

ポルフィリン：先カンブリア代の海洋環境を復元するためのバイオマーカー

Porphyryns: a diagnostic biomarkers in early Earth

大河内 直彦[1]; 中島 陽司[2]; 岡田 尚武[3]; 小川 奈々子[1]; 松本 公平[4]; 菅 寿美[1]; 小栗 一将[4]; 北里 洋[4]

Naohiko Ohkouchi[1]; Yoji Nakajima[2]; Hisatake Okada[3]; Nanako, O. Ogawa[1]; Kohei Matsumoto[4]; Hisami Suga[1]; Kazumasa Oguri[4]; Hiroshi Kitazato[4]

[1] 固体地球フロンティア; [2] 北大・理・地球惑星; [3] 北大・理・地球惑星; [4] IFREE

[1] IFREE; [2] Earth and Planetary Sci., Hokkaido Univ; [3] Earth and Planetary Sci., Hokkaido Univ.; [4] IFREE, JAMSTEC

ポルフィリンとはテトラピロール構造をもち、天然中ではクロロフィル化合物の一部として合成されるものが圧倒的に多い化合物群である。このポルフィリンは続成作用に非常に強く、先カンブリア代の堆積岩や強い熱変成を受けた石油からさえも多量に見出されている。嫌気的環境で非酸素発生型の光合成を行う光合成細菌も、バクテリオクロロフィルと呼ばれるポルフィリン環を含む光合成色素群をもっているため、ポルフィリンの生合成プロセスの起源は光合成の起源にかなり近いものと考えられる。太古代あるいはその後の時代における海洋無酸素事変時は、この酸化還元境界が海洋の有光層内あるいは海面付近に存在していたと考えられるため、ポルフィリンはこういった時代の海洋表層環境の復元に潜在的可能性をもっている。本研究では、酸化還元境界が表層水中に存在し、様々なバクテリアによる特殊な生態系をもつ鹿児島県上甕島貝池で採取された各種ポルフィリン化合物について、その組成および炭素および窒素同位体比を測定し、それが記録している環境情報について論じる。

貝池は最大水深約 11m の部分循環湖で、一年を通して O₂/H₂S 境界が約 5 m に存在している。この酸化還元境界付近には、光合成細菌（紅色硫黄細菌・緑色硫黄細菌）、化学合成細菌、シアノバクテリアなどからなる非常に高密度（各細菌の個体数:10⁶ cell/cm³ 以上）のバクテリアプレートが形成されており、そこでは嫌気的環境に特徴的な様々な生物地球化学プロセスが観察される。本研究では、貝池の懸濁粒子および湖底のバクテリアマットから色素化合物をアセトンで抽出した後、クロロフィル a (Chl a)、バクテリオクロロフィル a (BChl a)、およびバクテリオクロロフィル e₁, e₂, e₃ (BChl s e) などのクロロフィル化合物を順相および逆相高速液体クロマトグラフを用いて分取・精製した。その後、精製された化合物の炭素および窒素同位体比を元素分析計 / 同位体質量分析計を用いて測定した。

バクテリアプレートから採取された緑色硫黄細菌起源の BChl s e の炭素同位体比は、紅色硫黄細菌起源の BChl a に比べ約 9‰ 重い炭素同位体比をもっている。これは紅色硫黄細菌がカルビンサイクルを用いて二酸化炭素を固定しているのに対して、緑色硫黄細菌が還元的 TCA サイクルを用いていることに起因していると考えられる。またシアノバクテリア起源の Chl a は両者の中間的な値を持つ。BChl a は水深を通してほぼ一定の炭素同位体比を持つものに対して、BChl s e は深層水中で約 1-2‰、バクテリアマット中では約 6‰ バクテリアプレートで見られる同位体比よりも軽い値を示した。これは緑色硫黄細菌が深層水中あるいはバクテリアマット中にも生息し、有機物が分解して再生された二酸化炭素を用いて光合成していることを示している。他方、BChl s e と BChl a の窒素同位体比はそれぞれ約 -7‰、-2‰ であり、これまでの研究から知られているバイオマス-クロロフィル間の同位体効果を考慮することにより、緑色硫黄細菌は窒素固定を行っているが紅色硫黄細菌は窒素固定を行っていないことが強く示唆された。またバクテリアマットには、これらのクロロフィル化合物のポルフィリン環の中心のマグネシウムイオンが脱離したフェオフィチン化合物が見出され、これらのフェオフィチン化合物の炭素および窒素同位体比は懸濁態粒子中にある起源クロロフィルとほぼ一致した。このことは、脱マグネシウム・プロセスにおける同位体分別はほぼ無視できることを示している。

さらにこれらのクロロフィル化合物を加水分解して側鎖（フィトールおよびファルネソル）を除去し、ポルフィリン環のみについて炭素同位体比を測定しクロロフィルの分子内同位体組成を明らかにした。その結果、BChl a, BChl e では ¹³C がポルフィリン環に約 0.5-3‰ 濃縮していることが明らかになった。これはポルフィリン環の前駆体であるグリシンが側鎖の脂質の前駆体アセチル CoA よりも ¹³C に濃縮していることを直接反映したものと考えられる。