

炭化物の ^{14}C 年代測定のための前処理過程の化学的解明 —和歌山県根来寺坊院跡から出土した炭化米の分析—

富山 慎二¹⁾・南 雅代²⁾・中村 俊夫²⁾・金原 正明³⁾

00 ●キーワード：炭化物 (charcoal), ^{14}C 年代測定 (radiocarbon dating), 化学前処理 (chemical pretreatment) ABOx処理 (ABOx treatment)

1. はじめに

遺跡から出土する植物遺体は、多くは炭化物として得られる。これは、植物体を構成するセルロースやデンプンなどの多糖類やタンパク質は、埋没中に土壌微生物によって分解されてしまっていて残存しにくいのに対し、炭化物は、熱によって多糖類などが脱水縮合反応を起こして生じた多環芳香族化合物が主で、化学的に安定であり (e.g. Goldberg: 1985), 土壌埋没下においても分解されにくいからである (e.g. Czimczik et al.: 2005; Preston and Schmidt: 2006)。したがって、遺跡から出土する炭化物は $\delta^{13}\text{C}$ や $\delta^{15}\text{N}$ といった安定同位体比の研究や ^{14}C 年代決定に多く用いられている (e.g. String et al.: 2013)。

特に、稲作が盛んな日本では、弥生時代以降、考古遺跡から炭化米が出土することが多く、 ^{14}C 年代決定のほか、稲作文化の起源・伝播を探るための有用な試料としても用いられている。米は約 70% のデンプンと約 7% のタンパク質から構成されており、加熱すると還元糖とアミノ化合物の脱水縮合反応 (メイラード反応) により、縮合環構造を持つ高分子多環芳香族化合物のメラノイジン (Maillard: 1912) を生成する。

熱を受けて形成したばかりの炭化物は、化学的に安定

な多環芳香族化合物が主成分であるが、多環芳香族化合物以外にも、被熱の温度が低く、多環になっていない反応中間成分、および熱をあまり受けず、変質しなかったセルロースなどの脂肪族化合物等を含んでいる (Bird and Ascough: 2012)。多環になっていない反応中間成分や脂肪族化合物は、比較的低分子で親水性に富むため、多環芳香族化合物に比べて化学的に安定とは言えず、埋没中に続成作用を受けやすく、外来有機物による汚染を受けやすい。さらにまた、埋没している炭化物は、土壌中のフミン酸を取り込むうえに、炭化物そのものも腐植化するため (Cohen-Ofri et al.: 2006), さまざまな成分が混ざった複雑な化学構造・化学組成を持つと考えられる。したがって、炭化物の ^{14}C 年代測定を行う場合には、外来有機物を確実に除去し、化学的に安定な成分のみを抽出する化学処理を行う必要がある。ここで、主要な外来有機物は、炭化物が埋没している周囲の土壌由来のフミン酸である。フミン酸は有機物が分解されて生成される腐植物質のうちアルカリ可溶性成分であり、 $-\text{OH}$ 基や $-\text{COOH}$ 基といった親水性の高い置換基を多く持つ無定形高分子化合物である (Cohen-Ofri et al.: 2006; String et al.: 2013)。そのため、フミン酸は土壌中の水とともに移動することで、炭化物に取り込まれ ^{14}C 年代値をずらす要因となる。したがって、炭化物の信頼性の

¹⁾ 名古屋大学 大学院環境学研究科 〒464-8602 愛知県名古屋市千種区不老町 現 日立ハイテクノロジーズ

²⁾ 名古屋大学 宇宙地球環境研究所 〒464-8601 愛知県名古屋市千種区不老町

³⁾ 奈良教育大学 理科教育講座 〒630-8528 奈良県奈良市高畑町

ある ^{14}C 年代値を得るためには、化学処理において、フミン酸、ならびに熱分解が不十分で不安定な成分を的確に除き、高分子であり親水性も低く、化学的に安定な多環芳香族化合物のみを得ることが重要である。

炭化物から汚染を除去する方法としては、酸-アルカリ-酸 (Acid-Base-Acid: ABA) 処理 (Olson and Broecker: 1958) が広く行われている。ABA 処理法は、はじめの酸処理で可溶性の炭酸塩その他の塩を除去した後、次のアルカリ処理でフミン酸を除去し、最後の酸処理でアルカリ処理の間に溶存した二酸化炭素を除去する前処理法である。しかし、近年、Bird et al. (1999) において、ABA 処理の最後の酸処理を二クロム酸カリウム溶液による酸化処理に置き換えた酸-アルカリ-酸化処理 (Acid-Base-Oxidation: ABOx 処理)、さらにその後、段階的加熱 (Stepped Combustion: SC) 処理を行う ABOx-SC 処理が提案され、炭化物の化学前処理法として広まりつつある (e.g. Turney et al.: 2001, Bird et al. 2002, Douka et al.: 2010, Wood et al.: 2012)。実際に、2 万年を超える古い炭化物の場合、ABOx-SC 処理を行うと、ABA 処理を行った場合よりも古い ^{14}C 年代が得られるという報告がなされていることから (e.g. Brock and Higham: 2009, Tomiyama et al.: 2016)、ABA 処理では炭化物から汚染を完全に除去出来ない場合があるのに対し、ABOx-SC 処理では効率的に外来炭素成分が除去可能され、より信頼性のある ^{14}C 年代が得られると考えられる。しかし、ABOx 処理が有効とされつつも、その有効性についての議論は十分になされているとは言えない。それは、有効性の検討のためには、 ^{14}C 年代が絶対的に明らかな試料を分析する必要があるが、このような試料を見つけ出すことが難しいこと、また、化学処理によりどのような外来成分が除去され、どのような成分が残存しているのかが明らかにされていないことに起因している。

そこで、本研究においては、和歌山県根来寺坊院跡から出土した、炭化年代が明らかな炭化米試料を用い、化学前処理によってどのような成分が除去され、どのような成分が残存しているのかを明らかにするために、各化学処理後の試料に対し、原子数比 O/C 値ならびに H/C 値を測定して化学組成の変化を、赤外吸収スペクトルを

観測して化学構造の変化を調べた。この試料は、比較的年代が新しく、 ^{14}C 年代に対する ABOx 処理や SC 処理の有効性を検証するためには必ずしも適切とは言えないが、何より、年代が既知である上に、適度に埋没土壌の汚染の影響を受け、外来有機物も含んでいるため、各化学処理による化学組成・化学構造の変化の様子を追跡するには十分であると考えられる。外来炭素の汚染を全く受けていない試料として、現生米を実験室内で加熱して炭化米を作成し、各化学処理による化学組成・化学構造の変化を比較するための試料として用いた。

2. 試料

用いた試料は、天正 13 年 (AD 1585) の焼き討ちによって焼失したとされている和歌山県根来寺坊院跡から出土した炭化米 (以下、考古試料と記す)、ならびに現生の米を実験室のマッフル炉内で加熱した炭化米 (以下、現生試料と記す) である。

2.1. 考古試料

2004 年の岩出町教育委員会による和歌山県根来寺の発掘調査により、根来寺坊院跡内 (遺跡番号 16) の SX-02 (土蔵跡) から出土した炭化米を用いた (岩出町教育委員会: 2004)。SX-02 遺構内の上層には、土蔵跡建物廃絶後、地下部に掻き込まれた第 3 層黒褐色焼土 (天正 13 年の豊臣秀吉による焼き打ちの際の兵火による) が堆積している。下層は、土蔵焼失直後に土蔵内部のものなどが落下して堆積した層と考えられる。本炭化米は、地下部の床面直上の炭化した穀物層や布塊層が折り重なるように堆積した箇所から得られたものである。土蔵跡からは、炭化米の他、大麦、小麦、ヒエ、粟、味噌とおぼしき炭化物も発掘されており、火災前に納められていたものと考えられる。炭化米試料には粳殻付きのものが含まれており (図 1)、粳ずりされない状態の米が加熱されて炭化したものと考えられる。

2.2. 現生試料

2011 年愛知県豊田市産の稲穂を用い、粳殻付きの状態での稲を採取した。考古試料の比較試料としては、考古試料が受けた被熱状態と同じ条件で炭化させたものを用

いるべきであるが、被熱温度や時間等、被熱の詳細は明らかでないため、本研究においては現生米を6つの異なる温度で1時間加熱した試料を作成し、考古試料と比較することにした。籾殻付きの状態の稲を適量、石英ビーカーに入れ、マッフル炉で200℃、250℃、270℃、300℃、400℃、500℃まで昇温し、それぞれの加熱温度で1時間保持して、炭化させた(図1)。

3. 測定方法

3.1. 試料の化学前処理

考古試料は超純水(Milli-Q Gradient A10)を用いて超音波洗浄することで試料表面に付着した物質を除去し、乾燥した後にメノウ乳鉢で粉砕した。粉砕した試料は2つに分け(Series 1とSeries 2)、それぞれ別に化学処理を行った。現生試料は、炭化した試料をメノウ乳鉢で粉砕した。

各試料を4分画し、その内の1分画は化学処理を行わず、残り3分画にはそれぞれ酸処理のみ(A処理)、酸-アルカリ-酸処理(ABA処理)、酸-アルカリ-二クロム酸カリウム溶液処理(ABO_x処理)の3つの化学処理を行った。A処理は1.0 mol/L-HCl(12時間)、ABA処理は1.0 mol/L-HCl(12時間)・1.0 mol/L-NaOH(1時間)・1.0 mol/L-HCl(12時間)、ABO_x処理は1.0 mol/L-HCl(12時間)・1.0 mol/L-NaOH(1時間)・0.1 mol/L-K₂Cr₂O₇/2.0 mol/L-H₂SO₄(20時間)で行った(以下、ABO_x処理における二クロム酸カリウム溶液による処理をO_x処理と記す)。各溶液による処理は60℃の加熱下で行い、種類の異なる溶液に移る際にはMilli-Q超純水で4回洗浄を行った。各処理の全行程が終了後に、Milli-Q超純水で4回洗浄し、中性になったことを確認してから80℃で乾燥した。

NaOH処理時に黒褐色に呈色した上澄みを別の遠沈

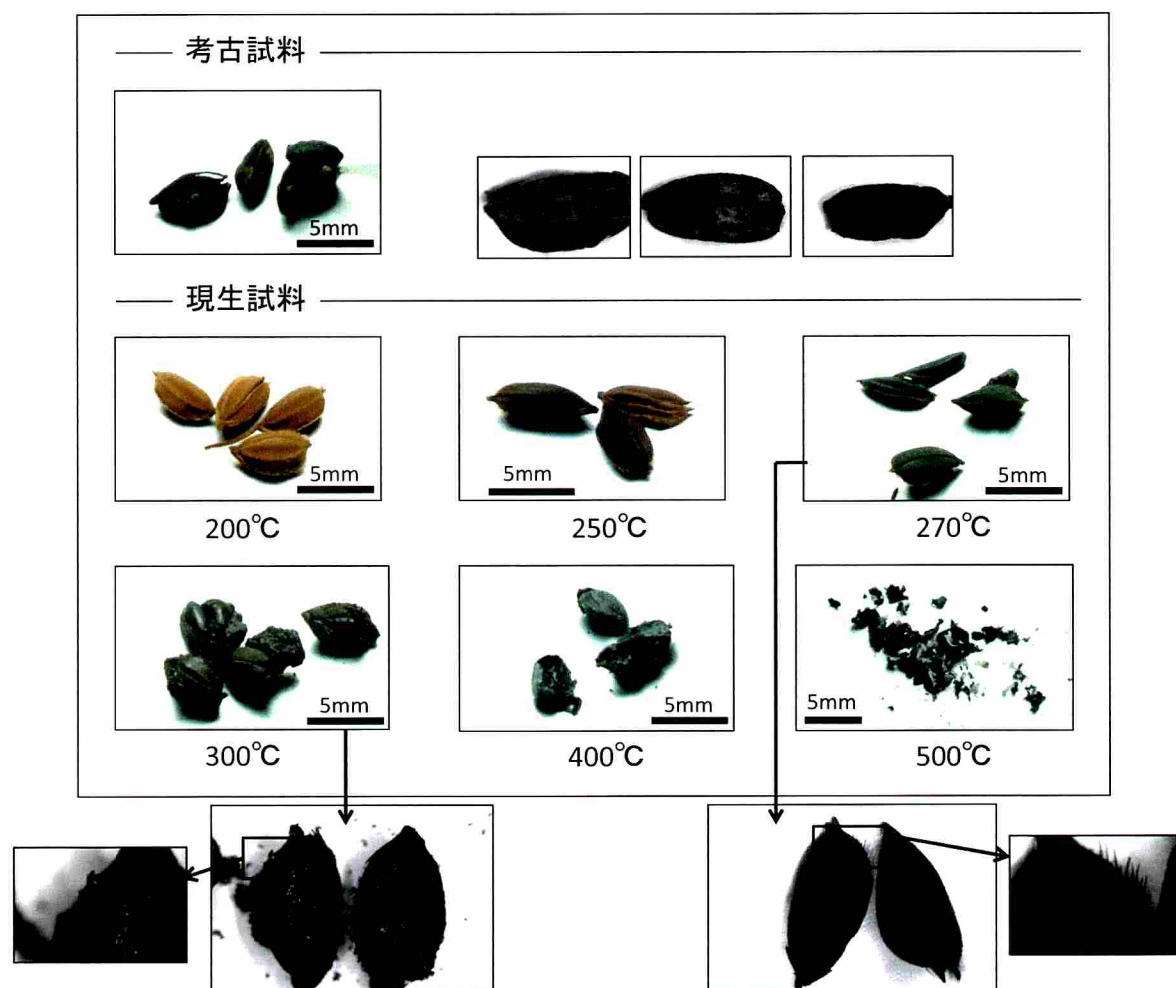


図1 現生試料と考古試料の試料写真

Fig. 1 Photos of modern and archeological charred rice samples

管に移し、そこに 6.0 mol/L-HCl を加えアルカリ抽出成分を沈殿させた。この溶液を遠心分離した後に、凍結乾燥し、粉末状のアルカリ抽出成分を得た。

3.2. フーリエ変換赤外吸収スペクトル

試料と KBr プレートをもノウ乳鉢で粉碎し均一化した。この粉末から錠剤を作成し、Perkin Elmer 社製の Spectrum 2000 で赤外吸収スペクトル（以下、IR スペクトルとする）を観測した。波数領域は 350–7800 cm^{-1} 、積算回数は 50 回である。

3.3. 元素分析

C・H 分析には試料約 1–2 mg をスズカップに、O 分析には試料約 1 mg を銀カップにそれぞれ秤量し、大気を除きながら包み、分析試料とした。各分析試料を Elementar 社製の vario EL cube により、C・H ならびに O の含有量を測定した。標準物質として、C・H 分析にはスルファニルアミド（分子式： $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、C 含有率：41.85%、H 含有率：4.68%）、O 分析には安息香酸（分子式： $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 、O 含有率：26.2%）を用いた。試料中の各元素の含有量から、原子数比 H/C 値および O/C 値を算出した。

3.4. ^{14}C 年代測定

化学処理後の炭化米試料を約 2–3 mg 秤量し、9 mm ϕ の石英管に酸化銅、銀線、還元銅とともに入れ、真空引きをした後、封管した。これをマッフル炉にて 900 $^{\circ}\text{C}$ で 4 時間加熱してガス化した。段階的加熱を行なう試料は、試料、石英綿、銀線を中心に詰めた 6 mm ϕ の石英管を 9 mm ϕ の石英管に入れ、真空引きをした後、封管した（図 2）。これをマッフル炉にて 630 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間加熱した

後、ガラス真空ラインに導入し、液体窒素、エタノール/液体窒素、n-ペンタン/液体窒素の冷媒を用いて CO_2 を回収した。その後、再び封管して、マッフル炉にて 900 $^{\circ}\text{C}$ で 4 時間加熱してガス化し、再度、ガラス真空ラインに導入して、同様にして CO_2 を回収した。これらの試料 CO_2 ガスを、触媒の鉄と水素とともに封管し、650 $^{\circ}\text{C}$ で 6 時間加熱させ、グラファイトを作成した（Minami

et al.: 2013）。試料グラファイトの ^{14}C 測定は、名古屋大学年代測定総合研究センター（現：名古屋大学宇宙地球環境研究所年代測定研究部）のタンデトロン加速器質量分析計で行った（Nakamura et al.: 2004）。標準物質としては、シュウ酸（NIST SRM4990）を、ブランク試料としては ^{14}C が検出限界以下である木片試料 Aso-3（年代値：133 ka）を用いた。 ^{14}C 年代値の暦年校正には IntCal13 に基づく OxCal4.2 を用いた（Bronk Ramsey: 2009, Reimer et al.: 2013）。

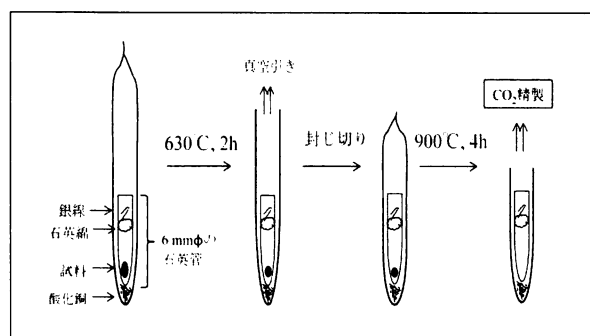


図 2 試料の段階的加熱のスキーム

Fig. 2 Scheme of stepped combustion of samples

4. 結果

4.1. 炭化米の形状

4.1.1. 現生試料

200 $^{\circ}\text{C}$ で加熱した試料は明るい茶色を示し、明らかに炭化不足であり、250 $^{\circ}\text{C}$ で加熱した試料も、茶色がかっていて炭化が不十分であると観察された（図 1）。270 $^{\circ}\text{C}$ から炭化が進み、黒色に変化し、試料の中には籾殻が開いたものが見られた。270 $^{\circ}\text{C}$ までは、籾の表面にふ毛が観察できた。300 $^{\circ}\text{C}$ からは、籾殻の内部が膨れ上がりはじめ、稲の形状を保持できなくなり、500 $^{\circ}\text{C}$ で加熱した試料は粉々でもとの形を留めていなかった。400 $^{\circ}\text{C}$ 以上で加熱した試料は有機質成分の大部分が分解したと考えられ、残存した試料には籾殻中に含まれる無機質成分の線状の白い灰が確認された。400 $^{\circ}\text{C}$ ならびに 500 $^{\circ}\text{C}$ で加熱した試料は考古試料とは明らかに形状が異なり、対照試料として不適であると判断し、後述する分析の対象からは除外した。

4.1.2. 考古試料

考古試料は黒色を示し、籾殻が開いているものも見ら

れたが、300℃、400℃で加熱した現生試料のように米粒が膨れ上がって籾殻の外に出るようなことはなかった。表面のふ毛は認められなかったが、色、形状から、270℃で加熱した現生試料に最も類似する結果となった。

4.2. 化学処理による試料の質量損失

化学処理における試料の質量損失の結果を表1に示す。質量損失率は、化学処理における試料の損失量を処理前後の試料の質量から算出し、百分率で示した。

4.2.1. 現生試料

250℃で加熱した試料では、試料の86%がA処理の段階で溶解した。ABA処理においては試料の89%の質量が、そしてABOx処理においては試料の95%の質量が減少し、白い線状の灰分が残存した。籾の表面のふ毛はSiO₂が主成分であるので、白い線状の灰分はSiO₂であると考えられる。270℃で加熱した試料では、ABA処理の質量損失率は72%、ABOx処理の質量損失率は

78%であった。300℃で加熱した試料では、すべての化学処理による質量損失率が20%前後と低く、試料の溶解ははじめのA処理でのみ行われ、後続するNaOH処理やOx処理では試料の溶解はほとんど行われなかったことがわかる。現生試料については、炭化温度が高いほど化学処理による質量損失率が減少し、化学処理後の試料中の炭素含有量が高くなった。これは、Preston and Schmidt (2006) が示すように、炭化物は高温で生成したもののほど、化学的により安定であることを示している。ABA処理後およびABOx処理後の試料のC含有量は、250℃で加熱した試料では50%以下、270℃で加熱した試料では54–60%、300℃で加熱した試料では60–63%と、加熱温度が高くなるにつれて高くなる傾向が見られた。

4.2.2. 考古試料

考古試料については、A処理の質量損失率は19% (Series 1) であり、300℃で加熱した現生試料が示す値

表1 炭化米試料の元素組成
Table 1 Elemental composition of charred rice samples before and after chemical treatments.

試料	化学処理	試料損失率 (%)	元素組成				
			C(%)	H(%)	O(%)	H/C	O/C
現生試料 (200℃)							
	なし	—	41.8	6.7	49.8	1.90	0.89
現生試料 (250℃)							
	なし	—	44.3	6.2	46.8	1.66	0.79
	A	86	46.5	5.9	33.0	1.51	0.53
	ABA	89	49.6	6.8	40.7	1.62	0.62
	ABOx	95	—	—	—	—	—
	アルカリ抽出成分	—	25.2	2.9	14.0	1.35	0.42
現生試料 (270℃)							
	なし	—	49.8	5.6	39.7	1.33	0.60
	A	49	55.3	5.5	33.1	1.18	0.45
	ABA	72	60.4	5.6	34.6	1.10	0.43
	ABOx	78	54.0	5.2	39.5	1.14	0.55
	アルカリ抽出成分	—	37.8	3.8	21.6	1.19	0.43
現生試料 (300℃)							
	なし	—	56.9	3.9	29.0	0.81	0.38
	A	20	55.1	3.6	29.4	0.79	0.40
	ABA	19	63.4	4.7	31.4	0.88	0.37
	ABOx	23	60.1	4.3	37.6	0.85	0.47
	アルカリ抽出成分	—	14.0	1.6	8.0	1.32	0.43
考古試料							
Series 1	なし	—	51.7	4.5	34.6	1.04	0.50
	A	19	59.9	4.3	33.9	0.85	0.42
	ABA	23	63.9	3.7	29.2	0.68	0.34
	ABOx	78	68.8	2.5	24.4	0.43	0.27
Series 2	ABA	39	61.6	4.1	26.5	0.78	0.32
	ABOx	55	64.7	2.8	18.1	0.52	0.21
	アルカリ抽出成分	—	22.5	2.0	20.0	1.05	0.67

に近かった。ABA 処理の質量損失率は Series 1, Series 2 の試料がそれぞれ 23%, 39%であるのに対し, ABOx 処理の質量損失率は 78%, 55%と, ABOx 処理の場合にいずれの場合も高い結果を示した。このことより, Ox 処理において, NaOH 処理で除去できない成分が溶出したことが示唆される。

ABA 処理後および ABOx 処理後の試料の C 含有量は 62–69%であり, 300°C で加熱した現生試料の値に最も近い結果となった。¹⁴C 年代測定用の炭化物試料としては, ABA 処理あるいは ABOx 処理後, 50%以上の C 含有量を示すことが必要とされるが (Rebollo et al.: 2011), 本試料はこの条件を満たしていることがわかる。

4. 3. 赤外吸収スペクトル

IR スペクトルのバンドの帰属を表 2 に示す。試料の波数領域 400–2000 cm^{-1} における IR スペクトルを図 3 に示す。

4. 3. 1. 現生試料

加熱温度が高くなるにつれて, 1030–1160 cm^{-1} の吸収の強度は減少し, 1600 cm^{-1} と 1700 cm^{-1} の吸収強度

表 2 IR スペクトルのバンドの帰属

Table 2 Assignment of IR absorption spectra

Wavenumber(cm^{-1})	Assignment
1715	C=O stretching in COOH
1605	Ionized carboxyl groups
1600–1562	C=C vibrations of aromatic structures
1510	Lignin
1450	Aliphatic CH deformation
1380	COO
1270–1250	O-H deformation in COOH
1220–1200	Aromatic C-O
1030–1160	Aliphatic ether C-O- and alcohol C-O stretching
460,796,1038,1093	Silica in soil

Ascough et al.(2011), Uzunova et al.(2010), Yizhaq et al.(2005) をもとに作成

は増加する傾向が見られた。前者の IR スペクトルは脂肪族化合物の C-O-C, およびアルコール類の C-O の伸縮振動に帰属し, デンプン, セルロースやリグニンに依るものである。一方, 後者の吸収スペクトルは芳香族環の C=C の伸縮振動とカルボキシル基の C=O の伸縮振動に帰属し, カルボキシル基を伴った芳香族環の構造を持つ成分に依るものである (Ascough et al.: 2011, Rebollo et al.: 2008)。この加熱温度による IR スペクトルの変化は, デンプンやセルロースといった脂肪族化合

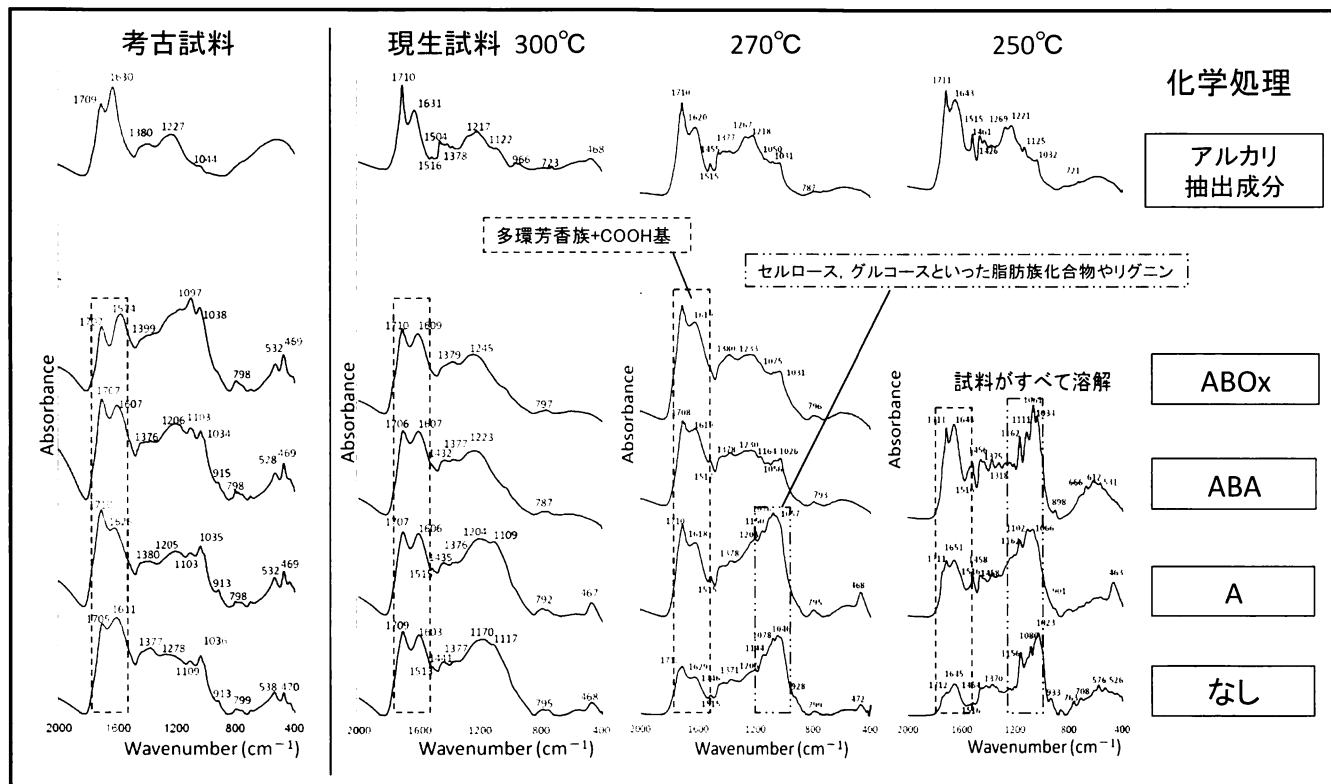


図 3 現生試料と考古試料の化学処理後の IR スペクトル

Fig. 3 IR spectra of archeological and modern charred rice samples after each chemical treatment

物やリグニンが熱分解され、多環芳香族化合物へ変化する過程を表している。

250℃で加熱した試料では、1030–1160 cm^{-1} の吸収の強度が顕著に観測された。A 処理後の試料では、化学処理を行っていない試料に対し、1510 cm^{-1} 、1600 cm^{-1} 、1700 cm^{-1} の吸収の強度が相対的に増加した。この 1510 cm^{-1} はリグニンの C=C の伸縮振動に帰属する (Ascough et al.: 2011; 栗山, 1979)。ABA 処理後の試料では、A 処理後の試料と同様に、リグニン由来の吸収とカルボキシル基を伴う芳香族化合物の吸収が観測された。ABOx 処理後、試料の有機質成分はすべて分解されたために、IR スペクトルの観測は行うことができなかった。

270℃で加熱した試料では、250℃と同様に 1030–1160 cm^{-1} の吸収と 1600 cm^{-1} と 1700 cm^{-1} の吸収が観測された。A 処理後の試料では、化学処理を行っていない試料に比べて、1510 cm^{-1} 、1600 cm^{-1} 、1700 cm^{-1} の吸収の強度が相対的に増加し、同時に 1030–1160 cm^{-1} の吸収が観測され、250℃の試料の時と同様の変化が確認された。ここで、250℃の試料とは異なる点として、A 処理後の試料では、1600 cm^{-1} と 1700 cm^{-1} のカルボキシル基を伴う芳香族化合物の吸収の強度が 1030–1160 cm^{-1} と比べ相対的に大きくなっている。ABA 処理後では、処理前に比べて 1030–1160 cm^{-1} の吸収の強度が減少し、1600 cm^{-1} と 1700 cm^{-1} の吸収の強度が増加した。さらに、カルボキシル基の O-H の変角振動 (Ascough et al.: 2011) ならびに芳香族化合物の C-O の伸縮振動 (Cheng et al.: 2006) に帰属する 1250–1270 cm^{-1} の吸収が観測された。ABOx 処理後では、ABA 処理後の試料と比較して、リグニンによる 1510 cm^{-1} の吸収が消失したが、他に違いは確認されなかった。470 cm^{-1} 、800 cm^{-1} 、1100 cm^{-1} の吸収は、アルカリ処理を行っていない A 処理後の試料に観測された。これらの吸収は、粉殻中に含まれるアモルファスな SiO_2 の吸収を示すと考えられる。加熱された粉殻中の SiO_2 は NaOH との反応により、水に可溶な Na_2SiO_3 を形成する。そのため、アルカリ処理を行った ABA 処理ならびに ABOx 処理後の試料では、粉殻中の SiO_2 による吸収は観測されなかったと考えられる。

300℃で加熱した試料では、1030–1160 cm^{-1} の吸収は観測されず、1600 cm^{-1} と 1700 cm^{-1} の吸収が 250℃、270℃で加熱した試料よりも顕著であった。また 270℃で加熱した試料と同様に、粉殻中のアモルファスな SiO_2 による 470 cm^{-1} 、800 cm^{-1} 、1100 cm^{-1} の吸収が観測された。A 処理による試料のスペクトルの大きな変化は確認されなかった。ABA 処理後の試料のスペクトルに違いは確認されず、いずれの場合も、処理前の試料と比べ、470 cm^{-1} 、800 cm^{-1} 、1100 cm^{-1} の吸収の消失が観察された。

現生試料におけるアルカリ抽出成分は、炭化温度に関わらず、いずれも同様なスペクトルが観測された。1600 cm^{-1} と 1700 cm^{-1} の吸収に加え、カルボキシル基を伴う芳香族化合物に帰属する 1220 cm^{-1} と 1270 cm^{-1} の吸収が観測された。また、セルロースの C-H に帰属する 1420–1430 cm^{-1} と脂肪族化合物の C-H に帰属する 1450 cm^{-1} の吸収、リグニンに特有の 1510 cm^{-1} の吸収も観測された。

4.3.2. 考古試料

470 cm^{-1} 、800 cm^{-1} 、1038 cm^{-1} 、1100 cm^{-1} の 4 つのピークは化学処理によって変化が見られないため、土壌由来の結晶質の SiO_2 によるものであると考えられる (Yizhaq et al.: 2005)。カルボキシル基を伴う芳香族化合物による 1600 cm^{-1} と 1700 cm^{-1} の吸収が顕著に観測され、デンプン、セルロースやリグニンによる吸収帯は観測されなかった。各化学処理によって、スペクトルの吸収帯に大きな変化は確認されなかった。ABOx 処理後の試料の 1038 cm^{-1} と 1100 cm^{-1} の吸収の強度の増加は、Ox 処理によって試料中の有機質成分の含有量が減少したため、 SiO_2 の質量含有量が相対的に高くなったものによると考えられる。また、ABOx 処理後の試料の IR スペクトルでは、1600 cm^{-1} の吸収のピークが、1574 cm^{-1} と低波数領域へとシフトすると同時に、1700 cm^{-1} のピークとの強度の大小の逆転が確認された。

考古米におけるアルカリ抽出成分のスペクトルの波形では、カルボキシル基を伴う芳香族化合物に帰属すると考えられる 1220 cm^{-1} 、1380 cm^{-1} 、1600 cm^{-1} ならびに 1700 cm^{-1} の吸収が観測された。

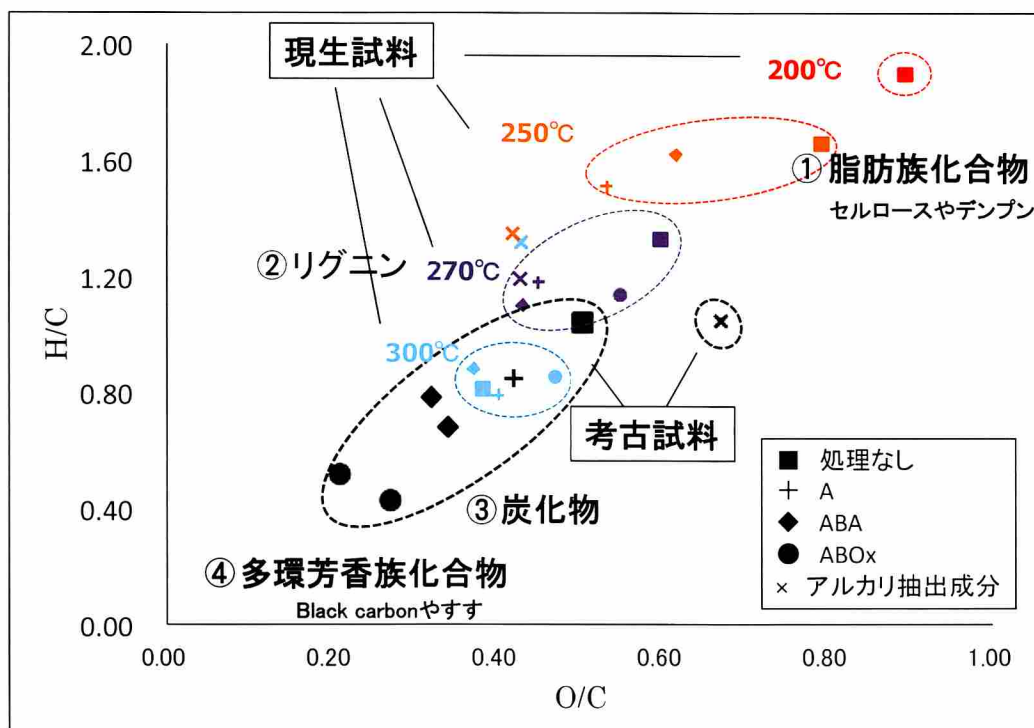


図4 現生試料と考古試料の化学処理後の H/C 値と O/C 値

Fig. 4 van Krevelen diagram of charred rice samples after chemical treatment. Gray areas represent ranges of H/C and O/C ratios for various biomolecular components (Data from Hammes et al.: 2006, Preston and Schmidt: 2006).

4. 4. 元素分析

元素分析の結果を表1に示す。また、図4に、炭化米試料の H/C 値、O/C 値を van Krevelen 図に示した。現生試料のプロットは、赤色（200℃で加熱）、橙色（250℃で加熱）、紫色（270℃で加熱）、青色（300℃で加熱）で、考古試料のプロットは、黒色の大きめのサイズで示した。参考値として、①セルロースやデンプンに富む物質（脂肪族化合物）、②リグニン、③炭化物（木材・草わら起源）、④多環芳香族化合物で構成される Black Carbon (BC) とす、が示す H/C 値、O/C 値の領域を Hammes et al. (2006) のデータに基づいて、それぞれグレーの領域で示した。①脂肪族化合物の H/C 値、O/C 値が最も高く、その次に②リグニン、炭化物であり、多環芳香族化合物が最も低い H/C 値、O/C 値を示す。

4. 4. 1. 現生試料

加熱温度が高い試料ほど、H/C 値、O/C 値は低い傾向が見られた。これはデンプン、セルロース、リグニンが熱分解に伴う脱水反応によって、多環芳香族の構造へ変化したことによるものと考えられる。

250℃および 270℃で加熱した試料においては、A 処理により H/C 値、O/C 値の減少が確認された。270℃の加熱試料の H/C 値、O/C 値は、ABA 処理後に H/C 値が 1.1、O/C 値が 0.43 で、他の処理後に比べて低い値を示した。ABOx 処理後では、ABA 処理後に比べ O/C 値が約 1.0 程度高い値を示した。300℃の炭化試料では、250℃ならびに 270℃の加熱試料に比べ、各処理法の違いにおける H/C 値、O/C 値の変動は小さかったが、O/C 値が ABOx 処理後の試料では 0.47 と、他の処理後の試料に比べ最も高い値を示した。アルカリ抽出成分においては、試料の形成温度に関わらず H/C 値、O/C 値ともに似た値を示した（H/C 値：1.19–1.35、O/C 値：0.42–0.43）。

4. 4. 2. 考古試料

化学処理を行っていない考古試料の H/C 値、O/C 値はそれぞれ 1.04、0.50 で、270℃と 300℃で加熱した現生米の中間の値を示した。また、現生試料に比べ、各処理によって、H/C 値、O/C 値の顕著な減少が確認された。さらに、現生試料とは異なり、ABA 処理後に比べ、ABOx 処理後に H/C 値、O/C 値が大きく減少し、H/C

値が平均 0.48, O/C 値が平均 0.24 と, 全試料中, 最も低い値を示した。考古試料のアルカリ抽出成分は, H/C 値が 1.05, O/C 値が 0.67 と, 現生試料のアルカリ抽出成分よりも O/C 値が高く, 炭化物の値とは異なる範囲にプロットされた。

4.5. ^{14}C 年代測定

考古試料（根来寺出土炭化米）の ^{14}C 年代測定結果を表 3, 図 5 に示す。アルカリ抽出成分（HA）の ^{14}C 年代（図 5 中の×プロット）は, 他の ^{14}C 年代よりもわずかに若い年代を示した。また, A 処理のみの試料は, 他の化学処理後の試料より, わずかに若く, アルカリ抽

表 3 考古試料（根来寺出土炭化米）の ^{14}C 年代値と校正年代

Table 3 ^{14}C ages and calibrated ages of charred rice samples excavated from Negoro Temple.

化学処理後の分画	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ (‰) (by AMS)	^{14}C 年代 (BP $\pm 1\sigma$)	測定番号 (NUTA2-)	校正年代(cal AD)	
				1 σ	2 σ
HA ¹⁾	-28.6	326 ± 27	23220	1514-1531(11.4%) 1538-1600(43.6%) 1617-1636(13.1%)	1482-1644(95.4%)
A ²⁾	-24.9	333 ± 24	21551	1495-1528(20.5%) 1553-1602(35.1%) 1616-1633(12.6%)	1482-1641(95.4%)
A-SC(900) ⁴⁾	-25.1	354 ± 24	22061	1475-1522(35.8%) 1575-1585(6.2%) 1590-1625(26.3%)	1455-1529(45.3%) 1544-1635(50.1%)
ABA ³⁾	-25.0	364 ± 25	21548	1461-1521(46.2%) 1592-1620(22.0%)	1451-1527(53.0%) 1556-1633(42.4%)
ABA-SC(630) ³⁾	-27.3	364 ± 27	23219	1460-1520(46.2%) 1592-1620(22.0%)	1450-1528(52.1%) 1553-1634(43.3%)
ABA-SC(900) ¹⁾	-25.6	386 ± 25	22062	1449-1495(55.3%) 1602-1615(12.9%)	1443-1522(71.9%) 1575-1625(23.5%)
ABOx ²⁾	-25.4	334 ± 25	21549	1495-1527(21.2%) 1554-1602(34.4%) 1615-1633(12.6%)	1481-1641(95.4%)
ABOx-SC(630) ³⁾	-26.6	340 ± 25	23336	1490-1520(23.1%) 1557-1602(30.8%) 1610-1632(14.3%)	1472-1637(95.4%)
ABOx-SC(900) ¹⁾	-24.9	375 ± 24	22063	1455-1513(52.7%) 1601-1617(15.5%)	1448-1523(63.9%) 1572-1630(31.5%)

1) アルカリ抽出成分

2) それぞれの化学処理後, 一定温度 900℃で加熱して, 発生したガスを全て回収

3) それぞれの化学処理後, 段階的加熱を行い, 630℃までに発生したガスを回収

4) それぞれの化学処理後, 段階的加熱を行い, 630℃から 900℃で発生したガスのみを回収

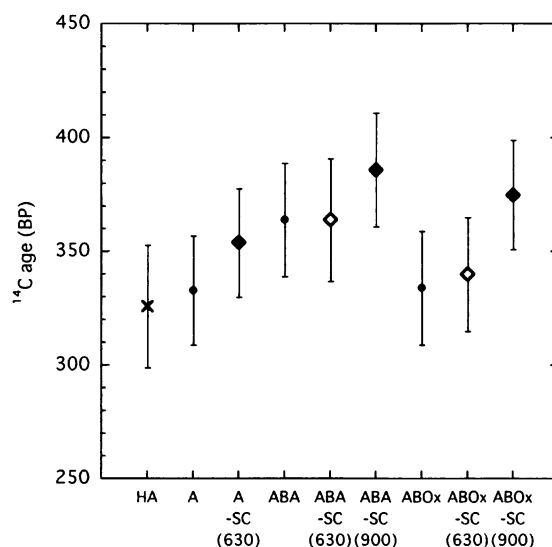


図 5 考古試料（根来寺出土炭化米）の ^{14}C 年代

Fig. 5 ^{14}C ages of archeological charred rice samples excavated from Negoro Temple.

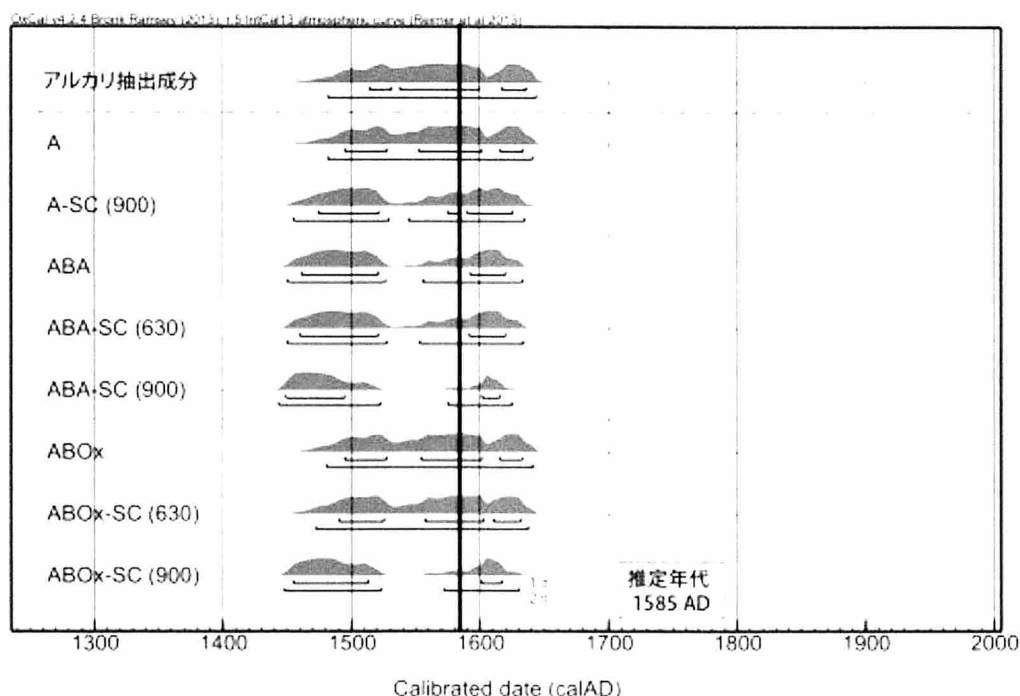


図6 考古試料（根来寺出土炭化米）の ^{14}C 較正年代

Fig. 6 ^{14}C calibrated ages of archeological charred rice samples excavated from Negoro Temple.

出成分に近い年代を示した。これは、A 処理のみでは土壌由来のフミン酸は除去できず、外来有機物の除去が完全でなかった可能性が考えられる。さらに、ABA 処理後と ABOx 処理後の試料の ^{14}C 年代は、誤差範囲では一致しているものの、ABA 処理後の試料のほうが、わずかに古い年代を示す傾向が見られた。一方、ABA 処理後の試料あるいは ABOx 処理後の試料に段階的加熱を行い、630℃までに発生したガスを捨て、その後、900℃で発生したガスのみを回収した場合（図5中の◆プロット）は、 386 ± 25 BP、 375 ± 24 BP とほぼ一致し、いずれも一番古い ^{14}C 年代を示した。これらのことから、本考古試料は外来炭素の汚染が少なく、ABA 処理でも ABOx 処理でも外来炭素の除去の効果が大きく、ほぼ一致する ^{14}C 年代が得られる一方、加熱により発生するガスを全て回収する一定温度加熱法に比べ、630℃で発生したガスを捨て、900℃で発生したガスのみを回収する段階的加熱法の方が古い ^{14}C 年代を与えることがわかった。630℃で発生したガスには、酸化銅に吸着している炭素、試料処理中に試料が吸収した大気 CO_2 由来する炭素、化学処理後に残存している外来有機物の炭素等が含まれると考えられる。630℃で発生したガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値を見ると、 -27.3‰ と -26.6‰ と、他の分画に比

べて小さく、アルカリ抽出成分に近い値の値（ -28.6‰ ）を示している。また、 ^{14}C 年代も、900℃で発生したガスのみを回収した場合より若い年代を示している。大気 CO_2 を吸収しているとなると、より高い $\delta^{13}\text{C}$ 値、より若い ^{14}C 年代を示すことが予想されるので、630℃の加熱によって、試料中に残存している外来有機物（フミン酸等）の炭素が、効果的に除去されたと考えられる。Tomiya et al. (2016) は、約 45,000 BP の古い年代をもつ炭化材に対して本研究と同様の検討を行い、本結果と同様に、ABA 処理や ABOx 処理の違いよりも、段階的加熱の有無が ^{14}C 年代に影響を与えると報告している。これらのことから、低温で発生したガスを捨て、900℃で発生したガスのみを回収する段階的加熱法は、炭化物試料から信頼性ある ^{14}C 年代を得るために、有効な手段の一つであると言える。

ところで、 ^{14}C 較正年代は、全ての試料でほぼ重なり合う結果となった（図6）。これは、この期間、 ^{14}C 較正曲線が平坦な時期に相当しているためである。しかし、いずれの試料も 1585 年を2標準偏差範囲に含んでおり、土蔵に保管されている米が何十年も前の米ではなく、せいぜい数年前までの米と考えると、本結果は、この考古試料が、1585 年（天正 13 年）の豊臣秀吉による焼き打

ちの際の兵火によって生じた炭化米であるという知見と矛盾しない。

5. 考察

5.1. ¹⁴C-前処理による炭化米の化学構造・化学組成変化

5.1.1. 現生試料

A 処理による質量損失率は現生試料の炭化温度が高いほど小さくなることから、炭化温度が高いほど、炭化物の化学構造が酸に強い状態になることがわかる。250℃で加熱した試料では、IR スペクトルから芳香族化合物が試料中に占める割合は少なく、糖類の脂肪族化合物が多く存在する。すなわち、この温度では、セルロースやデンプンといった脂肪族化合物は完全には熱分解されておらず、芳香族環構造へ変化している段階であることがわかる。このため、250℃加熱試料は全試料の中で最も多様な成分が含まれ、不均一な構造をしていると考えられる。250℃の試料の A 処理による質量損失率は 86% であり、HCl 処理による質量損失が全試料中で最大であった。現生試料は炭酸塩のような無機塩を含まないため、初めの HCl 処理による質量損失は有機質成分の分解によって生じたことになる。250℃と 270℃の試料では、A 処理後にリグニンの IR スペクトルのピーク強度が相対的に増加し、セルロースなどの脂肪族化合物を表す吸収帯の強度は減少していることから、HCl 処理によって分解された有機質成分は、主に、熱分解によってセルロースやデンプンといった脂肪族化合物が多環芳香族を形成する過程で生じる反応中間生成物であると考えられる。250℃の試料では各成分の熱分解が完全には行われておらず、生成した芳香族化合物の分子量も小さいため、リグニンよりも H/C 値、O/C 値が高い値を示している。ABA 処理後に、A 処理後よりも H/C 値、O/C 値が高い値を示したのは、NaOH 処理によってリグニン成分が除かれたためと考えられる。アルカリ抽出成分の IR スペクトルからリグニンの帰属する吸収が観測されていることも、NaOH 処理で、リグニンが除かれていることを示している。さらに、AB 処理後の Ox 処理によって試料がほぼ溶解したことから、250℃の試料は、熱分解によってセルロースやデンプンといった脂肪族化合物が多環芳香族を形成する過程で生じる反応

中間生成物であることがわかる。

270℃、300℃の試料の IR スペクトルの結果から、NaOH 処理ではセルロースやグルコースといった脂肪族化合物が主に取り除かれカルボキシル基を伴った多環芳香族化合物が残存することが分かる。また、ABA 処理を行った試料の H/C 値、O/C 値が、処理前の試料と比べて減少しているが、これは、H/C 値、O/C 値の高いセルロースやデンプンといった脂肪族化合物 (Hammes et al.: 2006) が除去されたためと示唆される。さらに、ABA 処理後の試料ならびにアルカリ抽出成分の IR スペクトルの結果から、NaOH 処理においてリグニンが除かれるものの、完全には除去されないことがわかる。その一方で、ABOx 処理後の試料においては、IR スペクトルからリグニンを示す吸収が消えていることから、酸化処理を行うことにより、リグニンが完全に除去され、カルボキシル基を伴う多環芳香族化合物のみが得られていることが明らかになった。したがって、ABOx 処理により、炭化米からリグニン成分を効果的に除き、化学的に安定な多環芳香族化合物が得られることがわかる。

5.1.2. 考古試料

各処理によって、IR スペクトルの顕著な変化はないが、H/C 値、O/C 値には変化が確認される。上述したように、現生試料における H/C 値、O/C 値の減少は、主にセルロースなどの脂肪族化合物やリグニンが除かれたことに起因する。しかし、考古試料の化学処理を行っていない試料とアルカリ抽出成分の IR スペクトルからは、脂肪族化合物やリグニンに帰属するピークは確認されなかったため、H/C 値、O/C 値の変化の要因は現生試料とは異なる。その要因として他の理由が挙げられる。一つ目は土壌中のフミン酸の除去である。先述したとおり、土壌中のフミン酸は不定形分子で決まった化学構造をとっていないため、除去されたかどうか、IR スペクトルからは判断できない。しかし、土壌中のフミン酸は炭化物のような多環芳香族化合物に比べると低分子であり、また -COOH 基や -OH 基が分子の末端に多く存在するため親水性が高い。つまり、フミン酸は炭化物試料に比べ、H/C 値、O/C 値が高いことになる。そのため、アルカリ抽出成分の O/C 値が 0.67 と、化学処理前の試

料に比べて高くなったのは、NaOH 処理によってフミン酸が除かれたためと考えられる。二つ目は、試料そのものの分解が挙げられる。埋没した炭化物は、続成作用によって試料自体が酸化され腐植化する (Cohen-Ofri et al.: 2006)。試料が酸化されることで生成される成分は、炭化物試料の大部分を占める多環芳香族化合物に比べると低分子量であり、酸化されたことにより -COOH 基ならびに -OH 基といった置換基が多く含まれると考えられる。そのため、NaOH 処理では試料の一部が分解され、取り除かれることになる (Ascough et al.: 2011)。このような試料由来の低分子で親水性の高い成分が除かれることで、高分子量である多環芳香族化合物の存在量が相対的に増える。多環芳香族化合物は複数のベンゼン環が結合しており、結合する環の数が多くなればなるほど、分子量が多くなり、 H/C 値、 O/C 値は小さくなる。したがって、腐植化が進行した分子量が小さい成分が除かれ、より高分子の多環芳香族化合物に富む成分が残存した場合、 H/C 値、 O/C 値は減少する。これら二つの理由により、化学処理前の試料と比べて、ABA 処理ならびに ABOx 処理時に H/C 値および O/C 値が減少したと考えられる。

ここで、ABA 処理と ABOx 処理後の H/C 値および O/C 値を見てみると、ABOx 処理後の方が両方とも低い値を示している。また、IR スペクトルでは芳香族の $\text{C}=\text{C}$ 結合を示す 1600 cm^{-1} のピークが ABOx 処理後に、低波数寄りの値を示し、かつカルボキシル基の $\text{C}=\text{O}$ の伸縮振動を表す 1700 cm^{-1} との大小の逆転が観測された。これらのことから、ABOx 処理時の場合には、ABA 処理時に比べより高分子の -COOH 基を伴う多環芳香族化合物が得られることがわかる。ABOx 処理において、NaOH 処理後の Ox 処理で除去されている成分の具体的な構造は判別できないが、 H/C 値、 O/C 値の減少から処理後に残存する成分よりも低分子であり親水性が高いと考えられる。分子量が小さく親水性が高い場合、つまり H/C 値、 O/C 値が共に高い場合には、腐植酸のような外来有機炭素の化学的吸着や、それに伴う炭素の交換反応による影響を受けている可能性が高くなる。したがって、化学処理後の試料において H/C 値、 O/C 値がより低い値を示した ABOx 処理の方が、外来炭素によ

る影響が少ない安定した成分を得ることができると考えられる。しかし、今回の考古炭化米試料においては、 ^{14}C 年代値に有意な差がなかった。これは、 ^{14}C 年代が若く、汚染の影響が出にくかったことが一番の原因と考えられるが、Ox 処理では、炭化物に近い ^{14}C 年代をもつ外来炭素、あるいは、炭化物試料そのものを由来とする、 ^{14}C 年代が乱されていない低分子量の成分が分解されたためとも考えられる。

5.2. ^{14}C -前処理の有効性評価

炭化物の ^{14}C 年代値の信頼性の評価指標として、化学前処理後の試料中の C 含有量が挙げられる。なぜなら、化学前処理後の炭化物が高い C 含有量を示すということは、芳香族化合物に富み、汚染が少ないということを示しているからである。炭化した木片の C 含有量は 50–70% とされており (Braadbaart and Poole: 2008, Braadbaart et al.: 2009), Rebollo et al. (2011) は、ABA 処理後あるいは ABOx 処理後に 50% 以下の C 含有量を示す炭化物の ^{14}C 年代値は信頼性に欠けると報告している。この指標に基づくと、今回の考古試料は ABA 処理後、ABOx 処理後いずれも 60% 以上の C 含有量を示し、 ^{14}C 年代測定試料として問題ないと言える。

炭化物の年代値の信頼性を評価する指標として、C 含有量に加えて、 H/C 値、 O/C 値も有効である。今回、炭化物試料の ^{14}C -前処理において、 H/C 値および O/C 値が、セルロースやデンプンといった脂肪族化合物、リグニン、熱分解によるこれらの多環芳香族化にともない生成する反応中間生成物、ならびに土壌から取り込んだ腐植酸が除去されることで変化することが明らかになった。そのため、化学処理後に、処理前よりも低い H/C 値および O/C 値をとる場合には、外来炭素による汚染が除去され、化学的に安定な多環芳香族化合物の占める割合が高くなり、より信頼性のある ^{14}C 年代値が得られる可能性が高いと言える。

以上のことから、ABA 処理後あるいは ABOx 処理後の炭化物試料の C 含有量が 50% 以上であり、かつ、 H/C 値、 O/C 値が、図 4 の van Krevelen 図中の炭化物の領域にプロットされる場合は ^{14}C 年代値の信頼性が高いと考えられ、炭化物の C 含有量に加え、 H/C 値お

よび O/C 値は、炭化物の ^{14}C 年代値の信頼性の評価指標として有効であることが示唆された。

5.3. 根来寺の炭化米が形成時に受けた熱の推定

最後に、本研究で用いた考古試料（根来寺出土炭化米）の炭化温度を、現生の炭化米試料と比較することにより推定することを試みる。

植物体が熱分解された場合、形成温度によって植物を構成する成分の熱分解の進行の程度が異なる。すなわち、形成された直後の炭化物の H/C 値および O/C 値は炭化温度に依存するため、炭化物の H/C 値と O/C 値から試料の炭化温度を推定することが可能であると考えられる。考古試料の ABA 処理と ABOx 処理を行った試料の H/C 値および O/C 値は、 270°C で加熱した現生試料よりも 300°C で加熱した現生試料の値に最も近い値を示すものの、いずれも現生試料の値よりも明らかに低い値であった。炭化米の形状としては、 270°C で加熱した現生試料に一番類似しており、 300°C で炭化させた現生試料のように米粒が膨れ上がり籾殻の外に出てはいないことから、本研究で用いた考古試料の形成温度は 270°C に近いと考えられる。また、考古試料の ABA 処理後および ABOx 処理後の IR スペクトルも、 270°C で加熱した現生試料に最も類似していることから、炭化米の形状からも、考古試料の形成温度は 270°C に近いと考えられる。したがって、この炭化米は、天正 13 年（AD 1585）の豊臣秀吉による焼き打ちの際、熱を被って生成したものと結論づけて問題ないと考えられる。

ところで、考古試料が示した低い H/C 値および O/C 値は、加熱による炭化以外の要因による可能性も考えられる。炭化条件は温度だけでなく、被熱時間、周辺環境や他の有機物の存在なども関わってくるので、一概には言えないが、この要因の一つとして埋没中の試料が熱を受けずに長期間の埋没下で自然に炭化する、いわゆる「化石化」の可能性が挙げられる。自然炭化とは、熱による植物体の脱水・縮合重合反応が埋没環境下で長時間をかけて生じることであり、結果として高分子量の多環芳香族化合物が増えることである。米の場合、メイラード反応は加熱によって短時間で進行するが、常温でも進行する（Benzing-Purdie et al.: 1985）。自然炭化におい

ては、種子の形状が変わることなく起こる考えられる。以上のことから、根来寺坊院跡から出土した炭化米が、 $270-300^{\circ}\text{C}$ で加熱した現生炭化米よりも H/C 値、O/C 値が低いのは、 $270-300^{\circ}\text{C}$ で加熱して生成する場合よりも多くの高分子多環芳香族化合物を含んでいる、すなわち、400 年強の年月を経て埋没下で進行する自然炭化で生じた多環芳香族化合物も含まれている可能性が考えられる。この自然炭化の際、外来炭素が混入すると年代が乱される可能性も考えられるが、本考古試料の場合は ^{14}C 年代値のずれは確認できず、炭化物試料そのものの脱水・縮合重合反応が進んだだけであったか、あるいは、外来炭素の混入がわずかで年代値に影響を与えるほどではなかったと考えられる。出土状況から、周囲に同時代の遺物が大量にあり、そもそも外来炭素の汚染が見えにくかったことも考えられる。埋没後に生じる炭化物の自然炭化については、今後、もっと年代の古い試料など、さらなる検討が必要である。

6. 結論

1. 炭化物試料の化学処理により、セルロースやデンプンといった脂肪族化合物、リグニン、熱分解によるこれらの多環芳香族化にともない生成する反応中間生成物、ならびに土壌から取り込んだ腐植酸が除去され、ABA 処理後ならびに ABOx 処理後に残存する成分は、化学的に安定な多環芳香族化合物が主であった。

2. ABOx 処理後のほうが、ABA 処理後よりも低い H/C 値および O/C 値を示したことから、ABOx 処理のほうが、より効率的に分子量が小さく親水性が高い成分（外来炭素を多く含む）を除くことが可能であり、化学的に安定で高分子量の多環芳香族化合物（炭化物試料の本質成分）を得る効果が高いことがわかった。今回は、外来炭素の汚染の影響が少ない炭化米を用いたため、ABA 処理、ABOx 処理、さらにその後、段階加熱を行った場合でも ^{14}C 年代値に大きな差は見られなかったが、年代が古く、汚染の影響が大きい炭化物の場合は、 ^{14}C 年代に影響が生じる可能性がある。したがって、試料の年代・保存状態に応じた ^{14}C -前処理を行うことが重要である。

3. 炭化物の ^{14}C 年代値の信頼性の評価として、C 含有

量に加え、H/C 値および O/C 値も有効な指標になり得ることがわかった。この指標の確立には、さまざまな年代・保存状態の試料の分析例を増やし、詰めていく必要がある。

4. 本研究で用いた和歌山県根来寺坊院跡から出土した炭化米の ^{14}C 較正年代は、ABA 処理後、ABOx 処理後いずれの場合も 1585 年を 2 標準偏差範囲に含む結果となった。炭化米の形状、H/C および O/C 値、IR スペクトルから、270℃から 300℃程度の熱を受けたと考えられ、この炭化米は、天正 13 年 (AD 1585) の豊臣秀吉による焼き打ちの際の兵火によって生成したものと結論づけて問題ないと考えられる。

謝辞

和歌山県岩出町教育委員会の本多元成氏には、根来寺坊院跡から出土した炭化米を提供していただくとともに、炭化米の出土状況についての情報をいただきました。東京大学大学院理学系研究科の鍵裕之教授には、炭化物の FT-IR 分析において、また、名古屋大学大学院環境学研究科の三村耕一准教授には、元素分析においてお世話になりました。記して、感謝を申し上げます。本研究は、JSPS 科研費「化学的指標に基づいた炭化物の高精度炭素 14 年代決定法の確立 (15H02947, 研究代表者：南雅代)」の助成を受けたものです。

引用文献

- 栗山 旭 1979 「木材の炭化過程に関する研究」 林業試験研究報告 304 pp.7-76
- 岩出町教育委員会 2004 「岩出町内遺跡発掘調査概報：平成 14 年度 根来寺坊院跡の調査」 49p
- Almendros, G. and Dorado, J. 1999 "Molecular characteristics related to the biodegradability of humic acid preparations" *European Journal of Soil Science* 50(2) pp.227-236
- Ascough, P.L., Bird, M.I., Francis, S.M. and Lebl, T. 2011 "Alkali extraction of archaeological and geological charcoal : evidence for diagenetic degradation and formation of humic acids" *Journal of Archaeological Science* 38 pp.69-78
- Bird, M.I., Ayliffe, L.K., Fifield, L.K., Turney, C.S.M, Cresswell, R.G., Barrows, T.T. and David, B. 1999 "Radiocarbon dating of "old" charcoal using a wet oxidation, stepped-combustion procedure" *Radiocarbon* 41(2) pp.127-140
- Bird, M.I., Turney, C.S.M., Fifield, L.K., Jones, R., Ayliffe, L.K., Palmer, A., Cresswell, R. and Robertson, S. 2002 "Radiocarbon analysis of the early archaeological site of Nauwalabila I, Arnhem Land, Australia : Implications for sample suitability and stratigraphic integrity" *Quaternary Science Reviews* 21 pp.1061-1075
- Bird, M.I. and Ascough, P.L. 2012 "Isotopes in pyrogenic carbon : A review" *Organic Geochemistry* 42 pp.1529-1539
- Braadbaart, F. and Poole, I. 2008 "Morphological, chemical and physical changes during charcoalification of wood and its relevance to archaeological contexts" *Journal of Archaeological Science* 35(9) pp.2434-2445
- Braadbaart, F., Poole, I. and van Brussel, A. A. 2009 "Preservation potential of charcoal in alkaline environments : an experimental approach and implications for the archaeological record" *Journal of Archaeological Science* 36(8) pp.1672-1679
- Brock, F. and Higham, T. F. G. 2009 "AMS radiocarbon dating of Paleolithic-aged charcoal from Europe and the Mediterranean Rim using ABOx-SC" *Radiocarbon* 51(2) pp.839-846
- Bronk Ramsey, C.B. 2009 "Bayesian analysis of radiocarbon dates" *Radiocarbon* 51 pp.337-360
- Cohen-Ofri, I., Weiner, L., Boaretto, E., Mintz, G. and Weiner, S. 2006 "Modern and fossil charcoal :

- aspects of structure and diagenesis" *Journal of Archaeological Science* 33 pp.428-439
- Czimczik, C.L., Schmidt, M.W.L. and Schulze, E.-D. 2005 Effects of increasing fire frequency on black carbon and organic matter in Podzols of Siberian Scots pine forests" *European Journal of Soil Science* 56 pp.417-428
- Douka, K., Higham, T. and Sinitsyn, A. 2010 "The influence of pre-treatment chemistry on the radio-carbon dating of Campanian ignimbrite-aged charcoal from Kostenki 14 (Russia)" *Quaternary Research* 73 pp.1021-1027
- Goldberg, E.D. 1985 "Black Carbon in the Environment" John Wiley, New York xxxxp
- Hammes, K., Smernik, R.J., Skjemstad, J.O., Herzog, A., Vogt, U.F. and Schmidt, M.W.I. 2006 "Synthesis and characterization of laboratory-charred grass straw (*Oryza sativa*) and chestnut wood (*Castanea sativa*) as reference materials for black carbon quantification" *Organic Geochemistry* 37 pp.1629-1633
- Maillard, L.C., 1912. "The action of amino acids on sugar : the formation of melanoidin by a methodic route" *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L'Academie Des Sciences* 154 pp.66-68
- Minami, M., Kato, T., Miyata, Y., Nakamura, T. and Hua, Q. 2013 "Small-mass AMS radiocarbon analysis at Nagoya University" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 294 pp.91-96
- Nakamura, T., Niu, E., Oda, H., Ikeda, A., Minami, M., Ohta, T. and Oda, T. 2004 "High precision ^{14}C measurement with the HVEE Tandetron AMS system at Nagoya University" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 223-224 pp.124-129
- Olson, E. A. and Broecker, W.S. 1958 "Sample contamination and reliability of radiocarbon dates" *Transactions of the New York Academy of Science Series II* 20 pp.593-604
- Preston, C. M. and Schmidt, M. W. I. 2006 "Black (pyrogenic) carbon : a synthesis of current knowledge and uncertainties with special consideration of boreal regions" *Biogeosciences* 3 pp.397-420
- Rebollo, N. R., Weiner, S., Brock, F., Meignen, L., Goldberg, P., Belfer-Cohen, A., Bar-Yosef. and Boaretto, E. 2011 "New radiocarbon dating of the transition from Middle to the Upper Paleolithic in Kebara Cave, Israel" *Journal of Archaeological Science* 38 pp.2424-2433
- Reimer, P.J., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Blackwell, P.G., Bronk Ramsey, C., Buck, C.E., Cheng, H., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P. M., Guilderson, T. P., Hajdas, I., Hatté, C., , Heaton, T. J., Hoffmann, D. I., Hogg, A. G., Hughen, K.A., Kaiser, K.F., Kromer, B., Manning, S.W., Niu, M., Reimer, R.W., Richards, D. A., Scott, E.M., Southon, J.R., Staff, R.A., Turney, C. S. M. and van der Plicht, J. 2013 "INTCAL 13 and MARINE 13 radiocarbon age calibration curves, 0-50,000 years cal BP" *Radiocarbon* 55(4) pp.869-1887
- String, A.K., Manning, H., Fraser, R.A., Wallace, M., Jones, G., Charles, M., Heaton, T.H.E., Boggard, A. and Evershed, R. P. 2013 "The effect of charring and burial on the biochemical composition of cereal grains : investing the integrity of archaeology plant material" *Journal of Archaeological Science* 40 pp.4767-4779
- Tomiyama, S., Minami, M., Nakamura, T., Mimura, K. and Kagi, H. 2016 "Changes of chemical structure and composition of charcoal by radiocarbon pre-treatments : Decontamination by ABA and

- ABOx treatments" Radiocarbon 58(3) pp.565-581
- Turney, C.S.M., Bird, M.I., Fifield, L.K., Roberts, R.G., Smith, M., Dortch, C.E., Grün, R., Lawson, E., Ayliffe, L.K., Miller, G. H., Dortch, J. and Cresswell, R.G. 2001 "Early human occupation at Devil's Lair, southwestern Australia 50,000 years ago" Quaternary Research 55 pp.3-13
- Uzunova, S.A., Uzunov, I.M., Vassilev, S.V., Alexandrova, A.K., Staykov, S.G. and Angelova, D.B. 2010 "Preparation of low-ash-content porous carbonaceous material from rice husks" Bulgarian Chemical Communications 42(2) pp.130-137
- Wood, R.E., Douka, K., Boscato, P., Haesaerts, P., Sintisyn, A. and Higham, T.F.G. 2012 "Testing the ABOx-SC method : Dating known-age charcoals associated with the Campanian Ignimbrite" Quaternary Geochronology 91 pp.6-21
- Yizhaq, M., Mintz, G., Cohen, I., Khalaily, H., Weiner, S. and Boaretto, E. 2005 "Quality controlled radiocarbon dating of bones and charcoal from the early pre-Pottery Neolithic B (PPNB) of Motza (Israel)" Radiocarbon 47(2) pp.193-206

(2015 年 10 月 21 日受付, 2016 年 9 月 24 日受理)

Chemical Analysis of Decontamination after Pretreatment of Charcoal Prior to Radiocarbon Dating: Analysis of Charred Rice Samples Excavated from the Negoro Temple Site, Wakayama

Shinji TOMIYAMA¹⁾, Masayo MINAMI²⁾, Toshio NAKAMURA²⁾ and Masaaki KANEHARA³⁾

1) Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya 464-8601, Japan
Present affiliation : Hitachi High-Technologies Corporation

2) Institute for Space-Earth Environmental Research, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya 464-8601, Japan

3) Science Education, Nara University of Education, Takahata-cho, Nara 630-8528, Japan

Charcoal samples are widely used for radiocarbon (^{14}C) dating in archaeological studies. Reliable ^{14}C dating requires appropriate chemical pre-treatment to remove post-deposition contamination such as humic substances from the charcoal. This study investigated the effects of two pre-treatments, acid-base-acid (ABA) or acid-base-oxidation (ABOx), by analyzing changes in the chemical structure and composition of charcoal using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and C/H/O elemental analysis. The samples included modern rice charred in the laboratory at 200, 250, 270, 300, 400, or 500 °C, and charred rice excavated from the Negoro Temple archaeological site in Wakayama Prefecture, Japan. By pre-treating the charcoal samples prior to ^{14}C dating, the aliphatic components, lignin, pyrolysis intermediates of polymerized aromatic rings, and humic substances from the surrounding soil were removed from the samples. Mainly aromatic compounds, which are chemically stable, remained after ABA or ABOx treatment. The ABOx treatment effectively removed more hydrophilic and smaller sized molecules (*e.g.*, exogenous organic materials), and extracted more stable polymerized aromatic components of larger sized molecules than did the ABA treatment, which was indicated by the higher H/C and O/C ratios in Negoro charred rice samples after ABOx treatment than after ABA treatment. These results indicate that H/C and O/C ratios together with the C content of pre-treated charcoal samples can be useful indicators to assess decontamination of samples. All fractions of the pre-treated Negoro samples indicated similar ^{14}C date ranges within two standard deviations of 1585 cal AD, while stepped combustion (SC) tends to lead to older ^{14}C dates. This suggests that SC is important for reducing residual contamination after ABA or ABOx treatment. The H/C and O/C ratios, the IR spectra, and the shapes of the Negoro charred rice grains indicate that they were subjected to heat of around 270 °C to 300 °C. This agrees with the historical fact that Negoro Temple was burned down during the attack by forces under Toyotomi Hideyoshi in AD 1585.