

徳島県域古墳出土人骨の炭素年代測定および炭素・窒素安定同位体比分析

(株) 加速器分析研究所

1 化学処理工程

- 1) 骨試料はコラーゲン抽出 (Collagen Extraction) を行う (表 1 に「CoEx」と記載する)。試料を超純水の入ったガラスシャーレに入れ、ブラシ等を使い、根・土等の付着物を取り除く。試料をビーカー内で超純水に浸し、超音波洗浄を行う。
- 2) 0.2M の水酸化ナトリウム水溶液を試料の入ったビーカーに入れ、試料の着色がなくなるまで、1 時間ごとに水酸化ナトリウム水溶液を交換する。その後、超純水で溶液を中性に戻す。試料を凍結乾燥させ、凍結粉碎用セルに入れ、粉碎する。リン酸塩除去のために試料を透析膜に入れて 1M の塩酸で酸処理を行い、超純水で中性にする。透析膜の内容物を遠心分離し、得られた沈殿物に超純水を加え、90°C に加熱した後、濾過する。濾液を凍結乾燥させ、コラーゲンを得る。得られたコラーゲンを 2 つに分け、一方を年代測定用、他方を安定同位体分析用の試料とする。
- 3) 抽出した試料を燃焼させ、二酸化炭素 (CO_2) を発生させる。
- 4) 真空ラインで二酸化炭素を精製する。
- 5) 精製した二酸化炭素を、鉄を触媒として水素で還元し、グラファイト (C) を生成させる。
- 6) グラファイトを内径 1mm のカソードにハンドプレス機で詰め、それをホイールにはめ込み、測定装置に装着する。

2 年代測定試料の測定方法

加速器をベースとした ^{14}C -AMS 専用装置 (NEC 社製) を使用し、 ^{14}C の計数、 ^{13}C 濃度 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)、 ^{14}C 濃度 ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$) の測定を行う。測定では、米国国立標準局 (NIST) から提供されたシュウ酸 (HOxII) を標準試料とする。この標準試料とバックグラウンド試料の測定も同時に実施する。

3 炭素・窒素安定同位体比及び含有量測定試料の化学処理工程と測定方法

- 1), 2) の工程で、コラーゲンを得る。
- 3) 抽出したコラーゲンを EA (元素分析装置) で燃焼し、 N_2 と CO_2 を分離・定量する (表 3)。
- 4) 分離した N_2 と CO_2 は、インターフェースを通して質量分析計に導入し、炭素の安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) と窒素の安定同位体比 ($\delta^{15}\text{N}$) を測定する (表 3)。

これらの処理、測定には、元素分析計・安定同位体比質量分析計システム (EA-IRMS: Thermo Fisher Scientific 社製 Flash EA1112- DELTA V ADVANTAGE ConFlo IV System) を使用する。 $\delta^{13}\text{C}$ の測定では IAEA の C6 を、 $\delta^{15}\text{N}$ の測定では N1 を標準試料とする。

4 算出方法

- 1) $\delta^{13}\text{C}$ は、試料炭素の ^{13}C 濃度 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) を測定し、基準試料 (PDB) からのずれを示した値である。 $\delta^{15}\text{N}$ は、試料窒素の ^{15}N 濃度 ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) を測定し、基準試料 (大気中の窒素ガス) からのずれを示した値である。いずれも基準値からのずれを千分偏差 (‰) で表される。 $\delta^{13}\text{C}$ は AMS 装置と質量分析計で測定され、AMS 装置による値は表中に (AMS) と注記し (表 1)、質量分析計による値は表中に (MASS) と注記する (表 3)。 $\delta^{15}\text{N}$ は質量分析計による値で、表中に (MASS) と注記する (表 3)。
- 2) ^{14}C 年代 (Libby Age : yrBP) は、過去の大気中 ^{14}C 濃度が一定であったと仮定して測定され、1950 年を基準年 (0yrBP) として遡る年代である。年代値の算出には、Libby の半減期 (5568 年) を使用する (Stuiver and Polach 1977)。 ^{14}C 年代は $\delta^{13}\text{C}$ によって同位体効果を補正する必要がある。補正した値を表 1 に、補正していない値を参考値として表 2 に示した。 ^{14}C 年代と誤差は、下 1 桁を丸めて 10 年単位で表示される。また、 ^{14}C 年代の誤差 ($\pm 1 \sigma$) は、試料の ^{14}C 年代がその誤差範囲に入る確率が 68.2%であることを意味する。
- 3) pMC (percent Modern Carbon) は、標準現代炭素に対する試料炭素の ^{14}C 濃度の割合である。pMC が小さい (^{14}C が少ない) ほど古い年代を示し、pMC が 100 以上 (^{14}C の量が標準現代炭素と同等以上) の場合 Modern とする。この値も $\delta^{13}\text{C}$ によって補正する必要があるため、補正した値を表 1 に、補正していない値を参考値として表 2 に示した。
- 4) 暦年較正年代とは、年代が既知の試料の ^{14}C 濃度をもとに描かれた較正曲線と照らし合わせ、過去の ^{14}C 濃度変化などを補正し、実年代に近づけた値である。暦年較正年代は、 ^{14}C 年代に対応する較正曲線上の暦年代範囲であり、1 標準偏差 ($1 \sigma = 68.2\%$) あるいは 2 標準偏差 ($2 \sigma = 95.4\%$) で表示される。グラフの縦軸が ^{14}C 年代、横軸が暦年較正年代を表す。暦年較正プログラムに入力される値は、 $\delta^{13}\text{C}$ 補正を行い、下 1 桁を丸めない ^{14}C 年代値である。なお、較正曲線および較正プログラムは、データの蓄積によって更新される。また、プログラムの種類によっても結果が異なるため、年代の活用にあたってはその種類とバージョンを確認する必要がある。ここでは、暦年較正年代の計算に、IntCal20 データベース (Reimer et al. 2020) を用い、OxCalv4.4 較正プログラム (Bronk Ramsey 2009) を使用した。暦年較正年代については、特定のデータベース、プログラムに依存する点を考慮し、プログラムに入力する値とともに参考値として表 2 に示した。暦年較正年代は、 ^{14}C 年代に基づいて較正 (calibrate) された年代値であることを明示するために「cal BC/AD」または「cal BP」という単位で表される。

5 測定結果

試料の測定結果を表 1 ~ 3 に示す。また、試料の炭素・窒素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$) の値を日本列島の生物に関するデータと比較し、横軸に $\delta^{13}\text{C}$ 、縦軸に $\delta^{15}\text{N}$ を取ったグラフ (Yoneda et al. 2004 に基づいて作成、図 2) を示した。

図 2 のグラフによると、試料の炭素・窒素安定同位体比が C3 植物と海生生物の間に位置するものが

認められる。このため、海洋リザーバー効果の影響により、本来より古い年代値を示す試料が含まれる可能性がある。

試料の保存状態について検討すると、コラーゲン回収率（＝コラーゲン量／処理した試料量）は、試料 1 が 5.7%，試料 2 が 2.9%，試料 3-②が 2.4%，試料 4-②が 0.6%，試料 5 が 2.3%，試料 6 が 2.5%，試料 7 が 2.6%，試料 8 が 1.8%，試料 9 が 1.9%，試料 10 が 6.7%，試料 11 が 0.8%である。試料 1 ～ 3-②，5 ～ 10 の 9 点が特に低くない値，試料 4-②，11 の 2 点がやや低い値となっている。炭素の含有量は，試料 6 を除く 10 点で 37.7%（試料 2）から 42.7%（試料 3-②）のおおむね適正な値，試料 6 が 29.2%とやや低い値となっている。窒素の含有率は，試料 4-②，6，11 を除く 8 点で 12.3%（試料 2）から 14.5%（試料 10）の適正な値，試料 4-②が 6.08%，試料 6 が 8.88%，試料 11 が 9.67%と低い値となっている（van Klinken 1999）。試料 4-②と 11 を除く 9 点の C/N 比は，重量比が 2.9（試料 10）から 3.3（試料 6），モル比が 3.4（試料 10）から 3.8（試料 6）で，現生動物骨と同程度か，若干高い値と見なされる。試料 4-②の重量比が 6.2，モル比が 7.2，試料 11 の重量比が 4.4，モル比が 5.1 で，現生動物骨のより明らかに高い値となっている（DeNiro 1985, Hare and von Endt 1990）。

以上のことから，試料 4-②と 11 を除く 9 点で今回の測定結果は試料となった骨コラーゲンの本来の特徴をおおむね問題なく示していると判断されるが，試料 4-②と 11 については保存状態が良くないと考えられ，測定された炭素や窒素の由来に注意を要する。

文献

- Bronk Ramsey, C. 2009 Bayesian analysis of radiocarbon dates, *Radiocarbon* 51(1), 337-360
- DeNiro, M.J. 1985 Postmortem preservation and alteration of in vivo bone collagen isotope ratios in relation to palaeodietary reconstruction, *Nature*, 317, 806-809
- Hare, P. E. and von Endt, D. 1990 Variable preservation of organic matter in fossil bone, *Annual Report of Director of the Geophysical Laboratory, Carnegie Institution, Washington, 1989-1990*, Geophysical Laboratory, Washington D.C., 115-118
- Reimer, P.J. et al. 2020 The IntCal20 Northern Hemisphere radiocarbon age calibration curve (0-55 cal kBP), *Radiocarbon* 62(4), 725-757
- Stuiver, M. and Polach, H.A. 1977 Discussion: Reporting of ^{14}C data, *Radiocarbon* 19(3), 355-363
- van Klinken, G.J. 1999 Bone collagen quality indicators for palaeodietary and radiocarbon measurements, *Journal of Archaeological Science*, 26, 687-695
- Yoneda, M. et al. 2004 Isotopic evidence of inland-water fishing by a Jomon population excavated from the Boji site, Nagano, Japan, *Journal of Archaeological Science*, 31, 97-107

表 1 放射性炭素年代測定結果 ($\delta^{13}\text{C}$ 補正值)

測定番号	試料名	採取場所	試料 形態	処理 方法	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) (AMS)	$\delta^{13}\text{C}$ 補正あり	
						Libby Age (yrBP)	pMC (‰)
IAAA-190221	1	カンゾウ山 右肋骨 整理番号:366 箱式石棺	人骨	CoEx	-18.38 ± 0.27	1,530 ± 20	82.63 ± 0.23
IAAA-190222	2	谷口山 右肋骨・左肩甲骨烏口突起 整理番号:317・325	人骨	CoEx	-18.41 ± 0.24	1,550 ± 20	82.42 ± 0.23
IAAA-190223	3-②	恵解山 1号墳 大腿骨 (右)	人骨	CoEx	-20.30 ± 0.30	1,440 ± 20	83.62 ± 0.24
IAAA-190224	4-②	天神山 脛骨	人骨	CoEx	-22.17 ± 0.31	1,490 ± 20	83.04 ± 0.23
IAAA-190225	5	鶴島山 2号石棺 1号人骨 取り上げ番号:65 左脛骨片 整理番号:117 箱式石棺	人骨	CoEx	-17.66 ± 0.25	1,760 ± 20	80.36 ± 0.22
IAAA-190226	6	海原古墳 取り上げ番号:441 左大腿骨 横穴 式石室	人骨	CoEx	-19.73 ± 0.25	560 ± 20	93.22 ± 0.25
IAAA-190227	7	海原古墳 取り上げ番号:495 左大腿骨 横穴 式石室	人骨	CoEx	-19.57 ± 0.25	1,310 ± 20	84.93 ± 0.24
IAAA-190228	8	海原古墳 取り上げ番号:523 左大腿骨 横穴 式石室	人骨	CoEx	-19.60 ± 0.27	1,310 ± 20	84.96 ± 0.24
IAAA-190229	9	海原古墳 取り上げ番号:483 左大腿骨 横穴 式石室	人骨	CoEx	-19.70 ± 0.27	620 ± 20	92.54 ± 0.26
IAAA-190230	10	鶴島山 3号石棺 3号人骨 取り上げ番号:128 右大腿骨 整理番号:337 箱式石棺	人骨	CoEx	-18.57 ± 0.23	1,710 ± 20	80.80 ± 0.22
IAAA-190231	11	鶴島山 4号石棺 7号人骨 取り上げ番号:53 右大腿骨 整理番号:200 箱式石棺	人骨	CoEx	-19.45 ± 0.24	1,630 ± 20	81.64 ± 0.23

[IAA 登録番号 : #9630]

表2 放射性炭素年代測定結果 ($\delta^{13}\text{C}$ 未補正值、暦年較正用 ^{14}C 年代、較正年代)

測定番号	$\delta^{13}\text{C}$ 補正なし		暦年較正用(yrBP)	1 σ 暦年代範囲	2 σ 暦年代範囲
	Age (yrBP)	pMC (%)			
IAAA-190221	1,420 $\pm$ 20	83.75 $\pm$ 0.23	1,533 $\pm$ 22	538calAD - 584calAD (68.3%)	436calAD - 464calAD (7.6%) 476calAD - 500calAD (9.4%) 509calAD - 516calAD (0.9%) 530calAD - 600calAD (77.6%)
IAAA-190222	1,450 $\pm$ 20	83.54 $\pm$ 0.23	1,553 $\pm$ 22	440calAD - 457calAD (14.6%) 478calAD - 496calAD (18.1%) 534calAD - 564calAD (35.6%)	432calAD - 575calAD (95.4%)
IAAA-190223	1,360 $\pm$ 20	84.43 $\pm$ 0.23	1,436 $\pm$ 22	605calAD - 644calAD (68.3%)	594calAD - 653calAD (95.4%)
IAAA-190224	1,450 $\pm$ 20	83.52 $\pm$ 0.22	1,493 $\pm$ 21	566calAD - 601calAD (68.3%)	547calAD - 609calAD (88.6%) 622calAD - 638calAD (6.8%)
IAAA-190225	1,640 $\pm$ 20	81.57 $\pm$ 0.22	1,756 $\pm$ 22	248calAD - 261calAD (12.8%) 278calAD - 298calAD (21.6%) 307calAD - 339calAD (33.8%)	240calAD - 364calAD (95.4%)
IAAA-190226	480 $\pm$ 20	94.23 $\pm$ 0.25	563 $\pm$ 21	1327calAD - 1349calAD (36.1%) 1395calAD - 1410calAD (32.1%)	1321calAD - 1358calAD (49.3%) 1391calAD - 1422calAD (46.2%)
IAAA-190227	1,220 $\pm$ 20	85.88 $\pm$ 0.24	1,311 $\pm$ 22	665calAD - 685calAD (28.2%) 744calAD - 772calAD (40.1%)	658calAD - 708calAD (48.2%) 729calAD - 775calAD (47.3%)
IAAA-190228	1,220 $\pm$ 20	85.90 $\pm$ 0.24	1,309 $\pm$ 22	666calAD - 686calAD (27.7%) 743calAD - 772calAD (40.6%)	659calAD - 708calAD (47.2%) 728calAD - 775calAD (48.2%)
IAAA-190229	540 $\pm$ 20	93.55 $\pm$ 0.25	622 $\pm$ 22	1303calAD - 1325calAD (31.6%) 1353calAD - 1368calAD (19.2%) 1380calAD - 1394calAD (17.5%)	1299calAD - 1398calAD (95.4%)
IAAA-190230	1,610 $\pm$ 20	81.87 $\pm$ 0.22	1,712 $\pm$ 22	262calAD - 277calAD (14.4%) 340calAD - 401calAD (53.9%)	255calAD - 285calAD (22.7%) 326calAD - 411calAD (72.7%)
IAAA-190231	1,540 $\pm$ 20	82.57 $\pm$ 0.23	1,629 $\pm$ 22	412calAD - 436calAD (36.0%) 464calAD - 475calAD (10.3%) 500calAD - 509calAD (7.0%) 515calAD - 531calAD (15.0%)	405calAD - 483calAD (62.1%) 490calAD - 538calAD (33.3%)

[参考値]

表 3 炭素・窒素安定同位体比及び含有量

試料名	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) (MASS)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰) (MASS)	C 含有量 (%)	N 含有量 (%)	C/N 重量比	C/N モル比
1	-18.0	10.6	42.6	14.2	3.0	3.5
2	-19.3	10.2	37.7	12.3	3.1	3.6
3-②	-19.2	11.4	42.7	13.3	3.2	3.7
4-②	-21.4	14.6	37.4	6.08	6.2	7.2
5	-17.6	12.7	41.5	13.7	3.0	3.5
6	-20.4	8.54	29.2	8.88	3.3	3.8
7	-19.3	9.84	40.8	13.4	3.1	3.6
8	-19.6	9.67	39.8	13.1	3.0	3.6
9	-20.1	8.54	41.3	13.1	3.2	3.7
10	-18.8	9.52	41.9	14.5	2.9	3.4
11	-20.3	11.8	42.4	9.67	4.4	5.1

注) 測定は、昭光サイエンス株式会社の協力を得て行った。

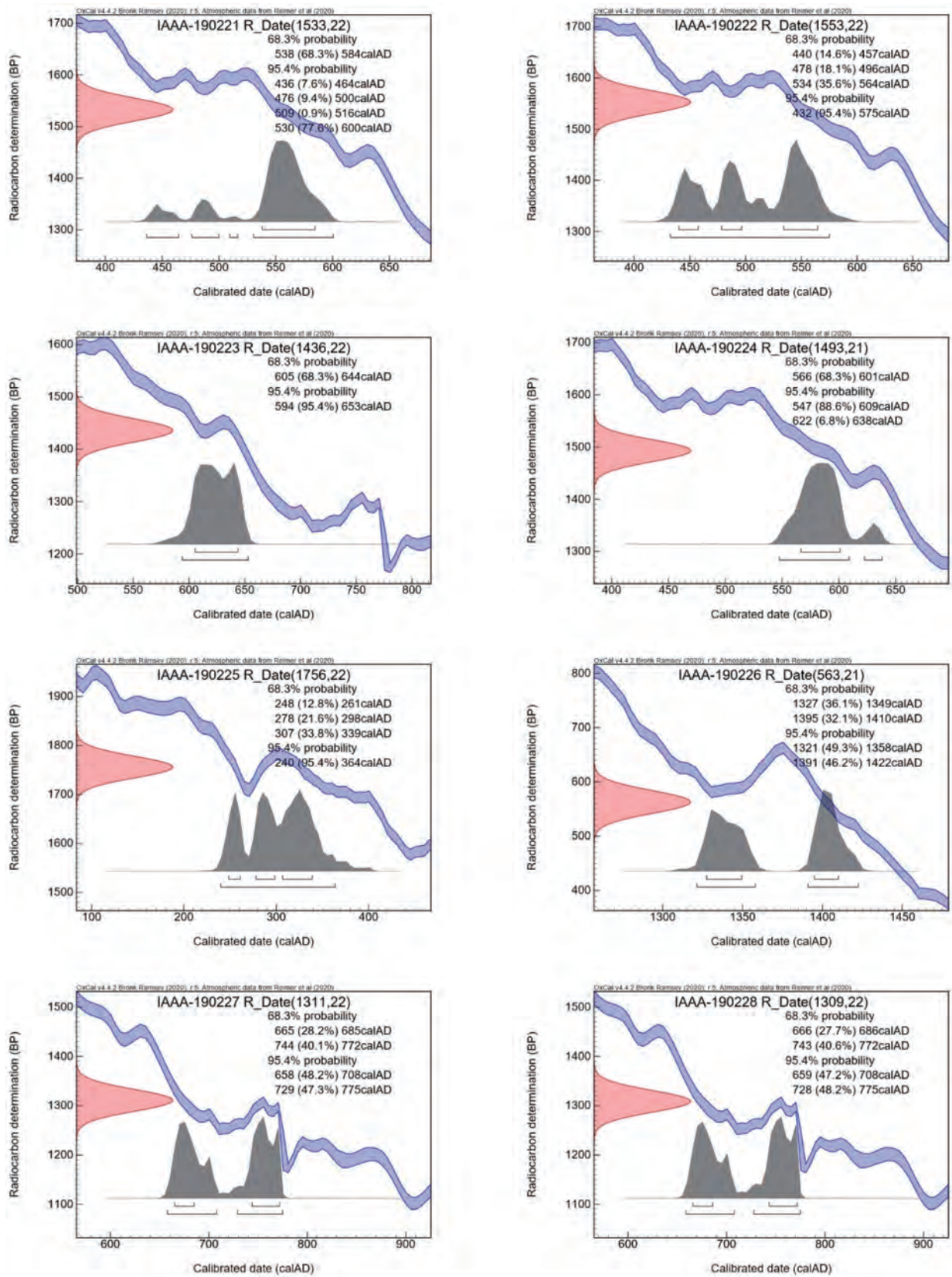


図 1-1 暦年較正グラフ (参考)

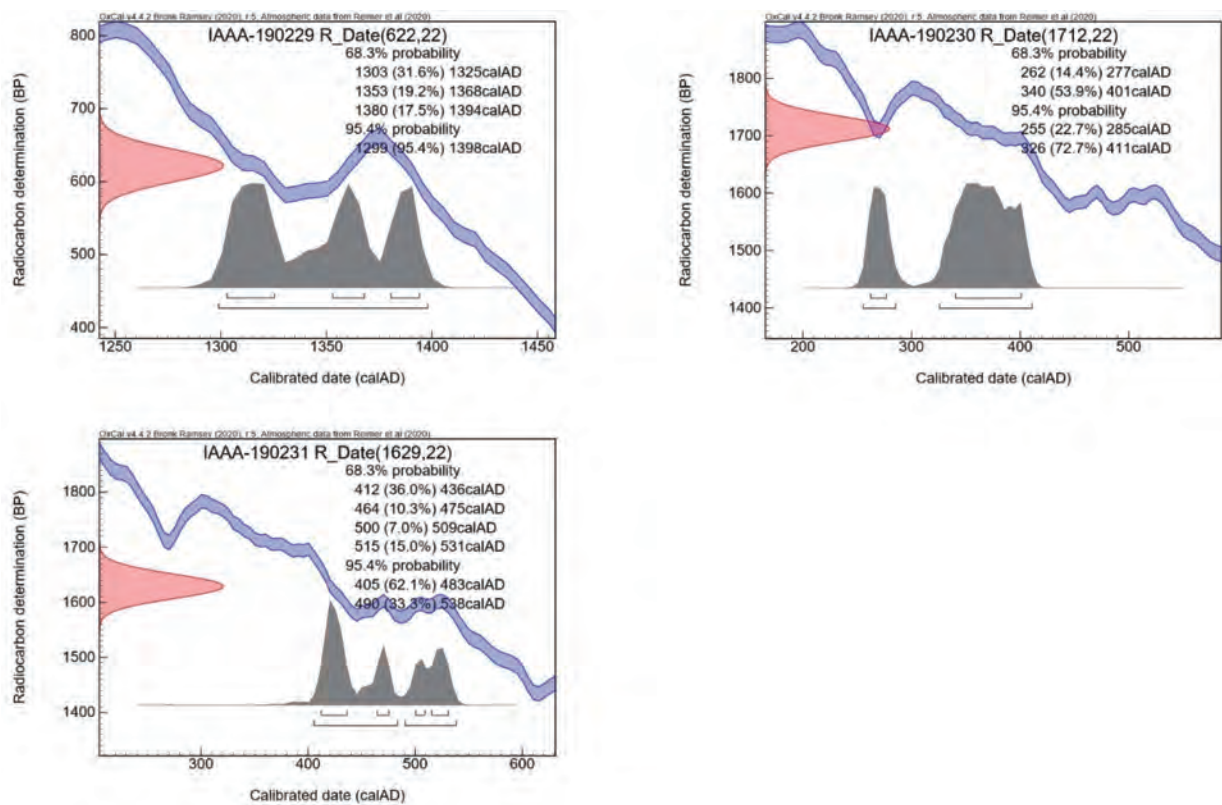


図 1-2 暦年校正グラフ (参考)

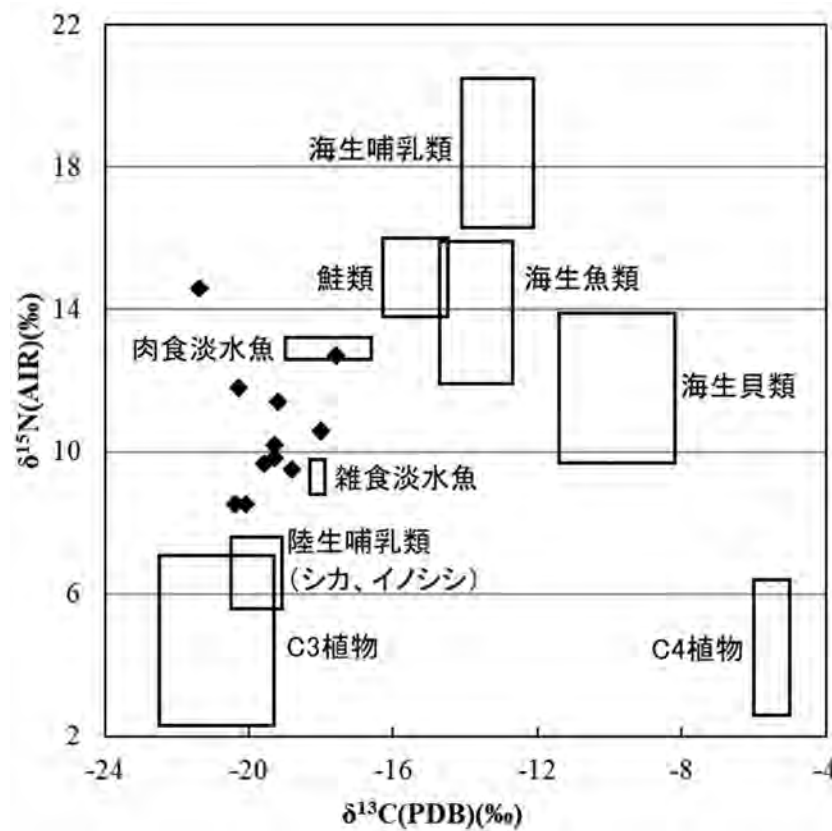


図 2 炭素・窒素安定同位体比グラフ (参考)

◆は測定試料。散布図上に表示した枠は、食料資源の同位体比の分布範囲を示す。Yoneda et al.2004 に基づき作成した。