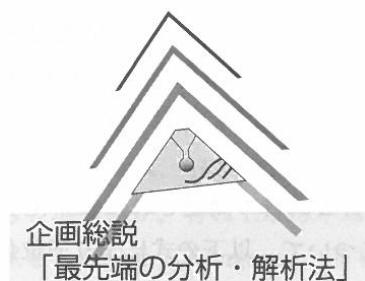




## 化合物レベル放射性炭素年代法

大河内 直彦

地球化学 51, 135-152 (2017)



## 化合物レベル放射性炭素年代法

大河内 直彦\*

### 1. はじめに

放射性炭素年代測定法は、ウィラード・リビーとその弟子らにより1940年代後半にその基本原理が確立され (Libby, 1955), それ以降現在に至るまで前処理法, 測定法, 曆年代への較正などが大きく発展してきた。現在では第四紀地質学, 古環境学, 考古学, 人類学, 歴史学など過去5万年以内を扱う歴史科学において必須の年代測定法としてだけでなく, 炭素循環を知るうえで不可欠のツールになっている。1970年代後半に加速器質量分析計を用いた測定法が提唱・開発され (Muller, 1977; Nelson *et al.*, 1977), 測定に必要な試料量が2桁以上低減された。その結果, 大幅に適用範囲が拡大され, その有用性は大きく広がった (Povinec *et al.*, 2009)。本稿で紹介する化合物レベル放射性炭素年代もその延長上にある。

天然中に分布する個別有機化合物の放射性炭素年代は, 標準物質を除けば, マンモスおよびヒトの化石骨中のアミノ酸について1990年に初めて報告された (Stafford *et al.*, 1990)。試料の精製度に幾分問題があるものの, 保存の悪い試料について個々のアミノ酸の年代を測定することによって, 実年代に近い年代が得られる可能性を示した。その後1990年代後半になると, 堆積物などから各種脂質化合物を単離・精製する方法の詳細と, 海底堆積物中に含まれるさまざまな有機分子の年代測定結果が報告された (Eglinton *et al.*, 1996, 1997)。個々の分子は驚くほど多様な年代を示し, 古環境復元に広く用いられてきた化合物群の運搬および堆積プロセスに想定外の多様性があることを示唆し

た。それとともに, 化合物レベル放射性炭素年代が, 地球環境中における物質移動を理解するうえで重要な情報を保持していることが認知される契機となった。それ以降, いくつかの研究室において多様な試料および分子種について放射性炭素年代測定が行われてきた。また同時に, 微量試料の放射性炭素年代測定法の開発も一部の研究機関において行われ (例えば, Pearson *et al.*, 1998; dos Santos *et al.*, 2007; Yokoyama *et al.*, 2010), そういう測定法の進展にも助けられて, この方法論は現在に至るまで徐々に広がりつつある。本稿で概説するように, 化合物レベル放射性炭素年代法は天然中に分布する有機化合物の起源を知るという有機地球化学としての基礎的な知見に貢献するとともに, それを用いた堆積物の年代測定など地球科学的に広い応用をもつ, 両指向性をもった方法論である。以前は縁が薄かった地球年代学と有機地球化学が結びつくことにより相乗効果が生まれ, ユニークな研究ツールとして育ちつつある。2017年初頭時点では, 筆者の知る限り約70本の原著論文が出版されている。

筆者は1999年以降, この化合物レベル放射性炭素年代測定に関する研究に携わってきた。わが国では他に, 国立環境研究所の内田昌男が中心になって, 大気中の成分を中心に分析を行ってきた。本方法論については, Ingalls and Pearson (2005) によって最初の10年間の総括されている。本稿では本方法論の基礎について解説するとともに, それを用いた2017年初頭までの成果について, 筆者の視点も交えながらまとめてみたい。

### 2. 放射性炭素年代法の基礎

#### 2.1 原理

放射性炭素は, 窒素原子への二次宇宙線である中性子の照射によって,  $^{14}\text{N}(\text{n},\text{p})^{14}\text{C}$  反応で生成される。

国立研究開発法人海洋研究開発機構生物地球化学研究分野

〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町2-15

\* E-mail: nohkouchi@jamstec.go.jp

(2017年4月13日受付, 2017年6月13日受理)

生成された炭素原子核は間もなく酸化されて二酸化炭素となり、その一部は大気の対流とともにとなって対流圏下部にまで降りてくる。生物は光合成や捕食を通して炭素を取り込むが、生物の死と同時に環境中から取り込まれることはなくなる。これが放射性炭素「時計」の動き始めである。つまりこの時以降、生物体（遺骸）中の放射性炭素濃度は放射壊変（半減期 5730±40 年、Godwin, 1962）により減少していく。ただし、大気中で放射性炭素が生成される速度が時代とともに多少変化してきたため、試料中の放射性炭素の濃度がそのまま年代に換算できるわけではない。これは、太陽活動の変化や宇宙線のシールドとして働く地球磁場の変動、そして炭素サイクルの変動が主因である。地球磁場が今より弱くなる、あるいは太陽活動が弱くなれば、大気上層に到達する宇宙線量が増加し、それにともなって大気中の放射性炭素濃度も高くなる。これまで多くの研究者の地道な努力により、木の年輪などを用いて放射性炭素年代と暦年代の関係が詳細に明らかにされてきた（例えば、Suess, 1965；今村, 1991）。わが国における放射性炭素年代測定の歩みは、木越（1978）や中村（1999）などを参照されたい。

## 2.2 放射性炭素の表記法

物質中に含まれる<sup>14</sup>C の濃度は、 $\delta$  値としてほぼ統一されて表記される<sup>13</sup>C と異なり、いくつかの表記法が併用される。放射性炭素の専門家以外にとって理解しやすいのは、放射性炭素濃度から推定される暦年代 (calendar age) であろう。これは 1 年前、2 年前、といったように私たちが慣れ親しんだ暦時間軸で時代を遡っていく表記法である。しかしいくつかの理由から、放射性炭素の測定値の報告にはこの暦年代の他に、放射性炭素年代 (radiocarbon age) と呼ばれる暦年代とは少々異なる年代や、 $\Delta^{14}\text{C}$  や  $F_m$  あるいは pMC と呼ばれる現代炭素の相対存在量などが併用されている。ここでは、本稿で用いる放射性炭素年代（あるいは存在度）の表記法とその背後にある意味について概説する。詳細について知りたい方は、Stuiver and Polach (1977)、中村 (1999) なども併せて参考されることをお勧めする。

放射性炭素の測定結果を用いて正確な年代を計算するポイントは、1) 標準物質中の（時間とともに減少した）<sup>14</sup>C 量を補正すること、2) 試料中に<sup>14</sup>C が取り込まれる際の同位体分別の影響を取り除くこと、3) 暦年代に較正することの 3 点である。放射性炭素の標準物質としては、1955 年にサトウダイコンから作られ

たシュウ酸 (HOx-1) が用いられる取り決めになっている。しかしそれがすでに枯渇した現在、1977 年に作られた NIST のシュウ酸 (HOx-2) や二次的なオーストラリア国立大学 (ANU) のショ糖などが用いられ (IAEA, 2014)，それから HOx-1 に再計算するという手続きが取られている。

こういった標準物質と試料の測定された<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C 比（あるいは放射能）について、以下の式により同位体分別の影響を取り除く。

$$\begin{aligned} \left( \frac{\text{<sup>14</sup>C}}{\text{<sup>12</sup>C}} \right)_{\text{RN}} &\equiv 0.95 \left( \frac{\text{<sup>14</sup>C}}{\text{<sup>12</sup>C}} \right)_{\text{Ref}} \left( \frac{1 + (-19/1000)}{1 + \delta^{13}\text{C}/1000} \right)^2 \\ &\approx 0.95 \left( \frac{\text{<sup>14</sup>C}}{\text{<sup>12</sup>C}} \right)_{\text{Ref}} \left( 1 - 2 \frac{19 + \delta^{13}\text{C}}{1000} \right) \end{aligned} \quad (1)$$

上式において、(<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C)<sub>RN</sub> と (<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C)<sub>Ref</sub> はそれぞれ標準物質中の規格化された (<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C) 比と測定された (<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C) 比を表す。標準物質の炭素安定同位体比をまず −19‰ に規格化したうえで 0.95 倍することにより (<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C)<sub>RN</sub>、つまり「標準物質の規格化された<sup>14</sup>C 存在度」を求める。0.95 倍する理由は、1955 年に作られた HOx-1 が核実験や化石燃料の燃焼の影響を少々受けているため、それを人類活動が顕著ではなかった西暦 1890 年に生育した木の<sup>14</sup>C 存在度（1890 年の大気の<sup>14</sup>C 存在度）に補正することにある (Broecker and Olsen, 1959)。

実際の試料に関しても同様の手順で、炭素安定同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{sample}}$ ) を −25‰ として規格化する。すなわち、

$$\left( \frac{\text{<sup>14</sup>C}}{\text{<sup>12</sup>C}} \right)_{\text{SN}} \equiv \left( \frac{\text{<sup>14</sup>C}}{\text{<sup>12</sup>C}} \right)_{\text{sample}} \left( 1 - 2 \frac{19 + \delta^{13}\text{C}}{1000} \right) \quad (2)$$

上式において、(<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C)<sub>SN</sub> は試料中の規格化された (<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C) 比を表す。例えば  $\delta^{13}\text{C} = 0\text{‰}$  の物質の場合、その補正是 50‰ に及び、この補正是結果に無視できない影響を及ぼすことに注意が必要である。

実際の報告値の中でしばしば見られる慣用放射性年代 (conventional radiocarbon age) は、以下の式で表される。

$$t(\text{year BP}) \equiv -\frac{1}{\lambda} \ln \left\{ \left( \frac{\text{<sup>14</sup>C}}{\text{<sup>12</sup>C}} \right)_{\text{SN}} / \left( \frac{\text{<sup>14</sup>C}}{\text{<sup>12</sup>C}} \right)_{\text{RN}} \right\} \quad (3)$$

上式の右辺の  $\lambda$  は、Libby による<sup>14</sup>C の壊変定数 ( $1.245 \times 10^{-4} \text{ yr}^{-1}$ ) である。

ただし大気中における<sup>14</sup>C の生成速度や炭素リザーバー間のやりとりが時代とともに変化してきたため、

正確な時間軸を求めるためには暦年代に較正 (calibration) する必要がある。この較正は、木の年輪や年縞をもつ堆積物などの測定結果を基礎データとしており、2017年現在ではIntCal 13と呼ばれる較正曲線が用いられている (Reimer *et al.*, 2013)。このIntCal 13においては、日本の水月湖から採取された年縞をもつ堆積物が、特に13900年以前の較正に重要な貢献をしている (Kitagawa and van der Plicht, 1998; Nakagawa *et al.*, 2012)。

標準物質中の<sup>14</sup>Cも時間とともに放射壊変するので、その分を補正する必要がある。すなわち、放射性炭素年代の基準である1950年における<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C比に以下の式によって補正する。

$$\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{abs}} \equiv \left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{RN}} e^{\lambda(y-1950)} \quad (4)$$

ここで (<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C)<sub>abs</sub> は1950年における<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C比で、yは測定年である。例えば西暦2017年の時点で考えると、1950年以降の67年間に標準物質に含まれる放射性炭素の一部が壊変してしまったため、1950年における<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C比に比べ0.8%あまり小さくなっている。

放射性炭素は、年代測定法としてだけでなく、炭素の動きを知るためのトレーサーとしても有用である。海洋学や生物地球化学関連では、試料の年代補正が行われていない  $\Delta^{14}\text{C}$  値が使用されることが多く、本稿でもしばしば用いる。これは、以下の式で表される。

$$\Delta^{14}\text{C} \equiv \left\{ \left( \frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{SN}} / \left( \frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{abs}} - 1 \right\} \times 10^3 \quad (5)$$

この  $\Delta^{14}\text{C}$  値は、試料中の<sup>14</sup>Cの濃度を線形的に捉えることができるため、多成分混合系を考える際に有用である。

### 2.3 放射性炭素の測定

放射性炭素年代の測定は歴史的にみると、ガイガーミュラー計数管を用いたベータ線の測定から始まったが、核実験起源物質による汚染問題が顕著になる1950年代末期から徐々に液体シンチレーション法に移り、1980年代以降にタンデム型加速器質量分析計を用いたものへと移り変わってきた。現在、放射性炭素年代の測定には、一部で液体シンチレーション法などを用いた放射能測定が行われているが、加速器質量分析計を用いたものが主流になっている。わが国では、名古屋大学にタンデム型加速器1号機が導入され、その先鞭をつけた (中村・中井, 1988)。その後、東大タン

デム加速器研究施設 (現総合博物館) をはじめ多数の施設で導入され、放射性炭素年代測定に供されている。最近では東京大学の大気海洋研究所や総合博物館に比較的小型のシングルステージ加速器質量分析計が導入され、それぞれ運用が始まっている。加速器を用いた放射性炭素年代測定法の詳細については、別の文献を参照されたい (例えば、中村, 1999; McNichol *et al.*, 2001)。

放射能測定の場合、有意なレベルのカウント数が必要となり、少なくとも数百mgの試料量が必要となる。本稿の主題である化合物レベル放射性炭素年代法は、単一の化合物に焦点を絞るため試料量が微量である場合がほとんどで、実質上加速器質量分析計以外の選択はない。したがって本稿で述べる内容は、加速器質量分析計で放射性炭素を測定することを念頭に置いたものである。

加速器質量分析計を用いた微量試料の測定法の開発・改良は、一部の研究者によって長らく続けられてきた (例えば、Andree *et al.*, 1986; Pearson *et al.*, 1998; von Reden *et al.*, 1998; Uchida *et al.*, 2001; dos Santos *et al.*, 2007; Yokoyama *et al.*, 2010)。測定試料量は時代とともに減少し、近年は10 μgCあるいはそれ以下の極微量試料の測定の試みもある (Shah and Pearson, 2007)。しかし統計力学的にみてほぼ限界に達しつつあり、微量で測定すればそれだけ測定誤差も大きくなるので、研究目的に合わせた誤差の許容範囲をどの程度に設定するかが測定試料量を設定するうえでの鍵となる。

### 2.4 目的化合物の単離・精製

放射性炭素を測定する前に、まずは試料中から目的化合物を単離・精製しなければならない。当初 Eglinton *et al.* (1996) によって報告された単離・精製法は、ガスクロマトグラフィー(GC) に分取コレクター(PFC) を直結したPCGC (preparative capillary gas chromatography) と呼ばれる装置を用いたものである。ガスクロマトグラフィーで分離した各化合物を、時間プログラムに応じてPFCの6つの分取管に振り分けて分取するというもので、その後多くの研究でも広く応用されている (例えば、Uchida *et al.*, 2000)。

しかし1990年代以降、高速液体クロマトグラフィー(HPLC) の市販カラムの多様性や、ポンプの性能に大きな進展がみられ、その方法論の主戦場は現在HPLCへと移りつつある (Shah and Pearson, 2007)。PCGC では何十回も注入・分取を繰り返さねばならないこと

と、市販されているPFCのメカニズム上一度に6化合物しか分取できない。それに対し、HPLCは一回の注入量が多く数回の注入・分取で事足りるうえ、さらに多くの化合物が分取できる。さらに、吸収や蛍光のない化合物も高い感度で（従来の蒸発光散乱検出器よりも数桁感度が高い）検出することができるコロナ荷電化粒子検出器が最近市販されるようになった。

クロマトグラフィーを用いて化合物を精製する場合の注意点は、カラム担体に吸着・脱着する際に生じるクロマトグラフィックな同位体分別の結果、クロマトグラム上では<sup>14</sup>C（を含む化合物）はピークの最初あるいは最後に濃集することである（例えば、Filer, 1999; Zencak *et al.*, 2007）。したがって、正確な<sup>14</sup>C濃度を測定するためには、クロマトグラム上のピークを端から端まで正確に分取する必要がある。また一部のカラム担体は、溶質の炭素と交換するため、分取の対象となる化合物とカラムとが交換しないことをあらかじめ確認しておく必要がある（これには、より安価な<sup>13</sup>C測定である程度代用することもできる）。

円石藻が合成するアルケノンは、その直線的な分子構造（シス体二重結合）を利用して、こういった分析機器を使用せずに、尿素包摶や硝酸銀カラムクロマトグラフィーなどを組み合わせた湿式分析だけで単離・精製することができる（Ohkouchi *et al.*, 2005a, 2005b）。その一方で、HPLCを利用して単離・精製された例も報告されている（Ohkouchi *et al.*, 2005a）。

## 2.5 純度の評価

加速器を用いた放射性炭素の測定では、精製された化合物は燃焼・還元プロセスを経てグラファイト化される。当然ながら、プランクのレベルと精製物の純度は、結果の信頼性に大きな影響を及ぼす。前者に関しては、 $\Delta^{14}\text{C}$ 値が既知の分子のプランク実験や、 $\Delta^{14}\text{C}$ 値が既知の基質中で生合成された分子の放射性炭素年代から、実験手順中に内在するプランクの評価が可能である（Mollenhauer *et al.*, 2005a; Eglinton *et al.*, 1996; Mollenhauer and Rethemeyer, 2009）。しかし後者に関しては一筋縄ではいかない。試料の純度の評価法は研究者間でまちまちだが（きちんと評価していない研究例も多い）、最も簡便な方法は精製された物質をGCやHPLCによって確認することである。しかし混入物がこういった分析機器の測定に適さない場合もあるため、それだけでは決して十分ではない。例えば、揮発性の低い化合物やアモルファスな物質が混入している場合、GCでの検出は不可能である。他にも

核磁気共鳴装置（NMR）を用いるなどの方法もあるが、やはり同様の問題を抱えている。精製した物質量を直接重量測定する（Mollenhauer and Rethemeyer, 2009），あるいは精製物質を燃焼させた際に生成される二酸化炭素量を測定することによって純度を推定するという方法もある（例えば、Ohkouchi *et al.*, 2005a）。しかし微量分析につきまとう誤差が、厳密な純度の評価を妨げる。また、クロロフィルやアミノ酸など含窒素化合物は、炭素／窒素比を測定することにより純度を評価することが実質上可能となる。このように分析上の都合から、試料の純度を評価するための完璧な方法論がないのが現状であり、これが本方法論の潜在的弱点の一つである。

ちなみに、HPLCで単離する際にカラム・ブリードとして混入する物質にも注意が必要である。その $\Delta^{14}\text{C}$ 値は−750‰前後という報告例がある（Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C8, Shah and Pearson, 2007）。工業的に生産されたカラム担体は、必ずしも放射性炭素を含まない（ $\Delta^{14}\text{C} = -1000\text{\textperthousand}$ ）というわけではないようである。

## 3. 化合物レベル放射性炭素年代の 地球化学的応用

化合物レベル放射性炭素年代測定法は、これまで地球化学およびその周辺分野で応用されてきた。ここでは、1) 堆積物年代測定への応用、2) 炭素循環研究への応用、3) 微生物の生理生態への応用、4) 環境科学への応用、5) 考古学・人類学への応用に分けて、これまでの研究成果について概説する。なお、以下で解説する化合物の主なものについては、Fig. 1に化合物の化学構造を示したので、適宜参照していただきたい。

### 3.1 堆積物の年代測定への応用

海洋堆積物において約5万年までの詳細な年代は、主にその中に含まれる炭酸カルシウム化石（主に有孔虫）の放射性炭素年代によって決定してきた。しかし太平洋や高緯度海域など、深海底のほぼ半分は炭酸カルシウム化石をほとんど含まない堆積物に覆われている（Archer, 1996）。こういった堆積物の年代決定法の開発は古海洋学の進展に不可欠のものであり、長らく求められてきた。化合物レベル放射性炭素年代は、この問題の一つの解決法となる。実際、海洋表層水中に懸濁態として浮遊している有機物、特にC<sub>12</sub>–C<sub>18</sub>脂肪酸、各種ステロールなどといった化合物の放射性炭素年代は、溶存二酸化炭素の放射性炭素年代とよく一

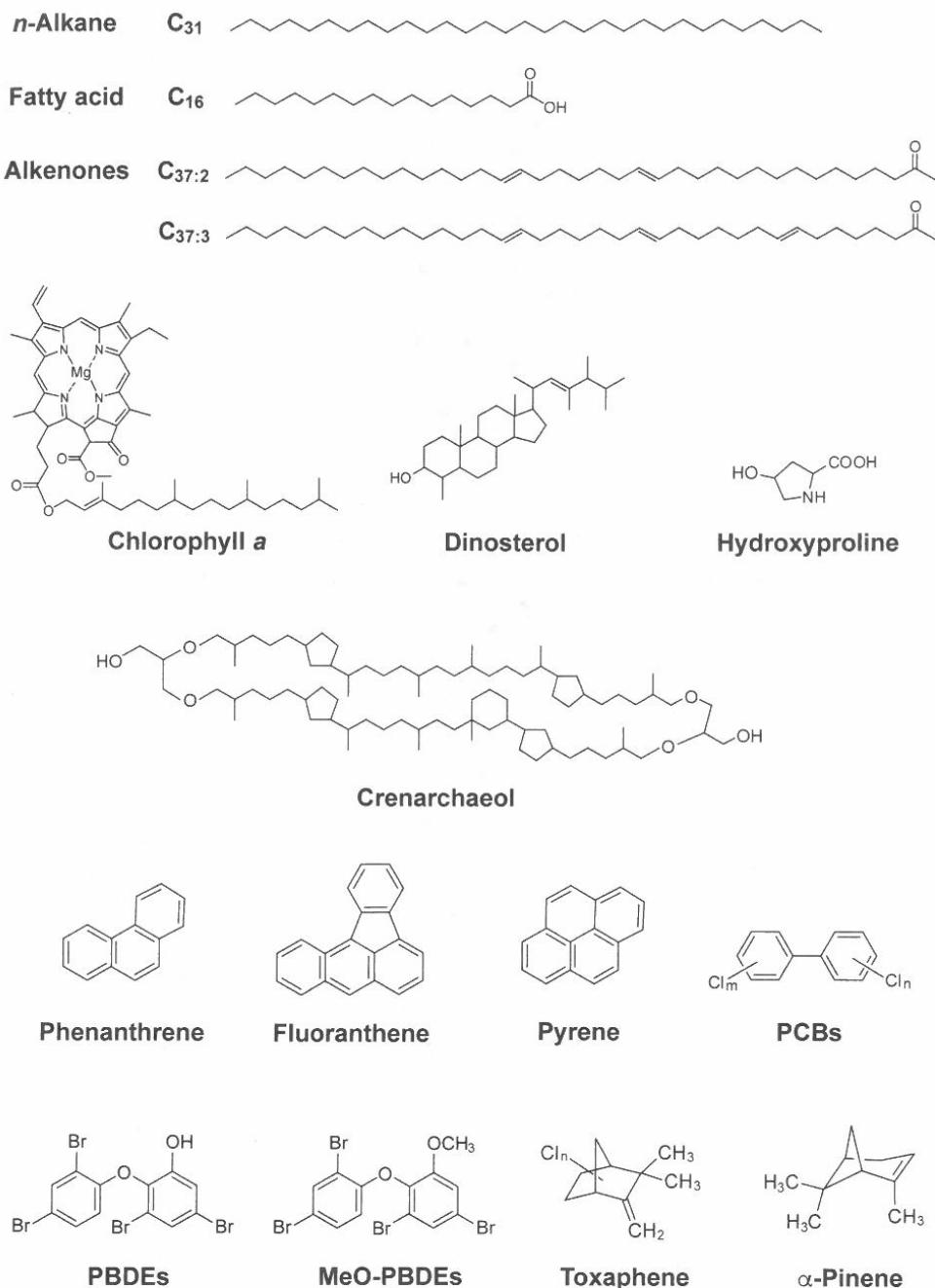


Fig. 1 Chemical structures of organic compounds discussed in the text.

致し (Ingalls *et al.*, 2006; McIntosh *et al.*, 2015), 海洋を沈降するいくつかの有機物についても同様のことが報告されている (Wakeham and McNichol, 2014)。この事実は、堆積中に保存される各種有機化合物が、堆積物の年代測定のツールとして使えることを示唆している。

堆積物の年代測定に関しては、まず筆者らが行った脂肪酸の放射性炭素年代を南極海に応用した研究例を紹介する。高緯度域は低緯度域よりも気候変動の振幅が大きいと言え、アルベドを大きく左右する氷床が存在するため、気候変動研究にとって特に重要な場である。

南極海の堆積物は、そういう気候変動の記録を保持していると考えられてきたが、炭酸カルシウム化石をほとんど含まないため、全有機炭素の放射性炭素年代を用いた堆積物の年代決定が行われてきた (例えば, Domack *et al.*, 1999; Mosola and Anderson, 2006)。しかし南極海の堆積物中には、氷河の作用で生じた細かい削剥粒子が数多く含まれている。これらの粒子は、南極大陸を形成する先カンブリア代や古生代の堆積岩体から削剥された古い有機物を含み (Sackett *et al.*, 1974), その影響により全有機炭素の放射性炭素年代は実際の年代よりかなり古く出る (Fig. 2; 例えば,

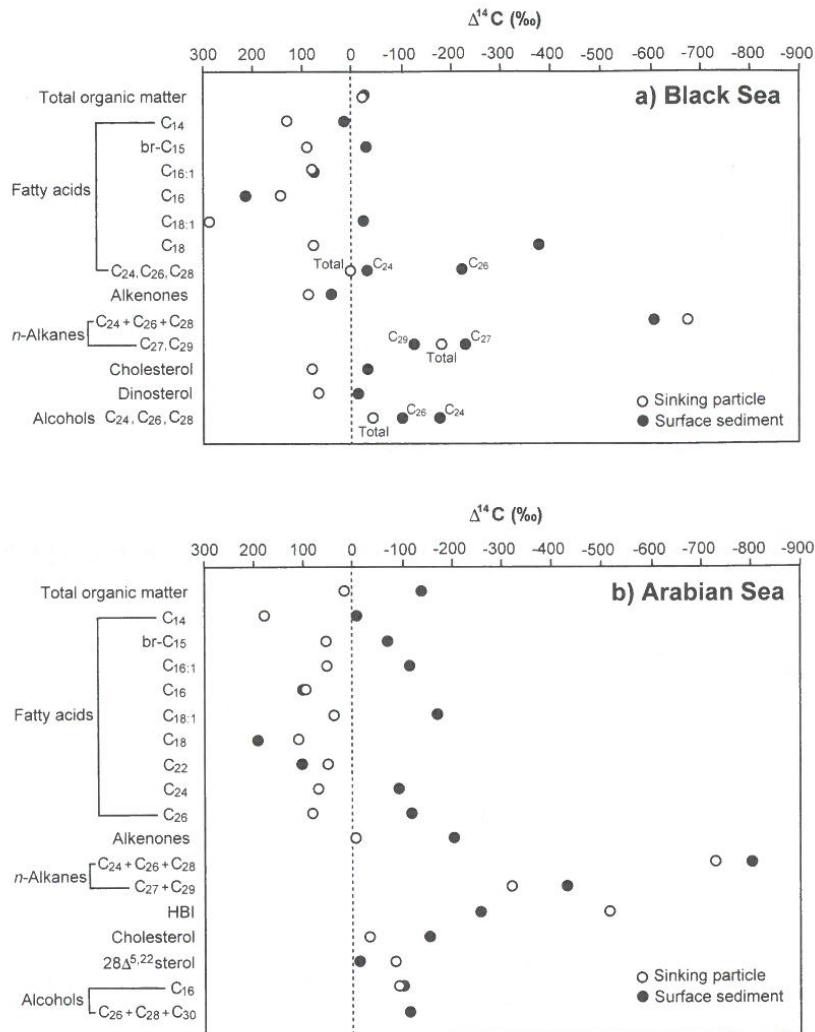


Fig. 2 Radiocarbon ages of extractable short-chain (C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub> and C<sub>18</sub>) fatty acids total organic carbon (TOC) and from surface sediments (0–5 cm) collected from the Ross Sea, Antarctica. Radiocarbon ages of dissolved inorganic carbon (DIC) in surface water during pre-bomb and post-bomb periods are also shown as shaded areas (Berkman and Forman, 1996; Ohkouchi and Eglinton, 2008).

Andrews *et al.*, 1999; Ohkouchi and Eglinton, 2008)。こういった背景の下、筆者らは堆積物中に含まれる C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub> 脂肪酸の放射性炭素年代が、堆積物の年代決定に応用可能であることを示した (Ohkouchi *et al.*, 2003, Ohkouchi and Eglinton, 2008; Yamane *et al.*, 2014)。

ここで脂肪酸が選ばれた理由は、それが億年単位の時間スケールで保存されるほど安定な化合物ではないことと、海洋に生息する生物によって比較的多量に合成される化合物であること（それゆえ測定に耐えうる化合物量が確保できること）による。南極大陸から削剥されてくる物質中には有機物が含まれているものの、脂肪酸がほとんど含まれていない。したがって堆積物中に含まれる脂肪酸の年代は、実際の堆積物の年代にかなり近い値を示すと予測される。実際、ロス海で採取された表層堆積物中に含まれる C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub> 脂肪酸の

年代は、海洋表層水の溶存二酸化炭素の年代（リザーバー年代）と良い一致を示した (Fig. 2; Ohkouchi *et al.*, 2003; Ohkouchi and Eglinton, 2008)。ここで分析対象となった C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub> 直鎖脂肪酸は古細菌を除くあらゆる生物によって普遍的に合成される化合物である。つまり海洋の一次生産者によって生産された脂肪酸だけでなく、堆積物表層に生息する従属栄養生物によって再合成された脂肪酸が共存する。したがって上述の測定結果は、海底に生息する従属栄養生物が餌とする炭素については、閉鎖系がほぼ成り立っていることを示唆している。逆に言うと、ケロジエン化した古い有機物は生物の餌になりにくいということであろう。その後筆者らはこの年代測定法を、ロス海で採取された多くの堆積物コアに応用し、ロス海の棚氷縁が過去5000年間に約400 kmほど後退したことを明らかにした (Yokoyama *et al.*, 2016)。これは西南極氷

Table 1 A list of studies that applied compound-specific radiocarbon dating to down-core sediments.

Area	Compound	References
<i>Pelagic ocean</i>		
Ross Sea	fatty acids	1, 2
Off Wilkesland (Antarctica)	fatty acids, chlorophyll	3
Off Namibia	alkenones, crenarchaeol	4, 5
Bermuda Rise	alkenones, GDGTs	6, 7
Northwestern Pacific	n-alkanes, alkenones, fatty acids	8
South China Sea	alkenones	9
Off northwest Africa	alkenones, crenarchaeol	5, 9
Off South Chile	alkenones, crenarchaeol	5, 9
<i>Coastal ocean</i>		
Santa Monica Basin	n-alkanes, sterols, GDGTs	7, 10, 11
California Borderland Basin	alkenones, fatty acids	12
California Coast	fatty acids	13
Eel River Margin (California)	fatty acids	14
Saanich Inlet	n-alkanes, sterols, phytol crenarchaeol, GDGT-0	15, 16
Salt Marsh in Massachusetts	fatty acids	17
Baltic Sea	fatty acids	18
<i>Terrestrial</i>		
Lake Qinghai	lignin phenol	19
Fayetteville Green Lake	lignin phenol	19
Soppensee Lake	n-alkanes	20
Sakurada Moat (Tokyo)	PAHs	21
Ordy Pond (Hawaii)	n-alkanes	22
Soil near Lake Chichancanab	fatty acids	23

1: Ohkouchi *et al.* (2003), 2: Yokoyama *et al.* (2016), 3: Yamane *et al.* (2014), 4: Mollenhauer *et al.* (2003), 5: Mollenhauer *et al.* (2008), 6: Ohkouchi *et al.* (2002), 7: Shah *et al.* (2008), 8: Uchida *et al.* (2005), 9: Mollenhauer *et al.* (2005b), 10: Pearson and Eglinton (2000), 11: Pearson *et al.* (2000), 12: Mollenhauer and Eglinton (2007), 13: Druffel *et al.* (2010), 14: Drenzek *et al.* (2009), 15: Smittenberg *et al.* (2004), 16: Smittenberg *et al.* (2006), 17: Slater *et al.* (2005), 18: 雨川 (2016), 19: Hou *et al.* (2010), 20: Gierga *et al.* (2016), 21: Kanke *et al.* (2004), 22: Uchikawa *et al.* (2008), 23: Douglas *et al.* (2014)

床の融解が、従来考えられてきたものより1万年ほど遅い可能性を示した。

南極海以外でも、これまでさまざまな化合物が堆積物の年代決定に用いられてきた (Table 1)。脂肪酸は南極海以外では北西太平洋、アメリカ北東岸の沼沢地、バルト海の堆積物に (Slater *et al.*, 2005; Uchida *et al.*, 2005; 雨川, 2016), 古細菌の膜脂質に由来するクレンアーキオルやダイノステロールはカナダ西部、サニッチ湾の堆積物に (Smittenberg *et al.*, 2004), C<sub>27</sub>-C<sub>33</sub>奇数鎖アルカンはハワイのOrdy Pond (面積 0.5 ha) の堆積物に (Uchikawa *et al.*, 2008), リグニン・フェノールはいくつかの湖沼堆積物に (Hou *et al.*, 2010) 応用可能であることが報告されている。このように多様な化合物が堆積物の年代測定に用いられてきたが、それらが普遍的に応用可能というわけではない。それぞれの場所において、年代測定に利用できる化合物が異なる可能性に注意が必要である。後述するように、特定の化合物がそれぞれの場において年代測

定に有用であるかどうかは、周囲の生物相と堆積環境に強く依存している。

また厳密に言うと、いずれの化合物を対象にしても、古い化合物の混入が完全に否定できるわけではない。つまり実際に堆積した年代は、測定された年代よりも多少若い可能性がある。この点を考慮すると、大気中の保存や運搬の過程で分解を受けやすい官能基を多く持つ不安定な化合物が、分析対象としては好ましいことになる。クロロフィルなどはその一例である (Naehler *et al.*, 2016)。ただし分解速度が速すぎると、今度は堆積物中から見出しが困難になる。年代測定のために有機分子を選ぶ場合、対象分子の構造だけでなく、分解速度を規定する堆積環境（酸化還元状態）や堆積速度なども重要な要素になる。

また、硬水の湖沼や地下水の影響が強い湖沼などでは、溶存二酸化炭素の年代が大気より有意に古いため、湖沼外起源の有機物が堆積物の年代測定に役立つこともある (Uchikawa *et al.*, 2008)。

### 3.2 炭素循環研究への応用

地球表層において極めて複雑な挙動をもつ炭素の動態を定量的に把握することは一般的に難しい。しかしこのテーマこそ、化合物レベル放射性炭素年代が大きな威力を発揮する場でもある。本研究の初期の頃から、海洋の浮遊粒子、沈降粒子、表層堆積物などに含まれる各種バイオマーカーの年代測定が行われ、その動態が議論されてきた (Eglinton *et al.*, 1997; Pearson *et al.*, 2001; Uchida *et al.*, 2001)。

海底に沈殿する堆積物中には平均すると 1% ほどの有機炭素が含まれているが、そのバルク放射性炭素年代は南極縁辺海に限らず堆積年代よりも有意に古い (例えば, Emerson *et al.*, 1987)。その理由として、陸上に露出した堆積岩中に含まれる  $^{14}\text{C}$  を含まない古い有機物が、風化によって海洋にもたらされ堆積物に混入しているためと考えられてきた (例えば, Blair *et al.*, 2003)。そしてその混入率は、長期的な炭素循環の描像や気候変動のシミュレーションにも制約条件を与えてきた。世界最高峰の山々が連なるヒマラヤ山脈で浸食された大量の物質が、ガンジス＝ブラマプトラ水系を通してベンガル湾に運ばれる系はその良い例となる。この河川系を通して海洋へ運ばれる有機物のうち、植生成分である  $\text{C}_{24}$ ,  $\text{C}_{26}$ ,  $\text{C}_{28}$  脂肪酸の  $\Delta^{14}\text{C}$  値は  $-4 \sim -160\text{\textperthousand}$  を示し、土壤中で平均数百年間エイジングした後に河川で運ばれてきたことを示している (Galy and Eglinton, 2011)。同じ試料の全有機炭素  $\Delta^{14}\text{C}$  値 ( $-60 \sim -880\text{\textperthousand}$ )との比較は、河川が運ぶ有機物中に含まれる風化によってもたらされた古い有機物の割合が平均 2 割以下であることを示唆している。カリフォルニア沖の堆積物を用いた同様の研究も

また、その割合は 2-3 割程度であることを示している (Drenzek *et al.*, 2009)。こういった結果は、陸上で合成される炭素のうち大部分が土壤にいったん保持され、そこでエイジングすることと、従来の炭素循環モデルで用いられてきた数値 (~5 割) が過大評価であることを示唆している。

ただし脂肪酸は堆積物中で少しずつ分解が進むため、相対的に最近合成された脂肪酸のシグナルが強く出る可能性がある (Kusch *et al.*, 2010b)。もしこの事が上述の試料で顕著に見られるならば、風化起源の炭素の割合はさらに小さくなる。まだ測定例は少ないが、こういう結果が蓄積されていけば、これまで受け入れられていた地球史を通した炭素循環像は一部見直しを迫られることになるだろう。

堆積物や土壤中に含まれる特定の化合物について放射性炭素年代を行う際、数 cm から時に 10 cm 以上の厚みをもってサンプリングされる。有機物の年代の場合、分解の効果があるので、ある年代幅をもつ試料の平均的な年齢というよりは、より若い年代に重み付けされた年代が出る。そして、個々の化合物の年代差は、そういった化合物間の分解速度の違いが多少なりとも反映されているはずである (Matsumoto *et al.*, 2007)。堆積速度が遅く、厚くサンプリングされた試料ほど、こういった効果は出やすくなるので、注意が必要である (Mollenhauer and Eglinton, 2007)。

黒海とアラビア海では、沈降粒子と表層堆積物中に含まれる各種有機化合物の放射性炭素年代の比較が行われている (Wakeham and McNichol, 2014; Fig. 3)。例えば、古細菌を除いたあらゆる生物が合成する  $\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$  脂肪酸や珪藻が大量に合成する dinosterol ( $4\alpha,23,24$ -

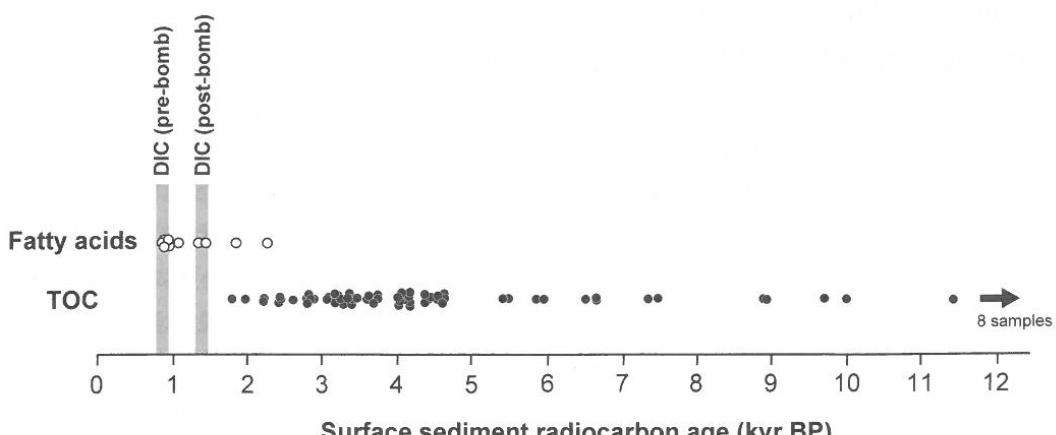


Fig. 3 Comparison of radiocarbon ages of various organic compounds between sinking particle (open symbol) and surface sediments (closed symbol) from a) Black Sea and b) Arabian Sea. Data from Wakeham and McNichol (2014).

trimethyl-5 $\alpha$ -cholest-22E-en-3 $\beta$ -ol) などは、0%以上を示すものが多い。この0%よりも高い  $\Delta^{14}\text{C}$  値は、主に1952–1963年に大気圏で行われた大規模な核実験起源の  $^{14}\text{C}$  が多少なりとも含まれていることを示している。C<sub>18:1</sub> 脂肪酸は最も高い  $\Delta^{14}\text{C}$  値 (+300‰) を示した。海洋表層水におけるリザーバー年代を考慮すると、この値は大気下（陸上で）で合成されたものがかなり混入していることを示唆している。

その一方で、明らかに古い年代（低い  $\Delta^{14}\text{C}$  値）を示す化合物もある。沈降粒子と表層堆積物のいずれも有意に古い年代を示すのは、直鎖アルカン (*n*-alkanes) である。堆積物中に含まれる直鎖アルカンが堆積年代よりも古い年代をもつことは、海洋や湖沼の堆積物において一般的に見られる現象である (Pearson *et al.*, 2001; Smittenberg *et al.*, 2004, 2006; Drenzek *et al.*, 2007; Druffel *et al.*, 2010; Kusch *et al.*, 2010b; Douglas *et al.*, 2014)。特に C<sub>24</sub>, C<sub>26</sub>, C<sub>28</sub> など偶数鎖アルカンは、熱変成を受けた堆積岩や石油などに由来するものが多いと考えられ、数千年以上古い年代をもつことは多い。それに対し、C<sub>29</sub>, C<sub>31</sub> など奇数鎖アルカンは同様に変成を受けた堆積岩や石油中に含まれてはいるものの、高等植物の葉のワックスや昆虫の成分として陸上生態系でも多量に合成されるため、その貢献分だけ偶数アルカンよりも若い年代を示すと考えられる。先に述べたハワイの Ordy Pond の堆積物で奇数鎖アルカンが堆積物の年代決定に利用可能だったのは、熱変成を受けた（直鎖アルカンを含む）物質が近傍に存在しなかったことと、合成場と堆積場がわずか数十メートルほどしか離れていたという2つの要因が重なったためであろう。同じ分子で比較すると、沈降粒子は堆積物よりも若い年代を示すことが多い (Wakeham and McNichol, 2014)。両者の年代の違いは、一過性の沈降粒子に対し、少なくとも数百年間の積分値としての表層堆積物という違いだけでなく、水界中における有機物の移動（水平方向の物質移動）を反映しているものと考えることができる。

その極端な例を、バミューダ海台の堆積物に見ることができます。堆積物コアのいくつかの層準に含まれるアルケノンの放射性炭素年代は、同層準から得られた浮遊性有孔虫の年代と比較すると、2000–7000年も古い年代を示す (Ohkouchi *et al.*, 2002)。浮遊性有孔虫の年代を堆積物の形成年代と仮定すると（粒径・密度ともに十分大きく、水界中では基本的に垂直落下し、堆積後に再懸濁することはほとんどない）、生合成さ

れてからすでに何千年の年代を経たアルケノンが当時の海底に積もったことになる。これはドリフトと呼ばれる現象によって説明できる。北部北大西洋の堆積物は、かつて存在したローレンタイド氷床や北ヨーロッパ氷床の作用によって大量に生成された細粒物質を多く含んでいる。それらが海底付近の「海底嵐」によって再懸濁され、底層流に乗って水平移動（ドリフト）する（例えば、Heezen *et al.*, 1966）。特に北大西洋には、バミューダ海台の北東斜面、フェニ海嶺の南側斜面（フェニ・ドリフト）、レイキヤネス海嶺の東側斜面（ガーダー・ドリフト）など、再懸濁した粒子の溜まり場が多数知られてきた（例えば、McCave and Tucholke, 1987）。このドリフトにともなって、細粒粒子の表面に吸着している有機化合物も一緒に運搬されるため、堆積物中の有機化合物の分布はドリフトの影響を受けやすい。バミューダ海台には、ノバスコシア沖に広がるローレンシア海底扇状地で再懸濁した細粒粒子が水平方向に運ばれ堆積することが知られてきた（例えば、McCave *et al.*, 1982; Keigwin and Jones, 1989）。重要なことは、バミューダ海台で得られた堆積物のアルケノン飽和度の時代変化（例えば、Sachs and Lehman, 1999）が堆積物形成時の表層水温ではなく、ドリフトされる物質量の変化、すなわち堆積環境の変化を主に反映していることである。つまり、低水温海域で合成されたアルケノンが運ばれてくる量が、時代とともに変化してきたことを強く反映している。海洋内の運搬過程が、海底における有機分子の分布に大きな影響を及ぼしているのである。有機物は海洋中を水平移動するため、（特に堆積速度の速い）堆積物記録を解釈する際には、堆積物中の有機物が必ずしも直上の表層水中で合成されたものではないことを肝に銘じておかねばならない。

先のセクションで述べたように、堆積物中の有機化合物の年代は堆積年代の決定に使える場合もあれば、本セクションで解説したように年代差などを用いて物質移動を推定するツールとして役立つ場合もある。ある堆積物中の特定の化合物がいずれに役立つかは、測定してみないとわからない、というのが実状である。この日和見的主義は、環境中における有機物の移動と堆積に関する私たちの知識がまだ貧弱なものであるとの裏返しでもある。

陸上での有機物の生産と、海洋での有機物の堆積をつなぐもう一つのプロセスとして、大気中の長距離輸送がある（例えば、Ohkouchi *et al.*, 1997）。札幌で採

取されたエアロゾル中の C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub> 脂肪酸は現代炭素を示すのに対し, C<sub>26</sub>, C<sub>28</sub> 脂肪酸は有意に低い値を示すことが報告されている (Matsumoto *et al.*, 2001; Kawamura *et al.*, 2010)。特に後者については、高等植物の葉のワックスとして合成された後、土壤中でいったん年代を経てから土壤粒子の一部として大気中に浮遊したためと考えられる。やはり土壤における炭素の一時的な（数千年間の）蓄積という現象が、地球表層上の炭素循環を考えるうえでは欠かせないということであろう。興味深い例として、スイスのツッピ湖の堆積物では、年縞から決められた年代と奇数鎖アルカンの年代の差を用いて、土壤でのエイジングの長さ、つまり土壤の移動しやすさが近年大幅に上昇したことが明らかにされた (Gierga *et al.*, 2016)。人類による土地改良の歴史が、このような形で数値化できることは興味深い。

### 3.3 微生物の生理生態への応用

自然界に生息している多くの微生物は単離培養ができず、それゆえその生理生態には謎が多い。彼らが自然界で何にエネルギーを求め、どのような生物地球化学的な役割を担っているのかについて、化合物レベル放射性炭素年代が知見を与えてくれた研究例について紹介する。

海洋に古細菌が大量に生息していることが知られるようになったのは、今から 25 年ほど前のことである (DeLong, 1992)。その後から、天然中におけるこれらの生理生態を知るために、彼らが細胞膜の成分として合成するイソプレノイド型の炭化水素を用いてさまざまな研究が展開された。海洋中層から単離・精製された古細菌の膜脂質である GDGTs (glycerol dialkyl glycerol tetraethers) の放射性炭素年代測定は、海洋中に生息する古細菌の 8 割以上が独立栄養として生息していることを明らかにした (Ingalls *et al.*, 2006)。

ただし、膜脂質の少なくとも炭化水素部はリサイクルされる (Takano *et al.*, 2010)。これは、炭素源として取り込んだ有機物の骨格が捕食者によってそのまま使い回されるプロセスのことで、サルベージ経路と呼ばれることもある (高野ほか, 2012)。生物からするとエネルギーの節約になるこのサルベージ経路が、環境中で極めて普遍的なプロセスであり、かつて作られた有機分子が何度もリサイクルされているとしたら、特に水界試料の分子の放射性炭素年代の解釈には特に注意が必要となる。この点については、今後の研究による評価が必要である。

有機物に富んだ太古の堆積岩（黒色頁岩）中に這入り込んだ微生物が、その中に含まれる有機物を炭素源に利用していることを証明したのも、この放射性炭素年代である。約 3 億 7000 万年前に堆積したニューオルバニー頁岩から単離された微生物の膜脂質を構成する脂肪酸は、-710~-920% とかなり低い値を示した (Petsch *et al.*, 2001)。黒色頁岩中の有機物が化学的に分解する過程で生まれた比較的低分子の化合物が、その中で暮らす微生物によって取り込まれたのである。陸上風化に微生物が寄与していることを直接示した珍しい証拠である。

クロロフィルは、光合成生物だけによって合成され、生物の死後に光と酸素によって極めて急速に酸化分解されてしまう。そのため海洋や湖沼において、水界中の一次生産者の痕跡をトレースするには格好の分子である (Ohkouchi and Takano, 2014)。ただ、単離・精製法のハードルが高くこれまで 2 例しか報告がない。黒海西部の表層堆積物中から単離したクロロフィル *a* の年代の多くは核実験起源の影響を受けていた一方で、ドナウ川の河口から数十 km の大陸棚域では暦年代で 1000 年ほどの年代を示すことが明らかになった (Kusch *et al.*, 2010a)。河口に近い海域の堆積物中には、土壤粒子などに吸着し分解されにくいクロロフィル *a* が蓄積していると考えられる。また、河川に生息する付着藻のクロロフィル *a* の年代測定も行われた (Ishikawa *et al.*, 2015)。これは河川生態系における物質循環研究の一つの試みである。つまり、河川を流下する土壤粒子、デトリタス、多様な生物群など多様な物質が混在する付着藻について、藻類としての純粋な炭素源を明らかにしたものである。

### 3.4 環境科学への応用

化合物レベル炭素年代測定は、環境汚染物質の中でも特に残留性有機汚染物質 (persistent organic pollutants: POPs) の起源推定に重要な貢献をしてきた (内田・熊田, 2014; 吉永ほか, 2011)。多環芳香族炭化水素 (polynuclear aromatic hydrocarbons: PAHs) は、POPs の中でも最も着目されてきた化合物群の一つである。PAHs は燃焼プロセスによって生成されるが、化石燃料の燃焼だけでなく、山火事のような現代炭素の燃焼でも合成される。benzo(a)pyrene のように強い発がん性をもつものもあり、その動態は環境科学にとって長らく重要なテーマである (例えば, Ohkouchi *et al.*, 1999; Okuda *et al.*, 2002)。化合物レベル放射性炭素年代を測定することにより、自然環境中に見られる

PAHsの発生源を推定しようという試みが、本手法が開発された当初から行われてきた(Currie *et al.*, 1997, 1999)。

スウェーデンの首都ストックホルムの運河から得られた表層堆積物中に含まれる各種PAHsは-934~-550%を示した。このことから、平均すると8割以上が化石燃料の燃焼を発生源とすることが明らかになった(Mandalakis *et al.*, 2004)。その一方で、ストックホルムから北に600 kmほど離れた小さな町(リュックセレ)で、冬期にしばしば観測される大気汚染物質中のPAHs(phenantrene, fluoranthene, pyrene)の $\Delta^{14}\text{C}$ 値は-138~+58%を示した。それらの大部分が(おそらく居住者による)木の燃焼に由来していたのである(Sheesley *et al.*, 2009)。北ヨーロッパとは対照的に、南ヨーロッパのクロアチアおよびギリシャで採取されたバックグラウンド大気中に含まれるPAHsの $\Delta^{14}\text{C}$ 値は-934%前後を示し、それらの主たる起源が化石燃料の燃焼であることを示している(Mandalakis *et al.*, 2004)。

さらに東京近郊域では、サイズ分画されたエアロゾル中のPAHsの放射性炭素年代が測定されている(Kumata *et al.*, 2006)。それによると、東京近郊の大気中を浮遊するPAHsの起源に、バイオマス燃焼が17-45%寄与していることが明らかとなった。また直径10 μm以上と1.1 μm以下の両方において、3-4環のPAHsは5-6環のPAHsに比べて $\Delta^{14}\text{C}$ 値はいくらくらい高い値を示し、化石燃料燃焼起源のPAHsを3-4環のものを相対的により多く含むことを示唆している。この結果は、皇居のお濠から採取された堆積物中の各種PAHsのうち6-21%を現代炭素が占めるという結果とも整合的である(Kanke *et al.*, 2004)。まだ一般則を導くほどの測定例はないとはいえ、PAHsの放射性炭素年代は、それらの起源に関する個別の問題についてこれまでの議論に終止符を打つ確度の高い情報をもたらしてきたと言える。環境中に分布するPAHsの放射性炭素年代の詳細については、吉永ほか(2011)および内田・熊田(2014)を併せて読まれることをお薦めする。

PAHs以外でも、環境中から見出されるハロゲン化合物についても、興味深いデータが得られている。ベンゼンにハロゲンが置換した化合物群の多くは石油化学工業の製品であり、それゆえそれらの $\Delta^{14}\text{C}$ 値は-1000%( $^{14}\text{C}$ を含んでいない)と想定されてきた。絶縁体としてのポリ塩化ビフェニル(PCB)や農薬の

クロルデン、殺虫剤のDDTなどはその代表例であり、実際にそれらの実測値は-1000%に非常に近い値を示す(Reddy *et al.*, 2002a; Zencak *et al.*, 2007)。ただ一部に例外がある。例えば殺虫剤として用いられるトキサフェン(toxaphene)は、マツに含まれる $\alpha$ -pineneを出発物質として合成される。したがって、人工的に合成されているとはいって、現代の放射性炭素年代をもつ(Reddy *et al.*, 2002b)。化学合成の産物だからといって、その $\Delta^{14}\text{C}$ 値は必ずしも-1000%ではないことに注意が必要である。

人工的に合成され燃焼抑制剤として用いられるポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE: polybrominated diphenyl ethers)は、ヒトなど高次捕食者に濃集することが知られ、その健康への影響が懸念されてきた(Meironyte *et al.*, 1999)。人工的に合成され、市販されているPBDEに $^{14}\text{C}$ はほとんど含まれておらず( $\Delta^{14}\text{C}=-994\%$ ; Teuten *et al.*, 2005)，それらが化石燃料から合成されたことを示している。その一方で、非常に似た構造をもつPBDEメトキシ誘導体が、海洋生物によって合成されることも知られてきた。鯨類に蓄積しているPBDEメトキシ誘導体の放射性炭素年代の測定結果は現代炭素( $\Delta^{14}\text{C}=+73\sim+119\%$ )を示し、それらが化学合成されたPBDEを起源とするものではなく、ほぼすべてが天然物由来であることが明らかになっている(Reddy *et al.*, 2004; Teuten *et al.*, 2005)。

このように、化合物レベル放射性炭素年代は、このような汚染物質の追跡にも重要な情報を提供している。確度の高い起源推定を可能とし、その対策が議論できるようになったという点で、その威力を垣間見ることができる。

### 3.5 考古学・人類学への応用

考古学・人類学的な研究において、放射性炭素は年代測定のツールとして用いられる場合が多く、必然的に精度の高い測定が求められる。その点、微量測定を余儀なくされる化合物レベル放射性炭素年代は、測定誤差が比較的大きいことが避けがたい短所となる。それゆえ、この分野への導入は比較的ゆっくりである。筆者の知る限り、数例の研究がこれまで報告されたに過ぎない。ただし試料の汚染除去という重要な問題に深く関わるツールであるため、将来的には増えていくだろう。

発掘された人骨の年代を知るために、人骨から抽出されるコラーゲン(三重らせん構造をもつタンパク質)のバルク放射性炭素年代が一般に用いられてきた。骨

組織に保護されているコラーゲンは軟組織に比べ保存されやすいとはいえるが、時間とともにその保存状態は悪くなる。これらの分野において「コラーゲン」は実験操作で定義される場合が多く、保存状態が悪く分解が進んだコラーゲン試料や、二次的に混入する物質の影響を大きく受けたものは、その取り扱いが難しくなりがちである。骨コラーゲン試料の保存状態の良し悪しの判断には、コラーゲン試料の炭素/窒素 (C/N) 比が歴史的に用いられてきた。つまり、C/N比が生物学的な範囲 (2.9–3.6) からはずれているコラーゲン試料は「保存状態が悪いもの」と見なされ (DeNiro, 1985)、その放射性炭素年代は信頼性が低いと考えられてきた。

この問題を一部解決する手段として、人骨中に残されているコラーゲンのヒドロキシプロリンの放射性炭素年代測定が行われた。主に骨コラーゲンとして合成されるヒドロキシプロリンを用いることにより、より信頼できる年代を求めようという試みである。ロシアの後期旧石器時代の遺跡から採掘された人骨およびマンモス骨については、抽出されたコラーゲンからヒドロキシプロリンを HPLC で単離し、その放射性炭素年代が測定されている (Marom *et al.*, 2012)。人骨のヒドロキシプロリンは約 33000 年前を示し、層序学的な情報から得られた年代と非常に良い一致をみた。他方、ロシアの旧石器時代のスンギル遺跡で発見された多数のマンモス化石のうち、異なる 3 個体のマンモス骨のヒドロキシプロリンについても放射性炭素年代が測定された。それらの暦年代は筋肉試料やバルク・コラーゲンよりも有意に古い年代を示しただけでなく、約 35000 年前で非常によく揃った。このことから、ヒドロキシプロリンの放射性炭素年代は、従来のバルク・コラーゲンの年代よりも正確な年代を示すと結論づけられた。ただし彼らが放射性炭素年代を測定した HPLC によるアミノ酸分取画分には、カラム・ブリードが混入しているため (McCullagh *et al.*, 2010; Bour *et al.*, 2016)，その影響を数学的手続きを経て除去するという苦肉の策を施している。今後の課題を残した成果である。

土器に付着した物質についても、化合物レベル放射性炭素年代は応用された (Stott *et al.*, 2003)。それによると、土器から抽出される C<sub>18</sub> 脂肪酸の年代は他の証拠と比較して良い一致を示すのに対し、C<sub>16</sub> 脂肪酸はそれより少々新しい年代を示す。これは、C<sub>16</sub> 脂肪酸は C<sub>18</sub> 脂肪酸に比べ土壤中で相対的に汚染しやす

いことを反映していると結論づけられた。まだ分析例が少なく土器の正確な年代測定への可能性は未知数であるが、今後は土壤中で汚染されにくい物質を選ぶことが鍵になるだろう。

#### 4. 今後の方向性

放射性炭素年代法は成熟した年代測定法であるが、その測定対象はまだ開拓の余地を秘めている。本稿で紹介した天然中の有機化合物は、その重要な例である。多様な有機分子の放射性炭素年代は、その化合物の起源や移動について貴重な情報をもたらすと同時に、さまざまな地球化学的・環境科学的な応用に役立ってきたことは本稿で述べた通りである。しかしそうした大きな発展の余地を残しており、その発展のためにには、これまでの研究で見えてきた問題点を軽減していくかねばならないだろう。

まず、化合物レベル放射性炭素年代法の現時点における最大の問題は技術的な側面だろう。特に、堆積物のような多様な有機化合物が無数に混在している試料から単一の化合物だけを精製することは容易ではない。また測定化合物についても、有機地球化学の分野で長らく研究対象となってきた比較的単純な構造をもつ脂質化合物が対象となることがこれまで多かったが、指標性がより高いものや機能が特定されている生体分子などがもっと対象になるべきだろう。これらの化合物が測定対象とならない最大の理由はやはり、単離・精製が難しいからである。特にタンパク質を構成するアミノ酸は、興味深い対象である。アミノ酸は、海洋の溶存態有機物の動態や、環境と生物間の炭素のやりとりなど多様なテーマに応用の可能性を秘めている。また、堆積物中において最も濃度で見られる化合物群であり、堆積物の年代決定にも有用と考えられる。筆者らも現在、アミノ酸の単離・精製法の開発に取り組んでおり、その測定が始まりつつある (Takano *et al.*, 2015)。

しかしながら一方で、現時点ではいわゆる標準品に当たるものもなく、ラボ間の相互比較もほとんど行われていない (Zencak *et al.*, 2007)。プランクや精製度の評価についても手続き上のルールが定められておらず、各研究室に任せられたままである (Mollenhauer and Rethemeyer, 2009)。

このように、化合物レベル放射性炭素年代は先駆的な成果が出されてからすでに 20 年を経たとはいえ、技術的な側面は高止まりしたままだし、残された課題

も多い。それゆえ広く開かれた方法論とは言いがたく、その成果も一部の研究者だけの閉じた業界の産物と見なされることが多い。しかしこれまで得られたその成果には、海洋・大気・土壤などにおける有機物の動態について確かな情報をもたらすだけでなく、研究者が脳裏でイメージしていた従来の考え方大きな変更を迫るものも多い。特に地球環境（海洋も含む）中における有機物の移動が、想定されてきたものほど単純なものではないことを如実に示してきたことは、強調しても余りある。今後この方法論がより一般化し、多くの研究者が参入してくることを願いたい。

また本稿ではあまり触れなかつたが、放射性炭素年代の測定面に関しては、元素分析計やGCと直結した加速器質量分析計の開発 (Flarakos *et al.*, 2008; Ruff *et al.*, 2010) などは特筆すべき技術開発である。また、光学的に放射性炭素 ( $^{14}\text{CO}_2$ ) を測定する方法論も注目に値する (Galli *et al.*, 2011)。こういった技術開発には、いずれについても解決すべき問題がまだ多数残されている。しかし、もしさらが達成されれば、化合物レベル放射性炭素年代の応用を大きく広げ、その地球化学的な意義を飛躍的に向上させるはずである。

## 謝 辞

本総説は、熊田英峰 博士に丁寧に査読していただき、有益なコメントをいただいた。筆者はウッズホール海洋研究所在籍時に、Timothy I. Eglinton 現スイス連邦工科大学教授と故John M. Hayes博士の研究室で化合物レベル放射性炭素年代測定に関わる研究を始めた。帰国後は主に、東京大学大気海洋研究所の横山祐典教授と一緒に推進している。彼らに深い謝意を表したい。現在この研究は、JSTのCREST「極微量長半減期放射性核種を用いた革新的な海洋生態系・環境トレース技術の創出」によって一部支えられている。当研究の代表者である東京大学大気海洋研究所の永田俊教授にも深く感謝申し上げる。海洋研究開発機構の高野淑識、小川奈々子、菅寿美、力石嘉人（現北海道大学低温科学研究所）の各氏とは、化合物の単離・精製法に関して日々議論を重ねてきた。東京大学の松崎浩之、宮入陽介、米田穰の各氏には、一部の結果の議論や試料の提供を受けてきた。これまで筆者の研究室で山根雅子、小泉真認、山崎隆宏、石川尚人、板橋悠、内藤裕一、雨川翔太、Stephie Kuschの各氏がこのテーマに取り組んだ。ここに記して彼らに謝意を表したい。

## 引用文献

- 雨川翔太 (2016) バルト海堆積物コアへの化合物レベル放射性炭素年代測定の適用—古環境復元に向けて—. 東京大学大学院理学系研究科修士論文.
- Andree, M., Beer, J., Loetcher, H. P., Moor, E., Oeschger, H., Bonani, G., Hofmann, H. J., Morenzoni, E., Nessi, M., Suter, M. and Wolfli, W. (1986) Dating polar ice by  $^{14}\text{C}$  accelerator mass spectrometry. *Radiocarbon*, **28**, 417–425.
- Andrews, J. T., Domack, E. W., Cunningham, W. L., Levander, A., Licht, K. J., Jull, A. J. T., DeMaster, D. J. and Jennings, A. E. (1999) Problems and possible solutions concerning radiocarbon dating of surface marine sediments, Ross Sea, Antarctica. *Quaternary Research*, **52**, 206–216.
- Archer, D. E. (1996) An atlas of the distribution of calcium carbonate in sediments of the deep sea. *Global Biogeochemical Cycles*, **10**, 159–174.
- Berkman, P. and Forman, L. (1996) Pre-bomb radiocarbon and the reservoir correction for calcareous marine species in the Southern Ocean. *Geophysical Research Letters*, **23**, 363–366.
- Blair, N. E., Leithold, E. L., Ford, S. T., Peeler, K. A., Holmes, J. C. and Perkey, D. W. (2003) The persistence of memory: The fate of ancient sedimentary organic carbon in a modern sedimentary system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 63–73.
- Bour, A. L., Walker, B. D., Broek, A. B. and McCarthy, M. D. (2016) Radiocarbon analysis of individual amino acids: Carbon blank quantification for a small-sample high-pressure liquid chromatography purification method. *Analytical Chemistry*, **88**, 3521–3528.
- Broecker, W. S. and Olsen, E. A. (1959) Lamont radiocarbon measurements VI. *Radiocarbon*, **1**, 111–132.
- Currie, L. A., Eglinton, T. I., Benner, B. A. Jr. 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. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **123**, 475–486.
- Currie, L. A., Klouda, G. A., Benner, B. A. Jr., Garrity, K. and Eglinton, T. I. (1999) Isolation and molecular fractionation in combustion: three routes to molecular marker validation, including direct molecular ‘dating’ (GC/AMS). *Atmospheric Environment*, **33**, 2789–2806.
- DeLong, E. F. (1992) Archaea in coastal marine environments. *Proceedings of National Academy of Science of the United States of America*, **89**, 5685–5689.
- DeNiro, M. J. (1985) Postmortem preservation and alteration of in vivo bone-collagen isotope ratios in relation to paleodietary reconstruction. *Nature*, **317**, 806–809.
- Domack, E. W., Jacobson, E. A., Shipp, S. and Anderson, J. B. (1999) Late Pleistocene-Holocene retreat of the West Antarctic Ice-Sheet system in the Ross Sea: Part 2—Sedimentologic and stratigraphic signature. *Geological Society of America Bulletin*, **111**, 1517–1536.
- dos Santos, G. M., Southon, J. R., Griffin, S., Beaupre, S. R. and Druffel, E. R. M. (2007) Ultra small-mass AMS  $^{14}\text{C}$  sample preparation and analyses at KCCAMS/UCI Facility. *Nuclear Instruments and Methods in Physics*

- Research B*, **259**, 293–302.
- Douglas, P. M. J., Pagani, M., Eglinton, T. I., Brenner, M., Hodell, D. A., Curtis, J. H., Ma, K. F. and Breckenridge, A. (2014) Pre-aged plant waxes in tropical lake sediments and their influence on the chronology of molecular paleoclimate proxy records. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **141**, 346–364.
- Drenzek, N. J., Montlucon, D. B., Yunker, M. B., Macdonald, R. W. and Eglinton, T. I. (2007) Constraints on the origin of sedimentary organic carbon in the Beaufort Sea from coupled molecular  $^{13}\text{C}$  and  $^{14}\text{C}$  measurements. *Marine Chemistry*, **103**, 146–162.
- Drenzek, N. J., Hughen, K. A., Monlucon, D. B., Southon, J. R., dos Santos, G. M., Druffel, E. R. M., Giosan, L. and Eglinton, T. I. (2009) A new look at old carbon in active margin sediments. *Geology*, **37**, 239–242.
- Druffel, E. R. M., Zhang, D., Xu, X., Ziolkowski, L. A. Southon, J. R., dos Santos, G. M. and Trumbore, S. E. (2010) Compound-specific radiocarbon analyses of phospholipid fatty acids and n-alkanes in ocean sediments. *Radiocarbon*, **52**, 1215–1223.
- 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. *Analytical Chemistry*, **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.
- Emerson, S., Stump, C., Grootes, P. M., Stuiver, M., Farwell, G. W. and Schmidt, F. H. (1987) Estimates of degradable organic carbon in deep-sea surface sediments from  $^{14}\text{C}$  concentrations. *Nature*, **329**, 51–53.
- Filer, C. N. (1999) Isotope fractionation of organic compounds in chromatography. *Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals*, **42**, 169–197.
- Flarakos, J., Liberman, R. G., Tannenbaum, S. R. and Skipper, P. L. (2008) Integration of continuous-flow accelerator mass spectrometry with chromatography and mass-selective detection. *Analytical Chemistry*, **80**, 5079–5085.
- Galli, I., Bartalini, S., Borri, S., Cancio, P., Mazzotti, D., De Natale, P. and Giusfredi, G. (2011) Molecular gas sensing below parts per trillion: Radiocarbon-dioxide optical detection. *Physical Review Letters*, **107**, 270802.
- Galy, V. and Eglinton, T. I. (2011) Protected storage of biospheric carbon in the Ganges-Brahmaputra basin. *Nature Geoscience*, **4**, 843–847.
- Gierga, M., Hajdas, I., van Raden, U. J., Gilli, A., Wacker, L., Sturm, M., Bernasconi, S. and Smittenberg, R. (2016) Long-stored soil carbon released by prehistoric land use Evidence from compound-specific radiocarbon analysis in Soppensee lake sediments. *Quaternary Science Reviews*, **144**, 123–131.
- Godwin, H. (1962) Half-life of radiocarbon. *Nature*, **195**, 984.
- Heezen, B. C., Hollister, C. D. and Ruddiman, W. F. (1966) Shaping of the continental rise by deep geostrophic contour currents. *Science*, **152**, 502–508.
- Hou, J., Huang, Y., Brodsky, C., Alexandre, M. R., McNichol, A. P., King, J. W., Hu, F. S. and Chen, J. (2010) Radiocarbon dating of individual lignin phenols: A new approach for establishing chronology of late Quaternary lake sediments. *Analytical Chemistry*, **82**, 7119–7126.
- 今村峯雄 (1991) 年代をはかる。日本規格協会, 93 pp.
- Ingalls, A. E. and Pearson, A. (2005) Ten years of compound-specific radiocarbon analysis. *Oceanography*, **18**, 18–31.
- Ingalls, A. E., Shah, S. R., Hansman, R. L., Aluwihare, L. I., Santos, G. M., Druffel, E. R. M. and Pearson, A. (2006) Quantifying archaeal community autotrophy in the mesopelagic ocean using natural radiocarbon. *Proceedings of National Academy of Science of the United States of America*, **103**, 6442–6447.
- Ishikawa, N. F., Yamane, M., Suga, H., Ogawa, N. O., Yokoyama, Y. and Ohkouchi, N. (2015) Chlorophyll *a* specific  $\Delta^{14}\text{C}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , and  $\delta^{15}\text{N}$  values in stream periphyton: implications for aquatic food web studies. *Biogeosciences*, **12**, 6182–6789.
- Kanke, H., Uchida, M., Okuda, T., Yoneda, M., Takada, H., Shibata, Y. and Morita, M. (2004) Compound-specific radiocarbon analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from an urban reservoir. *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research Section B*, **223–224**, 545–554.
- Kawamura, K., Matsumoto, K., Uchida, M. and Shibata, Y. (2010) Contribution of modern and dead organic carbon to individual acid homologues in spring aerosols collected from northern Japan. *Journal of Geophysical Research*, **115**, D22310, doi:10.1029/2010JD014515
- Keigwin, L. D. and Jones, G. A. (1989) Glacial-Holocene stratigraphy, chronology, and paleoceanographic observations on some North Atlantic sediment drifts. *Deep-Sea Research*, **36**, 845–867.
- 木越邦彦 (1978) 年代を測る—放射性炭素法。中公新書, 191 pp.
- Kitagawa, H. and van der Plicht, J. (1998) Atmospheric radiocarbon calibration to 45,000 yr B.P.: Late glacial fluctuations and cosmogenic isotope production. *Science*, **279**, 1187–1190.
- Kumata, H., Uchida, M., Sakuma, E., Uchida, T., Fujiwara, K., Tsuzuki, M., Yoneda, M. and Shibata, Y. (2006) Compound class specific  $^{14}\text{C}$  analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with  $\text{PM}_{10}$  and  $\text{PM}_{1.1}$  aerosols from residential areas of suburban Tokyo. *Environmental Science and Technology*, **40**, 3474–3480.
- Kusch, S., Kashiyama, Y., Ogawa, N. O., Altabet, M., Butzin, M., Friedrich, J., Ohkouchi, N. and Mollenhauer, G. (2010a) Implications for chloro- and pheopigment synthesis and preservation from combined compound-specific  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ , and  $\Delta^{14}\text{C}$  analysis. *Biogeosciences*, **7**, 4105–4118.
- Kusch, S., Rethemeyer, J., Schefus, E. and Mollenhauer, G. (2010b) Controls on the age of vascular plant biomarkers in Black Sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**, 7031–7047.
- Libby, W. F. (1955) *Radiocarbon Dating* (2nd edition). The University of Chicago Press, 175 pp.

- Mandalakis, M., Gustafsson, O., Reddy, C. M. and Xu, L. (2004) Radiocarbon apportionment of fossil versus biofuel combustion sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Stockholm metropolitan area. *Environmental Science and Technology*, **38**, 5344–5349.
- Marom, A., McCullagh, S. O., Higham, T. F. G., Sinitzyn, A. A. and Hedges, R. E. M. (2012) Single amino acid radiocarbon dating of Upper Paleolithic modern humans. *Proceedings of National Academy of Science of the United States of America*, **109**, 6878–6881.
- 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. *Geophysical Research Letters*, **28**, 4587–4590.
- Matsumoto, K., Kawamura, K., Uchida, M. and Shibata, Y. (2007) Radiocarbon content and stable carbon isotopic ratios of individual fatty acids in subsurface soil: Implication for selective microbial degradation and modification of soil organic matter. *Geochemical Journal*, **41**, 483–492.
- McCave, I. N. and Tucholke, B. E. (1987) Deep current-controlled sedimentation in the western North Atlantic. In: *The Geology of North America, Volume M, The Western North Atlantic Region*, Geological Society of America, pp. 451–468.
- McCave, I. N., Hollister, C. D., Laine, E. P., Lonsdale, P. F. and Richardson, M. J. (1982) Erosion and deposition on the eastern margin of the Bermuda Rise in the late Quaternary. *Deep-Sea Research*, **29**, 535–561.
- McCullagh, J. S. O., Marom, A. and Hedges, R. E. M. (2010) Radiocarbon dating of individual amino acids from archaeological bone collagen. *Radiocarbon*, **52**, 620–634.
- McIntosh, H. A., McNichol, A. P., Xu, L. and Canuel, E. A. (2015) Source-age dynamics of estuarine particulate organic matter using fatty acid  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\Delta^{14}\text{C}$  composition. *Limnology and Oceanography*, **60**, 611–628.
- McNichol, A. P., Jull, A. J. T. and Burr, G. S. (2001) Converting AMS data to radiocarbon values: Considerations and conventions. *Radiocarbon*, **43**, 313–320.
- Meironyte, D., Noren, K. and Bergman, A. (1999) Analysis of polybrominated diphenyl ethers in Swedish human milk. A time-related trend study, 1972–1997. *Journal of Toxicology and Environ Health A*, **58**, 329–341.
- Mollenhauer, G. and Eglinton, T. I. (2007) Diagenetic and sedimentological controls on the composition of organic matter preserved in California Borderland Basin sediment. *Limnology and Oceanography*, **53**, 558–576.
- Mollenhauer, G. and Rethemeyer, J. (2009) Compound-specific radiocarbon analysis: Analytical challenges and applications. In: *From Deep-sea to Coastal Zones: Methods and Techniques for Studying Paleoenvironments. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, **5**, IOP Publishing, pp. 1–9.
- Mollenhauer, G., Eglinton, T. I., Ohkouchi, N., Schneider, R. R., Muller, P. J., Grootes, P. M. and Rullkötter, J. (2003) Asynchronous alkenone and foraminifera records from the Benguela Upwelling System. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 2157–2171.
- Mollenhauer, G., Montlucon, D. and Eglinton, T. I. (2005a) Radiocarbon dating of alkenones from marine sediments: II. Assessment of carbon process blanks. *Radiocarbon*, **47**, 413–424.
- Mollenhauer, G., Kienast, M., Lamy, F., Meggers, H., Schneider, R. R., Hayes, J. M. and Eglinton, T. I. (2005b) An evaluation of  $^{14}\text{C}$  age relationship between co-occurring foraminifera, alkenones, and total organic carbon in continental margin sediments. *Paleoceanography*, **20**, PA1016, doi.1029/2004PA001103.
- Mollenhauer, G., Eglinton, T. I., Hopmans, E. C. and Sinninghe Damste, J. S. (2008) A radiocarbon-based assessment of the preservation characteristics of crenarchaeol and alkenones from continental margin sediments. *Organic Geochemistry*, **39**, 1039–1045.
- Mosola, A. B. and Anderson, J. B. (2006) Expansion and rapid retreat of the West Antarctic Ice Sheet in eastern Ross Sea: possible consequence of over-extended ice streams? *Quaternary Science Reviews*, **25**, 2177–2196.
- Muller, R. A. (1977) Radioisotope dating with a cyclotron. *Science*, **196**, 489–494.
- Naehler, S., Suga, H., Ogawa, N. O., Schubert, C. J., Grice, K. and Ohkouchi, N. (2016) Compound-specific carbon and nitrogen isotopic compositions of chlorophyll *a* and its derivatives reveal the eutrophication history of Lake Zurich (Switzerland). *Chemical Geology*, **443**, 198–210.
- Nakagawa, T., Gotanda, K., Haraguchi, T., Danhara, T., Yonenobu, H., Brauer, A., Yokoyama, Y., Tada, R., Takemura, K., Staff, R. A., Payne, R., Bronk Ramsey, C., Bryant, C., Brock, F., Schlögl, G., Marshall, M., Tarasov, P., Lamb, H. and Suigetsu Project Members (2012) SG06, a fully continuous and varved sediment core from Lake Suigetsu, Japan: Stratigraphy and potential for improving the radiocarbon calibration model and understanding of late Quaternary climate changes. *Quaternary Science Reviews*, **36**, 164–176.
- 中村俊夫 (1999) 第1章：放射性炭素年代測定法. 長友恒人編, 考古学のための年代測定学入門. 古今書院, pp. 1–36.
- 中村俊夫・中井信之 (1988) 放射性炭素年代測定法の基礎—加速器質量分析法に重点をおいて—. 地質学論集, **29**, 83–106.
- Nelson, D. E., Korteling, R. G. and Stott, W. R. (1977) Carbon-14: Detection at natural concentrations. *Science*, **198**, 507–508.
- Ohkouchi, N. and Eglinton, T. I. (2008) Compound-specific radiocarbon dating of Ross Sea sediments: A prospect for constructing chronologies in high-latitudinal oceanic sediments. *Quaternary Geochronology*, **3**, 235–243.
- Ohkouchi, N. and Takano, Y. (2014) Organic nitrogen: Sources, fates, and chemistry. In *Treatise on Geochemistry vol. 12* (eds. P. Falkowski and K. H. Freeman), Elsevier, pp. 251–289.
- Ohkouchi, N., Kawamura, K., Kawahata, H. and Taira, A. (1997) Latitudinal distributions of terrestrial biomarkers in the sediments from the Central Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 1911–1918.
- Ohkouchi, N., Kawamura, K. and Kawahata, H. (1999) Distributions of 3- to 7-ring parent and alkylated polycyclic aromatic hydrocarbons on the deep sea floor

- in the Central Pacific. *Environmental Science and Technology*, **33**, 3086–3090.
- Ohkouchi, N., Eglinton, T. I., Keigwin, L. D. and Hayes, J. M. (2002) Spatial and temporal offsets between proxy records in a sediment drift. *Science*, **298**, 1224–1227.
- Ohkouchi, N., Eglinton, T. I. and Hayes, J. M. (2003) Radiocarbon dating of individual fatty acids as a tool for refining Antarctic margin sediment chronologies. *Radiocarbon*, **45**, 17–24.
- Ohkouchi, N., Xu, L., Reddy, C. M., Montlucon, D. and Eglinton, T. I. (2005a) Radiocarbon dating of alkenones from marine sediments: I. Isolation protocol. *Radiocarbon*, **47**, 401–412.
- Ohkouchi, N., Eglinton, T. I., Hughen, K., Roosen, E. and Keigwin, L. D. (2005b) Radiocarbon dating of alkenones from marine sediments—III. Influence of solvent extraction procedures on  $^{14}\text{C}$  measurements of foraminifera. *Radiocarbon*, **47**, 425–432.
- Okuda, T., Kumata, H., Naraoka, H. and Takada, H. (2002) Origin of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chinese cities solved by compound-specific stable carbon isotopic analyses. *Organic Geochemistry*, **33**, 1737–1745.
- 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. *Organic Geochemistry*, **31**, 1103–1116.
- Pearson, A., McNichol, A. P., Schneider, R. J. and von Reden, K. F. (1998) Microscale AMS  $^{14}\text{C}$  measurement at NOSAMS. *Radiocarbon*, **40**, 61–76.
- Pearson, A., Eglinton, T. I. and McNichol, A. P. (2000) An organic tracer for surface ocean radiocarbon. *Paleoceanography*, **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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, 3123–3137.
- Petsch, S. L., Eglinton, T. I. and Edwards, K. J. (2001)  $^{14}\text{C}$ -Dead living biomass: Evidence for microbial assimilation of ancient organic carbon during shale weathering. *Science*, **292**, 1127–1131.
- Povinec, P., Litherland, A. E., and von Reden, K. (2009) Developments in radiocarbon technologies: From Libby counter to compound-specific AMS analyses. *Radiocarbon*, **51**, 45–78.
- Reddy, C. M., Pearson, A., Xu, L., McNichol, A. P., Benner Jr., B. A., Wise, S. A., Klouda, G. A., Currie, L. A. and Eglinton, T. I. (2002a) Radiocarbon as a tool to apportion the sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon in environmental samples. *Environmental Science and Technology*, **36**, 1774–1782.
- Reddy, C. M., Xu, L., Eglinton, T. I., Boon, J. P. and Faulkner, D. J. (2002b) Radiocarbon content of synthetic and natural semi-volatile halogenated organic compounds. *Environmental Pollution*, **120**, 163–168.
- Reddy, C. M., Xu, L., O'Neil, G. W., Nelson, R. K., Eglinton, T. I., Faulkner, D. J., Norstrom, R., Ross, P. S. and Tittlemier, S. A. (2004) Radiocarbon evidence for a naturally produced, bioaccumulating halogenated organic compound. *Environmental Science and Technology*, **38**, 1992–1997.
- Reimer, P. Bard, E., Bayliss, A., Beck, J. W., Paul G Blackwell, P. G., Bronk Ramsey, C., Buck, C. E., Hai Cheng, H., Edwards, R. L., Friedrich, M., Grootes, P. M., Guilderson, T. P., Haflidason, H., Hajdas, I., Hatté, C., Heaton, T. J., Hoffmann, D. L., Hogg, A. G., Hughen, K. A., Kaiser, K. F., Kromer, B., Manning, S. W., Niu, M., Reimer, R. W., Richards, D. A., Scott, E. M., Southon, J. R., Staff, R. A., Turney, C. S. M. and van der Plicht, J. (2013) IntCal 13 and Marine13 radiocarbon age calibration curves 0–50,000 years cal BP. *Radiocarbon*, **55**, 1869–1887.
- Ruff, M., Fahrni, S., Gaggeler, H. W., Hajdas, I., Synal, H.-A., Szidat, S. and Wacker, L. (2010) On-line radiocarbon measurements of small samples using elemental analyzer and MICADAS gas ion source. *Radiocarbon*, **52**, 1645–1656.
- Sachs, J. P. and Lehman, S. J. (1999) Subtropical North Atlantic temperatures 60,000 to 30,000 years ago. *Science*, **286**, 756–759.
- Sackett, W. M., Poag, C. W. and Eadie, B. J. (1974) Kerogen recycling in the Ross Sea, Antarctica. *Science*, **185**, 1045–1047.
- Shah, S. R. and Pearson, A. (2007) Ultra-microscale (5–25  $\mu\text{g C}$ ) analysis of individual lipids by  $^{14}\text{C}$  AMS: Assessment and correction for sample processing blanks. *Radiocarbon*, **49**, 69–82.
- Shah, S. R., Mollenhauer, G., Ohkouchi, N., Eglinton, T. I. and Pearson, A. (2008) Origins of archaeal tetraether lipids in sediments: Insights from radiocarbon analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**, 4577–4594.
- Sheesley, R. J., Krusa, M., Krecl, M., Johansson, C. and Gustafsson, O. (2009) Source apportionment of elevated winter PAHs by compound-specific radiocarbon analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **9**, 3347–3356.
- Slater, G. F., White, H. K., Eglinton, T. I. and Reddy, C. M. (2005) Determination of microbial carbon sources in petroleum contaminated sediments using molecular  $^{14}\text{C}$  analysis. *Environmental Science and Technology*, **39**, 2552–2558.
- Smittenberg, R. H., Hopmans, E. C., Schouten, S., Hayes, J. M., Eglinton, T. I. and Sinninghe Damste, J. S. (2004) Compound-specific radiocarbon dating of the varved Holocene sedimentary record of Saanich Inlet, Canada. *Paleoceanography*, **19**, PA2012, doi: 10.1029/2003PA000927
- Smittenberg, R. H., Eglinton, T. I., Schouten, S. and Sinninghe Damste, J. S. (2006) Ongoing buildup of refractory organic carbon in Boreal soils during the Holocene. *Science*, **314**, 1283–1286.
- Stafford, T. W. Jr., Hare, P. E., Currie, L., Jull, A. J. T. and Donahue, D. (1990) Accuracy of North American human skeleton ages. *Quaternary Research*, **34**, 111–120.
- Stott, A. W., Berstan, R., Evershed, R. P., Bronk-Ramsey, C., Hedges, R. E. M. and Humm, M. J. (2003) Direct dating of archaeological pottery by compound-specific  $^{14}\text{C}$  analysis of preserved lipids. *Analytical Chemistry*, **75**, 5037–5045.
- Stuiver, M. and Polach, H. A. (1977) Discussion: Reporting

- <sup>14</sup>C data. *Radiocarbon*, **19**, 355–363.
- Suess, H. E. (1965) Secular variations of the cosmic-ray produced carbon-14 in the atmosphere and their interpretations. *Journal of Geophysical Research*, **70**, 5937–5952.
- Takano, Y., Chikaraishi, Y., Ogawa, N. O., Nomaki, H., Morono, Y., Inagaki, F., Kitazato, H., Hinrichs, K.-U. and Ohkouchi, N. (2010) Sedimentary membrane lipids recycled by deep-sea benthic archaea. *Nature Geoscience*, **3**, 858–861.
- 高野淑識・力石嘉人・大河内直彦 (2012) 分子内同位体比で観る海底下のアーキアの生態—エーテル脂質分子内のサルベージ経路と新生経路を例にして—. 地球化学, **46**, 113–128.
- Takano, Y., Chikaraishi, Y. and Ohkouchi, N. (2015) Isolation of underivatized amino acids by ion-pair high-performance liquid chromatography for precise measurement of nitrogen isotopic composition of amino acids: Development of comprehensive LC×GC/C/IRMS method. *International Journal of Mass Spectrometry*, **379**, 16–25.
- Teuten, E. L., Xu, L. and Reddy, C. M. (2005) Two abundant bioaccumulated halogenated compounds are natural products. *Science*, **307**, 917–920.
- 内田昌男・熊田英峰 (2014) 放射性炭素同位体を用いた環境中多環芳香族炭化水素の起源解明. エアロゾル研究, **29**, 133–141.
- 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. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 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**, 949–956.
- Uchida, M., Shibata, Y., Okushi, K., Yoneda, M., Kawamura, K. and Morita, M. (2005) Age discrepancy between molecular biomarkers and calcareous foraminifera isolated from the same horizons of Northwest Pacific sediments. *Chemical Geology*, **218**, 73–89.
- Uchikawa, J., Popp, B. N., Schoonmaker, J. E. and Xu, L. (2008) Direct application of compound-specific radiocarbon analysis of leaf waxes to establish lacustrine sediment chronology. *Journal of Paleolimnology*, **39**, 43–60.
- von Reden, K., McNichol, A., Pearson, A. and Schneider, R. (1998) <sup>14</sup>C AMS measurements of <100 µg samples with a high-currents system. *Radiocarbon*, **40**, 247–253.
- Wakeham, S. G. and McNichol, A. P. (2014) Transfer of organic carbon through marine water columns to sediments: Insights from stable and radiocarbon isotopes of lipid biomarkers. *Biogeosciences*, **11**, 6895–6914.
- Yamane, M., Yokoyama, Y., Miyairi, Y., Suga, H., Matsuzaki, H., Dunbar, R. and Ohkouchi, N. (2014) Compound-specific <sup>14</sup>C dating of IODP Expedition 318 core U1357A obtained off the Wilkes Land, Antarctica. *Radiocarbon*, **56**, 1009–1017.
- Yokoyama, Y., Koizumi, M., Matsuzaki, H., Miyairi, Y. and Ohkouchi, N. (2010) Developing ultra small-scale radiocarbon sample measurement at the University of Tokyo. *Radiocarbon*, **52**, 310–318.
- Yokoyama, Y., Yamazaki, T., Miyairi, Y., Anderson, J. B., Koizumi, M., Suga, H., Kusahara, K., Hasumi, H., Southon, J. R. and Ohkouchi, N. (2016) Widespread collapse of the Ross Ice Shelf during the late Holocene. *Proceedings of National Academy of Science of the United States of America*, **113**, 2354–235.
- 吉永淳・内田昌男・柴田康行 (2011) 分子レベルの放射性炭素同位体分析を用いた化学物質の環境動態解析. ぶんせき, 2011年4号, 199–205.
- Zencak, Z., Reddy, C. M., Teuten, E. M., Xu, L., McNichol, A. P. and Gustafsson, O. (2007) Evaluation of gas chromatographic isotope fractionation and process contamination by carbon in compound-specific radiocarbon analysis. *Analytical Chemistry*, **79**, 2042–2049.

## Compound-specific radiocarbon dating

Naohiko OHKOUCHI\*

Department of Biogeochemistry, Japan Agency for Marine-Earth Science  
and Technology  
2-15 Natsushima-cho, Yokosuka 237-0061, Japan

\* E-mail: nohkouchi@jamstec.go.jp

This paper reviews the principles and applications of the compound-specific radiocarbon dating developed mainly during the last two decades. This methodology requires two technical challenges: 1) purification of target compounds from natural samples, and 2) small-scale radiocarbon dating with accelerator mass spectrometry. Since its establishment, the compound-specific radiocarbon dating has been successfully applied not only to geochronology of marine and lacustrine sediments, but also to various fields including biogeochemistry, environmental science, and archaeology. Here I describe some of these applications of this approach that provided unique information and revolutionized our knowledge. Variable ages of the organic compounds from the marine sediments have clearly suggested that the transport and deposition processes of the organic matter in the ocean are more complex than that had been expected. Source apportionment has also successfully conducted for organic pollutants from various environmental samples. I end this review with a call for continued efforts including technical improvements for evaluating the purity of the target compounds and extension of the target compounds to variable compounds like amino acids.

**Key words:** Compound-specific radiocarbon dating, Organic matter, Geochronology, Biogeochemistry, Environmental science, Archaeology