

技術論文

グリーンランドの中生界堆積岩中の置換された第4級炭素原子をもつ分枝脂肪族アルカン (BAQCs) : バイオマーカーか人為的汚染か? *

原 勇貴**、^a, 安藤 卓人***, 沢田 健**、****

(2021年11月21日受付, 2021年12月27日受理)

Abstract

Branched aliphatic alkanes with quaternary substituted carbon atoms (BAQCs) were frequently identified in ancient sedimentary rocks, and modern sediments and deep sea waters. The BAQCs are considered to be originated from by bacteria and microalgae, but also to be formed by anthropogenic petroleum products as contamination of geological samples. In the present study, we analyzed the BAQCs in sedimentary rocks of the Mesoproterozoic Qaanaaq Formation in Greenland by GC-MS. We identified various BAQCs as aliphatic hydrocarbons. Moreover, we examined the sources of BAQCs, which are originated from the ancient microbial ecosystems or contamination from anthropogenic petroleum products.

1. はじめに

第4級(置換)炭素原子をもつ分枝脂肪族炭化水素 (branched aliphatic alkanes with quaternary substituted carbon atoms; BAQCs) (Kenig et al., 2003) は、第4級炭素原子の位置とアルキル基の種類によって、5,5-ジエチルアルカン (diethylalkanes; DEAs) や6,6-DEAs、5-ブチル-5-エチルアルカンなどに分類される。Simoneit et al. (2004) や荻原 (2005) では、同様の分枝アルカンについて *gem*-アルカンと表現しているが、接頭辞 *gem*- は、一つの原子に同種原子が2つ結合した状態を示す用語であり、様々な元素との結合に用いられる。一

方、5,5-DEAsのような炭化水素化合物の置換基は、すべてメチル基やエチル基のようなアルキル基に限定されており、第4級炭素が必ず1つ以上存在している。このことから、BAQCsは *gem* アルカンに比べより限定的な化合物の定義であり、本稿ではこのBAQCsという用語を用いることにする。第4級炭素は天然の脂肪族生成物としては非常に珍しく、例外的に緑藻 *Botryococcus braunii* 由来のボトリオコッセンが知られている。また生体由来の *tert*-ブチル基は、シアノバクテリア *Lyngbya majuscula* が摂食阻害物質として持つイパオアミドやアンチラトキシンが知られ、生合成経路が藻類やバクテリアに存在する可能性が示唆さ

*Branched aliphatic alkanes with quaternary substituted carbon atoms (BAQCs) in the Mesoproterozoic sedimentary rocks from Greenland: Biomarker or contamination?

Yuki Hara**, Takuto Ando***, Ken Sawada**、****

**北海道大学 大学院理学院 自然史科学専攻 〒060-0810 札幌市北区北10条西8丁目

Department of Natural History Sciences, Graduate School of Science, Hokkaido University, N10W8, Kita-ku, Sapporo 060-0810, Japan

*** 島根大学 エスチュアリー研究センター 〒690-8504 島根県松江市西川津町1060

Estuary Research Center, Shimane University, 1060, Nishikawatsu-cho, Matsue 690-8504, Japan

**** 北海道大学 大学院理学研究院 地球惑星科学部門 〒060-0810 札幌市北区北10条西8丁目

Department of Earth and Planetary Sciences, Faculty of Science, Hokkaido University, N10W8, Kita-ku, Sapporo 060-0810, Japan

^a Corresponding author: fieldnattou@eis.hokudai.ac.jp (原 勇貴)

れている (Kenig et al., 2003)。

BAQCsのうち、特に5, 5-DEAsは先カンブリア時代から現代まで幅広い地質試料において報告されている。最古の地質記録では、22~20億年前(2.2-2.0Ga)のシュンガイト(Shungite)から炭素数C₁₇-C₃₁の分枝アルカンが検出され、起源不明な化合物として報告された(Mycke et al., 1988)。その後、先カンブリア時代では微生物マット(Arouri et al., 2000)や波浪作用限界水深(wave base)以深の堆積物(Logan et al., 2001)、顕生代では湖成堆積物(Ogihara and Ishiwatari, 1998)や扇状地堆積物(Dill et al., 1988)などで検出され、3, 7-ジメチルアルカン(dimethylalkanes; DMAs)として報告されていた。後にKenig et al. (2003)によって標準物質のマスペクトルと比較が行われ、3, 7-DMAsがC-7の位置で開裂した場合に生じると考えられるM⁺-99のフラグメントイオンが確認できないことを根拠に、分枝アルカンを5, 5-DEAsとして同定した。

BAQCsの起源については、様々な年代の試料を用いて研究が行われており、生物由来と汚染由来で議論が続いている。BAQCsの特徴として、それぞれの化合物ごとに奇数または偶数優位性が非常に強いことから、その分布の特徴を根拠の一つとし生物由来であるという報告がされている。Kenig et al. (2003)では、ODP Leg 168 Site 1026Bの熱水中に含まれる有機物粒子と白亜紀後期の未熟成黒色頁岩を分析し、2, 2-DMAs, 3, 3-DEAs, 5, 5-DEAsを検出した。彼らは、研究室のブランク実験や同様の手法で分析を行った他の試料においてBAQCsが検出されないことや、5か国の研究室でそれぞれ異なる試料にBAQCsが検出されたことを根拠に、汚染の可能性を否定している。また先行研究(Kenig et al., 1995; Simons and Kenig, 2001; Simons et al., 2003)における堆積相と比較し、酸化還元境界に生息する底生生物由来、特に硫酸酸化細菌由来であるの可能性を示唆した。加えて、緑色片岩相に相当する変成作用(> 250°C)を経験したと考えられる堆積岩から検出されたこと(Mycke et al., 1988)から、生物風化や変成に対する保存性が高く、太古の堆積物への分子古生物学的な適応性を強調した。中国のFuxian湖における表層付近25cm深の湖底堆積物

を用いた研究(Zhang et al., 2014)では、5, 5-DEAsを含む8種類の分枝アルカンが検出され、他のバイオマーカー組成との比較が行われている。この研究では、表層の堆積物プロファイルにおいて分枝アルカンやシクロアルカン類が変動していることに注目し、5, 5-DEAsがジノステロールや奇数炭素数の短鎖*n*-アルカン、ホペンなどと高い相関($R^2=0.88-0.97$)を持っていることを明らかにした。さらに藻類やシアノバクテリアに特徴的な*n*-C₁₇アルカンが少ないことからバクテリアによる寄与が大きいとした上で、Fuxian湖の現在の環境から好熱性や硫酸酸化バクテリアを除外し、従属栄養バクテリアが分枝アルカンの起源であると報告した。また、現在のFuxian湖において水深30mで水温と溶存酸素量が急激に低下しており、これは藻類起源有機物を従属栄養バクテリアが分解しているためと解釈し、藻類の一次生産に依存したバイオマーカーとの相関性を説明した。

一方、BAQCsはポリエチレンプラスチック中に存在することが知られ、試料の保管や実験手法におけるプラスチックの汚染由来とする報告もある。また、熟成度の高い試料においては、熱クラッキングによって炭素数の奇数や偶数優位性が失われることが予想される一方、BAQCsは高い炭素数の優位性を保持していることについて堆積学的同時性が疑問視されている。Grosjean and Logan (2007)では、地球化学的研究における汚染由来の有機物とその起源についてまとめ、BAQCsをプラスチックバッグ由来の汚染として報告している。この研究では、プラスチックバッグからの汚染の過程を議論するため、プラスチックバッグに入れた加熱処理した砂試料とプラスチックバッグ自体の炭素数分布を比較した。その結果、砂試料において炭素数分布は変わらないものの最大値をとる炭素数が減少し、低分子量の化合物が優先的に試料に移動したことを示唆した。Brocks et al. (2008)では、コア試料を汚染源に触れた可能性のある外部と内部に区別し、その間でBAQCsやステランの濃度に差があることから汚染由来であると結論付けた。また、空隙率や透水性の異なる岩相によって化合物の拡散の度合いが異なると考えられることから、BAQCsとバイオマーカーの相関性を論拠とする場合に注意が必要であると

した。

本稿では、グリーンランドの中生界堆積岩から検出されたBAQCsのGC-MS分析結果を報告する。さらにBAQCsは試料保管用のプラスチックバッグから報告されていることから、今回検出されたBAQCsが堆積岩中に保存された生物由来分子、つまりバイオマーカーなのか、あるいは試料保管用袋からの汚染物質なのかを判断するための検討について考察する。

2. 試料

分析試料として、2018年および2019年の7～8月に北極域研究推進プロジェクト (ArCS) 事業の一環で採取された、グリーンランド北西部Qaanaaq村周辺に露出するThule堆積盆におけるThule超層群Baffin Bay層群Qaanaaq層の堆積岩試料を用いた。Qaanaaq層は、弱い風化作用を受けた砂岩と頁岩～シルト岩の互層で構成され(Dawes, 1997)、本研究では頁岩部を用いた。Qaanaaq層を含むThule超層群は、微化石による層序対比や貫入岩脈の年代測定から13～11.9億年前(1300–1190 Ma)に堆積したと推定されている(Samuelsson et al., 1999)。

3. 分析手法

脂質分析はSawada et al. (2013)にしたがった。堆積岩試料はユニパック (セイニチ社製、ポリエチレン製) に保管され、プラスチックバッグ等の外部物質に接していた外側と接していない内側を分離し、それぞれ分析を行った。分離の際には、メタノールによって洗浄した平タガネを用いた。堆積岩試料の表面の風化面を削削・粉碎し、試料外側33.4gと内側40.0gをメタノール、メタノール/ジクロロメタン (1/1 v/v)、ジクロロメタンでそれぞれ2回抽出した。5%純水添加によって不活性化させたシリカゲルカラムによって、脂肪族炭化水素画分 (F1; ヘキサン)、芳香族炭化水素画分 (F2; ヘキサン/トルエン 3/1)、ケトン・エステル画分 (F3; ヘキサン/酢酸エチル 9/1)、極性画分 (F4; 酢酸エチル/メタノール 1/1) に分離した。測定機器はAgilent technologies社製7890B

GCと接続されたAgilent technologies社製5977A MSを用いて測定した。GCカラムはAgilent technologies社製DB5-HT (30m × 250mm × 0.1mm)を使用した。GC注入口温度は310°Cで、splitless modeで注入を行った。オープン温度は50°C～310°Cまで2°C/minで昇温し、310°Cに達した後は20分間保持した。キャリアガスは高純度ヘリウムを用いた。質量分析計のイオン化は電子衝撃(EI)法であり、イオン化電圧70eVで行った。また、イオン検出については m/z 50-650で、1.3 (スキャン/秒) のスキャン間隔で行った。

保持指数(Kovats Index)は、試料に内部標準として n -C₂₄D₅₀を添加し、GC/MS測定により求めた。Iの計算のために以下の式を用いた。

$$I = 100 \{ \log(t_{sa} / t_A) / \log(t_A + 1 / t_A) + A \}$$

t_{sa} : 測定対象化合物の保持時間、 t_A : 対象化合物の直前に検出される n -アルカンの保持時間、 t_{A+1} : 対象化合物の直後に検出される n -アルカンの保持時間、 A : 対象化合物の直前に検出される n -アルカンの炭素数である。定量には、内部標準物質として添加したテトラコサン- d_{50} (n -C₂₄D₅₀)を用いた。

4. 結果と考察

Qaanaaq層試料において脂肪族炭化水素画分(F1)から、7種類のBAQCsが検出された。これらBAQCsの保持時間は、それぞれの化合物ごとに総イオンクロマトグラム(TIC; Fig. 1 a)とマスマグメントグラムにまとめてFig. 1に示し、代表的なマスマスペクトルをFig. 2に示した。検出されたすべてのBAQCsはTable 1にまとめた。

4.1 BAQCsの分析結果

Qaanaaq層頁岩から検出されたBAQCsにおいて、C₁₇-C₃₁ 5, 5-DEAsが最も豊富に検出された(Fig. 1 c)。5, 5-DEAsは、C-5の位置にエチル基を2つもち、その第4級炭素の開裂による3つのフラグメントイオンから判断できる(Fig. 2 b)。ブチル基を伴う第4級炭素の損失によって m/z 127のフラグメントイオンを形成し、次いでエチル置換基とブチル置換基に相当するフラグメントイオン $M^+ - 29$ 、 $M^+ - 57$ が特徴的に検出される。 M^+

Table 1 Identification of branched aliphatic alkanes with quaternary substituted carbon atoms (BAQCs) in Fig.2. Levels of the identification are also shown.

Peak #	Carbon#	Compound name	Molecular weight	Concentration ($\mu\text{g/g}$)	Diagnostic fragment ions (m/z)			RIm (DB5-HT)	RIr (HP-5MS)	Identification level
a1	15	3,3-Diethylundecane	212	1.31	98/99	183		1438	1449	1
a2	17	3,3-Diethyltridecane	240	n.d.	98/99	211		1644	1653	2
a3	19	3,3-Diethylpentadecane	268	23.1	98/99	239		1850	1857	1
a4	21	3,3-Diethylheptadecane	296	8.64	98/99	267		2055	2061	2
a5	23	3,3-Diethylnonadecane	324	2.03	98/99	295		2258	2265	1
a6	25	3,3-Diethylheneicosane	352	0.58	98/99	323		2462	2469	1
a7	27	3,3-Diethyltricosane	380	n.d.	98/99	351		2666	2673	1
a8	29	3,3-Diethylpentacosane	408	0.29	98/99	379		2870	2877	1
b1	17	5,5-Diethyltridecane	240	n.d.	127	183	211	1594	1605	2
b2	19	5,5-Diethylpentadecane	268	n.d.	127	211	239	1797	1805	1
b3	21	5,5-Diethylheptadecane	296	n.d.	127	239	267	2000	2006	2,3
b4	23	5,5-Diethylnonadecane	324	3.79	127	267	295	2203	2208	3
b5	25	5,5-Diethylheneicosane	352	0.75	127	295	323	2405	2410	3
b6	27	5,5-Diethyltricosane	380	0.39	127	323	351	2608	2613	1
b7	29	5,5-Diethylpentacosane	408	0.26	127	351	379	2811	2815	1
b8	31	5,5-Diethylheptacosane	436	0.19	127	379	407	3013	3018	1
c1	18	6,6-Diethyltetradecane	254	n.d.	141	183	225	1687	1695	1
c2	20	6,6-Diethylhexadecane	282	8.42	141	211	253	1890	1894	2
c3	22	6,6-Diethyloctadecane	310	2.08	141	239	281	2091	2094	2,3
c4	24	6,6-Diethylicosane	338	0.92	141	267	309	2292	2296	3
c5	26	6,6-Diethyldocosane	366	n.d.	141	295	337	2494	2498	3
d1	21	7,7-Diethylheptadecane	296	n.d.	155	211	267	1983	1988	2
d2	23	7,7-Diethylnonadecane	324	0.42	155	239	295	2184	2187	2
d3	25	7,7-Diethylheneicosane	352	0.38	155	267	323	2378	2389	1
e1	16	2,2-Dimethyltetradecane	226	6.63	56/57	168	239	1513	1515	1
e2	18	2,2-Dimethylhexadecane	254	17.2	56/57	196	253	1714	1716	1
e3	20	2,2-Dimethyloctadecane	282	12.2	56/57	224	267	1916	1917	2
e4	22	2,2-Dimethylicosane	310	3.02	56/57	252	281	2117	2117	2
e5	24	2,2-Dimethyldocosane	338	n.d.	56/57	280	295	2317	2317	1
f1	19	3,3,9,9-Tetraethylundecane	268	4.81	98/99	239		1778	1779	1
f2	21	3,3,11,11-Tetraethyltridecane	296	n.d.	98/99	267		1972	1980	2
f3	23	3,3,13,13-Tetraethylpentadecane	324	1.21	98/99	295		2176	2183	2
f4	25	3,3,15,15-Tetraethylheptadecane	352	n.d.	98/99	323		2381	2387	1
f5	27	3,3,17,17-Tetraethylnonadecane	380	n.d.	98/99	351		2584	2592	1
g1	19	5-Buthyl-5-ethyl-tridecane	268	n.d.	155	211	239	1744	1747	1
g2	21	5-Buthyl-5-ethyl-pentadecane	296	n.d.	155	239	267	1943	1944	2
g3	23	5-Buthyl-5-ethyl-heptadecane	324	2.35	155	267	295	2142	2143	2,3
g4	25	5-Buthyl-5-ethyl-nonadecane	352	n.d.	155	295	323	2341	2343	3
g5	27	5-Buthyl-5-ethyl-heneicosane	380	n.d.	155	323	351	2542	2543	3

RI_s: Retention index in this study. See text.RI_r: Reference for retention index (Kenig et al., 2005)

Level of identification; 1: Interpretation of mass spectral data, 2/3: The mass spectrum is identical to that was reported in references. (2: Kenig et al. (2005), 3: Greenwood et al., 2004)

n.d.: Not determined for coelution

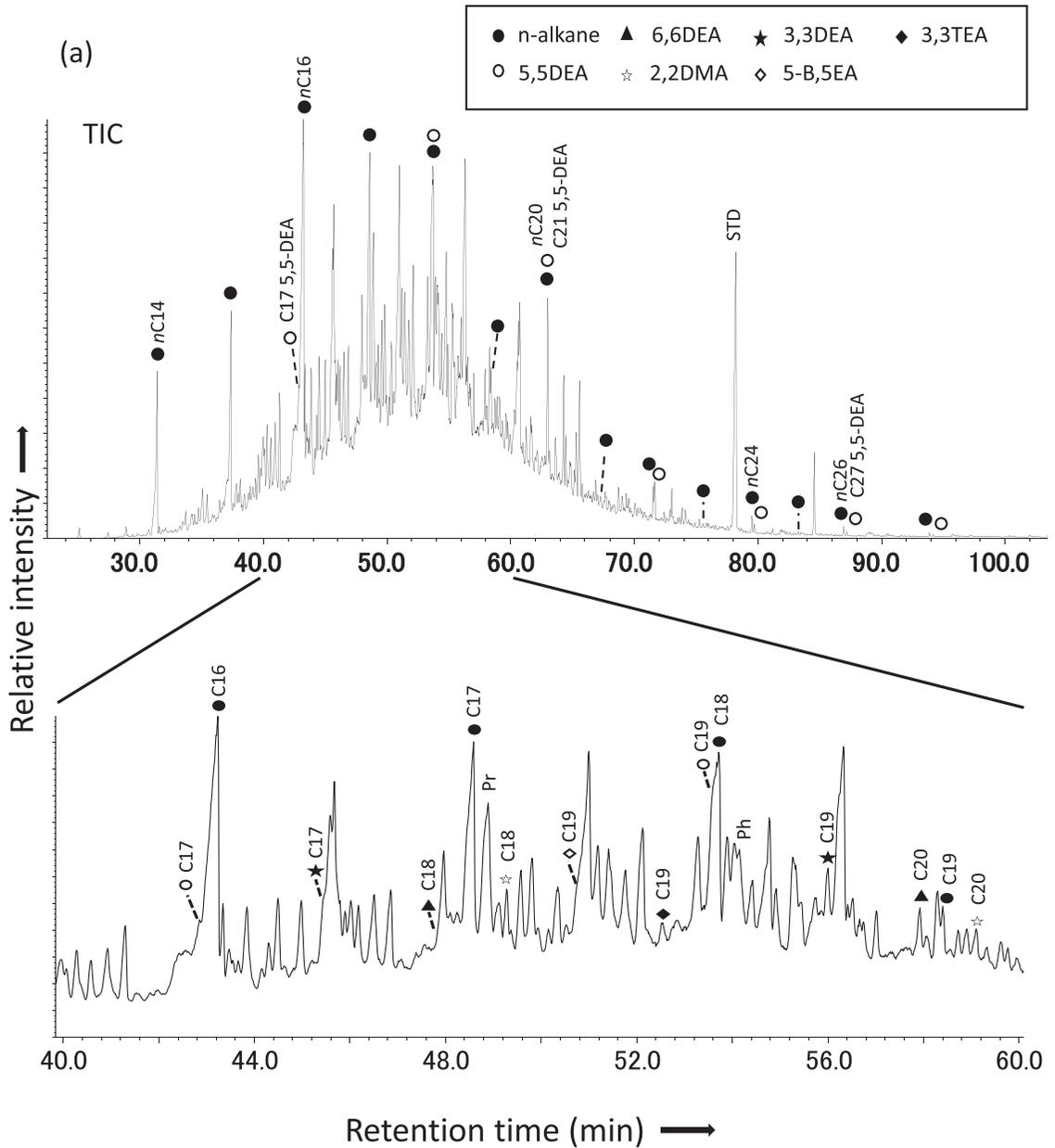


Fig. 1 Total ion chromatogram (TIC; a) and mass fragmentograms (m/z 56, m/z 98, m/z 127, m/z 141, and m/z 155; b-h) of the BAQC_s in aliphatic fraction (F1) of the Qaanaq Formation in Greenland.

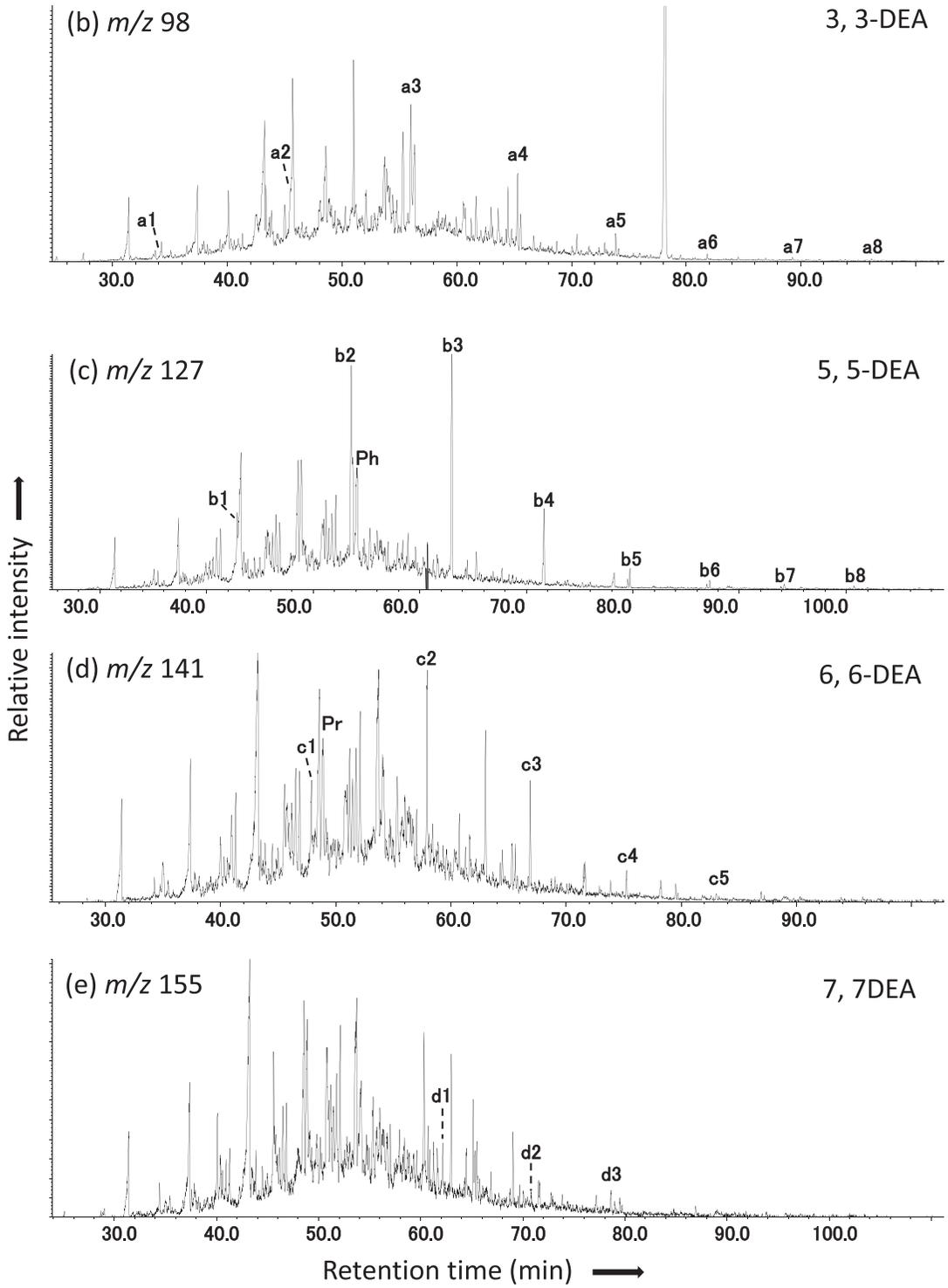


Fig. 1 continued

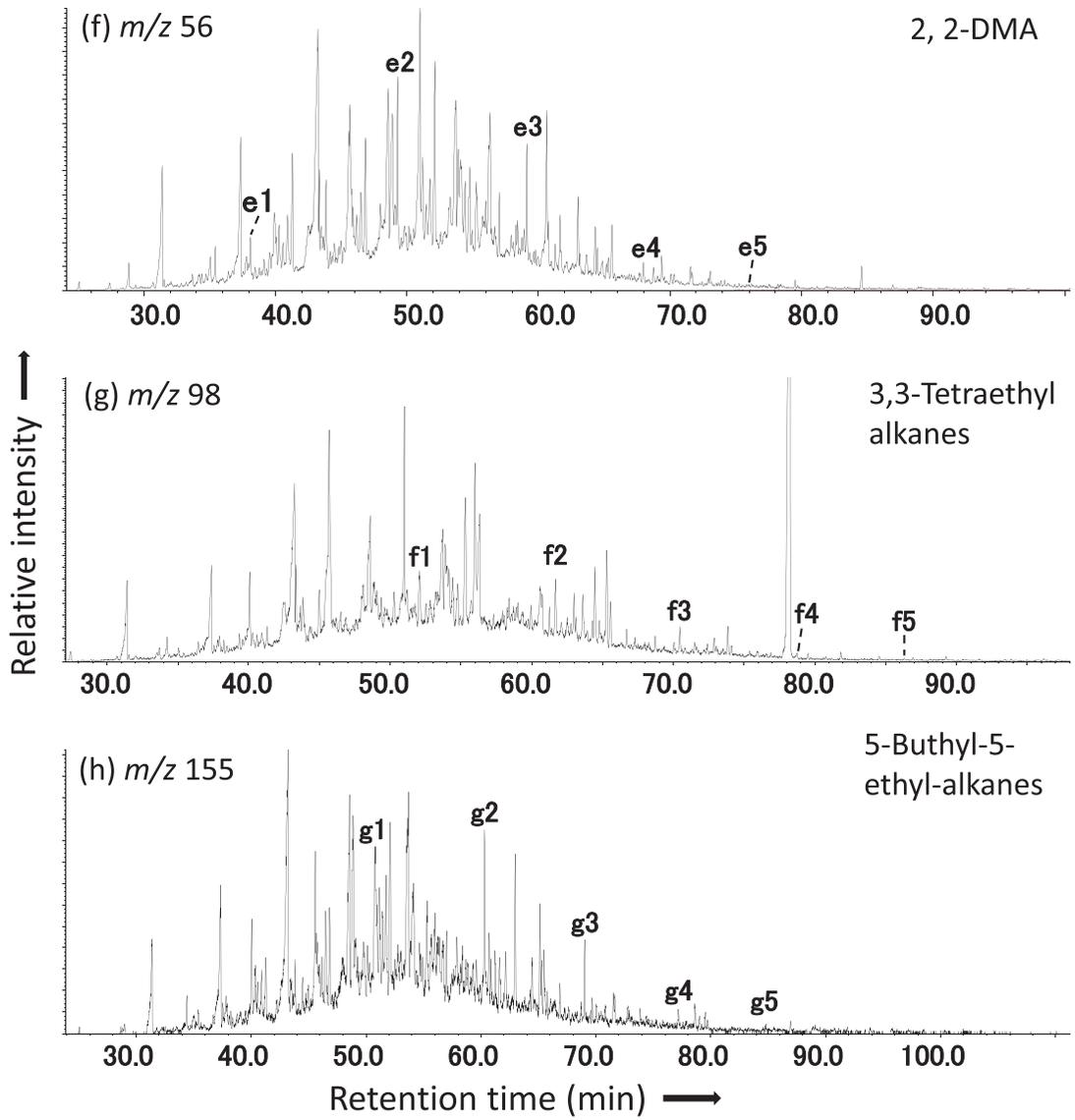


Fig. 1 continued

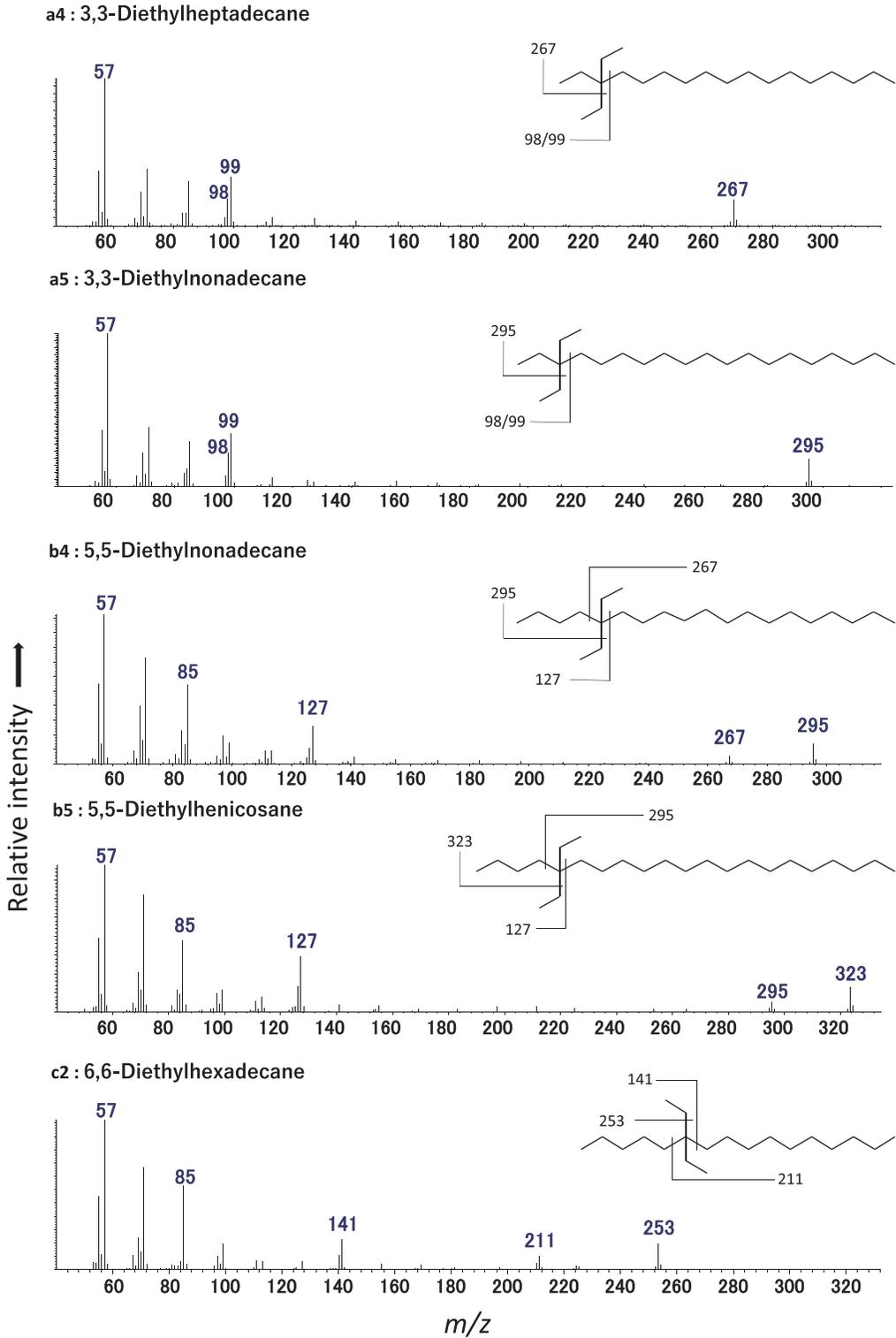


Fig. 2 EI mass spectra of the BAQCs in the F1 of the Qaanaaq Formation in Greenland.

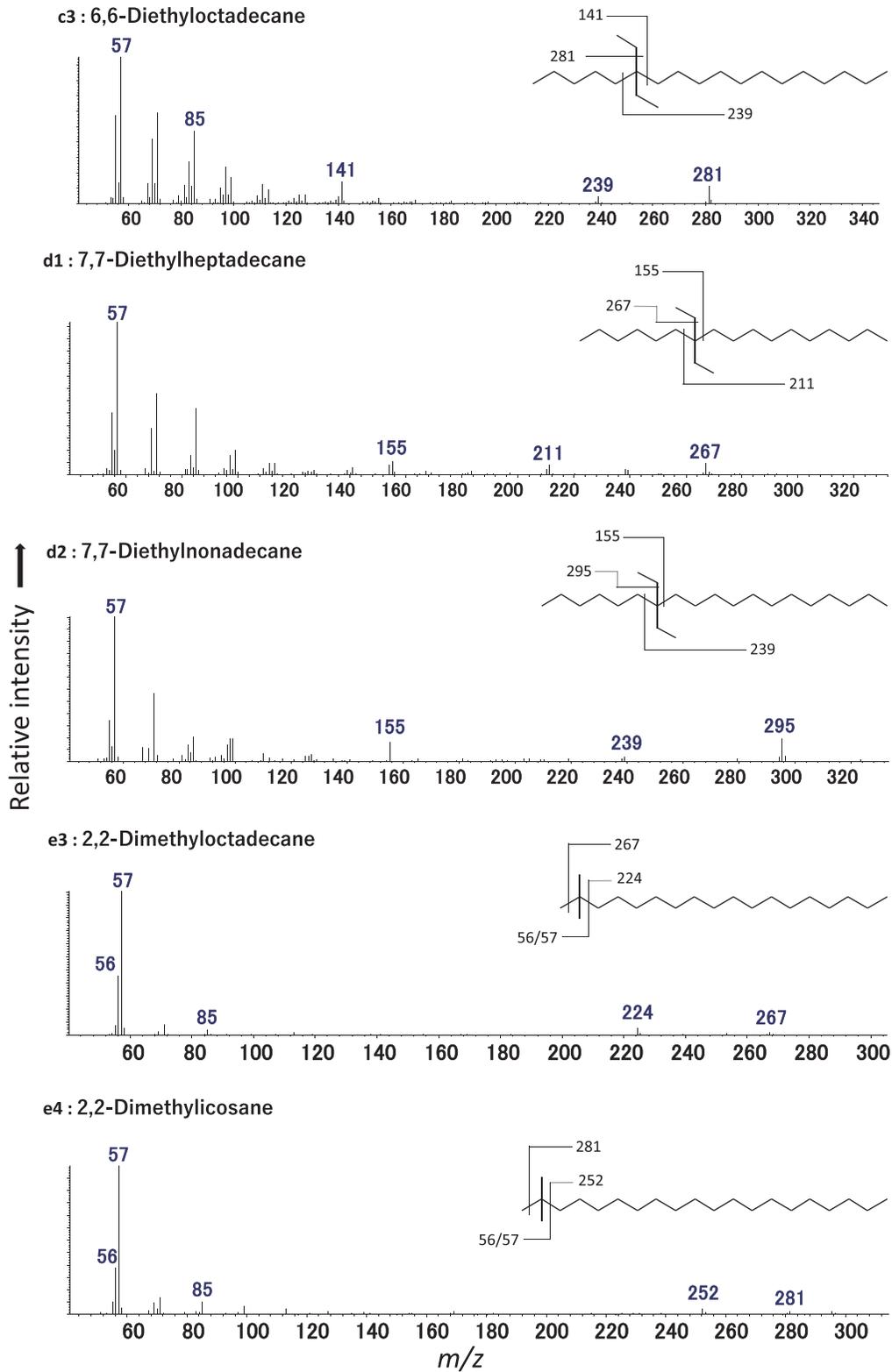


Fig. 2 continued

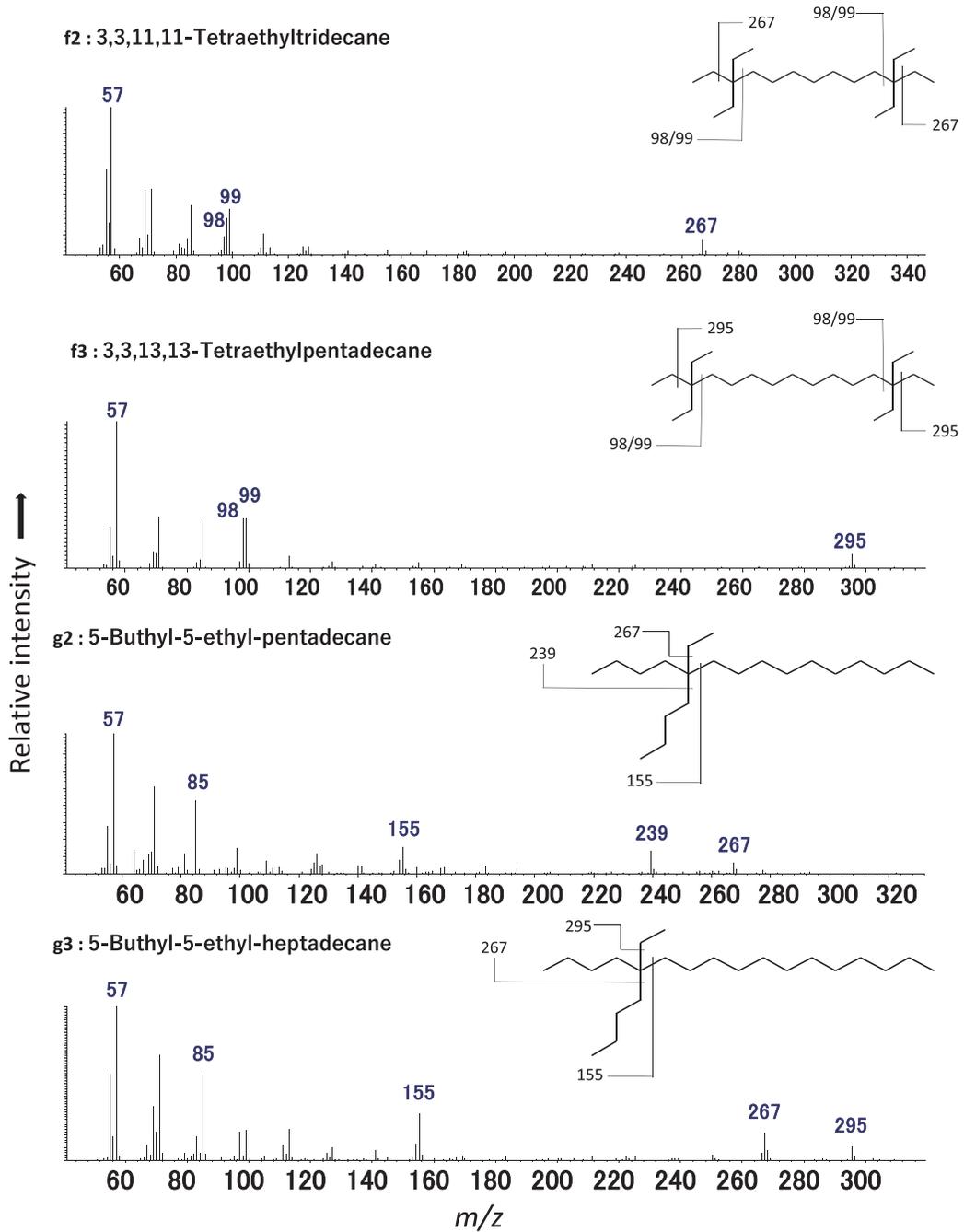


Fig. 2 continued

-29イオンの検出強度は m/z $M^+ - 57$ イオンより高い。5, 5-DEAsは奇数の炭素数のみで構成され、短鎖側は n -アルカンの前に検出される一方、長鎖側は n -アルカンの後ろに検出された (Fig. 3)。 n - C_{20} アルカンと C_{21} 5,5-ジエチルヘプタデカンは共溶出しておりピークが重なるため判別が難しく、定量化することができなかった。

同様に奇数の炭素数のみで構成される DEAsとして、3, 3-DEAs (Fig. 1 b) と7, 7-DEAs (Fig. 1 e) が検出された。3, 3-DEAsは、C-3の位置にエチル基を二つもち、その第4級炭素の開裂に起因する2つのフラグメントイオン (m/z 98, m/z 99, $M^+ - 29$) によって判別が可能である (Fig. 2 a)。特に第4級炭素の3つの結合がエチル基であるために、 $M^+ - 29$ イオンが顕著に検出される。炭素数は C_{15} - C_{29} の範囲であり、炭素数 C_{19} において最も豊富に検出された。3, 3-DEAsは、保持指標にお

いて一つ炭素数の少ない n -アルカンの保持指数における40-70後にピークが検出され、長鎖ほど同炭素数の n -アルカンの近くで検出される傾向を示した。7, 7-DEAは、一つ炭素数の少ない偶数炭素数の n -アルカンの直前に微量に検出され、 C_{21} を最大にして C_{21} - C_{25} の分布を示した。第4級炭素の開裂に起因する特徴的なフラグメントイオン m/z 155, $M^+ - 29$, $M^+ - 85$ を用いて判別ができる (Fig. 2 d)。 $M^+ - 29$ イオンの検出強度は、 $M^+ - 85$ イオンよりも高い。7, 7-DEAsは報告例が少なく、白亜紀の黒色頁岩からBAQCsを検出した先行研究 (Kenig et al., 2005) では、炭素数が C_{19} ~ C_{23} とせまい範囲の7, 7-DEAが報告され、本結果と近い分布を示している。

偶数炭素数のみで構成されるDEA類として、炭素数 C_{20} を最も豊富とする C_{18} - C_{26} の6, 6-DEAsが検出された (Fig. 1 d)。他のDEAs同様、6位の

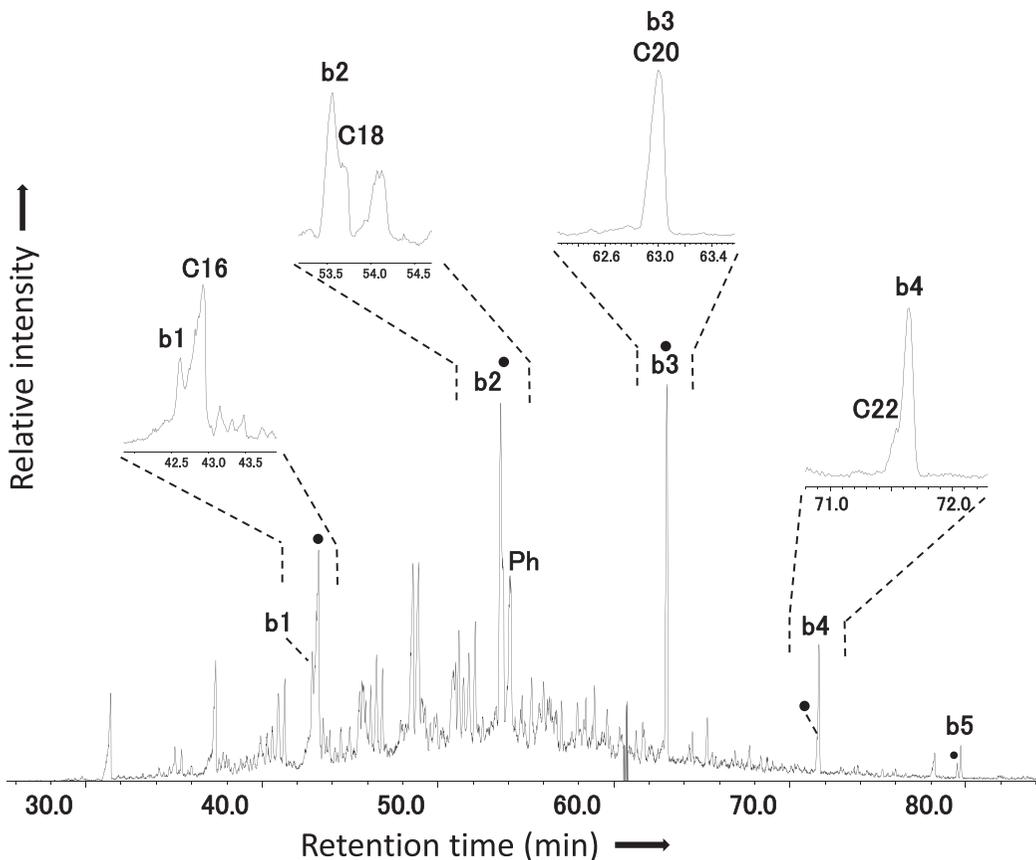


Fig. 3 Mass fragmentograms (m/z 127) of 5,5-Diethylalkanes and n -alkanes (●) in the F1 of the Qaanaaq Formation in Greenland.

第4級炭素の開裂に起因する3つの特徴的なフラグメントイオン m/z 141, $M^+ - 29$, $M^+ - 71$ で判別でき、 $M^+ - 29$ イオンの検出強度は $M^+ - 71$ イオンよりも高い (Fig. 2 c)。6, 6-DEAs は奇数炭素数で一つ炭素の少ない n -アルカンの直前に検出した。Kenig et al. (2005) では、 C_{26} 6, 6-DEAs までは n -アルカンの前に検出し、 C_{28} - C_{30} 6, 6-DEAs は n -アルカンと共溶出、 C_{30} 以上では n -アルカンの後に検出されている。本試料では、 C_{26} までしか検出されなかったため比較することができなかったものの、保持指標の結果から、長鎖ほど一つ炭素の少ない n -アルカンに近づいて検出されることがわかった。

2つのメチル基を持つBAQCsとして、C-2の位置が第4級炭素である2, 2-DMAsを検出した (Fig. 1 f)。炭素数は C_{16} - C_{24} の範囲の偶数のみが検出され、炭素数 C_{18} において最も豊富であった。第4級炭素の開裂パターンを示すマスフラグメント m/z 56, m/z 57, $M^+ - 15$, $M^+ - 58$ が特徴的に検出され、このうち m/z 56, m/z 57 と $M^+ - 58$ のイオンは C2-C3 の位置の開裂に起因している (Fig. 2 e)。 $M^+ - 15$ イオンはメチル置換基の開裂に相当し、 $M^+ - 58$ に比べ検出強度が低い。2, 2-DMAs は、保持指標において一つ炭素数の少ない n -アルカンの保持指数における15後にピークが検出される。

直鎖の炭化水素化合物の両端に第4級炭素を持つBAQCsとして、3, 3, ω 3, ω 3-テトラエチルアルカン (tetraethylalkanes; TEAs) を検出した (Fig. 1 g)。炭素数は C_{19} - C_{27} の範囲で、奇数炭素数のみで構成されている。最も豊富な炭素数は C_{21} であった。第4級炭素の開裂による特徴的なマスフラグメントは、 m/z 98, m/z 99, $M^+ - 29$ イオンが検出される (Fig. 2 f)。これは3位と ω 3位の第4級炭素が3つのエチル置換基をもつために、それらの開裂によって $M^+ - 29$ 、第4級炭素を伴う開裂によって m/z 98 と m/z 99 が増化するためである。3, 3, ω 3, ω 3-TEAs は、保持指標において偶数炭素数 n -アルカンのおよそ30前に検出され、 C_{21} - C_{25} においては7, 7-DEAsの直前に検出された。

第4級炭素が異なる置換基を持つBAQCsとして、5-ブチル-5-エチルアルカン (5-buthyl-5-ethylalkanes; 5-B-5-EAs) を検出した (Fig. 1 h)。炭素

数は C_{19} - C_{27} の範囲であり、奇数炭素数のみで構成されている。最も豊富な炭素数は C_{21} であった。5-B-5-EA は、第4級炭素の開裂に起因するマスフラグメント m/z 155, $M^+ - 29$, $M^+ - 57$ で判断することができる (Fig. 2 g)。第4級炭素は、2つのブチル置換基とエチル置換基、 n -アルキル基と結合しているために、 $M^+ - 57$ イオンの検出強度は $M^+ - 29$ イオンに比べ高い値をとる。また $C5$ - $C6$ の位置における第4級炭素の開裂により、 m/z 155 イオンが顕著に検出される。5-B-5-EAs のピークは、保持指標において2つ炭素数の少ない奇数炭素数 n -アルカンの保持指数における40後ろに検出された。

4.2 バイオマーカーか人為的汚染物質かの検討

本研究において Qaanaaq 層試料から検出されたBAQCsは、顕著な奇数または偶数炭素数の優位性を示していた。炭素数の範囲は C_{17} - C_{31} であり、基準ピークである m/z 57 において C_{19} が最も大きなピーク面積を示した。先行研究において検出された5, 5-DEAsの炭素分布と比較すると、本研究では比較的長鎖側の炭素数範囲が少なく、最大濃度を示す炭素数 (C_{MAX}) も Mycke et al. (1988) に次いで短くなっていた (Table 2)。Grosjean and Logan (2007) で2種類のポリエチレン製のプラスチックバッグ (Whirl-pak と Seismic Supply Kaltex) から検出した5, 5-DEAsの C_{MAX} は、どちらも C_{27} または C_{29} と炭素数分布の長鎖側に位置しており、本研究の C_{MAX} とは大きく異なる。しかし、プラスチックバッグに入れた砂では、炭素数の範囲は変わらないものの、 C_{MAX} が C_{23} または C_{25} と短鎖側であった。このことから短鎖の化合物が優先的に試料へ移動していることが示唆され、炭素分布を根拠に汚染の可能性を否定することは難しい。

そこで本研究では、同一の岩石試料を用いてプラスチックバッグに直接触れていた外側 (表面) と、外部物質に触れていない内側に分離して分析を行った。その結果、炭素数の分布は外側の方が長鎖の5, 5-DEAsが卓越し、 C_{MAX} は C_{21} と C_{23} に位置していた。一方、内側は長鎖の5, 5-DEAsの割合が少なく、 C_{MAX} は C_{19} と C_{21} であった。 n -アルカンと共溶出していない炭素数 C_{23} - C_{31} の範囲で濃度を測定すると、内側に比べ外側の方が高く、試料

Table 2 Compositions of the BAQCs observed in previous studies and our study.

References	Age	Sample type	Detected BAQCs	C distribution for 5, 5-DEAs	C _{max}
Mycke et al. (1988)	Precambrian (1.5Ga)	Sedimentary massive sulfides	5,5-DEAs	C ₁₇ -C ₃₁	C ₁₇
Logan et al. (2001)	Precambrian (1.6Ga)	Sedimentary rocks	5,5-DEAs	C ₁₉ -C ₃₅	C ₂₁
Brown and Kenig (2004)	Mid-Paleozoic	Green/gray shale	2,2-DMAs; 5,5-DEAs	C ₁₇ -C ₂₉	C ₁₉
Greenwood et al. (2004)	Precambrian (580Ma)	Microbial mat facies	5,5-DEAs; 6,6-DEAs; 5-B,5-EAs; 6-B,6-EAs	C ₁₇ -C ₃₅	C ₂₅
Simoneit et al. (2004)	Pleistocene ~ modern	Hydrothermal sulfide deposits	3,3-DEAs; 5,5-DEAs; 6,6-DEAs; 5-B,5-EAs	C ₁₇ -C ₃₉	C ₂₉
Kenig et al. (2005)	Cretaceous	Black shale	3,3-DEAs; 5,5-DEAs; 6,6-DEAs; 7,7-DEAs; 9,9-DEAs; 2,2-DMAs; 3,3-DMAs; 3,3,ω3,ω3-TEAs; 5,5,ω5,ω5-TEAs; 3-E,3-MAs; 5-E,5-MAs; 5-B,5-EAs	C ₁₅ -C ₃₃	C ₁₉
Grosjean and Logan (2007)		"Whirl-pak" plastic bags	3,3-DEAs; 5,5-DEAs; 6,6-DEAs; 5-B,5-EAs	C ₁₇ -C ₃₅	C ₂₇ /C ₂₉
		"Seismic Supply Kaltex" plastic bag	3,3-DEAs; 5,5-DEAs; 6,6-DEAs; 5-B,5-EAs	C ₁₇ -C ₃₅	C ₂₇ /C ₂₉
		Sand transfer experiment from "Whirl-pak" bag	3,3-DEAs; 5,5-DEAs; 6,6-DEAs; 5-B,5-EAs	C ₁₉ -C ₃₅	C ₂₃ /C ₂₅
	Holocene	Marine surface sediments	3,3-DEAs; 5,5-DEAs; 6,6-DEAs; 5-B,5-EAs	C ₁₇ -C ₃₃	C ₂₁
Brocks et al. (2008)	Precambrian (1.7Ga)	black shales, exterior	5,5-DEAs	No data	C ₁₉
	Precambrian (1.7Ga)	black shales, interior	5,5-DEAs	No data	C ₁₉
Zhang et al. (2014)	Holocene	Lake surface sediments	3,3-DEAs; 5,5-DEAs; 6,6-DEAs; 3,3,ω3,ω3-TEAs; 3-E,3-MAs; 5-E,5-MAs; 5-B,5-EAs; 6-B,6-BAs;	C ₁₅ -C ₃₁	C ₂₃
This study	Mesoproterozoic	Shaley mud stone	3,3-DEAs; 5,5-DEAs; 6,6-DEAs; 7,7-DEAs; 2,2-DMAs; 3,3,ω3,ω3-TEAs; 5-B,5-EAs	C ₁₇ -C ₃₁	C ₁₉ /C ₂₁

外側の C_{MAX} である C₂₃ に向けて増加する傾向を示した (Fig. 4 B)。この結果は、試料の外側に5, 5-DEAs が多く含まれることを示し、長鎖の5, 5-DEAs が汚染由来である可能性を示すと考えられる。ただし、C₁₇-C₂₁ の5,5-DEAs は *n*-アルカンと共溶出していて濃度を測定できなかったことから、今後これらの化合物を分離する手法 (尿素アダクト法など) を用いることで、検出された全範囲の濃度を検討することが課題である。

また、Brocks et al. (2008) で提案された BAQCs 指標 (BAQCR) を用いて *n*-アルカンとの関係性に

についても検討した (Fig. 4 A)。BAQCR は、5, 5-DEAs と一つ炭素数の少ない *n*-アルカンとの割合を示した指標であり、以下の式で示される。

$$BAQCR_n = 100 (C_n \text{ 5,5-DEA} / n\text{-C}_{n-1}) \quad (\%)$$

その結果、炭素数 C₂₃-C₃₁ では外側において5, 5-DEAs が150%を示すのに対し、内側は100%を下回り変動が少なかった。また C₁₇ と C₁₉ においては、外側と内側の割合が非常に近い値を示した。これは相対的に短鎖の5, 5-DEAs が、内側と外側で同様の起源をもち、外部からの汚染ではなく岩石から抽出された化合物であることを示唆してい

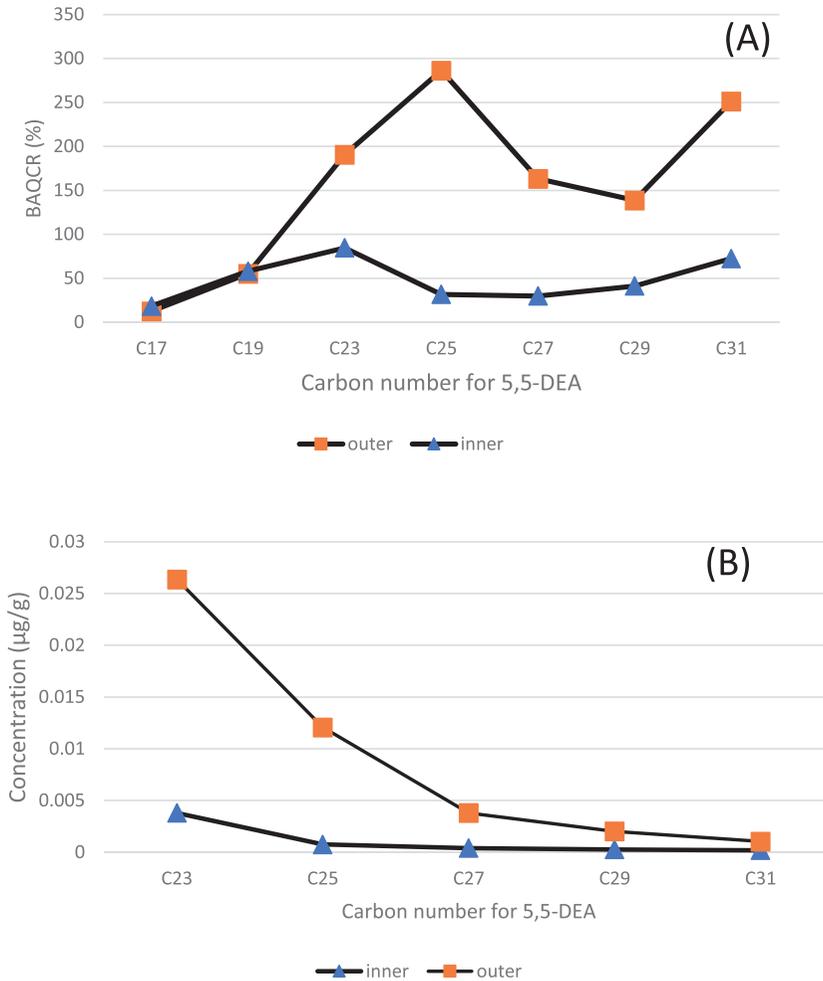


Fig. 4 (A) BAQCR and (B) concentrations of each carbon number of 5, 5-diethylalkanes (DEAs) from inside and outside (surface) of the rock sample.

る。また、プラスチックバッグの5, 5-DEAsが比較的長鎖側に C_{max} を持つこと、本試料の長鎖側では内側と外側で濃度が異なることと併せて考えると、 C_{17} と C_{19} など比較的短鎖側で報告されているBAQCsは汚染ではなく、先行研究で報告されているようにバイオマーカーである可能性がある。しかし、プラスチックバッグからも堆積岩試料と同様の炭素数分布でBAQCsが報告されていることを考えると (Grosjean and Logan, 2007)、汚染由来のBAQCsと混ざって検出される可能性もある。

Grosjean and Logan (2007) が行ったブランク実験では、蒸留水とともにプラスチックバッグにいた熱処理済みの砂から5,5-DEAsが検出され

ている。荻原 (2008) では、本研究で使用したユニパックに、Grosjean and Logan (2007) と同様に脱有機物化した細粒石英を入れて人為的な汚染の評価を行っていて、BAQCsが検出されている。ユニパックはポリエチレン製であり、Grosjean and Logan (2007) において使用されたバッグもポリエチレン製のものであり、同様の汚染物質が試料に付加されることを指摘できるが、試料保管用プラスチックバッグの日本製品については今後網羅的かつ詳細に調査する必要があると考える。また、Brooks (2008) では、コア試料において露出しプラスチック容器と接触していた面ほどBAQCsが高濃度であることを報告している。本

研究の結果においてもプラスチックバッグに触れていた外側ほど高濃度であることから、試料とプラスチックが接触し削れたものが付着することによって、汚染が起こると考えられる。さらに、Brocks (2008) では、頁岩は亀裂ができやすく炭化水素が内部に浸潤しやすい可能性を議論しており、水などの液体によって表面の汚染物質が亀裂内に運ばれることも考えられる。研究室における汚染の評価では、フリーザーバッグに比べユニパックの方が混入が少ないことを確認している(未公表データ)。一方、本試料のように化合物濃度が薄い試料の場合は微量でも分析に影響を及ぼすため、加熱処理を行ったアルミホイルなどで試料を包み保存することで、プラスチックバッグ由来の汚染を防ぐことができると考える。また、分子化石(バイオマーカー)としてBAQCsを用いるためには、同一試料内での化合物の存在比を検討する必要があると考える。

謝 辞

本研究において、北海道大学理学院の池田雅志氏、朝日啓泰氏にはデータ解析や議論においてお世話になった。また、産業技術総合研究所地質調査総合センター 朝比奈健太博士と1名の匿名の査読者には、本稿の査読をとおして有益なご指摘をいただいた。記して感謝の意を表します。グリーンランド北西部の野外調査と試料採取にあたっては、北極域研究推進プロジェクト(ArCS)事業 テーマ2「グリーンランドにおける氷床・氷河・海洋・環境変動」に関わる研究費を使用した。また、本研究を進めるにあたり、沢田に交付された文部科学省科学研究費(課題番号:18H01322)の一部を使用した。

引用文献

Arouri, K., Conaghan, P.J., Walter, M.R., Bischoff, G.C.O. and Grey, K. (2000) Reconnaissance sedimentology and hydrocarbon biomarkers of Ediacarian microbial mats and acritarchs, lower Ungoolya Group, Officer Basin. *Precam. Res.* **100**, 235-280.

Brocks, J.J., Grosjean, E. and Logan, G.A. (2008) Assessing biomarker syngeneity using branched alkanes with quaternary carbon (BAQCs) and other plastic contaminants. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 871-888.

Brown, T.C. and Kenig, F. (2004) Water column structure during deposition of Middle Devonian-Lower Mississippian black and green/gray shales of the Illinois and Michigan Basins: a biomarker approach. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **215**, 59-85.

Dill, H., Teschner, M. and Wehner, H. (1988) Petrography, inorganic and organic geochemistry of lower Permian carbonaceous fan sequences ("Brandschiefer series") Federal Republic of Germany: Constraints to their paleogeography and assessment of their source rock potential. *Chem. Geol.* **67**, 307-325.

Greenwood, P.F., Arouri, K.R., Logan, G.A. and Summons, R.E. (2004) Abundance and geochemical significance of C_{2n} dialkylalkanes and highly branched C_{3n} alkanes in diverse Meso- and Neoproterozoic sediments. *Org. Geochem.* **35**, 331-346.

Grosjean, E. and Logan, G.A. (2007) Incorporation of organic contaminants into geochemical samples and an assessment of potential sources: Examples from Geoscience Australia marine survey S282. *Org. Geochem.* **38**, 853-869.

Kenig, F., Simons, D.-J. H., Crich, D., Cowen, J.P., Ventura, G.T., Rehbein-Khalily, T. Brown, T.C. and Anderson, K.B. (2003) Branched aliphatic alkanes with quaternarysubstituted carbon atoms in modern and ancient geologic samples. *PNAS* **100**, 12554-12558.

Kenig, F., Simons, D.J.H., Crich, D., Cowen, J.P., Ventura, G.T. and Rehbein-Khalily, T. (2005) Structure and distribution of branched aliphatic alkanes with quaternary carbon atoms in Cenomanian and Turonian black shales of Pasquia Hills (Saskatchewan, Canada). *Org. Geochem.* **36**, 117-138.

Kenig, F., Sinninghe Damsté, J.S., Frewin, N.L., Hayes, J.M. and de Leeuw, J.W. (1995) Molecular indicators for palaeoenvironmental change in a

- Messinian evaporitic sequence (Vena del Gesso, Italy). II: High-resolution variations in abundances and ^{13}C contents of free and sulphur-bound carbon skeletons in a single marl bed. *Org. Geochem.* **23**, 485-526.
- Logan, G.A., Hinman, M.C., Walter, M.R. and Summons, R.E. (2001) Biogeochemistry of the 1640 Ma McArthur River (HYC) lead-zinc ore and host sediments, Northern Territory, Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 2317-2336.
- Mycke, B., Michaelis, W. and Degens, E.T., (1988) Biomarkers in sedimentary sulfides of Precambrian age. *Org. Geochem.* **13**, 619-625.
- Ogihara, S. and Ishiwatari, R. (1998) Unusual distribution of hydrocarbons in a hydrothermally altered phosphorite nodule from Kusu Basin, northern Kyushu, Japan. *Org. Geochem.* **29**, 155-161.
- 萩原成騎 (2005) 熊野海盆泥火山堆積物から検出した *gem*-アルカンの GC/MS 解析. *Res. Org. Geochem.* **20**, 15-22.
- 萩原成騎 (2008) *gem*-アルカンの起源と汚染有機化合物. 2008年度日本地球化学会第55回年会講演要旨集, p.160.
- Samuelsson, J., Dawes, P.R. and Vidal, G. (1999) Organic-walled microfossils from the Proterozoic Thule Supergroup, Northwest Greenland. *Precam. Res.* **96**, 1-23.
- Sawada, K., Nakamura, H., Arai, T. and Tsukagoshi, M. (2013) Evaluation of paleoenvironment using terpenoid biomarkers in lignites and plant fossil from the Miocene Tokiguchi Porcelain Clay Formation at the Onada mine, Tajimi, central Japan Toki Tajimi. *Int. J. Coal Geol.* **107**, 78-89.
- Simoneit, B.R.T., Lein, A.Y., Peresyphkin, V.I. and Osipov, G.A., (2004) Composition and origin of hydrothermal petroleum and associated lipids in the sulfide deposits of the Rainbow field (Mid-Atlantic Ridge at 36° N). *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2275-2294.
- Simons, D.J.H. and Kenig, F. (2001) Molecular fossil constraints on the water column structure of the Cenomanian-Turonian Western Interior Seaway, USA. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **169**, 129-152.
- Simons, D.J.H., Kenig, F. and Schröder-Adams, C.J. (2003) An organic geochemical study of Cenomanian-Turonian sediments from the Western Interior Seaway, Canada. *Org. Geochem.* **34**, 1177-1198.
- Zhang, Y., Su, Y., Liu, Z., Chen, X., Yu, J., Di, X. and Jin, M. (2014) Long-chain branched/cyclic alkanes in recent sediment of lake fuxian and their environmental implications. *Chin. Sci. Bull.* **59**, 1139-1150.