アミノ酸のラセミ化による年代測定

現代の地球化学の重要な研究テーマとして、45 億年の歴史をもつ地球の物理的・化学的変動を解明することがあげられる。特に、現在から 200 万年前までの第四紀の変遷を明らかにすることは、将来の地球の自然環境を推測する上からもきわめて重要なことである。ここでは、放射性核種による測定法にかわるものとして、アミノ酸のラセミ化速度による方法をとりあげ、その第四紀の解明への有用性をも含めて紹介する。

半田 暢彦 Nobuhiko HANDA
名古屋大学水圏科学研究所

現在の地球上で起こっている諸現象は地球の進化と深いつながりをもっており、それらがある日突然地球上にあらわれたわけではない。この意味からすれば、地球の歴史的変動に関する研究が地球科学の大半を占めていると言っても過言ではあるまい。そこでまず、このような歴史的研究の時間尺度は何によって与えられてきたかを簡単にのべよう。

元素生成の年代に比してその半減期があまり小さくない放射性核種（一次天然放射性核種）は現在も天然に残存して、壊変をつづけている。 ^{238}U および ^{235}U はこのような核種として現存し、 α および β 壊変によってそれぞれウラン系列およびアクチノウラン系列とよばれる娘諸核種を生み、最後に安定核種である ^{206}Pb または ^{207}Pb になっている。これらの放射性核種（二次天然放射性核種）の大半は半減期が短く、地球の大気圏、水圏、地圏を通して親核種とすでに放射平衡の状態にある。すなわち、親核種と娘核種とは一定の量比で存在している。

この親核種が地球上で局部的に濃縮されるならば、時間とともに娘核種の放射能はその半減期に従って量的に増加または減少する。このような放射能を測定することによって、地球化学的試料の絶対年代の測定が可能になる。さらに、各核種は特有の半減期をもつので、それによって適用できる測定年代の範囲がきまる。その大略を図 1 に示す。ウラン系列の ^{234}U (半減期, $2.48 \times 10^5 \text{yr}$), ^{230}Th ($7.52 \times 10^4 \text{yr}$) および ^{226}Ra (1,622 yr), またアクチノウラン系列の ^{231}Pa ($3.25 \times 10^4 \text{yr}$) などは、 ^{238}U

($4.51 \times 10^9 \text{yr}$) および ^{235}U ($7.13 \times 10^8 \text{yr}$) とともに地球化学的試料の年代測定に有用な核種である、

さて、ウラン、トリウム、プロトアクチニウムなどの元素は、相互に異なった化学的性質をもっている。すなわち、ウランは UO_2^{2+} イオンとして同時に存在する炭酸イオン、硫酸イオンと可溶性錯体を形成して海水中に存在しているのに対して、トリウム、プロトアクチニウムは水酸化物のコロイドとして存在し、海水から取り除かれていく。したがって、岩石や堆積物から溶出したこれらの元素のうち、ウランだけが海水に濃縮され、その娘核種とともに海水にまつわる諸物質の年代測定に広く用いられている⁽¹⁾。

第四紀（現在から 200 万年前まで）は地球の歴史の中では最も新しい時代であり、現世はその延長線上にあるとともに、将来の地球の自然環境を推測する上でもきわめて重要な時代である。特に、気候変動などを中心とした第四紀の自然環境の変遷過程は湖沼・海洋の堆積物に克明に記録されており、その解読が世界的な規模ではじめられつつある。このような作業の中で、現在から 200 万年前までの堆積物に時間的な尺度を入れることが不可欠となり、そのための方法の開発が強くのぞまれてきた。

第四紀という時代に時間を限定して考えてみれば、さきに述べたウランおよびアクチノウラン系列の放射性核種には適当な半減期をもつものがなく、この時代の年代測定に適用できる核種が少ない。特に $10^5 \sim 10^6$ 年の時代範囲に関してはきわめて困難である。

図 1 種々の放射性核種によって測定できる年代範囲

このような状況の中で、宇宙線生成核種⁽²⁾と²³⁸Uによるフィッシュントラック法⁽³⁾とが考えられる。宇宙生成核種としては¹⁴C(半減期5,730 yr)と¹⁰Be(2.5×10^6 yr), ²⁶Al(7.4×10^5 yr)などが挙げられる。このうち¹⁴Cは数百年から 3×10^4 年までで、最近開発された加速器による放射性同位体分析法^(4~6)によっても高々10万年の年代測定が可能であるにすぎない。一方、¹⁰Beおよび²⁶Alは、半減期から考えるならば第四紀のすべての時代にわたって適用可能な核種であるが、地球表面における分布が様でなく、特に緯度によって大きく相違している⁽⁷⁾。このことは、特別の場合をのぞき全地球的規模での時間尺としてこれらの核種を利用できないことを示している。

さて、フィッシュントラック法は、鉱物に含まれる²³⁸Uの自発核分裂により高エネルギーの重い荷電粒子が飛び出し、この粒子が静止するまで固体の構造が破壊されて鉱物中に飛跡が生ずるので、この飛跡の数から

²³⁸Uの壊変の度合を知り、それから鉱物の年齢を算定する方法である。

この方法では²³⁸Uを適当量含む鉱物を用いればよいから、適用できる年代範囲は現世からプレカンブリア紀におよぶ。第四紀の年代測定に限定すれば、²³⁸U含量の高い火山灰中のジルコン(Zircon)を用いるのが適当である⁽⁸⁾。したがって、火山灰層を含まない堆積物ではその年代を測定することができない。また、もしその層を含んでいたとしても、堆積物の年齢を連続的に測定することは不可能であろう。なぜなら、間断なく火山灰が降り積って堆積物を形成することは一般にないからである。

以上述べてきたように、我々は地球化学試料の年齢を知る方法をいろいろもち合わせてはいるが、時代を第四紀に限定してしまうと、適当な放射性核種がみあたらないといえる。

1968年、HareとAberson⁽⁹⁾は、

洪積世($10^4 \sim 2 \times 10^5$ yr)および中新世($12 \times 10^6 \sim 26 \times 10^6$ yr)の堆積物から採集された貝化石から8種のアミノ酸のD-およびL-立体異性体を検出し、中新生の貝殻ではアミノ酸がラセミ体となっていることを報告した。その後、Badaら^(10~12)は、L-イソロイシンのエピメリ化の程度を調べることによって、堆積物の年代を $10^8 \sim 10^6$ yrにわたって測定することが可能であることを示した。

アミノ酸のラセミ化の反応速度と半減期

アミノ酸のラセミ化反応は、一般に次のようにかける。

k はアミノ酸のD-およびL-立体異性体の可逆一次反応定数である。L-アミノ酸の微小時間における変化は、

$$-\frac{d(\text{L-アミノ酸})}{dt} = k(\text{L-アミノ酸}) - k(\text{D-アミノ酸}) \quad (2)$$

となり、(2)式の解は、

$$\ln \left\{ \frac{1+D/L}{1-D/L} \right\} - C = 2kt \quad (3)$$

となる。ここで、 t は時間、 C は積分定数で、反応の初期にすでにD-アミノ酸が存在している場合が多いので、 $C=0$ とはならない⁽¹³⁻¹⁵⁾。また、 D/L はアミノ酸立体異性体の量比である。

不斉炭素を1つ以上もつアミノ酸(イソロイシン、スレオニン、ヒドロキシリジンおよびヒドロキシプロリン)では、堆積物に埋没した時間とともにエピメリ化が進行する。たとえば、L-イソロイシンではエピメリ化反応によってD-アロイソロイシンの生成が他の立体異性体に比べて卓越している。したがって、その反応は次のようにかける。

ここで、 k_{iso} および k_{alleu} はL-イソロイシンとD-アロイソロイシンとの相互変換の一次反応定数である。このようなエピメリ化反応の解は、

$$\ln \left\{ \frac{1 + (\text{alleu/iso})}{1 - K'(\text{alleu/iso})} \right\} - C = (1 + K')k_{\text{iso}}t \quad (5)$$

となる。ここで、 $K'=1/K_{\text{eq}}$ であり、 $K_{\text{eq}}=[\text{alleu/iso}]_{t=\infty}=1.38^{(13)}$ である。 $C \neq 0$ であるのは、現世の生物試料から判断して堆積物が形成される時にすでに存在していると考えられるものと、加水分解の過程でD-アロイソロイシンが生じるからである。骨標本ではこの値は0.028

図2 大西洋中央海嶺からの柱状堆積物(CH 96-G 12)を148.7°Cで加熱した際のL-イソロイシンからD-アロイソロイシンへの変換(Bada *et al.*, 1972) 実線は最初の3点から得られる k_{iso} (勾配)をもとにして描かれたものである。

である。

さて、 k_{iso} と温度(T)との関係についてのべよう。Badaら⁽¹⁶⁾は海洋底からのフォルミニフェラ軟泥をとり、これを加熱すると、時間とともにL-イソロイシンからD-アロイソロイシンが生ずることを認めた(図2)。特に、 $\text{alleu/iso}=0.35$ 以上では何らかの理由で可逆の一次反応は期待できないけれども、少なくとも2つの立体異性体の量比が0.35に達するまでは加熱時間とともに増加することを明らかにした。加熱温度をかえて得られる k_{iso} と温度との関係を図3に示す。この結果から、堆積物におけるL-イソロイシンのエピメリ化反応の速度定数 k_{iso} と温度との関係は次の式で与えられる。

$$\log k_{\text{iso}}(\text{yr}^{-1}) = 15.77 - 5939/T \quad (6)$$

同様なことを化石骨標本で行なった実験では、 k_{iso} と $1/T$ との関係は次のようになった。

$$\log k_{\text{iso}}(\text{yr}^{-1}) = 19.41 - 7304/T \quad (7)$$

化石骨は天然ではそれほど高温を示す場所からはみつからない。したがって、(7)を用いて低温域における k_{iso} を算出することができる。たとえば、0および25°Cにおける化石骨の k_{iso} は、それぞれ $4.17 \times 10^{-8} \text{ yr}^{-1}$ および $7.94 \times 10^{-6} \text{ yr}^{-1}$ と算定される。 $K_{\text{eq}}=1.38$ の場合、L-イソロイシンのエピメリ化反応による半減期($t_{1/2}$)は、

図3 100~148°Cにおける $\log k_{\text{iso}}$ と $1/T$ との関係(Bada *et al.*, 1972)

▲: 柱状試料(CH 96-G 12)の25~35および45~55 cm層の堆積物を加熱処理した時に得られた k_{iso} 値。破線はL-イソロイシン溶液(pH 7.6)を加熱処理した時の $\log k_{\text{iso}}$ と $1/T$ との関係。

alleu/isc=0.345 に達するまでの時間に相当するから、(5)から、

$$t_{1/2}=0.338/k_{iso} \quad (8)$$

となる。さきに算出した k_{iso} を(8)に代入すると、0 および 25°C における L-イソロイシンの半減期は、それぞれ 8.1×10^5 yr および 4.8×10^4 yr と算定される。

同様な計算を堆積物について行なうと、0 および 25°C における L-イソロイシンの半減期はそれぞれ 6.0×10^5 yr および 4.3×10^4 yr となり、骨標本よりもやや小さい値が得られる。これは、堆積物の k_{iso} が骨標本のそれに比べて大きいことによっている。このような反応速度の違いは、堆積物におけるアミノ酸の金属錯体の形成によるもので⁽¹⁷⁾、特にメタルイオンの感応効果によりアミノ酸のラセミ化速度が支配されている⁽¹⁸⁾と理解される。

フェニルアラニン、アスパラギン酸およびアラニンなどのアミノ酸では、D/L が 0.33 に達した時が半減期に相当する。これらのアミノ酸の 0°C における半減期はそれぞれ 1.6×10^5 、 4.3×10^5 および 1.4×10^6 yr、また 25°C では 2×10^3 、 3.5×10^3 および 1.2×10^4 yr である⁽¹⁷⁾。

以上のように、アミノ酸ではその種類に特有なラセミ化およびエピメリ化反応における半減期を示すが、その範囲はおおよそ $10^3 \sim 10^6$ yr にわたっている。この意味では、第四紀の地球化学試料の年代測定を十分にカバーできるものであり、複数のアミノ酸による同一試料の年代測定が可能である点は大変有利な方法であると言える。ただし、この方法で最も留意すべきことは、試料の温度履歴を明確につかんでおくことである。さきに示したように反応速度定数が温度に依存しているため、温度履歴が不明な場合は得られた試料の年齢を信用することができない。この点では、堆積物の場合、地殻変動の激しい場所（地殻熱流量の多い地域）でない限り、2~5°C 前後の底層水に年間を通しておおわれているので本法を適用するには大変好都合である。特に、太平洋底では特別な場所をのぞいて海洋の誕生以来水温が 1~2°C であったと考えてよいので、海洋底の堆積物は本法による年代測定の研究開発のための最も適当な試料であると考えられる。

地球化学試料への適用

Bada と Schroeder⁽¹⁶⁾ は、深海から採集された堆積物柱状試料から有孔虫殻を集め、6 N 塩酸で加熱処理してすべての結合型アミノ酸を加水分解し、これらの試料に

ついて alleu/iso を測定した。一方、これらの試料については $^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ による年代測定がなされていたので、これらの2つの結果をもとにして(5)から k_{iso} を算出し、8試料の平均値が $k_{iso}=2.0 \times 10^{-6} \text{ yr}^{-1}$ ($1.6 \sim 2.3 \times 10^{-6} \text{ yr}^{-1}$ の範囲)であることを認めた。これらの海域における底層水の水温は 4°C であると報告⁽¹⁹⁾ されているので、(6)から $k_{iso}=2.2 \times 10^{-6} \text{ yr}^{-1}$ の値が得られる。この値は、Bada らが堆積物の L-イソロイシンおよび D-アロイソロイシンの分析によって得た k_{iso} とほぼ等しいものであった。このことは、深海底堆積物に関しては L-イソロイシンのエピメリ化がその年代測定に適用できることを示したものと言える。

化石骨の年代測定については従来 ^{14}C 法が広く用いられてきたが、数万年より古い骨標本については適当な方法がなかった。近年、アミノ酸のラセミ化およびエピメリ化反応を用いる方法がこの分野でも多くの関心をもたれている。

Bada⁽²⁰⁾ は、L-イソロイシンのエピメリ化反応による年代測定を化石骨に適用するため、地中海のパレアル諸島の真中にあるマジョルカ島の洞穴の中の 475 cm 層準からヤギの骨を採集した。この地域はヨーロッパ大陸に何回かおとずれた氷河の影響が少ないのが特徴で、現在洞穴内の気温が 19°C である。得られた化石骨の硬タンパク質(コラーゲン)を加水分解した後測定された alleu/iso は 0.083 であることを認めた。化石骨が保存された温度を 19°C として(7)から算出される k_{iso} は、 $2.5 \times 10^{-6} \text{ yr}^{-1}$ となる。これらの結果から、この化石骨の年齢は $\sim 2.6 \times 10^4$ yr と算出される。

一方、同じ洞穴内の 550~600 cm 層準から得られた化石骨を ^{14}C 法で年代測定したところ、その年齢は $28,600 \pm 2,000$ yr と測定され、L-イソロイシンのエピメリ化反応による年代測定がかなり信用に足るものであることを示した。

大洋底にはマンガン含量の高い団塊が存在しているが、ハワイ諸島の西 700 海哩の卓状海山からサメの骨を中心に発達したマンガン団塊を採集し、マンガンを取り除いた後、化石骨の硬タンパク質の alleu/iso を測定したところ、その値は 0.78 であった。現在の卓状海山直上の海水温度は 3°C で、堆積物中の炭酸カルシウムの $\delta^{18}\text{O}$ から過去 10×10^6 yr にわたって底層水の温度は現在の値とほとんど変化なかったものと判断された⁽²¹⁾。

琵琶湖湖底堆積物試料におけるフィッシュントラック法
による年齢とアラニンの D/L

深 さ (m)	37.0	62.5	82.7	99.4	110.0	181.1	4.8
フィッシュントラック 法による年齢 $\times 10^4$	8	11	17	18	27	46	1.0
アラニンの D/L	—	—	—	—	—	—	0.143
深 さ (m)	26.9	31.5	36.5	62.5	115.9	136.8	176.6
フィッシュントラック 法による年齢 $\times 10^4$	5.8	6.8	7.9	11	29	34	45
アラニンの D/L	0.239	0.387	0.352	0.401	0.704	0.756	0.957

そこで、3°C における (7) の k_{iso} は $8.85 \times 10^{-8} \text{ yr}^{-1}$ となり、これらの値から得られるサメの化石骨の年齢は $8.7 \times 10^{-6} \text{ yr}$ と算出される。

この化石骨に沈積した第一鉄マンガン酸化物の厚さは 5~10 mm であったので、その肥厚速度は 0.6~1.2 mm/ 10^6 yr となる。この化石骨について、Bender ら⁽²²⁾ は骨をおおうマンガン殻を 200 ミクロンずつ剥離し、 ^{10}Be などの放射性核種によってその年代を決定した。その結果、この化石骨への第一鉄マンガン酸化物の沈積は 1.2 mm/ 10^6 yr であることを認めた。この値は $alleu/iso$ から求めた値とおどろくほどよく一致しているものと判断される。

最後に、湖沼堆積についてアミノ酸のラセミ化反応を用いて年代測定を試みた例をのべよう。湖沼堆積物では ^{14}C 法以外に連続的に堆積物の年齢を測定する方法がない。したがって、本法の適用が強くのぞまれてきたが、特に炭酸カルシウムの少ない日本の湖沼では有機物の保存性が悪く、したがって本法の適用があまり有利であるとは言いがたい。

1970 年秋に琵琶湖湖底からほぼ 200 m におよぶ湖底堆積物の柱状試料が採用された。この試料には 30 枚ほどの火山灰層が含まれ、そのうちの 6 枚からはジルコンの選別が可能であった。このジルコンについてはフィッシュントラック法で年代測定を実施し、この柱状試料が最大 $50 \times 10^5 \text{ yr}$ に達するものであることが認められた(表)⁽²³⁾。

この柱状試料のうち、数個の堆積物試料についてアラニンの D/L 値を測定した^(24,25)。各試料の年齢についてはあらかじめ測定されているフィッシュントラック法-年齢をもとに内そう法によって求めたものである。アラニンの D/L と時間との関係から、L-アラニンのラセミ化反応の速度定数 k は $2.5 \times 10^{-6} \text{ yr}^{-1}$ と算定された。

Wehmiller⁽²⁶⁾ は、アメリカ合衆国ワシントン州のプジェ水道の堆積物について分析した結果、L-アラニンの

ラセミ化反応速度定数が $2.8 \times 10^{-6} \text{ yr}^{-1}$ であると報告しており、琵琶湖湖底堆積物によって得られた値と大差ないことを示した。特に、本法の湖沼堆積物への適用が困難であるとの予想に反して、アラニンの D/L と時間とが直線関係を示したことは大変興味あることと思われる。

*

アミノ酸のラセミ化およびエピメリ化反応を利用した地球化学試料の年代測定に関してのべてきた。この方法は温度、圧力、pH などの条件にまったく依存せず、なおかつ半減期が正確に決められている放射性核種に比較すると精度、感度ともに優れているとは言いがたい。しかし、それでもなおかつこの方法に興味をもたれているのは、現在の地球環境に最もかわりの深い第四紀洪積世の地球化学試料の年代測定を可能にしていることよっているものと思われる。

堆積物におけるアミノ酸のラセミ化およびエピメリ化反応に影響を与える要因としては、時間、温度の他に、無視できないいくつかのものがある。pH もその 1 つである。陸水や海水の pH 範囲では特に問題はないが、140°C、4 日間加熱した場合、 $alleu/iso$ は pH=2.0 で 0.05、pH=9.5 で 0.2 と大きな差異を示す。粘土鉱物の触媒作用にもまた留意しなければならない。カオリナイトはラセミ化反応速度を促進する方向に働くと言われている。これらの問題については、その存在も含めて現在ホットな議論が続けられている。

最後に、アミノ酸のラセミ化およびエピメリ化反応による年代測定法は逆に、年代が既知の試料についてはそれが経てきた温度履歴を与える点に注目したい。地表近くの試料であれば第四紀の天候変動の有力な資料を与えるであろうし、深層の堆積物であれば地殻運動の繊細な指標となりうるものである。

文 献

- 1) 阪上正信：第四紀研究，6，121 (1967)。
- 2) 阪上正信：“海洋物質の年代測定：堆積物の化学，海洋科学基礎講座 12 巻”，東海大学出版会，1972，p.571。
- 3) 島 誠：第四紀研究，6，134 (1967)。
- 4) 中井信平：*Radioisotopes*，28，780 (1979)。
- 5) R. A. Muller, E. J. Stephenson & T. S. Mast : *Science*, 201, 347 (1978)。

- 6) C. L. Bennett, R. P. Beukens, M. R. Clover, D. Elmore, H. E. Gove, L. Kilius, A. E. Litherland & K. H. Purser : *Science*, 201, 345 (1978).
- 7) 杉村行勇 : “海底に存在する物質の化学 : 堆積物の化学, 海洋科学基礎講座 12 巻”, 東海大学出版会, 1972, p. 571.
- 8) S. Nishimura & T. Yokoyama : *Proc. Japan Acad.*, 49, 615 (1973).
- 9) P. R. Hare & P. H. Abelson : “Carnegie Inst. Year Book”, No. 64, 223 (1965).
- 10) J. L. Bada : *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 1371 (1972 a).
- 11) J. L. Bada : *Earth Planet. Sci. Letters*, 15, 223 (1972 b).
- 12) J. L. Bada : ‘Kinetics of the nonbiological decomposition and racemization of amino acids in natural waters’, in “Nonequilibrium Systems in Natural Water Chemistry. Adv. Chem. Ser. No. 106”, ed. by J. D. Hem and R. F. Gould, American Chemical Society, Washington, D. C., 1971, p. 309.
- 13) J. M. Manning : *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 7449 (1970).
- 14) J. M. Manning & S. Moore : *J. Biol. Chem.*, 243, 5591 (1968).
- 15) J. L. Bada & R. Protsch : *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 70, 1331 (1973).
- 16) J. L. Bada & R. A. Schroeder : *Earth Planet. Sci. Letters*, 15, 1 (1973).
- 17) J. L. Bada & R. A. Schroeder : *Naturwissenschaften*, 62, 71 (1975).
- 18) D. A. Buckingham, L. G. Marzilli & A. M. Sargeson : *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5133 (1967).
- 19) F. C. Fuglister : “Atlantic Ocean Atlas of Temperature and Salinity Profiles and Data”, Woods Hole Oceanographic Institution, 1960, p. 97.
- 20) J. L. Bada, K. A. Kvenvolden & E. Peterson : *Nature*, 245, 308 (1973).
- 21) T. L. Ku & W. S. Broecker : *Deep-Sea Res.*, 16, 625, (1969).
- 22) C. Emiliani : *Deep-Sea Res.*, 8, 144 (1961).
- 23) S. Nishimura & T. Yokoyama : *Paleolimnology of Lake Biwa and Japanese Pleistocene*, 2, 38 (1974).
- 24) N. Handa & N. Tanaka : *Paleolimnology of Lake Biwa and The Japanese Pleistocene*, 6, 214 (1978).
- 25) N. Tanaka & N. Handa : *Proc. Japan Acad.*, 55, 169 (1979).
- 26) J. F. Wehmler : *Earth Planet. Sci. Letters*, 37, 184 (1977).

日本化学会編 化学の原典 全12巻 完結

本シリーズは、現代化学の基盤をなす重要な論文（原典）を邦訳し、解説を付して刊行するもので、これによって従来ともすれば近付きにくかった原典を身近に引き寄せ、容易に味読しうるようにしている。その趣旨は、わが国の化学および関連分野の研究者、技術者、あるいは教育者、学生のポテンシャルを高め、独創的研究の展開、開発に資し、また化学の真の姿の正しい認識に役立たせようとするところにある。

菊判／各1600円

1 化学結合論 I	小島 頴男 編 東 健一	7 界面化学	立花太郎 編
2 化学結合論 II	小島 頴男 編 東 健一	8 元素の周期系	奥野久輝 編
3 構造化学 I	東 健一 編 朽津耕三	9 希ガスの発見と研究	奥野久輝 編
4 構造化学 II	東 健一 編 朽津耕三	10 有機化学構造論	島村 修 編
5 反応速度論	小島 頴男 編	11 有機立体化学	畑 一夫 編
6 化学反応論	田丸謙二 編	12 有機電子説	島村 修 編

学会出版センター

113 東京都文京区本郷6-2-10 〈目録室〉
03(814)2001・(815)0426