

## 短 報

工藤雄一郎<sup>1</sup>・百原 新<sup>2</sup>・中村俊夫<sup>3</sup>：  
エタノール溶液で保存した植物遺体の<sup>14</sup>C年代測定について  
—<sup>14</sup>C年代に与える影響の有無に関する比較実験—  
Yuichiro Kudo<sup>1</sup>, Arata Momohara<sup>2</sup> and Toshio Nakamura<sup>3</sup>：  
Radiocarbon dating of the botanical remains preserved in ethanol  
concerning to the effect of ethanol solution on radiocarbon ages

**Abstract** In many cases, plant remains excavated from archaeological sites have been preserved in the ethanol solution to prevent growth of fungus and decay. Comparative experiments were conducted for examining the presence or absence of effect by ethanol solution for the radiocarbon age of the plant remains. Fossil seeds from the Okinoshima site (ca. 9700 cal BP) which preserved in the ethanol solution during 3 years and dried one, and fossil reefs from the Kouzeki site (ca. 3rd Century AD) which preserved in ethanol solution during 16 years and dried one, were dated. The result of radiocarbon dates coincided in the standard deviations respectively.

## はじめに

低地遺跡から検出される有機質の遺物群や遺構群は、過去の人類の生業活動を明らかにする上で、重要な証拠となる。これらの植物遺体の<sup>14</sup>C年代測定を行うことで年代的な位置づけを明確化することは極めて重要であり、近年、青森県三内丸山遺跡（辻・中村，2001）や、東京都下宅部遺跡（工藤ほか，2007）、栃木県寺野東遺跡（工藤ほか，2009）での研究など、特に縄文時代の低地遺跡の植物遺体研究において多くの研究成果を上げつつある。

遺跡出土資料の場合、炭化した植物遺体は乾燥して保存することが多いが、低地から出土した未炭化の植物遺体の場合、腐敗やカビの発生を防止するため、発掘調査終了後あるいは発掘調査中に分類・同定を行ったあと、サンプル管やシーラーなどに入れてエタノール水溶液に含浸して保存することが最も一般的である。

木材の一時保存用に塗布して用いるPG（プロピレン・グリコール）は通常の洗浄で除去できるため、<sup>14</sup>C年代測定にはほとんど影響を与えないと推測されているが（工藤・国立歴史民俗博物館年代測定研究グループ，2006）、恒久的保存に用いる高分子化合物のPEG（ポリエチレン・グリコール）については、その除去が不完全な場合、<sup>14</sup>C年代測定に影響を与えることがわかっており、保存処理された木材の年代測定を困難なものとしている（中村，2001；工

藤・吉田，2006）。また、炭化木材の取り上げ時に一時保存のために使用されたパラロイドB-72も、有機溶媒を用いた除去処理を行わない場合、<sup>14</sup>C年代測定結果が古くなってしまう可能性が指摘されている（村本，2009）。

一方、エタノール（CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH）も炭素を含む化合物であるため、これがもし仮に<sup>14</sup>C年代測定試料中に残れば、<sup>14</sup>C年代測定結果に影響を与える可能性がないわけではない。

しかし、エタノールは分子量も小さく、水溶性・揮発性であるため、植物遺体の年代測定試料中にエタノールが残り、<sup>14</sup>C年代測定においてその影響が出るということは、論理的には考えにくい。実際、これまでエタノール溶液で保存された多くの植物遺体の<sup>14</sup>C年代測定が行われている。エタノール溶液で長期保存された試料でも、<sup>14</sup>C年代測定試料としてきちんと活用できることは、<sup>14</sup>C年代測定に習熟したものにとってはある程度常識的なことであるが、必ずしも考古学・植生史学に関わる研究者に、この事実が十分に周知されていなかった。加えて、植物遺体への影響の有無に関する具体的な比較データがこれまでなかったため、エタノール溶液で含浸保存していた植物遺体については、<sup>14</sup>C年代測定の対象から除外されてしまう場合もあった。

エタノールは一般的に、石油から得られるエチレンから生成される場合と、糖から生成される場合があり、エタノール

<sup>1</sup> 〒285-8502 千葉県佐倉市城内町117 国立歴史民俗博物館  
National Museum of Japanese History, Jyonai-cho 117, Sakura, Chiba, 285-8502, Japan

<sup>2</sup> 〒271-8510 千葉県松戸市松戸648 千葉大学大学院園芸学研究所  
Graduate school of Horticulture, Chiba University, 648 Matsudo, Chiba 271-8510, Japan

<sup>3</sup> 〒464-8602 愛知県名古屋市中種区不老町 名古屋大学年代測定総合研究センター  
Center for Chronological Research, Nagoya University, Fro-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8602, Japan

ルが仮に  $^{14}\text{C}$  年代測定試料中に残った場合、前者では  $^{14}\text{C}$  年代測定結果が実際よりも古くなり、後者では年代が新しくなってしまう可能性が考えられる。中村 (2006) は、糖から生成したエタノールに浸して保存されていた試料については、アルコールの除去が不完全であれば年代が若くなってしまう可能性を指摘し、アルコールの除去方法に注意を促している。

そこで、筆者らは、エタノール溶液が植物遺体の  $^{14}\text{C}$  年代測定結果に影響を与えるのか否かを明らかにするための比較実験を行い、影響の有無についての検討を行った。

### 試料と分析方法

#### 1. 分析試料

試料として用いたのは、千葉県茂原市の国府関遺跡から出土した弥生時代末から古墳時代初頭のイチイガシ・ツクバネガシの葉や樹皮 (百原, 1993) と、千葉県館山市の沖ノ島遺跡から出土した、縄文時代早期前葉のモチノキ核である (図1; 百原ほか, 2006)。試料は、どちらの遺跡とも、同じ層準・同じ地点の堆積物から採取した後、濃度70%のエタノール水溶液で含浸していたものと、エタノール水溶液に含浸せずに乾燥していたものに試料を分けて千葉大学大学院園芸学研究科で保管していたため、この2種類の試料を比較実験用に用いた。沖ノ島遺跡の試料は約3

年半、国府関遺跡の試料は約16年間エタノール溶液に含浸して保存していたものである。ただしエタノール溶液自体は適時補充や交換を行っている。

なお、放射性元素である炭素14は、大気上層で窒素原子の一部と宇宙線の作用でできた中性子との核反応によって絶えず生成される。生成された炭素14は大気中で直ちに酸化されて二酸化炭素となる。この炭素14は炭素12に対し1兆分の1程度の割合で地球上に存在している。二酸化炭素の一部は海水中に溶け、一部は光合成によって植物内に取り込まれる。現存する植物は常に光合成を通じて大気中の二酸化炭素との炭素の交換を行っているため、一定量の炭素14を常に植物内に有しているが (現代炭素: modern carbon), 植物が活動を停止した後、時間の経過とともに植物化石内の炭素14の存在量は徐々に減衰する。炭素14は放射性壊変によって  $5730 \pm 40$  年で半減する性質を持つ。死滅炭素 (dead carbon) とは、石油や石炭などのように、すでに化石となってから極めて長い年月が経過しているため放射性壊変によって炭素14が全てなくなった状態の炭素のことである。

千葉大学大学院園芸学研究科では植物遺体の保存に、(株)日本アルコール販売の「99%合成アルコール」をイオン交換水で70%にして使用している。この「合成アルコール」はエチレンに水を反応させる方法 (直接水合法) によつ



図1 沖ノ島遺跡と国府関遺跡の年代測定試料。

Fig. 1 Samples for radiocarbon dating of the Okinoshima and Kouseki sites.

表 1  $^{14}\text{C}$  年代測定結果一覧

Table 1 Results of radiocarbon dating

試料番号	遺跡名	試料	測定前の推定年代	$^{14}\text{C}$ age (BP)	機関番号	備考
OKI-①	沖ノ島	モチノキ核 (エタノール溶液保存)	縄文時代早期前葉	8670±60	NUTA2-13734	
OKI-②	沖ノ島	モチノキ核 (乾燥保存)	縄文時代早期前葉	8710±60	NUTA2-13735	
OKI-1E	沖ノ島	エタノール水溶液	濾過していないため、みかけの年代は死滅炭素より新しい可能性あり	>43000	NUTA2-13740	ビーム強度不足のため、正確な測定できず
KOU-①	国府関	イチイガシ・ツクバネガシ葉 (エタノール溶液保存)	弥生時代後期～古墳時代初頭	1785±45	NUTA2-13736	
KOU-②	国府関	イチイガシ・ツクバネガシ葉 (乾燥保存)	弥生時代後期～古墳時代初頭	1820±45	NUTA2-13737	
KOU-1E	国府関	エタノール水溶液	濾過していないため、みかけの年代は死滅炭素より新しい可能性あり	>42070	NUTA2-13741	
NGY-dead-321	—	グラファイト粉末	死滅炭素	>43100	NUTA2-13729	

て製造されているため、このエタノールに含まれる炭素は、 $^{14}\text{C}$  を含まない死滅炭素 (dead carbon) であると推測される。しかし、国府関遺跡の植物遺体をエタノール溶液で含浸保存したのは 16 年以上前であるため、当時も同じエタノールを使用していたかどうかは正確にはわからなかった。そこで、今回の比較実験では、植物遺体の  $^{14}\text{C}$  年代測定に加え、エタノールそのものの起源を検討するため、植物遺体を含浸していたエタノール溶液の  $^{14}\text{C}$  年代測定も実施することにした。

## 2. 分析方法

沖ノ島遺跡、国府関遺跡から出土した植物遺体の試料を、エタノール含浸試料、乾燥試料ともに遠沈管に入れて蒸留水で超音波洗浄を行い、試料に付着した土壌やほりなど、微細な残留物を除去した。次に、80°C の蒸留水で 1 時間の洗浄を 5 回繰り返した。埋蔵中に生成・混入したフミン酸や炭酸塩などを溶解・除去するため、酸-アルカリ-酸 (AAA) 処理を行った。アルカリ処理は、0.01 ~ 1.2M 水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液により、溶液を交換しながら 80°C で 30 分 ~ 60 分間の加温を繰り返した。徐々に NaOH の濃度を上げ、最終的に 1.2M 濃度で溶液が着色しなくなるまで溶液を交換した (吉田, 2004)。今回の試料では、着色状況に応じて 5 ~ 7 回の操作を行った。

AAA 処理終了後に測定試料を乾燥させて秤量した。その試料約 5 mg を、酸化銅 500 mg と共に石英ガラス管に入れて真空にして封入し、電気炉 850°C で 4 時間加熱して試料中の炭素を二酸化炭素に変換した。これを真空ガラスラインで精製し、鉄触媒を用いた水素還元法 (Kitagawa et al., 1993) によってグラファイトを合成した。また、標準体のシュウ酸およびブランク試料も、同様の操作を経てグラファイトを合成し、ターゲットホルダにプレスした。

エタノール水溶液については、植物遺体を保存していたサンプル管に残った溶液を、そのまま 10  $\mu\text{l}$  の毛細管に入れてバーナーで封じ切った。ただし、その際エタノールを濾過していないため、毛細管に入れる際に肉眼には見えないごく微細な植物片が混じった可能性もあるが、エタノールに含まれる炭素が死滅炭素か現代炭素かを判別できれば良いため、エタノールの年代測定には影響ないと判断した。

次に毛細管に封じたエタノールを、酸化銅 500 mg を入れた石英管に入れて真空にして封じ切り、石英管内で毛細管を割り、石英管内にエタノールを充満させた。これを上記の方法と同様に、850°C で燃焼させて真空ガラスラインで精製し、グラファイトを合成した。

$^{14}\text{C}$  年代測定は、 $^{14}\text{C}$  標準試料と操作ブランク試料とともに名古屋大学年代測定総合研究センターのタンデム加速質量分析計 (High Voltage Engineering Europe 社製 Model 4130-AMS) で行った (機関番号 NUTA2)。

## 結 果

$^{14}\text{C}$  年代測定結果を表 1 に示した。 $^{14}\text{C}$  年代測定の結果、国府関遺跡のイチイガシ・ツクバネガシ葉を含浸していたエタノールの年代は、 $^{14}\text{C}$  を含まない (dead の) グラファイト粉末の年代とほぼ近似した値であった。このことから、このエタノールが含まれる炭素は、当初の推定どおり  $^{14}\text{C}$  を含まない死滅炭素であると考えられ、溶液中のエタノールは化石燃料起源であることが分かった。沖ノ島遺跡のエタノール溶液については、量が少なく正確な年代が測定できなかったが、 $^{14}\text{C}$  をほとんど含まない試料であった点は国府関遺跡の試料と同様である。

一方、エタノール溶液で含浸して保存していた試料と乾燥保存していた試料の年代測定結果の比較では、国府関遺跡のイチイガシ・ツクバネガシ葉と沖ノ島遺跡のモチノ



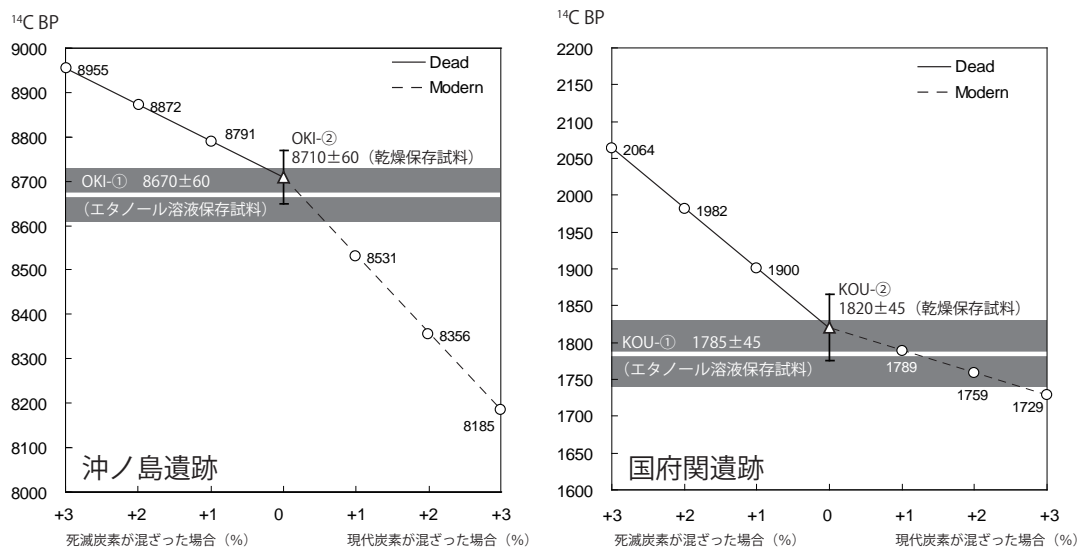


図2 沖ノ島遺跡と国府関遺跡の植物遺体に死滅炭素・現代炭素が混入した場合の年代モデル。図中の三角印が乾燥試料の $^{14}\text{C}$ 年代測定結果の中央値。黒の縦のバーはその標準偏差。白線がエタノール溶液保存試料の $^{14}\text{C}$ 年代測定結果の中央値、グレーの範囲がその標準偏差。両者の誤差範囲は、沖ノ島遺跡、国府関遺跡とも重なっている。図中の丸印は、死滅炭素・現代炭素が混入したときの年代の違いを示している。

Fig. 2 Comparison of radiocarbon dates on plant samples between dried and soaked in ethanol solution, and shift model of radiocarbon ages in the case of contaminating plant samples with dead or modern carbon.

キ核の試料ともにこれまでの両遺跡の年代観と矛盾はなく、測定結果もエタノール含浸試料と乾燥試料が誤差範囲内で一致した。このことから、エタノールで含浸して保存していた植物遺体でも、 $^{14}\text{C}$ 年代測定結果には影響しないことがわかった。

### 考 察

今回、植物遺体を含浸していたエタノールは化石燃料起源であり、 $^{14}\text{C}$ を含まない死滅炭素であった。エタノールは、植物遺体の保存に最も一般的に使用されているものであり、これを70%や50%程度に薄めたエタノール水溶液にして使用することが多い。仮に、これらの試料にエタノールがどの程度残った場合に、年代測定結果に影響するのだろうか。化石燃料起源のエタノールは $^{14}\text{C}$ を含まない死滅炭素であるため、 $\text{pMC} = 0$  ( $\text{pMC} = \text{Percent Modern Carbon}$ , 西暦1950年の $^{14}\text{C}$ 濃度を100とする)とし、糖から作ったエタノールについては、国府関遺跡の資料が保存された1990年代半ばの、北半球の大気中の $^{14}\text{C}$ 濃度 ( $\text{pMC} = \text{ca. } 110$ ) (Levin & Kromer, 2004) に近いものとして計算した。

計算上、沖ノ島遺跡の試料、国府関遺跡の試料ともに、仮に炭素量にして植物遺体の1%の量の化石燃料起源のエタノールが試料含まれた場合で81年、2%では162年古くなる程度である(図2)。吉田(1992)や中村(2006)が

指摘するように、死滅炭素は $^{14}\text{C}$ 年代測定においてほとんど影響しないことから、合成アルコールのような化石燃料起源のエタノールを使用している場合、今回の結果にも示されているように、 $^{14}\text{C}$ 年代測定に対するエタノールの影響は無視して良いだろう。エタノールそのものではなく、エタノールに含まれている不純物が残って $^{14}\text{C}$ 年代測定に影響を与える可能性も考えられるが、それもごく微量であり、年代測定試料のAAA処理前に行う蒸留水による超音波洗浄によって取り除かれると考えられる。

中村(2006)が述べているように、エタノールが糖から作られている場合、古い時期の試料ほど影響は大きくなる。沖ノ島遺跡の8700 $^{14}\text{C}$ BP頃の場合、現代炭素1%の混入で179年新しくなるが、新しい年代域の国府関遺跡の場合では、1%で31年新しくなる程度である。糖から作った現代炭素を含むエタノールを液浸保存に用いる場合、例えば酸素同位体ステージ3の時期(約6万~3万年前)の植物化石の試料のように、試料の年代域が古くなればなるほど、もし仮に少量でも糖から作られたエタノールが試料に含まれていたとしたら、 $^{14}\text{C}$ 年代に大きな影響を与える。

しかしながら、植物遺体の場合、通常の前処理過程で行う試料の乾燥、蒸留水での超音波洗浄、AAA処理、AAA処理後の乾燥の段階で、エタノールが残ることはほとんどないことを考えると、試料を含浸保存していたエタノール溶液が化石燃料から生成したものにしろ、糖から生成した

ものにしろ、植物遺体の<sup>14</sup>C年代測定への残留エタノールの影響はほとんどないと考えて良いだろう。また、エタノールに由来する炭素が植物化石に含まれる有機物と置換し、それがそのまま分離精製の際にも壊れずに保持されることがあれば、エタノール起源の炭素が年代測定に影響を与えるかもしれないが、そのようなことは実際にはありえないだろう。

エタノール溶液ではなく水に浸して保存しておいたために植物遺体にカビが発生する場合や、破損した細かい植物片などのように、崩壊しやすいために超音波洗浄は行いにくいような試料に、チリやホコリなど(特にセルロース繊維のようにアルカリや酸に溶けないもの)が混じった場合の方が、<sup>14</sup>C年代測定への影響は大きい。出土した植物遺体の保存や、<sup>14</sup>C年代測定の試料の選定にあたっては、これらの点に細心の注意を払うことが必要である(吉田, 1992; 中村, 1999)。

### おわりに

エタノール溶液に含浸して長期間保存していた植物遺体でも、<sup>14</sup>C年代測定には悪影響を及ぼさないことはこれまで想定されてきたが、考古学や植生史学の研究者に向けては十分には周知されてこなかった。本研究の結果から、これを実証的に示すことができた。糖(現代炭素)から生成されたエタノールの場合も、<sup>14</sup>C年代測定にはほとんど悪影響を及ぼさないと考えられるが、これについても、今後可能であれば糖から生成したエタノールに長期保存された資料を探して比較実験を行い、同様の結果になることを確認してみたいと考えている。

<sup>14</sup>C年代測定が行われず、エタノール溶液で保存されたままになっている重要な遺跡出土植物遺体は多い。例えば、現在筆者らは、三木茂コレクション(塚腰, 2010)の<sup>14</sup>C年代測定なども進めている。今回の研究成果によって遺跡出土植物遺体だけでなく、これまでに採集・蓄積されてきた植生史を解明する上で重要な植物遺体などの年代学的研究を、より一層の進展させていきたいと考えている。

### 謝 辞

名古屋大学年代測定総合研究センターの南雅代准教授には、エタノール溶液の測定方法についてご教示頂いた。千葉大学大学院園芸学研究科の小林真生子氏には試料提供にご協力を頂いた。国立歴史民俗博物館の坂本稔准教授、名古屋大学年代測定総合研究センターの大森貴之氏には、原稿について有益なご助言を頂いた。また、匿名査読者の方々には本稿について貴重なご意見をいただいた。記してお礼申し上げます。なお、本研究は平成20~21年度科学研究費補助金若手研究(B)「<sup>14</sup>C年代測定法を用いた先

史時代の植物利用に関する年代学的研究」(研究代表者: 工藤雄一郎)の成果の一部である。

### 引用文献

- Kitagawa H., Masuzawa, T., Nakamura, T. & Matsumoto, E., 1993. A batch preparation method for graphite targets with low background for AMS <sup>14</sup>C measurements. *Radiocarbon* 35: 295-300.
- 工藤雄一郎・国立歴史民俗博物館年代測定研究グループ. 2006. 下宅部遺跡から出土したウルシの杭の<sup>14</sup>C年代測定. 『下宅部遺跡I』(下宅部遺跡調査団編), 363-366, 下宅部遺跡調査会, 東村山.
- 工藤雄一郎・吉田邦夫. 2006. 下宅部遺跡, 古墳時代・古代・中世の放射性炭素年代. 「下宅部遺跡II」(下宅部遺跡調査団編), 401-416, 下宅部遺跡調査会, 東村山.
- 工藤雄一郎・小林謙一・江原 英・中村俊夫. 2009. 栃木県小山市寺野東遺跡から出土した縄文時代後・晩期の木組遺構の高精度年代測定. *植生史研究* 17: 13-25.
- 工藤雄一郎・佐々木由香・坂本 稔・小林謙一・松崎浩之. 2007. 東京都下宅部遺跡から出土した縄文時代後半期の植物利用に関連する遺構・遺物の年代学的研究. *植生史研究* 15: 5-17.
- Levin, I. & Kromer, B. 2004. The tropospheric <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> level in mid-latitudes of the Northern Hemisphere (1959-2003). *Radiocarbon* 46: 1261-1272.
- 百原 新. 1993. 国府関遺跡の007流路と第1地点の大型植物化石群. 「(財)長生郡埋蔵文化財センター調査報告第15集 国府関遺跡群」(長生郡埋蔵文化財センター編), 67-72, (財)長生郡埋蔵文化財センター, 千葉.
- 百原 新・小林真生子・林 成多・清水丈太・岡崎浩子. 2006. 古環境分析. 「千葉県館山市沖ノ島遺跡第2・3次発掘調査概報」(千葉大学文学部考古学研究室編), 31-36, 千葉大学文学部考古学研究室, 千葉.
- 村本周三. 2009. 北海道における縄文時代中・後期の「平地住居跡」とその暦年代. *考古学研究* 56(2): 44-61.
- 中村俊夫. 1999. 放射性炭素年代測定法. 「考古学のための年代測定学入門」(長友恒人編), 2-36, 古今書院, 東京.
- 中村俊夫. 2001. 加速器を利用した年代測定. *季刊考古学* 77: 38-43.
- 中村俊夫. 2006. AMSによる<sup>14</sup>C年代測定結果の留意点. 第2回 AMSによる<sup>14</sup>C年代測定のための試料採取・保存・調製. *考古学ジャーナル* No. 548: 43-46.
- 塚腰 実. 2010. 三木 茂博士収集植物化石および現生植物標本. *植生史研究* 18: 1-2.
- 辻 誠一郎・中村俊夫. 2001. 縄文時代の高精度編年: 三内丸山遺跡の年代測定. *第四紀研究* 40: 471-484.
- 吉田邦夫. 1992. 加速器質量分析法によるC-14年代測定. 国立歴史民俗博物館研究報告 38: 171-198.
- 吉田邦夫. 2004. 火炎土器に付着した炭化物の放射性炭素年代. 「火炎土器の研究」(新潟県立博物館編), 17-36, 同成社, 東京.

(2010年7月8日受理)