

## 骨化石中のコレステロールの炭素同位体組成を用いた 海生哺乳類の古食性解析の研究\*

新村 龍也\*\*\*\*・沢田 健\*\*

(2011年4月29日受付, 2011年8月17日受理)

### Abstract

Dietary preferences of archaeological and paleontological animals have been conventionally investigated by stable carbon isotope ratio ( $\delta^{13}\text{C}$ ) of collagen and tooth enamel in the fossil remains. However, no collagens in bones and teeth are generally preserved in fossil remains deposited older than million-order ages ago. On the other hand, it is known that lipids such as cholesterol and its diagenetic products are usually preserved in ancient fossil material. Therefore, the carbon isotope ratio of cholesterol (including its diagenetic products) in bones has been recently applied as alternative approach for reconstructing palaeodietary of animals. The advantages of this approach are that: (1) the  $\delta^{13}\text{C}$  value of cholesterol is correlated with that of bulk diet, (2) cholesterol can be detected from fossil bones older than million-order ages, (3) its diagenetic products such as cholestane do not occur naturally in skin lipids and soils. This paper reviews aspects of the carbon isotope signatures of bone cholesterol as a source of dietary information, and compared those to the conventional palaeodietary approaches by using the isotope analysis of bulk collagen and enamel.

### 1. はじめに

考古学または古生物学的な大型哺乳類化石の化学分析による食性解析は、骨の硬組織を用いた無機成分と生体有機成分を用いた研究の二種類が行われている。その内、生体有機成分を用いた分析は、骨コラーゲンが用いられることが多い。陸生哺乳類のコラーゲンの炭素同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}$ ) は、光合成経路の違う  $\text{C}_3$  植物、 $\text{C}_4$  植物などの動物の食性や、それらから推定される生息地の植生をよく

反映する。様々な有機成分の中でも、骨コラーゲンは比較的保存されやすい有機物であるが、それでも後期更新世以降の比較的新しい標本にしか残存していないことから、中期更新世以前の哺乳類化石に対して用いられることはほとんどない。その一方で、近年コラーゲンよりも保存されやすい脂質を用いた古食性解析も行われるようになってきている (Stott and Evershed, 1996; Stott et al., 1999; 新村・沢田, 2010)。

骨化石中のコラーゲンのバルク  $\delta^{13}\text{C}$  値による食

---

\*Stable carbon isotopic compositions of cholesterol in fossil bone of marine mammal for palaeodietary study

\*\*北海道大学大学院理学研究院 自然史科学部門地球惑星システム科学分野, 〒060-0810 北海道札幌市北区北10条西8丁目

Tatsuya Shinmura and Ken Sawada: Department of Natural History Sciences, Faculty of Science, Hokkaido University N10W8 Kita-ku, Sapporo 060-0810, Japan

\*\*\* (現所属) 足寄動物化石博物館, 〒089-3727 北海道足寄郡足寄町郊南1丁目  
Ashoro Museum of Paleontology, Konan-1, Ashoro-cho, Hokkaido 089-3727, Japan  
e-mail: shinmura@ashoromuseum.com Tel:0156-25-9100; Fax:0156-25-9101

性解析は1970年代に発展した一方、脂質に関してはごく最近まで同位体比測定は行われてこなかった (Ambrose, 1990)。近年になって化合物レベルでの化学分析が可能になり、脂肪酸やステロールの定量・同定・同位体比測定が行われるようになってきている。オンラインでの分析にはガスクロマトグラフ法 (GC) やガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS) とガスクロマトグラフ同位体質量分析法 (GC/IRMS) が行われている。このオンラインでの分析の利点は、1) 測りたい分子を選んで測定できるので、バルク分析で含まれてしまう汚染物質を除去しやすい、2) ナノグラムオーダーの化合物で同位体比測定が可能であること、などが挙げられる (奈良岡ほか, 1997; Jim et al., 2003)。

Evershed et al. (1995) は GC や GC/MS を用いた分析を行い、考古学的や古生物学的な骨化石に残存するコレステロールやその続成産物 (コレスタノール・コレスタン-3-オンなど) の濃集を最初に報告した。また、以下の理由からコレステロール (やその続成産物) が人の皮膚からのコンタミネーションや周囲の土からの移動ではない事も指摘している。1) 人の皮膚に多いスクアレンが検出されなかったこと、2) 抽出されたコレステロールの続成産物が皮膚には通常存在しないこと、3) 主要な脂質が C<sub>27</sub> ステロイドであり、土中に多く含まれる長鎖のアルコール、アルカン、脂肪酸、ワックスエステルなどが含まれないことである。この研究では、炭素骨格が保存されていることからコレステロールの  $\delta^{13}\text{C}$  値には続成による変化が起きていないと仮定し、またコレステロールだけでなく、コレステロールの続成産物の同位体比からも食性解析ができる可能性を指摘した。

コレステロールの  $\delta^{13}\text{C}$  値を用いた食性復元の可能性が期待されるようになると、食物のバルク  $\delta^{13}\text{C}$  値と消費者のコレステロールの  $\delta^{13}\text{C}$  値の差や消費者のコレステロールの置換速度に関する研究が、食物をコントロールされた動物やヒトで行われるようになった (Stott et al., 1997a, 1999; Jim et al., 2001, 2004)。その結果、コレステロールの  $\delta^{13}\text{C}$  値は食物の値を鋭敏に反映することが示された。

古生物の食性解析に使うためには、骨化石中がよく保存され、抽出できる必要がある。Evershed et al. (1995) は最も古い標本で 75000 年前のクジ

ラ化石などからコレステロールや脂肪酸を抽出しているが、このような古い試料における脂質の残存は、永久凍土層という特殊な埋没環境によるものと考えられており (Jim et al., 2004)、一般的には、後期更新世以降の考古学的な標本が分析試料として用いられている。新村・沢田 (2010) では、中新世から更新世にかけての海生哺乳類化石からコレステロールやその続成産物 (コレステロール・コレステレン・コレスタンなど)、脂肪酸を検出し、さらに古い時代の骨化石からでも、脂質を用いた研究が可能であることを示唆している。

## 2. 分析

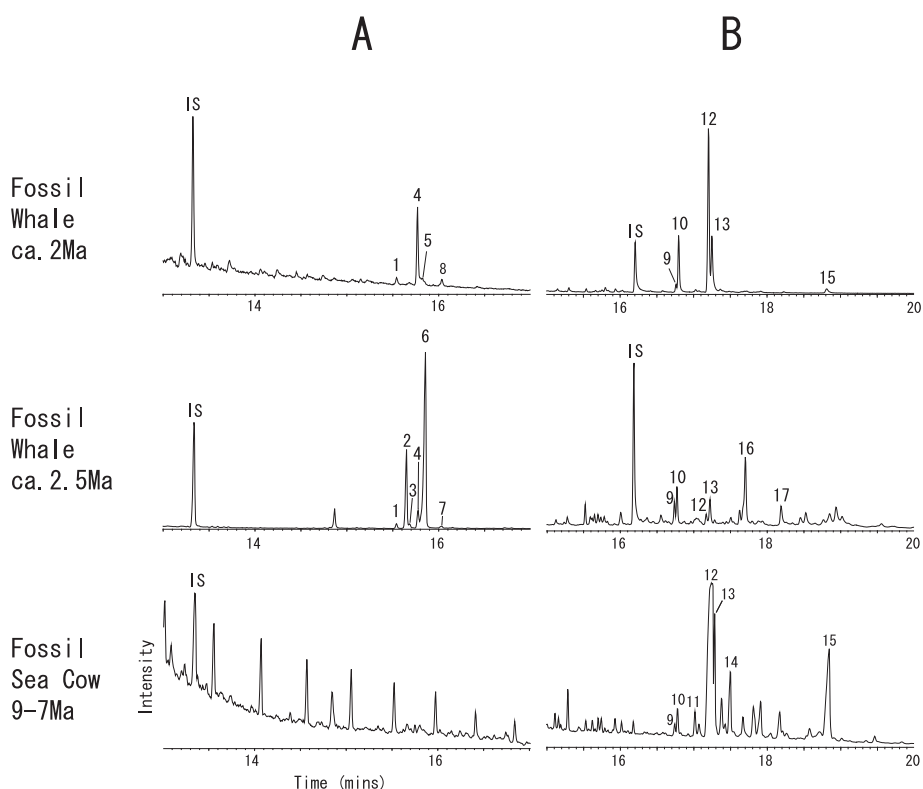
骨化石は容易に採集できるものではないため、分析には発掘された後に博物館などで常温で保存されていたものを用いることが多い。骨化石は表面を削り取った後、分析に使い、通常乾燥重量で 5g 以上は必要となる。歯や様々な部位の骨のコレステロールの  $\delta^{13}\text{C}$  値には大きな違いがないことが示されており (Stott et al., 1996, 1999)、部位不明の骨化石片であっても同位体比を得ることが可能である。すなわち、形態学的な情報を多く持つ頭蓋骨や四肢骨は使わずに、発掘の際に得られる形態学的な解析に耐えない骨片を用いることもできる。骨化石はシルトサイズ以下に粉碎し、アルカリ加水分解 (けん化) をした後に溶媒で抽出し、酸性脂質と中性脂質に分画する。中性脂質はカラムクロマトグラフィーによってさらに炭化水素、芳香族炭化水素、極性脂質に分画し、GC や GC/MS, GC/IRMS により分析する。脂肪酸は酸性脂質として、コレスタンは炭化水素として、コレステロールやコレステレンは極性脂質として検出される。比較のために必要な現生の動物の骨標本も、骨化石と同様に博物館などで常温で保存されたものからでも十分抽出することができる。現生の骨標本からの脂質抽出は、骨を有機溶媒に浸して表面の汚染を落とした後、再度浸すことで容易にできることもあり、そのような場合には形態的な情報を一切失うことはない。現生の動物の標本から抽出された脂質も、アルカリ加水分解 (けん化) をした後、骨化石と同様な方法で分析する。

### 3. 哺乳類化石中のコレステロールの続成変化

コレステロールは哺乳類に多く含まれる C<sub>27</sub> ステロールであり、胆汁酸やステロイドホルモンの前駆物質であり、細胞膜にも含まれる生命維持には欠かせないものである。骨中のコレステロールは骨髄を除く骨に多く含まれている (Evershed et al., 1995)。博物館において常温で保存されている現生のクジラの骨格標本からは、コレステロールとコレスタノールが検出される (新村, 未公表データ)。新村・沢田 (2010) では、同一層群 (掛川層群) の異なる層準 (東横地層, 約 2.5 Ma; 大日層, 約 2 Ma) から産出した二つのクジラ類の骨化石において、ステロール、ステロイド炭化水素であるステラン、ステレンを検出した (新村・沢田, 2010; Fig. 1)。化石包含層も同時に分析し、それに

は C<sub>29</sub> ステロールなどの多種多様なステロールが含まれるが、骨化石中からはコレステロール (やその続成産物) しか検出されず、さらにスクアレノなどが検出されなかった。これらのことから、骨化石中のコレステロールとその続成産物は、その動物に由来するものと判断できる。骨化石中から検出されるステロイド炭化水素であるコレスタンについては、骨コレステロールから動物の死後に続成変化した化合物であると考えられる。骨コレステロールは、続成過程において還元・脱水の反応を経てコレスタノール、コレステンへ変化し、さらに水素付加によってコレスタンへ変化する経路が考えられている (Fig. 2)。

新村・沢田 (2010) では骨化石からコレステロールのほか脂肪酸が検出されたが、一部の骨化石で脂肪酸の組成と  $\delta^{13}\text{C}$  値で異常な値を示



**Fig. 1.** Partial ion chromatograms on the GC/MS analysis for non-polar (a) and polar fractions (b) in bone fossils of marine mammals (after Shinmura and Sawada, 2010). Peaks numbers are identified as: 1: C<sub>27</sub> sterene isomer, 2: 5 $\beta$ (H)-cholestane (coprostanane), 3: C<sub>27</sub> sterene isomer, 4: cholest-4-ene, 5: cholest-5-ene, 6: 5 $\alpha$ (H)-cholestane, 7: C<sub>28</sub> sterene isomer, 8: 24-methylcholest-3,5-diene, 9: C<sub>27</sub> sterol isomer, 10: cholest-3-ene-cholestanol (coprostanol), 11: 5 $\beta$ (H)-cholestan-3-one, 12: cholesterol, 13: 5 $\alpha$ (H)-cholestanol, 14: cholest-3,5-diene-7-one, 15: cholest-5-ene-3 $\beta$ -ol-7-one, 16: C<sub>28</sub> 24-methylcholestanol, 17: C<sub>29</sub> 24-ethylcholestanol.

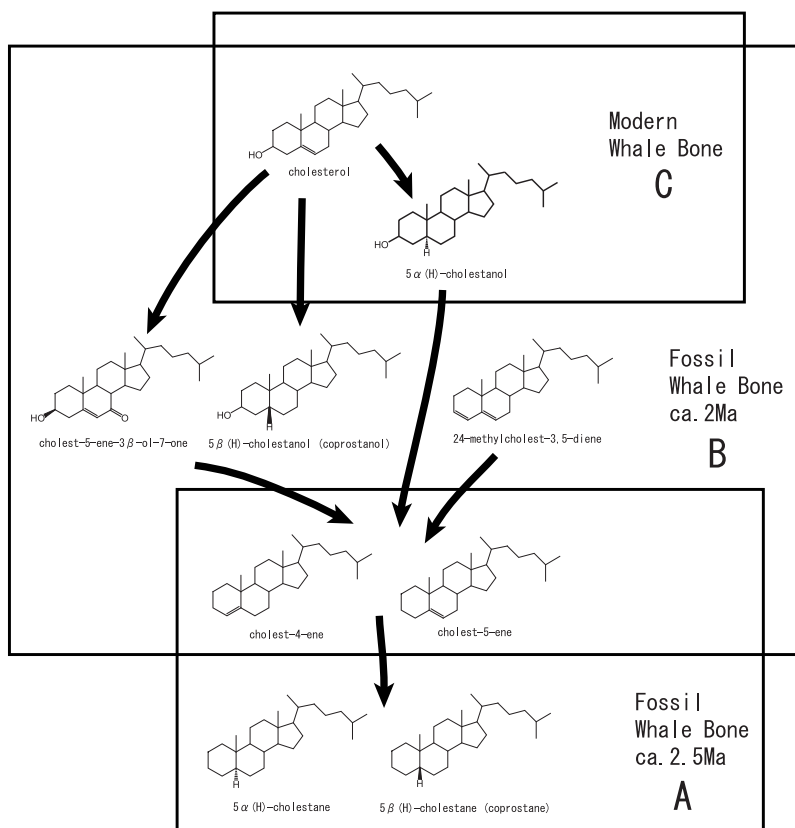


Fig. 2. Proposed diagenesis of cholesterol and steroidal composition of whale bone samples.

し、骨化石が地表に露出していた時に新鮮な脂肪酸による汚染をうけた可能性が考えられた。また海底に沈んだ大型生物の遺骸には、それを基盤とした化学合成細菌や軟体動物などの多種多様で莫大な生物（鯨骨生物群集）が繁殖する（Smith et al., 1989; 藤原・窪川 2008 など）。脂肪酸は生物に普通に存在するため、他の生物由来の脂肪酸が骨の脂肪酸に付加する可能性もある。これらのことから骨化石中の脂肪酸の起源は様々である可能性がある。一方でコレステロールは土壌や堆積物・岩・様々な動物・植物に存在するが、通常コレステロール以外のステロイドとともに存在する。すなわち、コレステロール以外のステロイドが検出された場合は、他の生物や土壌からの汚染を指摘することができる。またコレステロールと同様の手法で抽出されるスクアレンが検出された場合は化石採集時や保管時に人の手からの汚染、ホパ

ノイドが検出された場合は細菌の影響を指摘できる（Evershed et al., 1995; Stott and Evershed 1996）。よって、古脊椎動物の食性解析には、種々の脂質分子のなかでもコレステロール（とその続成産物）の  $\delta^{13}\text{C}$  値を用いる方が最も良いと考えられる。

骨化石中の脂質の保存や続成の程度は時代や堆積環境、タフオノミー以外に骨の構造によっても左右されると考えられる。骨は肉眼的に見られる堅固な緻密質と、細い骨小梁が交錯した構造の海綿質に分けることができる。海生哺乳類は生態の違いからカイギュウ類は緻密質が発達し、クジラ類は海綿質が発達する。中新世～更新世の骨化石から抽出された脂質において、カイギュウ類からの脂質の熟成度は低い傾向があったが（新村・沢田, 2010; Fig. 1）、これはカイギュウ類独自の骨の構造が関係している可能性がある。

#### 4. コラーゲン，エナメル質とコレステロールの炭素同位体比の比較

水中生態系の  $\delta^{13}\text{C}$  値の幅は広いが、環境や生理的な違いから一次生産者（海草、ケルプ、淡水性植物）の間で同位体比がある程度分かれる（Raven et al., 2002; Clemntz and Koch, 2001）。このことを利用し、歯のエナメル質の  $\delta^{13}\text{C}$  値から海生哺乳類の食性解析が行われている（Clemntz and Koch, 2001; Clemntz et al., 2003, 2006; MacFadden et al., 2004）。一方で、骨試料については、コラーゲンが分析されているほか、前述してきたように、コレステロールやその続成産物の  $\delta^{13}\text{C}$  値が少ないながら報告されている（Stott et al., 1996, 1997a, 1997b, 1999; Jim et al., 2001, 2003, 2004; 新村・沢田, 2010）。そこで本稿では、これまでに報告された骨化石のコレステロールの  $\delta^{13}\text{C}$  値（一部未公表のデータを含む）を中心に、歯のエナメル質や骨化石からのコラーゲンの  $\delta^{13}\text{C}$  値と比較することによって、コレステロール（その続成産物）からの食性解析の意義と特徴を検討する。

食物をコントロールしたラットの給餌実験によると、骨コレステロールの  $\delta^{13}\text{C}$  値は食物全体との間に最も高い相関関係が見られ、次の関係式が得られている（Jim et al., 2004）。

$$\delta^{13}\text{C}(\text{cholesterol}) = 0.81 \delta^{13}\text{C}(\text{whole diet}) - 6.96$$

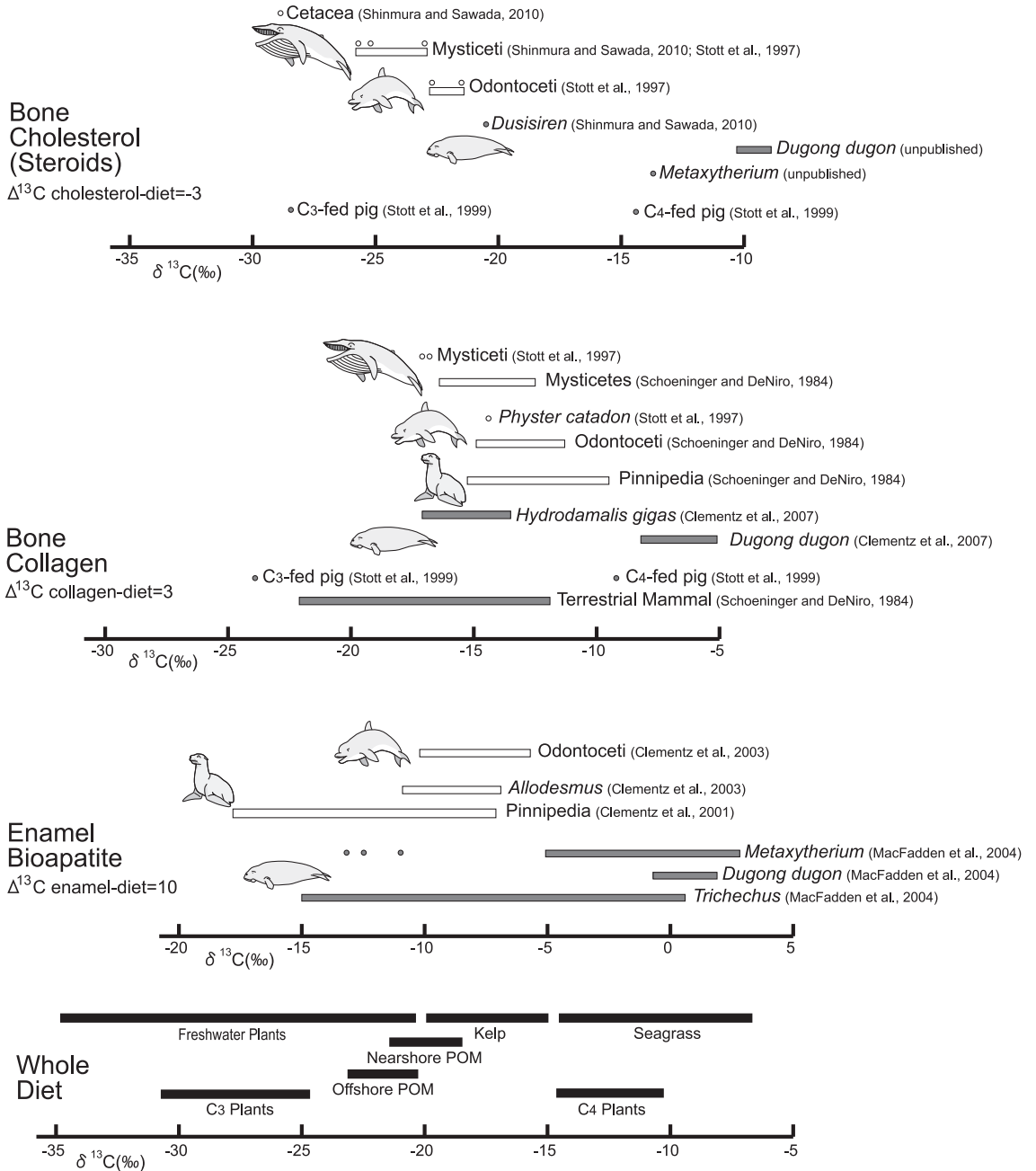
栄養成分の組成や消化システムなどの違いから、ラットで得られた関係式をそのまま他の哺乳類に応用することには問題があるかもしれないが、食物全体の  $\delta^{13}\text{C}$  値が  $-20\%$  前後の場合、食物全体と動物のコレステロールの間の同位体比の差 ( $\Delta^{13}\text{C}$  cholesterol-diet) は平均して約  $-3\%$  であり、ブタの給餌実験でも同様の結果（約  $-3\%$ ）が得られていることから（Stott et al. 1997b, 1999）、筆者らの研究でも食物全体とコレステロールの間の同位体比の差 ( $\Delta^{13}\text{C}$  cholesterol-diet) を  $-3\%$  と仮定している。コラーゲンの  $\delta^{13}\text{C}$  値は食物中のタンパク質の値とよく相関するが（Ambrose and Norr, 1993; Tieszen and Fagre, 1993; Jim et al., 2004）、一般的に食物全体との間の同位体比の差 ( $\Delta^{13}\text{C}$  collagen-diet) は  $3 \sim 5\%$  とされている（Koch, 2007）。エナメル質と食物全体との間の同位体比の差 ( $\Delta^{13}\text{C}$  enamel-diet)

は  $8 \sim 14\%$ （有蹄類では  $13.8\%$ 、カイギュウ類では  $12.3\%$ 、鯨類では  $7.8\%$ ）である（Clementz et al., 2007）。これらの値は食物中の栄養成分（糖類・脂質・タンパク質）の組成によって変化する。一般的に脂質は他の成分と比較して  $^{13}\text{C}$  が少ないため（ $\delta^{13}\text{C}$  値が低い）、それを多く含む肉を摂取する動物の場合、 $\Delta^{13}\text{C}$  collagen-diet の値は植物食動物に比べて低くなると考えられている（Clementz et al., 2007）。また、繊維質な食物を摂取する動物の場合、消化管内の細菌の発酵で  $^{13}\text{C}$  の少ない（ $\delta^{13}\text{C}$  値が低い）メタンと  $^{13}\text{C}$  の多い（ $\delta^{13}\text{C}$  が高い）二酸化炭素が生産され、その二酸化炭素が血液中に溶解、骨や歯のバイオアパタイトの形成に寄与する。結果的に、それらの組織に含まれる  $^{13}\text{C}$  が多く（ $\delta^{13}\text{C}$  値が高く）なり、 $\Delta^{13}\text{C}$  bone bioapatite-diet や  $\Delta^{13}\text{C}$  enamel-diet は肉食動物の値よりも大きくなる（Hedges, 2003; Clementz et al., 2007）。 $\Delta^{13}\text{C}$  cholesterol-diet の動物ごとの違いについて詳細な研究はない。

海生哺乳類であるクジラ類や鯨類は脂質に富む魚やオキアミなどを食べ、カイギュウ類は繊維質の少ない海草や海藻を食べるため、陸上植物食の哺乳類よりも  $\Delta^{13}\text{C}$  collagen-diet や  $\Delta^{13}\text{C}$  enamel-diet は低くなる（Clementz et al., 2007）。Fig. 3 に、コレステロール、エナメル質、骨コラーゲンの同位体比を比較するために、 $\Delta^{13}\text{C}$  collagen-diet =  $3\%$ 、 $\Delta^{13}\text{C}$  enamel-diet =  $10\%$  と仮定して  $\delta^{13}\text{C}$  値（横軸）をずらした図（Fig. 3）を提示した。Fig. 3 を縦にみると、それぞれの動物の各組織（成分）は、彼らの食物と良く重なる。特に食性が限定的な  $\text{C}_3$  植物を与えられたブタと  $\text{C}_4$  植物を与えられたブタ、*Dugong dugon*（ジュゴン）では顕著である。これはすなわち、仮定した同位体比の差の値がおおよそ妥当なものであることを示す。一方で、Fig. 3 はまた、ラットの給餌実験で得られた関係式（Jim et al., 2004）が他の哺乳類に対して必ずしも応用できるわけではないことも示している。

コレステロールとコラーゲンを比較すると、植物食動物の場合にはよく重なるが、肉食動物ではコレステロールがコラーゲンよりもややマイナス側にずれる。これは、肉食動物が一般的に  $\delta^{13}\text{C}$  値の低い脂質を多く含む肉を摂取していることで説明がつく。コレステロールとエナメル質を





**Fig. 3.** Comparison of  $\delta^{13}\text{C}$  of cholesterol, collagen, enamel and potential diets for mammals. The isotope difference is  $-3\text{‰}$  (for cholesterol),  $3\text{‰}$  (for collagen), and  $10\text{‰}$  (for enamel). The  $\delta^{13}\text{C}$  values on the horizontal axis is normalized based on the isotope difference. White bars and circles are carnivores. Gray bars and circles are herbivores. The primary ecosystem data are from Clementz et al. (2001 and 2006).

比較すると、全体的によく重なっている。クジラ類のコレステロールの値が鯨脚類のエナメル質の値とよく重なるのは、両者の食性が似ているためと考えられる。カイギュウ類の *Metaxytherium* や *Dugong dugon* の値もコレステロールとエナメル質でよく重なっている (Shinmura, Sawada, Furusawa, unpublished data)。

Fig. 3 より、コレステロールは、伝統的に古食性解析に用いられてきたコラーゲンやエナメル質とほぼ等しい結果を示し、古食性解析への応用に関して遜色がないように思われる。従来、中期更新世以前の標本の食性解析にはエナメル質が用いられてきたが、中新世以降のヒゲクジラ類では歯はなく、カイギュウ類においてもジュゴン科のヒドロダマリス類では歯を失う。化石標本の中には歯が産出していないものも多い。これらの動物においては歯のエナメル質を扱えないことになり、コラーゲンも期待できない古い標本ではコレステロール (やその続成産物) の使用が有効である。また、食物とそれぞれの組織や生体成分の間の同位体比の差は異なるため、食性の研究には一貫した対象を用いるべきである。これらのことから新しい骨からでも古い骨からでも抽出が可能なコレステロール (とその続成産物) は、今後の古食性解析に有望である。

異なる組織や生体成分はそれぞれ異なる時間スケールでの食物の同位体比を反映している。コラーゲンの  $\delta^{13}\text{C}$  値は数年の食物の値を反映するが、歯のエナメル質はエナメル質形成時の  $\delta^{13}\text{C}$  値を反映し、置換はしない。一方コレステロールの置換速度は早く、高だか数ヶ月であるため (Stott et al., 1999), コレステロールの  $\delta^{13}\text{C}$  値はコラーゲンやエナメル質と比べて死ぬ直前の生態を敏感に反映する。このような異なる時間スケールで記録された  $\delta^{13}\text{C}$  値の解釈には、対象とする動物の生態を考慮する必要がある。

### 5. クジラ類の骨化石への応用

現生のクジラ類はハクジラ類とヒゲクジラ類に分けられる。ハクジラ類は大規模な回遊をしない一方で、ヒゲクジラ類のほとんどの種は寒冷な水域で摂食し、温暖な赤道域で繁殖をするという大

規模で季節的な回遊を行っている (森, 2008)。ヒゲクジラ類は  $\delta^{13}\text{C}$  値の異なる水域を行き来するため、鯨髭の  $\delta^{13}\text{C}$  値は根元から先端にかけて大きく変動することが知られている (Best and Schell, 1996)。コレステロールの速い置換速度から考えて、同一個体においてもヒゲクジラ類のコレステロールの  $\delta^{13}\text{C}$  値は回遊に合わせて変動し、敏感にそれぞれの水域の食物の値を反映すると考えられる。一方、ハクジラ類は大規模な回遊を行わないため、コレステロールの  $\delta^{13}\text{C}$  値の変化は少ないと考えられる。Fig. 3 のハクジラ類の値よりも低いヒゲクジラ類のコレステロールの  $\delta^{13}\text{C}$  値は、ヒゲクジラ類が高緯度地域で摂食した動物プランクトンの  $\delta^{13}\text{C}$  値を表している可能性がある。同様の違いはコラーゲンでも見られるものの差が僅かなのは、置き換わるのに数年かかるコラーゲンと違い、数ヶ月で置き換わるコレステロールは鋭敏に食物の  $\delta^{13}\text{C}$  値を反映するためだと考えられる。同一地域から産出したヒゲクジラ類とハクジラ類の骨化石のコレステロールの  $\delta^{13}\text{C}$  値の差は、当時のヒゲクジラ類の大規模な回遊の有無を判断する材料になるかもしれない。

### 6. カイギュウの骨化石への応用

カイギュウ類は現生海生哺乳類で唯一の植物食者であり、ジュゴン科の *Dugong dugon* (ジュゴン) とマナティー科の *Trichechus* (マナティー) が赤道域に生息する。*Dugong dugon* のコレステロールの  $\delta^{13}\text{C}$  値は海草食であることを示し、コラーゲンやエナメル質の値とよく重なる (Shinmura, Sawada, Furusawa, unpublished data)。 $\delta^{13}\text{C}$  値の低い  $\text{C}_3$  植物から高い海草類まで摂食する *Trichechus* と違い、*Dugong dugon* は浅海の砂泥海底に繁茂する海草類を好んで摂食することが知られている (片岡・浅野, 1997)。*Dugong dugon* のコレステロールの値は観察される食性と一致する。ジュゴン科に属する絶滅属の *Metaxytherium* のコレステロールの  $\delta^{13}\text{C}$  値は海草類がおもな食物であったことを示し、エナメル質の値ともよく一致する (Shinmura, Sawada, Furusawa, unpublished data)。絶滅属の *Dusisiren* のコレステロールの値からはケルプ食が示唆されている (新村・沢田, 2010)。

1768年に絶滅した *Hydrodamalis gigas* は観察からケルプ食であったとされ、その骨コラーゲンの炭素同位体比はケルプ食と調和的であり (Clementz et al., 2007), *Dusisiren* のコレステロールの値は *Hydrodamalis gigas* のコラーゲンの値とよく重なる。カイギュウ類はヒゲクジラ類のように大規模な回遊を行わず、食物も一定なため、同一個体での  $\delta^{13}\text{C}$  値の変動はほとんどないと考えられる。したがって、短期の食物の  $\delta^{13}\text{C}$  値を反映する脂質でも、カイギュウ類のような動物の食性解析には有効であると思われる (新村・沢田, 2010)。

## 7. まとめ

従来、食性解析のための哺乳類の  $\delta^{13}\text{C}$  値の情報源は、おもに骨コラーゲンと歯のエナメル質であるが、中期更新世以前の骨化石からのコラーゲンの抽出は期待できず、歯を失ったヒゲクジラ類やカイギュウ類では、歯のエナメル質の分析はできない。骨化石中から検出されるコレステロールの  $\delta^{13}\text{C}$  値は、これらの動物の食性を考えるうえで優れた情報源になる可能性がある。本稿では、コレステロールを  $\delta^{13}\text{C}$  値の情報源とする利点を示し、また海生哺乳類の骨化石中のコレステロールの  $\delta^{13}\text{C}$  値と、伝統的に食性解析に使われている骨コラーゲンや歯のエナメル質の  $\delta^{13}\text{C}$  値との比較を行った。以下にそれらをまとめる。

1. コレステロールの  $\delta^{13}\text{C}$  値は、標本からコレステロール (その続成産物) 以外のステロイドが検出された場合、またはスクアレンが検出された場合を除いて、哺乳類の食性を考える (復元する) うえで優れた情報源になる。
2. コレステロールはほとんどの骨化石からも検出されるため、比較的産出の少ない歯 (エナメル質) に比べて標本の収集も容易である。
3. 食物とコレステロール・コラーゲン・エナメル質の炭素同位体比の差 ( $\Delta^{13}\text{C}$  cholesterol-diet = -3%,  $\Delta^{13}\text{C}$  collagen-diet = 3%,  $\Delta^{13}\text{C}$  enamel-diet = 10%) を差し引いて提示した図 (Fig. 3) において、コレステロールの分布はコラーゲン・エナメル質のものとはほぼ一致している。このことは、コレステロールの  $\delta^{13}\text{C}$  値が食性解析に有効であることを強く示唆する。
4. Fig. 3 は、植物食動物ではよく一致するが、肉食動物のコレステロールはコラーゲンよりもややマイナス側にずれる。これは、植物食動物と肉食動物の食物の栄養成分組成の違いで説明することができる。
5. コレステロールの置換は速く、その  $\delta^{13}\text{C}$  値は死ぬ直前の生態を敏感に反映すると考えられる。このことから、同一地域から産出したヒゲクジラ類とハクジラ類の骨化石のコレステロールの  $\delta^{13}\text{C}$  値は当時のヒゲクジラ類の大規模な回遊の有無を判断する材料になるかもしれない。
6. カイギュウ類は大規模な回遊を行わず食物はほぼ一定であることから、コレステロールの  $\delta^{13}\text{C}$  値の変動はほとんどないと考えられる。このような動物のコレステロールの  $\delta^{13}\text{C}$  値は食性解析において有効な指標となる。

## 謝 辞

本総説を執筆するにあたり、追加した新しい試料は札幌市博物館活動センターの古沢仁博士と国立科学博物館の山田格博士のお世話になりました。海洋研究開発機構の力石嘉人博士および匿名の査読者には本稿の査読を通し、有益なご指摘を頂きました。以上の方々と機関に厚くお礼申し上げます。本総説で用いた試料の分析は、沢田に交付された文部科学省科学研究費 (課題番号 16740291, 18684028, 20606001) の一部を使用しました。

## 引用文献

- Ambrose S.H. (1990) Preparation and Characterization of Bone and Tooth Collagen for Isotopic Analysis. *J. Archaeol. Sci.* **17**, 431-451
- Ambrose S.H. and Norr L. (1993) Experimental evidence for the relationship of the carbon isotope ratios of whole diet and dietary protein to those of bone collagen and carbonate. In: *Prehistoric Human Bone: Archaeology at the Molecular Level.* (ed. J.B. Lambert and G. Grupe), Springer-Verlag, New York. 1-37.
- Best P.B. and Schell D.M. (1996) Stable isotopes in



- southern right whale (*Eubalaena australis*) baleen as indicators of seasonal movements, feeding and growth. *Mar. Biol.* **124**, 483-494.
- Clementz M.T. and Koch P.L. (2001) Differentiating aquatic mammal habitat and foraging ecology with stable isotopes in tooth enamel. *Oecologia* **129**, 461-472.
- Clementz M.T., Hoppe K.A. and Koch P.L. (2003) A paleoecological paradox: the habitat and dietary preferences of the extinct tethythere *Desmostylus*, inferred from stable isotope analysis. *Paleobiology* **29**, 506-519.
- Clementz M.T., Goswami A., Gingerich P.D. and Koch P.L. (2006) Isotopic records from early whales and sea cows: contrasting patterns of ecological transition. *J. Vertebr. Paleont.* **26**, 355-370.
- Clementz M.T., Koch P.L. and Beck C.A. (2007) Diet induced differences in carbon isotope fractionation between sirenian and terrestrial ungulates. *Mar. Biol.* **151**, 1773-1784.
- Evershed R.P., Turner-Walker G., Hedges R.E.M., Tuross N. and Leyden A. (1995). Preliminary results for the analysis of lipids in ancient bone. *J. Archaeol. Sci.* **22**, 277-290.
- 藤原義弘・窪川かおる (2008) 鯨骨生物群集—総説—, 月刊海洋, **40**, 217-219.
- 片岡照男・浅野四郎(1997)第2章ジュゴンの生活, 海の哺乳類—増補版, 株式会社サイエンティスト社, 206-217.
- Koch P.L. (2007) Isotopic study of the biology of modern and fossil vertebrates. In: *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science, 2nd Edition.* (ed. Michener R. and Lajtha K.), Blackwell Publishing, Boston, 99-154.
- Raven J.A., Johnston A.M., Kubler J.E., Korb R., McInroy S.G., Handley L.L., Scrimgeour C.M., Walker D.I., Beardall J., Vanderklift S. and Dunton K.H. (2002) Mechanistic interpretation of carbon isotope discrimination by marine macroalgae and seagrass. *Funct. Plant Biol.* **29**, 355-378.
- Hedges R.E.M. (2003) On bone collagen – Apatite-carbonate isotopic relationships. *Int. J. Osteoarchaeol.* **13**, 66-79.
- Jim S., Stott A.W., Evershed R.P., Rogers J.M. and Ambrose S.H. (2001) Animal feeding experiments in the development of cholesterol as a palaeodietary indicator. In: *Archaeological Science 1997* (ed. A. Millard), BAR International Series **939**, Oxford, 68-77.
- Jim S., Ambrose S.H. and Evershed R.P. (2003) Natural abundance stable carbon isotope evidence for the routing and de novo synthesis of bone FA and cholesterol. *Lipids* **38**, 179-186.
- Jim S., Ambrose S.H. and Evershed R.P. (2004) Stable carbon isotopic evidence for differences in the dietary origin of bone cholesterol, collagen and apatite: Implications for their use in palaeodietary reconstruction. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 61-72.
- MacFadden B.J., Higgins P., Clementz M.T. and Jones D.S. (2004) Diets, habitat preferences, and niche differentiation of Cenozoic sirenians from Florida: evidence from stable isotopes. *Paleobiology* **30**, 297-324.
- 森 恭一(2008)第5章移動, 鯨類学, 村山司編集, 東海大学出版会, 183-196.
- 奈良岡 浩・山田桂太・松岡公平・石渡良志 (1997) ガスクロマトグラフ燃焼同位体比質量分析計を用いた有機分子レベルの軽元素同位体比測定と地球化学への応用. 地球化学 **31**, 193-210.
- Schoeninger M.J. and DeNiro M.J. (1984) Nitrogen and carbon isotopic composition of bone collagen from marine and terrestrial animals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 625-639.
- 新村龍也・沢田 健 (2010) 海生哺乳類の骨化石の脂肪酸・ステロイドの組成分布と炭素同位体比～古食性・続成変化の評価への応用. 地球化学 **44**, 17-29.
- Smith C.R., Kukert H., Wheatcroft R.A., Jumars P.A. and Deming J.W. (1989) Vent fauna on whale remains. *Nature*, **341**, 27-28
- Stott A.W. and Evershed R.P. (1996)  $\delta^{13}\text{C}$  Analysis of cholesterol preserved in archeological bone and teeth. *Anal. Chem.* **68**, 4422-4408.
- Stott A.W., Davies E., Evershed R.P. and Tuross N. (1997a) Monitoring the routing of dietary and biosynthesised lipids through compound-specific

- c stable isotope ( $\delta^{13}\text{C}$ ) measurements at natural abundance. *Naturwissenschaften* **84**, 82-86.
- Stott A.W., Davies E., Evershed R.P. and Tuross N. (1997b) Compound-specific approach to the  $\delta^{13}\text{C}$  analysis of cholesterol in fossil bones. *Org. Geochem.* **26**, 99-103.
- Stott A.W., Evershed R.P., Jim S., Jones V., Rogers J.M., Tuross N. and Ambrose S. (1999) Cholesterol as a new source of palaeodietary information: Experimental approaches and archaeological applications. *J. Archaeol. Sci.* **26**, 705-716.
- Tieszen L.L. and Fagre T. (1993) Effect of diet quality and composition on the isotopic composition of respiratory  $\text{CO}_2$ , bone collagen, bioapatite, and soft tissues. In: *Prehistoric Human Bone: Archaeology at the Molecular Level.* (ed. Lambert J.B. and Grupe G.), Springer-Verlag, New York, 121-155.