

沖縄の古衣装の放射性炭素年代

寺田貴子¹, 中村俊夫²

Carbon 14 Dating of the Medieval Ryukyuan Costumes

Takako, Terada¹ and Toshio, Nakamura²

¹活水女子大学 健康生活学部 生活デザイン学科

²名古屋大学年代測定総合研究センター

ABSTRACT

Radiocarbon dating of the Ryukyuan traditional costumes was performed with a Tandteron accelerator mass spectrometer at the Center for Chronological Research, Nagoya University, to estimate the age of production of the costumes.

The results showed that the corresponding calendar dates of the four silk costumes were obtained to be mid-15th century. In particular, the sample Tera-S4 which was used traditionally as the Naka family's 'Noro' costume in Izena Island was dated to be the calendar age range between 1426 and 1474. This result is in good agreement with the historical records.

1. はじめに

琉球列島の旧家に伝世する、絹織物で製作された4種類の古衣装について、衣装の製作年代を確認することを目的として、名古屋大学に設置されている加速器質量分析(AMS)装置を用いて放射性炭素(¹⁴C)年代測定を行った。その結果をここに報告する。

2. ¹⁴C年代測定の原理

天然の炭素は、放射性の炭素原子(¹⁴C)と安定な炭素原子(¹²C および ¹³C)からなる。記号Cは炭素を表し、左肩の数字は質量数を表す。試料炭素に含まれる¹²C, ¹³Cおよび¹⁴Cの個数の比率と試料の年代にはどのような関係があるのか。¹²Cおよび¹³Cは安定な炭素であり、それらの個数は不変である。一方、¹⁴Cは放射性炭素であり、時間が経つと崩壊して、別の元素(窒素)に変わってしまう。この放射性崩壊は、物理学の原理に基づき、規則正しく起こる。¹⁴Cの放射性崩壊の速さは、¹⁴Cの個数が1年あたり0.0121%だけ減少することに相当する。

したがって、放射性崩壊は正確な時計として利用でき、この崩壊による¹⁴Cの減少量を測ることで、試料が形成されてからの経過時間がわかる。これが、¹⁴C年代測定の原理である(Arnold and

Libby 1949; 中村2003a). 炭素は、生物に含まれる主要元素のひとつであることから、生物に由来するさまざまな物質に含まれている。したがって、さまざまな炭素を含む物質が ^{14}C 年代測定の対象となる。

^{14}C は、宇宙から降ってくる宇宙線の作用によって地球の大気中で生成される。 ^{14}C は酸化されて二酸化炭素 ($^{14}\text{CO}_2$) となり、大気中に存在する他の二酸化炭素 ($^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$) とよく混合して、 ^{14}C 濃度 (^{12}C に対する ^{14}C の割合) が一定になったあと、光合成、食物連鎖により生物体内に移行する。

宇宙線による ^{14}C の生成が時間的に変動しなければ、崩壊により減少する ^{14}C の個数と生成される個数とが釣り合って、地球上の ^{14}C の個数は時間的に変動しない。このため、炭素試料の ^{14}C 初期濃度はほぼ一定であり、試料の年代と試料中に残存している ^{14}C 濃度との関係はほぼ指数関数で表される。 ^{14}C の半減期は 5730 ± 40 年であることから、さまざまな炭素含有物質のうち、炭素固定を行った時期が数万年より新しいものではまだ ^{14}C が残っており、その ^{14}C 濃度を測定することで炭素固定の年代が測定できる。

3. 絹織物の ^{14}C 年代測定

3.1 絹織物の ^{14}C 年代測定の意味

絹織物で作られた衣装の成立プロセス(図1)を考えてみると、まず始めに絹糸が紡がれる。大気中に一定の割合で存在する放射性的炭素からなる $^{14}\text{CO}_2$ は、安定な炭素からなる $^{12}\text{CO}_2$ や $^{13}\text{CO}_2$ と共に光合成により桑の木に取り込まれ、取り込まれた炭素を元にして、その年の桑の年輪や葉や実が形成される。桑の木から新鮮な桑の葉が集められ、それを食べてカイコが成長する。カイコは5齢になると口から絹糸を出して繭をつくり、繭のなかで蛹化する。このように、カイコが生まれてから繭を作るまでには、およそ1~2か月を要する。

この繭を熱湯につけてほぐれてきた繭糸を撚り合わせて絹糸をつくる。絹糸から絹織物を製作し、次に絹製の衣装を製作することになる。繭から絹糸の作成は古代の製法でも短期間で行われると考えられる。絹糸から絹織物の製作、絹織物から衣装の作成は、それほど急ぐことはないと思われるが、絹糸や絹織物を長期間放置・保管する理由はない。

絹織物の ^{14}C 年代測定では、絹糸の年代、すなわちカイコが食する桑の葉が光合成で作られた年代を示すはずである。カイコの繭の保存期間のほか、絹糸、絹織物の状態で保管される年数の経過が考えられるが、後者の二期間もそれほど長くはないと考えられることから、絹糸の ^{14}C 年代は衣装

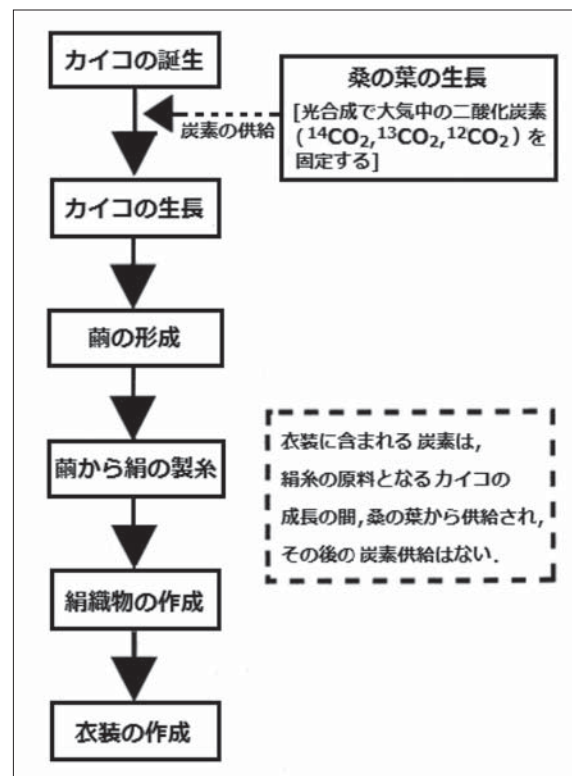


図1 絹織物衣装の成立と ^{14}C 時計のスタート

の作成年代を示すと考えても、大きくはずれない。少なくとも、¹⁴C年代測定の平均的な誤差である±20～±30¹⁴C年に比べると、この年代のずれは無視できるものと考えられる。

すなわち、絹糸の年代と古衣装の製作年代はほぼ同時であると考えても良い。もちろん、絹織物片の年代測定結果は、絹織物で衣装が製作された年代よりも常に古い年代を示すはずであることを考慮しておくべきである。

なお、加速器質量分析装置で測定された¹⁴C年代は、“¹⁴C年代-暦年代校正曲線 (IntCal09データセット)”を用いて暦年代に換算される。古衣装の製作年代を歴史編年で議論するには、この換算が必要不可欠である。

3.2 絹織物試料

年代測定の対象とした絹織物の試料4点を表1に示す。また、これらが伝世していた沖縄本島、沖永良部島、および伊是名島の地理的位置を図2に示す。

表1 ¹⁴C年代測定のために分取された沖縄の古衣装のリスト

試料番号	古衣装名	所有者	備考
Tera-S1	刺繍大袖衣	仲村家	実物から分取した
Tera-S2	御巾 (ミサジ)	仲村家	実物から分取した
Tera-S3	刺繍大袖衣	森家	端切れの提供を受けた
Tera-S4	紅地刺繍大袖衣	名嘉家	端切れの提供を受けた

表1の始めの2試料は、沖縄本島北部の国頭郡本部町嘉津宇の集落に在る仲村家に伝世する刺繍大袖衣 (Tera-S1, 写真1) と御巾 (ミサジ; Tera-S2, 写真2) から分取した絹の布切れである。沖縄の服飾研究家植木ちか子氏と寺田が名古屋大学に持参した衣装などから分取したもので、衣装や布はかなり傷んでいるが、絹糸自体はしっかりしている。

3番目の試料は、沖永良部島に在る森家に伝世する刺繍大袖衣である (Tera-S3, 写真3)。布切れの一部を名古屋大学に持参し、その一部から年代測定のために分取した。最後の試料は、伊是名島にある名嘉家に伝世する刺繍大袖衣である (Tera-S4, 写真4)。この刺繍御衣は、第2尚氏の初代琉球王・尚円王 (在位1470～1476年) が伊是名島に住む姉に贈った「紅大袖衣」で、国王の謁見など特別な行事の際に着用したものとされている。したがって、衣装の製作年代は尚円王の在位の年に近いものと考えられる。年代測定のために布切れを分取した、これら4点の衣装等の写真は、片岡ら (2011) により撮影され、公表されている。



図2 琉球列島の地図 (部分)

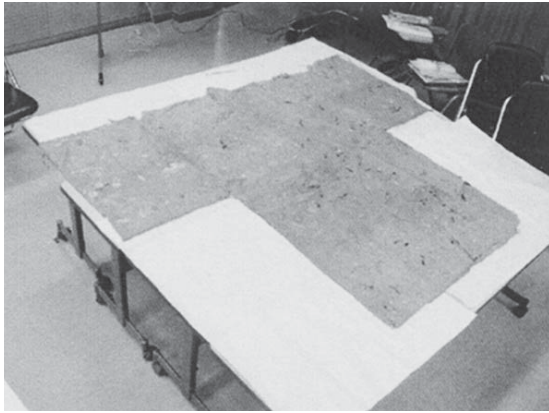


写真1 年代測定を行うことになった
仲村家所有刺繍大袖衣 (Tera-S1)



写真2 年代測定を行うことになった
仲村家所有ミサジ (Tera-S2)

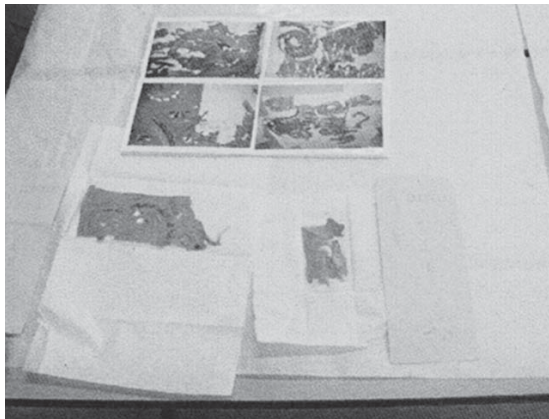


写真3 年代測定を行うことになった
森家所有刺繍大袖衣の端切れ
(Tera-S3)

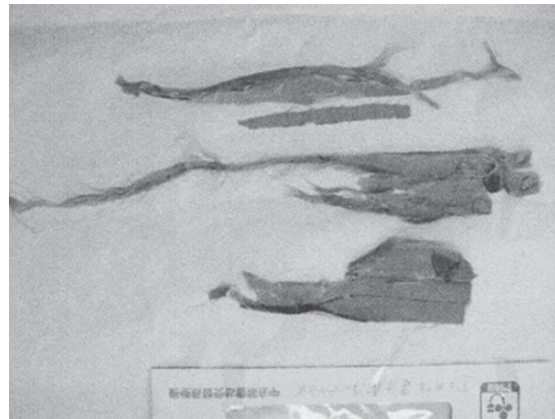


写真4 年代測定を行うことになった
名嘉家所有紅地刺繍大袖衣の端切れ
(Tera-S4)

3.3 ^{14}C 年代測定のための試料調製

絹布片試料の年代測定のための試料調製は中村 (1999; 2006) による。その概要を以下に述べる。まず、絹布試料を100mlビーカーに移した。絹糸試料の修復において、劣化を防止するためにアクリル樹脂や接着剤などが万一塗布されている場合には、これらの物質の影響により ^{14}C 年代が古い年代の方にずれを生ずる可能性がある。そこで、これらの物質を除去するために、2日間かけて、アセトンを用いて超音波洗浄を数回繰り返した。このとき、Tera-1, -2の試料はアセトンが空色に、Tera-3, -4の試料は薄茶色に呈色した。さらに、蒸留水を用いて超音波洗浄を数回繰り返して、試料表面の汚れを除去した。

次に、0.2規定塩酸に浸して、時々超音波洗浄を行いながら一週間放置した。蒸留水で洗浄して塩酸分を除去し、0.3規定の水酸化ナトリウム水溶液に浸して、室温で一昼夜放置した。このとき、水酸化ナトリウム水溶液は薄い黄色に呈色した。その後、水酸化ナトリウム水溶液を入れ替えて60℃で2日間加熱処理した。次に、0.3規定塩酸を用いて60℃で一昼夜加熱処理したあと、蒸留水による洗浄を繰り返して塩酸分を完全に除去し、90℃で乾燥した。

化学洗浄して乾燥した絹布試料を約7mg分取して、約500mgの線状酸化銅と共に、外径9mmの石英管に入れ、真空ラインに接続して排気したあと封管した。これらの試料を電気炉内で900℃にて約4時間加熱して、試料中の炭素を燃焼して二酸化炭素に変えた。真空ライン中で、液体窒素（沸点：-196℃）、液体窒素により冷却したペンタン（融点：-128℃）、およびエタノールと液体窒素の混合物（約-100℃）を寒剤として用いて、水分やイオウ酸化物を除去して二酸化炭素を精製した。

回収された二酸化炭素の量は炭素にして3.07～3.21mgであった（表2）。また、化学的洗浄のあとに絹布中に残っていた炭素の割合は40～45%と得られ、ほぼ一定の値となった。

3.4 グラファイトの合成

絹布試料から回収された二酸化炭素の一部（炭素にして約1.5mg）について、外径9mmの石英管内で約3mgの鉄粉末を触媒として、620℃にて水素で還元してグラファイトを得た。次に、合成して得た鉄粉混じりのグラファイトを90℃で数時間乾燥したのち、アルミニウム製の試料ホルダーに加圧封入し、炭素同位体比測定に用いる試料としてタンデトロン加速器質量分析計のイオン源に装填した。

^{14}C 年代測定に不可欠な、 ^{14}C 濃度が既知の標準体としては、米国国立標準技術研究所（NIST）から提供されている国際的な標準体であるシュウ酸（NIST-SRM-4990C（HOxII））を用いた。さらに、試料調製過程および加速器質量分析計による ^{14}C 測定における、試料以外からの外来炭素混入の効果を補正するために、 ^{14}C を全く含まないはずの炭素含有物質として、キシダ化学（株）製の特級シュウ酸（2水和物）試薬（57952）を用いた。

両シュウ酸の約14mgを、約500mg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℃にて2時間加熱することによって完全に燃焼して二酸化炭素を得た。

次に、年代測定試料の場合と同様にして、真空ラインを用いて二酸化炭素を精製したあと、約1.5mgの炭素に相当する二酸化炭素からグラファイトを合成し、これらをアルミニウム製の試料ホルダーに加圧封入して ^{14}C 測定用標準体および ^{14}C ブランク補正用標準体として用いた。

3.5 加速器質量分析計による ^{14}C 年代測定と暦年への較正

上述のようにして、未知試料およびシュウ酸標準体から調製した固形の炭素試料について、タンデトロン加速器質量分析計（写真5）を用いて ^{14}C 年代測定を行った（中村2001）。タンデトロン分析計では、 ^{14}C と ^{12}C の存在比（ $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比（=R））が未知試料（ R_{sample} ）と ^{14}C 濃度が既知の標準体（RAD1950）とについて測定され、 $R_{\text{sample}}/\text{RAD1950}$ 比が得られる。また、タンデトロン分析計では $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比も測定できる。測定された $R_{\text{sample}}/\text{RAD1950}$ 比について、 ^{14}C ブランクの補正を行い、さらにタンデトロン分析計で測定された $\delta^{13}\text{C}$ を用いて炭素同位体分別の補正を行ったのち、試料の ^{14}C 年代値（conventional ^{14}C age（同位体分別補正 ^{14}C 年代））を算出した（表2、中村2001；

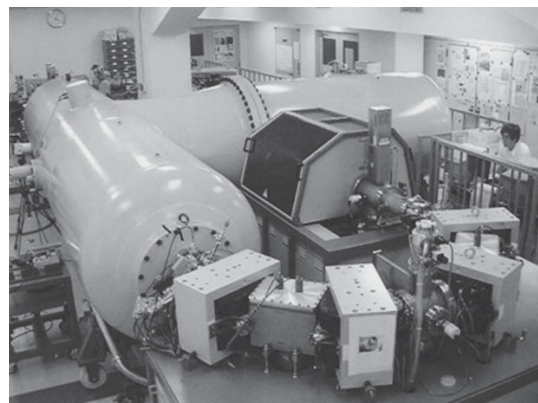


写真5 タンデトロン年代測定装置

2003b). ^{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5568年を用いた。 ^{14}C 年代値は、西暦1950年から遡った年数としてBP (before present) を付けて与えられ、誤差は1標準偏差を示す。得られた同位体分別補正 ^{14}C 年代を、 ^{14}C 年代-暦年代較正曲線 (IntCal109, Reimer et al. 2009) および較正プログラムOxCal4.1 (Bronk Ramsey 2009) を用いて暦年代に較正した (表2)。較正年代は、暦年代に相当する年代としてcal ADで示してある。cal (calibrated) は較正された年代を示す略記である。較正年代は、2標準偏差で、可能性の範囲とその相対確率で示される (表2, 図3)。較正年代の可能性の範囲は、IntCal109較正曲線の凹凸な変動 (図3~6, 図8) に応じて複数個存在することがある。

4. 結果と考察

今回測定した4点の絹布試料は、いずれもほぼ15世紀半ば頃に遡る年代を示した (表2, 図3~8)。Tera-S2試料 (仲村家のミサジ) は、17世紀初頭まで若くなる可能性があるが、他の大袖衣はいずれも古く1426~1500年の間に作成された可能性が高い。特に、第2尚氏の初代琉球王・尚円王 (在位1470~1476年) が伊是名島にいる姉に贈ったとされるTera-S4試料 (名嘉家の紅地刺繍大袖衣) の作成年代は、 ^{14}C 年代測定から1426~1474年とされ、史実とよく一致している。

表2 沖縄の古衣装から採取された絹糸試料とそれらの ^{14}C 年代測定結果および較正暦年代

試料番号	試料材料	化学処理後の試料重量 (mg)	回収されたCO ₂ の重量 (mgC)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ * by AMS (‰)	^{14}C age (BP)	^{14}C 年代を暦年代に較正した年代 (Reimer et al. 2009)** 較正年代範囲 ($\pm 2\sigma$ の範囲) (可能性の確率: probability)	測定番号 (NUTA2-)
Tera-S1	絹糸	7.22	3.21 (44.50%)	-23.7 ± 1.0	419 ± 19	cal AD 1436~1486 (95.4%)	19218
Tera-S2	絹糸	7.06	3.15 (44.60%)	-24.3 ± 1.0	357 ± 21	cal AD1456~1526 (48.8%) cal AD1556~1633 (46.6%)	19325
Tera-S3	絹糸	6.85	3.07 (44.90%)	-24.7 ± 1.0	404 ± 21	cal AD1440~1500 (87.6%) cal AD1508~1510 (0.7%) cal AD1601~1615 (7.1%)	19326
Tera-S4	絹糸	7.01	3.08 (44.00%)	-24.6 ± 1.0	437 ± 21	cal AD1426~1474 (95.4%)	19328

*) $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = [(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}} / (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}} - 1.0] \times 1000 (\text{‰})$, ここで、PDBはPee Dee Belemniteの略記で、炭酸カルシウムからなる矢石類の化石であり、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の標準体として用いられる。ここに示す $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値は、AMSを用いて測定した値である。

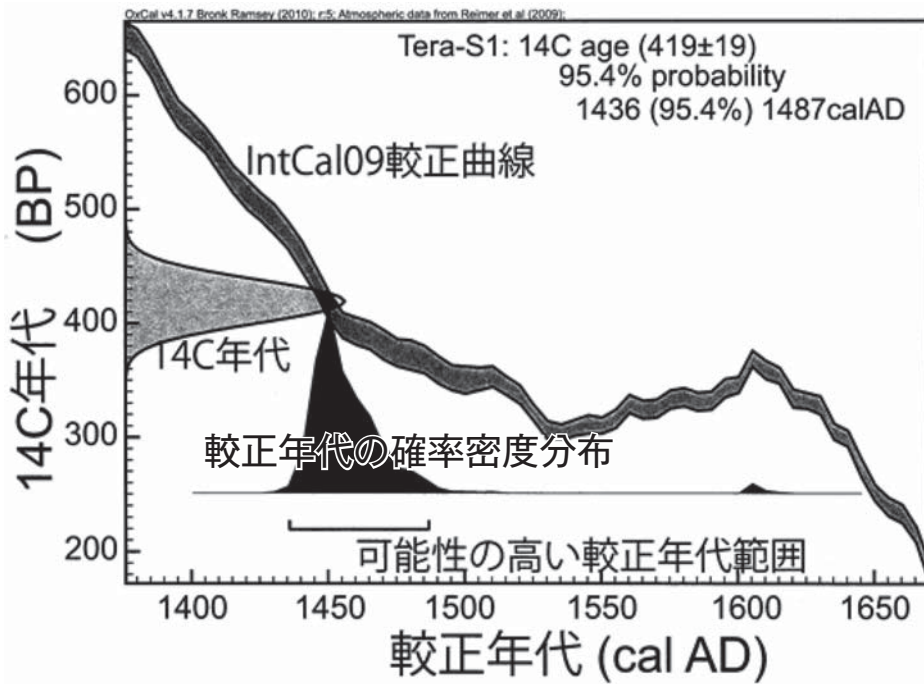


図3 OxCal4.1による試料Tera-S1の ^{14}C 年代 ($419 \pm 19\text{BP}$) を暦年代へ換算した結果較正により得られた確率密度分布のうち、2標準偏差の範囲はcal AD1436~1487に入ることになる。

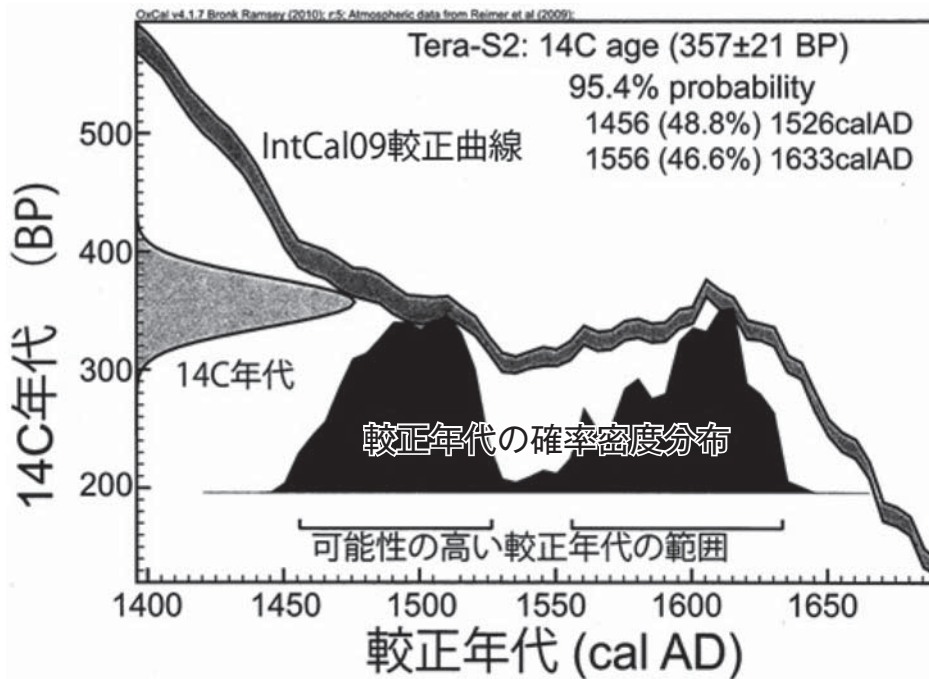


図4 OxCal4.1による試料Tera-S2の ^{14}C 年代 ($357 \pm 21\text{BP}$) を暦年代へ換算した結果較正により得られた確率密度分布のうち、2標準偏差の範囲はcal AD1456~1633に広がっている。

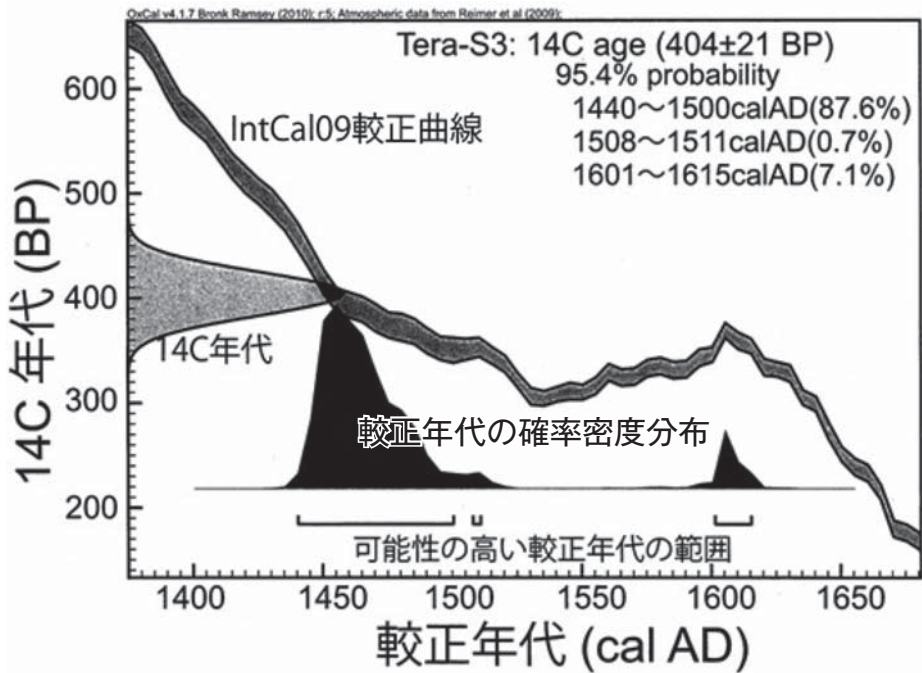


図5 OxCal4.1による試料Tera-S3の ^{14}C 年代 (404 ± 21 BP) を暦年代へ換算した結果較正により得られた確率密度分布のうち、2標準偏差の範囲はcal AD1440~1615に広がっている。

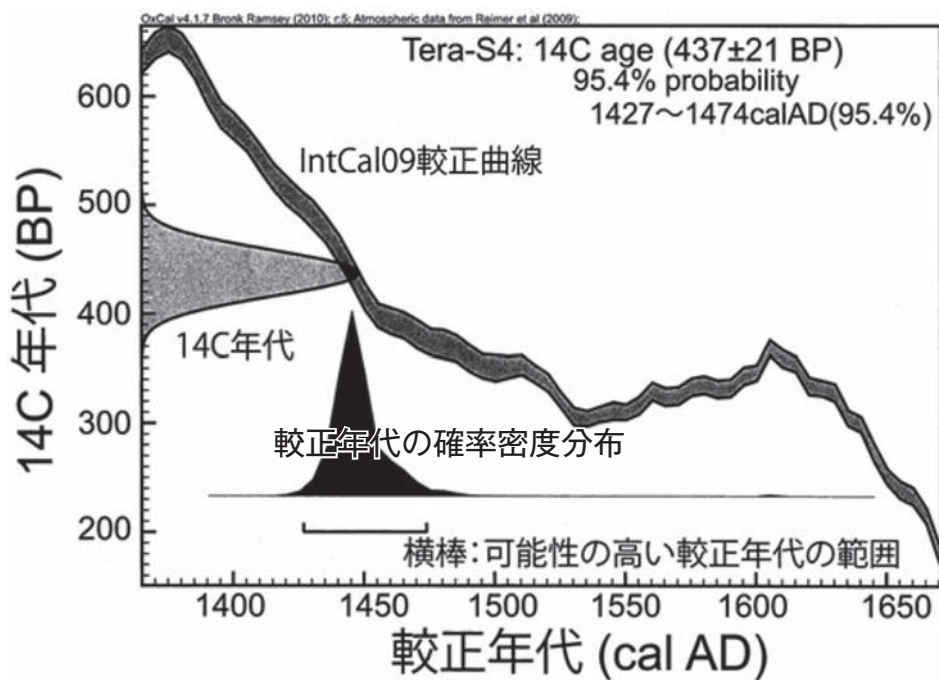


図6 OxCal4.1による試料Tera-S4の ^{14}C 年代 (437 ± 21 BP) を暦年代へ換算した結果較正により得られた確率密度分布のうち、2標準偏差の範囲はcal AD1427~1474に入ることとなる。

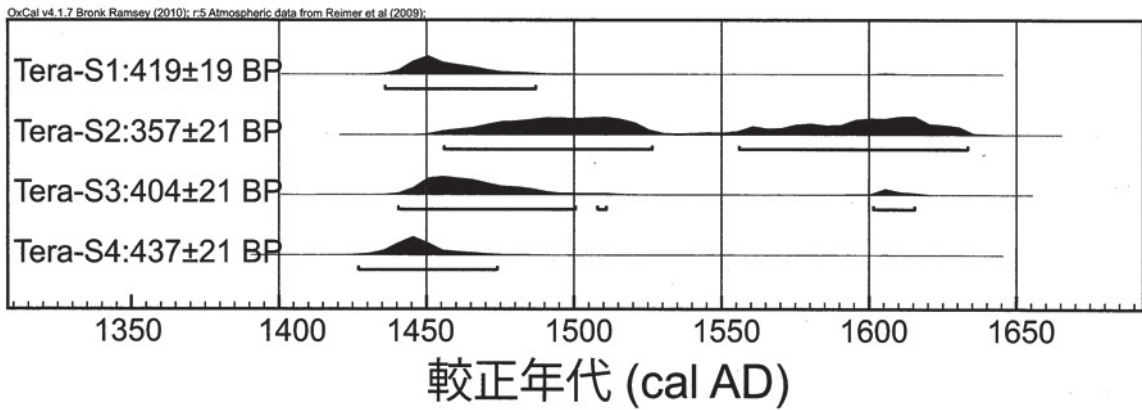


図7 沖縄の古衣装関連の4試料についての較正年代の確率密度分布のまとめ

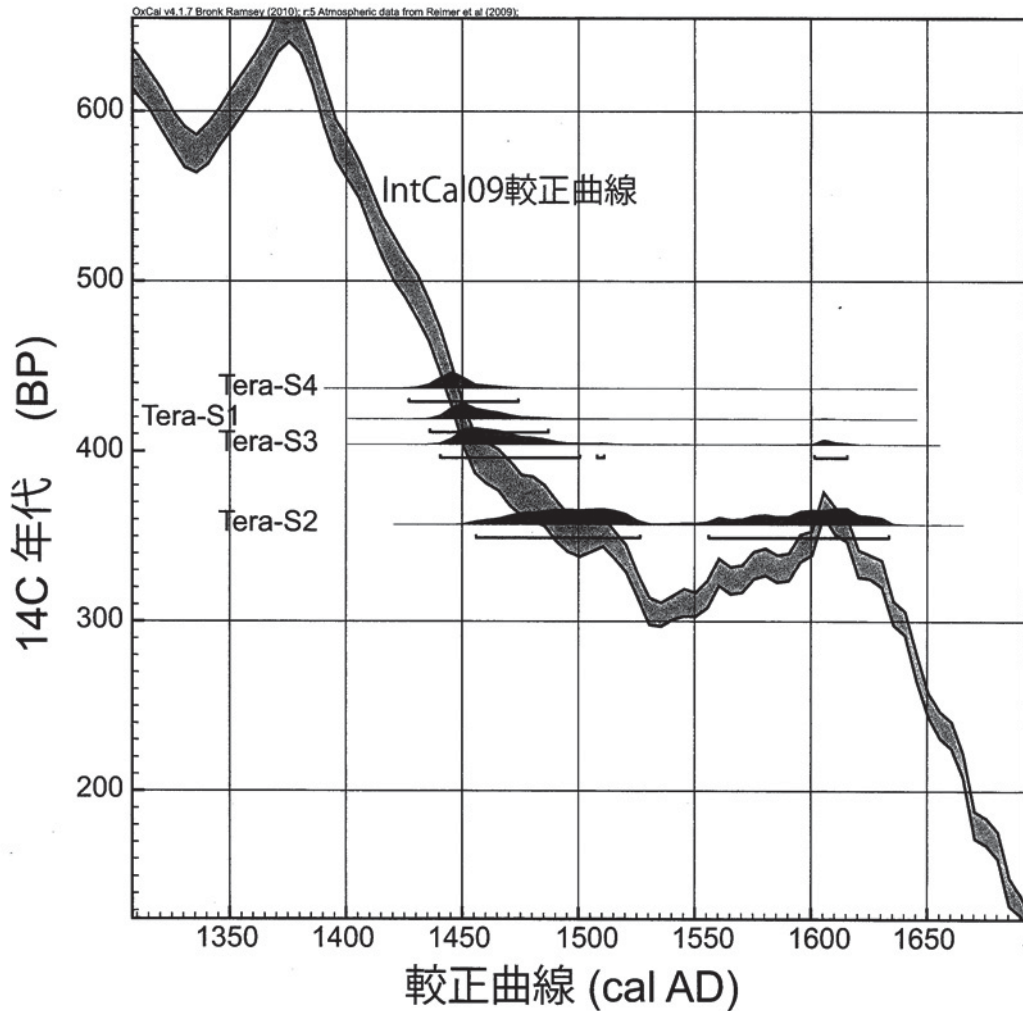


図8 沖縄の古衣装関連の4試料についての較正年代の確率密度分布とIntCal09較正曲線との関係

注意事項

- ¹⁴C年代値はBP (before present) の単位で、西暦1950年から過去へ遡った年代値で示される。
¹⁴Cの半減期として、国際的に用いられているLibbyの半減期5,568年を用いて¹⁴C年代値を算出した。
- 年代値の誤差はone sigma ($\pm 1\sigma$; 1標準偏差)を示した。これは、同じ条件で測定を100回繰り返したとすると、測定結果が誤差範囲内に入る割合が68回であることを意味する。誤差を表示の2倍 ($\pm 2\sigma$; 2標準偏差)にとると、誤差範囲に入る割合は95回になる。
- ¹⁴C年代は、加速器質量分析計を用いて測定した $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ を用いて炭素同位体分別の補正が施してある。すなわち、Conventional ¹⁴C age (同位体分別補正¹⁴C年代)である。
- **) ¹⁴C年代値から暦年代への較正は、年輪年代が既知の樹木年輪についての¹⁴C測定結果を集大成して得られた較正データベースを用いる。ここでは、IntCal09 較正データ (Reimer et al. 2009) および較正プログラムOxCal 4.1 (Bronk Ramsey 2009) を用いて較正を行った。
- **) 較正された暦年代は、2標準偏差の誤差範囲で示される。すなわち、暦年代は、¹⁴C年代値が、¹⁴C年代値-暦年代較正曲線と交わる点を含めて、真の年代が入る可能性が高い暦年代範囲で示される。また、真の年代が、表示されたすべての範囲のどれかに入る確率の総和が95.4% ($\pm 2\sigma$)である。複数の年代範囲が示される場合には、その後に表示される確率は、95.4%のうち、さらに特定の年代範囲に入る確率を示す。

5. まとめ

琉球文化圏に伝世する古衣装等につき、¹⁴C年代測定を行った。その結果、今回測定した絹布4試料は、いずれもほぼ15世紀半ば頃に遡る年代を示した。衣装は虫食いのあとが多くあり、かなり傷んでいたが、絹糸自体は、まだ丈夫であり、保存に注意すれば、まだまだ後世に残すことが可能であると思われる。

<謝辞>

古衣装等の所有者である沖縄県の仲村正利氏、名嘉永和氏、および鹿児島県の森晃氏には貴重な資料の一部を年代測定のために使用する許可をいただきました。名古屋大学理事・副総長の鮎京正訓教授には年代測定実現の橋渡しをしていただきました。国際服飾学会元理事の植木ちか子氏からは、本資料所有者および鮎京正訓教授との橋渡しや測定試料の提供に多大なご尽力を賜りました。ここに篤く感謝いたします。

なお、本研究の成果は、2012年12月24日に沖縄県立博物館・美術館で開催されました「沖縄の服飾および染織技術研究成果報告シンポジウム」で、中村が講演いたしました。招聘していただきました琉球大学教育学部の片岡淳教授に深謝いたします。

<参考文献>

- ・片岡淳・植木ちか子・寺田貴子 (2011) 沖縄の服飾及び染織技術. 科学研究費補助金 基盤研究 (B) (平成22年度～平成25年度) 中間報告. 研究題目: 沖縄の服飾および染織技術の非破

壊的分析のデータ構築, 課題番号: 22320038. 1-22.

- ・ Arnold, J. R. and W. F. Libby (1949) Age determination by radiocarbon content: checks with samples of known age. *Science*, 110, 678-980.
- ・ Bronk, Ramey, C. (2009) Bayesian analysis of radiocarbon dates. *Radiocarbon*, 51 (1) , 337-360.
- ・ 中村俊夫 (1999) 放射性炭素法. 考古学のための年代測定学入門. 長友恒人 (編), 古今書院, 1-36.
- ・ 中村俊夫 (2001) 放射性炭素年代測定とその高度化. *第四紀研究*, 40 (6) , 445-459.
- ・ 中村俊夫 (2003a) 放射性炭素年代測定法と暦年代較正. 環境考古学マニュアル, 松井章編著, 同成社, 301-322.
- ・ 中村俊夫 (2003b) 加速器質量分析 (AMS) による環境中およびトレーサー放射性同位体の高感度測定. *Radioisotopes*, 52 (3) , 144-171.
- ・ 中村俊夫 (2006) AMSによる¹⁴C年代測定結果の留意点 - 第2回 - AMSによる¹⁴C年代測定のための試料採取・保存・調製. *考古学ジャーナル*, 548, 43-46.
- ・ Reimer, P. J., Baillie, M. G. L., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J. W., Blackwell, P. G., Bronk Ramey, C., Buck, C. E., Burr, G. S., Edwards, R. L., Fairbanks, R. G., Friedrich, M., Grootes, P. M., Guilderson, T. P., Hajdas, I., Heaton, T. J., Hogg, A. G., Hughen, K. A., Kaise, K. F., Kromer, B., McCormac, F. G., Manning, S. W., Reimer, R. W., Richards, D. A., Southon, J. R., Stuiver, M., Talamo, S., Turney, C. S. M., van der Plicht, J., Weyhenmeyer, C. E. (2009) IntCal10 and Marine10 radiocarbon age calibration curves, 0-50,000 years cal BP. *Radiocarbon*, 51 (4) , 1111-1150.