

哺乳動物化石の ^{14}C 年代測定と ^{13}C による環境変動の解明
——野尻湖ナウマンゾウ・オオツノシカ、関東地方ニホン
シカを中心として——

中井信之*

中村俊夫**

有田陽子・森 育子***

亀井節夫・秋山雅彦・沢田 健****

*) 名古屋大学理学部地球科学科・名古屋大学年代測定資料研究センター

464-01名古屋市千種区不老町

**) 名古屋大学年代測定資料研究センター

464-01名古屋市千種区不老町

***) 名古屋大学理学部地球科学科

464-01名古屋市千種区不老町

****) 信州大学理学部地質学科

390 松本市旭3-1-1

1. はじめに

今から約3年前、筆者の一人は“1グラムの骨から何がわかるか”という夢を持ち始めた。その夢が少しずつ解き明かされてきた。

哺乳動物化石の骨・歯・角などに残されている硬タンパク質（コラーゲン）は、生存時の食資源の炭素同位体組成の記録を残している（DeNiro and Epstein, 1980 ; van der Merwe et al.; Johansen et al., 1986）。したがって、コラーゲンの放射性炭素同位体（ ^{14}C ）の測定により ^{14}C 年代測定が可能であり、さらに草食動物の場合にはその安定炭素同位体（ ^{13}C ）の測定により環境（特に気温）の推定が可能であろう。後者の炭素安定同位体は食資源である植物の光合成時の温度による同位体効果（Park and Epstein, 1960 ; Sackett et al, 1965）から期待される。その他、骨・歯・角の主構成成分であるリン酸カルシウムの安定酸素同位体（ ^{18}O ）から、生存時の飲料水の ^{18}O 組成、すなわち当時の環境（気温）の推定（Longinelli, 1984）や、骨からの遺伝子（mtDNA）の抽出（Brawn et al., 1979; Higuchi et al., 1984）などもできるようになっている。

本研究では、上記可能性のうちコラーゲンを用いて加速器による ^{14}C 年代測定と ^{13}C による環境解析の結果を報告する。

天然レベルの放射性炭素（ ^{14}C ）の高感度測定法が開発され、微量の炭素試料による年代測定が可能になった。この加速器質量分析（Accelerator Mass Spectrometry ; AMS）技術は、1980年頃から実用化の方向へと進み、名古屋大学でも1982年にタンデム加速器質量分析装置を完成した。そして、学内共同利用施設として学際的な広い分野の研究・教育に用いられてきた。

1950年以来 ^{14}C の測定に用いられてきた β 線計数法によると、動物や人の歯・骨・牙などの年代測定には表1のように多量の試料を必要としたため、殆ど実用に供さ

れることがなかったが、AMS測定法の出現のよって実用化の道が開けてきた (Harris, 1987)。名古屋大学年代測定資料研究センターにおけるタンデトロン加速器質量

表1. ^{14}C の β 線計数法と加速器法 (AMS) の必要試料量の比較

	1950年頃 Libby counter	1960年頃 Conventional counter	1985年頃 AMS
骨・歯・牙の ^{14}C 測定に必要試料量	2,200 g	100~500 g	0.2~5 g

分析計による ^{14}C の測定も、従来の β 線計数法に比べ1,000倍以上測定感度が高く、Naka-muraら(1985)、中井・中村(1988)によると、

- 測定に必要な試料の量 : Cとして2~5 mg
- 測定に要する時間 : 3~5 時間
- 測定可能年代の上限 : 約6.5 万年BP
- ^{14}C の測定(年代測定)の誤差 : $\pm 1\%$ 以下

である。したがって、哺乳動物化石の直接年代測定が可能である。さらに、少量試料による ^{14}C 測定が可能であることから、

試料の変質による誤差の検討が容易

である。これは、1万年乃至それ以上古い出土試料についてはとくに重要であり、この重要性についても述べることにする。

本研究では、長野県北部の野尻湖西岸の上部更新統野尻湖層のナウマンゾウ・オオツノシカ化石と、関東地方に分布する縄文時代中期・後期の貝塚遺跡の出土ニホンシカ化石について、 ^{14}C 年代測定と ^{13}C による環境変動の解析を行った。前者の野尻湖層の ^{14}C 年代測定による編年は、すでに出土材化石を用いて β 線計数法により行われてきたが、その年代値のばらつきが非常に大きく、一義的な編年を組み立てることが難しいとされていた(中村由克・野尻湖発掘調査団, 1990)。そこで、今回は同じ材化石についても、より古い年代まで測定可能である加速器質量分析による年代測定を行った。

2. 研究試料

野尻湖層試料-----野尻湖は長野県北部の新潟県との県境近くに位置し、上部更新統の湖成層である野尻湖層からは、ウルム氷期の動植物化石や旧石器人類の生活用具が出土する。野尻湖発掘調査団により、1962年以来11回にもわたる湖底発掘と6回の陸上発掘が行われ、数多くの成果があげられていることはよく知られている(野尻湖地質グループ, 1980; 1984; 1987; 1990; 野尻湖発掘調査団, 1990)。

ナウマンゾウ化石: 下部野尻湖層Ⅲの最下部から上部野尻湖層Ⅰまでの地層から

の産出試料を使用した。試料としては、切歯と臼歯の象牙質から抽出したコラーゲンを測定に用いた。さらに、これらのエナメル質についても、そのエナメルタンパク質による年代測定の可能性についても検討した。

オオツノシカ化石：ナウマンゾウ化石試料と同じ地層からの掌状角、肢骨、足骨の象牙質から抽出したコラーゲンを測定試料とした。

材化石：下部野尻湖層Ⅲ最下部から完新世J列層までの産出試料を使用した。

関東地方貝塚出土試料-----ニホンシカ (*Sika deer, Cervus nippon*) 化石の骨試料用いた。その産出場所と骨試料の種類は次のとおりである。

土浦市上高津貝塚：左橈骨 (left radius)

野田市大崎貝塚：中足骨 (metatarsus)

岩槻市真福寺遺跡：中足骨 (metatarsus)

千葉市木戸作貝塚：----

千葉市築地台貝塚：左大腿骨 (left femur)

右中足骨 (right metatarsus)

市川市北台貝塚：中足骨 (metatarsus)

3. 化石骨・歯・角及び材試料からの測定試料の調製

哺乳動物の骨・歯・角など残されたタンパク質コラーゲンを抽出し、加速器¹⁴C年代と¹³C測定のための試料を調製する。

3-1. 哺乳動物試料からのコラーゲンの抽出と精製

採取された化石試料は、地層中での保存過程で各種の有機物による汚染を受けている。したがって、これらの二次汚染有機物の除去が試料調製にあたっての最大の課題である。そのために、以下に述べる試料調製には半透膜セルロース法 (秋山・亀井・中井, 1988) 及びゼラチン化法 (DeNiro and Epstein, 1980; Schoeninger and DeNiro, 1984; Tuross et al., 1988) を併用した。本研究に用いたコラーゲンの抽出は大きく“前処理”, “脱灰”, “抽出”の三つの過程に分けられる。

“前処理”：採取した出土試料の表面に付着した土壌その他の不純物を、まず蒸留水の中で超音波洗浄により機械的に取り除く。次いで、0.2N-NaOH水溶液の中で再び超音波洗浄を行い、アルカリに可溶性の不純有機物を化学的に除去した後、蒸留水で洗浄、凍結乾燥し粉碎する。

“脱灰”：前処理した粉碎試料を塩酸により脱灰 (溶解) し、コラーゲンを取り出す。すなわち、1~5gの試料をセルロースチューブに入れ、1.2N-HCl溶液に浸して一晩放置する。このようにして、試料の炭酸塩と磷酸塩を溶解する。次いで、蒸留水をチューブの中に入れて、透析・洗浄する。この溶解・洗浄過程で、コラーゲンは高分子であるため不溶性は勿論のこと可溶性コラーゲンもセルロースチューブ

の中に留まり、フルボ酸などの不純物はチューブ外に透析除去される。

“抽出”：上記の脱灰と洗浄を終えたチューブ内には(1)不溶性と(2)可溶性の二種のコラーゲンが存在する。これらを分割精製するために、チューブ内容物を遠心分離し、(1)を蒸留水中で約10時間90℃に加熱してゼラチン化により精製、凍結乾燥する[G: Gelatin collagen]。(2)は凍結乾燥により蒸発乾燥する[S: Solution collagen]。このようにして、GコラーゲンとSコラーゲンが得られるが、一般的には(1)のGコラーゲンの方が保存が良く¹⁴C年代測定や¹³Cの測定に適しているといわれているが、このことに関する我々の検討結果については後に述べる。また、この項で述べた試料調製法の詳細については、有田ら(1990)を参照頂きたい。

3-2. 材化石

材化石試料については、蒸留水中で超音波洗浄して表面を機械的に洗い、米粒大にした後、1.2N-HCl-4%-NaOH-1.2N-HCl溶液の順に化学処理して、二次的汚染有機物を除去する。そして、最後に蒸留水でよく洗浄し乾燥する。このうち、4%-NaOH溶液処理は溶液に茶褐色の色がつかなくなるまで繰り返す(中村・中井, 1988; 中井・中村, 1988)。

3-3. 加速器質量分析による¹⁴C測定用試料ターゲットの調製

抽出・精製したコラーゲンを次の4項に述べる保存度と変質度の検証をしたうえで、前処理により精製した材試料はそのままパイレックスガラス製真空封管に入れ、熔封した後電気炉中で2時間500℃に加熱して炭化する。この非晶質元素状炭素2~5mgに原子比で当量の銀粉とよく混合し、手動式のプレスで錠剤を作る。この錠剤は直径3mm, 厚さ1.5~2mmで、天然レベル¹⁴Cの加速器質量分析の試料ターゲットとして使用する。(Nakai N. et al., 1984; Nakamura et al., 1985; 中村・中井, 1988)。

3-4. 質量分析による¹³C測定用試料の調製

抽出・精製したコラーゲン約10mgを、酸化銅(CuO)と還元銅(Cu)の入った真空石英封管中で950℃に加熱する。生成したCO₂を精製した後、同位体比質量分析計による¹³C/¹²C比の測定に使用する。

4. 抽出コラーゲンのC/N比の測定

抽出したコラーゲンのタンパク質としての純度を調べるために、約5mgの試料を用いて、CNコーダ(Yanagimoto-700)により測定した。馬尿酸を標準としてCとNの含有量を測定し、C/N比を算出した。

5. 炭素同位体比の測定

5-1. タンデトロン加速器質量分析計による¹⁴Cの測定

年代測定を目的として、名古屋年代測定資料研究センターに設置されているTANDETROTON ACCELERATOR MASS SPECTROMETER(タンデトロン加速器質量分析計)を用いて

, ^{14}C の測定を行った。その使用加速器と測定条件次のとおりである。

使用加速器：Tandem型，Cockroft-Walton型
高電圧発生装置

測定時の加速器ターミナル電圧：1.8～2.0MV

加速器質量分析には前述のように固体元素状炭素を用い、 $^{14}\text{C}^{3+}$ はシリコン表面障壁型重イオン検出器 (Silicon surface barrier) で計数 [COUNTS/SEC]， ^{13}C は電流計 (Faraday cup) により計測 [nA/SEC] する。そして、 $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比を求め、次式により年代 t [Year BP] を算出する。

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[\frac{N_0}{N} \right] = \frac{T_{1/2}}{0.693} \ln \left[\frac{N_0}{N} \right]$$

$T_{1/2}$: ^{14}C の半減期 = 5,730年

λ : ^{14}C の崩壊定数

N_0 : Modern C の ^{14}C 濃度

N : Sample の ^{14}C 濃度

測定に関する詳細は Nakamura ら (1985) 及び本刷子の中村・中井 (1992) を参照頂きたい。

5-2. 質量分析計による ^{13}C の測定

抽出したコラーゲンから調製・精製した CO_2 を用い、VARIAN MAT CH7-DOUBLE COLLECTOR - MASS SPECTROMETER (同位体比用質量分析計) により $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を測定した。測定に使用した working standard は tank CO_2 で、同位体組成は世界共通の PDB-STANDARD の同位体比からの千分偏差で表現する。すなわち、 $\delta^{13}\text{C}$ (‰) は次の式であらわされる。 δ 値の測定誤差は $\pm 0.1\%$ である。

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{SAMPLE}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{STANDARD}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{STANDARD}}} \times 1,000$$

PDB-STANDARD の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 0.0112372$ (Craig, 1967)

6. 抽出コラーゲンの変質と年代誤差

日本列島に産出するナウマンゾウ化石は、更新世末期の地層である。したがって、それらの骨・歯・角などの地層中での保存状態による変質と年代値の不確かさが問題になる。そこで、これらの象牙質試料中のコラーゲンに関して、その検証手段として、

1. 可溶性コラーゲン (2S-COLLAGEN) は変質しやすいといわれるが、不溶性コラーゲン (3G-COLLAGEN) と年代値に差があるのか、
2. コラーゲンがタンパク質としての性質を保持しているか、また試料中のコラーゲン含有量が極端に減少していないか、

を選んだ。そして、野尻湖層の試料を用いて検討した。また、臼歯のエナメル質中のエナメルタンパク質についても、 ^{14}C 年代を検討した。

6-1. 象牙質中の可溶性コラーゲンと不溶性コラーゲンの ^{14}C 年代

野尻湖層産出のナウマンゾウの臼歯と切歯及びオオツノシカの角片の3試料について、それぞれG-COLLAGENとS-COLLAGENの含有量、C/N比、 $\delta^{13}\text{C}$ 及び ^{14}C 年代を測定した。その結果は、表2に示した如くで、同一試料から抽出したG・S両コラーゲンのこれらの値はよく一致し、 ^{14}C 年代値も実験誤差の範囲内で一致することが見いだされた。したがって、年代測定にどちらのコラーゲンを使用してもよいこと、またG-COLLAGENだけでは年代測定に量的に充分でない場合は、両者を混合使用して差し支えないことが確かめられた。

6-2. コラーゲンの含量・C/N比と ^{14}C 年代値

野尻湖層上部I下部層、中部II層、中部I層、下部III層の各層産出のナウマンゾウ臼歯または切歯・オオツノシカ角片の抽出コラーゲンについて、それぞれG・S-COLLAGENの含有量、C/N比（G-COLLAGENのみ）、 ^{14}C 年代を測定し、表2に示した結果がえられた。さらに、表3に各層から産出した材化石について ^{14}C 年代を測定した結果も示した。

この表からわかるように、G-COLLAGENの含有量の低いものはC/N比も例外なく大きく（4以上の値をもつ）、年代値は6,000～8,000年も若くなっている。コラーゲンの含有量が低くC/N比が高いことは、明らかに変質を受けたかフミン質の二次的混入を物語っている。ちなみに、コラーゲンのようにグリシンの多いタンパク質のC/N比は 3.2 ± 0.5 であり（Hare and von Endt, 1990）、フミン質のそれは10よりもはるかに大きい。尚、これに対してコラーゲン含有量の高いもの（例外なくC/N比もタンパク質の値を示す）は、同一層準から産出した材の ^{14}C 年代値と非常によく一致する。この表3の結果と多数の測定結果を総合して、我々は現在のところ正しい ^{14}C 年代測定値を得るには、次の条件に合致する試料を選ぶ必要があること結論した。

^{14}C 年代測定に用いる試料は、

- ◎コラーゲン含有量が0.7%以上
 - ◎コラーゲンのC/N比が原子比で3～4
- でなければならない。

6-3. 臼歯のエナメル質中のタンパク質の ^{14}C 年代

野尻湖層上部I下部、中部II層、下部III B1層、下部III最下部層から出土したナウマンゾウ臼歯について、エナメル質から抽出したエナメルタンパクの含有量、C/N比及び ^{14}C 年代を測定した。これらの臼歯試料に関しては、象牙質から抽出したコラーゲンについても測定を行なった。それらの結果は表4に示される。

この表3の結果は、COLLAGEN- ^{14}C 年代との年代差が1万年程若いものから5千年程古いものまでまちまちであり、材試料とよい一致を示すCOLLAGEN- ^{14}C 年代値よりも、信頼度はかなり低いと判断される。

そこで、以下に述べる ^{14}C 年代測定値は、すべてコラーゲンをを用いて測定したものである。

表2. ナウマンゾウの臼歯・切歯及びオオツノシカの角から抽出したゼラチンコラーゲン (G) と可溶性コラーゲン (S) の¹⁴C年代

試料ナンバー 試料		含有量 (wt%)	C/N (原子比)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	¹⁴ C年代 (yr. BP)
L-16	S	2.06	3.9	-21.8	41,570±930
ナウマンゾウ臼歯 (象牙質)	G	1.22	3.8	-21.8	42,420±1,500
T-9	S	0.63	4.4	-22.5	39,940±1,040
ナウマンゾウ切歯	G	0.29	4.3	-22.5	37,250±1,280
T-28	S	0.33	5.0	-----	34,360±1,350
オオツノシカ角片	G	0.22	4.0	-----	33,660±1,850

S : solution collagen G : gelatin collagen

表3. 主な野尻湖層哺乳類化石試料及び材化石試料のコラーゲン含有量、C/N比 (G-COLLAGENのみ) とその¹⁴C年代値の対比

層 準	試 料(試料No.)	含有量(wt%)		C/N (G) (原子比)	¹⁴ C年代 (yr. BP)
		G	S		
上部 I 下部	ナウマンゾウ臼歯(T-59)	2.14	0.52	3.7	38,310±1,400
〃	オオツノシカ角片(T-30)	*0.14	0.16	5.6	30,580±1,290
〃	材化石(NW-6)				38,490± 520
中部 II	ナウマンゾウ臼歯(T-53)	2.53	0.64	3.6	40,770±1,200
〃	オオツノシカ角片(T-54)	2.29	1.29	3.6	40,560±1,500
中部 I	ナウマンゾウ臼歯(T-51)	1.36	0.31	3.5	41,520±1,020
〃	オオツノシカ臼歯(T-21)	*0.14	0.16	4.5	35,410±1,550
〃	材化石(NW-8)				39,420± 950
下部 III A	ナウマンゾウ臼歯(T-40)	2.22	0.43	3.5	43,310±1,200
〃	ナウマンゾウ切歯(T-9)	*0.29	0.63	4.3	37,250±1,280
〃	材化石(NW-10)				43,070± 570

G : gelatin collagen S : solution collagen

* : G-collagenの含有量が低く、年代値の若く出すぎた試料

表4. ナウマンゾウ臼歯のエナメル質中エナメルタンパク質
と象牙質中コラーゲンの¹⁴C年代の比較

層準	試料No.	エナメル蛋白 含有量 (%)	C/N比 (重量比)	エナメル ¹⁴ C 年代(Yr. BP)	コラーゲン ¹⁴ C 年代(Yr. BP)
上部 I	G-6	0.09	---	20,330±2,850	31,920± 700
中部 II	E-29	0.10	---	41,980±4,020	41,700±1,260
下部 III B-1	L-16	0.06	5.55	30,540±1,420	42,420±1,500
下部 III 最下部	J-4	0.48	4.07	43,640± 920	39,180±1,370

7. 野尻湖層のナウマンゾウ及びオオツノシカの¹⁴C年代

ナウマンゾウは、第四紀更新世後期に日本列島に生息していたとされている。その化石の分布は、北は北海道から南は九州・沖縄にかけて、広く山陰沖や瀬戸内海の内海からも産出する。すなわち、温帯北部地域に最も多くみられるようである。ナウマンゾウは旧石器時代後期に人類と共存し、狩猟の対象となり重要な食資源となっていた。野尻湖層からもナウマンゾウ化石と共に人類の生活用具である石器が出土する。

今回、野尻湖層のナウマンゾウ・オオツノシカ及び材試料のAMS年代測定した結果は表5に示した。

コラーゲン含有量・C/N比について----- ナウマンゾウ切歯とオオツノシカのそれは、gelatin collagenも solution collagenもともに0.7%未満で、非常に低い。また、これらは、例外なくC/N比が4.0以上で、タンパク質の性質から逸脱し、変質していることを示している。ナウマンゾウ臼歯の象牙質については、G-collagen含有量が0.7%以上のものと以下のものとがあるが、0.7%以上の試料は例外なくC/N比が3以上4未満でタンパク質としての性格を残している。オオツノシカの角も同様にcollagenの保存が良い。このことは、野尻湖層のウルム氷期中期のような比較的古い地層からの試料については、

- ①ナウマンゾウ臼歯の象牙質とニホンシカの角の保存がよく、同位体比測定に適している、また
- ②臼歯のエナメル質で覆われている象牙質は、エナメル質をもたない切歯(牙)や骨よりも保存がよい

表5. 野尻湖層ナウマンゾウ・オオツノシカ・材化石の
AMS¹⁴C年代

層 準	ナウマンゾウ・オオツノシカ化石						材化石		
	試料 No.	試料 No.	¹⁴ C年代[NUTA] (Yr.BP)	G含量 (%)	S含量 (%)	GのC/N 比(wt.)	試料 No.	¹⁴ C年代[NUTA] (Yr.BP)	
J列層	不 産 出						NW-1	8,260±140[1298]	
上 部	III	不 産 出						NW-2	17,460±340[1391]
								NW-3	16,860±250[1392]
上 部	II	不 産 出						NW-4	28,350±350[1305]
	I	ND	T-58	34,500±670[1281]	0.77	0.28	3.6	NW-5	32,750±490[1297]
		ND	T-57	38,820±1,580[1263]	0.98	0.26	3.8	NW-6	38,490±520[1240]
		ND	T-59	38,310±1,400[1262]	2.14	0.52	3.7	NW-7	39,290±480[1237]
		ND	T-31	42,540±1,420[1317]	1.30	0.85	3.9		
		ND	T-27	31,920±700[1299]	0.37	0.49	4.2		
		DB	T-30	30,580±1,290[1194]	0.14	0.16	5.6		
		DH	T-28	33,660±1,850[1190]	0.22	0.33	4.0		
中 部		II	ND	T-53	40,770±1,200[1280]	2.53	0.64	3.6	
	ND		T-22	41,700±1,260[1294]	1.54	1.26	3.7		
	ND		T-62	40,130±1,080[1296]	1.20	2.41	3.8		
	DH		T-54	40,560±1,500[1261]	2.29	1.29	3.6		
中 部	I	ND	T-19	40,860±1,170[1231]	1.93	2.77	3.8	NW-8	39,420±950[1239]
		ND	T-51	41,520±1,020[1282]	1.36	0.31	3.5		
		NI	AK-14	35,570±790[1077]	—	—	—		
		DB	T-21	35,410±1,550[1195]	0.14	0.16	4.5		
下 部	B3	ND	T-49	45,120±1,350[1267]	2.97	0.54	3.6		
		ND	T-35	45,810±1,290[1279]	2.88	1.26	3.5		
		NI	T-16	35,140±910[1232]	0.21	0.15	5.2		
		NI	AK-7	37,420±910[630]	—	—	—		

下	B2	ND	A-20	45,100±1,190[1252]	1.12	2.92	3.7	NW-9	42,550±530[1242]	
		ND	T-34	42,670±1,120[1269]	1.96	1.80	4.1			
		ND	T-48	42,250±990[1283]	4.22	1.35	3.4			
		NI	AK-9	33,540±620[631]	—	—	—			
部	B1	ND	T-32	48,800±1,950[1278]	0.70	0.29	3.7			
		ND	L-16	42,420±1,500[1254]	2.06	1.22	3.8			
		NE	L-16	30,540±1,430[1192]	n. d.	0.06	N. D.			
		ND	T-44	43,350±1,160[1340]	1.78	1.68	3.6			
		DH	T-13	41,250±1,190[1316]	3.68	0.20	3.7			
III	A2	ND	T-60	43,520±1,340[1295]	>1	—	3.5	NW-10	43,070±570[1241]	
		A1	ND	T-40	43,310±1,200[1268]	2.22	0.43			3.5
			NI	T-9	37,250±1,280[1230]	0.29	0.63			4.3
下	部	ND	T-66	41,770±1,470[1329]	0.73	—	3.6	NW-11	47,150±810[1273]	
		ND	T-69	43,460±1,630[1330]	0.58	—	3.9			
		ND	T-4	46,230±2,430[1328]	1.70	—	3.9			
最	下	部	ND	H-5	39,180±1,370[1251]	0.55	0.27	3.9	NW-12	49,410±970[1274]
			NE	H-5	43,640±920[1189]	N. D.	0.48	4.1		

G : gelatin collagen, S : solution collagen, NUTA : 名古屋大学加速器年代登録番号
 ND : ナウマンゾウ臼歯の象牙質, NE : ナウマンゾウ臼歯のエナメル質, NI : ナウマンゾウ切歯
 DH : オオツノシカ角片, DB : オオツノシカ骨片
 太字の¹⁴C年代値・Gコラーゲン : Gコラーゲンの含有量が 0.7%以上で、哺乳類化石で年代
 値に信頼のおけるもの

ことを示している。

¹⁴C年代値 [材化石¹⁴C年代値と対比して] -----野尻湖層のナウマンゾウ・オ
 オツノシカ試料については、collagenの変質、無変質にかかわらずすべて¹⁴C年代を
 測定した。その結果、表5 にしめされるように、

- (1) ナウマンゾウ切歯・オオツノシカ骨片及びコラーゲン含有量が 0.7%未満の
 ナウマンゾウ臼歯から抽出したコラーゲンによる¹⁴C年代値は、例外なく含有

量が0.7%以上でC/N比が3以上4未満のナウマンゾウ臼歯から抽出したコラーゲンの年代値よりも若い、

(2)コラーゲンの含有量0.7%以上でC/N比が3以上4未満のナウマンゾウ臼歯から得られた ^{14}C 年代値は同じ層準からの材化石の年代と良く一致する、ことが明らかになった。

そこで、表5に信頼できる年代値を太字で示した。これらの結果を、深度順に図1に示した。層別に ^{14}C 年代を整理すると、

上部野尻湖層のナウマンゾウ：39,000～35,000年BP

中部野尻湖層のナウマンゾウ：42,000～39,000年BP

下部野尻湖層のナウマンゾウ：50,000～42,000年BP

となり、野尻湖層のナウマンゾウの年代は、

約5万年前から3万5千年前である

ことが結論された。この年代は、従来の β 線計測により求められていた材化石からの年代値（中村由克・野尻湖発掘調査団，1990）と驚く程大きな差が見られる。すなわち、従来の β 線計測法に比べ、今回得られた年代は、

8,000から15,000年も古い

値を示した。

この年代値の β 線計測法との食違いは、(a)前述の加速器法との測定可能年代の差によることと、(b)測定時の宇宙線などによるバックグラウンドが加速器法では0であること、(c)加速器法では標準炭素試料と交互に繰り返し測定することによる信頼性の高さによるのであろう。

このナウマンゾウの年代から、

◎ウルム最終氷河期のこの当時、日本列島と大陸との間に陸橋の存在があったかも知れないし、哺乳動物に限らず人類・文化の交流も示唆されるのではなかろうか、さらに

◎明言できることは、ナウマンゾウ化石と同一層準から出土する生活用具を使用していた人類（野尻湖人）は、旧人であった、

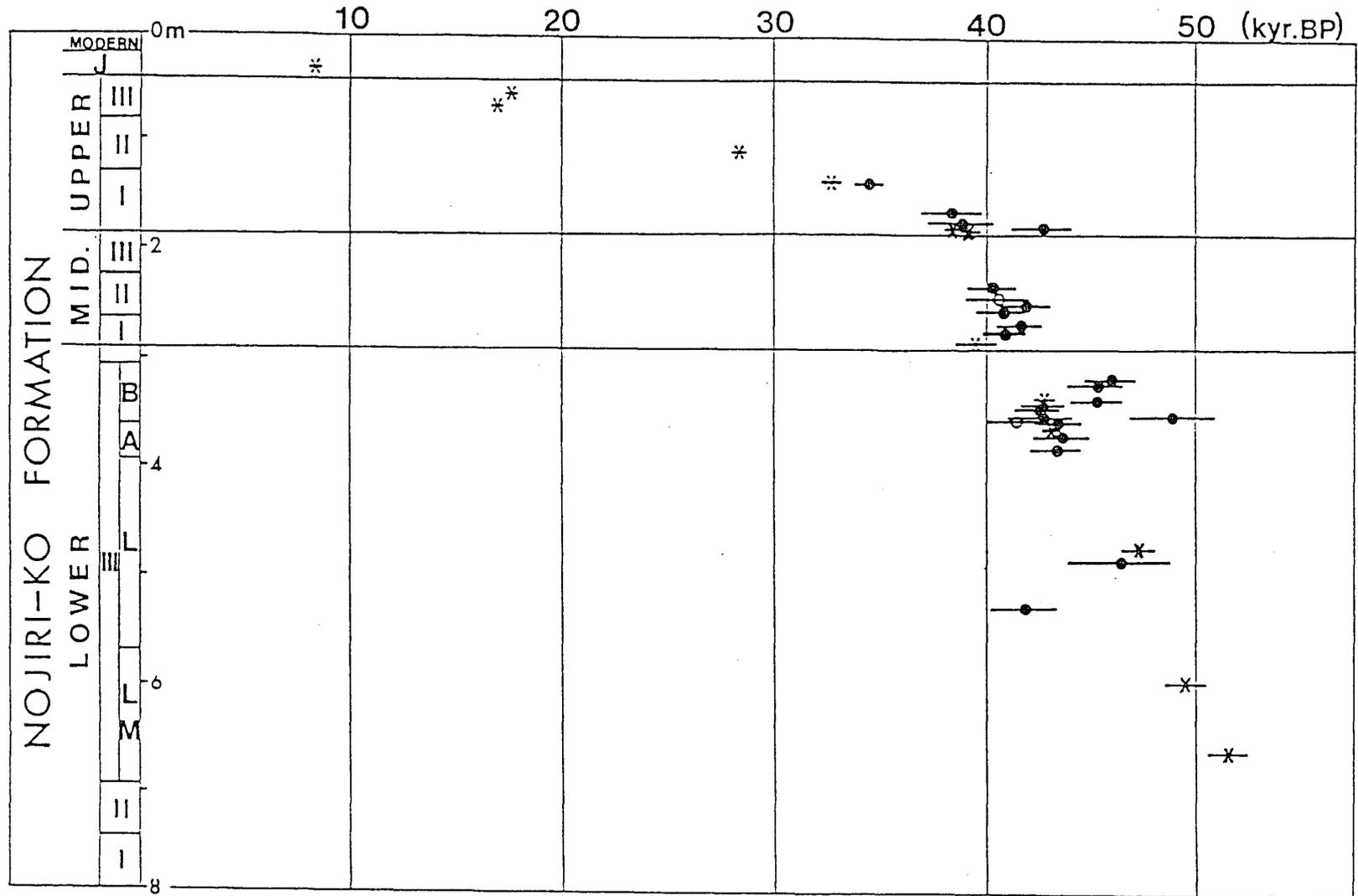
ことが結論される。

8. 関東地方のニホンジカの ^{14}C 年代

完新世の関東地方の貝塚遺跡から出土したニホンジカの骨試料から抽出したコラーゲンによる結果は表6に示した。これらの数千年程度の試料では、動物骨であってもG-collagenの含有量はすべて数%以上で、C/N比は表で見られるように3.0前後の値をとり、保存の良いものばかりであった。その年代値は5,100～2,800年BPで、縄文中期から後期にかけての値を示し、一般的に考古学でいわれている年代と良く一致した。

図1. 野尻湖層ナウマンゾウ・オオツノシカ・材化石のAMS¹⁴C年代の深度変化

Vertical variations in AMS ¹⁴C ages of Nauman's elephant, Yabe's giant deer and wood fossils from the Nojiriko formation, Japan



—●— Naumann's elephant - molar —○— Yabe's giant deer —*— Wood chip horn

表6. 関東地方貝塚遺跡から出土したニホンシカのコラーゲンの¹⁴C年代と $\delta^{13}\text{C}$ 値

試料 No.	採取場所	C/N比	¹⁴ C-Age	$\delta^{14}\text{C}$
			(Yr. BP)	(‰, PDB)
II-1	土浦市上高津貝塚	2.98	2,820±160	-24.0
NOS-8	野田市大崎貝塚	3.01	3,030±210	-22.2
B-77	岩槻市真福寺遺跡	2.84	3,160±170	-22.5
KS-2	千葉市木戸作貝塚	3.08	3,180±180	-21.9
B-15	千葉市築地台貝塚	3.04	3,430±280	-21.7
B-28	千葉市築地台貝塚	2.91	3,430±160	-22.0
B-200	市川市北台貝塚	3.03	5,090±170	-21.3

9. 哺乳動物化石コラーゲンの $\delta^{13}\text{C}$ からみた生息環境の推移

草食哺乳動物であるナウマンゾウ・オオツノシカ・ニホンシカの骨・歯・角の中には、生前に摂取した食資源の炭素同位体組成の記録がcollagenに残されている。さらに、これらの動物は草食動物であり、食資源は植物に限定される。

一方、植物の炭素安定同位体組成($\delta^{13}\text{C}$)は、大気 CO_2 を取り入れる光合成の過程で、気温による同位体効果(Park and Epstein, 1960; Sackett et al., 1965; Nakai, 1972)があることは、前述の如くよく知られている。すなわち、気温が高い時程植物は ^{13}C に富み、その $\delta^{13}\text{C}$ 値は大きくなる。したがって、化石の中に残されたcollagenの $\delta^{13}\text{C}$ 値を測定し、その ^{14}C 年代値のにもなう変化を調べることによって、当時の古気温の変動を追跡することが可能である。

さらに、動物が摂取した植物と骨や歯などに残るcollagenとの間の炭素同位体の差(分別、fractionation)は、

$$\text{草食動物の摂取した植物の } \delta^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{C} [\text{コラーゲン}] - 4.5 \text{ ‰} \text{ -----(1)}$$

最終氷河期中期の気温変化(野尻湖層のナウマンゾウ・オオツノシカから)

野尻湖層のナウマンゾウ臼歯及びオオツノシカ角から抽出したcollagenのうち、保存の良い試料のみについて、 $\delta^{13}\text{C}$ を測定した。その結果は表7に示され、その

Collagenの $\delta^{13}\text{C}$ (^{14}C 年代: 48,800~34,500年BP) = -22.1~-20.4‰であった。これらの値を(1)式により食資源の植物の値に換算すると、

植物の $\delta^{13}\text{C}$ (^{14}C 年代: 48,800~34,500年BP) = -26.6~-24.9‰となる。これらの $\delta^{13}\text{C}$ を年代に対しての変化であらわすと図2のようになる。すなわち、約5万年BPから3万5千年BPにかけて、摂取した植物の $\delta^{13}\text{C}$ 値はわずかながら上昇し、気温が上昇したことを物語っている。このことから、

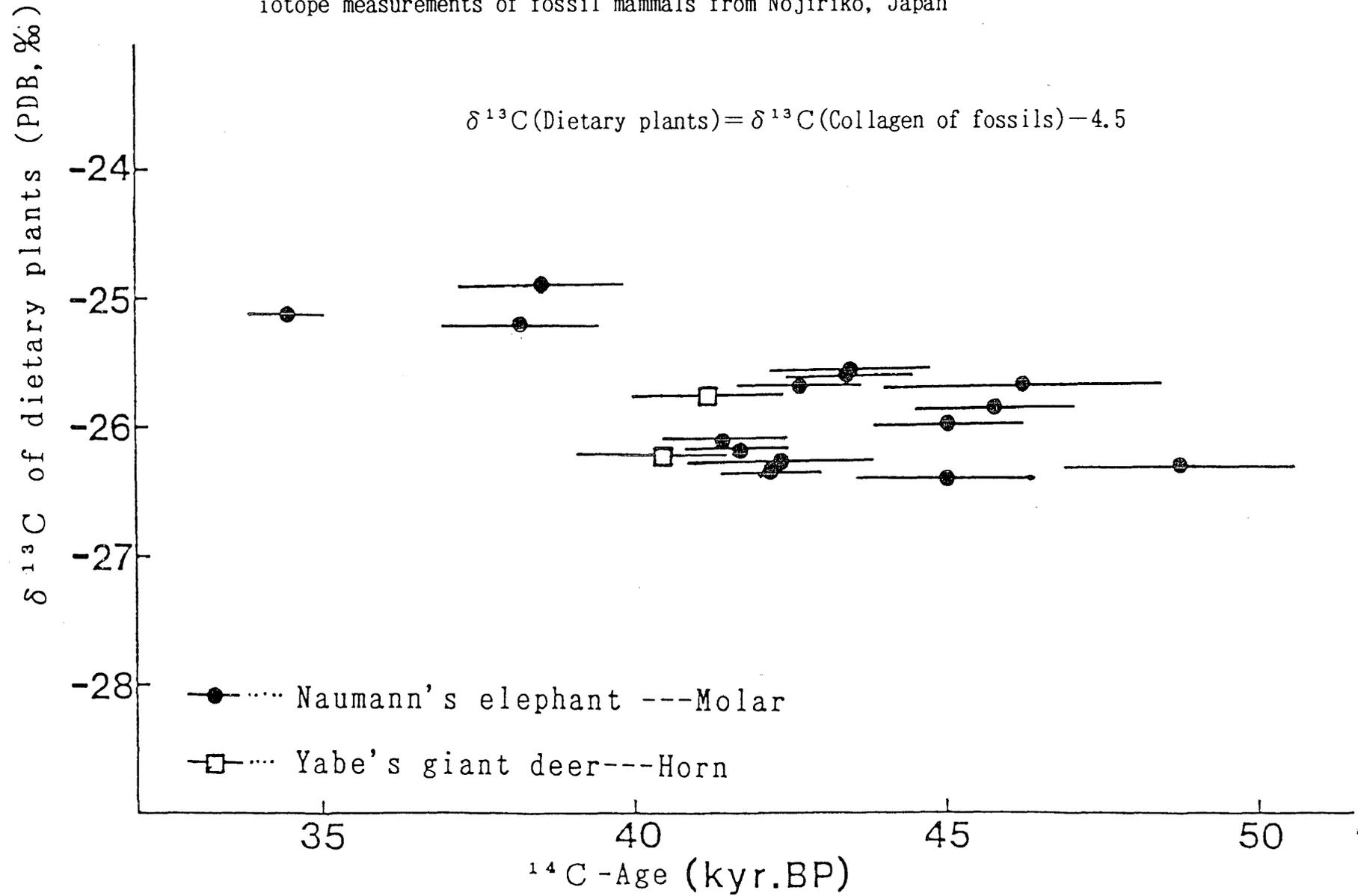
◎このナウマンゾウ、したがって野尻湖人が野尻湖周辺に住んでいた頃は、

表7. ナウマンゾウ臼歯（象牙質）、オオツノシカ角片のコラーゲンの $\delta^{13}\text{C}$ 値とそれらの ^{14}C 年代

層準	試料ナンバー	試料	含有量(G)	コラーゲン		^{14}C 年代 (yr. BP)	
				(mg)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)		
上部	I	T-57	ND	0.98	6.0	-20.4	38,820±1,580
		T-58	ND	0.77	5.1	-20.6	34,500±670
		T-59	ND	2.14	4.7	-20.7	38,310±1,400
		T-31	ND	1.30	7.1	-21.8	42,540±1,420
中部	II	T-53	ND	2.53	5.8	-22.0	40,770±1,200
		T-22	ND	1.54	6.0	-21.7	41,700±1,260
		T-54	DH	2.29	5.5	-21.7	40,560±1,500
部	I	T-19	ND	1.93	6.1	-22.1	40,860±1,170
		T-51	ND	1.36	5.6	-21.6	41,520±1,020
下部	B3	T-35	ND	2.88	4.7	-21.3	45,810±1,290
		T-49	ND	2.97	5.4	-21.9	45,120±1,350
	B2	A-20	ND	1.12	5.9	-21.5	45,100±1,190
		T-34	ND	1.96	6.0	-21.2	42,670±1,120
		T-48	ND	4.22	4.5	-21.9	42,250±990
	B1	L-16	ND	2.06	5.5	-21.8	42,420±1,500
		T-32	ND	0.70	5.2	-21.8	48,800±1,950
		T-44	ND	1.78	6.1	-21.1	43,350±1,160
		T-13	DH	3.68	6.1	-21.3	41,250±1,190
	A2	T-60	ND	1%以上	5.4	-21.1	43,520±1,340
III	下部	T-4	ND	1.70	6.0	-21.2	46,230±2430
	最下部	H-5	ND	0.55	6.4	-23.1	*39,180±1,370
↑ G-collagen含有量低く変質（表4参照）							

G:gelatin collagen, ND:ナウマンゾウ臼歯（象牙質），DH:オオツノシカ角片，含有率：wt%，*：ゼラチンコラーゲン含有率が0.7%未満で年代が不確かなもの

図2. 野尻湖層ナウマンゾウ・オオツノシカの摂取していた植物の $\delta^{13}\text{C}$ 値と ^{14}C 年代の関係
 Relationship between ^{14}C -ages and $\delta^{13}\text{C}$ of dietary plants obtained from carbon
 isotope measurements of fossil mammals from Nojiriko, Japan



亜氷期 (STADIAL) から寒さの“中休み”である亜間氷期 (INTERSTADIAL) にかけてであった。

◎さらに、最終氷期の WÜRUM 氷河期に亜間氷期のあったことも、この方法で再確認された。

完新世縄文最大海進期以降の気温変化 (関東地方遺跡のニホンシカから)

関東平野の貝塚遺跡から出土したニホンシカについても、同様に ^{14}C 年代測定に用いたと同じ collagen の $\delta^{13}\text{C}$ を測定した。その結果は表 6 に示した。すなわち、

Collagen の $\delta^{13}\text{C}$ (^{14}C 年代: 5,090~2,820 年 BP) = $-21.9\sim-24.0\%$
これを (1) 式により、食資源の植物の値に換算すると、

植物の $\delta^{13}\text{C}$ (^{14}C 年代: 5,090~2,820 年 BP) = $-26.4\sim-28.5\%$
となる。この $\delta^{13}\text{C}$ 値の年代による変化を示すと図 3 の如くである。この図からわかることは、約 5 千年 BP の最大海進期の末期から約 2 万 8 千年にかけて、摂取した植物の $\delta^{13}\text{C}$ 値は減少を続け、気温が低下し続けたことを示している。このことから、

◎縄文最大海進期以後、約 4 千年前頃に気温が急速に低下したと結論される。

◎この結論は、中井ら (1982) 及び Nakai et al. (1991) の沿岸海洋堆積物の研究結果と良く一致する。

以上のように、哺乳類とくに草食動物の骨・歯・角のコラーゲンの炭素同位体 (^{14}C , ^{13}C) を測定することにより、 ^{14}C 年代と環境変動を追跡できる可能性を見いだした。

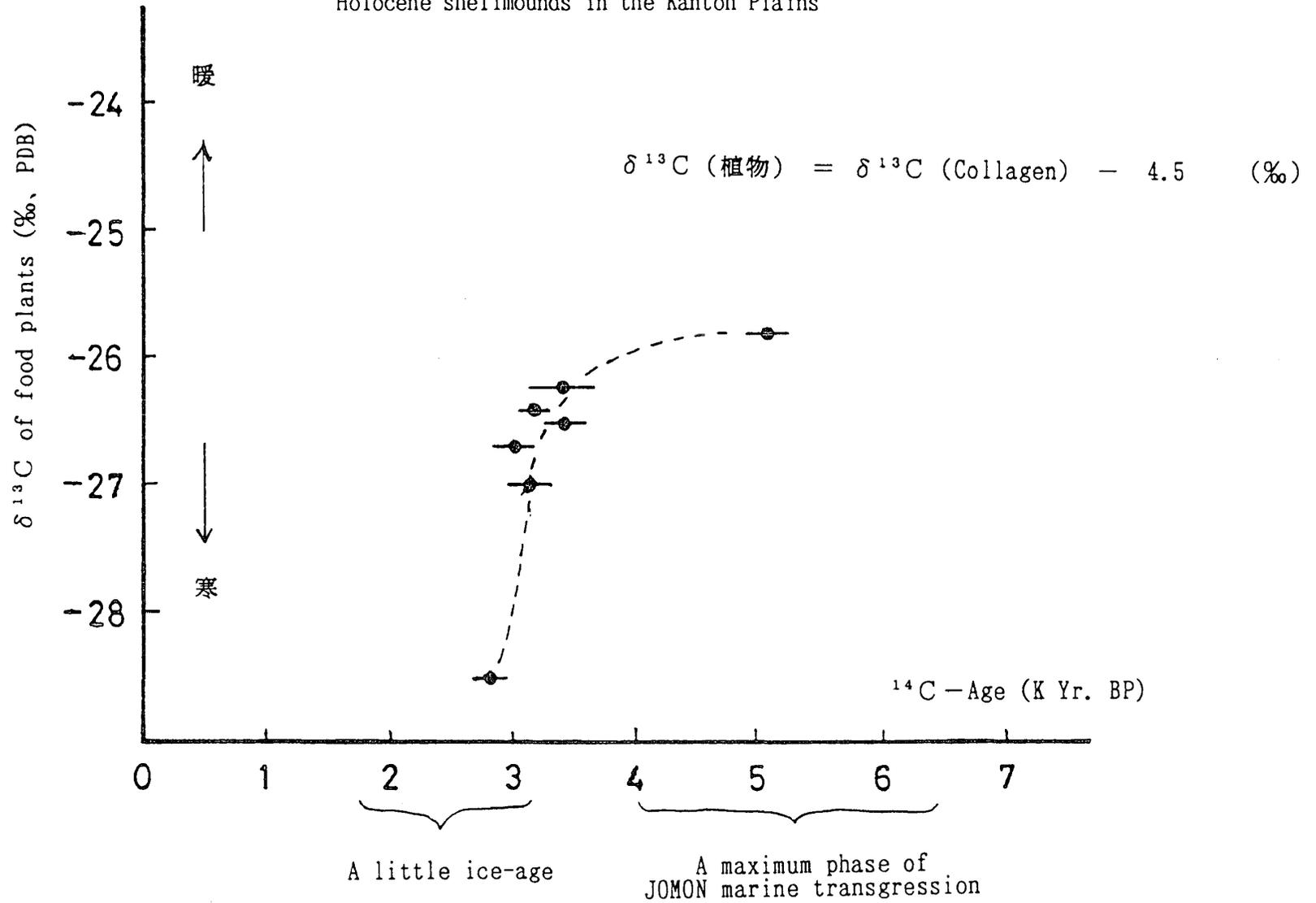
10. おわりに

以上述べてきたように、初頭に述べた“私の夢”は少しではあるが“正夢”になりつつある。そして、本稿の結論をまとめると、

- (1) 更新世末期・後期などの古い骨・歯・角試料のコラーゲンは、その含有量と C/N 比による変質と二次的有機物の汚染を検証しなければならない。そして、コラーゲンの含有量が 0.7% 以上で、C/N 比が 4 未満の試料についてのみ正しい ^{14}C 年代が得られる。
- (2) 野尻湖層のナウマンゾウ化石・オオツノシカ化石の年代、すなわちこれらの哺乳類動物が野尻湖周辺に生息していた年代は、WÜRUM 氷河期の真っ只中の ^{14}C 年代で約 5 万年前から 3 万 5 千年前であった。
- (3) 野尻湖人の人骨は発見されないが、彼らが野尻湖周辺に居住していたのは、(2) から推測して、約 5 万年前~3 万 5 千年前である。このことは、野尻湖人は新人ではなく“旧人”であったという重要な事実が明らかになった。
- (4) ^{14}C 年代測定に用いた同じコラーゲンの安定同位体 (^{13}C) の測定と ^{14}C 年代値から-----○野尻湖周辺のナウマンゾウ・オオツノシカや野尻湖人の住んでいた頃の気温変化は、わずかながら気温上昇期であった。
○野尻湖の試料から、約 5 万年前から 3 万 5 千年前にかけて、亜氷期か

図3. 関東平野貝塚遺跡から出土したニホンシカ化石から求めた食資源の $\delta^{13}\text{C}$ 値とAMS ^{14}C 年代との関係

Relationship between AMS ^{14}C ages and $\delta^{13}\text{C}$ of dietary plants of Sika deer (Cervus nippon) obtained from carbon isotope measurements of fossil mammals from Holocene shellmounds in the Kantoh Plains



ら亜間氷期への変化に相当する気温上昇がみられた。

○関東平野の貝塚遺跡から出土したニホンシカの ^{14}C 年代は、約5万年前から2万8千年前であり、その間の気温の低下が明らかに見いだされた。そして、その気温の低下は約4千年前に急速に起こった。

こと等々が明らかになった。

謝辞：本研究は、文部省科学研究費補助金 科学研究費重点領域研究(1)『先史モンゴロイド集団の拡散と適応戦略』——A O 3班「拡散集団の食生態と時空分布(同位体による古栄養学、AMS法による年代測定) [班代表者 中井信之] (課題番号：01643004, 02225105, 03209105)により行われた。また、野尻湖層の貴重な試料を提供して頂いた野尻湖発掘調査団、野尻湖博物館の皆さん、及び関東地方の貝塚からの試料を提供して頂いた御茶の水女子大学家政学部の松浦秀治教授に、心から感謝申し上げます。

引用文献

- 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, No.6, 45-54.
- Brown, W.N., George, M. Jr. and Wilson, A.C. (1979) : Rapid evolution of animal mitochondrial DNA. Proc. Natn. Acad. Sci. U.S.A., 76, 1967-1971.
- Donahue, D.J., Jull, A. J. T. and Zabel, T. H. (1984) : Results of Radioisotope measurements at the NSF-University of Arizona Tandem Accelerator Mass Spectrometer facility. Nucl. Instr. and Meth., 233(B), 162-166.
- DeNiro, M. J. and Epstein, S. (1980) : Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals. Geochim. et Cosmochim. Acta, 42, 495-506.
- 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 Institute, Washington, 1989-1990, Geophysical Laboratory, Washington, D.C., 115-118.
- Higuchi, R. G., Bowman, B., Freiberger, M., Ryder, O. A. and Wilson, A. C. (1984) : DNA sequences from the quagga, extinct member of the horse family. Nature, 312, 282-284.
- Johansen, O. S., Gulliksen, S. and Nydal, R. (1986) : $\delta\text{C}-13$ and diet: Analysis of Norwegian human skeletons. Radiocarbon, 28(2A), 754-761.
- Longinelli A. (1984) : Oxygen isotopes in mammal bone phosphate : A new tool for paleohydrological and paleoclimatological research. Geochim. et Co-

- smochim. Acta., 48, 385-390.
- 中井信之・太田友子・藤澤 寛・吉田正夫(1982) : 堆積物コアの炭素同位体比、C/N および Fe S₂含有量からみた名古屋港周辺の古気候、古海水準変動。 第四紀研究, 21, 169-177.
- Nakai N., Nakamura T., Kimura, M., Sakase T., Sato S. and Sakai A. (1984) : Accelerator Mass Spectrometry of ¹⁴C at Nagoya University. Nucl. Instr. and Meth., B5, 171-174.
- 中井信之・中村俊夫 (1988) : 放射性炭素年代測定法 (その応用) . 地質学論集, 29, 235-252.
- Nakai N., Nakamura T., Ohishi S., Baba N., Yoshioka S. and Ohta T. (1991) : Sea-level and climatic changes in the Holocene based on organic ¹³C/¹²C and AMS-¹⁴C age studies of columnar sediments. Abstract of 2nd CHINA-JAPAN JOINT SYMPOSIUM ON GEOCHRONOLOGY, COSMOCHRONOLOGY, AND ISOTOPE GEOLOGY (JAN. 7-10, 1991 in Guangzhou, China), 70-71.
- Nakamura T., Nakai N., Sakase T., Kimura M., Ohishi S., Taniguchi M. and Yoshioka S. (1985) : Direct detection of radiocarbon using accelerator techniques and its application to age measurements. Jpn. J. Appl. Phys., 24, 1716-1723.
- 中村俊夫・中井信之(1992) : 本冊子
- 中村由克・野尻湖発掘調査団(1990) : 野尻湖立が鼻遺跡の旧石器文化と古環境。 第四紀研究, 28, 235-252.
- 野尻湖地質グループ(1980) : 野尻湖とその周辺の地質(1976-1978). 地質学論集, 19, 1-31.
- (1984) : 野尻湖の層序——野尻湖とその周辺の地質 その3(1979-1983). 地団研専報, 27, 1-21.
- (1987) : 野尻湖発掘とその周辺の地質 その5(1984-1985). 地団研専報, 32, 1-21.
- (1990) : 野尻湖発掘とその周辺の地質 その6(1986-1988). 地団研専報, 37, 1-13.
- 野尻湖発掘調査団 (1990) : 野尻湖発掘地の地質層序と古環境。 地団研専報, 37, 161-178.
- Park, R. and Epstein, S. (1960) : Carbon isotope fractionation during Photosynthesis. Geochim. et Cosmochim. Acta, 21, 110-126.
- Sackett, W. M., Eckelman, W. R., Bender, M. L. and Allan, W. H. Be. (1965) : Temperature dependence of carbon isotope composition in marine plankton and sediments . Science, 148, 235-237.
- Schoeninger, M. J. and DeNiro, M. J. (1984) : Nitrogen and carbon isotopic compo-

- sition of bone collagen from marine and terrestrial animals. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 48, 625-639.
- Tuross, N., Fogel, M. L. and Hare, P. E. (1988) : Variability in the preservation of the isotope composition of collagen from fossil bone. *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 52, 929-935.
- van der Merwe, N. J., and Vogel, J. C. (1978) : C-13 content of human collagen as a measure of prehistoric diet in woodland North America. *Nature*, 276, 815-816.

AMS RADIOCARBON AGES AND ENVIRONMENTAL CHANGES DEDUCED FROM ^{14}C AND ^{13}C OF COLLAGEN EXTRACTED FROM MAMMAL FOSSILS EXCAVATED NOJIRIKO FORMATION AND THE KANTOH PLAINS

Nobuyuki NAKAI *

Yoko ARITA and Ikuko MORI **

Tadao KAMEI, Masahiko AKIYAMA and Ken SAWADA ***

- *) Dating and Materials Research Center, Nagoya University & Department of Earth Sciences, Nagoya University. Chikusa, Nagoya 464-01, Japan
- ***) Department of Earth Sciences, Nagoya University. Chikusa, Nagoya 464-01, Japan
- ***) Department of Geology, Shinsyu University. 3-1-1 Asahi, Matsumoto 390, Japan

Radiocarbon (^{14}C) and ^{13}C (Stable carbon isotope; $\delta^{13}\text{C}$) were determined for collagens of Naumann's elephant (*Palaeoloxodon naumanni*) and Yabe's giant deer (*Sinomegaceros yabei*) fossils from the Upper Pleistocene Nojiriko Formation and Sika deer (*Cervus nippon*) fossils from the Holocene Shellmounds of the Kantoh Plains. ^{14}C measurement of collagens extracted from mammal molar teeth, tusks, bones and horns has been done by Tandetron Accelerator Mass Spectrometer at the Dating and Materials Research Center, Nagoya University, Nagoya, Japan.

Collagens were extracted from fossil samples by pretreatment and HCl-demineralization following to gelatinization process, and two kinds of collagens, HCl-soluble and -insoluble gelatin collagen, can be obtained. The two kinds of collagens extracted from the same sample coincide well for respective values of C/N ratio, $\delta^{13}\text{C}$ and radiocarbon age. The both collagens, therefore, can be used for the radiocarbon age determination and the ^{13}C -environmental analysis.

The radiocarbon age of well-preserved molar, tusk and horn samples containing more than 0.7% (C/N ratios of these samples show 3.0 to 3.9 without exception) closely coincides with that of wood fossils from the same horizon. On the other hand for the poorly preserved collagens containing less than 0.7% having larger C/N ratios than 4.0, the ^{14}C dating indicates the younger age in 5 to 10 thousands years compared with that of wood fossils which is well preserved, showing generally reliable ^{14}C age. So it can be said that ① most molars of Naumann's elephant fossils and most horns of Yabe's

deer fossils are reliable for the ^{14}C age determination, resulting in reasonable ^{14}C ages, ② all the tusks of elephant samples and bones of deer samples are not reliable, showing too young ages, and ③ in the case of Sika deer (*Cervus nippon*) fossils from the Holocene, all and both horns and bones are well-preserved to determine the ^{14}C age.

Using only well-preserved mammal molar, horn and bone samples their ^{14}C ages and $\delta^{13}\text{C}$ values have been analysed and the following results were obtained in the present study.

For Nojiriko samples,

- (1) The ^{14}C ages of Naumann's elephant and deer fossils range from 50×10^3 to 35×10^3 Yr. BP.
- (2) Domestic stone implements belonging to the paleolithic man occur in the Nojiriko formation where the Naumann's elephant and deer fossils can be found. Therefore, it can be concluded from the ^{14}C ages of mammal fossils that the paleolithic man so called "Nojiriko man" is not a Neanthropic man (*Neanthrope*; *Homo sapiens sapiens*) but a Paleo-man (*Paleoanthrope*; *Homo sapiens neanderthalensis*).
- (3) A rising trend of the atmospheric temperature from 50 thousands to 35 thousands years B.P. could be proved by $\delta^{13}\text{C}$ measurements and ^{14}C ages of the collagens extracted from the Naumann's elephant and deer fossils. This temperature-rising trend corresponds to a temperature increase of "GLACIAL STADIAL" to "INTERGLACIAL" during the last Glacial Age, the WÜRME Glacial Age.

For the Kantoh Plain samples.

- (1) The ^{14}C ages of Sika deer (*Cervus nippon*) fossils range from 5,090 Yr. B. P. to 2,820 Yr. B. P.
- (2) A dropping trend of the temperature could be found from 4,000 to 3,500 Yr. B. P. in the Kantoh Plains based on $\delta^{13}\text{C}$ measurements and ^{14}C ages of the collagens from Sika deer fossils.