

海底湧水生物群集の硫黄同位体地球化学

—既往の研究の総括—

溝田 智俊*1

硫化水素依存性、海底生物群集の硫黄同位体組成について、存在する既往の分析成績を編集し、評価した。得られた結論を要約すれば、以下のようである。

1. 太陽光依存性海生動物の硫黄同位体比 ($\delta^{34}\text{S}$) は、海水硫酸塩の値 (+20.2‰) にほぼ近いが、あるいは種によっては-3‰程度の負の動的同位体分別効果が認められる。

2. 海底湧出硫化水素孔において、エラに硫黄酸化細菌を共生させた特異な生物群集のエネルギーの流れは、硫黄同位体組成をトレーサーとして定量的に追跡できる。この研究課題は、1983年東太平洋北緯21°の熱水噴出地域から始められ、1990年の沖縄トラフ地域についての研究を最後に終焉している。

3. 硫化水素依存性生物群集のうち、シロウリガイ及びハオリムシの硫黄安定同位体組成については、かなり多くの分析成績の集積がある。この特異な生物群集の硫黄同位体組成は、海水の値にくらべて常にかげはなれており、大きい場合は、-50‰にも達する。なお、試料の分析に先立ち、軟組織に含まれている海水硫酸塩の除去作業は、硫黄同位体組成の解析に第一義的に必要である。

4. わが国周辺に湧出する硫化水素の硫黄同位体組成は、たとえ火山性物質が優占する地域であったとしても、硫酸還元菌による海水硫酸由来の軽い硫黄によって特徴づけられる場合が多い。なお、マグマ性のはぼ0%の硫化水素が、この微生物起源の硫黄と隣接して、あるいは交錯して湧出する地域があり、硫化水素依存性生物群集におけるエネルギーの流れの解明には、この群集直下の硫化水素の硫黄同位体組成のデータが一つのシステムとして解析されるべきであることが、強く要望される。

キーワード：硫黄同位体組成，硫化水素依存性海底生物群集，シロウリガイ，ハオリムシ

An inventory for sulfur isotopic characterization of the hydrogen sulfide-dependent, marine benthic biological community

Chitoshi MIZOTA*2

Existing data for sulfur isotopic composition ($\delta^{34}\text{S}$, ‰) of soft tissues from marine vent community, of which the major chemical energy derives from the biochemical oxidation of associated hydrogen sulfide are compiled and reviewed. Major conclusions obtained from the overall, historical review can be summarized as follows.

* 1 岩手大学農学部農林生産学科

* 2 Department of Agriculture and Forestry, Faculty of Agriculture, Iwate University

1. Prerequisite for sulfur isotope studies on marine animals is a positive removal of seawater-sulfates prior to analysis. Excess seawater sulfates remaining in the dry-soft tissues disturb the real isotopic signature, resulting in invalid evaluation of food web among vent animal communities.

2. $\delta^{34}\text{S}$ values of soft tissues from common marine animals, of which their sole sulfur source is a dissolved seawater sulfates range from +16 to +20‰. The observed lower $\delta^{34}\text{S}$ values (up to 3‰) relative to seawater sulfates ($\delta^{34}\text{S} = +20.2\text{‰}$) during the assimilatory reduction of seawater-sulfates result from the kinetic isotopic fractionation.

3. $\delta^{34}\text{S}$ values of soft tissues from hydrogen sulfide-dependent, marine vent communities show two distinct trends. $\delta^{34}\text{S}$ values of sulfur derived from magmatic source range around 0‰, whereas those associated with biological hydrogen sulfide tend to deplete down to -25 to -30‰.

4. Marine biological vent communities around continental North America are characterized by unique $\delta^{34}\text{S}$ values around 0‰. On the contrary, hydrogen sulfide with biological origin is quite common in both warm and cold seep communities off Japan. $\delta^{34}\text{S}$ values provide a direct evidence for food web prevailing around hydrogen sulfide issuing vent communities.

Key words : Sulfur isotope composition, hydrogen sulfide-dependent marine benthic Community, giant clam, tube worm

1. はじめに

1977年、合衆国の潜水調査船アルビン号による東太平洋の海底下のガラパゴス地溝帯において、玄武岩の割れ目から立ち昇る高温の熱水孔周辺にこれまで知られていなかった著しく特異な底生生物群集が報告された。ここで採取された熱水の化学分析の結果は、通常的高等生物に対して強い呼吸毒性を示す、高濃度の硫化水素が見出されたことによってさらに人々を驚かせた。熱水噴出孔の周りに展開するこれら生物群集は、溶存硫化水素を取り込んで元素状硫黄、チオ硫酸さらには硫酸へと酸化し、この際生成する化学エネルギーを使って有機物を合成する硫黄酸化細菌によって支えられていることがわかっている。この硫化水素をエネルギー源とする類似の生物群集は、その後北太平洋の熱水噴出孔に限らず、北アメリカ大陸周辺、わが国の相模湾初島沖、及び沖縄トラフ冷/熱水孔においてもかなり広く分布することが知られるようになった（一般的な総説としては、太田、1988及び橋本、1996を参照されたし）。

硫黄は軽元素に属し、高等動物の必須元素の一つである。たとえば、生体高分子である蛋白質の高次構造と連動した機能の発現には含硫アミノ酸のS-S結合が関与して、生命活動を支えている。したがって、熱/冷水生物群集の展開する地域においては、地殻から供給される

硫化水素が、生命活動を支える化学エネルギーの受け渡し役、いわば岩石圏と生物圏の間の仲介役を担っていると理解される。

この小論の目的は、標記の硫化水素に依存する、海底湧水生物群集の硫黄安定同位体組成に関する既往の分析成績を編集、評価し、今後展開が必要な研究領域について展望することである。最近安定同位体地球化学について日本語で書かれた成書が刊行された（酒井及び松久、1997）。しかしながら、生物活動に関連した硫黄の同位体地球化学に関連する領域は専門領域の丁度境界にあるためか、残念ながら記述がほとんど見えない。したがって、小論では、まず、硫黄の安定同位体とは何か、生物及び関連の天然試料の硫黄安定同位体組成は、具体的にどのようにして測定するのか、といった基本的な記述から始めることにする。

2. 天然における硫黄化合物の形態と硫黄同位体の変動

天然に産する硫黄化合物中の硫黄は、炭素、窒素及びリンのような親生物軽元素のうち最も化学形態変動の大きい元素である。良く知られているように、硫黄は、-2価（アミノ酸、金属硫化物）、0価（元素状硫黄）、+4価（ SO_2 、二酸化硫黄）及び+6価（ SO_4 、硫酸）

の4つの酸化状態をとる。この変化に富む酸化状態が、後に述べる同位体組成の変動の原因の一つをなしている。

硫黄は、原子番号が16である。天然に産する硫黄には、5つの同位体（アイソトープ：原子核中の陽子の数は同じであるが、中性子の数が異なる硫黄原子）がある。それらのうち、硫黄の安定同位体の自然存在比は、 ^{32}S 95.02%、 ^{33}S 0.75%、 ^{34}S 4.21%及び ^{36}S 0.02%である。 ^{35}S は放射性である。通常、硫黄の安定同位体は、存在度の最も高い ^{32}S の、次いで存在度の高い ^{34}S 原子の数の比をとって、以下のような式で定義される千分率変動(‰)で表示される。

$$\delta^{34}\text{S} = \left[\frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{試料}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{標準}}} - 1 \right] \times 1000$$

標準物質は、合衆国アリゾナの隕石孔より採取されたCanon Diablo鉄質隕石中のTroilite (FeS、頭文字3つをとってCDTと略称する)である。

図1は、天然における硫黄化合物の硫黄同位体組成について、総括したもの(上田及び酒井, 1983)である。図1によれば、硫黄の安定同位体組成の変動範囲は、160パーミル(‰)にも及び、軽元素(通常ガスの形態によってその安定同位体組成を測定できる元素をさす。原子番号順に、水素から硫黄までをいう)の中で最も大きい。地球及び地球と類縁の起源を持つ月から得られた火成源岩石に含まれる硫黄化合物(主として硫化鉄

物)、及びこれら岩石から絞り出された熱水-熱水性硫化鉄鉱石の硫黄同位体比は $0 \pm 5\%$ の狭い範囲に集中している。海水中の主要な硫黄の形態は硫酸塩であり、地球化学的に、最も大きなリザーバーを構成している。現在の世界の海洋硫酸塩の硫黄同位体比は著しく均一で、 $+20.2\%$ である。Evaporite(蒸発岩)は、海水あるいは湖水が乾燥環境下で水を失って(蒸発することによって)生成するため、含まれていた海水及び陸水起源の硫酸イオンの硫黄同位体変動を継承して、 $+10$ から $+20\%$ の範囲にある。この図の中で、堆積岩(大きな礫から肉眼では見えない粘土粒子大まで)が著しく大きな同位体組成の変動を示すことは注目し値する。この堆積岩硫黄について観察される大きな同位体組成変動の原因は、閉鎖反応系において、低分子有機化合物を電子供与体と共役する、硫酸イオンからの酸素原子の引き抜き(S-O結合の開裂。硫酸還元菌による、いわゆる微生物学的な過程)の際の動的同位体分別効果によるものとして、説明されている。変成岩は、もともと火成岩であったものや、堆積岩であった出発岩石が変成作用を通して形成されるものである。その硫黄同位体組成は、出発岩石の同位体組成を反映して、火成岩と堆積岩のほぼ中間の変動範囲にある。

岩石に刻印された硫黄同位体組成は、硫化水素ガスとして放出される硫黄にも継承される。地殻から海底に供給される硫化水素が、マグマ性のものであればほぼ0

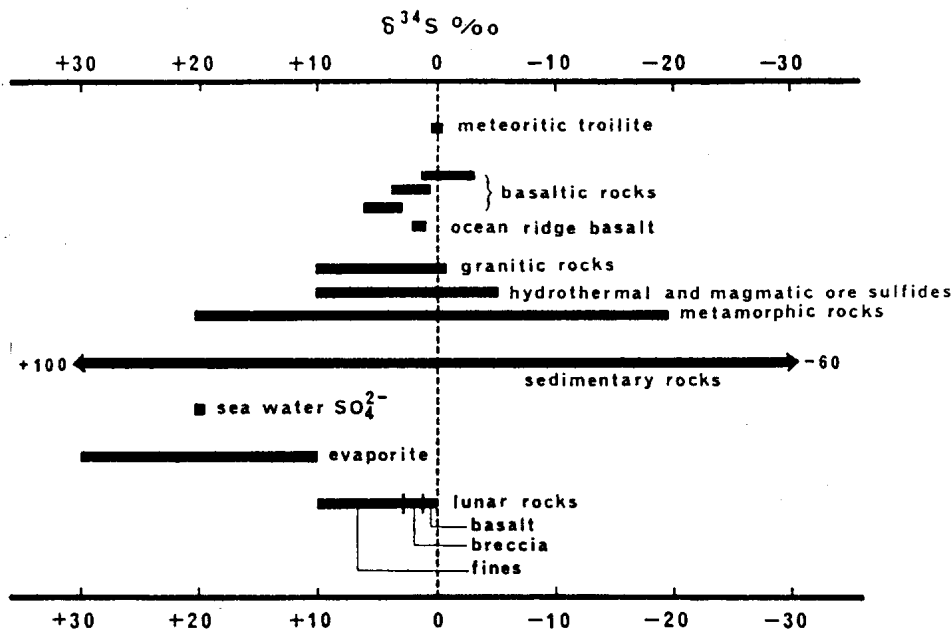


図1 天然の硫黄化合物の $\delta^{34}\text{S}$ 値
Fig. 1 Sulfur isotopic variation in nature.

%, 海水起源であればほぼ+20%, 微生物起源であれば-20%以下であり, 硫黄の安定同位体組成が, 硫化水素湧出孔生物群集におけるエネルギーの流れを解明するトレーサーとして有用である理由がここにある。

3. 硫黄同位体測定用試料の調整

硫黄の安定同位体組成 ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) の絶対変動値は, 通常著しく小さい。この小さい変動を正確に測定する装置が質量分析計である。市販の質量分析計にはいくつかの型があるが, そのうちで硫黄のような軽元素の同位体組成を測定するためには, 特別に設計された dual-inlet system を備えた気体質量分析計が使われる。天然の試料中では, 硫黄は前述のようにいろいろな形で含まれている。硫黄の安定同位体測定用のガスとしては, SO_2 が一般的である (SF_4 が使われることもある)。そのためには, 試料に含まれる硫黄化合物を最終的に SO_2 に変換する必要がある。この変換操作は真空下で行うのは勿論であるが, 原試料の硫黄の同位体組成が忠実に分析用ガスに継承されるよう注意が払われなければならない。以下に標記研究課題を推進する際取り扱われると推定される天然試料の硫黄同位体組成測定のためのガス調整の概要を記載する。

金属硫化鉛物: 鉛を含まないものについては, メノウ乳鉢中で粉碎した後, 約 10% の H_2O_2 を加え, 室温で激しい発泡が収まるまで, 繰り返し少量ずつ加え, 硫酸塩にまで酸化する。鉛を多量に含む試料は, 別途希塩酸に溶解させ, 同様の処理を行う。

溶存硫化水素: 硫酸酸性とした試料水を細口容器に移し, 窒素あるいは圧縮空気を通気し, 発生する硫化水素を薄い酢酸カドミウム液に細管を用いて導く。硫化カドミウムの黄色沈殿に薄い H_2O_2 を加え, 硫化物を硫酸に酸化する。

元素状硫黄: 単体硫黄は, H_2O_2 処理に対して安定で, 元素状硫黄の硫酸への変換には, 酸化力のさらに大きな酸化剤が必要である。少量の硫黄試料に濃硝酸と臭素水を加え, 加熱酸化し, 硫酸塩に変換する。

有機態硫黄: 先の H_2O_2 処理によって硫酸に変換するか, または, 高圧酸素燃焼装置 (商品名: Parr Bomb) を用いて硫酸塩に変

換する。

硫酸塩: 石膏及び硬石膏は, 希塩酸の溶解し, 不純物を炉別する。重晶石は, 飽和炭酸ナトリウム溶液とにより煮沸溶解させた後, 不溶物をろ別, ろ液を塩酸酸性とする。

このようにして得られた硫酸塩を含む水溶液を塩酸酸性として, 煮沸して溶存 CO_2 を駆逐する。ついで, 5% 温 BaCl_2 を加えて BaSO_4 の白色沈殿として, 共存する不純物から硫黄を定量的に分離回収する。

乾燥した BaSO_4 5 ないし 10 mg と 20 倍量の $\text{SiO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$ 混合酸化剤を混合する。これを, 上端に酸化銅細線を入れた石英管に移し, 950°C まで真空ライン中で加熱し, 硫酸塩を SO_2 とする。共存する CO_2 不純物を n-ペンタン浴によって除き, 真空蒸留によって SO_2 を精製し, 質量分析に供する (Yanagisawa and Sakai, 1983)。

4. 質量分析計による硫黄安定同位体組成の測定方法

得られた SO_2 試料は, トリプルコレクターを備えた同位体比測定用質量分析計に導入し, m/s 64, 65 及び 66 のイオン流の強度を測定し, 最終的に, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比を求める。測定方法の詳細は, 使われる機種によって異なっているため, ここでは一般的な解説を紹介するにとどめる (酒井及び松葉谷, 1976)。なお, SO_2 ガス試料を使って $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比を求める際には, 酸化に用いた試薬由来の酸素の同位体組成の変動を補正する必要がある。このために, 同位体比既知の実験室標準 BaSO_4 を各実験室ごと準備しておき, 頻繁に試料ガスと並べて測定し, ゆらぎを補正することが望ましい。

5. 海生動物の硫黄同位体組成

本節以降には, 既往において報告された海生動物, とくに底生動物類の硫黄安定同位体組成の分析成績を収集, 評価した結果について述べる。先にも述べたように, 本総説の目的は, 硫化水素湧出孔周辺に展開する生物群集の硫黄同位体地球化学の発展過程を取りまとめることであるが, それら群集の特異性を理解するためには, まず, 太陽光をエネルギー源とする通常海生動物類 (体構成成分中の硫黄が海水硫酸イオンに由来する群) の硫黄同位体組成についての全貌を示し, ついでこれとの比較において, 化学合成系生物群集の硫黄安定同位体地球化学の成果を浮き彫りにする。

本総説において, まず強調されなければならないこと

表 1 一般的な海生動物の硫黄同位体組成

Table 1 Sulfur isotope composition of common marine animals.

Location	Species	Soft tissues analysed	$\delta^{34}\text{S}$ (per mil)	Reference
Southern California	<i>Chaetopterus varioptedatus</i>	Whole body *	+ 7.6	Kaplan <i>et al.</i> (1963)
	<i>Chlamys latiaurata</i>	ditto *	+17.7	ditto
	<i>Haliotis crackerodii</i>	ditto *	+20.9	ditto
South Atlantic	<i>Chenocephalus rugosus</i>	Insoluble organic-sulfur	+15.7	Mekhtiyeva <i>et al.</i> (1976)
White Sea	<i>Melanogrammus aeglefinus</i>	ditto	+16.3	ditto
White Sea	<i>Gadus morua</i>	ditto	+17.3	ditto
Gulf of Peter the Great	<i>Tehyum rotetzi</i>	ditto	+16.4	ditto
ditto	<i>Aphelasterias japonica</i>	ditto	+16.9	ditto
ditto	<i>Mutilus edule</i>	ditto	+17.7	ditto
ditto	<i>Pecten yessoensis</i>	ditto	+17.0	ditto
ditto	<i>Pandalus latirostris</i>	ditto	+15.6	ditto
ditto	<i>Goby</i>	ditto	+16.6	ditto
Gulf of Mexico **	Shrimp	Whole body	+7 to +14 (n=11)	Fry (1983)
		ditto	+7 to +13 (n=9)	ditto
		ditto	+10 to +13 (n=6)	ditto
		ditto		ditto
Off Hatsushima, Japan	<i>Meretrix lusoria</i>	Gill *	+18.1	Sakai <i>et al.</i> (1987a, b)
		Mantle *	+19.5	
		Foot *	+19.9	
Throughout Japan	Marine fish from sea-food market	Whole body *	+16.6 to +20.9	Kuwana <i>et al.</i> (1994)

*). Analysed samples contain excess sea-water sulfate.

**). Excess sea-water sulfate was removed before isotopic analysis.

は、海生動物類の軟組織の硫黄同位体組成を測定するためには、試料の分析に先行して、体液に含まれる海水を十分に洗浄、除去しておくこと、さらに硫化水素湧出孔生物群集については、エネルギー源である硫化水素を捕捉、測定し、ガス-生物系を一つのシステムとして解析することが、第一義的に重要である。

5.1 通常の海生動物類の硫黄同位体組成

表1は現在までに知られている、太陽光エネルギー依存型（生命活動の究極のエネルギー源を光合成によって固定された有機物に依存する生物を指す）海生動物試料の硫黄同位体組成をまとめて示したものである。この表から明らかなように、今日までに報告された分析数は限られ、最も軽い試料の+7.6から最も重い+20.9%まで、種や生育地域によって著しく変動している。大方の傾向としては、これら太陽光エネルギー依存型生物の硫黄同位体組成は、生育環境中に多量に存在する海水硫酸塩（ SO_4 として2,700 ppm）が同化されているため、ほぼ+20%、ないしはややこれより低め（負の動的同位体効果）であると総括される。

南カリフォルニア湾で得られた3点の分析試料（Kaplanら、1963）は、分析に先行して共存する海水硫酸塩の除去が行われていないため、ここに示された値は、真の生物体構成成分となっている硫黄化合物の同位体比を表わしているものではない。Kaplanら（1963）は、*Chaetopterus varioptedatus*（多毛類、ゴカイの仲間）の著しく軽い硫黄同位体比（+7.6%）は、無酸素

で有機物に富む生育海底下で生成した、硫酸還元菌起源の軽い硫化物が腸管内に取り込まれていることによるものと解釈している。

Mekhtiyevaら（1976）は、化学処理法によって、海生動物試料から水に不溶性の有機態硫黄画分（主として蛋白質や複合多糖類として存在する）を抽出して、硫黄同位体組成を測定している。得られた分画試料の硫黄同位体組成は、+15.6から+17.7%の比較的狭い変動を示している。これらの値は、同時に採取された生育環境海水の同位体組成（+19.5から+20.0%）に比べて明らかに軽く、硫酸イオンの生体成分（還元型有機硫黄、アミノスルホン酸及び硫酸基）への取り込みに際して、質量の小さい原子を含む硫酸イオンが選択的に取り込まれる動的同位体分別が生じている結果と解釈される。

Fry（1983）は、メキシコ湾の河口域及び沿海から採取した数種のエビの全生体硫黄同位体組成（+7から+14%）を、生育段階の違いによる生育地の推移と関連させて測定している。これら移動性のあるエビのうち、陸水の影響が大きい河口域の試料（幼生）では軽く、河口域から沿岸域にそれらの成育環境が移動するに伴って重い海水硫黄の取り込みが増えることを観察している。ここで、成長段階に対応して沿岸域にその生育域を移す種とは異なり、沿岸域（軽い硫黄同位体組成を持つ陸水起源硫酸塩の影響がほとんどないと推定される海域）固有の種のなかにも（シャコを含む）、+20%より

明らかに軽いものが見られた。Fry (1983) は、この結果をエビが海草類 (+5%) 及び硫酸還元菌を捕食するためと解釈している。

Sakai ら (1987, a, b) は、市販のハマグリ of 組織別硫黄同位体組成 (分析に先立ち、海水硫酸塩は除去されていない) について、+18.1 から +19.9% まで変動することを報告している。この値は、通常の海生動物の一個体試料について、組織別硫黄同位体変動を測定した分析成績としては、唯一のものである。分析に供された湿潤試料の全硫黄含量は、0.09 から 0.14% であり、この少ない硫黄含量の試料の“見かけ”の組織別硫黄同位体組成の変動は、残留している海水硫酸塩の寄与割合を無視しえないことも推察させる。

腐敗や自己消化の問題があって、湿った軟組織試料の取り扱いが厄介であるから、凍結乾燥されることが多い。水を切った状態にある新鮮な海生動物軟組織に含まれる海水は、通常重量百分率表示で 80% ないし 90% に達する。したがって、過剰にある水分子を除くために、試料を調整する際海水硫酸塩の水洗除去が行わなければならない。塩分子は蒸発除去されることがないので、乾燥試料中にそのまま濃集する。このことを考慮に入れば、ハマグリ of 軟組織を構成する体成分の真の硫黄同位体組成は、+18% よりも軽いであろう。

桑名ら (1994) は、10 点の市販海産魚 (大部分は遠

洋性で、塩蔵物ではない) の全硫黄同位体組成を報告している (+16.6 から +20.9%)。分析された試料は食品であるから、多分に海水硫酸塩を含む。この残留海水硫酸塩の存在を考慮しても、魚類の、海水からの硫酸イオンの吸収同化に際しては、およそ 3% に及ぶ負の動的同位体分別があるものと推定される。

5.2 硫化水素湧出孔生物群集の硫黄同位体組成 (アメリカ合衆国及び近隣地域の研究例)

表 2 は、アメリカ合衆国及び近隣地域において、硫化水素湧出孔周辺に展開する 6 地点の動物群集の硫黄同位体組成について取りまとめたものである。ここで、湧出孔群集については、高緯度地域から低緯度地域に向かって順番に配列した。下 2 行に配列した群集は、強還元性泥堆積物中に生育する、キヌタレガイの仲間の例である。

表 2 が示すように、硫化水素湧出孔周辺の化学合成生物群集試料については Northern California 及び Louisiana slope 地域を除けば、一個体から 2 ないし 3 組織が硫黄同位体組成の分析に供されている。しかし、一個体の組織間に見られる硫黄同位体組成の変動について、これらの研究報告では特に言及されていない。この問題について考えられる原因としては、海水硫酸塩が分析前に除去されていないこと、底生生物の硫黄栄養源が単一ではないこと、及び生物による硫黄化合物の取り込

表 2 共生硫黄酸化細菌によって支えられている海生動物の硫黄同位体組成 (合衆国及び近隣地域)

Table 2 Sulfur isotope composition of marine animals associated with symbiotic sulfur-oxidizing bacteria from USA and neighbouring areas.

Location	Long. (N)	Lat. (W)	Water depth (m)	Species	Analysed tissue	$\delta^{34}\text{S}$ (per mil)	Removal of seawater sulfate	Type of issuing water	Reference
Northern California, continental slope	40°33'	124°30'	450 to 600	<i>Calyptogena pacifica</i>	Whole (?)	-5.0 to +9.8	Not described	Cold seep	Kennicutt II et al. (1989)
Florida Escarpment	26°02'	84°55'	3300	<i>Escarpia laminata</i>	Trophosome	-11.2±2.4	Not described	Cold seep	Cary et al. (1989)
					Vestimentum	-10.0±0.6			
				Undescribed Mytilidae	Gill	+9.8±1.6			
				Mantle	+8.2±1.6				
Louisiana slope	?	?	400 to 920	Undescribed Mytilidae	Whole	+13.5, +7.5	Not described	Cold seep	Brooks et al. (1987)
				<i>Calyptogena ponderosa</i>	Whole	-0.1 to +2.1			
				<i>Pseudomiltha</i> sp.	Whole	-11.5 to +1.3			
				<i>Escarpia</i> -like	Whole	-3.5			
				<i>Lamellibrachia</i> sp.	Whole	-2.7			
East Pacific Rise *	21	?	?	<i>Riftia pachyptile</i>	Tube	0 to +4.7	Yes	Hydrothermal	Fry et al. (1983)
					Vestimentum	-4.7 to -2.1			
					Trophosome	-3.8 to -1.5			
				<i>Calyptogena magnifica</i>	Gill	+1.5			
					Foot	-1.7 to +0.4			
				<i>Bythograea thermydron</i>	Muscle	-0.1 to -0.1			
Cape Cod, Massachusetts	?	?	?	<i>Solemya velum</i>	Gill	-28.2, -26.7	Not clear	Anoxic sediment	Conway et al. (1989)
					Foot	-31.1, -29.2			
					Free amino acids	-17.2			
Buzzards Bay, Massachusetts **	41°29'	70°53'	?	<i>Solemya borealis</i>	Gill	-15.7	Not described	Anoxic sediment	Conway et al. (1992)
					Foot	-32.6			

*) Sulfur isotope composition of metal sulfides: +1.3 to +4.1 per mil.

**) Sulfur isotope composition of hydrogen sulfide in sediment: -25.1 to -24.5 per mil.

みに際して、また引き続いての体内での他の化合物への変換に際しての、硫黄同位体分別がまず推察される。

上位に記載した3地域は、北アメリカ大陸海底斜面から絞り出される冷湧水噴出孔の例である。ここに示された生物試料の硫黄同位体比は、先の表1の結果に比べて、著しく軽いことが注目される。ここで再び、とくに問題として注目しなければならない点は、硫黄同位体組成の分析に先立って、体液に含まれる海水硫酸塩の除去が確実に行われたかどうかについてである。この上位3地点からの硫黄同位体測定試料については、海水硫酸塩を除去して、硫黄同位体組成を測定したかどうか、報告書の中に記載が見られない。加えて、冷湧水に含まれる硫化水素ないしは、この硫化水素と共存すると可能性のある金属硫化物の硫黄同位体組成が測定されていないから、エネルギー源である硫化水素とこれを利用する生物との間の生物学的硫黄同位体分別についての情報が得られない。しかしながら、問題点は多いけれども、これらの硫黄同位体組成は非常に軽く、給源硫化水素が硫酸還元菌によるものが主要な起源であることを示唆している。また、Florida Escarpment 及び Luisiana slope の2群集の中で、イガイの仲間 (Mytilidae) が他の共存する動物に比べ、明らかに重い硫黄で特徴づけられる。これらイガイの仲間は、メタンを酸化分解してエネルギーを得る酵素活性を持つことが明らかにされている (Brooks ら, 1987)。したがって、硫化水素湧出孔周辺に生活する他の生物に比べて、このイガイの仲間は、海水硫酸塩を吸収同化していると解釈される。

Fry (1983) が報告した東太平洋北緯 21 度の海膨からの分析用試料は、CsCl 溶液による繰り返しの遠沈洗浄操作により、海水硫酸塩は除かれている。ハオリムシの環状筋肉及び栄養体 (-4.7から1.5%) を除けば、得られた生物試料の硫黄同位体組成は、ほぼ 0% 前後に収れんする。ここで分析された生物試料が、ここに引用された硫化物試料 (硫黄同位体組成が既知) の採取地点と同一かどうか、Fry の記載からは明らかではないが、両者の硫黄同位体組成はほぼ調和的であると結論づけてもよいであろう。

キヌタレガイの仲間 (*Solemya*) の硫黄同位体組成が、大西洋から2地域報告されている。本種は、エラに硫酸化細菌を共生させ、無酸素泥質堆積物中に潜って生活している。堆積物から抽出された硫化水素の硫黄同位体組成は、ほぼ -25% であるから、軟組織の値はこれと調和的のように見える。*Solemya* の仲間は、アミノスルホン酸であるタウリンを遊離アミノ酸として著

しく多量に含む。Cape Cod 試料について観察されたエラ-足画分と遊離アミノ酸画分間の見かけの正の同位体分別は +10% 以上にも達するから、Conway 及び Capuzzo (1992) は、これをタウリンの生化学的合成過程での特異な同位体分別と解釈している。しかし、ここでふたたび注意する必要があることは、硫黄同位体比が分析された遊離アミノ酸画分には、重い海水硫酸が含まれ、真のタウリンの硫黄同位体組成が乱されて可能性が十分に考えられることである。

さらに、一つの給源から供給される硫化水素が生物に取り込まれた後、17%にも達する生物学的な同位体分別 (Cape Cod 及び Buzzards bay の2例) を起こすことは、現在我々が知っている範囲の知識では予測できない。したがって、標記2地域の腹足類で観察される見かけの組織内同位体分別は、硫化水素以外の硫黄源 (恐らく海水硫酸イオン) を同化していることによる可能性がある。

5.3 硫化水素湧出孔生物群集の硫黄同位体組成 (わが国及び近隣地域の研究例)

海底地殻からの硫化水素の湧出は、熱水あるいは冷水に関わりなく、テクトニクス的に活動的な地域に広く認められる地質学的現象の一つである。わが国は、よく知られているようにユーラシア、フィリピン海及び太平洋プレートの接合点に位置しているため、周辺海域の多くの地点で、先に述べた例と類似の生物群集が1987年頃以降見出し出されて来ている (表3)。

表3は、日本列島周辺の5つの、硫化水素湧出生物群集の硫黄同位体組成について、研究報告年代の古いものから新しい順に配列したものである。これら研究報告は1987年に始まり、1990年で完結し、以降現在に至るまで硫酸化細菌をエラ細胞内に共生させた生物群集の硫黄同位体についての研究は行われていない。

表3によれば、かなり多くの地点について、硫化水素依存性の底生動物の硫黄同位体組成に加えて、群集下の湧出孔からの硫化水素ないしは金属硫化物の硫黄同位体組成の結果が示されており、地殻と生物圏間の硫黄の引き渡し過程について、先の5.2節に比べて、より詳細な論議ができる。以下、年代順に各々の研究地域についての硫黄同位体組成の分析結果を吟味してみよう。

まず、表3をみて最初に注目されなければならないことは、これら生物試料の硫黄同位体組成が -25% 以下という、硫酸還元菌起源の著しく軽い硫黄の普遍的な存在によって特徴づけられているという点である。これほど軽い硫黄は、硫酸還元菌による海水硫酸塩の還元作

表 3 共生硫黄酸化細菌によって支えられた海生動物の硫黄同位体組成 (わが国及び隣接地域)

Table 3 Sulfur isotope composition of marine animal associated with symbiotic sulfur-oxidizing bacteria from Japan and neighbouring areas.

Location	Lat. (N)	Long. (E)	Water depth (m)	Species	Tissue analysed	Total S (%)	Tissue $\delta^{34}\text{S}$ (per mil)	Sulfides $\delta^{34}\text{S}$ (per mil)		Reference	Dive No.##
								H_2S	Metals		
Off Hatsushima	139°14'	35°00'	1170	<i>Calyptogena soyoae</i>	Gill	3.4 #	-28.7	-22.7 to -20.2		Sakai et al. (1987a, b)	D 225
					Adductor	0.2 #	-16.2				
					Mantle	0.2 #	-1.9				
					Foot	0.3 #	+0.7				
Minami Ensei-Knoll Covex B site	28°39'	127°39'	712	Tube worm -1	Vestimentum	0.9	-24.3	-21.3		Kim et al. (1989)	D 357
					Trophosome	2.6	-25.4				
				Tube worm -2	Vestimentum	0.9	-24.7				
					Vestimentum	2.8	-25.2				
					Tube 0-5 cm	2.4	-26.7				
					Tube 85-90 cm	0.3	-23.2				
Convex C site	28°39'	127°39'	670-710	<i>Calyptogena soyoae</i>	Gill		+1.6	+1 to +2		Kim et al. (1990)	D 428
					Foot		-3.4				
				<i>Bathymodiolus</i>	Gill		+9.8				
				Rest		+10.3			Kim et al. (1990)	D 428	
				<i>Neptunea</i>	Whole		-9.4				
Iheya Ridge	?	?	1400	<i>Calyptogena soyoae</i>	Gill	3.8	-9.0	-0.3 to +3.0		Kim et al. (1989)	Sonne leg. 56
					Adductor	0.6	-11.5				
					Mantle	0.5	-5.0				
					Foot	0.5	-6.0				
CLAM site	27°33'	126°58'	1395-1425	<i>Calyptogena soyoae</i>	Gill		-26.5		Kim et al. (1990)	D 409	
					Foot		-25.5				
				Tube worm	Whole		-6.1	-0.3 to +3.0			
					<i>Bathymodiolus</i>	Whole		+5.5			
					<i>Alvinocaris</i>	Whole		-3.3			
Izena Cauldron	27°15'	127°04'	1340-1395	<i>Bathymodiolus</i>	Gill		+10.2	+4.3 - +10.7		Kim et al. (1990)	D 413
					Rest		+8.6				
Kaikata Caldera	26°42'	141°05'	432-762	<i>Bathymodiolus</i>	Gill	1.6	-21.9			Kim et al. (1989)	D 340
					Adductor	0.5	-25.5				
					Mantle	0.6	-24.3				
					Viscera	0.3	-23.4				

#), Wet matter basis.

##), R/V *Shinkai* 2000 except for Sonne.

用によってのみもたらされる。したがって、この軽い硫黄は、冷水だけに限らず温水域においても観察されるから、本域湧出孔においては、硫酸還元菌の栄養源である低分子有機化合物の海底への供給が他の地球上の地域より活発であるという地球科学的な背景に裏付けされているものと解釈される。

Sakai ら (1987) は、相模湾初島沖のシロウリガイ一頭から得た4つの軟組織について、硫黄同位体組成を報告している。本試料のエラには他の組織とは異なり、多量の元素状硫黄が認められ (湿った試料を重量基準として、3.4%)、本試料が底泥中の硫化水素を利用していることが推定された。ここで、4組織の硫黄同位体組成は、足の+0.7からエラの-28.7%まで著しく変動した。ここで、エラに含まれる硫黄 (主として、元素状硫黄と推定される) の同位体組成は、付近の硫化水素を多く含む生育地表層泥堆積物について得られた硫化物硫黄の同位体組成に比較しうる程軽いものであった。ここで、分析された個体試料は、海水硫酸塩を除去する操作が行われていない、したがって、分析された試料に占める海水硫黄の割合が評価できないので、この観察された個体組織間の硫黄同位体変動について、さらに踏み込ん

で議論することはできない。

1989年以降、Kim らの東京大学海洋研究所所属のグループによる日本列島周辺の硫化水素湧出生物群集の硫黄同位体の研究においては、すべての分析用生物試料は脱イオン水あるいはCsCl水溶液による遠沈洗浄により海水硫酸塩は可能な限り除去されたことが報告書に記載されている。

沖縄トラフの3地域についての生物硫黄の同位体化学がKim ら (1989) の一連の研究によって行われた。南奄西海丘から得られた、ハオリムシ、シロウリガイ、シンカイヒバリガイの仲間 (以上はすべて、エラ中に硫黄酸化細菌を内在させている) 及び頭足類 (硫黄酸化細菌と共生していない) 一点が報告されている。この2地点のうち、B凹点 (「しんかい2000」による第357潜航によって得られた) は冷水、またC凹地 (「しんかい2000」による第428潜航によって得られた) は温水の湧出が観察されている。B凹点のハオリムシ2個体の組織ごとの硫黄同位体組成はいずれも変動幅が小さく、冷湧水中の硫化水素 (-21.3%) も共に著しく軽い (-27から-23%)。引き続いて行われた、隣接するC凹地の生物及び群集周辺の熱水噴出孔及び硫化鉱物の硫

黄同位体組成の分析結果は、先のB凹点に比べて際立って重い。これら2地点についての、これ以上詳細な情報を筆者は入手し得ないが、地理的にかなり近いと推定される生物群集下で、このように著しく際立った硫黄同位体組成の異なる硫化水素が湧出する機構について適切な解釈が望まれる。

伊平屋海嶺(熱水の噴出が観察されている)からも南奄西海丘と類似の生物群集硫黄同位体組成が報告されている(Kimら, 1989, 1990)。得られた生物及び溶存硫化水素の硫黄同位体組成は、0%を中心としておよそ+5%の範囲で変動している。しかし、「しんかい2000」による第409潜航で得られた“CLAM site”近傍からのシロウリガイの硫黄同位体組成(-26.5, -25.5%)は著しく軽く、特異的である。本試料は、熱水噴出孔からかなり離れた場所から得られたもので(Kimら, 1990)、先の南奄西海丘と類似の現象がここでも観察される。なお、伊平屋海嶺CLAM siteのシンカイヒバリガイの仲間の硫黄同位体比(+5.5%)は、共存する他の硫化水素依存性生物に比べて重い硫黄を濃集している。この傾向は、Florida Escarpment, Louisiana slope及び先の沖縄トラフC凹地に共通して認められる。この一つの群集を構成する生物種間の硫黄同位体組成の違いは、生物体内における硫黄の分別の結果として解釈するには大き過ぎる。したがって、これら地域のイガイの仲間は海底からの硫化水素に加えて他からの硫黄源を同化している可能性が強く示唆される。

伊是名海穴から得られたシンカイヒバリガイの仲間の硫黄同位体組成(+8.6, +10.2%)は、群集近傍から得られた黄鉄鉱(+4.3から+10.7%)の硫黄同位体組成とほぼ調和的である。

小笠原弧に位置する海形カルデラ頂上の温水湧水孔の生物群集については、現在までにイガイの仲間一点(「しんかい2000」, 第340潜航による)の組織別硫黄同位体組成の結果しか得られていない(Kimら, 1989)。共存する他の種についての分析結果が報告されていないので、ここで採取されたイガイ類が先に述べたような特異な硫黄同位体挙動を示すものかどうか、加えて生物種間相互の同位体組成を比較評価することが困難である。この海山のほぼ頂上で採取されたイガイの仲間軟組織及びイガイの殻表面に付着する黄鉄鉱の硫黄同位体組成はほぼ一致しており、いずれも著しく軽い。このように、玄武岩類が厚く広がる地域においても、硫酸還元菌起源の硫黄が優占することは地球化学的に興味がある。

5.4 新しい硫化水素依存性生物群集の発見

日仏海溝計画にもとづくノチール号による南海トラフ日本海溝及び千島海溝またわが国自前の調査船による駿河湾での潜航によって、新しいシロウリガイ種が続々見出し出されている(たとえば、小島, 1996の総説を参照されたし)。また、小笠原弧のいくつかの海山、鹿児島湾“たぎり”のハオリムシ、及びマリアナトラフからの頭足類を優占種とする新しい化学合成生物群集が報告されている。わが国では現在4隻の有人/無人深海潜水艇が運行されているから、将来さらに多くの地点で硫化水素依存性生物群集が発見される日が到来するに違いない。深海底の地下から湧出する硫化水素及びそれらに依存して生命活動を進展させる底生生物群集についての、硫黄安定同位体地球化学によるエネルギーの流れの解明は、今後進展が方向づけられている学際的な研究領域の一つである。

謝 辞

本総説を書くにあたり、生物による無機硫黄化合物の利用について日頃多くのご教示をいただいている、岩手大学人文社会学部の牧陽之助先生に御礼申し上げます。また、この総説を本誌に掲載することをお勧めいただいた、海洋科学技術センターの藤倉克則氏に感謝致します。

引用文献

- Brooks, J. M., Kennicutt II, M. C., Fisher, C. R., Macko, S. A., Cole, K., Childress, J. J., Bidigare, R. R. and Vetter, R. D. (1987): Deep-sea hydrocarbon seep communities: Evidence for energy and nutritional carbon sources. *Science*, **238**, 1138-1142.
- Cary, C., Fry, B., Felbeck, H. and Vetter, R. D. (1989): Multiple trophic resources for a chemoautotrophic community at a cold water brine seep at the base of the Florida Escarpment. *Mar. Biol.*, **100**, 411-418.
- Conway, N., Capuzzo, J. M. and Fry, B. (1989): The role of endosymbiotic bacteria in the nutrition of *Solemya velum*: Evidence from a stable isotope analysis of endosymbionts and host. *Limnol. Oceanogr.*, **34**, 249-255.
- Conway, N. M., Howes, B. L., Capuzzo, J. E. M., Turner, R. D. and Cavanaugh, C. M. (1992): Characterization and site description of *Solemya borealis* (Bival-

- via : Solemyidale), another bivalve-bacteria symbiosis. *Mar. Biol.*, **112**, 601–613.
- Conway, N. M. and Capuzzo, J. E. M. (1992) : High taurine levels in the *Solemya velum* symbiosis. *Comp. Biochem. Physiol.*, **102B**, 175–185.
- Fry, B. (1983) : Sulphur isotopic compositions of deep-sea hydrothermal vent animals. *Nature*, **306**, 51–52.
- Fry, B. (1983) : Fish and shrimp migrations in the northern gulf of Mexico analysed using stable C, N, and S isotope ratios. *Fish. Bull.*, **81**, 789–801.
- 橋本 惇 (1996) : 深海底の化学合成生物群集. *科学*, **66**, 507–514.
- Kaplan, I. R., Emery, K. O. and Rittenberg, S. C. (1963) : The distribution and isotopic abundance of sulphur in recent marine sediments off southern California. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **27**, 297–331.
- Kennicutt II, M. C., Brooks, J. M., Bidigare, R. R., McDonald, S. J., Adkinson, D. L. and Macko, S. A. (1989) : An upper slope “cold” seep community : northern California. *Limnol. Oceanogr.*, **34**, 635–640.
- Kim, E. S., Sakai, H., Hashimoto, J., Yanagisawa, F. and Ohta, S. (1989) : Sulfur isotopic ratios of hydrothermal vent-animals at Ogasawara Arc and Mid-Okinawa Trough - evidence for microbial origin of hydrogen sulfide at low-temperature submarine hydrothermal areas. *Geochem. J.*, **23**, 195–208.
- 金銀 洙・酒井 均・蒲生俊敬・橋本 惇・太田 秀柳沢文孝 (1990) : 沖縄トラフ熱水生物の炭素、窒素および硫黄の同位体比. 第6回「しんかい2000」研究シンポジウム報告書, 129–137.
- 小島茂明 (1996) : 日本周辺のシロウリガイ. *科学*, **66**, 467–469.
- 桑名敦子・黒田留奈・丹野泉美・佐々木昭 (1994) : 食品類の硫黄同位体組成. 茨城大学教育学部紀要, **43**, 39–46.
- Mekhtiyeva, V. L., Pankina, R. G. and Gavrilov, Ye. Ya. (1976) : Distributions and isotopic compositions of forms of sulfur in water animals and plants. *Geochem. Intern.*, **13**, 82–87.
- 太田 秀 (1988) : 海底熱水系と生物過程. *地球化学*, **22**, 87–95.
- 酒井 均・松葉谷治 (1976) : 安定同位体比の測定法. In. 新実験化学講座10, 宇宙, 地球化学, 471–510, 丸善.
- 酒井 均ほか9名 (1987, a) : 「しんかい2000」による相模湾初島沖シロウリガイコロニーの地球化学的研究. 第三回「しんかい2000」研究シンポジウム, 75–90.
- Sakai, H., Gamo, T., Endow, K., Ishibashi, J., Ishizuka, T., Yanagisawa, F., Kusakabe, M., Akagi, T., Igarashi, G. and Ohta, S. (1987, b) : Geochemical study of the bathyal seep communities at the Hatusushima site, Sagami Bay, central Japan. *Geochem. J.*, **21**, 227–236.
- 酒井 均・松久幸敬 (1996) : 安定同位体地球化学. 1–403, 東京大学出版会.
- 上田 晃・酒井 均 (1983) : 火山岩中の硫黄の含量と同位体比. *地球*, **5**, 613–622.
- Yanagisawa, F. and Sakai, H. (1983) : Thermal decomposition of barium sulfate-vanadium pentoxide-silica glass mixtures for preparation of sulfur dioxide in sulfur isotope ratio measurements. *Anal. Chem.*, **55**, 985–987.

(原稿受理 : 1997年6月30日)