

アルケノン古水温計

大河内 直彦¹⁾

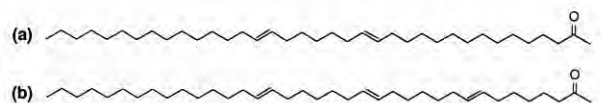
1. はじめに

アルケノンとは、海洋表層に生息する主要な植物プランクトンの一つである円石藻が特異的に生合成する有機化合物である。このアルケノンの不飽和度(二重結合の相対的な多さ)が円石藻の生育水温にともなって変化するため、堆積物中に残されているアルケノンの不飽和度を用いて過去の表層水温を復元することができる(Brassell, 1993)。現在、前処理の多くの部分を簡略化および自動化することで分析の効率化がなされ、アルケノンを用いて古水温を推定する方法は氷期/間氷期時間スケールにおける古海洋学に欠くことのできない手法となりつつある。この手法の発見から現在までの急速な進展ぶりを見ると、第四紀古海洋学における近年の最大のヒットの一つに数えられるべき成果であろう。本稿では、このアルケノン古水温計に関してその原理について解説する。誌面の都合によりアルケノンに関して網羅した内容とは言い難いが、その概要について知っていただくことを本文の主たる目的とした。さらに詳細について学びたい読者は、日本語で書かれた総説論文(石渡, 1992; 池原ほか, 1997; 山本, 1999)や、世界各地のアルケノンおよび円石藻の研究者を集めて1999年秋にウッズホール海洋研究所で行われた「Alkenone Workshop」のレポートであるG3の報告書集(Eglinton *et al.*, 2001)も併せて参考にされることをお勧めする。

2. アルケノン古水温計の発見

ガスクロマトグラフの定量性を飛躍的に改善したキャピラリーカラムが広く普及し始めた直後の1970年代後半、ウォルビス海嶺の深海底堆積物中に高

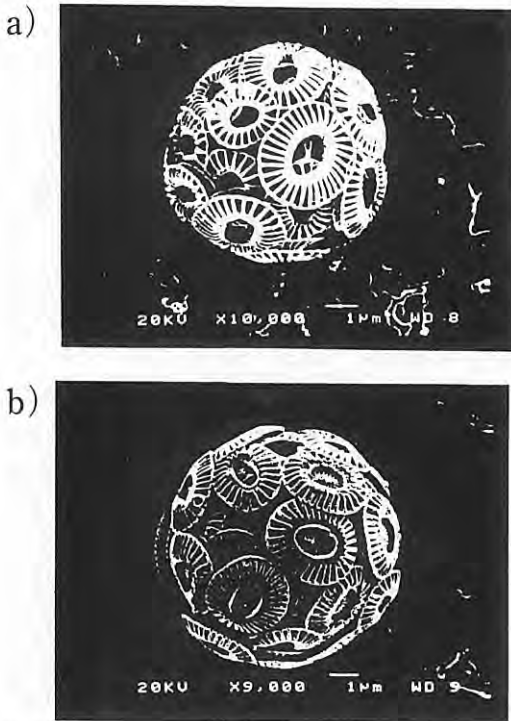
沸点のケトン化合物が多量に含まれていることが報告され(Boon *et al.*, 1978)、間もなくこれらの化合物が、炭素数37-39という非常に長いアルキル鎖と二重結合を2-4個もつ(2-4不飽和)メチルおよびエチルケトン(長鎖不飽和アルケノンあるいは単にアルケノンと総称される)という化合物であることが明らかにされた(第1図; de Leeuw *et al.*, 1980)。またこれとほぼ時を同じくして、そのアルケノンが植物プランクトンである円石藻の重要な種である *Emiliania huxleyi* (第2図)によって生合成されることが培養実験によって見出された(Volkman *et al.*, 1980)。さらに炭素数37アルケノンの2不飽和のものと3不飽和のものの生合成比が、生育温度に依存して変化することが報告された(Marlowe *et al.*, 1984)。すなわち、生育温度が高ければ2不飽和が相対的に多くなり、逆に生育温度が低ければ3不飽和が相対的に多くなる。「アルケノン水温計」の発見であった。さらに、Brassell *et al.* (1986)は、西赤道大西洋でえられた深海底コアを時系列分析し、このアルケノンの不飽和度が有孔虫の酸素同位体比とよい相関にあることを見出し、アルケノンの不飽和度が層序の手段として有効であると結論づけた。さらにPrahl and Wakeham (1987) および Prahl *et al.* (1988)によってアルケノンの不飽和度と水温との間に非常にきれいな直線関係があることが報告され、ここに「アルケノン古水温計」の論理が確立した。



第1図 アルケノンの化学構造。(a) C_{37:2} アルケノン (b) C_{37:3} アルケノン。

1) 海洋科学技術センター 固体地球統合フロンティア研究システム
地球システム変動研究領域:
〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町2-15

キーワード: アルケノン, 円石藻, U_{K37}, 古水温



第2図 円石藻の電子顕微鏡写真。a) *Emiliana huxleyi*,
b) *Gephyrocapsa*.

このアルケノンに関する不飽和度は、以下に示す U_{37}^K (Unsaturated Ketoneの略であるが、United Kingdomを引っかけている) という指標で表される。

$$U_{37}^K = ([C_{37:2}] - [C_{37:4}]) / ([C_{37:2}] + [C_{37:3}] + [C_{37:4}]) \quad (1)$$

ここで、 $[C_{37:2}]$ 、 $[C_{37:3}]$ 、 $[C_{37:4}]$ はそれぞれ炭素数37アルケノンの2不飽和、3不飽和、および4不飽和の濃度である。低緯度および中緯度で採取された深海底堆積物においては、 $[C_{37:4}]$ は $[C_{37:2}]$ や $[C_{37:3}]$ にくらべて十分に小さい場合が多く、その場合アルケノンの不飽和度は以下の U_{37}^K で省略できる。

$$U_{37}^K = [C_{37:2}] / ([C_{37:2}] + [C_{37:3}]) \quad (2)$$

通常 $C_{37:4}$ アルケノンは水温の低い高緯度海域で見出されるが、その高緯度においても、最初に定義された U_{37}^K よりも U_{37}^K の方が温度指標として優れているという報告もあり(Prahl et al., 1988), U_{37}^K よりもつばら U_{37}^K の方がよく用いられている。しかし U_{37}^K は-1から1の間を分布するのに対して、 U_{37}^K は0から1の間であるなど両者には本質的な相違点もある。現時点ではどちらの指標を用いるのが妥当であるか研究者の間で一致を見ておらず、 $C_{37:4}$

アルケノンを多く含むサンプルについて報告する際は、両者の値を併記することが推奨されている。

これまでに、このアルケノンの不飽和度と水温との関係式として多くの式が提唱されており、個々の海域によって経験的に関係式が確立されている。ここでは個々の関係式についての細かい記述は避けるが、経験的に最もよく観測結果に合い、しばしば引用される変換式は*E. huxleyi*の培養によって決定された次の(3)式である(Prahl et al., 1988)。

$$U_{37}^K = 0.034 T + 0.039 \quad (3)$$

ここで、Tはアルケノンが生産される海水の水温(°C)である。この式によると、 U_{37}^K 値が0および1の時の水温はそれぞれ-1.1°Cと28.3°Cに対応し、現在の海洋でみられる表層水温の範囲とほぼ一致していることは興味深い。

いくつか提唱されている変換関数のうち表層堆積物の分析結果と表層水温とを単純に比較することによって換算式を求めたものがある(例えば、Müller et al., 1998)。しかし後で述べるように、アルケノンは決して海洋表層の混合層(水温が一定)で生産される有機化合物ではなく、混合層以深でも生産されるので、必ずしも水深0mの水温とは一致しない。また、円石藻の繁殖の季節性も考慮せねばならない。したがって、このような因子について、十分に補正がなされていない式を使用する場合は十分注意が必要であろう。

3. 分析法

分析法について簡単に述べておこう。アルケノンは長いアルキル鎖をもつため、クロロホルムやジクロロメタンなどの極性の比較的小さな有機溶媒を用いて堆積物から容易に抽出される。その抽出液は水酸化カリウム/メタノール溶液(通常0.3-1M)を用いてケン化し、その後水層とヘキサン層による液-液抽出することによってアルケノンの類似化合物である同じくハプト藻起源の C_{36} - C_{38} アルケノエイトを除去する。その後シリカゲルやアルミナなどのカラムクロマトグラフィーや薄層クロマトグラフィーによりケトンの画分だけ分離される。分画されたサンプルは、高分解能ガスクロマトグラフ(GC)/水素炎イオン化検出器(FID)によって分析される。アルケノンはその分子量(528-558 Dalton)が比較

的大きく、高沸点の化合物であるため、注入口はオンカラム・インジェクターあるいはPTV (Programmed Temperature Vaporizer) インジェクターが望ましい。通常、ジメチルシロキサンの無極性あるいは微極性カラムを用いる。定性はガスクロマトグラフ/質量分析計を用いて行われる。四重極型質量分析計を用いたC_{37:2}およびC_{37:3}アルケノンの標準的な電子衝撃マスペクトル(70eV)では、ベースピークはメチルケトン特有のm/z 43で、分子イオンピークは比較的小さいながら現れるので、アルケノンの同定は保持時間の情報と合わせれば容易である。

4. アルケノンを生成する生物

実験室で培養された*E. huxleyi*中にアルケノンが発見されて以来、円石藻の様々な種の培養実験、フィールド調査からアルケノンの起源種の特定が行われてきた。現在では、アルケノンの起源生物は一般にHaptophyte algae (ハプト藻)と記述されることが多い。しかしハプト藻の中でもIsochrysidales目に含まれる系統学的に近縁種しかアルケノンを合成しないことが現在知られている。これまでの培養実験によりアルケノンを合成することが確認されている種は、*E. huxleyi*, *Gephyrocapsa oceanica*, *Chrysotila lamellosa*, *Isochrysis galbana*の4種である(Conte et al., 1994)。後の2種は一部の沿岸環境や汽水環境にしか生息しないので、ほとんどの海域においてアルケノンの合成を担っているのは実質上*E. huxleyi*と*G. oceanica*の2種のみと考えてよい。

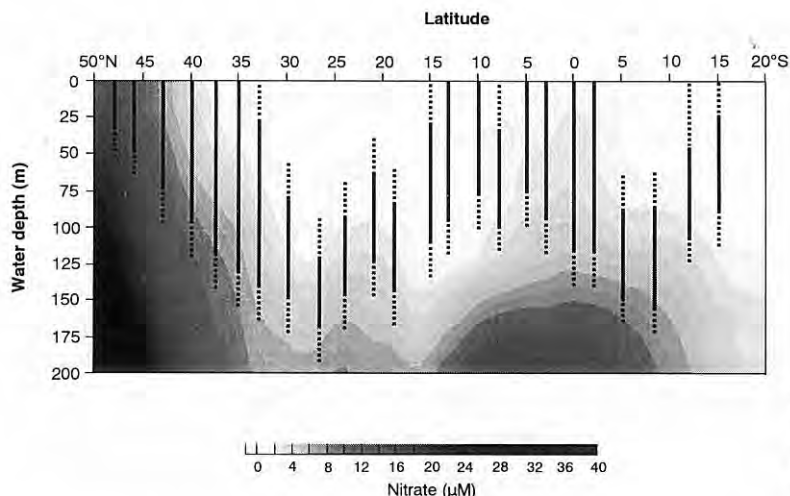
アルケノンの合成メカニズムは明らかではないが、その温度依存性から当初細胞膜を構成しているものと考えられてきた。微生物の細胞膜はその流動性を一定に保つために生育温度の変化に伴い融点の異なる化合物を作り出すことは広く知られている。しかし最近の沢田らの研究によると、アルケノンは細胞膜だけでなく細胞内のあらゆるオルガネラに含まれており、その不飽和度も各々の器官で異なっているが、全て器官のアルケノンの総和をとればその不飽和度は水温のきれいな関数になるという興味深い事実が報告されている(Sawada, 1999)。アルケノンは炭素量にして*E. huxleyi*生体

中で最大15%にも達する割合を占めているので(Prahl et al., 1988; Conte et al., 1998)、その生化学的な役割は非常に興味深い研究対象になりえるといえよう。

5. 「アルケノン水温」の海洋学的意味

深海底堆積物中に含まれているアルケノン不飽和度の表す水温とは、どの季節のどの水深の海水温を示しているのだろうか? 例えば中緯度海域では、表層水温だけとってみても一年間に10℃以上変動する。また夏の高緯度海域は、比較的浅い深度に(50m以浅)有光層が季節温度躍層をまたぐため、有光層内の水温は鉛直方向にしばしば10℃以上変動する。しかも、円石藻はそのブルームの時期が比較的限られており、またその生息深度も海域に特徴的な水深に集中していることが知られている(Okada and Honjo, 1973)。したがって、アルケノン水温はある特定の季節および水深の水温を大きく反映していることが予測される。

Ohkouchi et al. (1999)は、175°E線上48°Nから15°Sにわたってほぼ等間隔の24地点で採取された表層堆積物に記録されているアルケノン水温を求め、それらのアルケノン水温を実測水温(Levitus, 1994)と比較することにより、アルケノンの生産される深度や季節を推定した(第3図)。北緯48度における水深0mの月平均水温は一年を通して3.3℃から11.3℃まで変動し、夏から秋にかけては水深約50m付近に季節温度躍層が発達する。これに対して、この海域の直下でえられた堆積物中に保存されているアルケノン水温は10.1℃を示した。このことはアルケノンが夏から秋にかけて海洋表層のかなり浅い水深で生産されたことを示唆しているものと解釈できる。また赤道域では、水深140m付近に温度躍層が存在していてそれより浅い混合層の月平均水温は年間を通して27.5-29.5℃とほぼ一定の値を示す。この海域の直下で得られた堆積物に保存されているアルケノン水温は27.9℃と混合層の水温にほぼ一致する値を示し、赤道海域におけるアルケノンは海洋表層の混合層内で生産されていることを示唆している。ところが、中緯度貧栄養海域の北緯27度では、表層(0m)における水温は一年を通して21.7℃から27.8℃まで変動



第3図

東経175度線におけるアルケノンの推定生産深度(太線および破線)、硝酸塩の濃度も併せて記した。

するのに対して、その直下の堆積物の示すアルケノン水温は18.1℃と表層水温と比較するとかなり低い水温を示す。このことはアルケノンの生産深度が海洋表層の混合層ではなく下部有光層の温度躍層水であることを示唆している。

このようにして求めたアルケノンの生息深度や季節は、実際の海洋観測によって求められた円石藻の生息パターン(Okada and Honjo, 1973)と整合性の取れたものであり、この結果の妥当性を裏付けている。中緯度海域において下部有光層でアルケノンが生合成されることは、中緯度域特に亜熱帯ジャイアー中央部で得られた堆積物試料からアルケノン水温を求めた場合、それは決して海洋表層の「混合層」の水温ではなく、下部有光層における温度躍層水の水温をモニターしていることに注意しなければならない。

6. アルケノン分解の効果

海洋表層で生産されたあらゆる有機化合物は、海水中あるいは堆積物表層で酸化分解し、最終的に堆積物中に保存されるのは海洋表層で生産されたもののうち非常にわずかな部分でしかない。もちろんアルケノンも例外ではない。しかし、アルケノンは脂肪酸など他の脂質成分と比べると非常に分解しにくい化合物であることが知られている。例えば、不飽和脂肪酸に比べるとその分解係数は2桁程度小さい。それでも酸化的な深層水に覆われている外洋の海底の場合では、その直上の海洋表層で生

産されるアルケノンの85%以上は、水柱中もしくは初期続成作用により分解しているものと推定されている(Prahl *et al.*, 1989)。この分解しにくい原因として、

- (1) 分子の炭素数が37と非常に長いこと
- (2) 二重結合が炭素数7つおきと間隔が広いこと(通常の不飽和脂肪酸は3つおき)
- (3) その二重結合がトランス体であるため分子が立体的に非常に長くなっていること

この結果、アルケノンは堆積物中に比較的保存されやすく、古環境解析にとって有利な化合物となっている。重要なことは、2不飽和と3不飽和のアルケノンは分解速度がほぼ等しいと考えられ、2つの化合物の量比としての U^{K}_{37} は、動物プランクトンの捕食による消化過程や堆積後の変質や分解に関わらず一定に保たれる、という点である。

しかし、分解により二重結合数の多い $C_{37:3}$ が $C_{37:2}$ よりもわずかに有意に速く分解するという報告例もある(Hoefs *et al.*, 1998; Gong and Hollander, 1999)。もしこれらの解釈が正しいとすると、分解の効果をもっと大きく受けたサンプルの水温は、生成当時のそれよりいくらか高い水温を示すことになる。この分解による U^{K}_{37} の変化が本当にあるのかどうか、またもしあったとした場合、実際に深海底堆積物のアルケノンから古水温を求める際にその効果をどの程度考慮せねばならないのかは今後の研究を待つところであるが、現時点ではこの効果はあったとしても十分に小さいだろうと多くの研究者は考えている。

7. 終わりに

アルケノンの不飽和度が水温の関数に依存していることが知られるようになって約20年が経った。現在、 U^{K}_{37} はすっかり第四紀古海洋学において古水温指標として市民権を得た感がある。アルケノン古水温計に関わる研究は地球化学者だけでなく、その応用に主眼をおいた地質学者が多数参画するようになってきていることもその現れであろう。現在、古水温計としてのアルケノンに関する中心的課題はほぼ解明されたといってよい。今後、アルケノンを含めバイオマーカーを用いた地球化学がさらに発展するために、それが生理学や分子生物学により密接に結び付くことが求められている。

謝辞: 筆者のアルケノンに関わるこれまでの研究において多くのコメントをいただいた M. H. Conte, G. Eglinton, T. I. Eglinton, 萩野恭子, 原田尚美, J. M. Hayes, 池原 実, 石渡良志, C. Johnson, 川幡穂高, 河村公隆, L. D. Keigwin, G. Mollenhauer, D. Montlucon, 中塚 武, 岡田尚武, D. Oppo, M. Pagani, C. Reddy, 沢田 健, 白岩善博, 平 朝彦, 高橋孝三, 田中裕一郎, Y. Ternois, 内田昌男, L. Xu の各氏にこの場を借りてお礼申し上げます。

文 献

- Boon, J.J., van der Meer, F.W., Schuyf, P.J.W., de Leeuw, J.W., Schenk, P.A. and Burlingame, A.L. (1978) : Organic geochemical analysis of cores from site 362 Walvis Ridge, DSDP leg 40. *Init. Rep. DSDP.*, 40, 627-637.
- Brassell, S.C. (1993) : Applications of biomarkers for delineating marine paleoclimatic fluctuations during the Pleistocene. Engel, M.H. and Macko, S.A. (eds.) *Organic Geochemistry: Principles and Applications*, Plenum, New York, 699-738.
- Brassell, S.C., Eglinton, G., Marlowe, I.T., Pflaumann, U. and Sarnthein, M. (1986) : Molecular stratigraphy: a new tool for climatic assessment. *Nature*, 320, 129-133.
- Conte, M.H., Volkman, J.K. and Eglinton, G. (1994) : Lipid biomarkers of Haptophyta. Green, J.C. and Leadbeater, B.S.C. (eds.) *The Haptophyte Algae*, Clarendon Press, Oxford, 351-377.
- Conte, M.H., Thompson, A., Lesley, D. and Harris, R.P. (1998) : Genetic and physiological influences on the alkenone/alkenoate versus growth temperature relationship in *Emiliania huxleyi* and *Gephyrocapsa oceanica*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 51-68.
- de Leeuw, J.W., van der Meer, F.W. and Rijpstra, W.I.C. (1980) : On the occurrence and structural identification of long-chain unsaturated ketones and hydrocarbons in sediments. Douglas, A.G. and Maxwell, J.R. (eds.) *Advances in Organic Geochemistry 1979*, Pergamon Press, Oxford, 211-217.
- Eglinton, T.I., Conte, M.H., Eglinton, G. and Hayes, J.M. (2001) : Proceedings of a workshop on alkenone-based paleoceanographic indicators. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, paper No. 2000GC000122.
- Gong, C. and Hollander, D.J. (1999) : Evidence for differential degradation of alkenones under contrasting bottom water oxygen conditions: Implication for paleotemperature reconstruction. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 405-411.
- Hoefs, M.J., Versteegh, G.J.M., Rijpstra, I.C., de Leeuw, J.W. and Sinninghe Damste, J.S. (1998) : Postdepositional oxidic degradation of alkenones: Implications for the measurement of paleo sea surface temperatures. *Paleoceanography*, 13, 42-49.
- 池原 実・大河内直彦・河村公隆 (1997) : 植物プランクトンと海水温度計. *月刊海洋*, 号外12, 162-165.
- 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.
- Levitov, S. (1994) : *World Ocean Atlas 1994*. U.S. Department of Commerce, Washington, D.C.
- Marlowe, I.T., Green, J.C., Neal, A.C., Brassell, S.C., Eglinton, G. and Course, P.A. (1984) : Long chain (n-C₃₇-C₃₉) alkenones in the Prymnesiophyceae: Distribution of alkenones and other lipids and their taxonomic significance. *Br. Phycol. J.*, 19, 203-216.
- Müller, P.J., Kirst, G., Ruhland, G., von Storch, I. and Rosell-Melle, A. (1998) : Calibration of the alkenone paleotemperature index U^{K}_{37} based on core-tops from the eastern South Atlantic and the global ocean (60°N-60°S). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 1757-1772.
- Ohkouchi, N., Kawamura, K., Kawahata, H. and Okada, H. (1999) : Depth ranges of alkenone production in the Central Pacific Ocean. *Global Biogeochem. Cycles*, 13, 695-704.
- Okada, H. and Honjo, S. (1973) : The distribution of oceanic coccolithophorids in the Pacific. *Deep-Sea Res.*, 20, 355-374.
- Prahl, F.G. and Wakeham, S.G. (1987) : Calibration of unsaturation patterns in long chain ketone compounds for paleotemperature assessment. *Nature*, 330, 367-369.
- Prahl, F.G., Muehlhausen, L.A. and Zahnle, D.L. (1988) : Further evaluation of long-chain alkenones as indicators of paleoceanographic conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 2303-2310.
- Prahl, F.G., de Lange, G.J., Lyle, M. and Sparrow, M.A. (1989) : Post-depositional stability of long-chain alkenones under contrasting redox conditions. *Nature*, 341, 434-437.
- Sawada, K. (1999) : Distributions of alkenones and alkyl alkenoates in cell membrane of *Emiliania huxleyi*. Poster presented at Alkenone Workshop 1999.
- Volkman, J.K., Eglinton, G., Corner, E.D. and Sargent, J.R. (1980) : Novel unsaturated straight-chain C₃₇-C₃₉ methyl and ethyl ketones in marine sediments and a coccolithophore *Emiliania huxleyi*. Douglas, A.G. and Maxwell, J.R. (eds.) *Advances in Organic Geochemistry 1979*, Pergamon Press, Oxford, 211-217.
- 山本正伸 (1999) : アルケノン古水温計の現状と課題. *地球化学*, 33, 191-204.
- OHKOUCHI Naohiko (2003) : Alkenone Paleothermometry.

< 受付: 2002年9月25日 >