

熱分解 GC/MS による 土壌有機物質の分子特性解析



佐澤 和人

1 はじめに

海洋と陸域は地球上の炭素吸収源であり、人間活動による CO₂ 排出を毎年約 56 % 吸収している。気候変動に関する政府間パネル (IPCC) は CO₂ 排出量が今後増大した場合、海洋および陸域の CO₂ 吸収率は最大で約 38 % まで低下し、地球上の炭素循環に不可逆な変化を及ぼすことを予測している¹⁾。土壌有機物質 (soil organic matter, SOM) には陸上の植物バイオマスや大気約 2 ~ 3 倍に相当する約 1500 Gt の炭素が存在しており、陸域の炭素循環において重要な役割を果たしている。したがって、温暖化や乾燥化、および、それに伴い頻発する森林火災等による環境かく乱が SOM の貯留量や化学的特性に与える影響について多くの研究者が関心を寄せ、様々な成果が報告されている²⁾。

SOM は組成や構造、物理化学的性質が異なる有機物の集合体であり、分子的に同定可能な「生物体有機物質」と、化学構造が特定されない「非生物体有機物質 (腐植物質)」によって構成されている。腐植物質 (humic substances) は生物体有機物質が微生物的・化学的作用を受けることで生じる高分子物質群の総称であり、SOM の主要構成物として知られる²⁾。

熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析法 (Py-GC/MS) は高分子化合物を高温加熱することで得られる熱分解生成物を GC/MS により分離検出する手法である (図 1)。この分析手法は樹脂やゴム等の高分子材料の化学的定性・定量だけでなく、土壌や天然水中に存在する有機物質の化学構造の把握に貢献してきた。特に、水酸化テトラメチルアンモニウム (tetramethylammonium hydroxide, TMAH) を試料に添加する TMAH 熱化学メチル化 GC/MS (TMAH-Py-GC/MS) は Py-GC/MS と比べ得られる分解生成物が多く、起源となる物質の特定が容易

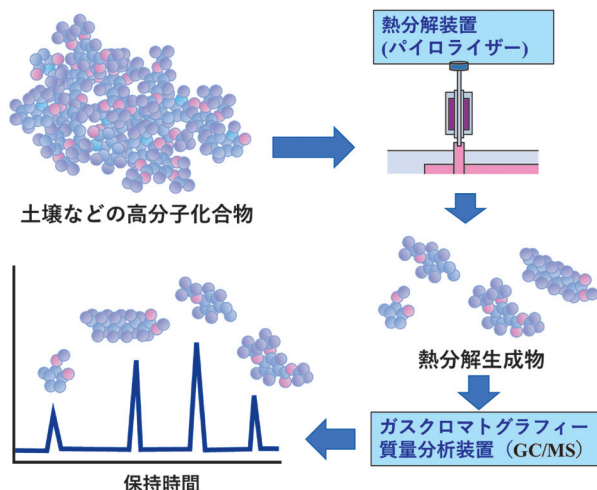


図 1 熱分解 GC/MS による高分子化合物の分析の概念図

であることから、天然有機物質の分析によく用いられている²⁾。

本稿では、TMAH-Py-GC/MS の特徴と SOM 分析における利点、および、SOM を分析した際に得られる熱分解生成物について述べる。また、近年発展しているデータ解析手法について紹介する。

2 TMAH-Py-GC/MS の SOM の分子特性解析における特徴と利点

TMAH-Py-GC/MS では、TMAH を添加した試料を加熱することで、高分子化合物中のエステル結合やエーテル結合を熱的加水分解すると同時に生成物のメチル誘導体化を行う。この方法は Py-GC/MS による天然有機物質の分析でみられる、①生成物の大半が炭化水素類であり同定が困難であることや、②水酸基やカルボキシル基を含む生成物は官能基が遊離状態であるため良好なピークが得られないという欠点を補うだけでなく、リグニンやクチン酸の分析が可能という利点を有している²⁾。分析に必要な試料量は数 mg で済む一方、採取した試料の代表性が損なわれやすいことに注意し、試料はよくすり潰し、^{かくはん} 攪拌する必要がある。

3 TMAH-Py-GC/MS より SOM から得られる熱分解生成物の構造と起源

TMAH-Py-GC/MS を用いて SOM を分析した際に得られる代表的な熱分解生成物の構造を図 2 に示す。リグニンフェノール類の構成は植物類によって異なり、裸子植物は主にパニリル類 (V)、被子植物は V とシリンジル類 (S)、草本類 (イネ科植物) は V, S、および、シンナミル類 (C) からなることが知られている²⁾。したがって、これらの熱分解生成物の構成より SOM に存在するリグニンの由来植物種の推定が可能である。

脂肪酸メチルエステル (fatty acid methyl esters, FAMES) は植物や微生物のバイオマーカーとして知られている。

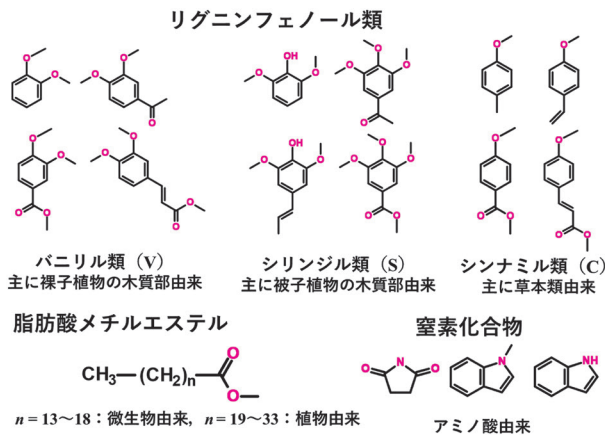


図2 土壌有機物質から得られる主な熱分解生成物

その起源は炭素数により異なり、大まかには炭素数 14～19 は微生物由来、20～34 の脂肪酸は高等植物のワックス由来であるといわれている。直鎖の脂肪酸であるパルミチン酸 (C_{16:0}) やステアリン酸 (C_{18:0}) のメチル化合物は SOM を分析した際によく得られ、微生物活性の指標として用いられる。また、*iso*-C_{15:0}、*iso*-C_{16:0}、*anteiso*-C_{17:0} といった分岐脂肪酸は嫌気性微生物のバイオマーカーであることが報告されている³⁾。他にも、アミノ酸を起源とするインドールやピロリジン、ピロールといった窒素化合物などがある。

4 TMAH-Py-GC/MS より得られた SOM の分析データに対する解析手法の開発

TMAH-Py-GC/MS による SOM の分析では多様な熱分解生成物のピークが検出される。これは、分子特性に関する様々な情報が得られることを意味している一方で、その試料の特徴の把握や、他試料との比較をすることが困難であることを示している。Almendros らは van Krevelen diagram を活用した解析手法を提案している⁴⁾。これは各熱分解生成物の H/C 比を y 軸、O/C 比を x 軸、ピーク面積を z 軸にとった図であり、三次元等高線グラフにすることで試料の特徴を視覚的に確認できる。筆者が TMAH-Py-GC/MS の分析結果から作成した例を図 3 に示す。Almendros らの研究グループはこの手法を用い、気候変動や森林火災といった環境要因が SOM の分子特性に与える影響評価を行っている。

Chen らは得られたマスキロマトグラムのピークの同定・定量を自動で行うだけでなく、統計的解析によりサンプル間の比較を容易にしたシステムを開発している⁵⁾。また、試料の特徴を視覚的に把握するための図も示しており、分解過程におけるリター炭素の化学的組成変化を明らかにしている。紹介した手法は、現在は主に Py-GC/MS の分析結果に用いられているが、図 3 に示すように TMAH-Py-GC/MS にも適用可能であり、今後も多くの分野で活用されることが期待される。

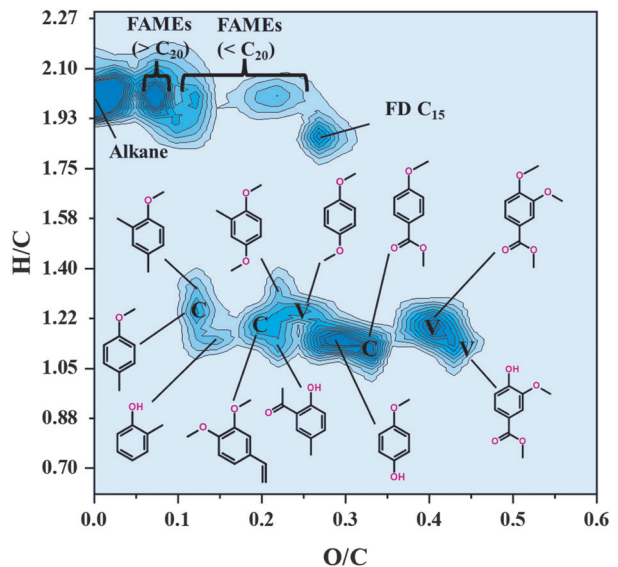


図3 筆者が保有する土壌（インドネシア熱帯泥炭）の TMAH-Py-GC/MS の分析結果から作成した van Krevelen diagram V: バニル類, C: シンナミル類, FAMEs: 脂肪酸メチルエステル, FD: 脂肪酸ジメチルエステル。

5 おわりに

本稿で紹介した TMAH-Py-GC/MS は特別な処理を必要とせず、少量の試料から SOM の分子特性に関する様々な情報を与えてくれる。近年生じている環境変動が SOM に及ぼす影響を評価する上で数多くの試料データを短期間で処理し分析することは必要不可欠である。本稿で紹介した解析手法は陸域の炭素循環の理解に大きく貢献することが期待されている。

文 献

- 1) IPCC: "Climate Change 2021: The Physical Science Basis", (2021). (<https://www.ipcc.ch/report/sixth-assessment-report%20working-group-i/>) (accessed 2023.5.29).
- 2) 石渡良志, 米林甲陽, 宮島 徹 編: "環境中の腐植物質—その特徴と研究法", (2018), (三共出版).
- 3) M. Fukushima, X. Tu, A. Aneksampant, A. Tanaka: *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, **20**, 176 (2018).
- 4) G. Almendros, Z. Hernandez, J. Sanz, S. Rodríguez-Sánchez, M. A. Jimenez-Gonzalez, J. A. Gonzalez-Perez: *J. Chromatogr. A*, **1533**, 164 (2018).
- 5) H. Chen, G. D. Blosser, H. Majidzadeh, X. Liu, W. H. Conner, A. T. Chow: *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **134**, 371 (2018).



佐澤 和人 (Kazuto SAZAWA)

富山大学学術研究部理学系 (〒930-8555 富山市五福 3190)。富山大学大学院地球生命環境科学専攻博士課程修了。博士 (理学)。《現在の研究テーマ》森林火災が土壌有機成分に及ぼす影響評価。

E-mail: sazawa@sci.u-toyama.ac.jp