

天然に分布するテトラピロール化合物の 炭素・窒素同位体比を用いた生物地球化学過程の研究

○伊左治雄太

(海洋研究開発機構)

地球表層の物質循環や気候変動を駆動する海洋の一次生産は、光合成生物の生育を支える必須元素の動態に支配される。そのため、窒素やリンといった主要栄養塩や、鉄をはじめとする微量金属元素の挙動を明らかにすることが重要な課題となっている。このような研究で扱う環境試料から生物や生元素に関する「正確な」情報を引き出す上で有用なのが、素性が明らかな有機分子を詳細に分析するという手法である。私がツールとして用いているテトラピロール化合物は、光合成、電子伝達、酸化還元といった物質循環の中核を成す生化学反応を触媒する生体分子で、炭素・水素に加えて窒素と金属元素で構成されるという特徴を持つ。私は、環境中のテトラピロール化合物(クロロフィル、ポルフィリン、ヘム)の定量分析法や安定同位体比分析法を開発・応用し、物質循環の肝である光合成や窒素・鉄の動態に関する研究を進めてきた。

クロロフィルは、光合成生物に特有の集光色素である。その構造は多様で、特定の分類群に特有のクロロフィルも存在する。そのため、環境試料から各種クロロフィルを単離・精製し、その炭素・窒素安定同位体比($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$)を測定することで、各光合成生物群が同化した炭素・窒素の来歴や有光層の環境情報を知ることができる。例えば、KH18-6 東インド洋航海では、真核藻類に由来するクロロフィル *a* に加えて、プロクロロコッカス(熱帯から亜熱帯で優占するピコシアノバクテリア)に特有のジビニルクロロフィル *a* の $\delta^{13}\text{C} \cdot \delta^{15}\text{N}$ の測定に世界で初めて成功した(Isaji et al., 2022, *G3*)。得られたデータは光合成生物群集間で $\delta^{15}\text{N}$ が最大 4‰ も異なることを示しており、プロクロロコッカスがアンモニア態窒素を窒素源とする一方で、真核藻類が亜表層からの硝酸の供給に敏感に応答し、東インド洋の新生産を支えていることを明らかにした。また、生物が強いストレスに晒される高塩環境の特異な生元素循環を解明する研究にも取り組んできた。代表的な高塩生態系である微生物マットの研究では、シアノバクテリア由来のクロロフィル *a* と紅色細菌に特有のバクテリオクロロフィル *a* の $\delta^{13}\text{C} \cdot \delta^{15}\text{N}$ 分析を行った(Isaji et al., 2017, *GCA*; 2019, *Sci. Rep.*)。エネルギー収量の低い硝化が高塩ストレスにより抑制されることでマット中に蓄積したアンモニア態窒素が、各光合成生物の窒素源として活発な一次生産を支えているという特異な窒素循環の実態を明らかにした。

クロロフィルの構造は堆積過程での続成作用により徐々に変化するが、中心骨格の $\delta^{13}\text{C} \cdot \delta^{15}\text{N}$ はほぼ変質しないため、古環境解析のツールとしても信頼性が高い。高塩環境研究の一環として行った地中海塩分危機(597-533 万年前)の研究では、クロロフィルの分解生成物であるポルフィリンの構造解析と $\delta^{13}\text{C} \cdot \delta^{15}\text{N}$ 分析により、当時の光合成生物組成と窒素循環を復元した(Isaji et al., 2019, *Sci. Rep.*; 2019, *Front. Earth Sci.*)。面白いのは、塩分危機最盛期の光合成生物も現代の塩田と同じようにアンモニア態窒素を同化

していた点である。硝化の抑制に伴い蓄積したアンモニア態窒素が一次生産を支えるというのが、高塩環境の窒素循環に共通の特徴なのだと考えられる。

ヘムは、鉄を中心に配位したテトラピロール化合物である。生命活動に不可欠な電子伝達や酸化還元反応を駆動する補因子で、ほぼ全ての生物が持っており、海洋の物質循環において重要な「鉄」を含む、地球科学的に重要な分子である。私は、分析上のハードルによりこれまで行われてこなかったヘムの地球科学的な研究に取り組んでいる。開発したのは、ヘム B の定量法と $\delta^{13}\text{C} \cdot \delta^{15}\text{N}$ 分析法である。この分析法は生体試料や懸濁粒子だけでなく、ヘム B 濃度が極めて低い溶存態有機物や夾雑物が多い堆積物など幅広い試料に応用可能で、定量分析については検出限界フェムトモルオーダーの高感度化に成功している(Isaji et al., 2020, *Anal. Chem.*)。

この分析法を使って取り組んでいる研究の一つが、ヘムを指標とした海洋の生物起源鉄の動態解析である。これまでに、海洋表層の懸濁粒子中にヘム B が pmol L^{-1} オーダーで存在すること、その主要な規定因子がバイオマス量であることや、ヘム B が光合成生物と非光合成生物の両方に由来することなどを明らかにしてきた。また、培養した光合成生物の heme B/TOC (ヘム B/全有機炭素) が培地中の溶存態鉄濃度と正の相関を示すことも明らかになった。同様の相関は東部インド洋東経 88 度測線 (北緯 16 度から南緯 20 度) でも見られ、これはベンガル湾の表層水中に溶出した人為起源鉄を現場の微生物が取り込んだことを反映していると考えられる。これらの結果は、heme B/TOC を環境中の微生物の鉄栄養状態の指標として使える可能性を示唆する。ヘム B は海底堆積物からも検出されており、堆積物の最表層で heme B/TOC は最も高い値を示すが、堆積物深部では増減を繰り返していることから、分解以外にもヘム B 濃度の規定因子が存在すると考えられる。堆積当時の海水中の微生物による鉄取り込み量、堆積物中でのヘム B の分解過程や微生物相の寄与など、関連要素を検証することが今後の課題となる。

また、海底堆積物、微生物マット、活性汚泥からは、周辺官能基が様々な修飾されたヘム B の類似分子が検出された。テトラピロール環のビニル基の還元や脱離は続成過程で化学的に起こりやすい反応だが、活性汚泥中のヘム B とその類似分子の $\delta^{13}\text{C} \cdot \delta^{15}\text{N}$ を測定したところ、一部の類似分子の $\delta^{13}\text{C}$ がヘム B と比べて 20‰以上高いという結果が得られた。そこで、活性汚泥で優占する微生物を中心に 70 種の培養株のヘム組成分析を行ったところ、これまでに報告のないヘム B 類似分子を補因子として使う微生物の存在が明らかになった。この生化学的な意味については、現在研究を進めているところである。生物はそれぞれの生理生態に合わせ、我々が知るよりも多様なヘム分子を駆使して生化学反応を最適化していると推察される。

A study on the biogeochemical processes based on geochemical analyses of tetrapyrrole molecules

*Y. Isaji (Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology)

始原的隕石物質の局所同位体比分析による原始太陽系円盤進化の研究

○福田航平¹

(¹大阪大学大学院理学研究科)

太陽系諸天体の多様性の起源を明らかにする上で、天体形成の母胎となった原始太陽系円盤の進化を明らかにすることは重要である。私はこれまで、二次イオン質量分析計 (SIMS) を用いた高精度同位体比分析手法の開発、および地球外物質 (隕石試料・リターンサンプル) への応用に基づき、原始太陽系円盤における物質進化の解明に取り組んできた。特に、中心星である太陽と円盤の共進化、微惑星の材料となる固体粒子の形成・輸送・母天体への集積過程といった観点から研究を進めている。本発表では、太陽系最古の固体物質から原始太陽活動の変遷を探る試み、および始原的隕石の主要構成物質であるコンドロールの円盤内時空間分布の解明に向けた取り組みを紹介する。

原始太陽活動の変遷

太陽系最古の固体物質である CAI (Ca-Al-rich Inclusion) の分析から、短寿命放射性核種であるベリリウム 10 (^{10}Be : 半減期 140 万年でホウ素 10 に壊変) が初期太陽系に存在していたことが明らかとなっている。 ^{10}Be は恒星内部での元素合成による生成が難しく、その起源として高エネルギー宇宙線による核破碎反応や、超新星爆発に伴ったニュートリノによる破碎過程が有力視されているが、明快な答えは得られていない。これまで SIMS を用いた CV コンドライト中の粗粒な CAI に対する ^{10}Be - ^{10}B 同位体分析に基づき、初期太陽系における ^{10}Be の起源推定が試みられてきた。SIMS を用いた放射性核種存在度の決定において、分析対象鉱物の親核種/娘核種比を正確に決定することが重要となる [例えば 1]。そこでまず、Be と B を添加した CAI 化学組成の SIMS 分析用標準試料ガラスを作成することで、CAI 形成当時の ^{10}Be 存在度を高確度で決定する手法を確立した [2]。また、高空間分解能 SIMS である NanoSIMS を用いることで、これまで分析が困難であった CH・CH/CB コンドライト (Sayh al Uhaymir 290, Isheyev) 中に見つかった 8 つの微小 CAI の ^{10}Be 存在度を正確に決定した。その結果、(1) これまで研究されてきた CV コンドライト中の粗粒 CAI に比べて比較的高めの ^{10}Be 存在度を示すものが存在し、かつ (2) CAI 毎の ^{10}Be 存在度に大きなバリエーションを示すことが明らかとなった。この 2 つの特徴を同時に説明しうる ^{10}Be の生成過程として、原始太陽由来の高エネルギー宇宙線と円盤物質との相互作用が有力である [3]。本研究で分析した CH・CH/CB コンドライト中の CAI は、CV コンドライト中の CAI よりも早期に形成した可能性がある [4]。この説が正しいとすると、CH・CH/CB コンドライト中の CAI に記録された比較的高い ^{10}Be 存在度および CAI 間のバリエーションは、円盤進化最初期における活発な原始太陽活動の痕跡に対応しているかもしれない [3]。

コンドルールの時空間分布

始原的隕石に含まれるコンドルールは、小惑星の主要な構成物質と考えられている。コンドルールの形成過程については永らく議論が続いているが、原始太陽系円盤内における固体物質の瞬間的な加熱溶融に伴って形成されたことは明らかであり、原始惑星の成長に関連しているとも考えられている。したがって、コンドルールの形成時期や鉱物化学組成を調べることで、惑星形成領域における円盤の物理化学的環境（温度、ダストやガスの密度、酸化還元度など）の変遷を明らかにすることができる。本研究では、SIMSを用いた ^{26}Al - ^{26}Mg 年代測定法の高精度化に取り組み、始原的な炭素質コンドライトに分類される Asuka 12236 (CM2.9)、DOM 08006 (CO3.01)、Yamato 81020 (CO3.05) 中のコンドルール 15 個の分析を行った。まず、SIMS を用いた酸素同位体比分析を行った結果、1 個を除き炭素質コンドライトのコンドルールに特徴的な ^{16}O に富む酸素同位体比 ($\Delta^{17}\text{O} = \sim -5\%$) を示したことから、円盤の比較的外側で形成したコンドルールであると推定した。これら 14 個のコンドルールからアイソクロン法により得られた初生 $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ 比は、全て $(3-6) \times 10^{-6}$ の範囲に分布した。この値は太陽系の比較的内側で形成したと考えられている普通コンドライト中コンドルールの初生 $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ 比 $(6-9) \times 10^{-6}$ [5-6] よりも系統的に低い。初期太陽系において ^{26}Al が均一に分布していたと仮定すると、普通コンドライトと炭素質コンドライトのコンドルールは CAI 形成後 180-220 万年と 220-280 万年という異なる時刻に形成したことになる。このことは、原始太陽系円盤内におけるコンドルール形成領域が時間とともに内側から外側へと遷移したことを示唆する [7]。しかし、初期太陽系における ^{26}Al の分布については未だ議論が続いており、形成時刻の差だけでなく、各円盤領域における ^{26}Al 存在度の違いを反映している可能性も完全には否定できない。今後は他の放射性核種存在度や安定同位体異常を組み合わせたコンドルールの複合同位体分析に基づき、本仮説を検証する必要がある。

本研究で分析した炭素質コンドライトのコンドルールのうち、例外的に高い初生 $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ 比 ($= 8 \times 10^{-6}$) を示すコンドルールが 1 個見つかった。このコンドルールは、炭素質コンドライトおよび普通コンドライトのコンドルールの中間的な酸素同位体比を示すことから、円盤内側・外側物質の混合・溶融によって形成した可能性がある。最終的に炭素質コンドライトに集積している事実を踏まえると、円盤内側領域で形成した物質が円盤外側領域に輸送される物理過程が存在したことを示唆する [7]。

[1] Fujiya et al. (2012) *Nat. Commn.*, 3, 627. [2] Fukuda et al. (2018) *Geochem. J.*, 52, 255-262. [3] Fukuda et al. (2019) *ApJ*, 886, 34. [4] Krot et al. (2008) *ApJ*, 672, 713. [5] Siron et al. (2021) *GCA*, 293, 103-126. [6] Siron et al. (2022) *GCA*, 324, 312-345. [7] Fukuda et al. (2022) *GCA*, 322, 194-226.

Evolution of the solar protoplanetary disk inferred from in-situ isotope analysis of primitive meteoritic components

*K. Fukuda¹ (¹Graduate School of Science, Osaka University)

河川系や森林土壌における炭素や放射性セシウムの動態に関する地球化学的研究

○眞中卓也¹

(¹ 森林総合研究所 立地環境研究領域)

本発表では、私が学生時代（～2016年）に行ってきた河川系の炭素循環に関する研究と、森林総合研究所に採用されてから（2017年～）取り組んでいる森林土壌における放射性セシウムの動態に関する研究について、紹介する。

1) 河川系の炭素循環に関する研究

河川を始めとする陸水が全球の炭素循環に果たす役割を明らかにするため、ガンジス-ブラマプトラ川（バングラデシュ）などのヒマラヤ造山帯の大河川における採水調査および炭酸系を中心とした地球化学分析に取り組んできた。数年～数十年の比較的短い時間スケールでは、ガンジス-ブラマプトラ川流域の土壌由来の二酸化炭素が、河川を通じて大気中に放出されていることが明らかになった（Manaka et al., 2015a, 2019a）。

一方、数万～数百万年の長い時間スケールでは、岩石の化学風化によって逆に大気中の二酸化炭素が消費されている。この時、ケイ酸塩岩と炭酸塩岩の風化では二酸化炭素の消費量が異なり、より長期の炭素循環や気候変動に影響するのは前者である。特にエーヤワディ川（ミャンマー）は、ヒマラヤの中でもケイ酸塩風化が卓越していると考えられていたが、私は新たに採取した河川水の主要元素濃度の解析および地質データの評価を通じて、この風化量が過大評価されていることを提唱した（Manaka et al., 2015b）。また新たな風化量の指標として、リチウムなどの同位体分析手法にも取り組んだ（Manaka et al., 2017）。

2) 森林土壌における放射性セシウムの動態に関する研究

2011年3月の東京電力福島第一原発事故によって放出された放射性セシウム（特に¹³⁷Cs: 半減期30年）は、福島を中心とする東日本に広く沈着した。福島においては、汚染を受けた地域の約7割が森林であり、林業や周囲の人々の生活に大きな悪影響を与えている。

農地とは異なる、森林特有の放射性セシウムの移動プロセスの特徴として、①永年性の樹木の存在、②落葉などの有機物からなる落葉層の存在、③自己施肥（樹木が落葉などによって放出した養分を根より再吸収する）を通じた森林生態系内の物質循環、が挙げられる。森林に沈着した放射性セシウムは、事故後初期には樹冠に捕捉され、林内雨やリターフォールを通じて林床へと移行した。

落葉層の有機物は表面に負電荷を有しており、1価の陽イオンである放射性セシウムと基本的に外圏錯体を形成する（Manaka et al., 2021）。そのため、土壌中の他の陽イオ

ンとの競合による脱離・溶脱や、有機物自体の分解を通じて、放射性セシウムは落葉層からその下の鉍質土層へと、比較的短時間で移動すると考えられている。ただし近年の研究から、有機物を巡る放射性セシウムの挙動は非常に複雑であることが明らかになっている。例えば、私は落葉層試料に対して有機溶媒などを用いた分画試験を行うことで、植物体の細胞構造や分解しにくい有機物（リグニン）などによって一部の放射性セシウムが物理的に捕獲されている可能性を提唱した（Manaka et al., 2020）。またそれ以外にも、溶存有機物による粘土鉍物（後述）の被覆効果、土壤微生物の影響などが指摘されている。さらに同じ福島での森林でも、落葉層中の放射性セシウム蓄積量の減少速度は調査地や樹種によって大きく異なっている（Manaka et al., 2022）。このことから、メカニズム解明と現場での観測の両面から、今後も継続した研究が必要である。

鉍質土層の粘土鉍物（特に風化雲母）は、フレイドエッジサイトと呼ばれるセシウムを選択的に固定する部位を有している。鉍質土層へと移行した放射性セシウムはその表層（主に深さ 0~5 cm）にほとんどが留まっており、下層への移行や森林系外への流出量は極めて小さいことが明らかになった（Manaka et al., 2022）。

一方で、樹木は根より土壤中の必須元素であるカリウムを吸収する過程で、同じ一価の陽イオンである放射性セシウムも同時に吸収する。特に事故後初期には、動きやすく樹木に吸収されやすい形態の放射性セシウムが土壤中に比較的多く存在しており（Manaka et al., 2019b）、森林生態系内を放射性セシウムが活発に循環していた。ただし樹木の根が土壤の「どこから」「どれくらいの」放射性セシウムを吸収しているかについては未解明であり、その将来予測についても現時点では予測幅が非常に大きい（Hashimoto et al., 2021）。今後も継続した観測が必要であるとともに、そのメカニズム解明や推定手法の開発（例えば土壤中の安定セシウムとの同位体比を使用する方法; Imamura et al., 2021）についても、より一層の研究が必要である。

Geochemical studies on carbon and radiocesium dynamics in river and forest soil systems

*Takuya Manaka¹ (¹Department of Forest Soils, Forestry and Forest Products Research Institute)