

研究報告

鈴鹿市岡太神社遺跡より出土した羽釜片に残存する
化学物質に関する一考察

Study of Chemical residues on a fragment of pottery found in Okada Shrine Site, Suzuka City

大道公秀 橘田規 市川順子 椎野博 清水文雄 西念幸江 三舟隆之

Kimihide OHMACHI, Tadashi KITTA, Junko ICHIKAWA, Hiroshi SHIINO, Fumio SHIMIZU, Sachie SAINEN, Takayuki MIFUME



東京医療保健大学
TOKYO HEALTHCARE UNIVERSITY

〈研究報告〉

鈴鹿市岡太神社遺跡より出土した羽釜片に残存する 化学物質に関する一考察

Study of Chemical residues on a fragment of pottery found in Okada Shrine Site, Suzuka City

大道公秀¹ 橘田規² 市川順子³ 椎野博⁴ 清水文雄⁴ 西念幸江¹ 三舟隆之¹

1 東京医療保健大学 医療保健学部 医療栄養学科

2 一般財団法人 日本食品検査

3 昭光サイエンス株式会社

4 アワーズテック株式会社

Kimihide OHMACHI¹, Tadashi KITTA², Junko ICHIKAWA³, Hiroshi SHIINO⁴, Fumio SHIMIZU⁴, Sachie SAINEN¹, Takayuki MIFUME¹

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

2 Japan Food Inspection Corporation, Tokyo Japan

3 Shoko Science CO. LTD., Kanagawa Japan

4 Ourstex corporation, Osaka Japan

要 旨：考古学分野では、土器に付着している黒色物質が、食品を煮炊きしてできた炭化物と推定されている。そこで我々は、土器試料に付着しているこの黒色物質の理化学分析から、その土器で調理された食材の推定を試みている。本研究では、鈴鹿市岡太神社遺跡より出土した羽釜片を対象に、蛍光X線分析、ラマン分光分析、FTIR分析、CN比分析、安定同位体比分析、ステロール分析を実施し、黒色物質の起源の推定を目指した。羽釜片外側に残存した黒色部の分析では、蛍光X線分析からはカルシウムの残存、FTIR分析からタンパク質の残存が確認された。CN比分析、安定同位体比分析からは「C3植物」、「草食獣」及び「淡水魚」の影響が示唆された。ステロール分析の結果もその可能性を支持した。分析対象とした黒色部が羽釜片外側だったことから、食品を煮詰めた際に吹き零れて生成した炭化物か、あるいは外側で食品を燃やして残った炭化物が付着した残留物と推定した。

キーワード：考古化学, FTIR, 蛍光X線, ラマン分光, CN比, 安定同位体比, ステロール分析, 炭化物

Keywords：Archeological chemistry, FTIR, X-ray fluorescence, Raman spectroscopy, CN Ratio, Stable Isotope Ratio, Sterol Analysis, Carbide

1. はじめに

古代に使用された土器内面及び口縁部に付着している黒色物質（以下：黒色部）は、食品を煮炊きしてできた「コゲ」すなわち炭化物と推定される。この炭化物がその起源となる食品の化学情報を反映するのであれば、黒色部の理化学分析結果から起源の推定できるはずである。しかしそのための前提条件として、調理

前後での化学変動の検討と、加えて長期間、土壌中に埋っていた間の化学変動の検討が必要である。我々はこれら課題について実験を継続中¹⁻⁵⁾である。現時点までに得た先行研究の知見を踏まえたうえで、我々は黒色部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ている^{3,4,6)}。ひいては歴史史料と考え合わせ、古代の食生活と疾病の関係を解明することが研究の最終的なねらいでもある^{3,4)}。

三重県鈴鹿市は古代より畿内から東国に通じる交通の要衝の地として栄えてきた。奈良時代には国府と国分寺も置かれている。市内には古墳や遺跡が散在しており発掘調査が進められている。例えば「岡太神社遺跡（第6次調査）」では14世紀頃と推定される土器片が発掘されている⁷⁾。このほか、「須賀遺跡（第5次調査）」⁸⁾により弥生時代中期頃と推定の土器片や「平野遺跡（第4次調査）」⁹⁾より奈良時代（8世紀頃）と推定の土器片など異なる時代背景を持つ文化財が発掘されている。我々は上記3か所の遺跡から発掘された土器片の提供を鈴鹿市教育委員会から受けた。市内の異なる時代より埋没されていた土器片残存化学情報から、少なくとも鈴鹿市の食生活史を知る手がかりが得られると我々は考えており、その理化学分析に挑んでいるところである。本稿では、比較的多くの黒色付着物が残存していた、羽釜片1片（「岡太神社遺跡（第6次調査）」から発掘）に着目し、後述の理化学分析を実施することとした。

まず、そもそも黒色部が炭化物かそうでないのかは視覚だけでは、断定できないと考えた。炭化物の判定

指標としてラマン分光、FTIR、CN分析の有効性を先行研究^{2,4,6)}でも示してきた。今回、分析対象とした羽釜片黒色部について、まず炭化物の判定を行った。

そのうえで、我々は炭化物と想定される黒色部の起源を明らかにしようと試みた。その手法として、安定同位体比分析^{1,10-12)}やステロール分析¹³⁾による手法の報告がある。また、特に脂質に着目した研究¹⁴⁾も進められており、いわゆる、これら破壊分析はその起源の探るうえで有効なツールと見受けられる。一方で考古試料は、現生試料とは異なり、やり直しが不可能であり希少性が高いことから、原則として非破壊分析の手法が望まれる。そこで我々は、非破壊分析として蛍光X線分析利用の有効性を先行研究で確認したところ、起源推定のツールとして利用できる可能性を既報で示した^{5,6)}。そこで、蛍光X線を利用して実際の土器片についても黒色部の起源について検討したところ、黒色部にて、素地とは異なる特徴も見受けられたので報告したい。

一方で、破壊分析は非破壊分析と比較して得られる情報量は多いことも事実である。本研究では、鈴鹿市



地図1：岡太神社遺跡周辺地図（引用 google map;2019年5月13日アクセス）

教育委員会より破壊分析の許可を受けたため、非破壊である蛍光X線分析、ラマン分光分析に加え、破壊分析を試みることにした。我々の先行研究¹⁻⁶⁾において、有効だと判断した各手法を採用することとし、KBr法によるFTIR分析、安定同位体比分析、CN分析、ステロール分析を実施した。

各種分析手法の結果を考え合わせて、黒色部の起源の推定を目指したところ、若干の知見と課題が抽出されたため、報告を行う。

2. 実験方法

(1) 土器試料

三重県鈴鹿市「岡太神社遺跡」(位置は地図1参照)の第6次調査では14世紀頃の文化財が発掘されている⁷⁾。我々は発掘された羽釜片(写真1)を鈴鹿市教育委員会から提供され、分析対象とした。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は以下にまとめた。

時代区分：14世紀頃と推定

遺跡名：岡太神社 第6次(所在地：鈴鹿市岡田1丁目14-1)

遺構名：SK0602E

層位：下層

地区名：A区E-1・2

記録日：2011年10月13日

(281 ヌキと内面に記録)

羽釜片外側の黒色部をポイントA、内側の黒色

部をB、内側の素地と見受けたポイントをCとして、分析を行った(写真1参照)。ポイントAは黒色部の素地の上に厚く層となって存在し(約1 mm)、ポイントBの黒色部は表面上に極めて薄く存在している状況であった。ポイントCは外見上、素地部分と見受けられた。なお分析を行う際に各ポイントは、ほぼ同じ位置にて測定しているが、完全に一致できているとは限らない。破壊分析を行い、若干削り取った後の状態も示した(写真1)。

(2) 顕微レーザーラマン分光分析

試料のポイントA、B、Cについて、顕微鏡で確認しながらレーザーを照射し、ポイント測定を行った。測定条件は以下のとおりである。

装置 RAMAN-11 (ナノフォトン)

方法

励起波長：532 nm

グレーティング：600 gr/mm

対物レンズ：×20, N.A. 0.45

波数範囲：150～3500 cm⁻¹

なお、顕微レーザーラマン分光分析は住化分析センターに依頼し、実施した。

(3) 蛍光X線分析

試料のポイントA、B、Cについて、それぞれ平滑な面を選択し、内部カメラ(CMOS)で位置確認を行い、出来る限り接写になるよう工夫しながら、照射部へ設置した。測定はFundamental

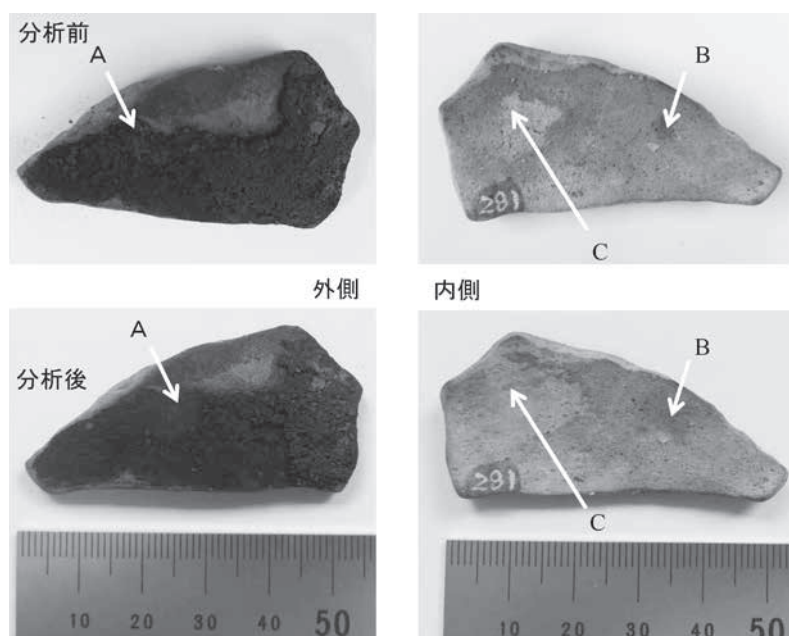


写真1 分析試料の各測定ポイント

Parameter (FP) 法により行った。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 100FA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

入射角: 70°

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

(4) FTIR分析

試料のポイントA、B、Cについて、メスを使って数mg掻きとった後、KBr錠剤法により分析を行った。測定条件は以下のとおりである。

装置

フーリエ変換赤外分光光度計
FT/IR-4600 (日本分光)

測定条件

検出器 TGS

入射角: 45°

分解能: 4 cm^{-1}

アポダイゼーション関数: Cosine

積算回数 16回

(5) 元素分析 (CN分析) 及び 安定同位体比分析

試料の前処理方法

試料はスパーテルとメスを使って掻きとった。土器から掻きとった試料は炭素安定同位体比分析用と、窒素安定同位体比分析及びCN分析用にそれぞれ錫カプセルに秤量した。

ポイントAとCは2点併行で分析を行い、Bのみ1点で分析することにした。

なお、1回の分析につき、ポイントAについては約2.9 mg、Bは約5.9 mg、Cは約19.9 mgを分析に使用した。

なお試料について、凍結乾燥、AAA (Acid,

Alkali, Acid) 処理及び脱脂は前処理にて行っていない。

元素分析 (CN分析)

元素分析計 (Flash EA 1112, Thermo Fisher Scientific) に試料を供し酸素循環 (ダイナミック閃光) 燃焼・TCD検出方式により分析を行った。測定条件は燃焼温度1000℃、還元温度680℃である。分離はポーラスポリマービズ (ポラパック) 充填カラム (3 m) による。アセトアニリドを元素分析用の標準試薬に用い、ブランクと標準試料0.5 mg、1 mg、2 mg、3 mgの4点にて検量線を作成し、定量した。

安定同位体比分析

元素分析計 (Flash EA 1112, Thermo Fisher Scientific) を接続した質量分析計 (Delta V Advantage, Thermo Fisher Scientific) を用いて炭素・窒素安定同位体比分析を行った。

それぞれの元素の安定同位体比は、標準試料からの千分偏差で表した。これらは、 $\delta X = (R_{\text{試料}}/R_{\text{標準}} - 1) \times 1000$ によって、 δ 値として表記した。Xは、炭素、窒素に対して、それぞれ ^{13}C 、 ^{15}N を表し、Rはそれぞれの元素の同位体比 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 、 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ である。

標準試料として炭素ではPeeDee層のヤシイ類の化石 (VPDB)、窒素は大気 (Air) を用いた。

また品質管理試料としては、炭素測定時にはアラニン、ヒスチジン、グリシンを使用し、窒素測定時には、アラニンを使用した。

(6) ステロール分析

ポイントAについてのみ実施した。ポイントA付近の黒色部をメスとスパーテルを用いて掻きとった。掻きとったもののうち0.0200 gを用いて、アルカリ加水分解後、石油エーテルにより抽出し、濃縮後、LCの移動相に溶解し、LC-MS/MSにより分析した。

測定対象のステロールはカンペステロール、コレステロール、 β -シトステロール、スチグマステロール、フコステロールとした。

測定条件は以下のとおりである。

装置

LC: Nexera X2 (島津製作所)

MS: Triple Quad 5500 (AB SCIEX)

測定条件

(LC部分)

カラム：資生堂 CAPCELL CORE C18 (2.1 mm
× 100 mm, 2.7 μ m)

移動相：メタノール・アセトニトリル (1:4)

流速：0.6 mL/min

注入量：5 μ L

(MS部分)

イオン化法：APCI (+)

検出法：SRM

モニターイオン：カンペステロール (m/z 383→
161, 119)、コレステロール (m/z 369→81, 93)、
 β -シトステロール (m/z 397→91, 161)、スチグ
マステロール (m/z 395→81, 79)、フコステロール
(m/z 395→91, 81)

3. 結果及び考察

(1) 炭化物であることの判定

今回、測定対象とした黒色部はそもそも食品を煮
炊きしてできたコゲであるのか、ススであるのか、
あるいはそれ以外のものであるのかによって考察は
大きく変わる。

土器内面及び口縁部に付着している場合には考古
学の立場からはコゲである可能性が高いとされる。
土器外側底部及び側面の黒色部はススである可能性
もあろう。本実験で使用した羽釜片は、口縁部か否
か等部位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が、コゲなのかススなのか、
あるいはいずれでもないのか、外見からは判断が難
しい。そこで、そもそも、黒色部が炭化物であるか
どうかについて検討を行った。

炭化物の判定には、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は有用だと推定

される。事実、先行実験により、我々は、食品の煮
汁を煮詰めて得たコゲにカーボンのピークが得られ
る事例²⁾を報告している。同様に、黒色部よりカー
ボンのピークが確認できれば、それは少なくとも
炭化物であり、且つ有機物を起源とする黒色部
と言える。ポイントA、B、Cのラマンスペクトル
を図1に示した。ポイントAでは、グラファイト構
造に由来する1580 cm^{-1} 付近のG-bandと、無機炭素
の結晶欠陥等に由来する1360 cm^{-1} 付近のD-bandが
観測されている⁴⁾。ポイントBについてもポイント
Aと比較すると強度は弱くなるものの、ポイントA
同様に、カーボンに特徴的なラマンバンドが得られ
た。すなわちAとBは何かしらの有機物を起源とす
る炭化物と推定できる。なおCはこれらの明確なバ
ンドが得られないことから、炭化物ではないと考え
られる。

さて、D-bandとは、無機炭素の結晶欠陥等に由
来するため、G-bandとD-bandの強度比から、その
炭化物の結晶性を評価ができる。D-bandが大きい
試料とは燃焼温度が低かったため、結果的にアモル
ファス成分が多くなったと推察できる。したがっ
て、土器試料に付着する炭化物のG-bandとD-band
の強度比から、調理時の燃焼温度・時間や調理方法
を推察する手がかりが得られるのではないかと考
えている。模擬試料を用いた実験で検討を予定して
いる。

ラマン分光の次に、炭化物の判定に利用できるツ
ールとしてFTIRが考えられる。FTIR分析を行う
と、食品の炭化物では1800～1600 cm^{-1} 付近にカル
ボニル基の吸収が見られる場合があることが報告さ
れている^{15,16)}。実際に先行実験により、我々は、食
品の煮汁を煮詰めて得た炭化物にカルボニルの吸収
が観察される事例³⁾を報告している。ただし、食品

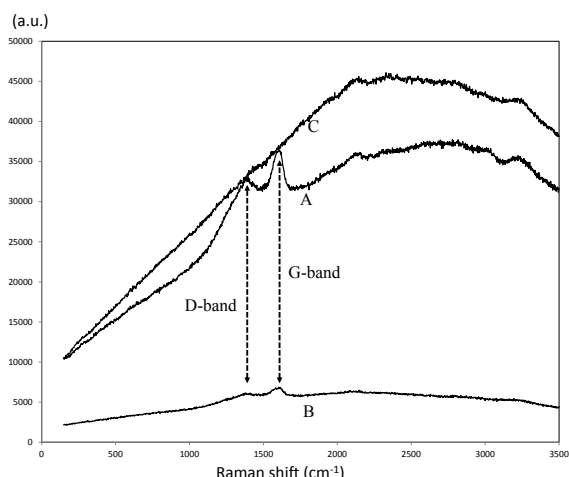


図1 ポイントA、B、Cのラマンスペクトル

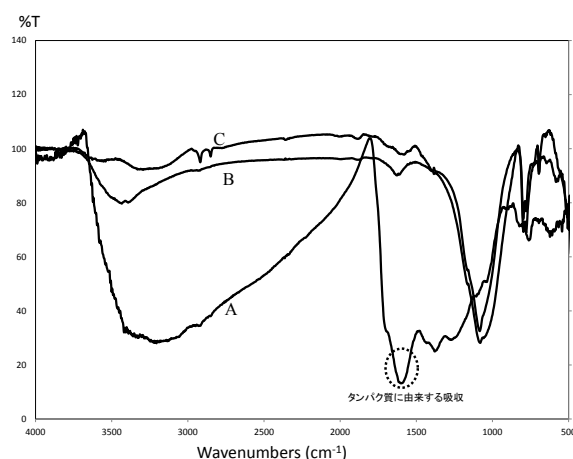


図2 ポイントA、B、Cの赤外吸収スペクトル

表1：元素分析計による炭素・窒素分析結果と安定同位体比

	測定	炭素 (%)		窒素 (%)		CN比	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)		$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	
		測定値	平均値	測定値	平均値		測定値	平均値	測定値	平均値
ポイントA	1	54.6	54.0	4.39	4.29	12.6	-25.4	-25.4	15.4	15.3
	2	53.3		4.18			-25.4		15.1	
ポイントB	1	2.97	2.97	0.232	0.232	12.8	-26.7	-26.7	10.9	10.9
ポイントC	1	1.69	2.02	0.11	0.13	16	-27.0	-27.1	3.53	3.23
	2	2.35		0.15			-27.2		2.92	

を実際に煮詰めて炭化物を作った場合に、すべての食品の炭化物で、カルボニルの吸収が得られるわけではない。我々の実験では、マダイの煮汁の炭化物では観察されたが、コメとワカメの炭化物からは観察できなかった²⁾。これは何らかのスペクトルの重なりにより、本来あるはずのカルボニルのピークが見えないためであると考えられる。

炭化物であってもカルボニルの吸収が見えない場合もある⁴⁾。FTIR (KBr法) によるポイントA,B,Cの赤外吸収スペクトルを図2に示した。ポイントA及びBは、ラマン分光によって炭化物であることを示したにもかかわらずカルボニルの吸収は確認できない。すなわち、カルボニルの吸収が得られないことをもって炭化物ではないとは言えないことがわかる。ただしカルボニルの吸収が得られるのであれば炭化物と評価できるため、依然として考古試料の判定に有効なツールといえる。なおFTIR分析でも理論的には非破壊分析は可能である。既報にて、非破壊分析である拡散反射法によって土器片表面より有機物情報が得られた事例を紹介した⁶⁾。非破壊分析を試みると、土器片は試料部が粗面であるため、拡散反射に近い形で測定される。理論的には、試料からの拡散反射光を集光できる光学系が得られた場合には、非破壊分析が可能となるだろう。しかし、実用上は、十分な感度を得ることが難しくスペクトルが得られない場合がほとんどである。したがって今回は破壊分析によるFTIR分析の結果を採用することとなった。

続いて、元素分析により明らかに炭素 (C) の元素割合が高い場合は炭化物と考えられる。通常、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すので、結果的に炭素 (C) の割合が高くなるはずである。ばれいしょの場合、処理温度150℃以上の炭化物での炭素 (C) の割合が50%を超えていた報告がある¹⁷⁾。元素分析により得られた炭素Cの割合を表1の中に示している。ポイントAの炭素 (C) は54%であり、炭化物と言ってよいだろう。ポイントBの炭素 (C) は2.97%であった。ポ

イントBはラマン分光で炭化物と推定されにも関わらず、炭素 (C) の割合がポイントAの約5%程度である。これはポイントBの黒色部は表面に薄く黒色層になっていたため、試料量として破壊分析を行うには足りなかったため、正確な分析に至らなかったと考えている。考古試料の破壊分析では、ある一定量以上の試料量が必要であると考えられた。なおポイントCは素地と考えられるが、ポイントBの測定値とポイントCの測定値は近かったことからポイントBの試料量は残存有機物分析を行う上では不足していたと考えられる。

すなわち今回の実験ではポイントAは炭化物であるとは判別できた。ポイントBはラマン分光の結果から炭化物を含む物質であるものの、ポイントAと比較すると、破壊分析する上では十分な試料量ではないと考えられる。ポイントCは素地とみなしてよい。

では、ポイントA及びBは「コゲ」なのか「スス」なのか。ポイントAは羽釜片外側に付着していた。内側であれば食品を煮詰めたコゲである可能性がある。外側の口縁部であれば吹き零れたものの炭化物の可能性はある。しかし、この羽釜片は、口縁部か否かは定かではない。外側の口縁部でない部分であるならば食品を煮詰めてできた炭化物かは極めて懐疑的となる。ポイントBは限られた部位での残存であるが、羽釜片内部での残存であることから食品を煮詰めてできた炭化物の可能性はあると推察した。

表2：羽釜片各ポイントの元素組成 (%)

組成	A	B	C
Na ₂ O	16.67±2.46	9.83±1.17	10.33±1.02
MgO	0.98±0.46	5.46±0.65	5.88±0.58
Al ₂ O ₃	23.41±1.07	17.35±0.57	18.92±0.51
SiO ₂	34.77±0.84	60.23±0.68	58.51±0.58
P ₂ O ₅	1.21±0.10	1.14±0.07	1.49±1.14
S	1.52±0.06	0.03±0.01	<0.01
Cl	0.50±0.02	0.13±0.01	0.11±0.01
K ₂ O	1.99±0.08	3.00±0.07	2.46±0.05
CaO	11.51±0.16	0.40±0.02	0.34±0.02
Fe ₂ O ₃	5.82±0.09	1.31±0.02	1.05±0.02

そのような背景のうえで、各ポイントについて理化学分析を行ってみたところ、以下の知見を得た。

(2) 黒色部分分析からの起源推定

(蛍光X線分析からのアプローチ)

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(表2)。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ている。

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)を煮詰めた炭化物の蛍光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炭化物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ている⁵⁾。

今回の分析では、素地と考えられるポイントCと、黒色部であるポイントBとでは元素の組成は類似したパターンに見受けられる。ナトリウム、リン、カリウム、カルシウムの元素組成も、素地の組成割合と大きく変わらない。これはポイントBの黒色部は、極めて薄い層での残存であるため、X線がその層を透過し、素地の部分の元素組成が反映される結果となったと考えられる。

それに対してポイントAでは、ナトリウムが、素地10.33%に対して16.67%であり1.6倍を示した。カルシウムは素地の0.34%に対して11.51%であり34倍の組成を示し、特に際立っている。すなわち、ポイントAはカルシウムの影響を受けている炭化物であると判定できる。また鉄が、素地の1.05%に比べて5.82%となっており5.5倍の組成を示したのも興味深い。

硫黄について着目すると、ポイントCは0.01%以下であり、ほとんど検出されないにも関わらず、ポイントAでは1.52%の組成割合となっていた。硫黄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⁸⁾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。なおポイントBからも硫黄は0.03%と、微量ながら検出は確認されている。

(FTIR分析からのアプローチ)

ポイントAは、1600 cm⁻¹付近に、タンパク質の吸収スペクトルが強く検出された。すなわち、何らかのタンパク質の起源をもつといえる。ポイントAが食材に由来する可能性を高める結果と考えられる。

ポイントBでは1000 cm⁻¹付近にNa、Cl、Si等無機化合物の吸収スペクトルが強く検出された。すなわち素地の影響が大きい。一方で1600 cm⁻¹付近にたんぱく質の吸収スペクトルが弱く検出されており、有機物残存の可能性もみられる。

ポイントCでも、1000 cm⁻¹付近にNa、Cl、Si等無機化合物の吸収スペクトルが強く検出されたことから、素地であることがわかる。一方で2930 cm⁻¹、2850 cm⁻¹付近にC-H由来と考えられる吸収が確認できた。何かしら有機物に汚染されている(コンタミネーションの)可能性がある。考古試料では表面は埋没中も、発掘後も、運搬や保管状態によってコンタミネーションを受けることはしばしばある。そのため通常、有機物の破壊分析では表面を削ったうえで分析が行われている。今回は、FTIR分析用に削り取った際、表面部分を測定対象から排除できたと言い切れないため、コンタミネーションを検出した可能性がある。一方でコンタミネーションでなければ、土器内部に染み込んだ目止めに使った粥などに由来するデンプン説も仮説としては挙げられるが、現時点では検証が不十分である。

(CN分析及び安定同位体比分析からのアプローチ)

土器付着炭化物中の窒素(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(N)は含まれない。このことを利用してCN比から起源の類推が可能である。また、黒色

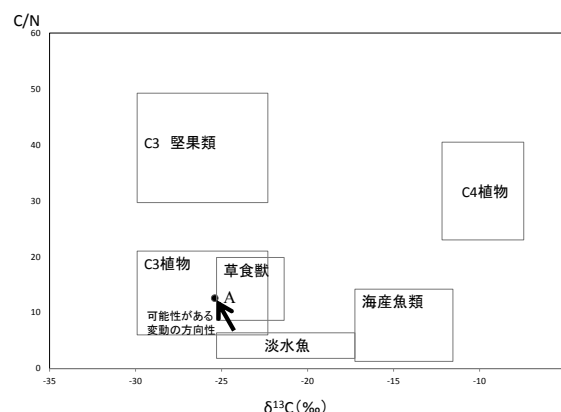


図3 ポイントAのCN比と炭素安定同位体比のプロット

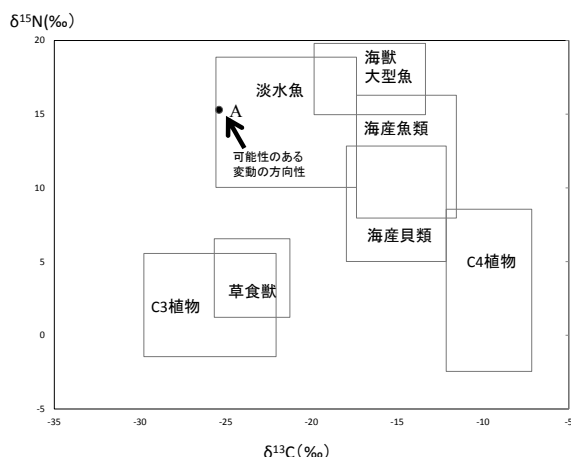


図4 ポイントAの安定同位体比のプロット

部の安定同位体比が、起源を反映するのならば、分析により起源がC3植物、C4植物、海藻類、魚類、貝類等いずれの食品群なのかの類推が可能である。

ポイントA、B、Cの炭素 (C)、窒素 (N) の元素分析結果 (%) とCN比、及び $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^{15}\text{N}$ の測定結果を表1にまとめた。ポイントAとCは2点併行で実施したが、ポイントBは試料に限りがあり、1点測定になっている。またポイントB、Cは分析に必要な有機物量が不足していたため、正確な測定値が得られていない可能性が高いと考えているが、表1には参考までにすべての結果を挙げた。本稿では、信頼性が高いと考えられたポイントAの結果から起源の推察を以下のように試みた。

CN比と $\delta^{13}\text{C}$ の関係図 (図3) 及び、 $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{15}\text{N}$ の関係図 (図4) に、既存の研究報告^{1,18-21)} から考えられる各食品群の大まかな領域を図示し、そのうえで今回のポイントAの分析結果をプロットした。

すると、CN比と $\delta^{13}\text{C}$ の関係図 (図3) からは、ポイントAは「C3植物」、「草食獣」、「淡水魚」の領域に近いことが分かる。また、 $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{15}\text{N}$ の関係図 (図4) からは「淡水魚」の領域に近いことがわかる。したがって、このポイントAのCN比分析、安定同位体比分析からは、「C4植物」の影響は少ないと考察でき、且つ「C3植物」、「草食獣」及び「淡水魚」の影響を受けていると見受けられる。

しかし、類推にあたっては、食品の調理の工程で化学情報は変化しないのか、また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も、変化していないのかといった前提条件の検討が必要である。

CN比については、先行研究にて、調理後炭化物のCN比は起源の化学特性を反映していることを確

認している³⁾。ただし、長期間の埋没中の炭化物変動については、脱窒菌などのほたらきで窒素が消失し、結果的に考古試料のCN比は、起源のCN比より高くなる可能性はある。したがって、黒色部の分析結果で得られたCN比は、起源のCN比より高くなっている可能性がある。図3ではポイントAは上向きに変動してしまった可能性がある。

安定同位体比は、調理前後でわずかな変動はあっても、食品群を超えてまでの変動はないと先行研究で示唆した¹⁾。次に、埋没中の変化であるが、前述のCN比同様に、嫌気的な環境を好む脱窒菌が活動することで、「軽いN」が消失し、「重たいN」が残存することによって、 $\delta^{15}\text{N}$ が高くなる可能性がある。したがって図4ではポイントAは上向きに変動してしまった可能性がある。

また安定同位体比分析では脂質の多い試料を扱う際には、通常は脱脂を行うことになっている。その理由とは、特に動物試料において、筋肉部分に比べると脂質の炭素同位体比は「軽く」(低く)なることが知られているからである²²⁾。実際に、筆者らは、脂質に富んだ食品の炭化物では、脱脂した場合に比べて未脱脂では炭素安定同位体比の値が小さくなることを先行研究¹⁾でも確認している。すなわち、脱脂を行わないならば、脂質を含む食品の炭化物では $\delta^{13}\text{C}$ は低くなる傾向があるはずである。加えて、長期間の埋没中にタンパク質は分解されることはあるだろう。一方で脂質はタンパク質に比較して一般に分解されにくい。したがって考古試料中には、一般にタンパク質と比較すると脂質が残存しやすい特徴があると考えられる。そのように考えると結果的に有機物中の中で脂質の割合は増え、その影響で $\delta^{13}\text{C}$ はより低値となる可能性がある。図3及び図4では、ポイントAは左向きに変動してしまった可能性があることになる。

つまり考え合わせると、図3・図4ともにポイントAは「左上向き」に変動してしまった可能性があることになる。変動した可能性の方向性として図3と図4にその方向性 (左上向き) の矢印も図示した。今回の分析値が起源から変動してしまった可能性を考慮すると、どの程度変動してしまったかによって類推できる起源となる食品が変わってくる。変動した可能性を考慮すると、図3からは少なくとも「C3植物の堅果類」や「C4植物」の影響を受けていた可能性が低いと考えられる。可能性としては「C3植物」、「草食獣」、「淡水魚」があり、 $\delta^{13}\text{C}$ の変動の程度によっては海産魚類も可能性としてあり得ることになる。図4からは、変動の程度によって、あ

らゆる食品群が候補になりえそうだが、「海獣・大型魚類」はあまりその可能性が高くないように見受けられる。

次に、長期間の埋没時に土壌環境からの汚染を受けて、安定同位体比が変動する可能性が考えられる。そのため、考古試料について、土壌環境からの汚染を取り除くために、AAA (Acid, Alkali, Acid) 処理を行う場合がある。主に年代測定の前処理法として知られているが、起源類推を目的とした安定同位体比分析の前処理に利用している考古科学研究も見受けられる²³⁾。ただしこの方法の欠点として土器付着物の多くがAAA処理により溶解してしまう。土器付着炭化物19試料中AAA処理で15試料はアルカリに溶解した報告もある²⁴⁾。重量ベースでみると、前処理後の重量は処理前の10パーセント程度になり、測定可能な試料は半数となる報告もある²⁵⁾。貴重な試料の損失という点でAAA処理には課題がある。また、4試料においてAAA処理を行わない場合と行った場合を比較すると、4試料の平均値であるが、未処理での $\delta^{13}\text{C} - 23.9\%$ が、処理により、 -25.1% になり、 1.2% 軽くなった報告²⁴⁾もある。 1.2% の差は、食品群として、類推を考えるならば、あまり影響がある差ではないと考えられ、AAA処理未処理の結果を本稿で採用している。

(ステロール分析からのアプローチ)

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)から魚類か蔬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られる。

ポイントAのみ分析したところ、動物性のステロールであるコレステロールが $77.0 \mu\text{g/g}$ 検出された。植物性のステロールであるカンベステロール、スチグマステロール、 β -シトステロールは、それぞれ、 $10.9 \mu\text{g/g}$ 、 $7.4 \mu\text{g/g}$ 、 $15.5 \mu\text{g/g}$ 検出されている。褐藻類由来のステロールであるフコステロールも $1.7 \mu\text{g/g}$ 検出された。このことから、動物性・植物性及び褐藻類それぞれの食材の影響を受けた炭化物であるといえる。なかでも動物性食品のコレステロールの残留濃度が、他のステロールの残留濃度より高いことから、黒色部は、動物性食品の影響を受けた度合いが高そうである。

(羽釜片に残存する炭化物の推定)

ポイントAとBは炭化物であると判別できた。しかしポイントBは試料量が限定的であり起源の推察までは至らなかった。

ポイントAは試料量も多く、化学情報が多かった。得られた情報から、カルシウムを豊富に含み、タンパク質が残存していた。図3から「C3植物」、「草食獣」及び「淡水魚」の影響を受けていることが推定され、図4からは「大型魚類」を除く食品群が推定できた。ステロール分析の結果からその推定を肯定できそうである。カルシウム・タンパク質の残留と、CN比及び安定同位体比分析とステロール分析の結果から、ポイントAは動物性食品由来の影響を間違いなく受けていると考えられる。なかでもポイントAの炭化物の起源の一つとして「淡水魚」が含まれている可能性は高いと推論する。

その理由の一つに、ポイントAの窒素安定同位体比が比較的高値であり、既存の研究報告から淡水魚(現生)の炭素及び窒素の安定同位体比が示す領域に近いことがある。ただし、埋没中に $\delta^{15}\text{N}$ が著しく上昇しなかった環境条件であったことが前提条件となる。

次に、地理的な理由がある。岡太神社遺跡は現在の鈴鹿川(地図1参照)から1 km程度の距離にある。当時も鈴鹿川がこの周辺にあったことが前提とはなるが、淡水魚を入手しやすかったとも推察できる。炭化物に淡水魚を起源とするものがあつたと考えるのは不自然ではない。したがって、有力な起源の候補の一つに「淡水魚」があると推察した。

さて、ポイントAは羽釜片の外側にあつた。内側であれば食品を煮詰めたコゲといえそうである。外側の特に口縁部であれば、吹き零れたものの炭化物とも推定できるだろう。今回のポイントAは、どの部位か不明であるため、吹き零れの炭化物か否かは現時点で解明できない。

ではポイントAが口縁部でなければ、ポイントAの起源をどのように考えれば良いだろうか。少なくとも羽釜片の外側で何かしらが燃焼し、その炭化物が付着していることは間違いない。例えば、羽釜片外側で、直火で調理をしていた食品の炭化物が付着した可能性はある。また、羽釜を使って調理する際、木材以外に、燃やすことができる材料をとにかく燃やして使用していた可能性もある。すなわち、いわば「燃料」として使用した「食品」の炭化物が羽釜片外側に付着していたとも推定できる。例えば淡水魚を燃焼させ、その炭化物が付着していたと考えてみると、カルシウムの残存やCN比・安定同位体比値にも説明がつく。ただし、その説明にも前提となる条件があり、それらが証明されなくてはならない。引き続き、土器付着炭化物の起源解明に関する研究を我々は継続していきたい。

4. 謝辞

考古試料の提供くださいました鈴鹿市教育委員会（鈴鹿市考古博物館 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。

5. 引用文献

- 1) 大道公秀, 小林孝洋, 西念幸江, 三舟隆之, 中下留美子, 鈴木彌生子. 調理後残存炭化物の炭素及び窒素安定同位体比分析からの古代食解明を目指したパイロットスタディー. 日本食品化学会誌 2018; 25: 45-52
- 2) 大道公秀, 橘田規, 奥脇早紀 他. 考古化学的視座による食品とその炭化物の化学分析. 日本農芸化学会 2018年度大会発表 2018. 講演番号2B08p13
- 3) 大道公秀, 小林孝洋, 種あやめ 他. 土器付着黒色物質と模擬試料の科学分析—古代人の体力・栄養・免疫の解明への挑戦—. 体力・栄養・免疫学雑誌 2017; 2: 122-123
- 4) 大道公秀, 橘田規, 椎野博, 清水文雄, 西念幸江, 三舟隆之. 土器付着黒色物質と模擬試料の分析—古代人の体力・栄養・免疫の解明を目指した基礎科学研究—. 体力・栄養・免疫学雑誌 2018; 2: 53-54
- 5) 大道公秀, 小林孝洋, 椎野博, 清水文雄, 西念幸江, 三舟隆之. 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. 9-14
- 6) 大道公秀, 安田憲生, 椎野博, 清水文雄, 三舟隆之. 土器片の分光分析からの古代食解明のアプローチ. 東京医療保健大学紀要 2017. 12: 61-68
- 7) 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
- 8) 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
- 9) 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31年3月27日閲覧）
- 10) 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
- 11) Oliver E. Craig, Hayley Saul, Alexandre Lucquin *et al.* Earliest evidence for the use of pottery. Nature 2013;496: 351-354

- 12) 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
- 13) 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
- 14) 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
- 15) 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
- 16) 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
- 17) 大津善雄, 永田浩久, 里脇岩男, 大井義弘, 大井友紀子, 藤山正史. 廃棄バレイシヨ炭化物の特性とバレイシヨ, レタスおよびダイコンへの施用効果. 長崎農林技術センター研究報告 2011; 2: 63-78
- 18) 赤澤威, 米田穰, 吉田邦夫. 北村縄文人骨の同位体食性分析. 長野県埋蔵文化センター発掘調査報告書14-明科町内-北村遺跡. 1993. 445-468
- 19) 吉田邦夫, 西田泰民. 考古科学が探る火炎土器. 火焰土器の国 新潟. 新潟県立歴史博物館. 2009, 87-99
- 20) 南川雅男. 日本歴史 私の最新講義11 日本人の食性—食性分析による日本人像の研究. 東京：敬文舎 2014
- 21) 対馬孝治, 天野邦彦, 傳田正利, 時岡利和. ダム下流の河川生態系への有機物供給に関する研究. 水工学論文集 2007; 51: 1117-1122
- 22) 鈴木彌生子, 佐藤里恵. 熱分解型元素分析/同位体比質量分析計（TCEA/IRMS）を用いた有機物の水素・酸素安定同位体比の測定方法における留意点とその応用. Researches in Organic Geochemistry 2010;26: 31-37
- 23) 國木田大, 高瀬克範, 熊木俊朗, 松崎浩之. 土器付着物を用いた擦文文化の食性分析. 日本文化財科学会第34回大会研究発表要旨集 2017; 74-75
- 24) 山本直人, 赤塚次郎. 濃尾平野における弥生後期～古墳前期の炭素14年代測定と炭素安定同位体比. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書 2003; 14: 136-143
- 25) 小林謙一. 土器付着炭化物を用いた年代測定. 新弥生時代のはじまり 2006; 1: 48-57