

XAD-2樹脂処理による同位体分別について

南 雅代・池田晃子

(名古屋大学年代測定資料研究センター)

1. はじめに

哺乳類動物の骨・歯・牙などの¹⁴C年代測定に際しては、それらから抽出したコラーゲンをを用いて測定するのが一般的である。しかし、風化が進んで変質している化石骨の場合は、骨以外からの炭素の汚染を受けて若返りの年代を示す例が見られる(沢田ほか, 1992; 中村ほか, 1996)。それに対し、XAD-2樹脂という吸着ポリマーを用いる方法は化石骨試料からフミン酸、フルボ酸などの外来有機物を効果的に除去し、信頼度の高い¹⁴C年代を得るのに有効であることが報告されている(Stafford, et al., 1988; 南・中村, 1997; 1998)。しかし、XAD-2樹脂を用いることにより、同位体分別を起こし、試料中の炭素・窒素同位体比に変化が生じている恐れがある。コラーゲンの炭素・窒素安定同位体比は動物が摂取した食資源の同位体比を反映するとされており、食性復元の手段として用いられている(van der Merwe and Vogel, 1978; DeNiro and Epstein, 1980)。信頼度の高い¹⁴C年代とともに、正しい炭素・窒素安定同位体比を得ることは、化石骨研究において重要なことである。本研究では、XAD-2樹脂処理が同位体比に影響を与えるかどうか調べるために、極めて保存状態のよい象牙試料に対し、化学処理法の異なるいくつかの成分について $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 値を測定した。

2. 試料調製

試料は、池田・中村(1997)において¹⁴C測定結果が報告されている"IVORY-1"を用いた。この試料は1.2N NaOHおよび1.2N HClで超音波洗浄したのみで、コラーゲン抽出を行っていないものである。"IVORY-1"からのゼラチンコラーゲン抽出の方法は、有田ほか(1990)によった。また、"IVORY-1"を6N HClで加水分解した後、XAD-2樹脂を用いてアミノ酸集合体を得る実験操作は南・中村(1997)に詳しい。ゼラチンコラーゲン成分(GC)、0.8NHClで脱灰のみした成分(DBP)、XAD-2樹脂を通して得られたアミノ酸集合体成分(XAD)、フミン酸・フルボ酸成分の各成分は酸化銅、銀線とともにバイコール管に真空封管して850℃に加熱し、生じた気体を真空ラインを用いて精製してCO₂、N₂を得た(南ほか, 1998)。気体用質量分析計(Finnigan MAT-252)により $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 値を測定し、また、CNコーダー(柳本製、MT-700)により炭素および窒素含有量を測定した。

3. 結果

表1に象牙試料の各成分の炭素・窒素含有率、C/N比、炭素・窒素同位体比を示した。"IVORY-1"のデータは、池田・中村(1997)から引用した。

表1 象牙試料の炭素・窒素含有率、C/N比、炭素・窒素同位体比
 Table 1 Carbon and nitrogen content, C/N ratio, carbon and nitrogen isotopic composition of an ivory sample.

Fraction analysed	C content (%)	N content (%)	C/N ratio	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{AIR}}$ (‰)
IVORY-1 ¹⁾	16.6	5.6	3.0	-25.4	-----
GC ²⁾	44.6	15.7	2.8	-25.4	11.3
DBP ³⁾	50.2	16.3	3.1	-25.5	11.2
XAD ⁴⁾	35.5	12.7	2.8	-24.4	11.5
F ⁵⁾	1.60	0.19	8.6	-25.1	8.2
XAD-2 resin	68.0	nd.	----	-29.0	nd.

- 1) Data from Ikeda and Nakamura (1997).
- 2) GC : Gelatin collagen fraction extracted by means of gelatinization.
- 3) DBP : Decalcified Bone Powder.
- 4) XAD : XAD resin-treated Hydrolysate fraction.
- 5) F : Fulvic and Humic acid fraction.

表1の結果から、コラーゲン抽出を行わないバルク成分、ゼラチンコラーゲン抽出成分、希塩酸で脱灰のみした成分の $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 値はほとんど変化していない。一方、XAD-2樹脂処理をしたアミノ酸集合体の $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は、上述の3成分とは明らかに異なり、 $\delta^{13}\text{C}$ 値は1‰、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は0.2‰大きくなっている。Stafford et al. (1988)はアキレス腱のコラーゲンについて、XAD-2樹脂を用いることによる同位体分別は、 $\delta^{15}\text{N}$ 値が0.1‰、 $\delta^{13}\text{C}$ 値が0.3‰と報告しており、今回の結果はそれよりも大きい。しかし、フミン酸やフルボ酸成分のC/N比が8.6という、コラーゲンが一般に示すといわれている 3.2 ± 0.5 の値 (Hare and von Endt, 1990) よりもかなり高い値を示していることから、この不純物を取り除いたために、XAD-2樹脂処理をしたアミノ酸集合体の $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 値がゼラチンコラーゲンとは異なったとも考えられる。コラーゲン抽出を行わないバルク成分とゼラチンコラーゲン抽出成分とで $\delta^{13}\text{C}$ 値が全く変化しないという結果も疑問が残り、ゼラチンコラーゲンの $\delta^{13}\text{C}$ 値に問題がある可能性もありうる。今後、XAD-2樹脂処理が同位体比に与える影響を明確にするには、コラーゲンあるいはアミノ酸の標準試薬を用いて同様の比較実験をする必要があると思われる。

XAD-2樹脂は化石燃料の石油から合成されたもので、 $\delta^{13}\text{C}$ は-30‰に近い値を示す。XAD-2樹脂処理の過程で抽出成分に樹脂が混入してくると重大な汚染となるが、XAD-2樹脂処理をしたアミノ酸集合体の $\delta^{13}\text{C}$ 値はゼラチンコラーゲンの値に比べて高くなっていることから、混入による影響はないと考えられる。

引用文献

- DeNiro, M. J. and Epstein, S. (1980) Influence of diet on the distribution of nitrogen isotopes in animals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 341-351.
- Hare, P. E. and von Endt, D. (1990) Variable preservation of the organic matter in fossil bone. Annual Report of Director of the Geophysical Laboratory, Carnegie Institute, Washington, 1989-1990, Geophysical Laboratory, Washington D.C., 115-118.
- 池田晃子・中村俊夫 (1997) コラーゲンを含む試料の簡便な調製. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告, **VIII**, 254-257.
- 南 雅代・中村俊夫 (1997) 骨化石試料に対する信頼度の高い¹⁴C年代、炭素同位体比測定を試み. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告, **VIII**, 247-253.
- 南 雅代・青木浩・中村俊夫 (1998) 名古屋大学年代測定資料研究センター・MAT-252における窒素安定同位体比測定について. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告, **IV**, -.
- 南 雅代・中村俊夫 (1998) 化石骨のアミノ酸抽出とその¹⁴C年代. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告, **IV**, -.
- 中村俊夫・大塚裕之・奥野 充・太田友子 (1996) 東シナ海の大陸棚および琉球弧の海底から採取された哺乳類化石の加速器質量分析法による¹⁴C年代測定. 地学雑誌, **105**, 306-316.
- 沢田 健・有田陽子・中村俊夫・秋山雅彦・亀井節夫・中井信之 (1992) 加速器質量分析計を用いた¹⁴C年代測定による野尻湖層の編年. 地球科学, **46**, 133-142.
- Stafford, T. W. JR., Brendel, K. and Duhamel, R. C. (1988) Radiocarbon, ¹³C and ¹⁵N analysis of fossil bone: Removal of humates with XAD-2 resin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 2257-2267.
- van der Merwe, N. J. and Vogel, J. C. (1978) ¹³C content of human collagen as a measure of prehistoric diet in Woodland North America. *Nature*, **276**, 815-816.

Isotope fractionation by XAD-2 treatment

Masayo MINAMI and Akiko IKEDA

(Dating and Materials Research Center, Nagoya University, Nagoya 464-8602, Japan)

Abstract

XAD-2 resin is considered the good materials to separate quantitatively the polar amino acids from the less polar fulvic and humic acids. To evaluate if XAD-2 treatment affects isotope values, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ were measured on bulk sample by a simple preparation, gelatin-collagen extracted by usual method, decalcified bone powder and XAD-purified hydrolysates from a modern well-preserved ivory sample "IVORY-1". Among three fractions of bulk, gelatin-collagen and decalcified ivory powder, there are almost no difference in both $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$. On the other hand, XAD-treated hydrolysate has apparently more positive $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values than the three fractions. However, it is doubt whether the result is due to isotope fractionation by XAD-2 treatment because the fulvic and humic contamination in the collagen might affect isotope values of bulk, gelatin-collagen and decalcified ivory powder. The C/N ratio in fulvic and humic phases is significantly more higher than collagen. In the next study, we have to study modern collagen standards or amino acid standards to evaluate if XAD-2 resin introduce isotope fractionation.