

## 自己評価報告書

平成 23 年 4 月 25 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2011

課題番号：20710017

研究課題名(和文) 質量分析を用いた海水中の難分解性多環式化合物定量法開発

研究課題名(英文) Development of Analytical Procedures for Trace-level Determination of Marine DOC by Mass Spectrometry

研究代表者

本郷 やよい (HONGO YAYOI)

独立行政法人理化学研究所・物質構造解析チーム・技師

研究者番号：40435681

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：LC-ESI-MS、海洋溶存態有機化合物、葉酸

## 1. 研究計画の概要

海洋の溶存有機炭素のうち、平均滞留時間が千年前後ともいわれ、海洋の炭素貯蔵に大きな役割を担う難分解性溶存態有機化合物は、分子レベルの実態解明が進められているものの、その成因に関する直接的な情報は未だない。そこで、本研究では生物由来の多環芳香族が海水中で受ける化学変化を追跡することにより、難分解性溶存有機化合物の成因を推定することを目的とする。実験ではモデル化合物である葉酸を海水に添加し、培養を行い消失速度と生成物を質量分析法によって測定する。NMRを含む質量分析法以外の分子構造解析手法をも駆使し、海水中に生じた化合物の検出・定量法を確立する。高濃度の塩類を含み、かつ複雑多様な化合物の混合物である海水試料から微量濃度の葉酸を定量するため、オフライン、オンラインの精製法の検討が重要な実験ステップとなる。結果から、葉酸を初めとする海水中の化合物が未知の難分解性有機物に変遷する過程において、どのような海洋化学要因が存在するのかを考察する。

## 2. 研究の進捗状況

1年目は葉酸標準品を用いてエレクトロスプレー質量分析法による海水中の葉酸定量法を確立するとともに、回収率、標準偏差から分析可能な濃度の確認を行った。分析条件の検討ではオフライン抽出法の各種実験を行い、葉酸に対する、親水性相互作用、疎水性相互作用、イオン交換、電気透析の有効性を評価した。2年目は、高知沖の外洋水を採

取し、ろ過海水とバッファーを用いた葉酸培養系を確立した。また、1年目で構築した定量法を用いて葉酸消失速度の測定を行った。3年目には、培養系スケールアップと化合物の誘導体化によって培養系内に新たに生じた葉酸変性物の単離回収に成功した。さらにMS/MS法、NMRにより構造解析を行うことにより、培養系内に p-aminobenzoylglutamic acid が生成されたことを確認した。これまでに、各実験段階の条件検討に最も時間を費やしたが、最適条件の設定後は系時変化サンプルの多検体測定によるデータ収集が可能となった。本研究で確立した分析法は、広く構造未決定有機化合物に対しても有効であり、質量スペクトル獲得による構造情報が必要な幅広い有機化合物分析への応用に繋がった。主として微生物が産出する海洋天然物構造決定になど結果的に関連研究領域に貢献した。また、MS/MS法やNMRを用いた分子構造決定技術はこれまでの海洋化学研究領域に利用例が殆どない。国内外の学会において同様の研究発表例がないため、技術的な側面で注目された。現在、本研究の主要な内容は原著論文にまとめ、Marine Chemistry誌に投稿中である。

## 3. 現在までの達成度

①おおむね順調に進展している。

〔理由〕

研究計画に沿った実験手順で実験を遂行しており、2年目の採水に関わる航海計画に合わせた分析法の確立が実現したため、年度ごとに順調に結果が得られている。これまでに、本研究で培った質量分析技術を周辺研究領域での共同研究に活かすことが出来た。すでに

原著論文を投稿済で現在結果を待っている。

#### 4. 今後の研究の推進方策

研究の主要な実験およびデータ取得は概ね終了しており、最終年度は結果発表および取りまとめに取り組む予定である。学会発表他、関連研究機関におけるセミナー、勉強会に積極的に参加する。質量分析法による海洋溶存態有機化合物のキャラクタリゼーションの利点、問題点について明確にする。本研究で確立・技術習得された分析手法を用いて、引き続き、海産天然物の構造決定の共同研究を進める。さらに、未知化合物に対する質量分析法による構造情報獲得については引き続き検討の余地があるため、より多くの構造情報を引き出すためのイオン解離法の応用に取り組む。

#### 5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

① Izuchi Y.; Kanomata N.; Koshino H.; Hongo Y.; Nakata T.; Takahashi S., Formal total synthesis of aspergillide A. *Tetrahedron: Asymmetry*, 22(2), 246-251. 2011. 査読あり

② Hara Y.; Obata H.; Doi T.; Hongo Y.; Gamo T.; Takeda S.; Tsuda A., Rare earth elements in seawater during an iron-induced phytoplankton bloom of the western subarctic Pacific (SEEDS-II). *Deep-Sea Research, Part II: Topical Studies in Oceanography* 56(26), 2839-2851, 2009. 査読あり

③ Takahashi S.; Takahashi R.; Hongo Y.; Koshino, H.; Yamaguchi K.; Miyagi T., Synthesis of All Possible Isomers Corresponding to the Proposed Structure of Montanacin E, and Their Antitumor Activity. *Journal of Organic Chemistry*, 74(16), 6382-6385, 2009. 査読あり

[学会発表] (計 3 件)

① Hongo Y. LC-ESI-MS analysis of folic acid degradation in seawater. Goldschmidt Conference 2010, June, 17, 2010, Knoxville

② 本郷やよい 海水中の葉酸の消失と変化  
2009 年日本海洋学会秋季大会 2009 年 9 月 26 日、京都

③ 赤木右 沈降粒子の希土類元素組成から見たオパール成分の溶解速度論, 日本海洋学会春季大会, 2010 年 3 月 29 日、東京