

# 酢醸造壺の白色付着物に関する科学的検討

## 1 はじめに

発酵という現象はミクロの世界で繰り広げられる微生物たちの営みである。遺物を目視しても発酵の痕跡を読みとることは難しく、また埋没環境下での有機物の分解も想定されることから、日本では考古遺物から発酵を研究することは積極的におこなわれてこなかった<sup>1)</sup>。しかし、近年の考古生化学的手法の発展により、考古遺物にわずかに残る生体物質の情報から、過去の生体活動に関する情報を得ることが可能になりつつある<sup>2)・3)</sup>。本論は、過去にさかのぼって発酵文化をより深く理解するために、発酵に用いられている（あるいは近年まで用いられていた）現生資料を調査する過程で、酢の醸造に間違いなく用いられていた容器に付着した白色物質を発見したため、その分析結果について報告する。 (村上夏希)

## 2 調査対象

調査対象は株式会社とばや酢店（福井県小浜市）の酢醸造容器である（図96）。形態的には陶製甕に分類されるが、とば屋酢店では「つぼ」と呼ばれている（以下、本資料を含め、とばや酢店で使用されていた酢醸造用器はすべて「壺」と称す）。とばや酢店は宝永7年（1710）創業の米酢醸造の蔵元で、壺を用いた静置発酵法による醸造をおこなっている。現在でも用いられている壺の内面上部には、醸造中の酢の水面に厚く形成された「酢酸菌による膜」とされる白色物質が器壁にべつとりと付着している様子が観察される（図96左下）。一方、調査対象とした壺は、すでに使われなくなり、同店の土蔵の中で、伏せた状態で保管されていた壺である。今回試料を採取した壺は、大きくひらく胴部に短く外反する口縁部を付し、端部は玉縁状に丸くおさめる。胴部外面には主に横方向のナデ痕跡をとどめ、胴部中位に輪積み痕跡とみられる凹凸が3段めぐる。胴部内面の中位から上位にかけて白色物質が付着し（図96右下）、口縁部上端から10cm下位には喫水線が明瞭に残る。また、口縁部内側の屈曲部にも白色物質が付着している。外面の色調は赤褐色である。口径82.0cm、器高79.0cm（図96上）。壺の製作年、使用期間、白色

物質の付着（析出？）時期は不明であるが、中野貴之氏（とば屋酢店取締役専務）によれば、この壺は少なくとも先々代まで使用されていたものとみえ、この数十年は酢の醸造に用いていない、とのことであった。（森川 実・村上）

## 3 分析方法

メスを用いて壺器体の内面から白色物質を採取した。採取した試料を顕微鏡下で観察したところ、白色物質は埃や土器胎土をともない、強固に固着していた。白色物質のみの完全な分離は不可能と判断し、顕微鏡下で白色物質が集中して付着する箇所を分取することで、不純物の影響を可能な限り排除した。分取したサンプルはめのう乳鉢で粉体・均質化し、分析に供した。

組成分析を目的として蛍光X線分析（XRF）を行った。装置はエダックス社製 EAGLE IIIを用いた。分析条件は、管球 Rh 電圧 45kV、電流 50μA、計数時間 300秒、測定雰囲気 真空、照射径 50μmである。

結晶構造解析を目的としてX線回折分析（XRD）を行った。分析装置はリガク製 SmartLabを用いた。分析条件は、管球 Cu、電圧 40kV、電流 30mA、ステップ幅 0.0100deg.、スキャンスピード 20.0dig/min.、照射径 0.2mm、測定角度範囲 5.00–89.99deg.である。

本試料に残存する脂質の同定を目的として、ガスクロマトグラフ/質量分析（GC-MS）を行った。酸抽出法<sup>4)</sup>により上述のサンプルから脂質を抽出し分析に供した。分析装置は島津製作所製GCMS-QP2010 Ultraを用いた。カラムはフロンティアラボ社製Ultra ALLOY-5（30m × 0.25mm、膜厚0.25μm）を用いた。分析条件について、カラム温度は50°Cで2分間保持したのち、10°C/min.で325°Cまで昇温し12分間保持した。注入温度は300°C、イオン源温度は230°Cで測定した。また、イオン化法はEIモード、イオン化電圧は70eV、キャリアーガスはヘリウム（流量3.00mL/min.）を用いた。注入量は1μL（スプリットレス注入法）で測定した。

## 4 分析結果

XRFによる組成分析の結果、カルシウム（Ca）のピークが強く、その他、ケイ素（Si）、リン（P）、マグネシウム（Mg）などが検出された（図97）。XRDによる結晶構造解析結果とあわせると、白色物質の主成分は炭酸カル

シウム ( $\text{CaCO}_3$ ) であることが推測される (図98)。

続いてGC-MSを用いて本白色物質に残存する脂質の同定を行った (図99)。分析の結果、炭素数偶数の飽和脂肪酸が広く分布していることが明らかとなった。注目される点として、パルミチン酸 ( $\text{C}_{16:0}$ ) のピーク強度がステアリン酸 ( $\text{C}_{18:0}$ ) と比較し、突出して高い ( $\text{P/S比} = 4.3:1$ ) 傾向にある。これは植物由来の脂質の場合に見られる特徴であるため<sup>5)</sup>、本試料が酢の原料である植物すなわちイネに由来することと整合性を示す。今後、溶媒抽出法などの異なる抽出方法を合わせて用いることで、さらに有用な情報が得られるかもしれない。

(村上・田村朋美・庄田慎矢)

## 5 考 察

炭酸カルシウムが付着した要因について、壺内面上部を中心確認されることから、酢酸菌や空気との反応が推測される。可能性として、壺が蔵に保管された後、土器内面に残ったカルシウムが空気中の水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) や二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) と反応して炭酸カルシウムが生成、あるいは酢酸とカルシウムイオンが反応して生成された酢酸カルシウム由来の二次生成物質、などが考えられる。ただし、蔵に保管されていた壺のうち、内面を確認できた他の壺については、白色付着物が認められなかったこと、カルシウムの供給源として酢に含まれる原材料 (米、水) のカルシウム量と白色物質の析出量に整合性があるのか等、付着要因については慎重に検討する必要がある。

白色付着物の残存脂質濃度は $117.9 \mu\text{g g}^{-1}$ であった。出土土器胎土および土器付着炭化物と比較すると、土器胎土一般よりは高く、付着炭化物一般よりは低い傾向を指摘できるが、分析可能な目安とされる  $5 \mu\text{g g}^{-1}$ を十分に満たす値である。これは、本試料にも残存脂質分析が有効であることを示している。脂質の同定では発酵に関する直接的証左は得られなかったが、白色付着物が炭酸カルシウムであった点は、今後の成果に期待できる結果と言える。なぜならば、埋蔵環境下においてタンパク質は土器胎土やその付着物に含まれる炭酸カルシウム中に良好に残存しやすく<sup>6)</sup>、種レベルでの同定も報告されているためである<sup>7)</sup>。本試料についても、異なる抽出法による残存脂質分析や、プロテオミクス解析などを行うこと

で、発酵に関する情報を得られる可能性がある。

## 6 まとめ

とばや酢店で使用していた酢醸造壺に付着した白色物質を分析した結果、炭酸カルシウムを主体とすることが明らかとなった。試料中には残存脂質分析に有効な量の脂質が残されており、炭酸カルシウムがタンパク質などの情報も保持しやすい物質であることから、今後、追調査を行うことで、発酵に関する情報が得られるか検討したい。

(村上・庄田)

### 謝辞

本研究を遂行するにあたり貴重な試料を提供してくださった、とばや酢店 中野貴之様に心より御礼申し上げます。また、本研究はJSPS科研費基盤研究A (20H00033) 「東ユーラシア東辺における古代食の多角的視点による解明とその栄養価からみた疾病 (代表: 三舟隆之)」の成果の一部である。

### 註

- 1) Shoda, S. Seeking prehistoric fermented food in Japan and Korea. *Current Anthropology* (in press), 2021.
- 2) Craig, Oliver E. The development of dairying in Europe: potential evidence from food residues on ceramics. *Documenta Praehistorica* 29, 2002.
- 3) Heiss, Andreas G. et al. State of the (t) art. Analytical Approaches in the Investigation of Components and Production Traits of Archaeological Bread-like Objects, Applied to Two Finds from the Neolithic Lakeshore Settlement Parkhaus Opéra (Zürich, Switzerland). *PLoS One* 12 (8), 2017.
- 4) Craig, Oliver E. et al. Earliest evidence for the use of pottery. *Nature* 496:7445, 2013.
- 5) Dunne, J. et al. Earliest direct evidence of plant processing in prehistoric Saharan pottery. *Nature plants* 3, 16194, 2016
- 6) Hammann, S. et al. Mechanisms of lipid preservation in archaeological clay ceramics revealed by mass spectrometry imaging. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 117 (26), 2020.
- 7) Hendy, J. et al. Ancient proteins from ceramic vessels at Çatalhöyük West reveal the hidden cuisine of early farmers. *Nature communications* 9.1, 2018.

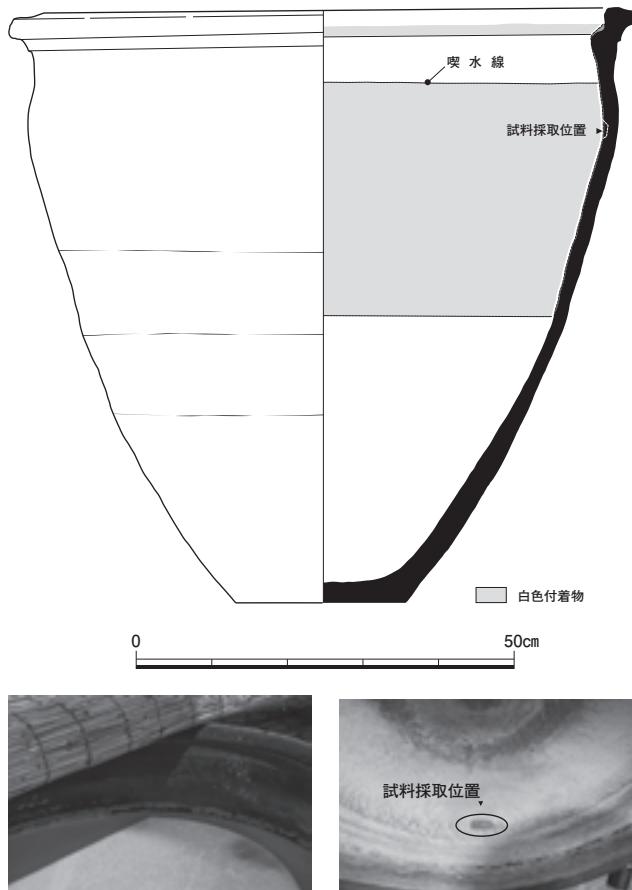


図96 調査対象の壺(上)、  
現在使用されている壺の喫水線上に白色付着物が形成されている様子(左下)、  
調査対象の壺内部と試料採取位置(右下)

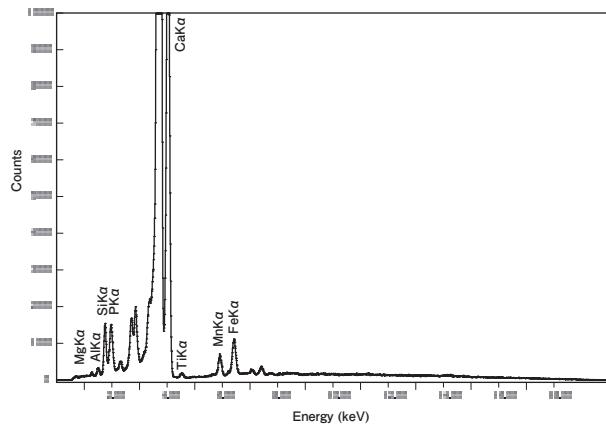


図97 XRF分析結果

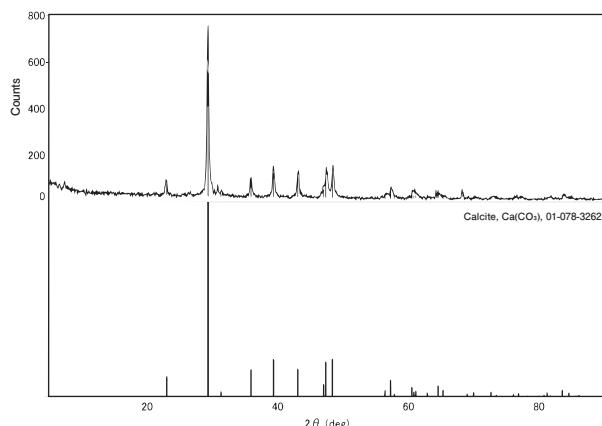


図98 XRD分析結果

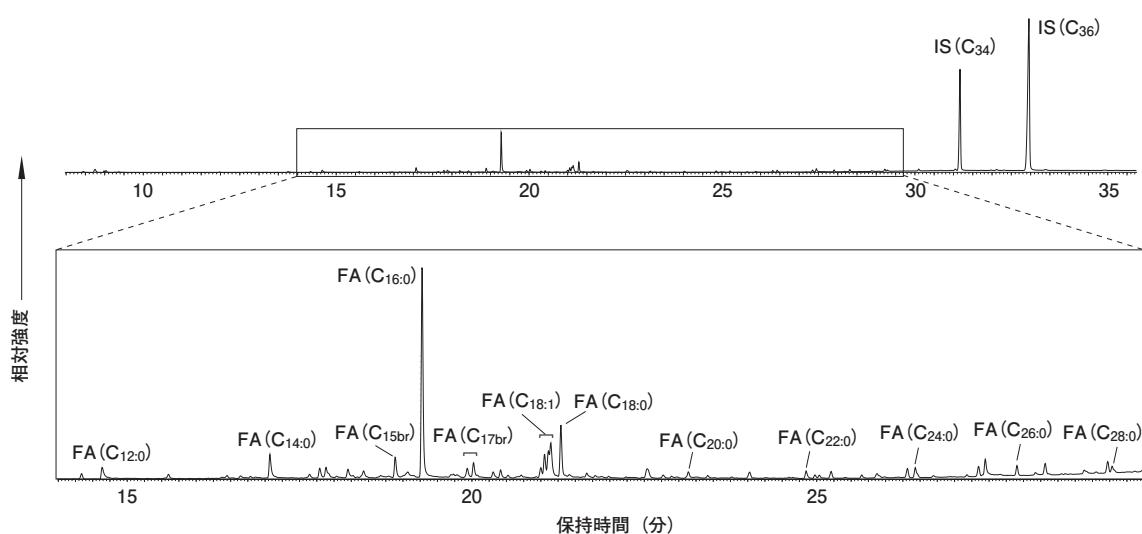


図99 醋醸造壺の白色付着物からの抽出物の部分クロマトグラム  
(FA: 脂肪酸、Cx:yは、炭素数x、二重結合の数yを表す。br: 分枝鎖脂肪酸、IS: 内部標準として用いたテトラトリアコンタンおよびヘキサトリアコンタン)