

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20700662

研究課題名（和文） 環境放射能を指標とした藻塩の産地同定に関する研究

研究課題名（英文） Study of provenance identification of Moshio by environmental radioactivity

研究代表者

太田 朋子 (TOMOKO OHTA)

京都大学・原子炉実験所・助教

研究者番号：30373020

研究成果の概要（和文）：

中世の製塩遺跡から発掘されたかん水溜めの付着物の起源は、付着物中の環境放射能と同位体」より、付着物の起源は海藻もしくは海草由来であると考えられた。また、海藻類のいくつかの微量元素を組み合わせることにより、どの海域を産地とした藻塩であるのか判定する基礎となる可能性を示唆した。

また、古代塩の材料の一つである海藻中のヨウ素同位体比を測定したところ、核実験前後で100倍以上の同位体比の変化が見られ、急速な人間活動が海洋環境を変化させることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：

The origin of the substance that adhered to the wooden tub at salt-production site was attempted to be determined by examining the environmental radioactivity in the substance by environmental radioactivity and isotopes. It was suggested that the adhesion could originate from not only seawater but also the seaweed and/or seagrass. Furthermore, the base that judged provenance identification of Moshio was obtained from some trace elements of the seaweed.

In addition, iodine isotopes, ^{127}I and ^{129}I , were isolated from marine algal samples to obtain $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratios. The $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratio in algae collected from 1987 was 100 - 1000 times as high as the ratio measured in algae from before 1945. This dramatic increase in $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratio after 1945 was attributed to human activity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	900,000	270,000	117,000
2009年度	900,000	270,000	117,000
2010年度	800,000	240,000	104,000

年度			
年度			
総計	2,600,000	780,000	3,380,000

研究分野：環境放射能学

科研費の分科・細目：文化財科学・文化財科学

キーワード：環境放射能、塩、海水、海藻

1. 研究開始当初の背景

生物が生命を維持するためには塩の摂取が必要不可欠である。現在、世界中で1年間に約1億8千万トンの塩が生産されているが、塩の生産は、岩塩や塩湖など海水以外の塩資源が主であり、海水由来の塩は全体の約1/4である。岩塩や塩湖の存在しない日本では、塩の生産の起源は海水である。日本では、古代の塩のひとつに藻塩と呼ばれる海藻や海水を利用して得られた塩がある。製塩遺跡として考えられる遺跡には、製塩土器と呼ばれる塩作りに利用された遺物が多数出土されている。森(1995)は太平洋沿岸で発掘された製塩土器の付着物やかん水溜に付着した沈殿物中の試料中の珪藻殻数を分析し、検出した珪藻は沿岸地帯の海産付着生の珪藻(*Cocconeis scutellum*)でほとんど占められていることを明らかにした。この海産付着生の珪藻の検出は発掘遺跡で藻塩の製造を示唆した証拠とされた。しかし、その遺跡で海藻を用いた化学的な証拠は、珪藻分析以外はないことが現状である。よって、著者は、製塩遺跡で出土された遺物中(製塩土器およびかん水溜)の付着物に含有される元素および環境放射能などから付着物の起源を推定し、付着物が海生由来であることの妥当性を検討する必要がある。

2. 研究の目的

製塩土器や藻塩の作成にかかわったとされる木質容器などの遺物・遺構の付着物を分析対象とし、その付着物から推測され

る『古代の塩』の起源を、環境放射能および同位体から明らかにする。付着物から推定された藻塩の材料の検証を行い、試料中の環境放射能および同位体から妥当性を検討する。さらに、藻塩の産地を同定するために、その材料に含有される放射性物質もしくは元素の選定を行い、産地判別の基礎を提供する。

また、付着物の生成時期を利用して次のアプリケーションを行う。核実験後の海水は核実験起源の放射能で汚染されていることが報告されている。海水起源と考えられる藻塩またはその残留物の放射能を測ることで、核実験前の古代の海水の放射能を知ることができる。これより、核実験という人間活動の大きさが地球に与えた影響を数値化する。

3. 研究の方法

製塩遺跡の土器および木質容器に付着した付着物に含まれる環境放射能および同位体($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比, $\delta^{13}\text{C}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比)の測定を行い、付着物の起源の推定を行うとともに、藻塩の産地を同定する基礎情報を提供する。

また、核実験前から現代までのタイムスケールで海洋環境の汚染の評価を行い、核実験前後の人間活動が自然へ与えた影響を実測する。

4. 研究成果

(1) 製塩遺跡(中世)の付着物中の環境放射能および同位体比による起源の推定

太平洋沿岸の製塩遺跡(中世)にて製塩に使用されたと考えられる木製遺物のかん水溜りに付着した白色遺物と貝化石を分析試料とした。

付着物試料から得られた X 線回折図形(X-ray diffraction pattern)より、かん水溜りの付着物の結晶相は、*Calcite* でほとんど構成されていることがわかった。また、*Halite* のピークがみられないことから、付着物は海水が蒸発したものであるとは考えがたい。付着物は海藻中の Ca, Al, Mn, Fe の濃度の変動と良く似ていた。

太平洋沿岸の製塩遺跡で発掘された純貝層中の貝殻と付着物中の⁸⁷Sr/⁸⁶Sr同位体比の測定を行った。貝殻中の⁸⁷Sr/⁸⁶Sr同位体比は貝が生息していた当時の海水中の⁸⁷Sr/⁸⁶Sr同位体比を反映する。純貝層中の貝殻中の⁸⁷Sr/⁸⁶Sr同位体比は、遺跡で貝が採取された時期と同時代の海水中の⁸⁷Sr/⁸⁶Sr同位体比を示す。付着物から純水、CH₃COONa溶媒、CH₃COOH/CH₃COONa溶媒に抽出された試料と酢酸に不溶な残留物中の⁸⁷Sr/⁸⁶Sr同位体比は0.70920~0.70928と0.70935±0.0001であり、貝殻中の⁸⁷Sr/⁸⁶Sr同位体比は、0.70918±0.00001(2 s. e.)であった。現代の海水中の⁸⁷Sr/⁸⁶Sr同位体比は、0.709175±0.000006であり、付着物および貝殻および現世の海水中の⁸⁷Sr/⁸⁶Sr同位体比は一致した。これより、付着物の起源は、海生(海水もしくは海産生物)であることが示された。

かん水溜りに付着した付着物の材料として、海藻もしくは海草が起源となりうる可能性を以下の手法にて検討した。付着物と同遺跡で発掘された純貝層の貝化石中に含有される炭素同位体($\delta^{13}\text{C}$)を測定し、付着物中の

$\delta^{13}\text{C}$ と当時の海水、海藻、海草中の $\delta^{13}\text{C}$ の比較を行った。貝化石中の $\delta^{13}\text{C}$ は、海水中の炭素同位体比が反映されているため、貝化石試料中の $\delta^{13}\text{C}$ は遺跡で採取された貝が貝塚に破棄された当時の海水中の $\delta^{13}\text{C}$ を示す。付着物中の $\delta^{13}\text{C}$ は-10~-7‰であり、海藻もしくは海草の範囲にあり、海水中の $\delta^{13}\text{C}$ より軽い値を示した。付着物中の $\delta^{13}\text{C}$ は、河川堆積物、沿岸堆積物、土壌中の $\delta^{13}\text{C}$ より重く、海生試料中の値を反映したものと考えられた。付着物中の⁸⁷Sr/⁸⁶Sr同位体比より付着物は陸生の起源ではなく海水もしくは海産であること、 $\delta^{13}\text{C}$ より海藻もしくは海藻の値を反映したことから、付着物の材料は海藻もしくは海草を用いたことが示唆された。付着物中の $\delta^{13}\text{C}$ の値は、付着物から検出された珪藻は沿岸地帯の海産付着生の珪藻(*Cocconeis scutellum*)が検出されたことと矛盾しない。

付着物中の²³⁸U濃度、²³⁴U/²³⁸U、²³⁵U/²³⁸U放射能比の測定を行った。付着物中の²³⁸U濃度は7.2-7.5 mg/kgのオーダーであった。付着物中の(²³⁵U/²³⁸U) activity ratioと(²³⁴U/²³⁸U) activity ratioは、それぞれ0.04601($\sigma=0.00006$)と1.19($\sigma=0.07$)であった。海水中の(²³⁵U/²³⁸U) activity ratioと(²³⁴U/²³⁸U) activity ratioはそれぞれ、0.045-0.046、1.14-1.15である。海藻中の(²³⁴U/²³⁸U) activity ratioは1.07-1.18であり、海藻の採取地点と近傍の海水中の(²³⁴U/²³⁸U) activity ratioと同じ値を示す。付着物中のウラン同位体比は海水・海藻中の値と誤差範囲内で一致した。付着物中の(²³⁴U/²³⁸U) activity ratioと(²³⁵U/²³⁸U) activity ratioは、付着物の起源が海生由来であることを支持した。

次に、付着物中の炭素同位体比が海藻もしくは海藻に由来することに矛盾がないかどうかを、付着物中の²²⁸Ra/²²⁶Ra放射能比から検

証した。付着物中のSr同位体比およびウラン同位体比より、付着物の起源は海生であることが示されたことから、付着物の起源は海水もしくは海産生物である。ここで、付着物の起源が、海水のみであると仮定すると、海水のみを海から単離した試料水中に含有される ^{226}Ra と ^{228}Ra の量は、経過時間とともに少なくなる。対象遺跡は太平洋側に位置する。本邦の太平洋側沿岸に位置する表層海水中の ^{228}Ra 濃度と ^{226}Ra 濃度は0.2-1.4 mBq/l、1.1-1.9 mBq/lのオーダーであり、 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は、0.6-0.8のオーダーである。海水を海から単離したとき、単離してからの経過時間と単離された海水試料中の ^{228}Ra と ^{226}Ra 濃度および $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比の関係を考察する。 ^{226}Ra と ^{228}Ra 濃度の初期値を、該当遺跡で人類が活動をしていたと考えられる当時の海水中に含有される ^{226}Ra と ^{228}Ra 濃度を0.4 mBq/lと1.2 mBq/lと仮定する。 ^{228}Ra は半減期が5.8年のため、50年程度で検出限界以下となる。従って、海から単離された海水試料中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は、遺跡の存在当時から1,000年以上の時間が経つ現代では、検出限界以下になると考えられる。付着物中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は、現代の本邦周辺の太平洋沿岸に存在する海水レベルのオーダーであり、これは、付着物の起源が海水のみに由来しないことを支持する。付着物の起源が海水のみに由来しないことは、付着物のX線回折図形 (diffraction pattern) の結果からも矛盾しない。海水中のU, Thはそれぞれ $2.6 - 3.7 \times 10^{-6} \text{ g/l}$ と $2 - 91 \times 10^{-10} \text{ g/l}$ と極微量であるが、海藻（もしくは海草）は極微量のUとThを濃縮することが報告されている。付着物中の ^{228}Ra は ^{232}Th から生まれたものであると考えられる。付着物に含有された ^{232}Th の起源は、海藻もしくは海草に由来したものである可能性がある。海生起源の付着物に ^{232}Th が

存在することから、付着物の起源は生物が関与しているものであると推測でき、付着物が海藻（海草）に由来するという解釈は付着物中の $\delta^{13}\text{C}$ の値からも矛盾しない。これらの環境放射能の測定値は、付着物の起源が海藻（もしくは海草）を利用したものであることを支持する。

(2) 試料中の放射性核種のコンタミネーションの評価

報告者は、発掘された白色付着物中の環境放射能、人為起源の放射性核種および同位体の測定を行い、付着物中に含有される放射能の起源の議論を行った。放射性核種の起源の議論を行うために、試料中の放射性核種のコンタミネーションの評価を行った。さらに、付着物の起源の多角的なアプローチを行うために、付着物の材料となりうるいくつかの物質の環境放射能の測定を行った。

① コンタミネーションの評価

遺物の発掘状態と遺物の「年代軸」を比較する手法を用いて、その試料に含有される人為起源の放射性核種のコンタミネーションの由来の評価を行った。長年地上に放置させ核実験以後の雨水にさらされた遺跡の遺物と砂地に埋没された中世の遺跡の遺物に付着した試料中の Radiocarbon の測定を行い、得られた年代値から、試料の汚染を観測した。発掘された白色付着物の試料の1つの遺物中の Radiocarbon は、複数の由来に伴うファクターを考慮しても、年代軸に明らかに矛盾があり、若い年代の Radiocarbon の汚染を反映したものと考えられた。

② 付着物の起源決定のための多角的ア

アプローチ

付着物の起源の多角的なアプローチを行うために、試料の発掘された遺跡と同じ場を持つ海水をロケーションとし、海水中のいくつかの環境放射能強度比の実測値を得、海水を主たる材料としたケースに適用できる放射性核種の幅を確定した。

(3) 海水・海藻中の放射能比および微量元素の測定

藻塩の材料のひとつとなる海水および海藻類に含有される放射能比および微量元素濃度の測定を行い、藻塩の産地を同定する材料の選定を行った。この項では、次の2つの観測を行った。

- ① 外海からの沿岸域海水の交換効率の異なる場において、沿岸起源の環境放射能(Ra 同位体)の観測を行い、海域特有の値を示すことを確認した。
- ② 海水の滞りやすさの異なる半閉鎖系水域と外海と接する沿岸域にて、海産試料中の微量元素の濃度の比較を行ったところ、海藻類の微量元素のうちFe, Ti, Ce, Mn, Cu は半閉鎖系水域である瀬戸内海にて高い傾向にあった。

(4) ヨウ素の抽出・精製技術の確立と¹²⁹Iによる海洋汚染の経年変化

核実験以前の海水中の沃素同位体比の情報を得るために、北大総合博物館に保管されている戦前の海藻試料から沃素の抽出を行った。海藻試料は1928-1987年にオホーツク海、日本海、太平洋沿岸にて採取されたものを用いた。¹²⁹I/¹²⁷I比は、1945年までは 10^{-13} - 10^{-12} 程度であったものが、1946年以降大気中の核実験および核燃料の再処理開始以降急激に上昇し、その比は 10^{-10} 以上と100倍以上に上昇し人為的環境汚染が進行して

いることが明らかとなった。

(5) 結果まとめ

中世の製塩遺跡から発掘されたかん水溜めの付着物の起源は、付着物中の⁸⁷Sr/⁸⁶Sr、²³⁴U/²³⁸U、²³⁵U/²³⁸U、²²⁸Ra/²²⁶Ra放射能比より、付着物の起源は海藻もしくは海草由来であると考えられた。

また、海藻類の微量元素のうちFe, Ti, Ce, Mn, Cuは半閉鎖系水域である瀬戸内海にて高い傾向にあり、表層海水中の²²⁸Ra濃度も同海域にて顕著であった。これらの元素類・放射能比の特性を組み合わせることにより、瀬戸内海、太平洋側、日本海のうちの海域を産地とした藻塩であるのか判定する基礎となる可能性を示唆した。

また、古代塩の材料の一つである海藻を指標とし、人間活動の大きさと海洋環境の変化の比較を行った。現在の海洋環境における海藻中の¹²⁹I/¹²⁷I同位体比は、核実験前の時代の100倍以上に上昇し、急速な人間活動が海洋環境を変化させることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- 1) Nakano-Ohta T., Kubota T., Ando A., Fujii T., Fukutani S., Nakata E., Nakano T., Mahara Y., (2009) Isotopic investigations for the origin of relic from the Matsuzaki site, Japan. *Applied Radiation and Isotopes*, 67, 1479-1483. (査読有)
- 2) Ohta T., Mahara Y., Kubota T., Saito Y., Fukutani S., Fujii T., Ando A., Nakata E., Nakano T., Abe Y., Tatematsu A. (2010) Radionuclide in ancient relics obtained from the Matsuzaki site and the Hirohata shellmound on the Pacific coast of Japan. *Radiocarbon*, 52, 526-533. (査読有)
- 3) Ohta T., Mahara Y., Kubota T., Sato J and Gamo T, Concentrations and activity

ratios of ^{226}Ra and ^{228}Ra in surface seawater along the Pacific coast of Japan, *Radiochimica Acta.*, *in-press.*
(査読有)

〔学会発表〕(計17件)

1) T. Ohta, Y. Mahara, T. Kubota, T. Abe, H. Matsueda, S. Sekimoto, K. Takamiya, S. Fukutani, T. Tokunaga and H. Matsuzaki, Separation of ^{129}I and ^{127}I in pre-nuclear-era marine algae with ultra low $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ isotopic ratios, AMS-12.

2011年3月24日

2) 太田朋子、窪田卓見、馬原保典、太平洋沿岸のラジウム同位体の分析, 2010年質量分析学会同位体比部会.

2010年11月19日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

太田 朋子 (TOMOKO OHTA)

京都大学・原子炉実験所・助教

研究者番号: 30373020