

学 位 論 文 題 名

Organic geochemical study on sedimentary hopanoids
in accretionary prisms of Nankai Trough

(南海トラフ付加体中の堆積物ホパノイドに関する有機地球化学的研究)

学位論文内容の要旨

地球上の微生物は地球表層生態系の最も巨大なリザーバである植物に匹敵するバイオマスであることが推定されており、潜在微生物量の 90%以上が、陸域及び海底下の生物圏に存在することが指摘されている。このような大きなバイオマスをもつ微生物は地球表層圏における物質の移動や循環に大きな役割を果たしていると考えられ、大陸縁辺域に広く分布する海底下のガスハイドレートもその一つである。しかしながら、地下生物圏にどのような微生物がどこで、どれくらい生息し、物質循環とどのような関わりがあるのか詳細は明らかになっていない。これらのことを解明するためには微生物の検出、定量方法の開発、微生物由来のバイオマーカー(生物起源有機分子)の探索を行うことが必要である。これまでバクテリアバイオマスの評価は多くの分子マーカー、特に遺伝子やリン脂質を用いた研究が盛んに行われてきた。本研究ではこれまでバイオマス評価の研究にはほとんど利用されていないバクテリアの細胞膜脂質に特徴的なバイオマーカーであるホパノイドに注目した。生物に直接由来するバイオホパノイドは生物が死滅後すぐに分解されるため、その場で生きているまたは、生きていたバクテリアの指標に成りえる。分析に用いた試料は、ガスハイドレートの存在が推定される四国沖南海トラフの深海堆積物と太平洋側に位置する数少ない産油地の一つである相良油田のボーリングコア堆積物である。

ODP Leg 190 で採取された南海トラフ試料では、海底下 400m にも及ぶ深部堆積物からバイオホパノイドであるホパンテトロールを検出し、定量した。これまでバイオホパノイドの研究は湖や海洋の堆積物の表層数 cm～数 m に限られ、深度にともない濃度が大きく減少する傾向が認められている。また、その起源は堆積物中に生息するバクテリアではなく、堆積性起源とされてきた。もしホパンテトロールが異地性また水柱のバクテリアに由来する堆積性起源の場合、極表層のデータではあるが最も遅い分解速度を適用しても 100m 以深の堆積物においてホパンテトロールは検出されえない。また、ホパンテトロールが検出された中新世という地質時代を考えても、リン脂質と同様に易分解性のバイオホパノイドが分解されずに残存しているとは考えにくい。よって、本研究で検出されたホパンテトロールはその場に生息するバクテリアの存在を反映している可能性がある。ホパノイドによるバクテリアバイオマス評価の可能性を検討するため、バイオマーカーによる分析結果と顕微鏡観察の微生物数を二本のコアで比較した。顕微鏡観察の微生物数をいくつかの仮定を基に、ホパノイド量に換算して比較した結果、顕微鏡観察とバイオマーカー分析の間には大きな差が認められ、バイオマーカー分析の結果が大きく上回った。特に Site 1178 で差が大きくなった理由としては、顕微鏡観察では表層のバクテリア数と水深から予想されるバクテリアの深度分布より二桁少なかったことが考えられる。また、顕微鏡で扱う試料の容量がバイオマーカー分析よりも著しく小さいことや仮定した条件が現場の条件と大きく異なるなど

の可能性も考えられる。これらのことは今後検討しなければならない課題ではあるが、バイオマーカー分析によるバクテリアバイオマスの評価の可能性が示唆された。今後、バクテリア細胞内においてホパンテトロールがバイオホパノイドに占める割合や、ホパンテトロールが細胞の死滅後どのくらい保持されるのかを明らかにすることにより、バイオマスの評価においてバイオマーカー分析が顕微鏡観察などと相補的な役割を果たせることが期待できる。

ジプロプテンとその続成生成物の比や 32,35-アンヒドロホパンテトロールの存在も地下生物圏を考える上で有用な指標に成りえる。バイオホパノイドであるジプロプテンは続成作用により二重結合が転位していくことが知られている。ジプロプテン自体の濃度は減少しても、ジプロプテンとその続成生成物の比を見ることにより、堆積物中で生息しているバクテリアからのジプロプテンの寄与の有無を判断することができると考えられる。分子にジプロプテン、分母にジプロプテンの続成生成物を取った値は深度とともに減少していくが、もしこの比に増加が認められれば、その深度で生息するバクテリアからのジプロプテンの寄与があることを示唆する。本研究では異性体比に異常は認められず、検出されたジプロプテンは細胞の死滅後埋没したものと考えられるが、この異性体比の指標は地下のバクテリアの存在を考える上で有用である。アンヒドロテトロールは側鎖にフラン環構造を持つ化合物であり、南海トラフ試料でホパンテトロールよりも高濃度で、より深部からも検出された。フラン環構造は続成作用またはバクテリアの媒介によるホパンポリオール側鎖のヒドロキシル基の脱水により形成されることが提案されている。よって、アンヒドロテトロールはバイオホパノイドの側鎖の環化によってできるジオホパノイドと考えられる。しかしながら、アンヒドロテトロールはホパン酸のような酸化、脱炭酸を繰り返すのではなく、一回の脱水で形成されことから、比較的初期の続成段階である可能性がある。本研究では 100 µg/g TOC を越す濃度で検出されており、今後この起源や形成環境を特定することで地下生物圏の研究につながる事が考えられる。

南海トラフ試料におけるホパノイド以外の成果は、四国沖ガスハイドレートと陸源有機物との密接な関係である。ODP Leg 190 においてガスハイドレートは直接回収されていないが、Site 1178 においてその存在は温度低下と塩素濃度の希釈により間接的に示された。ガスハイドレートが存在すると推測される場所の最大の特徴は、陸源有機物が多量にあることと考えられる。陸上高等植物に由来する腐植やケロジェンは、初期続成作用で二酸化炭素を放出する。この二酸化炭素を基質として利用するメタン生成菌が繁殖してメタンを生成し、ガスハイドレートの形成に寄与していることが予想される。ガスハイドレートの形成は従来、圧力と温度に基づいた相平衡によって説明されてきたが、メタンの起源となる二酸化炭素の地下での生成とも密接に関係していることを初めて示した。

相良油田試料ではバイオホパノイドは検出されなかったが、相良石油の生成と移動について新しい知見を得た。熟成指標である C29 ステランの 20S/(20S+20R) は油兆の認められる砂岩では高く、泥岩や油兆の認められない砂岩では低い値を示した。この値を古地温計算方法に当てはめると、最大被熱温度は油兆の認められた砂岩では 110~120℃、泥岩では 70~80℃であった。このことは砂岩に泥岩より熟成度の高い流体が浸入したこと示し、*n*-アルカンが油兆の認められる深度で高濃度を示すことと調和的である。以上のことから相良油田の石油は、石油生成菌 HD-1 株などの生物によって生成されるものではなく、根源岩中で熱分解によって生成された石油が移動し、砂岩層にトラップされたものであることを示す。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 鈴 木 徳 行

副 査 助 教 授 山 本 正 伸 (大学院環境科学院)

副 査 講 師 沢 田 健

副 査 講 師 渡 邊 剛

学 位 論 文 題 名

Organic geochemical study on sedimentary hopanoids in accretionary prisms of Nankai Trough

(南海トラフ付加体中の堆積物ホパノイドに関する有機地球化学的研究)

地球上の全微生物量は全植物に匹敵するほどのバイオマスではないかと推測されている。さらに、全微生物のうち 90%以上が陸域及び海底下の地下生物圏に存在しているのではないかと考えられている。しかしながら、地下深部にどのような微生物が、どこに、どれくらい生息し、地球表層圏の物質循環にどのような影響を与えているのかはまだ明らかではない。これまで地下深部における微生物バイオマスの評価を行うために DNA やリン脂質を用いた研究が主に行われてきた。本博士論文は、微生物のうち特にバクテリア（真正細菌）に注目し、その細胞膜脂質に特徴的に含まれるホパノイドに基づいてバクテリアバイオマスの評価するための新しい方法について研究した成果を総括したものである。

ODP Leg 190 で採取された南海トラフの柱状試料 (Sites 1175, 1176, 1178) に含まれる各種ホパノイド (ホパン、ホパン酸、ホパノール) について分析し、これらの堆積物ホパノイドの起源と地球化学的な意義を明らかにした。そのうち、特にジプロブテンとホパンテトロールは地下生物圏において生存しているバクテリアのバイオマス評価に利用できるライフマーカーとして活用できるのではないかと考えた。ホパンテトロールは、海底下 400m に及ぶ深部堆積物からも検出された。これまでホパンテトロールの検出は湖や海洋堆積物の表層数 cm～数 m に限られ、深度にともない濃度が大きく減少する傾向が知られていた。本研究で検出されたホパンテトロールはこれまで想像もできなかったほどの地下最深部で検出されたものである。これらのホパンテトロールはその場に生息するバクテリアの存在を反映したライフマーカーである可能性が極めて高い。

本論文ではさらに、ホパンテトロールによるバクテリアバイオマス評価の可能性を検討するため、ホパンテトロールによる分析結果と顕微鏡観察から求められた微生物固体数を比較した。顕微鏡観察の微生物数をいくつかの仮定を基に、ホパンテトロール量に換算して比較した結果、顕微鏡観察とバイオマーカー分析の間には大きな差が認められ、ホパン

テトロールの実際の濃度が個体数から換算された濃度を大きく上回った。しかし、両者の深度変化はおおよそ調和的であった。両者の濃度の相違については今後再度検討されなければならないが、本論文によってホパンテトロールが地下生物圏におけるバクテリアのライフマーカーとして利用できる可能性が大きく高まったと言える。

本論文では、ジプロブテンについてもそのライフマーカーとしての可能性について検討されている。バイオホパノイドであるジプロブテンは続成作用により二重結合が転位していくことが知られている。ジプロブテンの濃度は減少しても、ジプロブテンとその続成生成物の関係から、堆積物中で生息しているバクテリアに由来するライフマーカーとしてのジプロブテンについて評価することが可能になる。本研究であつかった南海トラフの柱状試料では、ジプロブテンの異性体比は深度の増加とともに系統的に変化しており、ライフマーカーとしてのジプロブテンを検出することはできなかった。しかし、本研究により、地下温度 40℃までのジプロブテンの続成変化が明らかにされ、この範囲におけるジプロブテン濃度以上（ライフマーカー）を示すための有用な研究成果が得られている。

本研究により、南海トラフ堆積物中にホパノイドの側鎖にフラン環を持つアンヒドロテトロールが 100 $\mu\text{g/g}$ TOC を越す高濃度で存在していることが初めて明らかにされた。フラン環構造は続成作用またはバクテリアの媒介によるホパンポリオール側鎖のヒドロキシル基の脱水により形成されることが提案されている。アンヒドロテトロールはバイオホパノイドの側鎖の環化によってできるジオホパノイドと考えられる。しかしながら、アンヒドロテトロールは脱水反応で容易に形成されことから、著者は比較的初期の続成段階で形成されたものと考察した。高濃度で存在している層準がタービダイト層によって特徴づけられていることから、これらは陸上の土壌において形成され海洋にもたらされたのではないかと考察している。

そのほか、本論文では四国沖南海トラフ付加体に認められるガスハイドレート形成についても言及しており、陸上腐植物質の初期続成過程で生じる二酸化炭素の生成量が、メタン菌の二酸化炭素還元によって生成するメタンの生成量をコントロールしている可能性が示された。この成果も海底下のメタンハイドレートの分布を予測する上で重要な新しい知見である。

以上の研究成果は北海道大学博士（理学）の学位を授与するのに十分値するものと認める。