

# 安定同位体比に基づく 土器付着物の分析

Characterization of Charred Materials on Potsherds by Means of  
Stable Isotope Analysis

坂本 稔

SAKAMOTO Minoru

はじめに

①炭素・窒素分析の考え方

②試料と測定

③結果と考察

おわりに

## 【論文要旨】

土器の使用に伴って付着した物質は、その炭素14年代が土器の使用年代を示すものと考えられる。その起源物質の推定を目的として、土器付着物の炭素・窒素分析を行った。多くの試料は陸上生物に特徴的な値を示し、炭素14年代について海洋リザーバー効果の影響が少ないことが分かった。一方、東北や北海道では海洋生物に特徴的な値を示す試料の割合が増え、その影響は無視できない。炭素の安定同位体比からは、土器付着物に雑穀類などのC<sub>4</sub>植物の存在が確認され、また窒素の安定同位体比との相関では、食材を反映する内面と燃料材を反映する外面とに違いが見られた。

## はじめに

年代研究を実施する上で、適切な試料の選択は最も重要なことである。なかでも炭素14年代法は先史・歴史時代の資料に高精度の年代を与えるものであり、そのような所見と密接に結びついた年代を有する試料の抽出が欠かせない。加速器質量分析計（AMS）による炭素14年代法が普及したことで測定対象となる試料の幅が広がったこともあり、その重要性は増している。

土器の内外には、その使用に伴う物質が炭化して付着していることがある。土器付着物の起源物質が調理に用いた陸上生物や薪などの燃料材とすれば、その炭素14年代は土器の使用年代をほぼ反映したものとなると考えられる。他方、土器に型式学的な分類による相対年代が与えられている場合は、その出土状況と合わせた考古学的な考察が可能である。AMSによる土器付着物の炭素14年代測定は中村らによって先鞭が着けられ、その後のデータの蓄積や考古学的な考察により年代研究に有用な試料と位置づけられるようになった。

しかしながら、土器付着物は様々な物質の混合体で、かつ熱による変成を受けていることが予想されることから、その起源物質の推定は穀物粒などが残っていない限り一般には困難である。土器の年代推定は付着物の年代と使用年代が近接しているという前提で行われるため、高精度の年代研究を行うためにも土器付着物の起源物質を明らかにする必要がある。なかでも付着物が海洋生物に由来した場合、いわゆる「海洋リザーバー効果」の影響を受け、得られた年代が使用年代よりも古い値を示している恐れがある。

本研究では土器付着物の起源物質の推定を目的として、炭素14年代を測定した付着物の炭素・窒素分析を行い、それらの濃度および安定同位体比を土器の内外、および出土地ごとに分類した解析を行った。炭素および窒素は生体を構成する基本的な元素であり、生体を取り巻く環境（生物圏）にも多く存在する。それぞれが特徴的な濃度比・同位体比を有していれば、土器付着物の測定値はそれらの値を反映していると考えられる。また、起源物質に基づく食性研究への展開も期待できる。

### ①……………炭素・窒素分析の考え方

自然界には、安定な同位体として炭素12、炭素13、および窒素14、窒素15が存在する。年代測定に用いる炭素14も炭素の同位体の一つであるが、放射壊変を起こすため安定同位体とは区別される。安定同位体の比率は通常、標準物質の値との偏差を千分率で表す（ $\delta$ 値）。炭素の標準物質はペレムナイト化石（PDB）が用いられ、窒素は大気中の値が基準となる。化学的な性質は同位体同士では変わらない。しかし、同位体は原子核中の中性子の数が異なるため質量に差があり、それに伴う物理的な挙動が異なる。試料ごとに見られる同位体比の違いは、このような「質量依存の同位体分別」によるもの、ならびに異なる同位体比を持つ物質同士の混合によって説明される。

生物圏における炭素の場合、まず大気中の二酸化炭素が植物の光合成によって取り込まれる。植物の同位体比は、その過程を反映した特徴的な値を示すことが知られている。平均的な森林樹木はその光合成の仕組みから「C<sub>3</sub>植物」に分類され、 $\delta^{13}\text{C}$ 値が $-26\%$ 近傍に分布する。キビ、アワな

どは「C<sub>4</sub>植物」に分類され、<sup>(4)</sup> -15%を超える値を示すことがある。一方、二酸化炭素は海洋中の植物プランクトンにも取り込まれ、その結果生じた有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値は-21%前後と陸上のC<sub>3</sub>植物よりも大きい。<sup>(5)</sup>動物の $\delta^{13}\text{C}$ 値は摂食する植物の値に影響されるため、海洋動物は陸上動物よりも大きな値を示す傾向にある。

窒素の場合は大気中の窒素が固定されて生物圏内の循環が始まるが、脱窒過程やバクテリアによる生体の分解などが影響し、その挙動は炭素よりも複雑である。窒素を直接固定する豆類の $\delta^{15}\text{N}$ 値は、土壌中の窒素化合物を固定する植物に比べて大気中の値に近いことが知られている。<sup>(6)</sup>また、食物連鎖は同位体分別を引き起こす一つの要因であり、上位の生物、すなわち捕食者である動物ほど大きな $\delta^{15}\text{N}$ 値を示すことが報告されている。<sup>(7)</sup>

有機物が植物性か動物性かを判断するために、その炭素と窒素の濃度比(C/N比)が応用できる。すなわち、セルロースを主成分とする植物は窒素の濃度が低いためC/N比が高く、タンパク質(アミノ酸)を含む動物は窒素の濃度が高いためC/N比が低いことが予想される。植物の種子などはアミノ酸を蓄えていることがありC/N比は必ずしも決定的な判断材料ではないが、 $\delta^{13}\text{C}$ 値や $\delta^{15}\text{N}$ 値、ならびに炭素14年代と組み合わせることで、土器付着物の起源物質の推定が期待される。

## ②……………試料と測定

国立歴史民俗博物館では日本列島における縄文時代から弥生、古墳時代にかけての年代研究を進める上で、これまでに1,600点にのぼる土器付着物の年代測定を行っている。そのうち1,100点前後の試料について、C/N比、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ の測定を行った。

付着物を採取する土器は、その土器型式といった考古学的情報の整ったものを選択した。土器内面には、調理に用いた食材に由来する炭化物の付着が予想される。一方で、外面に付着する炭化物は燃料材に由来するものと予想されるため、可能な限りその付着部位を土器の内面と外面とに区分した。炭化物の採取は金属製の器具を用い、アルミホイル上に掻き落とすことで、繊維など採取時に混入する恐れのある物質を排除した。

土器付着物は基本的に炭素14年代測定に供されるため、国立歴史民俗博物館の年代測定資料実験室において洗浄処理が施された。試料には発掘調査時に用いられるバインダーなどの化学物質が残存していることがあるので、まず数10mgをガラス製容器にとり、アセトンを用いた超音波洗浄を行ってこれを溶解除去した。次いで、酸・アルカリ・酸処理(AAA処理)により試料を洗浄した。処理済試料のうち数mgを分取し、昭光通商(株)に炭素・窒素分析を依頼した。一部の試料は米・Beta Analytic社に炭素14年代測定を依頼し、その際に安定同位体質量分析計による $\delta^{13}\text{C}$ 値の報告を受けた。

年代測定資料実験室では、処理済試料から炭素を取り出すためその燃焼ガスを精製して二酸化炭素を得た。一部の二酸化炭素はBeta Analytic社に炭素14年代測定を依頼し、その際に安定同位体質量分析計による $\delta^{13}\text{C}$ 値の報告を受けた。少数ながら、(株)加速器分析研究所の安定同位体質量分析計による $\delta^{13}\text{C}$ の測定も行われた。

二酸化炭素は水素還元でグラファイトに転換し、ターゲットに成型して加速器質量分析計

(AMS)による炭素14年代測定を行った。測定は東京大学、名古屋大学、(株)加速器分析研究所、(株)パレオ・ラボのAMS施設により行われた。

### ③ 結果と考察

#### ① 土器付着物の $\delta^{13}\text{C}$ 値

図1に、土器付着物の $\delta^{13}\text{C}$ 値を外側と内面とに分けたヒストグラムで示す。多くの試料が典型的な陸上生物の値である $-26\%$ 前後に集中している。これまで土器付着物は海洋リザーバー効果が懸念される貝塚出土試料を避け、比較的内陸に立地する遺跡からの出土遺物を主に採取してきたこともあるが、少なくとも年代値の得られた大部分の土器付着物が陸上生物を起源とすることを示している。

ヒストグラムには $-25\%$ よりも大きな $\delta^{13}\text{C}$ 値を示す試料の分布も見られ、土器付着物の起源物質として海洋生物が混在している可能性を示唆する。年代測定の立場からは、こういった試料について海洋リザーバー効果の影響を考慮すべきかも知れない。ただその割合の必ずしも大きくないことは、後述するC/N比との相関から指摘できる。

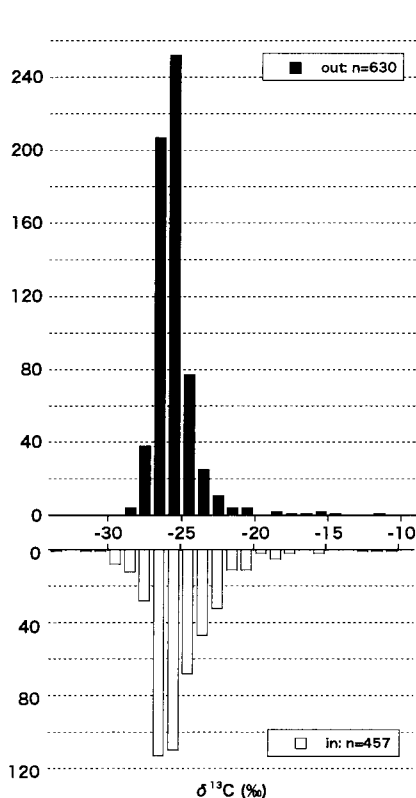


図1 日本列島出土の土器付着物の $\delta^{13}\text{C}$ 値のヒストグラム。上段(黒)は土器外面、下段(白)は土器内面の付着を示す。nは試料数。

試料数は限られるものの、ヒストグラム上では $\delta^{13}\text{C}$ 値が $-10\%$ に達する試料も見られる。このような値は海洋生物の混在では説明できず、土器付着物の起源物質として $\text{C}_4$ 植物の混在が考えられる。なお陸上の $\text{C}_4$ 植物であれば海洋リザーバー効果の影響は受けず、年代は一般的な $\text{C}_3$ 植物と同じ値を示す。

土器付着物の出土地を便宜的に九州、西日本(中国・四国・近畿)、中日本(中部・関東)、東日本(新潟以北の東北)、北海道に分類して地域ごとの傾向を比較したものを図2に示す。地域ごとに対象とした遺跡の時代が異なるため、その炭素14年代と $\delta^{13}\text{C}$ 値との関係を併せて示す。ヒストグラムは図1と同様、外面と内面を分けて表示する。

九州、西日本、中日本の3地域は基本的に、 $-26\%$ 前後の $\delta^{13}\text{C}$ 値を示す土器付着物が大半である。ただし若干の試料には海洋生物、ならびに $\text{C}_4$ 植物の影響の見られるものもある。九州、ならびに西日本では3000  $^{14}\text{C}$  BP付近を境に、 $\delta^{13}\text{C}$ 値が $-25\%$ を超える試料が現れる。その分布は $-21\%$ を前後を上限とするものと、 $-10\%$ に達するものがある。特に後者について、土器外面の付着物にも該当する試料が見られる。これは食材のみならず、

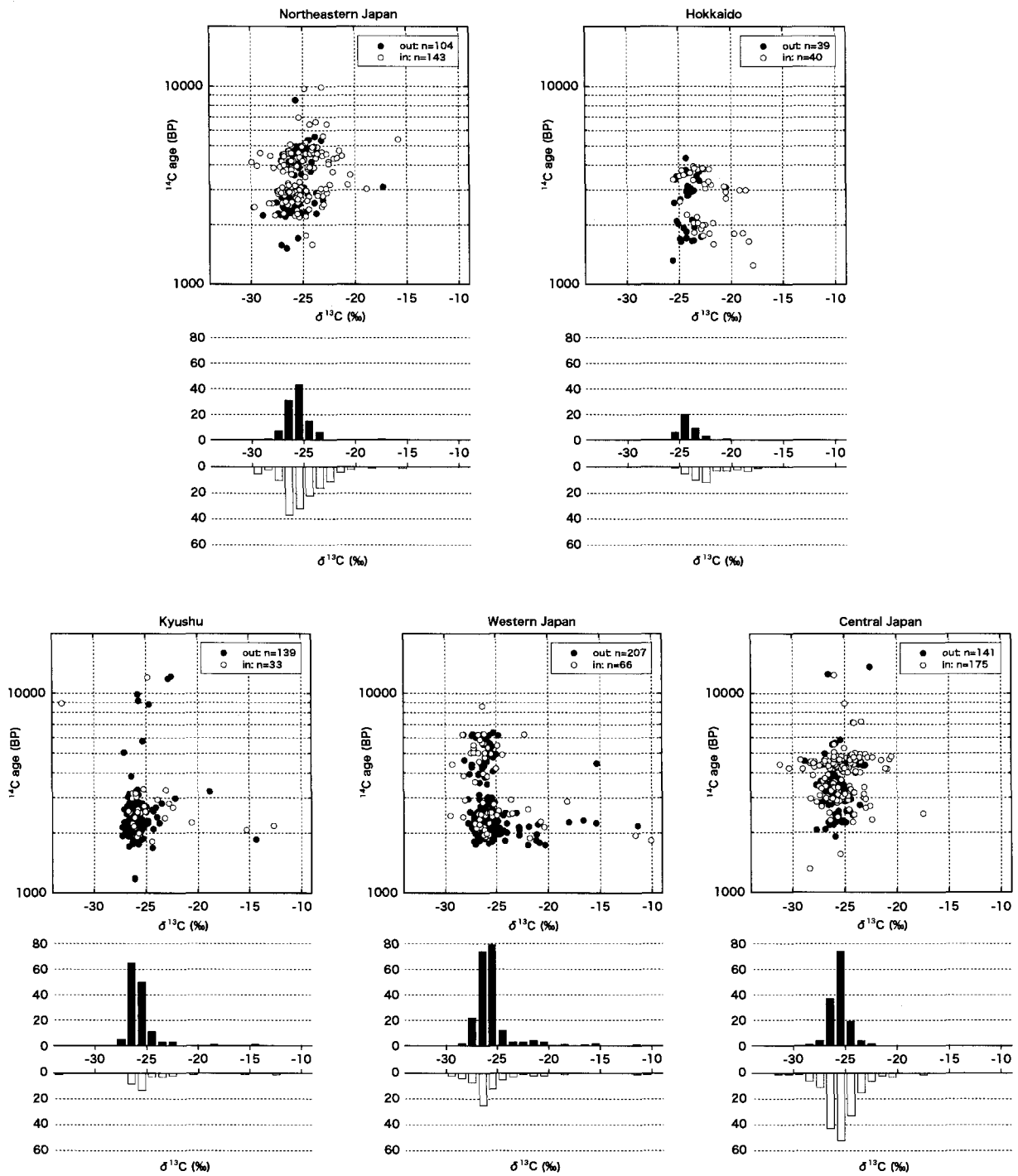


図2 出土地別に分類した土器付着物の $\delta^{13}\text{C}$ 値のヒストグラム。黒は土器外面、白は土器内面の付着を示す。ヒストグラム上段にはそれぞれの炭素14年代との相関を示す。nは試料数。

燃料材としてC<sub>4</sub>植物が用いられていたことを示唆する。

中日本ではこれまでのところ、C<sub>4</sub>植物を示唆する大きな $\delta^{13}\text{C}$ 値を示す試料が見つからない。 $\delta^{13}\text{C}$ 値が-20%を超えた唯一の試料は、後述するC/N比との相関から海洋生物起源と考えられる。試料採取が必ずしも網羅的ではなく速断はできないものの、以上のような $\delta^{13}\text{C}$ 値の傾向は日本列島における雑穀類の伝播について何らかの情報を与えるかも知れない。

東日本は以南の地域と比べ、 $\delta^{13}\text{C}$ 値が-25%を超える試料の割合が増大している。ヒストグラムからは、特に土器内面の付着物についてその傾向が見られる。これらは主に青森、秋田といった東北北部の試料に確認され、炭素14年代の測定結果からも海洋リザーバー効果の影響が認められるものが多い。

北海道の試料のほとんどは-25%以上の $\delta^{13}\text{C}$ 値を示し、-26%前後にピークのあった他の地域と傾向が大きく異なっている。北海道出土の土器付着物は内面、外面に関わらず共伴する試料の測定値や考古学的な年代よりも古い値を示すものが多く、その起源物質推定の必要に迫られている。

## ② 土器付着物の $\delta^{13}\text{C}$ 値とC/N比

土器の内面および外面の付着物の $\delta^{13}\text{C}$ 値とC/N比を出土地ごとに比較したものが図3である。陸上生物と目される $\delta^{13}\text{C} = -26\%$ 周辺の試料のC/N比は、ほぼ10を下限とし、20を中心とした分布を示している。そこでこの両者(C/N=10, C/N=20)を陸上生物の端成分と仮定した上で、海洋

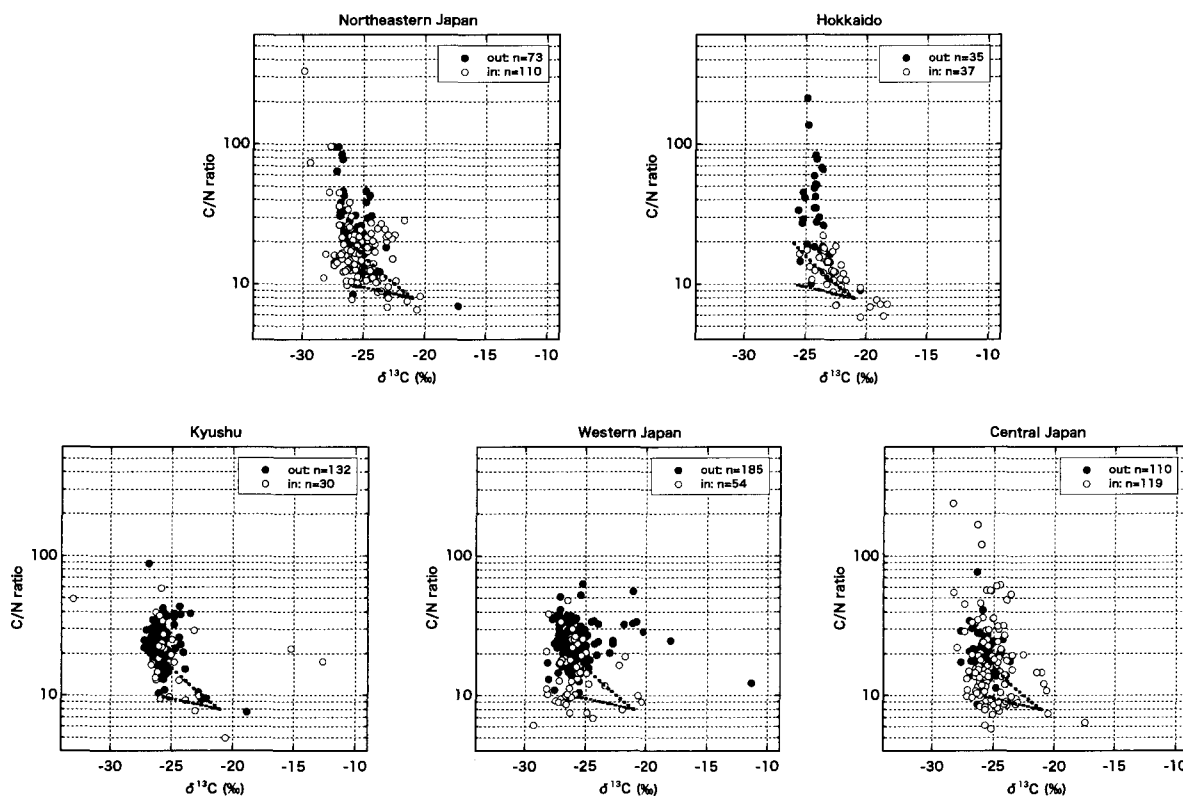


図3 出土地別に分類した土器付着物の $\delta^{13}\text{C}$ 値と炭素・窒素比(C/N比)の相関。黒丸は土器外面、白丸は土器内面の付着を示す。nは試料数。図中には陸上成分と海洋成分との混合曲線を破線で示す(本文参照)。

生物の端成分を  $\delta^{13}\text{C} = -21\%$ 、 $\text{C}/\text{N} = 8$  と仮定し、それぞれの陸上成分との混合曲線を図中に破線です。この領域周辺に分布する土器付着物は、陸上生物と海洋生物の混合物であると考えられる。他方  $\delta^{13}\text{C}$  値が大きいにも関わらず  $\text{C}/\text{N}$  比の高い試料は、 $\text{C}_4$  植物の混在の結果と考えられる。

九州、西日本では、外面付着物の類例が多いこともあるが、海洋生物起源の試料は限られている。一方で  $\delta^{13}\text{C}$  値と  $\text{C}/\text{N}$  比がいずれも高い、 $\text{C}_4$  植物起源と考えられる試料がいくつか確認できる。東日本および北海道の内面付着物については無視できない数が海洋生物との混合曲線周辺に分布している。これらの試料は海洋リザーバー効果の影響を受けた年代を与えることが多く、海洋生物起源であることを伺わせる。

北海道出土の土器付着物の  $\delta^{13}\text{C}$  値と  $\text{C}/\text{N}$  比の相関は他の地域と大きく異なっている。ヒストグラムでも示した通り、陸上生物の端成分と目される  $-26\%$  周辺には試料が分布していない。一方で外面付着物について、 $-24\%$  付近に  $\text{C}/\text{N}$  比の高い試料が見られる。これらは  $\delta^{13}\text{C}$  値、 $\text{C}/\text{N}$  比が内面と区別できることから土器の使用に伴って付着したものであり、後の埋没中に吸着したものではないと考えられる。北海道の土器付着物は内外面とも予想される年代よりも古い炭素 14 年代を与えることが多く、内面については海洋リザーバー効果の影響、外面については、北海道で実際近年まで燃料材として用いられていた「泥炭」の可能性を指摘する<sup>(8)</sup>。泥炭は生物遺体がバクテリアによる分解が不十分なまま土壌中に堆積したもので、その生命活動に伴う炭素交換が停止した年代を示すため炭素 14 年代は古くなる。ただし陸上生物に由来する泥炭の  $\delta^{13}\text{C}$  値はやはり  $-26\%$  前後であることが予想され、何らかの海洋生物の混在を検討する余地は残されている。

### ③ 土器付着物の $\delta^{13}\text{C}$ 値と $\delta^{15}\text{N}$ 値

図 4 には、土器の内面および外面の付着物の  $\delta^{13}\text{C}$  値と  $\delta^{15}\text{N}$  値との関係を出土地ごとに示す。食性解析を目的とした有機質資源の安定同位体分析は数多く行われているが、それらが複合し、加熱による炭化過程を経た土器付着物の分析例はこれまで例が少ない。図中には、これまでにまとめられた  $\text{C}_3$  植物、 $\text{C}_4$  植物、陸上動物、海棲貝類、魚類、海獣の示す同位体組成を楕円にて示した<sup>(9)</sup>。

九州、西日本、中日本においては、土器の内面付着物の  $\delta^{15}\text{N}$  値は小さく、外面は大きい傾向にある。これは、食材に由来する内面付着物が一般的な  $\text{C}_3$  植物を起源とすることを示唆している。また、 $\delta^{13}\text{C}$  値が陸上生物の値を示したまま窒素の同位体が分別した試料は、陸上動物を起源としていると考えられる。窒素の同位体が分別し、かつ  $\delta^{13}\text{C}$  値が  $-21\%$  前後の値を示す一群には、起源物質としての海洋動物の存在が認められる。

一方、東日本では内外面の付着物が示す領域がほとんど重なっている。内面付着物については海洋動物を含め、様々な  $\delta^{15}\text{N}$  値を有する起源物質の存在が考えられる。北海道では内面付着物のほとんどが海洋動物に由来していることが、 $\delta^{13}\text{C}$  値と  $\delta^{15}\text{N}$  値との関係からも確認できる。

外面付着物については、地域間にほとんど差異が見られないのが特徴的である。すなわち  $10\%$  前後の  $\delta^{15}\text{N}$  値、 $-26\%$  前後の  $\delta^{13}\text{C}$  値を示す一群を形成している。外面付着物は燃料材に由来することが考えられるが、この領域は  $\text{C}_3$  植物や陸上動物と比べ  $\delta^{15}\text{N}$  値がやや大きい。図 5 は土器の内面および外面の付着物の窒素濃度をヒストグラムで示した。内面付着物の窒素濃度は食材の多様性を反映して  $10\%$  を上限に様々な値をとるのに対し、外面付着物はそれより総じて濃度が低く、 $3\%$

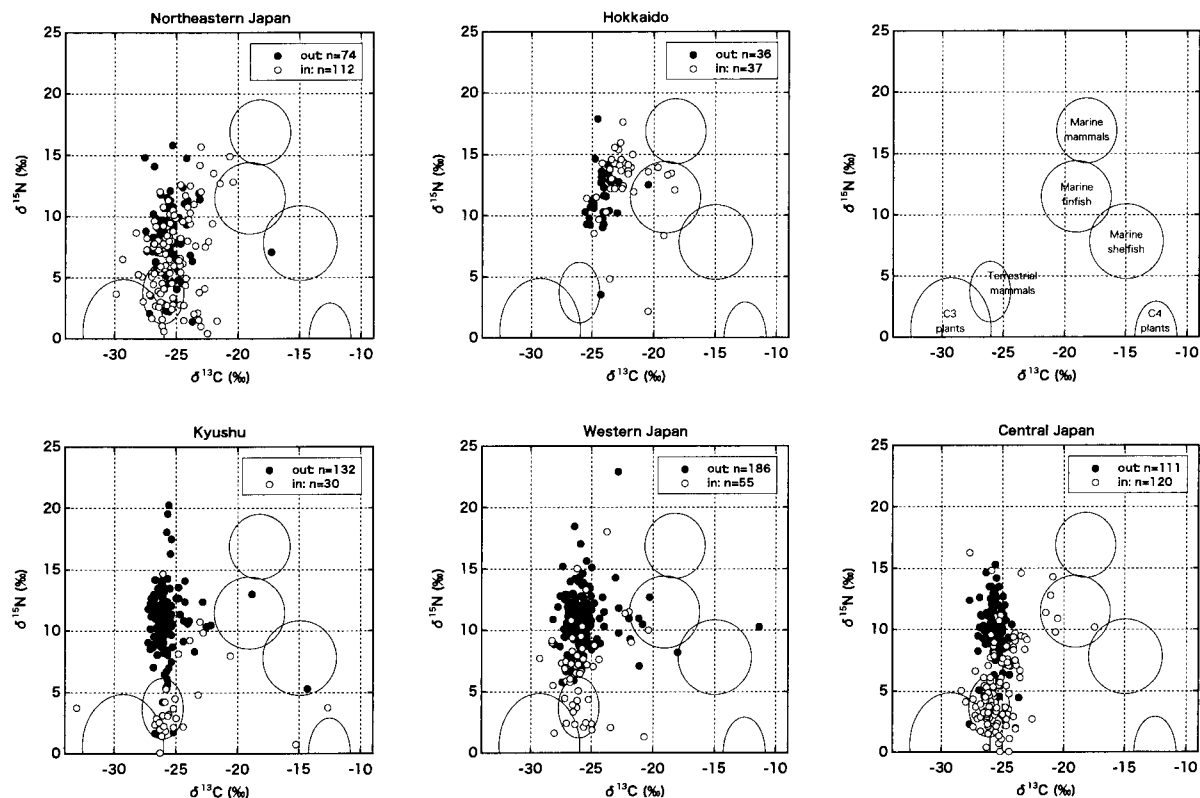


図4 出土地別に分類した土器付着物の $\delta^{13}\text{C}$ 値と $\delta^{15}\text{N}$ 値の相関。黒丸は土器外面、白丸は土器内面の付着を示す。nは試料数。

前後に集中している。比較的均一な安定同位体比と相まって、この傾向は燃料材に特徴的なものと考えられる。ただし当該の同位体比を有する起源物質については未だ判然とせず、検討を要する。

なお北海道出土の土器の外面付着物は、海洋動物起源と目される内面付着物と、他地域の外面付着物が示す領域との中間に位置している。前述したように、北海道出土の土器付着物は内面のみならず外面も古い炭素14年代を示す傾向にある。その可能性の一つに泥炭の使用を挙げたが、海洋成分の混在も少なからず認められるようである。

## おわりに

日本列島出土の土器付着物について炭素・窒素分析を行い、地域ごとに分類してその傾向を検討した。食材を反映していると考えられる内面付着物について、九州、西日本、中日本では多くが陸

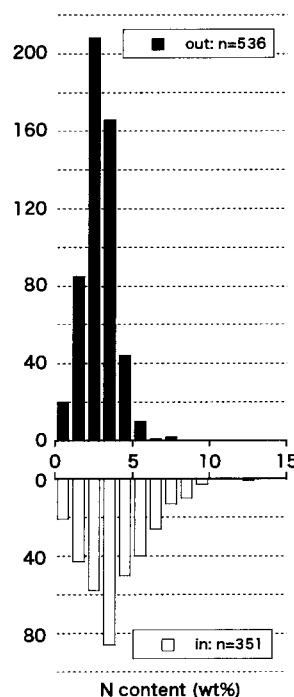


図5 日本列島出土の土器付着物の窒素濃度(重量%)のヒストグラム。上段(黒)は土器外面、下段(白)は土器内面の付着を示す。nは試料数。



上起源と推定され、海洋起源と考えられる試料は限られていることがわかった。また九州、西日本ではC<sub>4</sub>植物の影響の見られる試料があった。一方東日本では海洋動物の影響を受けた試料の割合が増え、北海道ではそのほとんどが海洋動物起源と考えられる。

一方、外面付着物はその安定同位体比の相関に地域間の際が少なく、かつ内面付着物と明確に区別できた。外面付着物は燃料材を反映していると考えられるが、その同位体組成を有する起源物質については検討を要する。なお、西日本ではC<sub>4</sub>植物を燃料材として用いていたことを示唆する外面付着物が見られた。

北海道出土土器の付着物は、炭素・窒素分析の結果からも、炭素 14 年代測定の結果からも他の地域と異なった傾向を示している。特に外面付着物については高いC/N比、-25%以上に集中するδ<sup>13</sup>C値、考古学的な年代よりも古い結果を与える炭素 14 年代という特徴があり、その起源物質についても検討を要するところである。

年代測定の立場からは、海洋リザーバー効果、化石燃料といった例外的な情報を峻別するために土器付着物の炭素・窒素分析と炭素 14 年代の検討が不可欠である。土器付着物は加熱や埋没による変成を受けている可能性があるが、同位体分析ではそのような履歴をキャンセルできることも有利な点である。ただ、同位体は地球規模のマクロな情報を引き出すには有効であるものの、具体的にどんな種類の植物、何という動物に由来するのかといった個々の情報を得るには分解能が十分ではない。今後、GC/MSなどによる土器付着物の化学分析に取り組み、起源物質の解明につなげていかなければならない。

## 謝辞

本研究の遂行にあたり、関係諸機関には試料提供を賜ったことをお礼申し上げます。また国立歴史民俗博物館の今村峯雄教授には有機質資源に関する炭素・窒素分析の結果について教示を賜り、また同小林謙一助手には試料の考古学的位置づけについてご助力賜りました。記して感謝申し上げます。

本研究は、以下の科学研究費補助金の成果の一部を用いている。

- ・平成 13～15 年度文部科学省科学研究費補助金 基盤研究 (A) (1) 「縄文時代・弥生時代の高精度年代体系の構築」(課題番号: 13308009, 研究代表者: 今村峯雄)
- ・平成 14～15 年度学術振興会科学研究費補助金 基盤研究 (B) (2) 「同定情報に基づく土器付着炭化物の高精度年代測定」(課題番号: 15300295, 研究代表者: 坂本稔)
- ・平成 16～17 年度文部科学省科学研究費補助金 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」(課題番号: 16GS0018, 研究代表者: 西本豊弘)

## 註

(1)——中村俊夫・中井信之・石原哲弥・岩花秀明 (1990) 岐阜県森ノ下遺跡出土の縄文土器に付着した炭化物の加速器による放射性炭素年代測定, 第四紀研究 28-5, pp. 389~397.

(2)——今村峯雄編 (2004) 縄文時代・弥生時代の高精度年代体系の構築, 平成 13～15 年度文部科学省科学研究費補助金基盤研究 (A) (1) 研究成果報告書

(3)——小林謙一 (2004) 『縄文社会研究の新視点: 炭

---

素14年代測定の利用』六一書房

(4)——Bender, M.M. (1971) Variations in the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratios of plants in relation to the pathway of photosynthetic carbon dioxide fixation. *Phytochemistry*, 10, pp. 1239–1244.

(5)——Rau, G.H., Sweeney, R.E. and Kaplan, I.R. (1982)  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratio changes with latitude: Differences between northern and southern oceans. *Deep-sea Research*, 29, pp. 1035–1039.

(6)——Virginia, R.A. and Delwiche, C.C. (1982) Natural  $^{15}\text{N}$  abundance of presumed  $\text{N}_2$ -fixing and non  $\text{N}_2$ -fixing plants from selected ecosystems. *Oecologia*, 54,

pp. 317–325.

(7)——Minagawa M. and Wada E. (1984) Stepwise enrichments of  $^{15}\text{N}$  along food chains: further evidence and relation between  $\delta^{15}\text{N}$  and animal age. *Geochim Cosmochim Acta*, 48, pp. 1135–1140.

(8)——坂本稔・小林謙一・今村峯雄・松崎浩之・西田茂 (2005) 土器附着炭化物に見られる海洋リザーバー効果, 日本文化財科学会第22回大会における口頭発表

(9)——南川雅男 (1995) 骨から食物を読む, 古代に挑戦する自然科学, 第9回「大学と科学」公開シンポジウム組織委員会編, pp. 156–170。

(国立歴史民俗博物館研究部情報資料研究系)

(2006年6月1日受理, 2007年1月31日審査終了)

---

## **Characterization of Charred Materials on Potsherds by Means of Stable Isotope Analysis**

SAKAMOTO Minoru

Radiocarbon dates of charred organic materials adhering to ancient potsherds should represent the time of their usage. To discuss the origin of such charred materials, a combination of elemental and stable isotope analysis was employed. Most of the result coincided with the characteristics of land plants or animals, which indicates the contribution of marine resource was little. However, the ratio increased for the sample excavated from Tohoku and Hokkaido, Japan, suggesting that the contribution was not negligible. Stable carbon isotope ratio of a few samples showed the evidence of  $C_4$  plants such as millet. The relationship between carbon and nitrogen isotope ratio of charred material from the inside derived from food residue seemed to be distinguishable from that of the outside derived from fuel.