

北海道斜里町チャシコツ岬上遺跡出土土器の残存有機物分析

宮田 佳樹^{1*}・宮内 信雄¹・堀内 晶子²・吉田 邦夫¹
村本 周三³・小林 克也⁴・平河内 毅⁵

¹ 東京大学総合研究博物館, 113-0033 東京都文京区本郷7丁目3番地 ¹ 国際基督教大学, 181-8585 東京都三鷹市大沢3丁目10-2 ³ 北海道教育庁, 060-0003 北海道札幌市中央区北3条西7丁目 ⁴ (株)パレオ・ラボ, 501-6264 岐阜県羽島市小熊町島5丁目63アルビアル羽島1F ⁵ 斜里町立知床博物館, 099-4113 北海道斜里郡斜里町本町49-2

MIYATA Yoshiki^{1*}, MIYAUCHI Nobuo¹, HORIUCHI Akiko², YOSHIDA Kunio¹,
MURAMOTO Shuzo³, KOBAYASHI Katsuya⁴ & HIRAKŌCHI Tsuyoshi⁵: Lipid residue analysis
of pottery excavated from Chashikotsumisakiue archaeological site

*✉ yoshikimiyata@um.u-tokyo.ac.jp

We studied lipids in pottery from the Chashikotsumisakiue archaeological site, Shiretoko Peninsula, Hokkaido, Japan. The results of the lipid biomarker and compounds specific carbon isotope analyses mostly indicated that marine products were cooked in pots, during not only the Okhotsk, but also Tobinitai and Satsumon culture, which were consistent with the archaeological context that sea mammals were cooked in pots.

Keywords lipid analysis, paleo diet, food residues, sea mammals, foodscape

はじめに

古代人の食生活を推定する方法として、調理に使用したと考えられる土器に残存した有機物質、特に脂質を分析する手法が知られている。古代人の食材は土壌中の微生物や酸性の土壌によって分解されるため、貝塚のように動物遺体が大量に集積された遺構、焼骨や炭化種子といった安定的な状態の遺物から推定されてきた。近年、土器で調理した食材中の有機物が土器胎土に浸透し、雨水などに洗い流されることなく残存していることがわかってきた。不飽和脂肪酸やグリセリドなどは不安定で分解されやすいが、残留する脂質には、バイオマーカーとして利用できる物質も多く含まれる。

本報告では、土器で調理された食材を推定することを目的として、北海道斜里郡斜里町チャシコツ岬上遺跡から出土した土器の胎土と内面付着炭化物に残存する脂質の組成をガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC-MS) で測定し、バイオマーカー分析を行った。さらに、主要な脂肪酸であるパルミチン酸、ステアリン酸の分子レベル炭素同位体組成 ($\delta^{13}\text{C}_{16,0}$, $\delta^{13}\text{C}_{18,0}$) を燃焼炉付ガスクロマトグラフ同位体比質

量分析装置 (GC-C-IRMS) で分析した。

試料と分析方法

分析対象とした12試料の情報を表1に示す。分析対象は、チャシコツ岬上遺跡出土土器から採取した11試料とウトロ遺跡出土土器から採取した1試料である (ただし、HDSR 6aは胎土試料HDSR 6直上の付着炭化物、また平河内 (2020) の分析結果を含む)。脂質の抽出にあたっては、Papakosta et al. (2015) と Correa-Ascencio & Evershed (2014) を参考に改良した直接メチル化脂質抽出分析法を用いた。測定方法は以下の通りである。

1. マイクロドリルで削り取った土器粉末を試験管に入れ、メタノール2 mLを加え、超音波洗浄機で15分振とう後、200 μL の硫酸を加え、70°Cで4時間加温する。
2. メタノール溶液中の脂質をn-ヘキサン溶液で抽出し、ヘキサン層を新たな試験管に分離する。この操作を3回繰り返す。
3. ヘキサン溶液に固体炭酸カリウムを加え、中和する。

表1. 試料情報.

遺跡名	調査区	遺構名	層位	型式	採取位置	分析番号
チャシコツ岬上遺跡	TR5	5号竪穴上層配石遺構	覆土	トビニタイ	胴中部内面	HDSR 1
チャシコツ岬上遺跡	TR5	5号竪穴上層配石遺構	覆土	トビニタイ	胴中部内面	HDSR 2
チャシコツ岬上遺跡	TR5	5号竪穴上層配石遺構	覆土	トビニタイ	胴上部内面	HDSR 3
チャシコツ岬上遺跡	TR6	-	II層	トビニタイ	胴中部内面	HDSR 4
チャシコツ岬上遺跡	TR6	配石遺構	II層	擦文	胴上部内面	HDSR 5
チャシコツ岬上遺跡	TR5	上層配石遺構	覆土	擦文	胴上部内面	HDSR 6, 6a
チャシコツ岬上遺跡	TR5	5号竪穴	床面 (骨塚)	オホーツク	胴上部内面	HDSR 7
チャシコツ岬上遺跡	TR5	5号竪穴	床面 (骨塚)	オホーツク	胴中部内面	HDSR 8
チャシコツ岬上遺跡	TR5	5号竪穴	床面 (骨塚)	オホーツク	底部内面	HDSR 9
ウトロ遺跡	-	-	II層	オホーツク	胴上部内面	HDSR 10
チャシコツ岬上遺跡	TR4	1号墓	覆土	オホーツク	胴上部内面	HDSR 11

表2. 分析装置と標準試料.

分析装置	
FID付ガスクロマトグラフ分析装置 (GC)	GC-2014 (島津製作所)
ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC-MS)	Thermo ISQ LT GC-MS (Thermo Fisher Scientific 社)
燃焼炉付ガスクロマトグラフ同位体比質量分析装置 (GC-C-IRMS)	
ガスクロマトグラフ	Agilent7890B (Agilent Technologies 社)
燃焼炉	GC5 (Elementar UK 社)
質量分析計	Isoprime (Micromass 社)
標準試料	
脂肪酸エステル8種混合ヘキサン溶液 F8-2 (Indiana 大学)	

- 中和したヘキサン溶液を、窒素気流中でおだやかに蒸発乾固させ、残存脂質を得る。
- 抽出した脂質に、内部標準として C_{34} アルカンを加え、測定前に N,O -Bis (trimethylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA) 溶液でトリメチルシリル化 (TMS) 化し、測定に供する。
- GC-FIDで脂質組成と含有量を確認する。
- GC-MSで、脂質組成を測定する。
- GC-C-IRMSで、パルミチン酸、ステアリン酸の分子レベル炭素同位体組成 ($\delta^{13}C_{16,0}$ (‰), $\delta^{13}C_{18,0}$ (‰)) を測定する。

測定は東京大学総合研究博物館タンデム加速器分析室 (MALT) に設置した分析装置を用いた。

使用した分析装置と標準試料を表2に示す。

結果と考察

抽出した脂質組成を表3に示し、以下、バイオマー

カー解析を行う (Bush & McInerney 2013; Evershed 2008; Evershed et al. 2008; Heron & Evershed 1993 など)。チャシコツ岬上遺跡から出土した土器に残存する脂質組成は、オホーツク式土器 (HDSR 9, 11), 擦文土器 (HDSR 6, 6a), トビニタイ式土器 (HDSR 2, 3, 4) と時期は異なるものの、多くの土器から共通して、 $C_{11,0}$ - $C_{24,0}$ ($C_{28,0}$) の直鎖飽和脂肪酸とともに、水棲動物のマーカである phytanic acid, pristanic acid, TMDT などのイソプレノイド類、ジヒドロキシ脂肪酸、動物性脂質であるコレステロールが検出され、同時に環状脂肪酸 APAA- C_{16} , C_{18} , C_{20} , C_{22} (C_{24}) が検出されている。6員環の脂肪酸である APAA は、天然にはほとんど存在しないが、不飽和脂肪酸が $270^{\circ}C$ ないし $300^{\circ}C$ 以上に加熱されると生成する (Hansel et al. 2004, 2009)。したがって、APAA が土器胎土中に存在するということは、土器で脂質を含む食材が加熱されたことを示す。さらに、炭素数 20, 22, 24 の APAA が検出されているため、調理された

表 3. 続き.

Sample No.	飽和脂肪酸	不飽和脂肪酸	グリセリド	長鎖アルコール	イソプレノイド類	水酸基を持つ脂肪酸	二塩基酸	環状構造を含む脂肪酸 (APAA)	ケトン	ステロール類	コメント
HDSR 7	C _{14:0} , C _{15:0} , C _{15:0br} , C _{16:0} , C _{16:0br} , C _{17:0} , C _{17:0br} , C _{18:0} , C _{20:0} , C _{22:0} , C _{24:0} , C _{26:0} , C _{28:0}	C _{16:1} , C _{18:1} , C _{18:2}	MGC ₆ , MGC ₁₈	C ₁₂ -OH, C ₁₃ -OH, C ₁₄ -OH, C ₁₆ -OH, C ₁₈ -OH, C ₂₀ -OH, C ₂₂ -OH, C ₂₄ -OH, C ₂₆ -OH, C ₂₈ -OH	ND	C _{14:0} -2-OH, C _{24:0} -2-OH, C _{24:0} -2-OH, C _{26:0} -2-OH	ND	ND		cholesterol, stigmaterol, sitosterol	HDSR 8 と類似.
HDSR 8	C _{14:0} , C _{16:0} , C _{17:0} , C _{17:0br} , C _{18:0} , C _{20:0} , C _{22:0} , C _{24:0} , C _{26:0} , C _{28:0}	C _{16:1} , C _{18:1} , C _{18:2}	MGC ₆ , MGC ₁₈	C ₁₂ -OH, C ₁₃ -OH, C ₁₄ -OH, C ₁₆ -OH, C ₁₈ -OH	ND	C _{14:0} -2-OH	ND	ND		cholesterol, sitosterol	HDSR 7 と類似.
HDSR 9	C _{11:0} , C _{12:0} , C _{13:0} , C _{14:0} , C _{15:0} , C _{15:0br} , C _{16:0} , C _{16:0br} , C _{17:0} , C _{17:0br} , C _{18:0} , C _{19:0} , C _{20:0} , C _{21:0} , C _{22:0} , C _{23:0} , C _{24:0} , C _{26:0} , C _{28:0}	C _{16:1} , C _{18:1} , C _{18:2} , C _{20:1} , C _{24:1}		C ₁₂ -OH, C ₁₃ -OH, C ₁₄ -OH, C ₁₆ -OH, C ₁₈ -OH, C ₃₀ -OH	phytanic acid, pristanic acid, TMTD	C _{16:0} -10-OH, C _{18:0} -12-OH, C _{18:0} -9,10-diol, C _{20:0} -10-OH, C _{20:0} -9,10-diol, C _{22:0} -11,12-diol, C _{23:0} -2-OH, C _{24:0} -2-OH	C ₁₆ , C ₁₈ , C ₂₀ , C ₂₂ , C ₂₄	C ₁₅ , C ₁₅ COC		cholesterol, sitosterol	HDSR 2 と類似. 海獣, 魚類, 植物
HDSR 10	Cl _{6:0} , C _{18:0}	C _{18:1}									痕跡無し
HDSR 11	C _{13:0} , C _{14:0} , C _{15:0} , C _{15:0br} , C _{16:0} , C _{16:0br} , C _{17:0} , C _{17:0br} , C _{18:0} , C _{19:0} , C _{19:0br} , C _{20:0} , C _{21:0} , C _{22:0} , C _{23:0} , C _{24:0} , C _{26:0} , C _{28:0}	C _{16:1} , C _{18:1} , C _{18:2} , C _{20:1} , C _{22:0} , C _{24:1}		phytanic acid, pristanic acid, TMTD		Cl _{6:0} -9,10-diol, C _{18:0} -12-OH	C ₁₀ , C ₁₁ , C ₁₆ , C ₁₈ , C ₂₀ , C ₂₂			ND	海獣, 魚類

C_{XY}: 炭素数X, 不飽和結合数Y, br: branched, TMTD: 4,8,12-tetramethyltridecanol, ACPA: alkylcyclopentyl alkanolic acid.

食材は、海獣類魚類などの大型海産物を主体とし、若干の植物性ステロール類が認められるものは、植物質を含むと考えられる。

また、トビニタイ式土器のHDSR 2, 3, 4は、オホーツク式土器 (HDSR 9, 11)、擦文土器 (HDSR 6, 6a)とは異なり、APAAに加えて、5員環を含む脂肪酸であるACPAを含んでいる。ACPAは、270°C以上に加熱すると生成するAPAAより低温で生成する (Dobson et al. 1996)。したがって、より低温の加熱条件下で長い時間火床が安定に維持された可能性を示している。また、トビニタイ式土器のHDSR 1は、水棲動物のマーカであるイソプレノイド類を含まず、動物性のコレステロールを含むため、海産物の寄与は低く、陸獣を調理した可能性があり、植物性のシトステロール、超長鎖脂肪酸 ($-C_{30,0}$) の存在から植物の影響が伺える。HDSR 5は、水棲動物のマーカであるイソプレノイド類を含まず、APAA- C_{16} , C_{18} , コレステロールを含むものの、炭素数20以上のAPAAを含まないために、海産物の影響が低く、陸獣を調理した可能性を示している。超長鎖脂肪酸 ($-C_{28,0}$) は、植物由来の可能性がある。HDSR 7, 8は、水棲動物マーカであるイソプレノイド類とAPAAが検出されないものの、長鎖アルコールと植物性ステロール、コレステロールが検出されたため、植物質と動物質を調理した可能性がある。ウトロ遺跡から出土したHDSR 10は、ごく少量の脂肪酸が抽出されたのみで、脂質組成には調理痕跡がほとんど残存していなかった。

また、被熱状況が異なるように見えるオホーツク式土器であるHDSR 7-11に関して考えてみる。土器の肉眼観察から、通常の調理の想定内の熱を受けたと考えられるHDSR 11 (図1-k)からは海獣や魚類を調理したと考えられる残存有機物を検出した。HDSR 7-9は土器製作時の黒斑や調理時に付着した炭化物が残らないほど強く被熱、変色しており、火災住居から出土したという状況から、火災時にかなり高温下にあったと考えられる。しかし、その中の一試料である、SDHR 9 (図1-i)の底部付近から採取した土器胎土からは、海獣や魚類起源と考えられる残存有機物が検出された。HDSR 10 (図1-j)は黒斑や炭化物がほとんど残っていないのみならず、土器表面が発泡

していることから、HDSR 7-9より高温下であり、調理由来の脂質は熱分解し、揮発したものと考えられる。したがって、推定された被熱状況は、ほとんど脂質が検出されなかったという分析結果と整合的と考えられる。

次に、分析した主要脂肪酸であるパルミチン酸、ステアリン酸の分子レベル炭素同位体組成 ($\delta^{13}C_{16,0}$ (‰), $\delta^{13}C_{18,0}$ (‰)) を表4に記す。図2はその抽出したパルミチン酸、ステアリン酸の分子レベル炭素同位体組成を、現生日本産生物データ (堀内ら2014; Horiuchi et al. 2014; 吉田ら2018)と比較して示したものである。図2のように、海棲動物の領域にプロットされたHDSR 2, 3, 4, 6, 6a, 9, 11は、前述したように、水棲動物のバイオマーカであるイソプレノイド類とともに、APAA類が検出されており、海獣や魚類を調理した痕跡と考えると整合的である。一方、HDSR 1は、脂肪酸の分子レベル炭素同位体組成は海棲動物の領域にプロットされているものの、前述のように、バイオマーカ解析からは、海産物の寄与は低く、陸獣、植物の影響が伺えることから、同位体組成とバイオマーカ解析の結果は必ずしも整合的ではない。HDSR 5は、前述のように、バイオマーカ解析から、海産物の影響が低く、陸獣と植物の影響が伺える。海棲動物と陸獣の領域の間に位置する分子レベル炭素同位体組成 (図2)の分析結果とも概ね整合的である。前述のように、バイオマーカ解析の結果、植物質と動物質の影響が伺えるHDSR 7, 8の分子レベル炭素同位体組成は、陸獣と C_3 植物の端成分領域の境界域に存在しており、整合的である。前述したように、HDSR 10は脂質量が非常に少なく、調理痕跡があったとしても、高温の被熱により消失しているものと考えられるので、今回の分子レベル炭素同位体組成の考察からは除外する。

まとめ

オホーツク式土器 (HDSR 9, 11)、トビニタイ式土器 (HDSR 2, 3, 4)、擦文土器 (HDSR 6, 6a)は、油脂を採取するために、ニホンアシカを捕獲していたと考古学的に推定されている縄文時代後期後半の礼文島浜中2遺跡出土土器の脂質分析結果 (宮田ら2013, 2015; Miyata et al. 2009, 2016))とよく類似し

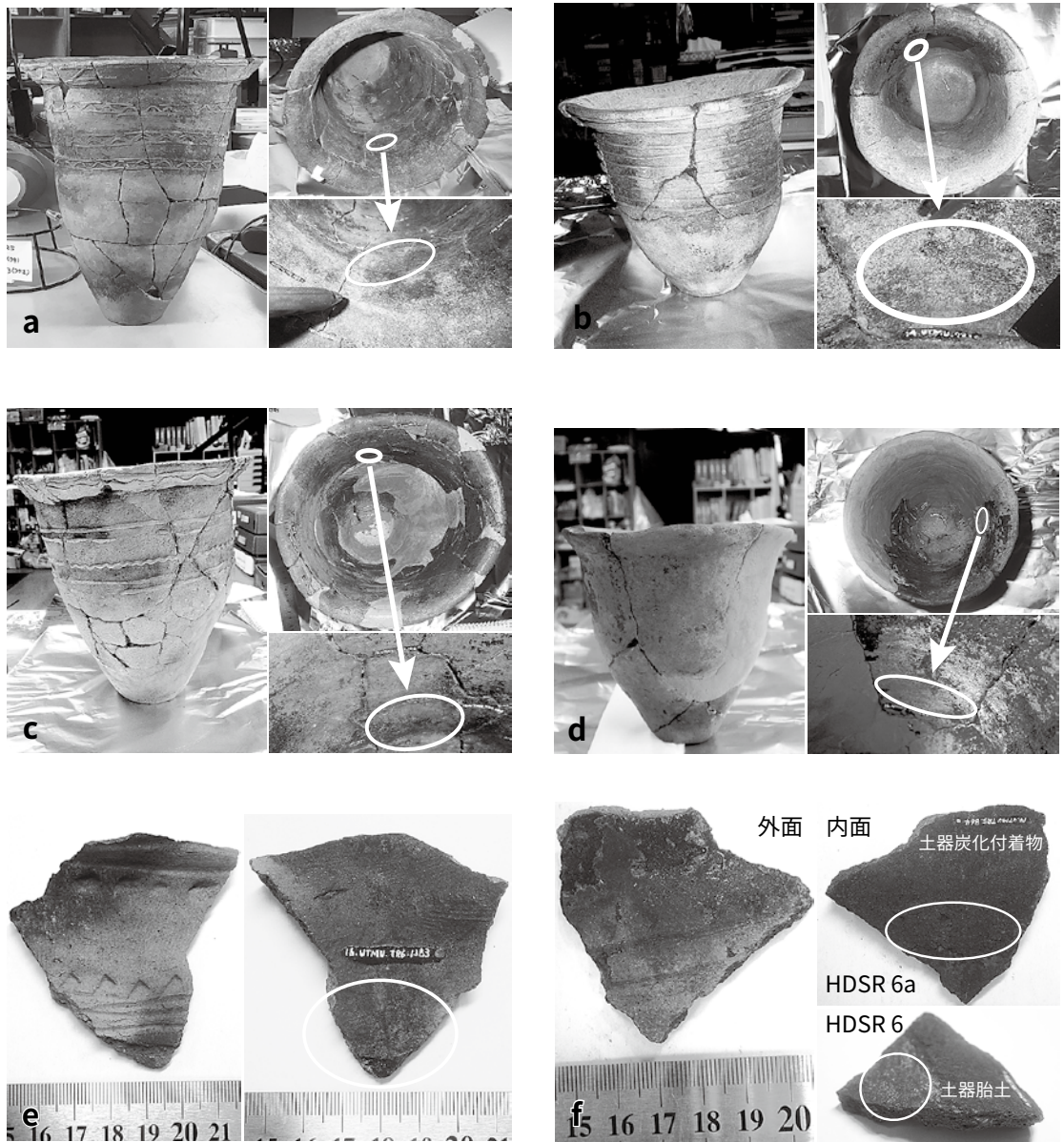


図1. 試料採取部位. a: HDSR 1. b: HDSR 2. c: HDSR 3. d: HDSR 4. e: HDSR 5. f: HDSR 6, 6a. g: HDSR 7. h: HDSR 8. i: HDSR 9. j: HDSR 10. k: HDSR 11.

ており、海獣を土器で調理していたというこれまでの考古学的な推定や土器付着炭化物による古食性復元とも矛盾しない分析結果が得られた。また、トビニタイ式土器からは、それらの特徴に加えて、やや低温で長時間加熱された際にみらる5員環を含む脂肪酸が検出された。

さらに、火災住居から出土し、土器製作時の黒斑

や調理時に付着した、炭化物が残らないほど強く熱を受けた土器からも、土器残存有機物情報を読み取ることができる場合があることがわかった。

土器に残存していた脂質は総じて、魚類を含む海獣類を煮炊きしていたという可能性を示唆する分析結果が得られたことは大変興味深い。

本報告では、土器残存有機物の脂質組成を測定す

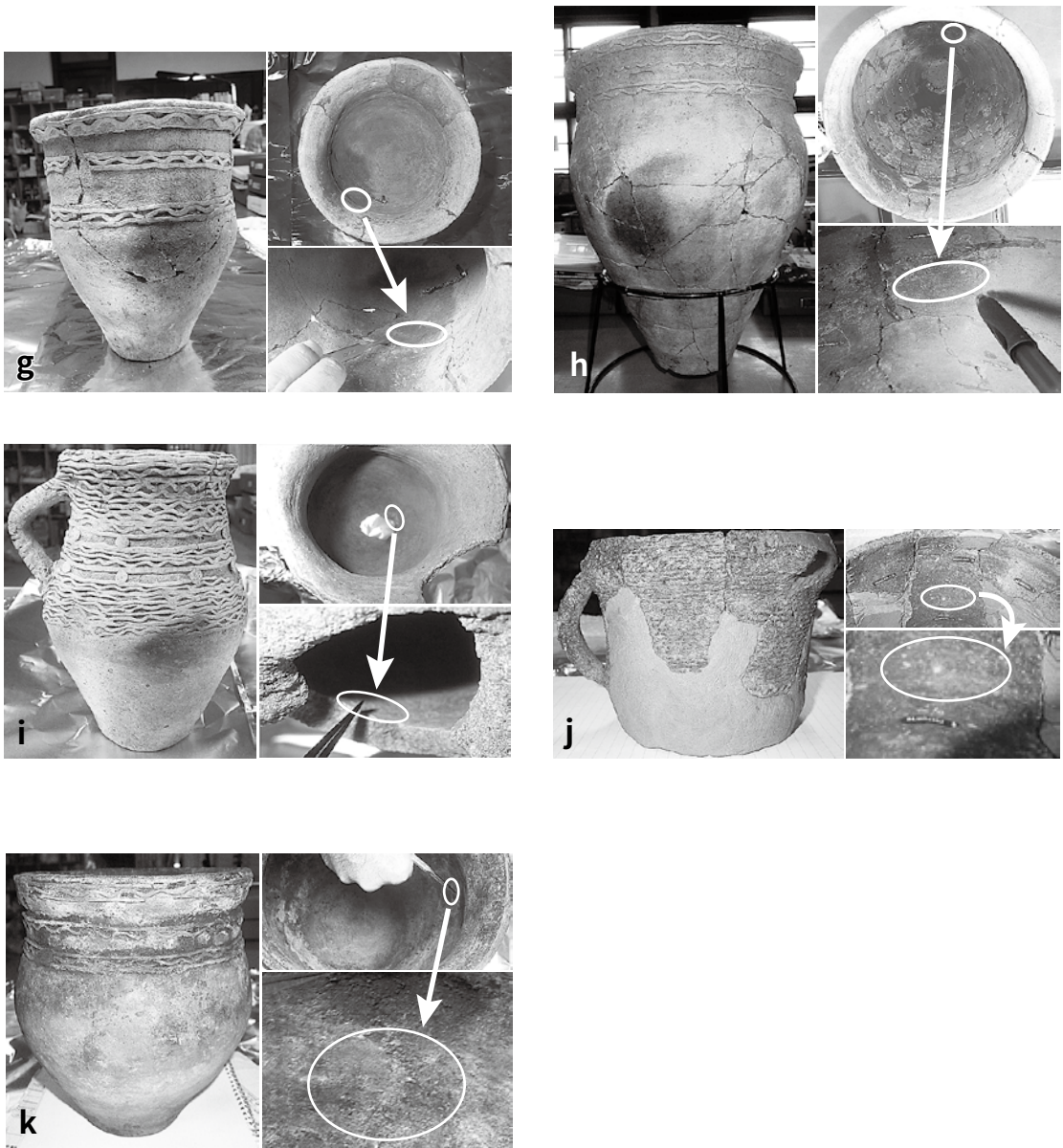


図1. 続き.

ることによって、チャシコツ岬上遺跡オホーツク、擦文、トビニタイ式期の食景観 (foodscape) の一端を復元することができた。

引用文献

Bush RT & McNerney FA. 2013. Leaf wax n-alkane distributions in and across modern plants: implications

for paleoecology and chemotaxonomy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 117: 161–179.

Correa-Ascencio M & Evershed RP. 2014. High throughput screening of organic residues in archaeological potsherds using direct acidified methanol extraction. *Analytical Method* 6: 1330–1340.

表4. パルミチン酸とステアリン酸の分子レベル炭素同位体組成.

試料番号	$\delta^{13}\text{C}_{16:0}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{18:0}$ (‰)
HDSR 1	-23.7	-23.0
HDSR 2	-23.5	-23.4
HDSR 3	-22.7	-22.6
HDSR 4	-23.3	-24.4
HDSR 5	-25.5	-25.5
HDSR 6	-22.4	-21.8
HDSR 6a	-24.5	-24.3
HDSR 7	-28.3	-28.0
HDSR 8	-29.2	-29.1
HDSR 9	-23.5	-22.6
HDSR 10	-21.9	-20.0
HDSR 11	-21.1	-22.0

Dobson G, Christie WW & Sebedio JL. 1996. Monocyclic saturated fatty acids formed from oleic acid in heated sunflower oils. *Chemistry and Physics of Lipids* 82: 101–110.

Evershed RP. 2008. Experimental approaches to the interpretation of absorbed organic residues in archaeological ceramics. *World Archaeology* 40:

26–47.

Evershed RP, Copley MS, Dickson L & Hansel FA. 2008. Experimental evidence for the processing of marine animal products and other commodities containing polyunsaturated fatty acids in pottery vessels. *Archaeometry* 50: 101–113.

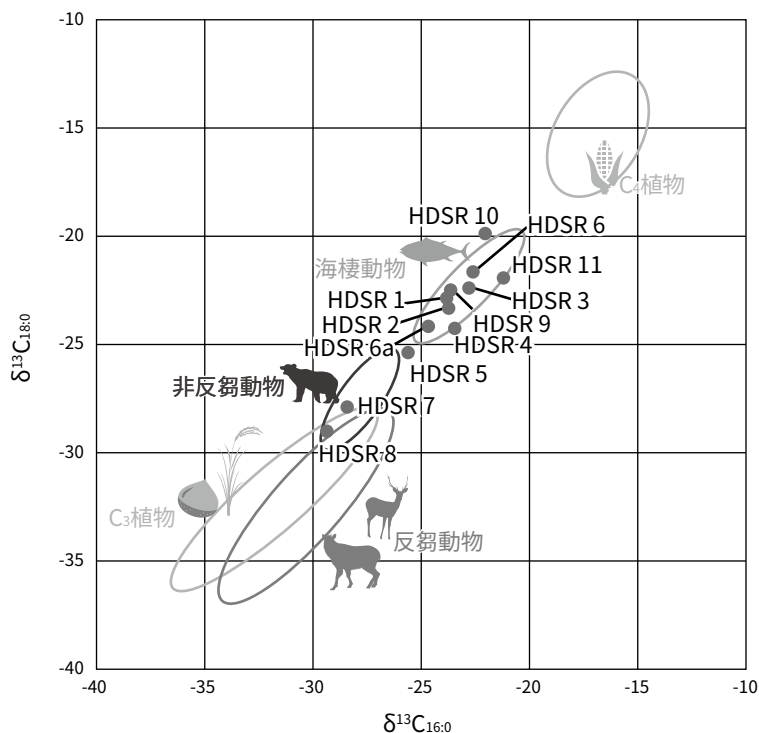
Hansel FA, Copley MS, Madureira LAS & Evershed RP. 2004. Thermally produced ω -(*o*-alkylphenyl) alkanolic acids provide evidence for the processing of marine products in archaeological pottery vessels. *Tetrahedron Letters* 29: 2999–3002.

Hansel FA & Evershed RP. 2009. Formation of dihydroxy acids from *Z*-monounsaturated alkenoic acids and their use as biomarkers for the processing of marine commodities in archaeological pottery vessels. *Tetrahedron Letters* 50: 5562–5564.

Heron C & Evershed RP. 1993. The analysis of organic residues and the study of pottery use. *Archaeological Method and Theory* 5: 247–284.

Horiuchi A, Miyata Y, Kamijo N, Cramp L & Evershed RP. 2014. A dietary study of the Kamegaoka culture

図2. パルミチン酸、ステアリン酸の分子レベル炭素同位体比.



- population during the final Jomon period, Japan, using stable isotope and lipid analyses of ceramic residues. *Radiocarbon* 57: 721–736.
- 平河内毅. 2020. 土器付着炭化物および胎土残存脂質を用いた史跡チャシコツ岬上遺跡の食性復元. 知床博物館研究報告 42: 39–46.
- 堀内晶子・宮田佳樹・上條信彦. 2014. 脂質分析から観えてきた青森県今津遺跡出土縄文土器の用途. 日本文化財科学会 (編), 日本文化財科学会第31回大会要旨集. pp 348–349. 日本文化財科学会, 奈良.
- Miyata Y, Horiuchi A, Paleo Labo AMS Dating Group & Nishimoto T. 2009. Trace of sea mammals on pottery from the Hamanaka 2 archaeological site, Rebun Island, Japan: Implications from sterols, stable isotopes, and radiocarbon dating. *Researches in Organic Geochemistry* 25: 15–27.
- Miyata Y, Horiuchi A, Kondo M, Onbe S, Yoshida K, Nagao S, Paleo Labo AMS Dating Group & Nishimoto T. 2016. Marine reservoir effects deduced from ^{14}C dates on pottery residues, bones, and molluscan shells from the Hamanaka 2 archaeological site, Rebun Island, Hokkaido, Japan. *Radiocarbon* 58: 755–770.
- 宮田佳樹・堀内晶子・Lucy Cramp・南雅代・中村俊夫・Richard Evershed. 2013. 礼文島浜中2遺跡出土土器の脂質分析. 日本文化財科学会 (編), 日本文化財科学会第30回大会要旨集. pp 334–335. 日本文化財科学会, 京都.
- 宮田佳樹・堀内晶子・高田秀樹, 中村俊夫. 2015. 土器胎土脂質分析による海獣資源利用の評価: 礼文島浜中2遺跡, 真脇遺跡出土土器など. 日本文化財科学会 (編), 日本文化財科学会第32回大会要旨集. pp 40–41. 日本文化財科学会, 東京.
- Papakosta V, Smittenberg RH, Gibbs Kevin, Jordan P, Isaksson S. 2015. Extraction and derivatization of absorbed lipid residues from very small and very old samples of ceramic potsherds for molecular analysis by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and single compound stable carbon isotope analysis by gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry (GC-C-IRMS). *Microchemical Journal* 123: 196–200.
- 吉田邦夫・宮内信雄・堀内晶子・宮田佳樹. 2018. 日本列島産現生生物の分子レベル炭素同位体組成と脂質組成に基づく食性解析. 日本考古学協会 (編), 第84回日本考古学協会要旨集. pp 108–109. 日本考古学協会, 東京.

北海道斜里町チャシコツ岬上遺跡出土土器の残存有機物分析: 宮田佳樹・宮内信雄・堀内晶子・吉田邦夫・村本周三・小林克也・平河内毅

本研究では, チャシコツ岬上遺跡出土土器の胎土及び付着炭化物について, 脂質バイオマーカー分析と分子レベル炭素同位体分析を行い, その結果, オホーツク文化, トビニタイ文化, 擦文文化のいずれの土器も, 海産物を煮炊きしていた可能性が示唆された. 海獣を土器で煮炊きしていたという考古学的な推定と矛盾しない脂質分析結果が得られた.