

アミノ酸のラセミ化反応による海底堆積物の年代測定について

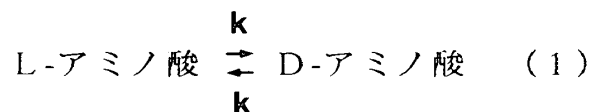
原田 尚美 半田 暢彦

名古屋大学 水圏科学研究所 〒464-01 名古屋市千種区不老町

はじめに

アミノ酸のラセミ化反応を利用した年代測定法は、海底堆積物（珪藻軟泥、有孔虫軟泥）、さんご、そして最近では陸上のかたつむりの化石等に利用されている。アミノ酸は種類によりラセミ化反応の進行速度が異なり、 $10^2 \sim 10^6$ 年と幅広いオーダーの年代決定が出来る利点がある。

一般にアミノ酸のラセミ化反応は一次反応であり、D-アミノ酸とL-アミノ酸の比（D/L）は時間とともに一次反応速度則にあてはめられる。



$$\ln [(1+D/L)/(1-D/L)]_t - \ln [(1+D/L)/(1-D/L)]_{t=0} = 2 \cdot k \cdot t \quad (2)$$

ここでkはラセミ化反応速度定数、tは反応時間（化石の年代）を $\ln[(1+D/L)/(1-D/L)]_{t=0}$ はラセミ化反応の初期値を示す。筆者らはアミノ酸の中でも比較的ラセミ化反応の進行が速いアスパラギン酸により、浮遊性有孔虫のバルク分析で過去2万年の年代測定を試みた。結果は、 $\ln[(1+D/L)/(1-D/L)]$ と時間の関係が変化し、勾配の変動がみられ、一つのk値が得られなかった（原田・半田、1991）。そこで本研究では、アミノ酸年代法でより精度の高い年代を得るために有孔虫の単一種（*Pulleniatina Obliquiloculata*）での分析を行い、異性体と年代との間に一次反応速度則が成り立つかどうかの検討を行った。ちなみに絶対年代は ^{14}C 法により求めた。

試料と方法

1979年9月東大海洋研白鳳丸のKH-79-4次航海において、西部北太平洋のソロモンライズにてボックスコアラーにより炭酸塩堆積物が採取された。分析には10×10×30 cmの2本のサブコアを用いた (SC-8; 5° 00.6'N, 156° 08.6'E, 水深3604m、SC-9; 0° 17.5'S, 158° 06.7'E, 水深2226m) (Fig. 1)。各々1又は0.7cm毎に切断し、その中から浮遊性有孔虫を分離し、本試料において優先種の一つ

で溶解に比較的強い *Pullenia-
tina Obliquiloculata* を顕微鏡

下で拾い集めアミノ酸の異性体分析、¹⁴C測定を行った。¹⁴C測定試料の前処理は水素還元法によった (Vogel et al., 1984, 1987, 北川ら, 1991)。この方法は試料をCO₂ガスにした後、予め水素で還元しておいた純鉄粉1~2 mgの入った石英管に水素とともに封入する。650°Cで4時間還元すると、結晶性炭素を得ることができる。この結晶性炭素をターゲットホルダーにつめ、名古屋大学年代測定資料研究センターの加速器質量分析計により¹⁴C/¹³C比を測定し¹⁴C年代を算出した。

結果と考察

先に述べた様に有孔虫のバルク分析では、SC-8のコアの高い異性体比を示す部分で¹⁴C年代との関係が変化し勾配が変わる結果が得られてきた。この結果の原因としては (1) 有孔虫の種類組成がSC-8のコアの上部和下部で異なったことがアミノ酸の異性体比に影響を与えた、(2) 堆積物の温度環境が地質時代を経て変化し、それがラセミ化反応速度に影響を与えたこと等が考えられる。

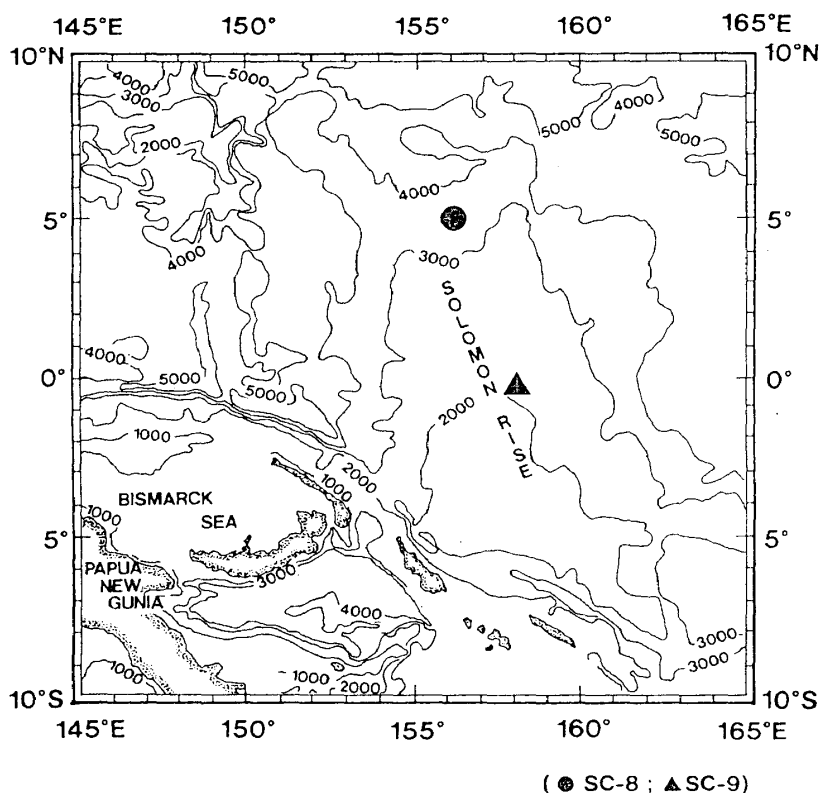


Fig. 1 Sampling site of box cores in western equatorial Pacific.

但し、(2)の温度効果については本試料が2万年までの深海堆積物であり、最終氷期の底層水温の低下はほとんどみられない (Broecker, 1982) ことから無視できる。そこで(1)有孔虫の種類組成の変化が与える効果が重要と思われるがこれには更に他の要

因が含まれる。アミノ酸のラセミ化反応は、アミノ酸がタンパク質やペプチドの内部に存在するか、末端に存在するか、あるいは遊離の状態にあるかにより速度が異なり以下の順序となる。

末端アミノ酸 >> 内部アミノ酸 > 遊離アミノ酸

但し、これはラセミ化反応速度の順序であり、同時に加水分解が生じて末端アミノ酸は遊離アミノ酸へ移行するため、みかけ上は遊離アミノ酸が結合アミノ酸より異性体比は大きいと思われる。実際、本試料について遊離アミノ酸と結合型アミノ酸

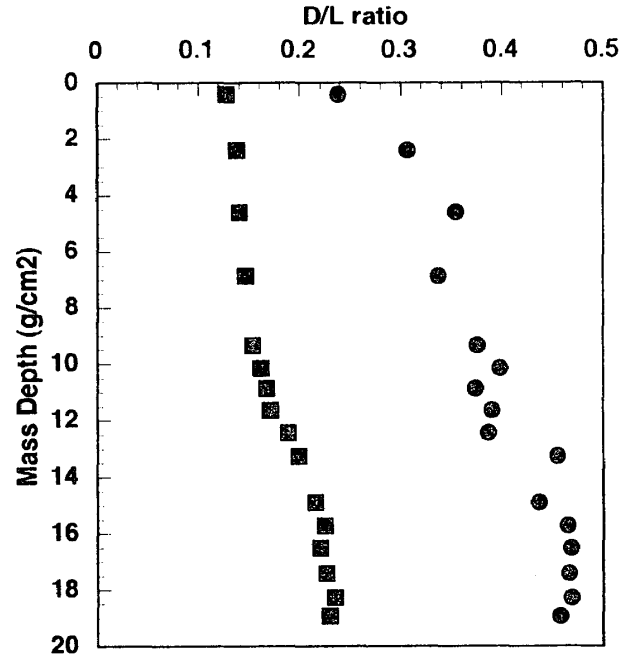


Fig. 2 A comparison of aspartic acid D/L ratio for total (■) and free (●) aspartic acid in bulk foraminifera.

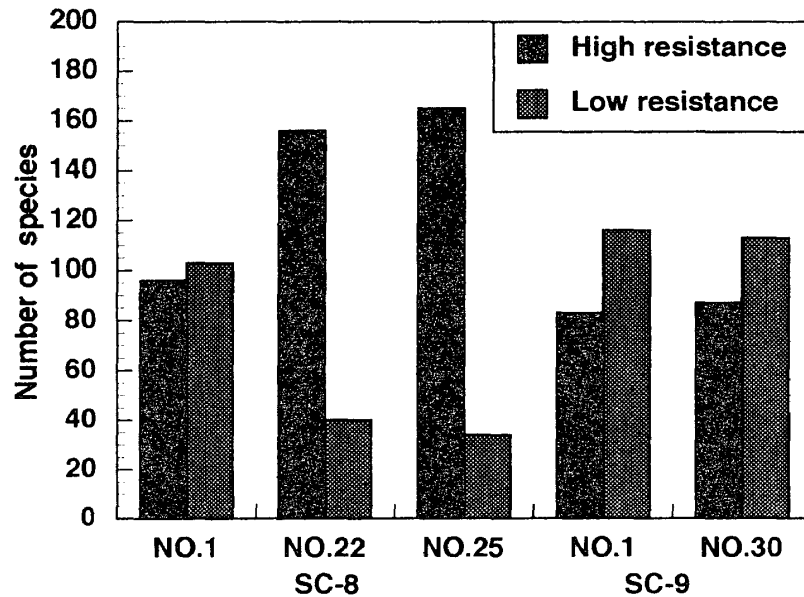


Fig. 3 A comparison of foraminiferal species between SC-8 and 9. Two hundred individuals were picked up and separated into high and low resistant species in terms of dissolution in sea water after Bé(1977).

(内部アミノ酸と末端アミノ酸)の異性体比を比較したところ、殻内で遊離しているアミノ酸のほうが高い異性体比を持つ結果が得られた (Fig.2)。有孔虫は種類により殻の溶解性が異なり、易溶解性炭酸塩殻を持つ種ほどアミノ酸の浸出 (特に遊離アミノ酸や低分子量のアミノ酸) が大きく、みかけ上異性体比が変化することとなる。そこで本試料について有孔虫の種類を検討を行った。Fig.3はSC-8と9各々の有孔虫をBé(1977)に基づいて、易溶解性種と難溶解性種とに分類し、その存在比を比較したものである。これによるとSC-9はコアの上部 (NO.1)、下部 (NO.30) とともに弱溶解性種が優先的に存在し、組成はほとんど変化していないことがわかる。一方SC-8のコアは表層 (NO.1) ではSC-9同様弱溶解性種が多いが、下部 (NO.22、25) で圧倒的に強溶解性種が多く存在している。つまりSC-8では上部から下部へ向かって、弱溶解性種を中心に殻の溶解が生じ、相対的に強溶解性種が多く残ったと考えられる。このように溶解による種類組成の変動が、高い異性体比を持つ部分 (コアの深部) において異性体比と¹⁴C年代の関係が一次反応速度則から逸脱することに大きく寄与していると思われる。

Table 1 Aspartic acid D/L ratio and ¹⁴C age of

Pulleniatina Obliquiloculata in sedimentary core.

有孔虫の種類を省くために、溶解に対して比較的強い浮遊性有孔虫である *Pulleniatina Obliquiloculata* 種を用いてアスパラギン酸の異性体比と¹⁴C年代の対応を試みた。Table 1に *Pulleniatina Obliquiloculata* の異性体比と¹⁴C年代を示し、 $\ln[(1+D/L)/(1-D/L)]$ の値と¹⁴C年代を対応させたものをFig.4に示す。SC-8と9は緯度にして5°離れている上、示す年代スケールが異なりSC-9の後にSC-8が続くが、両者はきれ

Core	Sample NO.	Mass depth (g/cm ³)	D/L ratio	¹⁴ C age(±error) (yBP)
SC-8	1	0.428	0.148	5230±90
	4	2.41	0.152	8640±140
	7	4.60	0.147	4260±150
	10	6.87	0.160	8430±240
	13	9.34	0.174	8470±150
	16	11.6	0.187	11090±160
	19	14.1	0.226	13110±180
	22	16.5	0.233	16320±360
	24	18.3	0.246	17800±190
25	18.9	0.248	17330±550	
SC-9	1	0.250	0.075	2700±110
	5	2.68	0.097	3540±310
	7	4.08	0.104	3260±130
	10	6.02	0.114	4360±270
	15	9.94	0.111	4390±190
	18	12.1	0.139	5500±150
	19	13.1	0.128	5980±150
	25	17.8	0.138	7420±830
	29	20.8	0.144	8200±160
	30	21.4	0.147	9240±560

いにリンクし、高い相関係数 (r=0.96) で一次反応速度則に対応することがわかった。勾配から得られるラセミ化反応速度定数 (k_{Asp}) は $1.01 \times 10^{-5} \text{yr}^{-1}$ とな

り、半減期は計算上4万7千500年となり約十数万年までの年代決定が可能となる。

アスパラギン酸はラセミ化反応が最も速いアミノ酸の一つだが、反応速度の遅いアミノ酸であるイソロイシンやグルタミン酸を利用することにより 10^6 年オーダーまで遡ることができる

(Kvenvolden et al., 1973)。このように温度変化のほとんどない深海底堆積物において有孔虫による年代決定を行う場合、抗溶解性の単一種のアミノ酸の異性体比により得られる年代は $10^3 \sim 10^6$ 年のオーダーと幅広い。また放射性核種による方法では事実上欠落している $10^5 \sim 10^6$ 年オーダーの年代範囲を網羅していることから、非常に強力な年代測定法となることが期待される。

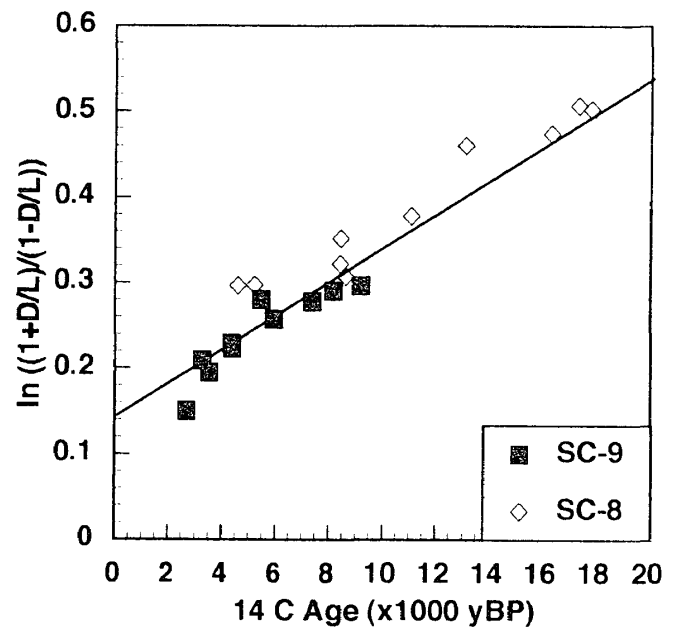


Fig. 4 A plot of $\ln[(1+D/L)/(1-D/L)]$ of the aspartic acid racemization against ^{14}C age foraminiferal test.

参考文献

- Bé, A. W. H. (1977) An ecological, zoogeographic and taxonomic review of recent planktonic foraminifera. In *Oceanic Micropaleontology* (ed. A. T. S. Ramsay), Vol.1, Chap. 1, pp.1-100. Academic Press.
- Broecker, W. S. (1982) Ocean chemistry during glacial time. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46** 1689-1705.
- 原田 尚美、半田 暢彦 (1991) 浮遊性有孔虫殻のアミノ酸のラセミ化反応による海底堆積物の年代測定について 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書 (II) 52-61。
- 北川 浩之、増沢 敏行、松本 英二、山口 和典、中村 俊夫 (1991) 水素還元法によるAMS法炭素-14測定のためのグラファイトターゲットの作成法 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書 (II) 113-121。

- Kvenvolden, K. A., Peterson, E., Wehmiller, J. and Hare, P. E. (1973) Racemization of amino acids in marine sediments determined by gas chromatography. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37 2215-2225.
- Vogel, J. S., Nelson, D. E. and Southon, J. R. (1984) Performance of catalytically condensed carbon for use in accelerator mass spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods* 233(B5) 289-293.
- Vogel, J. S., Nelson, D. E. and Southon, J. R. (1987) ^{14}C background levels in an accelerator mass spectrometry system. *Radiocarbon* 29 323-333.

Age measurement of the marine calcareous sediment

- Study on amino acid racemization dating -

HARADA N. and HANDA N.

Water Research Institute, Nagoya University,

Chikusa-ku, Nagoya 464-01

An aim of the present study examine the relationship between aspartic acid racemization age and radiocarbon age in fossil planktonic foraminifera *Pulleniatina Obliquiloculata* for the application of the age determination by the aspartic acid racemization over the ~20,000 years.

Two sedimentary core samples were collected from SC-8 and SC-9 in the equatorial western North Pacific by a box corer. The core samples were cut into slice with 1 cm thickness. *Pulleniatina Obliquiloculata* test was separated from the core samples by wet sieving using a screen with 60 mesh and under the optical microscope, and analyzed for the determination of the D/L ratio of aspartic acid and radiocarbon age. When $\ln[(1+D/L)/(1-D/L)]$ of aspartic acid was plotted against ^{14}C age of the foraminiferal test, first order reaction rate constant (k) for the racemization of aspartic acid was calculated to be $1.01 \times 10^{-5} \text{ yr}^{-1}$, indicating that racemization reaction of aspartic acid can be applied to determination the age of the marine sediment samples ranging over 10^5 yr .

口頭発表

原田 尚美、半田 暢彦； 浮遊性有孔虫殻のアミノ酸のラセミ化反応による海底堆積物の年代測定について。日本地球化学会 1990 新潟 Oct.3-5

原田 尚美、半田 暢彦； 現世炭酸塩堆積物の年代測定について -アミノ酸年代法の検討- 日本地球化学会 1992 東京 Oct. 1-3