

1C01

(Keynote)

海洋・湖沼溶存態有機物の代謝と安定性

濱 健夫

(筑波大生命環境系)

1. 【はじめに】

海洋に存在する溶存態有機物量(DOM)は全海洋で 700 PgC と推定されており、地球表層に存在する有機炭素量としては、陸上土壌有機物 (1500-2400 PgC) に次ぐ大きな炭素リザーバーの一つである。また、富栄養化した湖沼を除いた多くの湖沼においても、DOM の炭素量は懸濁態有機物 (POM) の炭素量を上回ることが多い。

DOM に含まれる有機物の分解性の指標となる turnover time (TT) に着目すると、生成・分解が活発に行われ、数時間程度の TT を示す易分解性有機物から、数千年以上の寿命と推定される長い時間の TT を示す難分解性有機物まで、DOM は多様な安定性を有した有機物から構成されている。

DOM の組成、代謝、そして安定性を研究するにあたり、演者 (ら) は、なるべく DOM を全体としてとらえること、TT などの時間的スケールを含んだパラメーターにより安定性を比較すること、などを重視して研究を進めてきた。今回の発表では、演者らのグループにより得られた海洋・湖沼の DOM に関する研究を含め、DOM の代謝と安定性について述べる。

2. 【分子量と安定性】

有機物の分子量は、一般的に有機物の安定性を反映している。そのため、限外濾過膜やゲル濾過などの手法を用いた分子量分画が、海洋・湖水の DOM に対して適用されてきている。

諏訪湖より得た DOM 試料のゲル濾過による分析では、(1) 全体としては低分子量画分の占める割合が高いが、低分子量画分は炭水化物およびタンパク質・アミノ酸の占める割合は低く、非生体物質の割合が大きいこと、(2) 高分子量画分は、炭水化物を中心とした生体物質の寄与が大きいこと、などが明らかとなった (図 1)。

植物プランクトンの excretion による DOM の生成速度との比較により TT を求めると、DOC についての評価では低分子量画分の TT が高分子量画分の値を上回った。また、海洋の DOM の分子量画分毎の分解速度の情報からも、DOM は高分子量画分

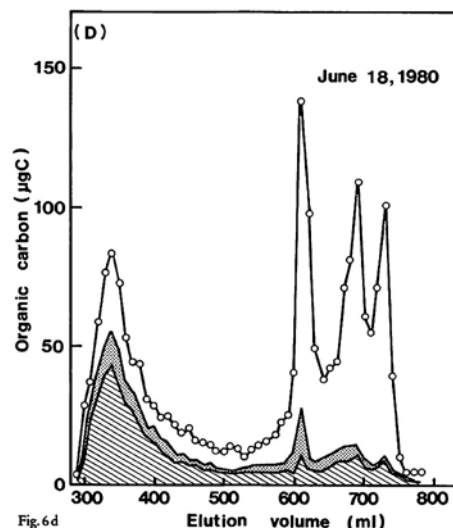


図1 諏訪湖より得た DOM 試料のゲル濾過による分離。実線：有機炭素、斜線部：炭水化物、灰色部：タンパク質・アミノ酸 (Hama and Handa, 1983)

の安定性が低く、低分子量画分の安定性が高い結果が一般に得られている。

Benner のグループは、このような情報から、有機物のサイズが小さくなるにつれて安定性が増すことを意味する”size-reactivity continuum model”を提唱した (Amon and Benner, 1996; Benner and Amon, 2015)。これは「有機物は一般に低分子量ほど不安定」という「常識」とは逆の関係である。溶存態炭水化物では、高分子量画分より低分子量画分が不安定であることが、湖沼でも海洋でも確認されており (Hama et al., 2004)、生体物質には「常識」が通用していることがわかる。低分子量 DOM 画分が難分解性を示す原因は、この画分では非生体成分 (図 1 の白色の部分) の寄与が大きく、その安定性の高さが低分子量画分全体の DOM の安定性に反映しているためであろう。

3. 【バクテリアによる難分解性 DOM の生成】

バクテリアの代謝活動により生成される DOM の一部が、非生体成分の難分解性 DOM として残存することが知られるようになり (Ogawa et al., 2001)、半年から 1 年スケールの培養実験を通して、培養開始時の基質炭素量の数%に相当する量の残存が確認されている。このバクテリアによる難分解性 DOM の生成は、”microbial carbon pump”と称され (Jiao et al., 2010)、「難分解性 DOM の生産者」としてのバクテリアの役割に注目が集まっている。

植物プランクトン有機物がバクテリアにより分解される過程において、有機物のサイズ組成は比較的短時間において大きく変化し、残存する有機物は、この段階で低分子量の非生体成分が主体となる (図 2)。これらから、植物プランクトン細胞を構成する有機物から、バクテリアの代謝により生成される有機物への変換は、週から月の時間スケールで進行していることが示唆される。しかし、数年間のバクテリアの培養中に生成、残存した DOM と、海洋の難分解性 DOM との間には、組成面でかなりの違いが認められる (Osterholz et al., 2015)。これは、バクテリアの代謝産物が、更に長期的な変性を経て海洋難分解性 DOM として蓄積することを意味している。

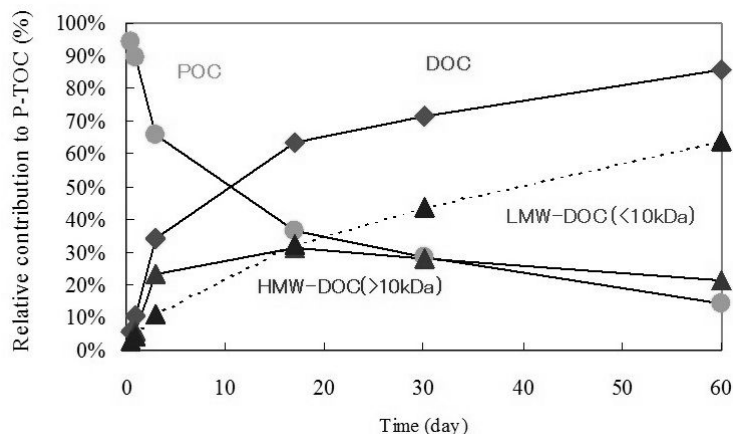


図 2 植物プランクトンの有機物のバクテリアによる分解実験における有機炭素のサイズ変化 (Hama et al., 2004)。

Metabolism and stability of marine and lake dissolved organic matter

T. Hama (Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba)

富山湾の食物網解析と動物プランクトンの経年変化 —炭素・窒素安定同位体比を用いて

○大塚朋貴¹、張勁¹、稲村修²、
(¹ 富山大院、² 魚津水族館)

【はじめに】富山湾は水深約 200m を境に異なる水塊構造をもち (Imamura et al, 1985)、水温上昇の著しい海域とされている (気象庁)。水温上昇等の気候変動が海洋食物網に与える影響を明らかにするために、本研究では富山湾沖合の表層及び深層における食物網の現状把握と、毎月の採取が可能である深海性動物プランクトンの経年変化を、炭素・窒素安定同位体比を用いて解析した。

【試料・方法】富山湾沖合では、200m 以浅の表層及び 200m 以深の深層に生息する魚類・動物プランクトン等の生物試料と、沈降粒子・海底堆積物・POM (懸濁態有機物) を採取した。また、日本海中央部の大和海盆で動物プランクトンと POM を採取した。さらに、入善町海洋深層水活用施設で水深 384m から取水している深層水をメッシュサイズ 200 μ m のプランクトンネットで濾過し、動物プランクトンを毎月採取し、カイアシ類やヤムシ類等に分けて試料とした。採取した試料は炭素・窒素安定同位体比解析を行った。

【結果・考察】富山湾の基礎生産：富山湾沖合の生物は、表層・深層ともに表層 0m 付近の POM を起点とする食物連鎖上に位置し、海面付近で生産された植物プランクトンが基礎生産者であると考えられた。大和海盆と富山湾の比較： $\delta^{13}\text{C}$ 値は、富山湾の動物プランクトンが大和海盆に比べ高い値を示した。これは、クロロフィル濃度が富山湾では大和海盆に比べて高かったことから、基礎生産者である植物プランクトンの増殖速度が富山湾の方が速いためだと推測された。富山湾の食物網： $\delta^{15}\text{N}$ 値は、深層魚が表層魚に比べ高い値を示した。これは、深層では表層に比べ高い $\delta^{15}\text{N}$ 値をもつ動物プランクトンがみられたことから、深層の栄養段階が多くなっているためと推測された。さらに、富山湾及び大和海盆では、POM の $\delta^{15}\text{N}$ 値が平均で約 3.3‰と低く、基礎生産者の $\delta^{15}\text{N}$ 値が低いことが示唆された。動物プランクトンの季節変動：2015 年度の動物プランクトン試料では、各月の安定同位体比は種によって異なる変動を示し、最大で $\delta^{15}\text{N}$ は 6.6‰、 $\delta^{13}\text{C}$ は 2.3‰変動した。特に植食性のカイアシ類の $\delta^{13}\text{C}$ は植物プランクトンのブルームの 1 月後に上昇がみられ、肉食性のヤムシ類はさらに 1 月後に上昇がみられた。これは植物プランクトンの生育状況を一次消費者から二次消費者へ、順に反映している為と考えられた。さらに発表では過去 10 年以内に採取された動物プランクトン試料の同位体比を比較し、経年変化とその要因に関する考察も加える予定である。

Food web analysis and annual comparison of zooplankton in Toyama Bay using carbon and nitrogen stable isotope ratios

*T. Otsuka¹, J. Zhang¹, and O. Inamura² (¹Univ. of Toyama, ²Uozu Aquarium)

○力石嘉人

(北海道大学低温科学研究所・国立行政法人海洋研究開発機構)

生物に含まれるアミノ酸には、食物連鎖に伴い ^{15}N が濃縮するもの（グルタミン酸など）と、食物連鎖の影響を受けずに同位体比が変化しないもの（フェニルアラニンなど）が存在する。これは、研究対象の生物（独立・従属栄養生物を問わず）を用いて、(1) 両者の同位体比の差から、その生物の栄養段階を、(2) ^{15}N 濃縮率から、生体内でのアミノ酸代謝（エネルギーとして使われたアミノ酸の種類と量）を、(3) 食物連鎖の影響をほとんど受けないアミノ酸の同位体比から、生態系のベースにある一次生産者の同位体比を、見積もることに利用できる。実際に、グルタミン酸（Glu）とフェニルアラニン（Phe）の同位体比と栄養段階（ $\text{TP}_{\text{Glu/Phe}}$ ）の関係は、式 1 で与えられ、

$$\text{TP}_{\text{Glu/Phe}} = (\delta^{15}\text{N}_{\text{Glu}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{Phe}} + \beta) / 7.6 + 1 \quad \text{式 1}$$

(β は、水棲生態系で -3.4‰ 、陸上生態系で $+8.4\text{‰}$)

アミノ酸の代謝率 ($1 - F$) は、式 2 で与えられる。

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{AA}_t} = (1000 + \delta^{15}\text{N}_{\text{AA}_o}) \times F^{(\alpha-1)} - 1000 \quad \text{式 2}$$

($\delta^{15}\text{N}_{\text{AA}_o}$ と $\delta^{15}\text{N}_{\text{AA}_t}$ は、それぞれ代謝前後の同位体比、 α は同位体分別係数)

また、生態系のベースにある一次生産者の同位体比 ($\delta^{15}\text{N}_{\text{AA}_\text{pp}}$) は、式 3 で与えられる

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{AA}_\text{pp}} = \delta^{15}\text{N}_{\text{Phe}} - 0.4 \times (\text{TP}_{\text{Glu/Phe}} - 1) \quad \text{式 3}$$

発表では、この(3)「食物連鎖の影響をほとんど受けないアミノ酸の同位体比から、生態系のベースにある一次生産者の同位体比を見積もる」に焦点をあて、段々畑における窒素同位体比の分布 (isoscape) を作り、そこに棲息する生物の生息域 (habitat) を調査した研究例を紹介する。研究対象の段々畑は、人為的な施肥（窒素の供給）と、上部から下部への水の流れにより、植物の $\delta^{15}\text{N}_{\text{Phe}}$ が、平均で $+2.9\text{‰}$ （上部）、 $+6.3\text{‰}$ （中部）、 $+12.5\text{‰}$ （下部）と連続的な変化を示す。すなわち、そこに棲息する生物の $\delta^{15}\text{N}_{\text{Phe}}$ （その平均値と標準偏差）は、生物の生息域の分布に等しい。この研究は、従来の bulk の同位体比分析では不可能であった、「食物連鎖に伴う ^{15}N 濃縮」と「生態系のベースの $\delta^{15}\text{N}$ の変化」の 2 つの情報が、完全に区別できるというアミノ酸の同位体比分析の利点を使い、生物の habitat 研究に対して、高精度の isoscape が作成・利用できることを実証する最初の研究例である。

Habitat use of organisms viewed by Isoscape map on the $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values of amino acids

*Yoshito Chikaraishi

(Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University; Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology)

1C04

瀬戸内海表層堆積物中の長鎖ジオール分析：

C₃₂ アルカン-1,15-ジオールは河川流入指標となるか？

○中村英人¹、安藤卓人²、廣瀬孝太郎³、浅岡聡³、沢田健²

(¹ 阪市大・理、² 北大・理、³ 神戸大・内海域センター)

【背景】長鎖アルキルジオールは海洋堆積物中や湖沼堆積物に広く分布し、その組成が古水温指標 (LDI; Rampen et al., 2012) や、湧昇指標 (Diol Index; Rampen et al., 2008; 2014) として、古環境復元に用いられている。長鎖アルキルジオールをもつ生物は真正眼点藻 (1,13-・1,15-ジオール) や珪藻の *Proboscia* 属 (1,14-ジオール) などが知られているが、環境中における具体的な生産種の解明はあまり進んでいない。海洋堆積物では C₂₈、C₃₀ の長鎖アルキルジオールが卓越する (Rampen et al., 2014)。より長鎖の C₃₂ アルカン-1,15-ジオールも広く検出されるが、その長鎖アルキルジオールに占める割合が高い事例は湖沼堆積物や、淡水・陸上から単離された真正眼点藻の培養試料などに限られている (Versteegh et al., 1997)。最近、沿岸～河口域におけるジオール組成の検討が行われ、C₃₂ 1,15-ジオールが沿岸域における河川流入の指標となる可能性が指摘されている (Lattaud et al., 2016)。瀬戸内海は日本最大の半閉鎖的海域であり、その東部に位置する大阪湾や播磨灘には淀川をはじめ流入量の多い河川が存在する。淡水の影響が顕著で、不均一な環境で特徴づけられる瀬戸内海において、1) C₃₂ アルカン-1,15-ジオールの割合の河川流入指標としての振舞いを確認し、2) 他の起源生物の寄与や分級の影響など、十分理解されていない長鎖ジオールの古環境指標としての応用に役立つ知見を得るため、表層堆積物のバイオマーカー分析を行った。

【試料】大阪湾奥部から紀伊水道に至る 6 地点、ならびに播磨灘東部 4 地点で採取された表層コアのコアトップ 5 cm を分析に用いた。

【結果・考察】大阪湾の長鎖アルキルジオール濃度は約 0.5–1.1 µg/g で、播磨灘では湾約 0.4–1.7 µg/g で湾央部ほど濃度が高い。紀伊水道では約 0.2–0.3 µg/g と低い。長鎖アルキルジオールに占める C₃₂ アルカン-1,15-ジオールの割合は大阪湾最奥部 (淀川河口近傍) で最も高く (約 30%)、閉鎖的な内湾である大阪湾・播磨灘では 20% 台、黒潮の影響をうける紀伊水道では約 17% まで低下する。太平洋黒潮流域に位置する遠州灘沖 LM-5P コア表層ではさらに低い約 6 % であり (Kobayashi et al., 2011)、内海の海水と外洋水の混合と C₃₂ アルカン-1,15-ジオールの割合の変化が対応している可能性が示唆された。講演では観測データや他のバイオマーカー組成との比較結果も交えて、C₃₂ アルカン-1,15-ジオールが高い理由について考察し、河川流入の指標となり得るのか現段階での理解をまとめる。

Analysis of long chain alkyl diols in the surface sediments from Seto Inland Sea: C₃₂ alkane-1,15-diol as river input proxy?

*H. Nakamura¹, T. Ando², K. Hirose³, S. Asaoka³ and K. Sawada² (¹Fac. Sci., Osaka City Univ., ²Fac. Sci., Hokkaido Univ., ³Research Center for Inland Seas, Kobe Univ.)

1C05

アラニン水溶液の衝撃反応

○三村耕一¹、岡田 陸¹、西田民人¹

(¹名大院環境)

【はじめに】隕石や彗星には、生命体とは全く無関係の非生物起源の有機物が含まれることがある。これらの隕石や彗星が地球に衝突した際、発生した衝撃波によって隕石や彗星は高温高压状態になり、これらの天体内部を反応場とした様々な反応（衝撃反応）が起こることが期待される。この反応は、天体中に存在していた有機物を単純な有機物や無機物へ変化させることはもちろんのこと、複雑な有機物へと変化させる可能性もある。この有機物の衝撃反応、特に、複雑な有機物への反応は、地球生命の発生につながる化学進化において重要な過程となり得るだろう。これまでに発表者らは、隕石や彗星に存在する種々の有機物を出発物質として、衝撃回収実験を行ってきた。本発表では、彗星衝突の際に起こる衝撃反応を考察するため、アラニン水溶液の衝撃実験を試みた。

【実験方法】アラニン水溶液を出発物質として封入した反応容器に、一段式火薬銃で加速した弾丸を衝突させた。弾丸衝突により反応容器に生じた衝撃波は、試料を高温高压状態にさせて衝撃反応を引き起こす。反応容器から回収された衝撃試料にインターナルスタンダード（ノルバリン）水溶液を添加した後、出発物質（アラニン）の定量分析と生成物の定性定量分析を LCMSMS によって行った。

【結果と考察】衝撃圧力と衝撃温度については、弾丸速度、SUS304（弾丸と反応容器の材質）とベンゼンのユゴニオ、ベンゼンの定積比熱を使って求めた。本実験の衝撃圧力範囲と衝撃温度範囲は 5.5 - 28.5 GPa と 510 - 960 K と算出された。試料の分析により、衝撃圧力の増加とともにアラニンの存在度が減少し、25 GPa 付近では 70%程度になることが明らかになった。また、衝撃を被った試料中には、鎖状のアラニン 2 量体、3 量体、4 量体と、アラニン 2 分子が環状に重合したジケトピペラジンが検出された。これらオリゴマーの生成率としては、直鎖の 2 量体が最も多く、次いでジケトピペラジンが多かった。鎖状オリゴマーについては、重合するアラニン分子の数が増えるにともない生成率は減少した。

一般に、熱水環境におけるアミノ酸の重合反応では、鎖状オリゴマーに比べて環状オリゴマーが優位に生成する。アラニン水溶液の衝撃反応は、水の存在下での高温高压環境での反応であるため、熱水環境での反応と比較可能である。しかしながら、衝撃反応が熱水反応とは異なる挙動を示すことは、衝撃反応の反応機構を理解する上で重要な手がかりとなるだろう。本発表では、他の研究者によって行われてきた衝撃反応と熱水反応に関する先行研究の結果を本研究の結果と比較しつつ、アミノ酸の衝撃反応について考察する。

Shock reaction of aqueous alanine solution.

*K. Mimura¹, R. Okada¹, T. Nishida¹ (¹Grad. School Environmental Studies, Nagoya Univ.)

室温高圧下におけるアラニンからのオリゴペプチド生成とそのメカニズム

○藤本千賀子¹、鍵裕之¹、小松一生¹、篠崎彩子²、三村耕一²、西田民人²、後藤弘匡³

(¹東大・院理、²名大・院環境、³東大・物性研)

はじめに

アミノ酸を出発物質とした、惑星表層での衝突現象や熱水噴出口を模した衝撃圧縮実験あるいは高温高圧実験により、ペプチドの生成が報告されている。これらの実験により、重合反応には圧力と温度の両方が寄与することが明らかになったが、圧力と温度がそれぞれどのような役割を果たしているのかはよく判っていない。我々はこれまでに、重合反応における圧力の重要性を確かめるため、アラニンに対して室温での加圧実験を試みており、アラニンの2量体、3量体が生成することを見出している(Fujimoto et al., 2015)。今回、より長鎖のペプチドを LC-MSMS を用いて検出することに成功したので、その詳細について報告する。

実験方法

高圧実験は物性研の500 トンプレス「CAPRICORN」に対向型ダブルトロイダルアンビルを装着して行った。アンビルとガasketをアセトンならびに Milli-Q 水で十分に洗浄した後、圧力媒体としてアラニンの飽和水溶液を加えたアラニン粉末をガasketに充填し、加圧を行った。試料は①室温条件で5—11 GPaまで加圧し、最高圧力で1時間保持した。また、②室温条件で11 GPaの圧力をかけて0.5—8時間保持した。常圧に減圧して試料を回収し、内部標準として既知量のノルバリリンを加えた。回収サンプルは LC-MSMS でアラニンの長鎖ペプチドの定量及び定性分析を行った。

結果と考察

試料に加えた圧力に対する生成したペプチドの定量結果を下図に示す。圧力が高くなるにしたがって各ペプチドの生成量が増加し、11 GPa で8量体までの生成量を決定することができた。また、定量下限に満たないものの、5 GPa でも11量体の生成が確認できた。今回、室温下での加圧において、環状の2量体であるDKP(diketopiperazine)は不検出あるいは検出限界以下であった。このことは、室温程度ではDKPに比べ、鎖状の2量体の方が安定であるという熱力学的解析結果(Shock, 1992)と矛盾せず、長鎖ペプチドの生成がより進んだことを示唆している。本研究で重合が観察された5 GPa以上の圧力条件では、水は氷VII相として存在するため、今回の重合反応は固相反応として進行したと考えられる。本研究の結果は、氷惑星内部でのアミノ酸の化学進化の可能性を示唆している。

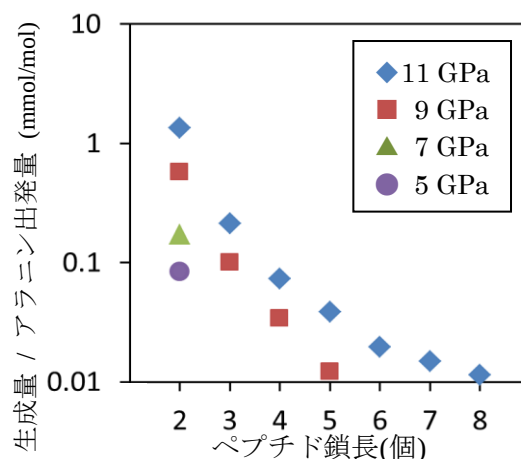


図. 圧力と生成したペプチドの量比

Oligopeptide formation of alanine under high pressure at room temperature and its mechanism

*C. Fujimoto¹, H. Kagi¹, K. Komatsu¹, A. Shinozaki², K. Mimura², T. Nishida² and H. Gotou³

(¹Grad. School Sci., Univ. Tokyo, ²Grad. School Env., Nagoya Univ., ³ISSP, Univ. Tokyo)

【はじめに】 代表的なアミノ酸であるアラニンをその飽和水溶液とともに 5 GPa 以上に加圧すると、室温条件で脱水縮合反応が起こりオリゴペプチドが生成することが報告された(Fujimoto et al., 2015)。これまで、アミノ酸の脱水縮合反応は水が共存する条件では起こりにくいと考えられていたため、水が共存する条件でのオリゴペプチドの生成は、新たな生体関連物質の生成の場として高压条件が重要であることを示唆している。ここではアラニン水溶液の高压下での挙動を観察し、脱水縮合反応のメカニズムを考察する。

【実験方法】 ダイヤモンドアンビルセルを用いて L-アラニン飽和水溶液を室温条件で加圧し、高压下で X 線回折パターンとラマンスペクトルを測定した。ラマンスペクトルは約 10 GPa までの圧力条件で励起光 514.5 nm を用いて測定し、水の伸縮振動に着目して水-氷 VI 相-氷 VII 相の室温での相境界を決定した。X 線回折は KEK-PF の BL18C で約 6 GPa までの圧力条件で測定し、氷 VII 相、アラニンの格子定数を決定した。

【結果と考察】 水分子の OH 伸縮振動の圧力依存性から、氷 VI 相から VII 相への相転移は 2.2-2.3 GPa で起こり、純粋な氷の相転移圧力と同様であることがわかった。このことは氷 VI 相、VII 相の構造中にはアラニンは取り込まれないことを示唆する。X 線回折パターンの測定から、アラニン飽和水溶液から氷 VI 相あるいは VII 相とともにアラニン結晶が析出することがわかった。図 1 は本研究で得られたアラニン飽和水溶液から析出した氷 VII 相の格子体積の圧力依存性を示したもので、先行研究の純粋な氷 VII と同様な圧縮挙動が見られた。この結果は、氷の高压相とアラニン結晶はお互いを取り込むことなく、immiscible な相として析出することを示している。本研究は、高压下では希薄なアミノ酸水溶液からもアミノ酸結晶が氷の粒界に析出し、凍結濃縮することで圧力誘起脱水縮合反応が起こりうることを示す。反応で生じた水は氷 VII 相として反応系から除去されるため、水の共存条件でも圧力誘起脱水縮合反応が起こると思われる。本研究は氷天体内部などでのアミノ酸進化の可能性を示唆するものである。

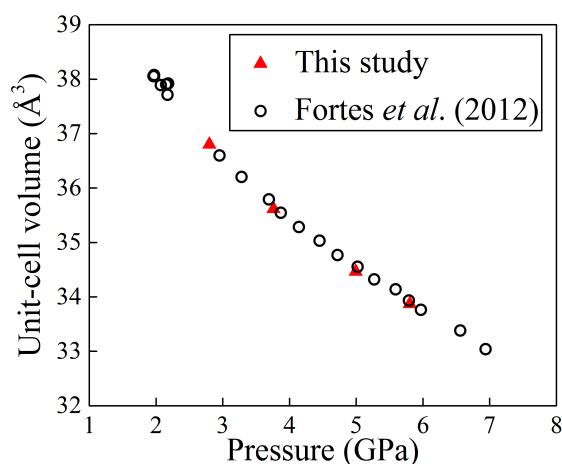


図 1 アラニン飽和水溶液から析出した氷 VII 相の格子体積の圧力依存性

Pressure-induced freeze concentration of alanine aqueous solution and the mechanism of dehydration condensation of amino acid.

S. Takahashi¹, *H. Kagi¹, C. Fujimoto², K. Komatsu³, A. Shinozaki¹, K. Mimura¹ and T. Nishida⁴
(¹Univ. Tokyo, ²Nagoya Univ.)

X 線顕微鏡 (cSTXM) を用いたアラニンの圧力誘起重合反応の顕微分光分析

○高橋修也¹、鍵裕之¹、篠崎彩子²、菅大暉³、坂田昂平³、高橋嘉夫¹、野口高明⁴、武市泰男⁵

(¹ 東大院理、² 名大院環境、³ 広島大院理、⁴ 九大基幹教育院、⁵ 高エネルギー加速器研究機構 PF)

はじめに

有機分子に圧力を加えると分子間の相互作用が強まり、常圧では進行しないような反応が起こることがある。近年、室温高压条件下でアミノ酸の一種であるアラニンから、二量体（アラニルアラニン）をはじめとするアラニンの重合体が生成することが報告された（Fujimoto et al., 2015）。しかしながら、圧力誘起重合反応のメカニズムや生成物の空間分布は明らかになっていない。本研究では、アラニンの加圧回収試料に対して、小型走査型透過 X 線顕微鏡（cSTXM）を用いたアラニルアラニンの検出と、その空間分布の取得を試みた。

実験方法

アラニン粉末をダイヤモンドアンビルセルを用いて室温で 53 GPa まで加圧し、減圧後に回収した。はじめに炭素 K 端 XANES からアラニンとアラニルアラニンが見分けられるかを標準試料を用いて調べた。次に、高压から回収した試料を Milli-Q 水に溶解させたのち蒸発乾固した薄膜（Ala#1）、回収試料を FIB で加工した薄膜（Ala#2）について炭素 K 端での STXM 観察を行った。

結果と考察

標準試料の XANES を比較すると、アラニンとアラニルアラニンとでは吸収端の左肩（287.30 eV）と吸収端ピーク（288.40 eV）で大きく異なる吸収を示すことがわかった。図は Ala#1 の STXM 観察により得たイメージであり、288.40 eV のイメージを 287.30 eV のイメージで割ったものである。図中下の部分では 288.40 eV の吸収が卓越することが見て取れ、これはアラニルアラニン標準試料の特徴と一致する。このことからアラニンの圧力誘起重合反応によって生成したアラニルアラニンが空間的に集まって析出したことが示唆され、STXM が圧力誘起重合反応生成物を観察するのに有効な手法であることがわかった。これらの結果は、圧力誘起反応によって生成した重合体がナノ構造を形成することを示しており、反応機構の解明へ寄与することが期待される。

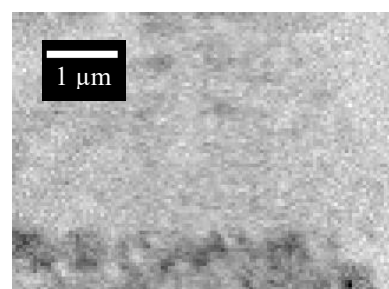


図. 287.30 eV でのイメージで規格化した、Ala#1 の 288.40 eV での STXM イメージ。暗い部分はアラニルアラニンの存在を示す。

Microspectroscopic analysis of the pressure-induced oligomerization of alanine using compact scanning transmission X-ray microscope (cSTXM)

*S. Takahashi¹, H. Kagi¹, A. Shinozaki², H. Suga³, K. Sakata³, Y. Takahashi¹, T. Noguchi⁴ and Y. Takeichi⁵ (¹Univ. Tokyo, ²Nagoya Univ., ³Hiroshima Univ., ⁴Kyushu Univ., ⁵KEK)

ピストンシリンダー型高温高压発生装置による沈み込み帯での芳香族化合物の安定性と化学反応の検討

○篠崎 彩子¹、三村 耕一¹、西田 民人¹(¹名古屋大学環境)

地球規模での物質循環を考える上で、沈み込み帯は地球表層から地球深部へと物質が供給される重要な場である。地球表層の堆積物において、有機物は炭酸塩鉱物と並ぶ主要な炭素のリザーバーである。さらに、火山ガスの同位体比の分析等から、有機起源炭素の深部への沈み込みが指摘されている(例えば, Denis 2002)。しかし、実試料を採取することが非常に困難であり、沈み込むスラブにおける有機堆積物の安定性や組成の変化は明らかでない。本研究ではスラブに相当する温度圧力における高温高压実験を行い、沈み込み帯における有機堆積物の挙動の解明を目指した。

まず、沈み込み帯上部の深さ約 60 km に相当する 2 GPa, 500°C 程度までの高温高压実験が可能なピストンシリンダー型高压発生装置を設計、開発した。タングステンカーバイド製のピストンシリンダーにハンドプレスで荷重をかけ、高压を発生する。さらに数十 mg 程度の試料を得ることができ、回収試料の化学分析等を行う事が可能な量の試料を得ることができる。あらかじめ、相転移圧力が明らかな AgI, NH₄F 等の標準試料を用いて発生圧力のキャリブレーションを行った。高温の発生にはバンドヒーターを用いた。有機堆積物は多様で複雑な組成、分子構造をもつ。そこで、本研究ではモデル物質として、有機堆積物の主要構成物質の一つであり、マントル起源物質からも見つかっている (Garanin et al 2011) 芳香族化合物、ナフタレン (C₁₀H₈) とフタラジン (C₈H₆N₂)、を出発物質とした。試料は有機物の汚染を防ぐため、あらかじめ焼き出した金カプセルに封入した。~1 GPa, 350 °C までの高温高压実験を行った。回収試料は有機元素分析、GC/FID、GC/MS で分析し、組成比の変化や反応生成物の同定を行った。

1 GPa, 350 °C までの条件ではナフタレンの顕著な重合や分解反応は観察されなかった。一方で、フタラジンを出発物質とした場合には 1 GPa, 250 °C で 1 時間保持した試料から、様々な重合生成物が見つかった。さらに N/C 比の顕著な低下がみられたことから、窒素が選択的に放出されたと考えられる。本発表ではさらに温度圧力を変えた場合の芳香族化合物の安定性と化学反応を紹介した後、室温下での高压実験(例えば Shinozaki et al. 2014)で観察された圧力誘起重合反応との比較を行い、芳香族化合物の安定性や重合反応に温度、圧力それぞれが与える影響を考察する。

High pressure and high temperature experiments of stability and chemical reaction of aromatic compounds in the conditions of subducting slab.

*A. Shinozaki¹, K. Mimura¹, T. Nishida¹

(¹Nagoya Univ)