

## 糞石とGC-MS Coprolite and GC-MS Analysis

教養部生物学教室 小 池 裕 子

Department of Biology, College of Liberal Arts, Hiroko KOIKE

今から数千年前の縄文時代に形成された貝塚からは、当時集落に住んでいた人あるいは犬などの排泄物が、糞石となって残存しているのが発見される。これらの糞石は、古代人や犬などが何を食べていたか直接的な情報が凝集しており、貴重な標本である(図1)。

糞石が遺物として残存するための条件として次の2つのケースが考えられている。ひとつはチョーク状を呈する糞石で、排泄物がCa分に富む時、アルカリ土壌の貝塚の中で分解されずに保存されたと考えられるものである。このような糞石のX線回析ではブロードなヒドロキシアパタイトのピークをもち、動物骨片に起源するアパタイトを主成分とする。もうひとつのケースは、泥炭性低地遺跡などから出土する黒色がかった糞石で、X線回析ではアパタイトのほか、らん鉄鉱などが検出されることから、有機物分が還元状態で急速に磷酸鉱物となって結晶化したことが保存に役立ったものと考えられている。

これらの糞石には、落し主の食事や健康状態などに関する様々な情報が含まれているが、電子顕微鏡などの観察手段をとっても、糞石中の残存物を同定することはなかなか困難である。最近注目

されているのは、生化学的同定手段をとる方法で、糞分析の場合には脂質分析が期待されている。著者自身は脂質の同定など分析化学を専門とするものではないが、GC-MSが先史時代の遺跡から出土する遺物など微量ながら残存してきた有機物の同定に対して有効であることの1例として、糞石の脂質分析を紹介したい。

脂質には、食用油や皮下脂肪の主構成物である脂肪酸や、コレステロールなどステロール類のほか様々な複合脂質がある。食物として摂取された脂質の大半は栄養源として消化吸收され、糞中にはこれらの分解産物のほかはあまり残存しない。

理学部生体制御学科で飼育されているマウスを用いて餌と糞の脂質組成を比較したところ、コレステロール比は餌中の含量に対して変動するが、植物ステロール類に関しては、餌中の植物ステロールの比率とほぼ一致し、高等動物では植物ステロールを吸収せずに糞中に排出するという考えを支持した。

植物ステロールは数が多く、可食部から通常検出されるものには、 $\beta$ -シトステロール(ミズナラ・ブナの堅果類では90%以上を占める)、スティグマステロール(ウド・フキ・タラノキなどの緑葉部では40%内外)、カンペステロール(ワラビ・ゼンマイ・タケノコなどの若芽では30%前後を占める)の3種が主要なものである。またクルミやマツの実など油脂分の多い堅果類にはコレステロールが10~20%の高頻度で検出され、アブラナ科の植物からブラシカステロールが、ホウレンソウからスピナステロールが、茶の葉からアベノステロールや7-スティグマステロールが安定的に検出される。これらの高等植物のステロール類のほか、菌類ではエルゴステロール、藻類では

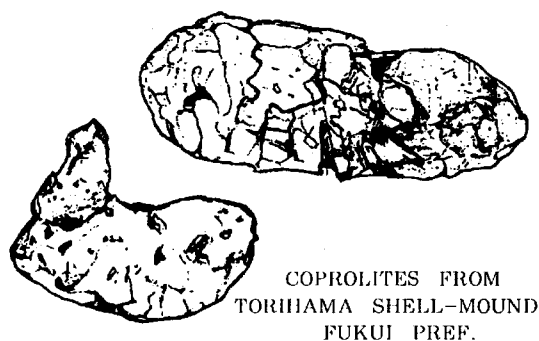


図1 福井県鳥浜貝塚出土糞石

フコステロールなど他の植物群にはみられない特徴的なステロールを生産する。

このような植物ステロールを指標にして、知床半島のヒグマの糞のステロール組成を調べた。4～5月には若芽に多いカンベステロールが、6～9月には、緑葉類の指標になるスティグマステロールが比較的高頻度に検出され、越冬準備期の10～11月には $\beta$ -シトステロールが卓越し堅果類を集中的に食していたことを示した。ヒグマは川をのぼってきたサケ類をどの程度食べているかは動物生態学的に興味深い問題であるが、9～10月の魚骨まじりの糞の中にはほぼ100%コレステロールのものもあり、集中的に採食していたことがうかがえる。

コレステロールは腸内菌の活動によりコレステロールが飽和化したコプロスタノールに変化する。腸内菌の影響は、反刍動物と非反刍動物とで異なる。前出のマウス糞中ステロールのGC-MS分析(図2)では、食物起源の $\beta$ -シトステロール・スティグマステロール・カンベステロール、食物+自家生産のコレステロールのほか、腸内菌由来とおもわれるコプロスタノールが検出された。一方反刍動物の牛の糞(図3)では、食物では大半を占めた $\beta$ -シトステロールが検出されず、それぞれ飽和型ステロールに変化してしまうことがわかった。

コレステロール：コプロスタノールの比率は、腸内菌の活動つまり健康状態のバロメーターになる。体調をこわすと腸内菌が減少してコプロスタノールがあまり作られないことから、牛や馬などの獣医診断に応用されているという。

糞石からも脂質は検出される。脂質抽出率は通常比較土壌の数十倍あり、0.1g(7mm位の塊)の糞石標本があれば分析可能である。

アパタイト型の保存良好な糞石である曽谷貝塚出土糞石(図3-A)は、コレステロールが卓越し、落し主が動物性食物を多く摂取していたことを示唆した。田柄貝塚出土の糞石(図3-B)は、同じくアパタイト型であるが、その形状はやや保存が悪かった。田柄の糞石のステロール分析結果

をみると、コレステロール・ $\beta$ -シトステロールなど現生の糞によくみられるステロールのほかに、コレスタンを高頻度に関与、土中に堆積していた間にステロール類の分解が進行したと推測される。コプロスタノールもかろうじて検出され、このような小さいピークの同定にはGC-MSが不可欠である。コレステロール対植物ステロールの割合は

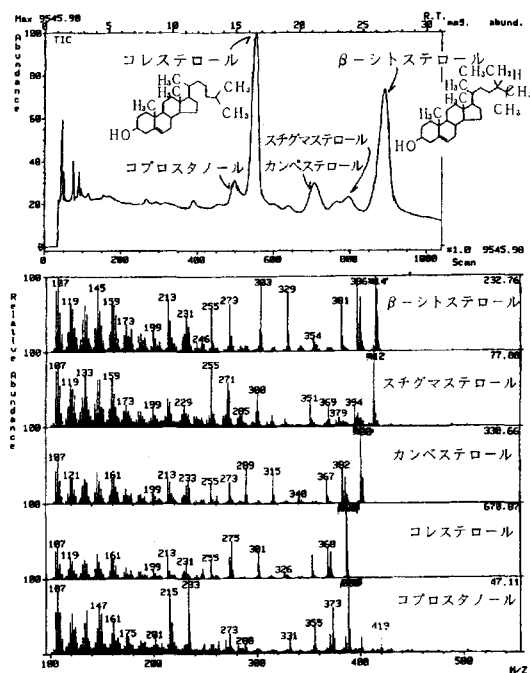


図2 飼育実験 マウスの糞

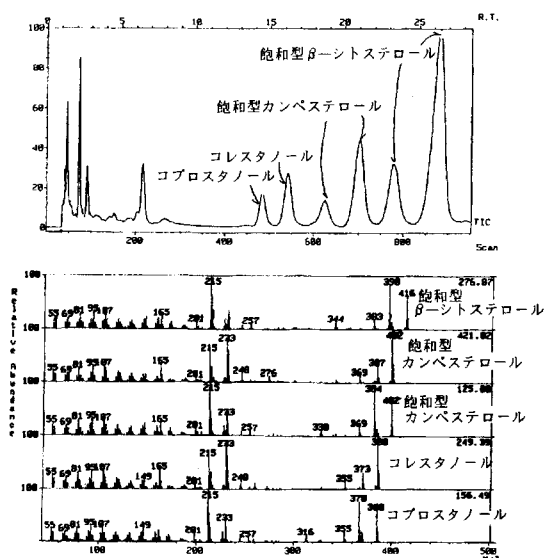


図3 ウシの糞(現生)

反すう動物の腸内菌による分解

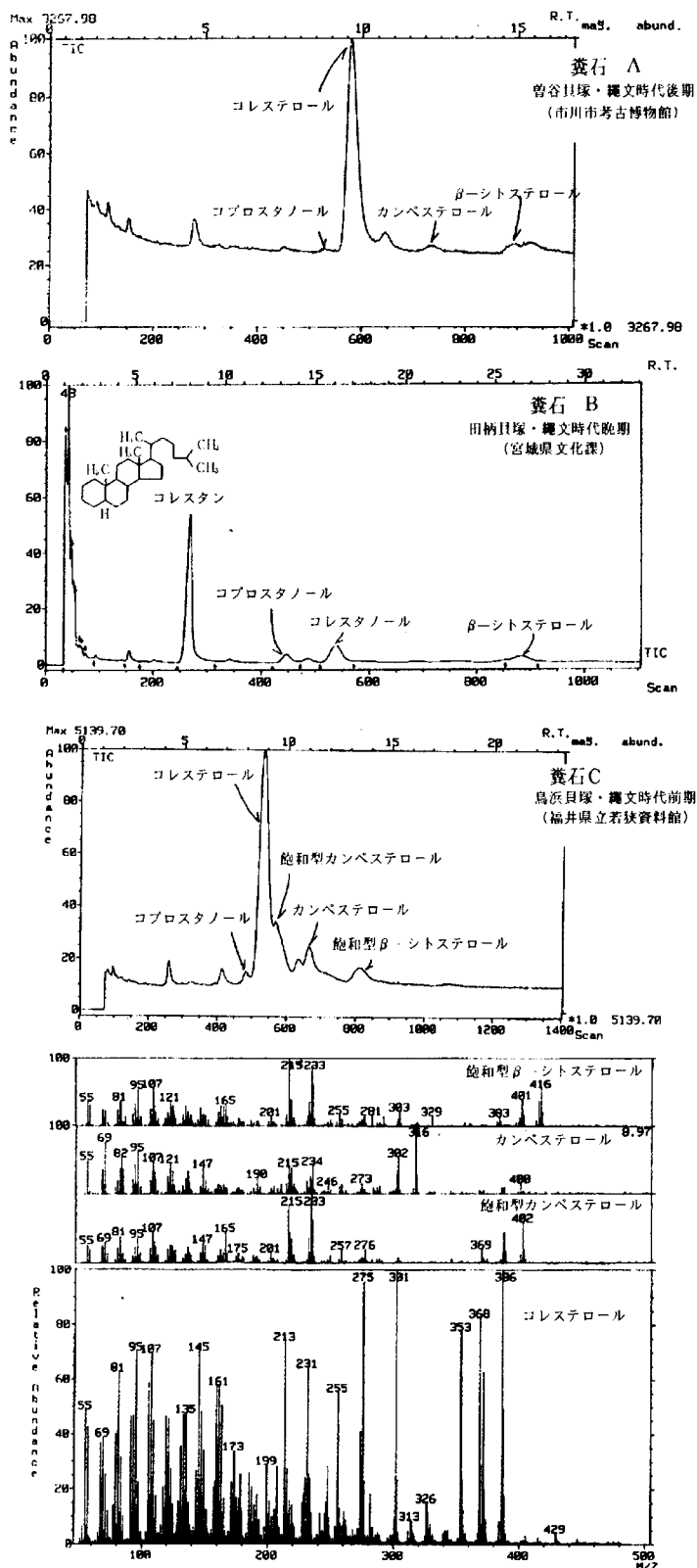


図4 縄文貝塚出土糞石のGC-MSスペクトル

約65%で、糞石としては比較的植物性食物の割合が高かったのかもしれない。

鳥浜貝塚は低湿地性貝塚で植物遺体の保存が良好な遺跡である。この遺跡からはらん鉄鉱型の保存の良い完形の糞石が多数出土し、一般に脂質の抽出率も高かった。糞石のステロール組成をみると、コレステロールが卓越し、コプロスタノールを伴う点は前出のアパタイト型の糞石と同様であるが、植物ステロールの中には飽和型のものも含まれていた。遺跡出土の糞石の場合には、落とし主をヒトかあるいはイヌと考えており、このような飽和型ステロールの生産は腸内菌ではなく、土壤菌の影響ではないかと推定される。いずれにしろ、遺跡出土遺物の場合には、生物学的解釈のほかに、長い間の土中の変質を考慮せねばならず、多くの未解決の問題を含んでいる。関係分野の方々のご教示を受けながら今後も検討していきたい。