東シナ海の大陸棚および琉球弧の海底から採取された 哺乳類化石の加速器質量分析法による ^{14}C 年代測定

中 村 俊 夫* 大 塚 裕 之**
奥 野 充*** 太 田 友 子*

Accelerator Mass Spectrometric ^{14}C Dating of Mammalian Fossils Collected
from the Sea Bottom of Continental Shelves around the
East China Sea and along the Ryukyu Island Arc

Toshio NAKAMURA*, Hiroyuki OTSUKA**,
Mitsuru OKUNO*** and Tomoko OHTA*

Abstract

It is of great interest to know how much the land expanded towards the ocean as the result of the sea-level decrease during the Würm glacial stage. The existence of land bridges, that plays an important role in transporting human, animals and plants between the Eurasian Continent and the Japanese Islands during the Last Glacial, is still under debate. Geographical and geological studies have been performed to determine the location of shorelines at the Last Glacial maximum. Mammalian fossils collected from the sea bottom of continental shelf and along island arcs can provide decisive evidence of such expanded land areas, if the ages of those mammalian fossils agree with the accepted ^{14}C age (around 18,000 yr BP) of the Last Glacial maximum.

We have conducted ^{14}C dating, with a Tandetron accelerator mass spectrometer (AMS) at Nagoya University, on carbon from collagen fractions extracted from five mammalian fossil samples: (1) a whale bone collected from the Kerama Gap at a depth of 550 m; (2) a deer bone from the continental shelf in the East China Sea, at a depth of 122 m; (3) a water-buffalo horn core from the continental shelf in the East China Sea, at a depth of 100 m; (4) an elephant molar; and (5) a water-buffalo bone from the Penfu Channel between Taiwan and Continental China, at a depth of around 120~140 m. Fossil samples, of 2 to 9 g, were demineralized with 1.2 N HCl in a cellulose tube to extract collagen. After demineralization, HCl was completely removed from the tube by dialysis. Then the solution fraction in the tube was separated by centrifuge, and freeze-dried to get a solution-collagen fraction. Solid remains were put in a Pyrex tube with 20 ml of distilled water and heated at 90 °C for 10 hours to extract the water soluble gelatin-collagen fraction. Collagen was

* 名古屋大学年代測定資料研究センター

** 鹿児島大学理学部地学教室

*** 名古屋大学大学院人間情報学研究科 (日本学術振興会特別研究員)

* Dating and Materials Research Center, Nagoya University

** Institute of Earth Sciences, Faculty of Science, Kagoshima University

*** Graduate Student (JSPS Research Fellow), Graduate School of Human Informatics, Nagoya University

oxidized, using CuO to produce CO₂, in a Vycor tube at 950 °C for an hour. A small aliquot of the CO₂ was analyzed for its stable carbon isotope ratio, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$, using a triple-collector mass spectrometer (MAT-252). To produce graphite, the remaining CO₂ was reduced by hydrogen, with an Fe-powder catalyst, in a Vycor tube at 650 °C for several hours. The sample graphite was analyzed for its $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ ratio, relative to that of an oxalic acid standard (NBS-SRM-4990).

To obtain reliable ^{14}C dates for collagen fractions extracted from the fossil samples, the collagen fractions must be preserved from weathering in nature. However, experimental yields of collagen fractions were very low, except for sample no. 2, ranging from 0.01 to 0.11 %, presumably as a result of weathering. CO₂ yields from the collagen fractions ranged from 2.2 to 17.4 %, considerably lower than the 41~42 % for gelatin collagen extracted from fresh bone samples. This strongly suggests that the samples have suffered from contamination by other organic materials with low carbon contents and not only from weathering. Thus the ^{14}C dates of 14,640 to 19,980 yr BP obtained for samples nos. 3, 4, and 5 should be considered unreliable, though these ^{14}C dates are consistent with the age of the Last Glacial maximum. We suspect the ^{14}C dates for samples nos. 3, 4 and 5 are considerably younger than the actual dates, as a result of sample contamination by younger carbon. The CO₂ yield from the mixture of both collagen fractions was only 0.12 mg of carbon for sample no.1, being insufficient for ^{14}C dating even with the Tandetron AMS. The yield of gelatin collagen of 4.38 % and the CO₂ yield of 32.8~42.7 % for sample no. 2 were reasonably high, enough to give a reliable ^{14}C date, of $25,750 \pm 220$ yr BP. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ values of the extracted collagen fractions were rather contradictory, except for sample no. 4, when compared with accepted $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ values, of from -21 to -23 ‰ for herbivorous mammals and from -14 to -16 ‰ for marine mammals.

Key words : mammalian fossils, collagen, accelerator mass spectrometry, ^{14}C age, Würm glacial stage, East China Sea, Ryukyu Island Arc

キーワード : 哺乳類化石, コラーゲン, 加速器質量分析, ^{14}C 年代, ウルム氷期, 東シナ海, 琉球弧

I. はじめに

第四紀における氷期-間氷期の周期的な到来に伴う海水準の上下変動によって、日本列島とユーラシア大陸との間には陸橋が形成されたり消滅したことが知られている。ヒトを含むさまざまな動物・植物が琉球弧や対馬・朝鮮海峡を介して大陸から渡来した経緯について、現在の分布状況や陸上において採取された化石を材料として従来より多くの研究がなされてきた。一方、東シナ海の大

陸棚からも第四紀後期の哺乳類化石が頻繁に採集されるようになった。これらの採集地点は、長崎県五島列島の南西域から台湾海峡にかけての広範囲にわたっており、水深 90~140 m の大陸棚縁辺部にあたる。特に奄美大島西方のクチミノ瀬および台湾の澎湖水道では、多くの哺乳類化石が採取されている。その動物群の構成は、水牛、ゾウ、シフゾウ、ウマ、イノシシ、ハイエナ、ワニ等、森林棲や沼沢棲草食獣が卓越するものの、大陸的要素が強く、大塚 (1987) および Otsuka (1988) は、これらを「*Palaeoloxodon-Elaphurus* 動物群」と呼んだ。また、その地質時代については、ミンデル/リス間氷期 (約 40 万~33 万年前) からリス氷期 (約 30 万~20 万年前) にわたるもので、

広義の周口店動物化石群の要素と見做し、東では瀬戸内海のナウマンゾウ動物群へ連なるものと考えた。しかし、これらの哺乳類化石に対して理化学的な年代測定が実施されたことはなく、最終氷期であるウルム氷期の哺乳類化石も含まれている可能性があった。実際に、日本海山陰沖など日本周辺の海底から採取された哺乳類化石について、ウルム氷期を示す ^{14}C 年代値が得られている（秋山ほか、1988, 1989, 1992）。さらに近年では、木村ほか（1992, 1994）により、琉球弧海域の音波探査や潜水調査が実施され、陸橋の存在に関連する海底の地形学的・地質学的な研究が進められている。「ドルフィン-3K」や「しんかい2000」を用いた潜水調査によっても、ケラマ・ギャップの水深550mの鞍部上から哺乳類化石やチムニー状の石灰質砂岩が得られるなど、ウルム氷期に大陸と沖縄が陸橋によってつながっていたと推察できるような資料が得られつつある（木村ほか、1992, 1994）。

ウルム氷期にこのような陸橋あるいは低陸地が存在したか否かについては、東シナ海の大陸棚や琉球弧の海底地形・地質学的知見と共に、そこから産出する哺乳類化石の分布とそれらの年代値が重要な判断基準となる。そこで今回、東シナ海大陸棚のクチミノ瀬、台湾の澎湖水道、琉球弧のケラマ・ギャップ周辺の海底から採取された哺乳類化石について、加速器質量分析法を適用して ^{14}C 年代を測定した。また、この研究では、かなりの風化や変質が予想される化石試料が ^{14}C 年代測定に実際に使用できるか、さらに得られた ^{14}C 年代値の信頼性についても検討した。その結果をここに報告する。

II. 哺乳類化石試料

哺乳類化石の採取地点を図1および表1に示す。今回分析した試料は、計5点である。試料1は、ヒゲクジラ（ヒゲクジラ亜目 *Mystacoeti*）の下顎骨で、1993年8月31日に行なわれたケラマ・ギャップの潜航調査において、水深550mの海底の鞍部に露出していたものが採取されたものである（木村ほか、1994）。試料2は、シカ（四不象

属 *Elaphulus*）の大腿骨の遠位端部で、1971年3月ごろに鹿児島大学の実習船「かごしま丸」によって、東シナ海のクチミノ瀬海域（奄美大島北西方の大陸棚縁辺部）の水深122mの地点から採取されたものである（大塚ほか、1977）。試料3は、楊氏水牛（*Bubalus yougii* Chou et Hsu）の角芯であり、近年、試料2と同様に「かごしま丸」によって、クチミノ瀬海域の水深100mの地点から採取されたものである。さらに、試料4はファイホーゾウ（淮河象、*Palaeoloxodon huaioensis* Liu）の上顎臼歯の根元部で、試料5は楊氏水牛（*Bubalus youngii* Chow and Hsu）の前足の橈骨であり、どちらも1980年代に台湾の民間漁船により、台湾の澎湖水道（台湾海峡）の海底（水深120~140m）から採取された。なお、化石の同定は、著者の一人である大塚による。

III. 角および臼歯の調製処理

骨、角や臼歯を構成する無機成分のハイドロキシアパタイトや炭酸カルシウムなどは、酸性土壤中では容易に分解され、骨などの組織から抜け落ちたり、外部の炭素との交換が起きたりするため、硬タンパク質であるコラーゲンの方が化学的風化作用に対してより安定であるとされている（Aitken, 1990）。このため、骨などの ^{14}C 年代測定にはこれらに含まれるコラーゲンが用いられる。試料からのコラーゲンの抽出操作は、有田ほか（1990）の方法にもとづいた（図2）。

今回分析した試料は、すべて長期間海底にあったため風化が進んでおり、かなり変質しているように見えたので、表面に付着した砂泥などの不純物の除去には特に注意を払った。試料表面の汚れをカッターナイフや歯科用の研磨ドリルを用いて削り取った。次に、蒸留水を用いて超音波洗浄を水が濁らなくなるまで繰り返し、不純物を除去した。さらに、0.2規定の水酸化ナトリウム水溶液中で超音波洗浄を行ない、アルカリ水溶液中に可溶性フミン酸、フルボ酸など、化石の周囲にあった堆積物中の有機物からもたらされた可能性のある不純物を除去した。蒸留水による洗浄後に凍結乾燥し、これをステンレス乳鉢を用いて粉碎し、約

図 1 哺乳類化石試料の採取地点。

Fig. 1 Index map of analyzed samples.

Numbers 1-5 indicate the sample number in Table 1.

2~9グラム程度を分取した（表2）。これらの粉末試料を別々に、一端をクリップで封じた長さ約15 cmのセルロースチューブに入れ、蒸留水を用いて完全に流し込み、他端をクリップで閉じた。これを1.2規定の塩酸を満たした1lのビーカーに入れ、マグネティックステアラーで搅拌しながら冷蔵庫内で約4℃に一晩保っておいた。セルロース膜を透過した塩酸により、骨などの無機成分は完全に分解されるが、高分子化合物であるコラー

ゲン（コラーゲン）はセルロース膜を透過できないので残存する。ビーカー内の塩酸溶液を捨てたあと、蒸留水に入れ替えて冷蔵庫内で搅拌し、セルロース内の塩酸を透析して除去した。1時間おきに5~6回蒸留水を交換したあと、一晩冷蔵庫内に放置して翌日さらに蒸留水を交換して塩酸を完全に除去した。透析の完了は、溶液のpHが6~7となることから確認した。塩酸による脱灰処理を終えたあと、セルロースチューブ内には、塩酸や水に可溶なコラー

表 1 東シナ海の大陸棚および琉球弧の海底から採取された哺乳類化石の種類，採取地点とその水深。

Table 1 Sample materials, localities and water depths for mammalian fossils collected from the sea bottom of continental shelf of the East China Sea and the Ryukyu Island Arc.

Sample* number	Material (Specimen)	Sampling location (latitude, longitude)	Water depth (meter)
1	Bone (jaw) (Mystacoceti)	Kerama Gap of the Ryukyu Island Arc (25° 41'N., 126° 50'E.)	550
2	Bone (femur) (<i>Elaphulus</i>)	"Kuchimino-se" of the East China Sea (29° 03'~28° 51'N., 125° 59'~125° 47'E.)	122
3	Horn core (<i>Bubalus yougii</i> Chou et Hsu)	"Kuchimino-se" of the East China Sea (29° 40'N., 126° 20'E.)	100
4	Molar (<i>Palaeoloxodon huaihoensis</i> Liu)	Penfu Channel of Taiwan Strait (23° 30'~23° 40'N., 119° 40'~119° 50'E.)	120~140
5	Bone (tibia) (<i>Bubalus youngii</i> Chow and Hsu)	Penfu Channel of Taiwan Strait (23° 30'~23° 40'N., 119° 40'~119° 50'E.)	120~140

*) Number also indicates locality of sample shown in Fig.1.

ゲンとそれらに不溶なコラーゲンの2種類が存在している(図2)。そこでセルロースチューブの内容物を遠心分離し，2種類のコラーゲンを分離した。可溶成分については，遠心分離した上澄み液を吸引濾過して回収し，これを凍結乾燥して可溶性コラーゲンを得た。一方，不溶成分については，ヒューミン，フミン酸，灰分などの不純物が混入しているので，ゼラチン化によりコラーゲンを精製した。すなわち，遠心分離で得た残留固形分をふた付きの試験管に移し，蒸留水を約20 ml 加え，90℃で10時間加熱すると，コラーゲンはゼラチン化して水に溶解する。試験管内の溶液を吸引濾過して回収し，凍結乾燥してゼラチンコラーゲンを得た(表2)。

直径6 mm，長さ10 cmのバイコール管に約500 mgの線状酸化銅とコラーゲン試料を入れ，950℃で加熱処理を施した石英綿で軽くふたをし，銀粉末を10 mg入れた。直径9 mmのバイコール管に線状還元銅を約500 mg入れたあと，コラーゲン試料の入ったバイコール管を入れ真空ラインに接続して排気したあと封管した。これを電気炉内で950℃にて約2時間加熱して，コラーゲン中の炭素を酸化して二酸化炭素(CO₂)に変えた。

図 2 骨，角および臼歯の試料からのコラーゲン抽出法。

Fig. 2 Extraction procedure of gelatin and solution collagen fractions from bone, horn core and molar samples.

表 2 哺乳類化石のコラーゲン収量, 二酸化炭素収量, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値および ^{14}C 年代値.
Table 2 Collagen yields, CO_2 yields from collagen, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ and ^{14}C dates for mammalian fossils.

Sample number	Sample weight (g)	Collagen yield* (mg)/(%)	Collagen weight used for analysis (mg)	CO_2 yield (mgC)/(%)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (‰)	^{14}C date (yr BP)	Laboratory code number (NUTA-)
1	4.60	GC:0.44 (0.010%) SC:5.02 (0.109%)	GC+SC:5.46	0.12 (2.2%)	-21.7	—	—
2	2.73	GC:119.49 (4.38%) SC: 32.90 (1.21%)	GC:6.16 GC:4.89 SC:5.22	2.02 (32.8%) 2.09 (42.7%) 2.14 (41.1%)	-14.7 -14.6 -14.7	25,750 $\pm$ 220***	3144
3	3.51	GC:3.74 (0.107%) SC:2.00 (0.057%)	GC+SC:5.74	0.95 (17.4%)	—	14,640 $\pm$ 120	3145
4	6.29	GC:1.58 (0.025%) SC:1.77 (0.028%)	GC+SC:3.35	0.53 (15.8%)	—	15,940 $\pm$ 200***	3215
4'	2.25	GC:1.21 (0.054%) SC:0.56 (0.025%)	GC+SC:1.77	0.19 (10.7%)	-20.2	—	—
5	8.70	GC:5.36 (0.062%) SC:2.90 (0.033%)	GC+SC:8.26	1.24 (15.0%)	-15.0	19,980 $\pm$ 200***	3216
6	3.00	GC:281.59 (9.39%) SC:8.20 (0.27%)	GC:5.00	2.11 (42.2%)	-12.6	780 $\pm$ 70***	3143
7	1.60	GC:41.10 (2.57%) SC:0.90 (0.06%)	GC:7.15	2.96 (41.4%)	-13.0	modern	3491

*) GC : Gelatin collagen, SC : Solution collagen

**) GC+SC : Mixture of gelatin and solution collagen fractions

***) ^{14}C dates corrected for carbon isotopic fractionation

Nos. 4 and 4' show results for the same sample, but by different extractions of collagen.

Nos. 6 and 7 show results for reference bone samples as described in the text: 6. a whale bone collected from terrestrial deposits near a coast at Hakugin, Hachinohe, Aomori prefecture; 7. a whale bone collected from the sea bottom near the summit of the Torishima seamount, Izu-Ogasawara Arc.

真空ライン中で, 液体窒素 (-196°C) および液体窒素により冷却したペンタン (-128°C) を寒剤として用いて CO_2 を精製した。さらに, 約 1.5 mg の鉄粉末を触媒として, この CO_2 を水素で還元しグラファイト化した (北川ほか, 1991; Kitagawa *et al.*, 1993)。通常, グラファイト作製に用いる CO_2 は炭素にして 1~1.5 mg であるが, 試料の量が限られる場合には 1~0.5 mg 程度の炭素を用いることもある。0.5 mg 以下になると, 現在のシステムではグラファイト作製はかなり難しい。次に, グラファイトを乾燥した後, アルミニウム製の試料台に圧入して, 加速器質量分析計のイオン源の検査試料とした。一方, ^{14}C 濃度が既知の蔦酸標準体については, 約 15 mg を約 500 mg の線状酸化銅と共にパイレックス管に入れて

排気したあと封管し, 500°C にて 2 時間加熱することによって完全に燃焼して CO_2 を得た。これを真空ライン中で, 液体窒素およびエタノールと液体窒素混合物 (-100°C) を寒剤として用いて精製したあと, グラファイトを調製し, これをアルミニウム製の試料台に圧入して ^{14}C 年代測定に用いた。なお, 本研究で採用したコラーゲン抽出法では, 加速器質量分析法により 45,000 yr BP をこえる古い ^{14}C 年代値が報告されており (有田ほか, 1990; 沢田ほか, 1992), コラーゲン抽出システムや使用する薬品類からの ^{14}C の汚染は十分に低いものと判断できる。

IV. 加速器質量分析法による ^{14}C 年代測定

上述のように調製した固形の炭素試料について,

名古屋大学年代測定資料研究センターに設置されているタンデトロンの加速器質量分析計を用いて ^{14}C 年代測定を行なった(中村・中井, 1988; 中村, 1995a)。タンデトロンの分析計では, ^{14}C と ^{13}C との存在比($^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比= R)が、未知試料(R_{sample})と ^{14}C 濃度が既知の標準体(R_{AD1950})とについて交互に繰り返し測定され、 $R_{\text{sample}}/R_{\text{AD1950}}$ 比が得られ、この比から試料の ^{14}C 年代値が算出される。 ^{14}C 濃度の標準体としては、国際的な標準体であるNBS-SRM-4990 蓚酸を用いた。また、 ^{14}C の半減期としては、国際的な慣例に従って、Libbyの半減期5,568年を用いた。 ^{14}C 年代値は、西暦1950年を遡った年数として与えられる。年代値の誤差は、1標準偏差(one sigma)で示した。これは、同様な条件で年代測定を100回繰り返したと想定したとき、その年代値が誤差範囲内に入る割合は68回と予想されることを意味する。

試料1, 2, 4および5については、得られた二酸化炭素(CO_2)の一部または全部を用いて、トリプルコレクター式気体用質量分析計(Finnigan MAT社製, MAT-252)により炭素安定同位体比($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$)を測定した。なお、試料3は全部をグラフアイトターゲットの作製に用いたため、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ は測定していない。試料2, 4および5については、より正確な ^{14}C 年代値を得るため(中村, 1995a)、それぞれの $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値を用いて炭素同位体分別の補正を行なった(中村ほか, 1994; 小田, 1994)。

V. コラーゲンの収量および ^{14}C 年代測定の結果

^{14}C 年代および $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ を測定するため、上述のように化石試料からコラーゲンを抽出したが、試料2を除いてコラーゲン含有量が0.11%以下ときわめて低かった。一般に、新鮮な骨から抽出したコラーゲンの含有率は、可溶性コラーゲンよりゼラチンコラーゲンの方が高く、年代が古くなるにつれて可溶性コラーゲンの割合が増加する傾向があることから、ゼラチンコラーゲンの方が試料に元来含まれていたコラーゲンに近いものと考えられている(中村・中井, 1993)。したがって、

コラーゲンが十分に得られた試料2については、ゼラチンコラーゲンのみを用いた。コラーゲンの収率が低い試料については、ゼラチンコラーゲンと可溶性コラーゲンを足し合わせたものを用いた(表2)。コラーゲンからの CO_2 の収率は、試料2を除くといずれも20%未満で、試料1のクジラ化石ではわずか2.2%にすぎなかった(表2)。このために $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ と ^{14}C 年代を共に測定できた試料は、試料2と5の2点のみであった。試料1では、コラーゲンから得られた CO_2 の収量が炭素にして0.12mgで、加速器質量分析法をもってしても年代測定が不可能なため、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ のみを測定した。試料3と4は、コラーゲンから得られた炭素がそれぞれ0.95mgおよび0.53mgと少量であったので、 ^{14}C 年代のみを測定した。ただし、試料4についてはコラーゲン抽出を2回行なったので、その際に得られたコラーゲン(ゼラチンコラーゲンと可溶性コラーゲンの足し合わせたもの: 試料4')を用いて $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ を測定した。

今回得られた哺乳類化石の ^{14}C 年代値は、14,640~25,750 yr BPであった(表2)。これらの年代値は、タンデトロンの加速器質量分析計を用いた ^{14}C 年代測定における ^{14}C バックグラウンド(45,000~50,000 yr BP: 中村ほか, 1993)に比較して十分に若いことから、分析計自身に起因する ^{14}C バックグラウンドの影響はほとんどないと考えられる。

VI. 考 察

1) ^{14}C 年代値

古い哺乳類化石について信頼できる ^{14}C 年代値を得るには、試料から採取されるコラーゲンの性質を調べて、年代測定に適しているかどうか判別する必要がある。それらの要件は、(1)コラーゲンの収率、(2)ゼラチンコラーゲンと可溶性コラーゲンの収量の比、(3)コラーゲンの炭素、窒素含有量およびそれらの比(C/N比)などである。さらに(4)炭素安定同位体比($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$)や(5) ^{14}C 年代値が、ゼラチンコラーゲンと可溶性コラーゲンとで一致するかどうかを調査することも大変興味深い。しかし、今回分析した試料は、コラー

ゲンの収量がきわめて低く、(3)~(5) については検討することができなかった。

試料 1 では、ゼラチンコラーゲンの収率が 0.010 % ときわめて低かった。可溶性コラーゲンの収率はゼラチンコラーゲンの収率の 10 倍ではあるが、これらのコラーゲン中の炭素含有率は 2.2 % と、新鮮な骨から回収されたゼラチンコラーゲンの炭素含有率 (40~50 %) に比べて著しく低い。試料 4.60 g から得られた“コラーゲン”様の回収物 (5.46 mg) に含まれる炭素は 0.12 mg しかなく、 ^{14}C 年代測定は加速器質量分析法をもってしても不可能であった。一方、試料 3, 4 および 5 については、抽出されたゼラチンコラーゲンと可溶性コラーゲンの足し合わせに対して、14,640~19,980 yr BP とウルム氷期の最寒期を含む ^{14}C 年代値が得られている。しかし、これらの試料から調製された“コラーゲン”様物質の炭素含有率は、ゼラチンコラーゲンと可溶性コラーゲンの混合物について 10.7 %~15.8 % と得られている。これらも新鮮な骨のコラーゲンと比較してかなり低い。比較的新鮮な哺乳類化石についての ^{14}C 年代測定の例では、八戸市白銀の海岸近くの陸上堆積物中から採取されたクジラ (村中 健, 未公表) の骨化石 (^{14}C 年代値: 780 ± 70 yr BP, NUTA-3143, 未公表) についてのコラーゲン収率が、ゼラチンコラーゲンで 9.34 %, 可溶性コラーゲンで 0.27 % であり、ゼラチンコラーゲンの炭素含有率は 42 % であった (表 2)。さらに、伊豆・小笠原弧、鳥島海山の頂上付近から採取されたニタリクジラ (藤岡ほか, 1993) の脊椎骨 (^{14}C 年代値: modern, NUTA-3491, 未公表) では、ゼラチンコラーゲンの収率が 2.57 %, 可溶性コラーゲンの収率が 0.06 %, またゼラチンコラーゲンの炭素含有量は 41.4 % であった。なお、 ^{14}C 年代測定はいずれもゼラチンコラーゲンについて行なわれた。今回分析した試料は、外見からも予想されたことではあるが、風化が進行したためにもともと数パーセント程度含まれていたコラーゲンの大部分が分解され失われてしまっていたと推察される。動物化石が風化して、コラーゲンの含有量がもとの数十分の一になっている場合には、

それらのコラーゲンの ^{14}C 年代値は年代の若返りを示すことが報告されている。長野県野尻湖の湖底堆積物から採取されたナウマン象やオオツノシカの臼歯、切歯、角および骨の年代測定において、ゼラチンコラーゲンの含有率が 0.7 % 以上の保存の良い試料についての ^{14}C 年代値は同じ堆積物層に包含される樹木片の年代値とほぼ同じ年代値を示すのに対し、ゼラチンコラーゲンの含有率が 0.7 % に満たない、いわゆる保存の悪い試料では、同層準の樹木片の年代値から予想される年代値よりも 2,000~5,000 年若い年代値を示すことが報告されている (沢田ほか, 1992)。また、山梨県兄川河岸から出土したナウマンゾウの骨化石や臼歯化石のエナメル質についてのコラーゲンの収率は、ゼラチンコラーゲン、可溶性コラーゲンとも 0.06 % 以下で、両コラーゲンを足し合わせて測定された ^{14}C 年代値は $15,780 \pm 380$ yr BP (NUTA-2598) と得られた。ナウマンゾウ包含層よりも上位の層準から採取された樹木片の ^{14}C 年代値は、 $>36,860$ yr BP (NUTA-3457), $>37,740$ yr BP (NUTA-3458) であることから、ナウマンゾウについての年代値は、実際よりもかなり若いものと考えられている (中村, 1995b)。すなわち、試料の風化が進行してコラーゲンが分解、離脱し、さらに試料外に起源を持つ炭素が新たに交換、吸着されるなど外来の炭素による試料の汚染のために、年代の若返りが生ずると考えられる。したがって、試料 3, 4 および 5 から抽出したコラーゲンについて今回得られた年代値は、野尻湖や山梨県兄川のナウマン象化石などと同様に、実際の年代より若返っている可能性が大きい。

試料 2 については、ゼラチンコラーゲンの収率が 4.38 % と高いことから、化石の保存状態が良好であったことがわかる。しかし、ゼラチンコラーゲンの収率に対する可溶性コラーゲンの収率の比は 25 % で、上述の新鮮なクジラ化石の 2.3~2.9 % と比較すると、試料 2 の可溶性コラーゲンの割合は相対的に高くなっている。このことは、年代の経過と共に、ゼラチンコラーゲンから可溶性コラーゲンへと分解が進んだことを示している (中村・中井, 1993)。また、試料 2 のゼラチンコラー

ゲンおよび可溶性コラーゲンの炭素含有率は、32.8 %, 42.7 %, 41.1 %と、新鮮な骨から回収されたゼラチンコラーゲンの炭素含有率41~42 %とほぼ同じ値を示していることから、回収された両コラーゲン成分は元来含まれていたものと考えて良いであろう。ゼラチンコラーゲンについて得られた ^{14}C 年代値は、 $25,750 \pm 220 \text{ yr BP}$ であり、現時点では信頼度の高いものとする。これはウルム氷期の最寒冷期より約8,000年古い年代である。現在では水深122 mとなっている試料採取地点で、約2.6万年前にシカの群が草を食べていたとすると、ウルム氷期における東シナ海域での陸橋形成を検討する上で極めて興味深い実験結果といえる。

2) 炭素安定同位体比

動物の骨などのコラーゲンの炭素安定同位体比($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$)は、その動物が食する物質の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値によって決まる。動物の食物と骨コラーゲンとの炭素同位体分別は、Chisholmほか(1988)により4.5 %, また南川(1993a)により2.8 %と報告されている。そこで、C3植物($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} \sim -26 \text{ ‰}$)を食する陸上の草食動物の骨コラーゲンの $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値はほぼ $-21 \sim -23 \text{ ‰}$ 、また海獣類の骨コラーゲンの $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値は $-14 \sim -16 \text{ ‰}$ とされる(Minagawa, 1992; 南川, 1993a, b)。さらに、光合成による大気中 CO_2 固定の化学反応系がC3植物とは異なるC4植物では $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値はほぼ -10 ‰ で、C4植物を食する哺乳動物では $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値はさらに高くなる。以上に述べた動物の骨コラーゲンと食物の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ の標準値は表3のようにまとめられる。

上述の八戸市白銀のクジラのゼラチンコラーゲンの $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値は -12.6 ‰ 、また鳥島海山から採取されたニタリクジラのゼラチンコラーゲンの $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値は -13.0 ‰ と上記した海獣類の骨の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値より若干高い値を示している(表2, 3)。試料1のクジラの骨は、 -21.7 ‰ と、C3植物を食する陸上の草食動物の骨コラーゲンの $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値($-21 \sim -23 \text{ ‰}$)を示している。このことから、抽出された“コラーゲン”様の物質はクジラの骨に含まれていたものではなく、骨

表3 哺乳動物の食物と骨コラーゲンの $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値.

Table 3 Typical values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ for bone collagen of mammals and their feed plants.

Sample materials	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ values (‰)
C3 plants	-26
C4 plants	-10
Bone collagen of herbivorous mammals feeding on only C3 plants	-21 ~ -23
Bone Collagen of marine mammals	-14 ~ -16

の風化に際して外部からの炭素が吸着された汚染物($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値からみておそらく堆積物中の有機物が主体)であると考えられる。これとは逆に、試料2と5は、それぞれシカの大腿骨および水牛の前足トウ骨と同定されているが、これらの試料から抽出されたコラーゲンの $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値は、 -14.7 , -14.6 , -14.7 および -15.0 ‰ と見かけ上は海獣類のコラーゲンの値を示している。試料5は、コラーゲンの収率が低いことから、骨以外からの炭素による汚染の可能性が十分考えられる。他方、試料2については、ゼラチンコラーゲンの収率が4.38 %と高く、コラーゲンの $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値が骨以外の炭素による汚染によって $-21 \sim -23 \text{ ‰}$ から -14.7 ‰ まで変化したとは考えられない。むしろ、このシカの食物としてC3植物と共に $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値が -10 ‰ と高いC4植物が利用されたと考えた方が妥当であろう。コラーゲンの $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値として -14.7 ‰ を得るには、計算上C3植物とC4植物がほぼ同じ比率で食物として利用されたことになるが、アワ、ヒエ、キビなどのC4植物のうち具体的にどのような植物が利用されていたかは明らかでない。試料4'のゾウの歯から抽出されたコラーゲンについては、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値は -20.2 ‰ と得られており、C3植物を食するゾウの歯のコラーゲンの $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値として矛盾はない。

VII. 結 論

東シナ海の大陸棚および琉球弧の海底から採取

された哺乳類化石について、加速器質量分析法を適用して ^{14}C 年代測定を行なった。しかし、分析した化石試料は長期間海底にあったために風化が著しく、年代測定の直接の対象となるコラーゲンが著しく分解され、その含有率は新鮮なものの1/10~1/100以下となっていた。5試料のうち、試料2のみはコラーゲン含有率が十分に高いことから、ゼラチンコラーゲンに対して得られた ^{14}C 年代値は十分信頼できるものと考えられる。その ^{14}C 年代値は、 $25,750 \pm 220 \text{ yr BP}$ であり、ウルム氷期の最寒冷期より約8,000年遡った年代である。ただし、この試料のゼラチンコラーゲンおよび可溶性コラーゲンの $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値はそれぞれ-14.7、-14.6および-14.7‰と得られ、C3植物を食する陸上の草食動物の骨コラーゲンの $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値の標準値(-21~-23‰)に比べてかなり高く、C3植物とC4植物をほぼ同じ割合で食物として利用したと考えられる。

試料3, 4, 5の ^{14}C 年代値は、14,640~19,980 yr BPとウルム氷期の最寒期に近いが、抽出されたコラーゲンの含有率などからみて、試料の正しい年代値としての信頼性に乏しいものと考えられる。むしろ、大塚(1987)およびOtsuka(1988)が推定したように、これらの化石試料はリス氷期以前のものかもしれない。ウルム氷期に東シナ海大陸棚や琉球列島を介して日本列島が中国大陆と陸続きになった経緯については、さらに多くの年代測定を実施すると共に、東シナ海の大陸棚や琉球列島周辺における陸上の哺乳類化石の分布状況を詳細に検討する必要がある。

加速器質量分析法では ^{14}C 年代測定に必要な炭素は数mgですむため、コラーゲン含有率の低い化石試料でも年代測定が可能になった。しかし、哺乳類化石の ^{14}C 年代測定に最適とされるコラーゲンとはいえ、古い試料では風化の進行と共に分解され失われている可能性が高い。もし、試料1を今回の10倍の量処理して1mg以上の炭素が得られたとしても、得られる年代は実際よりかなり若返った値を示すものと推察される。信頼度の高い ^{14}C 年代値を得るためには、通常操作により抽出される“コラーゲン”様の産物が、化石試料

に本来含まれていたコラーゲンであり外来炭素による汚染がないことを詳細に吟味する必要があることが、本研究によって明らかにされたといえる。

謝 辞

北海道大学大学院地球環境科学研究科の南川雅男博士には、哺乳類化石のコラーゲンの炭素安定同位体比について貴重な助言を頂いた。また、八戸市白銀のクジラ骨化石は八戸工業大学の村中 健博士より、鳥島海山で採取されたニタリクジラの脊椎骨は静岡大学の和田秀樹博士より ^{14}C 年代測定を依頼されたものであるが、ここにその結果の一部を引用させて頂いた。これらの試料の測定結果の意義などについては別途に報告が予定されている。以上の方々に記して感謝する次第である。

文 献

- Aitken, M.J. (1990): *Science-based dating in archeology*. Longman Archaeology Series, Longman, New York, 274p.
- 秋山雅彦・亀井節夫・中井信之 (1988): 日本海山陰沖海底産ナウマンゾウの加速器質量分析計による ^{14}C 年代. 地球科学, 42, 29-31.
- 秋山雅彦・亀井節夫・中井信之 (1989): 海底産ゾウ化石の ^{14}C 年代. 化石研究会誌, 22, 22-23.
- 秋山雅彦・中村俊夫・星見清晴 (1992): 加速器質量分析計による日本海山陰沖海底産の哺乳類化石の ^{14}C 年代—日本の第四紀層の ^{14}C 年代 (175). 地球科学, 46, 241-242.
- 有田陽子・中井信之・中村俊夫・亀井節夫・秋山雅彦・沢田 健 (1990): 哺乳類化石のコラーゲン抽出法とそのAMS法による ^{14}C 年代測定. 名古屋大学古川総合研究資料館報告, 6, 45-54.
- Chisholm, B.・小池裕子・中井信之 (1988): 炭素安定同位体比法による古代食性の研究. 考古学と自然科学, 20, 7-16.
- 藤岡換太郎・和田秀樹・岡野 肇 (1993): 鳥島海山の鯨骨に群がる深海生物群集—しんかい6500による新しい発見—. 地学雑誌, 102, 507-517.
- 木村政昭・松本 剛・中村俊夫・大塚裕之・西田史朗・青木美澄・小野朋典・段野洲典 (1992): 沖縄トラフ東縁ケラマ鞍部の潜水調査—ウルム氷期の陸橋か?—. 第8回しんかいシンポジウム報告書, 107-135.
- 木村政昭・小野朋典・松岡裕美・大塚裕之・中村俊夫・宮崎幸光 (1994): 沖縄トラフ東縁のテクトニクス—背弧海盆形成メカニズムの解明—. JAMSTEC 深海研究, 10, 299-321.
- 北川浩之・増澤敏行・松本英二・山口和典・中村俊夫 (1991): 水素還元法によるAMS法炭素-14測定のためのグラファイトターゲット作成法. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, II, 113-121.

- Kitagawa, H., Masuzawa, T., Nakamura, T. and Matsumoto, E. (1993): A batch preparation method of graphite targets with low background for AMS ^{14}C measurements. *Radiocarbon*, **35**, 295-300.
- Minagawa, M. (1992): Reconstruction of human diet from $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ in contemporary Japanese hair: A stochastic method for estimating multi-source contribution by double isotope tracers. *Applied Geochemistry*, **7**, 145-158.
- 南川雅男 (1993a): 炭素・窒素同位体分析により解析した先史モンゴロイド集団の食生態. 平成4年度科学研究費補助金「重点領域研究(1)」(先史モンゴロイド集団の拡散と適応戦略) 研究成果報告書, A03班, 拡散集団の食生態と時空分布(同位体法による古栄養学, AMS法による年代測定), 1-17.
- 南川雅男 (1993b): アイソトープ食性解析法. 日本第四紀学会編: 第四紀試料分析法. 2. 研究対象別分析法. 東京大学出版会, 404-414.
- 中村俊夫 (1995a): 加速器質量分析(AMS)法による ^{14}C 年代測定の高精度化および正確度向上の検討. 第四紀研究, **34**, 173-185.
- 中村俊夫 (1995b): 山梨県兄川河岸から出土したナウマン象およびその出土層の上下層から採取された樹木片の ^{14}C 年代測定. 山梨県埋蔵文化財センター調査報告書, 第108集 兄川—河川改修に伴うナウマンゾウ化石発掘調査—, 山梨県教育委員会・山梨県土木部, 18-22.
- 中村俊夫・中井信之 (1988): 放射性炭素年代測定の基礎—加速器質量分析法に重点を置いて—. 地質学論集, **29**, 83-106.
- 中村俊夫・中井信之 (1993): 先史モンゴロイド集団の移動拡散のタイムスケール—加速器を用いる ^{14}C 年代測定による解析—. 平成4年度科学研究費補助金「重点領域研究(1)」(先史モンゴロイド集団の拡散と適応戦略) 研究成果報告書, A03班, 拡散集団の食生態と時空分布(同位体法による古栄養学, AMS法による年代測定), 70-95.
- 中村俊夫・池田晃子・太田友子 (1993): 名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計による ^{14}C 測定と共同利用の現状(1992年度). 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, **IV**, 110-126.
- 中村俊夫・池田晃子・小田寛貴 (1994): タンデトロン加速器質量分析計による ^{14}C 測定における炭素同位体分別の補正について— ^{14}C 年代算出の手引き—. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, **V**, 237-251.
- 小田寛貴 (1994): 加速器質量分析計による $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比測定における同位体効果の補正. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, **V**, 244-251.
- 大塚裕之 (1987): 日本列島における更新世中・後期の哺乳動物化石群. 国立歴史民俗博物館研究報告, **13**, 275-287.
- Otsuka, H. (1988): Pleistocene mammalian fauna from the continental shelf of the East China Sea with special reference to the Zhoukoudian Fauna in China. *International Symposium on Palaeoanthropology in Commemoration of the 60th Anniversary of the Discovery of the First Skull of Peking Man, Abstracts and Field Excursion Guide (Beijing)*, 107-108.
- 大塚裕之・大木公彦・早坂祥三 (1977): 東シナ海から採集されたシカの化石について. 地質学雑誌, **83**, 735-736.
- 沢田 健・有田陽子・中村俊夫・秋山雅彦・亀井節夫・中井信之 (1992): 加速器質量分析計を用いた ^{14}C 年代測定による野尻湖層の編年. 地球科学, **46**, 133-142.
- (1995年11月28日受付, 1996年3月19日受理)