

完新世以降の陸上堆積物中のアミノ酸からみた北海道陸別の古環境

Estimation of paleo-environment by amino acids in terrestrial sediments at Rikubetsu, Hokkaido, Japan

高野 淑識[1], 小林 憲正[2]

Yoshinori Takano[1], Kensei Kobayashi[1]

[1] 横浜国大院工, [2] 横浜国大・工・物質工学

[1] Dept. Chem. Biotech., Yokohama Natl. Univ.

【緒言】

土壌には、生物活動に由来するアミノ酸が含まれる。また、タンパク質を構成するアミノ酸は、すべて L-体からなるため、生体の死後それらは徐々に D-体へと立体反転（ラセミ化）する。このラセミ化反応速度定数(K)は、アミノ酸の光学異性体比(D/L)とそれに対応する年代(t)で決まる。これまで、海底堆積物中のアミノ酸についてラセミ化の反応速度論が展開されてきたが、陸上堆積物での報告例は少ない。本研究では、まず堆積物中のアミノ酸濃度から完新世以降の北海道陸別の古環境を推定した。次に、アミノ酸のラセミ化反応から陸上堆積物での反応速度定数 K を検証した。またタンパク性アミノ酸から構造特異的な脱炭酸により非タンパク性アミノ酸へ移行する続成変化についても併せて考察した。

【実験】

試料として、(株)大林組(石川洋二博士)による北海道陸別地方のボ-リングコア試料(0~300cm)を用いた。セラミック乳鉢で粉碎した試料約 1.0g を秤量し、HF 分解法(5M HF-0.1M HCl 110 16h)によりケイ酸塩を除去した。その後、6M HCl 酸加水分解(2h)、陽イオン交換樹脂(AG-50W-X8, 200-400mesh)で脱塩・分画した。アミノ酸分析計(Shimadzu LC-6A)を用いて定量及び定性を行った(ポストカラム誘導体化)。光学異性体比(D/L)の測定については、o-フタルアルデヒド(OPA)及び N-アセチル-L-システインで誘導体化を行い、さらに固相抽出で疎水性物質を取り除いた後、そのフラクションを逆相-HPLC(Pump: TOSOH CCPM II, column: YMC-pack ProC18 溶離液 A 液: 40 mM 酢酸緩衝液(pH6.5) + B 液: メタノールのグラジエント)に供した(プレカラム誘導体化)。また、加速器質量分析による放射性炭素年代測定、全有機炭素量(TOC)を測定した。

【結果・考察】

全加水分解アミノ酸量は、全有機炭素量と正の相関を示し、深度とともに激減したが深度 100~125cm で存在量のアノマリ-が見られた。D/L 比は、深度とともにゆるやかに増加し、全加水分解アミノ酸量と負の相関を示した。その中でアスパラギン酸のラセミ化反応を利用し、その反応速度定数 Kasp を放射性炭素年代測定からの値をもとに算出したところ、9290yrBP で $Kasp=2.6 \times 10^{-5}$ 、4420yrBP で $Kasp=3.8 \times 10^{-5}$ となった。陸別は、過去の海進で海には覆われていないと考えられるが、前者の古地温は、温暖化により古釧路湾が海進で覆われる(約 8000~6000 年前)以前に相当し、後者は、海水が今の海岸線へ海退し始める縄文中期(約 5000~4000 年前)に相当する(釧路市立郷土博物館「釧路湿原総合調査報告書」1975)。アミノ酸存在量のアノマリ-は、世界的な温暖化(ヒブシサ-マル)による本邦の縄文海進最大時期と非常によく一致した。その生物基礎生産が盛んな時期は、北海道の完新世当初よりも気温の上昇があったことがアミノ酸存在量からも推定された。また、Asp や Glu は、構造特異的な -位の脱炭酸により、-アラニンや -アミノ酪酸が生成していることを示した。

本研究を進めるにあたり、全菌数密度などの基礎データを供した頂きました三菱化学生命科学研究所河崎行繁博士に謝意を表します。