

東海沖竜洋海底谷より採取されたバクテリアマットに 被覆される深海堆積物の脂質組成

荻原 成騎*¹ 芦 寿一郎*²

1995年度日仏KAIKO-Tokai計画による「しんかい2000」を用いた東海沖の竜洋海底谷潜水調査(第821潜航)によって、冷湧水バクテリアマットに被覆される深海堆積物が採取された。この堆積物中から溶媒抽出および極性成分のHI/LiAlH₄処理によって抽出されるバクテリア、アーケアおよびプラクトン起源のバイオマーカーについてGC/MSおよびGC/IR/MS分析を行った。

分析を行った試料の炭化水素画分は奇数炭素数の3,7-dimethylalkanesと偶数炭素数のalkylcyclopentanesで特徴付けられる。さらに、不飽和C25およびC30-HBI (Highly Branched Isoprenoid)と3, 4および5不飽和PMEが検出された。これらのバイオマーカーの中で唯一不飽和PMEのみが-100%を下回る希釈された $\delta^{13}\text{C}$ 値を示した。モノカルボン酸組成は、一般的海洋堆積物中の組成を示した。HI/LiAlH₄処理後の画分からは4種類のbiphtaneが検出されたが、それぞれの $\delta^{13}\text{C}$ 値は変化に富んでおり、異なった起源を示唆している。このように冷湧水が関与するバクテリアマットに被覆される深海表層堆積物中には、バクテリア、アーケアおよびプラクトン起源の有機物が混在している。

キーワード：バイオマーカー、バクテリアマット、冷湧水、イソプレノイド炭化水素、竜洋海底谷、しんかい2K

Lipids composition in deep sea sediment covered by a bacterial mat collected from the Ryuyo Canyon, off Tokai

Shigenori OGIHARA*³ Juichiro ASHI*⁴

Recent deep sea floor bacterial mat was collected by using the piloted submersible "Shinkai 2000" from Ryuyo Canyon, off Tokai, Japan. The lipid composition of this sample was undertaken in an attempt to recognize bacterial, archaeal and planktonic organic matter in the sediment covered bacterial mat. The solvent extractable lipids and ether bonded lipid extracted by HI/LiAlH₄ treatment have been analyzed by GC/MS and GC/IR/MS.

The investigated sample was characterized by special biomarkers, odd-carbon-number 3,7-dimethylalkanes and even-carbon-number alkylcyclopentanes. Unsaturated C25 and C30-HBI (Highly Branched Isoprenoid) were also detected from this sample. Particularly, six kinds of unsaturated PMEs (2,6,10,15,19-pentamethyleicosane) with three, four and five double bonds were identified. Only PMEs have diluted $\delta^{13}\text{C}$, such as lower than -100% in these biomarkers. The distribution pattern of monocarboxylic acids is similar to the pattern seen in marine sediments without bacterial mat. Four kinds of biphtanes are detected from the fraction after HI/LiAlH₄ treatment, and the $\delta^{13}\text{C}$ values of these compounds are inconsistent, which suggest the variety of their origin.

The biomarker composition of the deep sea sediment covered by bacterial mat related to cold seep collected from Ryuyou Canyon is showing that the organic composition in this sample is a mixture of bacterial, archaeal and phytoplanktonic organic matters.

Keywords : biomarker, bacterial mat, cold seep, isoprenoid, Ryuyo Canyon, Shinkai 2K

* 1 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻

* 2 東京大学海洋研究所

* 3 Department of Earth & Planetary Science, University of Tokyo

* 4 Ocean Research Institute, University of Tokyo

1. はじめに

1995年度日仏KAIKO-Tokai計画では、「しんかい2000」を用いて東海沖の竜洋海底谷において冷湧水の分布と地質構造の解明を目的とした調査が行われた。この調査において冷湧水、バクテリアマットおよびシロウリガイコロニーが多数確認された。本研究では、竜洋海底谷から採取した冷湧水に伴って生息するバクテリアマットおよびマットに被覆される海底面直下の堆積物についてバイオマーカー(biomarker: 生物指標有機物)分析を用いて有機地球化学的特徴付けを行った。特に本研究では、特殊なバイオマーカーの分析結果を示すとともに、マススペクトルについて詳細な記載を行った。バイオマーカーを用いた冷湧水湧出孔近傍における堆積物の研究は、メタン酸化によって生じる炭酸塩沈澱中のバイオマーカーについて行われた研究が多い。これらの研究の結果、メタン湧出孔付近に生息するメタン酸化細菌は、主に-100‰以下の軽い炭素同位体組成を持つcrocetane (2,6,11,15-tetramethylhexadecane)とPME (2,6,10,15,19-pentamethyleicosane)によって特徴付けられることが知られている(Theil et al., 1999 Peckman et al., 1999 など)。

2. 試料

本研究に用いた試料は、「しんかい2000」第821潜航で竜洋海底谷より採取した長さ16cmの柱状採泥試料である。竜洋海底谷は現在、後背地を持たない放棄された海底谷であり、その方向は北西から南東～南西～北西方向とほぼ直角に折れ曲がる断層規制の海底谷と解釈されている(岩淵ほか, 1991)。潜航地点の海底谷の中央部は、泥で完全に覆われ平坦であるが、西側斜面に近い谷底ではシロウリガイコロニーや変色域が斜面とほぼ平行に分布しているのが確認された(Ashi et al., 1996)。コロニー付近には長径5m以上に達する白色の変色域が多数認められた。これらは海底表層堆積物に繁殖したバクテリアによるものとみられ、白色の変色に加え、部分的に赤褐色になっている所もある。研究に用いた採泥は、このような変色域において行った。採泥地点の水深は1093mである。Fig.1に試料採集地点を示した。この試料は、黒色の砂混じりの泥で強い硫化水素臭がした。西側斜面の基部は堆積物で覆われ緩やかな斜面になっている。このため断層等の変形構造は認められなかったが、コロニーと変色域の直線的な連続は堆積層に覆われた断層、あるいは高透水性の地層の存在を示唆する。地震探査断面では、北西に傾動した地層の反射面がみられ、海底谷部でそれらが侵食されている様子が認められる。海底谷の東側斜面は、西側斜面と同じく下部は堆積物と崩落した岩石のブロックで覆われていたがコロニーは見出されなかった。湧水の原因としては、断層等の活動による変形構造が全く認められないことから、北東に傾斜した透水性の高い地層に沿った流体移動が考えられる。柱状試料の間隙水の分析によると、湧水は低塩素イオン濃度を示し、メタン濃度の増加とともに炭素安定同位体比が小さくなる結果が示されている(Tunogai et al., 2002)。

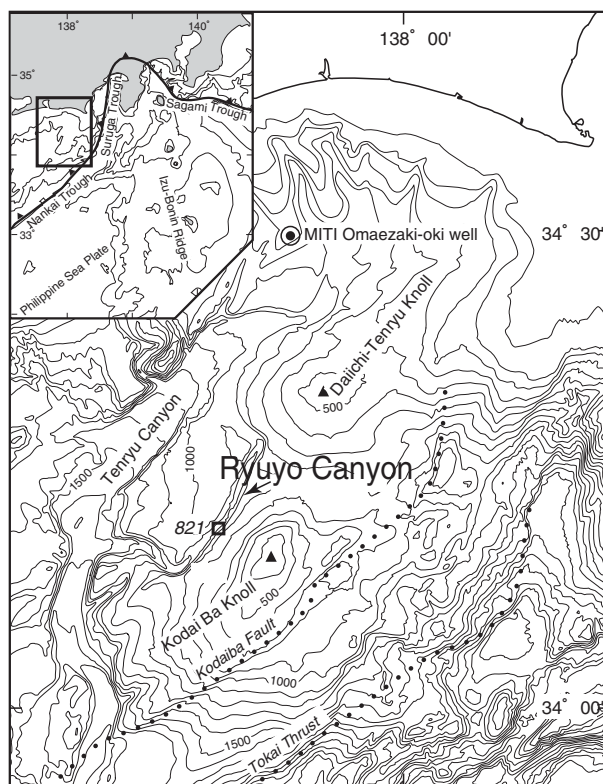


図1 竜洋海底谷としんかい2K第821潜航の位置

Fig. 1 Locality map showing the Ryūkyō Canyon and the Site of Shinkai 2K Dive 821.

3. 分析方法

3.1. 有機炭素量、全窒素量、硫黄量分析

「しんかい2000」第821潜航にて採取した長さ16cmの柱状採泥試料は、4cmごとに4分割し速やかに冷凍保存した。実験室に持ち帰った試料は、凍結乾燥を行った。これを瑪瑙乳鉢に移しシロウリガイの破片を取り除いた後に均質化した。有機炭素量、全窒素量、硫黄量をLECO社製CNS-2000を用いて測定した。

3.2. バイオマーカー分析

表層試料(深度0-4cm)については、バイオマーカー分析を以下の手順で行った。粉末試料3gは、1mol- KOH/MeOH中で2時間環流した後に純水中に投入し、Hexane/Ether: 9/1溶媒を用いて中性成分を抽出した。残渣溶液は濃塩酸を用いてpH1以下に調整し、Hexane/Ether: 9/1溶媒によって用いて酸性成分を抽出した。得られた中性成分は、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって、脂肪族炭化水素画分(N-1)、多環芳香族炭化水素画分(N-2)、極性画分に分離した。極性画分は、HI/LiAlH₄処理によってエーテル結合を切断し、放出される化合物、特にbiphtaneの分析を行った。酸性成分については、BF₃/MeOH (14%)によってメチルエステル化を行った後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって、モノカルボン酸画分(A-1)、ジカルボン酸画分、オキソ酸画分にそれぞれ分離した。

分析に用いたGC/MSはThermoQuest社製Voyagerであり、インジェクターはオンカラム、使用カラムはHP-5ms(内径0.25mm, 長さ30m, 膜厚0.25 μ m)である。分析条件は40℃で1分保持し、3℃/分で300℃まで昇温した後、30分保持した。また、個別同位体分析には、ThermoQues社製Delta-PlusにHP社製6800GCを取り付けた装置を用いた。

4. 分析結果

Table 1にCNS分析の結果を示す。有機炭素量は表層で最大値を示し、深度の増加に伴って減少する。12-16cmの有機炭素量は、表層の約60%である。窒素についても同様の傾向が認められる。C/N比は上位の0-4cmおよび4-8cmと下位の8-12cmおよび12-16cmで異なる値を示す。これに対して硫黄量は、8-12cmおよび12-16cmと比べて著しく低い。これらの値をC/S比に換算すると、表層と深部の差がさらに強調される。このように僅か16cmのコアであるが、表層と下部では異なった組成を示す。

表1 しんかい2K第821潜航にて採取した深海堆積物の有機炭素量, 全窒素および硫黄量

Table 1 Organic carbon, total nitrogen and sulfur compositions of deep sea sediment from "Shinkai 2K" Dive 821.

Depth	orgC %	total N %	S %	C/N	C/S
0 - 4 cm	1.43	0.17	0.05	8.4	29
4 - 8 cm	0.95	0.11	0.14	8.6	6.8
8 - 12 cm	0.88	0.07	0.65	13	1.4
12-16 cm	0.84	0.07	0.55	12	1.5

Figure 2に脂肪族炭化水素画分(N-1)のTIC(Total Ion Chromatogram)を示す。この試料を特徴付ける化合物は一連の3,7-dimethylalkaneとalkylcyclopentaneである。★で示した3,7-dimethylalkaneは、C11からC27の範囲で奇数炭素数のみが分布し、C17に頂点を持つ。これに対して●で示したalkylcyclopentaneは、C14からC26までの範囲で偶数炭素数のみが分布し、C18に頂点を持つ。このC18-alkylcyclopentane(cyclopentyltridecane)が、脂肪族炭化水素画分(N-1)中で最も高い濃度を示す化合物である。また、二つの不飽和steroid, 即ちcholest-2-eneとcholesta-3,5-diene, さらにhopanoidではdeploptene(hop-22(29)-ene)が検出された。通常の海洋堆積物から特徴的に見いだされる*n*-alkaneについて、このクロマトグラムからはC29とC31が見い出されたのみで、低炭素数*n*-alkaneは検出されなかった。これに対して、クロマトグラム上では3,7-dimethylalkaneに伴って奇数単数*anteiso*-alkane(3-methyl-alkane)が、C15からC23の範囲で分布している。Table 1に3,7-dimethylalkaneとalkylcyclopentaneの個別同位体組成を示す。3,7-dimethylalkaneは、-24.6%から-31.2%, alkylcyclopentaneについては-25.6%から-31.9%の範囲に分布する。3,7-dimethylalkaneとalkylcyclopentane共に、炭素数と同位体組成の間に相関は認められない。

Figure 3に多環芳香族炭化水素画分(N-2)のTICを示す。このクロマトグラムからは、"tail to tail型"結合を持つirregular isoprenoid炭化水素であるPME(Pentamethyleicosane)の6種の不飽和が検出された。3不飽和が4種, 4不飽和が1種, 5不飽和が1種である。ここで相対的濃度は4不飽和と5不飽和が高く, 3不飽和の濃度は低い。この画分に分けられ

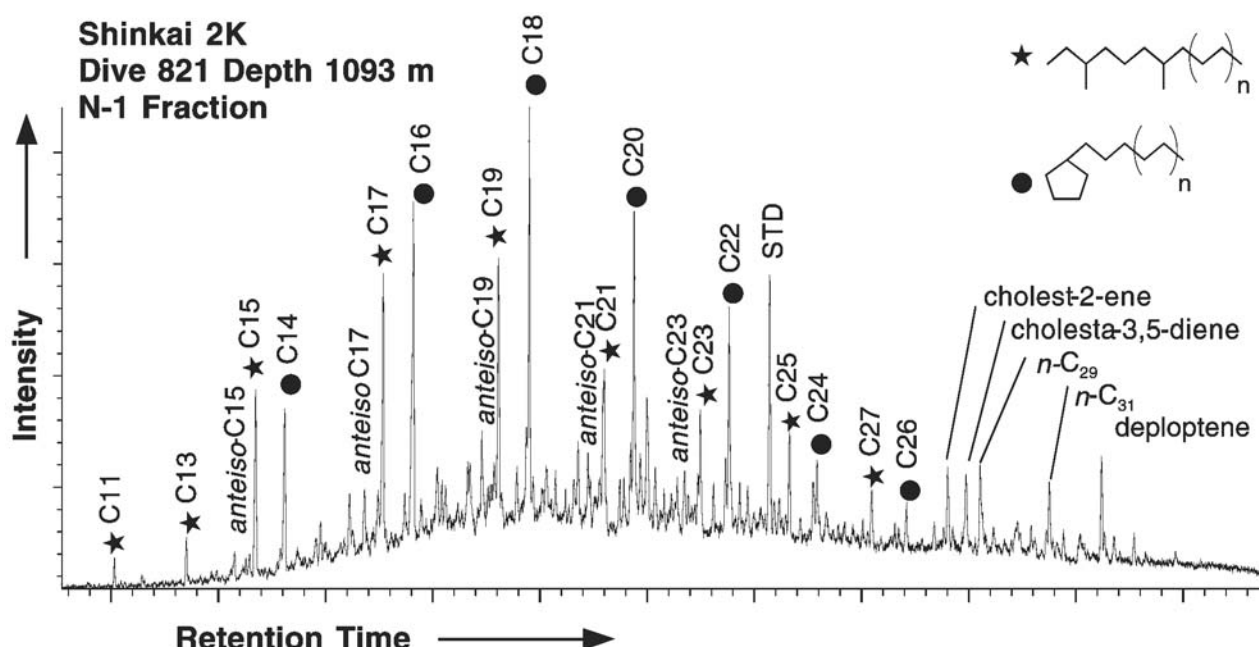


図2 N-1画分のTIC(トータルイオンクロマトグラム)。数字は3,7-dimethylalkaneおよびalkylcyclopentaneの炭素数を表す。

Fig. 2 TIC (Total Ion Chromatogram) of the fraction N-1 showing the distribution of 3,7-dimethylalkanes and alkylcyclopentanes. Numbers denote the number of carbon atoms of each compound. Peaks identified in Table 2.

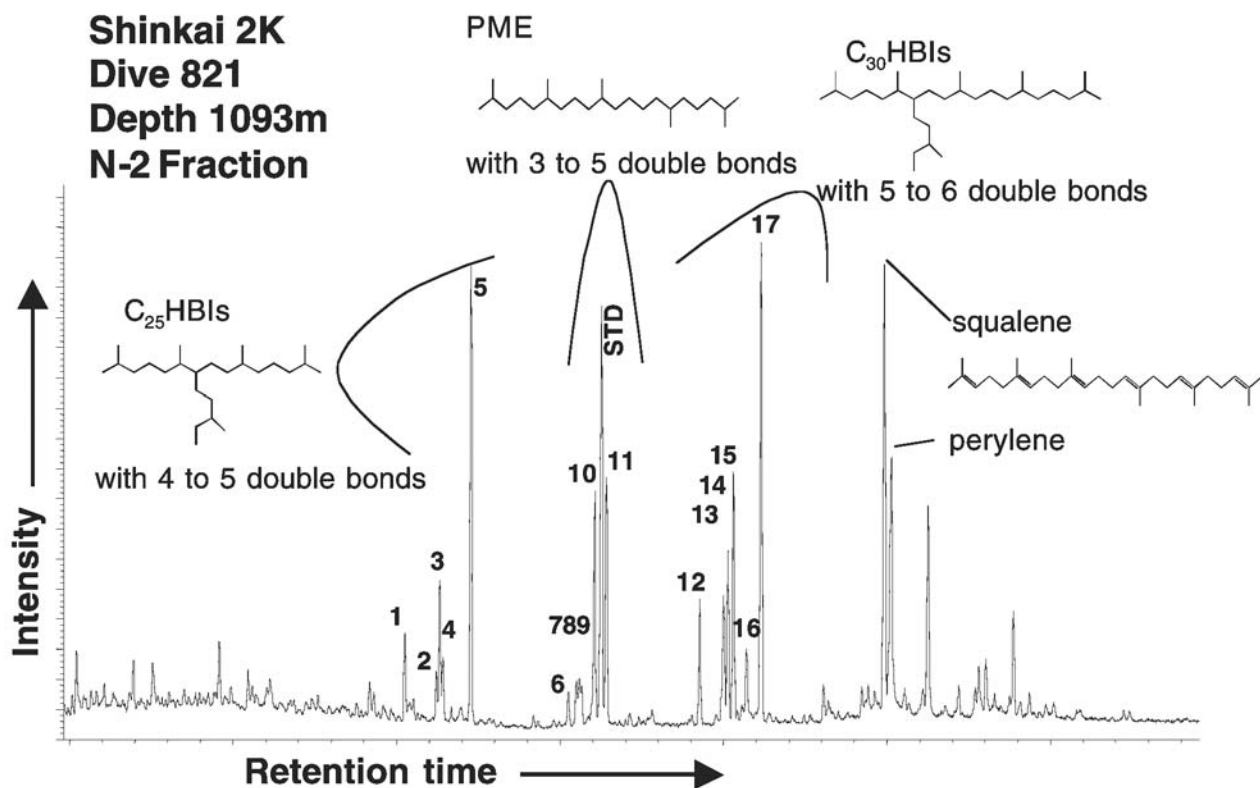


図3 N-2画分のTIC(トータルイオンクロマトグラム)。ピーク番号1から5は4から5不飽和 $C_{25}HBI$, ピーク番号6から11は3から5不飽和PME, ピーク番号12から17は5および6不飽和 $C_{30}HBI$ 。

Fig. 3 TIC of the fraction N-2 showing the distribution of isoprenoid hydrocarbons. Peak Number 1 to 5 are $C_{25}HBI$ with 4 to 5 double bonds, 6 to 11 are PME with 3 to 5 double bonds and 12 to 17 are $C_{30}HBI$ with 5 to 6 double bonds.

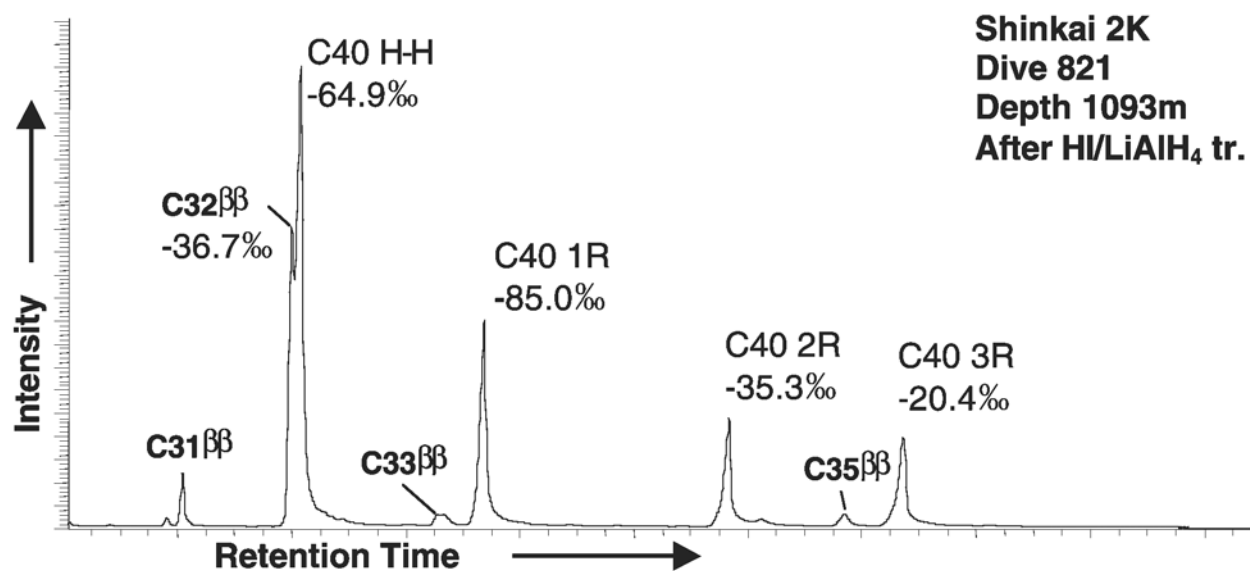


図4 $HI/LiAlH_4$ 処理後画分のTIC(トータルイオンクロマトグラム)。数字はbiphtaneの炭素数と個別炭素同位体組成を表す。Rの前の数はcyclopentane環の数を示す。

Fig. 4 TIC of the fraction after $HI/LiAlH_4$ treatment showing the distribution of biphtane and isotopic compositions (in ‰). The numbers following C denote the number of carbon atoms in the biphtane and hopane, and the numbers proceeding R represent the number of pentacyclic rings.

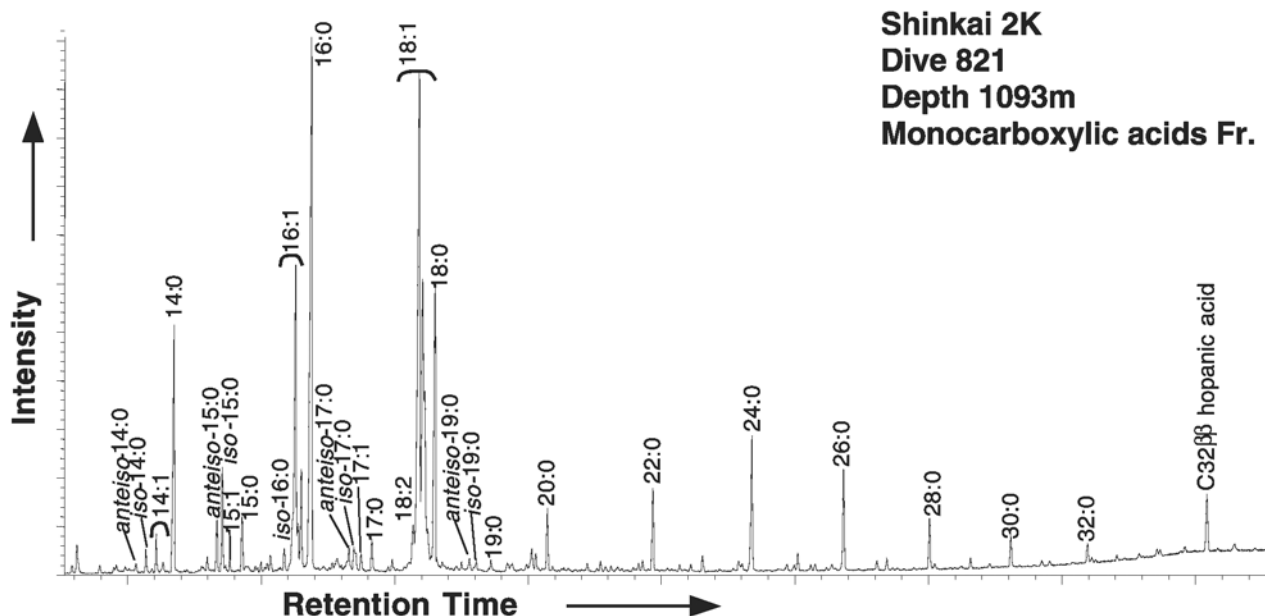


図5 A-1画分のTIC(トータルイオンクロマトグラム)。モノカルボン酸はC18:0, C18:1のように示した。コロンの前の数字は鎖の長さを示し、コロンの後の数字は不飽和数を表す。

Fig. 5 TIC of the fraction A-1 showing the distribution of monocarboxylic acids. Monocarboxylic acids are indicated as, C18:0, C18:1, etc, where the carbon chain lengths are represented by the number before the colon and the number of unsaturated bonds are denoted by the number after colon.

表2 3,7-dimethylalkanesとalkylcyclopentanesの炭素同位体組成

Table 2 Carbon isotopic composition of 3,7-dimethylalkanes and alkylcyclopentanes.

Marker	Component	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
★ C 15	3,7-Dimethyltridecane	-24.6
★ C 17	3,7-Dimethylpentadecane	-31.2
★ C 19	3,7-Dimethylheptadecane	-25.3
★ C 21	3,7-Dimethylnonadecane	-30.6
★ C 23	3,7-Dimethylheneicosane	-26.6
★ C 25	3,7-Dimethyltricosane	-25.2
● C14	Nonanilycyclopentane	-26.3
● C16	Undecanilycyclopentane	-28.8
● C18	Tridecanilycyclopentane	-29.6
● C20	Pentadecanilycyclopentane	-31.9
● C22	Hexadecanilycyclopentane	-28.4
● C24	Nonadecanilycyclopentane	-25.6

るPMEの不飽和は3～5不飽和であり、1および2不飽和は飽和PMEと共に脂肪酸炭化水素画分(N-1)に分画される。しかしながら、本分析では脂肪酸炭化水素画分中に飽和および1, 2不飽和PMEは、見い出せなかった。Fig.7にPME-5不飽和、4不飽和、3不飽和のマスペクトルとRI(Retention Index)および構造式を示す。ここで3不飽和については二重結合の位置が決定できなかった。PMEの構造決定にはSinninghe Demste et al. (1997)およびStefan et al. (1997)を参照した。このクロマトグラムからさらに複雑な枝状構造を持

つC25-HBI(Highly Branched Isoprenoid)-4不飽和および5不飽和、C30-HBI-5不飽和および6不飽和が検出された。C25-HBIについて4不飽和が3種、5不飽和が2種見いだされた。相対濃度は、保持時間が最も長い5不飽和が卓越する。C30-HBIについては、5不飽和が3種および6不飽和が3種検出された。相対濃度は、保持時間の最も長い6不飽和が卓越する。Table 2に各化合物のPeak Number, Retention Indexおよび個別同位体組成を示す。C25-HBIとC30-HBIは、それぞれ-31.7～-24.7‰, -27.3～-25.5‰の範囲に分布するのに対して、不飽和PMEは-122.3～-108.7‰と異常に希釈された値を示している。Fig.6にC25-HBI-5不飽和、4不飽和のマスペクトルとRIおよび構造を示す。不飽和C25-HBIの構造決定には、Wraige et al. (1999)およびBelt et al. (2002)を参照した。さらに、Fig.8にC30-HB-4不飽和3種と5不飽和1種のマスペクトルとRIおよび構造を示す。C30-HBIの構造決定には、Belt et al. (2001)およびBelt et al. (2002)を参照した。

Figure 4に極性成分をHI/LiAlH₄処理した後の画分について、GC/MS分析の結果(TIC)を示す。HI/LiAlH₄処理によって新たに抽出された主な化合物は、"head to head型"結合を持つirregular isoprenoid炭化水素であるbiphytaneであり、含まれる環状構造の数が異なる4種類が検出された。環状構造を持たないC40 H-H, cyclopentane環を1個持つC40 1-R, 2個持つC40 2R, 3個持つC40 3Rである。相対的量比は、C40 H-H:C40 1R: C40 2R: C40 3R=55:23:12:10である。また、これらの化合物が示す個別炭素同位体組成の多様さは、特徴的である。Cyclopentane環を一つ持つC40

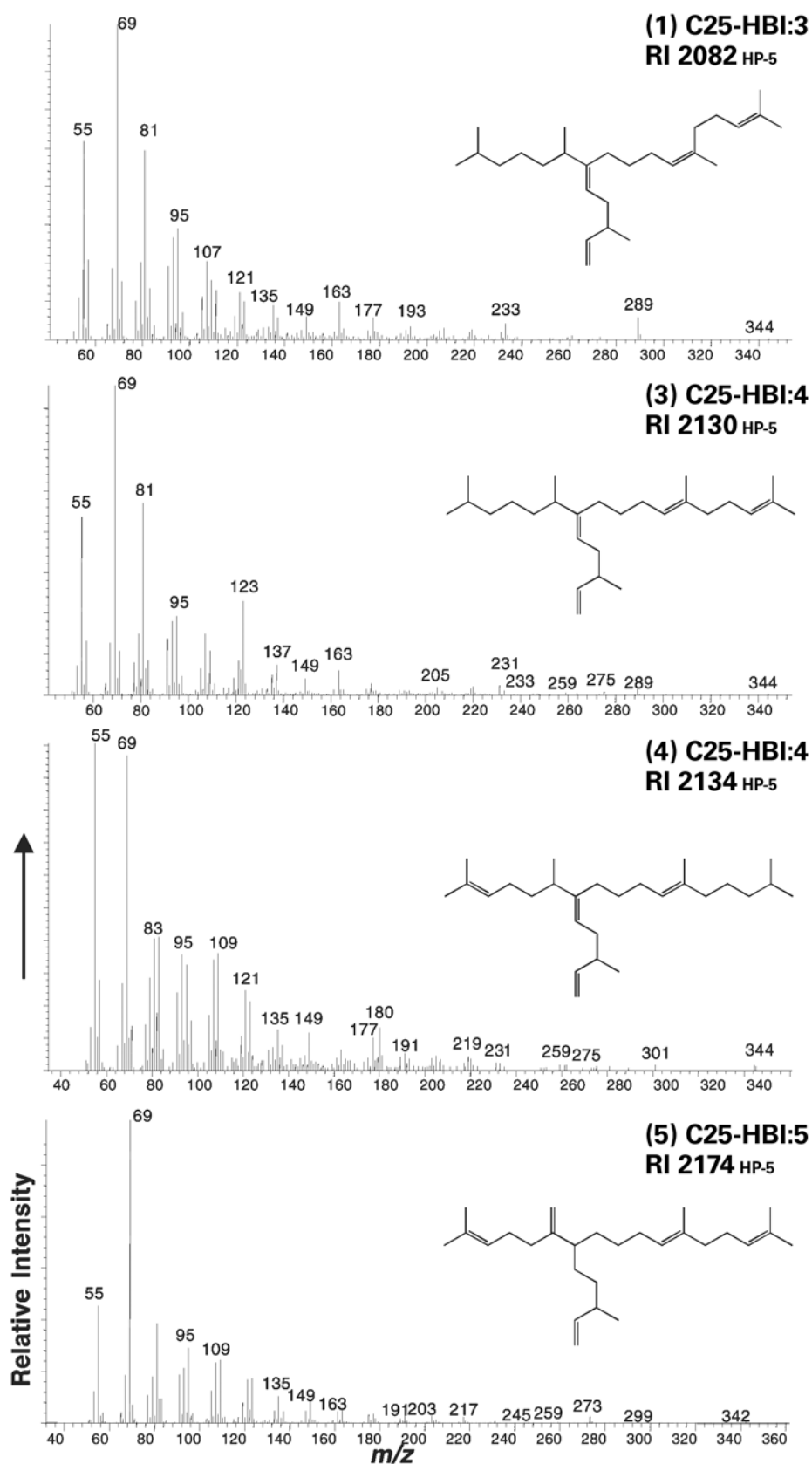


図6 C25-HBIのマススペクトル

Fig. 6 Electron impact mass spectra and corresponding retention index on a HP-5 column for GC-MS analysis of C25-HBI.

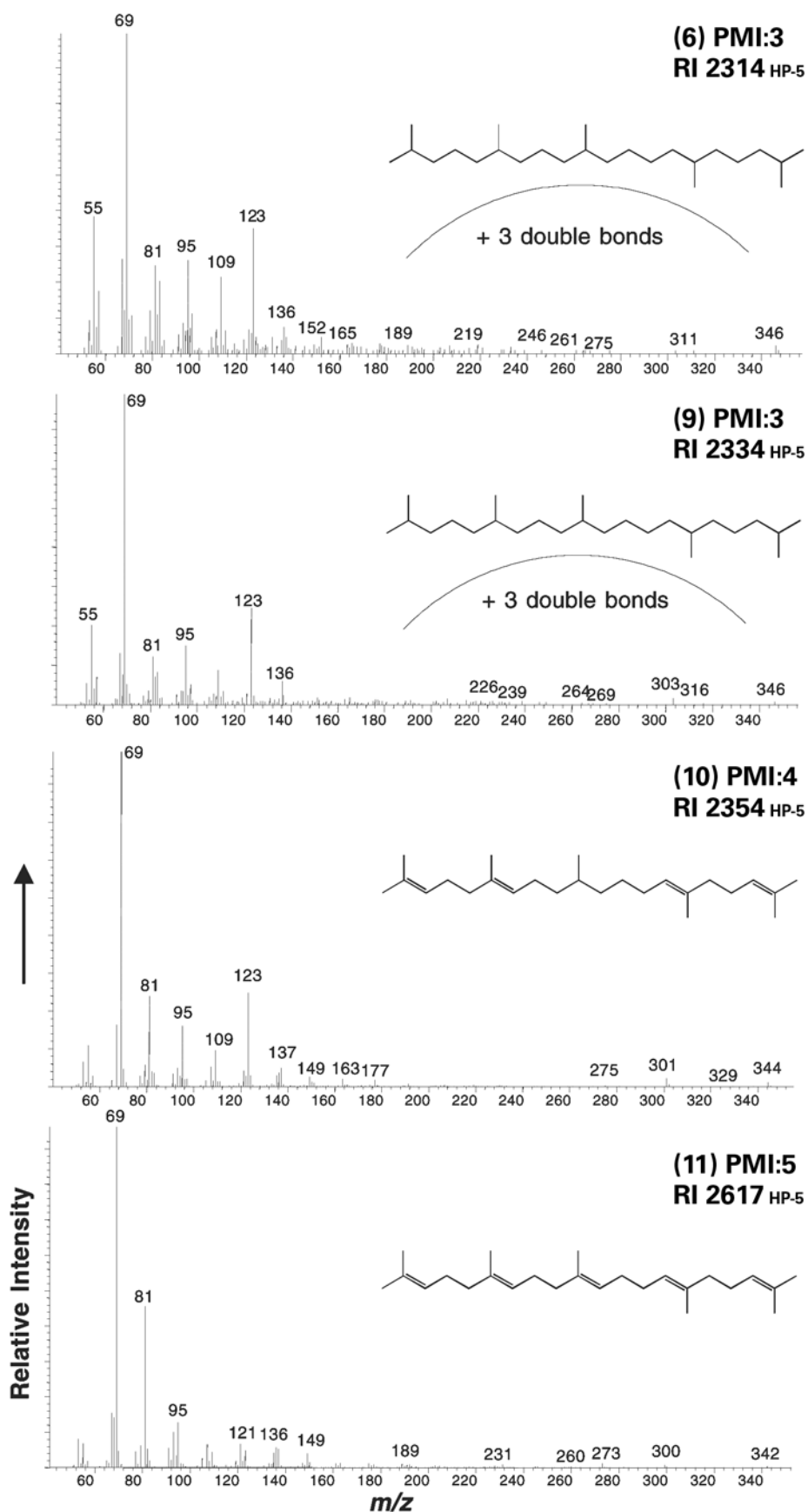


図7 PMEのマススペクトル

Fig. 7 Electron impact mass spectra and corresponding retention index on a HP-5 column for GC-MS analysis of PME

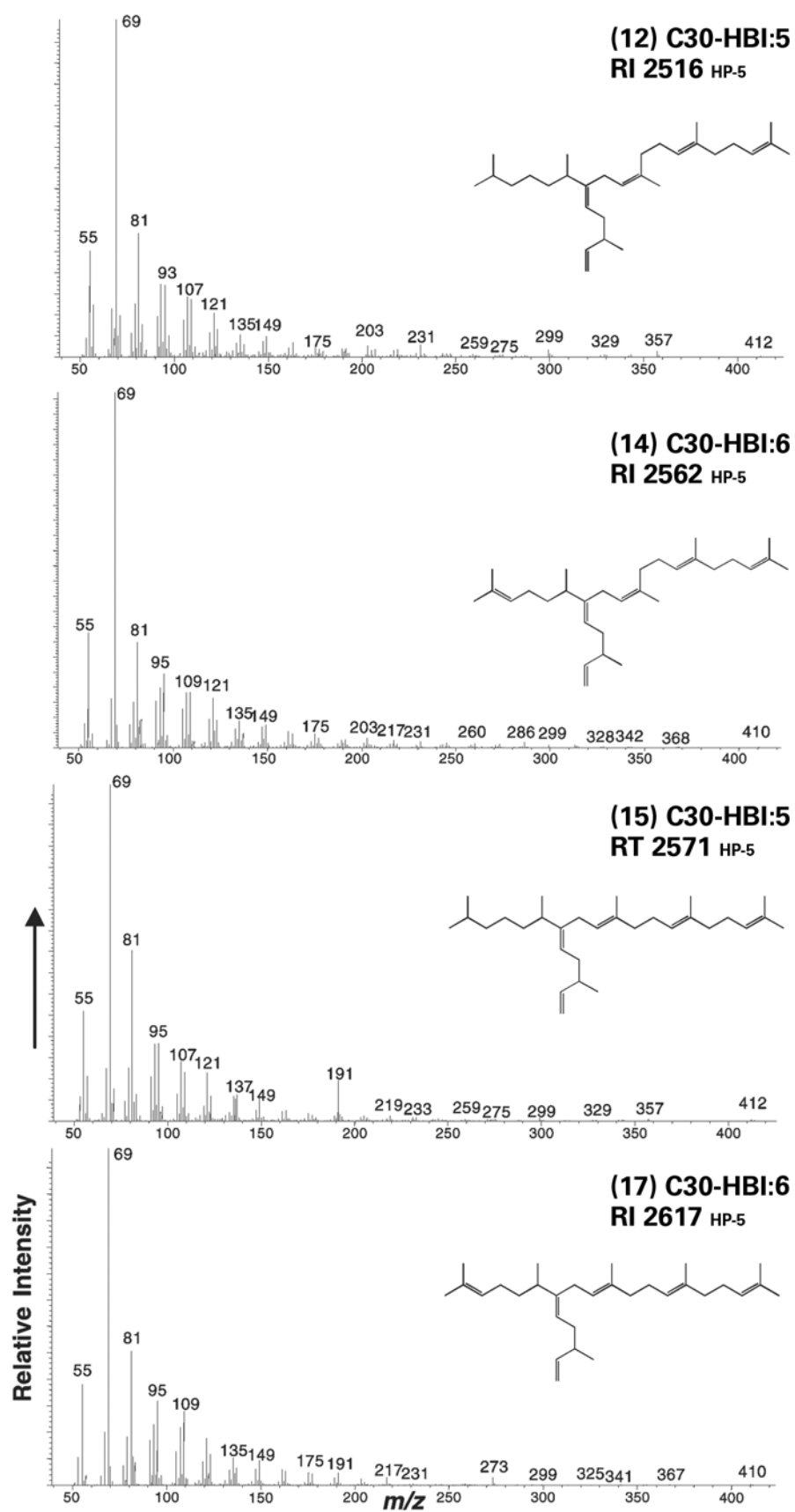


図8 C30-HBIのマススペクトル

Fig. 8 Electron impact mass spectra and corresponding retention index on a HP-5 column for GC-MS analysis of C30-HBI

表3 C25-HBI, PMEおよびC30-HBIの炭素同位体組成とリテンションインデックス。
参照データは, *Wraige et al. (1999), **Pancost et al. (2001) および***Belt et al. (2001) から引用した。

Table 3 Carbon isotopic composition and GC retention index of C25-HBI, PME and C30-HBI. Retention Index taken from * Wraige et al. (1999), **Pancost et al. (2001), *** Belt et al. (2001).

Peak Number	Component	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	Retention Index This study(HP-5)	Reference Data
1	C ₂₅ HBI:4	n.d.	20.82	20.83 *(HP-5)
2	C ₂₅ HBI:5	n.d.	21.25	21.26 *(HP-5)
3	C ₂₅ HBI:4	-24.7	21.30	21.30 *(HP-5)
4	C ₂₅ HBI:4	n.d.	21.34	21.36 *(HP-5)
5	C ₂₅ HBI:5	-31.7	21.74	21.72 *(HP-5)
6	PMI:3	-122.3	23.14	22.90 **(CPsil5)
7	PMI:3	n.d.	23.26	23.01 **(CPsil5)
8	PMI:3	-108.7	23.30	23.14 **(CPsil5)
9	PMI:3	n.d.	23.34	23.21 **(CPsil5)
10	PMI:4	-114.4	23.54	23.36 **(CPsil5)
11	PMI:5	-108.7	23.71	23.66 **(CPsil5)
12	C ₃₀ HBI:5	-25.6	25.16	25.19 *** (HP-5)
13	C ₃₀ HBI:5	-25.5	25.55	
14	C ₃₀ HBI:6	-25.6	25.62	25.65 *** (HP-5)
15	C ₃₀ HBI:5	-27.3	25.71	25.74 *** (HP-5)
16	C ₃₀ HBI:6	n.d.	25.93	
17	C ₃₀ HBI:6	-26.3	26.17	26.17 *** (HP-5)

表4 飽和モノカルボン酸の炭素同位体組成

Table 4 Carbon isotopic composition of saturated monocarboxylic acids.

Component	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$
C14:0	-28.20
C16:0	-30.37
C18:0	-27.80
C20:0	n.d.
C22:0	-26.40
C24:0	-27.50
C26:0	-25.67
C28:0	-29.85

1Rが-85.0‰と最も軽く, C40 H-Hは-64.9‰と約20‰重い。これに対してC40 2R-35.3‰, C40 3R-20.4‰とC40 1Rに比べて50から65‰重い値を示している。各biphytaneのマススペクトルと構造をFig.9に示した。Biphytaneの構造決定には, Delong et al. (1998)を参照した。この画分には, biphytaneに伴ってC31からC35までの炭素数を持つββ型hopaneが検出され, 相対的量比はC32ββhopaneが卓越し, C34は欠如する。また, C32ββhopaneの個別炭素同位体組成は, -36.7‰であった。

Figure 5にモノカルボン酸画分(A-1)のTICを示す。モノカルボン酸の分布はC14からC32までの範囲であり, C16を頂点としたC14からC20までの低炭素数領域と, C24を頂点としたC20からC32までの高炭素数領域に分けられる。全

ての領域で偶数炭素数モノカルボン酸が優位で, 奇数はわずかにC15とC17が見られるのみである。また, C14からC17までは, *iso*-および*anteiso*-モノカルボン酸および不飽和を伴う。特にC18:1は卓越し, C18:2を伴う。高沸点領域にC32ββホパン酸が検出された。個別炭素同位体組成は, 飽和偶数炭素数モノカルボン酸について分析値が得られた。ここではC16が-30.37‰と最も軽い値を示し, C26が-25.67‰と最も重い値を示す。また, モノカルボン酸の炭素数と個別炭素同位体組成に明白な相関は認められない。

5. 考 察

海洋底堆積物から*n*-alkaneやhopaneが, 主要なバイオマーカーとして普通に見いだされる。これに対して3,7-dimethylalkaneおよびalkylcyclopentaneは, 極めて特殊な環境からのみ報告されている。3,7-Dimethylalkaneの報告は, Shungit coalおよびMt. Isa massive sulfide (Mycke et al., 1988), Solar lakeのシアノバクテリアマット (DeLeeuw, et al., 1985), Yellowstone国立公園の温泉シアノバクテリアマット (Shiea et al., 1990) などである。3,7-Dimethylalkaneとalkylcyclopentaneが共に検出される例は非常に稀であり, 高地温勾配で特徴付けられるODP Leg 111, Site 677, Panama Basin (Yamamoto et al., 1990), 大分県玖珠盆地の熱水変質を被った燐酸塩ノジュール (Ogihara and Ishiwatari, 1998) から報告されている。どちらの産出例についても, 3,7-dimethylalkaneとalkylcyclopentaneの起源として好熱性細菌が指摘されているが, 本研究で分析に用いた試料からは好

熱性細菌の存在は確認されていない。また、シロウリガイコロニーに共生する細菌からこれらの化合物はほとんど報告されておらず、特殊な微生物の関与が考えられる。

N-1画分のバイオマーカーの起源が曖昧であるのに対して、N-2画分から検出されたバイオマーカーの起源は明瞭である。不飽和PMEは、培養した*Methanlobos bombayensis* および*Methanosarcina mazei*から検出されており(Schouten et al., 1997)、メタン生成菌を強く特徴付けるバイオマーカーである。海洋堆積物中で行われる嫌氣的メタン酸化は、ある種のメタン生成菌が関与している可能性が指摘されている(Hinrichs et al., 1999)。嫌氣的堆積物中で活動するメタン生成菌は、硫酸還元菌と栄養共生してメタン酸化を行っているという説が提唱された(Hoehler et al., 1994)。嫌氣的環境でメタン生成菌が行うメタン酸化は、本来のメタン生成とは逆の反応であり、"reverse reaction"または"back reaction"と呼ばれる。このようにPMEは、堆積物中の嫌氣的メタン酸化を特徴付けるバイオマーカーであり、著しく希釈された個別炭素同位体組成も湧出メタンの酸化菌起源を裏付けている。これに対して、HBIについては珪藻起源であり、C25については*Haslea ostrearia*、C30については*Rhizosolenia setigera*と特定されている(Volkman et al., 1994)。本研究で検出されたHBIは、C25およびC30ともにPMEと比較して著しく重い炭素同位体組成を持つことからPMEとは異なった起源、すなわち海生珪藻起源のバイオマーカーであると特定できる。

極性成分のHI/LiAlH₄処理においては、GDGT(Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraether)のエーテル結合を切断し、エーテル結合性アルキル脂質を抽出／分析した。GDGTはアーケアを特徴付ける化合物であり、種ごとに多様性を持つことが知られている。さらに、ここで主なエーテル結合性アルキル脂質であるC40-biphytaneについての多様性も指摘されており、これらを用いてアーケアの対比が行われている(De Rosa et al., 1986)。本研究で検出された4種類のbiphytaneは異なる個別炭素同位体組成を持つことから、それぞれ別個の起源を持つことが推定される。海水中、堆積物表層、直下、または冷湧水メタン湧出に関与して生息する種々のアーケア起源のbiphytaneの混合である。

堆積物中のカルボン酸はバクテリアマーカーとして用いられるが、本研究で検出された分布パターンは、Perry et al. (1979)が示した一般的海洋堆積物のカルボン酸組成と差がない。また、硫酸還元菌を特徴付けるバイオマーカーはC15とC17の*iso*-および*anteiso*-脂肪酸であるが(Kaneda, 1991)、本研究で検出されたこれらの脂肪酸は直鎖と比べて相対的に少量であり、メタン湧出地点で生じる嫌氣性メタン酸化に伴う硫酸還元菌の高い活動度は示されなかった。

6. まとめ

しんかい2K第821潜航で竜洋海底谷深度1093mより採取したバクテリアマットに覆われる深海堆積物について有機地球化学分析を行ない、以下の結果が得られた。飽和炭化水素画分(N-1)からは奇数炭素数の3,7-dimethylalkaneおよび偶数炭素数alkylcyclopentaneが、多環芳香族炭化水素

画分(N-2)からは不飽和C25およびC30-HBI(Highly Branched Isoprenoid)と4および5不飽和PMEが見い出された。これらのバイオマーカーの中で唯一不飽和PMEのみが-100‰を下回る希釈された $\delta^{13}\text{C}$ 値を示した。モノカルボン酸組成は、一般的海洋堆積物中の組成を示した。HI/LiAlH₄処理後の画分からは4種類のbiphytaneが検出されたが、それぞれの $\delta^{13}\text{C}$ 値は変化に富んでおり、異なった起源を示唆している。東海沖竜洋海底谷の冷湧水が関与するバクテリアマットに被覆される深海表層堆積物中の有機物は、バクテリア、アーケア(好熱性細菌、メタン生成菌)およびプラクトン起源の有機物が混在している。

文 献

- 1) 岩 渕 洋・笹原 昇・吉岡真一・近藤 忠・浜本文隆,"遠州灘沖の変動地形", 地質学雑誌, 97, 621-631 (1991).
- 2) Ashi, J., Segawa, J., Le Pichon, X., Lallemand, S., Kobayashi, K., Hattori, M., Mazzotti S. and Aoike K. "Distribution of cold seepage at the Ryuyo Canyon off Tokai: the 1995 KAIKO-Tokai Shinkai 200" Dives", JAMSTEC J. Deep Sea Res., 12, 159-166 (1996).
- 3) Belt, S.T., Allard, W.G., Masse, G., Robert, J.M. and Rowland, J., "Structural characterization of C30 highly branched isoprenoid alkenes (rhizenes) in the marine diatom *Rhizosolenia setigera*," Tetrahedron Letters, 42, 5583-5582 (2001).
- 4) Belt, S.T., Masse, G., Allard, W.G., Robert, J.M. And Rowland, S.J. "Effect of auxosporulation on distribution of C25 and C30 isoprenoid alkenes in *Rhizosolenia setigera*," Phytochemistry, 59, 141-148 (2002).
- 5) DeLeeuw, J.W., Sinninghe Damste, J.S., Klok, J., Schenck P.A. and Boon, J.J., " Biogeochemistry of Gavish Sabkha sediments I. Studies on, neutral reducing sugars and lipids moieties by gas chromatography-mass spectrometry," In The Gavish Sabkha Hypersaline Ecosystems, Friedman G.M. and Krumbein W.E., Eds, (Springer, Heidelberg, 1985), p. 350-367.
- 6) DeLong, E.F., King, L., Massana, R., Cittone, H., Murray, A., Schleper, C. and Wakeham, S.G., "Dibiphytanyl ether lipids in Nonthermophilic Crenarchaeotes," Applied and Environmental Microbiology, 64, 1133-1138 (1998).
- 7) De Rosa, M., Gambacorta, A. and Gliozzi, A., "Structure, biosynthesis, and physicochemical properties of archaeobacterial lipids," Microbial. Rev., 50, 70-80 (1986).
- 8) Hinrichs, K.-U., Hays, J.M., Sylva, S.P., Brewer, P.G. and DeLong, E.F., "Methane-consuming archaeobacteria in marine sediments," Nature, 398, 802-805 (1999).
- 9) Hoehler, T.M., Alperin, M.J., Albert, D.B. and Martens, C.S., " Field and laboratory studies of methane oxidation in an anoxic marine sediments: Evidence for a

- methanogen-sulfate reducer consortium," *Global Biogeochem. Cycles*, 8, 451-463 (1994).
- 10) Kaneda, T., "Iso- and anteiso-fatty acids in bacteria: Biosynthesis, function, and taxonomic significance," *Microbial. Rev.*, 55, 288-302 (1991).
 - 11) Mycke, B., Michaelis, W. and Degens, E.T. "Biomarkers in sedimentary sulfides of Precambrian age," *Organic Geochemistry*, 13, 619-625 (1988).
 - 12) Ogihara, S. and Ishiwatari, R., "Unusual distribution of hydrocarbons in a hydrothermally-altered phosphorite nodule from Kusu Basin, northern Kyushu, Japan," *Organic Geochemistry*, 29, 155-161 (1998).
 - 13) Pancost, R.D., Hopmans, E.C., Sinninghe Damste, J.S. and The MEDINAUT Shipboard Scientific Party, "Archaeal lipids in Mediterranean cold seeps; Molecular proxies for anaerobic methane oxidation," *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 1644-1627 (2001).
 - 14) Peckman, J., Theil, V., Michaels, W. Clari, P., Gaillard, C., Martire, L. and Reitner, J., "Cold seep deposits of Beauvoisin (Oxfordian; southeastern France) and Marmorito (Miocene; Northern Italy): microbially induced authigenic carbonates," *Int. J. Earth Sci.*, 88, 60-75 (1999).
 - 15) Perry, G.J., Volkman, J.K. and Johns, R.B., "Fatty acids of bacterial origin contemporary marine sediments," *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1715-1725 (1979).
 - 16) Shiea, J., Brassell, S.C. and Ward, D.M., "Mid-chain branched mono- and dimethyl alkanes in hot spring cyanobacterial mats," *Organic Geochemistry*, 15, 223-231 (1990).
 - 17) Sinninghe Damste, J.S., Stefan, S. Herbert van Vliet, N., Robert, H. and Greenevasen, J.A.J., "A polyunsaturated irregular acyclic C25 isoprenoid in a methanogenic archaeon," *Tetrahedron Letters*, 38, 6881-6884 (1997).
 - 18) Stefan, S., van der Maarel, M.J.E.C., Robert, H. and Sinninghe Damste, J.S., "2,6,10,19-Pentamethylcosanes in *Methanobolus bombayensis*, a marine methanogenic archaeon, and in *Methanosarcina mazei*," *Organic Geochemistry*, 26, 409-414 (1997).
 - 19) Theil, V., Peckman, J., Seifert, R., Wehrung, P., Reitner, J. and Michaels, W., "Highly isotopically depleted isoprenoids: Molecular markers for ancient methane venting," *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 3959-3966 (1999).
 - 20) Tsunogai, U., Yoshida, N. and Gamo, T., "Carbon isotopic evidence of methane oxidation through sulfate reduction in sediment beneath cold seep vents on the seafloor at Nankai Trough," *Mar. Geol.*, 187, 145-160 (2002).
 - 21) Yamamoto, S., Ishiwatari, R., Machihara, T. and Morinaga, S., "Characterization of hydrocarbons from sediments of the Panama Basin (ODP Hole 677A and 678B)," *Researches in Organic Geochemistry*, 7, 41-44 (1990).
 - 22) Volkman, J.K., Barratt, S.M. and Dunstan, G.A., "C25 and C30 highly branched isoprenoid alkenes in laboratory cultures of two marine diatom," *Organic Geochemistry*, 21, 407-414 (1994).
 - 23) Wraige, E.J., Johns, L., Belt, S.T., Masse, G., Robert, J.M. And Rowland, S., "Highly branched C25 isoprenoids in axenic cultures of *Haslea ostrearia*," *Phytochemistry*, 51, 69-73 (1999).

(原稿受理：平成15年11月28日)