

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

原田 尚美・半田 暢彦

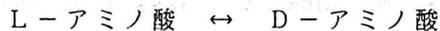
名古屋大学 水圏科学研究所 〒464 名古屋市千種区不老町

【はじめに】

海底堆積物中の生物性炭酸塩殻は、種類により特徴的な有機物組成を持ち、なかでも蛋白質は殻の鑄型として働くと報告されている [1、2]。特に有孔虫殻は酸性アミノ酸を中心に β -sheet 構造を成し、有機物は炭酸カルシウムにより外界から保護され保存が良いため、続成作用等の研究に多用されてきた。本研究では有孔虫殻内で生じるアミノ酸のラセミ化反応を利用した年代測定法の確立を目的としている。

一般に堆積物の年代測定法として ^{14}C や ^{210}Pb 、U-Th、K-Ar、 ^{10}Be 法など様々な方法があるが、適用される年代スケールはかなり限定される。アミノ酸のラセミ化反応年代測定法は、適用可能年代が数千年から数百万年と若い方で幅広くしかも極微量 (μg オーダー) で分析可能でその方法も簡便という利点がある。

一部を除く生体のアミノ酸は L 体で、生物の死後、時間とともに一定の速度で D 体へ変化する。



このときラセミ化反応速度定数 (k) は、アミノ酸の D/L 比とそれに対応する年代 (t) が決まると以下の式で求めることができる。

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

ここで温度が一定ならばラセミ化反応の進行は時間に依存し、深海底 ($2 - 3^\circ\text{C}$) では数百万年までの測定が可能である。そこでラセミ化反応速度が比較的大きいアスパラギン酸の D/L 比の鉛直分布に ^{14}C 法による時間軸をいれ、(1) 式より k 値を求めたのでここに報告する。

【試料と方法】

試料は 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採取された (Fig.1)。本研究で分析に共したのは、SC-8 ($5^\circ 00.6' \text{N}$, $156^\circ 08.6' \text{E}$, 水深 3604m) および SC-9 ($0^\circ 17.5' \text{S}$, $158^\circ 06.7' \text{E}$, 水深 2226m) の試料で各々 1 または 0.7cm ごとに切断しその一部をふるい、有孔虫を分離し、砕き、超音波洗浄を行ない、塩酸処理洗浄後、アミノ酸の異性体分析をおこなった。

有孔虫の ^{14}C 測定用の試料調整は、中井、中村 (1983) [3]、中村、中井 (1983)

[4] および 北川ら (投稿中) の方法で行なった。SC-9については有孔虫を塩酸処理洗浄後、約200mgを真空ライン中で450℃で1時間前焼きした後、800℃で1時間の熱分解を行ない、2度の精製の後CO₂とした。これを真空中で金属マグネシウムを用いて、非晶質元素状炭素に還元し、塩酸で洗浄後乾燥させ、C-Ag (1:2) ペレットとした。SC-8については、有孔虫試料約15-20mgを真空ライン中で前者同様前焼きし、800℃で5-6分熱分解を行ない、精製の後CO₂とした。このCO₂を、あらかじめ水素で還元しておいた純鉄1-2mgの入った石英管に水素と共に封入し、650℃で約3時間還元し、鉄の上にグラファイト

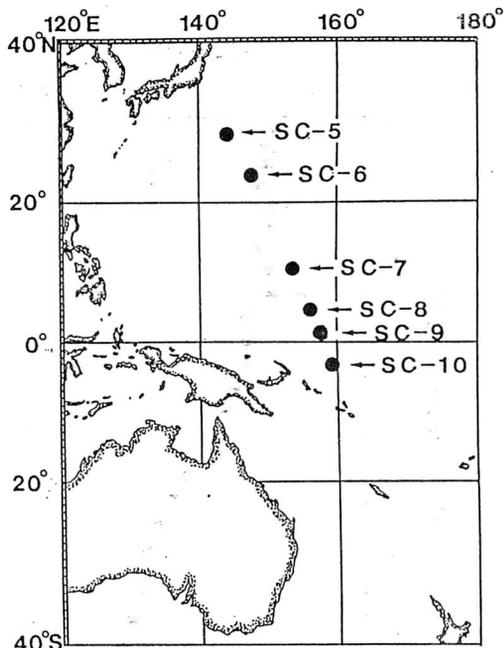


Fig.1 Location map

として吸着させた。そして手動プレス器でターゲットホルダーにつめた。SC-8、9とも、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、1.8 MVのターミナル電圧で¹⁴C/¹³C比を測定した。また、¹⁴C年代値の算出には、半減期5570年を用いた。有孔虫は個体の大きさが非常に小さく、炭素1-2mg集めるのに浮遊性有孔虫で1000個も要する。このため有孔虫殻のような微小試料の¹⁴C年代測定に果たすAMSの貢献度は大きいといえる。

【結果と考察】

SC-8,9のアスパラギン酸のD/L比及び、¹⁴C年代の鉛直分布をそれぞれFig.2, 3に示す。両者とも深さとともにD/L比、¹⁴C年代が直線的に増加し、相関も良い。SC-8に関してはD/L比、¹⁴C年代共に表層約10cmにわたり、バイオターベーションを受けた層が存在したが、SC-9にははっきりとは見られなかった。尚、両コアの表層と底層の年代はTable 1に示す。

本研究における¹⁴C年代測定の目的は、ラセミ化反応速度定数を求めることと、その定数より求めたラセミ化反応年代の検証にある。そこでD/L比と¹⁴C年代の結果より、SC-8,9のk_{asp} (アスパラギン酸のラセミ化反応速度定数)を(1)式よりもとめた。

$$\text{SC-8} : 0.66 \times 10^{-5} / \text{yr}$$

$$\text{SC-9} : 1.01 \times 10^{-5} / \text{yr}$$

上値よりSC-8の方が値が小さく、ラセミ化反応の進行が遅いことが分かる。両試料のD/L比と¹⁴C年代の対応をFig.4に示す。SC-8,9共に、D/L比と¹⁴C年代の相関は非常に良く、特にSC-9では値のバラつきがほとんど見られなかった。SC-8と9の傾

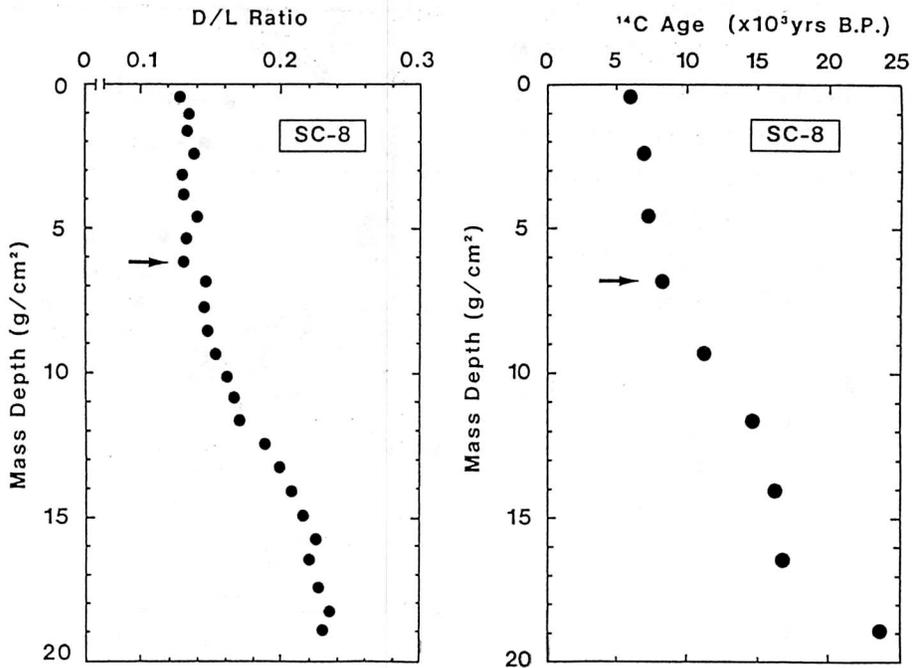


Fig.2 ^{14}C age and D/L ratio of foraminiferal tests ,as a function of mass depth in sediment collected at SC-8.

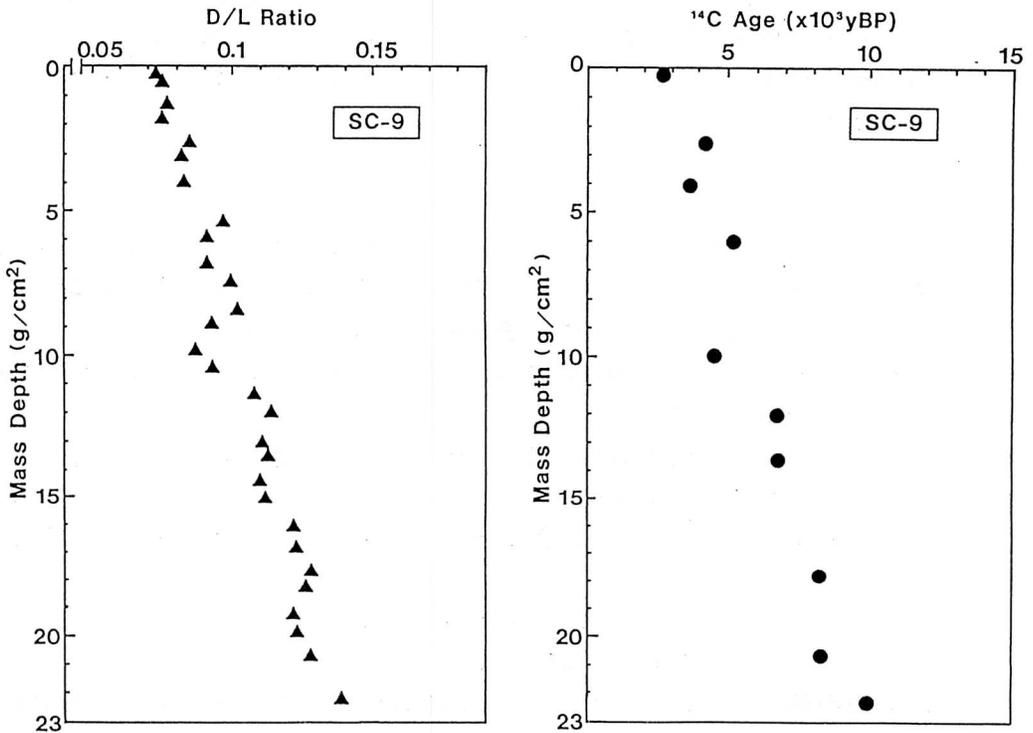


Fig.3 ^{14}C age and D/L ratio of foraminiferal tests ,as a function of mass depth in sediment collected at SC-9.

Table 1 ^{14}C Age of the core samples collected at SC-8 and SC-9 in the Solomon rise of the Western North Pacific

Core No.	Water Depth (m)	Depth in Sediment (cm)	^{14}C Age (yBP)	Sediment Sp.
SC-8	3604	0 - 1	5980 \pm 150	Calcareous ooze
		24 - 25	23600 \pm 340	
SC-9	2226	0 - 0.7	2670 \pm 90	Calcareous ooze
		29.4 - 30.7	9920 \pm 130	

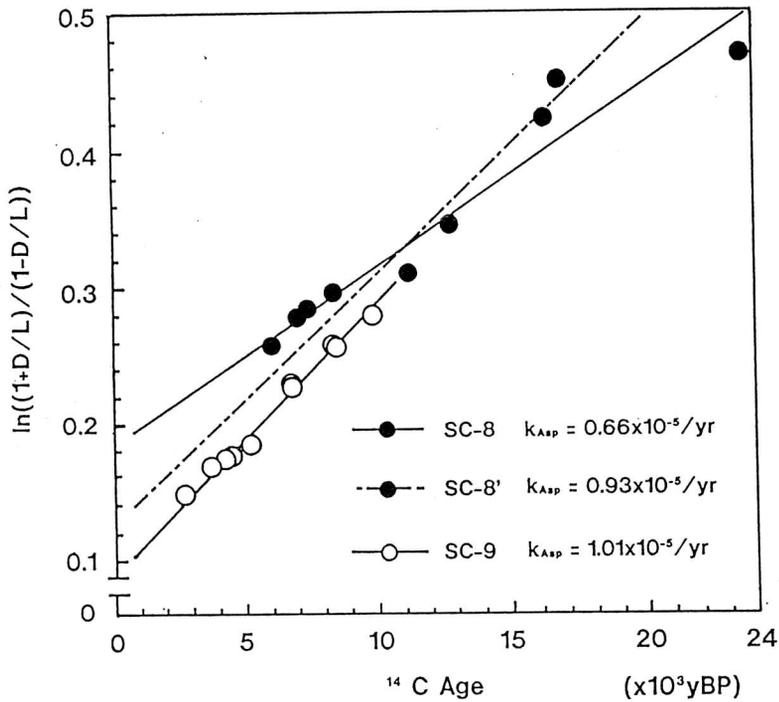


Fig.4 Correlation of aspartic acid isomer ratio vs. ^{14}C age in SC-8 and 9

きが異なるのは、ラセミ化反応速度定数に差があるためで、原因として温度効果、有孔虫の種類組成の違い等が考えられる。また、両試料とも切片を持つが、その値にかなりの差が見られ、第一にバイオターベーションの影響の大小が反映されたと思われる。他にも堆積してからの有孔虫の種による殻の溶解度の違い、試料の加水分解中のラセミ化反応の進行、再堆積等が考えられる。前者2つの点については、本試料が2-3万年オーダーと、有孔虫種の差が影響を与えるほど古い試料ではないこと、分析条

件を一定に保っていることなどから、重要ではないと思われる。また、再堆積についてはそれが生じた証拠を見出すことは困難であり詳細は不明である。

温度効果とラセミ化反応速度定数について

ラセミ化反応法を年代測定の手段として確立させるためには、各試料について独自にラセミ化反応速度定数を求めるのではなく、もとになる定数を1つ決め、それを用いて他の試料の年代算出が可能となる必要がある。本試料では、同じk値を持たないことから、どちらかあるいは両方のk値が基本となる値から逸脱している可能性が大きく、温度効果の影響が考えられる。SC-8と9は緯度的に約5°離れており水深で約1000mの差がある。水温は、SC-8で1.54℃、SC-9は未測定だがSC-7と8の水深2000mの水温を参考にすると、2.01-2.21℃であった。SC-8はk値、水温とも既知であるので、温度と化学反応速度の関係を示すアーレニウスの式

$$A = A_0 \exp(-E_A/RT) \quad (2)$$

に代入してA₀(頻度ファクター)を求め、SC-9のk値とから、SC-9の水温を算出した(Table 2)。(2)式でAはk_{A^{SP}}、E_Aはここではアスパラギン酸の活性化エネルギーを示し、Rは気体定数、Tは絶対温度である。

結果は、3.37℃と実際の水温より高すぎると思われ、温度以外の効果がSC-8と9のk値の差に影響を与えていると考えられる。Fig.4のSC-8において、本来ならば1点に集中するはずの混合層内の4点が試料のばらつきのために散在し、最深部の1点とともに直線の傾きに大きな影響を与えている。そこで混合層内を1点で代表させ、最深部の1点を除いて直線を引き、新しくSC-8のk値を求めると0.93 x 10⁻⁵/yrとSC-9の値にほぼ近づき、再度SC-9の水温を求めると1.92℃と参考値に近い値をとった(Table 2)。さらにSC-8の最深部の1点は、¹⁴C年代に比較してラセミ化反応があまり進行していないことを示した。¹⁴C年代から推測すると最後の氷期-間氷期サイクル

Table 2 Racemization rate constant (k^{A^{SP}}) and Water temperature of the core samples collected at SC-8 and SC-9

Core No.	k _{A^{SP}} (yr ⁻¹)	Water Temperature (°C)
SC-8	0.66 x 10 ⁻⁵ (0.93 x 10 ⁻⁵)	1.54
SC-9	1.01 x 10 ⁻⁵	2.01 - 2.21* (1.92)**

* Water temperature of 2000m depth at SC-7 and SC-8

** Calculated value

ルにかかり、この時期急激な水温の低下が生じたため、ラセミ化反応速度が小さくなったのか、或いは分析誤差なのか詳細は検討中である。一方、SC-9の試料は最深部で約9900年と堆積速度がSC-8より大きく完新世のみを記録し、温度の変化はほとんどなかったと思われ、算出されたk値 ($1.01 \times 10^{-5}/\text{yr}$) は有意な値といえる。

バイオターベーション効果について

Table 1 に示したように、SC-8,9とも表層年代が数千年オーダーで算出されたがSC-8は約6千年とかなり古い値となった。これはバイオターベーションの強弱が左右していると考えられる。ある一定の堆積速度で沈積する堆積物の表層では底生生物の攪乱により物質が均質化されている。この混合層における ^{14}C 濃度は新しく混合層に入ってくる量と壊変していく量とによって決まる。したがって混合層内の年代を見積もる式は以下のように示される。

$$t = 1/\lambda \ln(1 + \lambda \tau) \quad (3)$$

ここでtは混合層内の ^{14}C 年代、 λ は ^{14}C の壊変定数、 τ は混合層中の堆積物の滞留時間を示す。また、滞留時間は混合層厚を堆積速度で割ることにより求められる。

SC-9では、はっきりとみられないがSC-8では約10cmの混合層がみられる。堆積速度を $1.3 \times 10^{-3} \text{cm/yr}$ とすると (Fig.2 より)、SC-8の混合層内の ^{14}C 年代は(3)式より5440年と算出された。同様に、ラセミ化反応年代を $k=0.66 \times 10^{-5}/\text{yr}$ で求めると7500年であった (Table 3)。

ここで、ラセミ化反応年代が ^{14}C 年代より古い値を示すのは、 ^{14}C の壊変定数よりラセミ化反応の壊変定数(反応定数)が1ケタ小さく、バイオターベーションの反映のされかたに差が生じるためといえる。また、実際の計測値は ^{14}C 年代で6770年、ラセミ化反応年代が、9250年と計算値よりやや古い値であった。しかしながら、バイオターベーションをうけた層厚を正確に見極めることは困難であり、結果として年代のずれを生じたと思われる。

Table 3 Observed and calculated ages in mixed layer of SC-8

	Observed age (yBP)	Calculated age (yBP)		
	mean value in the mixed layer (10 cm)	mixed layer thickness (cm)		
		7	10	13
^{14}C age	6770	4150	5440	6560
D/L age	9250	5240	7500	9530

【おわりに】

SC-8及び9のラセミ化反応速度定数は、 $0.66 \times 10^{-5}/\text{yr}$ 、 $1.01 \times 10^{-5}/\text{yr}$ と求められた。両者は一致しなかったが、絶対年代としてラセミ化反応年代が使えないということではなく、SC-8のk値を再検討し、確かな値が決められるなら年代を見積もることは可能である。今後は、 ^{14}C 年代では評価され得ない、より古い試料へのラセミ化反応年代法の適用が期待される。

【参考文献】

- [1] Weiner, S. and Hood, L. *Science*, 190, (1975) 987-988
- [2] Weiner, S., Lowenstam, H.A. and Hood, L. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 73, (8) 2541-2545
- [3] 中井信之・中村俊夫, *Radioisotopes*, 32, 645-655
- [4] 中村俊夫・中井信之, *考古学と自然科学*, 16, 1-15

Study on chronology for marine sediment by racemization of amino acids
in the planktonic foraminiferal tests.

Naomi Harada and Nobuhiko Handa

Water Research Institute, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya 464-01

An aim of this work is to examine the applicability of the racemization reaction of amino acids in the planktonic foraminiferal tests for the age determination of the marine sediment from the deep ocean floor.

The sedimentary core samples (25-30cm in length) were collected from two sites (SC-8:5°N,156°E,3604m deep ; SC-9:0°,158°E,2226m deep) in the Equatorial Central Pacific by a box core sampler. The core samples were sliced into thin layer of the sediment with 1cm thick, from which foraminiferal tests were separated by using of the sieve with 60 mesh. The tests were analyzed for amino acid composition, D- and L- amino acid ratio and $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ ratio. Following results were obtained.

1) D/L ratio of aspartic acid and ^{14}C age tended to increase as increase in the depth from the top of the core samples, suggesting that D/L ratio of aspartic acid can be applied for the determination of age of the sediment samples.

2) Thus, racemization rate constant (k_{ASP}) of aspartic acid was calculated for these two core samples. $0.66 \times 10^{-5} \text{ yr}^{-1}$ and $1.01 \times 10^{-5} \text{ yr}^{-1}$ were obtained for k_{ASP} of SC-8 and SC-9 respectively.

3) Such difference in k_{ABP} between these two core samples are discussed from the points of the ambient water temperature and bioturbation.

口頭発表

- 1)原田尚美：海底堆積物に含まれる浮遊性有孔虫のアミノ酸組成について，日本海洋学会春季大会，1990.
- 2)原田尚美：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．日本地球化学会年会，1990.