

有機分子レベル放射性炭素同位体と 地球化学研究への応用

内田 昌男¹⁾・柴田 康行²⁾

1. はじめに

大気中に存在する放射性炭素(¹⁴C)は、産業革命以前は大まかな1次近似として、宇宙線起源の2次中性子による大気中での生成反応と崩壊並びに地球をとりまく環境循環による減少で放射平衡にあったと考えられる。環境中の炭素の自然存在比は、¹²C: ¹³C: ¹⁴C = 0.989: 0.011: 1.2×10^{-12} であり、¹⁴Cは1兆分の1と極微量である。年間あたりに生成される¹⁴C量は、約7.5kgと微量である。生成された¹⁴CはすぐにCOとなり、地球大気を巡りながら、対流圏において数ヶ月のオーダーでOHラジカルとの反応によりCO₂へと酸化され、生物による大気CO₂の固定や大気-海洋間の相互作用や深層循環などの地球の炭素循環に組み込まれる。大気中の¹⁴CO₂濃度は歴史的には、必ずしも一定ではない。樹木年輪の¹⁴C測定から明らかにされているように、大気中の¹⁴C濃度は、地球の地磁気強度の変動に伴う¹⁴C生成率の変化などにより変動している。さらに近代の人間活動による石油石炭等の化石燃料の燃焼によって、自然の¹⁴Cサイクルに¹⁴Cを含まない炭素が加わり(Suess効果)、さらに原子力利用や大気圏核実験による¹⁴Cの負荷などによって、自然の¹⁴Cサイクルに影響を与えるようになった。地球環境研究の分野においては、こうした¹⁴Cの環境循環に関する理解を深め、環境中の炭素循環、物質循環の研究や人為的な影響把握のためのトレーサーとして利用するとともに、年代測定の精密化とそれを通じた環境変化のより詳細な解明の推進を目的として、¹⁴C研究が進められている。

現在、分子レベルでの¹⁴C測定(CSRA: Compound-Specific Radiocarbon Analysis)による地球化学試料への応用研究は、様々な方面で行われ

ている。これまでに報告のあるものとして、海洋堆積物中脂肪酸、n-アルカン、ステロール、ピフィタン(Eglinton *et al.*, 1997; Pearson *et al.*, 2000a,b, 2001; Uchida *et al.*, 2000a, b), アルケノン(Ohkouchi *et al.*, 2002; Uchida *et al.*, submitted), 大気エアロゾル中有機物、脂肪酸(Matsumoto *et al.*, 2001; Eglinton *et al.*, 2001), 大気エアロゾル中多環芳香族炭化水素(以下PAHs)類(Currie *et al.*, 1997, 1999), 堆積物中PAHsやブラックカーボン(BC)について(Gustafsson *et al.*, 2001; Reddy *et al.*, 2001; Kanke *et al.*, 2002 submitted)などの例がある。

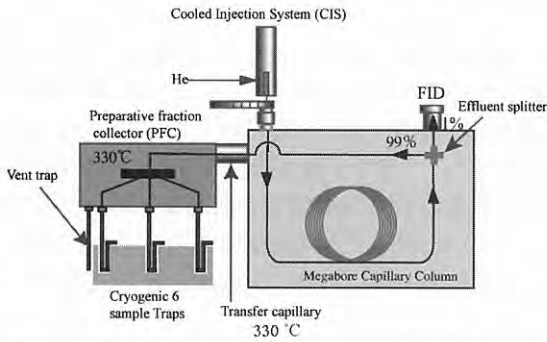
特に海洋堆積物中有機物の分子レベルの研究は、大気有機物の起源情報はもちろん、海洋間における、現在、過去の炭素循環像に関する情報を与える。現在もっとも利用されているのは、脂質のバイオマーカーであり、これは起源生物有機体を限定できる特定の分子種であり、堆積物中で比較的安定に存在するものとして利用されている。それらの有機分子について、分子レベルの炭素・水素安定同位体比に加えて、分子レベルの放射性炭素同位体比($\Delta^{14}\text{C}$)による議論が行われるようになった。¹⁴Cは、環境中の特定分子について、個別の時間情報を与えることができることから、たとえば、堆積物中に存在する多くの有機マトリックスの中から、起源生物の環境情報のみを抽出することができる。さらに人為起源有機汚染物質等の運命や起源等の情報を得ることも可能である。

CSRAの実現にあたりこれまで分析化学的に大きく2つのハードルが存在した。1) 環境試料からの特定有機分子の大量精製・濃縮と、2) 加速器質量分析計(AMS)による極微量測定(AMS Microscale Radiocarbon Analysis)である。本稿

1) 海洋科学技術センターむつ研究所第1研究グループ(横須賀在勤): 〒237-0067 神奈川県横須賀市夏島町2-15

2) 国立環境研究所 化学環境研究領域

キーワード: 分子レベル放射性炭素分析(CSRA), 加速器質量分析計, 極微量¹⁴C測定, PCGC



第1図 分取キャピラリーガスクロマトグラフシステム (PCGC).

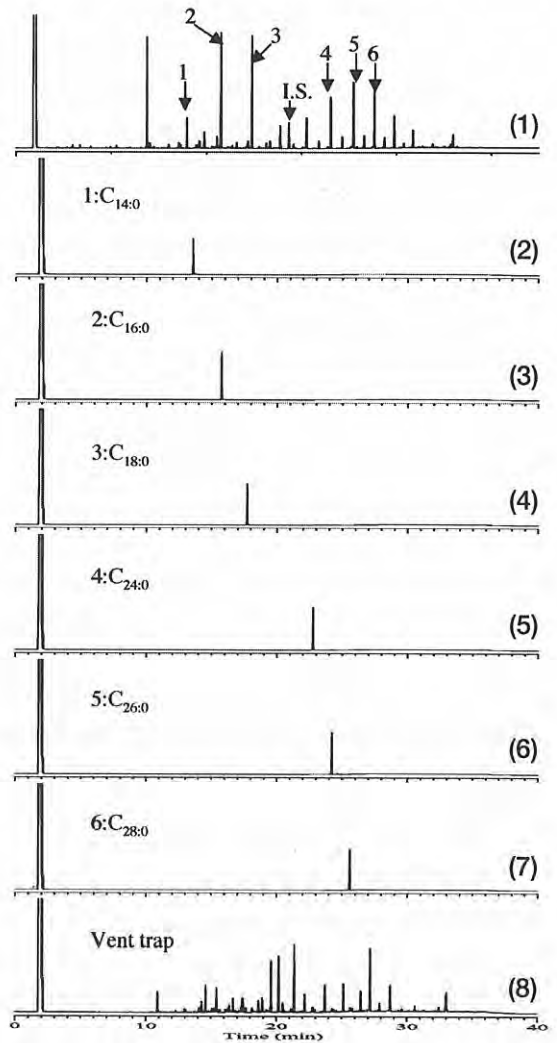
では、分析法と併せて地球化学研究への応用について解説する。

2. 分析の方法

分子レベル ^{14}C 測定システムの開発においては、全体を2つのフェーズに分け、前半で環境試料からの特定有機分子の大量精製・濃縮と前処理技術の確立、後半で超微量炭素量(10から $50\mu\text{gC}$ 、従来の測定必要炭素量の $1/10\sim 1/100$)でのグラファイト生成とAMS測定技術の検討からなる。

2.1 分取キャピラリーガスクロマトグラフ(PCGC)システム

PCGCシステムによる環境試料からの脂質の分析についての詳細な検討は、Eglinton *et al.* (1996)により報告されている。PCGCシステムはHP(現在はアジレント)社製6890GCとコントロール装置、並びにGerstel社製の大容量インジェクター、オートサンプラー、PFC(分取装置)からなる(第1図)。内径 0.53mm のメガボアカラムにより分離された成分は、99%がPFCへ、残りが水素炎イオン化検出器(FID)でモニターされる。特定の時間帯に出てくる成分(1分子)だけを捕集することができる。PFC内部で試料は8方バルブを経て個別のガラストラップに導かれ、そこで冷却捕集される。最大6種類の分子まで同じ画分の分離・捕集を数十～百回自動で繰り返すことができ、1回の分取で最大およそ数 μgC の化合物の分取が可能であることから、数十回のランで、数十から数百マイクログラムオーダーの特定化合物の分離・精製が可能とな



第2図 PCGCによる脂肪酸分子の分取後のクロマトグラム。

る。第2図に実際の試料(海底堆積物)から、PCGCにより分取濃縮した脂肪酸の典型的なクロマトグラムを示す。(1)のクロマトグラムは、PCGC処理をする前のオリジナルであり、(2)～(7)、(8)は分取後にベントラップに回収された化合物のクロマトグラムである。PCGCでは、堆積有機物などの複雑な有機マトリックスからでも、ある程度有機成分を精製しておくことによって、特定分子について高い純度での濃縮精製が可能となる。

2.2 AMSによる極微量試料での ^{14}C 測定

PCGCによる分取した試料の ^{14}C 測定を行うにあ

たり、超微量試料でのAMS測定が必要である。現在AMSにおけるルーチン測定で実施されている0.5~1.0mgCレベルでの測定では、測定誤差が±0.5% (±40年) 以下での高精度の測定が一般化してきている(Tanaka *et al.*, 2000; 増澤, 1998; 中村ほか, 1999)。しかしながら、超微量試料 (<0.1mgC) の測定では、試料調製やAMSの安定性による誤差要因が伴うため、より慎重な検討が必要になってくる。特に、低バックグラウンドでのグラファイトの試料調製に伴う諸問題、並びに微量炭素量と触媒鉄の比率の変化と関連したAMSの計測効率の低下に伴う同位体分別効果がある。超微量試料でのAMS測定については、いくつかのAMS施設で検討が行われてきた(Pearson *et al.*, 1998; Hua *et al.*, 2001)。またCurrie *et al.* (2000)は、グリーンランドの雪氷中のブラックカーボンについて、同位体希釈法を用い、数マイクログラムカーボンレベルでの測定の検討を行っている。

Uchida *et al.* (投稿中2)は、国立環境研究所AMS施設のペレトロン型加速器質量分析計(NIES-TERRA)を用いて、超微量試料による ^{14}C 測定について検討した。超微量試料での低バックグラウンドのグラファイトを生成するため、専用の真空反応ラインを開発し、 ^{14}C を含まないIAEA-C1スタンダードによる $10\mu\text{gC}$ ~から $80\mu\text{gC}$ までの測定を行った。その結果、炭素量の減少とともに通常の反応ラインで生成した場合に比べて、試料処理並びグラファイト生成中のバックグラウンドを大幅に改善することができた。数十マイクログラムオーダーでの ^{14}C を含まないIAEA-C1スタンダードによる見かけの年代は、4~5万年までの年代測定が可能になった。また $50\mu\text{gC}$ での測定の際モダンカーボンの汚染は、 $0.1\mu\text{gC}$ 以下である。今後超微量試料を扱えるAMS法の高精度化は、分子レベルでの ^{14}C 測定のみならず、これまで試料が少なく分析が不可能であった堆積物コアの有孔虫化石などの炭酸塩試料など、その応用範囲は広い。

3. 地球化学研究への応用

海洋堆積物には、様々な起源(陸・海)と年代を持った有機物がともに堆積している。海洋起源としては、海洋表層で藻類などの光合成により1次生産

されたものやバクテリアや底生生物などにより化学合成されたものなどがある。また陸起源としては植物片や植物ワックスがある。また同じ海洋堆積物であっても、沿岸・遠洋性堆積物では、質も量も大きく異なる。一方で多様な履歴を持っている海洋堆積有機物のうち、起源情報が明確な有機物(バイオマーカーなど)は、古海洋環境復元のプロキシとして広く用いられている。(Hedges *et al.*, 1997)。

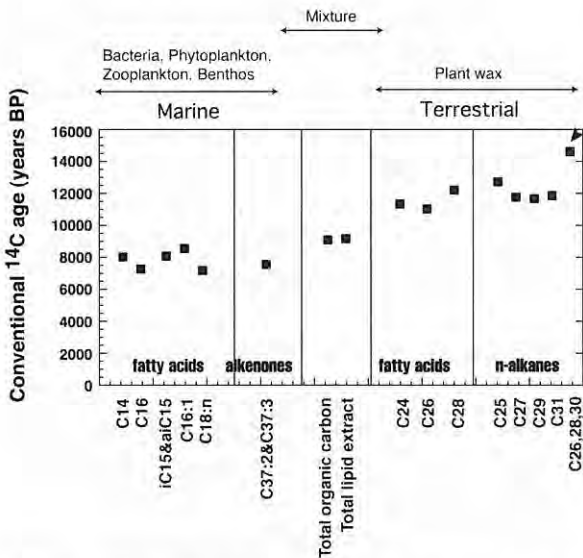
3.1 海洋表層水のDICの $\Delta^{14}\text{C}$ -海洋循環に関する情報

海洋表層水のDICの $\Delta^{14}\text{C}$ 濃度は、海洋と大気の相互作用(交換速度の変化)、海洋循環の変動等により影響を受ける。また10年、100年、1,000年以上のタイムスケールでの ^{14}C リザーバー年代の変化は、大気 ^{14}C の変化(太陽活動の変動)や気候変動による微妙な変化を反映している。一方表層水のDICの ^{14}C 濃度の情報には、過去から現在の海洋循環が反映されており、その復元は気候変動を解明する上で必須である。しかしながらこれまでは、表層水の $\Delta^{14}\text{C}$ 変化を見積もるために、熱帯のサンゴ、堆積物に保存されている有孔虫等が用いられてきたが、すべての条件において炭酸カルシウムが保存されていることが必須であった。すべての海域でこの条件を満たすのは、難しいため、これに代わるプロキシの提案が必要とされていた。

Pearson *et al.* (2000a,b)は、海洋表層の一次生産由来のステロール分子が、有光層のDICの $\Delta^{14}\text{C}$ トレーサーのプロキシとなりうるかどうかを検討するため、サンタバーバラ海盆およびサンタモニカ海盆の表層堆積物から抽出されたステロール8分子と浮遊性有孔虫の $\Delta^{14}\text{C}$ について比較検討した。ステロール分子の $\Delta^{14}\text{C}$ 値は、バイオマス生産時の表層水のDICの $\Delta^{14}\text{C}$ 値と一致しており、DICの $\Delta^{14}\text{C}$ トレーサーとしての可能性を示した。また C_{29} ステロールが、これまで藻類・動物プランクトン起源のステロールの $\Delta^{14}\text{C}$ 値と一致することから、これを陸起源のトレーサーとして利用することについての不確実性について指摘している。

3.2 堆積有機物の ^{14}C 年代の多様性

第3図にUchida *et al.* (投稿中1)が海洋地球観測船「みらい」のMR00-K01航海において三陸沖



第3図 三陸沖表層堆積物中の脂肪酸、アルケノン、*n*-アルカン、バルク有機物の¹⁴C年代値。

水深1,530mで採取したマルチプルコアを用いて行った脂肪酸・*n*-アルカン・アルケノン有機分子の年代結果を示す。脂肪酸、*n*-アルカン、ケトン類(アルケノン)などの分子タイプにかかわらず、海洋起源分子が陸起源分子より若い年代結果を示した。全有機炭素(TOC)と全脂質抽出物(TLE)の年代は、海洋起源、陸起源分子の年代の間に入る結果を示した。アルケノン分子年代は、海洋植物プランクトンないしバクテリア起源と推定されるC₁₆脂肪酸、イソC₁₅脂肪酸、アンチイソC₁₅脂肪酸、不飽和脂肪酸(C_{16:1}, C_{18:n})の年代とおおよそ一致していた。これらの結果は、この層準から抽出された短鎖脂肪酸が同一年代に海洋表面に生息しておりそのDICを反映した生物に由来すると考えて矛盾しない結果となった。またアルケノン分子は、古海洋学において古水温指標として強力なプロキシシーではあるが、これまでアルケノン古水温の年代軸は、有孔虫化石などから求められた年代が使用されてきた。今後はこの手法を用いることにより、アルケノンの年代が直接求められることから、アルケノン古水温の年代精度を向上することができる。さらに有孔虫化石などが得られないコアにおいても起源の明確なバイオマーカーを用いることでコアに年代軸を入れることが可能になる(Eglinton *et al.*, 2000)。一方、陸起源分子であると考えられる長鎖の脂肪

酸(C₂₄~C₂₈)と*n*-アルカン(C₂₅~C₃₁)を比較すると、いずれも相互に良く似た年代を示し、同じ年代範囲で一致しており、分子タイプ間での年代差はないことがわかった。しかしながらこれに対し、偶数炭素数の*n*-アルカン(C₂₆, C₂₈, C₃₀)は、上記の奇数炭素数の*n*-アルカン(C₂₅, C₂₇, C₂₉, C₃₁)より数千年古い年代を示し、これらの炭素の一部が、石油などの¹⁴Cを含まない炭素を含んでいることが示唆された。今後、海洋起源と考えられる分子年代に比べて、一様に古い年代を示している陸起源分子の海洋堆積物への輸送過程なども含め、海洋における有機炭素の物質循環について、有機分子のレベルでより詳細な検討が必要とされる。

3.3 バクテリア・アーキア(古細菌)の代謝過程の推定

近年開発された微量のDNA断片を短時間のうちに無限に増幅させることを可能にするPCR(ポリメラーゼ連鎖反応)技術の発展に伴い、16S rRNA遺伝子解析を用いた環境中微生物の系統解析や様々な環境下での群衆構造解析とその生態に関する研究が活発に行われるようになった。その中で特にこれまで特殊な極限環境下(高温・高塩分)でしか生息しえないと考えられてきた古細菌アーキアに関しても遺伝子の解析により、海洋中でも普遍的に存在することが明らかになってきた(DeLong and Pace, 2001; Karner *et al.*, 2001)。中でも熱水環境における遺伝子解析と古細菌アーキア由来バイオマーカー(エーテル脂質)の安定炭素同位体比の分析から、ある種の古細菌が嫌氣的にメタンを酸化(AOM: Anoxic Oxidation of Methane)していることが明らかにされた(Hinrichs *et al.*, 1999; Michaelis *et al.*, 2002)。またPearson *et al.* (2001)は、サンタバーバラ海盆の堆積物中から得たクレナキオータ(Crenarchaeota)由来のバイオマーカー(crenarchaeol)の $\Delta^{14}\text{C}$ 測定を行い、海水中の $\Delta^{14}\text{C}$ プロファイルと比較することにより、これらのクレナキオータが、DICなどの炭素を利用している無機栄養生物(autotroph)として代謝を行っていることを示した。

3.4 人為起源有機物質の起源の推定

多環芳香族炭化水素類(以下PAHs)は、有機物

全般(バイオマス, 化石燃料等)の燃焼時に生成する煤などの粒子内部に存在することがわかっている。近年では発ガン性, 催奇形性の他, 内分泌攪乱作用等の生体への毒性が危惧されている環境汚染物質として, 環境中での分布や動態を把握する研究が盛んに行われている。特にその環境中でのダイナミクスを明らかにすることは, 循環機構やその運命を知る上で重要である。近年では, 分子レベル炭素安定同位体比(CSIA: Compound specific isotope analysis)による環境試料中PAHsについて, その起源推定の定量的な推定を行うことを目的として研究が行われている(O'Malley *et al.*, 1996; Okuda *et al.*, 2002)。起源推定の際に強力なツールになりうるのが, PAHsの $\Delta^{14}\text{C}$ 測定である。これは, 化石燃料を含む有機物の燃焼由来のPAHsが全く ^{14}C を含まないのに対し($\Delta^{14}\text{C}_{\text{fossil}} = -1,000\%$), バイオマスの燃焼由来のPAHsはバイオマスが炭素固定した際の大気中 ^{14}C 濃度を反映するため, そのPAHsの濃度から, その2つの起源の相対的な存在量の推定が可能になるためである。このような特徴を使って, Currie *et al.* (1997, 1999)は, ニューヨーク郊外のパサデナで採取された大気粉塵試料からなるNIST標準物質SRM1649を用いて, 粉塵中に含まれる23種類のPAHsのうち6種類のPAHsについて, その $\Delta^{14}\text{C}$ の測定を行った。その結果, 化石炭素(fossil carbon)の割合が, フルオランテン(86%), ベンゾ(a)アントラセン(92%), ベンゾフルオランテン(89%), ベンゾ(ghi)ペリレン(90%)であったと報告されている。一方Reddy *et al.* (2001)は, アメリカ東海岸の湖沼堆積物のPAHsの $\Delta^{14}\text{C}$ を調査した結果, これまで自動車の排ガスがソースであると考えられていたベンゾ(ghi)ペリレンが他のPAHsに比べて $\Delta^{14}\text{C}$ が高く, バイオマス燃焼に由来したPAHsによるソースがあることなどを示した。

4. 今後の展望

本稿では, 分子レベル放射性炭素分析(CSRA)による分析法並びに地球化学試料へ応用された研究例について解説した。CSRAによる年代測定は, 炭酸塩化石等を含まず年代測定が困難であった海洋・湖沼堆積物においては, 強力な年代プロキシ

となる。加えて海洋堆積物における有機物の堆積過程や初期続成過程に関する研究においても強力な研究手段となることが期待される。これまで分子レベルの炭素安定同位体比は, 有機物の炭素循環を解明するための分子トレーサーとして用いられている(Hayes *et al.*, 1990; Freeman *et al.*, 1990)。CSRAによる分子レベル放射性炭素同位体比は, 安定同位体比による情報に時間トレーサーとしてのデータを加えられることから, これまでの定量・定性分析が中心であったバイオマーカー研究においてブレイクスルーとなりうる。加えて, 最近研究が進む分子レベル水素安定同位体比などのデータも組み合わせることにより(Burgoyne and Hayes, 1998; Sessions *et al.*, 1999), マルチ元素アイソトープデータによる有機物の環境動態解析も近いうち可能になるであろう。たとえば, メタン(CH_4)などは, $\delta^{13}\text{C}$, $\Delta^{14}\text{C}$, δD による3次元の解析が可能になる(Hinrichs *et al.*, 2001)。さらに今後これらのデータを効率的に獲得するためには, ハードウェアの開発が必要になってくる。たとえば, マルチディテクターによる安定同位体比質量分析計もその一つになるだろう。さらに ^{14}C に関しては, GCとAMSを組みあわせることによるGC/C/AMSシステムの実現も大いに今後期待される(Hedges, 2001)。現在, 国立環境研究所, オックスフォード大学, ウッズホール海洋研究所で開発が進められている(Ramsey and Humm, 2000; Shibata *et al.*, 1997; Schneider *et al.*, 2000; Kim *et al.*, 2002)。このシステムは, GCで分離した試料を燃焼し(GC/C/IRMSと同じ原理(奈良岡ほか, 1997).), CO_2 にした状態で, キャリアーのヘリウムガスとともにAMSのガスイオン源に送りこみ, $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を測定するものである。このシステムは, 十分な精度をもって測定が可能になれば, 従来行われている固体イオン源を用いた測定に比べて, 前処理(グラファイト化)にともなう汚染を低減することができることから, 極微量サンプルの ^{14}C 測定に適している。また特に医学・生化学分野では, 人体に及ぼす殺虫剤などの化学物質の評価のためや, ^{14}C ラベルによる代謝機能の研究のため, HPLC(高速液体クロマトグラフィー)/C/AMSの開発研究も行われている(Buchholz *et al.*, 2000)。さらにハードウェアから見た最近の大きな進展は, AMSの高感度化・測

定精度の向上は言うまでもなく、その小型化(=簡易操作性、低価格化)があげられる。最近、スイス工科大学(ETH)とアメリカNEC社は共同で、加速電圧が500kVの小型AMS(設置面積; 4.5m×6.5m)の開発に成功している(Synal *et al.*, 2000; Suter *et al.*, 2000)。AMSの最近の進歩については、北川(2002)を参照されたい。

さらに放射性炭素は、生物圏における天然あるいは、人為起源の有機分子について、その起源と環境中での循環プロセスを評価するための強力なプロキシーになりうる。有機物全般(バイオマス、化石燃料等)の燃焼時に生成する煤などの粒子内部に存在するPAHsについては、まだその環境動態については十分検討されていない。特にPAHsの起源について、いまだ不確実であることから、分子レベル¹⁴Cによる測定を用いたPAHs分子の研究が期待される。

以上、分子レベル放射性同位体分析(CSRA)に関する研究についてこれまで行われた研究、また現在進行中の研究について総括した。紙数の関係で、ふれられなかった研究があるが、それらについては文献から引いて頂きたい。今後CSRAによる研究は環境分野(海洋・湖沼有機物・古海洋学におけるパレオプロキシーの開発)において、ますます応用されることになるだろう。また核実験由来の¹⁴Cが多く大気中に残存している現在では、その特徴を大いに利用して、有機物の運命や循環過程また、微生物の代謝プロセスの研究など含めた地球スケールでの有機物について分子レベルでそのダイナミクスを解明するプロキシーになるであろう。

謝辞: 本稿の中でふれた研究を行うにあたり、北海道大学 低温科学研究所 河村公隆教授には、脂質分析全般にわたり多くのアドバイスを頂いた。また独立行政法人国立環境研究所 化学環境研究領域動態化学研究室の米田 穰博士からは、AMS測定に関して、有益なコメントを頂いた。国立環境研究所のAMS施設(NIES-TERRA)の小林利明氏、小林千明氏には、¹⁴C測定に関して協力していただきました。ここに感謝致します。筆者らが行った研究の一部は、国立機関原子力試験研究「GC-AMS: 加速器による生体中、環境中微量成分の超高感度追跡手法の開発」(1997-2001年度)により行われ

ました。また極微量での¹⁴C測定の開発では、ウズホール海洋研究所AMS施設のJ. M. Hayes博士、A. MacNichol博士からの有益な助言を頂きました。本稿の執筆の機会を与えてくださった独立行政法人産業技術総合研究所 海洋資源環境研究部門 川幡穂高博士に感謝致します。

文 献

- Buchholz, B.A., Dueker, S.R., Lin, Y., Clifford, A.J. and Vogel, J.S. (2000): Methods and applications of HPLC-AMS. *Nucl. Instr. and Meth. B.* 172, 910-914.
- Burgoyne, T.W. and Hayes, J.M. (1998): Quantitative production of H₂ by pyrolysis of gas chromatographic effluents. *Anal. Chem.* 70, 5136-5141.
- 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.
- Currie, L. A., Klouda, G. A., Benner Jr. B. A., Garrity, K. and Eglinton, T. I. (1999): Isotopic and molecular fractionation in combustion: three routes to molecular marker validation, including direct molecular 'dating' (GC/AMS). *Atm. Environ.* 33, 2789-2806.
- Currie, L. A., Kessler, J.D., Marolf, J.V., McNichol, A.P., Stuart, D.R., Donoghue, J.C., Donahue, D.J., Burr, G.S. and Biddulph, D. (2000): Low-level (submicromole) environmental ¹⁴C metrology. *Nucl. Instr. and Meth. B.* 172, 440-448.
- DeLong E.F. and Pace N.R. (2001): Environmental diversity of bacteria and archaea. *Syst Biol.* Aug;50(4), 470-478.
- Eglinton, T. I., Lihini, I. Aluwihare, James E. Bauer, Zellen, R. M., Druffel 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., Bryan, C. Benitez-Nelson, A. Pearson, A. P. McNichol, James E. Bauer, Zellen and Druffel, R. M. (1997): Variability in radiocarbon ages of individual organic compounds from marine sediments. *Science* 277, 796-799.
- Eglinton, T., Conte M., Eglinton, G. and Hayes, J. M. (2000): Alkenone biomarkers gain recognition as molecular peleoceanographic proxies. *EOS* 81 (23) June 6.
- Eglinton, T. I., Eglinton, G., Dupont, L., Sholkovitz, E. R., Montlucou, D. and Reddy, C. M. (2001): Composition, age and provenance of organic matter in N. W. African Dust over the Atlantic Ocean. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2001GC000269.
- Freeman, K.H., Hayes, J.M., Trendel, J. and Albrecht, P. (1990): Evidence from carbon isotope measurements for diverse origins of sedimentary hydrocarbons. *Nature* 343, 254-256.
- Gustafsson, O., Bucheli, T.D., Kukulska, Z., Andersson, M., Largeau, C., Rouzaud, J.-N., Reddy, C. M. and Eglinton, T.I. (2001): Evaluation of a protocol for the quantification of black carbon in sediments. *Global Biogeochem. Cycles*, 15, 881-890.
- Hayes, J.M., Freeman, K.H., Popp, B.N. and Hoham, C.H. (1990): Compound-specific isotopic analyses: A novel tool reconstruction of ancient biogeochemical processes. *Org. Geochem.*, 16, 115-1128.

- Hedges, J. I., Keil, R.G. and Benner, R. (1997) : What happens to terrestrial organic matter in the ocean ? *Org. Geochem.* 27 (5/6), 195-212.
- Hedges, R.E.M. (2001) : The future of the past Radiocarbon, 43, 141-148.
- Hinrichs, K.-U., Hayes, J.M., Sylva, S.P., Brewer, P.G. and DeLONG, E.F. (1999) : Methane-consuming archaeobacteria in marine sediments. *Nature*, 398, 802-805.
- Hinrichs, K.-U., Eglinton, G., Engel, M.H. and Summons, R.E. (2001) : Exploiting the multivariate isotopic nature of organic compounds. *Geochim. Geophys. Geosyst.* 2 July.
- Hua, Q., Jacobsen, G.E., Zoppi, U., Lawson, E.M., Williams, A.A., Smith, A.M. and McGann, M.J. (2001) : Progress in radiocarbon target preparation at the ANTARES AMS centre. *Radiocarbon*, 43, 275-282.
- Kanke, H., Uchida, M., Okuda, T., Takada, H., Yoneda, M. and Shibata, Y. : Compound-specific radiocarbon analysis of individual polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediment core sample from the urban reservoir, Submitted to *Null. Instr. and Meth. B*.
- Karner, M.B., DeLONG, E.F. and Karl, D.M. (2001) : Archaeal dominance in the mesopelagic zone of the Pacific Ocean. *Nature* 409, 507-510.
- Kim, S.W., Schneider, R. J., Von Reden K. F., Hayes, J.M. and Wills, J.S.C. (2002) : Test of negative ion beams from a microwave ion source with a charge exchange canal for accelerator mass spectrometry applications. *Rev. Sci. Instr.*, 73 (2), 846-848.
- 北川浩之 (2002) : 加速器質量分析法, *ぶんせき* 6, 128-132.
- 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, p.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 (24), 4587-4590.
- Michaelis, W., Seifert, R., Nauhaus, K., Treude, T., Thiel, V., Blumenberg, M., Knittel, K., Gieseke, A., Peterknecht, K., Pape, T., Boetius, A., Amann, R., Jrgensen, B.B., Widdel, F., Peckmann, J., Pimenov, N.V. and Gulin, M.B. (2002) : Microbial reefs in the black sea fueled by anaerobic oxidation of methane. *Science* 297, 1013-1015.
- 中村俊夫・舟生越子・小田寛貴 (1999) : 加速器質量分析計による高精度 ^{14}C 年代測定, *月刊地球* 26, 14-22.
- 奈良岡浩・山田桂太・松本公平・石渡良志 (1997) : ガスクロマトグラフ燃焼同位体比質量分析計を用いた有機分子レベルの軽元素同位体比測定と地球化学への応用, *地球化学*, 31, 193-210.
- 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.
- Okuda, T., Kumata, H., Zakaria, M.P., Naraoka, H., Ishiwatari, R. and Takada, H. (2002) : Source identification of Malaysian atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons nearby forest fires using molecular and isotopic compositions. *Atmos. Environ.* 36, 611-618.
- O'Malley, V.P., Abrajano Jr., T.A. and Hellou, J. (1996) : Stable carbon isotopic apportionment of individual polycyclic aromatic hydrocarbons in St. John's Harbour, Newfoundland. *Environ. Sci. Technol.* 30, 634-639.
- Pearson, A., McNichol, A. P., Schneider, R. J. and Von Reden K. F. (1998) : Microscale AMS ^{14}C measurement at NOSAMS. *Radiocarbon*, 40 (1), 161-175.
- Pearson, A., Eglinton, T. and McNichol, A. P. (2000a) : An organic tracer for surface ocean radiocarbon. *Paleoceanography* 15 (5), 541-550.
- Pearson, A. and Eglinton T. (2000b) : 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., McNichol, B.C., Benitez-Nelson, J.M. Hayes and T.I. Eglinton. (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.
- Ramsey, C.B. and Humm, M.J. (2000) : On-line combustion of samples for AMS and ion source developments at ORAU B172, 242-246.
- 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. (2001) : *Environ. Sci. Technol.* 36 (11), 2296-2302.
- Sessions, A.L., Burgoyne, T.W. and Schimmelman, A. (1999) : Fractionation of hydrogen isotope in lipid biosynthesis. *Org. Geochem.*, 30 (1), 193-200.
- Schneider, R.J., von Reden, K.F., Hayes, J.M., Wills, J.S.C., Kern, W.G.E. and Kim, S.-W. (2000) : Tests of positive ion beams from a microwave ion source for AMS. *Nucl. Instr. and Meth. B.*, 172, 252-256.
- Shibata, Y., Kume, H., Tanaka, A., Yoneda, M., Kumamoto, Y., Uehiro, T. and Morita M. (1997) : A preliminary report on the characteristics of a CO_2 gas ion source MGF-SNICS at NIES-TERRA. *Nucl. Instr. and Meth. B.* 123, 554-557.
- Suter, M., Jacob, S.W.A. and Synal, H.-A. (2000) : Tandem AMS at sub-MeV energies-Status and prospects. *Nucl. Instr. and Meth. B.* 123, 144-151.
- Synal, H.-A., Jacob, S. and Suter, M. (2000) : The PSI/ETH small radiocarbon dating system. *Nucl. Instr. and Meth. B.* 123, 1-7.
- Tanaka, A., Yoneda, M., Uchida, M., Shibata, Y., Uehiro, T. and Morita, M. (2000) : Recent advances in ^{14}C measurement at NIES-TERRA. *Nucl. Instr. and Meth. B.* 172, 107-111.
- Uchida, M., Shibata, Y., Kawamura, K., Yoneda, M., Tanaka, A., Uehiro, T. and Morita, M. (2000a) : Isolation of Individual Fatty Acids from Sediments for Radiocarbon Analysis using preparative capillary gas chromatography (PCGC) at NIES-TERRA. *Nucl. Instr. and Meth. B.* 172, 583-588.
- Uchida, M., Shibata, Y., Kawamura, K., Yoneda, M., Ohkushi, K., Hirota, M., Mukai, H., Tanaka, A., Uehiro, T., Harada, N., Kusakabe, M. and Morita, M. (2000b) : Compound-specific radiocarbon ages of fatty acids from marine sediments in the western North Pacific, *Radiocarbon*, 43-2B, 949-956.
- Uchida, M., Shibata, Y., Kawamura, K. and Yoneda, M. (投稿中1) : Compound-specific radiocarbon analysis of n-alkanes, alkenones, and fatty acids: Application of the western North Pacific sediments.
- Uchida, M., Shibata, Y., Yoneda, M., Kobayashi, T. and Morita, M. (投稿中2) : technical progress of AMS micro-scale radiocarbon analysis for molecular-level biogeochemical study.

UCHIDA Masao and SHIBATA Yasuyuki (2003) : Compound-specific radiocarbon analysis and its application to geochemical research.

< 受付 : 2003年2月1日 >