

土器附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

平河内 毅

斜里町立知床博物館, 099-4113 北海道斜里郡斜里町本町 49-2

HIRAKŌCHI Tsuyoshi: Investigation of the paleodiet at the Chashikotsu-misakiue site, in the method of analyzing carbonized material and fatty acids on the surface of the pottery

✉ tsuyoshi-h@apost.plala.or.jp

To investigate the paleodiet of the people at the terminal stage of the Okhotsk culture, we studied the carbonized material on the surface of Okhotsk pottery and Tobinitai one from the Chashikotsu-misakiue site. We analyzed the bulk carbon and nitrogen stable isotopes and C:N ratios to determine the presence of aquatic foodstuffs. We also analyzed compound-specific stable isotopes of fatty acids to obtain a multilateral view of those diets. Our findings indicate that the diets of inhabitants of the Chashikotsu-misakiue site consisted primarily of marine animals and some terrestrial ones and C₃ plants.

Keywords Okhotsk Culture, paleodiet, lipid residue analysis, isotope analysis, Chashikotsu-misakiue Site

はじめに

オホーツク文化における食性は一般的に海棲魚類や海獣類が主であったと理解されており、オホーツク文化終末期(8–9世紀)の集落跡であるチャシコツ岬上遺跡においても様々な遺構・遺物とともに大量の魚類や海獣類の動物遺体が出土している(佐藤・吉永2018)。

このチャシコツ岬上遺跡は標高55 mを超える海岸段丘上に立地しており、一般的な標高5 mほどの海岸砂丘上のオホーツク文化集落とは異なる地形上に立地している。そこで、特異な立地条件にけるオホーツク文化の食性変化を観察するために、チャシコツ岬上遺跡の出土土器を対象とした化学分析を実施した。

また、チャシコツ岬上遺跡からはオホーツク土器だけでなく、後続するトビニタイ文化の土器も出土しているため、文化の移行に伴う食性の変化も観察するために両文化の土器を分析の対象とした。

化学分析では、土器附着炭化物が残存する個体は炭素・窒素安定同位体分析を実施し、住居火災により土器附着炭化物が焼失している個体には、土器胎土に吸着した脂質を対象とした脂質同定と、個別

脂肪酸の分子レベル安定同位体分析を実施した。なお、化学分析はいずれも株式会社パレオ・ラボに依頼した。

炭素・窒素安定同位体分析

1. 分析方法

チャシコツ岬上遺跡より出土した土器の内面附着炭化物の起源物質を推定するために、6試料の炭素と窒素の安定同位体比を測定し、炭素含有量と窒素含有量を測定して試料のC/N比を求めた。

測定を実施するにあたり土器内面から採取した試料は、アセトン洗浄および酸・アルカリ・酸洗浄(HCl: 1.2 N; NaOH: 1.0 N)を施して試料以外の不純物を除去した。炭素含有量および窒素含有量の測定には、EA(ガス化前処理装置)であるFlash EA1112(Thermo Fisher Scientific社製)を用いた。スタンダードは、アセトニトリル(キシダ化学製)を使用した。また、炭素安定同位体比($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$)および窒素安定同位体比($\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$)の測定には、質量分析計DELTA V(Thermo Fisher Scientific社製)を用いた。スタンダードは、炭素安定同位体比にはIAEA Sucrose(ANU)、窒素安定同位体比にはIAEA N1を使用した。

測定は、次の手順で行った。スズコンテナに封入した試料を、超高純度酸素と共に、EA内の燃焼炉に落とし、スズの酸化熱を利用して高温で試料を燃焼、ガス化させ、酸化触媒で完全酸化させる。次に還元カラムで窒素酸化物を還元し、水を過塩素酸マグネシウムでトラップ後、分離カラムでCO₂とN₂を分離し、TCDでそれぞれ検出・定量を行う。この時の炉および分離カラムの温度は、燃焼炉温度1000°C、還元炉温度680°C、分離カラム温度35°Cである。分離したCO₂およびN₂はそのままHeキャリアガスと共にインターフェースを通して質量分析計に導入し、安定同位体比を測定した。

得られた炭素含有量と窒素含有量に基づいてC/N比を算出した。

2. 測定結果

分析対象はオホーツク土器とトビニタイ土器、各3個体である(図1)。表1に、試料情報と炭素安定同位体比、窒素安定同位体比、炭素含有量、窒素含有量、C/N比を示した。また、図2に土器付着炭化物の炭素安定同位体比と窒素安定同位体比の関係、図3に土器付着炭化物の炭素安定同位体比とC/N比の関係を示した。

今回分析したオホーツク土器・トビニタイ土器の試料はどれも窒素同位体比が9‰より高く、水生生物の可能性が高いと判断できる(國木田2018)。炭素・窒素同位体比の関係をみると、C₃植物・草食動物と海棲動物(主に海棲哺乳類)との中間付近の位置にプロットされた(図2)。これは、海獣類の油脂などが

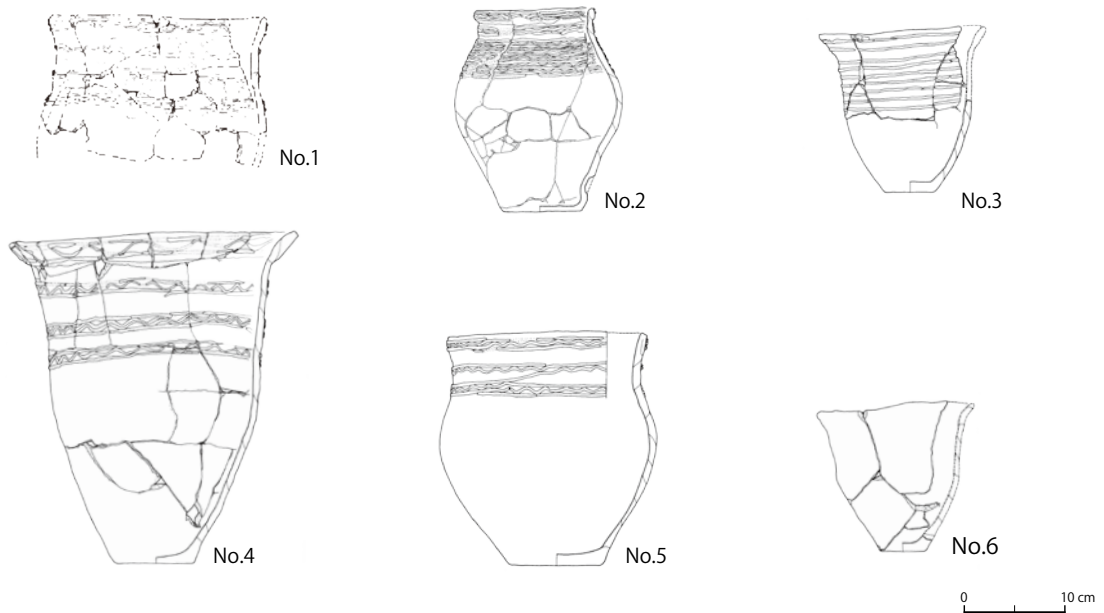
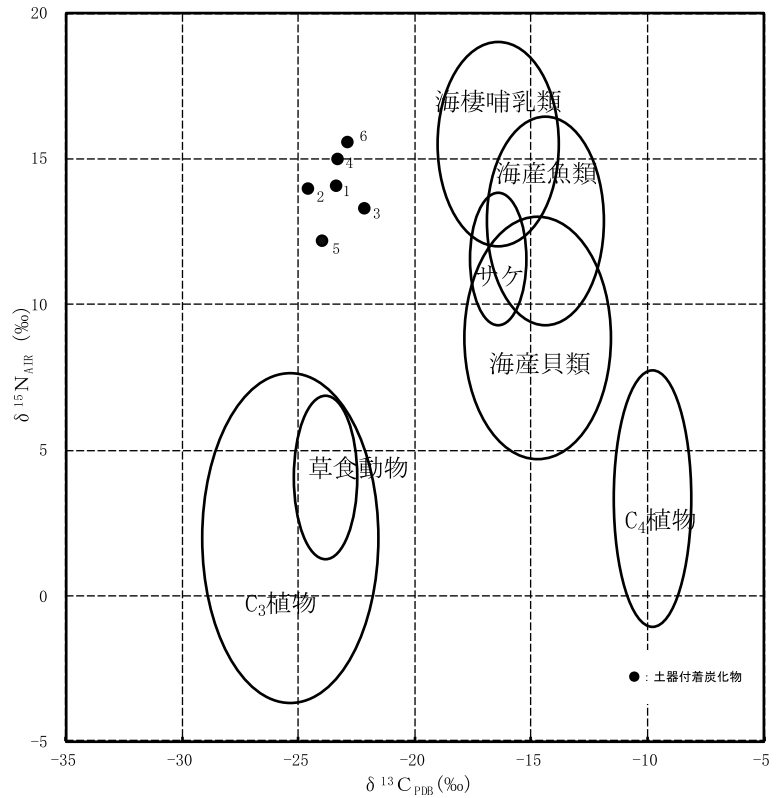


図1. 炭素・窒素安定同位体分析の対象資料。

表1. 炭素・窒素安定同位体分析結果。

試料番号	型式	種類	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ (‰)	炭素含有量 (%)	窒素含有量 (%)	C/N比
No.1	オホーツク土器(貼付文)	土器内面付着炭化物	-23.4	14.1	65.4	4.53	16.8
No.2	オホーツク土器(貼付文)	土器内面付着炭化物	-24.6	14.0	66.7	2.15	36.2
No.3	トビニタイ土器(貼付文)	土器内面付着炭化物	-22.2	13.3	62.6	7.73	9.44
No.4	トビニタイ土器(貼付文)	土器内面付着炭化物	-23.3	15.0	64.6	3.83	19.7
No.5	オホーツク土器(貼付文)	土器内面付着炭化物	-24.0	12.2	64.5	4.81	15.6
No.6	トビニタイ土器(無文)	土器内面付着炭化物	-22.9	15.6	65.8	4.22	18.2

図2. 炭素・窒素安定同位体比.



影響し、海棲動物の範囲より左側へプロットされたと考えられる (Miyata et al. 2016; 國木田2018)。

また、炭素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) と C/N 比の値は試料番号 No. 1 および 4-6 の土器附着炭化物が C_3 植物・草食動物と土壌 (黒色土) の重複する位置、試料番号 No. 2 の土器附着炭化物が C_3 植物 (堅果類)、試料番号 No. 3 の土器附着炭化物が C_3 植物・草食動物にプロットされた (図3)。

よって、試料番号 No. 1, 3-6 の土器附着炭化物は、海棲哺乳類などの海棲動物の影響が伺え、 C_3 植物・草食動物に由来する炭化物と推定される。また、試料番号 No. 2 の土器附着炭化物は、海棲哺乳類などの海棲動物の影響が伺え、 C_3 植物 (堅果類) に由来する炭化物と推定される。

土器残存脂質分析

1. 分析方法

チャシコツ岬上遺跡より出土した土器で調理した食材を推定するために、土器胎土を内面から削り出し、胎土に吸着した脂質を抽出し、脂質組成を測定

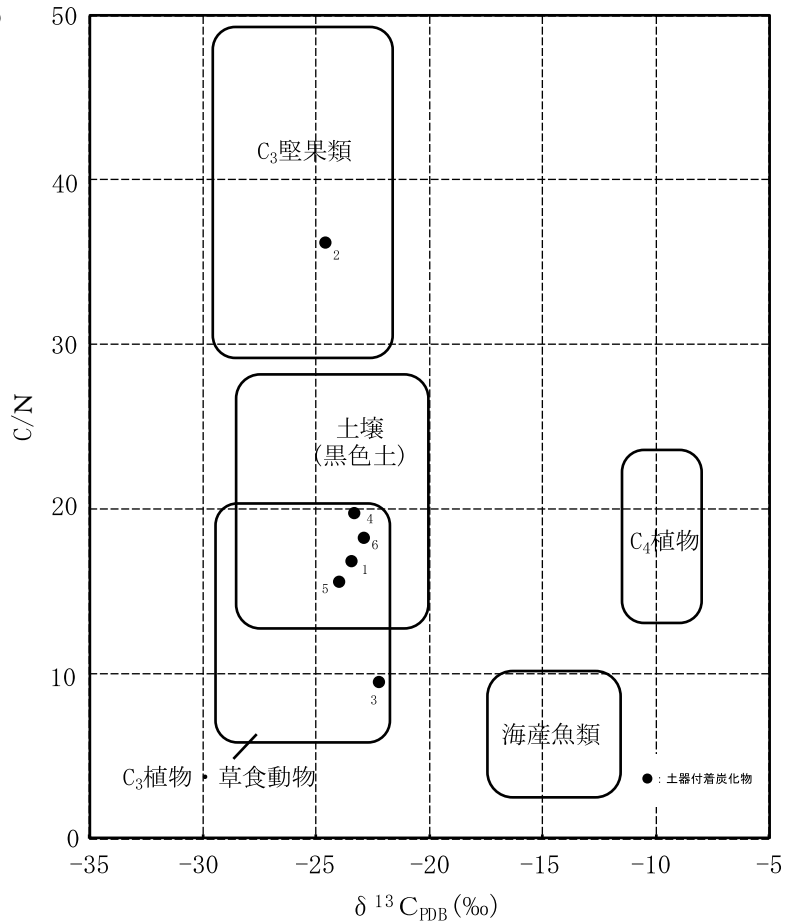
した。

対象資料はオホツク土器2個体とトビニタイ土器4個体である (図4, 表2)。炭素・窒素安定同位体分析を実施したものと同一個体については図4中に試料番号を示した。

脂質の抽出にあたっては、Papakosta et al. (2015) と Correa-Ascencio & Evershed (2014) を参考に改良したメチル化酸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。
4. 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。

図3. 炭素安定同位体比とC/N比の関係.



5. 抽出した脂質に、内部標準としてC34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。
6. GC-FIDで脂質組成と含有量を確認する。
7. ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC-MS) で、脂質組成を測定する。
8. 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 ($\delta^{13}\text{C}_{16,0}$ (‰), $\delta^{13}\text{C}_{18,0}$ (‰)) を測定する。

2. 装置および条件

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は以下の通りである。

a) 分析装置

FID付ガスクロマトグラフ分析装置: 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)。燃烧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), 燃烧炉 GC5 (Elementar UK 社)。

b) 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)。

3. 脂質同定結果

表3に土器胎土から抽出した脂質組成を示した。トビニタイ土器のHDSR 1は、水棲生物の指標を含まず、動物性脂質であるコレステロールを含むため

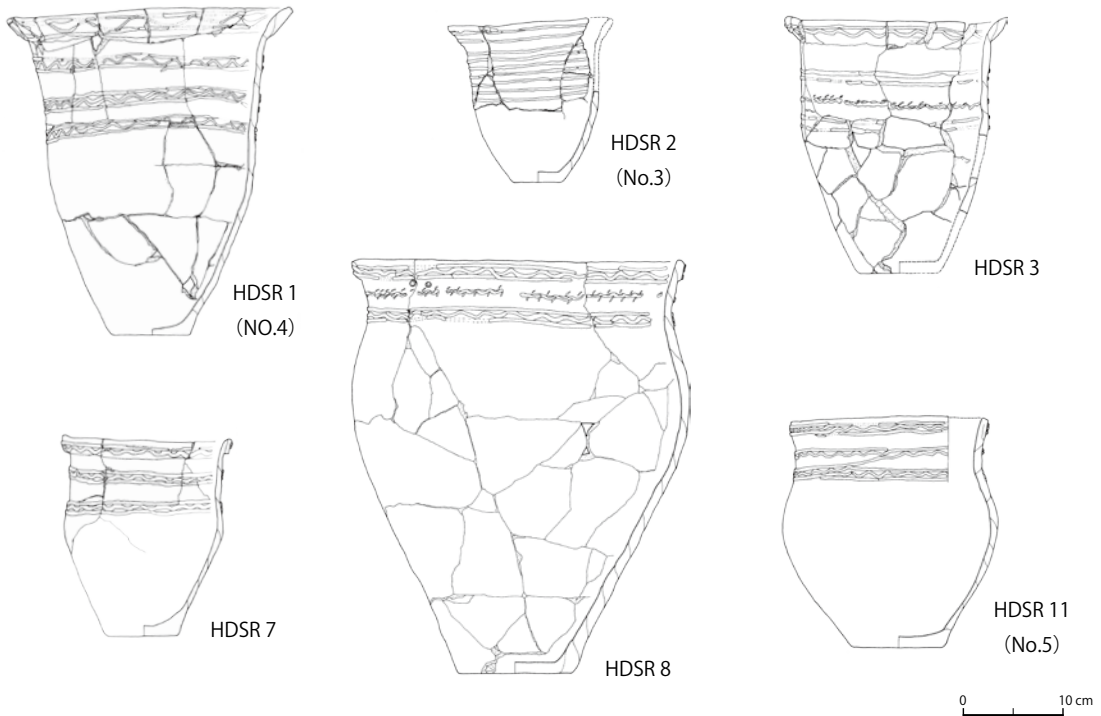


図4. 土器残存脂質分析対象資料. 括弧内は炭素・窒素安定同位体分析の資料番号.

表2. 試料情報.

遺跡名	遺構名	時代・時期	型式	採取位置	分析番号
チャシコツ岬上遺跡	5号竪穴上層配石遺構	トビニタイ文化期	トビニタイ	胴中部内面	HDSR 1
チャシコツ岬上遺跡	5号竪穴上層配石遺構	トビニタイ文化期	トビニタイ	胴中部内面	HDSR 2
チャシコツ岬上遺跡	5号竪穴上層配石遺構	トビニタイ文化期	トビニタイ	胴上部内面	HDSR 3
チャシコツ岬上遺跡	5号竪穴	オホーツク文化期	オホーツク	胴上部内面	HDSR 7
チャシコツ岬上遺跡	5号竪穴	オホーツク文化期	オホーツク	胴中部内面	HDSR 8
チャシコツ岬上遺跡	1号墓	オホーツク文化期	オホーツク	胴上部内面	HDSR 11

陸上動物の寄与が伺え、植物性ステロール、超長鎖脂肪酸(-C_{30.0})の存在から植物質の影響も伺える。

一方、トビニタイ土器のHDSR 2, 3とオホーツク土器のHDSR 11は時期が異なるものの、共通してC_{14.0}-C_{24.0}(C_{28.0})の直鎖飽和脂肪酸とともに、水棲生物の指標であるプリスタン酸 (pristanic acid), フィタン酸 (phytanic acid), トリメチルトリデカン酸 (TMDT) などのイソプレノイド脂肪酸, ジヒドロキシ脂肪酸, 動物性脂質であるコレステロールとともに、環状脂肪酸APAA-C₁₆, C₁₈, C₂₀, C₂₂(, C₂₄)が検出された。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°Cな

いし300°C以上に加熱されると、生成する。したがって、APAAが土器胎土中に存在するということは、土器で不飽和脂肪酸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、HDSR 2, 3, 11は海獣類・魚類などの海棲動物が加熱調理されたと考えられる。

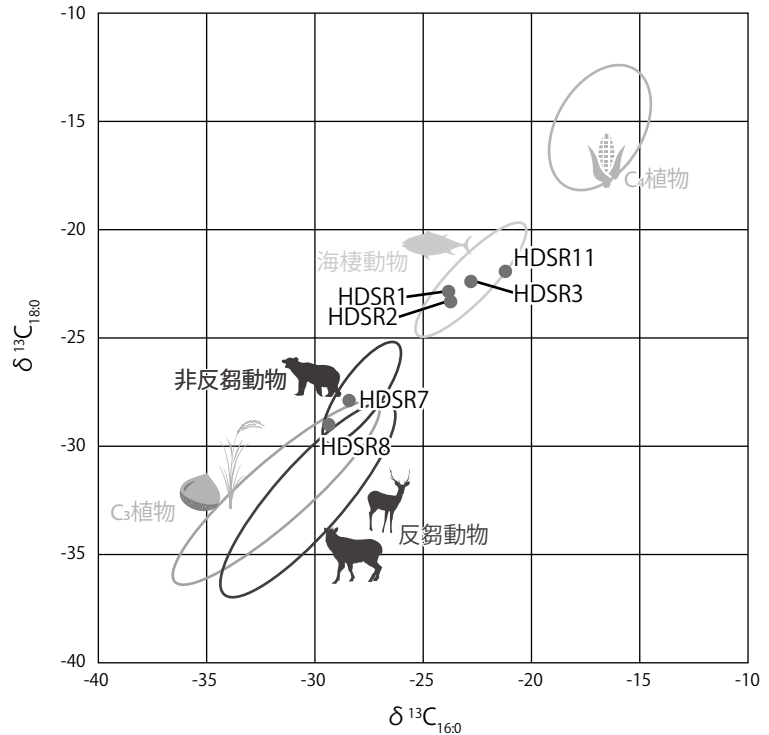
ただし、トビニタイ土器のHDSR 2, 3とオホーツク土器のHDSR 11は海棲動物を調理したという共通性はあるが加熱条件が異なる可能性が挙げられる。というのも、トビニタイ土器のHDSR 2, 3はAPAAに加えて、APAAより低温で生成する5員環の脂肪酸であるACPAを含んでいる (Dobson et al. 1996)。つ

表 3. 脂質組成.

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 1	C _{14:0} , C _{15:0} , C _{15:0br} , C _{16:0} , C _{16:0br} , C _{17:0} , C _{17:0br1} , C _{17:0br2} , 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 _{30:0}	C _{16:1} , C _{18:1} , C _{18:2} , C _{18:2} , C _{20:1} , C _{20:2}	MGC ₁₆ , MGC ₁₈	C ₁₆ -OH, C ₁₈ -OH, C ₂₀ -OH, C ₂₂ -OH, C ₂₄ -OH, C ₂₆ -OH, C ₃₀ -OH	ND	C _{14:0} -2-OH, C _{16:0} -2-OH, C _{18:0} -2-OH, C _{20:0} -2-OH, C _{22:0} -2-OH, C _{24:0} -2-OH, C _{26:0} -2-OH	C ₂₀ , C ₂₂ , C ₃₀	ND	cholesterol, sitosterol	陸獣, 植物	
HDSR 2	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 _{18:1} , C _{20:1} , C _{20:2} , MGC ₁₈	MGC ₁₈	phytic acid, pristanic acid, TMTD	phytic acid, pristanic acid, TMTD	C _{18:0} -9,10-diOH	C ₉ , C ₉ , C ₁₀ , C ₁₁ , C ₁₂	C ₁₆ , C ₁₈ , C ₂₀ , C ₂₂ , C ₂₄ , ACPA-C ₁₈	C15COC15	cholesterol, sitosterol	HDSR 3, 4 と類似, 海獣, 魚類, 植物
HDSR 3	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 _{24:0}	C _{16:1} , C _{18:1} , C _{18:2} , C _{20:1} , C _{20:2}	MGC ₁₈	C ₁₂ -OH, C ₁₆ -OH, C ₁₈ -OH, C ₃₀ -OH	phytic acid, pristanic acid, TMTD	C _{16:0} -2-OH, C _{18:0} -9,10-diOH, C _{20:0} -9,10-diOH, C _{24:0} -2-OH	C ₉ , C ₉ , C ₁₀ , C ₁₁	C ₁₆ , C ₁₈ , C ₂₀ , C ₂₂ , ACPA-C ₁₈	cholesterol, sitosterol	HDSR 2, 4 と類似, 海獣, 魚類	
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 ₁₆ , MGC ₁₈	MGC ₁₆ , MGC ₁₈	C ₁₂ -OH, C ₁₃ -OH, C ₁₄ -OH, C ₁₆ -OH, C ₁₈ -OH, C ₂₀ -OH, C ₂₄ -OH, C ₂₆ -OH, C ₃₈ -OH	ND	C _{14:0} -2-OH, C _{24:0} -2-OH, C _{26:0} -2-OH	ND	ND	cholesterol, stigmatsterol, 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 ₁₆ , MGC ₁₈	MGC ₁₆ , 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 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 _{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}	MGC ₁₆ , MGC ₁₈	phytic acid, pristanic acid, TMTD	phytic acid, pristanic acid, TMTD	C _{16:0} -9,10-diOH, C _{18:0} -12-OH	C ₁₀ , C ₁₁	C ₁₆ , C ₁₈ , C ₂₀ , C ₂₂	ND	ND	海獣, 魚類

C_{xy}: 炭素数x, 不飽和結合数y, br: branched, TMTD: 4,8,12-tetramethyltridecanic acid, ACPA: alkylcyclopentyl alkanolic acid.

図5. 現生日本産生物と土器付着炭化物抽出パルミチン酸・ステアリン酸の炭素同位体組成。原生物から推定される各端成分の領域を楕円で示した。遺跡出土資料の場合はスウス効果の影響を -1.3‰ 補正してプロットした。



まり、より低温の加熱条件下で長時間火床が安定に維持された可能性が高い。

また、住居火災により強い2次被熱を受けたオホーツク土器 (HDSR 7, 8) では、水棲生物の指標とな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。

4. 分子レベル安定同位体分析結果

次に、分析した主要脂肪酸の分子レベル安定同位体分析の結果を検討する。表4にパルミチン酸とステアリン酸の炭素同位体組成 ($\delta^{13}\text{C}_{16,0}$ (‰), $\delta^{13}\text{C}_{18,0}$ (‰)) を記す。そして、図5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比を、現生日本産生物データと比較して示したものである。

オホーツク土器のHDSR 11とトビニタイ土器のHDSR 2, 3は図5に示された海棲動物の領域にプロットされ、脂質組成とも整合的である。また、強く2次被熱したオホーツク土器のHDSR 7, 8も、図中の陸上動物と C_3 植物の領域の境界域にプロットされ

ており、脂質組成とも整合的である。

一方、トビニタイ土器のHDSR 1は、脂肪酸の分子レベル炭素同位体比は海棲動物の領域にプロットされているものの、前述の脂質組成からは陸上動物と植物質の影響が伺えるため、同位体組成と脂質組成の結果は必ずしも整合せず、幅広い食材の調理が想定された。

考察

今回の分析結果から、チャシコツ岬上遺跡ではオホーツク文化とトビニタイ文化の両文化の土器から海洋資源に限らず、陸上動物や植物質を含む幅広い食性を復元することができた。

炭素・窒素安定同位体分析の結果 (表1) からは、オホーツク土器とトビニタイ土器に共通して海棲動物を含むという結果が得られ、一般的な集落と立地の異なるチャシコツ岬上遺跡においても、海棲動物の調理が盛んであったことが示された。

一方、土器胎土に吸着した脂質組成 (表3) からは、水棲動物だけでなく、陸上動物や植物質も両文化の土器で調理されたことが明らかとなった。この結

表4. 分子レベル炭素同位体組成測定結果.

分析番号	$\delta^{13}\text{C}_{16.0}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{18.0}$ (‰)
HDSR 1	-23.7	-23.0
HDSR 2	-23.5	-23.4
HDSR 3	-22.7	-22.6
HDSR 7	-28.3	-28.0
HDSR 8	-29.2	-29.1
HDSR 11	-21.1	-22.0

果に、分子レベル安定同位体分析(表4)の結果を照合したところ、チャシコツ岬上遺跡のオホーツク土器・トビニタイ土器ともに海棲動物を主体として、陸上動物や植物質も土器で煮炊きされていたという結果が得られた。これより、チャシコツ岬上遺跡では立地や文化の移り変わりに関係なく、主に海洋資源が食材として調理されていたことわかる。さらに、脂質組成からは植物質の調理の様相も伺える。ちなみに、オホーツク土器で調理された植物は図3から堅果類と判断され、チャシコツ岬上遺跡で出土が確認されたオニグルミやドングリなどが想定される。

また、オホーツク土器とトビニタイ土器に共通する要素としては、最も容量が大きなものではそれぞれ陸上動物の調理履歴があることが挙げられる。國木田(2018)では大型土器の窒素同位体比の高さから、大きな土器では大きな海棲哺乳類の煮炊きが想定されており、同様に大きな土器で大型の陸上動物を煮炊きしていたとすれば、チャシコツ岬上遺跡で想定されるのはヒグマくらいである。

このほかの成果としては、オホーツク土器のうちHDSR 7, 8は、住居火災により2次的に強く被熱していたが、土器胎土から動物や植物に由来するステロール類が得られた。これより、強い被熱により土器付着炭化物が焼失してしまった土器についてもある程度は調理食材を推定することが可能なことが判明した。ただし、2次被熱した2個体からは水棲生物の指標となる脂肪酸が検出されなかったため、被熱と脂質の吸着量は相関する可能性があるという課題については今後も検討する必要があるだろう。

謝辞

本稿の執筆にあたり、ご教示を賜った関係者の皆様に心より感謝申し上げます。なお、本研究は知床博物館開館40周年記念事業の一部として、公益財団法人北海道市町村振興協会の助成を受けて実施したものである。

引用文献

- 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.
- 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.
- 國木田大. 2018. 土器付着物を用いた続縄文・擦文・オホーツク文化の食性復元. *SEEDS CONTACT* 5: 23–27.
- Papakosta V, Smittenberg RH, Gibbs K, 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.
- 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. DOI: 10.1017/RDC.2016.93
- 佐藤孝雄・吉永亜紀子. 2018. チャシコツ岬上遺跡の動物遺体. *チャシコツ岬上遺跡: 総括報告書*. 斜里町文化財報告 40. pp 137–178. 斜里町教育委員会, 斜里.