総説

宇宙地球物質に含まれる有機化合物の同位体組成に関する研究*

奈良岡 浩** (2010年7月26日受付, 2010年10月29日受理)

Abstract

Stable isotopic compositions of organic matters have been studied to investigate their sources and formation processes for various natural samples including meteorites, sediments and biological materials. In particular, compound-specific isotope analysis is a powerful means to distinguish kinetic and thermodynamic isotope effects for a series of PAH homologues in meteorite and exhaust samples as well as to clarify geochemical cycles of lipid biomarkers and their carbon and hydrogen sources associated with different metabolic pathways in sedimentary and biological samples. The compound-specific multi-isotope analysis will further provide better understanding for origins and occurrence of organic compounds in natural environments.

1. はじめに

有機物は炭素を骨格とし、その結合の多様性か ら様々な化学構造をとる他に、水素・窒素・酸 素・イオウなどを官能基として取り込んで、多 種多様な機能をもった化合物を形成する。これ ら CHNOS は太陽系および宇宙において最も存在 度の高い元素であり、星間雲をはじめ宇宙地球環 境には非常に多くの有機化合物が存在する。地球 上に存在するほとんどの有機化合物の源は生物活 動に由来するのに対して、隕石などの地球外物質 に含まれる有機化合物は非生物的に合成されたも のと考えられる。宇宙における有機分子の生成か ら、生命の誕生にいたる化学進化、さらに地球史 における生物活動と地球環境の進化に果たす有機 化合物の役割を解明することが筆者の有機宇宙地 球化学研究の大きな目標である。

炭素,水素,窒素,酸素,イオウにはそれぞれ, ¹³C/¹²C, D/H, ¹⁵N/¹⁴N, ¹⁸O/¹⁷O/¹⁶O, ³⁶S/³⁴S/³³S/³²S の安 定同位体が存在し,その同位体比から有機化合物 の起源 (source) を、および相対的な分別の違いか ら物理的・化学的プロセス (process) を解明する ことができる。とくに、過去約20年間にわたっ て、ガスクロマトグラフや元素分析計などをオン ラインで同位体比質量分析計と直結し、ナノ~マ イクロモルレベルで同位体比を測定する技術が飛 躍的に進歩し(奈良岡ら, 1997), 有機化合物毎の 同位体比分析 (compound-specific isotope analysis, CSIA) により自然界に存在する有機化合物の起 源とプロセスに関する理解が深まった。本総説で は筆者が関わってきた隕石や堆積物中の有機化合 物の同位体比を中心に,宇宙地球物質中に存在す る有機化合物の分布・生成過程や起源・地球化学 サイクルについて記す。

Hiroshi Naraoka: Department of Earth and Planetary Sciences, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka, 812-8531, Japan.

e-mail: naraoka@geo.kyushu-u.ac.jp

^{*}Stable isotope compositions of organic compounds in extraterrestrial and terrestrial materials.

^{**}九州大学大学院理学研究院・地球惑星科学部門, 〒 812-8531 福岡市東区箱崎 6-10-1

2. 地球上の炭素の起源

最初に,地球の炭素同位体組成はどのようにし て決まっているのであろうか。地球は約46億年前 に原始太陽系星雲の中で微惑星の集積によって誕 生した。これらの炭素の供給源として,炭素質隕 石が重要であろう。炭素質隕石は水や有機物を含 むなど揮発性元素に富み,化学的分別をあまり受 けておらず,太陽系で最も始原的な物質と考えら れている。筆者は南極裸氷上で採集された炭素質 隕石30数試料について,炭素量とその同位体比を 測定し,約1.3 wt%と加重平均で -5.8‰ (vs. PDB) を得た (Fig. 1; Naraoka et al., 1997)。

一方,地球地殻には約1×10²³gの炭素量が見 積もられ、おおよそ炭酸塩炭素と有機炭素の存在 比が4:1である(例えば,Schidlowski,1988)。炭 酸塩炭素の δ^{13} C は約0%,有機炭素のそれは平均 -25% であるので、同位体的マスバランスにより、 地球表層のバルク炭素同位体比は0×0.8+(-25) ×0.2=-5(‰)であり、炭素質隕石の加重平均値 に近い。また、地球深部からもたらされるカーボ ナタイトや中央海嶺から放出されるCO₂の δ^{13} Cも また-6~-5‰ であることから(例えば,Deines, 1980; Des Marais and Moore, 1984),全地球をすり 潰したときの炭素同位体組成は炭素質隕石のそれ と近い。一方で、現在知られている普通コンドラ イトや宇宙塵・彗星などの δ^{13} Cは-5% と異なり、 地球の炭素は炭素質隕石からもたらされた可能性 が高いと筆者は考えている。さらに、炭素質隕石 は平均で約10 wt%のH₂Oを結合水として含んで いるので、 1.3×10^{23} gの炭素を原始地球に供給す るとき、同時に 1.3×10^{24} gの水を地球にもたら す。これは現在の海水量とほぼ同じである。

炭素質隕石中の炭素のほとんどは有機物の形で 存在し、アミノ酸・有機酸などを含んでいるので、 原始地球上での化学進化に大きな役割を果たした に違いない。隕石を水で抽出しただけではグリシ ン・アラニン・α-アミノイソ酪酸などの限られた 数のアミノ酸が少量検出されるのみであるのに対 して、加水分解を行うとその種類も量も増大する (Shimoyama et al., 1979; Naraoka, 2010)。また, 隕 石有機物のほとんどを占める溶媒に不溶な高分子 状有機物 (Insoluble Organic Matter, IOM) を熱水分 解すると、多量の酢酸を生成することがわかった (Oba and Naraoka, 2006)。IOM を構成する炭素は 水と反応して最大約3%まで酢酸に変換する。こ れらアミノ酸前駆体や IOM の構造や同位体組成 を詳細に分析することにより、原始太陽系星雲や 原始地球上における有機化合物の起源と化学進化 を明らかにできると考えられる。



Fig. 1. Relationship between bulk carbon isotopic compositions and carbon contents of Antarctic carbonaceous chondrites with those of non-Antarctic carbonaceous chondrites. Large and small symbols denote for Antarctic (Naraoka et al., 1997) and non-Antarctic (Kerridge, 1985). Most Antarctic chondrites lie on a trend as shown between the broken lines, where the δ¹³C value becomes larger with increasing carbon contents. Changes in carbon content and δ¹³C value by heating experiment to 800 °C under He-gas flow are shown as arrows.

3. 炭素質隕石中の多環芳香族炭化水素 (PAH) の 同位体比

炭素質隕石の炭素同位体比の加重平均値は約 -5‰であるが、個々の炭素化合物では幅広い分布 を示す。超微量ながら存在する太陽系以前の物質 (プレソーラー粒子) である SiC, グラファイト, ダ イヤモンドなどは星内部での核合成過程を反映す るためか, デルタ値で表さないほど極端な¹³C/¹²C (例えば, Hoefs, 2004)を持つ。隕石中のアミノ酸・ カルボン酸の同位体組成も地球上では見られない 重い値を示すが (Yuen et al., 1984; Engel and Macko, 1994), 筆者は炭素質隕石中に最も多く含まれる 多環芳香族炭化水素 (Polyaromatic hydrocarbon, PAH)の同位体組成を明らかにした (Naraoka et al., 2000)。環数3のフェナントレンから環数6のベン ゾペリレンまで、環数の増加に伴って、δ¹³C が約 -5‰から-25‰まで、20‰程度軽くなっており、 環化時の大きな速度論的同位体効果が示唆され た。特徴的なことは6員環からのみなるピレン系 列と5員環を1つ含むフルオランテン系列にはっ きりと分かれたことである (Fig. 2a)。

一方で,様々な地球環境にも PAH は燃焼由来化 合物として存在する。エンジンのマフラー部に固 着し,長時間加熱された PAH の *δ*¹³C は同様にピレ ン系列とフルオランテン系列に分かれたが,フェ ナントレンから環数7のコロネンまで環数の増加 に伴って、逆に約4‰重くなっていた(Fig. 2b)。 Galimov (1985)による同位体分配関数を用いた経 験的計算によって予想される同位体分別を適用す ると、マフラー部のPAHの*δ*¹³C分布は熱力学的 同位体平衡の状態にあることを示す(Okuda et al., 2003)。しかしながら、この経験的計算ではピレ ン系列とフルオランテン系列の区別はつかない。 また、隕石中のピレンとフルオランテンでは水素 同位体比も異なっており(Naraoka, 2003)、隕石母 天体上での水質変質が関与していると考えられる が(Oba and Naraoka, 2003)、その条件等はまだわ かっていない。今後、更なる実験や理論計算が必 要である。

4. 地球上の有機物の炭素同位体比分布と生命の起源

地球上における様々な有機化合物のδ¹³Cは幅広 い分布を示す(Fig. 3,奈良岡,2007)。これら地 球有機物のδ¹³Cの幅広い多様性は主に生物の様々 な酵素反応における同位体分別に起因する。とく に、炭素固定時のカルボキシル化酵素による同位 体分別は大きく、二酸化炭素を同位体的に軽い 有機炭素と重い炭酸塩に配分する。植物や藻類で 重要なカルボキシル化酵素は RUBISCO (Ribulose biphosphate carboxylase oxydase) と PEPC (Phospho-



Fig. 2. H/C-δ¹³C diagram for PAHs from a) carbonaceous chondrites and b) automobile exhaust. Filled and open symbols indicate a "fluoranthene series" and "pyrene series", respectively. Filled hexagonals indicate PAHs containing 2-rings (biphenyl and nathalene).

enolpyruvate carboxylase) であり, 主に C3 植物と C4 植物にそれぞれ用いられている。それらの脂 質合成時も含めて, 炭素と水素の同位体分別は協 調して起こる (Chikaraishi and Naraoka, 2001)。

C4 植物の発生は地質時代的に古くなく、 RUBISCO が地球史のほとんどにおいて、炭素固 定酵素として重要な役割を果たしていたと考えら れている。つまり、RUBISCO で予想される δ^{13} C を持った有機物と当時の炭素源(CO₂)の同位体 比の情報をもった炭酸塩のδ¹³Cを分析することに よって、地球上の生命の起源を推察することがで きる。この研究は同位体地球化学が始まった頃か ら議論され (例えば, 酒井・松久, 1996), Schidlowski (1988) による約 38 億年前には地球上に生 命が誕生していたのではという先駆的な研究があ る。グリーンランド・イスア地域に産する変成岩 中のグラファイト炭素は変成作用により、炭酸塩 との同位体交換のため RUBISCO による炭素固定 で予想される δ^{13} Cより、同位体的に重い値を示 すと考えられた (Schidlowski, 1988)。筆者は約38 億年前のイスア地域の変成岩中グラファイトの δ¹³C が炭酸塩の存在の有無に関わらず,約-12‰ であることを示した。また、とくにグラファイト が約5wt%まで富んでいる試料は, Mg, Ni, Cr に 富み,源岩は超塩基性岩であり,蛇紋石化作用に おける熱水反応で CO₂ が還元されると、 δ^{13} C が -12‰前後のグラファイトが生成しうることを示



Fig. 3. δ^{13} C range of inorganic and organic materials in various terrestrial samples.

した (Naraoka et al., 1996)。その後の研究により, 約 –25‰ という RUBISCO による同位体分別を示 唆する結果 (Rosing et al., 1999) や変成作用による δ^{13} C の増加 (Ueno et al., 2002) などが報告されて いる。いずれにしても地球上の生命誕生の時期に 制約を与えるものとして, 岩石中有機物の δ^{13} C は 大きな意義を持つ。

5. 堆積物中の脂肪酸の炭素同位体比

生物の代謝に伴う同位体分別により,環境中に 存在する有機化合物は幅広い同位体比を示す。と くに,地球表層における一次生産者として陸上に おける C3 植物と C4 植物,海洋における藻類は特 徴的な脂質バイオマーカーと炭素同位体比をもつ ことから, CSIA によって,有機化合物の地球化学 サイクルを詳細に明らかにできる(奈良岡, 2004)。

長鎖のn-アルカン、飽和脂肪酸, n-アルコール は陸上植物葉ワックスの主要構成成分であること から、リグニン由来フェノール分子やクチン酸と ともに陸源バイオマーカーとして用いられてきた (例えば, Killops and Killops, 1993)。筆者は岩手 県大槌川・湾から太平洋において河川から遠洋に いたる堆積物中の長鎖の飽和脂肪酸 (> C₂₀) およ and Ishiwatari, 1999)。その結果、河川から遠洋 に向かって、長鎖脂肪酸で最大約6‰(例えば、 n-C₂₆脂肪酸で-32.5%から-26%), n-アルカン で約3‰ (例えば, n-C₃₁ アルカンで-34.6‰ から -31.9‰) 増加していた (Fig. 4)。このように遠洋 に向かってのδ¹³Cの増加は陸上C4植物の寄与の 増大を表しているのだろうか?もしそうだとする と、陸源 C4 植物は C3 植物よりも河川や大気を通 して遠洋に運ばれやすいと推察される。しかし, 堆積物中のリグニン由来フェノール分子 (S+V) 量は陸上植物表皮に存在するクチン由来と考えら れる $C_{18:1}$ ωヒドロキシ酸 (ω OHC_{18:1}) のようなク チン酸存在量と非常に高い正の相関をもつのに対 して、C26, C30 のような長鎖脂肪酸はよい相関を 示さない。また、リグニン由来フェノール分子や クチン酸がほとんど存在しない外洋域においても 長鎖脂肪酸は普遍的に存在する。これら化合物お よび同位体組成分布は同じ陸源バイオマーカーで



Fig. 4. δ¹³C distribution of individual long-chain a) *n*-fatty acids and b) *n*-alkanes in riverine (OR3), bay (OB2), coastal (SOB 2) and open marine (SR65 to SR72) sediments in Sanriku area to west Pacific ocean.

ありながら、リグニン由来フェノール分子・クチ ン酸と長鎖アルカン・脂肪酸が大槌湾内のような 狭い領域においても異なる挙動をとることを示し ている。また、脂肪酸の場合には炭素同位体比は 炭素数 20 から 26 までほぼ同じで、炭素数が 28、 30と増加するにつれて減少する。その減少幅は河 川堆積物では2~3%であるのに対して、外洋堆 積物では4~5‰と大きい。陸上植物の長鎖脂肪 酸は炭素数によって炭素同位体比が大きく変動し ないことから (Chikaraishi and Naraoka, 2007), 湾 内において、炭素数26と30の長鎖脂肪酸では起 源が異なると考えられる。この結果は現在まで陸 源バイオマーカーと考えられてきた海洋堆積物中 の長鎖飽和脂肪酸(特に炭素数20から26)が一義 的に陸源である、というよりは海洋起源のものと の混合で説明される。

これら三陸沖でみられた脂肪酸・アルカンの同 位体組成分布は日本列島沿いの北西太平洋外洋 域の表層堆積物でも同様に見られた(Naraoka and Ishiwatari, 2000)。さらに筆者らはアジア大陸から の陸源物質の寄与を多く受けていると考えられる 黄海・東シナ海表層堆積物中の長鎖脂肪酸の*δ*¹³C 分布も太平洋表層堆積物のものと似ていることを 報告した(奈良岡ら, 2001)。一方で, クチン酸の ひとつである C₁₆ジヒドロキシ酸の同位体比は共 存する飽和脂肪酸よりも最大約 8‰ 同位体的に軽 かった。これはクチン酸が主に C3 植物からもた らされていると考えられ,長鎖脂肪酸が C4 植物 起源であることと一致しない。ある海洋に生息す る草類・菌類などに偶数炭素優位の長鎖飽和脂肪 酸が少なからず報告されている(例えば, Khotimchenko, 1993; Welch and Burlingame, 1973) ことか ら,長鎖飽和脂肪酸(特に炭素数20から26)に海 洋起源のものが存在すると筆者は考えている。

6. 極限環境下に生息するバクテリアの同位体比

地球上には光合成に直接依存しない特殊な生態 系が知られている。深海底などに生息する化学合 成生物で、それらは深層生物圏や生命誕生の場と して注目を集めている。真核生物のほとんどが RUBISCOに依存した炭素固定を行っているのに 対して、原核生物は多様な炭素固定系を持ってい る。また、熱水噴出孔などにおいては温度や酸化 還元状態が激しく変化し、生物に利用される化学 種の同位体組成も幅広く変動する。それらに起因 する同位体組成と同位体分別の多様性が特殊環境 下における生態系を解析するのに利用できる。

例えば、北西太平洋の3つの異なる深海熱水噴 出孔(鳩間海丘,第四与那国海丘,水曜海山)に生 息するシンカイヒバリガイのえらの δ^{13} Cは大きく 異なる(鳩間:-44.8‰,第四与那国:-24.5‰,水 曜:-36.0‰; Naraoka et al., 2008)。鳩間と第四与那 国では熱水チムニーから噴出するメタンの δ^{13} Cに 近いことからメタン酸化バクテリアによるメタン 同化が炭素源となっていることがわかる。また、 水曜では噴出するメタンの δ^{13} Cとは異なり、CO₂ を RUBISCO によってイオウ酸化バクテリアが炭 素固定している。さらに脂肪酸などのバイオマー カーの δ^{13} C- δ D は正の相関を示すものの(Fig. 5)、 メタン酸化とイオウ酸化のバクテリア間で傾きが 異なり、メタン水素の間接的な利用による脂質合 成時の水素同位体分別の違いが主に反映している と考えられる。また、水曜におけるδ¹³C-δDの相 関係数は高く、外界との有機物とのやりとりが少 ない生態系であることが示唆される。

異なるバクテリア種が共存している場合、それ らの代謝系の違いはバイオマーカーのδ¹³C-δD に 反映される。宮城県鳴子温泉のバクテリアマット では、バルク炭素の δ¹³C は -17‰ であるのに対し て. バイオマーカーの δ¹³C-δD は非常に幅広い分 布を示し、脂肪酸のδ¹³Cが低い(-41.2~-35.2‰) ものは δD が高く (-262 ~ -173‰), 逆に $\delta^{13}C$ が 高い (-7.2 ~ -0.5‰) ものは *δ*D が低く (-469 ~ -356‰), 脂肪酸の炭素数が2つ違うだけでまった く異なる同位体組成を示した (Fig. 6, Naraoka et al, 2010)。とくに、脂肪酸のδ¹³C 値が0‰付近で、バ ルク炭素より高いことは通常の炭素固定系ではあ り得ず、逆TCAサイクルを用いていることがわか る。また、その極端に低い δD も特殊な水素源 (水 素分子)を示しており、この独立栄養化学合成細 菌は水素酸化バクテリアであることがわかる。も う一方の脂肪酸は RUBISCO を用いたイオウ酸化 化学合成バクテリアである。さまざまな環境下に おける微生物活動の解析にはバイオマーカーの同 位体組成が非常に有効である。



冒頭にも記したように、有機化合物は炭素骨格 を中心として、水素、窒素、酸素、イオウを化学 結合により取り込んで、初めてさまざまな構造・ 機能をもつことができる。今世紀に入って、有機 物の水素と窒素の CSIA はかなり一般的に行われ るようになってきたが、酸素とイオウの CSIA は ほとんど報告されていない。とくに、酸素とイオ ウは安定同位体を3つ以上もつため(¹⁸O/¹⁷O/¹⁶O; ³⁶S/³⁴S/³³S/³²S). 質量に依存した同位体分別 (Mass-Dependent Fractionation of isotopes, MDF) を示す 場合と、質量に依存しない同位体分別(質量非依 存同位体分别, Non-Mass-Dependent Fractionation, NMDF または Mass-Independent Fractionation, MIF) を示す場合がある。質量非依存といっても同位 体分別がでたらめに起こるわけではなく、質量 を認識した異常同位体分別 (Anomalous Isotope Fractionation, AIF) であり、自然界有機物の AIF の 発現とその化学反応メカニズムは興味深いテーマ である。現在のところ、イオウに関して、炭素質 隕石中のアルキルスルホン酸に見出されているが (Cooper et al., 1997), 酸素においても AIF の発現 は十分可能である。

また, 化学反応における同位体効果を詳細に解



Fig. 5. δ¹³C-δD distribution of bulk, fatty acids and diploptene from three *Bathymodiolus* gills in three deep-sea hydrothermal vents of the western north Pacific.



Fig. 6. δ^{13} C- δ D distribution of fatty acids from a microbial mat at the Naruko hot spring.

析し、自然界の有機化合物の起源・挙動に応用す るためには、分子内同位体比(Site-specific isotope analysis)を明らかにする必要がある。光化学反応 や酵素反応における反応素過程、ひいては対象と している化合物がどのような条件下で生成したの かを解明する上で分子内同位体比は重要である。

さらに,バイオマーカーなどの同位体組成分布 を地球環境に応用するためには,環境変化に応答 する生物生理と同位体効果がどのように結びつい ているかについても解明しなければならない。そ のためには様々な環境条件下に存在する生物の同 位体比を数多く分析する他に,種々な条件下での 培養も必要となる。

これら有機化合物の同位体比をより少ない量 で,正確に測定する前処理や誘導体化などの測定 技術もさらに検討していく必要がある。

謝 辞

このたびは第10回学術賞をいただき,今後も 益々研鑽を積まなければ,と思っています。本総 説は現在まで私が行ってきた有機物の同位体比 研究を振り返ってまとめたもので,脈絡がつな がっていないと感じられましたら申し訳なく思い ます。私自身の中では有機物を構成する同位体組 成を通して,宇宙一地球環境一生命活動をより良 く理解することを主眼として研究を行ってきまし た。これまでご指導いただいた諸先生,一緒に研 究をしてくれた学生,共同研究者の皆さんに心よ り感謝いたします。

引用文献

- Chikaraishi Y. and Naraoka H. (2001) Organic hydrogen-carbon isotope signatures of terrestrial higher plants during biosynthesis for distinctive photosynthetic pathways. *Geochem. J.*, **35**, 451-458.
- Chikaraishi Y. and Naraoka H. (2007) δ^{13} C and δ D relationships among three *n*-alkyl compound classes (*n*-alkanoic acid, *n*-alkane and *n*-alkanol) of terrestrial higher plants. *Org. Geochem.*, **38**, 198-215.
- Cooper G. W., Thiemens M. H., Jackson T. L. and Chang S. (1997) Sulfur and hydrogen isotope

anomalies in meteoritic sulfonic acids. *Science*, **277**, 1072-1074.

- Deines P. (1980) The isotopic composition of reduced organic carbon. In Handbook of Environmental Isotope Geochemistry Vol. 1 (eds. Fritz P. and Fontes J. C.) 329-406, Elsevier, Amsterdam.
- Des Marais D. J. and Moore J. G. (1984) Carbon and its isotopes in mid-oceanic basaltic glasses. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **69**, 43-57.
- Engel M. H., Macko S A. and Silfer J. A. (1990) Carbon isotope composition of individual amino acids in the Murchison meteorite. *Nature*, **348**, 47.
- Galimov E. M. (1985) The biological fractionation of isotopes. Academic Press. London, 261 pp.
- Hoefs J. (1997) Stable isotope geochemistry 4th Ed. Springer, Berlin, 201 pp.
- Kerridge J. F. (1985) Carbon, hydrogen and nitrogen in carbonaceous chondrites: Abundances and isotopic compositions in bulk samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 1707-1714.
- Khotimchenko S. V. (1993) Fatty acids and polar lipids of sea-grasses from the sea of Japan. *Phytochemistry*, **33**, 369-372.
- Killops S. and Killops V. (2005) Introduction to organic geochemistry, 2nd Ed. Blackwell Pub. Oxford. 393 pp.
- 奈良岡 浩 (2004) 有機分子の同位体組成, 地球 化学講座 4, 有機地球化学, pp. 201-231, 培風館.
- 奈良岡 浩 (2007) 炭素の同位体組成,炭素の辞 典, pp.48-60,朝倉書店.
- 奈良岡 浩,山田桂太,松本公平,石渡良志(1997) ガスクロマトグラフ燃焼質同位体比質量分析計 を用いた有機分子レベルの軽元素同位体比測定 と地球化学への応用.地球化学,**31**,193-210.
- 奈良岡 浩, 駒津美都紀, 鴨志田公洋 (2001) 陸一 海洋系における有機分子の安定炭素同位体組成 とその起源.現代海洋化学 II, 月刊海洋 / 号外 No. 25, 210-215.
- Naraoka H. (2003) δ^{13} C and δ D evidence for two series of PAH formation in the natural environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, A331.
- Naraoka H. (2010) Characteristics of organic matter in carbonaceous chondrites with relevance to its occurrence on asteroids. *ASP Conf. Ser.* in press.

- Naraoka H. and Ishiwatari R. (1999) Carbon isotopic compositions of individual long-chain n-fatty acids and *n*-alkanes in sediments from river to bay and open ocean: Multiple origins for their occurrence. *Geochem. J.*, **33**, 215-235.
- Naraoka H. and Ishiwatari R. (2000) Molecular and isotopic abundances of long-chain n-fatty acids in open marine sediments of the western north Pacific. *Chem. Geol.*, **165**, 23-36.
- Naraoka H., Shimoyama A. and Harada K. (2000) Isotopic evidence from an Antarctic carbonaceous chondrite for two reaction pathways of extraterrestrial PAH formation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **184**, 1-7.
- Naraoka H., Ohtake M., Maruyama S. and Ohmoto H. (1996) Non-biogenic graphite in 3.8 Ga metamorphic rocks from Isua district. Greenland, *Chem. Geol.*, 133, 251-260.
- Naraoka H., Shimoyama A., Matsubaya O. and Harada,K. (1997) Carbon isotopic compositions of Antarctic carbonaceous chondrites with relevance to the alteration and existence of organic matter. *Geochem. J.*, **31**, 155-168.
- Naraoka H., Mita H., Komiya M., Yoneda S., Kojima H. and Shimoyama A. (2004) A chemical sequence of macromolecular organic matter in the CM chondrites. *Meteoritics Planet. Sci.*, **39**, 401-406.
- Naraoka H., Naito T., Yamanaka T., Tsunogai U. and Fujikura K. (2008) A multi-isotope study of deep-sea mussels at three different hydrothermal vent sites in the northwestern Pacific. *Chem. Geol.* 255, 25-32.
- Naraoka H., Uehara T., Hanada S. and Kakegawa T. (2010) δ^{13} C- δ D distribution of lipid biomarkers in a bacterial mat from a hot spring in Miyagi Prefecture, NE Japan. *Org. Geochem.*, **41**, 398-403.
- Oba Y. and Naraoka H. (2003) A different behavior of hydrogen isotope exchange between two PAH

isomers (fluoranthene and pyrene). Res. Org. Geochem., 18, 29-35.

- Oba Y. and Naraoka H. (2006) Carbon isotopic composition of acetic acid generated by hydrous pyrolysis of macromolecular organic matter from the Murchison meteorite. *Meteoritics Planet. Sci.*, **41**, 1175-1181.
- Okuda T., Takada H. and Naraoka H. (2003) Thermodynamic behavior of stable carbon isotopic compositions of individual polycyclic aromatic hydrocarbons derived from automobiles. *Polycyclic Aromatic Compound*. 23, 219-236.
- Rosing T. M. (1999) ¹³C-depleted carbon microparticles in > 3700-Ma sea-floor sedimentary rocks from west Greenland. *Science*, **283**, 674-676.
- 酒井 均・松久幸敬(1996)安定同位体地球化学,403 pp. 東京大学出版会.
- Schidlowski M. (1988) A 3,800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary rocks. *Nature*, **333**, 313-318.
- Shimoyama A., Ponnamperuma C. and Yanai K. (1979) Amino acids in the Yamato carbonaceous chondrite from Anterctica. *Nature*, **282**, 394-396.
- Ueno Y., Yurimoto H., Yoshioka H., Komiya T. and Maruyama S. (2002) Ion microprobe analysis of graphite from ca. 3.8 Ga metasediments, Isua supercrustal belt, West Greenland: Relationship between metamorphism and carbon isotopic composition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 1257-1268.
- Welch J. W. and Burlingame A. L. (1973) Very longchain fatty acids in yeast. J. Bacteriol. 115, 464-466.
- Yuen G., Blair N., DesMarais D. J. and Chang S. (1984) Carbon isotope composition of low molecular weight hydrocarbons and monocarboxylic acids from Murchison meteorite. *Nature*, **307**, 252-254.