

伊平屋北海丘の人工熱水噴出孔における微生物活動の履歴：
極性およびコア脂質バイオマーカーによる解析

○宝来 俊育¹・奈良岡 浩¹

九州大学・理学・地球惑星科学¹

**Records of microbial activity in artificial hydrothermal vents at the Iheya North Knoll,
Okinawa Trough: Comparative analysis of intact polar and core lipid biomarkers**

○Shunsuke Horai¹, Hiroshi Naraoka¹

(Dept. Earth & Planetary Sci., Kyushu Univ.¹)

[はじめに] 伊平屋北海丘は、中部沖縄トラフに位置する海底火山複合体の1つであり、北から南にかけて Original site、Natsu site、Aki site の3つの活発な高温熱水噴出サイトが分布している。2010年9月に、伊平屋北海丘の Original site において、IODP Expedition 331 "Deep Hot Biosphere" による科学掘削が行われた。この調査では、Original site における熱水活動の中心と考えられる NBC マウンドが位置する山体斜面の5サイト(Site C0013-C0017)を掘削し、4つの人工熱水噴出孔が形成された(Takai et al., 2012)。そのうち、Site C0016 に位置する NBC マウンドの頂部の Hole C0016A とその南西側斜面の Hole C0016B では、硫化鉱物に富むチムニー構造物(人工チムニー)の急成長が観察された(Kawagucci et al., 2013; Nozaki et al., 2016)。形成初期のチムニーへの微生物のコロニー形成に関する数例の研究では、現場培養実験により、微生物がチムニー形成から14日程度の短期間のうちに定着し始めることが示されている(e.g., McCliment et al., 2006; Pagé et al., 2008)。しかし、16S rRNA 遺伝子による微生物群集構造解析によって、掘削から11, 18か月経過後のこれらの人工チムニーには検出可能な微生物群集が発達していなかったことが報告された(Kawagucci et al., 2013)。掘削後の微生物群集の発達状況は不明のままであるので、これらの人工チムニーに「どのような微生物群集が、どのような過程を経て発達するのか」を解明するため、本研究では生きているバイオマスの指標とされる Intact polar lipids (IPLs) と化石バイオマスとして残存する Core lipids (CLs) のそれぞれの分布と存在状態を比較した。

[試料と方法] 本研究では、掘削から8年経過した2018年10-11月にかけて行われた KR18-14 Leg. 1 航海と KR18-14 Leg. 2 航海における潜航調査で採取した以下の6試料を用いた。Hole C0016A と Hole C0016B の2つの人工チムニー試料 (AC-C0016A, AC-C0016B); Original site の HRV マウンド (Site C0016 の~200m 西側) と Aki site の HSC マウンド (Site C0016 の~2.8km 南側) の2つの自然チムニー試料 (NC-HRV, NC-HSC); Site C0014 (Site C0016 の~450m 東) の海底堆積物上に沈殿した硫化鉱物とその近傍の熱水変質を受けた表層堆積物の2つの参考試料 (RF-SO, RF-AS)。これらの試料を凍結乾燥、粉末化し、脂質バイオマーカー分析、全有機炭素 (TOC) ・全窒素分析 (TN) および鉱物組成分析を行った。脂質は改良 Bligh and Dyer 法 (Gibson et al., 2013) により抽出し、還元銅で脱硫後、乾固した。得られた全脂質抽出物を hexane/2-propanol (7:3, v/v) に溶解し、Horai et al. (2019) による順相 HPLC/HESI-HRMS 法を用いて CLs と IPLs を一斉分析した。

[結果と考察] 今回測定した6試料から、アーキアとバクテリアに由来すると考えられる数百種もの多種多様な IPL と CL が検出された。AC-C0016A では、主に(超)好熱性アーキアに知られている HGDGT を脂質コアに保有する IPL が豊富であり、バクテリアに由来する IPLs は検出されなかった。対照的に、AC-C0016B では、アーキアに由来する IPL はごくマイナーであり、バクテリアに由来する IPL が支配的であった。一方で、AC-C0016A のアーキア由来の IPL 分布は Aki site の NC-HSC と、AC-C0016B のアーキアおよびバクテリア由来の IPL 分布は Original site の NC-HRV と共通しており、Site C0016 に形成された2つの人工チムニーに発達した微生物群集はドメインレベルで明確に異なっていたが、それぞれ地理的に離れた自然チムニーの群集とよく一致していることが明らかになった。また、各試料中のアーキアおよびバクテリア由来の IPL の脂質コア分布と CL 分布の間にも違いがみられた。本講演では、2つの人工チムニー間の微生物群集の違いと、IPL と CL 間の分布にみられた相違点に関して、チムニーの形態・熱水噴出様式、TOC ・ TN 組成、鉱物組成などの観点からも考察し、人工熱水噴出孔における微生物群集の発達史について議論する。

北海道鹿追町で産する多環芳香族炭化水素鉱物類のキャラクタリゼーションとその成因

○田中 陵二^{1,2}・長田 裕也³・井上 裕貴⁴・石橋 隆⁵・萩原 昭人¹相模中央化学研究所・²東海大学理学部・³北海道大学化学反応創成研究拠点・⁴九州大学大学院理学府・⁵大阪大学総合学術博物館**Characterization and Formation Mechanism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Minerals
from Shikaoui, Hokkaido**○Ryoji Tanaka^{1,2}, Yuuya Nagata³, Yuki Inoue⁴, Takashi Ishibashi⁵, and Akihito Hagiwara

(1Sagami Chemical Research Institute; 2School of Science, Tokai Univ.; 3 Institute for Chemical Reaction Design and Discovery, Hokkaido Univ.; 4Graduate School of Science, Kyushu Univ.;

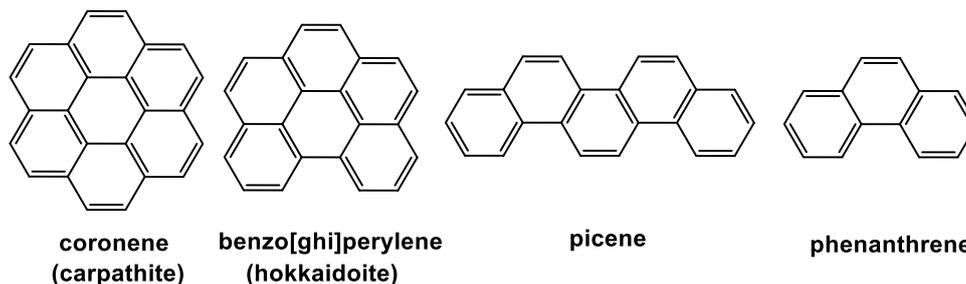
5Museum of Osaka Univ.)

コロネンやベンゾ[ghi]ペリレンなどの多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: PAHs) 類は、有機物が高温を受けることにより生じる熱安定性の有機化合物である。しかし、これらのPAH分子の生成メカニズムには未だ不明瞭な点が多い。本研究では、北海道河東郡鹿追町で産する蛍光性オパールについて検討し、その蛍光原因物質が熱水起源PAH類であること、また、サイトではベンゾ[ghi]ペリレン結晶が卓越して産することを見いだした。本発表では、これらのPAH鉱物を有機化学的分離精製・分析法によりキャラクタリゼーションし、有機鉱物の生成メカニズムおよび分子の生成機構について、現地調査および理論計算により考察した。

鹿追町然別の第四紀火山の中腹には、長波紫外線照射により発光するオパールが以前より知られている。これは、火山中腹に沈澱した無蛍光性の珪華を貫いた、大小の蛍光性オパール脈である。高標高域では露出が悪いもののガイゼライト様組織が見られる蛍光オパールの転石に漸次移り変わっていることから、PAHを含んだ古温泉湧泉は一部地表に湧出していたと考えられる。

この蛍光性オパールの大きな特徴は、黄色、黄緑色、オレンジ色などの色とりどりの蛍光色を示すことにある。各発光色部位を逆相高速液体クロマトグラフィーにより分析すると、各部位により主となる蛍光性成分が異なることが確認できた。これはすなわち、有機鉱物において、熱水からの分別結晶化 (結晶分化) が起こっていることの証左となる。本サイトで見られる結晶性の有機鉱物としては、カルパチア石 (黄色蛍光)、北海道石 (黄色～黄緑色～青緑色蛍光)、天然ピセン結晶 (青色蛍光) などが確認された。オレンジ色に蛍光する部位は、種々のPAH類 (分子量150-400程度) が凝集した非晶質のビチューメンであった。

これらやビチューメン中のPAH成分の構造的特徴より、熱水生成性のPAHは、フェナントレンなどの小分子量PAHが、アセチレンなどのC₂化合物による縮環反応・脱水素芳香族化反応を逐次受けてボトムアップ生成していることが予想される。また、コロネン分子は、ベンゾ[ghi]ペリレンを経由して生成している可能性が高い。



熱水性金属鉱床中に産する多環芳香族炭化水素鉱物

○井上 裕貴¹・田中 陵二^{2,3}・石橋 隆⁴・萩原 昭人¹九州大学大学院理学府・²相模中央化学研究所・³東海大学理学部・⁴大阪大学総合学術博物館

Polycyclic aromatic hydrocarbon minerals found in hydrothermal metal deposits

○Yuki Inoue¹, Ryoji Tanaka^{2,3}, Takashi Ishibashi⁴, Akihito Hagiwara⁽¹⁾Graduate School of Science, Kyushu University; ⁽²⁾Sagami Chemical Research Institute;⁽³⁾School of Science, Tokai University; ⁽⁴⁾Museum of Osaka University)

有機鉱物とは地質作用によって生じる結晶性の有機化合物である。この有機鉱物の中には芳香環が複数縮合した多環芳香族炭化水素(PAH)鉱物も8種類含まれる。PAH鉱物を含む有機鉱物は産出地域に限られるため分子の生成条件や結晶化のメカニズムにおいて不明点が多い。本研究ではこれまでPAH鉱物が産出した水銀鉱床に着目し、北海道愛別町および大分県別府市から産出したPAH鉱物と金属鉱物との関係を検討した。

愛別および別府のいずれの地域からもカルパチア石と北海道石が産出した。カルパチア石はベンゼン環が7個縮合したコロネンであり、北海道石はベンゼン環が6個縮合したベンゾ[ghi]ペリレンである[1]。愛別から産出したPAH鉱物は石英脈中の空隙および変質した安山岩の割れ目に1 cm以下の針状結晶(カルパチア石)と0.5 cm以下の板状結晶(北海道石)が見られ、石英脈中に共生する金属鉱物として辰砂、輝安鉱、黄鉄鉱、黒辰砂が確認された。別府から産出したPAH鉱物は石英-オパール中の空隙に1 μm程度の自形結晶(カルパチア石と北海道石)として見られた。共生する金属鉱物として辰砂、黄鉄鉱、褐鉄鉱が確認され、鉱物組み合わせから別府の方がより低温の熱水から晶出したことが考えられる。

ラマン分光装置を用いて別府のカルパチア石を測定した結果、コロネンの他にベンゾ[ghi]ペリレンのピークが確認された。愛別のカルパチア石はコロネン以外のピークはほとんど見られなかったが、液体高速クロマトグラフィーにてわずかにベンゾ[ghi]ペリレンが確認された。また、愛別のカルパチア石の単結晶X線構造解析によってコロネンとベンゾ[ghi]ペリレンが置換型固溶体であることが予想された。本研究において2地域から存在量の異なる有機分子を固溶し、結晶化していたことは無機鉱物と同様に連続的に固溶体を形成することが示唆される。

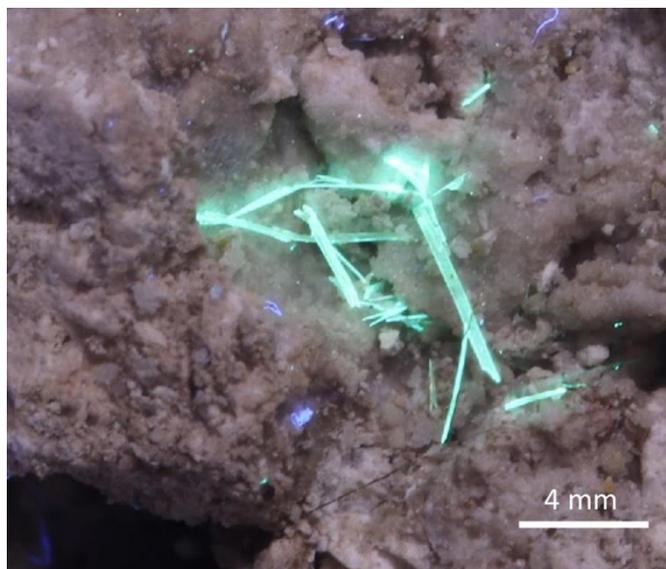


図1 紫外線照射下のカルパチア石

【参考文献】

[1] Tanaka et al. (2023) *Eur. J. Mineral.*, 35, 75-79

岐阜県美濃地域に分布する美濃帯ペルム-トリアス系の赤色チャートと黒色泥岩中の有機物濃集層の有機地球化学的意義

○富田 隆¹・三瓶 良和¹

¹ 島根大学大学院自然科学研究科

Organic geochemical significance of concentrated organic matter layers of Permian -Triassic red chert and black mudstone from the Mino belt of the Mino district, Gifu Prefecture

○Ryu Tomida¹, Yoshikazu Sampei¹

(¹Graduate School of Natural Science and Technology, Shimane University)

【はじめに】ペルム紀とトリアス紀の境界 (PT境界) では、海洋全体が無酸素状態になり大量絶滅が地球規模で起こり、同時期には陸域生態系の荒廃も起こったことが知られている (例えば、沢田, 2008)。日本では、岐阜県各務原市や愛知県犬山市に代表的なPT境界層が分布しており、有機物濃集層の存在が確認されている (荻原・角和, 2007)。しかし、TOC濃度の高い黒色泥岩の側方連続性は不明であり、酸化的堆積環境を示す赤色チャートとの有機地球化学的な相違性/類似性等についてはまだ明らかにされていない。そこで本研究ではPT境界周辺の赤色チャートと黒色泥岩等の詳細な岩相分布・TOC濃度・バイオマーカー・最大古地温等を分析しその有機地球化学的意義について考察した。

【調査地域と岩相分布・分析方法】岐阜県各務原市北部～東部の付加体堆積物分布域においてルート地質調査を行い PT 境界部を含むとされる“砥石型”黒色泥岩を含む岩相分布を調べた。確認された岩相は泥岩・珪質泥岩・泥質チャート・チャートであり、それぞれについて黒色・暗灰色・暗緑色・明灰色・赤色の色調が認められた。採取した岩石 118 試料のうち黒色泥岩 (黒色泥岩・黒色珪質泥岩・黒色泥質チャート) は 22 試料 (全体の 19%)、赤色チャート (赤色チャート・赤色泥質チャート) は 36 試料 (全体の 31%) であった。これらについて、CHNS 元素分析・ロックエバル分析・GC-MS 分析・顕微ラマン分光分析を行った。

【分析結果と考察】遠洋性の強酸化環境下で堆積したと考えられている赤色チャートで、通常は考えにくい高いTOC濃度が最大 4.21%検出された。赤色チャートの最低値は 0.03%と低いのが平均で 0.99% (n=36) と高かった。黒色泥岩の TOC 濃度は平均 3.36% (0.11～8.64%, n=22) であり、最高値 8.64%は荻原・角和 (2007) が鶺沼宝積寺付近 (本研究地域の約 10km 東方) で示した 6.9%～18.6%の範囲内ではあるが、全般に本研究地域でやや低い傾向を示した。その他の岩石 (暗灰色・暗緑色・明灰色の泥岩およびチャート) の TOC 濃度は平均 0.35% (0.00～2.88%, n=52) と低かった。

n アルカンは、黒色泥岩では nC_{18-19} にピークをもつ単峰性分布のものが多く、赤色チャートでは nC_{22-23} にピークをもつ単峰性のものが多かった。平均 CPI 値は黒色泥岩で 1.70、赤色チャートで 1.91 であり奇数優位性が残っていたが、ロックエバル Tmax は 456～600°C であり熟成度はすでに過熟成と判断される。荻原・角和 (2007) が報告したジアマンタンも検出された。顕微ラマン分光分析によって最大古地温を推定したところ、関市多賀坂で約 220～240°C、多賀坂を境に南北で 140～190°C を示し、過熟成であることを支持した。ステラン三角図は黒色泥岩では open marine を示したが、赤色チャートはやや陸源有機物の影響を受ける堆積環境を示した。このことは、遠洋性堆積物である赤色チャートに陸源有機物が含まれることを示し、陸源有機物がエオリアンダスト等により遠洋まで運ばれたことを示唆する。芳香族炭化水素 (PAHs) については、黒色泥岩ではメチルフェナントレン、ジメチルフェナントレンが明瞭に検出されたが、赤色チャートでは検出されず酸化分解の影響を受けたと考えられる。

【参考文献】荻原成騎・角和善隆 (2007) ROG 22, 19-29, 沢田健 (2008) ROG 23/24, 13-22.

静岡県掛川地域に分布する堆積岩の石油根源岩能力

○北條 龍生¹・三村 匠海¹・千代延 俊¹¹秋田大学・国際資源学研究所

Source rock potential of the sedimentary rocks in the Kakegawa area, Shizuoka Pref., Japan

○Tatsuki Hojo¹, Takumi Mimura¹, Shun Chiyonobu¹¹Graduate School of International Resource Science, Akita University

【はじめに】日本列島の太平洋側にはプレートの沈み込みに沿って、前弧堆積盆が数多く分布している。本研究地域は、ユーラシアプレート上に位置しており、フィリピン海プレートの沈み込みによって形成された前弧堆積盆である。四万十帯最上部の三倉層群、瀬戸川層群を基盤岩とし、倉真層群、西郷層群がそれらを被覆している[1]。また、本研究対象地域の南東 30 km に相良油田が胚胎しており、その根源岩層準は三倉層群、倉真層群戸綿層および松葉層であると指摘され、それらは基盤である四万十帯を被覆する堆積物とされている[2]。一方で、三倉層群は地表調査の結果や構造地質学的な観点から、付加体であると指摘されている[1, 3]。付加体における有機物の熱熟成は、一般的な埋没熟成とは異なり、比較的浅い埋没深度で油・ガスの熱熟成が進行している可能性が示唆されている[4]。しかし、付加体での熱熟成や、根源岩能力といった石油システムについて議論した研究例は未だあまり多くはない。そこで、本研究は、付加体システムにおける根源岩特性を評価する目的で研究を行った。

【研究地域・手法】本研究対象地域は静岡県掛川市・島田市に位置しており、東西 12 km, 南北 10 km の範囲である。本地域において、28 ルートを地表調査し、岩石試料を採取した。採取した 309 試料の泥岩およびシルト岩のうち 96 試料を用いて、根源岩特性を評価するために Rock-Eval 分析を実施した。

【結果・考察】本地域には、下位より三倉層群伊久美層、神尾層、瀬戸川層群天徳寺層、童子沢層、倉真層群東道層、天方層、戸綿層、松葉層、西郷層群新在家緑色凝灰岩、西郷層が分布している。三倉層群伊久美層、神尾層はルート内に繰り返し露出し、三倉層群、瀬戸川層群の傾斜角は倉真層群、西郷層群と比べて大きく、傾斜方向の変化や地層の逆転なども観察された。また、Rock-Eval 分析によって得られた Tmax の値は三倉層群、瀬戸川層群、倉真層群、西郷層群でそれぞれ平均 458°C, 449°C, 437°C, 433°C となり、三倉層群、瀬戸川層群は倉真層群、西郷層群に比べて高い値を示した。三倉層群および瀬戸川層群と、倉真層群および西郷層群には温度構造に差がみられることから、地質構造的に大きなギャップがあると示唆された。すなわち、三倉層群、瀬戸川層群は本堆積盆の基盤をなす付加体であり、倉真層群、西郷層群はそれを被覆していると指摘できる。加えて、三倉層群、瀬戸川層群、倉真層群、西郷層群の TOC がそれぞれ平均 0.46%, 0.57%, 0.53%, 0.38% と全層準を通して低い値を示した。また、三倉層群、瀬戸川層群の S₂ は、それぞれ平均 0.24mgHC/gRock, 0.52mgHC/gRock, HI は共に 100mgHC/gC 以下であり、低い根源岩ポテンシャルを示すが、これは高熟成度を経験したからと指摘できる。一方で、TOC が三倉層群で約 0.7%, 瀬戸川層群で約 0.8% と比較的高い層準もあることから、初生的にはやや高い根源岩ポテンシャルを有していたことが示唆される。

<参考文献>

[1] 三村・千代延 (2022) 石油技術協会春季講演会要旨集。

[2] 上田ほか (2007) 石油技術協会誌 72(4), 333-346。

[3] 原・久田 (2005) 地質学雑誌 111(4), 217-223。

[4] 千代延ほか (2018) 日本地質学会学術大会講演要旨。

秋田県由利本荘市における中新統女川層硬質泥岩の石油根源岩能力と一次移動

○平松 尚樹・千代延 俊
秋田大学国際資源学研究科

Source rock potential and primary migration of the Miocene Onnagawa Formation hard mudstone at Yurihonjo, Akita Prefecture, Japan

○Naoki Hiramatsu, Shun Chiyonobu
(Faculty of International Resource Sciences, Akita University)

【はじめに】東北地域日本海側に分布する新第三系のうち、中新統女川層は秋田県内において沿岸地域をはじめとして幅広く分布している。女川層は主に珪質な硬質泥岩からなり石油根源岩として知られ、根源岩自体に石油が胚胎するタイトオイル貯留岩としても検討が行われている。しかしながら、硬質泥岩から生成した石油の一次移動および集積過程については未だ不明な点が多い。そこで本講演では、女川層硬質泥岩の根源岩能力と石油の移動・集積過程について地表踏査と地化学分析、試料観察をもとに議論・考察を行う。

【手法】本研究では、露頭で油徴が多数報告されている秋田県由利本荘市芦川で地表踏査を実施し、地質図の作成およびサンプリングを行った。採取した硬質泥岩サンプルを用いて光学顕微鏡による薄片観察と SEM 観察を行い、地化学分析として Rock-Eval 分析・XRF 分析を行った。

【結果・考察】本研究地域は中新統の堆積岩と火成岩から構成され、下位から薬師山玄武岩、女川層、船川層、および新山安山岩からなる。女川層は主に硬質泥岩から構成されており、一部凝灰岩を挟在する。本研究地域の女川層は硬質泥岩層内での岩相変化に富んでおり、明暗の互層、葉理構造、塊状などの岩相を示す。また、硬質泥岩中に多数油徴を認められた。油徴は液体として石油が滲出しているものと、クラックを固体の有機物が脈状に充填しているものが存在する。特に、下部の薬師山玄武岩との境界付近には脈状油徴が顕著に認められた。

Rock-Eval 分析の結果、全有機炭素量(TOC)の値は 0.84~4.81%を示し、平均は 1.98%であった。中でも、女川層下部の葉理が発達する層準で高い TOC を示した。また、油徴の見られる層準ではそれ以外と比較して高い TOC を示した。熟成度(Tmax)は 370~410°Cであり、全層準を通して未熟成帯であった。また、XRF 分析により地域の女川層は平均 2%以上の高い硫黄量を示した。硫黄分に富むケロジエンは通常より低い熟成度でも炭化水素を生成することが指摘されており、芦川地域でも同様の特性を示すことが示唆される。これは未熟成帯でありながら油徴が多く認められることとも調和的である。

SEM 観察・光学顕微鏡観察の結果、珪藻由来の孔隙や数 μm 程度の微細なフラクチャー中に油徴が観察され、これらの構造が緻密な硬質泥岩中の石油移動経路や貯留孔隙となっている可能性がある。

【参考文献】

- 千代延ほか (2021) : 秋田県男鹿半島における女川層の岩相と水圧破碎実験の関連性. 石技誌, 86, 483-491.
- 辻隆司ほか (2021) : 中新統珪質岩貯留岩の探鉱・研究史と女川層珪質岩熟成域貯留岩性状の予察的検討. 石技誌, 86, 259-272.
- 鈴木德行 (2021) : 女川層珪質根源岩とタイトオイルの形成. 石技誌, 86, 155-169.

バイオマーカーからみた中国河姆渡文化期の気候・植生変化

○権田拓弥¹・山本正伸¹・金原正明²・中村英人³・大森貴之⁴¹北海道大学環境科学院・²奈良教育大学・³北海道大学理学院・⁴東京大学総合研究博物館**Climatic and vegetational changes during the period of the Hemudu Culture in China****shown by biomarker compositions**○Takuya Gonda¹, Masanobu Yamamoto¹, Masaaki Kanahara², Hideto Nakamura³, Takayuki Omori⁴
(¹Graduate School of Env. Science, Hokkaido University; ²Nara University of Education; ³Graduate School of Science, Hokkaido University; ⁴University Museum, University of Tokyo)

長江下流域は新石器時代に稲作が開始した地域だと考古学的に考えられている。同地域の河姆渡遺跡や田螺山遺跡で知られている河姆渡文化(7000年～5500年前)では炭化米が出土しそのイネの粒の大きさが増加していることがイネの栽培化を示唆している。両遺跡の文化層には中断期があり、その原因や稲作の発展について解釈は定まっていない。本研究では、HKコア(河姆渡付近の稲田)とTKコア(山麓の田螺山遺跡)の2つのボーリングコアに含まれるバイオマーカーの分析と植物片や貝化石の放射性炭素年代の測定(現在測定中)を行い、河姆渡文化期の気候、植生、火災史を総合的に考察した。

両コアの稲田層と考えられる層(約7000年～6400年前)ではPTMEs(イネ科バイオマーカー)であるArundoinとCyrindrinの存在量がその他の層と比較して多かった。イネ(*Olyza Sativa*)はArundoinとCyrindrinを葉ワックスとしてもつことが知られている。このことから稲田層に含まれるArundoinとCyrindrinはイネに由来するものだといえる。

HKコアの稲田層ではisoprenoid GDGTs(グリセロールダイアルキルグリセロールテトラエーテル)のうち、GDGT-0が主成分であった。GDGT-0はMethanogenに多く含まれていることから、稲が水田で栽培されていたことが推測される。

両コアの稲田層ではPAHs(多環芳香族炭化水素)の含有量も大きかった。PAHは有機物の不完全燃焼で生成する化合物であることから、同地域で稲田層が堆積した当時、火の使用が盛んであったといえる。

これらの化合物は稲田層より上の層では一転して減少していた。このことは河姆渡文化の中断期を反映していると考えた。

その原因には陸上高等植物の長鎖脂肪酸の $\delta D_{13}C$ が示す乾燥化が挙げられる。両コアの文化層では δD 値、 $\delta_{13}C$ 値が負方向の傾向を示していたが、稲田層より上の層では正方向にシフトした。 δD 値は降水量、 $\delta_{13}C$ 値はC3/C4植物比の変化の影響を受けることから、稲田層より後の時代は乾燥的な気候になったといえる。一方で、HK地点では稲田層では少なかったCrenarchaeolがこの層で増加しており、海進により稲作が中断した可能性も否定できない。

TKコアでは2枚目の稲田層が上記のような1枚目の稲田層と同様の傾向を示していた。HKコアでは稲田層は一枚のみであった。山麓の田螺山では稲作が再開されたが平野部のHKコアでは稲作が再開されなかったとわかった。

石油公団 (現 JOGMEC) の有機地球化学に関する 2 つの大型研究がもたらしたもの

○奥井 明彦 (出光興産株式会社)・藤井 哲哉 (JOGMEC)

Outcome from 2 Research Projects on Organic Geochemistry by JNOC (now JOGMEC)

AKIHIKO OKUI (Idemitsu Kosan) and TETSUYA FUJII (JOGMEC)

石油公団 (現 JOGMEC) 石油開発技術センター(TRC)は、有機地球化学に関する大型研究「原油・根源岩対比技術」を 1987 年に開始し 1992 年にはフェーズ 2 に移行した。またこれらの成果に基づく発展型の大型研究「三次元堆積盆地解析システム技術」を 1996 年に開始し、2002 年に終了した。この合計 16 年のプロジェクトが終了してから 20 年が経過していることから、本講演ではこれら一連の研究プロジェクトがもたらしたものについて振り返る。

この一連の大型研究の目的は、石油根源岩の発達、石油の生成・移動・集積の各現象を理解し、石油探鉱に有用なツールを開発することにあった。このため国内外の研究者と連携し、室内実験や等により各現象の理解を進め、その結果をモデル化およびアルゴリズム化してコンピューターシミュレーターを作成することとした。大型研究「原油・根源岩対比技術」では主に石油の生成と一次移動、また大型研究「三次元堆積盆地解析システム技術」では主に石油根源岩の発達と石油の二次移動・集積にフォーカスした。

これら一連の大型研究では、石油資源開発や帝国石油 (現 Inpex) 等の石油会社および北海道大学や東京都立大学等の大学への委託研究、さらにスタンフォード大学やニューキャッスル大学等のコンソーシアムにも参加し、各研究機関との連携や成果の共有化を行った。また TRC には GC-MS-MS、Py-GC-MS やロックエバル等の最新の分析装置を導入し、分析をルーチン化して内外の研究者が使用できるように開放して来た (現在も使用可能)。これら一連の大型研究の成果は以下のようにまとめられる。

- 1) 女川層や石狩層群等の国内の代表的な石油根源岩の発達や石油の生成・排出が解明された。
- 2) 日本の多くの石油会社が探鉱を行っていた東南アジアでの石油根源岩の発達が解明された。
- 3) 日本独自の根源岩熟成モデル、石油排出モデルや構造フラクチャーモデルが開発された。
- 4) 産学の壁を越えた国内機関間の関係が図られ、相乗効果により研究活動を進められた。
- 5) 有機地球化学ラボが整備され、広く国内機関の研究活動を支えることができた。
- 6) TRC への出向や各機関への委託研究により、国内研究者や技術者の育成が図られた。
- 7) 研究成果を統合した SIGMA ソフトウェアが開発され、国内外の石油会社等に利用された。

研究成果を統合した多次元ベースンモデル SIGMA は、実施許諾により販売され、国内外の石油会社、大学や研究所に購入されている。詳細な実績は不明だが少なくとも出光では、ベトナムの 3 油ガス田、英国の 1 油田およびノルウェーの 5 油ガス田の発見に貢献し、既に幾つかは生産を開始している。これら油ガス田の発見や生産に繋がったことは、これら一連の大型研究の大きな成果であり、研究投資が有効に使われたことを意味している。

炭素質小惑星リュウグウに存在する窒素複素環化合物の分布

○大場 康弘¹・古賀 俊貴²・高野 淑識²・奈良岡 浩³¹北大低温研・²海洋研究開発機構・³九大地惑

Distribution of nitrogen heterocyclic molecules in the carbonaceous asteroid Ryugu

○Yasuhiro Oba¹, Toshiki Koga², Yoshinori Takano², Hiroshi Naraoka³(¹Hokkaido University; ²JAMSTEC; ³Kyushu University)

【はじめに】隕石など地球外物質に含まれる有機化合物は、生命誕生前の化学進化および生命の起源への寄与が期待されており、古くからその種類や量、同位体組成に関する研究が進められてきた。2020年12月、小惑星探査機「はやぶさ2」によって炭素質小惑星リュウグウ試料が地球にもたらされ、地球外物質中有機物の研究が新たな展開を迎えている。6つの初期分析チームの一つ、可溶性有機物分析チームでは、20種以上のアミノ酸や2万種に及ぶ炭素、水素、酸素、窒素、硫黄などから構成される有機物などの検出に成功し、炭素質小惑星リュウグウ試料中の多様な分子分布を明らかにした (Naraoka et al. 2023)。本講演では、リュウグウ試料中の核酸塩基など窒素複素環化合物に焦点を絞り、これまでに得られた成果を紹介する。

【分析】小惑星探査機「はやぶさ2」によって採取された炭素質小惑星リュウグウ試料 A0106 (第1回タッチダウンで採取。おもに最表層に由来) および C0107 (第2回タッチダウンで採取。おもに地表下に由来) をそれぞれ 10mg 程度使用し、110°Cで熱水抽出した。抽出物をさらに酸加水分解し、適切な前処理ののち、液体クロマトグラフーオービトラップ型高分解能質量分析計で分析した (Oba et al. 2023)。450°Cで加熱したサーペンティン粉末を用いて分析に伴う汚染を評価し、さらにリュウグウと同様の組成を示す Orgueil 隕石 (CI タイプ) も同様の操作で分析し、リュウグウの分析結果と比較した。さらに、別の A0106, C0107 試料から窒素複素環化合物をメタノールで抽出し、そのアルキル同族体分布も検証した。

【結果・考察】2種のリュウグウ試料の抽出物から、地球上の生命の RNA に必須な核酸塩基の一つ、ウラシル (C₄H₄N₂O₂) と、その2種の構造異性体 (2- or 4-イミダゾールカルボン酸) が検出された (図1)。一方、それらはブランク操作では検出されなかったことから、いずれもリュウグウ試料固有であると確認された。さらに同一抽出物からニコチン酸 (C₆H₅NO₂: ナイアシン, ビタミン B₃ と呼ばれる) とその構造異性体 (イソニコチン酸) も検出された。それら窒素複素環化合物の濃度は A0106 (最表層) より C0107 (地表下) のほうが優位に高く、リュウグウ最表層での紫外線や宇宙線などによる宇宙風化の影響が示唆された。また、Orgueil 隕石抽出物からも同様の窒素複素環化合物が検出されたが、いずれもリュウグウより濃度は高かった。講演では、メタノールで抽出されたその他窒素複素環化合物の分布も紹介し、その成因についても議論する。

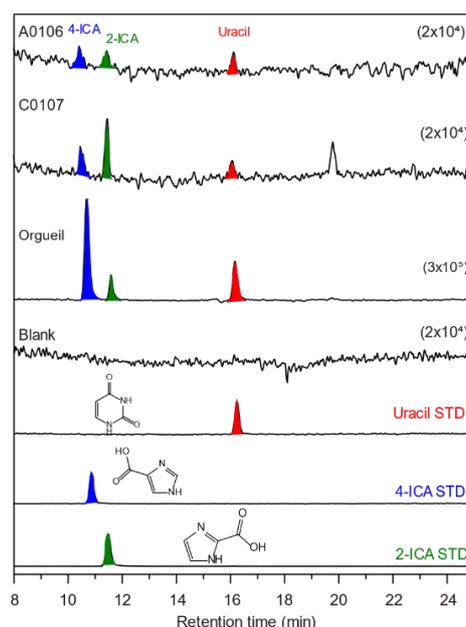


図1. リュウグウ試料, Orgueil 隕石抽出物, 操作ブランクのマスキロマトグラム ($m/z=113.0346$). ICA: イミダゾールカルボン酸。

炭素質隕石中の新規アミノ酸グループの発見と核酸塩基の分子レベル同位体分析法の開発

○古賀 俊貴¹¹海洋研究開発機構**The discovery of a new family of amino acid in carbonaceous meteorites and the method development of molecular-level isotope analysis for nucleobases**○Toshiki Koga¹¹Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC)

炭素質隕石は太陽系形成時の始原的な化学組成を保持した地球外物質であり、数十万にもおよぶ多種多様な有機化合物を含有することが明らかにされてきた[1]。「はやぶさ2」によってサンプルリターンされた小惑星リュウグウの表層試料からも、アミノ酸[2,3]や核酸塩基[4]を含む様々な有機化合物が検出され、生命の構成要素となる有機分子は太陽系の形成過程において普遍的に存在していたことが明らかになった。つまり、地球外物質中の生体関連分子の存在は、自然界における非生物的なプロセスによって生命の材料が生成された唯一無二の地質学的証拠である。そして、それらの生成メカニズムを解明することは、生体関連分子の生成時に必要な化学的条件を特定することに繋がり、原始地球環境において進行可能であった前生物的な化学反応についても制約をもたらすことができるだろう。

以上の研究背景から、演者は九州大学在籍時に炭素質隕石中のアミノ酸の分布とその生成機構についての研究を行った。先行研究において隕石アミノ酸は熱水による抽出物中から主に検出されてきたが、演者はその熱水抽出後の残渣をさらに塩酸で抽出することで、ヒドロキシ基をもつアミノ酸（セリンやスレオニンを含む）の一連の構造異性体を新規の隕石アミノ酸グループとして同定した[5,6]。これらのヒドロキシアミノ酸はアルデヒドとアンモニアの反応で生成されたことから[5,7]、隕石アミノ酸の一部はホルモース型反応によって生成されたことを明らかにした。

近年、DNAやRNA中に含まれる全ての核酸塩基が炭素質隕石から近年検出されたことで[8]、地球外物質中の核酸塩基に大きな注目を集まっている。しかし、その存在量はアミノ酸と比べて小さいため、同位体分析は困難とされてきた。そこで演者は、現在所属する海洋研究開発機構において、高速液体クロマトグラフィーによる標的核酸塩基の単離と微量分析用に改良した元素分析/同位体質量分析法を組み合わせることで、核酸塩基の炭素・窒素同位体比を高精度に測定する手法を開発した[9]。さらに、上述のヒドロキシアミノ酸と同様に、熱水抽出後の隕石試料を塩酸でさらに抽出することで、従来報告されていたものよりも約1桁多い核酸塩基を検出されることを明らかにした[10]。現在、炭素質隕石やサンプルリターン試料中の核酸塩基の炭素・窒素同位体組成を測定する計画が進行中であるため、今後の演者の成果報告に期待していただきたい。

【参考文献】 [1] Schmitt-Kopplin et al. (2010) *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **107**, 2763 [2] Naraoka et al. (2023) *Science* **379**, eabn9033. [3] Parker et al. (2023) *GCA* **347**, 42–57. [4] Oba et al. (2023) *Nature Commun.* **14**, 1292. [5] Koga and Naraoka (2017) *Sci. Rep.* **7**, Article number: 636. [6] Koga et al. (2021) *Meteorit. Planet. Sci.* **56**, 1005–1023. [7] Koga and Naraoka (2022) *ACS Earth Space Chem.* **6**, 1311–1320. [8] Oba et al. (2022) *Nature Commun.* **13**, 2008. [9] Koga et al. *Anal. Chem.* in submission. [10] Koga et al. *GCA.* in submission.

メタンを起点とした表層水圏と深部地下圏との相互作用:放射性炭素から見えた炭素循環

○浦井暖史^{1,2}¹信州大学・²海洋研究開発機構**Insights of the interaction between surface and deep sub-surface hydrosphere using radiocarbon measurements**○Atsushi Urai^{1,2}(¹Shinshu Univ.; ²JAMSTEC)

メタン (CH₄) は地球上で最も還元された炭素であり、初期生命誕生と密接な関わりを持つ分子である。近年では、天然ガス資源として重要性が増す一方で、強力な温室効果ガスとしての側面からも注目されている。地球上で生産されるメタンの約7割は“メタン生成菌”と呼ばれる微生物に由来する。メタン生成菌は嫌気環境に生息する微生物であるが、その多くが未培養であるため、詳細な生態学的知見は限られている。これまでの研究では、環境試料を用いた培養実験や、16S rRNAなどの遺伝子解析が主流であるが、環境中のメタン生成菌の存在量やメタン生成活性といった定量的な評価には不向きである。環境中のメタン生成菌を定量的に評価する方法として、メタン生成菌特有の化合物である補酵素F430を用いた手法がある[1]。補酵素F430は、すべてのメタン生成菌が有する化合物とされており、細胞外に放出されると速やかに異性化が起こる。このため、環境試料中から異性化前のF430を正確に分析することで、生きたメタン生成菌のバイオマスを定量的に議論することが可能となる[2]。

メタン生成菌が生成したメタンは、堆積物や水塊を通じて大気に放出されるが、その過程で大半のメタンが消費されている。これは環境中に存在するメタン酸化菌によるものと推測されるが、その詳細なメカニズムについては不明なままである。本研究では、環境中のメタン動態を解明する方法として、放射性炭素分析 ($\Delta^{14}\text{C}$) に着目した[3]。大気由来の炭素は放射性炭素を豊富に含む一方で、深部地下圏の炭素は放射性炭素が枯渇している。このため、メタン放出の現場を対象とした放射性炭素分析を行うことで、深部で生成された(放射性炭素が枯渇した)メタンが、表層水圏においてどのような酸化プロセスを経て環境中に取り込まれるのかを時空間的・定量的に評価することが可能となる[4]。

本講演では、発表者がこれまで行ってきた深部地下水圏でのメタン生成菌を中心とした微生物群集のバイオマス評価に関する研究について報告する。また、日本で最も断層活動が活発な諏訪湖において、湖底から湧出メタンを中心とした水圏炭素循環について、放射性炭素分析から見えた新たな知見を紹介する。

【参考文献】

- [1] Kaneko et al. (2021) JACS Au 1, 1743-1751.
- [2] Urai et al. (2021) ACS Earth Space Chem., 5, 1-11.
- [3] Yokoyama et al. (2019) Nucl Instrum Methods Phys Res, 455, 311- 316.
- [4] Urai et al. (2022) ACS Earth Space Chem., 6, 1689-1697.

水圏の溶存有機物の分子組成および多様性の規定要因に関する研究

○木田 森丸

神戸大学大学院農学研究科

On factors influencing the molecular composition and diversity of dissolved organic matter in aquatic environments

○Morimaru Kida

(Soil Science Laboratory, Graduate School of Agricultural Science, Kobe University)

溶存有機物 (DOM) はその高い移動性と機能 (金属錯体, 太陽光吸収, 微生物へのエネルギー供給等) が相まって, 土壌・陸水・海洋生態系における重要な要素のひとつである. その機能は分子種に依存するため, DOM の分子組成解析は有機地球化学をはじめとして地球科学および環境科学における重要な研究テーマである. 私は学生時代から現在まで一貫して土壌・陸水環境中の有機物の動態・組成等を解析してきた. 修士・博士課程ではマングローブ林の有機物動態に関する研究を主体に, 琵琶湖・タイ・スコットランド・モンゴル・ロシア・南極の湖沼・河川と広範な陸水環境における DOM の研究をおこなった. 古典的技術の発展と新技術の応用に加え, それぞれの環境の特徴を活かした DOM の分子組成および分子レベルでの多様性 (Chemodiversity) に関する研究を展開してきた.

特に, 第 58 次日本南極地域観測隊に同行して東南極の宗谷海岸露岩域の湖沼・河川においておこなった一連の研究 (博士・ポスドク時代) で特筆すべきは, 湖沼 DOM の Chemodiversity に関して新しい知見を与えたことである (Kida et al. 2019; 2021; 2023). 多様な起源と変質を反映して DOM の組成が複雑であること自体は古くから知られていたが, その多様性の解析は従来十分ではなかった. 近年, 生態学の Biodiversity を解析する手法が DOM の Chemodiversity 解析に適用され, Chemodiversity は海洋における DOM の長期スケールの残存性の原因であることや, 細菌群集と相互に影響することで湖の生態系機能を制御することなどが明らかになりつつある. しかし, 天然水中の DOM の Chemodiversity を規定する要因はほとんど解明されていない. 私は, 人為影響・陸域物質の影響がほとんどなく, 同一気候環境下に存在する南極露岩域の湖沼群を利用し, 微生物由来 DOM の Chemodiversity の発達程度およびその規定要因の解明に取り組んでいる. 蛍光分光法 (EEM-PARAFAC) および核磁気共鳴法 (^1H NMR), フーリエ変換型の超高分解能質量分析 (FT-ICR MS) を用い, 多面的・高解像度に DOM の分子組成を評価し, さらに多変量解析手法を駆使して DOM の分子組成と環境要因との関わりを明らかにした. その結果, DOM のベータ多様性 (湖沼間の差異) が湖沼間の空間的距離よりも水質の非類似性によってもたらされることなど, 新規の知見を見出した.

本発表では, これまで行ってきた一連の研究を紹介しつつ, 南極露岩域における研究に焦点を当て, DOM の分子レベルでの多様性がどのように規定されるのかについて報告したい. さらに, 現在進行中の DOM-細菌叢の共変動の解明に関する研究についても紹介したい.

(引用文献)

Kida et al. (2019). *Water Research* 163, 114901Kida et al. (2021). *Environmental Science & Technology* 55, 10175-10185Kida et al. (2023). *Environmental Science & Technology* 57, 5464-5473

アミノ酸の窒素同位体比を用いた生物地球化学および生態学の研究

力石嘉人 (北海道大学低温科学研究所)

Stable isotope ratios of amino acids for advancing studies in biogeochemical and ecological cycles

Yoshito Chikaraishi (Hokkaido University)

自然界の生態系は、生物間の捕食-被食関係が極めて複雑に絡み合って構成されており、その全容を正確に把握することは難しい。そこで生態学分野では、生態系ピラミッドにおける生物の位置を定量的な数字で捉える「栄養段階」という概念を導入し、複雑な生態系を単純化して理解してきた。そして、栄養段階を知ることで、生物の「食性」のみならず、生態系における「各々の生物の役割」や、地球環境の変遷および人間活動が「生物・生態系に与える影響」などを評価してきた。とくに1980年代に、捕食者の窒素同位体比 ($\delta^{15}\text{N}$ 値) が餌に比べて3~4%上昇することが見いだされ (Minagawa and Wada, 1984), $\delta^{15}\text{N}$ 値から栄養段階の推定が可能になると、これらの研究が世界中で展開されるようになった。一方で、当該手法は、複数の生物の $\delta^{15}\text{N}$ 値を比較する必要があるが、寿命が異なる生物では保存されている同位体比情報が時空間的に異なることが多く、推定結果に大きな誤差 ($\pm 1\sim 2$) をもたらす、という課題を抱えていた。

この課題に対して、発表者らは、2007~2009年にかけて、生物の栄養段階を従来の方法より優れた精度 ($\pm 0.1\sim 0.2$ の誤差) で推定する手法として、アミノ酸の窒素同位体比に基づく生物の栄養段階解析法を提案した (例えば, Chikaraishi et al., 2007, 2009; McCarthy et al., 2007; Popp et al., 2007)。これは、被食-捕食関係において、捕食者の窒素同位体比 ($\delta^{15}\text{N}$ 値) の上昇率が、アミノ酸の種類によって異なること (例えば, グルタミン酸では+8.0%, フェニルアラニンでは+0.4%) を利用し、一次生産者の情報なしに「単一の個体から栄養段階を求める手法」である。実際に、アミノ酸の $\delta^{15}\text{N}$ 値と栄養段階の関係は式1で与えられる:

$$\text{栄養段階} = (\delta^{15}\text{N}_{\text{グルタミン酸}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{フェニルアラニン}} + \beta) / 7.6 + 1 \quad (\text{式1})$$

β は、水棲生態系で-3.4, 陸上 (維管束植物) 生態系で+8.4

また、捕食者の $\delta^{15}\text{N}$ 値の上昇率が、脱アミノ化反応の第1ステップ (脱アミノ化酵素とアミノ酸のアミノ基の結合反応: Takizawa et al., 2020) の速度論的同位体分別 (レイリーモデル) で説明できることから (Goto et al., 2018) 捕食者体内での脱アミノ化反応のフラックス (= 捕食者が餌由来のアミノ酸を、何%分解し、どの程度のエネルギーを得たのか) を求めることも可能になり (式2), 「地球生物圏における有機物・エネルギー循環」等の研究に応用されている:

$$\delta^{15}\text{N}_t = (1000 + \delta^{15}\text{N}_0) \times F^{(\alpha-1)} - 1000 \quad (\text{式2})$$

$\delta^{15}\text{N}_0$ と $\delta^{15}\text{N}_t$ は、それぞれ代謝前後の同位体比, α は同位体分別係数

本講演では、アミノ酸の安定窒素同位体比の測定法の開発と方法論の確立を経て、生物の栄養段階推定、およびグルタミン酸の窒素同位体比を用いたエネルギー消費量の推定の原理と、関連する代表的な応用研究を紹介したい。

FT-ICR MS による琵琶湖溶存有機物の季節・深度別の分子組成解析○大平麻有里¹・山口保彦²・岡寄友輔³・西村裕志⁴・木田森丸¹¹神戸大学大学院農学研究科・²琵琶湖環境科学研究センター・³京都大学化学研究所・⁴京都大学生存圏研究所**Molecular composition of dissolved organic matter in Lake Biwa by season and depth analyzed using FT-ICR MS**Ayuri Ohira¹, Yasuhiko Yamaguchi², Yusuke Okazaki³, Hiroshi Nishimura⁴, Morimaru Kida¹¹ Graduate School of Agricultural Science, Kobe University, ² Lake Biwa Environmental Research Institute,³ Institute for Chemical Research, Kyoto University, ⁴ Research Institute for Sustainable Humanosphere, Kyoto University**【はじめに】**

溶存有機物 (DOM) の水圏における役割はその分子組成に大きく依存するため、近年、DOM組成とその影響要因が研究の焦点となっている。しかし、DOMは微生物による代謝産物やそれらが環境中で生物的・非生物的な様々な反応を受けて生成する化合物の不均質な混合物であるため、DOMの質と動態を分子レベルで理解することは困難であった。フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴型質量分析計 (FT-ICR MS) は、他の質量分析と比較して高分解能・高精度な分析が可能で、DOMを構成する分子式の多くを直接分離同定が可能である。我々は、2022年度から琵琶湖においてDOMと細菌叢との共変動を解明することを目的として研究を開始している。本発表ではその途中経過として、琵琶湖DOMをFT-ICR MSで分析し、季節・深度別の分子特性並びに影響を与える環境要因について解析した結果を発表する。

【方法】

2022年4月から9月まで、琵琶湖北湖の17B地点 (水深89 m) において水深5 m、水温躍層、60 m、85 mで毎月湖水試料を採取した。試料は孔径0.1 μmのフィルター (Omnipore) で濾過した後、1M HClでpH2に酸性化し、Agilent Bond Elut PPL樹脂を用いて固相抽出法により脱塩・濃縮した。濃縮試料を水メタノール50%中に最終濃度20 mgC/Lで調整し、FT-ICR MSを用いてブロードバンドスペクトルを測定し、合計3319の分子式を得た。得られた各ピークの相対強度に基づくBray-Curtis非類似度を計算し、主座標分析 (PCoA) を行い、DOMの季節・深度による組成変化を明らかにした。DOMのα多様性の指標として、分子式の数 (D_R)、シン普森の多様度指数 (D_A)、Raoの二次エントロピーによる、分子特性に基づく機能的多様性 (D_F) を算出した。

【結果と考察】

PCoAでは、PCoA1軸 (37.7%) とPCoA2軸 (23.3%) による二次元平面で分子式の強度変動に基づくBray-Curtis非類似度の61%を説明した。季節によらず、試料採取深度に伴う分子組成の変化が観察され、表層試料はH/Cが高い不飽和化合物の割合が高いことから、タンパクや炭水化物、脂質に富む自生性のDOMの影響を受けていることが示唆された。一方で、深層試料はH/Cが低く芳香族性成分の割合が高いことから、細菌によって易分解性有機物の消費・分解を受けたDOMが卓越していることが示唆された。また、4月から9月にかけて D_A 及び分子量や芳香族度、酸化度等に関する分子特性の D_F が増加し、DOMの分子組成が多様化したことが示された。

好熱好酸性アーキア脂質コアに特異な炭素環化合物の生合成中間体の追跡

○吉森 圭吾¹・山内 敬明²¹九州大学大学院理学府・²九州大学大学院理学研究院Pursuing biosynthetic intermediates of carbon ring compounds
specific to thermophilic archaeal lipid cores○Keigo Yoshimori¹, Noriaki Yamauchi²⁽¹ Graduate School of Science, Kyushu University; ² Faculty of Science, Kyushu University)

【はじめに】

好熱好酸性アーキア *Sulfolobus* 属は、特徴的なGDCT (glycerol dialkyl calditol tetraether) (図1) を主要な膜脂質とし、末端には耐熱耐酸性に寄与している炭素環化合物, カルジトール (図2) がエーテル結合している. このカルジトールの生合成経路について報告例[1][2]はあるが, 直接的な生合成の中間体単離等の報告はない. そこで本研究では, 通常の培地と6位を重水素化した標識グルコース ([6,6-²H₂]グルコース) を添加した培地を作成し, *Sulfolobus* を培養した. 両者の培養液部分を分析・比較することで, カルジトール生合成の中間体と思われる, カルジトールの炭素五員環部分 (図3) に関連する化合物が *Sulfolobus* で生産され膜外に放出されるか確認した.

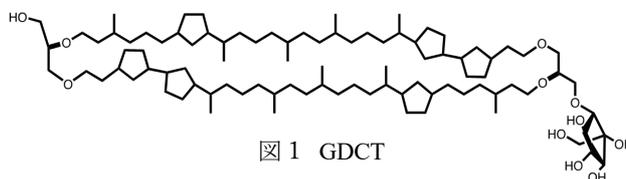


図1 GDCT

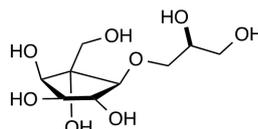


図2 カルジトール

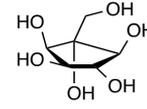


図3 カルジトールの炭素五員環部分

【実験】

インキュベーター内で培養 (pH 2.0, 70 °C, 2 weeks) した *S. acidocaldarius* (JCM 8929) の培地を遠心分離 (5500 rpm × 20 min) し, 上澄み液のタンパク質を除去した. アセチル化後, ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC/MS 分析) を行った. 重水素標識グルコースを添加した培地についても上記と同様の手法で操作・分析を行い, 通常のものと比較した.

【結果と考察】

GC/MS 分析の結果, 両者の培養液中から挙動と質量分析スペクトルがカルジトールの炭素五員環部分に類似した化合物 (本研究の対象化合物) が得られた. また, 重水素標識グルコースを添加した培養液中の対象化合物は, 通常の培養液中のものに比べ, 特徴的な質量数 (m/z 126, 168, 373) よりも1や2大きな質量数の相対強度が高い値を示した. これは, 添加した標識グルコースの重水素が *Sulfolobus* に取り込まれたことを示唆している. 以上のことから, 対象化合物は, *Sulfolobus* によって生成された, カルジトールの炭素五員環部分の水酸基の立体化学が異なる化合物だと思われる. 一方で, Zeng らの結果[2]は, カルジトールの炭素五員環部分が培養液中に単体では存在しない可能性を示唆しており, 本研究の対象化合物が, カルジトール生合成とは別の反応機構や経路から生成された可能性も否定できない. 今後は, 培養液中に存在する対象化合物を単離し構造を決定することで, カルジトールとの関連性についてさらに研究を進める予定である.

【参考文献】

[1]N. Yamauchi, N. Kamada, H. Ueoka, Chem. Lett., 35, 1230 (2006) [2] Zhirui Zeng, Xiao-Lei Liu, Jeremy H. Wei, Roger E. Summons, and Paula V. Welander, Calditol-linked membrane lipids are required for acid tolerance in *Sulfolobus acidocaldarius*, *PNAS*, **115** (51) 12932-12937 (2018)

C₂₀-C₂₅ジエーテル “異性体” を作る好塩性アーキアの塩濃度による脂質成分変化○朝倉 和也¹・山内 敬明²¹九州大学 大学院理学府・²九州大学 大学院理学研究院Changes in lipid composition under salinity conditions in halophilic archaea that synthesize C₂₀-C₂₅ diether "isomers"○Kazuya Asakura¹, Noriaki Yamauchi²¹Graduate School of Science, Kyushu University, ²Faculty of Science, Kyushu University)

【はじめに】

アーキアは真核生物・真正細菌に並ぶ生物界を3つに分類したドメインのうちの1つである。好塩性アーキアの一部は、コア脂質としてC₂₀-C₂₀ジエーテルやC₂₀-C₂₅ジエーテルを持つことが知られている。その中でも、C₂₀-C₂₅ジエーテルは、現在、好塩性環境を示すバイオマーカーとしての利用が検討されている[1]。本研究では、コア脂質としてC₂₀-C₂₅ジエーテルを合成する好塩性アーキアを異なる3つのNaCl濃度で培養し、脂質組成とNaCl濃度の関係を調べることを目的とした。

【試料と実験手順】

Halorhabdus utahensis (JCM11049)を14、20、27% NaClで培養し、遠心分離機で集菌した。その後、H₂O 15 ml、MeOH 40 ml、CHCl₃ 20 mlを加えて攪拌した。遠心分離し、上澄み液にH₂O 20 ml、CHCl₃ 20 mlを加え有機層を抽出した。0.5 M KOH MeOH : H₂O (1:3 v/v)を15 ml加えて1時間還流し、hexane : CHCl₃ (4:1 v/v) 25 mlで4回抽出し、Na₂SO₄を加えた。ろ過した後、ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を留去した。ここにBSTFA-TMCS(99:1)を50 μL加え、誘導体化(シリル化)し、ガスクロマトグラフィー質量分析(GC/MS)を行った。

【結果と考察】

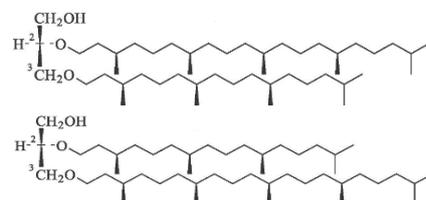
GC/MS分析の結果、*Halorhabdus utahensis*が合成する脂質の組成がNaCl濃度の違いにより変化することが確認できた。

27% NaClで培養した株ではC₂₀-C₂₀ジエーテルは検出されなかったが、20%、14%とNaCl濃度が低くなるにつれてC₂₀-C₂₀ジエーテルが増加していることが確認できた。

また、C₂₀-C₂₅ジエーテルについて、先行研究[2]ではNaCl濃度に比例し、不飽和の割合が高くなる報告されていた。しかし、本研究では、不飽和の割合は14% NaClで46%、20% NaClで78%、27% NaClで64%となり、比例関係ではなかった。さらに、優勢なC₂₀-C₂₅ジエーテルの構造が培養時のNaCl濃度の違いによって異なることが確認できた。至適NaCl濃度(27%)で培養した際には、C-3位C₂₀-C₂₅ジエーテルのみが検出されたが、NaCl濃度が低くなるにつれてC-2位C₂₀-C₂₅ジエーテルの割合が増加していた。

これらのことから、*Halorhabdus utahensis*は、今まで報告されていたC₂₀-C₂₅ジエーテルの不飽和の割合を変化させるだけでなく、C₂₀-C₂₅ジエーテルの異性体やC₂₀-C₂₀ジエーテルを合成することで、NaCl濃度の変化に適応していると考えられる。

【参考文献】

[1] Vandier et al., *Organic Geochemistry*, 159, 104276, (2021)[2] Dawson et al., *Organic Geochemistry*, 48, 1-8, (2012)

図：C-2位C₂₀-C₂₅ジエーテル(上)、
C-3位C₂₀-C₂₅ジエーテル(下)

アミノ酸の異性体レベル同位体比分析の新たな方法と展開

○孫 語辰^{1,2}, ブラットマン トーマス³, 小川 奈々子¹, 石川 尚人¹, 高野 淑識¹, 大河内 直彦¹
¹海洋研究開発機構・²東京大学大気海洋研究所・³スイス連邦工科大学チューリッヒ校地質研究所

New method and perspectives of amino acid enantiomer-specific isotope analysis

○Yuchen Sun^{1,2}, Thomas M. Blattmann³, Nanako O. Ogawa¹, Naoto Ishikawa¹, Yoshinori Takano¹,
Naohiko Ohkouchi¹

(¹Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology; ²Atmosphere and Ocean Research Institute,
The University of Tokyo; ³Geological Institute, ETH Zurich)

Most amino acids in nature have two enantiomers. While life mainly synthesizes and uses L-amino acids, D-amino acids also widely exist, especially in microbial cell walls, fossils and extraterrestrial materials. Stable carbon and nitrogen isotope ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$) analyses of amino acid enantiomers have been used to study the sources and fate of amino acids in microbial ecology, archeology and cosmochemistry. However, applications of enantiomer-specific $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ analyses are still limited due to analytical difficulties. Although a few methods based on gas chromatography (GC) have been developed (Silfer et al., 1991; Takano et al., 2009), they require a chemical derivatization of amino acids, which limits the number of analyzable amino acid enantiomers and causes an error propagation in data calibration, especially for carbon isotope measurements.

In this study, we developed a new method for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ analyses of underivatized amino acid enantiomers simultaneously, based on the chiral separation by high performance liquid chromatography (HPLC) and isotope measurement by elemental analyzer/isotope ratio mass spectrometry (EA/IRMS). To our knowledge, this is the first example of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ analyses of underivatized amino acid enantiomers. L- and D-enantiomers of each amino acid were isolated using a chiral HPLC column, ReproSil Chiral-AA column (Dr. Maisch, Germany). It has a stationary phase based on cyclic antibiotic teicoplanin aglycone, a novel type of chiral selector. After the post-column purification, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values of isolated enantiomers were determined individually by a modified EA-IRMS system with high sensitivity (Ogawa et al., 2010). We successfully achieved the separation of L- and D-enantiomers of 15 proteinogenous amino acids (Ala, Val, Phe, Leu, Glu, Asp, Ser, Arg, Pro, Tyr, Ile, Thr, Met, Lys, His), with all D-enantiomers eluting before respective L-enantiomers. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values of amino acid enantiomers were not changed after HPLC separation, indicating a good reliability of analyses. By coupling this column with a multidimensional HPLC system for isolating individual amino acids (Sun et al., 2023), we analyzed L- and D-amino acids in natural samples, such as peptidoglycan isolated from a gram-positive bacterium *Bacillus subtilis*. In this presentation, I will show the details of the method, perspectives regarding the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ heterogeneity of L- and D-amino acids in nature, and future applications of this method.

References

- Silfer et al. (1991), *Anal Chem.* 63, 370–374.
Takano et al. (2009), *Anal Chem.* 81, 394–399.
Ogawa et al. (2010), *Earth, Life, and Isotope.* 339–353.
Sun et al. (2023), *Rapid Commun Mass Spectrom.* 37, e9602.

アラニンの脱アミノ化に伴う窒素同位体分別

○滝沢 侑子 (北海道大学 低温科学研究所)

A nitrogen isotopic fractionation factor during the enzymatic deamination of alanine

○Yuko Takizawa (Hokkaido University, takizaway@lowtem.hokudai.ac.jp)

アミノ酸分子レベルの窒素同位体比測定法は、2007年に提案されて以降、生態系における生物の栄養段階推定や、資源利用を理解するために用いられている。解析においては、フェニルアラニンとグルタミン酸の組み合わせが利用されることが多く、これは、生体内において「フェニルアラニンの窒素同位体比を変えるプロセスは主要ではないこと」と「グルタミン酸の窒素同位体比は“脱アミノ化”によって大きく変化すること」に因る。特に後者については、2018年に「脱アミノ化量と窒素同位体比濃縮の関係性がレイリーモデルに則ること」が証明されて以降、グルタミン酸の同位体比は「グルタミン酸の分解量」、ひいては分解に伴い放出されるであろう「エネルギー」の利用量として解釈可能であるとされ、生体内や生物間におけるエネルギーの授受を理解する目的とする研究にも用いられるようになった。

しかしながら、生体内で利用：具体的には「分解および合成が可能」なアミノ酸は、グルタミン酸に限らない。例えば真核生物にとって、アラニンやグリシン等も Trophic (分解：脱アミノ化される) アミノ酸、かつ非必須 (合成できる) アミノ酸であるにも関わらず、それらの「分解量と同位体比濃縮の関係性」は、未だ明らかにされていない。更に言えば、アラニンやグリシンは、真核生物の中央代謝系における嫌氣的代謝プロセス (例えば、解糖系や発酵など) の主要なリソースであるにも関わらず、そこに関する情報に一切アクセスできないという現状がある。

生体内におけるエネルギー利用の全貌の包括的な理解、そして、食う-食われる等に代表される生物間相互作用をより精度良く解明するために、本研究では、アラニンを対象に、アミノ基交換反応の初期プロセスである「酵素によるアラニンの脱アミノ化」を再現し、この反応がレイリーモデルに則るものであるかどうか検証をおこなった。実験では、酵素によるアラニンの脱アミノ化をおこなうために、アラニン (同位体比既知) および、 α ケトグルタル酸、酵素：アラニン-アミノトランスフェラーゼを、37°Cのバッファー (pH=7.6) の中で反応させた。

実験からは、酵素によるアミノ酸の脱アミノ化は一次反応であり、レイリーモデルによる検証によると、同位体分別係数 (α) は 0.9928 であるとわかった (Fig. 1)。得られたこの α 値を用いて、アラニンの窒素同位体濃縮からアラニンの脱アミノ化量を定量的に評価することが可能になった (例えば、反応前から反応後にかけて 9‰の同位体濃縮が起きていた場合、アラニンの分解量は反応前と比較して70%起きていたと説明できる)。

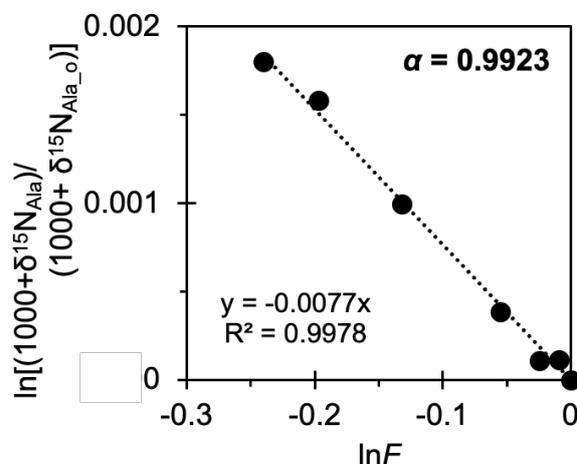


Fig. 1 レイリーモデルを用いた酵素によるアラニンの脱アミノ化反応の検証

シダ植物 *n*-alkane でみられる組成の多様性と炭素同位体比○後藤(桜井) 晶子¹¹京都大学 生態学研究センター**Diversity in the molecular and isotopic compositions of *n*-alkanes in ferns**○Akiko S. Goto¹¹(The Center for Ecological Research, Kyoto University)

長鎖*n*-alkaneは、陸上高等植物の葉ワックスを構成する有機化合物である。化学的に高い安定性を持つため地層や堆積物中での続成変化の影響を受けにくく、その分子組成や安定同位体比には、植物葉での合成時の環境情報が保存されていると考えられている。このことから、地質学的試料で得られる長鎖の*n*-alkaneは、陸上高等植物由来のバイオマーカーとして認識され、その分子組成や安定同位体比は、古環境や古植生などを復元する有効なツールとして古くから利用されてきた。一方で、私たちが有する*n*-alkaneの分子組成・安定同位体比に関する現在の知見は、被子植物からの情報に極端に偏っている。今日では植物の9割以上が被子植物であり、偏りはその数の多さを反映したものでもあると考えられるが、年代を遡り被子植物の出現前、裸子植物やシダ植物が繁茂していた時代の研究において、この情報の偏りは、古環境・古植生の復元精度を大きく低下させる要素になっている。実際に、裸子植物の葉中に含まれる*n*-alkaneの総量は、被子植物のものに比べて著しく少ないことが報告されており、また炭素同位体比も被子植物のものとは異なる（一般的に、裸子植物の $\delta^{13}\text{C}_{\text{Bulk}}$ は被子植物よりも高い値を持っている）。さらに、シダ植物やコケ植物が有する*n*-alkaneの量や分子組成、安定同位体比については、現在ほとんど明らかにはなっていない。

そこで本研究では、これまでほとんど調べられてこなかったシダ植物について、目レベルでの分類および形質の違いに着目して*n*-alkaneの分子組成と炭素同位体比を測定した。シダ植物葉に含まれる*n*-alkaneの総量は、乾燥重量1gあたり10 μg ~150 μg 程度で、試料間での大きなばらつきがみられている。この総量は、被子植物の葉中に含まれる*n*-alkaneと比較すると全体的にかなり少ない傾向であった。また、いずれの試料でも奇数炭素鎖に優位性がみられるが、分子分布は試料間で大きく異なっていた。炭素同位体比については、含有量の少なさから測定できるものが限定されたが、-38‰~-30‰の範囲の値を示し、奇数炭素鎖の*n*-alkaneが偶数鎖のものよりも低い値を示す傾向が確認された。本発表では、予察的な測定の中で見出したシダ植物の葉*n*-alkaneに関するいくつかの特徴について報告する。

上黒岩遺跡 (愛媛県) 出土土器の残存脂質分析

- 宮田佳樹・宮内信雄・小澤仁嗣 (東京大学総合研究博物館)・堀内晶子 (国際基督教大学)
 ・西田泰民 (新潟県立歴史博物館)・小林謙一 (中央大学)

Lipid residues analysis in Jomon pottery excavated from Kamikuroiwa site

Yoshiki Miyata, Nobuo Miyauchi, Hitoshi Ozawa (The Univ. of Tokyo), Akiko Horiuchi (ICU),
 Yasutami Nishida (The Niigata pref. Mus. His.) and Kenichi Kobayashi (Chuo Univ.)

愛媛県上浮穴郡久万高原町上黒岩にある上黒岩岩陰遺跡は、1961年から1970年まで、5次にわたる発掘調査が行われた四国山地の山間部にある旧石器時代から縄文時代を代表する岩陰遺跡である。縄文時代早期の押型文土器や剥片石器、凹石、カワニナなどが発見されているものの、この山間の岩陰で当時の人々がどんなものを煮炊きしていたのかは不明である。本研究では、土器胎土に吸着した脂質のバイオマーカー分析、分子レベル炭素同位体組成を測定し、土器で煮炊きされた食材を復元し、山間の岩陰遺跡での古食性を考えることを目的とする。

今回分析したのは、上黒岩岩陰遺跡から出土した、縄文時代早期から前期にかけての土器5点、縄文 (時期未定) 土器2点である。縄文時代早期から前期 (縄文時代の時期確定できない試料も含む) にかけての上黒岩遺跡から出土した土器の分子レベル炭素同位体組成を、現生日本産生物群データと比較して、プロットした (図)。分析結果は、イノシシなどの非反芻動物や淡水魚、シカなどの反芻動物の領域、及び、その周辺領域にプロットされた。バイオマーカー解析の結果は、フィタン酸、TMTDなどのイソプレノイド類が検出されてはいるものの、不飽和脂肪酸が270℃、及び、300℃以上に加熱されて生成されるアルキルフェニルアルカノイックアルカン酸類 (APAAs) は全く検出されておらず、水棲動物の影響はあまり大きくないようである。また、全ての試料から、植物性のマーカーである中・長鎖炭化水素、超長鎖飽和脂肪酸が検出され、動物性のコレステロールも3試料から検出され、陸獣の影響がうかがわれた。したがって、バイオマーカー解析の結果は、分子レベル炭素同位体組成の分析結果とは調和的であった。

発表では、同時代の考古学的なコンテキストの異なる列島の縄文前半期の遺跡と比較して、四国山地の山間部の遺跡での煮炊き内容物を検討する。

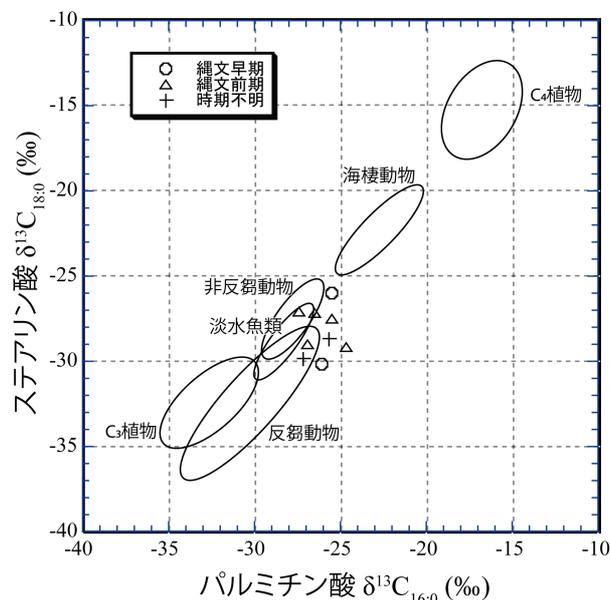


図. パルミチン酸、ステアリン酸の分子レベル炭素同位体組成を、現生日本産生物データと比較。現生生物から推定される各端成分の領域を楕円で示した。

過去 146 万年にわたる東インドの草と火の歴史

○山本正伸¹・スティーブ・C・クレメンズ²

¹北海道大学・²ブラウン大学

Grass and fire history in east India over the past 146,000 years

○Masanobu Yamamoto¹ and Steven C. Clemens²

(¹Hokkaido University; ²Brown University)

地球温暖化と CO₂ 施肥が熱帯サバンナをどのように変化させるか地球規模の炭素循環研究の中心的課題として注目されている。古環境研究は、この疑問に答えるアプローチの一つである。本研究では、ベンガル湾 IODP 1446 地点の堆積物コア中の長鎖 n-アルカン (LCNA)、五環トリテルペンメチルエーテル (PTME)、多環芳香族炭化水素 (PAH) の分析結果と長鎖 n-脂肪酸の炭素 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{FA}}$; Yamamoto et al., 2022) と水素 ($\delta\text{D}_{\text{FA}}$; McGrath et al., 2021) の同位体比の既報データに基づき、過去 146 万年間のインド東部のサバンナ植生における野火とイネ科植物量の変動の原因を考察する。

PTME/LCNA 比は軌道強制に応答して変動し、 $\delta\text{D}_{\text{FA}}$ が負方向にシフトしたとき、高い傾向がみられた。これは降水量の多いときに草/木の比率が高かったことを意味する。この傾向はジメチルフェナントレンの異性体組成からも確認できた。この結果は、雨期の降水量よりも乾季の水不足が森林被覆を制限しており、雨期の降雨が草の量を増加させることを示唆している。一方で、PTME/LCNA 比の変動は $\delta^{13}\text{C}_{\text{FA}}$ 変動および大気 CO₂ 濃度変動と相関が悪く、大気中の CO₂ 濃度は C₃/C₄ 植生比には影響していたが (Yamamoto et al., 2022)、草/木の比率を決める主要要素ではなかったことが示された。

PAH 濃度の変動は PTME 濃度、 $\delta\text{D}_{\text{FA}}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{FA}}$ の変動と弱い相関を示すが、草木比、降水量、C₃/C₄ 植生比、CO₂ 濃度のいずれも火災頻度の決定的な変動規制因子であるとは認められなかった。サバンナでは火災が草原の形成を維持しているとする仮説があるが、本研究の結果はそれを積極的には支持しない。

以上の結果は、CO₂ 施肥がサバンナの森林被覆を増加させるという仮説を支持するものではない。むしろ、雨期の降水量の今後の変化が、サバンナの草被覆度において重要であることを示唆している。