



海洋の生物地球化学システムの過去から 現在にまつわる諸現象の解明

大河内 直彦*

はじめに

このたび、第 28 回海洋化学学術賞をいただいた。海洋化学において決して王道ではない有機物を扱う私にとって、これは大変名誉なことである。改めて、こういった研究を評価していただいた先生方にお礼を申し上げたい。王道ではないとはいえ、有機物あるいは生物プロセスが海洋化学に果たす役割が決して小さくないことは、多くの研究者の一致するところだろう。そもそも、コップ一杯の海水中には数百万個体の微生物が含まれており、それらは呼吸をはじめ、多様な代謝を通して環境との間で物質のやりとりを常に行っている。ただし、一般的に海洋化学において生物とは、炭素や窒素をはじめとする軽元素や金属を鉛直方向に運ぶポンプ役であったり、懸濁物質や溶存物質として炭素や窒素のリザーバーとして見られがちで、かたや生物プロセスは「化学反応の触媒」として捉えられることが多いことも事実だ。

それ以外の視点もあるだろう。一つは微生物生態学的な視点である。この視点は、上述の海洋化学のそれとはかなり異なったものになる。まず、特定の生物グループにまつわるプロセスだけを扱うのが一般的だ。こういった視点の中心には（微）生物がおり、海洋全体における物質収支を考えることはあまりない。ふつう海洋

化学では生物をブラックボックスとして扱うが、そこをまじめに扱う分野である。生物が活動する場としての海洋に興味をもってると言い換えることもできる。とはいえ、こういった生物の活動が海洋の化学組成を決めるのに重要な役割を果たしているのなら、この分野も海洋化学の立派な一分野である。

私自身のスタンスは、さらにずれたところにある。海洋における未知の生物プロセスを見出したりその役割を解明することは、私にとって重要な目的意識である。しかしそれと同時に、その知見をうまく用いれば現在や過去の海洋の姿をより深く理解するためのツールとして使えるのではないかと、ともな々考え続けてきた。両者の間を行き来しながら、長らく研究の方法論を模索してきたというのが偽らざるところである。

この方法論が海の姿の理解に重要な貢献をすると、私自身もこの 10 年の研究によってようやく自信をもって言えるようになってきた。ここでは、私が関わったいくつかのトピックについて駆け足で紹介したい。ただし、これらの多くは私だけの成果ではなく、「私の研究グループ」としての成果であることをあらかじめ断っておかねばならない。特定の有機化合物の抽出、分離、構造決定、同位体比分析などを行

*海洋研究開発機構プログラムディレクター

第 33 回石橋雅義先生記念講演会（平成 25 年 4 月 27 日）講演

うには、多くの労力が必要である。私の勤める研究所には学生がわずかしかない一方で、ポストドク以上の一人前の研究員が、私のような中間管理職の研究員の下で研究を行っている。私の研究室のもとには、幸いにして優秀な研究員が多く集まってくれ、この新しい道を一緒にになって切り開いてくれた。特に過去10年は私にとってきわめて実りの多い時期であった。全くもって、皆の日々の努力とチームワークの賜物である。彼らがいなければ、私は何一つ成果のない10年を過ごしたことだろう。この賞を彼らと共有することにしたい。

新しいクロロフィルと光合成

クロロフィルが太陽光の一部を捉え、それが海洋に生息するほとんどの生き物のエネルギー源となっていることは周知のとおりである。海洋中において、クロロフィルは年間約3億トン合成されているが、これとほぼ同じ量だけ分解もされている（ほとんどが酵素で分解されるが、一部は光化学酸化によって分解される）。クロロフィルは、基本的には光合成をおこなう植物しか合成しないため、海洋表層に浮遊する植物プランクトンの指標化合物となる。現代の海洋学でもクロロフィル量は必須の分析項目となることが多く、その海水中のそのプロファイルは、光合成がどの深度で行われているのか、植物プランクトンがどの程度そこにいるかについてのよい指標となっている。

海洋で見出されるクロロフィルにはさまざまな種類があって、さらに光合成細菌が合成するバクテリオクロロフィルもある。興味深いことにバクテリオクロロフィル *a* は、多くの海水からも検出される。これは光合成細菌（もう少し厳密に言うと、酸素非発生型好気性光合成細菌）が、海水中に多数生息しているからであ

る。彼らは普段は従属栄養的に暮らしていると信じられているが、実のところその実態はよくわかっていない。こういう一風変わった生物群が行うプロセスは、「量的には重要ではない」という理由で海洋化学的には無視されるのが一般的だが、本当に無視していいのか私たちは実は確たる根拠をもっていない。また、たとえ量的に重要ではなくても、私たちがまだ知らない興味深いプロセスを触媒しているかもしれない。そこにそういう生物が存在する理由が必ずあるはずと思うのである。この答えを探す旅はまだ続いている。

これは数ある「海の不思議」の一つの例にすぎない。海水中における光合成一つをとっても、クロロフィル *d*、クロロフィル *f*、ジビニルクロロフィルなど、つい最近まで知られてこなかった新たな役者たちがどんどん見出されている（図1, Kashiya et al., 2008a）。クロロフィルではなく、ロドプシンを用いて光合成するという驚くべき連中も見つかった。海の中における一次生産の本当の姿にはいまだにわからないことが多く、今後も研究者をあっと思わせるような発見が潜んでいることは間違いない。また、こういう多様なプロセスを元来包含しているところに、さまざまな外的変化に対して決して暴走することなく振る舞う海洋の versatility が隠

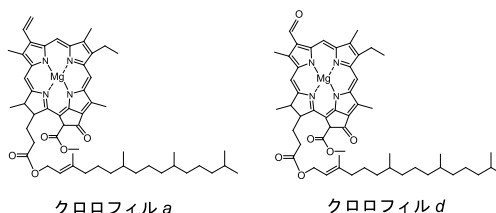


図1. クロロフィル *a* とクロロフィル *d* の化学構造。クロロフィル *d* は、1996年に京都大学の宮下英明らによってホヤに共生するシアノバクテリアから再発見された。私たちは、それが世界中の海洋や湖沼に広く分布していることを見出した。

れているともいえる。

窒素循環を知るツールとしてのクロロフィル

海洋化学の道具としてみると、クロロフィルは窒素原子を4つもっていることで大きなポテンシャルをもつ化合物である。それらが保持する窒素同位体比情報は、海洋一次生産者の純粋な情報をもたらしてくれる。一次生産者の同位体情報は、これまで懸濁態有機物（POM）として測定されてきた。しかしそこには、微生物や動物プランクトンや魚などのデトリタスといったものが当然ながら含まれている。そういった異物の影響を排除し、一次生産者の純粋なシグナルを得ることに意義がある。堆積物でも同じことで、異物を排除して純粋なシグナルを得ることは、過去の海洋における窒素サイクルを復元するうえでもきわめて重要なことである。これまで私たちは、様々な海水・堆積物試料についてクロロフィルとその誘導体の窒素同位体比を測定してきたが、これには二つの技術開発が必要であった。クロロフィルを多様な有機物の混合物の中から単離・精製する技術の開発と、微量試料の窒素同位体比測定技術の開発である。

天然物中からクロロフィルを精製するには、主として高速液体クロマトグラフィーと分取コレクターを用いる。ただし、逆相カラムによる分取ではカロチノイドや芳香族炭化水素系の物質が混入するため、分取画分をさらに順相カラムに通して再度分取する。それでも十分でない場合は、各種の湿式化学を導入するというようにして純度を上げていくという地道な方法をとる。かたや同位体分析の微量化は、そもそも天然中におけるクロロフィルの濃度が低いのに対し、市販の同位体比質量分析計による下限が $30\ \mu\text{gN}$ （も必要）というギャップを埋めるた

めの方策である。もし市販の質量分析計でクロロフィルの窒素同位体比を測定しようとするなら、何トンもの海水をろ過する必要がある。天然中から一成分だけ取り出して研究するには、当然ながら実験系をあらゆる面でスケールダウンする必要がある。私たちは、市販の質量分析計にさまざまな改造を施して、ハイスループットながら 100ngN で正確に窒素同位体比が測定できる機器を開発することに成功した（Ogawa et al., 2010）。この技術に関しては、特許も2つ取った。これによって応用への道は開けた。

この方法論の応用はこれまで、多くの大学院生やポストクの協力のもとで行ってきた（Ohkouchi et al., 2005; Tyler et al., 2010; Kusch et al., 2011; Kashiya et al., 2008b）。ここでそれぞれを個別に解説することはしないが、そういった結果は、これまでの知見からはうかがい知れないような興味深い海の姿が浮かび上がってきている。そういった中から、私が最も熱を上げた、白亜紀の黒色頁岩中に含まれるクロロフィルの分解生成物についての研究を簡単に紹介したい。

白亜紀には、世界の石油の根源岩となった黒色頁岩と呼ばれる堆積物が世界中に分布している。この頁岩の形成メカニズムとして従来から、海洋大循環が停止して、海洋の最表層以外が無酸素になったことが原因と考えられてきた。私は大学院時代に、恩師の平朝彦先生（現海洋研究開発機構理事長）から黒色頁岩の生成メカニズムについて研究を勧められて、博士論文のサブテーマとして取り組み始めた（Ohkouchi et al., 1997, 1999）。地質学の教科書には、石油は無酸素化した海洋において堆積した植物プランクトンの遺骸が、その後地熱などで熟成されてきたものと書かれている。しかし、現在形成されつつある堆積物を主な研究テーマとしてい

た当時の私からすると、黒色頁岩が現在の海洋の延長上にある堆積物とはとうてい信じられず、何かとてつもないことが当時の海洋で起きていたに違いないと感じた。そこでまずは石油の根源物質である有機物の起源について知る、つまりどんな藻類がそこに生息していたのかを明らかにすることを当面の目標とした。

堆積物中に残されたクロロフィルは、変質は起こすものの堆積物中に長らく残される。つまり、昔の堆積物や堆積岩などを分析すると、そこからクロロフィルの分解生成物であるポルフィリン化合物が検出される。変質した化合物とはいえ、ポルフィリンの化学構造には多くの場合、クロロフィルやバクテリオクロロフィルの構造の名残がある。つまり、かつてどのようなクロロフィルが存在したか、ひいてはどのような種類の独立栄養生物が生息していたかについて教えてくれる。黒色頁岩中に含まれるポルフィリンの構造決定と、それらの窒素同位体比を測定することが鍵になるだろうと私は考えた。1990年代前半のことである。

結局、目的を達成するまで15年もかかってしまった。詳細は別の解説に譲るが(大河内・黒田, 2011), 黒色頁岩中に含まれるポルフィリンの構造と窒素同位体比の分析結果は、当時の海洋表層に生息していた独立栄養生物はクロロフィル *a* をもっていたことと、窒素固定を行っていたことを明瞭に示していた(図2, Ohkouchi et al., 2006; Kashiyama et al., 2008c)。つまり、両条件を満たすシアノバクテリアが、黒色頁岩が形成された時の海洋表層において主要な一次生産者だったのである。

実は現在の海洋でも、中層や深層の水塊が淀んで無酸素化している黒海やアラビア海東部において、似たようなことが起きていることが最近になって知られている。無酸素化した水塊中

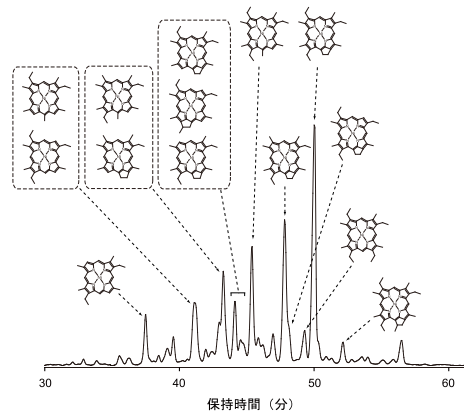


図2. 白亜紀の黒色頁岩中から抽出されるポルフィリン化合物(クロロフィルの誘導体). 高速液体クロマトグラフィーによる分析結果に、核磁気共鳴装置およびX線回折法を用いて決定した化学構造を示した。これらの構造は、その多くがクロロフィル *a* の分解生成物であることを示唆している。

では、脱窒によって系から窒素が失われる。ところが、直上の表層水中においてはシアノバクテリアが窒素固定を行って失われる窒素を補っている。今も昔も海洋の窒素サイクルには、恒常性を保つフィードバック機能が備わっているのである。それが実際にうまく駆動してきたことは、私にとって新鮮な驚きであった。

この黒色頁岩を巡っては、有機物という枠を超えて研究した。当時、私の下で学位論文の研究に当たっていた黒田潤一郎氏(現海洋研究開発機構主任研究員)は、黒色頁岩基底層をミリメートル単位で試料を切り出し、その中に含まれる鉛同位体比がマンツルの組成側に大きくシフトしていることを初めて明らかにした(Kuroda et al., 2007; 黒田他, 2010)。黒色頁岩が形成される直前にマンツルから物質が大量に供給されるイベントがあったらしい。この研究は後にオスミウム同位体比によって再確認され(Tejada et al., 2009), それ以降、巨大火成岩岩石区が黒色頁岩を形成する引き金を引いたという考えが多くの研究者によって支持されるこ

とになる (Neal et al., 2011)。

再利用される有機物

有機化合物の構造や炭素・窒素・水素安定同位体比といった情報は、その化合物をもつ生物の代謝を知ったり、生物をとりまく環境の復元に関する研究に長らく用いられてきた。こういった研究の暗黙の前提は、「有機化合物はそれを保持している生物自身によって合成されたものである」というものである。私自身も長年この業界にしながら、そのことに特に疑問をささむことはなかった。しかし、2010年に私の研究グループの高野淑識氏が報告した研究は、その常識を覆す驚くべき成果だった (Takano et al., 2010)。

私たちは、海底において現場培養を行う特殊にデザインされた培養器 (Nomaki et al., 2009) を用いて、相模湾の水深 1453 m の深海底で現場培養実験を行った。海底に刺さったアクリルの筒の上部にあるシリンジから ^{13}C でラベル化されたグルコースが筒の中に散布され、堆積物表面に沈降する仕組みになっている。 ^{13}C がその後、どういった有機物にどれくらいの速度で取り込まれていくかを調べる実験だ。私たちは古細菌の生態を知るために、古細菌の細胞膜の成分であるエーテル脂質を分析対象として選んだ。驚くべきことに、エーテル脂質の炭化水素鎖は全く ^{13}C に染まらず、それが現場で合成されていないことを示している。その一方で、炭化水素鎖をつなぐグリセロールは、 ^{13}C に大きく染まっている (図 3)。つまり、 ^{13}C で染まらない炭化水素部は、堆積物中に生息している古細菌自身が合成したものではなく、細胞を取り巻く環境中に「落ちていた」炭化水素をそのまま取り込んで、再利用したことを示唆している。

これと同じようなことは、アミノ酸では長ら

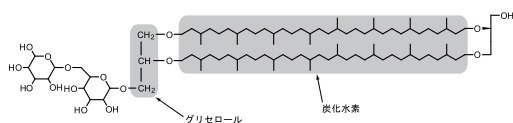


図 3. 古細菌の細胞膜に含まれるエーテル脂質の一種。エネルギー密度の低い深海底では、グリセロール部は古細菌自身によって合成されるが、炭化水素部はリサイクルされている。

く知られてきたことである。従属栄養生物にとって、アミノ酸の一部は自分の細胞内では合成できず、餌から得なければならない。いわゆる必須アミノ酸である。今回の発見の一つのポイントは、微生物は生命活動に必要な化合物を合成する能力がたとえあっても、必ずしも自ら合成するとは限らないということである。環境中に「使い回せる」化合物があれば、それを再利用して済ませ、決して自ら合成しようとはしない。言い方を変えれば、海底に生息する古細菌は、エネルギーを使わずに済むなら使わないというきわめて日和見主義的な生き方をしているのである。微生物のこういった生態は、深海底という低エネルギーの場で暮らす微生物がもつ生態の本質的な姿を表しているのかもしれない。

その一方で、リサイクルがあらゆる生物の代謝にとって重要なプロセスならば、天然中に分布する有機化合物の同位体比を指標に用いて環境を読み解く、というこの分野で一般的に用いられる方法論そのものの中に、大きな欠点が含まれていることを示唆するものである。生物を構成する化合物が生物間を通してどんどん使い回されていけば、いったい誰がいつ合成したものかわからないからだ。つまり、そこに刻まれている同位体記録もしかりで、私たちはそういった記録の落とし穴を十分に理解したうえで解釈しなければ、大きな間違いを犯すことになる。私にとってこの問題は現在進行形であるが、

現時点で少なくともクロロフィルの中心環であるテトラピロール構造が再利用されるという証拠は見つかっていない。

アミノ酸の窒素同位体比を用いた食性研究

生き物の窒素安定同位体比が、食物連鎖にもなって上昇していくことは、私の一回目のボスドク時代の恩師である和田英太郎先生（現海洋研究開発機構フェロー）が、1960年代に見いだした知見である。栄養段階が一つ上がるごとに、窒素同位体比が3-4パーミル上昇するという今や広く知られたルールで、今や同位体生態学という一分野に発展するまでになった。生体中の窒素の大部分は、アミノ酸のアミノ基として含まれている。だから、20種類のアミノ酸個々の窒素同位体比をしっかりと調べると、このルールがより精緻なものとなることは容易に予測がつく。しかし結果から言うと、本研究ではその精緻化が予想以上にうまくいっただけでなく、それに合わせてボーナスがついてきた格好だ。この方法論の確立には、私の研究室の力石嘉人氏の活躍抜きには語れない。

この方法論の中心は、グルタミン酸の窒素同位体比は栄養段階にもなって上昇するが、フェニルアラニンほとんど上昇しないという知見である。これまでの多くの培養実験によると、1栄養段階につきグルタミン酸の平均上昇幅は8.0%、フェニルアラニンは0.4%である。この数字は、水界中に生息するものも陸上に生息するものも変わらない（Chikaraishi et al., 2009, 2011）。生体中に含まれるアミノ酸の窒素同位体比は、代謝様式を強く反映して、同位体分別が起きたり起きなかったりする。たとえば、グルタミン酸はアミノ基が脱離してケトグルタル酸に代謝されるが、このときC-N結合が開裂するため代謝によって¹⁵Nが濃集する。

それに対して、代謝でC-N結合を開裂しないフェニルアラニンは、代謝されても¹⁵Nが濃集しない（Chikaraishi et al., 2009）。生命活動にとって必須の化合物は、細胞内においてその合成が厳しくコントロールされている。そのことを逆手に取った方法論なのである。

ちなみに本手法の長所の一つは、目的の生物試料さえ手に入れば、その栄養段階を推定することができることである。従来の方法は、同じ生態系に属する他の生き物の同位体比と比べることによって、捕食-被食の関係が相対的に見えてくるというものであった。それに対して、アミノ酸を用いると目的の生き物を分析するだけで、その栄養段階がわかる。本手法についてはいろいろところで紹介してきたため詳細についてはそれらに譲るが（力石他, 2010; 大河内他, 2012; 小川他, 2009）、以下にこの手法の有用性を示す一つの研究例を示すことにしよう。

琵琶湖では、1960年代後半から1970年代にかけて、人工密集地から比較的離れた北湖においても深層水中の硝酸濃度が大幅に上昇し、富栄養化が進んだ。琵琶湖では、この時期の前後を含めてハゼ科魚類のイサザ（*Chaenogobius isaza*）が継続的に採取され、ホルマリン固定試料として京都大学生態学研究センターに保存されてきた（Ogawa et al., 2001）。

湖沼の富栄養化にもなって、そこに生息する魚類の食性がどのように変化するかは、生態学分野では随分昔から議論されてきたことだ。今回の試料は、その白黒をつけるまたとないチャンスだった。イサザの筋肉試料のアミノ酸の窒素同位体比を測定して栄養段階を推定すると、20世紀を通してイサザの栄養段階は3.2-3.3で横ばい状態にあったことがわかった。つまり富栄養化は進んだものの、イサザは栄養段階が2.2-2.3にあたる生き物（主に動物プラ

ンクトンやヨコエビと考えられる)を主食とし続けたことを示唆している(図4, Ogawa et al., 2013). 少なくともイサザで見ると、富栄養化は栄養段階を変化させた事実はないようである。

わが国の湖沼において富栄養化が顕著に進行したのは、多くの場合高度成長期のことである。だから富栄養化が生態系に及ぼした影響を知るには、もはや過去の記録を辿るしかない。その一方で博物館や大学などには、琵琶湖のイサザのように継続的に採取され、ホルマリン固定試料として長年保存されている魚類などが膨大な種類と数に上る。その意味で、ホルマリン固定された生物試料が利用して正確な栄養段階を推定できることの意義は大きい。保存試料を用いて、様々な魚種について正確な栄養段階が調べられていけば、富栄養化が生態系に及ぼしてきた影響がこれまで以上にクリアに見えてくるだろう。栄養段階は数ある生態系パラメーターの一つに過ぎないが、定量性の向上は今後の議論に大きく貢献するに違いない。

この方法論は、生態学、水産学、人類学など

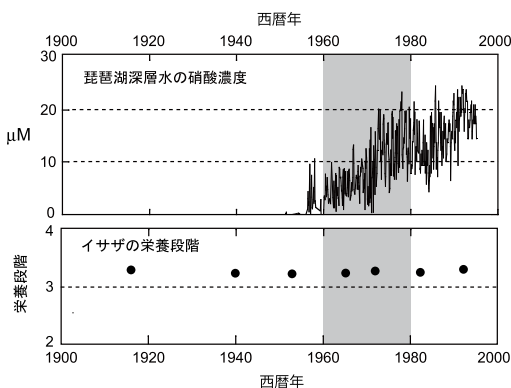


図4. 琵琶湖北湖の深水層における硝酸濃度(上)と、そこで採取されホルマリン固定されたイサザのアミノ酸の窒素同位体比をもとにした、過去100年間のイサザの栄養段階の変遷(下)。影を付けた時期は、顕著な富栄養化が進んだ時代。

他分野の一部の研究者からも注目を浴びている。二つ例を挙げてみたい。一つは日本人の食卓にとって馴染み深いウナギである。ここ半世紀にわたってウナギあるいはシラスウナギの漁獲高が大きく減じ、最近絶滅危惧種に指定された。私たちの食卓からウナギが消えるのを防ぐには、もはやその完全養殖が必須である。ウナギの完全養殖の鍵は餌にあると聞き、ウナギの研究者と共同研究を始めることにした。実際に海洋で採取されたウナギ幼生のアミノ酸窒素同位体比を分析した結果、天然環境においてウナギ幼生はマリンスノーを主に食べていることを明らかにした(Miller et al., 2012)。この知見は早速餌の改良に結びつき、成果を挙げていると聞いている(巨大な利権が絡む話なので、詳しい話は教えてもらえない)。

私の研究室で学位を取得した内藤裕一氏(当時東京大学)は、縄文人の人骨中に含まれるコラーゲンを構成するアミノ酸にこの手法を初めて応用し、彼らの食性について詳細に論じた(Naito et al., 2010, 2013)。従来の方法論よりも精度の高いこの手法は、内陸に住む縄文人(長野県、北村遺跡、栃原遺跡)がほぼすべてのタンパク源を陸上生物、特に動物から得ていて、植物性タンパク質の摂取量は比較的小さかったことを示している。これは沿岸部の縄文人(北海道伊達市、北黄金貝塚)が海産生物に強く依存していたことと対照的である。また従来の研究によると、縄文中期の内陸部では狩猟から農耕文化に切り替わった可能性が示唆されており、今回の結果はそれを否定するものである。今後この結果は考古学の分野で議論を引き起こすだろう。現在、チュービンゲン大学に所属する内藤氏をキーパーソンにして、ネアンデルタール人の食性解析を始めている。私たちの祖先が、何を食べていたかは興味深いところである。

有機化合物の年代を測る

近年、放射性炭素年代測定に必要な試料量は大幅に減り、 $100\mu\text{gC}$ 以下でも正確な年代が出せるようになった。これは、有機物の成分を分析している私にとっても福音となった。そもそも有機物の放射性炭素年代が測定されることは、今でもあまりない。しかし有機物だから現代の年代に決まっている、と考えるのは早計だ。海洋でも、溶存態有機物は古い炭素のリザーバーになっている。そういった有機物をもとに生物が生まれることだってある。有機物を単離してその放射性炭素年代が測定するという研究は、1980年代にも散見される。しかしそれを地球化学の方法論として90年代に確立したのは、当時ウッズホール海洋研究所にいた Timothy Eglinton 博士（現スイス工科大学教授）である。

私は、Eglinton 博士の研究室で2年半ほど2回目のポストドク時代を過ごし、堆積物のような有機化合物の混合物の中から欲しい化合物だけを取り出す技術の開発に携わっただけでなく、放射性炭素の威力を改めて思い知った。海洋中には多種多様な有機化合物が粒子態で存在し、それらの一部は海底に沈降して堆積物の一部となる。それらの年代を知ることは、それらがどのような経緯を経てそこにいるのかについて教えてくれる。

私は1999年にこの仕事に取り掛かったが、まず対象とした試料は北大西洋バミューダ海台から採取された表層わずか3cmの堆積物だった。ボックスコアで採取した大量の堆積物を大量の有機溶媒で抽出する私の姿は、同僚たちから「バケツ・ケミストリー」と言われた。とにかく、そこからなるべく多様な有機化合物を単離・精製し、それらの放射性炭素年代を個々に測定するのである。結果に私は唖ってしまった。各種有機化合物は、現在から数万年以上前

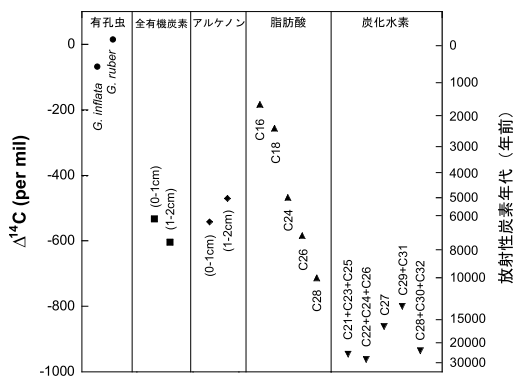


図5. バミューダ海台の表層堆積物から単離・精製された有機化合物等の放射性炭素年代。脂肪酸と炭化水素については、炭素数を示している。

という広い範囲に及んでいたからである(図5)。深海底の堆積物とは、地球のごみ箱であることを改めて見せつけられた気がした。ただしバミューダ海台は、北大西洋に特有にみられるドリフト堆積物と呼ばれる特殊なケースでもある。ドリフト堆積物とは、氷床が大陸上を流れる際にカンナをかけて生じた細かい粒子が、海洋中で底層流によって堆積・懸濁を繰り返す、最終的にある海域に集中して形成されるものである。雪の吹き溜まりのようなものだ。そういう試料の特殊性を反映した結果とはいえ、ダイナミックな海の姿を再確認するには格好の試料だった。

また化合物レベルの放射性炭素年代は、海域と化合物を選べば、きわめてよい堆積物の年代決定の手法にもなる。過去5万年について海底堆積物の年代を正確に決定するには、海洋表層に生息する浮遊性有孔虫の放射性炭素年代を用いることが常套手段となっている。しかし海洋のおよそ半分の面積を占める海域の堆積物には、炭酸カルシウムは含まれていない。そういった堆積物は、過去数万年という時間範囲における確かな年代決定法がなく、古環境の復元も大きく遅れをとっている。そこで私は、堆積物中に含まれる炭素数14-18の脂肪酸の放射性

炭素年代が代替手段として使えることを示した (Ohkouchi et al., 2003; Ohkouchi and Eglinton, 2008). これらの脂肪酸は、古細菌を除くあらゆる生物によって合成される一方で、比較的分解されやすいことがこの方法の論理的な背景となっている (大河内, 2009). この方法論は、炭酸カルシウムをほとんど生産しない湖沼の堆積物の年代決定にも使えるだろう. 東大のタンデム型加速器を用いた放射性炭素年代測定を微量化し (Yokoyama et al., 2010), この研究の展開がわが国でも可能になりつつある.

おわりに

本稿では、私が関わってきた海洋の有機化合物の研究による海洋や海洋生物の新たな一面について、寄り道もしながら解説した. 雑多な各論の集合体のようになったが、私は有機物を用いる方法論は、海洋を一つのシステムとして捉えることにもいづれ役立つと考えている. 海洋にまだまだ秘められている謎を知るためには、生物プロセスを正面からとらえる研究は不可欠である.

最近、私の食指は微生物によるメタン生成や宇宙起源の有機物にも向きつつある. 特に前者は、資源やエネルギー問題に関する社会からの要請に応えるという側面もあり、独立行政法人に勤める私にはやらねばならないことでもある. 現在、メタン菌の細胞内でメタン生成反応を触媒する補酵素 F430 をきちんと定量することによって、その場の「メタン生成ポテンシャル」を推定するという研究を行っている (Takano et al., 2013). 海底堆積物や海水中におけるメタン生成の実態はいまだによくわかっていないことがこの研究の背景にある. メタンは海洋表層では過飽和にあることが長らく知られてきたが、微生物学的にはメタン菌は絶対嫌気性であ

ることから、その原因についての理解は全く進んでいない. また、ハイドレートとして海底下で固定されるメタンがどの深度で生成されたものかはまだ誰も知らない. メタンひとつとっても海は未だ謎だらけである.

科学は日々進歩しても、確かな一次情報を生み出すことの重要性は、いつの時代にあっても変わりはない. 海洋化学は長い歴史をもつ分野とはいえ、有機物についてはまだ途端についたばかりで、知らないことばかりである. 今後、多くの優秀な若手研究者がこの分野に参入し、海洋化学の新しい一面をどんどん切り開いてくれることを期待して本稿の締めくくりとしたい.

謝辞

これまでの私の研究は、多くの人々との交流の賜物である. 特に、平朝彦、和田英太郎、川幡穂高、河村公隆、Timothy I. Eglinton、John M. Hayes の方々は、先生として私の研究の基盤を作り、力石嘉人、高野淑識、小川奈々子、菅寿美、黒田潤一郎、横山祐典の各氏は日々議論する研究の同志として私の研究に少なからぬ影響を与えてきた. また、金子雅紀、石川尚人、柏山祐一郎、Johan Etourneau、Guillaume Leduc、Jon Tyler の各氏はポストクとして、内藤祐一、山口保彦、中島陽司、Stephie Kusch、Sara Enders、Queenie Chan、板橋悠の各氏は大学院生として、私の研究の一端を担ってくれた. 深く感謝の意を表したい.

引用文献

Chikaraishi, Y., Kashiyama, Y., Ogawa, N. O., Kitazato, H., and Ohkouchi, N. (2007) Metabolic control of nitrogen isotopic composition of amino acids in macroalgae and gastropods: implications for aquatic

- food web studies. *Marine Ecology Progress Series*, 342, 85–90.
- Chikaraishi, Y., Ogawa, N.O., Kashiyama, Y., Takano, Y., Suga, H., Tomitani, A., Miyashita, H., Kitazato, H., and Ohkouchi, N. (2009) Determination of aquatic food-web structure based on compound-specific nitrogen isotopic composition of amino acids. *Limnology and Oceanography: Methods*, 7, 740–750.
- Chikaraishi, Y., Ogawa, N.O., Doi, H., and Ohkouchi, N. (2011) $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratio of amino acids as a tool for studying the terrestrial food webs: a case study of the terrestrial insects (bee, wasp, and hornet). *Ecological Research*, 26, 835–844.
- 力石嘉人, 小川奈々子, 高野淑識, 土屋正史, 大河内直彦 (2010) アミノ酸の窒素同位体比を用いた水棲生物の栄養段階の解析. *地球化学*, 233–241.
- Kashiyama, Y., Miyashita, H., Ogawa, N.O., Chikaraishi, Y., Takano, Y., Suga, H., Toyofuku, T., Nomaki, H., Kitazato, H., Nagata, T., and Ohkouchi, N. (2008a) Evidence of global chlorophyll *d*. *Science*, 321, 658.
- Kashiyama, Y., Ogawa, N. O., Shiro, M., Tada, R., Kitazato, H., and Ohkouchi, N. (2008b) Reconstruction of the biogeochemistry and ecology of photoautotrophs based on the nitrogen and carbon isotopic compositions of vanadyl porphyrins from Miocene siliceous sediments. *Biogeosciences*, 5, 797–816.
- Kashiyama, Y., Ogawa, N. O., Kuroda, J., Shiro, M., Nomoto, S., Tada, R., Kitazato, H., and Ohkouchi, N. (2008c) Diazotrophic cyanobacteria as the major photoautotrophs during mid-Cretaceous Oceanic Anoxic Events: nitrogen and carbon isotopic evidence from sedimentary porphyrin. *Organic Geochemistry*, 39, 532–549.
- Kuroda, J., Ogawa, N. O., Tanimizu, M., Coffin, M. F., Tokuyama, H., Kitazato, H., and Ohkouchi, N. (2007) Contemporaneous massive subaerial volcanism and late Cretaceous Oceanic Anoxic Event 2. *Earth and Planetary Science Letters*, 256, 211–223.
- 黒田潤一郎, 鈴木勝彦, 大河内直彦 (2010) 白亜紀における大規模火山活動と地球環境変動のリンク. *地学雑誌*, 119, 534–555.
- Kusch, S., Kashiyama, Y., Ogawa, N. O., Altabet, M., Butzin, M., Friedrich, J., Ohkouchi, N., and Mollenhauer, G. (2010) Implications for chloro- and pheopigment synthesis and preservation from combined compound-specific $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, and $\Delta^{14}\text{C}$ analysis. *Biogeosciences*, 7, 4105–4118.
- Miller, M., Chikaraishi, Y., Ogawa, N.O., Yamada, Y., Tsukamoto, K., and Ohkouchi, N. (2012) Low trophic position of Japanese eel larvae. *Biology Letters*, 9, 20120826.
- Naito, Y., Honch, N V., Chikaraishi, Y., Ohkouchi, N., and Yoneda, M. (2010) Quantitative evaluation of marine protein contribution in ancient diets based on nitrogen isotope ratios of individual amino acids in bone collagen: An investigation at the Kitakogane Jomon site. *American Journal of Physical Anthropology*, 143, 31–

- 40.
- Naito, Y., Chikaraishi, Y., Ohkouchi, N., and Yoneda, M. (2013) Evaluation of carnivory in inland Jomon hunter-gatherers based on nitrogen isotope ratios of individual amino acids in bone collagen. *Journal of Archaeological Science*, **40**, 2913–2923.
- Neal, C. R., Coffin, M. F., Arnt, N. T., Duncan, R. A., Eldholm, O., Erba, E., Farnetani, C., Fitton, G., Ingle, S. P., Ohkouchi, N., Rampino, M. R., Reicow, M. K., Self, S., and Tatsumi, Y. (2008) Investigation of large igneous province formation and associated paleoenvironmental events: A white paper for scientific drilling. *Scientific Drilling*, **6**, 4–18.
- Nomaki, H., Ohkouchi, N., Heinz, P., Suga, H., Chikaraishi, Y., Ogawa, N.O., Matsumoto, K., and Kitazato, H. (2009) Degradation of algal lipids by deep-sea benthic foraminifera: An in situ tracer experiment. *Deep-Sea Research I*, **56**, 1488–1503.
- Ogawa, N. O., Nagata, T., Kitazato, H., and Ohkouchi, N. (2010) Ultra-sensitive elemental analyzer/isotope ratio mass spectrometer for stable nitrogen and carbon isotopic analyses. in *Earth, Life, and Isotopes* (Eds. Ohkouchi N, Tayasu I, Koba K), Kyoto University Press, p. 339–353.
- Ogawa, N.O., Chikaraishi, Y., and Ohkouchi, N. (2013) Trophic position estimates of formalin-fixed samples with nitrogen isotopic compositions of amino acids: an application to gobiid fish (*Isaza*) in Lake Biwa, Japan. *Ecological Research*, DOI 10.1007/s11284-012-0967-z.
- 小川奈々子, 力石嘉人, 大河内直彦 (2009) アミノ酸の天然レベル窒素安定同位体組成を用いた食物解析. *臨床化学*, **38**, 266–271.
- Ohkouchi, N. and Eglinton, T. I. (2008) Compound-specific radiocarbon dating of Ross Sea sediments: A prospect for constructing chronologies in high-latitude oceanic sediments. *Quaternary Geochronology*, **3**, 235–243.
- Ohkouchi, N., Kawamura, K., and Taira, A. (1997) High abundances of hopanols and hopanoic acids in Cretaceous black shales. *Ancient Biomolecules* **1**, 183–192.
- Ohkouchi, N., Kawamura, K., Kajiwara, Y., Wada, E., Okada, M., Kanamatsu, T., and Taira, A. (1999) Sulfur isotope records around Livello Bonarelli (northern Apennines, Italy) black shale at Cenomanian-Turonian boundary. *Geology*, **27**, 535–538.
- Ohkouchi, N., Eglinton, T. I., Keigwin, L. D., and Hayes, J. M. (2002) Spatial and temporal offsets between proxy records in a sediment drift. *Science*, **298**, 1224–1227.
- Ohkouchi, N., Eglinton, T. I., and Hayes, J. M. (2003) Radiocarbon dating of individual fatty acids as a tool for refining Antarctic margin sediment chronologies. *Radiocarbon*, **45**, 17–24.
- Ohkouchi, N., Nakajima, Y., Okada, H., Ogawa, N. O., Suga, H., Oguri, K., and Kitazato, H. (2005) Biogeochemical processes in the meromictic lake Kaiike: Implications from carbon and nitrogen isotopic compositions of photosynthetic pigments.

- Environmental Microbiology*, 7, 1009–1016.
- Ohkouchi, N., Kashiyama, Y., Kuroda, J., Ogawa, N. O., and Kitazato, H. (2006) The importance of diazotrophic cyanobacteria as primary producers during Cretaceous Oceanic Anoxic Event 2. *Biogeosciences*, 3, 467–478.
- Ohkouchi, N. and Eglinton, T. I. (2008) Compound-specific radiocarbon dating of Ross Sea sediments: A prospect for constructing chronologies in high-latitude oceanic sediments. *Quaternary Geochronology*, 3, 235–243.
- Ohkouchi, N., Chikaraishi, Y., Kashiyama, Y., and Ogawa, N. O. (2010) Isotopomers of chlorophyll nuclei: Theories and an application. in *Earth, Life, and Isotopes* (Eds. Ohkouchi N, Tayasu I, Koba K), Kyoto University Press, p. 271–290.
- Ohkouchi, N. and Takano, Y. (2013) Organic nitrogen: Sources, transport and chemistry. In *Treatise on Geochemistry* (Eds., K. H. Freeman and P. Falkowski), Elsevier, in press.
- 大河内直彦 (2009) 化合物レベル放射性炭素年代法の原理と南極縁辺海堆積物への応用. *第四紀研究*, 48, 131–142.
- 大河内直彦, 黒田潤一郎 (2010) 海洋無酸素事変—地球のダイナミックな営みを探る—. *科学*, 80, 1117–1123.
- 大河内直彦, 力石嘉人, 小川奈々子 (2012) アミノ酸の窒素安定同位体組成から生き物の栄養段階を読み解く. *化学と生物*, 50, 430–434.
- Takano, Y., Chikaraishi, Y., Ogawa, N. O., Nomaki, H., Morono, Y., Inagaki, F., Kitazato, H., Hinrichs, K.-U., and Ohkouchi, N. (2010) Sedimentary membrane lipids recycled by deep-sea benthic archaea. *Nature Geosciences*, 3, 858–861.
- Takano, Y., Kaneko, M., Kahnt, J., Imachi, H., Ogawa, N.O., Chikaraishi, Y., and Ohkouchi, N. (2013) Detection of coenzyme F430 in deep sea sediments: A key molecule for biological methanogenesis. *Organic Geochemistry*, 58, 137–140.
- Tejada, M. L. G., Suzuki, K., Kuroda, J., Coccioni, R., Mahoney, J. J., Ohkouchi, N., Sakamoto, T., and Tatsumi, Y. (2009) Ontong Java Plateau eruption as a trigger for the early Aptian oceanic anoxic event. *Geology*, 37, 855–858.
- Tyler, J., Kashiyama, Y., Ohkouchi, N., Ogawa, N. O., Yokoyama, Y., Chikaraishi, Y., Staff, R. A., Ikehara, Bronk Ramsey, C., Bryant, C., Brock, F., Gotanda, K., Haraguchi, T., Yonenobu, H., and Nakagawa, T. (2010) Tracking aquatic change using chlorine-specific carbon and nitrogen isotopes: The last glacial-interglacial transition at Lake Suigetsu, Japan. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 11, Q09010, doi:10.1029/2010GC003186.
- Yokoyama, Y., Koizumi, M., Matsuzaki, H., Miyairi, Y., and Ohkouchi, N. (2010) Developing ultra small-scale radiocarbon sample measurement at the University of Tokyo. *Radiocarbon*. 52, 310–318.