

## 函館市南茅部地域周辺における縄文時代の食変遷 3

渡辺幸奈<sup>1</sup>、村本周三<sup>2</sup>、柳瀬由佳<sup>3</sup>、福井淳一<sup>3</sup>、宮田佳樹<sup>4</sup>

1. 京都大学、2. 北海道教育庁、3. 北海道埋蔵文化財センター、4. 東京大学総合研究博物館

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ている有機物質から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残された場合や、焼骨や炭化種子のように焼けて部分的に残されたもの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、残存する脂質には、煮炊きされた食材を推定するバイオマーカーとして利用できる物質も多く含まれる。

本研究では、北海道函館市南茅部地区から出土した土器を試料として用いた。方法としては、この土器胎土に残存している脂質組成をガスクロマトグラフ質量分析法(GC-MS)で測定して、バイオマーカー解析を行った。また、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質量分析法(GC-IRMS)で分析して、土器で煮炊きした有機物の起源推定を行った。さらに、土器に付着した炭化物の炭素・窒素安定同位体組成と炭素/窒素含有量比からも、煮炊き内容物の復元を行った。

### 1. 脂質分析

#### (1) 試料と分析方法

分析対象は、電電公社合宿舎遺跡から出土した縄文時代後期前葉の涌元式・トリサキ式、大船E遺跡から出土した縄文時代早期中葉のノダップI式、豊崎Q遺跡から出土した縄文時代早期中葉のノダップI式、住吉町式、ムシリ式の土器である。土器内側の胎土をデンタルドリルで薄く採取し、分析した(表1)。

表1. 分析試料一覧

試料名 HDMK-#	遺跡名	時期 縄文時代	種別	土器型式
259U	電電公社合宿舎	後期前葉	胎土	涌元式
260U	電電公社合宿舎	後期前葉	胎土	涌元式
261U	電電公社合宿舎	後期前葉	胎土	涌元式
262U	電電公社合宿舎	後期前葉	胎土	涌元式
263U	電電公社合宿舎	後期前葉	胎土	涌元式
264L	電電公社合宿舎	後期前葉	胎土	トリサキ式
279U	大船E	早期中葉	胎土	ノダツピ
280U	豊崎Q	早期中葉	胎土	ノダツピ
281U	豊崎Q	早期中葉	胎土	ノダツピ
282U	豊崎Q	早期中葉	胎土	住吉町
283U	豊崎Q	早期中葉	胎土	住吉町
284U	豊崎Q	早期中葉	胎土	ムシリ
285U	豊崎Q	早期中葉	胎土	ムシリ
286U	豊崎Q	早期中葉	胎土	ムシリ

脂質の抽出にあたっては、Correa-Ascencio and Evershed (2014)とPapakosta et al. (2015)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。測定までの手順は以下の通りである。

【直接メチル化脂質抽出分析法】

1. 粉碎した試料を試験管に入れ、メタノールを加え、超音波洗浄機で15分振とう後、さらに硫酸を加え、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。
5. 抽出した脂質に、内部標準としてC<sub>34</sub>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、試料溶液とする。
6. 水素炎イオン化型検出器 (FID) 付ガスクロマトグラフ分析装置で脂質組成と含有量を確認する。
7. 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安定同位体組成 ( $\delta^{13}\text{C}_{16:0}$  (‰)、 $\delta^{13}\text{C}_{18:0}$  (‰)) 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。

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)
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 VisION(Elementar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)	

## (2) 結果

函館市電電公社合宿舎遺跡他から出土した土器胎土試料の脂質組成をGC-MSで分析した(表3)。

表3. 脂質組成のバイオマーカー解析結果

試料名 HDMK-#	植物性 <sup>1)</sup>					動物性 <sup>1)</sup>	水棲動物 <sup>2)</sup>			加熱調理 <sup>2)</sup>				
	中・長鎖炭 化水素	超長鎖飽 和脂肪酸	植物性ステ ロール類	テルペ ン類	ワックス 類	動物性ステ ロール類	フィタ ン酸	プリス タン酸	TM TD	APAA-C <sub>x</sub>				
										16	18	20	22	24
259U	○	○	X	X	X	X	○	○	○	X	○	○	○	○
260U	X	○	X	X	X	X	○	○	○	○	○	○	○	○
261U	X	○	X	X	X	○	○	○	○	○	○	○	○	X
262U	○	○	X	X	X	X	X	○	X	X	X	X	X	X
263U	○	○	X	X	X	○	○	○	○	○	○	○	○	○
264L	X	○	X	X	X	X	○	○	△	X	○	X	X	X
279U	○	○	X	X	X	X	○	○	△	X	○	X	X	X
280U	○	○	X	X	X	X	○	○	X	X	○	X	X	X
281U	○	○	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
282U	○	○	X	X	X	X	○	○	○	X	○	○	X	X
283U	○	○	X	X	X	X	○	○	△	X	X	X	X	X
284U	X	○	X	X	X	X	○	○	○	○	○	○	○	○
285U	○	○	X	X	X	X	○	○	○	X	○	○	○	○
286U	○	○	X	X	X	X	○	○	○	○	○	○	X	X

APAA-C<sub>x</sub>: 炭素数Xのalkylphenyl alcanoic acid; TMTD: 4,8,12-tetramethyltridecanoic acid; ○: 検出、△: 微量検出、?: 判断できない、×: 検出せず。

1), 2) Hansel et al. (2004); Evershed et al. (2008).

植物性マーカーである中・長鎖炭化水素は260U、261U、264L、284U以外の全ての試料から、超長鎖飽和脂肪酸は全ての試料から検出され、植物性ステロール、テルペン類、ワックス類などは検出されていない。動物性ステロール類はコレステロールが261U、263Uから検出された。水棲動物のバイオマーカーであるイソプレノイド類は、フィタン酸が262U、281U以外の全ての試料から、プリスタン酸が281U以外の全ての試料から、TMTDが262U、280U、281U以外の全ての試料から検出された。加熱のバイオマーカーであるAPAA<sub>s</sub>は、C<sub>16</sub>が260U、261U、263U、284U、286Uから、C<sub>18</sub>が281U、283U以外の全ての試料から、C<sub>20</sub>が259U、260U、261U、263U、282U、284U、285U、286Uから、C<sub>22</sub>が259U、260U、261U、263U、284U、285Uから、C<sub>24</sub>が259U、260U、263U、284U、285Uから検出された。

次に、GC-C-IRMSによるHDMKのパルミチン酸・ステアリン酸の分子レベル炭素同位体組成を表4に示す。

表4. 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

Sample ID	$\delta^{13}\text{C}_{16:0}$	$\delta^{13}\text{C}_{18:0}$
HDMK-#	‰	‰
259U	-25.4	-24.4
260U	-22.4	-21.8
261U	-20.8	-19.8
262U	-29.3	-28.6
263U	-21.8	-20.8
264L	-23.3	-22.8
279U	-26.0	-25.0
280U	-26.4	-27.2
281U	-24.6	-23.7
282U	-25.6	-23.9
283U	-24.8	-23.6
284U	-24.1	-23.2
285U	-23.7	-23.5
286U	-21.7	-21.3

また、図1に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と比較して示した。

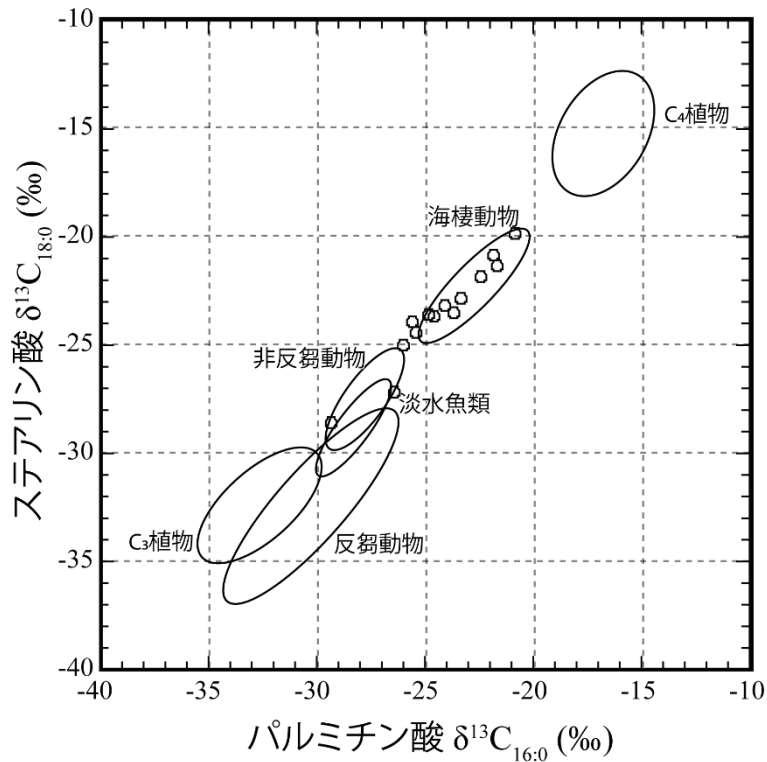


図1. パルミチン酸、ステアリン酸の分子レベル炭素同位体組成を、日本産生物データと比較。現生生物から推定される各端成分の領域を信頼楕円 (1 $\sigma$ ) で示した。

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は、262U、279U、280U が非反芻動物の領域、それ以外の全ての試料は海棲動物、及び、その周辺領域に分布した。

### (3) 考察

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は、多くの試料が海棲動物の領域に分布している。バイオマーカー解析を行った多くの試料から、フィタン酸、プリスタン酸、TMTD などの3種類全てのイソプレノイド類とともに、炭素数 20 以上の APAA 類が検出されており、水棲動物の影響が伺える点と調和的である。加えて、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が、非反芻動物の領域に分布している 262U、279U、280U に関しては、イソプレノイド類が3種類すべて検出されておらず (279U を除く)、さらに、炭素数 18 の APAA しか検出されておらず、水棲動物というよりも、反芻動物及び、非反芻動物や C<sub>3</sub>植物などの陸上の生物の影響が考えられる。つまり、脂質分析を行った多くの試料に関して、バイオマーカー解析、パルミチン酸・ステアリン酸の分子レベル炭素同位体分析結果とともに、整合的な結果が得られた。

## 2. 炭素・窒素安定同位体分析

### (1) 試料と分析方法

分析対象とした土器付着炭化物の出土遺跡、時期・分類、採取部位等については表 1 にまとめた。

表 1. 分析資料一覧

資料名	出土遺跡	種別	採取部位	時期	分類	備考
HDMK-256a	大船 I	内面土器付着物	胴部中位	中期中葉	見晴町式	
HDMK-266a	臼尻 B	内面土器付着物	胴部上位	中期中葉	サイベ沢 VII 式	小形
HDMK-283a	豊崎 Q	内面土器付着物	胴部中位	早期中葉	住吉町式	補修孔あり
HDMK-287a	電電公社合宿舎	内面土器付着物	胴部下位	早期後葉	東釧路式	

### (2) 安定同位体分析の概要と分析方法

#### (1) 安定同位体分析の概要

炭化物の由来について、組織を構成する主要元素である炭素と窒素の安定同位体比から推定を行う。炭素の安定同位体には <sup>12</sup>C と <sup>13</sup>C の 2 種類が存在する。炭素の安定同位体比を示す δ<sup>13</sup>C は、試料中の 2 種類の炭素安定同位体の存在比 (<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C) が、国際標準物質 (VPDB) の炭素安定同位体の存在比に対して、どの程度の偏差を持っているかを千分率 (‰) で示したものである。すなわち、 $\delta^{13}\text{C} = \left( \frac{[\text{}^{13}\text{C}/\text{}^{12}\text{C}]_{\text{測定試料}}}{[\text{}^{13}\text{C}/\text{}^{12}\text{C}]_{\text{標準物質}}} - 1 \right) \times 1000$  の式によって定義される。

食物連鎖の体系の中で、栄養段階に従って δ<sup>13</sup>C はほぼ一定の割合で大きくなっていくが、一次生産者から高次の消費者に至るまで、大きくは変化しないという特徴がある。この特徴を利用して、試料の由来となる生物グループを推定する。陸上において一次生産者たる植物は、クリやトチなどの堅果

類をはじめとするほとんどの植物が該当するC<sub>3</sub>植物と、キビ、アワ、ヒエ、トウモロコシが代表種であるC<sub>4</sub>植物に大きく分類され、それぞれ現代試料の $\delta^{13}\text{C}$ は-27‰程度、-12‰程度と特徴的な範囲を持つ。海中の食物連鎖系一次生産者である、海産植物プランクトンや底生珪藻類の $\delta^{13}\text{C}$ は、温帯の海域では-20‰程度である。捕食者と被食者の $\delta^{13}\text{C}$ は大きく変わらないので、C<sub>3</sub>植物を食餌とした動物ならC<sub>3</sub>植物の $\delta^{13}\text{C}$ に近い値となるだろうが、複数の食料グループを摂取している場合には、それぞれその中間的な $\delta^{13}\text{C}$ が測定されることが見込まれる。このように試料と生物グループの $\delta^{13}\text{C}$ を比較することで、試料の由来となる生物グループを推定するのである。

窒素の安定同位体には<sup>14</sup>Nと<sup>15</sup>Nの2種類が存在する。窒素の安定同位体比を示す $\delta^{15}\text{N}$ の考え方は炭素と同様で、試料中の窒素安定同位体の存在比(<sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N)が、国際標準物質 (Air : 大気中の窒素) の窒素安定同位体の存在比に対して、どの程度の偏差を持っているかを千分率 (‰) で示したものである。 $\delta^{15}\text{N}$ は食物連鎖の系列において、高次になるほど大きくなっていくのが特徴である。よって、 $\delta^{15}\text{N}$ からは、動物が摂取した食料が、どの程度の食物連鎖の栄養段階にあったかを推定できる。また、海洋では陸上よりも食物連鎖の段階数が多いので、海洋生物の食物連鎖上位者は、陸上の食物連鎖上位者よりも $\delta^{15}\text{N}$ が大きいという特徴もある。陸上の動植物の $\delta^{15}\text{N}$ の差は判然たるものではないので、動物由来であるか、植物由来であるかの区別をつけることは難しい。

$\delta^{13}\text{C}$ や $\delta^{15}\text{N}$ と同時に測定される試料中の炭素と窒素の含有率と、そこから算出される総炭素原子数/総窒素原子数 (C/N) も重要な情報である。C/Nは、窒素数に対して、どれほど炭素数が多いのかを示した数値である。生物組織中の窒素は、遊離アミノ酸や、アミノ糖、アミノ脂質、ビタミン類などにも含まれるが、大部分はタンパク質に由来する。タンパク質を多く含む動物などのC/Nは小さく、含有量の少ない植物は大きくなる。C<sub>3</sub>植物と、C<sub>3</sub>植物を摂取した草食動物とは、 $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{15}\text{N}$ ではなかなか区別できないところがあるが、C/Nによって堅果類などを分離することができる。

これら $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、C/Nの3つの指標について、試料とC<sub>3</sub>植物、C<sub>4</sub>植物を摂取した草食動物、C<sub>4</sub>植物、海棲小型魚、海棲大型魚、海棲哺乳類などのグループが持つ範囲を比較することで、炭化物試料の由来について推定することができる。図1には、遺跡出土の動植物遺物と現生の食材を用いて作成した、日本列島における食料資源の $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ を示した (Yoshida *et al.* 2013)。産業革命以後、 $\delta^{13}\text{C}$ が小さい化石燃料の大量消費により、現代の大気中の二酸化炭素の $\delta^{13}\text{C}$ は低下し続けている (炭素 13-Suess 効果)。現代の大気中の二酸化炭素の $\delta^{13}\text{C}$ は-8.0‰より小さいが、産業革命以前は、-6.4‰程度と見積もられている (Friedli *et al.* 1986)。この差の分だけ、産業革命以前の陸上動植物の $\delta^{13}\text{C}$ は、現代に比べると大きくなる。海水中の食物連鎖系一次生産者である、海産植物プランクトンや底生珪藻類の産業革命以前の $\delta^{13}\text{C}$ は、不明である。現代の温帯海域では-20‰程度で、C<sub>3</sub>植物とC<sub>4</sub>植物の中間的な値となっている。日本近海を含む北太平洋では、現代の表層海洋の $\delta^{13}\text{C}$ は、産業革命以前に比べて0.8~1.0‰程度小さくなっていると推算されている (Eide *et al.* 2017)。海洋における炭素 13-Suess 効果は、陸上に比べるといくぶん小さいようである。現生食材の $\delta^{13}\text{C}$ には、このような炭素 13-Suess 効果を踏まえた補正を行なっている。

## 〈2〉分析方法

測定は、東京大学総合研究博物館タンデム加速器分析室設置の安定同位体比質量分析装置 (EA-IRMS):

元素分析計／質量分析計 | 元素分析計 : vario ISOTOPE select、質量分析計 : isoPrime visION(elementar UK 社製) により行った。安定同位体比のレファレンスガスは、超高純度ボンベガス(Grade 1;CO<sub>2</sub>:>99.995 vol%, N<sub>2</sub>:>99.99995 vol%)を用いた。また、国際標準試料は  $\delta^{13}\text{C}$  : IAEA-CO1 (2.49±0.1‰ VPDB)、CO8 (-5.76±0.03‰ VPDB)、CH7 (-32.15±0.05‰ VPDB)、 $\delta^{15}\text{N}$  : IAEA-N1 (0.4±0.2‰ Air)、N2 (20.3±0.2‰ Air) を使用し、測定用標準試料(ワーキングスタンダード)は、L-Alanine (SI サイエンス社より購入、ナカライテスク社製、Lot No.AZ100 M9R2064  $\delta^{13}\text{C}$ =-19.9±0.2‰ VPDB、 $\delta^{15}\text{N}$ =1.79±0.2‰ Air) を使用した。

同位体比と元素の含有率測定の算定には unicube (elementar UK 社製) を使用した。今回の測定では、試料の測定前に国際標準試料と測定用標準試料を、試料を 10 点測定する毎に測定用標準試料を、試料の測定終了後にも測定用標準試料を測定して同位体比の校正用試料とした(前掲の通り、国際標準試料は、 $\delta^{13}\text{C}$  : IAEA-CO1、CO8、CH7、 $\delta^{15}\text{N}$  : IAEA-N1、N2。測定用標準試料は L-Alanine。)。元素含有率測定の標準資料は、測定用標準試料の L-Alanine (炭素 40.44%、窒素 15.72%) である。

使用している装置では、炭素量、窒素量ともに 0.02mg 以上で適正に測定できるような状態に調整してある。土器付着炭化物に含まれる炭素量は窒素量より圧倒的に多い。未測定であればその量比は未知であるので、見通しなく炭素量 ( $\delta^{13}\text{C}$ ) に試料の分量を合わせると窒素量 ( $\delta^{15}\text{N}$ ) は出力不足となり、逆に窒素量に合わせようとする炭素量が過多になって十分な測定ができない恐れが強い。よって測定手順としては、まずは炭素量に適正と推定される試料量で、炭素と窒素の双方を測定する。ここで、出力不足ながら  $\delta^{15}\text{N}$  とそのカレントも測定されるので、そのカレントを手がかりに適切な試料量を計算して、さらに  $\delta^{15}\text{N}$  のための測定を行うという 2 回測定をほとんどにおいて実施している。なお、この場合、炭素を希釈して 2 回目の測定を行なっているため、 $\delta^{13}\text{C}$  は 2 回測定することになり、 $\delta^{13}\text{C}$  と元素含有率はこの 2 回の平均値から算出している。

測定試料については、年代測定の場合に常用される酸・アルカリ・酸処理 (AAA 処理) を行った。

### (3) 測定結果と考察

分析した炭素・窒素同位体組成、炭素・窒素含有量、及び、炭素/窒素比を表 2 に示す。

表 2. 測定結果

資料名	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	C%	N%	C/N
HDMK-256a	15.1	-20.6	39.5	5.2	8.8
HDMK-266a	12.8	-23.2	41.7	4.1	11.9
HDMK-283a	13.3	-21.9	27.4	3.3	9.8
HDMK-287a	13.3	-22.4	43.9	3.0	16.8

また、図 1 に炭素・窒素同位体比、炭素同位体比と C/N 比と、現生日本産生物データとを比較して示した。

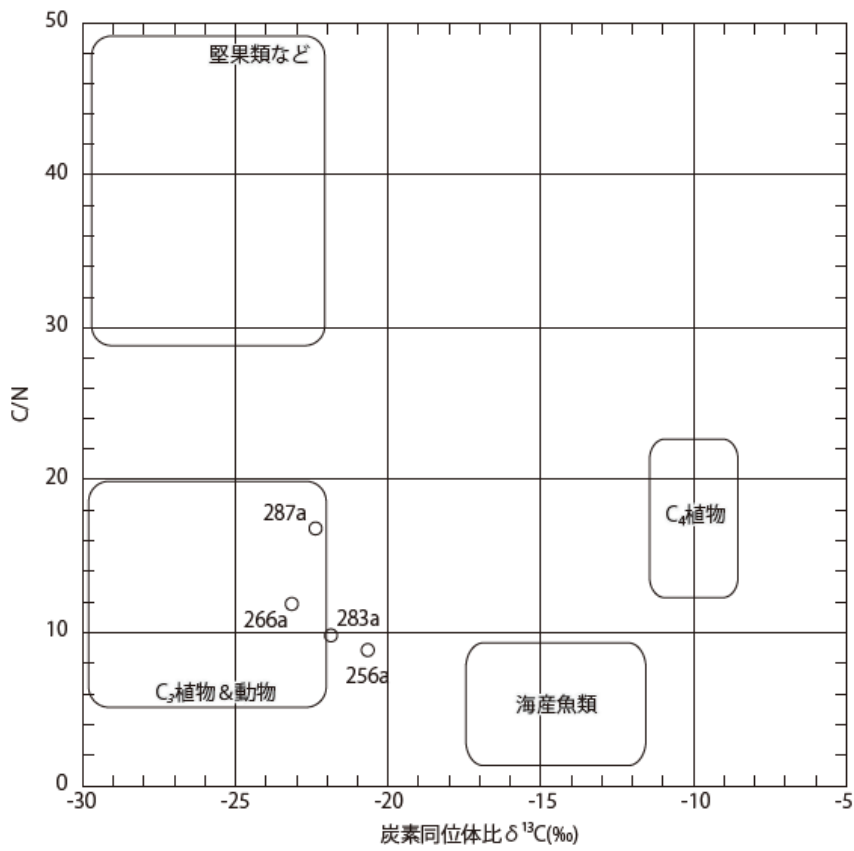
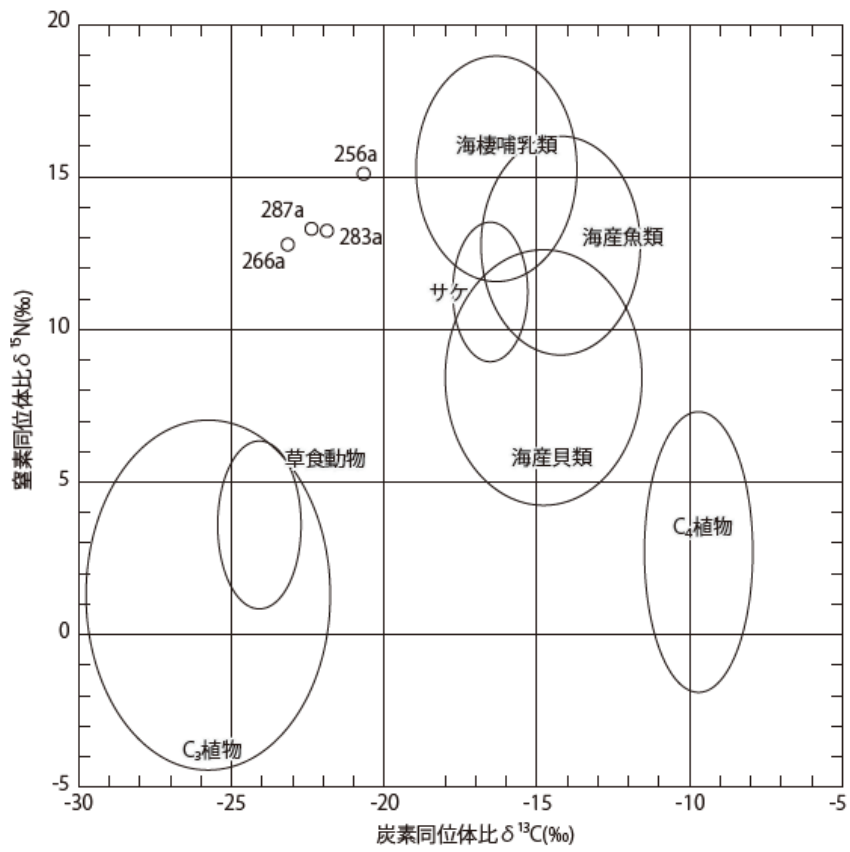


図1 炭素・窒素安定同位体分析の結果



HDMK-256a は、 $\delta^{13}\text{C}$  は $-20.6\text{‰}$ で、 $\text{C}_3$ 植物や、 $\text{C}_3$ 植物を摂取した草食動物と、海産物の中間程度の値を示す。 $\delta^{15}\text{N}$  は $15\text{‰}$ を超えており、海棲哺乳類の寄与の可能性も考慮される。C/N は $8.8$ で、タンパク質を多く含む。以上から、試料の由来は、海産物を主体に $\text{C}_3$ 植物が混合しているものと推定される。

HDMK-266a は、 $\delta^{13}\text{C}$  は $-23.2\text{‰}$ で、 $\text{C}_3$ 植物や、 $\text{C}_3$ 植物を摂取した草食動物と共通する。 $\delta^{15}\text{N}$  は $10\text{‰}$ を超えており、海産物の寄与があると思われる（吉田・西田 2009）。C/N は $11.9$ で、相当程度のタンパク質を含む。よって試料の由来は、 $\text{C}_3$ 植物と海産物の混合物であると推定される。

HDMK-283a は、 $\delta^{13}\text{C}$  は $-21.9\text{‰}$ で、 $\text{C}_3$ 植物や、 $\text{C}_3$ 植物を摂取した草食動物と、海産物の中間程度の値を示す。 $\delta^{15}\text{N}$  は $10\text{‰}$ を超えており、海産物の寄与があると思われる。C/N は $9.8$ で、タンパク質を多く含む。よって試料の由来は、 $\text{C}_3$ 植物と海産物の混合物であると推定される。

HDMK-287a は、 $\delta^{13}\text{C}$  は $-22.4\text{‰}$ で $\text{C}_3$ 植物や、 $\text{C}_3$ 植物を摂取した草食動物と共通するが、 $\text{C}_3$ 植物や $\text{C}_3$ 植物を摂取した草食動物のみと考えるには値が大きい。 $\delta^{15}\text{N}$  は $10\text{‰}$ を超えており、海産物の寄与があると思われる。C/N は $16.8$ であった。以上から、試料の由来は、 $\text{C}_3$ 植物と海産物の混合物であると推定される。

土器付着炭化物の炭素・窒素安定同位体分析、C/N 比分析の結果は、これまでと同様に、海獣や海産魚などの海棲動物と $\text{C}_3$ 植物の寄与を示唆していた。

おわりに

今回の縄文時代早期中葉、後期前葉の土器から抽出した脂質の分子レベル炭素同位体組成の結果は、反芻・非反芻動物のような陸上動物に比べて、海獣類や海産魚類のような海棲動物の影響が強いという、これまでの分析結果の傾向と非常によく一致していた。また、後期の土器試料はあまり多く分析していないため、今回の結果は貴重な分析例となった。

南茅部地域における縄文時代を通じた煮炊き内容物の大局的な傾向が見えてきたので、この先例えば、個々の土器の器種に応じた使い分けの有無や、土器による煮炊きに対する、昆布など海藻類や貝類などの影響の解明といった当時の人々の文化的な側面にも踏み込んでいきたい。そのために、現在、交流センターや地元の方に協力して頂き、当時も南茅部地域で利用されていたであろう食材の脂質組成を分析し、参照試料データとして、継続的に収集している。

今後、縄文時代早期から後期にわたって、南茅部地域で得られた煮炊き内容物の変遷を物差しとして、津軽海峡兩岸の遺跡を比較していくためには、分析事例の少ない、早期後葉、前期前葉、中期前・中葉、後期前・中・後葉の各時期の土器を補完分析することが必要である。

謝辞

本研究事業を進めるにあたり、平野千枝、太田哲也両学芸員をはじめ、函館市縄文文化交流センター職員・函館市教育委員会の方々には、土器試料提供、採取などに際して、多大なご協力を頂きました。また、試料採取に関しては、エマニュエル・カサノバ博士（当時、東京大学総合研究博物館学振PD）に、土器残存脂質分析や炭素・窒素安定同位体分析に関しては、東京大学総合研究博物館タンデム加速器分析室脂質分析プロジェクトの宮内信雄氏、堀内晶子博士、小澤仁嗣博士にご協力頂きました。

た。以上の方々に、厚く御礼申し上げます。

#### 引用・参考文献

- Allen J. St. Angelo and Robert L. Ory (1983) Lipid degradation during seed deterioration. *Phytopathology* 73 (2), 315-317.
- Bush RT. and McInerney FA. (2013) Leaf wax n-alkane distributions in and across modern plants: implications for paleoecology and chemotaxonomy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 117, 161-79.
- Correa-Ascencio, M. and 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. and Sebedio, JL. (1996) Monocyclic saturated fatty acids formed from oleic acid in heated sunflower oils. *Chemistry and Physics of Lipids* 82, 101-110.
- Eide, M., Olsen, A., Ninnemann, U.S., Eldevik, T., 2017. A global estimate of the full oceanic  $^{13}\text{C}$  Suess effect since the preindustrial: Full Oceanic  $^{13}\text{C}$  Suess Effect. *Global Biogeochemical Cycles* 31, 492-514.
- Evershed RP. (2008) Experimental approaches to the interpretation of absorbed organic residues in archaeological ceramics. *World Archaeology* 40 (1), 26-47.
- Evershed RP., Copley MS., Dickson L. and Hansel FA. (2008) Experimental evidence for the processing of marine animal products and other commodities containing polyunsaturated fatty acids in pottery vessels. *Archaeometry* 50 (1), 101-113.
- 福井淳一・村本周三・福田裕二・宮内信雄・堀内晶子・吉田邦夫・宮田佳樹 2021a 「埋甕炉に利用された土器の脂質分析」『日本考古学協会第 87 回総会研究発表要旨』 49
- 福井淳一・村本周三・福田裕二・宮内信雄・堀内晶子・吉田邦夫・宮田佳樹 2021b 「北海道函館市大船遺跡・垣ノ島遺跡出土土器の残存脂質分析」『日本文化財科学会第 38 回大会研究発表要旨集』 26-27
- 福井淳一・村本周三・宮田佳樹 2022 「函館市南茅部地域周辺における縄文時代の食変遷」『函館市縄文文化交流センター縄文文化特別研究報告書』
- 福井淳一・村本周三・時田太一郎・福田裕二・宮内信雄・堀内晶子・國木田大・小畑弘己・宮田佳樹 2022a 「北海道南部における縄文時代前半期の古食性変遷」『日本考古学協会第 88 回総会研究発表要旨』 pp87
- 福井淳一・村本周三・宮内信雄・堀内晶子・宮田佳樹 2023 「北海道南部における縄文時代前半期の煮炊きの変遷」『文部科学省科学研究費補助金 学術変革領域研究 (A) 「土器を掘る」 2022 年度 (令和 4 年度) 研究集会 研究成果報告』
- 福井淳一・村本周三・柳瀬由佳・宮内信雄・堀内晶子・國木田大・小畑弘己・宮田佳樹 2023 「北海道南部における縄文時代の土器調理変遷」『日本考古学協会第 89 回総会研究発表要旨』
- Friedli, H., Löttscher, H., Oeschger, H., Siegenthaler, U., Stauffer, B., 1986. Ice core

record of the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratio of atmospheric  $\text{CO}_2$  in the past two centuries. *Nature* 324, 237-238.

Hansel FA., Copley MS., Madureira LAS. and Evershed RP. (2004) Thermally produced  $\omega$ -(*o*-alkylphenyl)alkanoic acids provide evidence for the processing of marine products in archaeological pottery vessels. *Tetrahedron Letters* 29, 2999-3002.

Hansel FA. and 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. and 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. and Evershed RP. (2014) A dietary study of the Kamegaoka culture population during the final Jomon period, Japan. using stable isotope and lipid analyses of ceramic residues. *Radiocarbon* 57, 721-736.

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、日本文化財科学会第31回大会要旨集、奈良教育大学、pp. 348-349.

Kevin Robards, Amanda F. Kerr and Emillios Patsalides (1988) Rancidity and its measurement in edible oils and snack foods. A review. *Analyst* 113, 213-224.

Miyata, Y., Horiuchi, A. Paleo Labo AMS Dating Group and 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 and Nishimoto, T. (2016) Marine reservoir effects deduced from  $^{14}\text{C}$  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、日本文化財科学会第30回大会要旨集、京都大学、pp. 334-335.

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ー礼文島浜中2遺跡、真脇遺跡出土土器などー、日本文化財科学会第32回大会要旨集、東京学芸大学、pp. 40-41.

宮田佳樹・福井淳一・福田裕二・宮内信雄・堀内晶子・吉田邦夫・村本周三 2021「土器残存有機物と使用痕跡から見た先史時代の煮炊き」『日本文化財科学会第38回大会研究発表要旨集』276-277

宮田佳樹・村本周三・福井淳一 2021「縄文文化交流センター特別研究報告書」

宮田佳樹・福井淳一・時田太郎・福田裕二・宮内信雄・堀内晶子・國木田大・村本周三 2022「土

- 器残存有機物の化学及び、同位体組成と使用痕跡から見える先史時代の煮炊き」『日本考古学協会第 88 回総会研究発表要旨』 pp86
- 村本周三・福井淳一・國木田大・小林謙一・宮内信雄・堀内晶子・宮田佳樹 2022 「渡島半島南東部における縄文時代後期後半の古食性」『日本考古学協会第 88 回総会研究発表要旨』 pp88
- 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 gaschromatography-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.
- 坂本 稔 (2007) 「安定同位体比に基づく土器附着物の分析」『国立歴史民俗博物館研究報告』 137 pp. 305-315
- 山本正伸 (2004) 有機分子による地球表層環境の解析と復元. 石渡良志・山本正伸編, 有機地球化学. 培風館, pp. 269-273.
- 柳瀬由佳・福井淳一・村本周三・宮田佳樹 2023 「函館市南茅部地域周辺における縄文時代の食変遷 2」『令和 4 年度縄文文化交流センター縄文文化特別研究報告書』  
(<http://www.hjcc.jp/research/>)
- 吉田邦夫・西田泰民 (2009) 「考古科学が探る火炎土器」『火焰土器の国 新潟』新潟日報事業社 pp. 87-99
- 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. 日本考古学協会第 84 回総会研究発表要旨集. pp. 108-109.
- Yoshida, K., Kunikita, D., Miyazaki, Y., Nishida, Y., Miyao, T., Matsuzaki, H., 2013. Dating and stable isotope analysis of charred residues on the Incipient Jomon pottery (Japan). *Radiocarbon* 55, 1322-1333.