

---

**研究報告** 土器片の分光分析からの古代食解明へのアプローチ

Approach to elucidate paleo diet by spectroscopic analysis of potsherds

---

大道公秀 安田憲生 椎野博 清水文雄 三舟隆之

Kimihide OHMACHI, Norio YASUDA, Hiroshi SHIINO, Fumio SHIMIZU, Takayuki MIFUNE

## 〈研究報告〉

# 土器片の分光分析からの古代食解明へのアプローチ

Approach to elucidate paleo diet by spectroscopic analysis of potsherds

大道公秀<sup>1</sup> 安田憲生<sup>2</sup> 椎野博<sup>3</sup> 清水文雄<sup>3</sup> 三舟隆之<sup>1</sup>

1 東京医療保健大学 医療保健学部 医療栄養学科

2 株式会社 エス・ティ・ジャパン

3 アワーズテック株式会社

Kimihide OHMACHI<sup>1</sup>, Norio YASUDA<sup>2</sup>, Hiroshi SHIINO<sup>3</sup>, Fumio SHIMIZU<sup>3</sup>, Takayuki MIFUNE<sup>1</sup>

1 Division of Medical Nutrition, Faculty of Healthcare, Tokyo Healthcare University, Tokyo Japan

2 ST Japan, Tokyo, Japan

3 Ourstex corporation, Osaka Japan

**要 旨**：考古学分野では、土器内面及び口縁部に付着している黒色付着物質部分は、食品を煮炊きしてできた「コゲ」と推定されている。調理前後で物理化学的性状が変動しないのならば、「コゲ」中の化学情報から起源となる食品の類推ができるはずである。日本国内の考古学分野では非破壊分析が望ましいとされている。そこで土器付着黒色物質部分に対して、蛍光X線とFTIRを用いた非破壊分析により、その起源となる食品群の類推を試みた。蛍光X線分析では食品を構成する主要元素の一つであるカルシウムの組成割合が素地に比べて高かった。FTIR分析ではコゲに由来すると思われるカルボニル基の吸収は確認できなかった。しかしC-Hの吸収を確認できた試料があったため、何かしらの有機物残存を示唆した。また実験を通じて、考古試料分析の課題を抽出した。

**キーワード**：考古学, 考古化学, FTIR, 蛍光X線, 炭化物, 古代

**Keywords** : archaeology, archeological chemistry, FTIR, X-ray fluorescence, carbide, ancient times of Japan

## 1. はじめに

考古学分野では、土器内面及び口縁部に付着している土器黒色付着物質部分（以下；黒色部分）は、食品を煮炊きしてできた「コゲ」と推定されており、これまでに土器試料に付着している黒色部分の理化学分析により得られた情報から、土器に使用された食材の推定を試みた研究が国内外で報告されている<sup>1-4)</sup>。古代食解明のために土器試料を対象に理化学分析を行った研究例として、安定同位体比分析<sup>1-3)</sup> やステロール分析<sup>4)</sup> による手法の報告がある。また、特に脂質に着目した研究<sup>5)</sup> も進められている。これらはいずれも破壊分析である。しかし貴重な考古学試料の中には、分析のために破壊できないものがある。そのため日本の考古学分野では試料を物理的に傷つけずに分析できる非破壊

分析の手法が望まれる傾向にはある。そこで考古学分野でのオンサイト分析でも利用されている蛍光エネルギー分散型蛍光X線分析装置100FAシリーズ<sup>6)</sup> を用い、分析を行うこととした。物質に、あるエネルギーをもったX線を照射すると電子がはじき飛ばされる。このときに生じた空孔に対し、外側軌道の電子が遷移する。この遷移に伴うエネルギーの差が蛍光X線として放出される。蛍光X線は元素毎に固有のエネルギーをもっているため、エネルギーを調べることで分析対象の物質にどのような元素が含まれているかが分かる<sup>6,7)</sup>。

また、この他の分光分析としてFTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: フーリエ変換赤外分光法) による手法を試みた。FTIRによる手法では、物質に赤外線を照射することで化学構造に反映したス

表1 土器試料の発掘場所に関する情報

	試料1	試料2	試料3
時代区分	弥生中期頃 (B.C.100~A.D.100)	奈良時代 (8世紀頃)	14世紀頃
遺跡名	須賀5次	平野4次	岡太神社6次
遺構名	SD0512	SH0407	SD0605
層位	中層	Wアゼ上層	上層
地区名	I-4	I区G-5・6	A区D-6
記録日	2009年4月8日	2013年2月26日	2011年10月4日

※遺構名のSDは溝、SHは竪穴住居を意味している。

ペクトルを得ることができる。食品中の異物分析や工業製品の品質管理に多用されている<sup>8)</sup>。考古学分野でも、考古試料のスペクトルパターンからグループ分けを行ったIsaksson<sup>9)</sup>によるFTIR活用例がある。さてFTIR分析は、一般的には試料を掻きとる点ではサンプリングが必要ではある。本研究では試料室設置型赤外顕微鏡アクセサリを利用し、非破壊でのFTIR分析を試みたので報告したい。

本稿は、実際の土器試料の黒色部分の分析を行い、古代食の食材推定に関する若干の知見を得た。また考古試料分析に関する課題の抽出を行ったため報告するものである。

## 2. 実験方法

### (1) 土器試料

鈴鹿市内遺構で発掘された以下3点の考古試料を対象とした。試料はいずれも水洗されている。いずれも鈴鹿市教育委員会より提供を受けた試料である。

- ・瓶破片（遺跡名 須賀5次<sup>10)</sup>）を試料1とした。
- ・瓶破片（遺跡名 平野4次<sup>11)</sup>）を試料2とした。
- ・羽釜片（遺跡名 岡太神社6次<sup>12)</sup>）を試料3とした。

各試料の時代区分、遺跡遺構名、層位、その他の考古試料の情報を表1にまとめた。

### (2) 蛍光X線分析

土器試料素地部分と土器黒色部分について、それぞれ平滑な面を選択し、照射部へ設置した。測定はFundamental Parameter (FP) 法により行った。

装置・測定条件・測定元素は以下のとおりである。

#### 装置

エネルギー分散型蛍光X線分析装置  
OURSTEX 100 FA型

#### 測定条件

測定Group: Fundamental Parameter (FP) 法  
による簡易定量分析

管電圧-管電流: 40 kV-0.5 mA (管電流自動制御)

無効率設定: 30%以内

測定時間: 100秒 (Live Time)

測定雰囲気: 分光室 (真空)、試料室 (大気)

分光モード: ダイレクト

励起源: Pd-L線

X線照射径: 3 (mm φ)

#### 測定元素 $_{11}\text{Na} \sim _{92}\text{U}$

### (3) FTIR分析

土器試料素地部分と土器黒色部分について、それぞれ平滑な面を選択し、分析を行った。測定は反射法により行った。なお分析した測定点は上述の蛍光X線分

表2 土鍋素地部分に対して食品の「コゲ」部分の元素組成割合の増加度 (単位: 倍)

化学組成	タイ	サケ	ホンビノスガイ	コメ	アワ	ワカメ	平均	幅 (最低~最高)
Na <sub>2</sub> O	1.37	1.52	1.30	1.69	2.41	1.57	1.64	1.30~2.41
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.98	1.33	3.53	1.80	5.97	5.04	3.44	1.33~5.97
K <sub>2</sub> O	2.44	1.35	1.27	1.67	3.97	1.52	2.04	1.27~3.97
CaO	7.81	1.37	1.52	1.24	1.48	1.32	2.46	1.24~7.81

表3 土器片素地部分及び黒色部分の元素組成割合

化学組成	試料1		試料2		試料3			
	素地部分	黒色部分	素地部分	黒色部分	素地部分	黒色部分		
食品中に多い 代表的な元素	Na <sub>2</sub> O	9.77 ± 0.46	9.04 ± 0.54	9.27 ± 0.46	11.00 ± 0.50	8.88 ± 0.50	9.15 ± 0.65	
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.25 ± 0.05	1.42 ± 0.05	1.11 ± 0.04	1.03 ± 0.04	1.03 ± 0.03	1.56 ± 0.05	2.41 ± 0.07
	K <sub>2</sub> O	1.59 ± 0.02	2.70 ± 0.03	1.93 ± 0.03	1.96 ± 0.03	1.96 ± 0.03	2.26 ± 0.03	2.42 ± 0.04
	CaO	0.88 ± 0.01	1.23 ± 0.02	0.51 ± 0.01	0.51 ± 0.01	0.61 ± 0.01	0.37 ± 0.01	1.04 ± 0.02
	MgO	7.44 ± 0.35	6.61 ± 0.39	7.84 ± 0.36	7.84 ± 0.36	7.33 ± 0.35	7.45 ± 0.39	4.47 ± 0.38
海洋由来元素	Cl	0.06 ± (<0.01)	0.07 ± (<0.01)	0.06 ± (<0.01)	0.08 ± (<0.01)	0.12 ± (<0.01)	0.15 ± 0.01	
土器構成主要 元素	SiO <sub>2</sub>	51.08 ± 0.32	52.36 ± 0.39	52.74 ± 0.34	50.12 ± 0.33	56.33 ± 0.38	50.46 ± 0.46	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.66 ± 0.36	22.33 ± 0.42	23.94 ± 0.37	24.69 ± 0.38	20.55 ± 0.38	25.44 ± 0.53	
その他	S	0.01 ± (<0.01)	0.07 ± (<0.01)	0.01 ± (<0.01)	0.02 ± (<0.01)	0.02 ± (<0.01)	0.02 ± (<0.01)	0.14 ± 0.01
	TiO <sub>2</sub>	0.95 ± 0.01	1.22 ± 0.02	1.12 ± 0.01	1.22 ± 0.01	0.84 ± 0.01	0.84 ± 0.01	1.10 ± 0.02
	Cr	0.00 ± (<0.01)	0.00 ± (<0.01)	0.00 ± (<0.01)	0.00 ± (<0.01)	0.01 ± (<0.01)	0.01 ± (<0.01)	0.01 ± (<0.01)
	MnO	0.04 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.01 ± (<0.01)	0.04 ± 0.01	0.02 ± (<0.01)	0.02 ± (<0.01)	0.07 ± 0.01
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.22 ± 0.07	2.83 ± 0.09	1.45 ± 0.05	1.87 ± 0.06	1.54 ± 0.05	1.54 ± 0.05	3.08 ± 0.10
その他 (微量)	Ni	0.002 ± (<0.001)	0.000 ± (<0.001)	0.000 ± (<0.001)	0.001 ± (<0.001)	0.001 ± (<0.001)	0.001 ± (<0.001)	0.003 ± (<0.001)
	Cu	0.004 ± (<0.001)	0.008 ± 0.001	0.003 ± (<0.001)	0.005 ± (<0.001)	0.009 ± 0.001	0.009 ± 0.001	0.013 ± 0.001
	Zn	0.007 ± (<0.001)	0.008 ± (<0.001)	0.002 ± (<0.001)	0.002 ± (<0.001)	0.003 ± (<0.001)	0.003 ± (<0.001)	0.007 ± (<0.001)
	Ga	0.006 ± 0.001	0.009 ± 0.001	0.008 ± 0.001	0.013 ± 0.001	0.010 ± 0.001	0.010 ± 0.001	0.011 ± 0.001
	As	0.001 ± (<0.001)	0.002 ± (<0.001)	0.001 ± (<0.001)	0.000 ± (<0.001)	0.001 ± (<0.001)	0.001 ± (<0.001)	0.001 ± (<0.001)
	Rb	0.003 ± (<0.001)	0.004 ± (<0.001)	0.002 ± (<0.001)	0.003 ± (<0.001)	0.005 ± (<0.001)	0.005 ± (<0.001)	0.008 ± (<0.001)
	Sr	0.014 ± (<0.001)	0.018 ± (<0.001)	0.007 ± (<0.001)	0.007 ± (<0.001)	0.004 ± (<0.001)	0.004 ± (<0.001)	0.007 ± (<0.001)
	Nb	0.001 ± (<0.001)	0.002 ± (<0.001)	0.002 ± (<0.001)	0.002 ± (<0.001)	0.002 ± (<0.001)	0.002 ± (<0.001)	0.003 ± (<0.001)
	Pb	0.001 ± (<0.001)	0.001 ± (<0.001)	0.000 ± (<0.001)	0.001 ± (<0.001)	0.001 ± (<0.001)	0.001 ± (<0.001)	0.001 ± (<0.001)
	合計	100 ± 誤差						

単位 (%)

析の測定点と一致はしていない。

### 装置

フーリエ変換赤外分光光度計 Nicolet 6700  
試料室設置型赤外顕微鏡アクセサリ  
Czitek SurveyIR

### 測定条件

入射角 約45°  
分解能 8 cm<sup>-1</sup>  
積算回数 32回

## 3. 結果と考察

### (蛍光X線分析)

FP法ではすべての含有元素について常にトータル100%として定量計算を行っており、全体における組成割合としての結果を得た。

我々は基礎実験として、土鍋上で6食材（タイ、サケ、ホンビノスガイ、コメ、アワ、ワカメ）を煮詰めたコゲの蛍光X線分析による先行研究を実施している。食品を構成する主要元素であるナトリウム、リン、カリウム、カルシウムの組成割合が素地に比べてコゲの部分で増加したため、これら元素が食品調理の痕跡を示す指標となる可能性を示した<sup>7)</sup>。なお、参考までに、これら元素の組成割合の増加を表2に集計し整理した。

さて土器黒色部分は「コゲ」と推定されているが、土器試料から、上述の元素であるナトリウム、リン、カリウム、カルシウムが素地と比較して高い割合で存在するのであれば、土器黒色部分は食品のコゲである可能性が高いともいえよう。そこで土器素地部分と黒色部分の蛍光X線分析を実施した（表3）。なお蛍光X線分析ではX線強度（カウント）に伴い、統計的な揺らぎ（誤差）が生じる。そのため誤差についても併せて示した。

本研究で対象とした土器試料において、黒色部分を素地と比較したとき、上述のナトリウム、リン、カリウム、カルシウムのうち、カルシウムのみが3試料とも黒色部分が素地と比較して存在割合が高かった。各試料でのカルシウム存在割合の増加度（黒色部分の組成割合÷素地の組成割合）は試料1で1.40倍、試料2で1.20倍、試料3で2.81倍に増加していた。

カルシウム以外では、試料1ではカリウム（1.70倍）、試料2ではナトリウム（1.19倍）、試料3ではリン（1.54倍）、カリウム（1.07倍）が黒色部分の組成割合が素地に比べて増加していた。その増加の度合いは、有意な違いとみなせるかの検討が不十分でもあ

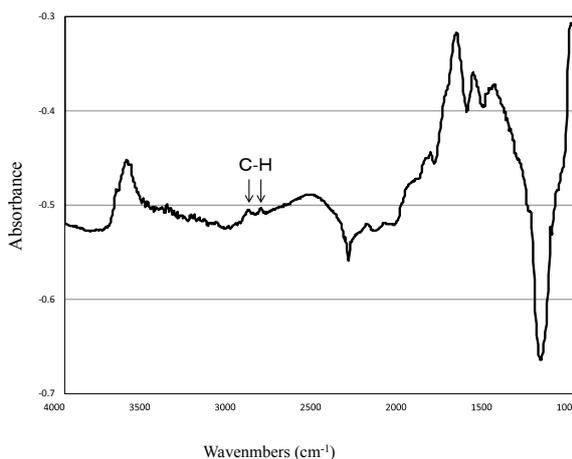


図1 試料1の土器黒色部分と素地の差スペクトル

り、食品由来かの判別は、出来ない。これらから本実験で用いた蛍光X線分析の結果をもって、試料の黒色部分が食品のコゲであるとする証拠にはならなかった。しかし食品に多く存在する代表的な元素のいくつかは組成割合が増加していたことも事実である。引き続き検討したい。

さて、製塩土器試料では塩化物イオンが検出される可能性を示す報告<sup>13)</sup>がある。今回の試料いずれも、黒色部分は素地と比べて塩化物イオンが高かったものの、組成割合として0.2%以下であり、その差は、0.01～0.03%の範囲内であった。本分析法の正確度・精度の点からは、海水もしくは海洋食品由来かの判別は疑わしい。ただし塩化物イオンは天然では海水など限定的にしか存在しない。土器片中の塩化物イオンの存在は、海水もしくは海洋食品の痕跡を示すことができる可能性があり、引き続き探りたい。

土器は粘土が主原料として焼成されたものである。粘土鉱物の主成分元素としてはケイ素やアルミニウムが知られており、本実験でも試料の土器がケイ素（51.08～56.33%）、アルミニウム（20.55～23.94%）を主成分としていることが確認された（表3）。各時代（弥生中期、奈良時代、14世紀）の土器素地の比較をしたところ試料3, 2, 1の順にケイ素（SiO<sub>2</sub>）の存在割合が高い。試料数が少なく、この実験の限りでは、各時代の土器の組成についての考察は困難であるが、組成の違いから原料粘土の推定や産地推定も今後検討したい。

ナトリウム、リン、カリウム、カルシウム以外の元素で、黒色部分が素地に比較して組成割合が高かった元素も存在した（表3）が、ケイ素・アルミニウムを除けば、それらはいずれも組成割合の低い元素であり、塩化物イオン同様に、正確度・精度の点からも指

標となりえるかは現時点では疑問がある。一方で、このなかで注目を試みたい元素として硫黄がある。硫黄(S)はアミノ酸のシステイン・メチオニンを構成しているため、食品由来で残留している可能性はある。先行研究<sup>8)</sup>では硫黄の元素組成が、いくつかの食材のコゲで増加した。例えば、タイで49.0倍、ホンビノスガイで166倍、アワで41.0倍、ワカメでは8.00倍以上の増加度を確認している。このことから硫黄をコゲの痕跡として判断できる可能性を探りたいと考えている。今回の土器試料分析では硫黄は微量の存在割合(0.2%以下)であった。黒色部分で硫黄成分の組成が素地に比べ、わずかであるが高かったものの、有意な差であるかは不明である。引き続き、硫黄がコゲ痕跡の可能性となるのかを検討していきたい。

### (FTIR分析)

食品のコゲ部分は加熱による酸化劣化によってカルボニル基が生成されると考えられる。したがって食品のコゲをFTIRにて分析した場合、1800~1600 cm<sup>-1</sup>付近ショルダー部にコゲ由来と考えられるカルボニル基に起因する吸収が得られる可能性がある。菓子パンに付着した異物分析では1700 cm<sup>-1</sup>にカルボニル基が出現し、異物をコゲと判断する事例報告<sup>14)</sup>がある。純粋な「炭化物」ならば有機物情報も限られ、スペクトルを得ることは難しいとも考えられるものの、実際に食品のコゲでカルボニル基の確認が得られている<sup>14)</sup>。

したがって、FTIR分析により土器黒色付着物質にて素地と比較し、1800~1600 cm<sup>-1</sup>付近の吸収が確認できれば、黒色部分は食品のコゲであるといえる可能性が高まる。しかし本実験では、試料1~3ともに、干渉ピークが大きく、カルボニル基に起因する吸収を確認できなかった。試料1の場合1700 cm<sup>-1</sup>付近にバンドが見られるが、これがピークであればカルボニル基に起因する吸収である可能性があるものの、得られた結果からは不確かであった。なお既存の報告では、土器の口縁部のススのような黒色付着物質のFTIR分析を行ったところカルボニル基の吸収を確認した報告もある<sup>15)</sup>。試料によっては土器黒色部分よりカルボニル基の吸収が得られる可能性があるため引き続き検討を行いたい。

ただし、前述の菓子パンの事例と違い、土器片に付着しているコゲは、食品そのもののコゲではなく、食品の煮汁のコゲである。煮汁のコゲの場合でも、カルボニル基の確認が得られるかを、現在検討中である。本稿ではデータを示さないが、筆者らの知見<sup>16)</sup>として、タイの煮汁にて1700 cm<sup>-1</sup>付近にカルボニル基によると考えられる吸収を得ている。しかし、コメ(重

湯)の煮汁とワカメの煮汁のコゲからはカルボニル基による吸収を得られていない。食品によっては、煮詰める過程での有機物の溶出度合いや分解度合いに差があり、有機物情報が異なる可能性がある。煮汁のコゲを用いた基礎実験にて、いわゆる「加工係数」の算出を行っていく必要がある。

次に、土器片の黒色部分のFTIR分析からカルボニル以外の有機物情報を得られないかをみたところ、試料1の黒色部分と素地の差スペクトルより2930, 2850 cm<sup>-1</sup>付近にC-H由来と考えられる吸収が確認できた(図1)。これは土壌内で2000年近くの時間を経過した弥生中期の土器にも関わらず、現代においても有機物が残存していることを意味している。この有機物の残存は何に由来したかは本研究では明らかにできないものの、弥生中期の土器黒色部分より有機物情報を得られたことが本報告では極めて重要な点である。黒色部分の分析により、食材推定の可能性の糸口を得たと筆者は考えている。また今回FTIR分析は黒色部分を掻きとることなく、非破壊で実施できた。今後、考古試料を非破壊でFTIR分析できる可能性を示せた点も重要である。

なお、図1で見られる、3630 cm<sup>-1</sup>付近のバンドはOH基である。このバンドで見られる小さなスプリットが確かであるならば、Metal-OHの重なりと見ることができ。加えて1610 cm<sup>-1</sup>にもバンドがあった。この付近では、1640 cm<sup>-1</sup>付近にC=Cの伸縮バンドが出現することが知られているが、図1のスペクトルでは1640 cm<sup>-1</sup>からずれており、且つC=Cの伸縮バンドは一般に大きくピークが得られないことから、1610 cm<sup>-1</sup>のバンドがC=Cの伸縮バンドとは考えにくい。

ところで試料2と3からは現時点では、有機物情報が確認できなかった。非破壊分析の利点は、分析条件等を考慮しながら、再度分析ができることである。引き続き検討をしたい。

### (古代食解明への課題)

本研究にて、食品を煮炊きしてできたと推定される土器黒色付着物質から当時の食生活を類推する際、抽出された課題を以下の如く4つ挙げたい。

- A: 黒色付着物質がそもそも食品を煮炊きしてできたコゲであるのか。その科学的な証明をどのように行うのか。
- B: 調理の工程で化学情報は変化しないのか。土器黒色物質がコゲだとわかったとしても、コゲの化学情報から起源となる食品を類推できるのか。
- C: 土器にコゲが付着していた場合、そのコゲは様々な食品の焦げの混合物であるはずである。使用さ

れた個別の食材を解明することは可能なのか。

D: そもそも長期間土壌中に埋蔵されていた土器片付着物質の化学情報は、変化していない証明はどのように行うのか。長期間埋蔵による化学情報への影響をどのように考察するのか。

この4点について現時点の考えをまとめたい。

A: 土器片黒色付着物質がコゲであるかについてであるが、土器内面及び口縁部に付着している場合にはコゲである可能性が高い。考古学的には、その付着している形状から、コゲか否かを判別することはできるだろう。土器外側底部の黒色部分はススである可能性もあろう。一方で科学的な視座から、これらがコゲもしくはススである指標を筆者は整理したいと考えている。

本実験で使用した土器片は、計測部位が土器内面か口縁部かの判別が不確かな状態の試料であった。それゆえに試料の黒色部分が、コゲなのかススなのか、あるいはいずれでもない可能性があるのかと思案してきている経緯がある。これらの経緯から、筆者は、そもそも「コゲ」とは何なのかを考えるに至り、「コゲ」の物理化学的特性に関心を寄せている。最終的には、科学の視点から土器に付着する黒色物質が「なにか」を判定する手法を切り拓きたいと考えている。

科学的にコゲであることを類推できる根拠の仮説として、筆者は、「①FTIR分析によってカルボニル基の吸収が見られる。あるいはFTIRやラマン分光分析によってコゲと類推できるような有機物関連情報が得られる。」、「②蛍光X線分析に代表される元素分析から、食品に由来すると考えられる元素が確認される。」、「③C/N比分析により明らかに炭素の元素割合が高い。」を考え、検討してきている。

このうち①については、FTIR分析の結果、食品のコゲとしてカルボニル基の吸収が見られる場合<sup>14,16)</sup>があることから有効な指標と思える。また、炭素材料の構造に敏感なラマン分光分析の手法を取り入れることも有用であると考えている。黒色付着物質部位にて炭化物のピークが強く得られた場合は、それは有機物を起源としていることを示すことになる。

②については先行研究により、食品のコゲからは、食品を構成する主要元素であるナトリウム、リン、カリウム、カルシウムが残存する可能性を示した<sup>7)</sup>。③については、検討中である。理論上は、炭化の過程で炭素以外の水素や酸素などの元素が除かれ、さらに二酸化炭素の溶融により炭素の組成割合は増している可能性があり、結果的にCの割合が高く、C/N比も高く

なる。ただし考古試料に適用する際には分解を経た試料であるための課題<sup>17)</sup>もある。実際の土器試料では、分解の過程でC/N比は変動するだろう。例えば、タンパク質には窒素が含まれるが、タンパク質の分解が進んでいると窒素の量が本来の値よりも少ない方向に変化し、結果的にC/N比が高くなる可能性<sup>17)</sup>がある。このような事象を考え合わせて、C/N比を活用する手法を検討しなければならない。

筆者は、これら①,③に該当しても②に該当しない黒色物質はススの可能性を示すとの仮説も考えている。加えて、ススの判定には、黒色物質について<sup>14</sup>Cによる年代測定も有効かもしれない。ススの起源は木材であるはずなので、その場合、食品由来の黒色物質(コゲ)よりも古い年代を示す可能性が想定される<sup>18)</sup>からである。

このほか、不飽和脂肪酸が270℃以上の被熱時に形成されるアルキルフェニルアルカン酸が、加熱調理された痕跡として近年着目されている<sup>5)</sup>。

上述の仮説や可能性を証明するためには、実際に食品を煮炊きしてコゲやススを作成し、コゲやススの物理化学的性状を明らかにする基礎的なデータの蓄積が必要であることが、土器試料そのものを分析し考察する過程で、再認識された。

B: 調理前後の変動を明らかにしなければ、起源となる食品の類推はできない。すでに安定同位体比分析、蛍光X線分析、FTIR分析、ステロール分析などによる、調理前後の変動については検討を着手しているところ<sup>16)</sup>であるが、引き続きデータを蓄積していきたい。土器片の化学情報から起源の類推を得るためにも、その前提となる基礎的なデータは極めて重要であるからである。

C: コゲがさまざまな食品の混合物であるため、個別の食品の類推は困難である。しかしどのような食材が中心だったのかは類推できるはずである。本稿で述べた蛍光X線分析や赤外分光に加えた分析手法を加え、さまざまなパラメーターを増やすことは有効である。例えば安定同位体比分析により、C3植物、C4植物、海藻類、魚類、貝類など食品群の類推が可能である。ステロール分析では、検出されるステロールの成分(動物性、植物性、褐藻類由来のステロールの定性)から魚類か野菜類かあるいは海藻類を中心にした食生活だったかの類推が可能と考え、データを蓄積中である<sup>16)</sup>。また、上述のC/N比分析からも、起源となる食品の探索法の開発も行っていく。窒素(N)の比率が多ければタンパク質起源すなわち動物性食品由来のコ

ゲの可能性が高いといえる。一方で植物性の炭水化物や脂質には窒素は含まれない<sup>17)</sup>。このことを利用してC/N比から起源の類推が可能かもしれない。そこで、実際に食品炭化物を得て、試していくことにしている。タンパク質を構成するアミノ酸は窒素(N)以外にも硫黄(S)を構成するものもあるため、硫黄の組成も検討する余地がある。また分光分析では赤外分光に加えて、より炭素骨格に敏感に反応するラマン分光の手法を取り入れることも検討課題である。

すなわち、1種類のみ分析手法ではなく、多様な手法から総合的に検討していくことで古代食解明の端緒となると考えている。すでに筆者らは蛍光X線分析、赤外分光、安定同位体比、ステロール分析、C/N比分析には着手しているが、さらに他のさまざまな手法も加えていきたいと考えている。

D: 長期間の埋蔵が及ぼす影響を検討するのは難しい作業と考えている。しかし既存の報告や、今後の基礎実験を通じて、根拠となる事象を整理していきたい。

雨水の影響により水溶性の物質は溶解してしまった可能性もある。化学物質の溶解性についても検証が必要である。また安定同位体比では、同位体分別が起こっている可能性もある。

宮田<sup>19)</sup>によると、低湿性遺跡では嫌気的な環境が保たれるため有機物が分解を免れ、食料残渣などの遺物も残りやすい。そうであるならば、環境により有機物情報が維持されている可能性がある。その一方で嫌気的な環境を好む脱窒菌が活動することで窒素同位体比が高くなる可能性がある<sup>20)</sup>と指摘している。

土器付着黒色物質から古代食類推にあたっては、埋蔵された状態、土壌環境も考慮することも必要であり、模擬試料を用いたモデル実験も必要である。数週間・数ヶ月単位のモデル実験ならば実施可能であり、逆説的には数週間・数ヶ月単位のモデル実験で模擬試料に付着したコゲの有機物に関する化学情報が変動するのであれば、該当する考古試料の化学情報は信頼性が乏しいともいえる。また、例えば土器モデルを人為的に「汚して」みて環境からの影響を調べてみるように、土壌環境からの物理化学的な影響の機序について、土壌学・微生物学分野の知見も参考に検討もしたい。

C/N比の場合、窒素を含む土器黒色付着物質は、タンパク質の分解が進んでいると、分母となるNの量が小さくなり、C/N比は高い値になる可能性がある<sup>17)</sup>が、その窒素はどのようなメカニズムで消失するのかは科学的にはまだ未解明な部分である。物理化学機序に関する基礎研究も必要となってくる。

## (まとめ)

蛍光X線分析では、黒色部分は素地と比べてカルシウムの存在割合が高かった。このほかにもナトリウム、リン、カリウムの組成割合が高い試料もあったが、現時点で食品由来と判別することは難しかった、FTIR分析では試料1より、有機物情報を得ることができた。

今回は、非破壊にて、土器試料を対象とした蛍光X線、FTIR分析を実施した。特にFTIRは通常はサンプリングが必要であるが、非破壊での分析の可能性を示せた。ただし土器試料分析から、本実験対象の土器黒色物質が食品のコゲであるかの真偽を科学的に明らかにできなかった。また当時の食生活を類推するまでもに至っていない。一方で、類推に必要な課題が抽出され、古代食類推の根拠・前提となる、模擬試料を用いた基礎実験の必要性が極めて重要であることが再認識された。

## 4. 謝辞

考古試料を提供くださいました鈴鹿市教育委員会(吉田真由美様)に御礼申し上げます。また本研究の一部は、科学研究費(基盤B, 研究代表者 三舟隆之, 課題番号 17H02393)の助成を受けたものです。

## 5. 引用文献

- 1) Alexandre Lucquin, Kevin Gibbs, Junzo Uchiyama *et al.* Ancient lipids document continuity in the use of early hunter-gather pottery though 9,000 years of Japanese prehistory. PNAS 2016; 113 (15) : 3991-3996
- 2) Oliver E. Craig, Hayley Saul, Alexandre Lucquin *et al.* Earliest evidence for the use of pottery. Nature 2013;496: 351-354
- 3) Kunio Yoshida, Dai Kunikita, Yumiko Miyazaki *et al.* Dating and stable isotope analysis of charred residues on the incipient Jomon Pottery (Japan) . Radiocarbon 2013;55:1322-1333
- 4) Yoshiki Miyata, Akiko Horiuchi, Paleo Labo AMS Dating Group *et al.* Traces of sea mammals on pottery from the Hamasaka 2 archaeological site, Rebun Island, Japan: Implications from sterol analysis, stable isotopes, and radiocarbon dating. Res. Org. Geochem. 2009; 25: 15-27
- 5) 庄田慎矢, オリヴァー＝クレイグ. 土器残存脂質分析の成果と日本考古学への応用可能性. 日本考古学 2017;43: 79-89

- 6) 永井宏樹, 椎野博. ポータブル蛍光X線分析装置. 石灰石 2005; 333: 72-76
- 7) 大道公秀, 小林孝洋, 椎野博 他. 調理後炭化物の蛍光X線分析による古代食解明へのアプローチ. 東京医療保健大学紀要 2016; 11 (1): 9-14
- 8) 大道公秀, 春井里香, 中野辰彦. 食品中の異物の分析同定. フードケミカル 2011; 6: 81-84
- 9) Sven Isaksson. Guide by Light: The swift characterisation of ancient organic matter by FTIR, IR-fingerprinting and hierarchical cluster analysis. Laborativ Arkeologi 1999; 12: 35-43
- 10) 鈴鹿市考古博物館. 須賀遺跡 (第5次) -宅地造成工事にかかる発掘調査報告書-. 2012
- 11) 鈴鹿市考古博物館. 平成26年度 (5月18日) 現地説明会資料 平野遺跡 (4次) <http://www.edu.city.suzuka.mie.jp/museum/hachino.pdf> (平成28年7月14日閲覧)
- 12) 鈴鹿市考古博物館. 岡太神社遺跡 (第6次). 鈴鹿市考古博物館年報 2013: 59-90
- 13) Akiko Horiuchi, Nobuo Ochiai, Hitomi Kurozumi *et al.* Detection of chloride from pottery as a marker for salt: a new analytical method validated using simulated salt-making pottery and applied to Japanese ceramics. Journal of Archeological Science 2011; 38: 2949-2956
- 14) 大武義人, 渡邊智子, 仲山和海著. 異物分析の具体的手法と実例 (事例4-11 菓子パンに付着した異物 (焦げ). 製品中の異物混入とその対策 異物分析の手法と実例. 東京: 日刊工業新聞社 2010: 43-44
- 15) 赤田昌倫, 高妻洋成, 神野恵. 出土有機付着物の材料分析. 奈文研紀要 2013; 78-79
- 16) 大道公秀, 小林孝洋, 奥脇早紀 他. 古代食解明を目的とした調理後炭化物の理化学分析 (第2報). 日本分析化学会第77回分析化学討論会 (京都) 2017.5.28発表
- 17) 庄田慎矢. 土器付着物塊状試料の窒素・炭素安定同位体比の解釈について. SEEDS CONTACT 2017; 4: 33-34
- 18) 宮田佳樹, 遠部慎, 坂本稔 他. 土器付着炭化物のAMS-14C年代測定 低湿地遺跡で観測される付着炭化物の内面と外面の年代差についての検討. 日本第四紀学会講演要旨集 2007; 37: 96-97
- 19) 宮田佳樹, 小島孝修, 松谷暁子 他. 西日本最古のキビ 滋賀県竜ヶ崎A遺跡の土器付着炭化物. 国立歴史民族博物館研究報告 2007; 137: 255-266