

【研究ノート】

陸産・海産の食料資源摂取率を人骨の炭素14年代から求める試み

総合研究大学院大学・文化科学研究科・日本歴史研究専攻 伊達 元成

伊達市噴火湾文化研究所 青野 友哉

伊達市噴火湾文化研究所 大島 直行

室蘭市教育委員会 松田 宏介

1 緒言

1940年代後半にビリーによって ^{14}C 年代測定法は開発された⁽¹⁾。開発された当初は、 ^{14}C 濃度を放射能測定法により測定していた。1970年代後半には1mg程度の微量な炭素試料でも測定可能なAMSによる ^{14}C 直接検出法が開発された⁽²⁾。その後、1990年代後半以降には比較的小型の高性能装置が商業レベルでも開発され、民間を含む多くの研究機関に導入された。AMSは微量の炭素試料と高い測定精度で分析できるという利点を生かし、考古学や地質学の年代測定には不可欠なものとなっている。

たとえば、考古学の世界では土器に付着している炭化物の年代測定をすることで、考古学的方法で培ってきた土器片年に自然科学によって年代を与えることができ、弥生時代の研究が大きく進んだことは記憶にあたらしい⁽³⁾。また、人類学の分野では人骨の安定同位対比分析から数値シミュレーションによる古代人の食生活の復元が積極的に行われており、 ^{14}C 年代の情報と組み合わせることで、遺跡の時系列に沿った食性生活の復元が試みられている⁽⁴⁾。

このようにAMSによる年代測定の研究には欠かせないものとなっているが、測定精度の向上にとともに、一方で実際の年代と ^{14}C 年代に見かけの誤差が生じていることを明らかにした。そもそも ^{14}C 年代は、過去の大気中の ^{14}C 濃度が一定であったという仮定に基づいて算出される仮想的な値である。ところが、実際には ^{14}C の生成に関わる宇宙線の強度は太陽活動や地磁気に影響されているため、大気中の ^{14}C 濃度は常に変動している⁽⁵⁾。また、海洋に棲息する生物の組織中の炭素濃度は、海洋深層で ^{14}C が減少した炭素が含まれているため、陸上生物の ^{14}C 濃度に比べ低くなっている。このことから ^{14}C 年代測定に現れる見かけの誤差の原因は、分析試料の生育環境に強く起因していると考えられている⁽⁶⁾。雑食性の人間の場合、陸上・海洋起源の食物を摂取するため人骨の炭素年代に与える影響は大きく、食性の定量的な推定は ^{14}C 年代較正の一つの補正要素として検討されている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

しかし、シミュレーションによる食性解析ははまだ推定値の幅が大きく高精度な年代測定に利用するには十分ではない。問題点の一つとして、食べ物が骨の炭素年代にどの程度影響を及ぼしているか、その定量的な検討が年代既知の人骨を用いて検討されていないことがあげられる。そのため実際の年代と ^{14}C 年代の差を把握した上で、食性の推定を行う必要がある。

そこで、我々は死亡推定年代が把握できる人骨試料を用いて、 ^{14}C 年代の見かけの誤差から当時の食性を推定する試みを行った。この取り組みは炭素年代測定を有効に活用するための基礎的な研究となることが期待される。

2 原 理

陸上の植物は生育していた時に大気中の二酸化炭素を光合成により体内に取り込んでいるので¹⁴C濃度は大気と同じであるが、海洋に棲息する生物は海水に溶存する二酸化炭素を光合成で取り込む植物プランクトンを炭素の起源とし、海洋リザーバー効果の影響を受けている。海洋リザーバー効果とは長時間かけて循環し、¹⁴C濃度がきわめて低くなっている深部海水の影響を受けて、海洋表層においても¹⁴C濃度が大気よりも若干低くなっている現象である。その¹⁴C濃度はこれにより海域によって異なるが、海洋表層の¹⁴C濃度は大気濃度と比べ5%ほど¹⁴C濃度が低く、¹⁴C年代では約400年古いことが知られている⁽⁹⁾。

¹⁴Cの生成は宇宙線の強度や太陽活動、地磁気に影響されているため、大気中の¹⁴C濃度は常に変動している。そのため過去の¹⁴C濃度の変動や¹⁴C半減期の確度に由来する真の年代値との相違を補正するために、較正曲線が作られておりその基準となる暦年データセットは「IntCal04」と呼ばれ公開されている⁽¹⁰⁾。また、IntCal04同様に、海洋表層試料の¹⁴C年代を較正年代に変換するために用いられる暦年データセットとして「Marine04」が公開されている⁽¹¹⁾。

人間のように雑食性の場合、陸上と海洋起源の食物を摂取して生活している地域では、骨には大気中の炭素と同じ¹⁴C濃度をもつ炭素と、海洋深層で¹⁴Cが減少した炭素の両方が含まれていることになる。すなわち人骨の中の¹⁴Cは、栄養源として摂取した海洋と陸上生物の両方に由来する炭素が、ある割合で混合されていると考えられる。そのため人骨の炭素年代測定を行うと、海洋リザーバー効果の影響により実際の年代よりも古くなる。海洋リザーバー効果の影響は暦年補正を行う際にしばしば問題になるが、逆にこの影響によって生じた年代差から海洋生物と陸上生物の炭素混合比率を求めることが可能であると考えた。

計算には国立歴史民俗博物館が開発した暦年校正ソフトRHC3.2シリーズを用いた⁽¹²⁾。このプログラムソフトはベイズ統計を用いた暦年較正用ソフトであり、Microsoft社のEXCEL上で操作することができる。RHC3.2sはIntCal04を用い陸上生物のもつ炭素に対して使用され、またRHC3.2mはIntCal04とMarine04の両方を用い、陸上・海洋起源炭素の任意の混合物を想定して利用できるようになっている。その計算式は①式で表される。

$$f_{mx}(t) = (f_{marine}(t) + \Delta R \cdot x) + f_{terrestrial}(t) \cdot (1-x) \quad \dots\dots①$$

このとき、ある年代(t)において、海生のものと陸生のものが $x : 1-x$ の割合（炭素比率）で混合された炭素年代は $f_{mx}(t)$ であり、 ΔR はMarine04による値からの偏差である。

このRHC3.2mに人骨より求めた¹⁴C年代と、陸上・海洋起源の炭素混合比率を変化させた数値を入力し、較正年代が墓址形成年代である1640年～1663年付近となるような混合比率を見出すことによって陸・海産の食料資源摂取率を求めることにした。

骨から分析試料を調製するために、セルロース膜を用いた透析法によるタンパク質コラーゲン抽出を行った⁽¹³⁾。

3 実 験

3.1 試料

試料とした骨は北海道伊達市有珠4遺跡において発掘された近世アイヌの墓址より採取した人骨である⁽¹⁴⁾。この遺跡には駒ヶ岳火山灰(1640年噴火)と有珠山火山灰(1663年噴火)が年代決定の鍵層として堆積している。発掘された墓址は鍵層より1640年から1663年の間に形成された近世アイヌの墓址であり、全身骨格と副葬品が確認され、人骨は比較的良好な保存状態で発掘された。

さらにこの遺跡では畑址も発掘され、農耕の記録が少ないアイヌ民族が耕作を行っていたことを知る上でも貴重な遺跡である。畑址が確認されたことは、作物を食料として利用していた可能性がある。食料として体内に取り込まれた栄養素はエネルギー源の他、骨を作る材料にもなる。そのため発掘調査では把握が困難な当時の食性を、骨を分析することで推定することができる。

試料はダイヤモンドカッターにて0.5~1g程度を切り出し、これを分析試料とした。復元不可能な破壊分析になるため、可能な限り試料に与えるダメージを最低限におさえ、なおかつ形質学上妨げにならない部分より試料を得る必要がある。今回は二つの墓址より発掘された人骨2点(GP002, GP003)を試料とした。なお、人骨は肋骨の部分である。

3.2 洗淨

地中に長い時間埋まっていたため、発掘された動物遺体にはフミン酸やフルボ酸などといった土壤有機物が付着しているため、これを完全に除去する必要がある。まず、ブラシや超音波洗浄器で試料に付着した土やホコリを洗い流した。特に植物の根は試料内部に食い込んでいることがあるため、ピンセットなどを用いて除去した。超音波洗浄は試料が白濁し崩壊して流損する事がないよう注意しておこなった。またコラーゲンは熱に弱いので超音波洗浄中は氷による槽の冷却を行った。

次に試料に付着している土壤有機物を化学的に除去するため1.2N-NaOH溶液に浸し、4℃で8時間置静した。試料によっては溶液が黄色くなる場合があるが、その際は適宜溶液の交換を行った。その後pHが中性になるまで純水で水洗した試料は、凍結乾燥機にて一昼夜乾燥させた。

凍結乾燥を終えた試料は粉碎器により粉末に処理され、セルロースチューブ内に導入し、1.2N-HCl溶液中で攪拌しながら透析を行った。この処理により1万4千ダルトン以下の分子が除去される。透析時間は4℃で12時間である。透析が終了した後、チューブ内の溶液を粉碎試料とともに遠沈管に移し3600rpmで15分遠心分離を行った。その沈殿物に対して以下の処理を行った。

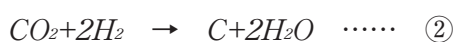
3.3 ゼラチン化

遠沈管にやや酸性に調整した水を加えブロックバスにて90℃で12時間以上加熱した。この操作はゼラチン化と呼ばれ、骨の中のコラーゲンを熱変性によって可溶化させるものである。最後にコラーゲンが溶出した溶液を濾過し、凍結乾燥して分析用のコラーゲンを得た。抽出したコラーゲンはタイトボックスに乾燥剤とともに保存した。

3.4 グラファイト化

抽出したコラーゲンは元素分析計(Thermo社 Flash EA 1112)直結型グラファイト調製装置(光信理化学製作所K-RS-EL-U)によってグラファイト化した⁽¹⁵⁾。試料は専用のスズ箔に包み元素分析計に装

填される。元素分析計は内部に燃焼管と還元管を備え、ヘリウムをキャリアガスとして酸素雰囲気中で試料を燃焼し、炭素と窒素の定量を行うものである。元素分析が終了した燃焼ガスは六方コックを介してグラファイト調製装置に導入され、液体窒素トラップで生成したCO₂を捕集した。液体窒素トラップを経由して供給された純度99.9999%の水素を試料から得られたCO₂に対して1:3 (CO₂:H₂) の割合で混合し、550℃で4.5時間保持することでAMS測定用グラファイトを得た。グラファイト化は②式の還元反応によって行われる。



元素分析計とグラファイト調製は独立して実施するため、それぞれ分析用とグラファイト調製の試料を用意する必要があるが、本装置は元素分析計とグラファイト調製装置のラインが直列に繋がれており、試料量の節約と調製の効率化が図られた。

3.5 AMS測定

加速器質量分析法 (AMS: Accelerator Mass Spectrometry) による¹⁴C濃度の測定は、東京大学タンデム加速器研究施設 (MALT) に設置されているペレトロン5UDタンデム加速器 (米国NEC社) を用いた。骨から得られた試料の他に、同一のグラファイト調製装置で精製した標準試料 (NIST Ox II) と¹⁴Cを含まないバックグラウンド (添川理化学 炭素No.75795A) 試料を測定し、測定データの補正を行った。

4 結果・考察

4.1 測定結果

人骨の分析結果をTable1に示す。

表中の「Sample W」は前処理が終了した骨試料の重量、「Col.W」は前処理後に得られた分析用コラーゲンの重量、「C/N」は元素分析から求められた炭素 (C) と窒素 (N) のモル比、「¹⁴C BP」は¹⁴C年代である。また、「δ¹³C」と「δ¹⁵N」は炭素と窒素の安定同位対比である。安定同位対比の算出には、炭素にはPeeDee層出土のベレムナイトの化石 (PDB) と、窒素には大気窒素 (Air) をそれぞれ標準物質として用いた。安定同位体の分析は昭光通商 (株) に依頼した。

Table1 Analyzed samples and results

Sample Name	Sample W[mg]	Col.W[g]	C/N	¹⁴ C BP	δ ¹³ C-PDB[‰]	δ ¹⁵ N-Air[‰]
GP002 Human bone	38.13	2.63	3.4	740 ± 60	-12.6	17.3
GP003 Human bone	29.69	1.45	3.6	770 ± 50	-12.2	17.7

4.2 コラーゲンの品質確認

抽出したコラーゲンの品質を確認する方法として、C/N比が指標として用いられる。原生動物骨より抽出したコラーゲンのC/N比が2.9~3.6を示すことから⁽¹⁶⁾、この範囲に値が収まっていれば保存状態がよく、土壌からの汚染の影響がないコラーゲンと判断することができる。

Table1.でみるように、分析を行った試料2点はC/N比が3.3と3.6という値であり、良好な試料と判断される。

4.3 炭素・窒素安定同位対比分析

安定同位体分析によって求められる $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{15}\text{N}$ の値は、様々な動物や植物について調べてみたところ、生理的な条件や生息する環境によってその割合に違いのあることが知られている。人骨のコラーゲンにも生前に摂取した食物に起因する影響が反映されている。動物実験によると、コラーゲンは合成される際に、食物中のタンパク質の同位対比より炭素では+4.5%、窒素では+3.5%の大きさと重たい同位体が濃縮する。このことから、コラーゲンの同位対比からこれらの値を差し引くことによって、生前に摂取されたタンパク質の平均的な同位対比を復元することが可能である。

コラーゲンより求めた炭素と窒素の安定同位体分析の結果から、濃縮分を差し引いた値をFigure1.中にプロットすることで、生前に摂取していたタンパク質の起源を推定することを試みた。その結果、2点の試料とも海生の魚類・哺乳類を多く摂取していたと考えられる。このことから、タンパク源の多くは海洋起源の食物に強く依存していた生活であったことが考えられる。しかし、有珠4遺跡では人骨と同時代の貝塚が発見されていないことから、こういった種類の魚介類を摂取していたかについては、復元が困難である。

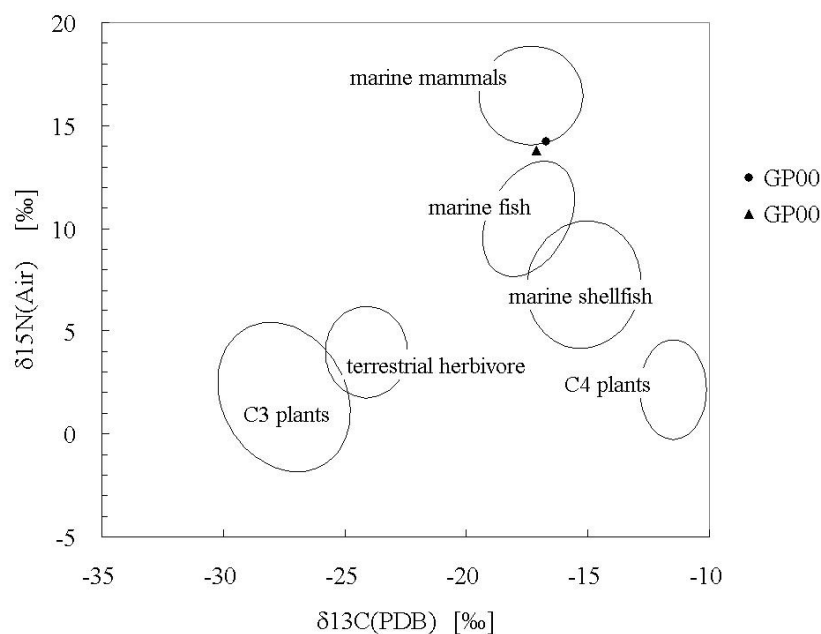


Figure1. Carbon and nitrogen isotope ratios of the exploited by the Usu4 people.

4.4 較正年代

人骨の ^{14}C 年代は $740 \pm 60^{14}\text{C}$ BP, $770 \pm 50^{14}\text{C}$ BPとなった。この数値に対してRHC3.2sを用いてそのまま暦年較正をかけて年代を算出すると、1160~1320Cal.ADとなる (Table2)。一方、試料を採取した墓址の形成年代は、1640年の駒ヶ岳噴火から1663年の有珠山噴火の間であることが発掘調査で確認されているので、これよりも約300~500年古い値を示していることになるが、これは食糧資源による海洋リ

ザーバー効果の影響を受けているためと考えられる。

Table2 Result of calibrated ^{14}C age by RHC3.2s

GP002 Human bone			GP003 Human bone		
^{14}C BP	740±60		^{14}C BP	770±50	
Cal. AD	AD 1160 - AD 1320	84.9%	Cal. AD	AD 1160 - AD 1300	95.6%
	AD 1345 - AD 1390	11.4%		AD 1370 - AD 1380	0.9%

4.5 陸上・海洋起源炭素混合比率の算出

RHC3.2mによって求められた人骨の較正年代結果をTable3に示す。

なお、海洋リザーバー効果は全世界の海域で均一ではないため、RHC3.2mを利用する際はMarine04による値からの偏差である ΔR 値が必要である。ここでは、今回の発掘現場と同じ地区、同じアイヌ期の ΔR 値が報告されているYoneda⁽¹⁷⁾らの数値を用いた。

Table3 Result of mixing rate for carbon of land and sea obtained from RHC3.2m

sample name GP002 Human C/N 3.4				sample name GP003 Human C/N 3.6			
^{14}C Age	770	±50		^{14}C Age	740	±60	
ΔR	370	±80	墓時期 1640~1663	ΔR	370	±80	墓時期 1640~1663
信頼限界	0.954			信頼限	0.954		

Marine	0.7			Marine	0.7		
Terrestrial	0.3			Terrestrial	0.3		
T_{median}	1680cal AD	95.4% range		T_{median}	1735cal AD	95.4% range	
	1505cal AD~1880cal AD	93.1%			1535cal AD~1895cal AD	89.1%	
	1930cal AD~1950cal AD	2.2%			1910cal AD~1950cal AD	6.2%	

Marine	0.6			Marine	0.6		
Terrestrial	0.4			Terrestrial	0.4		
T_{median}	1580cal AD	95.4% range		T_{median}	1615cal AD	95.4% range	
	1450cal AD~1700cal AD	93.7%			1455cal AD~1815cal AD	95.1%	
	1770cal AD~1770cal AD	0.1%			1945cal AD~1950cal AD	0.3%	
	1780cal AD~1800cal AD	1.6%					

計算の結果、墓址の形成年代の暦年代に最も合致する時の海洋起源と陸上起源の炭素混合比率は6：4から7：3付近であることがわかった。

GP002, GP003ともに混合割合6：4の時に較正年代が墓形成年代付近に求まったが、混合比7：3の時も墓形成年代をカバーすることから混合割合はおおよそ7：3~6：4と判断してよいだろう。このことから、骨を形成するタンパク質の60~70%は海洋起源の炭素であり、安定同位体分析の値から見ても、タンパク源の多くを海洋起源の生物に依存していた生活であったことが考えられる。

骨のコラーゲンに含まれる安定同位体比 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ から、その骨が形成されるもととなるタンパク質の由来を推定する、食性分析という研究が行われている。安定同位体分析によって得られたデータからモンテカルロ法による確率論的な解析法により、近世アイヌと続縄文時代の食物利用の推定値が南川によって報告されている⁽⁸⁾。それによると、食物利用の構成のうち海洋生物（魚介類と海産大型動

物) が占めるタンパク質寄与率は77~79%と推定されている。

本研究の結果はこれと全く異なる手法に基づく南川の報告とほぼ同じ結果であり、ここで試みた方法の妥当性が裏付けられたものと考えられる。以上のように、死亡時期が推定できる試料の¹⁴C年代から陸上起源と海洋起源の炭素の混合割合を算出することができた。

今後、安定同位体による食性分析や個別の年齢や古病理学などの情報を加味した検討を行い、これらの試料に関する総合的な解析を行う予定である。

5 結 言

有珠4遺跡から発掘された死亡時期が推定できる人骨から、死亡年代と人骨の¹⁴C年代の差より、海洋資源の依存度を求める方法を開発するための基礎的な実験を行った。RHC3.2mを用いて較正年代が墓址形成年代付近に求まる陸上起源の炭素と海洋起源の炭素混合割合は6:3~7:3であった。¹⁴C年代による結果から陸上・海洋資源利用を求めるのは、これが初めての試みである。年代測定分析において多くの場合、海洋リザーバー効果の影響は正確な年代算出を阻害しているが、本研究ではその影響を逆に利用することで、陸上と海洋起源の食糧資源の依存率を求めることができた。この成果は、食糧資源の依存率を求めることができただけでなく、今後分析点数を増やすなどすることでアイヌ民族の農耕による食料生産について探る研究となることが期待できる。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、総合研究大学院大学日本歴史研究専攻の西本豊弘教授にご指導いただきました。コラーゲン抽出実験については東京大学大学院新領域創成科学研究科先端生命科学専攻米田穰准教授にご教示いただきました。また、グラファイト調製については国立歴史民俗博物館坂本稔准教授にご教示いただきました。以上、記して感謝の意を表します。

本研究は科学研究費補助金学術創成研究「弥生農耕の起源と東アジア-炭素年代測定による高精度編年体系の構築-」(代表:西本豊弘,平成16年度~平成20年度,課題番号16GS0118)によって実施されました。

文献

- (1) Anderson E.C, Libby W. F, (1947), Radiocarbon from Cosmic Radiation, Science, 105, 576
- (2) Claudio Tuniz, John R.Brid, David Fink, Gregory F.Herzog, (1998), ACCELERATOR MASS SPECTROMETRY, *Ultrasensitive Analysis for Global Science*, 3-371
- (3) 藤尾慎一郎,今村峯雄,西本豊弘,(2005),弥生時代の開始年代-AMS-炭素14年代測定による高精度年代体系の構築-,総研大文化科学研究,第1号,71-96
- (4) 米田穰,(2003),アバクチ洞穴幼児人骨の年代分析と食性復元,北上山地に日本更新世人類化石を探る-岩手県大迫町アバクチ・風穴洞穴の発掘-,百々幸雄・瀧川渉・澤田純明編,東北大学出版会,95-102.
- (5) Kigoshi, K.Hasegawa, H. (1966), Geophys, Res, 71, 1065-1071
- (6) 坂本稔,(2006),新弥生時代の始まり-第1巻-,弥生時代の新年代,西本豊弘編,雄山閣,35-39
- (7) A.Bayliss,E.Shepherd Popescu,N.Beavan-Athfield,C.Bronk Ramsey,G.T.Cook,A.Locker,(2004),The potential significance of dietary offsets for the interpretation of radiocarbon dates: an archaeologically significant example from medieval Norwich,Journal of Archaeological Science,31,563-575
- (8) 南川雅男 (2001) 炭素・窒素同位体分析により復元した先史日本人の食生態,国立歴史民俗博物館研究報告,第86

集,333-357

- ⁽⁹⁾ Stuiver, M., P. J. Reimer, and T. F. Braziunas 1998, High-precision radiocarbon age calibration for terrestrial and marine samples., *Radiocarbon*, 40, 1127-1151
- ⁽¹⁰⁾ Reimer Paula J, Baillie Mike G L, Bard Edouard, Bayliss Alex, Beck J Warren, Bertrand Chanda J H, Blackwell Paul G, Buck Caitlin E, Burr George S, Cutler Kirsten B, Damon Paul E, Edwards R Lawrence, Fairbanks Richard G, Friedrich Michael, Guilderson Thomas P, Hogg Alan G, Hughen Konrad A, Kromer Bernd, McCormac Gerry, Manning Sturt, Ramsey Christopher Bronk, Reimer Ron W, Remmele Sabine, Southon John R, Stuiver Minze, Talamo Sahra, Taylor F W, van der Plicht Johannes, Weyhenmeyer Constanze E, (2004) IntCal04 terrestrial radiocarbon age calibration, 0-26 cal kyr BP, *Radiocarbon*, 46, 1029-1058
- ⁽¹¹⁾ Hughen Konrad A; Baillie Mike G L; Bard Edouard; Beck J Warren; Bertrand Chanda J H; Blackwell Paul G; Buck Caitlin E; Burr George S; Cutler Kirsten B; Damon Paul E; Edwards Richard L; Fairbanks Richard G; Friedrich Michael; Guilderson Thomas P; Kromer Bernd; McCormac Gerry; Manning Sturt; Ramsey Christopher Bronk; Reimer Paula J; Reimer Ron W; Remmele Sabine; Southon John R; Stuiver Minze; Talamo Sahra; Taylor F W; van der Plicht Johannes; Weyhenmeyer Constanze E, (2004) Marine04 marine radiocarbon age calibration, 0-26 cal kyr BP, *Radiocarbon*, 46, 1059-1086
- ⁽¹²⁾ 今村峯雄 (2007) 炭素14年代較正ソフトRHC3.2について, 国立歴史民俗博物館研究報告, 137, 79-88
- ⁽¹³⁾ 有田陽子 (1990) 哺乳類化石のコラーゲン抽出法とそのAMS法による¹⁴C年代測定, 名古屋大学古川総合研究資料館報告, No.6, 45-54
- ⁽¹⁴⁾ 青野友哉 松田宏介 (2007) 有珠4遺跡発掘調査概報, 伊達市噴火湾文化研究所
- ⁽¹⁵⁾ Sachi Wakasa, Minoru Sakamoto, Akira Kodaira, (2006) Sample preparation for ¹⁴C -AMS by new graphitization system installed elemental analyzer at laboratory for National Museum of Japanese History, Japanese AMS Society, Program and Abstracts, 41
- ⁽¹⁶⁾ DeNiro, M. J. (1985) Postmortem preservation and alteration of *invivo* bone-collagen isotope ratio in relation to pale dietary reconstruction. *Nature*, 317, 806-809
- ⁽¹⁷⁾ Yoneda, M., M. Hirota, M. Uchida, K. Uzawa, A. Tanaka, Y. Shibata, and M. Morita (2001) Marine radiocarbon reservoir effect in the western North Pacific observed in archaeological fauna. *Radiocarbon*, 43, 465-471