

バイカル湖堆積物に含まれる脂質化合物の分子レベル安定炭素同位体組成

渡邊隆広¹⁾, 奈良岡浩¹⁾, 西村弥重²⁾, 中村俊夫³⁾, 仙田量子⁴⁾, 河合崇欣⁵⁾

1) 東京都立大学大学院理学研究科, 2) 東海大学海洋学部, 3) 名古屋大学年代測定総合研究センター, 4) 名古屋大学大学院理学研究科, 5) 名古屋大学大学院環境学研究科

バイカル湖湖底堆積物試料中の高分子直鎖状炭化水素、及びバクテリア由来有機分子であるホパノイド化合物の分子レベル安定炭素同位体比分析を行い、過去における湖内バクテリア活動の復元と環境変化の考察を行った。最終氷期から完新世への移行期において、メタン酸化バクテリアの寄与が増大していたことが明らかになった。この結果は、過去における気候変動に対応して湖水循環が停止、もしくは極めて弱くなっていたことを示唆する。

[はじめに]

シベリア南東部に位置するバイカル湖は、世界最古（3000 万年前に形成）、最深（1634m）であり、最も清澄な湖の一つである。バイカル湖には現在 2000 種以上の生物が存在し、その 2/3 が固有種である。世界で最も高い生物多様性を持つバイカル湖の湖内環境の長期的な変化を把握することは、気候—水環境—生命の相互作用を解明する上で非常に重要である。しかしながら、バイカル湖における湖内環境の変化や湖内生物活動の変遷については十分検討がなされていない。特に気候環境変動に応答した湖水循環や湖内酸化還元環境の変遷、及び寒冷期における湖内生産の推移に関する情報は皆無である。バイカル湖における湖内酸化還元環境の歴史的変遷、及びその変動メカニズムの解明は、湖における物質循環や生物活動の変化、大規模な湖水循環メカニズム等に関する様々な情報を提供する

還元環境下におけるメタン生成に伴い、炭素の大きな同位体分別が観測されている（Whiticar, 1999）。従って、バクテリアや古細菌が特異的に生成する脂質化合物の安定炭素同位体比は、メタン生成・酸化過程を把握する指標として多く利用されている（Thiel et al., 1999; Burhan et al., 2002）。本稿では、バイカル湖堆積物中に存在する各種有機分子の安定炭素同位体比を用いたバイカル湖におけるバクテリア活動の評価、及びそこから推察される湖内酸化還元環境の変遷について述べる。

[試料と分析法]

1998年8月、バイカル湖 Academician Ridge (53°44'33"N, 108°24'35"W; 水深 325m) において採取された約 10m の柱状堆積物試料 Ver98-1 St.5 (酸素同位体ステージ; OIS1 ~8、約 25 万年間に相当、Watanabe et al., 2003, 2004a) を用いた。1cm 間隔で試料を細分し、元素分析-安定同位体比質量分析計を用いて全有機炭素の安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$) を測定した。但し $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ の測定には、6M-HCl により脱炭酸塩処理を施した試料を用いた。

堆積物中の有機分子の分析は、Watanabe (2004b) の方法に従って行われた。表層 51cm までの堆積物試料を有機溶媒で抽出後、シリカゲルカラムにより分離・精製し、得られた化合物を GC/MS 及び GC/FID を用いて同定・定量した。個々の有機分子の安定炭素同位体比は GC/C/IRMS により測定した。

[結果と考察]

Table.1 に Ver98-1 St.5 堆積物試料の放射性炭素同位体による年代測定結果を示す。堆積速度は 2-7 cm/kyr であり、コア上部に向かって次第に速くなる傾向が認められた。1 万年前以降 (完新世) において、TOC 含有量は高く (平均 10.3 mg/g dry sed.)、逆に最終氷期においては、TOC 含有量は低い値 (平均 3.3 mg/g dry sed.) を示した。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ は -29.3‰ から -21.1‰ の範囲で変動し、温暖期には軽い値 (平均 -27.0‰)、寒冷期には重い値 (平均 -23.6‰) を示し、TOC の増大に伴い $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ が小さくなる傾向が明瞭に認められた (Fig.1)。温暖期においては、軽い炭素同位体比を持った有機物が湖底に大量に供給され、反対に寒冷期においては重い同位体比を持つ有機物の僅かな供給があったことを示す。このような温暖・寒冷サイクルにおける $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ の明瞭な変化は、湖底へ供給される有機物の起源が大きく異なることによるものと考えられる。

Table 1. ^{14}C ages for total organic materials in the Ver98-1 St.5 sediment core

Sample name	Depth (cm)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ (‰, vs PDB)	AMS ^{14}C age (year BP)	Lab. code (NUTA-)	Calendar age (year cal BP)
Ver98-1St.5, 1B-3	2-3	-25.0	3877 ± 30	5722	4350-4250
Ver98-1St.5, 1B-10	9-10	-27.2	4853 ± 34	6903	5613-5497
Ver98-1St.5, 1B-20	19-20	-27.8	8095 ± 57	6906	9237-8985
Ver98-1St.5, 1B-47	46-47	-24.4	23146 ± 91	5723	-

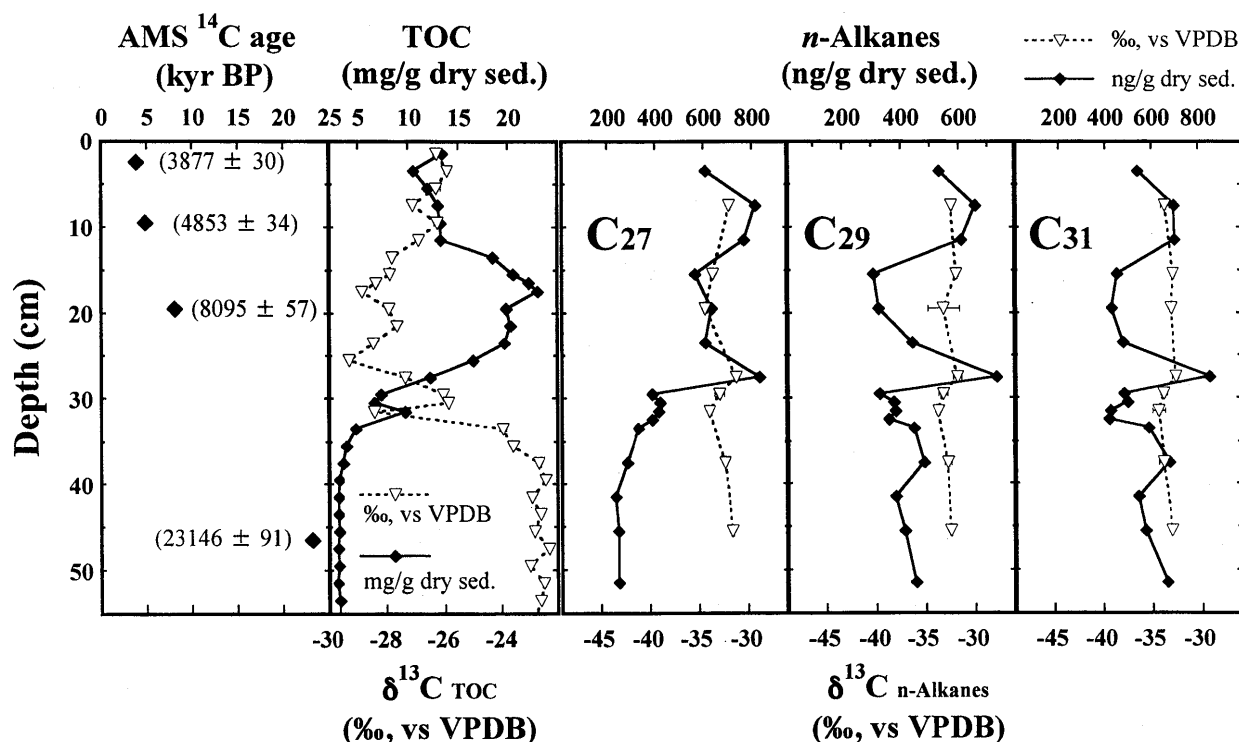


Figure 1. Depth profiles of AMS ^{14}C age as well as concentrations and stable carbon isotope ratios of total organic carbon (TOC) and n-alkanes (C₂₇, C₂₉ and C₃₁) in the Ver98-1 St.5 sediment core.

温暖期において、C₂₇ n-Alkane の存在量は多く（平均 700 ng/g dry sed.）、寒冷期においては、逆に少ない値（平均 200 ng/g dry sed.）を示した。一方、C₂₉ n-Alkane 及び C₃₁ n-Alkane の存在量分布において、温暖期・寒冷期の間での明瞭な変化は認められなかった。気候の変遷に伴う存在量の変化が小さい理由として、寒冷期における風送塵由来 n-Alkane の供給が増加していたことが考えられる。Ver98-1 St.5 試料中の C₂₇-C₃₁ n-Alkane の安定炭素同位体比は -32‰から -35‰の値を示し、これまでの報告（Davit et al., 2000）と同様に、寒冷期及び温暖期のバイカル湖周辺域の植生において C₃ 植物が主体であったことを示唆する結果であった。

寒冷期から温暖期への気候遷移期間に対応する層においてのみ、硫黄同位体比は明瞭に低い値を示した（-20‰から -38‰, Fig.2, Watanabe et al., 2004a）。これは、硫酸塩の供給が制限されない開放系での活発な硫酸還元によって、大きな同位体分別が生じた結果によるものである。従って、気候遷移期間において湖内への硫酸イオンの過剰な供給、もしくは湖底への蓄積が行われ、かつ黄鉄鉱の形成が堆積物中ではなく堆積物-水境界もしくは湖水中で起きていた可能性が高い

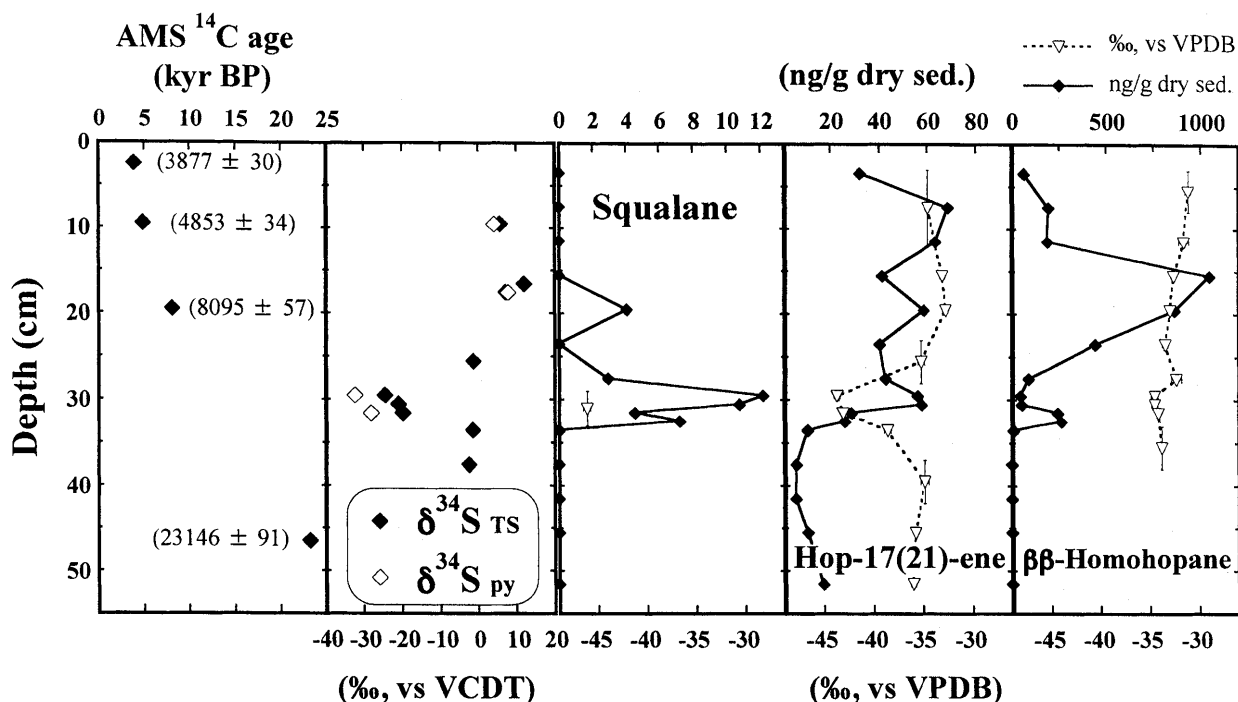


Figure 2. Depth profiles of AMS ^{14}C age, stable sulfur isotope ratios of total sulfur and pyrite ($\delta^{34}\text{S}_{\text{TS}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$), concentrations and stable carbon isotope ratios of squalane, hop-17(21)-ene and $\beta\beta$ -homohopane in the Ver98-1 St.5 sediment core.

Hop-17(21)-ene の存在量は温暖期で多く (平均 53 ng/g dry sed.)、寒冷期において少ない値 (平均 8 ng/g dry sed.) を示した (Fig.2)。一方、明瞭に低い硫黄同位体比を示した層においてのみ、古細菌由来と考えられる有機化合物 (Squalane, $\delta^{13}\text{C} = -46\%$, 最大 12 ng/g dry sed.) を検出した。さらに、低い硫黄同位体比を示した層において、バクテリア起源有機分子である Hop-17(21)-ene の安定炭素同位体比が他の層に比べて 9‰も減少 (-35% から -44% へ) していることから、還元環境の形成に伴うメタン酸化細菌の寄与増大が示唆された。還元環境下においてメタン生成菌が作り出すメタンをメタン酸化細菌が細胞内に取り込み、利用することにより、その細菌が生成する有機物の安定炭素同位体比は低くなることが報告されている (Summons et al., 1994; Whiticar, 1999; Thiel et al., 1999)。寒冷期から温暖期への気候遷移期間において硫酸還元のみではなく、メタン発酵も活発に生じていた可能性が考えられる。 $\beta\beta$ -Homohopane の存在量は温暖期で多く (最大 1000 ng/g dry sed.)、寒冷期においては検出限界以下であり、TOC の分布と高い相関を示した ($r = 0.94$)。安定炭素同位体比は -31% から -35% の値を示し、バクテリアの活動が有機物の供給量増大に伴い活発化した結果によるものと考えられる。

本研究により、100~1000年スケールの急激な気候環境変動に対応して、バイカル湖の湖水循環パターンが変化し、湖内に還元的環境が形成されていたことが示唆された。この結果は、安定同位体組成を用いてバイカル湖の湖内バクテリア活動の規模を初めて解明したことによって得られたものである。グローバルな気候環境変動に連動した湖内酸化還元環境の推移は、他に類を見ない生物多様性を持つバイカル湖の湖内における各種生物の変遷や進化に重大な影響を与えた可能性が考えられる。

本研究の一部は、財団法人日本科学協会笹川科学研究助成を受けて行われた。

[引用文献]

- 1) M. J. Whiticar, Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology* **161**, 291-314, 1999.
- 2) V. Thiel, J. Peckmann, R. Seifert, R. Wehrung, J. Reitner, W. Michaelis, Highly isotopically depleted isoprenoids: Molecular markers for ancient methane venting. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3959-3966, 1999.
- 3) R. Y. P. Burhan, J. M. Trendel, P. Adam, P. Wehrung, P. Albrecht, A. Nissenbaum, Fossil bacterial ecosystem at methane seeps: Origin of organic matter from Be'eri sulfur deposit, Israel. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 4085-4101, 2002.
- 4) T. Watanabe, H. Naraoka, M. Nishimura, M. Kinoshita and T. Kawai, Glacial-interglacial changes in organic carbon, nitrogen and sulfur accumulation in Lake Baikal sediment over the past 250 kyr. *Geochemical Journal* **37**, 493-502, 2003.
- 5) T. Watanabe, Environmental and biological changes in Eurasian continental interior by stable isotopes and organic geochemical records from Lake Baikal sediment core. Ph D Thesis, Tokyo Metropolitan University, 2004.
- 6) T. Watanabe, H. Naraoka, M. Nishimura and T. Kawai, Biological and environmental changes in Lake Baikal during the late Quaternary inferred from carbon, nitrogen and sulfur isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004. in press.
- 7) D. Brincat, K. Yamada, R. Ishiwatari, H. Uemura and H. Naraoka, Molecular-isotopic stratigraphy of long-chain *n*-alkanes in Lake Baikal Holocene and glacial age sediments. *Organic Geochemistry* **31** 287-294, 2000.
- 8) R. E. Summons, L. L. Jahnke, Z. Roksandic, Carbon isotopic fractionation in lipids from methanotrophic bacteria: Relevance for interpretation of the geochemical record of biomarkers. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2853-2863, 1999.

Stable carbon isotope composition of individual lipid compounds in the Ver98-1 St.5 sediment core from Lake Baikal

Takahiro WATANABE¹⁾, Hiroshi NARAOKA¹⁾, Mitsugu NISHIMURA²⁾,
Toshio NAKAMURA³⁾, Ryoko SENDA⁴⁾, Takayoshi KAWAI⁵⁾

- 1) Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University. 1-1 Minami-Ohsawa, Hachioji, Tokyo 192-0397 JAPAN. Tel: +81-426-77-2531 / Fax: +81-426-77-2525
e-mail: t-wata@comp.metro-u.ac.jp / naraoka-hiroshi@c.metro-u.ac.jp
- 2) School of Marine Sciences and Technology, Tokai University. 3-20-1 Orido, Shimizu, Shizuoka 424-8610 JAPAN. Tel: +81-543-34-0411 / Fax: +81-543-34-9834
e-mail: nisimura@scc.u-tokai.ac.jp
- 3) Center for Chronological Research, Nagoya University. Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8601 JAPAN. Tel: +81-52-789-3082 / Fax: +81-52-789-3092
e-mail: nakamura@nendai.nagoya-u.ac.jp
- 4) Graduate School of Science, Nagoya University. Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8601 JAPAN. Tel: +81-52-789-3007 / Fax: +81-52-789-3033
- 5) Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University. Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8601 JAPAN. Tel: +81-52-789-2536 / Fax: +81-52-789-3013
e-mail: tkawai@eps.nagoya-u.ac.jp

Several organic geochemical studies on sedimentary photosynthetic pigments, lignin phenols and lipids from vascular plants have been conducted using Lake Baikal sediment core [Orem et al., 1997; Tani et al., 2002]. However, these investigations have not elucidated past limnological conditions such as redox changes in Lake Baikal. The sulfur isotope compositions of pyrite indicated a variation of SRB activity in response to glacial/interglacial climate changes [Watanabe et al., 2004]. In this study prokaryote biomarkers including hopanoid and acyclic isoprenoid compound will be examined for the sedimentary profiles of bacterial activities including methanotrophic bacteria. Organic compounds of higher plant origin, such as high molecular *n*-alkanes, *n*-ketones and *n*-alkanols are relatively abundant in the Ver98-1 St.5 sediment core (up to 5.6, 1.8, and 11.7 $\mu\text{g/g}$ dry sed., respectively). The abundance of partly autochthonous organic matter, such as phytol and low molecular alkanols is relatively low. It has revealed significant difference in the molecular composition between the warm periods and the cool periods, which is consistent with the organic carbon and total

nitrogen concentration and TOC/TN ratios. The increase in terrigenous organic molecules in the warm periods can be explained by the increased inflow of river water.

In the deepest part of modern Lake Baikal, ca. 9 mg/l dissolved oxygen occurs, which suggests a large-scale vertical convection in the lake in spite of its great depth (1634m). Watanabe et al. [2003] suggested less-oxic conditions of Lake Baikal bottom water in climate transition periods, such as Younger Dryas (YD), based on high TS contents (up to 13mg/g dry sed) and high TS/TOC ratios (up to 0.5 atomic ratio), being much larger than average TS/TOC ratios of freshwater and normal oxic marine sediment. The high TS/TOC are usually observed not only as a result of less-oxic condition but also diagenetic pyritization. We have measured $\delta^{13}\text{C}$ of bacterial biomarkers and $\delta^{34}\text{S}$ of pyrite through the YD event (ca.12kyr B.P.).

Hop-17(21)-ene is the most abundant among unsaturated hopanoids throughout the Holocene and YD sediment (32-68 ng/g dry sediment). Furthermore, high amounts of saturated hopanoids are present with 17 β (H), 21 β (H)-homohopane and 17 β (H), 21 β (H)-hopane dominating (up to 1045 and 381 ng/g dry sediment, respectively) in the Holocene. 17 β (H), 21 β (H)-homohopane and 17 β (H), 21 β (H)-hopane vary isotopically in a narrow range from -30.8 to -34.7‰, which suggests that the $\beta\beta$ -hopanes could be derived from chemotrophic bacteria. Hop-17(21)-ene in the YD becomes more depleted in ^{13}C (~ -43 ‰) than that in the Holocene by ~10‰, implying an increase of methanotrophic bacterial activity. In addition, squalane is depleted in ^{13}C (-46.2 ‰) compared to the total organic carbon by 20‰. Such ^{13}C -depleted squalane suggests that archaea have directly or indirectly introduced ^{13}C -depleted methane-derived carbon into the biomass. The methane-involving anaerobic bacterial activity suggests the decrease of dissolved oxygen content in deeper part of Lake Baikal at the YD rapid cooling event.

These isotopic signatures suggest that less oxic conditions associated with a water circulation change occurred rapidly within a time interval of less than 1000 yr in response to a global climatic change at the late Quaternary. Since lake water circulation exerts a great influence especially on the geochemical cycle and biological activity in Lake Baikal, reconstruction of paleo-redox conditions and water circulation changes in the lake are indispensable to identify detailed changes in biological activity and lake ecosystems with respect to climate changes.