

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 27 日現在

機関番号：14602
 研究種目：挑戦的萌芽研究
 研究期間：2010～2012

課題番号：22650218
 研究課題名（和文） プラントオパールとセルロースの同位体比情報から読む新しい古環境 proxy の開発
 研究課題名（英文） Stable oxygen isotope of opal phytoliths: Basic information toward the paleoenvironmental reconstruction

研究代表者 高田 将志 (TAKADA MASASHI)
 奈良女子大学・人文科学系・教授
 研究者番号：60273827

研究成果の概要(和文):本研究では、将来的には古環境復元への応用までを視野に入れながら、プラントオパール（生物源シリカ）の酸素同位体比（ $\delta 18\text{O}$ 値）から、新たにどのような環境情報を読み取ることができるかについて検討した。タケ・ササ類から抽出したプラントオパールの酸素・水素同位体比組成は、おおまかには、年平均気温が高い地点で採取したプラントオパールの $\delta 18\text{O}$ 値ほど、高い値を取る傾向がみられるが、同時に、緯度や標高、内陸度など、他の環境要素の影響も受けている可能性が考えられた。タケ・ササ類起源プラントオパールの $\delta 18\text{O}$ 値と環境要因との間の関係性については、さらなるデータの蓄積と統計学的な検討を加えて解析する必要がある。

研究成果の概要(英文): In this study we present the preliminary results about the analysis of the $\delta 18\text{O}$ of phytoliths from living leaves of Japanese Sasa and Phyllostachys toward the future paleoenvironmental reconstruction. The relationship between the $\delta 18\text{O}$ value of the sample and estimated mean annual temperature at the sampling site indicates weak positive correlation as a whole and it seems to be also affected by latitude, altitude and distance from coast. More data and further statistics research are needed to clarify the implication of the relationship between environmental factors and the $\delta 18\text{O}$ value of phytoliths from Japanese Sasa and Phyllostachys.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	800,000	0	800,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	2,700,000	570,000	3,270,000

研究分野：自然地理学

科研費の分科・細目：地理学・地理学

キーワード：プラントオパール、セルロース、同位体比、古環境 proxy、質量分析

1. 研究開始当初の背景

人間活動の痕跡が数多く残される第四紀中～後期の古環境解析は、攪乱の少ない連続的な堆積物の残る深海底や、同じく攪乱の少ない連続的な氷が残されているグリーンランド・南極などの大陸氷床内陸部から得られる試料をターゲットとして、1970年代以降、

急速な発展を遂げてきた。一方、人間の生活の場となる、中～低緯度の陸域における古環境像は、深海底コアや氷床コアから推定される古環境像なども援用しながら、陸域に分布する堆積物の花粉分析などから推定されてきた。しかしながら、花粉は大気中では長く保存されにくいいため、湖底や湿原など、陸域

でも嫌氣的なかなり限られた場所にしか残存しないのが普通である。

本研究で注目したプラントオパールは $(\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})_m$ の化学組成を持ち、耐久性に優れる。このため、陸域のさまざまな堆積物中に長く保存され得る。たとえば、細粒な水成層をはじめ、風成層であるローム層（火山灰土層）中などにも残存することが知られている。一方セルロースは、 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O})_m$ の化学組成を持ち、プラントオパールに比べると耐久性には劣るが、ほとんどの植物遺体に含まれ、条件によっては堆積物中に残存することがある。そして、プラントオパールやセルロースに含まれる酸素、ケイ素、炭素などの同位体は、その地点における環境条件と生物活動条件などに応じて、さまざまな同位体分別の過程を経て、それぞれ特有の同位体比組成を持つことになる。しかしながら、セルロースの炭素同位体比 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) を用いた C3 植物と C4 植物の識別や一部の古気温推定研究をのぞき、セルロースやプラントオパールの酸素、水素、ケイ素同位体に注目して環境情報を読み取るという研究はほとんどなされてこなかった。これは、有孔虫化石や氷の同位体比測定にくらべ、セルロースやプラントオパールの酸素、ケイ素同位体比測定が、試料採取や試料処理などの面

から煩雑な作業を伴い、測定機器類の性能仕様上、天然試料の分析に困難が伴ったことなどが関係している。しかし、近年の各種機器類の性能向上や、分析手法の改良発展などから、試料量が確保できれば、天然試料の同位体比測定も難しくなくなりつつある。

本研究は、近年の古環境解析の主角といっても良い、深海的コアや氷床コアのような陸域から離れた場所で得られたサンプルではなく、陸域から得られる試料を直接扱おうとしている点、そして、これまであまり手を付けられてこなかった、セルロースやプラントオパールの同位体に着目することで、ある程度定量的な環境情報を推定しようとしている点に、アイデア・チャレンジ性があった。

2. 研究の目的

本研究では、将来的には古環境還元への応用までを視野に入れながら、プラントオパール（生物源シリカ）や植物起源セルロースの質量分析情報から、新たにどのような環境情報を読み取ることができるかについて明らかにする。これと併せて、近年開発された新しい質量分析装置を用いることで、従来法では難しい微量試料の分析方法の開発を試みる。そしてこれらを基礎情報として、試行的に、ローム層（火山灰土層）などの陸域堆積

Table 1. Stable isotope ratio of phytoliths of Japanese bamboo and Sasa.

No.	識別記号	sample name	altitude (m)	latitude (° N)	longitude (° E)	inland index ¹⁾ (k m)	annual temperature t _a (°C)	warmth index ²⁾ (°C · month)	δ ¹⁸ O	
									‰, VSMOW	‰, VSMOW
1	NJ-01	奈良女子大中庭タケ葉	82	34.6883	135.8275	35	14.8	120	+21.9	-89.2
2	NJ-02	奈良女子大中庭タケ葉	82	34.6883	135.8275	35	14.8	120	+24.8	*
3	NJ-03	奈良女子大中庭タケ枝	82	34.6883	135.8275	35	14.8	120	+12.6	*
4	AK-04	明日香タケ葉	155	34.4719	135.8250	36	14.3	115	+19.6	-108.2
5	003KR01	葛城山頂ササ	955	34.4563	135.6824	24	9.5	74	+14.7	*
6	004KR02	葛城ロープウェイ上駅ササ	885	34.4580	135.6867	25	9.9	77	+16.1	*
7	005KR03	葛城ロープウェイ下駅ササ	305	34.4638	135.7013	25	13.3	103	+12.7	*
8	006KR04	葛城山麓モウソウチク	265	34.4629	135.7077	26	13.5	105	+13.3	*
9	NK-05	乗鞍岳林の木平スキー場ササ葉	1,200	36.1769	137.4898	66	6.6	55	+2.8	-101.6
10	NK-06	乗鞍スカイライン分岐ササ葉	1,440	36.1807	137.5095	66	5.2	48	+15.4	-106.5
11	001NK08	乗鞍スカイライン1580mササ葉	1,580	36.1801	137.5240	67	4.4	43	+8.0	*
12	NK-07	乗鞍岳平湯峠ササ葉	1,650	36.1797	137.5277	67	3.9	41	+12.2	-93.8
13	006DS01	大山寺下チシマザサ	710	35.3761	133.5159	12	9.6	74	+19.8	*
14	007DS02	大山牧場・瀧口IC	333	35.3804	133.4716	10	11.8	90	+24.2	*
15	008DS03	大山瀧口IC	217	35.3579	133.4540	11	12.5	96	+22.7	*
16	009DS04	真庭市	196	35.0998	133.7049	45	12.9	101	+24.8	*
17	W01	蔵王山-W01-1700m	1,695	38.1261	140.4496	42	2.1	32	+3.0	-95.6
18	W02	蔵王山-W02-1600m	1,602	38.1232	140.4501	43	2.6	36	+4.1	-99.2
19	W03	蔵王山-W03-1500m	1,518	38.1253	140.4273	45	3.1	38	+3.8	-98.8
20	W04	蔵王山-W04-1400m	1,409	38.1202	140.4225	45	3.7	42	+5.7	-102.7
21	W05	蔵王山-W05-1300m	1,305	38.1176	140.4158	46	4.3	45	+5.7	-95.3
22	W06	蔵王山-W06-1200m	1,193	38.1179	140.4114	45	5.0	49	+5.6	-95.4
23	W07	蔵王山-W07-1100m	1,098	38.1223	140.4040	46	5.5	52	+8.6	-96.8
24	W08	蔵王山-W08-1000m	999	38.1224	140.3921	47	6.1	55	+8.8	-96.7
25	W09	蔵王山-W09-900m	897	38.1219	140.3921	48	6.7	58	+13.7	-100.0
26	W10	蔵王山-W10-800m	810	38.1267	140.3820	48	7.2	61	+13.6	-99.4
27	W11	蔵王山-W11-700m	702	38.1298	140.3765	48	7.8	65	+19.0	-103.6
28	W12	蔵王山-W12-600m	602	38.1289	140.3703	49	8.4	70	+14.4	-96.2
29	W13	蔵王山-W13-500m	505	38.1328	140.3570	50	8.9	74	+19.9	-99.8
30	W14	蔵王山-W14'-400m	422	38.4476	140.3385	51	9.1	75	+18.8	-97.2
31	W15	蔵王山-W15-300m	287	38.1507	140.3306	53	10.2	84	+17.9	-101.3
32	W16	蔵王山-W16-200m	218	38.1615	140.3067	55	10.6	86.5	+9.5	-96.9

1) The inland index is the distance between the location and the nearest coastline.

2) The values of No.1-4 are calculated from the data of the Meteorological station of Nara and the temperature lapse rate (-0.65°C/100m).

The values of No.5-7 calculated from the equation of multi-regression analysis by Ohmori and Yanagimachi (1988).

物中に残存するプラントオパール化石や材化石、あるいは年輪などを対象とした分析も視野に入れることで、古環境 proxy (代替情報) への応用の道筋を探ることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究ではまず、生育環境の異なる地点でプラントオパールの試料採取を行った。今回はとくに、標高にもなって気温が低下する山岳域も含め、標高別に生育するササやタケを採取し、これを試料に生物源シリカ(プラントオパール)を抽出した。表1には、試料採取地点の標高、緯度・経度、内陸度(海域までの最短距離で定義)を示してある。これに加え、一部の試料採取地点については、近隣地点の気象データをもとに、気温減率 $-0.65^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ を仮定しての年平均気温と温かさの指数を算出した。また近隣に気象データの乏しい高標高地点については、山岳地域の気温を推定するために作成された大森・柳町(1988)の重回帰式を用い、試料採取地点の年平均気温と温かさの指数を算出した。

採取したササやタケは、近藤・佐瀬(1986)、近藤(2000)の試料処理の方法に準じ有機物を除去し、純化したプラントオパールの抽出に努めた。純化した試料の酸素・水素同位体比組成の測定を(株)地球科学研究所に依頼した。これに加え、採取地点における温情報を気象データなどから推定し、プラントオパールの同位体比情報と、気温との相関を検討した。

4. 研究成果 (表1)

前述の方法で採取したタケ・ササ類から抽

出したプラントオパールの酸素・水素同位体比組成の測定結果について、表1に示す。今のところ十分な数のデータが得られていないものの、おおまかには、年平均気温が高い地点で採取したプラントオパールの $\delta^{18}\text{O}$ 値ほど、高い値を取る傾向がみられる(表1、図1)。しかしながら、同一地点で採取したタケの葉と茎では、 $\delta^{18}\text{O}$ 値に有意な違いが認められた。一般に、水や氷の $\delta^{18}\text{O}$ 値の場合 δD (水素同位体比) との間に正の相関があることが知られているが、今回の測定値をみると、両者の間にはとくに明瞭な相関は認められなかった。また、よく知られた Dansgaard (1964) の式

$$\delta^{18}\text{O}_m = 0.69t_a - 13.6 \quad \dots \text{式(1)}$$

$\delta^{18}\text{O}_m$: ある地点における降水の $\delta^{18}\text{O}$ 値の年平均値

t_a : その地点における地上年平均気温 (t) を参考にすると、今回測定した試料の $\delta^{18}\text{O}$ 値は、当該試料採取地点の降水・降雪の $\delta^{18}\text{O}$ 値とは大きく異なる値を示す可能性が高い。これは、プラントオパールの $\delta^{18}\text{O}$ 値が、試料採取地点の降水・降雪の $\delta^{18}\text{O}$ 値というよりは、他の要因に大きく影響を受けていることを示唆している。いわゆる天水の酸素同位体比情報を基準にすると、プラントオパールの酸素同位体比情報は、植物体中の水の蒸発散に伴う同位体比分別に強く影響を受け、たとえば石英などの鉱物中の酸素同位体比に近い値を示すように見える。また、図1中のとくに、蔵王山西側斜面から採取したササ試料に限定して年平均気温と $\delta^{18}\text{O}$ 値との関係を見ると、極めて高い相関を示すことがわかった。

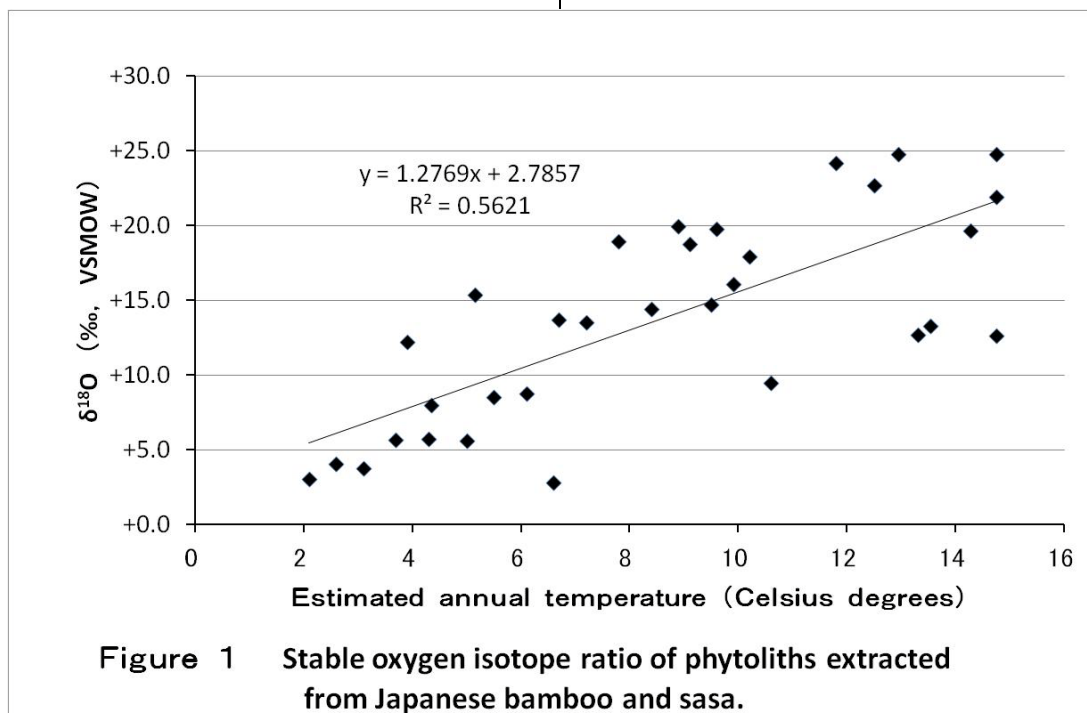


Figure 1 Stable oxygen isotope ratio of phytoliths extracted from Japanese bamboo and sasa.

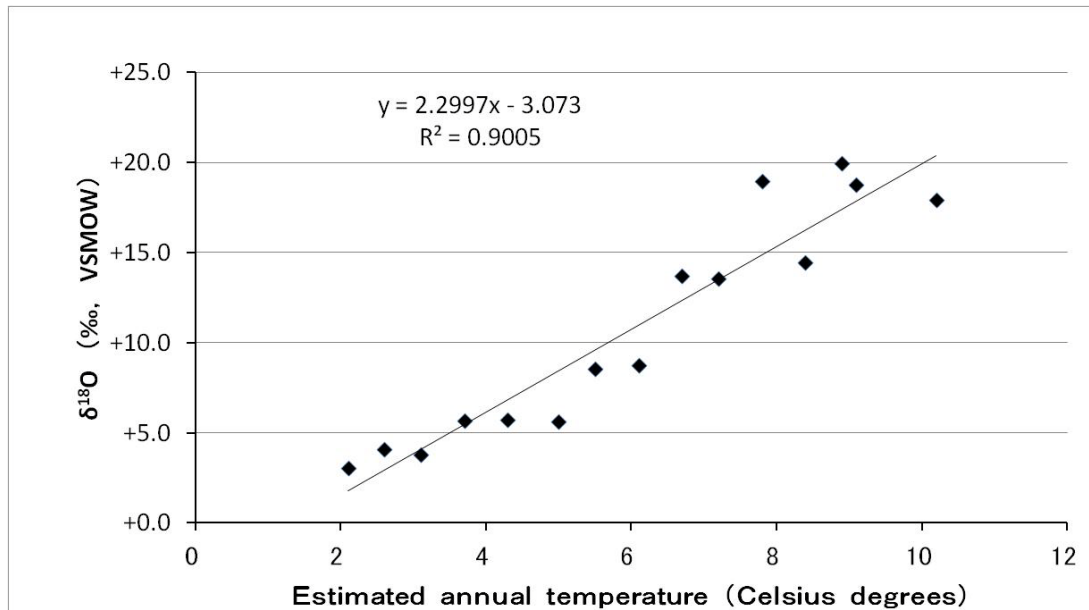


Figure 2 Stable oxygen isotope ratio of phytoliths extracted from Japanese sasa in Mt. Zaoh.

一方、プラントオパールと酸素同位体比情報と気温との間には、単純な相関関係だけで説明できない特徴も見ることがわかった。サンプル採取地域の水の同位体比に関する検討や、分析精度の問題、地域的な限定、最終植物種の限定など、酸素同位体比組成に関わる関連項目をリストアップし、分析解析の視点を絞った検討を行う必要があることが示唆された。

セルロース試料については、当初計画で考えていた酸素同位体比の解析において他研究機関による研究成果が先行していたため、やや方向性を変えて、タンパク質の翻訳語修飾について検討すべく軌道修正した。まとまった分析検討結果を出すところには至らなかったが、検討の方向性への道筋は得られたかと考えている。また、堆積物中のプラントオパールについても、十分な検討には至らなかったため、今後の検討課題とした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計6件)

- ①宮路淳子、河原一樹、松尾良樹、**高田将志**、鈴木孝仁、館野和巳、山崎雄三(2013): 墨に含まれる膠コラーゲンの質量分析による原料動物種の同定. 考古学と自然科学, **64**, 47-57、査読有
- ②Chihiro Nakajima, Hiroki Kuyama, **Takashi Nakazawa**, Osamu Nishimura (2012): C-Terminal sequencing of proteins by MALDI mass spectrometry through the specific derivatization of the α-carboxyl group with 3-aminopropyl-tris (2,4,6-trimethoxy -phenyl) phosphonium

bromide. *Anal. Bioanal. Chem.*, **404**, 125-132. 10.1007/s00216-012-6093-5. 査読有

- ③D. Motooka, K. Kawahara, S. Nakamura, M. Doi, Y. Nishi, Y. Nishiuchi, Y. K. Kang, **T. Nakazawa**, S. Uchiyama, T. Yoshida, T. Ohkubo (2012): The triple helical structure and stability of collagen model peptide with 4(S)-hydroxyprolyl -Pro-Glyunits. *Biopolymers (Peptide Science)*, **98**, 111-121, 10.1002/bip.21730. 査読有
- ④H.S. Park, B. J. Byun, Daisuke Motooka, Kazuki Kawahara, Masamitsu Doi, **Takashi Nakazawa**, Yuji Kobayashi, Y. K. Kang (2012): Conformational preferences of 4-chloroproline residues. *Biopolymers (Peptide Science)*, **97**, 629-641, 10.1002/bip.22054. 査読有
- ⑤D. K. Kawahara, N. Nemoto, D. Motooka, Y. Nishi, M. Doi, S. Uchiyama, **T. Nakazawa**, Y. Nishiuchi, T. Yoshida, T. Ohkubo, Y. Kobayashi (2012): Polymorphism of collagen triple helix revealed by 19F NMR of model peptide [Pro-4(R)-hydroxyprolyl-Gly]3-[Pro-4(R)-fluoroprolyl-Gly]-[Pro-4(R)-hydroxyprolyl-Gly]3. *J. Phys. Chem. B*, **116**, 6908-6915, 10.1021/jp212631q. 査読有
- ⑥**高田将志** (2011): 書評「和田英太郎・神松幸弘著『安定同位体というメガネ』昭和堂」、地理、**56-3**、116-116

〔学会発表〕 (計8件)

- ①**高田将志**, 年輪・年縞の年代と古環境解析.

シンポジウム「木と文化財学」, 2013年03月02日, 奈良女子大学.

- ② **中沢 隆**, 最先端のプロテオミクスで古代史の謎に挑む. 第85回日本生化学会大会, 2012年12月14~16日, 福岡.
- ③ Kazuki Kawahara, Miho Muguruma, Teruhiko Hashimoto, Kaoru Terasawa, Atsuko Miyaji, **Takashi Nakazawa**, Identification of Silk Proteins Excavated from the Ruin of the Makimuku Site in 3-4 AD Japan byMALDI Mass Spectrometry . 19th International Conference on Mass Spectrometry, 2012年09月15~21日, Kyoto.
- ④ **中沢 隆**, 河原一樹, 小池伸彦, 館野和己, 平城京左京二坊二条大路出土の墨に含まれていた膠の質量分析. 第29回日本文化財科学会 2012年06月23~24日, 京都.
- ⑤ **Nakazawa, T.**, Mass Spectrometric Determination of Histidine Imidazole C2-H/D-Exchange Reaction Rates and Dissociation Constants to Probe Protein Structures. 60th American Society of Mass Spectrometry Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, 2012年05月20~24日, Vancouver.
- ⑥ 河原一樹・**中沢隆**・宮路淳子ほか, MALDI-MSによる古代試料中の絹の同定. 第84回日本生化学会大会, 2011年9月22日, 国立京都国際会館.
- ⑦ **Takada, M.**, Miura, H. and Sohma, H., Stable oxygen isotope of opal phytoliths from Japanese Sasa and Phyllostachys: Basic information forward the paleoenvironmental reconstruction. INQUA (the International Union for Quaternary Research) XVIII Congress. 2011年7月25日, ベルン (スイス).
- ⑧ 河原一樹・**中沢隆**・宮路淳子ほか, 質量分析による牽牛子塚古墳出土夾紵棺断片中の絹の確認. 第28回文化財科学会 2011年6月11日, 筑波大学.

[図書] (計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高田 将志 (TAKADA MASASHI)
奈良女子大学・人文科学系・教授
研究者番号: 60273827

(2) 研究分担者

中沢 隆 (NAKAZAWA TAKASHI)
奈良女子大学・自然科学系・教授
研究者番号: 30175492

(3) 連携研究者
なし