

<熱測定応用研究の頁>

# 堆積岩中の有機物の研究への 熱分析の応用 (クロロフィルaの熱分解挙動)

Application of Thermal Analysis to the Study  
of Organic Matter in Sedimentary Rocks:  
Thermal Behavior of Chlorophyll-a

石渡真理子  
Mariko Ishiwatari

## 1. はじめに

堆積岩には通常少量(0.1%以下)の有機物が含まれる。これは古代の藻類や陸生植物に含まれる有機物が地熱等の影響で化学変化したものと考えられる。堆積岩中の有機物で溶剤に不溶のものはケロジェンと呼ばれている。ケロジェンを熱分解すると石油に近い成分を持つ油が得られる。地球上にはケロジェンを比較的多量に含む堆積岩(オイルシェール)がかなり存在し、その乾留により得られた油(シェールオイル)は石油代替品として多くの国で使われている。ケロジェンの化学構造の解明は、シェールオイル生産プロセス開発に重要であるが、充分に進んでいない。その理由はケロジェンが溶剤に溶けないこと、大部分は不定形の巨大分子の集合体であることである。ケロジェンの化学構造の解明に利用される主な手段は熱分解、化学分解である。IRやNMRではアルキル基、芳香環、エステル基などの存在が分かる程度で詳しい情報は得られない。Fig.1にこれまでに提案されたケロジェンの化学構造の1例<sup>1)</sup>を示すが、これは単に熱/化学分解生成物を、エステル結合などでつなぎ合わせたにすぎない。

どのような生体有機物からどのような反応でケロジェンが出来るかを調べることも、ケロジェンの化学構造解明の一環として行われる。ケロジェンの熱分解ガスクロマトグラフィー(PY-GC)では、通常、Fig.2に示すような、脂肪族炭化水素を主成分とするスペクトル(ピログラム)が得られる。この中に数種のイソプレノイド炭化水素が含まれる(Fig.2, ▼印)。その1つに、炭素数19のイソプレノイド、1-プリステン(Pr-1)がある。多くの

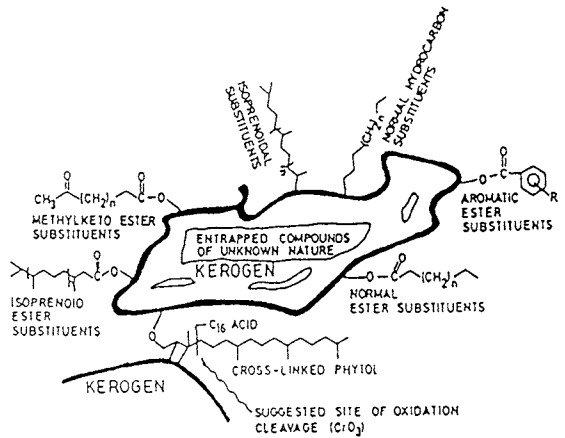


Fig.1 A structure of kerogen proposed by Burlingale *et al.* (1969).

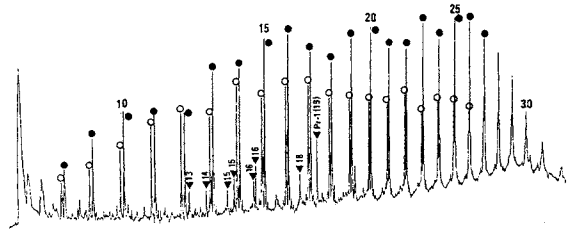


Fig.2 Typical pyrogram of kerogen (Maoming, China). (520°C, 5s) (Numerals indicate carbon numbers.)  
○ : 1-alkenes, ● : n-alkanes, ▼ : isoprenoids

ケロジェンのピログラムにおいて、Pr-1のピークが他のイソプレノイドと比べ際立って大きいことから、多くのケロジェン研究者がPr-1の起源に強い関心を持っている。分子内にイソプレノイド基を持つ生体有機物の数は多い。クロロフィル(Fig.3)もその1つである。クロロフィルはC<sub>20</sub>イソプレノイド基(フィチル基)を持ち、自然界に広くかつ多量に存在している。しかし、van de Meentら<sup>2)</sup>の行ったクロロフィルa(クロロフィルa-dのうち最も普遍的なもの)のPy-GCでは、数個の炭素数20のイソプレノイド(フィテン、フィタジエン類、以後C<sub>20</sub>-Isoとする)が主要な生成物として得られ、Pr-1は痕跡程度しか認められなかった。一方、ケロジェンのピログラムにはC<sub>20</sub>-Isoはほとんど認められない。そのためPr-1の起源はクロロフィル以外ののものであると考えている研究者もいる。Goossensら<sup>3)</sup>は、トコフェロールaの熱分解で、Pr-1が高い選択率で得られたことから、この化合物がPr-1の起源であると述べている。

しかし、熱分解でPr-1を生成するケロジェンは世界の広い地域にわたっていることから、その起源も自然界に

東京大学工学部附属総合試験所: 〒113 文京区弥生2-11-16

広く存在するものであると考えて良い。クロロフィルの自然界における存在量や、普遍性はトコフェロールと比べはるかに大きい。筆者は、堆積したクロロフィルの化学構造が地熱の影響で変化し、その結果、熱分解でPr-1を高い選択率で出すような構造が出来る、との仮説を立てた。そこでクロロフィルaをあらかじめ250℃(ケロジェンが生成したとされる温度は60-70℃とされているが、その温度での加熱は時間がかかりすぎる)で5分から24時間加熱(予備加熱)した後、熱分解(470℃, 15s)を行った<sup>4),5)</sup>。その結果予備加熱時間5分の試料でも、少量

ではあるがPr-1の生成が認められたほか、C<sub>18</sub>以下のイソプレノイドの生成も認められた(Fig.4)。(熱分解装置の試料周辺の温度は、試料が熱分解されたとき生成物が凝縮しないように、常時250℃に保たれている。試料をセットしたのち、温度が安定するまでに5分かかる。予備加熱時間はこの安定化時間も加えてある)。C<sub>18</sub>以下のイソプレノイドの種類、および分子量分布は、ケロジェン熱分解で得られるイソプレノイドのものと良く似ていることが分かった。さらに、予備加熱をした試料において、そのパイログラムのPr-1/C<sub>20</sub>-Iso収率比が予備加熱時間と共に増加することが示され、筆者の推定の一部は裏付けられた。

筆者は、上記の結果から、さらに低い温度で長時間加熱した試料からは、よりPr-1/C<sub>20</sub>-Iso比の大きいパイログラムが得られると予想した。しかし、予備加熱温度を150℃または200℃に下げ、加熱時間を長くした場合には、C<sub>20</sub>-Isoの収率も下がるがPr-1の収率も下がり、Pr-1の異性体である2-プリステンが増えるなど、筆者の予想と異なる結果となった。

一方、筆者は、クロロフィルaを350℃以下で15秒または、400℃程度で短時間(1秒)熱分解した場合には、van de Meentら<sup>2)</sup>の得たものと良く似たパイログラムが得られることに気がついた(Fig.5)。この温度でのパイログラムにはC<sub>20</sub>-Iso以外のものはほとんど認められない。この結果から、クロロフィルaは低温、または短時間加

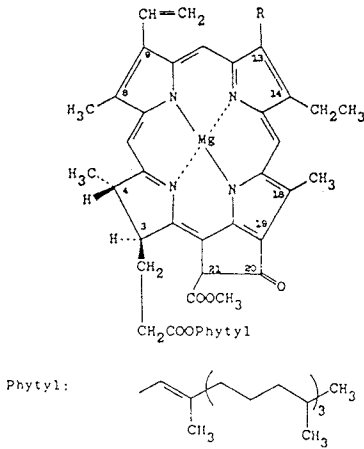


Fig.3 Molecular structure of chlorophylls (R of chlorophyll-a: CH<sub>3</sub>).

(sample:0.35mg, pyrolyzed at 470℃ for 15s after preheated at 250℃, for 15min)

▽, ▼, ■ : isoprenoids (▽=saturated, ▼=monoene, ■=diene), ○ : pyrrols

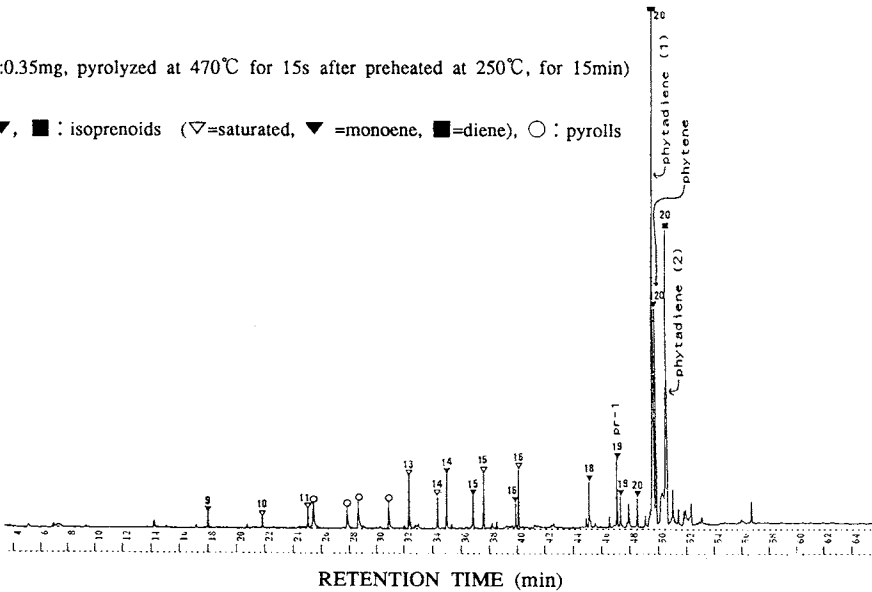


Fig.4 A pyrogram (No.1) of chlorophyll-a.

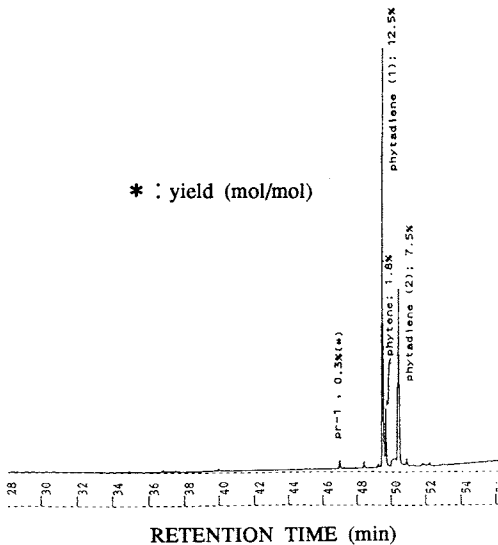


Fig.5 A pyrogram (No.2) of chlorophyll-a.  
(sample: 0.26mg, pyrolyzed at 400°C for 1s)

熱されたときはC<sub>20</sub>-Isoのみを生成し、より高温または長時間の加熱によってPr-1やC<sub>18</sub>以下のイソプレノイドを生成することが分かってきた。

以上の結果から、Pr-1やC<sub>18</sub>以下のイソプレノイドの生成機構を解明するには、クロロフィルaの熱分解プロセスをさらに詳細に解明する必要があると思われる。熱重量変化と生成物の関係を調べることは熱分解プロセス解明の第一歩と言える。その目的のためにしばしば使われる方法はTG/MSであるが、ここではTGとPy-GCを併用した実験を試みた。その結果、興味ある知見が得られた。

## 2. TG実験方法

装置は真空理工TGD7000RHを用いた。クロロフィルa(和光純薬工業kk)約5mgをPt容器(5mm×5mm)に入れ、窒素ガス流通下(120ml/min)で室温から610°Cまで毎分10°Cの昇温速度で加熱した。

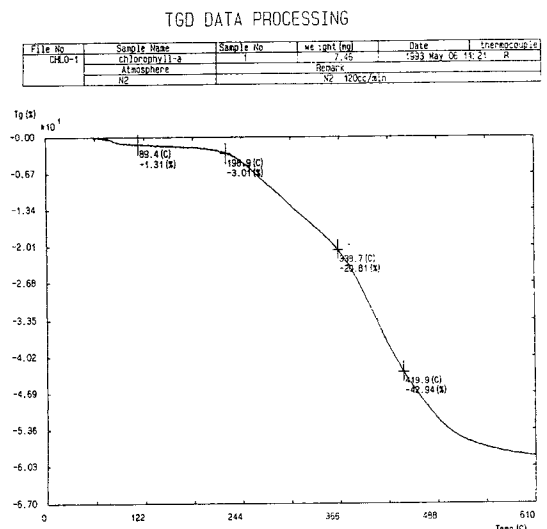
### 2.1 340°Cまたは420°Cまで加熱したクロロフィルaの残渣のPy-GC

まずクロロフィルaを上記のTG装置によって340°Cまたは420°Cまで加熱し、容器に残った試料(それぞれ残340および残420とする)0.3-0.5mgを、小さな石英管(1.5mm i.d.×25mm)に詰めて熱分解に供した。装置はCDS社パイロプローブ120のコイルヒーターを用いた。熱分解温度、時間はそれぞれ470°C15秒間とした。CDS社パイロプローブはヒーター温度をダイヤルで設定でき

るが、ヒーター温度と石英試料管内の温度とはかなりの差がある。そこで熱分解に先立ち、試料管内に熱電対を挿入し、設定温度と試料管内の温度の関係を調べておいた。本文中の熱分解温度は、熱電対で測定した試料管内の温度である。生成物は熱分解装置内を流れるヘリウムガス(60ml/min)で島津GC9Aの導入口に直接運ばれ、キャピラリーカラム(DB-5)、FID検出器によって分析された。GC条件、GCピークの同定法は別報<sup>5),6)</sup>に記載されている。

### 2.2 TGで分かったこと

クロロフィルaのTGにおいて、スタート直後から90°Cにかけての小さな減量と、200°C付近から始まる大きな減量が認められた(Fig.6)。後者には340°C付近に屈曲点が認められた。350°CでのPy-GCでC<sub>20</sub>-Isoが主な生成物であったことから、この温度付近までの減量は、フィチル基の脱離であることが推定できた。TG結果から、フィチル基の脱離は200°C付近から始まると推定できる。200°Cまでの反応を調べるために、クロロフィルaを200°Cまで加熱し、その残渣のIR(図省略)を、クロロフィルaのそれ(図省略)と比較したが、大きな差は認められなかった。このことから、200°Cまでの加熱では、クロロフィルaの化学構造は大きくは変化しないと推定できる。90°C以下の減量は水分の蒸発と考えられるが確認していない。200°Cから340°Cまでの減量率は17.8%(200°Cまでの減量の原因を大部分水分の蒸発と考えると18.4%)であった。クロロフィルa分子量のうちフィチル基の占める割合は31.4%であり、340°Cまでの加熱で失われるフィチル基は試料中のフィチル基の約60%と計算



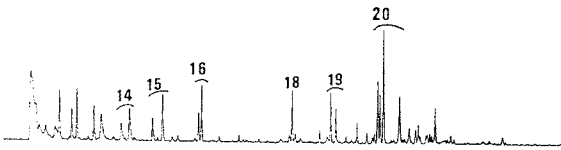


Fig.7 A pyrogram of residue after heating chlorophyll-a at 340°C.

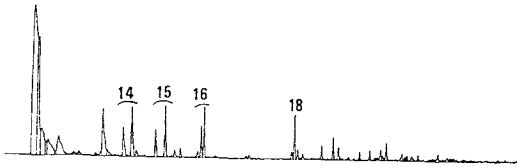


Fig.8 A pyrogram of residue after heating chlorophyll-a at 420°C.

される。

### 2.3 Py-GCの結果

残-340のバイログラム(Fig.7)では、 $C_{20}$ -Isoのピークは小さくなり、 $C_{19}$ 以下のイソプレノイドのピークが現れる。また残420のバイログラムでは $C_{18}$ 以下のイソプレノイドのみが認められ、 $C_{19,20}$ のイソプレノイドは殆ど認められなかった(Fig.8)。

### 3. クロロフィルaの熱分解プロセス

以上の結果から、クロロフィルaの熱分解プロセスについて以下のような推定が出来る。

- (1) 200°Cから340°Cまでの加熱で試料中の約60%のフィチル基が脱離し、 $C_{20}$ -Isoが生成する。クロロフィルa分子において、フィチル基とそれに隣接するエステル結合を結ぶC-O結合は、2つの2重結合のベータ位にあるため熱的に弱いと推定できる。すなわち反応論的にも、フィチル基脱離がかなり低温で起こることは支持できる。
- (2) 上述のC-O結合は熱的に弱いため、比較的低い温度で切れてしまう。しかし、イソプレノイド化合物の生成がかなり高温でも起こっていることは、試料の中に比較的安定なイソプレノイド基が存在することを示している。250°Cで2時間程度クロロフィルaを加熱した場合も、IRではエステル結合の吸収が認められない<sup>5)</sup>(すなわちフィチル基と隣接するエステル結合が失われている)

にも拘らず、この試料を熱分解するとイソプレノイド化合物が得られる。これを説明するには、フィチル基の分子内転移反応などで安定な化合物ができると考える必要がある。Pr-1や $C_{18}$ 以下のイソプレノイドはこの様な反応を経て生成した化合物の熱分解生成物と推定できる。

ケロジェンの生成したとされる地熱温度(60-70°C)でも、非常に長い時間をかけてフィチル基の脱離が徐々に進行することは可能と思われる。同時に、フィチル基が移動し、安定なフィチル基(あるいはフィチル基の変化したイソプレノイド基)を持つ化合物が生成することも、充分考えられる。

### 4. まとめ

今回のTG, Py-GCを併用した実験で、クロロフィルaから比較的低い温度でフィチル基がはずれることや、クロロフィルaを420°C程度で予め加熱したのち熱分解した場合には、 $C_{20}$ -Isoの生成が認められなくなるなど新たな知見が得られた。これらの知見は、クロロフィルaの堆積後の反応を推論する上で役に立つ。

実際の地層における堆積有機物の反応は、共存する粘土鉱物や、水などの影響を受け、より複雑であると思われる。今後この点についても検討したい。

### 文 献

- 1) A.L. Burlingale, P.A. Haug, H.K. Schnoes and B.R. Simoneit, "Advances in Organic Geochemistry 1968", P.A. Schenck and I. Havenaar (Eds.) Pergamon Press, Oxford, (1969) p.85.
- 2) D. van de Meent, J.W. de Leeuw and P. A. Schenck, "Advances in Organic Geochemistry 1979", J.R. Maxwell and A.G. Douglas (Eds.) Pergamon Press, Oxford, (1980) p.469.
- 3) H. Goossens, J.W. de Leeuw, P.A. Schenck and S.C. Brassell, *Nature* **312** 440 (1984).
- 4) M. Ishiwatari, R. Ishiwatari, H. Sakashita, T. Tatsumi and H. Tominaga, *Chemistry Letters*, 875 (1990).
- 5) M. Ishiwatari, R. Ishiwatari, H. Sakashita, T. Tatsumi and H. Tominaga, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **18**, 207 (1991).
- 6) 石渡真理子, 坂下 春, 辰巳 敬, 長本英俊, 富永博夫, 東京大学工学部総合試験所年報 **51**, 173 (1992).