

分子レベル安定炭素同位体比を用いた有機化合物の地球表層における地球化学サイクル

Geochemical cycles of organic compounds on earth's surface using stable carbon isotopes of individual molecules

奈良岡 浩 Hiroshi Naraoka

東京都立大学理学部化学科助手 Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University

Abstract: Carbon isotopic compositions of individual organic compounds (compound-specific isotopic analyses, CSIA) in sediments provide important information to clarify their sources and the geochemical cycles on the earth as well as reconstruction of ancient earth's environment and biogeochemical processes. For example, long-chain n-fatty acids (LCFAs; C₂₀ to C₃₀) are often used to infer a terrestrial higher plant input to marine sediments through riverine or aeolian transport, because they are usually predominant components in higher plant wax. Because terrestrial organic matter is typically depleted in ¹³C relative to marine one, CSIA should be useful to clarify the sources in marine sediments and test the hypothesis. In this study, several marine sediments in north-western Pacific Ocean along Japanese Island were examined for their concentrations and stable carbon isotopic compositions. LCFAs are depleted in ¹³C relative to TOC by about 5 to 12 ‰. The compositions are similar between C₂₀ and C₂₆, and showed an depletion in ¹³C up to 6 ‰ with increasing chain length to C₃₀. From riverine to open marine sediments the corresponding n-fatty acids are gradually rich in ¹³C by 6 ‰, and relatively uniform in open marine sediments. The isotope distribution also has good correlations with isotope ratios of TOC, C/N ratios, and concentrations of sedimentary cutin- and lignin-derived organic compounds which may be characterized on terrestrial plants. The isotope distribution can be apparently explained by a mixing of two end members that varies from river to ocean. The results may indicate that the LCFA is associated with productivity in a marine environment as well as in a terrestrial environment in contrast to a previous hypothesis that LCFA in marine sediments is derived from terrestrial plants.

1. 研究目的

近年、大気中の二酸化炭素ガス濃度増加に伴う地球環境変動が注目されている。環境変動を明らかにするためには地球表層における元素循環を明らかにする必要がある。特に炭素は生物の主要構成元素であり、環境中で有機炭素、炭酸塩および二酸化炭素ガスなどとして存在し、地球化学サイクルを理解する上で重要である。

炭素には質量数 12 と 13 のものが安定同位体として存在し、種々の過程でその比が変動する(同位体分別)。例えば、光合成では優先的に質量数 12 の炭素が生物体に取り込まれるために体内の有機炭素は周囲の炭素に比較して同位体的に軽くなる。このような同位体分別を利用して、炭素の地球化学サイクルを明らかにすることが可能である。

現在まで有機炭素の同位体比は試料中の全体値(バルク値)として測定されてきたが、バ

ルク値では種々の履歴（例えば、碎屑成分の混入や続成作用）を持った混合値しか得られなかった。最近、新しい装置の開発により有機分子レベルでの安定炭素同位体比測定が可能となり、環境変動を如実に反映する一次生産有機物に関する情報を得られるようになった。この装置はガスクロマトグラフと同位体比質量分析計をマイクロボリューム燃焼炉を介して直結したもの（ガスクロマトグラフ燃焼安定同位体比質量分析計、以下 GC/C/IRMS）で数十ノモル程度の個々の分子についての炭素同位体比測定が可能である。

本研究の目的は新しい研究手段を用いて、今までとは質的に異なった情報を得ることによって、地球表層上における有機化合物の地球化学サイクルについての従来のモデルを見直し、新しい考えを構築することである。さらに地球環境変動についても有機地球化学の立場から詳細な解析が可能となり、環境変動に対して生命活動がどのように対応してきたかについても新しい知見が得られる。

2. 研究経過

堆積物中の一次生産有機物のひとつとして脂肪酸の炭素同位体比を分析した。生体中で脂肪酸は細胞膜構成物質、エネルギー代謝物質として重要であり、堆積物など環境試料中にも幅広く存在する。その炭素数が20から30のような長鎖脂肪酸は陸上高等植物の葉などのワックスの主要構成成分であるため、陸上高等植物のバイオマーカー分子と考えられてきた。そのため現在まで海洋堆積物中の長鎖脂肪酸は陸から運ばれたものの指標化合物として議論されてきた。例えば、Prahlら(1989)は中央太平洋堆積物中の全有機炭素量中の長鎖脂肪酸の占める割合から陸から大気輸送された有機物量を見積もった。今回、河川、湾内と海洋堆積物中の長鎖脂肪酸の分子レベル炭素同位体比を測定し、バイオマーカー分子としての有用性および海洋一次生産における意義について研究を行った。試料中の長鎖脂肪酸は KOH/MeOH によって抽出し、メチルエステル化後、カラムで飽和脂肪酸を分画した。炭素同位体比は標準炭素（白亜紀炭酸塩化石 PDB）に対する千分偏差（‰）で表示される。

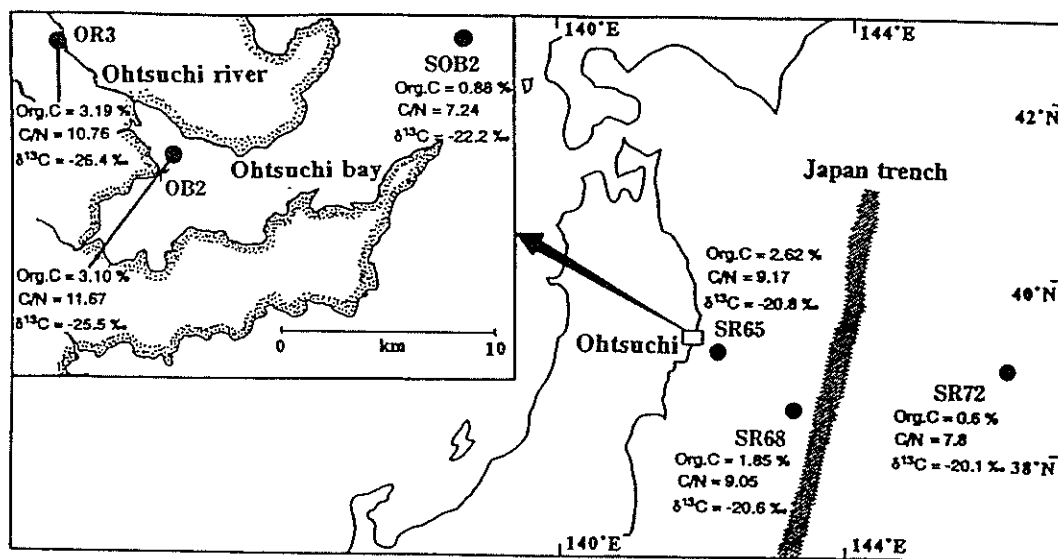


図1 サンプル採取地点と全有機炭素量、有機炭素/窒素比（重量比）、全有機炭素同位体比

3. 研究成果

堆積物採取地点、およびそれらの有機炭素量、C/N 比（重量比）および全有機炭素（TOC）同位体比（ $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$, ‰）を図1に示した。堆積物中の C/N 比および $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ 値の陸から海洋における変動は世界各地で行われた従来の研究とよく一致しており、海洋堆積物は陸上のものより 6 から 7 ‰ 同位体的に重い。これは陸上植物が海洋のものと比較して同位体的に軽いことを反映している。よって試料中に含まれる有機物はそれぞれの堆積場を代表するものと考えられる。堆積物中の長鎖脂肪酸含量は乾燥重量堆積物あたり、河川 (OR3; 43 $\mu\text{g/g}$) から遠洋 (SR72; 5 $\mu\text{g/g}$) にかけて減少したが、相対的な分子の存在パターンは非常によく似ており、それからのみでは起源を特定することは難しかった。

分子レベル長鎖脂肪酸の同位体比はそれぞれ $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ 値に対して 5 から 12 ‰ 軽くなっていた。これは脂質成分の同位体比は有機化合物全体のそれよりも軽いという従来の結果と一致する。一方、特定の炭素数の同じ脂肪酸に注目すると、その $\delta^{13}\text{C}$ 値は河川から遠洋にいたって約 6 ‰ 重くなる傾向が見られた（図2に炭素数 26, 30 の結果を一例として示す）。例えば、炭素数 26 の脂肪酸の $\delta^{13}\text{C}$ 値は河川 (-32.5 ‰) から遠洋 (-25.7 ‰) にかけて大きくなり、外洋において比較的一定の値をとる。これら長鎖脂肪酸のそれぞれの分子レベルでの同位体比の変動は $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ 値の変動と似ている。今回の結果は海洋堆積物中のこれら長鎖脂肪酸が陸から運ばれたものではなく、陸と海洋にエンドメンバーをもつ混合物である可能性を示している。また、この考察は堆積物中の陸上樹木の木質部起源であるリグニン由来のフェノール化合物量が河川から遠洋にかけて減少し（石渡、未発表）、長鎖脂肪酸の $\delta^{13}\text{C}$ 値と良い相関を持つことから支持される（図3）。

今回の炭素同位体比の研究により海洋堆積物中の長鎖脂肪酸を一義的に陸源由来化合物と考えることは難しい。さらに海洋堆積物試料において TOC 量と長鎖脂肪酸量の間には正の相関があるが存在することが示された。このことは長鎖脂肪酸の存在量は海洋一次生産と密接に結びついていることになる。また、飽和長鎖炭化水素（炭素数 29 や 30）の炭素同位体比に関してもほぼ同様な結果が得られた。

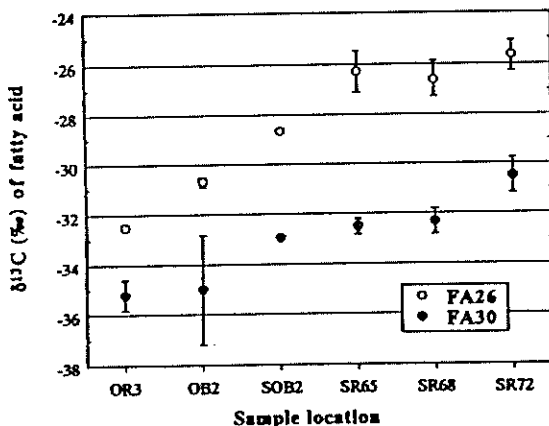


図2 大槌川 (OR3) から太平洋遠洋 (SR72) にいたる堆積物中長鎖脂肪酸の分子レベル炭素同位体比 (C₂₆, C₃₀ を例として)。エラーバーは分析の標準偏差。

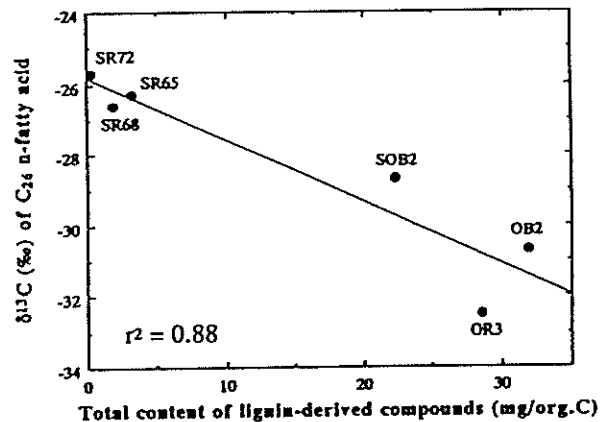


図3 各堆積物中の C₂₆ 長鎖脂肪酸の炭素同位体比とリグニン（陸上樹木植物由来）起源のフェノール化合物の存在量との関係。

その他、種々の陸上および海洋堆積物に含まれる脂肪酸や炭化水素（特にホバン骨格を持った酸や炭化水素など）について分子レベル炭素同位体比を測定し、その起源や海洋における生産性、地球化学サイクルに関する研究を行った。また、陸上高等植物の葉における脂肪酸や炭化水素の存在量と炭素同位体比の季節変動に関する研究をも行った。これらの研究を日本地球化学会や有機地球化学国際会議（スペイン）、有機地球化学のゴードン会議（アメリカ）などで、また論文4編（投稿中、準備中を含む）で発表した。

4. 今後の課題と発展

従来陸源バイオマーカーと考えられてきた分子について再評価を行う必要がある。特に陸一海洋系における堆積物やエアロゾル試料中の有機化合物について、分子レベルでの炭素同位体比マッピングを行うことが重要である。その結果は有機分子がどれだけ陸から輸送され、どれだけ海洋で生産されたかという地球化学サイクルを明らかにするために重要な証拠を提供する。

また、地球環境変動を解明する上で大気中の二酸化炭素分圧がどのように変化してきたか明らかにすることは重要である。光合成の際の同位体分別の大きさと大気中の二酸化炭素分圧（海洋においては溶存二酸化炭素量）には経験的に正の相関があることが知られているので、海洋堆積物などのコア試料を用いて一次生産バイオマーカー分子の炭素同位体比を明らかにし、炭酸塩との同位体分別から過去の大気中の二酸化炭素分圧を推定することも可能である。

GC/C/IRMS を用いての研究は始まったばかりであるが、この手法を種々の有機化合物、試料に適用することは地球上における有機化合物の起源および生物過程、古環境復元、地球化学サイクルを研究する上で重要である。さらに隕石中の有機化合物などの地球外起源物質および熱水過程が関与する非生物起源の有機化合物の生成に関しても有用な情報を提供するものと考えられる。

5. 発表論文リスト

- (1) H. Naraoka, K. Yamada and R. Ishiwatari; Carbon isotopic compositions of individual long-chain n-fatty acids and n-alkanes in sediments from river to bay and open ocean, *Geochim. Cosmochim. Acta*, submitted.
- (2) H. Naraoka and R. Ishiwatari; Carbon isotopic distributions of individual saturated long-chain n-fatty acids in terrestrial and marine sediments, (eds.) J.O. Grimalt and C. Dorronsoro, *Organic Geochemistry: Developments and Applications to Energy, Climate, Environment and Human History*, 26-29 (1995), A.I.G.O.A., The Basque Country, Spain.
- (3) 奈良岡浩、石渡良志；陸上および海洋堆積物中の長鎖脂肪酸の炭素同位体比：地球化学的サイクルにおける意義、月刊海洋「古海洋記録からの炭素循環像」、27, 525-528 (1995).
- (4) H. Naraoka, K. Yamada, R. Ishiwatari and M. Komiya; Carbon isotopic compositions of sedimentary hopanoic compounds in the Pacific Ocean along Japanese Island, *Geochem. J.*, in prep.