

熱水環境の生物地球化学的研究

井 上 源 喜¹⁾

Biogeochemical Studies of Hydrothermal Environments

Genki I. MATSUMOTO¹⁾

Abstract

Thermophilic organisms are distributed in hydrothermal environments, and their biomarkers are interesting in biogeochemical viewpoints. Low concentrations of total organic carbon in hydrothermal environments reflect probably harsh environments for biological activity. A series of biomarkers such as hydrocarbons, fatty acids, sterols and phenolcarboxylic acids are distributed in hydrothermal sediments, and are derived from *in situ* thermophilic organisms, and from vascular plants and human activity in the surroundings of the hydrothermal environments. Epimerized triterpanes and steranes in the sediments are probably formed by hydrothermal activity and derived from petroleum products by human activity.

Key words : Hydrothermal environments, Total organic carbon, Hydrocarbon, Fatty acids, Sterols, Phenolcarboxylic acids

要 旨

熱水環境には好熱性の特異な生物が分布し、それらのバイオマーカーには興味を持たれる。熱水環境の堆積物中の全有機炭素濃度は低く、生物生存の極限環境の特徴を反映していると考えられる。熱水環境の堆積物には一連の炭化水素、脂肪酸、ステロール、フェノールカルボン酸などが検出されるが、好熱性生物に由来する成分の他に周囲の高等植物や人為活動の影響を受けていることが多い。熱変性によりエピ化が進んだトリテルパンやステランが熱水環境の堆積物にみられるが、これらは熱水的作用の他に人為汚染の石油製品による可能性もある。

キーワード : 熱水環境, 全有機炭素, 炭化水素, 脂肪酸, ステロール, フェノールカルボン酸

1. はじめに

地球環境中の有機成分は、その地域の過去の生物活動や人間活動により供給され、それらの環境条件の特徴を反映すると考えられる。有機成分に関する地球化学的研究は多数の研究者により実施され多くの情報が蓄積されてきている(例えば, Matsumoto and Watanuki, 1992; 井上ら, 2008)。特に一連の炭化水素、脂肪酸、ステロールなどは、それらの一部を除きプレカンブリアから現世まで地球上に広く分布し、地球環境における有機物の起源、続成作用、堆積環境、環境変動、さらに

¹⁾ 大妻女子大学社会情報学部 〒206-0036 東京都多摩市唐木田 2-7-1. ¹⁾ School of Social Information Studies, Otsuma Women's University, Karakida 2-7-1, Tama-shi, Tokyo 206-8540, Japan.

は石油生成過程を解明するための生物指標化合物 (バイオマーカー, biomarker) として用いられている。

わが国はユーラシアプレート、太平洋プレートおよびフィリッピンプレートの境界に位置するため、地殻変動が活発で火山地帯や温泉などの熱水環境が豊富に存在する。熱水環境中には好熱性の藻類、シアノバクテリアや好熱性細菌などが分布し (Brock, 1978; 長島, 1997; 山岸, 1999; 杉森, 2010)、バイオマーカーなどの有機成分の生物地球化学的特徴は通常の湖沼や河川環境と大きく異なると予想され興味もたれる。

本稿では著者らが研究を実施してきた熱水環境の堆積物中のバイオマーカー (全有機炭素, 全窒素, 炭化水素, 脂肪酸, ステロール, ヒドロキシ酸, フェノールカルボン酸) の特徴と起源について総括した。また、これらのバイオマーカーを用いた熱水環境の生物地球化学的研究ならびに今後の熱水環境に関する研究を展望する。

2. 研究フィールドの特徴

熱水環境に関する研究は、秋田県の焼山、後生掛温泉、玉川温泉、宮城県の瀧沼、群馬県の草津白根山の湯釜、草津温泉源泉、神奈川県箱根の早雲山や大涌谷、富山県の立山、島根県の温泉津温泉源泉などの堆積物や沈殿物を用いて行ってきた (Fig. 1)。水温は草津白根山の湯釜や瀧沼では低いが、多くは高温で後生掛温泉の大湯沼では 93.5°C にも達する (Table 1)。また、pH は草津白根山の湯釜 (Fig. 2) では 1.2 と最も低い。これらの熱水環境は高温で強酸性が多いが、温泉津温泉源泉の元湯では 6.07 と弱酸性である。堆積物試料はできるだけ粘土質、シルトまたは細砂質のものを用いた。



Fig. 1 Sampling locations of hydrothermal environments in Japan.



Fig. 2 Lake Yugama of Kusatsu-Shirane Volcano, Gunma Prefecture (May 24, 1989).

Table 1 Geochemical characteristics of typical sampling sites and sediment samples in hydrothermal environments, Japan.

Sampling site	Sampling date	Water temp. (°C)	pH	Nature of sample
Ohyunuma Pond, Gosyogake Hot Spring, Akita Prefecture*	12 June 1987	93.5	3.9	Clay, Bruish gray
Boiling mud pool, Mt. Yakeyama, Akita Prefecture*	12 June 1987	83.0	1.6	Silt, Greenish gray
Boiling mud pool, Tamagawa Hot Spring, Akita Prefecture*	11 June 1987	96.0	1.9	Silt, Greenish gray
Lake Katanuma-2, Miyagi Prefecture*	13 June 1987	23.3	2.2	Silt, Greenish gray
Hot water pool, Jigokudani, Mt. Tateyama, Toyama Prefecture*	13 Oct. 1986	59.8	2.2	Silt, Greenish gray
Hot water pool, Jigokudani, Mt. Tateyama, Toyama Prefecture*	13 Oct. 1986	76.5	2.8	Fine sand, Light gray
Lake Yugama, Mt. Kusatsu-Shirane, Gunma Prefecture [‡]	27 Aug. 1988	22.3	1.2	Silt, Greenish gray
Shirahatanoyu, Kusatsu hot spring, Gunma Prefecture [§]	6 July 2007	48.9	2.16	Silt
Yubatake-1, Kusatsu hot spring, Gunma Prefecture [§]	6 July 2007	50.9	2.15	Silt
Oninohagama, Kusatsu hot spring, Gunma Prefecture [§]	6 July 2007	65.0	1.96	Silt
Sounzan-3, Hakone hydrothermal environment, Kanagawa Prefecture [@]	6 Dec. 2007	85.4	3.30	Silt
Ohwakudani-1, Hakone hydrothermal environment, Kanagawa Prefecture [@]	6 Dec. 2007	79.9	2.50	Silt
Motoyu, Yunotsu hot spring, Shimane Prefecture [§]	3 Nov. 2005	49.4	6.07	Deposit, Brownish yellow

*Matsumoto and Watanuki (1990). [‡]Matsumoto and Watanuki (1992). [§]井上ら (2009). [@]井上ら (2008).

3. 熱水環境の有機成分の特徴

熱水環境の堆積物中の有機炭素 (TOC) 濃度はバイオマスの指標となり、TOC 濃度が低ければバイオマスが少なく高ければバイオマスが多いことになる。また、堆積物中の TOC/TN (全窒素) 比

は、自生性の微生物・藻類と外来性の維管束植物の指標となる。微生物・藻類のこれらの値は 6 程度であるが、維管束植物の場合は 20 以上となり、中間の値は両者の混合物とみることができると (Matsumoto *et al.*, 2003)。草津温泉源泉の堆積物中の TOC 濃度は 0.568-2.83% と低かったが、TOC/TN 重量比は 9.1~109 とかなり高く大きく変動する (井上ら, 2009)。箱根の早雲山や大涌谷の TOC 濃度も 0.19~1.58% とかなり低いが、TOC/TN 重量比は 5.1~80.8 と大きく変動する (井上ら, 2008)。このような低 TOC 濃度は、バイオマスが少なく生物の生存にとって過酷な環境を反映しているといえよう (井上ら, 2008, 2009)。また、TOC/TN 重量比が大きく変動しているのは、熱水環境の微生物が周囲の維管束植物の影響を受けているためと考えられる (井上ら, 2008, 2009)。

熱水環境の堆積物中のアルカン ($n\text{-C}_{15}\sim n\text{-C}_{40}$) の主成分 (>10%) は、 $n\text{-C}_{17}$ 、 $n\text{-C}_{25}$ 、 $n\text{-C}_{26}$ 、 $n\text{-C}_{27}$ または $n\text{-C}_{29}$ で、奇数炭素優位性の大きい試料からほとんど奇数炭素優位性がない試料までみられる (Matsumoto and Watanuki, 1990, 1992; 井上ら, 2008, 2009)。脂肪酸は偶数炭素優位で $n\text{-C}_{16}$ および/または $n\text{-C}_{24}$ に極大ピークを有する一連の n -アルカノイック酸 ($n\text{-C}_{12}\sim n\text{-C}_{34}$) が、分岐脂肪酸 (イソ-, アンチイソ- $\text{C}_{12}\sim\text{C}_{17}$) や不飽和脂肪酸 (C_{16} , C_{18}) とともに検出され、主成分は、 $n\text{-C}_{16}$ 、 $n\text{-C}_{22}$ 、 $n\text{-C}_{24}$ 、 $n\text{-C}_{16:1}$ (炭素数: 不飽和数) または $n\text{-C}_{18:1}$ が多い (Matsumoto and Watanuki, 1990, 1992; 井上ら, 2008, 2009)。短鎖で奇数炭素優位の n -アルカン ($n\text{-C}_{15}\sim n\text{-C}_{19}$) や偶数炭素優位の n -アルカノイック酸 ($n\text{-C}_{12}\sim n\text{-C}_{19}$) は、微生物・藻類によるが、長鎖で奇数炭素優位の n -アルカン ($n\text{-C}_{20}\sim n\text{-C}_{35}$) や偶数炭素優位の n -アルカノイック酸 ($n\text{-C}_{20}\sim n\text{-C}_{34}$) は、主として維管束植物に由来する。分岐脂肪酸はバクテリアに固有の脂肪酸である。奇数炭素優位性が小さい n -アルカンは主としてバクテリア起源と考えられる (Matsumoto and Watanuki, 1990)。それに対し、 n -アルカンの奇数炭素優位性が小さく、UCMH (未分離の炭化水素) を伴う潟沼や草津温泉源泉の堆積物試料では、重油、潤滑油、アスファルトなどの石油製品関連や燃焼生成物などの人為起源の汚染によると考えられる (Matsumoto and Watanuki, 1990; 井上ら, 2009)。

草津白根山の湯釜の懸濁物や堆積物試料などには一連の偶数炭素優位のノルマル 3-ヒドロキシ酸 ($\text{C}_{10}\sim\text{C}_{20}$) が、分岐 3-ヒドロキシ酸 (イソ-, アンチイソ-) とともに検出され、硫黄酸化バクテリアの *Thiobacillus thiooxidans* (現在は *Acidithiobacillus thiooxidans*, 杉森, 2010) などに由来すると推定されている (Matsumoto and Watanuki, 1992)。草津温泉源泉、箱根の早雲山や大涌谷堆積物からは $\text{C}_{27}\sim\text{C}_{29}$ のステノールおよびスタノールが検出されたが、最も卓越するステロールは主として 24-エチルコレステロールで、周囲の維管束植物の影響を受けていることが示された (井上ら, 2008, 2009)。草津温泉源泉堆積物、温泉津温泉源泉の沈殿物および箱根の堆積物試料からは、リグニン関連の一連のフェノールカルボン酸 (p -ヒドロキシベンゾイック酸, バニリン酸, シリンガ酸, p -クマール酸, フェルラ酸) が検出されている (井上ら, 2008, 2009)。草津温泉源泉や箱根の試料では維管束植物起源のバニリン酸が多かった。これらの堆積物中における有機化合物の特徴より、バクテリア, シアノバクテリア (ラン藻), 藻類などの微生物, 周囲の植物および人為汚染に由来する有機成分が、種々の割合で混合していることが明らかになった (井上ら, 2008, 2009)。

4. 有機成分への熱の影響

堆積環境の熱の影響に関しては、トリテルパンおよびステランのエピ化が良い指標となる。例えば生物が合成したトリテパンは (22R)-配置を有するが、熱の影響により安定な (22S)-配置になりその平衡値は 1.5 である。また、生物が合成したステラン骨格は (20R)-配置を有するが、熱の影響によりより安定な (20S)-配置になりその平衡値は 1.2 である。これらのエピ化のレベルにより熱の影響を推定することができる。一方、既に熱変性を受けた炭化水素である石油関連物質による汚染

がある場合も考慮しなければならない。玉川温泉、焼山、瀧沼、立山、湯釜堆積物試料中には、エピ化のレベルが異なるトリテルパン [(22S)-17 α (H), 21 β (H)-30, 31-bishomohopane/(22R)-17 α (H), 21 β (H)-30, 31-bishomohopane 比が 0.85-1.5], ステラン [(20S)-24-ethyl-5 α (H), 14 α (H), 21 α (H)-cholestane/(20R)-24-ethyl-5 α (H), 14 α (H), 21 α (H)-cholestane 比が 0.25-0.80] が検出され、熱変性のレベルが異なることが示された (Matsumoto and Watanuki, 1990, 1992)。これらのステラン比については Fig. 3 に示してある。また、草津温泉源泉の湯畑や西の河原の堆積物および温泉津温泉の元湯源泉沈殿物中には、熱により変成されたトリテルパンやステランが存在し、熱水活動がこれらのバイオマーカーのエピ化に大きな影響を与えていることに加え、未分離の炭化水素 (UCMH) および奇数優位性のほとんどない *n*-アルカンが存在することより、石油関連物質 (重油, 潤滑油, アスファルト) による人為汚染が強く示唆された (井上ら, 2009)。

5. まとめと今後の課題

火山性の熱水環境は温度が高いばかりでなく、pH もかなり低い場合が多い。熱水環境の堆積物中の TOC 濃度はかなり低く、生物活動が制限されていることが示された。TOC/TN 重量比は大きく変動し、熱水環境の微生物が色々なレベルで周囲の維管束植物の影響を受けていることが示された。また、これらの試料からは、一連のバイオマーカーである炭化水素 (アルカン, トリテルパン, ステラン), 脂肪酸 (アルカノイック酸, アルケノイック酸, 分岐脂肪酸), ヒドロキシ酸 (3-ヒドロキシ酸など), ステロール, フェノールカルボン酸などが検出された。これらのバイオマーカーの特徴は、堆積環境により異なり、熱水環境のバクテリア, シアノバクテリア, 藻類などに由来するものから、周囲の植生の影響を受けているものまでである。また、トリテルパンやステランのエピ化のレベルは試料間で大きく異なり、熱水環境による変性を反映していることが示された。一方、瀧沼や草津温泉源泉ではエピ化の進んだトリテルパンやステランと共に UCMH などが共存することより、人間活動による重油, 潤滑油, アスファルトなどの石油製品の影響があることが強く示唆されている。

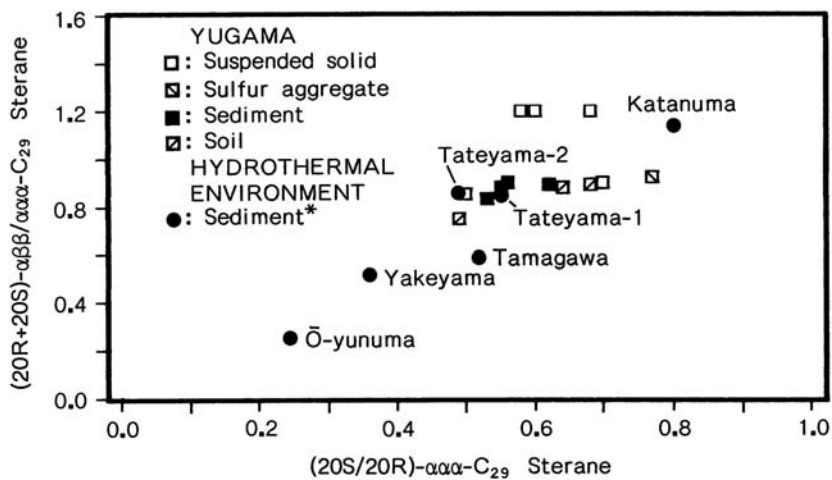


Fig. 3 Relationship between thermal maturity parameters of (20S/20R)-24-ethyl-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-sterane ratios and (20R+20S)-24-ethyl-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-sterane/(20R+20S)-24-ethyl-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-sterane ratios from inland hydrothermal environments in Japan (Matsumoto and Watanuki, 1992).

熱水環境中には古細菌や未同定の微生物などがかなり多く生息していることが期待される。今後は有機成分の分子レベルの安定同位対比を含む同位体比の研究や、古細菌の熱分解分析による研究などにより、熱水環境の生物地球化学的研究の発展が望まれる。

引用文献

- Brock, T.D. (1978) : *Thermophilic Microorganisms and Life at High Temperature*, 465 p., Springer-Verlag, New York.
- 井上源喜, 佐藤隆行, 竹村哲雄, 大山正雄 (2008) : 箱根の熱水環境中の有機成分の地球化学的特徴と起源. 第 61 回日本温泉科学会大会, 講演要旨集, p. 21.
- 井上源喜, 佐藤隆行, 長島秀行, 杉森賢司, 竹村哲雄 (2009) : 熱水環境中の堆積物中における有機成分の環境地球化学的研究. I. 草津温泉源泉堆積物および温泉津温泉源泉沈殿物. *温泉科学*, **58**, 217-240.
- Matsumoto, G. I. and Watanuki, K. (1990) : Geochemical features of hydrocarbons and fatty acids in sediments of the inland hydrothermal environments, Japan. *Org. Geochem.*, **15**, 199-208.
- Matsumoto, G.I. and Watanuki, K. (1992) : Geochemical features of organic components in an extremely acid crater lake (Yugama) of Kusatsu-Shirane Volcano in Japan. *Geochem. J.*, **26**, 117-136.
- Matsumoto, G.I., Fujimura, C., Minoura, K., Takamatsu, N., Takemura, T., Hayashi, S., Shichi, K. and Kawai, T. (2003) : Estimation of paleoenvironmental changes in the Eurasian continental interior during the last 12 million years derived from organic components in sediment cores (BDP96&98) from Lake Baikal. *Long Continental Records from Lake Baikal* (ed. by Kashiwaya, K.), pp. 75-94, Springer-Verlag, Tokyo.
- 長島秀行 (1997) : 草津温泉の微生物. *草津温泉*, pp. 69-92, 上毛新聞社, 高崎.
- 杉森賢司 (2010) : 温泉・熱水・噴気と生命. *温泉科学*, **60**, 177-194.
- 山岸明彦 (1999) : 40 億年の熱い地球を忘れない生き物たち. 生きている地球の新しい見方 地球・生命・環境の共進化, pp. 138-147, (第 13 回「大学と科学」公開シンポジウム組織委員会編), クバクロ, 東京.