

地球の歴史を探る —アルケノンが示す痕跡—

福島朋彦・安井久二

1. 緒言

炭酸ガス排出に伴う地球温暖化が懸念されているが、気候の温暖化・寒冷化は過去の地球に於いても繰り返されてきた。最も近い温暖期は今から1億年前の白亜紀で、現在の平均気温よりも約8℃も高いと推測されている。恐竜の繁栄で有名なこの時代は高緯度海域にも水温成層が発達し、深層大循環が停止していた。そして対流の失われた大洋の底には無酸素水が広がっていたと推測されている。このような推測を可能にするのは古環境を物語る様々な証拠が存在するからである。その1つが生物の合成する化合物を指標としたバイオマーカー (biomaker) だ。

古環境の情報をもつバイオマーカーは化学化石

(chemical fossil) とも呼ばれる。しかし生物が作り出した化合物のすべてがバイオマーカーになる訳ではない。生物起源化合物の大部分は、生物的または物理・化学的作用を通じて時間とともに変質するが、生物作用または続成作用で変化することなく、生物由来の基本骨格が残されているものがバイオマーカーになりうるのである (表1)。

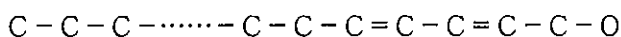
最近、海底堆積物に含まれるアルケノンというバイオマーカーが注目されている。この有機物は *Emiliania huxleyi* (円石藻の一種) によって生成される不飽和脂肪族ケトンの1つであるが、精度の良い海水温の情報を提供することが報告されている (Prohl et al. 1989; Ohkouchi et al. 1994)。

表1 堆積物中の主なバイオマーカー

種 類	内 容
n-アルカン C-C-...-C-C	炭素数が奇数であれば陸上高等植物のワックス由来と考えられる。偶数炭素数と奇数炭素数の比をとると陸上植物含有量が推察できる。 *Carbon Preference Index (CPI)
脂 肪 酸 C-C-...-C-COOH	炭素数16の場合は生物界に広く分布するが、24, 26, 28, 30などの高分子脂肪酸は海洋生物中には極わずかしが含まれず、陸上高等植物のクチクラ中に含まれる。
ア ル コ ー ル C-C-...-C-OH	陸上の高等植物は偶数優位の炭素鎖なので有機物起源を推定できる。
そ の 他	プリスタン (pristane) : プランクトン一般由来 デノステロール (dinosterole) : 渦鞭毛藻由来 ダイアトムステロール (diatomsterol) : 珪藻由来 アルケノン (alkenon) : 円石藻由来

2. アルケノンの構造

アルケノンは不飽和脂肪族ケトンの1つで、その炭素鎖の最後尾に酸素が付いている。炭素数が37～39個で不飽和結合（二重結合）の数が2～4個の化合物を長鎖アルケノンという。C₃₇と表示する場合、37個の炭素が結合していることを示す。



アルケノンが海底堆積物中に見いだされたのは1970代後半のことで（石渡ら1993）、ガスクロマトグラフ/質量分析計（GC/MS）の開発により（Hayes et al. 1990）、有機物を分子レベルで記述できるようになったためである（奈良岡・石渡1995）。図1はガスクロマトグラフのチャートである。[37:2] および [37:3] は、それぞれ不飽和結合が2つまたは3つある炭素数37のアルケノン存在量を指す。以前なら、この2つは分離して測定することが不可能だったほどの微妙な差である。

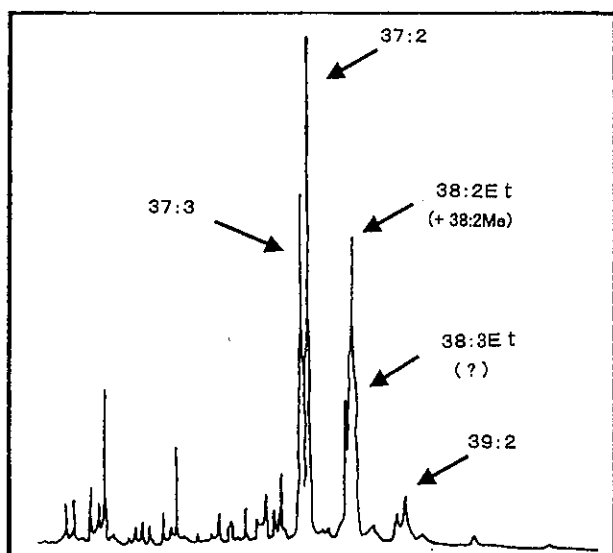


図1 日本海堆積物からの長鎖アルケノンのガスクロマトグラム（石渡ら1993より引用）

3. アルケノンが提供する情報

Brassell et al. (1986) および Prahl et al. (1988) は長鎖アルケノンの2重結合の数が *Emiliana huxleyi* の生息水温に依存して変化することを実験的に確かめた。このような変化を示すのは、生体膜を形成する脂肪がその流動性を維持するために生息温度の変化に対応して不飽和結合の数を調節しているからである（Marlowe et al. 1984）。この性質を利用したU^K₃₇という指標は、アルケノン水温計とも呼ばれ、過去の表面海水温の推定に役立つのである（Prahl et al. 1988）。しかも、この指標に基づく推定温度の誤差は極めて小さく±0.5℃とされている（Prahl & Wakeman 1987）。

従来、過去の海水温の推定には酸素同位対比 (¹⁶O / ¹⁸O) またはサンゴに含まれるカルシウムに対するストロンチウム比 (Sr / Ca) などが用いられてきた（Emiliani 1995, Beck 1992）。

例えば地球上に5000:1の割合で存在する¹⁶Oと¹⁸Oの場合、海水では分子量の小さい¹⁶Oが選択的に蒸発するため、¹⁸Oの占める割合が高くなる。温暖期であれば、¹⁶Oは降雨によって再び海水中に戻ってくるのでその比率に変化はないが、寒冷期は海水中に戻らずに大陸氷河を形成してしまうので、結果として¹⁸Oの占める割合が高くなる。したがって化石有孔虫に含まれる¹⁸O / ¹⁶Oが大きければ海水温が低いと推定できる。またサンゴ骨格中のSr / Caが大きくなると海水温が高い、左巻きの有孔虫が多いときは海水温が低い、なども知られている。

これらのデータは4万年周期または10万年周期で氷期と間氷期を繰り返すミランコビッチサイクルと調和的であるが、様々な問題点も残されている。例えば酸素同位体比の場合、水温以外にも塩分濃度と相関するという指摘もある（池原、私信）。また同一種の化石有孔虫を利用するため、堆積物中から特定の種類を探す技術が求められる。さらにカルシウム補償深度以深の堆積物には

有孔虫の殻が残らないので、同一種を探すことは不可能である。サンゴの Sr / Ca の場合も、利用できる場所はサンゴが分布した場所に限定されている。これらに対してアルケノン水温計は塩分濃度に依存するという報告はないので塩分の異なる海域間の表面水温を比較することができる。また、堆積物中の成分を直接的にガスクロマトグラフで検出するので、化石有孔虫を利用する時のように、同定に関する専門知識は求められない。さらに深度には関係なく堆積物を対象とできる（石渡 1992）。

4. アルケノン水温計の課題

アルケノン水温計は応用範囲が広く精度も高いのだが、いくつかの課題も残されている。

アルケノンは *Emiliana huxleyi* だけではなく、他の円石藻によっても合成されることがあるので、円石藻の種類によって換算式が変わってしまうことが指摘されている（Volkman *et al.* 1995）。現在報告されている代表的な換算式として下記の3つがある。

$$U_{37}^K = 0.034T + 0.039 \quad (\text{Prah}l \text{ et al } 1988)$$

$$U_{37}^K = 0.0414T + 0.156 \quad (\text{Sikes \& Volkman } 1993)$$

$$U_{37}^K = 0.037T + 0.083 \quad (\text{Brassel } 1993)$$

T : 生息水温 (°C)

また、 U_{37}^K は、炭素数 37 の 2 飽和アルケノンが 2 飽和および 3 飽和アルケノンの中に占める割合を示しているため 1 を越えることはない。したがっての換算式を使用する限り推定できる水温の範囲は限定されてしまう。例えば Prah l *et al.* (1988) の換算式ならば推定できる水温は 28.3°C より低い場合である。

この他にも、長鎖アルケノンの場合、栄養塩量がある値以下になると合成されなくなるといった情報もある（大河内ら 1994）。さらにバイオマーカー全体にあてはまるが、単細胞あたりの化合物

が一定であるという仮定がどれほど成り立つものかは確かめられていない。アルケノン水温計の信頼性を高めるには上記のような課題の克服が必要である。

5. アルケノンの測定方法

5. 1 海洋堆積物の有機炭素含有量

海洋堆積物中には様々な有機化合物、すなわちアルカン、アルコール、脂肪酸、ケトン等が含まれている。その含有量を有機炭素量 (TOC) の文献値から見てみよう。例えば西部太平洋海域 (8° 01.1'N, 139° 38.5'E、水深 2,831m) の 120cm までのコアで TOC が 0.03 ~ 0.08% (0.3 ~ 0.8mg/g 乾泥)、赤道域太平洋 (0° 0.25'N, 22° 59.89'W、水深 3,870m) 2 - 6 mg/g 乾泥、東部赤道域太平洋 (0° 57.2'N, 138° 57.3'W、水深 4,278m) 2 - 4 mg/g 乾泥、西部赤道域太平洋 (15° S ~ 10° N, 135° W、表層堆積物) 2 - 10mg/g 乾泥である（石渡ら 1994）。堆積物中のこの程度の濃度の有機物を取り出し、さらにその中の微量に含まれるアルケノンの分析を目的としているので高度の分離技術と高感度分析技術が求められる。

5. 2 ガスクロマトグラフによる分析

多成分を含む有機物試料を分離定量するにはキャピラリーガスクロマトグラフフレームイオンデテクター (GC・Flame Ion Detector: FID) の取り合わせが有利である。

多成分を分離するため分離効率の良いカラムが必要である。近年著しく性能が向上したキャピラリーカラムがアルケノンの分析に用いられる。FID はキャリアーガスによって分離された成分を水素炎で燃焼させ、そのイオンを電気的に高感度に検出する仕組みである。その検出感度は炭素数に比例するのでアルケノンのように標準試料が入手できない試料に対してガスクロマトグラフのピーク面積から含有量を大略知ることができ便利である。ガスクロマトグラフでは沸点が低い成分

から留出し、極性が大きい成分程留出が遅くなる。キャピラリーカラムは一定の極性を持つ液体でカラム内部がコーティングされている。ある決まったコーティングカラムを使用し、一定の条件で分析を行えば、特定成分は一定の時間 (Retention time: RT) にピークが表れる。RTに多少の遅速があっても各成分のRT比は変わらないので成分の同定ができる。もちろんそのRTの位置に他の成分が重なっている可能性のある点がガスクロマトグラフの弱いところである。この場合、別の方法で成分の同定が必要となるが、未知試料のガスクロマトグラムを同一条件で分析した既存文献のガスクロマトグラムと比較することより、ある成分が存在するかどうか等知ることができる。海洋堆積物の全抽出物をキャピラリーガスクロマトグラフで分析したガスクロマトグラムの例を図2に示す。

キャピラリーガスクロマトグラフの分析に於いては1~2 μ lの試料が注入される。この試料は溶媒に希釈された状態にしてある。一方、キャピラリーカラムは受け入れ可能な試料量が少なく必

要以上に多量の試料が入ってくると分離が悪くなる。したがって一般的には注入された試料をスプリットして、例えば注入量の1/50だけをカラムに送り込むようにする。しかし、そのようにすると低濃度の成分の検出が困難になる。アルケノンには一般的に濃度が低いので試料の注入に工夫された仕組みが使用される。スプリットレス、クールオンカラムと言った方法で、要は注入した試料から溶媒を飛ばし、キャピラリーカラムには実試料のみが導入されるような方式で、分離能と高感度を同時に得る方式である。

5.3 成分の同定

ガスクロマトグラフに表れたピークの成分は一定条件下でのRTで推定できるが、確認を行う必要がある。そのため、同一試料を分析し同一成分を質量分析計で分析確認する。その為、キャピラリーガスクロマトグラフ (GC) と質量分析計 (MS) が直結されたGC/MSが用いられる。アルケノン研究の初期の文献ではそのマススペクトルが研究され、同定された。例えばDe Leeuw et

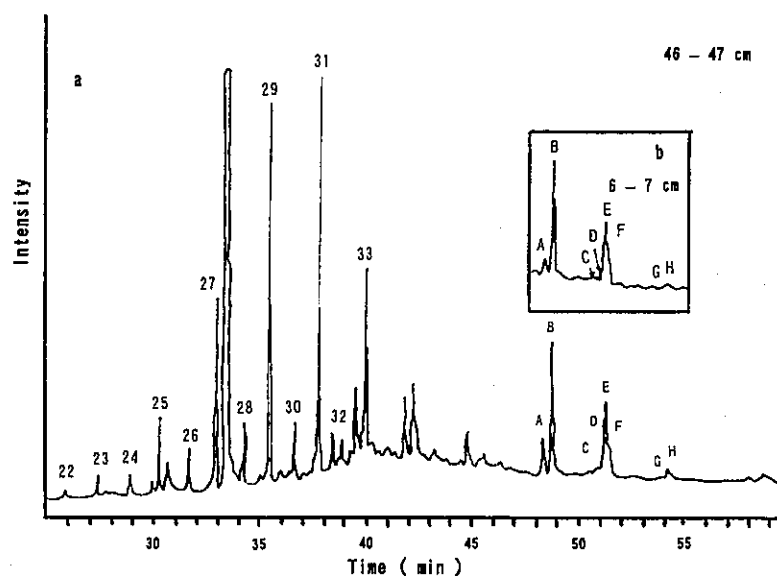


図2 大西洋東部海域 (アフリカ KANEGAP) 低湿からの全抽出成分のキャピラリーガスクロマトグラム、数字を付したピークはn-アルカンのピークで数字は炭素数を表す。A-Hはアルケノン。(Brassell et al. 1986より引用)。

al. (1980)、Ohkouchi *et al.* (1999) などである。最近の研究に於いてはGC/MSで同時に試料を分析してアルケノンのピークにアルケノンと同時に抽出した成分が重なっていないことを確認する方法がとられている (Ohkouchi *et al.* 1999)。最近のGC/MSには多くの化合物のマススペクトルデータをインプットしたライブラリーをセットすることができるので、ガスクロマトグラフのピークとして表れた成分のマススペクトルをライブラリーと比較することによりその成分を確認することができる。

5. 4 試料の前処理

アルケノンは他の有機化合物と一緒に底質に微量が付着した状態にあるので、これらをガスクロマトグラフに注入できる状態にするための前処理が必要である。その方法については、De Leeuw *et al.* (1980)、Ohkouchi *et al.* (1999) および Ishiwatari *et al.* (1999) 等の文献に記載があるが基本的な手順はほぼ同様である。ここでは Ishiwatari *et al.* (1999) に記載された方法について述べる。

ベンゼン:メタノール (6 : 4) を入れた 50ml のパイレックスガラス遠心管に約 5 g の粉碎した試料を入れ超音波抽出を行う。3000回転10分間の遠心分離を行なって抽出液を分離する。抽出液を 5%水酸化ナトリウムメタノール液でケン化 (脂肪酸エステルの加水分解) する。抽出液を分液漏斗に入れ蒸留水を加え、ヘキサン:エチルエーテル (9 : 1) で中性成分を抽出する。中性成分をシリカゲルカラムクロマト (シリカゲル: 100メッシュ、管サイズ: 長さ 50mm 内径 5 mm) で幾つかの成分に分離する。長鎖アルケノンはベンゼン留分に含まれる。それらの成分を濃縮してキャピラリーガスクロマトグラフで分析する。必要によりさらにGC/MSで分析する。

6. 分析例

石渡ら (1994) に示された西赤道太平洋の堆積物から得られたn-アルカン、長鎖アルケノン、ステロールのガスクロマトグラム の例を示す (図 3, 4, 5)。また、文献 Ohkouchi *et al.* (1999) に示された 175° E 沿いの 48° N から 15° S までの水深 2,505 ~ 5,906m の 24 地点の堆積物表層のアルケノンの濃度を図に示す。

n-アルカンのガスクロマトグラムでは C₁₆ から C₃₅ までの n-アルカンのピークが良好な分離状態で示されている。C₂₇ 以上の領域では奇数炭素数の n-アルカンの存在量が偶数炭素のそれを上回っている。この試料では奇数/偶数 n-アルカンの比は 3 ~ 4 となっており、このことから C₂₇ 以上のアルカンは概ね高等植物のワックス由来であると推察できる。C₂₅ より炭素鎖の短い n-アルカンではその比は 1 に近く陸上由来とは言えず、海洋プランクトンに由来する n-アルカンと推察されている。

長鎖アルケノンのガスクロマトグラムでは C₃₇₋₂ が主ピークとして示されている。その直前に表れている極小さいピークが C₃₇₋₃ で両者の比率からその当時の海水温度が計算される。このように極めて沸点の近い両成分の分離がキャピラリー、ガスクロマトグラフ技術の発展により可能になったからこそ、アルケノンによる海水温の推定が可能になった。C₃₇₋₂ の後ろに表れているピークは C₃₈₋₃、C₃₈₋₂、C₃₉₋₃、C₃₉₋₂ のアルケノンのピークと推定される。

175° E の 20° S から 50° N の表層堆積物中の C₃₇ ~ C₃₉ のアルケノンの濃度の分析結果によると、緯度によりその濃度が大きく変化していることがわかる。特に存在量の少ない南北の 20° 付近には水塊フロントの存在が示唆される。さらに現在の水塊構造と比較すれば、過去に於いて亜熱帯収束線が南北にシフトしたことを示すこともできる。

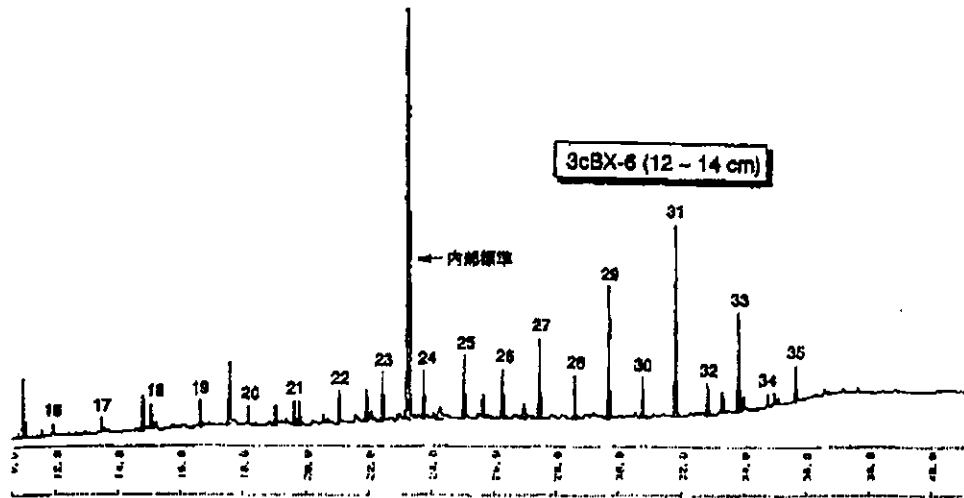


図3 西赤道域太平洋堆積物コアから得られたn-アルカンのガスクロマトグラム (石渡ら1994より引用)

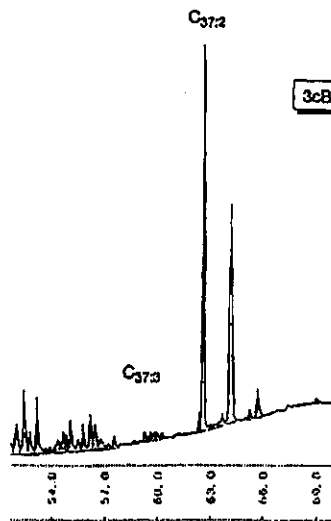


図4 西赤道域太平洋堆積物からの長鎖アルケノンのガスクロマトグラム (石渡ら1994より引用)

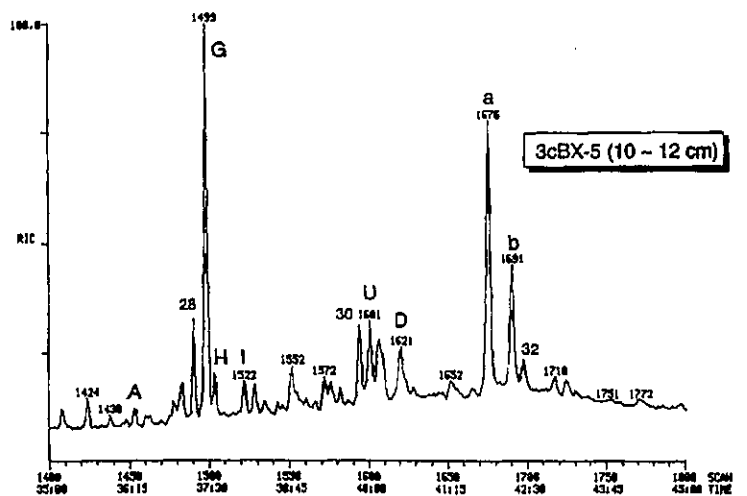


図5 西赤道域太平洋堆積物からのステロールのガスクロマトグラム (石渡ら1994より引用)

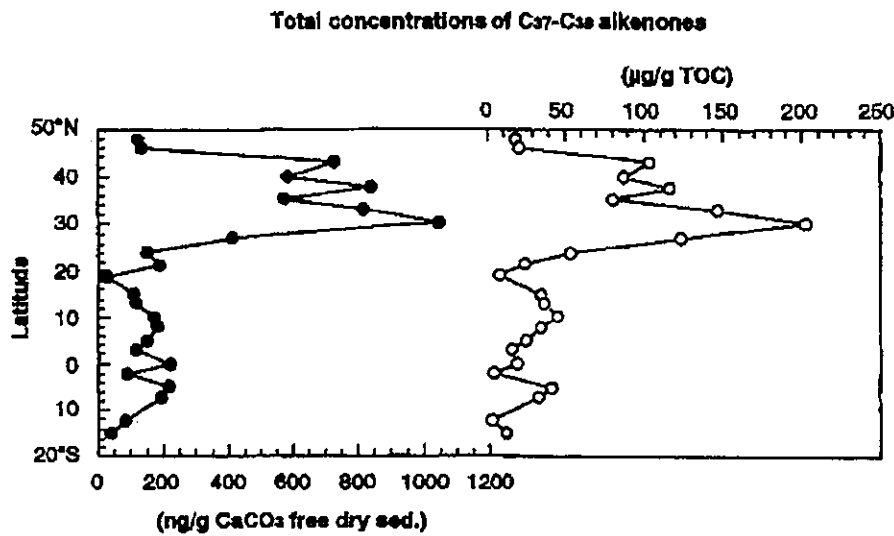


図6 東経175度沿いの南緯20度から北緯50度まで堆積物中の有機態炭素量とアルケノンの量。
(Ohkouchi *et al.* 1997 より引用)

7. 最後に

我々は未来の環境も過去の環境も直接的に知ることはできない。しかし古環境については堆積物中に残された有機物に基づいて間接的に知る術がある。今回紹介したアルケノンのように能弁に過去を語ってくれるバイオマーカーがもっとあれば地球温暖化に怯えるだけではなく、それに立ち向かう準備ができるのではないだろうか。

謝 辞

本稿を纏めるにあたって、東京都立大学理学部の石渡良志教授ならびに北海道大学低温科学研究所の池原実博士から有益な助言を賜った。心よりお礼申し上げる。

文 献

- 1) Beck, J. W. 1992 Sea-surface temperature from coral skeletal strontium/calcium ratios. *Science*, 257: 644-647.
- 2) Brassell, S. C. 1993 Applications of biomarkers for delineating marine paleoclimatic fluctuations during the pleistocene. In, *Organic Geochemistry*, Engel, M. H. & S. A. Macko (eds.), Plenum Press, New York, pp. 699-738.
- 3) Brassell, B. C., G. Eglinton, I. T. Marlowe, U. Pflaumann & M. Sarnthein 1986 Molecular stratigraphy: a new tool for climatic assessment. *Nature*, 13: 129-133.
- 4) De Leeuw, J. W., F. W. van de Meer, W. I. C. Rijpstra & P. A. Schenck 1980 On the occurrence and structural identification of long chain unsaturated ketones and hydrocarbons in sediment, In. *Advances in Organic Geochemistry*, A. G. Douglas and J. R. Maxwell (eds.) Pergamon, Oxford, pp. 211-217.
- 5) Emiliani, C. 1995 Pleistocene temperatures.

- Journal of Geology*, 63: 538-578.
- 6) Hayes, J. M., K. H. Freeman, B. N. Popp & C. H. Hoham 1990 Compound-specific isotope analyses: A novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes. *Organic Geochemistry*, 16: 1115-1128.
 - 7) 石渡良志 1992 有機分子に残る古環境の記録—アルケノン海水温度計. 科学, 62: 612-615.
 - 8) 石渡良志・平川善行・町原 勉 1993 古海洋学への有機地球化学からのアプローチ. 月刊海洋, 26: 315-320.
 - 9) 石渡良志・石丸 圭・奈良岡浩 1994 深海堆積物中の有機物組成と古環境情報—西赤道太平洋の3bPCコアの解析—. 月刊海洋, 26: 420-424.
 - 10) Ishiwatari, R., K. Yamada, K. Matsumoto, M. Houtatsu & H. Naraoka 1999 Organic molecular and carbon isotopic records of the Japan Sea over the past 30 kry. *Paleoceanography*. 14: 260-270.
 - 11) Marlowe, I. T., S. C. Brassell, G. Eglinton & J. C. Green 1984 Long chain unsaturated ketones and esters in living algae and marine sediments. In, *An introduction to organic geochemistry Vol. 6*, Killips, S. D. & V. J. Killips (eds.), Pergamon Press, pp.135-141.
 - 12) 奈良岡浩・石渡良志 1995 陸上および海洋堆積物中の長鎖脂肪酸の炭素同位体比：地球化学的サイクルにおける意義. 月刊海洋, 27: 525-528.
 - 13) Ohkouchi, K., K. Kawamura, H. Kawahata, H. Okada 1999 Depth ranges of alkenone production in the central Pacific Ocean. *Global Biochemical Cycles*, 2: 695-704.
 - 14) Ohkouchi, N., K. Kawamura, H. Kawahata & A. Taira 1997 Latitudinal distributions of terrestrial biomarkers in the sediments from the Central Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 1911-1915.
 - 15) Ohkouchi, N., K. Kawamura, T. Nakamura & A. Taira 1994 Small changes in the sea surface temperature during the last 20,000 years: Molecular evidence from the western tropical Pacific. *Geophysical Research Letters*, 21: 2207-2210.
 - 16) 大河内 直彦・河村 公隆・中村 俊夫・平 朝彦 1994 有機分子に残された過去2万年の記録. 月刊海洋, 26: 415-419.
 - 17) Prahl, F. G., G. J. DeLange, M. Lyle & M. A. Sparrow 1989 Post-depositional stability of long-chain alkenones under contrasting redox conditions. *Nature*, 341: 434-437.
 - 18) Prahl, F. G., L. A. Muehlhausen & D. L. Zahnle 1988 Further evaluation of long-chain alkenones as indicators of paleoceanographic conditions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 2303-3210.
 - 19) Prahl, F. G. & S. G. Wakeham 1987 Calibration of unsaturation patterns in long-chain ketone compositions for palaeotemperature assessment. *Nature*, 330: 367-369.
 - 20) Sikes, E. L. & Volkman, J. K. 1993 Calibration of alkenone unsaturation ratio ($U^{SUB37}K$ minutes) for paleotemperature estimation in cold polar waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 1883-1889.
 - 21) Volkman, J. F., Barrett, S., Blackburn, S. I. & Sikes, E. L. 1995 Alkenones in *Gephyrocapsa oceanica*: Implications for studies of paleoclimate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59: 513-520.