

## バクテリアバイオマーカーの炭素同位体組成からみた海洋環境と生態系

### Carbon isotopic compositions of bacteria-derived biomarkers: Application to marine environment and bacterial ecology studies

# 奈良岡 浩[1]

# Hiroshi Naraoka[1]

[1] 都立大・理・化学

[1] Dept. of Chem. Tokyo Metropolitan Univ.

近年、海底熱水噴出孔から南極氷床中にいたるまで様々なバクテリア活動が報告されている。それらは超高温から極低温、好氣的から嫌氣的、従属栄養から独立栄養(光合成から化学合成)などの様々な生息条件・エネルギー条件に対応して存在している。バクテリアバイオマーカーの炭素同位体比は炭素源の同位体比、炭素固定時や脂質生合成時の同位体効果を反映し大きく変動する。それゆえ、同じバイオマーカーであってもその同位体組成から代謝系の違いや生態系における位置を推察することが可能である。本講演では主に堆積物中のバクテリアバイオマーカーの同位体組成研究例を紹介し、地球環境解析およびバクテリア生態系への応用を考える。

近年、海底熱水噴出孔から地殻深層、南極氷床中にいたるまで様々なバクテリア活動が報告されている。それらは超高温から極低温、好氣的から嫌氣的、従属栄養から独立栄養(光合成から化学合成)などの様々な生息条件・エネルギー条件に対応して存在している。地質年代試料からもバクテリアバイオマーカーが報告され、バクテリアの一次生産力について活発な議論が続いている。しかし、地球のある場所およびある年代(とくに始生代など)においてバクテリア活動が地球上の炭素サイクルに重要な役割を果たし続けていることには間違いはないだろう。

バクテリアバイオマーカーの炭素同位体比は炭素源の同位体比、炭素固定時やバイオマーカー脂質の生合成時の同位体効果を反映し大きく変動する。それゆえ、同じバイオマーカーであってもその同位体組成の違いから代謝メカニズムの違いや生態系における位置を推察することが可能である。

例えば、バクテリアのバイオマーカーとしてよく用いられるホパノイドの一種であるジプロブテンの同位体比は海洋表層では約  $-24\%$  (vs. PDB) であり、起源の一つとしてはシアノバクテリアが考えられる。しかし、海洋深層が還元的になった下の堆積物では約  $-40\%$  と軽くなる (Freeman et al, 1994)。これは酸化還元境界に生息するメタン代謝バクテリア(好気性細菌)が嫌氣的なより深層でメタン生成バクテリアによって作られた同位体的に軽いメタンを体内に取り込むためである。日本海過去2万5千年の堆積物中のジプロブテンは  $-57$  から  $-25\%$  と変動し、最も軽くなった1万5千年前後に海洋が成層化して深層は還元的となり、メタン代謝バクテリアによるメタンサイクリングが盛んになったことを示す (Yamada et al, 1997)。最近、カルフォルニア沖のメタンハイドレート域から得られた堆積物中の古細菌バイオマーカーであるエーテル膜脂質鎖状イソプレノイドが  $-110\%$  と非常に軽い値を示すことが報告された (Hinrichs et al, 1999)。これは嫌氣的メタン代謝古細菌の活動によるものと考えられている。

また、黒海表層堆積物中に含まれるイオウ光合成細菌の色素バイオマーカー・芳香族イソプレノイド (isorenieratene) の炭素同位体比は海洋表層藻類バイオマーカー (phytane など) のものより  $15\%$  ほど大きい。これは嫌気性緑色イオウ光合成細菌が逆 TCA サイクルによる炭素固定の結果、通常の C3 植物バイオマーカーより同位体的に重いためである。コア試料を用いた研究は過去 6000 年、黒海では有光層まで還元的であることを示し、黒海の貧酸素状態が人為的活動による結果ではないことがわかる (Sinninghe Damste et al, 1993)。さらにオルドビス紀から中新世までの様々な堆積岩中に含まれる芳香族イソプレノイド由来化合物の炭素同位体比も藻類バイオマーカーより  $15\%$  ほど大きいことから、いろいろな地質年代において海洋表層まで還元的になったことが明らかとなった (Koopmans et al, 1996)。

地質年代における一つの堆積岩中に含まれるバイオマーカーの同位体組成からそれぞれについて様々な起源を推察することが試みられている。始新世・中新世堆積物中から得られた様々なバイオマーカーは  $-73$  から  $-10\%$  までの幅広い炭素同位体比変動を示し、それらの化学構造も考慮に入れて、藻類、メタン発生細菌、メタン代謝細菌、化学合成細菌、光合成細菌、シアノバクテリア、従属栄養細菌、高等植物などの起源が考えられた (Freeman et al, 1990; Kohnen et al, 1992)。

現段階ではバクテリアバイオマーカーの炭素同位体研究は堆積物を主とした実際の環境試料で行われているが、今後培養などによって新たなバイオマーカーの探索、および同位体分別の詳細の解明が期待される。それによって複雑なバクテリア生態系をより理解できるようになる。特に温度・酸化還元状態がダイナミックに変動し、海洋表層およびマントルから化学物質の寄与がある海底熱水噴出孔でのバクテリア生態系の解明は興味深い。また、バイオマーカーの分子レベル炭素同位体比測定には現在例外なくガスクロマトグラフ燃焼安定同位体比質量分析計

が用いられており、数十ナノグラムの化合物があれば原理的には測定可能である。しかし、実際の様々な地球環境試料中の分析では多様なホパノイド炭化水素などは存在が報告されても、クロマトグラム上でバイオマーカー同士が重なり・近接するために同位体比測定が困難である場合が多い。今後、分離・コンピューター処理技術、新たな測定技術の開発も必要である。