

Variations of C/N ratios, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values in human bone sections

Mai TAKIGAMI¹, Masayo MINAMI², Toshio NAKAMURA²

1 Dept. of Earth and Planetary Science, Nagoya University,

2 Center for Chronological Research, Nagoya University

Prehistorical human bone is used for ^{14}C dating and isotope palaeodietary analysis. Fossil bone tends to be suffered from exogenous contaminants and diagenetic alteration during burial, especially in tropical and wet areas, and the state of bone collagen preservation differs with each bone sample. Since bone sections in an individual have different internal structures, such as density, thickness, amount of spongins and compact bone, different sections could have various levels of diagenesis. In this study, we investigated whether collagen extracted from different sections of an individual has variations of C/N ratios, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values for different sections of an individual, and whether we can estimate its palaeodietary by analyzing one bone section of a whole individual.

The samples used are eleven bone sections (cranium, sphenoid, tooth, rib, humerus, radius or ulna, the lower femur, the central femur, tibia and two back-bones) in an individual, nine sections in another, and seven sections in the other, collected from the Yuigahama-minami archeological site, Kamakura, Japan. The surface of fossil samples were shaved and ultrasonicated repeatedly in distilled water, followed by HCl and NaOH treatments; then samples were lyophilized and pulverized. The powdered bone sample was treated with 0.6M-HCl in a cellulose tube in a beaker over 20h at 4°C. The decalcified bone sample was treated by 0.6M-NaOH followed by 1.2M-HCl and 0.6M-HCl. Gelatin was extracted from acid/alkali-insoluble residue by heating in distilled water for 12h at 80-90°C. Combusted gelatin was refined into N_2 and CO_2 . These gases were used for carbon and nitrogen isotopic measurement by using an isotope ratio mass spectrometer (Finnigan, MAT252). Gelatin was wrapped into a Sn cup and measured for C/N ratios by using an elemental analyzer (Euro Vector, EuroEA3000). To estimate sample preparation-induced variation, seven gelatins were extracted from a bone section, and each measured for C/N ratios, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values. The deviations of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values for seven gelatins are $\pm 0.1\text{‰}$ and $\pm 0.2\text{‰}$, respectively.

Most bone sections have gelatin yield of more than 0.7 wt%, and carbon yield of the combusted gelatin between 42 and 46 wt%. Bone with more than 0.7 wt% gelatin is generally well preserved, and collagens with around 40 wt% C are intact. The bone samples in this study, therefore, are well preserved and regarded as suitable for analysis. The C/N ratios of gelatins varied from 3.1 to 3.4 with different sections in an individual. The values show quality of the gelatin extractions because the good collagens have C/N ratios between 2.9 and 3.6. The $\delta^{13}\text{C}$ values of gelatins have variations of about 1‰, between -19.3 and -18.2‰, for different bone sections in an individual. The other two individuals have variations between -19.3 and -18.4‰, and -18.3 and -17.7‰. The $\delta^{15}\text{N}$ values have variations of about 1.5‰ (12.6~14.0‰, 12.4~13.1‰ and 12.6~14.1‰, respectively) for different sections of each individual. There is a positive correlation between $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values. The back-bones tend to have highest values, and the rib and tooth have a little higher values than the others.

古人骨の同一個体内における骨部位の違いによる C/N 比、 $\delta^{13}\text{C}$ 値、 $\delta^{15}\text{N}$ 値の相違

瀧上 舞¹⁾・南 雅代²⁾・中村俊夫²⁾

1) 名古屋大学理学部地球惑星科学科・2) 名古屋大学年代測定総合研究センター

【はじめに】

化石骨（獣骨・人骨ともに）は放射性炭素年代測定による遺跡の年代決定や生物進化の研究に用いられる。また、骨のたんぱく質成分は生前の食性を残しており、その炭素・窒素安定同位体比から古代人の食性解析がなされている(Vogel and Merwe, 1977; Lee-Thorp et al., 1989; Yoneda et al., 2004 など)。

しかし、骨は部位によって厚さ、密度、緻密質・海綿質の量が違うので、部位によって受けた続成作用の程度が異なってくると考えられる。もし骨の部位によって ^{14}C 濃度や同位体比が大きく違えば、年代測定や食性解析の結果が変わってしまう。そこで我々は、古人骨の同一個体内の異なる部位 11 箇所[頭蓋骨・蝶形骨・歯・肋骨・上腕骨・橈骨又は尺骨・大腿骨・大腿骨関節面・脛骨・背骨（頸椎と胸椎と腰椎）から二箇所]について、C/N 比、 $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^{15}\text{N}$ 値に相違がないのかを調べ、部位の異なる骨試料同士を比較して食性解析を行って良いのかを検討した。

【実験方法】

試料

試料は鎌倉市に所在する由比ガ浜南遺跡(Fig. 1)から出土した単体埋葬の人骨3体(YM121A, YM5654, YM5001)を使用した。

まず、実験手法による誤差（外部誤差）を見積もるために、YM121A の大腿骨からおおよそ 2cm 四方（約 1.5g）で 6 試料削りだして、同じ手法で化学処理を行った。

3 体に関して、同一個体内における部位 11 箇所[頭蓋骨・蝶形骨・歯・肋骨・上腕骨・橈骨又は尺骨・大腿骨・大腿骨関節面・脛骨・背骨（頸椎と胸椎と腰椎から二箇所）(Fig. 2)]を削りだした。これらの部位は厚さ、緻密質・海面質の量、密度などの違いを考え採取した。個体差を考慮するために、3 体分に関して同じ部位を削りだしたが、11 部位全てが入手できたのは YM121A のみであり、他 2 体は欠けている部位がある（YM121A:11 点、YM5654:7 点、YM5001:9 点）。骨形態学から YM121A は凡そ 60 歳以上の女性、YM5654 は凡そ 60 歳以上の女性、YM5001 は凡そ 40~60 歳の男性と分析されている。（由比ガ浜南遺跡発掘調査報告書）

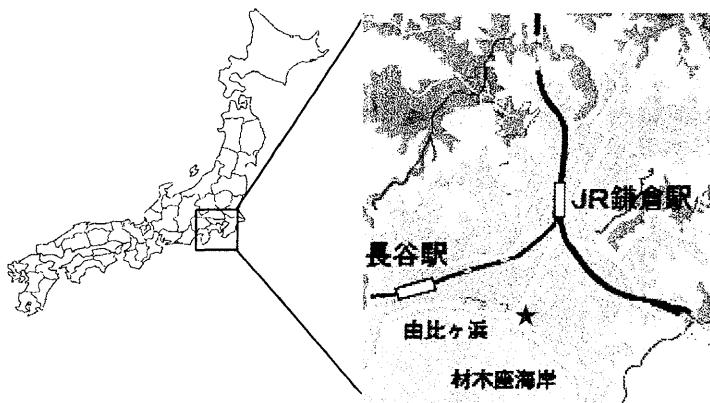


図 1. 由比ガ浜南遺跡の位置図

Fig. 1. Map indicating location of Yuigahama-minami site and affiliated sites in Kamakura, Japan.

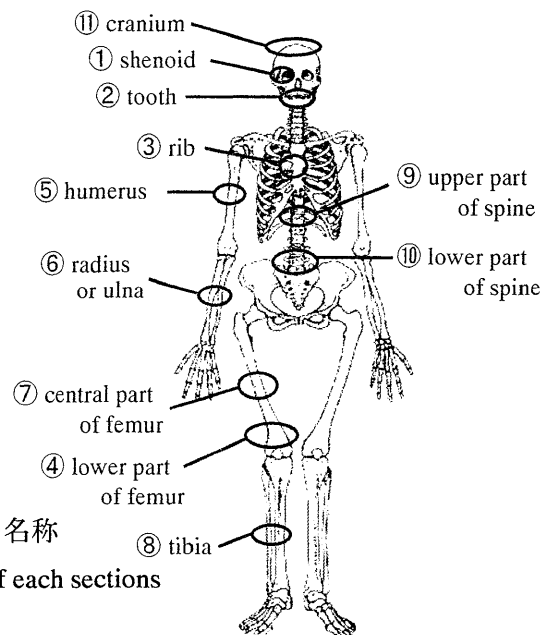


図 2. 各部位の名称

Fig. 2. Name of each sections

試料処理

骨を 1.5~3.0mg 削り取り、歯科用ドリルで海面質部分を削り、表面の汚れを取る。表面についているカビやフミン酸・フルボ酸を除去するため、蒸留水に浸して超音波洗浄を 5 分×4~5 回行う。五分ほど 0.6M 塩酸に浸け、0.6M の水酸化ナトリウムに 20 時間ほど浸す（途中、数回溶液を変える）。その後中性に戻し、凍結乾燥する。乾燥した骨をステンレス乳鉢で碎き、重量を測定する。これが使用した骨の重さとなる。ここで、元素分析用と保存用に 15mg~500mg 分取する。粉状にした試料をセルロースチューブに入れ、ビーカー内で 0.6M 塩酸に 4℃以下の状況下で 20 時間以上浸し、脱灰する。これにより、ヒドロキシアパタイトや炭酸塩などの無機成分や小さなたんぱく質が除去され、分子の大きな酸不溶性たんぱく質のみが残る。脱灰が終了したら残渣を取り出し、0.6M の水酸化ナトリウムに 2 時間ずつ 2 回浸す。続けて、1.2M の塩酸に 1 時間、0.6M の塩酸に 1 時間半ずつ 2 回浸して、中性に戻した後、凍結乾燥させる。最後に試料を 15ml の蒸留水に浸し、80~90℃で 12 時間温め、ゼラチンコラーゲンを抽出する。ゼラチンコラーゲンが溶け込んだ溶液を凍結乾燥させ、固体状態のゼラチンコラーゲンを得る。

C/N 比の測定

ゼラチンコラーゲンは 1.5mg、Sn 箔に包んで、大学院環境学研究科の元素分析計(EuroVector, EuroEA3000)で測定した。標準試料には Sulphanilamide(4-NH₂C₆H₄SO₂NH₂)を用いた。データの C/N 比は、測定した炭素と窒素の重量%を比にとって、mol 比にしたものである。

$\delta^{13}\text{C} \cdot \delta^{15}\text{N}$ の測定

ゼラチンコラーゲンを 7mg、CO₂にするための CuO を 600mg、Cl を取るための少量の Ag を 6φのバイコール管に詰め、N₂を作るための Cu を 500mg を入れた 9φのバイコール管に入れ、850℃で 6 時間焼きガス化する。

ガス化した試料を真空ライン内で精製分離する。試料ガスを液体窒素でトラップし、トラップされなかった N₂をモレキュラーシーブスで回収する。液体窒素を外し、-80℃に冷やしたエタノールと液体窒素で H₂O を取り除いて、-120℃のペンタンと液体窒素で SO₂を除去し、CO₂のみを 6φのパイレックス管に封入する。

精製分離して 6φのパイレックス管に封入した CO₂・N₂を、年代測定総合研究センターの気体用質量分析計(Finnigan, MAT252)で測定した。CO₂の標準試料にはシュウ酸(NIST SRM-4990C)を用いた。N₂の標準試料には DL-Alanine (CH₃CH(COOH)NH₂)を用いた。

$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ は以下の式で計算した。 $\delta^{13}\text{C}$ は PDB で規格化し、 $\delta^{15}\text{N}$ は air で規格化している。

【結果】

Table 1 に GC 収率（骨から抽出したゼラチンの含有率：ゼラチン量/骨量）、C 収率（ゼラチン中の炭素の含有率）、ゼラチンの C/N 比、ゼラチンの $\delta^{13}\text{C}$ 値・ $\delta^{15}\text{N}$ 値を示す。

試料の GC 収率（含有率：ゼラチンコラーゲン量/骨量）は 0.6~10%と様々だった。GC 収率が 0.7%未満の保存の悪い試料は、同じ地層から発掘された木片の ¹⁴C 年代よりも数千年若い年代値を示すので、コラーゲン含有量の少ない試料は不適であるという報告がなされている（中村 ほか, 1991）。今回の

sample	Bone section	Gelatin yield (wt%)	Carbon yield (wt%)	C/N (atomic ratio)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}$ (‰)
YM121A-1	shenoid	1.8	44.1	3.3	-19.0	13.1
YM121A-2d	third molar	4.6	45.5	3.2	-19.3	13.4
YM121A-3	rib	1.2	44.0	3.3	-18.7	12.8
YM121A-4	lower part of femur	0.9	43.8	3.3	-19.2	—
YM121A-5	humerus	0.7	43.2	3.3	-19.1	12.6
YM121A-6	radius or ulna	0.6	43.7	3.4	-19.0	13.0
YM121A-7	central part of femur	0.8	44.1	3.3	-18.9	13.0
YM121A-8	tibia	0.7	43.3	3.4	-18.8	13.2
YM121A-9	upper part of spine	1.4	42.7	3.3	-18.3	14.0
YM121A-10	lower part of spine	0.5	42.9	3.1	-18.2	13.6
YM121A-11	cranium	1.0	43.4	3.3	-19.0	12.9
average		1.3	43.7	3.3	-18.9	13.2
YM5654-1	shenoid	2.0	43.6	3.2	—	—
YM5654-2d	central incisor	2.3	43.7	3.2	—	—
YM5654-3	rib	7.1	43.6	3.2	-18.9	12.4
YM5654-4	lower part of femur	11.0	44.7	3.2	-18.4	12.8
YM5654-7	central part of femur	10.6	43.7	3.2	-18.4	13.1
YM5654-9	central part of spine	7.0	45.0	3.2	-19.0	13.0
YM5654-10	lower part of spine	5.6	45.1	3.2	-18.9	12.9
average		6.5	44.2	3.2	-18.7	12.8
YM5001-2d	canine tooth	5.7	46.7	3.2	-18.3	13.6
YM5001-3	rib	6.1	43.8	3.2	-18.3	13.5
YM5001-4	lower part of femur	5.5	43.9	3.2	-18.5	12.7
YM5001-5	humerus	4.7	43.3	3.2	-18.6	13.1
YM5001-6	radius or ulna	8.8	44.2	3.2	-18.6	12.7
YM5001-7	central part of femur	6.3	44.4	3.2	-18.7	12.8
YM5001-8	tibia	6.1	43.8	3.2	-18.5	12.6
YM5001-9	central part of spine	4.7	43.5	3.2	-17.8	13.9
YM5001-10	lower part of spine	7.8	43.7	3.2	-17.7	14.1
average		6.2	44.1	3.2	-18.3	13.2
YM121A7-1	central part of femur	2.5	45.1	3.3	-19.1	12.7
YM121A7-2	central part of femur	2.0	45.5	3.3	-19.1	12.4
YM121A7-3	central part of femur	2.9	45.4	3.2	-19.3	12.7
YM121A7-4	central part of femur	1.8	45.7	3.3	-19.0	12.7
YM121A7-5	central part of femur	2.5	45.7	3.3	-19.2	12.8
YM121A7-6	central part of femur	2.2	45.3	3.3	-19.0	13.0
average		2.3	45.5	3.3	-19.1	12.7

表 1. 骨のゼラチン含有率、ゼラチンの炭素含有率、ゼラチン中の C/N 比、 $\delta^{13}\text{C}$ 値と $\delta^{15}\text{N}$ 値。

Table. 1. Gelatin and carbon yields, C/N atomic ratios and $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values of extracted gelatins.

実験で GC 収率が 0.7%に満たなかったのは、2点 (YM121A-6, YM121A-10)である。実験初期に扱った試料(YM121A)は不慣れさから粉状にした試料をセルロースチューブに入れる際に損失することが多く、収率がやや低くなった。特に YM121A-6 は、損失した量が多かったので GC 収率が 0.7%以下になったと考えられる。実験に慣れてくると、6.5%程度の GC 収率が得られるようになった (試料 YM5654, YM5001 について)。また、海面質の中に埋もれていた砂が超音波洗浄では取りきれず、骨を粉上に砕いた時に混入し、骨の重さとして共に測定してしまい、それが YM121A-10 の GC 収率が低くなった原因と考えられる。

ゼラチンに含まれる炭素含有率は全ての試料が 40%以上となった。また C/N 比は全ての試料が 2.9~3.6 の範囲に収まった。これは現生の動物骨のコラーゲンが示す値で、この範囲を外れる骨は保存状態がよくないと報告されている(DeNiro, 1985)。以上より、今回抽出したゼラチンは全て、炭素窒素安定同位体比の測定に適した試料だと判断できる。

$\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^{15}\text{N}$ 値の外部誤差の評価

今回の実験では、ガス化した試料を精製して窒素を回収する際、回収時間が短かったために重い窒素同位体を十分に回収できず同位体分別を起こして、軽い値の測定結果が出てしまった。しかし、回収時間は一定時間で区切っており、DL-Alanine 標準試料で一律に 1.67%軽くなったので、試料のデータは 1.67%で補正した値を示した。

Fig 3 に同一個体内の同一部位より削りだし、同じ手法で処理を行った 6 点の測定結果を示す。各試料についているエラーバーは機械に伴う内部誤差であり、炭素・窒素同位体比ともに 1 σ で $\pm 0.1\%$ である。点線は 6 点の平均値で、 $\delta^{13}\text{C}$ 値で -19.1%、 $\delta^{15}\text{N}$ 値で 12.8%となっている。横軸の帯はこれら 6 点から求めた実験手法に伴う誤差、すなわち外部誤差である。 $\delta^{13}\text{C}$ 値は 1 σ で $\pm 0.1\%$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は 1 σ で $\pm 0.2\%$ となっている。よって外部誤差が内部誤差以上になったので、今後この外部誤差を試料に伴う誤差としてエラーバーをつけていく。

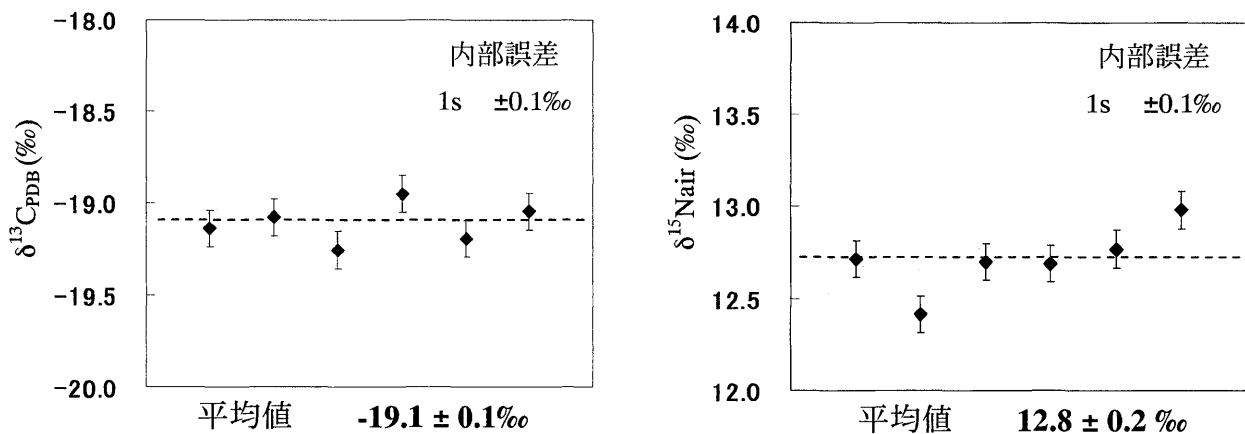


図 3. 同一個体内の同一部位における $\delta^{13}\text{C}$ 値と $\delta^{15}\text{N}$ 値のばらつき。各データのエラーバーは内部誤差を示している。点線と灰色の帯は、この 6 点より求めた平均値と外部誤差である。

Fig. 3. Variations of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values of the same sections in an individual. Solid diamonds show isotopic data of gelatin and have error bar with internal error. The dotted line shows the average value and the gray area means the external error which is estimated with the six samples of same section in an individual.

同一個体内の異なる部位 11 箇所の $\delta^{13}\text{C} \cdot \delta^{15}\text{N}$ 値の結果

<YM121A> (Fig. 4)

頭蓋骨・上腕骨・橈骨又は尺骨・大腿骨・大腿骨関節面・脛骨はまとまっており、低い $\delta^{13}\text{C} \cdot \delta^{15}\text{N}$ 値を示し、これが本来の値だと考えられる。肋骨は $\delta^{13}\text{C}$ 値がやや高くなっており、大臼歯は $\delta^{15}\text{N}$ 値がやや高くなっている。背骨は顕著に $\delta^{13}\text{C} \cdot \delta^{15}\text{N}$ 値が共に高くなっており、本来の値と考えられる腕や足の骨と比べると、 $\delta^{13}\text{C}$ 値が $-19.3 \sim -18.2 \%$ で 1.1% 、 $\delta^{15}\text{N}$ 値が $12.6 \sim 14.0\%$ で約 1.4% 重くなっている。

<YM5654> (Fig. 5)

試料数が少ないので本来の値の検討がつかず、傾向もはっきりしない。しかし、他の二個体にもられる背骨の $\delta^{13}\text{C} \cdot \delta^{15}\text{N}$ 値の上昇はみられない。ばらつきは $\delta^{13}\text{C}$ 値が $-19.3 \sim -18.4\%$ で 0.9% の差、 $\delta^{15}\text{N}$ 値が $12.4 \sim 13.1\%$ で 0.7% の差と、他の二個体に比べて小さい。

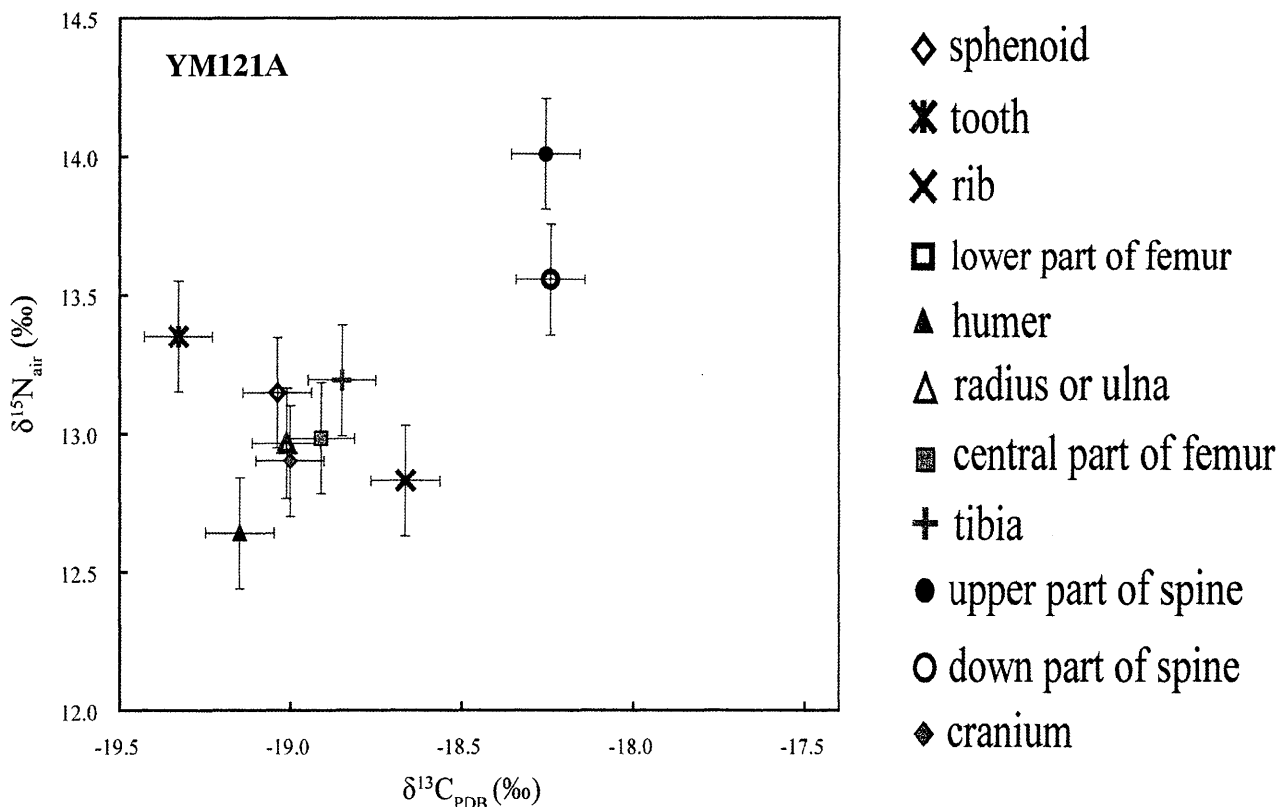
<YM5001> (Fig. 6)

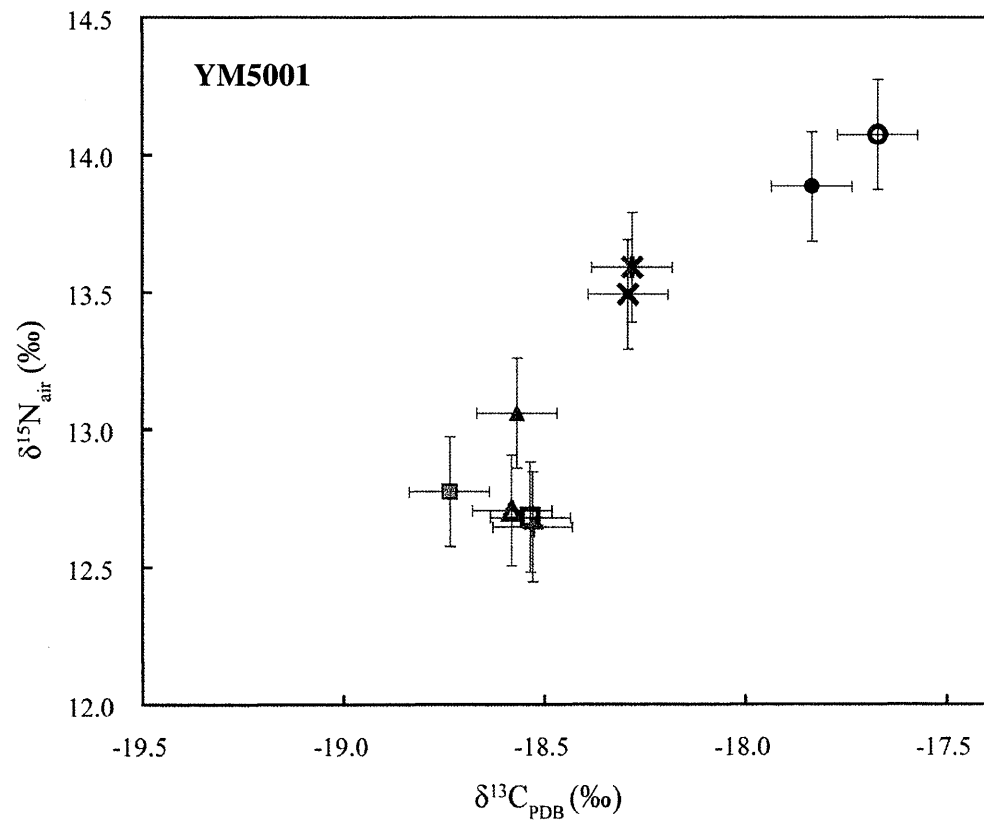
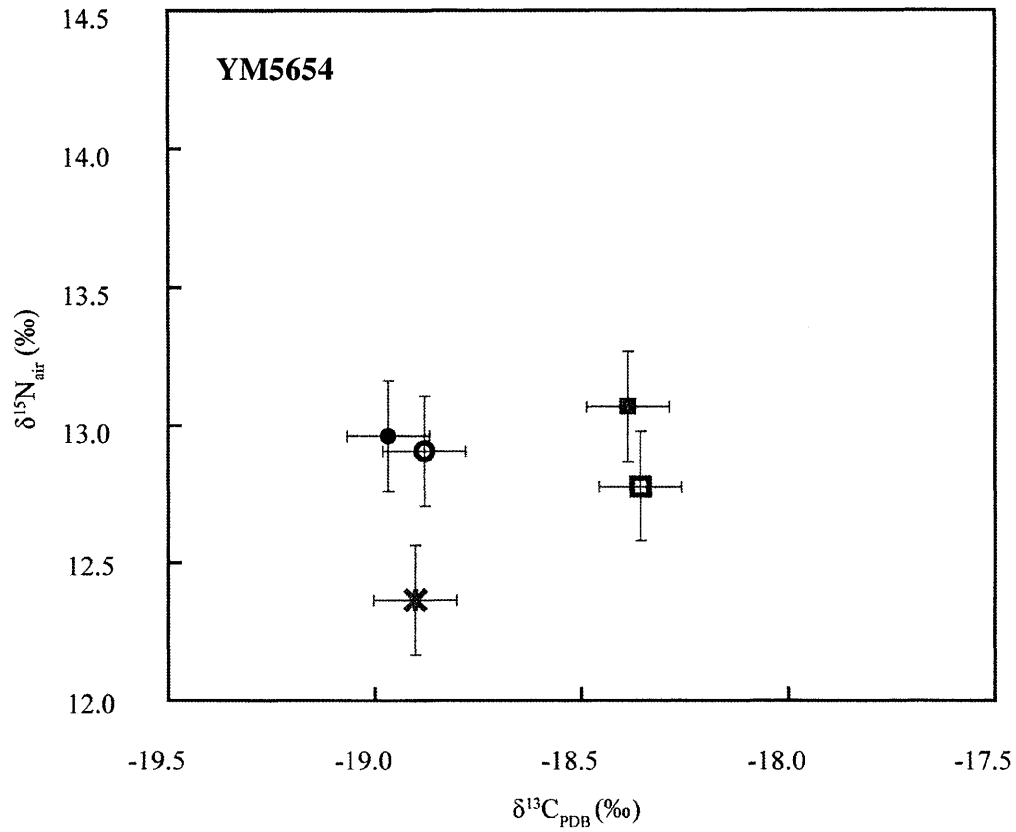
$\delta^{13}\text{C} \cdot \delta^{15}\text{N}$ 値に正の相関がみられる。上腕骨・橈骨又は尺骨・大腿骨・大腿骨関節面・脛骨は低い $\delta^{13}\text{C} \cdot \delta^{15}\text{N}$ 値でまとまっており、これが本来の値と考えられる。犬歯・肋骨はやや高い $\delta^{13}\text{C} \cdot \delta^{15}\text{N}$ 値を示し、背骨は顕著に高い $\delta^{13}\text{C} \cdot \delta^{15}\text{N}$ 値をもつ。

個体内でのばらつきは、 $\delta^{13}\text{C}$ 値が $-18.7 \sim -17.7\%$ で 1.0% の差、 $\delta^{15}\text{N}$ 値が $12.6 \sim 14.1\%$ で 1.5% の差が生じた。

図 4~6. 炭素と窒素の安定同位体比と各部位の凡例。

Fig. 4~6. Carbon and nitrogen isotopic ratios of extracted gelatin for different bone sections in an individual and symbol key in Figs. 4~6.





[考察]

YM121A と YM5001 の $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^{15}\text{N}$ 値を Fig. 7 に示す。YM5654 は部位数が少なく、同一個体内でのばらつきも小さいのでプロットから外した。食物を摂取し、体内で組織となるまでに濃縮程度に差があり同位体分別が起こり、コラーゲン・アパタイト・脂質で同位体比に差が生じる(Lee-Thorp et al., 1989)。その濃縮を考え、人骨のコラーゲンの値は炭素で+5.0‰、窒素で+3.4‰の濃縮を補正してプロットした(Ambrose, 1993; 米田, 2006)。

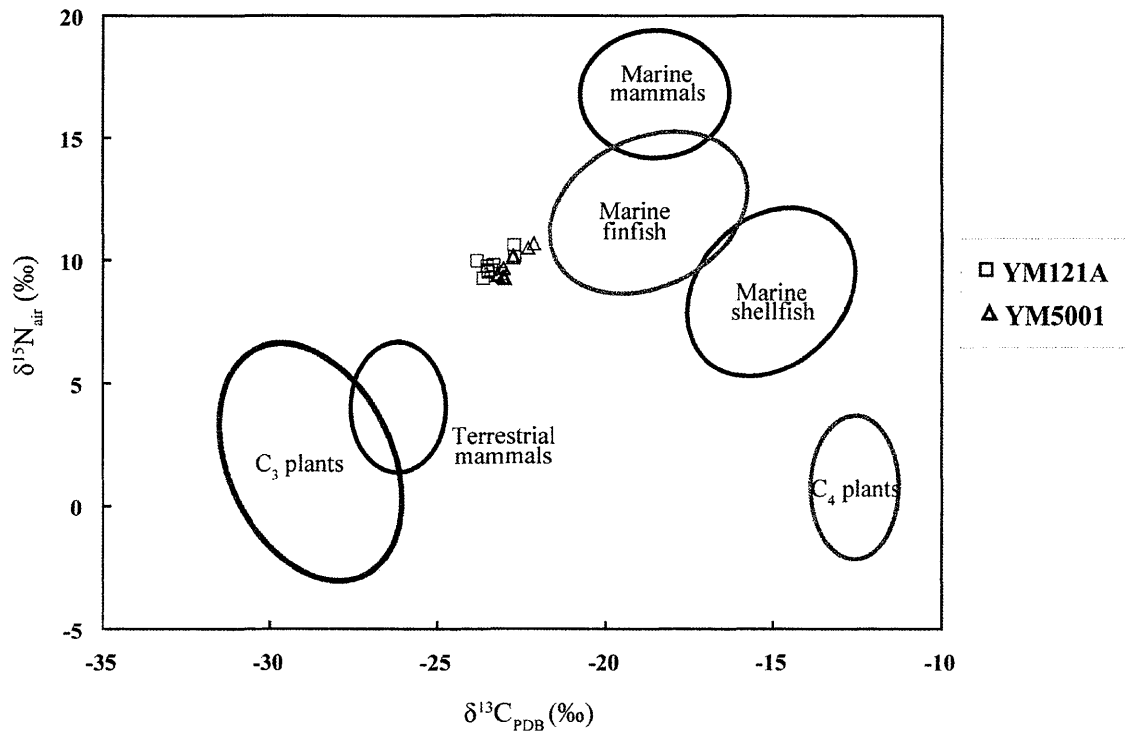


図 7. 由比ガ浜南遺跡から出土した人骨の食性解析。四角は YM121A を、三角は YM5001 を示している。楕円は日本列島と北太平洋で採取した代表食物の同位体比を表している (Yoneda et al., 2002)。

Fig.7. Reconstruction of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ in protein intake of the Yuigahama-minami population. Square shows YM121A and triangle shows YM5001, regardless of bone sections. The ovals are showing the typical distribution of the native food resources collected in the Japanese archipelago and the North Pacific (Yoneda et al., 2002).

この二個体は海産物の示す $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^{15}\text{N}$ 値に近い位置にプロットされるので、海産物を摂取していた傾向があることがわかる。また、各代表食物間の差が 10~20‰と大きいので、 $\delta^{13}\text{C}$ 値で約 1‰、 $\delta^{15}\text{N}$ 値で約 1.5‰程度のはらつきでは古代人が何を食べていたかの大まかな推測には影響しないといえる。

同一個体内でのばらつきの原因として、以下の三つが考えられる。①続成作用に伴同位体分別、②続成作用によって損失する各アミノ酸の同位体比の違い、③生前からの部位による違い(成長段階、病気、など)

① 続成作用に伴う同位体分別

ゼラチンはタンパク質の一種で、アミノ酸がペプチド鎖を構成し、分子量 30 万の巨大分子になった

ものである。ペプチド鎖は酸で加水分解されるが、その際に、 ^{14}N のペプチド結合の方が ^{15}N のペプチド鎖よりも切れやすいと(Bada et al., 1989)で報告されている。そのため、 ^{15}N を持ったアミノ酸が巨大分子として残り、より続成作用を受けたゼラチンの同位体比が重くなると考えられる。

②続成作用によって損失する各アミノ酸の同位体比の違い

続成作用によって損失しやすいアミノ酸はグリシン・アルギニン・プロリン・ヒドロキシプロリンだと報告されており(Wyckoff, 1972)、また、グリシン・プロリン・ヒドロキシプロリンはゼラチン全体のバルクよりも軽い同位体比を示すという研究もなされている(Corr et al., 2005)。このことから、グリシン・プロリン・ヒドロキシプロリンといった軽い同位体比をもつアミノ酸が優先的に損失するため、ゼラチン全体の同位体比が上昇する、と推測できる。

背骨の安定同位体比の測定結果は、炭素・窒素共に高くなっていたので、以上のような続成作用を受けたと考えられる。背骨の特徴として、その構造の大部分をスポンジ状の海綿質が占め、緻密質は非常に薄くなっている。よって、海綿質の多い部分とりわけ背骨を分析する際は注意が必要だと言える。

③生前からの部位による違い（成長段階、病気、など）

中世の年齢別の骨を用いた研究で、幼児の歯と肋骨では $\delta^{13}\text{C}$ で 1.2%、 $\delta^{15}\text{N}$ で 3.2%の差があるが、大人の歯と肋骨ではそれほど大きな差はなく、これは母乳の影響によるものであり、大人になり代謝を重ねることで、その差が小さくなったという研究がなされている(Fuller et al., 2003)。今回我々が測定した試料は大人の骨であり、歯と肋骨の差は 0.5%程度だったので、この報告に即していた。また病気の影響で、部位によって同位体比が変わる可能性も示唆される。背骨の $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^{15}\text{N}$ 値が高くなっていた YM121A と YM5001 は共に変形性脊椎症が見られていたが、一方、背骨の値が高くなかった YM5654 にその病変は報告されていない。よって、成長段階や病気に伴って生前から部位によって同位体比に差が生じていることも考えられるが、これらを検証するには現生の骨を分析する必要がある。

[まとめ]

同一個体内の部位の違いによって、二個体とも $\delta^{13}\text{C}$ 値で約 1.0%、 $\delta^{15}\text{N}$ で約 1.5%のばらつきが生じた。しかし、その程度のばらつきでは食性解析には影響しないことがわかった。

また、特に背骨が背骨がやや高い同位体比を示すこともわかった。そのばらつきの原因としては続成作用によるものや生前からの差等が考えられ、特に背骨は続成作用を受けた結果同位体比が変化した可能性が示唆されるため、分析に用いる際は注意が必要だと考えられる。

今後の課題として、より頻繁に骨が用いられる年代測定において、同一個体内の異なる部位によって ^{14}C 年代に違いが生じるかどうかを確認する。さらに、部位によって同位体比に差が生じた原因を追究するためには、抽出したゼラチンのアミノ酸組成分析・各アミノ酸の同位体比測定を行うべきである。また、続成作用を受けていない現生の人骨で部位による相違があるかどうかを確認しなければならないと考えられる。

[謝辞]

聖マリアンナ医科大学の平田和明教授、長岡朋人博士には貴重な試料を提供していただき、試料に関する情報も提供していただきました。名古屋大学大学院環境学研究科の山本鋼志助教授には元素分析計によるゼラチンに含まれる炭素・窒素含有率の測定において大変お世話になりました。また名古屋大学年代測定総合研究センターの皆様には、試料処理や気体用質量分析計の使用にあたり、多くのご支援、ご助力をいただきました。心より感謝いたします。

[参考文献]

- VOGEL J. C. and VAN DER MERWE N. J. (1977) Isotopic evidence for early maize cultivation in new york state. *American Antiquity* 42, 238-242
- LEE-THORP J. A., SEALY J. C. and VAN DER MERWE N. J (1989) Stable Carbon Isotope Ratio Differences Between Bone Collagen and Bone Apatite, And their Relationship to Diet. *Journal of Archaeological Science* 16, 585-599
- YONEDA M., SUZUKI R., SHIBATA Y., MORITA M., SUKEGAWA T., SHIGEHARA N. and AKAZAWA T. (2004) Isotopic evidence of inland-water fishing by a Jomon population excavated from Boji site, Nagano Japan. *Journal of Archaeological Science* 31, 97-107
- 由比ガ浜南遺跡発掘調査団編 (2003) 神奈川県・鎌倉市 由比ガ浜南遺跡 <第二分冊・分析編 I > pp.49, 177~178, 191~192
- 中井信之, 有田陽子, 中村俊夫, 亀井節夫, 秋山雅彦, 沢田健 (1991) ナウマンゾウ、オオツノシカの AMS¹⁴C 年代と ¹³C/¹²C 比による最終氷期の気候変動 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書 (II) 名古屋大学年代測定資料研究センター, 26-39
- DENIRO M. J. (1985) Postmortem preservation and alteration of in vivo bone collagen isotope ratios in relation to palaeodietary reconstruction. *Nature* 317, 806-809
- 米田穰 (2006) 「古人骨の化学分析による先史人類学：コラーゲンの同位体分析を中心に」 *Anthropological Science (Japanese Series)* 114, 5-15
- YONEDA M., TANAKA A., SHIBATA Y. and MORITA M. (2002) Radiocarbon marine reservoir effect in human remains from the Kitakogane site, Hokkaido, Japan. *Journal of Archaeological Science* 29, 529-536
- BADA J. L., SCHOENINGER M. J. and SCHIMMELMANN A. (1989) Isotopic fractionation during peptide bond hydrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 3337-3341
- WYCKOFF R. W. G. (1972) The Biochemistry of Animal Fossils. *Scientechia*, 152p.
- CORR L. T., SEALY J. C., HORTON M. C. and EVERSLED R. P. (2005) A novel marine dietary indicator utilizing compound-specific bone collagen amino acid $\delta^{13}\text{C}$ values of ancient humans. *Journal of Archaeological Science* 32, 321-330
- FULLER B. T., RICHARDS M. P. and MAYS S. A. (2003) Stable carbon and nitrogen isotope variations in tooth dentine serial sections from Wharram Percy. *Journal of Archaeological Science* 30, 1673-1684