



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	分子レベル放射性炭素年代測定法と地球化学・環境試料への応用
Author(s)	松本, 公平; MATSUMOTO, Kohei; 河村, 公隆 他
Citation	地球化学, 36(4), 149-159
Issue Date	2002-12-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/26211
Type	journal article
File Information	geochemj36-4.pdf



分子レベル放射性炭素年代測定法と地球化学・環境試料への応用

松本公平*, 河村公隆**, 内田昌男*, 柴田康行***

*海洋科学技術センター

〒237-0061 横須賀市夏島町 2 番地 15

**北海道大学低温科学研究所

〒060-0819 札幌市北区北 19 条西 8 丁目

***国立環境研究所

〒305-0053 つくば市小野川 16-2

Compound specific radiocarbon analysis and its application to various geochemical and
environmental samples

Kohei Matsumoto*, Kimitaka Kawamura**, Masao Uchida* and Yasuyuki Shibata***

*Japan marine science and technology center (JAMSTEC)

2-15, Natsushima-cho, Yokosuka 237-0061, Japan

**Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University

N19, W8, Kita-ku, Sapporo 060-0819, Japan

***National Institute for Environmental Studies (NIES)

16-2, Onogawa, Tsukuba 305-0053, Japan

A method of compound specific radiocarbon analysis (CSRA) has recently been developed. This method includes isolation of individual compounds by preparative capillary gas chromatography, preparation of graphite target for individual compounds, and ^{14}C measurement by accelerator mass spectrometry. Since the first report by Eglinton et al. (1976), this CSRA method has been applied to various geochemical and environmental samples. In this paper, we review the principle and procedures of the new technique and the recent results obtained by the application of CSRA method to geochemical samples. We also discuss the significance and future perspectives of CSRA method in the fields of geochemical and environmental studies. So far, the CSRA method has been applied to marine sediments, oils, soils and atmospheric aerosols. Based on the CSRA studies, different geochemical processes have been discussed including an origin of individual organic compounds, the way microbes use the substrates in sediments, and a long-range atmospheric transport of aged organic compounds from source regions. Although the reports associated with CSRA are still very limited, we suggest that this method would become more important in the future geochemical and environmental studies.

要旨

地球化学の新たな手法として、分子レベルの放射性炭素年代測定法 (CSRA) が分取キャピラリーガスクロマトグラフィーや加速器質量計 ^{14}C 分析のためのマイクロスケールのグラファイトターゲット前処理技術の開発により可能になった。Eglinton et al. (1996)による報告以来、この新しい手法は、今日までに様々な地球化学的試料に応用された。我々は、この方法の原理と基本的な操作法、地球化学的試料への応用例をレビューする。さらに、これらの将来的な展望も議論する。これまで CSRA 法は、海洋堆積物、石油、土壌、大気エアロゾル試料に応用されてきた。その結果、個々の有機分子の起源、堆積物中における微生物の用いた基質の種類等の議論、また大気エアロゾル中の長距離輸送経路の議論等、従来議論されてこなかった地球化学的プロセスが CSRA 法によって明らかになってきた。こうした研究例は少ないながらも、CSRA 法のバイオマーカーへの応用は、重要な地球化学的手法になると思われる。

Key Words: compound specific radiocarbon analysis (CSRA), ^{14}C ages, biomarkers, preparative capillary gas chromatography (PCGC), accelerator mass spectrometry (AMS)

キーワード：分子レベル放射性炭素年代測定、 ^{14}C 年代、バイオマーカー、分取キャピラリーガスクロマトグラフィー、加速器質量分析計

1. はじめに

Libby が放射性炭素(^{14}C , 半減期 5740 年)を発見し, ^{14}C を用いた年代測定法を確立して以来 (Anderson and Libby, 1947), この方法は過去 5 万年前後までの地球科学的, 考古学的試料に対して広く使用されてきた. 1970 年代になって加速器質量分析法(accelerator mass spectrometry; AMS)の開発 (Muller 1977)と, それに伴う試料の微量化によって, ^{14}C 年代測定法の応用範囲はさらに広がった (例えば, 増澤, 1998 ; 兼岡, 1998 ; Bradley, 1999). 放射性炭素は, 宇宙線 (中性子) と窒素原子との核反応によって地球上層大気で生成されるが, ^{14}C 原子は水酸基ラジカルによって速やかに酸化され ^{14}CO になる. ^{14}CO は, 更に, $^{14}\text{CO}_2$ に酸化される. この放射性炭素を持つ二酸化炭素は, 大気の混合によって対流圏にまで降下し, 地球表層での炭素循環の系に組み込まれる. 放射性炭素は植物による光合成に使われ, 最終的に生物体の一部となる. 炭素は生物にとって最も重要な元素の一つであり, 有機物を構成する基本骨格であることから, 生物地球化学および有機地球化学にとっても同様に重要である. AMS による放射性炭素年代測定は, 生物が関わる地球化学試料に年代軸を挿入する手段として広く使われている.

古海洋学の分野では, 放射性炭素年代測定は堆積物中の有孔虫殻の測定などに利用され, 過去約 5 万年程度 of 古環境を理解する上で, これらのツールとしての有用性は十分に実証されてきた. それに対して, 有機物の放射性炭素分析に関しては, 有孔虫殻等の炭酸カルシウムが存在しない場所の年代測定以外は報告例が非常に少ない (例えば, Nakatsuka et al., 1995). その理由として, 有機物の起源に関する問題があげられる. 沿岸域の堆積物では, 陸源物質の混入が避けられないために, 有機炭素の ^{14}C は誤った年代値を与えてしまう可能性が考えられる. また, 湧昇域を除いた外洋では堆積速度が非常に遅く, また外洋堆積物の有機物含有量は一般に非常に低いことから, ^{14}C 測定に必要な十分量の有機物を得ることは難しい. そのために年代軸を挿入するための有機物の ^{14}C 測定は, 有孔虫の ^{14}C 測定を上回るほどの利点は期待できなかった.

Eglinton et al. (1996)は, 分取キャピラリーガスクロマトグラフィーと AMS を併用することによって, 有機物の放射性炭素濃度を分子レベルで行うことを可能に

した. この方法は分取ガスクロマトグラフィーによる目的有機分子の単離と濃縮, その燃焼による CO_2 への変換とグラファイトターゲットの作成, 加速器質量分析計による ^{14}C の測定からなっている. この方法は高価な分析機器を使用し多大なコストが必要なことから, 現在のところ, その研究成果は米国ウッズホール海洋研究所, 国立環境研究所, 北海道大学低温科学研究所のグループに限られている. しかしながら, この方法は個別有機分子の ^{14}C 年代の情報を提供することから, 地球化学における新たな研究分野の開拓へつながる可能性が極めて高い. 本論文ではこれらの方法の原理, 装置, 分離操作を紹介するとともに, これまでの研究から明らかになった成果を概観し, 今後の展望について述べる.

2. 試料の分離, ターゲット作成と AMS による測定

2.1. 脂質の抽出と GC 分析

地球化学試料の脂質抽出法は有機地球化学の分野で一般に用いられている方法と同じである. ここでは, Matsumoto et al. (2001) の方法を以下に示す. ジクロロメタン, メタノール混合溶媒を用いて脂質を抽出し, 次に抽出物を 0.5 M 水酸化カリウム/メタノールを用いて鹼化を行う. 中性画分をヘキサン/ジクロロメタン (10:1) にて分離した残りの溶液を 6 M HCl にて酸性 ($\text{pH} = 1$) にした後, 脂肪酸をジクロロメタンを用いて抽出する. 次に, カルボン酸を 14 % 三フッ化ホウ素/メタノールによってメチルエステルに誘導体化した後にシリカゲルカラムクロマトグラフィーによってモノカルボン酸メチルエステルのみを分離する. 脂肪酸の同定, 定量はオンカラムインジェクター付きガスクロマトグラフ (GC カラム: HP-5 フェーズドシリカキャピラリーカラム, カラム長 30 m, 内径 0.32 mm, 膜厚 0.25 μm) によって行う. GC カラムオープンの昇温プログラムは 70-120 $^{\circ}\text{C}$ まで 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 120-320 $^{\circ}\text{C}$ まで 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ である. その後, 320 $^{\circ}\text{C}$ で 20 分間保持する.

2.2. 分取キャピラリーGC による個別有機分子の単離と濃縮

個別分子レベル放射性炭素年代測定を可能にするために分取キャピラリーGC システム (PCGC システム) を用いる. この装置は自動冷却注入システム (CIS4),

メガボアカラム (HP-5, カラム長 30 m, 内径 0.53 mm, 膜厚 1.5 μm), 分取フラクションコレクター (PFC) などからなる (Fig. 1). 1 回の注入量は, 50 μl 容量の注入針を用いた場合, 0.1~50 μl まで設定可能である. Matsumoto et al. (2001) ではヘキサンに溶かした試料 25 μl をオートサンプラーを用いてくり返し注入している. 25 $^{\circ}\text{C}$ で試料を注入したあとの CIS4 は 25 $^{\circ}\text{C}$ で 30 秒間保持した後, 12 $^{\circ}\text{C}/\text{sec.}$ で 300 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し 2 分間保持する. GC カラムの温度は 50 $^{\circ}\text{C}$ で 1 分間保持した後, 120 $^{\circ}\text{C}$ まで 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, 310 $^{\circ}\text{C}$ まで 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ で昇温し, 310 $^{\circ}\text{C}$ で 20 分間保持する. キャリアガスとして超高純度ヘリウムを使用する. GC カラムで分離された化合物のうち 1 % を四方バルブで分離して FID 検出器に導入し, 化合物ピークの同定, モニターに供する. 残りの 99 % は PFC に導入し, 個別有機化合物として捕集する. 分取 GC への試料注入を 60-100 回くり返すことにより, 100 μg 程度の個別有機化合物を単離することができる. 目的の化合物 (この場合は脂肪酸メチルエステル) を, 7 本の冷却 U 字管でそれぞれ回収する.

Fig. 2 に Matsumoto et al. (2001) による大気エアロゾル QFF1969 試料から分離した脂肪酸メチルエステルの PCGC 分析前と後におけるガスクロマトグラムを示す. C_{28} - C_{32} 脂肪酸 (純度 94 %) を除いて純度は 98-100% と非常に高い. PCGC で分離した個別脂肪酸の画分は, GC カラムブリードであるシロキサンを含んでいるので, それらを除去するために, シリカゲルカラムによる処理を行う必要がある. カラムブリードの除去は, それぞれのメチルエステルの画分をパスツールピペット内に充填した長さ 4.0cm, 直径 6mm のシリカゲルカラムに添加したのち, n-ヘキサン/ジクロロメタン(2:1, 3ml) でシロキサンの画分を溶離することにより行う. その後, 脂肪酸メチルエステルを n-ヘキサン/ジクロロメタン(1:2, 5ml) でカラムより溶離し回収する (Kawamura, 1995).

2.3. グラファイトターゲットの作成と AMS 測定

分離した脂肪酸メチルエステルをヘキサンに溶かして, あらかじめ加熱処理して有機物を除去した外径 9 mm の石英管 (長さ約 30 cm) に移し, 40 $^{\circ}\text{C}$ で約 3 日間放置し, 有機溶媒 (n-ヘキサン) を蒸発により取り除く. 次にこの石英管に酸化銅 (500 mg) を加える. 真空ポンプを用いて石英管の内部を真空にした状態で,

石英管を封管する。次に石英管を 800 °C, 4 時間加熱し, 脂肪酸メチルエステルを二酸化炭素に変換する。この二酸化炭素をグラファイトターゲット生成真空ライン上で精製したのち, 鉄触媒(約 1 mg)を含む石英管 (外径 6 mm, 長さ 5 cm)に移す。これを, 水素雰囲気下で 670 °C, 4 時間反応させ, 二酸化炭素をグラファイトに還元する (Fig. 3)。作成したグラファイトターゲットを AMS 測定用のカートリッジにセットし, イオンビームを照射する。生成した ^{14}C イオンを AMS の検出器にてカウントする。

誘導体化を行う脂肪酸等の ^{14}C を計算する場合, 脂肪酸メチルエステル全体の ^{14}C から, メチルエステルの部分のみの ^{14}C 値を, 以下に示すマスバランス式により求める。

$$n \cdot \Delta^{14}\text{C}_{\text{FA}} = (n+1) \cdot \Delta^{14}\text{C}_{\text{FAMe}} - \Delta^{14}\text{C}_{\text{Me}}$$

n は脂肪酸の炭素数, $\Delta^{14}\text{C}_{\text{FA}}$ は求める脂肪酸の $\Delta^{14}\text{C}$ 値, $\Delta^{14}\text{C}_{\text{FAMe}}$ は測定した脂肪酸メチルエステルの $\Delta^{14}\text{C}$ 値, $\Delta^{14}\text{C}_{\text{Me}}$ はメチルエステル部分の $\Delta^{14}\text{C}$ 値である。 $\Delta^{14}\text{C}$ 値は以下の式から求める。まず, 年代測定試料の ^{14}C 濃度は標準物質との同位体比の差を千分偏差で表す。

$$\delta^{14}\text{C} (\text{‰}) = [({}^{14}\text{C} / {}^{12}\text{C})_{\text{sample}} / ({}^{14}\text{C} / {}^{12}\text{C})_{\text{standard}} - 1] \times 1000$$

$\delta^{13}\text{C}$ 値も同様に

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = [({}^{13}\text{C} / {}^{12}\text{C})_{\text{sample}} / ({}^{13}\text{C} / {}^{12}\text{C})_{\text{standard}} - 1] \times 1000$$

それぞれの標準物質は ^{14}C については米国 NIST 標準試料脂肪酸から得た ^{14}C 濃度を 1950 年における年代に換算した $^{14}\text{C} / {}^{12}\text{C}$ 比を持つものとして用いられている。 ^{13}C については, Pee Dee Belemnite 試料の $^{13}\text{C} / {}^{12}\text{C}$ を標準として表している。

こうして得られた $\delta^{13}\text{C}$ 値から年代値を計算するには同位体効果の補正を行う必要がある。年代測定の標準物質として古くから木材が使われてきたので, この補正にも平均的木材の $\delta^{13}\text{C}$ 値 -25 ‰ を用いる。以上の手順により, $\Delta^{14}\text{C}$ を以下のよう求める。

$$\Delta^{14}\text{C} (\text{‰}) = \delta^{14}\text{C} - 2 (\delta^{13}\text{C} + 25) \times (1 + \delta^{14}\text{C} / 1000)$$

2.2 分析法の検討

Eglinton et al. (1996) はオフラインで行う GC-AMS の分析法の検討を詳細に行

った。彼らは、まずはじめに、GC カラムの保持時間の再現性の検討を行った結果、保持時間の誤差は n-C₂₅ から n-C₃₃ 奇数アルカンに対して 0.018 分から 0.032 分であることを報告している。高分子側の保持時間の再現性が若干悪くなる傾向にあった。次に PCGC における個別有機化合物の回収率の検討も行い、PCGC 分析を通して概ね 80%以上の回収率であることを確認した。

更に、彼らは PCGC 分析の前と後において目的化合物の $\delta^{13}\text{C}$ 値がどのくらい変化しうるかを検討した。これは $\Delta^{14}\text{C}$ 値の誤差は $\delta^{13}\text{C}$ 値の約 2 倍となることから、間接的に ^{14}C 値に与える影響を評価することにもなる。その結果を Fig. 4 に示す。中央の点線が $\delta^{13}\text{C}_{\text{trap}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{init}}$ の直線である。結果は最大でも ^{13}C において 5 %弱であった。これは ^{14}C に与える誤差としては AMS の誤差の範囲内であり、十分に実用可能であることを意味している。

3. CSRA 法の地球化学・環境試料への応用

これまでの有機分子レベル ^{14}C 分析の地球化学試料への応用例は大別すると 2 つに分けられる。第一は、 ^{14}C を用いた有機物の起源推定である。前述したように分子レベル $\delta^{13}\text{C}$ 分析と組み合わせることで詳細な起源推定を行うことが可能となる(Pearson et al., 2000; Uchida et al., 2000; Uchida et al., 2001; Matsumoto et al., 2001)。第二は ^{14}C 分析を用いたソースエンドメンバーから地球化学試料への寄与を定量的に見積もることである(Pearson and Eglinton 2000)。 ^{14}C は炭素固定から脂質合成に関する同位体分別に依存せず純粋に年代を示すため、これらの定量的な見積りが可能となる。

3.1 $\Delta^{14}\text{C}$ によるバイオマーカーの起源の推定

バイオマーカーの $\Delta^{14}\text{C}$ による起源の推定に関する最初の報告は Eglinton et al. (1997)により行われた。彼らは、黒海、アラビア海表層堆積物中の種々のバイオマーカーとともに、その ^{14}C 測定をした。黒海では、河川からの陸源有機物の流入が活発であること、アラビア海では、有機化合物の供給が季節風(モンスーン)によって変動すること、更に、バイオマーカーの ^{14}C 濃度が化合物毎に大きく変動することが見いだされた。黒海では個別有機化合物の年代は概ね千年前後を示

し、新しい二酸化炭素を用いて光合成を行った藻類や高等植物に由来する有機物が堆積したことがわかった。一方で、 C_{23} , C_{25} , C_{27} n-アルカンは全有機炭素(TOC)に対して6千年から9千年ほど古い年代を示した。これらは化石燃料の混入を示唆する結果である。これらの寄与率は、概ね9%と計算された。アラビア海の堆積物では、主に珪藻由来とされる highly branched isoprenoid (HBI) の1つである C_{25} HBI が、約200年という非常に若い年代を示した。Eglinton et al. (1997)はこの年代について、核実験後に生産された HBI が堆積後に鉛直混合したか、あるいはモンスーンによる季節変動等で溶存無機炭素(DIC)の $\Delta^{14}C$ が季節で異なり、そのため ^{14}C や ^{13}C が異なった、のどちらかであると解釈している。炭化水素の一種であるホパンやn-アルカンの存在は石油からの汚染の寄与があることを示唆している。

日本における個別有機物の ^{14}C 濃度の最初の報告はUchida et al. (2000)によって行われた。彼らは東京湾三番瀬で採取した表層堆積物から脂肪酸を抽出し、それらの ^{14}C 測定を行った。それによると、海洋バクテリア、藻類起源と考えられる iso C_{15} , anteiso C_{15} 脂肪酸(+11 ‰), $C_{16:1}$ 脂肪酸(-101 ‰), $C_{16:0}$ 脂肪酸(+65 ‰)は概ね現代の値を示したのに対し、陸上高等植物由来である C_{22} 脂肪酸は非常に古い年代を示した(-873 ‰)。これは全有機炭素の $\Delta^{14}C$ 値(-464 ‰)よりもさらに古い。

彼らは、同じ方法を三陸沖海洋表層堆積物に対して用いた。その結果、三陸沖堆積物中の脂肪酸は三番瀬表層堆積物試料の結果と同様で、陸上高等植物に特有の C_{24} , C_{26} , C_{28} 脂肪酸の放射性炭素年代がそれぞれ、2550, 2900, 3250年であり、 C_{16} , C_{18} 脂肪酸（それぞれ1828, 528年）よりも古いことがわかった。陸上高等植物由来であるこれらの有機物は大気経由か河川経由のどちらかが考えられるが、最近の ^{14}C の研究によると河川経由の有機炭素の年代は古いことが示されている(Raymond and Bauer, 2001)。Uchida et al. (2000)の結果は、この研究報告と矛盾しない。

Pearson et al. (2000)は、サンタモニカ海盆とサンタバーバラ海盆におけるステロールの ^{14}C 年代を報告した。これによると、前者でのステロールの $\Delta^{14}C$ は核実験前において-102 から -59 ‰の範囲で変化し、平均は-75 ‰であった。核実験後

の値は平均すると前者では+62 ‰，後者では+69 ‰であった。またこの年代は有孔虫の炭酸カルシウム殻の年代とも一致する。このことから彼らは、海洋藻類バイオマーカーは堆積物層の年代決定に際して優れたプロキシとして使えることを提案している。

Pearson et al. (2001)は、同コアでバイオマーカーの起源を詳細に論じた。以下に彼らの結果を紹介する。C₁₆、C₁₈ 脂肪酸、ダイノステロール、C₁₆ 脂肪族アルコール、ステロールなどの海洋藻類由来と考えられる有機化合物は核実験の前と後の堆積物層において概ね有孔虫年代と一致する (Fig. 5)。C_{18:1 ω7} 脂肪酸 (バクセン酸) は *Beggiatoa spp.*, *Thioploca spp.* などの硫黄酸化バクテリア由来であることが示唆されている。これらの生物種は環境により独立または従属栄養的な生息形態をとる。これらの $\Delta^{14}\text{C}$ は核実験後に+64 ‰の値を示した。この値は餌となる C₁₆ 脂肪酸と似ているため、従属栄養的な硫黄酸化バクテリアが多かったものと解釈している (Pearson et al, 2001)。

C₁₅、iso-C₁₅、anteiso-C₁₅ 脂肪酸の $\Delta^{14}\text{C}$ 値は核実験以降のもので+32 から+44 ‰を、核実験前の時代においては anteiso-C₁₅ 脂肪酸で-113 ‰を示した。これらの起源は硫酸還元バクテリア、グラム陽性バクテリア由来であると考えられている。これらが底層で化学独立的に生息しているものとする、基質として底層水の溶存無機炭素(DIC: -190 ‰)を用いるので-190‰となる。従属栄養的な生息形態をとる場合、表層で生産された脂肪酸などを餌にするので、表層 DIC の値を示す (-82 ‰)。よって-113‰を示した anteiso-C₁₅ 脂肪酸は、これらのマスバランスにより 10-30 ‰が化学独立系バクテリア由来であることが示唆された。

高分子脂肪酸について。C₂₄ 脂肪酸は核実験後で+62 ‰，核実験前で-69 ‰を示し、表層 DIC の $\Delta^{14}\text{C}$ とほとんど変わらない。これらの起源としては陸上高等植物が代表的であるが、ここではC_{24:1} 脂肪酸のバクテリアによる飽和化が示唆された。しかし、Pearson et al. (2001)の研究では、C₂₆ 脂肪酸の $\Delta^{14}\text{C}$ 値は低い。この理由はC₂₆ 脂肪酸とともに GC カラムのブリードにより溶出するシロキサン (カラム液相の分解物) の除去を行っていないためであると述べている。

ホパノールの $\Delta^{14}\text{C}$ は核実験後で+16 から+47 ‰を示したのに対し、核実験前で

は-134 から-96 %の値を示した。これらはいずれも表層 DIC よりも低く、化学独立栄養細菌が堆積物中の有機物を摂取していた可能性がある。また、ホパノールは好氣的条件で生合成されるため、無酸素化している底層ではなく、酸化的環境の海水中で生産された可能性も考えられる。anteiso- C_{15} 脂肪酸で考察した時と同様にマスバランスの計算をしたところ、化学独立系バクテリアの割合は 25-50 % と見積もられたので、 C_{15} 脂肪酸 (化学独立系バクテリアの割合 10-30 %) とは起源が異なる可能性を示唆した。

古細菌由来の脂質は全層を通して-141 %から-100 %とほぼ一致した値を示した。Pearson et al. (2001)は、これら古細菌が海洋深層において、DIC の独立的摂取を行っている可能性を指摘した。

3.2 大気エアロゾル試料への応用

Currie et al. (1997) は大気エアロゾル試料中の多環芳香族炭化水素 (PAH) の ^{14}C 濃度の測定を行った。GC クロマトグラムにおける UCM (unresolved compound mixture)を取り除いていないため、予備的な結果であるが、石油由来と思われる死んだ炭素(^{14}C を含まない炭素, dead carbon)は 86~92 %の寄与率を示した。

Matsumoto et al. (2001) は、大気エアロゾル中の脂肪酸の放射性年代測定を行い、その結果を世界で初めて報告した。Table 1 に、札幌で採取されたエアロゾル試料 (QFF1969) から分離した脂肪酸の $\Delta^{14}C$ 値、 ^{14}C 年代を PCGC 処理における純度、収量とともに示す。これらの結果は脂肪酸の ^{14}C 年代は非常に多様であり、現代の値から最大で約 5900 年の年代を示すことを明らかにした。 C_{16} 、 $C_{18}+C_{20}+C_{22}$ 脂肪酸の ^{14}C 年代は現代の値を示すことが明らかになった ($\Delta^{14}C > 0$)。この結果は海洋表層で生合成された新鮮な脂肪酸が海水中から大気に放出され、それらが試料採取地点まで大気輸送されてきたことを意味している (Kawamura et al., 1996a)。しかしながら QFF1969 試料中の C_{16} 脂肪酸の $\Delta^{14}C$ 値は高い値を示すとともに、それは核実験が行われた 1960 年から 1970 年代の大気二酸化炭素 $\Delta^{14}C$ 値とほぼ一致することがわかった(Levin et al., 1985)。よって、核実験の時代に生産された C_{16} 脂肪酸が何らかのプロセスを経て採取された大気試料に混入した可能性も否定できない。一方で、 $C_{24} - C_{34}$ 脂肪酸は 270 年から 5860 年の年代値を与えた。この結

果は、これらの脂肪酸が現在の植生（陸上高等植物）のワックス成分として大気に放出されたものではないことを意味している。また、得られた脂肪酸の年代は脂肪酸の炭素数によって異なっていた。これは起源となる陸上高等植物のソースが単一でなく、脂肪酸が地理的にも年代的にも異なったソースに由来していることを示唆している。

Matsumoto et al. (2001)は、全有機炭素の ^{14}C 測定は行っていないが、エアロゾルを有機溶媒によって抽出した後得られる酸性画分の残査として得られた、フミン酸様の物質について ^{14}C 測定を行った。その結果、その年代は 5000 年 (-470 ‰) を示し、 C_{24} 、 C_{26} 脂肪酸に近い値であることが確認された。こうした結果から、エアロゾル試料中には脂肪酸態だけでなく古い年代の炭素が他の有機化学形（おそらく、フミン酸やケロジェンなどの高分子有機物）として相当量含まれていると考えられる。

この古い炭素の起源として、試料採取地点付近の土壌の可能性がまず考えられた。Matsumoto et al. (2001)は、このエアロゾル試料が採られた北海道大学低温科学研究所の敷地内の土壌を採取し、そこから抽出した個別脂肪酸の放射性炭素年代を測定した。しかし、得られた結果はエアロゾル試料とは大きく異なっており、測定された土壌試料中のすべての脂肪酸の ^{14}C 濃度は現代の値を示した。これらの結果から、エアロゾル採取地点のローカルな土壌粒子は、大気エアロゾル試料中に見いだされた陸上高等植物起源の古い脂肪酸の起源としてはほとんど寄与していないことが明らかにされた。

この陸上高等植物起源の古い脂肪酸の起源として、Matsumoto et al. (2001) はアジア大陸から黄砂として大気輸送される土壌粒子の可能性を挙げた。黄砂は中国大陸からしばしば日本各地に飛来し、春から初夏にかけて北太平洋上で広く観測されている(Duce et al., 1981; Gagosian et al., 1982)。また、アジア起源の土壌粒子は遠く北極圏までも輸送される。Kawamura et al. (1996b) は、北極域のエアロゾル試料を分析し、4月から5月にかけて土壌起源の長鎖ジカルボン酸が急激に増大すること、その炭素鎖分布は中国の Loess（レス）試料と良い一致を示すことを報告し、流跡線解析の結果も併せて、中国大陸からの土壌起源有機物の大気輸

送を議論した。中国大陸の乾燥地帯にはレスが広く分布することが知られているが、これらは、古い土壌有機物粒子を含んでいる可能性がある。しかし、中国大陸のレス試料の ^{14}C 濃度の測定例は、今の所、報告例がない。

3.3 $\Delta^{14}\text{C}$ 値を用いた生物地球化学的炭素サイクルの定量的見積もり

個別有機分子の ^{14}C 分析は起源を特定するだけでなく、それらの起源となるエンドメンバーからの寄与の割合を、定量的に見積もることを可能にする。これまでは堆積物中における有機分子の存在量分布だけからは、定量的な有機化合物の挙動や変遷に関する議論は不十分な場合があった。例えば(1)ハプト藻が作り出すアルケノンのような、温度等の外的要因によって、生成する有機化合物の組成を変える生物種が存在すること、(2)初期続成作用により、有機化合物の組成変化が生じること、(3)分子の分布パターンだけでは他のエンドメンバーと区別が付かないこと、等の理由によるためである。分子レベル安定同位体比測定法の実現により、これらエンドメンバーの存在量分布、 ^{13}C 分布は重要視されつつある。しかし $\delta^{13}\text{C}$ 値分布についてもその解釈において複雑な場合が多い。 $\delta^{13}\text{C}$ 値は二酸化炭素濃度や基質となる $\delta^{13}\text{C}$ 値、細胞の成長速度等、 $\delta^{13}\text{C}$ 値は光合成、脂質生合成等の生物代謝プロセスによって大きく変動するために、これを用いた定量的評価も限定的である。

Pearson and Eglinton (2000)はこれら生物代謝プロセスに依存しない ^{14}C を用いてサンタモニカ海盆表層堆積物における n-アルカンの $\Delta^{14}\text{C}$ 分布をもとに起源の定量的解釈を試みた。それぞれの有機化合物に対して $\delta^{13}\text{C}$ のマスバランスの式が以下のように成り立つ。

$$\delta^{13}\text{C}_{i,j} \sum q_{i,k} X_{j,k} = \sum q_{i,k} X_{j,k} \delta^{13}\text{C}_{i,j,k}$$

同様に、 $\Delta^{14}\text{C}$ についても以下の式が成り立つ。

$$\Delta^{14}\text{C}_{i,j} \sum q_{i,k} X_{j,k} = \sum q_{i,k} X_{j,k} \Delta^{14}\text{C}_{i,j,k}$$

ここで、 q は有機化合物の存在量、 X は寄与率を表す。 i は有機化合物の種類、 j は試料の種類、 k はエンドメンバーの種類を表す。例えば、堆積物試料 j 中の C_{16} 脂肪酸は様々な起源を持つ。仮にこの $\delta^{13}\text{C}$ 値を -25‰ ($\delta^{13}\text{C}_{i,j}$) とする。 C_{16} 脂肪酸は海洋由来や陸上高等植物由来のものが混合している。それらエンドメンバーの

$\delta^{13}\text{C}$ 値がそれぞれ-20, -30‰ ($\delta^{13}\text{C}_{i,j,k}$) である場合, 寄与率は上記の式により, それぞれ, 50% ($X_{j,k}$)であると計算される. 堆積物試料 j 中の C_{16} 脂肪酸の量が仮に 200 ($\sum q_{i,k} X_{j,k}$) の場合は, 寄与率が 50% ($X_{j,k}$)であるので, 各々100 ($q_{i,k}$)となる.

一般化すると, 試料 j における考えられるエンドメンバー k のある有機化合物 i の $\delta^{13}\text{C}$, $\Delta^{14}\text{C}$ 値に, 存在量 $q_{i,k}$ と, 寄与率 $X_{j,k}$ を乗じたものを総て加えると (右辺), 試料 j 中の有機化合物 i の総量になる (左辺) という説明がなされる.

Pearson and Eglinton (2000)はサンタバーバラ海盆堆積物においては, 以下の3つのソースを想定した. (1) $\text{CPI} = 1$ の原油は C_{26} , C_{27} n -アルカンに極大を持ち, $\delta^{13}\text{C} = -29.5$ ‰, $\Delta^{14}\text{C} = -1000$ ‰の値を持つものとする. (2) $\text{CPI} = 3$ のモントレイ頁岩中に C_{29} , C_{31} n -アルカンが最も多い. $\delta^{13}\text{C}$ は, -28 ‰ (C_{24} , C_{25} n -アルカン), -32 ‰ (C_{31} - C_{33} n -アルカン), $\Delta^{14}\text{C}$ は, -1000 ‰である. (3) $\text{CPI} = 10$ の陸上高等植物は C_{29} , C_{31} n -アルカンに極大を持つ. n -アルカンの $\delta^{13}\text{C}$ は-32.0 ‰, ただし C_{31} - C_{33} n -アルカンについては-33 ‰である. また, それらの $\Delta^{14}\text{C}$ は0 ‰ (核実験前), +235 ‰ (核実験後) である. 結果は, 上記の3つのモデルを用いた計算値と実測値がほぼ一致した.

結果の一例として, Fig. 6 に n -アルカンの存在量に関して, 上記3つのモデルの寄与の割合を示す. モデルと実測値の誤差は10%以内であった. 最大の誤差は20%であった. しかしながらこれは, GC-FID 測定の誤差 (約10%) を含めると説明可能である. モデルと実測値の $\delta^{13}\text{C}$ のずれは最大で1 ‰, ^{14}C は最大で35 ‰であった.

4. 今後の課題と展望

以上のように分子レベル ^{14}C 分析は, バイオマーカーの年代プロキシーとして有用な情報を提供する. リグニンフェノール等の新しい有機化合物に対しても分析法が確立されていることから(McNichol et al., 2001), 将来的により広範囲のバイオマーカーへの応用が期待される. また起源の不明な有機化合物に関しては, ^{14}C 年代を加えることにより, 起源が明らかにできる可能性もある. さらに分子レベル ^{14}C 測定を安定炭素同位体測定と組み合わせることによって, エンドメン

バーからの定量的炭素収支の見積もり等の新たな展開が可能となる。このことは、有機分子レベル ^{14}C 年代法が地球表層における有機炭素の循環を定量的に把握する上で、重要なツールとなることを示唆している。以下に、今後の分子レベル ^{14}C 研究の展望した上で、以下の3つの課題を挙げたい。

(1) 有機分子レベル ^{14}C 年代法が、有孔虫殻の ^{14}C 分析で得られる堆積年代とのずれが示した場合、古環境情報に様々な制限を加えることになるだろう。例えば陸上高等植物由来のバイオマーカーがその堆積年代に対して古い値を与えた場合、Matsumoto et al. (2001)に示されたような古土壌からの寄与が考えられるであろう。日本列島周辺など、陸に近い海岸堆積物を取り扱う場合は陸上の炭素リザーバーからの寄与を考える必要がある。またタービダイトなど堆積物が攪乱される堆積場においては、海洋藻類由来バイオマーカーが堆積年代よりも古い値を示す可能性がある。これらの値自体も意味を持つことから、有機物のみならず堆積物の起源や、堆積環境に関するより詳細な議論が可能になると考えられる。

(2) Pearson et al. (2001)が、核実験前後の ^{14}C 値をうまく利用してバイオマーカーの起源を詳細に議論した様に、有機分子の存在量、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\Delta^{14}\text{C}$ 値を組み合わせることで、生息する微生物種、従属栄養または独立栄養細菌のタイプ、それと関連した基質の種類等の議論が可能である。

(3) Pearson and Eglinton (2000) は n-アルカンのエンドメンバーを想定し、これらの寄与を定量的に評価した。このように有機化合物の挙動や変遷の定量化が今後は重要な課題となるであろう。分子レベル ^{14}C 年代法を用いた黄砂由来の有機物の寄与の評価は、新たな炭素サイクルの構築につながり、研究のブレークスルーへの発展が期待される。また海洋堆積物における藻類由来バイオマーカー、バクテリアマーカー等の同層準における年代の差異は、分解速度の差異を反映している可能性も指摘している。これらの情報から、堆積物中で起こっている微生物過程を解明することも可能であろう。

謝辞

ウッズホール海洋研究所 (アメリカ合衆国) の J. M. Hayes, A. P. McNichol, K. L.

Gagnon, A. Pearson からは, 微量でのグラファイトターゲット作成の技術について有益なアドバイスを頂いた. 本研究の一部は, 科学研究費補助金 (基盤研究 A, 研究代表者 河村公隆, 課題番号 10354009) に基づいて実施されたものである. また, 松本は, 日本学術振興会から特別研究員 (北海道大学低温科学研究所) として補助金を受けた.

References

- Anderson, E. C. and Libby, W. F. (1947) World-wide distribution of natural radiocarbon. *Phys. Rev.* **81**, 64-69.
- Bradley, R. S. (1999) *Paleoclimatology: Reconstructing Climates of the Quaternary*. Academic Press.
- Currie, L. A., Eglinton T. I., Benner, Jr., B. A. and Pearson, A. (1997) Radiocarbon “dating” of individual chemical compounds in atmospheric aerosol: First results comparing direct isotopic and multivariate statistical apportionment of specific polycyclic aromatic hydrocarbons. *Nucl. Instr. And Meth. B* **123**, 475-486.
- Duce, R. A., Unni, C. K., Ray, B. J., Prospero J. M. and Merrill, J. T. (1980) Long-range atmospheric transport of soil dust from Asia to the tropical North Pacific: Temporal variability. *Science* **209**, 1522-1524.
- Eglinton, T. I., Aluwihare, L. I., Bauer, J. E., Druffel, E. R. M. and McNichol, A. P. (1996) Gas chromatographic isolation of individual compounds from complex matrices for radiocarbon dating. *Anal. Chem.* **68**, 904-912.
- Eglinton, T. I., Benitez-Nelson, B. C., Pearson, A., McNichol, A. P., Bauer J. E. and Druffel, E. R. M. (1997) Variability in radiocarbon ages of individual organic compounds from marine sediments. *Science* **277**, 796-799.
- Gagosian, R. B., Zafiriou, O. C., Peltzer, E. T. and Alford, J. B. (1982) Lipids in aerosols from the Tropical North Pacific: Temporal variability. *J. Geophys. Res.* **87**, 11,133-11,144.
- 兼岡一郎 (1998) 年代測定概論. 東京大学出版会. pp. 315.
- Kawamura, K. (1995) Land-derived lipid class compounds in the deep-sea sediments and marine aerosols from North Pacific. *Biogeochemical Processes and Ocean Flux in the Western Pacific*, (eds. H. Sakai and Y. Nozaki), Terra Scientific Publishing Co., Tokyo, 31-51.
- Kawamura, K., Suzuki, I., Fujii, Y. and Watanabe, O. (1996a) Ice core record of fatty

- acids over the past 450 years in Greenland. *Geophys. Res. Lett.* **23**, 2665-2668.
- Kawamura, K., Yanase, A., Eguchi, T., Mikami, T. and Barrie, L. A. (1996b) Enhanced atmospheric transport of soil derived organic matter in spring over the high Arctic. *Geophys. Res. Lett.* **23**, 3735-3737.
- Levin, I., Kromer, B., Schoch-Fisher, H., Bruns, M., Munnich, M., Berdau, D., Vogel, J. C. and Munnich, K. O. (1985) 25 years of tropospheric ^{14}C observations in Central Europe. *Radiocarbon* **27**, 1-19.
- 増澤敏行 (1998) 第四紀後期における年代軸の決定と問題点. 地学雑誌, **107**, 150-165.
- Matsumoto, K., Kawamura, K., Uchida, M., Shibata, Y. and Yoneda, M. (2001) Compound specific radiocarbon and $\delta^{13}\text{C}$ measurements of fatty acids in a continental aerosol sample. *Geophys. Res. Lett.* **28**, 4587-4590.
- McNichol, A. P., Ertel, J. R. and Eglinton, T. I. (2000) The radiocarbon content of individual lignin-derived phenols: Technique and initial results. *Radiocarbon* **42**, 219-227.
- Muller, R. A. (1977) Radioisotope dating with a cyclotron. *Science* **196**, 489-494.
- Nakatsuka, T., Watanabe, K., Handa, N., Matsumoto, E. and Wada, E. (1995) Glacial to interglacial surface nutrient variations of Bering deep basins recorded by $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of sedimentary organic matter. *Paleoceanogr.* **10**, 1047-1061.
- Pearson, A. and Eglinton, T.I. (2000) The origin of n-alkanes in Santa Monica Basin surface sediment: a model based on compound-specific $\Delta^{14}\text{C}$ and $\delta^{13}\text{C}$ data. *Org. Geochem.* **31**, 1103-1116
- Pearson, A., Eglinton, T. I. and McNichol, A. P. (2000) An organic tracer for surface ocean radiocarbon. *Paleoceanogr.* **15**, 541-550.
- Pearson, A., McNichol, A. P., Benitez-Nelson, B. C., Hayes, J. M. and Eglinton, T. I. (2001) Origins of lipid biomarkers in Santa Monica Basin surface sediment: A case study using compound-specific $\Delta^{14}\text{C}$ analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 3123-3137.

- Raymond, P. A. and Bauer J. E. (2001) Riverine export of aged terrestrial Organic matter to the North Atlantic Ocean. *Nature* **409**, 497-500.
- Uchida, M., Shibata, Y., Kawamura, K., Yoneda, M., Mukai, H., Tanaka, A., Uehiro T. and Morita, M. (2000) Isolation of individual fatty acids in sediments using preparative capillary gas chromatography (PCGC) for radiocarbon analysis at NIES-TERRA, *Nucl. Instr. Meth. B* **172**, 583-588.
- Uchida, M., Shibata, Y., Kawamura, K., Kumamoto, Y., Yoneda, M., Ohkushi, K., Harada, N., Hirota, M., Mukai, H., Tanaka, A., Kusakabe, M. and Morita, M. (2001) Compound-specific radiocarbon ages of fatty acids in marine sediments from the western north Pacific. *Radiocarbon* **43**, 1-8.

Figure captions

Figure 1. Diagrammatic representation of the PCGC instrument system.

Figure 2. Capillary gas chromatograms of fatty acid methyl esters separated from a semi-urban aerosol (Sapporo, QFF 1969), (a) before PCGC analysis and (b-f) after purification using PCGC. The numbers superimposed on the chromatograms indicate carbon numbers of the fatty acids.

Figure 3. A picture of graphite target prepared for AMS analysis.

Figure 4. Comparison between $\delta^{13}\text{C}$ values, determined from GC/IRMS of selected compounds before and after isolation by PCGC (Eglinton et al., 1996). Reprinted with permission from American Chemical Society.

Figure 5. $\Delta^{14}\text{C}$ distribution for the biomarkers detected in Santa Monica Basin (Pearson et al., 2001). Data are shown from post-bomb sediments (0-2.5 cm horizons) (solid symbols) and pre-bomb sediments (2.5-7.5 cm horizons) (open symbols). Reprinted with permission from Elsevier Science Ltd.

Figure 6. Relative contributions of each of the three end members to the sediment samples from Santa Monica Basin (Pearson and Eglinton, 2000). Bars: model results for the three components. Diamonds: measured abundance in sediments relative to n-C₂₉ alkane. Reprinted with permission from Elsevier Science Ltd.

Table 1. The ^{14}C data for individual fatty acids in an aerosol sample QFF1969.

Fraction (Carbon number of fatty acid)	Purity (%) [*]	yield ($\mu\text{g C}$) ^{**}	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	^{14}C Age (yrs. BP)	1σ (yrs.)
C_{16}	98	124	407	modern	98
$\text{C}_{18}+\text{C}_{20}+\text{C}_{22}$	99	175	44.1	modern	132
$\text{C}_{24}+\text{C}_{26}$	100	164	-518	5860	200
$\text{C}_{28}+\text{C}_{30}+\text{C}_{32}$	94	134	-33	271	120

^{*}Purity was determined when the individual fatty acids are obtained by PCGC system.

^{**}yields calculated based on GC analyses of individual fatty acid fractions by PCGC analyses.

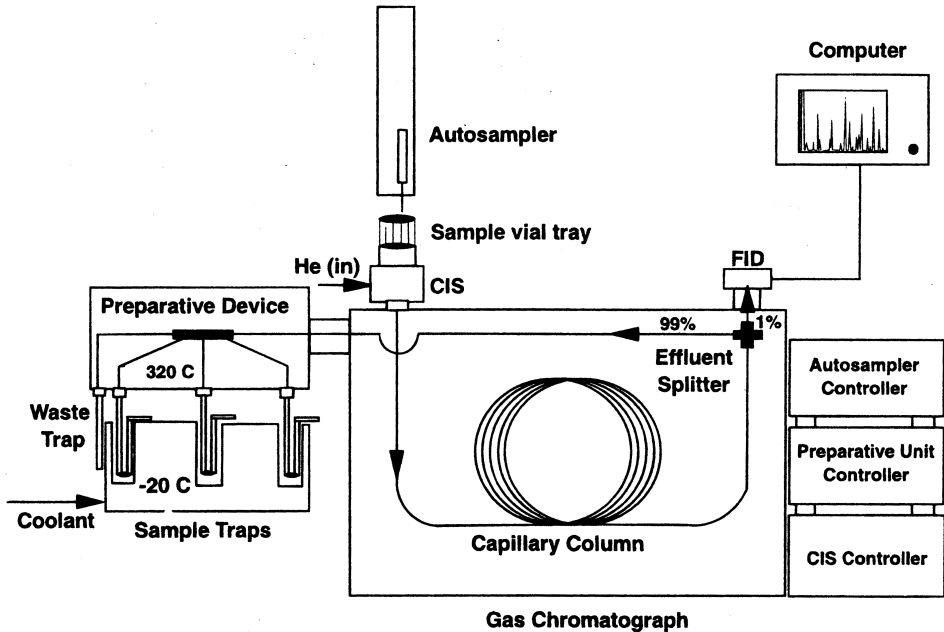


Fig. 1. Matsumoto et al.

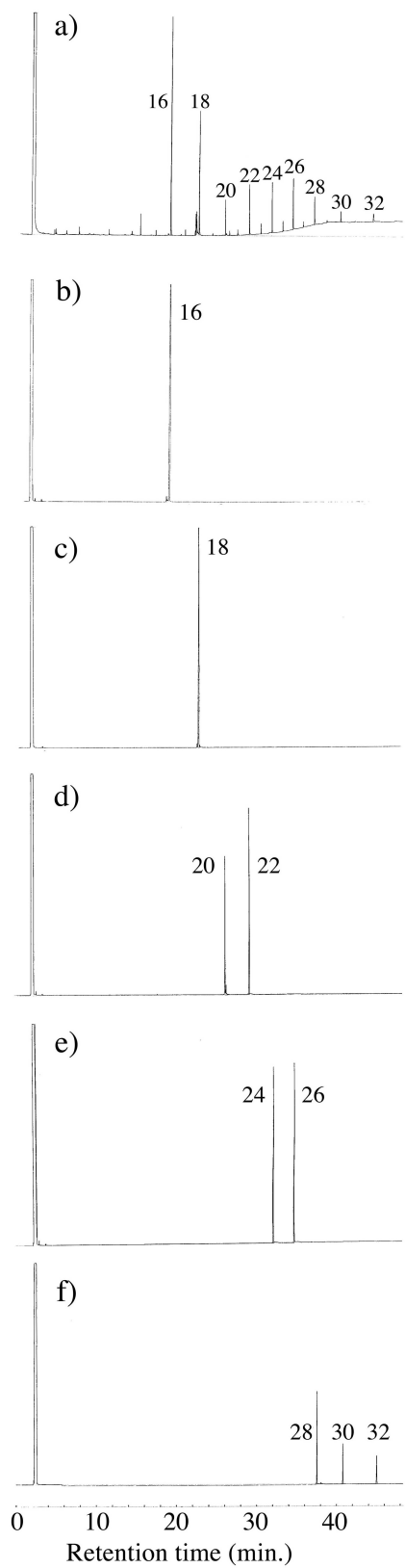


Fig. 2 Matsumoto et al.

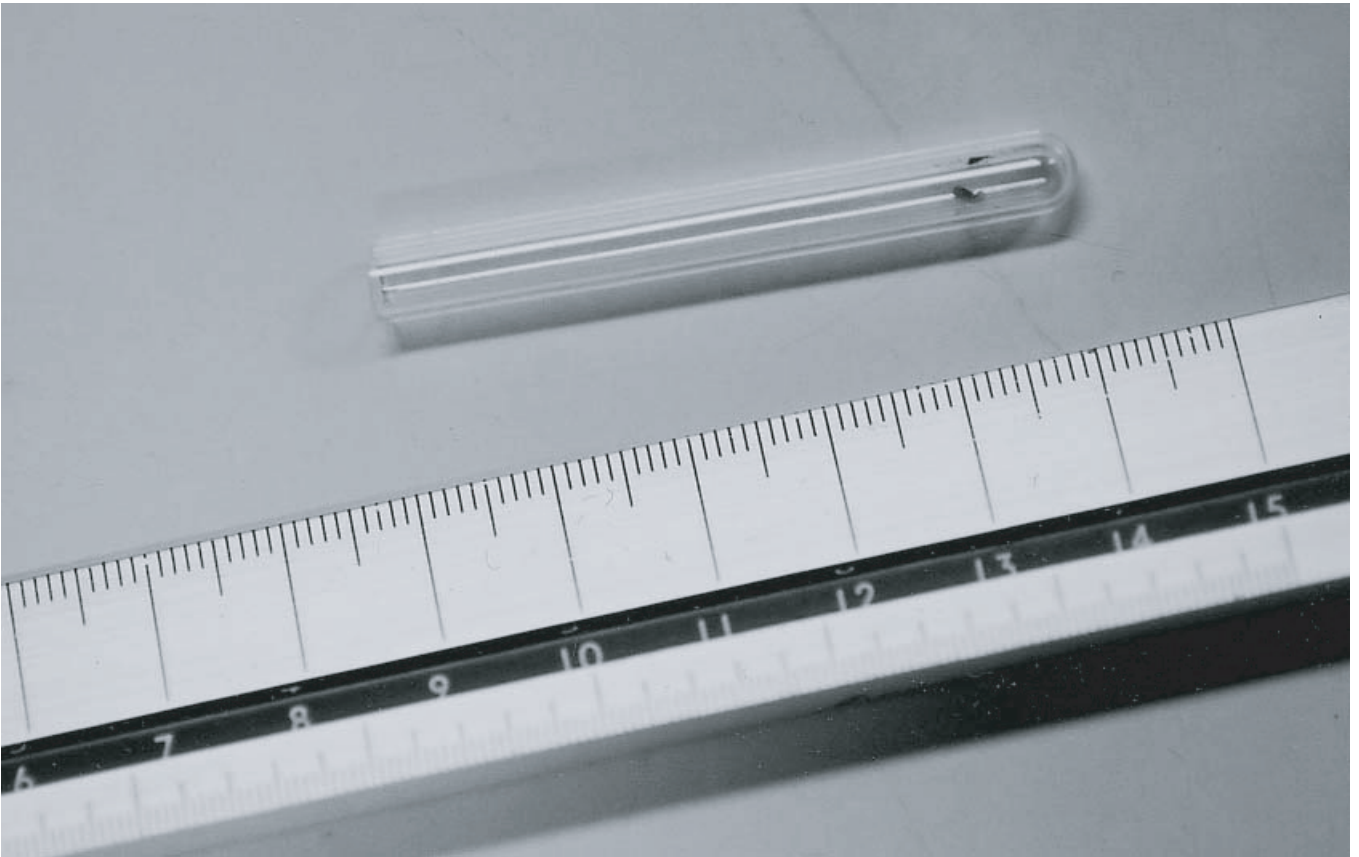


Fig. 3. Matsumoto et al.

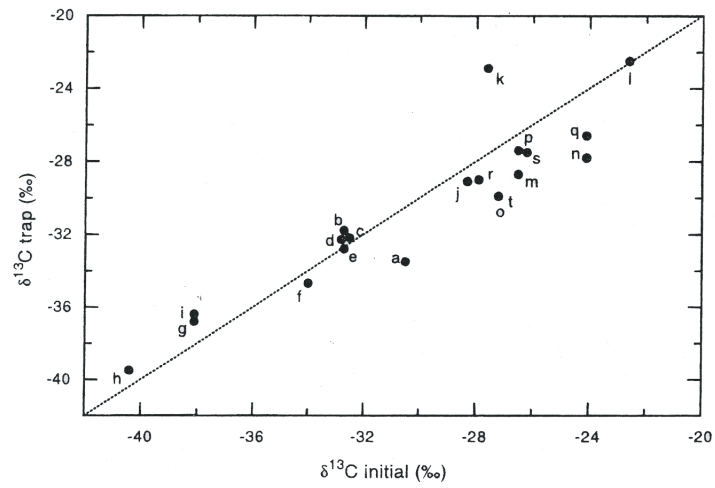


Fig. 4. Matsumoto et al.

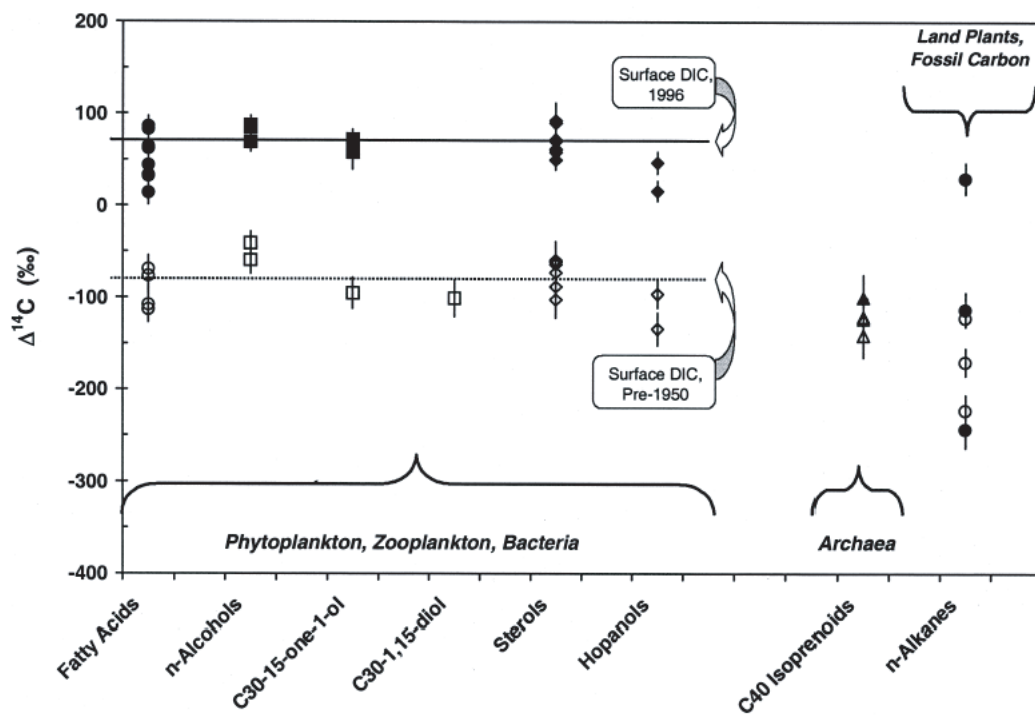


Fig. 5. Matsumoto et al.

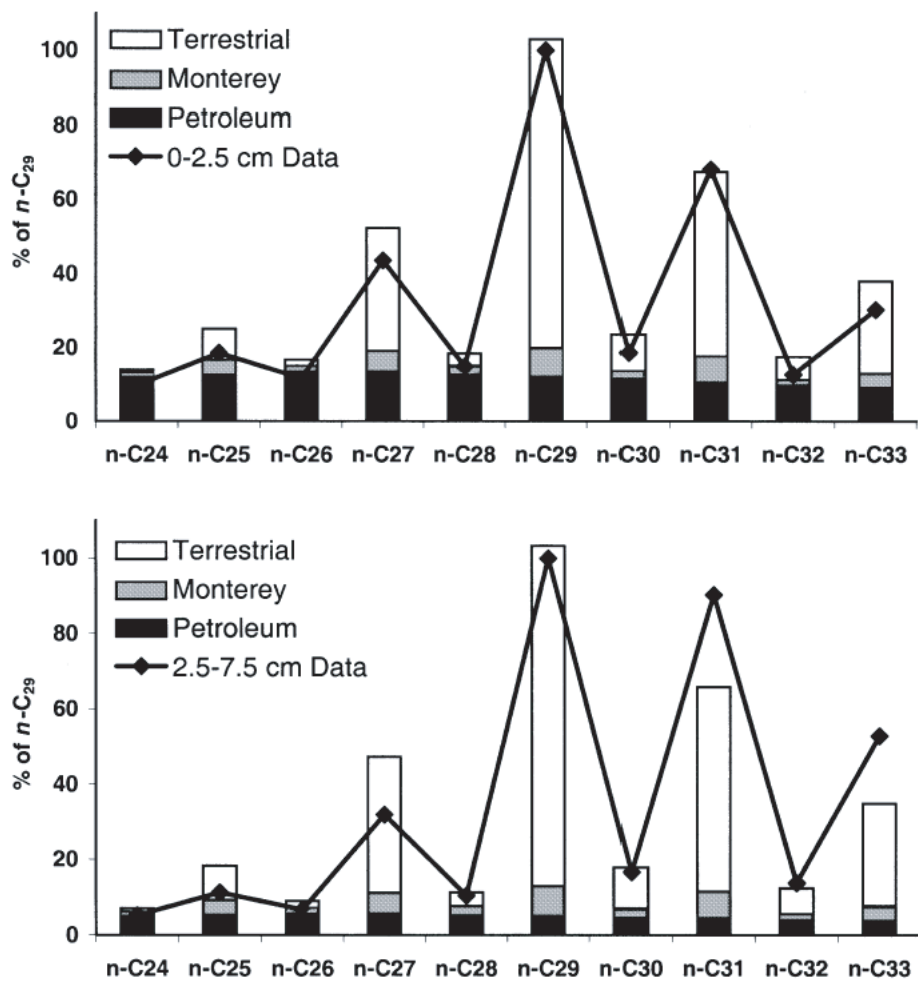


Fig. 6. Matsumoto et al.