解生成物の中のベンゼンカルボン酸の由来についてはセクション4.2で述べる。

TMAH (tetramethylammonium hydroxide) 試薬を測定試料に添加して加熱すると、エステル結合, エーテル結合が切断されると同時に生成した分子の末端がメチル化される(TMAH分解法)。湖沼堆積物ケロジェンのTMAH分解法では、n-C₁₂-C₃₀の脂肪酸, 長鎖ω-ヒドロキシ脂肪酸, 脂肪酸ジカルボン酸, n-アルカン/n-アルケン, クチン酸, リグニンに由来するフェノールアルデヒド, フェノールカルボン酸が得られた。アルカリ酸化銅分解やTMAH分解-メチル化法で得られるフェノールカルボン酸は陸上植物(リグニンほか)に由来することは間違いない。それゆえ、堆積物の腐植物質に陸上植物や土壌に由来する腐植物質が混在していることも確かである。

炭素同位体組成は腐植物質の材料物質の起源について重要な情報を与える。海洋堆積物の腐植物質(フミン酸およびケロジェン)の安定炭素同位体比は-20~-22‰を示す。この値は海洋プランクトンのδ¹³C値とほとんど同じことから、堆積物腐植物質の大部分は陸上植物由来ではなく海洋生物由来であると解釈できる。沿岸域堆積物では-22~-24‰と若干軽い方向にシフトする。これは陸生植物由来の有機物の寄与を示唆する。淡水湖沼堆積物ケロジェンのδ¹³C値は-24~-26‰である(森永ほか, 1996)。これらの値は土壌フミン酸の-25~-26‰という値に酷似しているために土壌有機物由来と判定可能であるが、淡水湖沼のプランクトンの炭素同位体比は海洋プランクトンの場合とは異なり、-15~-35‰と広い幅で変動する(Yoshioka *et al.*, 1989)。それ故に、炭素同位体比のみから淡水湖沼ケロジェンが湖沼プランクトン由来か陸上植物由来かを区別することは難しい。

以上得られた化学的特徴から、堆積物腐植物質は前駆物質である植物プランクトンをはじめとする水棲生物の構成分子組成を基本的には保持していると結論で

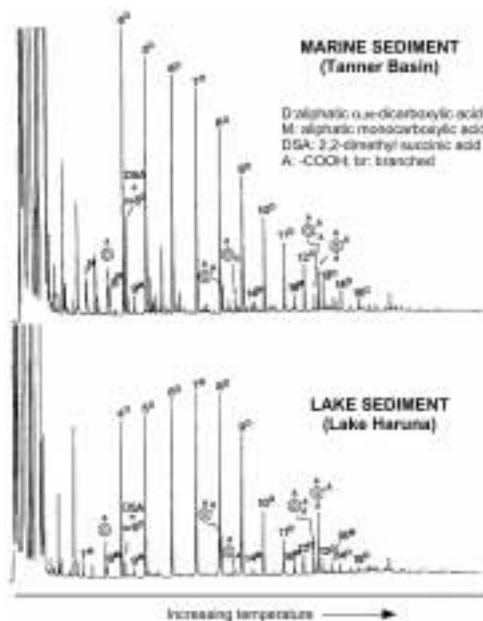


Fig. 3 Gas chromatograms of KMnO₄ degradation products (TMS-esters) of kerogens from Recent marine and lake sediments.

きる。しかし、腐植物質は前駆物質の化学構造をどの程度保持しているのか、また化学的微生物化学的作用を受け時間とともにどのような変化をするのか、について分子レベルで定量的に表すには至っていない。

3. 不溶性有機物から石油炭化水素生成に至る反応

1960～1970年代には堆積物中のケロジェン（不溶性有機物）が石油の主要な前駆物質であるとする「ケロジェン成因説」が盛んとなった（たとえば Abelson, 1963）。筆者は Abelson (1967) の総説にヒントを得て、現世堆積物から腐植物質を分離して、室内加熱実験を行えば堆積後の比較的早い時期からの有機物の化学変化とそれを支配する諸因子、石油生成に至る化学反応を解明できるのではないかと考えた。しかしこの構想の実現のための科研費申請は通らず実現しなかった。幸いにして、1974年に入って I. R. Kaplan (UCLA) の研究室で実現させることができた (Ishiwatari *et al.*, 1977)。

Los Angeles 沖の Tanner Basin の海洋表層堆積物よりフミン酸、フルボ酸、ケロジェンを分離した。これらをガラス容器に取り窒素ガスを封入後、温度150～410℃で5～120時間加熱した。加熱後の生成物（ガスおよび液状物質）を化学分析し、腐植物質の化学構造変化、石油炭化水素発生のタイミングおよびメカニ

ズムについての知見が得られた。未加熱ケロジェンは炭素56.7%、水素6.5%、窒素6%、酸素（重量差: 30.8%）で、H/C（原子比）は1.37である。加熱時間が長くなり、また加熱温度が高くなるとともに、ケロジェンに変化が現れた (Fig. 4 a)。ケロジェンの H/C 比が1.37から0.90になると、有機溶媒可溶成分の生成量が最大値となる。しかしこの時点では *n*-アルカン（石油炭化水素）の生成量はまだ最大値を示さない。ケロジェンの H/C が0.80以下になると有機溶媒可溶成分は減少し、*n*-アルカン（石油炭化水素）は最大値を示した。このようにして実験室的に現世ケロジェンから石油炭化水素の生成反応を再現することができた。これらの結果は自然界での観測結果や古いケロジェンの加熱実験結果 (Tissot *et al.*, 1974) と一致するものであった。

ケロジェンの加熱時に起こった反応は ESR 測定から推定できた (Fig. 4 b)。ケロジェンのフリーラジカル濃度は未加熱では低かったが、加熱がすすみ H/C が0.8まで減少すると、 3×10^{17} spins/g から 24×10^{17} spins/g へと約10倍に増加し、*g*-値は2.033から2.023へと減少した。液状成分の化学結合の切断が活発に起ったことを示唆する。この加熱による現世ケロジェンの ESR 測定値の変化は、野外観測の結果ケロジェンの ESR パラメータは埋没深度（地熱勾配の増加）による変化を再現するものであった。加熱による *n*-

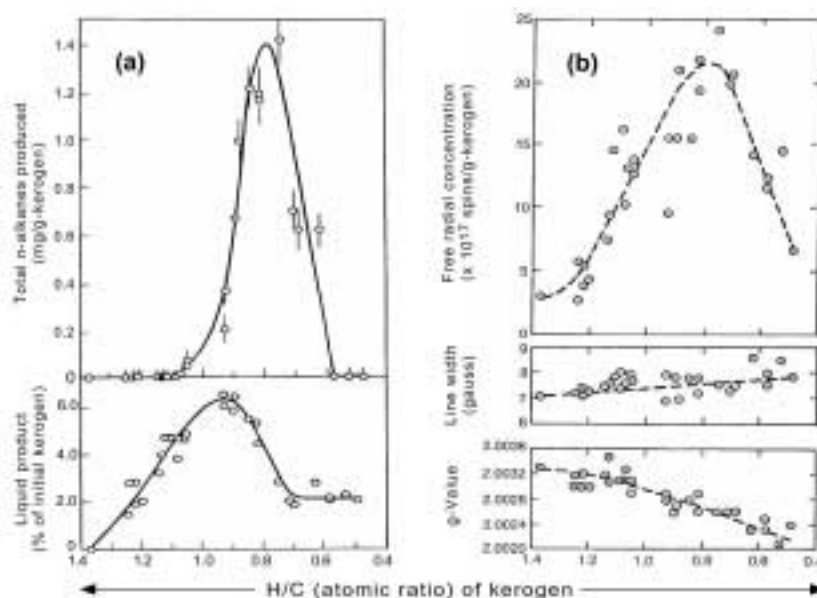


Fig. 4 (a) Liquid products and *n*-alkanes generated against atomic H/C ratio of kerogen; (b) Relation between ESR properties of kerogen and its H/C ratio.

アルカン生成の見かけの活性化エネルギーは31 kcal/mole と計算され、自然界での観測値 (15 kcal/mol) より高いものの *n*-アルカンのクラッキングの活性化エネルギー (58 kcal/mol) より低い値が得られた。

自然界では多くの場合、堆積物の埋没深度が~1,200 m より浅く、地中温度50~60°C より低い段階で生体有機物が微生物学および化学的变化を受ける (ダイアジェネシス期)。この段階でケロジェンの生成と成長が起こる。その後ケロジェンから水酸基やカルボニル基が失われ、ケロジェンの O/C 比, H/C 比は共に低くなる。埋没深度の増加にともなって地温が100~150°C に上昇すると、有機物中の C-C 結合の切断 (熱クラッキング)、立体異性化反応、芳香族化反応や、石油炭化水素の生成がおこる。

自然界で100~150°C の温度で起こる石油炭化水素の生成反応は、室内加熱実験でおこった反応とはメカニズムが異なる可能性も考えられるが、これまでのところ判定の材料は得られていない。室内実験での反応は繰り返し再現が可能であるのでメカニズムを解析することで、自然界で起こる反応解明の手掛かりが得られるというメリットがある。有機地球化学分野ではこのように室内実験を併用する手法が使われている。

4. 不溶性有機物の生成過程

堆積物中の不溶性有機物はどのようにして生じたのであろうか? 上述の現世ケロジェンの加熱実験が一段落したこともあり、筆者は1970年代半ばから堆積物不溶性物質の生成過程の研究に取り組んだ。成因について今日まで提案あるいは提唱されている主な仮説を列挙する。

- 1) 植物プランクトンの死後、細胞中の不飽和脂肪酸が重合する (水中の酸素と接触して重合を起こし高分子化する: Abelson, 1963),
- 2) 植物やバクテリアの細胞壁物質が残存する (Philp and Calvin, 1976),
- 3) アミノ酸と炭水化物の間でメイラード反応が起こり不溶性物質が生成する (Abelson & Hare, 1971; Hoering, 1973; Hedges, 1978, 1988),
- 4) 植物プランクトンの生体物質がメイラード反応を含む重合反応を起こし不溶性物質が生成する (Yamamoto and Ishiwatari, 1989; Ishiwatari and Yamamoto, 2003),
- 5) 腐植物質の重合が、フルボ酸→フミン酸→ケロ

ジェンへと進む (Nissenbaum and Kaplan, 1972),

- 6) 生体中の難分解性巨大分子 (分子構造的難分解性分子) が残存する (Tegelaar *et al.*, 1989)。

なぜこのように数多くの仮説の提案がなされているのであろうか? 大きな理由としては、自然界にはいたるところに不溶性有機物や腐植物質が存在し、「不溶性」「不溶化」という現象は同じであっても、その基となる材料有機物の種類、組成、生成条件、生成環境が多様であり、生成にかかわる生物、微生物、化学反応経路が多様であることを反映しているためであろう。上記のいずれの反応経路も存在すると考えられる。

筆者はこれまでの観察結果から、上述のように「植物プランクトンの生体物質がメイラード反応を含む重合反応を起こし不溶性物質が生成する」という仮説を提案した。メイラード反応はフランスの科学者 Louis Maillard が発見した非酵素的な化学反応である (1912年)。彼はさまざまなアミノ酸と単糖について反応が34°C という温和な条件下で進行することを見出した。この反応が進むと、メラノイジン (melanoidin: 褐色物質) が生成する。現在ではメイラード反応は糖のアルデヒド基や脂肪族アルデヒドとアミノ基を持つ分子間の非酵素的反応によって進行すると考えられている。Abelson and Hare (1971) はアミノ酸と炭水化物の重合を基本とするメイラード反応をフミン酸・ケロジェン生成反応と考えた。Tissot らはケロジェンの主な生成反応としてこの仮説を取り入れ、1970~1980年代での石油成因に結びつく不溶性有機物生成の主な仮説となった (Tissot & Welte, 1984)。しかし、Tissot や Hedges らはメイラード反応を炭水化物のモノマーとアミノ酸の反応と単純化して理解していた (たとえば Hedges, 1988: Fig. 5)。かれらは堆積物中でタンパク質や多糖類がモノマーまで分解したのちこれらがメイラード反応を起こし腐植物質になり、ついで埋没深度と長時間をへてケロジェンになると考えた。この仮説では長い炭素鎖を持つ脂質はメイラード反応には関与せずにケロジェン構造に取り込まれたことになる。

4.1 タンパク質-炭水化物によるメラノイジンの生成仮説

海洋や湖堆積物では腐植物質の材料物質は主として植物プランクトンが考えられる。腐植物質の生成の場

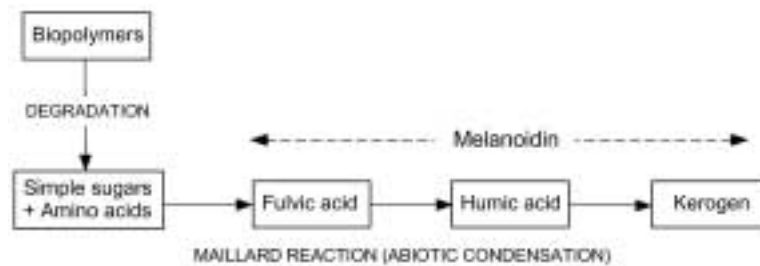


Fig. 5 Maillard reaction model for humic substance formation presented by Hedges (1988).

も土壌の場合とは異なり、豊富な水条件である。したがって、海洋や湖沼堆積物中の腐植物質の成因にはこれら材料物質の特徴（タンパク質、炭水化物、脂質）を反映した条件を考える必要がある。筆者らは現世堆積物腐植物質の化学組成観察にもとづき、タンパク質、脂質、炭水化物のメイラード反応を考え、この仮説を補強するための実験を行った (Yamamoto and Ishiwatari, 1989; Ishiwatari and Yamamoto, 2003)。実際、メイラード反応の研究領域ではタンパク質と炭水化物のみならず複合脂質と炭水化物とのメイラード反応の存在が広く認められ研究されている (たとえば Monnier and Cerami, 1983; Fig. 6; 須山, 1981)。

室内実験では、タンパク質としてカゼイン (C と略称) を、また炭水化物としてグルコース (G と略称) を用いて、これらについて様々な比率の異なる溶液を作成し、50~80°C、0.5~20日 で反応させた。反応後、フルボ酸、フミン酸、ケロジェンに分画しそれぞれの生成量を求めた後、各分画のアミノ酸組成を定量した。この室内実験で2つの主な結果が得られた。第1の結果は、カゼイン、グルコース単独では時間が経過してもケロジェン反応は起こらないが、カゼイン+グルコース系では反応が進むと高い比率で不溶性のケロジェンの生成が認められたことである。従来アミノ酸とグルコースの反応系ではケロジェンの生成に至る反応は極めて遅いことが知られていたが、タンパク質とグルコースとの反応では比較的容易にケロジェンの生成が起こることが確認された。1 C/3 G 系 (カゼイン/グルコースの重量比1:3) でのケロジェンの生成反応は5~20°C で10~100年のオーダーで進むという比較的速い反応であると推定された (Yamamoto and Ishiwatari, 1989)。第2の結果としては、メイラード反応が進むと全窒素に対するアミノ態窒素の比は減少し、さらに反応の進行とともに中性アミノ酸に対する [塩基性アミノ酸+酸性アミノ酸] の比は減少する、

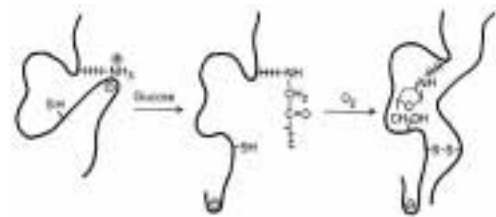


Fig. 6 Maillard reaction of proteins with carbohydrate (glucose). (figure from Monnier and Cerami, 1983).

なかでも反応が進むと塩基性アミノ酸 (リジンとアルギニン) の減少が顕著であった (Fig. 7 a)。室内実験で得られた第二の特徴と同じ結果は実際の堆積物中の全窒素、アミノ酸の分析においても得られた (Fig. 7 b; Yamamoto and Ishiwatari, 1992)。

つぎに、タンパク質、炭水化物および脂質の混合系のメイラード反応ではどのような組み合わせが高収率でケロジェン化が起きるかを知るために、タンパク質 (カゼイン)、脂質 (レシチン) と炭水化物 (グルコース) をメイラード反応させる室内実験を行った (Ishiwatari and Yamamoto, 2003)。原料を0.2 M NaHCO₃緩衝溶液に溶かした後、窒素雰囲気下で100°C、168時間加熱した。反応終了後原料の混合比と不溶性物質 (人工ケロジェン) の生成収率および化学組成との関係を調べた。その結果、脂質が低く、タンパク質、炭水化物の寄与が相対的に高いところでケロジェンの生成率が高いという傾向があるということがわかった。タンパク質:グルコース:脂質は3:1:1 (重量比) 付近で最も高い収率 (~60%) でケロジェンが生成することがわかった (Fig. 8)。このような条件は植物プランクトンを主な材料とした比較的早期の堆積物で出現する可能性がある。

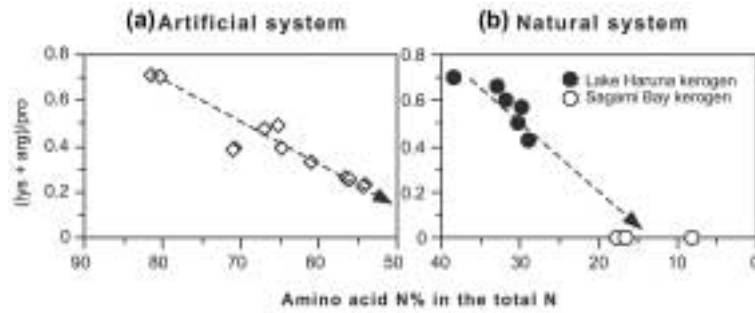


Fig. 7 Relationship between ratios of [lysine + arginine] to proline and amino acid N% in the total N in the both artificial and natural systems. Arrow indicates the direction of Maillard reaction.

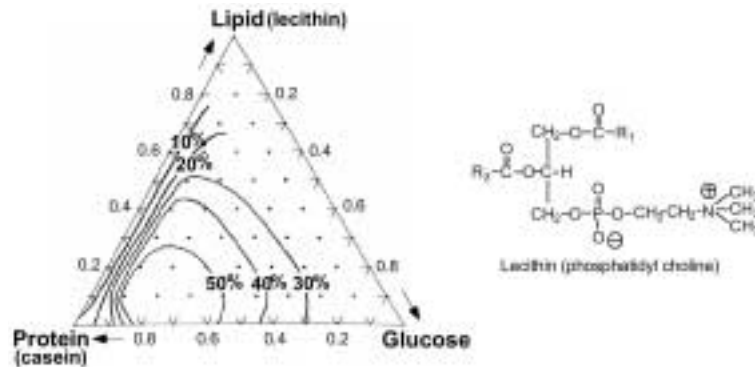


Fig. 8 Triangular diagram of the formation of artificial kerogen from lipid (lecithin), protein (casein) and glucose. Percentages in the triangle indicate yields of kerogen (weight %).

4.2 堆積物腐植物質中の芳香族構造の生成（モデル実験）

堆積物腐植物質の一部に芳香族構造が存在することは、化学的酸化分解生成物としてベンゼンモノ-ポリカルボン酸が検出されることから明らかであった（セクション1参照）。これらのベンゼンカルボン酸は、アミノ酸と炭水化物（グルコース、ガラクトース）の反応で生じたメラノイジンおよび炭水化物のみから生じた重合体（pseudomelanoidin）の KMnO_4 酸化分解で生成することが確認された（Ishiwatari *et al.*, 1986）。したがって、ベンゼン核を持つ化学構造は植物プランクトン有機物の一部が変化したものであると推定された。炭水化物の重合体が前駆物質として有力であるが、さらに、筆者らはベンゼン核の形成にアミノ酸由来の炭素も関与するかどうかを確かめるために、 ^{13}C で標識されたアミノ酸とグルコースを使ってメラノイジンを合成した後 KMnO_4 酸化分解を行い、

生成したベンゼンカルボン酸中の ^{13}C の分布を調べた。この結果、アミノ酸由来の炭素がbenzene-1,4-ジカルボン酸とベンゼン1,2,4-トリカルボン酸の形成に関与していることを示唆する結果が得られた（Fig. 2 参照: 森永・石渡, 1998）。

4.3 脂質の重合によるケロジェンの生成（脂質の加熱実験）

植物プランクトンの脂質は堆積物中で比較的温和な加熱条件下で重合しケロジェンに変化する。このように植物プランクトンの脂質から変化したケロジェンが堆積層深部で加熱され石油炭化水素を発生させるルートが考えられる。このルートの存在の可能性を確かめるためにつぎのモデル実験を行った（Shioya and Ishiwatari, 1983）。モデル実験では、新しい堆積物から取り出した脂質を N_2 雰囲気下で $125\sim 370^\circ\text{C}$ で1～7日の加熱実験を行った。その結果、脂質は 175°C 、1日の加熱で脂質の50%が不溶性物質（ケロジェン）

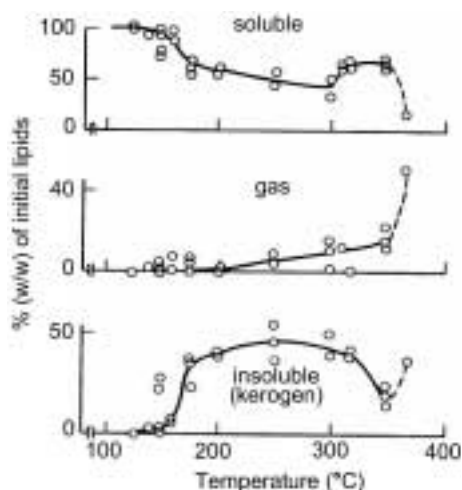


Fig. 9 Conversion of sedimentary lipids to kerogen on heating at various temperatures for 1 day.

に変化した (Fig. 9)。このケロジェンを再び350°C, 1日加熱すると多量の石油炭化水素が生成した。この実験結果は、自然界では初期堆積物中の脂質は堆積物埋没後の比較的温和な条件下で一部ケロジェンへと変化することを示唆している。脂質のケロジェン化の反応速度は0~30°Cの温度条件で $10^4 \sim 10^5$ 年と推定された。

5. まとめ: 不溶性有機物研究の展望

腐植物質や不溶性有機物にかかわる研究者は解析の精密化と総合を繰り返し、実体の解明へと少しずつ近づきつつある (Hedges *et al.*, 2000)。しかし分子レベルでの理解ははまだ初歩段階であると言わざるを得ない。筆者は「腐植物質は化学的に変化した有機物および未変化の生体有機物の集合体である」と考えて見直す必要があると考えている。特に初期堆積物の未反応有機分子と一部が変化した有機分子とが共存する系では、それぞれの有機分子を分離採取して分子構造を明らかにしてゆくことがある程度可能であろう。このような研究を積み重ねることで、分子レベルでの不溶性有機分子の研究を進める必要がある。

これに関連して、 ^{13}C NMRによる海洋沈降粒子および初期堆積物中の有機物組成解析の研究が興味深い (Hedges *et al.*, 2001; Nelson and Baldock, 2005; Dickens *et al.*, 2006)。彼らはバルク有機物の ^{13}C NMRシグナルの特徴が未変化のプランクトンの ^{13}C NMRシグナルと似ていることから、 ^{13}C NMRシグ

ナルの帰属を「タンパク質態-C」「炭水化物態-C」「脂質-C」に変換することでタンパク質、炭水化物、脂質の成分比を計算した。もちろんこの方法では分子レベルでの部分的構造の変化は把握できないが、不溶性有機物の分子的特徴を大づかみにしている点では評価できる。特に初期堆積物中の不溶性有機物が、基本的には原料である生物体 (植物プランクトン) の構成分子の特徴を維持している可能性がある点に注目したい。しかしながら、これら不溶性有機物の分子レベルでの化学構造や、堆積後の化学反応の解明という点では依然として未開拓の分野である。

生物体から堆積物中の不溶性有機物に至る化学反応はどのようなものであろうか? 地球史の中でどのような有機分子がどのような条件下で残存するのか、あるいはどのような化学変化をするのか、変化速度はどのようなか、化学変化にかかわる因子はなにか? 不溶性有機物は過去の気候や環境変動、生物進化の記録者としてどのような情報をもたらすのかなど、解き明かすことで新たな地球化学の展開を期待したい。また自然界では腐植物質—無機物、腐植物質—有機物相互作用は土壌、水中、表層堆積物で普遍的に起っている。腐植物質の実体の解明は、腐植物質が各種の物質の移動や変化の解析の精密化に役立つに違いない。

6. おわりに

地球化学においては、脂質 (有機溶媒可溶成分) を中心とする有機分子については、続成的変化の研究や環境変動情報の解読への応用研究が進み成果をあげている。筆者は堆積物腐植物質の研究と並行して1970年代より琵琶湖深層掘削 (1971, 1980年) に参加し、長鎖脂肪酸、*n*-アルカン、多環芳香族炭化水素、炭水化物、リグニン、クロロフィル色素について続成的変化や有機分子による環境変動情報の解読研究に取り組んできた (Ishiwatari *et al.*, 2009)。1992年からはバイカル湖堆積物コア研究に参加し、脂質やリグニンフェノールによる古環境変動解析を行った (Brincat *et al.*, 2000; Ishiwatari *et al.*, 2006)。海域では日本海堆積物コア、太平洋およびカリフォルニア沖堆積物コアの有機地球化学の研究を行った。沿岸域への陸成有機物の堆積過程の研究は人間活動による汚染の実態把握と変動解析を行う上で重要である。これらの研究は東京湾 (1979~1986)、大槌湾を中心に行った。

本稿では、現世堆積物中の腐植物質の研究の現状と課題について、筆者の関係した研究を中心にしてまと

めた。土壌中の腐植物質については200年以上前から研究されて来た。化学構造の研究についても相当の歴史があり、腐植物質の平均的な化学構造モデルが提出されてはいるが、いまだ多くの研究者を納得させる分子構造は得られていない。過去を振り返ると、筆者は試行錯誤を繰り返しながら取り組んできた研究であった。今回、一研究者の記録として残しておきたいと思い執筆させて頂いた次第である。将来これらの問題に若い研究者が新たな観点から取り組まれることを期待する。

東京都立大学では実に多くの方々（職員、学生）のご協力の下で研究生活を送ることができた。最後に、ご協力をいただいた多くの皆様に心から感謝いたします。

引用文献

- Abelson, P. H. (1963) Organic geochemistry and the formation of petroleum. In: *Proceedings of the 6th World Petroleum Congress, Section 1*, Frankfurt and Main, pp. 397–407.
- Abelson, P. H. (1967) Conversion of biochemicals to kerogen and *n*-paraffins. In: *Researches in Geochemistry. Volume 2* (ed. Abelson, P. H.), John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 263–286.
- Abelson, P. H. and Hare, P. E. (1971) Uptake of amino acids by kerogen. *Annual report of the director of the geophysical laboratory, Carnegie Institution of Washington Year Book*, **68**, 297–303.
- Brincat, D., Yamada, K., Ishiwatari, R., Uemura, H., Naraoaka, H. (2000) Molecular-isotopic stratigraphy of long-chain *n*-alkanes in Lake Baikal Holocene and glacial age sediments. *Organic Geochemistry*, **31**, 287–294.
- Dickens, A. F., Baldock, J. A., Smernik, R. J., Wakeham, S. G., Arnarson, T. S., Gellinas, Y. and Hedges, J. I. (2006) Solid-state ¹³C NMR analysis of size and density fractions of marine sediments: Insight into organic carbon sources and preservation mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 666–686.
- Handa, N. (1972) Organogeochemical studies of a 200 meters core sample from Lake Biwa. The determination of carbohydrate and organic carbon. *Proc. Japan Academy*, **48**, 510–515.
- Handa, N. (1973) Organogeochemical studies of a 200-meter core sample from Lake Biwa II. The determination of protein and lipid. *Proc. Japan Academy*, **49**, 265–270.
- Hatcher, P. G., Breger, I. A., Maciel, G. E. and Szeverenyi, N. M. (1985) Geochemistry of Humin. In: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water* (eds. Aiken, G. R., McKnight, D. M., Wershaw, R. L. and MacCarthy, P.), John Wiley & Sons, New York, pp. 275–302.
- Hedges, J. I. (1978) The formation and clay mineral reaction of melanoidins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**, 69–76.
- Hedges, J. I. (1988) Polymerization of humic substances in natural environments. In: *Humic Substances and Their Role in the Environment* (eds. Frimmel, F. H. and Christman, R. F.), John Wiley & Sons, pp. 45–58.
- Hedges, J. I., Eglinton, G., Hatcher, P. G., Kirchman, D. L., Arnosti, C., Derenne, S., Evershed, R. P., Kögel-Knabner, I., de Leeuw, J. W., Littke, R., Michaelis, W. and Rullkötter, J. (2000) The molecularly-uncharacterized component of nonliving organic matter in natural environment. *Organic Geochemistry*, **31**, 945–958.
- Hedges, J. I., Baldock, J. A., Gellinas, Y., Lee, C., Peterson, M. and Wakeham, S. G. (2001) Evidence for non-selective preservation of organic matter in sinking marine particles. *Nature*, **409**, 801–804.
- Hoering, T. C. (1973) A comparison of melanoidin and humic acid. *Annual report of the director of the geophysical laboratory, Carnegie Institution of Washington Year Book*, **72**, 682–690.
- Ishiwatari, R. (1970) Structural characteristics of humic substances in recent lake sediments. In: *Advances in Organic Geochemistry, 1966* (ed. G. D. Hobson), Pergamon Press, pp. 285–311.
- Ishiwatari, R. (1985) Geochemistry of Humic Substances in Lake Sediments. In: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water*. (eds. G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw and P. MacCarthy), John Wiley & Sons, New York, pp. 147–180.
- Ishiwatari, R. and Yamamoto, S. (2003) Formation of Young Kerogen: Protein-based Melanoidin Hypothesis and Heating Experiments under Mild Conditions. In: *Natural and Laboratory Simulated Thermal Geochemical Processes* (ed. Ikan, R.), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp. 217–238.
- Ishiwatari, R., Ishiwatari, M., Rohrback, G. B. and Kaplan, I. R. (1977) Thermal alteration experiments on organic matter from recent marine sediments in relation to petroleum genesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **41**, 815–828.
- Ishiwatari, R., Morinaga, S., Yamamoto, S., Machihara, T., Rubinsztain, Y., Ioselis, P., Aizenshtat, Z. and Ikan, R. (1986) A study of formation mechanism of sedimentary humic substances. I. Characterization of synthetic humic substances (melanoidins) by alkaline potassium permanganate oxidation. *Organic Geochemistry*, **9**, 11–23.
- Ishiwatari, R., Yamamoto, S. and Shinoyama, S. (2006) Lignin and fatty acid records in Lake Baikal sediments over the last 130 kyr: A comparison with pollen records. *Organic Geochemistry*, **37**, 1787–1802.
- Ishiwatari, R., Negishi, K., Yoshikawa, H. and Yamamoto, S. (2009) Glacial-interglacial productivity and environmental changes in Lake Biwa, Japan: A sediment core

- study of organic carbon, chlorins and biomarkers. *Organic Geochemistry*, **40**, 520–530.
- Kato, K. (1956) Chemical Investigations on Marine Humus in Bottom Sediments. *Memoirs of the Faculty of Fisheries, Hokkaido University*, **4** (2), 91–209.
- 森永茂生・石渡良志 (1998) 合成メラノイジン (モデル堆積腐植物質) の芳香族構造生成への炭水化物およびアミノ酸の寄与: ^{13}C 標識グルコースを用いた検討. *地球化学*, **32**, 97–104.
- 森永茂生・石渡良志・町原勉 (1996) 海洋および湖沼堆積物の不溶性有機物 (ケロジェン) のキャラクターゼーション. アルカリ KMnO_4 酸化分解生成物の脂肪族ジカルボン酸の分子分布. *地球化学*, **30**, 35–45.
- Monnier, V. M. and Cerami, A. (1983) Nonenzymatic glycosylation and browning of proteins *in vivo* Chapter 23. In: *The Maillard Reaction in Foods and Nutrition*, ACS Symposium Series 215 (eds. Waller, G. R. and Feather, M. S.), American Chemical Society, pp. 431–449.
- Nelson, P. N. and Baldock, J. A. (2005) Estimating the molecular composition of a diverse range of natural organic materials from solid-state ^{13}C NMR and elemental analyses. *Biogeochemistry*, **72**, 1–34.
- Nissenbaum, A. and Kaplan, I. R. (1972) Chemical and isotopic evidence for the *in situ* origin of marine humic substances. *Limnology and Oceanography*, **17**, 570–582.
- 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.
- Romankevich, E. A. (1984) *Geochemistry of Organic Matter in the Ocean*, Springer-Verlag, Berlin.
- 須山享三 (1981) 脂質系におけるアミノカルボニル反応. *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, **55**, 1131–1138.
- Sundquist, E. T. and Visser, K. (2005) The geologic history of the carbon cycle. In: *Treatise on Geochemistry 8: Biogeochemistry* (ed. Schlesinger, W. H.), Elsevier, pp. 425–472.
- Shioya, M. and Ishiwatari, R. (1983) Laboratory thermal conversion of sedimentary lipids to kerogen-like matter. *Organic Geochemistry*, **5**, 7–12.
- Tegelaar, E. E., de Leeuw, J. W., Derenne, S. and Largeau, C. (1989) A reappraisal of kerogen formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 3103–3106.
- Tissot, B. P. and Welte, D. H. (1984) *Petroleum Formation and Occurrence 2nd edition*, Springer-Verlag, Berlin, pp. 699.
- 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.
- Yamamoto, S. and Ishiwatari, R. (1989) A study of the formation mechanism of sedimentary substances-II. Protein-based melanoidin model. *Organic Geochemistry*, **14**, 479–489.
- Yamamoto, S. and Ishiwatari, R. (1992) A study of the formation mechanism of sedimentary humic substances. III. Evidence for the protein-based melanoidin model. *The Science of the Total Environment*, **117/118**, 279–292.
- 山本修一・石渡良志・Philip, R. P. (1986) 現世湖沼堆積有機物 (ケロジェン) の熱分解ガスクロマトグラフィー・質量分析. *地球化学*, **20**, 39–50.
- Yoshioka, H. and Ishiwatari, R. (2005) An improved ruthenium tetroxide oxidation of marine and lacustrine kerogens: possible origin of low molecular weight acids and benzenecarboxylic acids. *Organic Geochemistry*, **36**, 83–94.
- Yoshioka, T., Hayashi, H. and Wada, E. (1989) Seasonal variations of carbon and nitrogen isotope ratios of plankton and sinking particles in Lake Kizaki. *Japanese Journal of Limnology*, **50**, 313–320.