

## 15 西八木層出土骨遺残のラセミ化年代

松 浦 秀 治

---

### 1. 試料と分析方法

### 2. 分析結果とコメント

---

ほとんどの天然アミノ酸分子は非対称性をもつため、その鏡像にあたるもの一対掌体が存在する。一対の対掌体は同じ名をもつが、構成する原子または原子団の立体配置によってL型（左配置）とD型（右配置）に分けられている。ところが、生体の蛋白質をつくるアミノ酸はごく少数の例外を除けば、みなL型である。骨の基本構造をなす繊維状蛋白質のコラーゲンも、もともとL型アミノ酸からできているが、化石骨に残存するアミノ酸を分析すると、L型のみならずD型も検出される。これは、生物の死後土中に埋没し時を経るとともに各種のL型アミノ酸からその対掌体であるD型が生成・増加し、最終的には両者の当量混合物へと変化していく反応（ラセミ化反応）が漸次、地質学的条件下で進行したためである。ラセミ化はコラーゲン残存量の減少とは独立に進行する化学反応の一種である。アミノ酸のD/L比に、経過した時間を示す“時計”の役割をもたせたものを、アミノ酸ラセミ化年代測定法という。アミノ酸のなかでは、特にアスパラギン酸が上部更新統から出土した骨の年代推定に適したラセミ化速度をもつため、 $^{14}\text{C}$ 年代とのクロスチェックも可能で、最も広く利用されている（BADA *et al.* 1979, MATSU'URA & UETA 1980, ほか）。

このたび、明石海岸の西八木層下部に相当する地層から出土したゾウの遺残についてラセミ化分析を行ない、その年代に関して予備的考察を試みたので報告する。

### 1. 試料と分析方法

明石市藤江海岸に露出する西八木層下部の砂礫層から1958年、春成秀爾によって採集された象牙片（国立科学博物館地学標本 No. 9807）から、約 0.5g の分析用試料を採取した。本象牙片の保存状態と出土地点については、渡辺（1970）、春成（1984）を

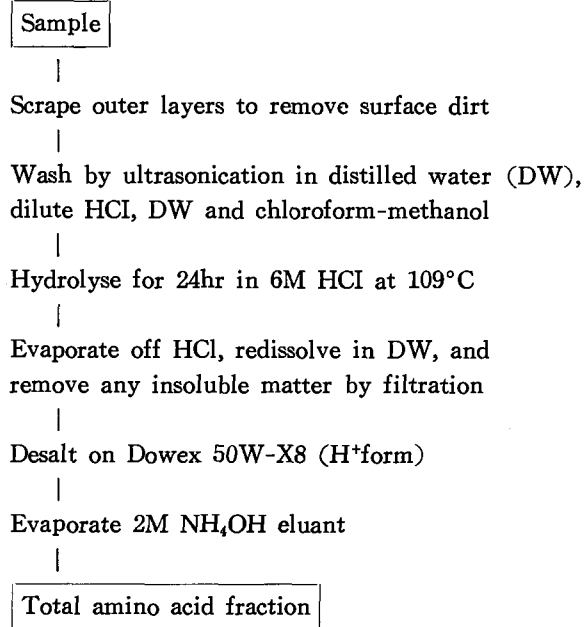


図74 骨遺残中のアミノ酸の抽出法

Fig.74

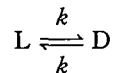
参照されたい。

試料中に残存するアミノ酸を図74に従って抽出し、N-トリフルオロアセチル-アミノ酸イソプロピルエステルに誘導した後、Chirasil-Val 30mキャピラリーカラム(Applied Science Laboratories)を用いた昇温ガスクロマトグラフィーによってアミノ酸の光学分割(D型, L型の分析)を行なった。本研究ではアスパラギン酸のD/L比を算出した(前節参照)。

## 2. 分析結果とコメント

藤江の西八木層下部産象牙について、D/Lアスパラギン酸比0.47を得た。

アスパラギン酸のラセミ化は可逆一次反応であって、



と表現される。ここで、LおよびDはそれぞれL-アスパラギン酸、D-アスパラギン酸の濃度、また $k$ は反応速度定数である。経過時間( $t$ )の関数として積分型になおし(Dの初期濃度は0とする)、試料の分析過程で起こる少量のラセミ化に対する補正を考慮すれば、次式を得る(松浦・植田 1980参照)。

$$\ln \left\{ \frac{1+D/L}{1-D/L} \right\} - \text{constant} = 2kt$$

左辺の補正值  $\text{constant}$  は実験的に決められるので（本分析の場合、 $\text{constant}=0.13$ となる）、 $k$ が与えられれば上式から“ラセミ化年代”が算出される。

ラセミ化は化学反応であるから、その速度は埋存環境にも影響されるが、骨の場合、温度以外の要素の寄与するところは小さい。したがって、骨遺残をラセミ化年代測定するためには、同じ地域（温度）から出土した年代既知の骨を基準試料とし、一定の操作によって抽出される画分中の特定のアミノ酸（この場合アスパラギン酸）のD/L比から、その地域における $k$ を逆算しておけばよい。あるいは、当該試料の温度履歴が推定されれば、加熱実験によるデータを外挿し、ラセミ化速度を評価することも可能である。しかし、過去の気候の変動は充分解明されているわけではないので、当該試料と少なくともある時点まで同じ温度履歴をもった基準試料を対照としたほうが、年代値の信頼性は高い。

現在のところ明石海岸地域に関して、上の諸条件を満たす一次的基準試料は得られていないが、広島県帝釈観音堂洞穴出土骨（MATSU'URA & UETA 1980）や宮古島ピンザアブ出土骨（松浦 1985）の分析成績を対照とし、産出地間の温度差を考慮して反応速度定数 $k$ を求めたところ（BADA 1985の式を応用）、予備的な値として $5\sim 8 \times 10^{-6} \text{yr}^{-1}$ を得た。この値から、藤江海岸西八木層下部産象牙のアスパラギン酸ラセミ化年代は、5.5万年～9万年BPと推算される。また、参考までに小豆島沖産哺乳動物化石集（国立科学博物館高尾コレクション）に関して触れると、当コレクションのナウマンゾウの牙1点についてD/Lアスパラギン酸比0.67が得られている（松浦未発表）。本標本と藤江産象牙片との年代関係は、両者の埋存温度条件に共通部分が多いとすれば、およそ1:0.6と推定される。したがって、仮に前者を最終間氷期のものと看なせば、後者は最終間氷期末～最終氷期前葉に比定できよう。これは上記のラセミ化年代値と矛盾しない。今後、当地方に関する分析データを増し、年代値の精度を向上させる必要がある。

**追記** 校正までの間に、1932年に倉橋一三によって採集された西八木層出土ナウマンゾウ臼歯（大阪市立自然史博物館蔵）のゾウゲ質試料を分析したが、残存するアミノ酸が汚染されていること、アスパラギン酸の残存率が小さく、またガスクロマトグラムの当該ピークに妨害ピークが出現することから、ラセミ化年代に関するデータは得られなかった。

### 第Ⅲ部 年代測定

本試料の入手に当たって便宜を計って戴いた大阪市立自然史博物館樽野博幸博士に謹んで感謝の意を表する。

#### 文 献

- BADA, J. L. 1985 Amino acid racemization dating of fossil bones. *Ann. Rev. Earth Planet Sci.*, 13, 241~268.
- BADA, J. L., P. M. MASTERS, E. HOOPS & D. DARLING 1979 The dating of fossil bones using amino acid racemization. In : BERGER, R. (ed.), *Radiocarbon Dating*, 740~756. University of California Press.
- 春成秀爾 1984 「明石人問題」『旧石器考古学』29, 1~30.
- 松浦秀治 1985 「ピンザアブ洞穴出土化石骨のフッ素含量測定とラセミ化分析」『ピンザアブ洞穴発掘調査報告』, 177~179, 沖縄県教育委員会.
- MATSU'URA, S. & N. UETA 1980 Fraction dependent variation of aspartic acid racemization age of fossil bone. *Nature*, 286, 883~884.
- 松浦秀治・植田伸夫 1980 「化石骨のラセミ化年代測定」『考古学と自然科学』13, 1~18.
- 渡辺直経 1970 「人類学からみた前期洪積世一特に明石原人を含めて一」『第四紀研究』9-3・4, 176~183.

(国立科学博物館人類研究部)

### Racemization Dating of Bone Remains from the Nishiyagi Formation

MATSU'URA Shuji

Aspartic acid racemization analysis has suggested a date of 55-90 kyr BP for an elephantid tusk specimen deriving from a gravel-sand bed exposed at the Fujie Beach in the Akashi City; this bed is assigned to the lower part of the Nishiyagi Formation.

#### List of figures

**Fig.74** Isolation of remnant amino acids in bone remains.

(Department of Anthropology, National Science Museum, Tokyo)